

UNIVERSIDAD NACIONAL DE CÓRDOBA  
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS, FÍSICAS Y NATURALES



Tesis Doctoral

## **Modelado termo-metalúrgico del enfriamiento de una fundición nodular**

por

Fernando Diego Carazo Rodriguez

Tesis presentada a la Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales en cumplimiento parcial de los  
requerimientos para obtener el grado de

### **Doctor en Ciencias de la Ingeniería**

COMISIÓN ASESORA  
Prof. Ph.D. Luis A. Godoy (Director)  
Prof. Dr. Patricia M. Dardati  
Prof. Dr. Diego J. Celentano

· 2012 ·





Doctorado en Ciencias de la Ingeniería  
Escuela de Cuarto Nivel Académico  
Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales  
Universidad Nacional de Córdoba  
República Argentina

Avda. Vélez Sarsfield 1601 – Tel. 54 351 433 4404 - 5000 Córdoba

### Acta Tribunal de Tesis de Doctorado

En la Ciudad de Córdoba, a los diecinueve días del mes Junio de 2012, se reúne el Tribunal de Tesis designado por la Carrera del Doctorado en Ciencias de la Ingeniería para examinar y calificar la tesis del Ing. Fernando Diego Carazo Rodriguez, Titulada: "MODELADO TERMO-METALÚRGICO DEL ENFRIAMIENTO DE UNA FUNDICIÓN NODULAR".

El tribunal, integrado por el Dr. Victor Fachinotti, el Dr. Luis Fabietti y el Dr. Adrián Cisilino, después de haber analizado la tesis durante el período previo a su defensa y de presenciar su exposición oral, acuerda por unanimidad calificar la Tesis como:

APROBADA

A los efectos de dejar constancia se firma la presente acta.

  
Dr. Victor Fachinotti  
CIMEC-INTEC - Santa Fe

  
Dr. Luis Fabietti  
Universidad Nacional de Córdoba

  
Dr. Adrián Cisilino  
Universidad Nacional de Mar del Plata



## **Resumen**

En esta tesis se desarrolla un nuevo modelo termo-metalúrgico de los cambios de fase difusionales de la austenita que ocurren durante el enfriamiento continuo de una fundición nodular. El modelo se implementa en un programa de elementos finitos y se aplica en un estudio paramétrico y en la simulación del enfriamiento de una fundición nodular eutéctica colada en dos probeteros: uno de sección circular y otro cuadrada. Los resultados numéricos obtenidos y su comparación con los resultados experimentales ponen de manifiesto la necesidad de modelar los procesos termo-metalúrgicos en múltiples escalas y la validez de algunas de las hipótesis propuestas en esta tesis.

## **Abstract**

A new model of austenite diffusional phase changes during continuous cooling of a nodular cast iron has been developed in this thesis. The model is implemented in a finite element program and applied in a parametric study and simulation of the cooling of a nodular cast iron in two quick-cups: one circular and one square. Comparison of numerical and computational results reveals the need to model thermo-metallurgical processes at multiple scales and the validity of some of the hypotheses proposed in this thesis.

## **Resumo**

Esta tese desenvolve um novo modelo de termo-metalúrgico mudanças de fase difusionais de austenita durante o resfriamento contínuo de um ferro fundido nodular. O modelo é implementado em um programa de elementos finitos e aplicada em um estudo paramétrico e simulação do resfriamento de um ferro fundido nodular em duas probeteros: uma circular e um quadrado. A comparação dos resultados numéricos e computacionais revela a necessidade de modelar termo-metalúrgicos processos em múltiplas escalas ea validade de algumas das hipóteses propostas nesta tese.



*A mis dos amores,  
Andy y Marti.*



## Agradecimientos

En primer lugar deseo expresar mi especial agradecimiento a mi director de tesis Prof. Ph.D. Luis A. Godoy, por ser una persona con grandes valores, gracias por sus palabras y consejos los cuales trascienden esta tesis.

A la Prof. Dr. Patricia M. Dardati, por haberme contactado con mi director y encaminado en mis inicios, por ser una persona de elevados valores, sin cuyos consejos y opiniones no hubiera podido concluir esta tesis.

Al Prof. Dr. Diego J. Celentano, por haberme facilitado el código de elementos finitos y haberme evacuado cada una de las dudas que tuve. Gracias por haberme apoyado en momentos difíciles y por compartir sus elevados conocimientos de una manera desinteresada.

A Alejandra Tita, por su ayuda y colaboración durante la última etapa del doctorado.

A la Universidad Tecnológica Nacional (UTN), por haber financiado mis estudios doctorales a través de la beca de postgrado para docentes de esta casa de altos estudios.

Al director del Centro de Investigación de Informática en Ingeniería (CIII-UTN-FRC), Prof. Dr. Luis R. Canali, por haberme brindado el lugar de trabajo donde desarrollé gran parte de esta tesis y por fomentar la investigación y el desarrollo en la UTN-FRC.

Al personal del Dpto. de Ing. Mecánica y del Dpto. de Ing. Metalúrgica de la UTN-FRC y a la empresa Sánchez y Piccioni, por haberme facilitado las instalaciones y los equipos donde llevé a cabo parte del trabajo experimental utilizado en la validación de los resultados numéricos.

A mis compañeros de oficina, Dr. Juan J. Lopensino, Ing. Javier E. Salomone y Dr. Sebastián M. Giusti, por haberme permitido compartir mis extensas jornadas de trabajo con ellos, gracias por sus consejos.

Al personal del CIII, especialmente al Ing. Gastón Araguás, al Ing. Guillermo Steiner, al Ing. Gonzalo P. Paina y al Dr. Jorge Sánchez, por haberme brindado su apoyo y ayuda.

Al Ing. Jorge Sikora, al Dr. Roberto E. Boeri y a la Dr. Graciela L. Rivera, por el tiempo y la atención dispensada durante mi visita al INTEMA.

Una mención especial quiero hacer para el Prof. Dr. Norberto M. Nigro, Prof. Dr. Jorge D'Elia, Mg. Gerardo Franck y especial y particularmente para el Prof. Dr. Mario Storti; por ser quienes marcaron mis inicios y posterior destino en la mecánica computacional, sin lugar a dudas que sin su paciencia, capacidad y ejemplo de dedicación todo hubiera resultado más dificultoso cuando no imposible.

A mi papá, Diego Juan Carazo, sin cuyas palabras y consejos nada hubiera sido posible.

A mi mamá Zunilda, a mi hermano Juan Pablo, a mi hermana Celina, a mi cuñada Romina, a mi suegro Mario, a mi suegra Teresa y a mi incondicional amigo oveja, sin cuyos apoyos y presencias en estos últimos ocho meses esta tesis no habría podido concluirse.

Finalmente quiero hacer una mención especial a Andrea y a Martina, gracias por permitirme formar parte de sus vidas, por su paciencia e infinita comprensión.

*Córdoba, 19 de Junio de 2012.*



# Índice general

Acta de Tribunal de Tesis de Doctorado	I
Resumen-Abstract-Resumo	III
Agradecimientos	VII
Índice general	IX
Índice de figuras	XI
Índice de tablas	XV
<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
1.1. Introducción	1
1.2. Consideraciones generales	1
1.2.1. Clasificación de las fundiciones ferrosas	2
1.2.2. Producción de las fundiciones: una perspectiva reciente	5
1.2.3. Tendencias en la producción de las fundiciones	6
1.2.4. La fundición nodular	6
1.3. Metodologías para un modelado termo-metalúrgico	8
1.4. Motivación y objetivos de esta tesis	10
1.5. Organización y contenido de esta tesis	11
<b>2. Revisión bibliográfica</b>	<b>13</b>
2.1. Introducción	13
2.2. Cambios de fase durante la solidificación en una fundición nodular	13
2.3. Cambios de fase en estado sólido en una fundición nodular	14
2.4. Resumen de lo tratado en el capítulo	30
<b>3. Transformación difusional de la austenita</b>	<b>33</b>
3.1. Introducción	33
3.2. Generalidades	33
3.3. El hierro y el carbono	34
3.4. El diagrama <b>Fe-C-Si</b>	35
3.4.1. Análisis del enfriamiento de una fundición nodular eutéctica	35
3.5. Termodinámica de los cambios de fase	36
3.5.1. El equilibrio	36
3.5.2. El sobreenfriamiento	37
3.5.3. Apartamiento del equilibrio	43
3.6. Transformaciones difusionales en estado sólido	46
3.7. Teoría general de la nucleación en estado sólido	47
3.8. Crecimiento de una fase en estado sólido	50
3.8.1. Crecimiento de una fase pura	50
3.8.2. Crecimiento controlado por la difusión	52
3.9. Nucleación de la ferrita	54
3.10. Crecimiento de la ferrita	56
3.11. Nucleación de la perlita	58

3.12. Crecimiento de la perlita . . . . .	60
3.13. Resumen de lo tratado en el capítulo . . . . .	63
<b>4. Modelo térmico con cambio de fase</b>	<b>65</b>
4.1. Introducción . . . . .	65
4.2. Modelo termo-metalúrgico . . . . .	65
4.3. Modelo térmico . . . . .	66
4.3.1. Hipótesis del modelo . . . . .	67
4.3.2. Ecuaciones de gobierno . . . . .	68
4.3.3. Formulación débil . . . . .	71
4.4. Formulación numérica . . . . .	72
4.5. Modelo metalúrgico . . . . .	74
4.6. Acoplamiento termo-metalúrgico . . . . .	75
4.7. Resumen de lo tratado en el capítulo . . . . .	76
<b>5. Modelo microestructural de la solidificación</b>	<b>77</b>
5.1. Introducción . . . . .	77
5.2. Evolución microestructural durante la solidificación en una fundición nodular . . . . .	77
5.3. Variables termodinámicas . . . . .	78
5.3.1. Coeficientes de partición empleados en las simulaciones . . . . .	80
5.4. Modelos microestructurales . . . . .	80
5.4.1. Un modelo uninodular . . . . .	80
5.4.2. Modelo DGC . . . . .	83
5.5. Resumen de lo tratado en el capítulo . . . . .	96
<b>6. Modelo microestructural de la transformación de la austenita en una fundición nodular</b>	<b>97</b>
6.1. Introducción . . . . .	97
6.2. Transformación difusional de la austenita . . . . .	97
6.3. Principales aspectos del modelo . . . . .	99
6.4. Variables termodinámicas . . . . .	100
6.5. Crecimiento del grafito . . . . .	101
6.5.1. Velocidad de crecimiento de los nódulos de grafito . . . . .	102
6.5.2. Cálculo de la concentración de carbono en la austenita en la interfase con el grafito . . . . .	104
6.5.3. Cálculo de la fracción volumétrica de grafito y de austenita . . . . .	105
6.5.4. Balance de masa de carbono . . . . .	105
6.6. Transformación eutectoide estable . . . . .	106
6.6.1. Nucleación de los granos de ferrita . . . . .	107
6.6.2. Crecimiento de la ferrita y del grafito durante el intercrítico eutectoide estable . . . . .	107
6.6.3. Crecimiento de la ferrita y del grafito por debajo del intercrítico eutectoide estable . . . . .	111
6.6.4. Cálculo de la fracción volumétrica de ferrita, grafito y austenita . . . . .	115
6.6.5. Balance de masa de carbono . . . . .	116
6.7. Transformación eutectoide metaestable . . . . .	117
6.7.1. Nucleación de las colonias de perlita . . . . .	117
6.7.2. Crecimiento de las colonias de perlita . . . . .	118
6.7.3. Determinación del espaciado interlaminar . . . . .	121
6.7.4. Cálculo de la fracción volumétrica de perlita . . . . .	122
6.7.5. Balance de masa de carbono . . . . .	122
6.8. Algoritmo del modelo . . . . .	123
<b>7. Estudio paramétrico del modelo</b>	<b>127</b>
7.1. Introducción . . . . .	127
7.2. Descripción del caso de estudio . . . . .	127
7.3. Limitaciones en la aplicación del modelo . . . . .	128
7.4. Principales resultados del caso base . . . . .	129
7.5. Influencia de la velocidad de enfriamiento . . . . .	130
7.6. Influencia de la composición química . . . . .	134
7.6.1. Influencia del contenido inicial de silicio . . . . .	134
7.6.2. Influencia del contenido inicial de cobre . . . . .	136

7.7. Influencia del tamaño inicial de los granos de ferrita . . . . .	137
7.8. Influencia de la cantidad inicial de granos de ferrita . . . . .	137
7.9. Influencia del coeficiente de nucleación de la perlita . . . . .	140
7.10. Conclusiones . . . . .	142
<b>8. Aplicaciones del modelo</b>	<b>145</b>
8.1. Introducción . . . . .	145
8.2. Casos de aplicación . . . . .	145
8.3. Probetero de sección circular . . . . .	145
8.3.1. Procedimiento experimental . . . . .	145
8.3.2. Procedimiento computacional . . . . .	155
8.3.3. Comparación de los resultados numéricos y experimentales . . . . .	161
8.4. Probetero de sección cuadrada . . . . .	164
8.4.1. Procedimiento experimental . . . . .	164
8.4.2. Procedimiento computacional . . . . .	166
8.4.3. Comparación de los resultados numéricos y computacionales . . . . .	167
8.5. Conclusiones . . . . .	172
<b>9. Conclusiones</b>	<b>173</b>
9.1. Introducción . . . . .	173
9.2. Consideraciones generales . . . . .	173
9.3. Principales aportes de esta tesis . . . . .	173
9.4. Conclusiones . . . . .	175
9.5. Líneas futuras de investigación . . . . .	176
<b>A. Principios generales de la difusión</b>	<b>179</b>
A.1. Difusión en un proceso cuasi estacionario . . . . .	179
<b>Referencias</b>	<b>181</b>



# Índice de figuras

1.1. Clasificación de las fundiciones ferrosas . . . . .	2
1.2. Diagrama pseudo binario estable Fe-C-Si y metaestable Fe-Fe <sub>3</sub> C . . . . .	3
1.3. Diez países con los mayores volúmenes de producción de fundiciones (2007 – 2008) . . . . .	5
3.1. Curva de enfriamiento y estructuras cristalográficas correspondientes al Fe puro . . . . .	34
3.2. Variación de la temperatura de equilibrio debido a la curvatura en una interfase . . . . .	37
3.3. Sobreenfriamiento térmico en una interfase $\alpha/\beta$ . . . . .	40
3.4. Sobreenfriamiento constitucional . . . . .	41
3.5. Sobreenfriamiento cinético basado en consideraciones atómicas . . . . .	42
3.6. Equilibrio y soluto atrapado en una interfase . . . . .	45
3.7. Variación de la energía libre de <i>Gibbs</i> debido a la nucleación de una fase en estado sólido . . . . .	48
3.8. Barrera de energía para el crecimiento de una fase en un metal puro . . . . .	50
3.9. Diagrama de equilibrio de una aleación binaria . . . . .	52
3.10. Perfil de concentración de soluto en un compuesto B . . . . .	53
3.11. Variación de la energía libre de <i>Gibbs</i> para la temperatura crítica inferior ( $A_1$ ) . . . . .	55
3.12. Variación de la energía libre de <i>Gibbs</i> requerida para que la ferrita nucleee . . . . .	56
3.13. Perfil de C durante el crecimiento de la ferrita . . . . .	57
3.14. Desarrollo de la perlita debido a la nucleación continua del Fe <sub>3</sub> C y de la ferrita . . . . .	59
3.15. Esquema de la nucleación y del crecimiento de una colonia de perlita. . . . .	60
3.16. Mecanismos de crecimiento de una colonia de perlita . . . . .	61
4.1. Esquema para una formulación clásica de un problema de cambio de fase no isotérmico . . . . .	66
4.2. Esquema geométrico de dos medios continuos conductores $\mathcal{B}_1$ y $\mathcal{B}_2$ . . . . .	70
4.3. Relación entre el campo térmico y el microestructural en un problema con cambio de fase . . . . .	75
5.1. Crecimiento dendrítico equiaxial de la austenita en conjunto con los nódulos de grafito . . . . .	78
5.2. Esquema de una región de un diagrama pseudo binario estable Fe-C-Si . . . . .	79
5.3. Esquema microestructural de la solidificación de una según un modelo uninodular . . . . .	81

5.4. Esquema microestructural de la solidificación de una fundición nodular según Dardati (2005) . . . . .	84
5.5. Fracciones de fase que componen un grano equiaxial dendrítico según Dardati (2005) . . . . .	85
5.6. Perfiles de C considerados durante el crecimiento de la austenita de acuerdo a Dardati (2005) . . . . .	87
5.7. Variación del perfil de concentración de C en un paso de tiempo . . . . .	88
5.8. Variación de $C_C^{1/\gamma}$ y de $C_{\gamma C}$ luego del crecimiento de la austenita . . . . .	89
5.9. Perfil de concentración de C durante la redistribución de los nódulos de grafito . . . . .	90
5.10. Perfil de concentración de C alrededor de un nódulo . . . . .	92
5.11. Un perfil de concentración de C en $z_3$ . . . . .	93
6.1. Diagrama esquemático de las transformaciones de la austenita a grafito, ferrita y perlita . . . . .	98
6.2. Partes de los diagramas pseudo binario estable Fe-C-Si y metaestable Fe-Fe <sub>3</sub> C . . . . .	100
6.3. Parte de un diagrama pseudo binario estable Fe-C-Si para una temperatura entre $T_{E'}$ y $T_{aT}^\alpha$ . . . . .	102
6.4. Esquema de las fases y del perfil de C para una temperatura entre $T_{E'}$ y $T_{aT}^\alpha$ . . . . .	103
6.5. Esquema de la línea de máxima solubilidad de C en la austenita . . . . .	104
6.6. Distribución del C desde el final de la solidificación hasta $T_{aT}^\alpha$ . . . . .	106
6.7. Perfil de C y elemento característico para el cambio de fase eutectoide estable . . . . .	107
6.8. Modelo de nucleación y crecimiento de la ferrita en la fundición nodular . . . . .	108
6.9. Intercrítico eutectoide estable de un sistema pseudo binario estable Fe-C-Si . . . . .	108
6.10. Gradiente de C en base al cual la ferrita crece durante el intercrítico eutectoide estable . . . . .	109
6.11. Esquema de una porción de un diagrama pseudo binario estable Fe-C-Si . . . . .	111
6.12. Gradientes de C en base a los cuales la ferrita crece a temperaturas menores a $T_{A_1}^\alpha$ . . . . .	111
6.13. Diferencias de C en función de las cuales el C difunde si $T \leq T_{A_1}^\alpha$ . . . . .	112
6.14. Gradiente de C en base a los cuales los nódulos de grafito crecen si $T \leq T_{A_1}^\alpha$ . . . . .	113
6.15. Distribución del C durante el cambio de fase eutectoide estable . . . . .	116
6.16. Esquema de una porción de un diagrama metaestable Fe-Fe <sub>3</sub> C . . . . .	117
6.17. Esquema del crecimiento de una colonia de perlita . . . . .	119
6.18. Distribución del C durante el cambio de fase eutectoide metaestable . . . . .	123
7.1. Elemento finito empleado en el estudio paramétrico . . . . .	127
7.2. Resultados correspondientes al caso base. . . . .	132
7.3. Resultados obtenidos al variar la velocidad de enfriamiento . . . . .	134
7.4. Resultados obtenidos al modificar el contenido de Si . . . . .	135
7.5. Resultados obtenidos al modificar el contenido de Cu . . . . .	137
7.6. Resultados obtenidos al cambiar el tamaño inicial de los granos de ferrita . . . . .	138
7.7. Resultados obtenidos al modificar el número inicial de granos de ferrita . . . . .	140
7.8. Resultados obtenidos al modificar el coeficiente de nucleación de las colonias de perlita . . . . .	142

8.1. Probetero para determinación del CE de sección circular . . . . .	146
8.2. Corte longitudinal junto a los puntos y a las dimensiones de un probetero cilíndrico . . . . .	147
8.3. Corte longitudinal de la probeta con los puntos empleados en el análisis . . . . .	147
8.4. Fracción de grafito medida experimentalmente en los puntos uno a cinco . . . . .	148
8.5. Micrografías empleadas para la caracterización del grafito . . . . .	149
8.6. Distribución de tamaños de los nódulos en los puntos mostrados en la Figura 8.2 . . . . .	150
8.7. Curvas de enfriamiento de un probetero cilíndrico y otro de sección cuadrada variable . . . . .	151
8.8. Micrografías empleadas en el cálculo de las fracciones de ferrita y perlita . . . . .	154
8.9. Porcentajes de ferrita y perlita en los puntos uno a cinco de la Figura 8.2 . . . . .	154
8.10. Malla de elementos finitos empleada en la simulación del probetero cilíndrico . . . . .	155
8.11. Resultados numéricos correspondientes al probetero de sección circular . . . . .	158
8.12. Distribución de tamaños de los nódulos en los puntos uno a cinco indicados en la Figura 8.2 . . . . .	159
8.13. Fracciones de fase simuladas correspondientes al probetero de sección circular . . . . .	161
8.14. Evolución de la temperatura y de la velocidad de enfriamiento . . . . .	162
8.15. Comparación de las fracciones de fase experimentales y simuladas . . . . .	163
8.16. Comparación de las densidades de nódulos de grafito experimentales y simuladas . . . . .	165
8.17. Dos vistas de un probetero de sección cuadrada para determinación del CE. . . . .	166
8.18. Corte longitudinal junto a los puntos y a las dimensiones de un probetero cuadrado . . . . .	166
8.19. Vistas de un probetero cuadrado junto a las condiciones de borde empleadas en la simulación . . . . .	167
8.20. Evolución de la temperatura y de la velocidad de enfriamiento . . . . .	169
8.21. Comparación de las fracciones de fase experimentales y simuladas . . . . .	170
8.22. Comparación de las densidades de los nódulos de grafito experimentales y simuladas . . . . .	171
A.1. Perfil de soluto para un proceso de difusión cuasi-estacionario. . . . .	180



# Índice de tablas

1.1. Propiedades mecánicas de las fundiciones nodulares según la norma <b>ASTM A536 (2009)</b> . . . . .	7
1.2. Clasificación de las fundiciones nodulares según la norma <b>ASTM A536 (2009)</b> . . . . .	8
3.1. Jerarquía del equilibrio de una transformación . . . . .	44
5.1. Valores de los coeficientes de partición de los principales elementos durante la solidificación . . . . .	80
7.1. Propiedades macro y microestructurales de la fundición . . . . .	128
7.2. Composición química de la aleación del caso base . . . . .	128
8.1. Composición química de la aleación utilizada (expresadas en porcentaje en peso) . . . . .	146
8.2. Fracción de grafito en los puntos uno a cinco indicados en la Figura 8.2 . . . . .	148
8.3. Radios de los nódulos de grafito correspondientes a de cada familia del probetero cilíndrico . . . . .	151
8.4. Porcentajes de ferrita y perlita en los puntos uno a cinco indicados en la Figura 8.2 . . . . .	151
8.5. Propiedades macro y microestructurales de la fundición (probetero cilíndrico) . . . . .	156
8.6. Propiedades termofísicas de la arena (probetero cilíndrico) . . . . .	157
8.7. Valores de la conductancia de los elementos de contacto entre la pieza y el molde (prob. cil.) . . . . .	157
8.8. Coeficientes de convección entre la pieza y el ambiente y el molde y el ambiente (prob. cil.) . . . . .	157
8.9. Composición química de la primer colada (probetero cuadrado) . . . . .	166
8.10. Composición química de la segunda colada (probetero cuadrado) . . . . .	166
8.11. Radios de los nódulos de grafito correspondientes a cada familia del probetero cuadrado . . . . .	167
8.12. Propiedades termofísicas de la fundición (probetero cuadrado) . . . . .	168
8.13. Propiedades termofísicas de la arena (probetero cuadrado) . . . . .	168
8.14. Valores de la conductancia de los elementos de contacto entre la pieza y el molde (prob. cua.) . . . . .	169
8.15. Coeficientes de convección entre la pieza y el ambiente y el molde y el ambiente (prob. cua.) . . . . .	169



# Índice de términos

## Modelo térmico

$\mathbf{H}_{(\Omega)}^1$  ... notación clásica para un espacio de *Hilbert*.  
 $\Omega$  ... dominio abierto y acotado.  
 $\Gamma = \partial\Omega$  ... contorno del dominio  $\Omega$ .  
 $\Gamma_T$  ... contorno del dominio  $\Omega$  en donde se prescribe la temperatura.  
 $\Gamma_q$  ... contorno del dominio  $\Omega$  en donde se prescribe el flujo de calor.  
 $\Gamma_c$  ... contorno de  $\Gamma_q$  donde tienen lugar los fenómenos de convección y radiación entre un cuerpo  $\mathcal{B}$  y el medio ambiente.  
 $\bar{\Gamma}_q$  ... contorno de  $\bar{\Gamma}$  donde se prescribe el flujo de calor.  
 $\bar{\Gamma}_T$  ... contorno de  $\bar{\Gamma}$  donde se prescribe la temperatura.  
 $\Gamma_{pc}^{sl}$  ... contorno móvil sólido-líquido.  
 $\Gamma_{pc}^{sm}$  ... contorno móvil sólido-pastoso.  
 $\Gamma_{pc}^{ml}$  ... contorno móvil pastoso-líquido.  
 $\Gamma_{pc}^p$  ... contorno móvil genérico.  
 $\Omega_l$  ... dominio abierto y acotado de la fase líquida.  
 $\Omega_m$  ... dominio abierto y acotado de la fase pastosa.  
 $\Omega_s$  ... dominio abierto y acotado de la fase sólida.  
 $\bar{\Omega}_l$  ... dominio cerrado y acotado de la fase líquida.  
 $\bar{\Omega}_m$  ... dominio cerrado y acotado de la fase pastosa.  
 $\bar{\Omega}_s$  ... dominio cerrado y acotado de la fase sólida.  
 $\Omega_{out}$  ... dominio exterior a  $\Omega$ .  
 $\mathbf{n}$  ... normal unitaria saliente a  $\Omega$  en el contorno  $\Gamma$ .  
 $\mathbf{n}_l$  ... normal unitaria saliente a  $\Omega_l$  en el contorno  $\Gamma_{pc}^{sl}$ .  
 $\mathbf{n}_{sm}$  ... normal unitaria saliente a  $\Omega_m$  en el contorno  $\Gamma_{pc}^{sm}$ .  
 $\mathbf{n}_{ml}$  ... normal unitaria saliente a  $\Omega_m$  en el contorno  $\Gamma_{pc}^{ml}$ .  
 $\mathbf{n}_s$  ... normal unitaria saliente a  $\Omega_s$  en el contorno  $\Gamma_{pc}^{sl}$ .  
 $\mathbf{x}$  ... coordenada espacial.  
 $\mathbf{X}$  ... coordenada material.  
 $\mathbf{x}_{pc}$  ... coordenada espacial del contorno móvil.  
 $\alpha_k$  ... variables internas de estado fenomenológicas.  
 $\rho$  ... densidad en la configuración actual.  
 $\rho_o$  ... densidad en la configuración referencial.  
 $\kappa$  ... difusividad.  
 $\Upsilon$  ... intervalo de análisis.  
 $\mathcal{B}$  ... cuerpo genérico.

$\mathbf{c}$  ... calor específico tangente.  
 $f$  ... función relacionada con el problema de cambio de fase isotérmico.  
 $\mathbf{f}_{\alpha_k}$  ... función que da los valores de las variables de estado internas fenomenológicas.  
 $g$  ... función relacionada con el problema del cambio de fase no isotérmico.  
 $\mathcal{H}$  ... entalpía específica.  
 $L$  ... calor latente.  
 $n_{body}$  ... número de cuerpos.  
 $n_{body}^{pc}$  ... número de cuerpos que experimentan un cambio de fase.  
 $n_{body}^{npc}$  ... número de cuerpos que no experimentan un cambio de fase.  
 $n_{dim}$  ... número de dimensiones.  
 $n_f$  ... número de fases.  
 $n_{int}$  ... número de variables de estado internas fenomenológicas.  
 $n_p$  ... número de contornos móviles.  
 $n_{pc}$  ... número de cambios de fase.  
 $n_{pc}^i$  ... número de cambios de fase isotérmicos.  
 $n_{pc}^{ni}$  ... número de cambios de fase no isotérmicos.  
 $\mathbf{q}$  ... vector de flujo de calor.  
 $\mathbf{q}_l$  ... vector de flujo de calor en la fase líquida.  
 $\mathbf{q}_s$  ... vector de flujo de calor en la fase sólida.  
 $\bar{\mathbf{q}}$  ... flujo de calor normal prescrito.  
 $\mathbf{q}_{conv}$  ... flujo de calor normal debido a los fenómenos de convección y radiación entre un cuerpo y el ambiente que lo rodea.  
 $\mathbf{q}^*$  ... flujo de calor normal debido a diferentes fenómenos.  
 $\mathbf{q}_g$  ... flujo de calor normal debido a los fenómenos de convección y radiación entre cuerpos.  
 $Q$  ... calor absorbido por un sistema homogéneo.  
 $\mathbf{r}$  ... fuente de calor específica o calor interno por unidad de masa y tiempo.  
 $t$  ... tiempo.  
 $T$  ... temperatura.  
 $T_l$  ... temperatura de la fase líquida.  
 $T_s$  ... temperatura de la fase sólida.  
 $T_m$  ... temperatura de la fase pastosa.  
 $T_0$  ... temperatura inicial.  
 $\bar{T}$  ... temperatura prescrita en el contorno  $\Gamma_T$ .  
 $\bar{T}_m$  ... temperatura de cambio de fase.

$\bar{T}_l$  ... temperatura liquidus.  
 $\bar{T}_s$  ... temperatura solidus.  
 $T_{ref}$  ... temperatura de referencia.  
 $\dot{T}$  ... velocidad de enfriamiento.  
 $v_{pc}$  ... velocidad del contorno  $\Gamma_{pc}^{sl}$ .  
 $\mathbf{k}$  ... tensor de conductividad térmica.  
 $k$  ... coeficiente de conductividad térmica.  
 $\sigma_r$  ... constante de *Boltzmann*.  
 $h$  ... coeficiente de convección y de radiación de un cuerpo con el ambiente que lo rodea.  
 $h_c$  ... coeficiente de convección de un cuerpo con el ambiente que lo rodea.  
 $h_r$  ... coeficiente de radiación de un cuerpo con el ambiente que lo rodea.  
 $h_g$  ... coeficiente de convección y de radiación entre dos cuerpos.  
 $h_{gc}$  ... coeficiente de convección entre dos cuerpos.  
 $h_{gr}$  ... coeficiente de radiación entre dos cuerpos.  
 $h_{g_{aire}}$  ... coeficiente de transmisión de calor por conducción del medio que separa dos cuerpos.  
 $\alpha_{mk}$  ... conjunto de variables de estado microestructurales.  
 $A_{\alpha_{mk}}$  ... funciones relacionadas con las variables de estado microestructurales.  
 $R$  ... constante universal de los gases.  
 $p$  ... presión.  
 $V$  ... volumen.  
 $\Omega^{(e)}$  ... volumen de un elemento finito.  
 $\epsilon_R$  ... medida del residuo desbalanceado admisible en la formulación termodinámica restringida.  
 $\mathbf{C}$  ... matriz de capacidad.  
 $\mathbf{C}_{pc}$  ... matriz de cambio de fase.  
 $\mathbf{F}$  ... vector del flujo de calor externo en la formulación termodinámica restringida.  
 $\mathbf{J}$  ... matriz jacobiana.  
 $\mathbf{K}$  ... matriz de conductividad.  
 $\mathbf{L}_{pc}$  ... vector de cambio de fase.  
 $\mathbf{T}$  ... vector de temperaturas nodales.  
 $\mathbf{R}$  ... vector de residuos.  
 $\mathcal{L}$  ... espacio de solución admisible del problema termo-metalúrgico.  
 $\mathcal{V}$  ... espacio de funciones de prueba admisibles.  
 ${}_h\mathcal{V}$  ... subespacio de  $\mathcal{V}$ .

$liq$  ... líquido.  
 $gr$  ... grafito.  
 $\gamma$  ... austenita.  
 $eut$  ... eutéctico.  
 $Fe_3C$  ... carburo de hierro.  
 $\alpha$  ... ferrita.  
 $T, \dot{T}$  ... temperatura absoluta y velocidad de enfriamiento.  
 $C$  ... carbono.  
 $A_1$  ... límite crítico inferior.  
 $A_2$  ...  
 $A_3$  ... límite crítico superior.  
 $A_{cm}$  ... límite cementita.  
 $m$  ... metros.  
 $t_i$  ... tiempo de incubación asociado al proceso de nucleación de una fase.  
 $C_{t_i}$  ... constante cuyo valor depende del proceso de nucleación.  
 $D_C^\gamma$  ... coeficiente de difusión del **C** en la austenita.  
 $\Delta T_\alpha$  ... sobreenfriamiento con respecto a la temperatura eutectoide estable.  
 $f_l, f_\gamma, f_{gr}, f_\alpha$  y  $f_P$  ... fracciones volumétricas correspondientes: al líquido, a la austenita, al grafito, a la ferrita y a la perlita respectivamente.  
 $R_{gr}, \dot{R}_{gr}$  ... radio y velocidad de crecimiento de un nódulo de grafito.  
 $D_C^\alpha$  ... coeficiente de difusión del **C** en la ferrita.  
 $\rho_l, \rho_{gr}, \rho_\gamma, \rho_\alpha, \rho_P, \rho_\theta$  ... densidad del líquido, del grafito, de la austenita, de la ferrita, de la perlita y de la cementita respectivamente.  
 $C^{\alpha/\gamma}, C^{\alpha/gr}$  ... concentraciones de equilibrio de **C** en la ferrita en contacto con la austenita y con el grafito respectivamente.  
 $R_\alpha, \dot{R}_\alpha$  ... radio y velocidad de crecimiento de una envoltura o de un grano de ferrita.  
 $C^{\gamma_0}$  ... concentración de **C** en la austenita alejada de la interfase con la ferrita.  
 $C^{\gamma/\alpha}$  ... concentración de equilibrio de **C** en la austenita en la interfase con la ferrita.  
 $C_{gr}$  ... concentración de **C** en el grafito.  
 $R_e$  ... radio del grano eutéctico.  
 $N_v^{gr}, N_v^\alpha, N_v^P$  ... número de nódulos de grafito, de granos de ferrita y de colonias de perlita por unidad del volumen total del grano eutéctico respectivamente.

## Modelos Metalúrgicos

$\delta$  ... ferrita idiomórfica.

$D$ ... coeficiente de difusión del **C** a través de la ferrita modificado.

$a_i$ ... coeficiente de un elemento  $i$  presente en la aleación.

$C_i$ ... concentración de un elemento  $i$ .

$f_P, \dot{f}_P$ ... fracción volumétrica de perlita y velocidad de crecimiento de la fracción volumétrica de dicho microconstituyente.

$K_P$ ... coeficiente cinético del crecimiento de la perlita.

$\Delta T_P$ ... sobreenfriamiento con respecto a la temperatura eutectoide metaestable.

$\dot{N}_v^{gr}, \dot{N}_v^P$ ... velocidad de nucleación de los nódulos de grafito y de las colonias de perlita.

$R_P, \dot{R}_P$ ... radio y velocidad de crecimiento de una colonia de perlita.

$C_2, C_3, C_4$ ... concentraciones de **C** en el medio del grano de ferrita, de equilibrio en la ferrita en la interfase con la austenita y en la austenita respectivamente.

$t, \Delta t$ ... tiempo e intervalo de tiempo respectivamente.

$R_0$ ... radio de los núcleos de ferrita.

$f_{\alpha_i}, f_{\alpha_{i+1}}$ ... fracciones volumétricas de ferrita en dos instantes sucesivos,  $t$  y  $t + \Delta t$ .

$\Delta F$ ... variación de la energía libre debido a la generación de la austenita desde la perlita.

$N_v$ ... número de granos de una fase cualquiera por unidad de volumen.

$K_a, K_b$ ... coeficientes de nucleación.

$kp$ ... coeficiente de crecimiento de las colonias de perlita.

$H_B$ ... dureza *Brinell*.

${}^t R_{gr}, {}^{t+\Delta t} R_{gr}$ ... radios de los nódulos de grafito en dos instante de tiempo sucesivos.

${}^t R_{\alpha}, {}^{t+\Delta t} R_{\alpha}$ ... radios de las envolturas de ferrita o de los granos de ferrita (dependiendo del modelo) en dos instante de tiempo sucesivos.

$C_{(T,d)}$ ... expresión correspondiente a una curva **CCC**.

$a_{(d)}, b_{(d)}, c_{(d)}$ ... coeficientes que caracterizan la expresión correspondiente  $C_{(T,d)}$ .

${}^t \lambda_P, {}^{t+\Delta t} \lambda_P$ ... espaciado interlaminar en una colonia de perlita para dos instantes de tiempo sucesivos.

${}^t \Delta T_P, {}^{t+\Delta t} \Delta T_P$ ... sobreenfriamiento con respecto a la temperatura eutectoide metaestable en dos ins-

tantes de tiempo sucesivos.

$df$ ... fracción volumétrica diferencial de una fase.

$df_P$ ... fracción volumétrica diferencial de perlita.

$f_0^{gr}, f_1^{gr}$ ... fracciones inicial y final de grafito durante la transformación eutectoide estable.

$f_t$ ... fracción de austenita transformada.

$f_{gr+\alpha}$ ... suma de las fracciones volumétricas de grafito y ferrita.

$f_{fict}, \dot{f}_{fict}$ ... fracción volumétrica ficticia y velocidad de crecimiento de dicha cantidad.

$l_{\alpha}, \dot{l}_{\alpha}$ ... espesor y velocidad de crecimiento del espesor de las envolturas de ferrita.

$f_{fict}^{i-1}, \dot{f}_{fict}^i$ ... fracciones volumétricas ficticias para dos instantes de tiempo sucesivos.

$l_{i-1}^{\alpha}, l_i^{\alpha}$ ... espesores de las envolturas de ferrita para dos instantes de tiempo sucesivos.

$\dot{y}$ ... velocidad de crecimiento de una envoltura de ferrita.

$S^{\alpha}$ ... espesor inicial de los granos de ferrita.

$\dot{f}_{prim}^{\alpha}$ ... velocidad de crecimiento de la ferrita correspondiente a una primer etapa.

$n_{\alpha}$ ... número de granos de ferrita que nuclean sobre cada nódulo de grafito.

${}^i C^{\alpha}$ ... concentración de **C** en la ferrita en la interfase con el grafito considerando una reacción interfacial en dicha interfase.

$\mu_{\alpha}$ ... coeficiente de reacción interfacial.

$N_v^0$ ... densidad de los nódulos de grafito al comienzo de la transformación difusional de la austenita.

$\partial C_C^{\alpha} / \partial r|_{r=R_{gr}}, \partial C_C^{\gamma} / \partial r|_{r=R_{\alpha}}$ ... gradientes de concentración de **C** en la ferrita en la interfase con el grafito, y en la austenita en la interfase con la ferrita respectivamente.

$\phi$ ... flujo de **C**.

$k^{\alpha}$ ... coeficiente de reacción interfacial en la interfase ferrita/grafito.

$C^i$ ... concentración de **C** en la ferrita en la interfase con el grafito considerando una reacción interfacial.

$g^{\alpha/s}, dg^{\alpha/s}$ ... fracción volumétrica de grafito y ferrita, y fracción diferencial de la misma cantidad.

$g^t$ ... fracción de austenita transformada.

$\dot{g}^p$ ... velocidad de crecimiento de la fracción volumétrica de perlita.

$A_P$ ... coeficiente de nucleación de las colonias de perlita.

$\delta r_{\alpha}$ ... espesor inicial de la envoltura de ferrita al

inicio de la transformación eutectoide estable

$\Delta R_{gr}$  ... incremento del radio de un nódulo de grafito durante un intervalo de tiempo  $\Delta t$ .

$X_{(P-f)}$  ... fracciones volumétricas de perlita y ferrita respectivamente.

$k_{(P-f)}$ ,  $n_{(P-f)}$  ... coeficientes que caracterizan el crecimiento de la perlita y de la ferrita respectivamente.

$R^*$  ... valor del radio crítica que delimita la región de la austenita transformada a ferrita en función de la segregación del Si.

$C_{Si}^0$ ,  $C_{Si}^s$  ... concentración en peso de Si inicial y en la fase sólida respectivamente.

$k_0^{Si}$  ... coeficiente de partición del Si.

$A_\alpha$ ,  $A_{gr}$  ... superficies totales de las envolturas de ferrita y de los nódulos de grafito en contacto con la austenita respectivamente.

$CE$  ... carbono equivalente.

$C_C$ ,  $C_{Si}$ ,  $C_P$ ,  $C_{Mn}$ ,  $C_{Mo}$ ,  $C_{Ni}$ ,  $C_{Cr}$  ... concentraciones en peso de C, Si, P, Mn, Mo, Ni y Cr respectivamente.

$\dot{A}$  ... Amstrong.

$L_{C'}$  ... líquido cuyo porcentaje en peso de C corresponde al eutéctico.

$\gamma_{E'}$  ... austenita cuyo porcentaje en peso de C es el máximo admitido en dicha fase.

$V_{Gibbs}$  ... ley de las fases de Gibbs.

$\gamma_{S'}$ ,  $\alpha_{S'}$  ... austenita y ferrita cuyos porcentajes en peso de C corresponden al límite crítico inferior ( $A_1$ ).  
 $G$ ,  $dG$  ... ,  $G_\alpha$ ,  $G_\beta$  energía libre de Gibbs, fracción diferencial de la misma cantidad y energía libre de Gibbs en las fases  $\alpha$  y  $\beta$  respectivamente.

$F$  ... energía libre de Helmholtz.  $E$  ... energía interna.

$P$  ... presión absoluta.  $n_i$  ... número de moles o átomos de un elemento  $i$ .

$\mu_i$ ,  $\mu_i^\alpha$ ,  $\mu_i^\beta$  ... potenciales químicos de un elemento  $i$ , y del mismo elemento en las fases  $\alpha$  y  $\beta$  respectivamente.

$E$  ... energía interna.

$H$ ,  $H_\alpha$ ,  $H_\beta$  ... entalpía y entalpía de las fases  $\alpha$  y  $\beta$  respectivamente.

$S$ ,  $S_\alpha$ ,  $S_\beta$  ... entropía y entropía de las fases  $\alpha$  y  $\beta$  respectivamente.

$Fe_\delta$ ,  $Fe_\gamma$ ,  $Fe_\alpha$  Fe delta, gama y alfa.

$\omega$ ,  $\beta$  ... dos fases cualesquiera alfa y omega.

$T_{e_\alpha}$ ,  $T_{e_\beta}$ ,  $T_{e_\omega}$  ... temperaturas de equilibrio corres-

pondientes a las fases  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\omega$ .

$T_{e_\alpha}^r$  ... temperatura de equilibrio correspondiente a un grano de una fase  $\alpha$  con un radio finito  $r$ .

$\Delta G_V$ ,  $\Delta G_r$ ,  $\Delta G_C$ ,  $\Delta G_T$ ,  $\Delta G_k$ ,  $\delta F_P$  ... incrementos de la energía libre de Gibbs debido a las variaciones del volumen, de la curvatura, de la composición, de la temperatura, de la velocidad de enfriamiento y de la presión respectivamente.

$\Delta H_{CF}$ ,  $\Delta S_{CF}$  ... variación de la entalpía y de la entropía debido a un cambio de fase.

$\gamma_{sup}$  ... energía interfacial.

$k_{cur}$  ... curvatura.

$\Gamma_{GT}$  ... coeficiente de Gibbs-Thomson.

$T^{bulk}$ ,  $\Delta T_T^{bulk}$  ... temperatura y sobreenfriamiento térmico en una zona alejada de la interfase de cambio de fase.

$T^*$ ,  $\Delta T_T^*$  ... temperatura y sobreenfriamiento térmico entre dos límites críticos respectivamente.

$k$  ... coeficiente de partición.

$C_\alpha^*$ ,  $C_\beta^*$  ... composiciones de soluto de una fase alfa y otra beta a una temperatura de transformación de una fase  $T^*$  respectivamente.

$\Delta T_0$  ... diferencia entra las temperaturas de inicio y fin de una transformación para una concentración  $C_0$ .

$m_\alpha$  ... pendiente de la línea de máxima solubilidad del soluto en una fase  $\alpha$ .

$\Delta C_0$  ... diferencia entre los valores de la concentración de soluto en una fase para dos temperaturas.

$C_0$  ... concentración de C inicial.

$\Delta T_C$  ...

$dT_\alpha/dC$  ... variación de la temperatura de transformación de una fase  $\alpha$  en función de la composición de soluto.

$(a_C^{ent} - a_C^{sal})$  ... transferencia neta de átomos de soluto a través de una interfase  $\alpha/\beta$ .

$\dot{a}_C^\alpha$ ,  $\dot{a}_C^\beta$  ... cantidad de átomos de soluto por unidad de área y tiempo que entran y salen de las fases  $\alpha$  y  $\beta$  respectivamente.

$\Delta T_k$  ... sobreenfriamiento debido a la velocidad de la transformación (sobreenfriamiento cinético).

$v_{CF}$ ,  $v_{CFc}$  ... velocidad neta de cambio de fase y velocidad de cambio de fase considerando una fuerza impulsora infinita respectivamente.

$\Delta F_\alpha$ ,  $\Delta F_\beta$  ... variación de la energía libre de Helmholtz en las fases alfa y beta debido a la

variación de la presión.

$\Delta G_\alpha$ ,  $\Delta G_\beta$  ... variación de la energía libre de *Gibbs* en dos fases alfa y beta debido a la variación de la presión respectivamente.

$\Delta P$  ... variación de la presión.

$v_\alpha$ ,  $v_\beta$  ... volumen de las fases alfa y beta respectivamente.

$V_{ava}$  ... velocidad de avance de un frente de cambio de fase o de transformación.

$\Delta T_k$ ,  $\Delta T_r$ ,  $\Delta T_C$ ,  $\Delta T_T$ ,  $\Delta T_P$  ... sobreenfriamientos debido a la velocidad de enfriamiento, a la curvatura, a la composición, a la temperatura y a la presión respectivamente.

$\mu_\alpha$ ,  $\mu_\beta$  ... potenciales químicos de una fase alfa y beta respectivamente.

$C_\alpha$ ,  $C_\beta$  ... composiciones de un soluto cualquiera en una fase alfa y beta respectivamente.

$D$  ... coeficiente de difusión de un elemento cualquiera.

$\delta$  ... espesor de una capa límite delante de un frente de transformación.

$\sigma_{\gamma/\alpha}$  ... tensión superficial en una interfase  $\gamma/\alpha$ .

$G^*$ ,  $r^*$  ... energía libre y radio correspondiente a un núcleo de una fase cuyo tamaño es el crítico.

$\Delta G_S$  ... variación de la energía libre por unidad de volumen debido a la deformación.

$\gamma_{sup}$  ... tensión superficial en una interfase de dos fases.

$A_{int}$  ... área de una superficie correspondiente a una interfaz entre dos fases.

$\Delta G_d$  ... variación de la energía libre debido a los defectos presentes en una matriz metálica.

$\Delta G^{\beta/\alpha}$  ... variación de la energía libre de *Gibbs* en una fase  $\beta$  cuando un átomo de soluto de dicha fase se une a otra fase  $\alpha$ .

$S_{at}$  ... número de átomos de soluto que encaran una interfase.

$\nu$  ... frecuencia de vibración atómica.

$I$  ... número neto de átomos por segundo que dejan una matriz de una fase  $\beta$  para incorporarse a otra fase  $\alpha$ .

$\lambda_{dp}$  ... distancia de salto promedio de un átomo de soluto desde una fase  $\beta$  hasta otra fase  $\alpha$ .

$\dot{C}_C$  ... flujo de átomos de **C** a través de una interfase de cambio de fase.

$\phi_{(r)}$ ,  $\phi_B$  ... flujo de átomos de un soluto hacia una

fase cuyo radio es  $r$ , y de un elemento  $B$  respectivamente.

$C^{\beta/\alpha}$ ,  $C^{\alpha/\beta}$  ... concentraciones de equilibrio de soluto en una fase  $\beta$  en contacto con otra fase  $\alpha$ , y de una fase  $\alpha$  en contacto con otra fase  $\beta$  respectivamente  
 $\dot{r}$  ... velocidad de crecimiento de un grano de radio  $r$ .

$\mu_C^{\alpha,\gamma}$ ,  $\mu_{Fe}^{\alpha,\gamma}$  ... potenciales químicos del **C** y del **Fe** en la ferrita y en la austenita respectivamente.

$G^\alpha$ ,  $G^\gamma$ ,  $G^{\gamma'}$  ... valores de las energías libre de la ferrita, la austenita y la austenita enriquecida en **C** respectivamente.

$\Delta G^{\gamma \rightarrow \gamma' + \alpha}$  ... fuerza impulsora para que la austenita transforme a ferrita.

$C_0^\gamma$  ... composición en **C** promedio en la austenita que transforma a ferrita y a austenita enriquecida en **C**.

$\mu_C^{\alpha,\gamma}|_{C=C_X}$  ... potenciales químicos del **Fe** y del **C** en la austenita y en la ferrita para una composición  $C_X$ .

$\Delta G_m$  ... cambio de la energía libre por unidad de volumen debido a la nucleación de la ferrita.

$a_{Fe,C}^{\alpha,\gamma}|_{C=C_X}$  ... actividad del **Fe** y del **C** en la ferrita y en la austenita para una concentración de soluto  $C_{C_X}$ .

$l_\gamma^C$ ,  $l_\gamma^{C'}$  ... longitud de difusión efectiva del **C** en la austenita.

$A_{\alpha,\gamma}^{C,C'}$  cantidad de **C** acumulado en la ferrita y en la austenita en dos instantes de tiempo sucesivos.

$J_C$  ... flujo de átomos de **C** desde las láminas de ferrita hacia las láminas de **Fe-Fe<sub>3</sub>C**.

$T_P$  ... temperatura de transformación eutectoide metaestable en un sistema metaestable **Fe-Fe<sub>3</sub>C**.

$D_0$  ... coeficiente de difusión del **C** en el **Fe** puro.

$Q_V$  ... energía de activación del **C** en la austenita.

$T_E$  temperatura eutéctica.

$T_{AL}$ ,  $T_{AS}$  ... temperatura de liquidus y de solidus de la austenita respectivamente.

$T_{GL}$ ,  $T_{GS}$  ... temperatura de liquidus y de solidus del grafito respectivamente.

$C_{E'}$  ... máxima solubilidad del **C** en la austenita.

$C_{C'}$  ... concentración de **C** correspondiente al punto eutéctico.

$C^{\gamma/gr}$ ,  $C^{\gamma/l}$  ... concentraciones de equilibrio de **C** en la austenita en contacto con el grafito y con el líquido respectivamente.

$C^{l/gr}$  ... concentración de equilibrio de **C** en el líquido en contacto con el grafito.

${}^{t+\Delta t}C^{l/\gamma}$ ,  ${}^tC^{l/\gamma}$  ... concentraciones de equilibrio de **C** en el líquido en contacto con la austenita en dos instantes de tiempo sucesivos.  $C_{Mn}$  ... porcentaje en peso de **Mn** en la aleación.  $\phi$  ... flujo de **C**.

$R_{tot}$  ... radio del grano correspondiente al **EVR** según la teoría uninodular.

$R_\gamma^U$  ... radio del grano de austenita sobre un nódulo de grafito según la teoría uninodular.

$\dot{N}_{gr}$  ... velocidad de nucleación de los nódulos de grafito por unidad de volumen total del grano.

$A_{gr}$  ... coeficiente de nucleación de los nódulos de grafito.

$D_C^l$  ... coeficiente de difusión del **C** en el líquido.

$R_N$  ... radio de una esfera cuyo volumen es igual al volumen solidificado en una grano equiaxial dendrítico.

$R_\gamma^M$  ... radio de una superficie esférica delimitada por las puntas principales de las dendritas de austenita.

$R_T$  ... radio del grano correspondiente al **EVR** según la teoría multinodular.

$C_{Si0}$  ... concentración inicial de **Si**.

$k_{si}$  ... coeficiente de partición del **Si**.

$z_1$ ,  $z_2$ ,  $z_3$  ... zonas correspondientes: al sólido, al líquido interdendrítico y al intergranular respectivamente.

$\delta_l^M$  ... espesor de la capa límite de soluto (**C**) en el líquido intergranular.

$f^{z_1}$ ,  $f^{z_2}$ ,  $f^{z_3}$  ... fracciones volumétricas correspondientes a  $z_1$ ,  $z_2$  y a  $z_3$  respectivamente.

$f_l^{z_2}$ ,  $f_{gr}^{z_3}$  ... fracciones volumétricas del líquido interdendrítico e intergranular correspondientes a  $z_2$  y a  $z_3$  respectivamente.

$f_{gr}^{z_1}$ ,  $f_{gr}^{z_2}$ ,  $f_{gr}^{z_3}$  ... fracciones volumétricas de grafito correspondientes a  $z_1$ ,  $z_2$  y a  $z_3$  respectivamente.  $f_g$  ... La fracción del volumen del **EVR** correspondiente a la esfera que envuelve el grano de austenita.

$N^{gr_j z_1}$ ,  $N^{gr_j z_2}$ ,  $N^{gr_j z_3}$  ... cantidad total de nódulos de grafito correspondientes a una familia  $j$  en  $z_1$ ,  $z_2$  y  $z_3$  respectivamente.

$N_V^{gr_j z_1}$ ,  $N_V^{gr_j z_2}$ ,  $N_V^{gr_j z_3}$  ... densidad de nódulos de grafito correspondientes a una familia  $j$  en  $z_1$ ,  $z_2$  y  $z_3$  respectivamente.

$N_V^\gamma$  ... densidad de granos de austenita.

$A_\gamma$  ... coeficiente de nucleación de los granos de austenita.

$A_{gr}$  ... coeficiente de nucleación de los nódulos de grafito.

$N_V^{gr_j}$  ... densidad de nódulos de grafito correspondientes a una familia  $j$  por unidad del volumen total del grano eutéctico o **EVR** para la teoría multinodular.

$N^{gr_j}$  ... cantidad total de nódulos de grafito correspondientes a una familia  $j$  en el grano de austenita o **EVR** para la teoría multinodular.

$C_{\infty_g}$ ,  $C_{\infty_g}^*$  ... concentraciones de **C** en el líquido intergranular considerando una distribución uniforme de **C** en  $z_3$ .

$C_\gamma$ ,  ${}^tC_{\gamma C}$ ,  ${}^{t+\Delta t}C_{\gamma C}$  ... concentración promedio de **C** en el líquido intergranular sin considerar la capa límite en  $z_3$ ; y valores de la misma cantidad para dos instantes sucesivos.

${}^tR_N$ ,  ${}^{t+\Delta t}R_N$ ,  ${}^tR_\gamma^M$ ,  ${}^{t+\Delta t}R_\gamma^M$  ... radio de la esfera cuyo volumen es igual al volumen solidificado y de una superficie esférica delimitada por las puntas principales de las dendritas de austenita para dos instantes sucesivos.

$\dot{N}_V^{gr}$  ... tasa de nucleación de los nódulos de grafito por unidad de volumen total del granos eutéctico o del **EVR** correspondiente a la teoría multinodular.

$b^M$ ,  $c^M$  ... coeficientes de nucleación de los nódulos de grafito.

$f_s$  ... fracción volumétrica sólida con respecto al volumen total del grano o **EVR**.

$k_x$  ... coeficiente de partición de un elemento cualquiera  $x$ .

$C_{X_0}$ ,  $C_X$  ... concentración inicial y actual de un elemento cualquiera  $x$ .

$m_l$  ... pendiente de la línea de liquidus de la austenita.

$N_V^{gr z_1}$ ,  $N_V^{gr z_2}$ ,  $N_V^{gr z_3}$  ... densidad de nódulos de grafito en  $z_1$ ,  $z_2$  y  $z_3$  respectivamente por unidad del volumen total del grano eutéctico o **EVR** correspondiente a la teoría multinodular.

${}^{i,f}N_V^{gr z_1}$ ,  ${}^{i,f}N_V^{gr z_2}$ ,  ${}^{i,f}N_V^{gr z_3}$  ... densidad inicial y final de nódulos de grafito en  $z_1$ ,  $z_2$  y  $z_3$  respectivamente por unidad del volumen total del grano eutéctico o **EVR** correspondiente a la teoría multinodular.

$U^{z_1}$ ,  $U^{z_2}$ ,  $U^{z_3}$  ... cantidad total de **C** en  $z_1$ ,  $z_2$  y  $z_3$

respectivamente.

$U_{gr}^{z_1}$ ,  $U_{gr}^{z_2}$ ,  $U_{gr}^{z_3}$  ... volúmenes de grafito correspondientes a  $z_1$ ,  $z_2$  y  $z_3$  por unidad de volumen de cada zona respectivamente.

${}^{i,f}R_{gr_j}^{z_1}$ ,  $R_{gr_j}^{z_1}$  ... radios inicial y final, y radio de los nódulos de grafito pertenecientes a una familia  $j$  presentes en  $z_1$ .

$\Delta f^{z_1}$ ,  $\Delta f^{z_2}$  ... variación de las fracciones volumétricas correspondientes a  $z_1$  y  $z_2$  en un paso de tiempo  $\Delta t$  respectivamente.

$\Delta N^{gr_j z_1}$ ,  $\Delta N^{gr_j z_2}$ ,  $\Delta N^{gr_j z_3}$  ... variación de la cantidad total de nódulos de grafito pertenecientes a una familia  $j$  en  $z_1$  y  $z_2$  en un paso de tiempo  $\Delta t$  respectivamente.

$\Delta N_V^{gr_j z_1}$ ,  $\Delta N_V^{gr_j z_2}$ ,  $\Delta N_V^{gr_j z_3}$  ... variación de la densidad de nódulos de grafito pertenecientes a una familia  $j$  en  $z_1$  y  $z_2$  en un paso de tiempo  $\Delta t$  respectivamente.

$\Delta t$  ... paso de tiempo.

${}^{t+\Delta t}R_{gr_j}^{pro}$  ... variación promedio del radio de los nódulos de grafito pertenecientes a una familia  $j$  en  $z_2$  y  $z_3$ .

${}^tR_{gr_j}$ ,  ${}^{t+\Delta t}R_{gr_j}$  ... radio de los nódulos de grafito pertenecientes a una familia  $j$  en dos instantes sucesivos.

${}^{t,t+\Delta t}U_{gr}^{z_1}$ ,  ${}^{t,t+\Delta t}U_{gr}^{z_2}$ ,  ${}^{t,t+\Delta t}U_{gr}^{z_3}$  ... volúmenes de grafito correspondientes a  $z_1$ ,  $z_2$  y  $z_3$  por unidad de volumen de cada zona respectivamente en dos instantes de tiempo sucesivos.

$A_1^M$ ,  $A_2^M$ ,  $A_3^M$  ... constantes empleadas en el cálculo de  $C_{\infty g}^*$ .

$V_T$  ... volumen total del grano eutéctico o del **EVR** correspondiente a la teoría multinodular.

$\lambda_2$  ... espaciado entre los brazos secundarios de las dendritas de austenita.

$\mu_o$  ... constante de engrosamiento de las dendritas de austenita.

$t_f$  ... tiempo local de solidificación.

$C_C^{\gamma/gr}$ ,  $C_C^{\gamma/\theta}$  ... concentraciones de equilibrio de **C** en la austenita en la interfase con el grafito y con la cementita respectivamente.

$T_{a_T}^\alpha$ ,  $T_{A_1}^\alpha$  ... límites superior e inferior del intercrítico eutectoide estable respectivamente.

$T_{a_T}^P$ ,  $T_{A_1}^P$  ... límites superior e inferior del intercrítico eutectoide metaestable respectivamente.

$C_S$ ,  $C_{S'}$  ... concentraciones de **C** correspondientes a

la intersección de los límites  $A_1$  y  $A_3$  de un sistema estable **Fe-C-Si** y metaestable **Fe-Fe<sub>3</sub>C** respectivamente.

$T_C$  ... temperatura de *Curie*.

$\phi_C^1$  ... flujo de **C** desde la austenita hacia los nódulos de grafito durante el crecimiento de los nódulos desde el fin de la solidificación hasta  $T_{a_T}^\alpha$ .

$\partial C_C^\gamma / \partial r|_{r=R_{gr}}$ ,  $\partial C_C^\gamma / \partial r|_{r=R_\alpha}$  ... gradientes de **C** en la austenita en la interfase con el grafito y la ferrita respectivamente.

$C_{\gamma C}$  ... porcentaje de **C** en la austenita durante las transformaciones en estado sólido.

$C_C^{\gamma/\alpha}|_{T=T_{a_T}^\alpha}$  ... valor de la concentración de equilibrio de **C** en la austenita en la interfase con la ferrita a la temperatura  $T_{a_T}^\alpha$ .

$\phi_C^2$ ,  $\phi_C^3$  ... flujos de **C** desde la austenita hacia los nódulos de grafito a través de la ferrita y hacia la austenita alejada de la interfase con la ferrita respectivamente.

$\delta_\gamma$  ... espesor de la capa límite de **C** en la austenita en la interfase con la ferrita.

$A_{\alpha/gr}$ ,  $A_{\gamma/gr}$  ... áreas de las superficies de un nódulo de grafito en contacto con la ferrita y la austenita respectivamente.

$\partial C_C^\alpha / \partial r|_{r=R_\alpha}$  ... gradiente de **C** en la ferrita en la interfase con la austenita.

$\partial C_C^\alpha / \partial r|_{r=R_{gr}}$  ... gradiente de **C** en la ferrita en la interfase con el grafito.

$\phi_C^4$  ... flujo de **C** desde la ferrita hacia los nódulos de grafito.

${}^{t+\Delta t}A_{\alpha/gr_j}$ ,  ${}^{t+\Delta t}A_{\gamma/gr_j}$  ... áreas de las superficies de un nódulo de grafito pertenecientes a una familia  $j$  en contacto con la ferrita y la austenita en un instante  $t + \Delta t$  respectivamente.

${}^{t+\Delta t}f_{gr}$ ,  ${}^{t+\Delta t}f_\gamma$ ,  ${}^{t+\Delta t}f_\alpha$ ,  ${}^{t+\Delta t}f_P$  ... fracciones de grafito, austenita, ferrita y perlita en un instante  $t + \Delta t$ .

${}^tR_{\alpha_i}$ ,  ${}^{t+\Delta t}R_{\alpha_i}$  ... radios de un grano de ferrita en dos instantes sucesivos  $t$  y  $t + \Delta t$  respectivamente.

${}^tR_{P_i}$ ,  ${}^{t+\Delta t}R_{P_i}$  ... radios de una familia  $i$  de colonia de perlita en dos instantes sucesivos  $t$  y  $t + \Delta t$  respectivamente.

$\lambda_\alpha$ ,  $\lambda_\theta$ ,  $\lambda_P$ ,  $\lambda_C$  ... espesor de una lámina de ferrita, de cementita, de una colonia de perlita y espesor crítico de una colonia de perlita respectivamente.

$\phi_C^V$ ,  $\phi_C^B$  ... flujos de **C** a través del volumen de la

austenita y del borde de grano de una colonia de perlita.

$\sigma^{\alpha/\theta}$ ,  $\sigma^{\gamma/\theta}$  ... tensiones superficiales en las interfaces ferrita/cementita, y austenita/cementita respectivamente.

$\Delta N_V^P$  ... número de colonias de perlita nucleadas por unidad de volumen en un intervalo  $\Delta t$ .

$\mu_P$  ... coeficiente de nucleación de las colonias de perlita.

$b_P$  ... espesor de una colonia de perlita.

$V_\gamma^m$  ... volumen molar de la austenita.

$A_\alpha$  ... área de la sección transversal de la ferrita a través de la cual difunde el **C**.

$\delta_P$  ... espesor del frente de transformación a través del cual difunde el **C**.

$\Delta R_P$  ... incremento del radio de las colonias de perlita en un intervalo de tiempo  $\Delta t$ .

$D_{C_V}^\gamma$ ,  $D_{B_V}^\gamma$  ... coeficientes de difusión del **C** en el volumen de la austenita y en el borde de grano de una colonia de perlita respectivamente.

$C_{C_e}^{\gamma/\alpha}$ ,  $C_{C_e}^{\gamma/\theta}$  concentraciones de **C** de equilibrio en la austenita en la interfase con la ferrita y la cementita a la temperatura eutectoide metaestable respectivamente.

$C_{\theta_C}$ ,  $C_{\alpha_C}$ ,  $C_{P_C}$  ... concentraciones en peso de **C** en la cementita, en la ferrita y en la perlita respectivamente.

$\Delta H_V^P$  ... variación de la entalpía debido a la transformación de la austenita en perlita.

$p$  ... cantidad de familias de colonias de perlita nucleadas.

${}^t U_{gr}$ ,  ${}^t U_\alpha$ ,  ${}^t U_P$ ;  ${}^{t+\Delta t} U_{gr}$ ,  ${}^{t+\Delta t} U_\alpha$ ,  ${}^{t+\Delta t} U_P$  ... porcentajes de peso de **C** en el grafito, en la ferrita y en la perlita en dos instantes sucesivos  $t$  y  $t + \Delta t$  respectivamente.

$U_\theta^P$ ,  $U_\alpha^P$  ... cantidad de **C** en la cementita y en la ferrita de una colonia de perlita respectivamente.

$R_{gr}^0$ ,  $R_\alpha^0$  ... radios iniciales de los nódulos de grafito y de los granos de ferrita respectivamente.

$L_\alpha$ ,  $L_P$  ... calores latentes de la ferrita y de la perlita respectivamente.

$T_{e_M}$  ... temperatura eutectoide metaestable para un sistema binario **Fe-Fe<sub>3</sub>C**.

$R_C$  ... radio de una célula eutéctica.

$N_A^C$ ,  $N_V^C$  ... número de células eutécticas por unidad de área y de volumen respectivamente.

$S_V^C$ ,  $S_V^P$  ... área de las superficies correspondientes a la totalidad de las células eutécticas y a la totalidad de las colonias de perlita por unidad del volumen del **EVR** respectivamente.

## Símbolos Matemáticos

$\nabla$  ... operador gradiente con respecto a un sistema cartesiano de referencia para la formulación termodinámica restringida del problema de cambio de fase.

**div** ... operador divergencia.

$\nabla^2$  ... operador laplaciano.

$\mathcal{T}$  ... símbolo de transpuesta.

$H$  ... función de *Heaviside*.

$e$  ... base de los logaritmos neperianos.

# Abreviaturas

$Fe_3C$  símbolo del carburo de Fe. 35, 36, 44, 57–61, 97, 98, 118, 119, 122

**ATD** análisis térmico diferencial. 28

**CAD** diseño asistido por computadora. 1

**CAE** ingeniería asistida por computadora. 1

**CAM** manufactura asistida por computadora. 1

**CCC** curva de enfriamiento continuo. 15, 16

**EVR** elemento de volumen representativo. 10, 14, 15, 31, 72, 73, 79, 81, 82, 84–88, 93, 94, 98, 101, 106, 107, 140

**FS** fin de la solidificación. 130

**FTsEs** fin de las transformaciones eutéctoides estable y metaestable. 130

**IEE1** inicio de la primer etapa de la transformación eutéctode estable. 130

**IEE2** inicio de la segunda etapa de la transformación eutéctode estable. 130

**IEM** inicio de la transformación eutéctode metaestable. 130

**IS** inicio de la solidificación. 130

**MDF** método de las diferencias finitas. 9, 28

**MEF** método de los elementos finitos. 9, 20, 73, 74

**MVF** método de los volúmenes finitos. 9

**PZS** primeras zonas en solidificar. 11, 31, 64, 93, 97, 105, 130, 177

**SDAS** espaciado entre las ramas secundarias de las dendritas de austenita. 132, 142, 160

**TTT** curva de tratamiento isotérmico (temperatura-tiempo-transformación). 15, 16, 21

**UZS** últimas zonas en solidificar. 11, 13, 31, 64, 93, 94, 97, 98, 100, 117, 128–130, 132, 142, 160, 175–177

$A_{e1}$  temperatura crítica inferior de los diagramas Fe-Fe<sub>3</sub>C y Fe-C-Si. 34, 53, 54

$A_{e3}$  temperatura crítica superior de los diagramas Fe-Fe<sub>3</sub>C y Fe-C-Si. 34

$A_{cm}$  temperatura crítica superior de los diagramas Fe-Fe<sub>3</sub>C y Fe-C-Si. 34

**ADI** fundición nodular austemperizada. 4

**AFS** american foundry society. 6

**BCIRA** British Cast Iron Research Association. 6

**Al** símbolo del aluminio. 3, 6

**Ar** símbolo del arsénico. 7

**as-cast** condiciones en bruto de colada. 7, 8

**BCC** estructura cristalográfica cubica centrada en el cuerpo. 9, 34, 53

**C** símbolo del carbono. 2–4, 6, 7, 11, 12, 14–21, 24–31, 33–36, 53–61, 75–82, 85–94, 97–122, 127–130, 146, 156, 167, 173–177

**Ca** símbolo del calcio. 4, 7

**CE** símbolo del carbono equivalente. 12, 22, 33, 34, 145, 146, 158, 165, 166, 168, 171

**Ce** símbolo del cerio. 4, 6, 93

**CO<sub>2</sub>** símbolo del dióxido de C. 4

**Cr** símbolo del cromo. 2, 4, 7, 78, 93, 97, 98, 117, 129

**Cu** símbolo del cobre. 2, 3, 6, 7, 78, 93, 97, 98, 129, 130, 132, 134, 136, 142, 160, 172

**FCC** estructura cristalográfica cubica centrada en las caras. 34, 53, 174

**Fe** símbolo del hierro. 2, 3, 6, 7, 13, 17, 33–35, 40, 44, 53–55, 58, 60, 61, 93, 97, 119, 174

**Fe<sub>α</sub>** forma alotrópica α del Fe. 34

**Fe-C** símbolo de una aleación binaria Fe, C. 34, 35, 53, 54, 117

**Fe-C-Si** símbolo de una aleación ternaria Fe, C y Si. 2, 3, 18, 33–36, 61, 76–79, 93, 97, 98, 100–102, 108, 111, 134, 136

**Fe<sub>δ</sub>** forma alotrópica δ del Fe. 34

**Fe-Fe<sub>3</sub>C** símbolo de una aleación binaria Fe, Fe<sub>3</sub>C. 2, 3, 33, 34, 93, 97, 100, 129, 134, 136, 175

**Fe<sub>γ</sub>** forma alotrópica γ del Fe. 34

**FeO<sub>3</sub>** símbolo del óxido de Fe. 4

**Mg** símbolo del magnesio. 2–4, 6, 7, 93

**Mn** símbolo del manganeso. 2, 4, 33, 78, 93, 97, 98, 105, 129, 130, 132, 142, 160, 172

**Mo** símbolo del molibdeno. 15, 16, 78, 93, 97, 98, 117, 129

**Na** símbolo del sodio. 4

**Nb** símbolo del niobio. 78

**Ni** símbolo del níquel. 3, 4, 7, 15, 16, 78, 93, 97, 98, 117, 129

**O<sub>2</sub>** símbolo del oxígeno. 4

**P** símbolo del fósforo. 4, 33, 93, 105

**Pb** símbolo del plomo. 7

**S** símbolo del azufre. 4, 7, 33, 93

**Sb** símbolo del antimonio. 2, 93

**Si** símbolo del silicio. 2–4, 7, 13, 22, 25, 27–29, 33–35, 76–78, 81, 82, 93, 97, 98, 105, 129, 130, 132, 134–137, 142, 146, 160, 165

**Sn** símbolo del estaño. 2, 7, 51, 78, 93

**Ti** símbolo del titanio. 7



# Capítulo 1

## Introducción

### 1.1. Introducción

En este capítulo se presentan las principales características de las fundiciones en general y de la fundición nodular en particular. Se mencionan los aspectos fundamentales del modelado termo-metalúrgico, la motivación, los objetivos y por último se describe el contenido y la organización de esta tesis. En la Sección 1.2 se presentan los principios generales de las fundiciones desde un punto de vista histórico, se describe la producción de la fundición desde una perspectiva reciente, se presenta la tendencia actual de la fabricación de piezas y partes de fundición, se da una clasificación de las fundiciones ferrosas y se describen los principales aspectos de la fundición nodular. Algunas de las principales metodologías para el modelado termo-metalúrgico durante el enfriamiento de una aleación fundida son mencionados en la Sección 1.3. En la Sección 1.4 se describe la motivación, los objetivos y los principales resultados de esta tesis. Finalmente, un resumen del contenido y una breve descripción del modo de organización de esta tesis son presentados en la Sección 1.5.

### 1.2. Consideraciones generales

El proceso de fundición, como técnica de producción de piezas de formas complicadas y casi sin restricciones en sus detalles, es empleado por el hombre desde hace aproximadamente 5000 años (National Center, 1990). No obstante su antigüedad, la flexibilidad de diseño asociada a las fundiciones para la fabricación de piezas, en la actualidad resulta superior a la de cualquier otra técnica de conformado. Con relación a un proceso de mecanizado, optimiza el uso del metal fundido o conformado plásticamente, además de no generar las tensiones residuales asociada a los procesos de mecanizado, permitiendo colar el fundido en las zonas que la requieran y retirarlo de las que no lo requieran. En relación a los procesos de conformado plástico, disminuye la anisotropía y las inhomogeneidades microestructurales, permitiendo, además, la fabricación de piezas cuyas formas y tamaños resultan imposibles de alcanzar mediante estos procesos. Por último, el reemplazo de conjuntos y de partes soldadas mediante el empleo de piezas y partes de fundición permite optimizar los costos de producción y de inventario, además de eliminar tolerancias de mecanizado y posibles errores de montaje y de ingeniería, de aquí la importancia y el aumento de su empleo en la fabricación de piezas y partes en la industria metal-mecánica (Report, 2007; Spada et al., 2008).

Con el avance del tiempo y el advenimiento de la electrónica y la informática, las técnicas y los procesos involucrados en la fabricación de piezas fundidas fueron actualizándose. Hoy en día, la automatización de los procesos de fundición y el uso de novedosas técnicas computacionales (CAD, CAM y CAE), han permitido optimizar los tiempos y disminuir los costos de desarrollo de un producto, evitando gastos innecesarios en prototipos entre la concepción de una idea y el desarrollo final de una pieza fundida. Actualmente, los nuevos paradigmas de producción empleados en la industria de las fundiciones, son el fruto de la estrecha relación establecida entre diversas ramas de las ciencias, de donde surgió la ciencia de materiales computacional, hoy en día empleada en las principales fábricas de fundición a nivel mundial (Report, 2007; Spada et al., 2008).

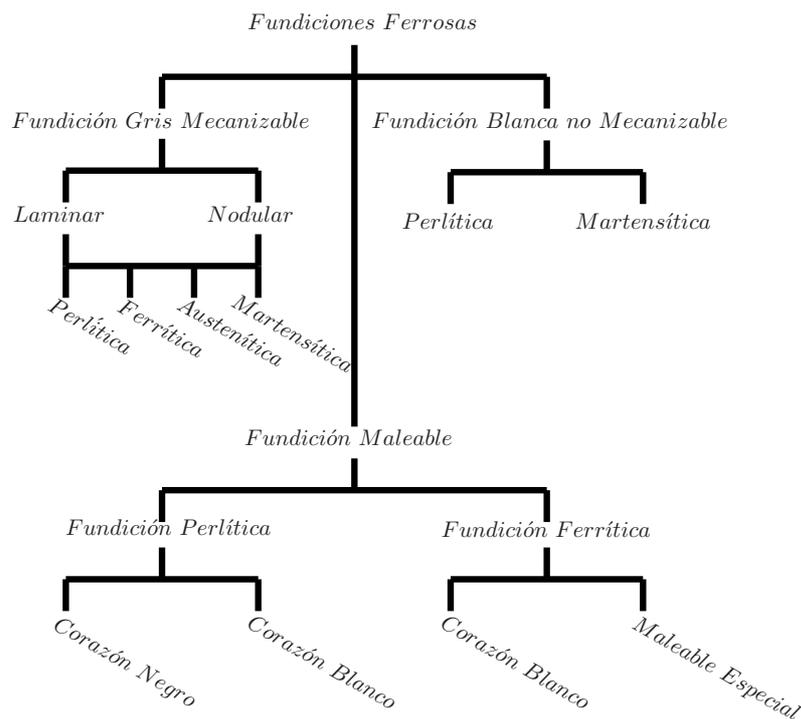


Figura 1.1: Clasificación de las fundiciones ferrosas según Rollason (1973).

### 1.2.1. Clasificación de las fundiciones ferrosas

En la Figura 1.1 se presenta una clasificación de las fundiciones de hierro en función de la morfología del grafito y del tipo de matriz metálica en la cual está embebido. Algunos de los principales factores que promueven la obtención de las fundiciones de hierro listadas en la Figura 1.1 son:

- El tratamiento del líquido: en las fundiciones enfriadas lentamente y sin tratamiento del metal líquido, el C precipita en forma de láminas obteniéndose las conocidas fundiciones grises.<sup>1</sup> Por otro lado, cuando al metal líquido se le agrega Mg, el C precipita en forma esferoidal obteniéndose la fundición nodular.
- La composición química: principalmente influye sobre el tipo de matriz obtenida. La adición de Si favorece el desarrollo de las transformaciones de fase según el sistema estable Fe-C-Si; mientras que la adición de Sn, Sb, Mn, Cr o Cu, favorecen las transformaciones de fase según el sistema metaestable Fe-Fe<sub>3</sub>C.
- La velocidad de enfriamiento: una baja velocidad de enfriamiento promueve las transformaciones de fase según el sistema estable Fe-C-Si, además de evitar la presencia de carburos en la matriz metálica al favorecer la descomposición del Fe<sub>3</sub>C en grafito y ferrita. De manera opuesta, velocidades de enfriamiento elevadas favorecen la precipitación del C en forma de Fe<sub>3</sub>C.
- Los tratamientos térmicos: una pieza en bruto de colada, puede ser sometida a diversos tratamientos térmicos con el fin de lograr las propiedades deseadas, un claro ejemplo es la fundición maleable obtenida mediante el proceso de maleabilización a que son sometidas las fundiciones blancas.

A continuación se presenta una clasificación de las fundiciones ferrosas junto a una breve descripción de las principales características de cada una:

- Fundición blanca: se obtienen a partir de aleaciones con poco C (1,8 – 3,6 %C), bajos porcentajes de Si (0,5–1,9 %Si) y elevadas velocidades de enfriamiento. En estas aleaciones el C precipita en forma de Fe<sub>3</sub>C

<sup>1</sup>La fundición gris debe su nombre al color que presentan estas aleaciones una vez fracturadas.

en lugar de grafito y las transformaciones de fase se desarrollan según el sistema metaestable  $\text{Fe-Fe}_3\text{C}$  mostrado en la Figura 1.2. Se caracterizan por ser extremadamente duras, frágiles, de baja resistencia al impacto, indeformables al frío e imposibles de mecanizar. Su campo de aplicación se limita a componentes que requieren gran dureza y resistencia al desgaste, tales como cilindros de trenes de laminación, equipos de minería, contenedores de cemento y molinos de bolas para producción de cemento entre otros. La fundición blanca constituye el punto de partida para la obtención de la fundición maleable.

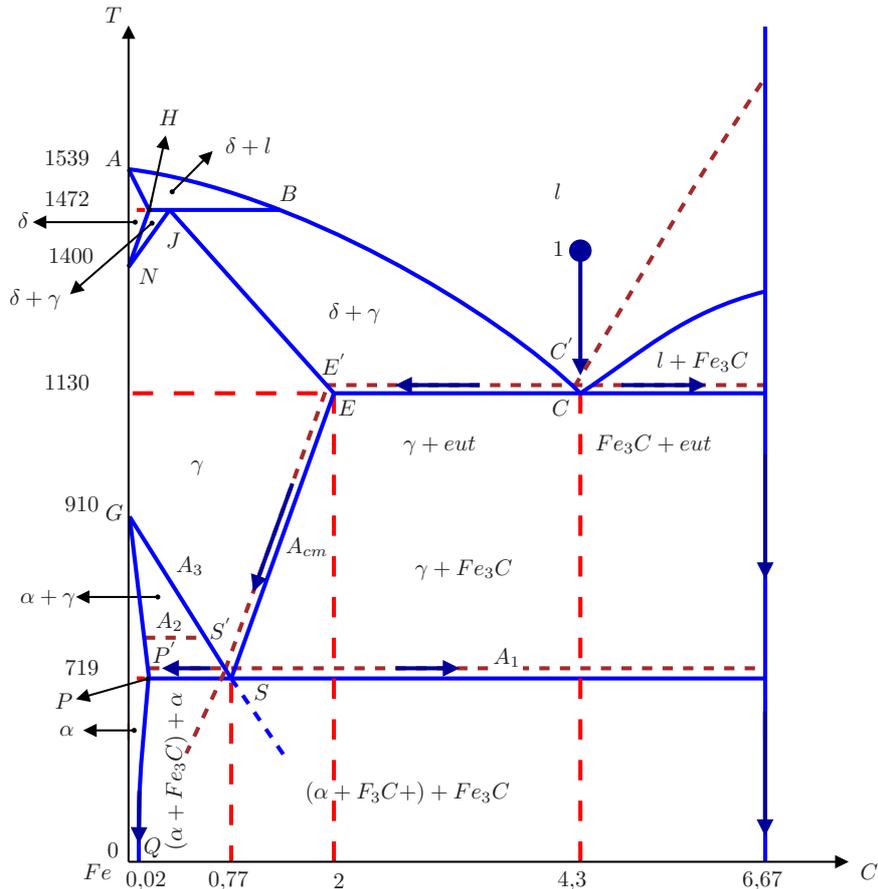


Figura 1.2: Diagramas metaestable  $\text{Fe-Fe}_3\text{C}$  superpuesto a una representación esquemática de un diagrama  $\text{Fe-C-Si}$  para una composición fija de Si.

- Fundición gris: con este nombre se designa a un grupo de fundiciones cuyo enfriamiento se lleva a cabo según el diagrama pseudo binario estable  $\text{Fe-C-Si}$  mostrado en la Figura 1.2. Para conseguir estas aleaciones se añaden elementos grafitizantes al caldo líquido en los hornos donde la carga del metal es fundida, principalmente Si y solo en algunos casos Al, Ni o Cu. La función de estos elementos es la de favorecer la disociación del  $\text{Fe}_3\text{C}$  en austenita y grafito (dado que el Fe tiene una mayor afinidad con estos elementos que con el C), de esta manera se logra que el C precipite en forma de grafito. En estas fundiciones la morfología del grafito es del tipo laminar, y a temperatura ambiente se caracteriza por estar embebido en una matriz ferrítica, perlítica o una mezcla de ambas; dependiendo de la velocidad de enfriamiento y de la composición química de la aleación. Son frágiles y pocos resistentes a la tracción, la resistencia y la ductilidad al esfuerzo de compresión es superior a la del acero y tienen muy buena capacidad de amortiguamiento. A la temperatura de colada tienen mucha fluidez por lo que permiten moldear piezas de formas complicadas. Es uno de los materiales metálicos de más bajo costo de producción y el metal fundido de mayor volumen de producción (Subsección 1.2.3).

- Fundición nodular: se obtienen a partir de una fundición gris promoviendo el precipitado del grafito en forma esférica (de aquí su nombre), lo cual se logra con la adición de pequeñas cantidades de **Mg** (también suelen emplearse, aunque en menor medida, otros agentes nodulizantes como el **Ce**, **Ca** o **Na**). La función del **Mg** es la de promover la desoxidación, la desulfuración y la estabilización de los carburos, con esto se logra que el grafito precipite en forma de esferas embebidos en una matriz ferrítica, perlítica o ferrítica-perlítica, dependiendo de la velocidad de enfriamiento del proceso y de la composición química de la aleación. Además del agregado de **Mg** y del posterior tratamiento de nodulización, el caldo líquido se somete a un tratamiento de post-inoculación. Las fundiciones nodulares se caracterizan por alcanzar resistencias en algunos casos próximas a la de los aceros semiduros, y valores de resiliencia y alargamiento superiores a los de la fundiciones grises, pero menores que los de los aceros. Tienen una mayor ductilidad que las fundiciones grises y que los aceros, se emplean en la fabricación de válvulas, engranajes de alta resistencia, cuerpos de bombas y cigueñales, pistones y en elementos de máquinas y motores que requieran una gran resistencia al desgaste, esta última cualidad la deben a la morfología esférica del grafito, el cual actúa como agente autolubricante además de favorecer su maquinabilidad.
- Fundición maleable: se obtienen tratando térmicamente una fundición blanca. Los tratamientos de maleabilización se caracterizan por ser largos y costosos. No obstante esto, permiten obtener piezas con un amplio espectro de propiedades. Se pueden distinguir dos tipos de fundiciones maleables:
  - Europea de corazón blanco: se obtienen sometiendo una fundición blanca a un prolongado tratamiento térmico, por lo general de tres días, en una atmósfera oxidante a elevadas temperaturas (800°C a 1000°C). Mediante este tratamiento se busca que el **O<sub>2</sub>** de la atmósfera se combine con el **C** de la pieza, formando **CO<sub>2</sub>** que se incorpora a la corriente gaseosa, de esta manera se consigue una pieza con un núcleo dúctil y blando (formado casi totalmente por ferrita libre de **C**) y una superficie dura (alto porcentaje en **C**) formada por una capa de **Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>**. Por lo general contienen 3%**C** y 0,75%**Si**.
  - Norteamericana de corazón negro: se fabrican manteniendo durante dos días una fundición blanca en una atmósfera neutra (arena) a una temperatura de aproximadamente 900°C. Con este tratamiento la composición de la fundición no se modifica y el **Fe<sub>3</sub>C** se transforma en grafito (en forma de rosetas) y ferrita. Por lo general contienen 2,5%**C** y 1%**Si**.

No obstante las fundiciones de mayor uso en la industria metal-mecánica han sido brevemente descritas, en la actualidad se han desarrollado otros tipos de fundiciones. Un ejemplo de lo dicho lo constituyen las llamadas fundiciones nodulares con grafito difuso, las cuales se caracterizan por presentar un gran número de nódulos muy pequeños repartidos uniformemente en toda la matriz metálica, para su obtención se parte de una fundición blanca la cual es sometida a un tratamiento de templado y revenido a 500°C seguido de un recocido a 780°C. Estas fundiciones contienen elevadas cantidades de **Mn** con el fin de obtener una fundición blanca en la colada y facilitar el temple martensítico. Se caracterizan por presentar alargamientos superiores al 2% y una buena resistencia a la fatiga. También existen fundiciones aleadas (cantidades moderadas de **Si**, **Mn**, **P** y **S** no son considerados aleantes, debido a que son propias de los elementos utilizados en la carga del horno: chatarra, arrabio y fundición de retorno), por ejemplo: cantidades elevadas de **Ni** (15 – 35%**Ni**) se añaden cuando se requiere una elevada resistencia al calor y a la corrosión; por otro lado, el **Cr** en grandes cantidades (6 – 33%**Cr**) se añade para aportar una elevada resistencia a la corrosión a elevadas temperaturas; en tanto el **Si** en cantidades elevadas (6,5 – 15%**Si**) se adiciona si se desea una elevada resistencia al calor y a algunos ácidos. Otra de las fundiciones de mayor velocidad de crecimiento en su tasa de producción debido a sus excelentes propiedades mecánicas (en muchos casos superiores a los aceros blandos y semiduros) son las **ADI**.

### 1.2.2. Producción de las fundiciones: una perspectiva reciente

Hacia el año 1966 cuando *MODERN CASTING* llevó a cabo el primer censo de la producción mundial de fundición, la industria siderúrgica mundial reflejaba una férrea carrera tecnológica e industrial entre USA y la URSS. Para ese entonces, USA producía unos  $2 \times 10^6 t$  menos de fundición que la URSS ( $19,6 \times 10^6 t$  frente a  $21,5 \times 10^6 t$ ), siendo la producción anual de ambos países cercana a los  $20 \times 10^6 t$ . Los tres países que junto a la URSS y USA conformaban el ranking de las cinco naciones con los mayores volúmenes de producción mundial de fundición eran: Gran Bretaña ( $4,9 \times 10^6 t$ ), Alemania del Este ( $4,7 \times 10^6 t$ ) y Japón ( $4,4 \times 10^6 t$ ).

Actualmente, la producción mundial de fundición se encuentra en su nivel más alto desde que se llevó a cabo el primer censo en 1966, llegándose a producir  $90 \times 10^6 t$  en el año 2008, aún cuando el tonelaje producido por Rusia y USA fué menor que el registrado en el censo de 1966 (Figura 1.3)<sup>2</sup>. No obstante esto y a partir del censo más reciente al que pude tener acceso; Rusia, Japón y los USA, siguen figurando entre las cinco primeras naciones productoras de fundición, bajo la sombra de la República Popular China, la cual registró un volumen de producción cercano a los  $25 \times 10^6 t$  hacia el año 2005 y de aproximadamente  $33,5 \times 10^6 t$  en el 2008, tal como se muestra en la Figura 1.3. A partir de los datos suministrados y como puede deducirse al observar la Figura 1.3, China acapara el 41,3% del mercado mundial de la fundición, en tanto Brasil y la India son lo países cuyos volúmenes de producción crecieron a una mayor velocidad en los últimos años. La tasa de crecimiento de la India le permitió alcanzar volúmenes de producción superiores en un 165% a los registrados en 1966 llevando a dicha nación al cuarto lugar en el 2008 (Figura 1.3). Por otro lado, Brasil llevó su producción de  $4,4 \times 10^4 t$  a aproximadamente  $3,4 \times 10^6 t$  siendo actualmente el séptimo productor mundial de fundición tal como se muestra en la Figura 1.3.

De esta manera y a partir de los valores mostrados en la Figura 1.3, se deduce que solo diez países producen más del 95% del total de las fundiciones de metales a nivel mundial, marcando una tendencia en el crecimiento de los volúmenes de producción en China en detrimento del resto de los países del primer mundo. En tanto países emergentes como Brasil, México y Corea del Sur continuarán ganando mercado a nivel mundial según lo reportado por Spada et al. (2008).

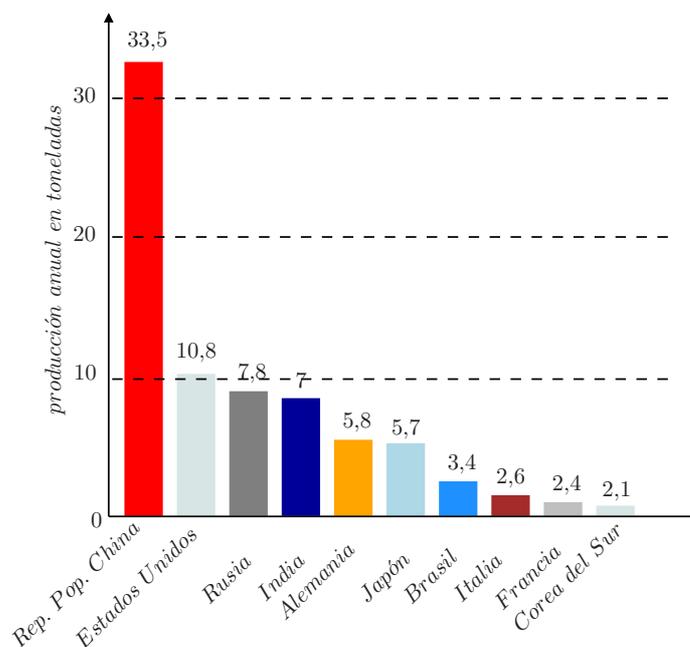


Figura 1.3: Diez países con los mayores volúmenes de producción de fundiciones durante el período 2007–2008 según Panchal (2010).

<sup>2</sup>Tener presente que Rusia es solo uno de los países que integraban la URSS.

### 1.2.3. Tendencias en la producción de las fundiciones

En el contexto de las fundiciones ferrosas y no ferrosas, los volúmenes de producción no son los únicos que han cambiado desde 1966. Hacia 1966 la producción de fundición a nivel mundial era dominada ampliamente por la fundición gris o laminar (el 92 % de la producción de fundidos en el mundo eran de fundición gris). No obstante la fundición gris sigue siendo la de mayor producción mundial, en los últimos años su tasa de producción ha disminuído a un punto tal que sus exportaciones en los países con mayores volúmenes de producción ha crecido a una tasa menor que la correspondiente a la fundición nodular.

Hacia el año 2005, la fundición gris estaba presente en un 66 % de las piezas fundidas, la fundición nodular en un 32 % y las fundiciones de metales no ferrosos, fundamentalmente de Al y Mg, ganaron terreno con respecto a las fundiciones ferrosas en relación con años anteriores.

En lo que respecta a las fundiciones de metales no ferrosos, en 1966 el 96 % de la producción de piezas fundidas eran de fundición de Fe, mientras que el 4 % ( $3,7 \times 10^6 t$ ) de metales no ferrosos. Ya en el año 2005, el total de las piezas y partes de fundiciones ferrosas alcanzaron los  $70,6 \times 10^6 t$ , mientras que las fundiciones de metales no ferrosos llegó a los  $14,6 \times 10^6 t$  (18 % de la producción mundial total).<sup>3</sup>

Según lo reportado por Spada et al. (2008), en USA se espera que la producción de fundiciones en el año 2018 alcance los  $14 \times 10^6 t$ . Los principales destinos de las partes y piezas fundidas son: 4,8 % a partes de equipos de minería y petróleo, 8 % a construcción de válvulas, 11,1 % a partes de motores de combustión interna, 39,8 % a motores de vehículos en general, 4,2 % a partes de ferrocarril, 2,7 % a equipamiento del sector agrícola y 20,9 % a usos varios.

En lo que respecta a los volúmenes de producción de fundición en latinoamérica, Argentina está detrás de Brasil y México. En Argentina las principales productoras de fundición gris y nodular son: Spicer Ejes Pesados ( $30 \times 10^3 t$ ), Metalúrgica Tandil ( $10 \times 10^3 t$ ), Fundición San Cayetano ( $7500 \times 10^3 t$ ), Dema ( $7,5 \times 10^3 t$ ), Fundición Santiago Martínez ( $6,5 \times 10^3 t$ ) y Paraná Metal ( $6 \times 10^3 t$ ) (Spada et al., 2008).

Finalmente y de acuerdo a las tendencias reportadas por Spada et al. (2008), los volúmenes de producción de las fundiciones gris, nodular y de Al continuarán aumentando, correspondiendo las mayores tasas de crecimiento a las fundiciones de Al y nodular, cuyos volúmenes de producción crecerán un 5 % y un 3,8 % respectivamente, mientras que la producción de la fundición gris crecerá solo un 1,3 %. Esta merma en la tasa de crecimiento de la fundición gris, se debe, principalmente, a la conversión de piezas y partes del sector automotriz a fundiciones de Al en primer término, y nodular en segundo (Report, 2007).

### 1.2.4. La fundición nodular

No obstante los avances alcanzados en la primera mitad del siglo pasado con el desarrollo de las fundiciones grises y maleables, la industria siderúrgica siguió buscando una fundición que resolviese los principales problemas asociados a la fragilidad, a la baja ductilidad y resistencia al impacto de las fundiciones grises. Fué así que en el año 1943 en la *International Nickel Company Research Laboratory*, Keith Dwight Millis, añadiendo una cuchara de Mg (en forma de una aleación de Cu y Mg) al metal líquido en el horno, logró que el C precipitara en forma esferoidal. Cinco años mas tarde, en la convención de 1948 de la AFS, Henton Morrogh de la BCIRA, anunció la precipitación del grafito en forma esferoidal partiendo de una fundición gris hiper-eutéctica añadiendo Ce al metal líquido en el horno (Morrogh, 1948). Durante la presentación de Morrogh, la *International Nickel Company* dió a conocer el desarrollo llevado a cabo por Millis en el año 1943; de esta manera, el 25 de octubre de 1949 la patente 2486760 fué concedida a la *International Nickel Company* adscrito a Keith D. Millis, Albert P. Gegnebin y Norman B. Pilling; ese fue el nacimiento oficial de la fundición nodular.

Desde principios de la década del 40 hasta el presente, el crecimiento de la producción de la fundición nodular ha sido sostenido y a una tasa superior a la de cualquier otra fundición ferrosa (Subsección 1.2.3). La

<sup>3</sup>Entre los años 1991 y 2007, solamente en USA los volúmenes de producción de Al y Mg fundido crecieron un 80 % y un 300 % respectivamente, en tanto el porcentaje de piezas de fundición nodular y gris fué del 33 % (Spada et al., 2008).

fundición nodular es la más joven de la familia de las fundiciones ferrosas, formando junto con las fundiciones maleables un puente entre las propiedades de las fundiciones grises y las fundiciones blancas. Sus buenas propiedades se asocian a la morfología esférica del grafito. Con relación a la fundición gris, la principal ventaja de las fundiciones nodulares es que la matriz metálica se encuentra menos interrumpida que cuando el grafito precipita en forma laminar; con respecto a la fundición maleable, la fundición nodular presenta propiedades semejantes con la ventaja de no requerir ningún tratamiento térmico posterior a su obtención en bruto de colada (*as-cast*).

Grado	Resistencia [MPa]	Fluencia [MPa]	Dureza HR <sub>c</sub>	Alargamiento [%]
60 – 40 – 18	42000	28000	149 – 187	18
65 – 45 – 12	45000	32000	170 – 207	12
80 – 55 – 06	56000	38000	187 – 255	6
100 – 70 – 03	70000	47000	217 – 267	3
120 – 70 – 02	84000	63000	240 – 300	2

Tabla 1.1: Propiedades mecánicas de las fundiciones nodulares según la norma [ASTM A536 \(2009\)](#).

Para lograr la cristalización del grafito en forma esférica, el metal base fundido en los hornos<sup>4</sup> formado generalmente por chatarra, fundición de retorno y arrabio, es sometido a dos tratamientos, a saber:

- **Esferoización:** consiste en añadir al metal líquido una aleación de **Mg** o de otros elementos alcalinos o alcalinotérreos (**Ca**, **Ti** o **Cr**). Estos compuestos actúan como agentes desoxidantes, desulfurantes y estabilizadores de carburos, alterando el modo de solidificación normal de la fundición gris provocando la precipitación del **C** en forma de grafito esferoidal. En general, el **Mg** no se añade en forma metálica pues da lugar a una reacción exotérmica muy violenta al tomar contacto con el metal fundido, en su lugar y en la mayoría de los casos, se añade en aleaciones **Ni-Mg** (15% *Mg*) y a veces **Cu-Mg** (15% – 25% *Mg*). Con el fin alcanzar la inoculación durante el tratamiento de esferoidización y así evitar el tratamiento posterior de inoculación a que es sometida la aleación, hoy en día resulta común el uso de aleaciones cuaternarias **Fe-Si-Ni-Mg** o **Fe-Si-Cu-Mg** en lugar de las mencionadas anteriormente.
- **Inoculación:** consiste en someter a la fundición ya esferoidizada, a un tratamiento con el fin de evitar que pase parcial o totalmente a fundición blanca impidiendo de esta manera que los nódulos se disuelvan en el metal fundido desvaneciéndose la acción esferoidizadora del **Mg** en favor de su acción blanqueadora. En el caso del método más empleado en la actualidad para obtener una fundición nodular, el método *Sandwich*, el tratamiento de inoculación se lleva a cabo en una segunda cuchara, conocida como cuchara de reacción, mediante el empleo de aleaciones de **Si** tales como: **Fe-Si**, **Fe-Si-Cr** o **Si-Ca**.

Los factores más importantes a tener en cuenta para conseguir una eficiente nodulización e inoculación son: la composición química, la temperatura de colada y la ausencia de determinados elementos que, aún en pequeñas cantidades, inhiben el efecto nodulizante del **Mg**, tales como el **S**, **Ti**, **Sn**, **Ar** y **Pb**; los cuales deben eliminarse o en su defecto presentarse en cantidades despreciables. La composición química adecuada de la aleación a colar dependerá del tamaño de la pieza, de las propiedades que se quieran alcanzar (tipo de matriz), del proceso de fusión empleado y de los posteriores tratamientos térmicos que puedan llevarse a cabo.

Según la norma [ASTM A536 \(2009\)](#), las fundiciones nodulares se clasifican en diferentes grados en base a su resistencia y al alargamiento promedio del 2% tal como se muestra en la Tabla 1.2. En la misma norma se indican las propiedades mecánicas correspondientes a cada grado tal como se indica en la Tabla 1.1.

<sup>4</sup>Generalmente se emplean hornos de inducción de mediana y alta frecuencia con capacidades de carga elevadas, la elevada temperatura que alcanzan, del orden de los 1650°C, se debe a los procesos de desforización y desulfurización a que es sometido el caldo líquido.

	Grado	Descripción	Usos Generales
ASTM A536	60-40-18	Ferrita Puede ser recocida	Piezas resistentes al impacto a bajas temperaturas
	65-45-12	Mayoritariamente Ferrítica de colada o recocida	Servicios generales
	80-55-06	Ferrítica-Perlítica puede ser normalizada	Servicios generales
	100-70-03	Mayoritariamente Perlítica puede ser normalizada	La mejor combinación de resistencia y tenacidad
	120-90-02	Martensítica, temple al aceite y revenido	La mas tenaz y resistente al desgaste

Tabla 1.2: Clasificación de las fundiciones nodulares según la norma [ASTM A536 \(2009\)](#).

### 1.3. Metodologías para un modelado termo-metalúrgico del enfriamiento de una aleación con cambio de fase

El diseño de piezas de fundición nodular es un proceso complejo debido fundamentalmente a: la obtención y las características de la aleación, las formas complejas típicas de las piezas fundidas y a la relación entre ambas variables.

En un principio, la producción de estas aleaciones ternarias consistía, básicamente, en la obtención del grafito con una forma mas o menos esferoidal. A medida que las técnicas y los estudios sobre estas aleaciones y sus principales características avanzaban, dos fueron los aspectos a los cuales la comunidad científica y tecnológica les prestaron especial atención a los fines de definir la calidad y las propiedades de las fundiciones nodulares, a saber:

- Los nódulos de grafito.
- La matriz metálica.

La evaluación del grafito se lleva a cabo según la norma [ASTM A247 \(1998\)](#). Esta norma tiene en cuenta la forma, distribución y el tamaño de los nódulos para su clasificación.

En el caso de la fundición nodular, las tres variables mencionadas en el párrafo precedente dependen del resultado de los tratamientos de esferoidización y de inoculación (Subsección 1.2.4). Por otro lado y dependiendo del tipo de matriz que la fundición tenga, para una misma característica del grafito en condiciones *as-cast*, las propiedades de una fundición nodular varían ampliamente (Tabla 1.1).

Una buena calidad del grafito en una fundición nodular con una matriz adecuada a los requerimiento de cada caso, resulta un proceso complejo que puede dividirse en las siguientes etapas ([Barbero, 1999](#)): una primer etapa de definición del problema junto con sus especificaciones, un posterior planteo de las posibles soluciones a partir de la experiencia y los conocimientos previos adquiridos para finalmente analizar y comprobar la efectividad de dicho proceso como medio de solución al problema planteado.

En la antigüedad, el diseño de las fundiciones nodulares se basó en el conocimiento empírico, lo cual teniendo en cuenta el sinnúmero de variables que intervienen en el enfriamiento y sus posibles combinaciones, en muchos casos conllevan a un número de pruebas experimentales impracticables, debido a que conducirían a etapas de prueba y error demasiado costosas. Actualmente, modelos matemáticos planteados a nivel microestructural y acoplados a modelos clásicos formulados a nivel macroestructural, constituyen una herramienta imprescindible en la etapa de análisis del comportamiento de una fundición nodular frente a la variación de las condiciones de su proceso de obtención (velocidades de enfriamiento, modificación de los montantes, modificación de la geometría de una pieza y de su molde, variación de la composición química, modificación de un proceso de esferoidización, adición de elementos ferritizantes, perlitizantes, etc.), mediante experimentos virtuales llevados

a cabo en el computador los cuales reducen los costos de una pieza fundida por medio de la optimización en el uso de los recursos energéticos, humanos, consumibles y de los tiempos de producción. Otras de las grandes ventajas de estos modelos y de su implementación computacional, es que permiten llevar a cabo el estudio y alcanzar la comprensión del efecto de determinados elementos o variables en el desarrollo de un proceso de fundición.

En la actualidad, los problemas que presentan los mayores desafíos para algunas ramas de la física, la química y la ingeniería, involucran múltiples escalas espaciales y temporales. Procesos que ocurren en una escala gobiernan el comportamiento de un sistema en estudio en otras escalas. Si bien la noción y la práctica del modelado multiescala se remonta a los orígenes de la ciencia moderna (Phillips, 2001), fue a partir del desarrollo de novedosos equipos de laboratorio y poderosas computadoras que se llevaron a cabo trabajos y simulaciones realistas que acompañaron las aproximaciones teóricas y los experimentos tradicionales desarrollados hasta entonces.

En el contexto de la ciencia de materiales computacional, se pueden llegar a distinguir cuatro escalas espaciales (Gang y Kaxiras, 2006):

- Escala atómica ( $\sim 1 \times 10^{-9} m$ ): en esta escala se modelan los electrones y a partir de sus estados (mecánica cuántica) se derivan las interacciones entre los átomos. Algunos de los métodos clásicos utilizados en las simulaciones llevadas a cabo en esta escala son: *Método de Monte Carlo cuántico* (Foulkes et al., 2001) y *Química cuántica* (Szabo y Ostlund, 1989). La principal desventaja de estos métodos es la excesiva demanda computacional que implican, lo cual impide simular más que unos pocos electrones. Para casos estáticos una alternativa a estos métodos la constituyen los basados en la *Teoría del funcional de densidad* o *Aproximación de densidad local* (Hohenberg y Kohn, 1964; Payne et al., 1992), aún cuando son menos precisos que los dos primeros, permiten llevar a cabo simulaciones con cientos de átomos. Las simulaciones dinámicas con la *Teoría del funcional de densidad* están limitadas a unos pocos picosegundos, no obstante esto, y a partir de la introducción de las supercomputadoras, se están realizando cálculos mediante la *Teoría del funcional de densidad* que abarcan varios nanómetros (escala espacial) y nanosegundos (escala temporal).
- Escala microestructural ( $\sim 1 \times 10^{-6} m$ ): en esta escala se modelan los átomos y sus interacciones son descritas a partir de los potenciales interatómicos clásicos a través de los cuales se tienen en cuenta sus enlaces. Los métodos clásicos mediante los cuales se llevan a cabo las simulaciones en esta escala son el *Método de Monte Carlo* y el *Método de la dinámica molecular*. Éstos se emplean teniendo en cuenta los potenciales interatómicos clásicos derivados en algunas ocasiones a partir de la *Teoría del funcional de densidad*, aunque son más imprecisos que los mencionados en el punto anterior, permiten llevar a cabo simulaciones teniendo en cuenta  $\sim 10^9$  átomos y tiempos del orden de los  $\mu s$ .
- Escala mesoestructural ( $\sim 1 \times 10^{-4} m$ ): en esta escala los electrones y los átomos no son considerados explícitamente en las simulaciones, en su lugar se modelan entidades de mayor escala, un ejemplo de esto lo representa la *Dinámica de las dislocaciones*, esta técnica de modelado representa uno de los desarrollos más importante en los últimos 20 años dentro de la plasticidad de los materiales, la misma trata acerca del estudio de la cinética de las dislocaciones en sistemas de unos  $\sim 100 \mu m$  con una deformación máxima de  $\sim 0,5\%$  con tasas de deformaciones de 10 1/s en metales con estructuras cristalinas del tipo BCC (Rhee et al., 1998).
- Escala macroestructural ( $\sim 1 \times 10^{-2} m$ ): en esta escala se determinan las propiedades y el comportamiento de los materiales asumiendo como válidas las leyes y los principios de la mecánica del continuo. Algunos de los principales métodos numéricos usados en esta escala son: el método de las diferencias finitas (MDF), el método de los volúmenes finitos (MVF) y el método de los elementos finitos (MEF).

La evolución termo-metalúrgica de una aleación fundida puede modelarse en una o en varias de las escalas descritas, según la propiedad que quiera evaluarse y su nivel de precisión. Los primeros modelos termo-metalúrgicos con cambio de fase se plantearon a nivel macroestructural considerando las propiedades del medio continuo a partir de principios y leyes fenomenológicas. Por otro lado, las simulaciones basadas en los modelos microestructural, tienen en cuenta, fundamentalmente, los microconstituyentes y los microdefectos, siendo necesario conocer la distribución de las fases y de sus defectos e interacciones, lo cual resulta impracticable para piezas y partes de fundiciones nodulares debido a los costos computacionales y a los tiempos de cálculo requeridos. Sin embargo, algunos modelos basados en las técnicas del *Método del campo de fase*, del *Método del autómatá celular* y del *Método de Monte Carlo*, son aplicados en simulaciones y estudios de los fenómenos que ocurren a nivel microestructural desde un punto de vista localizado.

Una alternativa a las metodologías mencionadas se basa en el plantemamiento de los modelos en las teorías de múltiples niveles o de homogeneización. Estas teorías dividen el problema (en nuestro caso la evolución termo-metalúrgica de una aleación fundida) en varias escalas, de esta manera, surgen escalas globales y locales. En las escalas de menor longitud, la microestructura se modela mediante un **EVR** del medio heterogéneo, el estudio de los fenómenos en las escalas locales permite determinar propiedades efectivas que son asignadas a los puntos del medio continuo en la escala global. Esta técnica de modelado requiere:

- De la aplicación de alguna formulación a través de la cual se lleve a cabo el proceso de homogeneización, tal como el método de los promedios, la teoría de la expansión asintótica, etc.
- De un material con un dominio local estadísticamente homogéneo de forma tal de poder determinar un **EVR** característico del mismo.

Desde un punto de vista ingenieril, una de las principales metas y desafíos de las simulaciones en la ciencia de materiales computacional moderna, es el desarrollo de modelos y aproximaciones, que captando los fenómenos que ocurren en diferentes niveles espacio-temporales, permitan llevar a cabo los cálculos de la manera más eficiente y realista posible, bajo esta última premisa se desarrollará el modelo termo-metalúrgico en la presente tesis.

## 1.4. Motivación y objetivos de esta tesis

Las principales causas de rechazos de piezas de fundición nodular, se deben, principalmente, a la presencia de nódulos de grafito defectuosos y a matrices metálicas inadecuadas, de aquí la atención que los investigadores prestan a los procesos de formación y degradación de los nódulos de grafito, y a la determinación de la influencia que los elementos de aleación ejercen sobre la matriz metálica, lo cual dió lugar al desarrollo de nuevas técnicas para la estimación y la predicción de ambas características de forma virtual.

La problemática asociada a la predicción de la microestructura de una fundición nodular y su relación con las variables del proceso (tratamiento del líquido, composición química y velocidad de enfriamiento), ha sido escasamente abordada desde un punto de vista termo-metalúrgico considerando la totalidad de los cambios de fase a nivel microestructural.

En un principio, los trabajos dedicados al modelado de los procesos térmicos con cambios de fase, lo hacían mediante leyes fenomenológicas resueltas a nivel macroestructural. Posteriormente incorporaron los procesos microestructurales en función de los cuales determinaban algunas de las características propias de esta escala; no obstante esto, en la mayoría de los casos no caracterizaron la dependencia entre las variables microestructurales.

A partir de la motivación mencionada en el párrafo anterior y de los avances registrados en la ciencia de materiales computacional mediante las técnicas del modelado multifísica y multiescala, se formula el objetivo principal de esta tesis:

- Formular e implementar computacionalmente un nuevo modelo numérico de las transformaciones de fase difusionales de la austenita a grafito, ferrita y perlita.

Un modelo de esta naturaleza debería contemplar una serie de aspectos de gran interés dentro de la especialidad. De aquí que los objetivos secundarios derivados sean:

- El crecimiento de los nódulos de grafito durante todo el enfriamiento.
- La nucleación y el crecimiento de los granos de ferrita.
- La nucleación y el crecimiento de las colonias de perlita.

Los resultados que se esperan obtener de la simulación con la aplicación del modelo son:

- La evolución de la temperatura en función del tiempo durante todo el enfriamiento.
- El espaciado de las ramas secundarias de las dendritas de austenita al final de la solidificación.
- Las microsegregaciones de los principales elementos de aleación en las **UZS**.
- Las fracciones volumétricas de grafito, ferrita y perlita.
- El tamaño y la distribución de los tamaños de los nódulos de grafito.
- El tamaño y la distribución de los tamaños de los granos de perlita y el espaciado de las láminas en los granos de perlita.

## 1.5. Organización y contenido de esta tesis

La presente tesis se ha estructurado en nueve capítulos, cuyos contenidos son descritos brevemente en esta sección.

En el Capítulo 2 se presenta una revisión bibliográfica de los principales trabajos dedicados al modelado computacional de las transformaciones de fase que ocurren durante el enfriamiento continuo de una fundición nodular de composición eutéctica, haciendo especial hincapié en las transformaciones difusionales de la austenita.

Los principios generales de las transformaciones de fase correspondientes a la termodinámica, a la naturaleza de los sobreenfriamientos y del equilibrio, al apartamiento del equilibrio y a las características de las transformaciones de fase en estado sólido, con especial hincapié en los procesos de nucleación y crecimiento de la ferrita y de la perlita, se desarrollan en el Capítulo 3.

En el Capítulo 4 se presenta el modelo termo-metalúrgico empleado para la simulación de la evolución termo-metalúrgica de la aleación estudiada en esta tesis. Se desarrolla la formulación fuerte del modelo térmico a partir del cual se obtiene el campo de temperaturas a nivel macroestructural, la formulación débil o integral, su discretización espacio-temporal y la formulación numérica (Celentano, 1994). Se describe la formulación del problema metalúrgico y el esquema del acoplamiento de la formulación termo-metalúrgica. Finalmente, se plantea el esquema incremental-iterativo mediante el cual se resuelve numéricamente el sistema de ecuaciones no lineales derivado de la formulación del problema.

En el Capítulo 5 se presenta el modelo microestructural de la solidificación de la fundición nodular de composición eutéctica utilizado en esta tesis (Dardati, 2005). Se describen las principales teorías de la solidificación a nivel microestructural de una fundición nodular: la uninodular y la plurinodular. Se desarrolla brevemente un modelo de la solidificación basado en la teoría uninodular y el modelo de la solidificación presentado en Dardati (2005) al cual se acopla el modelo de las transformaciones difusionales de la austenita desarrollado en el Capítulo 6.

En el Capítulo 6 se desarrolla un modelo de la transformación difusional de la austenita durante el enfriamiento continuo de la fundición nodular. Se enumeran los principales aspectos del modelo de cambio de fase propuesto en esta tesis. Se describe el crecimiento de los nódulos de grafito desde el fin de la solidificación hasta el comienzo de la transformación eutectoide estable. Se presentan los principios generales de la transformación eutectoide estable, se explican y desarrollan las expresiones empleadas en el cálculo de la velocidad de nucleación y crecimiento de los granos de ferrita y de los nódulos de grafito, se presentan las expresiones empleadas en el cálculo de las fracciones volumétricas de grafito y austenita y la concentración de C en la austenita. Se describen los principios generales de la transformación eutectoide metaestable en una fundición nodular y se presentan las fórmulas implementadas en el modelado de la nucleación y el crecimiento de las colonias de perlita, se desarrollan las expresiones utilizadas para el cálculo del espaciado interlaminar, las fracciones volumétricas de perlita y de austenita y la concentración de C en la austenita. Por último, se presenta el algoritmo del modelo propuesto en este capítulo.

Un análisis del comportamiento del modelo propuesto en el Capítulo 6 frente a la variación de los principales parámetros del modelo de las transformaciones de fase en estado sólido se lleva a cabo en el Capítulo 7.

En el Capítulo 8 el modelo se aplica a la simulación del enfriamiento de dos probeteros para determinación del CE, uno de sección circular y otro rectangular. Se comparan las curvas de enfriamiento, las fracciones volumétricas de fase y la distribución de tamaños de los nódulos de grafito simuladas contra las obtenidas experimentalmente.

Por último; los principales aportes, las conclusiones y las líneas futuras de investigación que se desprenden de esta tesis se presentan en el Capítulo 9.



# Capítulo 2

## Revisión bibliográfica

### 2.1. Introducción

En este capítulo se presenta una revisión de los principales trabajos dedicados al modelado y a la simulación de las transformaciones de fase difusionales en las fundiciones nodulares. Teniendo en cuenta el principal objetivo planteado en la Sección 1.4, los trabajos dedicados al modelado de la solidificación en las fundiciones nodulares desde un punto de vista microestructural se desarrollan brevemente, en tanto los dedicados a la simulación de las transformaciones de fase de la austenita en las fundiciones nodulares son desarrollados detalladamente. En la Sección 2.2 se mencionan los principales trabajos que abordan el modelado de la solidificación según las teorías uninodular y plurinodular. En la Sección 2.3 se presentan y desarrollan los trabajos que tratan el modelado de las transformaciones de fase en estado sólido en las fundiciones de Fe desde un punto de vista metalúrgico. Finalmente, en la Sección 2.4 se presenta un resumen de lo tratado en el capítulo.

### 2.2. Cambios de fase durante la solidificación en una fundición nodular

La mayoría de los trabajos dedicados al modelado termo-metalúrgico de la solidificación de la fundición nodular, adoptan modelos simplificados basados en la teoría uninodular (Su et al., 1984; Fras, 1984; Fredriksson y Svensson, 1984; Stefanescu y Kanetkar, 1985; Stefanescu y Bandyopadhyay, 1989; Castro et al., 1989; Chang et al., 1991; Banerjee y Stefanescu, 1991; Fras et al., 1992; Zhang et al., 1994; Almansour et al., 1995; Wenzhen y Baicheng, 1996; Aagaard et al., 1996; Charbon y Rappaz, 1997; Frás et al., 1997; Liu y Elliot, 1998; Lacaze et al., 1998; Lesoult et al., 1998; Liu et al., 1999; Onsøien et al., 1999; Cech y Zemcik, 2000; Zhao y Liu, 2001, 2003). No obstante esto y a partir de las observaciones microestructurales llevadas a cabo interrumpiendo la solidificación en las fundiciones nodulares (Boeri, 1989; Boeri y Sikora, 2001; Rivera et al., 2008), se puso en evidencia que cualquier modelo microestructural de la solidificación debía contemplar la nucleación independiente de la austenita y del grafito en el líquido (eutéctico divorciado), y el crecimiento independiente y dendrítico equiaxial de la austenita y esférico de los nódulos de grafito en el líquido.

A partir de lo mencionado en el párrafo precedente, en esta tesis la evolución microestructural durante la solidificación se simuló a partir de un modelo basado en la teoría plurinodular (Dardati, 2005; Dardati et al., 2006, 2009), cuyos principales resultados son: las fracciones volumétricas de grafito y austenita, la cantidad de Si en las UZS, el tamaño del grano de austenita y el tamaño y la distribución de los tamaños de los nódulos de grafito. Una descripción detallada del modelo microestructural de la solidificación se lleva a cabo en el Capítulo 5.

## 2.3. Cambios de fase en estado sólido en una fundición nodular

No obstante muchos de los trabajos presentados en esta sección consideran, además de las transformaciones de fase en estado sólido, las transformaciones de fase en estado líquido y la posible formación de fundición gris y blanca, en el análisis desarrollado solo se considera lo concerniente a los cambios de fase en estado sólido, por ser éste el tema central de esta tesis. Además y teniendo en cuenta que los trabajos publicados en congresos nacionales e internacionales con referato por el autor de esta tesis (Dardati et al., 2007, 2008; Carazo et al., 2008, 2009, 2010a,b), y los artículos aceptados para su publicación (Carazo et al., 2012) y (Celentano et al., 2012) son desarrollos parciales del modelo presentado en el Capítulo 6, en esta sección solo se llevará a cabo una revisión de los trabajos que abordan el modelado de las transformaciones difusionales de la austenita llevado a cabo por otros autores.

Entre los principales trabajos dedicados al modelado de las transformaciones difusionales de la austenita en la fundición nodular se destacan:

Venugopalan (1990) desarrolla un modelo de la transformación eutectoide estable en una fundición nodular y compara los resultados numéricos obtenidos con los valores experimentales extraídos de Angus (1976).

Los principales aspectos del modelo implementado son:

- El modelo se aplica a tratamientos isotérmicos.
- La nucleación de los granos de ferrita no es contemplada, en su lugar tiene en cuenta un tiempo de incubación a partir del cual los nódulos de grafito son envueltos por un halo de ferrita.
- Para el cálculo de la fracción de austenita transformada considera la difusión de C a través de la ferrita y de la austenita.
- En las interfaces los valores de las concentraciones de C corresponden a los de un diagrama pseudo binario estable Fe-C-Si.

1. Nucleación: la nucleación de los granos de ferrita no es contemplada, en su lugar, asume dicho proceso como un fenómeno que tiene lugar instantáneamente en la interfase grafito/austenita luego de que el tiempo de incubación

$$t_i = \frac{C_{t_i}}{D_C^\gamma \Delta T_\alpha^n} \quad (2.1)$$

es alcanzado. Donde  $C_{t_i}$  es una constante que depende del proceso,  $D_C^\gamma$  es el coeficiente de difusión del C en la austenita (a cuyo valor lo calcula en función de la temperatura a partir de la expresión deducida por Gale y Totemeier (1983):  $D_C^\gamma = 0,3e^{-18000/T}$ ) y  $\Delta T_\alpha^n$  es el sobreenfriamiento con respecto a la temperatura eutectoide estable. Al tiempo de incubación lo igualan al período transcurrido hasta que la fracción volumétrica de ferrita es igual al 1% de la fracción total del EVR ( $f_\alpha = 0,01$ ) y al valor del exponente  $n$  lo extraen de Brown y Hawkes (1951).

2. Crecimiento: para el cálculo de las fracciones volumétricas de grafito y ferrita considera equilibrio en la interfases grafito/ferrita y ferrita/austenita, un perfil de C a través de la ferrita del tipo estacionario y la difusión del C desde la interfase ferrita/austenita hacia los nódulos de grafito a través de la envoltura de ferrita y hacia la austenita no transformada. Finalmente, las velocidades de crecimiento de los nódulos de grafito y de las envolturas de ferrita están dadas por:<sup>1</sup>

$$\dot{R}_{gr} = D_C^\alpha \frac{\rho_\alpha}{\rho_{gr}} \frac{(C_C^{\alpha/\gamma} - C_C^{\alpha/gr})}{(C_{gr} - C_C^{\alpha/gr})} \frac{R_\alpha}{R_{gr}(R_\alpha - R_{gr})} \quad (2.2)$$

<sup>1</sup>Los puntos sobre las variables indican su derivada temporal.

$$\dot{R}_\alpha = D_C^\alpha \frac{(C_C^{\alpha/\gamma} - C_C^{\alpha/gr})}{(C_C^{\gamma/\alpha} - C_C^{\alpha/\gamma})} \frac{R_{gr}(R_\alpha - R_{gr})}{R_\alpha} - D_C^\gamma \frac{1}{R_\alpha} \frac{(C_{\gamma_0} - C_C^{\gamma/\alpha})}{(C_C^{\gamma/\alpha} - C_C^{\alpha/\gamma})} \left(1 - \frac{R_\alpha}{R_e}\right) \quad (2.3)$$

donde  $D_C^\alpha$  es el coeficiente de difusión del **C** en la ferrita (a cuyo valor lo calcula como:  $D_C^\alpha = 0,004e^{-18900/2T}$  (Uhrenius, 1978)),  $\rho_\alpha$  y  $\rho_{gr}$  son las densidades de la ferrita y del grafito respectivamente,  $C_C^{\alpha/\gamma}$  y  $C_C^{\alpha/gr}$  son las concentraciones de equilibrio de **C** en la ferrita en la interfase con la austenita y con el grafito respectivamente,  $C_{gr}$  es la concentración de **C** en el grafito,  $R_{gr}$  y  $R_\alpha$  son los radios de los nódulos de grafito y de las envolturas de ferrita respectivamente,  $C_C^{\gamma/\alpha}$  y  $C_{\gamma_0}$  son las concentraciones de equilibrio de **C** en la austenita en la interfase con la ferrita y en la austenita alejada de la interfase con la ferrita respectivamente; finalmente  $R_e$  es el radio del **EVR** correspondiente al grano de austenita (según la teoría uninodular) cuyo valor lo calcula como:  $R_e = (3/4\pi N_V^{gr})^{1/3}$ , donde  $N_V^{gr}$  representa la densidad de nódulos de grafito (números de nódulos de grafito por unidad de volumen). Al valor de  $N_V^{gr}$  lo obtiene aplicando la fórmula deducida por Noguchi y Nagaoka (1985) a un número estimado de nódulos de grafito por unidad de área registrado en las micrografías extraídas de Brown y Hawkes (1951).

3. Resultados: a las ecuaciones diferenciales 2.2 y 2.3 las integra numéricamente y con el resultado obtenido determina las curvas **TTT** y calcula las fracciones de grafito y ferrita al final de la transformación de la austenita para una serie de tratamientos isotérmicos a 745°C, 730°C, 714°C y 675°C. Finalmente, los valores correspondientes a las fracciones volumétricas de grafito y de ferrita, del radio de los nódulos de grafito y del espesor de la envoltura de ferrita, los compara con los resultados experimentales reportados por Brown y Hawkes (1951).
4. Conclusiones: a partir de las comparaciones y según los acuerdos logrados, el autor concluye que el modelo es capaz de predecir de manera satisfactoria las curvas **TTT** y las fracciones de ferrita para cada una de las temperaturas mencionadas en el punto anterior. El autor resalta que el modelo tiene un solo coeficiente ajustable: la constante del tiempo de incubación presente en la expresión 2.1. A partir de lo reportado por Lalich y Loper (1973) para enfriamientos continuos, Venugopalan (1990) registra la misma tendencia en los tratamientos isotérmicos llevados a cabo, ya que al aumentar la densidad de los nódulos de grafito aumenta la fracción volumétrica de ferrita, no pudiendo comparar el resto de los resultados numéricos debido a la carencia de datos experimentales. Por último y argumentando la inexistencia de datos experimentales para lograr una comprensión acabada de los efectos de la composición química, de las microsegregaciones y de la densidad del conteo y de la distribución de los nódulos de grafito, estas variables no son incorporadas en el modelo propuesto por el autor.

Venugopalan (1989) desarrolla un modelo de las transformaciones eutectoide estable y metaestable y lo aplica a dos fundiciones nodulares: una levemente aleada con **Mo** y **Ni**, y la otra sin alea. Compara los resultados numéricos correspondientes a la fracción volumétrica de ferrita y a las curvas **CCC** con los resultados reportados por Brown y Hawkes (1951) y Climax (1982) respectivamente.

Los principales aspectos del modelo implementado son:

- La nucleación de los granos de ferrita no es contemplada, en su lugar tiene en cuenta un tiempo de incubación a partir del cual los nódulos de grafito son envueltos por un halo de ferrita.
- Para al cálculo de la fracción de austenita transformada considera la difusión del **C** a través de la ferrita.
- Tiene en cuenta la influencia de algunos elementos de aleación en el coeficiente de difusión del **C** a través de la ferrita.

- En las interfaces considera que existe equilibrio, motivo por el cual los valores de las concentraciones de **C** en las interfaces corresponden a los de un diagrama pseudo binario estable **Fe-C-Si**.
1. Nucleación: la nucleación de la ferrita la modela adoptando el mismo criterio que en **Venugopalan (1990)**. En tanto la nucleación de las colonias de perlita no es tomada en cuenta.
  2. Crecimiento: a las velocidades de crecimiento de los nódulos de grafito y de las envolturas de ferrita las calcula asumiendo las mismas hipótesis que en **Venugopalan (1990)**. Sin embargo, para el cálculo de la velocidad de crecimiento del halo de ferrita no considera la difusión del **C** hacia la austenita alejada de la interfase con la ferrita de donde obtiene:

$$\dot{R}_\alpha = D \frac{(C_C^{\alpha/\gamma} - C_C^{\alpha/gr})}{(C_C^{\gamma/\alpha} - C_C^{\alpha/\gamma})} \frac{R_{gr}(R_\alpha - R_{gr})}{R_\alpha} \quad (2.4)$$

donde  $D$  es el coeficiente de difusión del **C** a través de la ferrita a cuyo valor lo calcula teniendo en cuenta los elementos de aleación como:

$$D = D_C^\alpha \sum_{i=1}^n a_i C_i \quad (2.5)$$

donde  $a_i$  es un coeficiente de un elemento  $i$  cuya concentración es  $C_i$ . A los valores de los coeficientes  $a_i$  los determina experimentalmente para una fracción volumétrica transformada de la austenita del 1 %.

A las colonias de perlita las considera esféricas y la variación de la fracción volumétrica de dicho microconstituyente en función del tiempo la calcula como:

$$\dot{f}_P = K_P \Delta T_P^3 f_P^m (1 - f_P)^q \quad (2.6)$$

donde  $f_P$  es la fracción volumétrica de perlita,  $K_P$  es un coeficiente cinético cuyo valor es función, entre otros valores, del coeficiente de difusión del **C** a cuyo valor lo obtiene calibrando el modelo para el comienzo de las curvas de los diagramas de transformación en una serie de aceros (**Co., 1963**),  $\Delta T_P$  es el sobreenfriamiento con respecto a la temperatura eutectoide metaestable cuyo valor lo calcula a partir de la aplicación de un modelo termodinámico, y  $m$  y  $q$  son dos coeficientes cuyos valores dependen de la fracción volumétrica de perlita transformada siendo sus valores iguales a  $2/3(1 - f_P)$  y a  $2/3f_P$  respectivamente.

3. Resultados: al modelo lo emplea para la determinación de las curvas **TTT** en una serie de tratamientos isotérmicos a 745°C, 730°C, 714°C y 675°C, comparando los resultados numéricos obtenidos con los resultados experimentales publicados por **Brown y Hawkes (1951)**. La validación de los resultados de la transformación eutectoide metaestable no es llevada a cabo debido a la escasez de resultados experimentales reportados en la bibliografía de referencia de la época. Las curvas **CCC** son obtenidas aplicando la regla de la aditividad a los resultados isotérmicos y comparadas con las reportadas por **Climax (1982)** para dos fundiciones nodulares: una no aleada con 0,5 %Mo, y otra con 1,2 %Ni y 0,5 %Mo. Al igual que en **Venugopalan (1990)**, el modelo predice que la tasa de crecimiento de la fracción volumétrica de grafito aumenta al incrementarse la cantidad de nódulos por unidad de área. También compara las fracciones volumétricas de ferrita simuladas con las calculadas en las micrografías extraídas de **Brown y Hawkes (1951)**, asumiendo que el porcentaje de perlita presente en la matriz metálica es cero (100 % ferrita).
4. Conclusiones: a partir de los acuerdos alcanzados entre los resultados numéricos y experimentales, el autor concluye diciendo que el modelo predice de manera satisfactoria la cinética de las transformaciones

consideradas y la microestructura final de una fundición nodular. No obstante esto, menciona las limitaciones asociadas a los coeficientes y a los parámetros termodinámicos presentes en las fórmulas 2.5 y 2.6. El modelo no predice el conteo nodular, en su lugar asume que el número de nódulos por unidad de área empleado en las simulaciones es cien, resultando valores diferentes en los coeficientes y parámetros termodinámicos para valores de nódulos por unidad de área distintos. La principal característica del modelo presentado es que permite tener en cuenta la influencia del conteo nodular, de la composición química y de las microsegregaciones durante el enfriamiento.

Stefanescu y Kanetkar (1985) modelan las transformaciones eutéctica y eutectoide estable y metaestable en una serie de fundiciones de Fe hipoeutécticas del tipo gris y nodular. En el caso de la fundición nodular, el modelo microestructural de la solidificación se basa en la teoría uninodular y contempla la nucleación y el crecimiento de la austenita primaria y del eutéctico laminar y nodular según los sistemas estables y metaestables (tanto en las transformaciones en estado líquido como en estado sólido). A la nucleación del grafito la consideran instantánea. A la ecuación de la energía la resuelven analíticamente, al transporte de energía lo calculan a partir de la fórmula de Chworinoff y a la fracción transformada aplicando la fórmula de Johnson-Mehl, a través de la cual tienen en cuenta la interacción entre los granos a medida que las fracciones líquida, durante la solidificación; y de la austenita, durante las transformaciones de fase en estado sólido, disminuyen.

Los principales aspectos del modelo de las transformaciones en estado sólido son:

- Al número de núcleos iniciales de ferrita lo asumen igual al número de granos finales de ferrita para fundiciones, entre  $1,7 \times 10^6$  y  $2,8 \times 10^8$  granos/cm<sup>2</sup>.
- A la velocidad de crecimiento de la fracción volumétrica de ferrita la calculan considerando la difusión del C a través de dicha fase hacia los nódulos de grafito.
- A la nucleación de las colonias de perlita la modelan como un proceso continuo.
- A la velocidad de crecimiento de las colonias de perlita la calculan en función de la variación de la energía libre durante la formación de la austenita desde la perlita.
- A las composiciones de equilibrio las calculan basándose en consideraciones termodinámicas.

1. Nucleación: la nucleación de los granos de ferrita no es modelada, en su lugar y tal como se mencionó, al número de granos de ferrita por unidad de área;  $N_A^\alpha$ , lo consideran comprendido entre  $1,7 \times 10^6$  granos/cm<sup>2</sup> y  $2,8 \times 10^8$  granos/cm<sup>2</sup>.

A la variación de la densidad de las colonias de perlita por unidad de tiempo la calculan a partir de una expresión extraída de Reed Hill (1991) como:

$$\dot{N}_V^P = 1,8 \times 10^{22} e^{3,33 \times 10^4 / T} \quad (2.7)$$

donde  $N_V^P$  es la densidad de colonias de perlita.

2. Crecimiento: a la evolución de la fracción volumétrica de ferrita la calculan considerando que la difusión del C se lleva a cabo en condiciones estacionarias. A los granos de ferrita los consideran esféricos, comenzando a crecer todos al mismo tiempo a una velocidad dada por:

$$\dot{R}_\alpha = \frac{(C_2 - C_3)}{(C_4 - C_3)} \frac{D_C^\alpha}{R_\alpha^2 \left(1/R_\alpha - 1/R_0\right)} \quad (2.8)$$

donde  $R_0$  es el radio de los núcleos de ferrita;  $C_2$ ,  $C_3$  y  $C_4$  son las concentraciones de **C** en el medio del grano de ferrita, y las concentraciones de equilibrio de **C** en la ferrita en la interfase con la austenita y en la austenita respectivamente.

Una vez calculada la velocidad de crecimiento de los granos de ferrita, a la fracción volumétrica de dicha fase la calculan como:

$$f_{\alpha_{i+1}} = f_{\alpha_i} + \dot{f}_{\alpha} \Delta t \quad (2.9)$$

los subíndices  $i$  e  $i + 1$  hacen referencia a dos intervalos de tiempo sucesivos  $t$  y  $t + \Delta t$  respectivamente. Al valor de  $\dot{f}_{\alpha}$  lo calculan a partir de:

$$\dot{f}_{\alpha} = \frac{4}{3} \pi \dot{N}_V^{\alpha} \dot{R}_{\alpha}^3 (1 - f_{\alpha} - f_P) t^3 \quad (2.10)$$

donde  $t$  corresponde al tiempo transcurrido desde el inicio de la transformación.

A la velocidad de crecimiento de las colonias de perlita la calculan a partir de la expresión extraída de Frey (1953) como:

$$\dot{R}_P = 2,86 \Delta F \Delta T_P e^{-24200/RT} \quad (2.11)$$

donde  $R_P$  es el radio de cada colonia de perlita, y  $R$  y  $\Delta F$  son la constante universal de los gases y la variación de la energía libre debido a la formación de la austenita desde la perlita respectivamente. Al valor de la última cantidad la calculan a partir de una expresión extraída de la misma referencia como:

$$\Delta F = -1,46(T - 996) \quad (2.12)$$

Al valor de la variación de la fracción volumétrica de perlita en función del tiempo la obtienen reemplazando las expresiones 2.7 y 2.11 en una expresión equivalente a la 2.10.

3. Resultados: los resultados correspondientes a las fundiciones gris y blanca los emplean para la determinación de los coeficientes presentes en las leyes de nucleación y crecimiento de las fases. En el caso de la fundición nodular, los resultados presentados son empleados en el estudio de la influencia del conteo nodular en las curvas de enfriamiento y en el cálculo de la densidad de los nódulos de grafito, a partir de la cual la transformación se lleva a cabo completamente según el sistema metaestable, en el caso de las transformaciones de fase en estado sólido, los resultados se emplean para llevar a cabo el estudio de la influencia de la velocidad de enfriamiento en la curva de enfriamiento y en las fracciones volumétricas de ferrita y de perlita.
4. Conclusiones: no obstante los autores aclaran que los resultados presentados son preliminares, concluyen diciendo que el modelo desarrollado puede ser usado para calcular la influencia de la composición química, del tamaño de la pieza, de las características y de las propiedades del molde, de la temperatura de colada y del proceso de inoculación en la microestructura y en la temperatura de transición de un sistema estable a metaestable, la relación ferrita/perlita y el refinamiento del eutéctico y del eutectoide.

Liu et al. (1999) presentan un modelo de las transformaciones del líquido a austenita primaria, del líquido a grafito primario y de las transformaciones eutéctica y eutectoide en una fundición nodular según un sistema estable Fe-C-Si. El modelo microestructural de la solidificación contempla la nucleación y el crecimiento de la austenita primaria (composición hipoeutéctica), del grafito primario (composición hipereutéctica) y del grafito y de la austenita correspondiente al eutéctico estable. En todos los cambios de fase asumen que la nucleación ocurre de forma instantánea. A la forma de resolver la ecuación de la energía no la mencionan. La morfología de la austenita primaria la asumen dendrítica equiaxial y a su crecimiento controlado por los sobreenfriamientos constitucional y por curvatura (Subsección 3.5.2). A la velocidad de crecimiento de los

nódulos de grafito la consideran controlada por la difusión del C y por una reacción interfacial que tiene lugar sobre la superficie de dicha fase. Para la transformación eutéctica asumen que los nódulos de grafito crecen libremente hasta ser envueltos por la austenita, motivo por el cual, a su crecimiento lo dividen en dos etapas: la primera cuando los nódulos están en contacto con el líquido, y la segunda cuando han sido envueltos por la austenita. Para el cálculo de la velocidad de crecimiento del grafito eutéctico emplean la misma expresión que para el grafito primario, modificando las concentraciones de C y no teniendo en cuenta la reacción interfacial. Para el cálculo de la velocidad de crecimiento del grafito ya rodeado por la austenita, consideran la difusión del C en el líquido y a través de la envoltura de austenita. No obstante esto, en la expresión utilizada solo contemplan la difusión de C hacia los nódulos de grafito a través de la austenita.

Los principales aspectos del modelo de los cambios de fase eutectoide implementados son:

- Tanto a la nucleación de los granos de ferrita como a la de las colonias de perlita las consideran instantáneas.
- La velocidad de crecimiento de los granos de ferrita es función del C que difunde hacia los nódulos de grafito y hacia la austenita eutéctica.
- La velocidad de crecimiento de las colonias de perlita es función del sobreenfriamiento y de la difusión del C en el volumen de la austenita.

1. Nucleación: la ley de nucleación para todas las fases está dada por:

$$N_V = K_a + K_b \dot{T}^n \quad (2.13)$$

donde  $N_V$  es la densidad de los granos de la fase que nuclea,  $K_a$  y  $K_b$  son dos coeficientes de nucleación cuyos valores son determinados experimentalmente,  $\dot{T}$  es la velocidad de enfriamiento y  $n$  es un parámetro cuyo significado no es aclarado por los autores cuyo valor es 3/2.

2. Crecimiento: a las transformaciones eutectoide estable y metaestable las consideran dos procesos competitivos a partir de que la temperatura alcanza la temperatura eutectoide metaestable y si la austenita no ha transformado totalmente en ferrita y grafito.

A la variación del radio de las envolturas de la ferrita la consideran función del C que difunde a través de la ferrita hacia los nódulos de grafito y hacia la austenita alejada de la interfase con la austenita, a partir de cuyo razonamiento obtienen:

$$\dot{R}_\alpha = D_C^\alpha \frac{R_\alpha}{R_\alpha (R_\alpha - R_{gr})} \frac{(C_C^{\gamma/\alpha} - C_{gr/\alpha})}{(C_C^{\alpha/\gamma} - C_C^{\gamma/\alpha})} + D_C^\gamma \frac{(R_e - R_{gr})}{R_e R_\alpha} \frac{(C_C^{\alpha/\gamma} - C_{\gamma_0})}{(C_C^{\alpha/\gamma} - C_C^{\gamma/\alpha})} \quad (2.14)$$

Cuando el valor de la temperatura de la aleación es menor al de la temperatura eutectoide metaestable, y si la austenita no ha transformado totalmente en ferrita y grafito, consideran que tanto la ferrita como la perlita pueden nuclear y crecer.

Los autores asumen que la perlita nuclea en los bordes de los granos de austenita, y la velocidad de crecimiento de los radios de las colonias de perlita la calculan a partir de (Reed Hill, 1991):

$$\dot{R}_P = k_P D_C^\gamma (\Delta T_P)^2 \quad (2.15)$$

donde  $k_P$  es un coeficiente de crecimiento de las colonias de perlita.

Finalmente y como una aplicación del modelo desarrollado, implementan una expresión empírica para el cálculo de la dureza *Brinell* en función de la fracción volumétrica de perlita publicado por Lacaze et al.

(1994).

$$H_B = 153 + 1,03f_P \quad (2.16)$$

3. Resultados: los resultados del modelo correspondientes a la evolución de la temperatura durante la solidificación, a la fracción volumétrica de la perlita y a la dureza *Brinell*, los comparan con los resultados publicados por [Wenzhen y Baicheng \(1996\)](#) y [Wenzhen \(1995\)](#) correspondientes a una pieza de ancho constante y espesor variable. En una segunda aplicación del modelo comparan los resultados correspondientes a la densidad y al tamaño de los nódulos de grafito, a las fracciones volumétricas de grafito y de perlita y a la dureza *Brinell* en tres puntos sobre cuatro piezas fundidas en moldes de arena verde empleadas en la industria automotriz. A las fracciones de fase y a algunas de las características microestructurales las obtienen utilizando el software MAGISCAN 2A®.
4. Conclusiones: a partir de los resultados correspondientes al conteo nodular simulado en dos de las cuatro piezas utilizadas en el segundo estudio, concluyen que la nucleación de los nódulos de grafito está marcadamente influenciada por la velocidad de enfriamiento durante la transformación eutéctica. En la transformación eutectoide, y al comparar las fracciones volumétricas de perlita en dos de las piezas, observan que la pieza con mayor velocidad de enfriamiento tiene menor cantidad de perlita que la de menor velocidad de enfriamiento, esto lo atribuyen al mayor conteo nodular registrado en la pieza enfriada a mayor velocidad. Las diferencias entre los valores de las fracciones de perlita simulados y los medidos experimentalmente en uno de los puntos de la pieza de menor sección transversal, las atribuyen a una elevada velocidad de enfriamiento durante la transformación eutectoide metaestable. Por último, resaltan las diferencias registradas entre las fracciones de perlita medidas experimentalmente y las obtenidas en las simulaciones, sugiriendo que en la transformación eutectoide metaestable no solo influye el sobrecalentamiento alcanzado durante la transformación eutectoide, sino también el conteo nodular y la composición de la aleación.

[Chang et al. \(1992\)](#) desarrollan un modelo de las transformaciones de fase difusionales en una fundición nodular de composición hipoeutéctica durante su enfriamiento, a partir de cuya implementación computacional determinan algunas características microestructurales tales como las fracciones de fase, el espaciado interlaminar y las dimensiones de los granos. A la velocidad de crecimiento de las puntas de las ramas primarias de las dendritas de austenita la calculan mediante la expresión propuesta por [Kanetkar y Stefanescu \(1988\)](#). Al cambio de fase eutéctico lo modelan según la teoría uninodular. La ecuación de la energía es resuelta mediante el MEF con el programa ALCAST-2D®. Al acoplamiento entre el campo térmico y el metalúrgico lo realizan mediante el método del calor latente. Algunos de los resultados obtenidos en las simulaciones son comparados con los resultados experimentales obtenidos por los mismos autores.

Los principales aspectos del modelo de las transformaciones de fase en estado sólido son:

- A las transformaciones eutectoide estable y metaestable las consideran competitivas.
- La nucleación de los granos de ferrita y de las colonias de perlita no es modelada.
- La ferrita crece formando un halo alrededor de los nódulos de grafito, siendo el número de halos de ferrita el mismo que el de los nódulos y su velocidad de crecimiento función de la difusión del C hacia el grafito.
- No consideran la difusión del C desde la austenita hacia la austenita alejada de la interfase con la ferrita argumentando que el coeficiente de difusión del C en la austenita es pequeño comparado con el coeficiente de difusión del mismo elemento a través de la ferrita.
- Las concentraciones de C en las interfases las consideran iguales a las de equilibrio.

- A la evolución de la fracción volumétrica de perlita la calculan aplicando la regla de aditividad a la fórmula de *Johnson-Mehl-Avrami*.
1. Nucleación: a la nucleación de los granos de ferrita no la modelan, en su lugar asumen que cada nódulo de grafito es envuelto por la ferrita cuando la temperatura alcanza el valor correspondiente a la temperatura eutectoide estable. La nucleación de las colonias de perlita tampoco es modelada.
  2. Crecimiento: en el momento que la temperatura alcanza el valor de la temperatura eutectoide metaestable, y si la austenita no ha transformado totalmente en ferrita y grafito, a las transformaciones eutectoide estable y metaestable las consideran dos procesos competitivos. La velocidad de crecimiento de las envolturas de ferrita depende del **C** que difunde a través de la ferrita hacia los nódulos de grafito:

$$\dot{R}_\alpha = D_C^\alpha \frac{R_{gr}}{R_\alpha (R_\alpha - R_{gr})} \frac{(C_C^{\gamma/\alpha} - C^{gr/\alpha})}{(C_C^{\alpha/\gamma} - C_C^{\gamma/\alpha})} \quad (2.17)$$

El **C** expulsado de la austenita se incorpora a los nódulos de grafito que actúan como sumideros de este elemento, esto trae aparejado su crecimiento debido al apilamiento del **C** sobre los nódulos de grafito existentes, y de las envolturas de ferrita debido al empobrecimiento en **C** de la austenita en la interfase con la ferrita. Al radio de cada nódulo de grafito lo calculan a partir del planteamiento del equilibrio de **C** el cual resulta:

$$\rho_{gr} \frac{4}{3} \pi \left[ ({}^{t+\Delta t} R_{gr})^3 - ({}^t R_{gr})^3 \right] C_{gr} = \rho_\alpha \frac{4}{3} \pi \left[ ({}^{t+\Delta t} R_\alpha)^3 - ({}^t R_\alpha)^3 \right] C_C^{\gamma/\alpha} \quad (2.18)$$

donde los superíndices  $t$  y  $t + \Delta t$  se refieren a dos instantes de tiempo sucesivos.

A partir de la expresión 2.18 y una vez conocido el radio de las envolturas de ferrita (integrando la ecuación diferencial ordinaria 2.17), calculan el nuevo radio del nódulo de grafito correspondiente.

A la evolución de la fracción de perlita la calculan aplicando la fórmula de *Johnson-Mehl-Avrami* como:

$$f_P = 1 - e^{-C_{(T,d)} t^{n_{(T,d)}}} \quad (2.19)$$

donde  $n_{(T,d)}$  es un exponente que depende del tamaño del grano y de la temperatura, y  $C_{(T,d)}$  es la ecuación correspondiente a una curva **TTT**, a la cual lo obtienen a partir de:

$$C_{(T,d)} = e^{a_{(d)} T^2 + b_{(d)} T + c_{(d)}} \quad (2.20)$$

donde  $a_{(d)}$ ,  $b_{(d)}$  y  $c_{(d)}$  son tres coeficientes que varían en función del tamaño de los granos y cuyos valores son ajustados en base a los resultados experimentales.

Basándose en los mecanismos de crecimiento laminares propuestos por [Zener \(1946\)](#); [Frey \(1953\)](#) y [Hillert \(1957\)](#), al espaciado interlaminar lo calculan en función del sobreenfriamiento como:

$${}^{t+\Delta t} \lambda_P = {}^t \lambda_P \frac{{}^t \Delta T_P}{{}^{t+\Delta t} \Delta T_P} \quad (2.21)$$

donde  $\lambda_P^t$ ,  $\lambda_P^{t+\Delta t}$ ,  $\Delta T_P^t$  y  $\Delta T_P^{t+\Delta t}$  son los espaciados interlaminares y los sobreenfriamientos en la perlita en la interfase con la austenita para dos instantes sucesivos  $t$  y  $t + \Delta t$ .

Para el cálculo de la fracción de perlita consideran la posibilidad de la interacción de las colonias de perlita durante su crecimiento, motivo por el cual la fracción de perlita resulta:

$$df = (1 - f)^i df_P \quad (2.22)$$

donde  $df_P$  y  $df$  son las fracciones de perlita correspondientes a un pequeño intervalo de tiempo  $dt$  sin considerar y considerando la interacción entre los granos de dicho microconstituyente respectivamente,  $(1 - f)^i$  es un factor propuesto por Hillert (1955) por medio del cual tiene en cuenta la interacción de los granos durante la transformación y  $f$  es la fracción de perlita transformada.

Finalmente, para el cálculo de la fracción sólida aplican la regla de aditividad a la expresión 2.22 (debido a que se trata de un enfriamiento continuo).

3. Resultados: el modelo es implementado y empleado para el cálculo de las relaciones entre las fracciones de ferrita y de perlita, el espaciado interlaminar, las fracciones de fase en distintos puntos de la pieza y, por lo tanto, para diferentes velocidades de enfriamiento y la curva de enfriamiento en un punto de la pieza. Finalmente, los valores mencionados son contrastados con los valores extraídos de los ensayos experimentales llevados a cabo por los mismos autores.
4. Conclusiones: los autores recalcan el acuerdo alcanzado entre los resultados numéricos y los experimentales. Al comparar los valores de las fracciones volumétricas de ferrita y de perlita simulados y experimentales, concluyen que la mayor cantidad de perlita se presenta en los puntos ubicados en las zonas cercanas al eje de la pieza, además de que el espaciado interlaminar disminuye a medida que la velocidad de enfriamiento también lo hace. En la comparación de las curvas de enfriamiento los autores alcanzan un buen acuerdo durante la solidificación, el enfriamiento post-solidificación y durante las transformaciones eutectoide estable y metaestable, observando diferencias una vez que las transformaciones eutectoide estable y metaestable finalizan, los autores atribuyen esta discrepancia a las variaciones en los valores de las propiedades termofísicas del metal y del molde con la temperatura, los cuales se hacen más pronunciados a bajas temperaturas.

Chang et al. (1991) simulan el enfriamiento completo de una fundición nodular de composición ligeramente hipereutéctica desde la temperatura de colada hasta la temperatura ambiente, haciendo hincapié en los cambios de fase en estado sólido. Los resultados numéricos son comparados con los resultados experimentales obtenidos con probetores cilíndricos para determinación del CE. Los modelos macro y microestructural y la metodología experimental son las mismas que las descritas en Chang et al. (1992). No obstante esto, en este trabajo hacen un mayor hincapié en la obtención de las propiedades mecánicas a partir de los resultados de la simulación en puntos de la pieza con diferentes velocidades de enfriamientos.

Wessén y Svensson (1996) desarrollan un modelo de la transformación eutectoide estable de una fundición nodular de composición eutéctica y lo aplican a un estudio termo-metalúrgico de cinco placas fundidas de 5, 8, 15, 30 y 50 mm de espesor y de una pieza enfriada a velocidad constante.

Los principales aspectos del modelo desarrollado son:

1. Los autores mencionan que las transformaciones eutectoide estable y metaestable son dos procesos competitivos, no obstante esto, asumen que la ferrita cesa su crecimiento cuando la temperatura eutectoide metaestable es alcanzada (cuyo valor no especifican).
2. No describen las leyes de nucleación y de crecimiento implementadas en la simulación del cambio fase eutectoide metaestable.
3. Basándose en observaciones experimentales y cuando la temperatura de la aleación alcanza los 790°C, los autores consideran que sobre cada nódulo de grafito nuclean cuatro granos de ferrita.
4. En un primer punto y a los fines de llevar a cabo un análisis térmico para la estimación de la cinética de las transformaciones de fase, al crecimiento de la fracción volumétrica de grafito lo calculan mediante

la propuesta de cálculo CALPHAD<sup>®</sup>, a partir de la cual el incremento de la fracción volumétrica de grafito lo obtienen restando los valores correspondientes a:

$$\begin{aligned} f_0^{gr} &= 0,1178 - 8,7 \times 10^{-3} C_{Si} \\ f_1^{gr} &= 0,1333 - 7,73 \times 10^{-3} C_{Si} \end{aligned} \quad (2.23)$$

donde  $(f_1^{gr} - f_0^{gr})$  es el incremento de la fracción volumétrica de grafito durante la transformación eutectoide estable y  $C_{Si}$  es la concentración en peso de Si de la fundición.

Durante el cambio de fase eutectoide estable, la fracción volumétrica de grafito está dada por:

$$f_{gr} = f_{gr}^0 + (f_{gr}^1 - f_{gr}^0) f_t \quad (2.24)$$

donde  $f_t$  es la fracción volumétrica de austenita transformada. A la fracción volumétrica de grafito más ferrita la calculan en función de  $f_t$ ,  $f_{gr}^0$  y  $f_{gr}^1$  como:

$$f_{gr+\alpha} = f_{gr}^0 + (1 - 2f_{gr}^0 + f_{gr}^1) f_t - (f_{gr}^1 + f_{gr}^0) f_t^2 \quad (2.25)$$

Los autores de este trabajo consideran que los granos de ferrita crecen sin interferencia y calculan la fracción volumétrica ficticia de ferrita como:

$$f_{fict} = \frac{4}{3} \pi N_V^{gr} (R_{gr} + l^\alpha)^3 \quad (2.26)$$

donde  $l^\alpha$  es el espesor de las envolturas de ferrita.

Derivando la expresión 2.26 con respecto al tiempo y despejando la velocidad de crecimiento del espesor de las envolturas de ferrita obtienen:

$$\dot{l}^\alpha = \dot{f}_{fict} \frac{1}{4\pi N_V^{gr} (R_{gr} + l^\alpha)^2} - \dot{R}_{gr} \quad (2.27)$$

Al analizar la expresión 2.27, se observa que para calcular el espesor de las envolturas de ferrita se debe conocer  $R_{gr}$  y  $f_{fict}$ . Al valor del radio de los nódulos de grafito lo calculan haciendo uso de la expresión 2.24 de donde obtienen:

$$R_{gr} = \left( \frac{3[f_{gr}^0 + (f_{gr}^1 - f_{gr}^0) f_t]}{4\pi N_V^{gr}} \right)^{1/3} \quad (2.28)$$

La derivada de la expresión 2.28 con respecto al tiempo resulta:

$$\dot{R}_{gr} = \frac{1}{3} \left( \frac{3}{4\pi N_V^{gr}} \right)^{1/3} \left[ \underbrace{f_{gr}^0 + (f_{gr}^1 - f_{gr}^0) f_t}_{f_{gr}} \right]^{-2/3} (f_{gr}^1 - f_{gr}^0) \dot{f}_t \quad (2.29)$$

Por otro lado, al valor de  $f_{fict}$  lo calculan reemplazando la expresión 2.25 en la fórmula de *Johnson-Mehl-Avrami* y derivando la expresión resultante obtienen:

$$\dot{f}_{fict} = \frac{f_{fict}^i - f_{fict}^{i-1}}{\Delta t} \quad (2.30)$$

donde los superíndices  $i-1$  e  $i$  se refieren a dos pasos de tiempo sucesivos y  $\Delta t$  es el tiempo transcurrido entre ambos instantes.

Al espesor de las envolturas de ferrita lo obtienen reemplazando las expresiones 2.30 y 2.29 en la expresión 2.27, y aproximando la expresión resultante por su forma incremental equivalente resulta:

$$l_i^\alpha = l_{i-1}^\alpha + \dot{l}_i^\alpha \Delta t \quad (2.31)$$

A la velocidad de transformación de la austenita a grafito y a ferrita, y a la evolución de la fracción volumétrica correspondiente al radio de un nódulo de grafito más el espesor de su envoltura de ferrita, las calculan a partir de un estudio térmico cuya metodología no describen.

5. Crecimiento de la ferrita: al crecimiento de la ferrita lo dividen en tres etapas. A continuación se describen brevemente y se presentan las fórmulas correspondientes a cada una de éstas:

- a) Primer etapa: en la primer etapa los autores consideran que el valor de  $(C_C^{\alpha/\gamma} - C_C^{\alpha/gr})$  es reducido, motivo por el cual, la fuerza impulsora (proporcional a la diferencia entre las concentraciones de C en la interfase de la ferrita con el grafito) para que el C difunda a través de la ferrita hacia los nódulos de grafito es despreciable, siendo el crecimiento de la ferrita en esta etapa función del C que difunde desde la austenita hacia la austenita alejada de la interfase con la ferrita.

A partir de la primer ley de *Fick* calculan el flujo de C hacia la austenita alejada de la interfase con la ferrita. Plantean el equilibrio de C en la interfase de la ferrita con la austenita (donde asumen las concentraciones de C iguales a las de equilibrio), y estimando el gradiente de C en dicha interfase a partir de la ecuación de *Zener* obtienen:

$$\dot{y} = \frac{D_C^\gamma}{S^\alpha} \frac{(C_C^{\gamma/\alpha} - C_{\gamma_0})}{(C_C^{\gamma/\alpha} - C_C^{\alpha/\gamma})} \quad (2.32)$$

donde  $S^\alpha$  es le espesor inicial de los núcleos de ferrita.

Y a la velocidad de transformación para una geometría plana la expresan como:

$$\dot{f}_{prim}^\alpha = n_\alpha N_V^{gr} S^\alpha 2\pi y \dot{y} \quad (2.33)$$

donde  $n_\alpha$  es el número de granos de ferrita que nuclean sobre cada nódulo de grafito (al cual asumen igual a cuatro).

- b) Segunda etapa: una vez que los nódulos de grafito han sido envueltos totalmente por la capa de ferrita, consideran que el crecimiento de la envoltura de ferrita depende de la difusión del C a través de la ferrita hacia los nódulos de grafito. Considerando, además, que el mecanismo que controla la difusión es del tipo interfacial (motivo por el cual el valor de la diferencia entre las concentraciones de C en la ferrita en la interfase con el grafito disminuye en relación a la misma diferencia calculada considerando equilibrio en la misma interfase).

Siguiendo el razonamiento propuesto en la primera etapa, la velocidad de crecimiento de la envoltura de ferrita en esta etapa resulta:

$$\dot{l}_i^\alpha = \frac{\rho_\alpha}{\rho_\gamma} \frac{(C_C^\alpha - C_C^{\alpha/gr})}{(C_C^{\gamma/\alpha} - C_C^{\alpha/\gamma})} \left( \frac{R_{gr}}{R_\alpha} \right)^2 e^{4/3\pi R_\alpha^3 N_V^{gr}} \mu_\alpha \quad (2.34)$$

donde  $\rho_\gamma$  es la densidad de la austenita,  $C_C^\alpha$  es la concentración de C en la ferrita en la interfase con el grafito y  $\mu_\alpha$  es el coeficiente que caracteriza la reacción interfacial a cuyo valor lo definen en base a los resultados experimentales.

- c) Tercer etapa: a medida que el espesor de la envoltura de ferrita aumenta, los autores consideran que el flujo de C a través de la ferrita es el mecanismo que controla la velocidad de crecimiento de

esta última fase. A partir del planteamiento del equilibrio de C en la ferrita en la interfase con la austenita y de la consideración de que el perfil de C a través de la ferrita es del tipo estacionario, la velocidad de crecimiento de la envoltura de ferrita resulta:

$$j^\alpha = D_c^\alpha \frac{\rho_\alpha (C_C^{\alpha/\gamma} - C_C^{\alpha/gr})}{\rho_\gamma (C_C^{\gamma/\alpha} - C_C^{\alpha/\gamma})} \frac{R_{gr}}{l^\alpha (R_{gr} + l^\alpha)} \quad (2.35)$$

6. Resultados: al modelo descripto lo implementan en el programa comercial MAGMA®. Los resultados computacionales correspondientes al enfriamiento de las placas de diferentes espesores comprenden: el llenado del molde, la evolución térmica y del flujo térmico, la evolución de la microestructura durante la solidificación y las subsiguientes transformaciones de fase en estado sólido y de las curvas de enfriamiento. En tanto los resultados numéricos que comparan con los registrados experimentalmente corresponden a la densidad de los nódulos de grafito por unidad de área y a las curvas de enfriamiento correspondientes a los diferentes espesores de la pieza escalonada.
7. Conclusiones: del análisis de las curvas de enfriamiento y de los experimentos de templado concluyen que la velocidad de crecimiento de la ferrita se mantiene prácticamente constante, y que en todos los casos la cinética de la transformación eutéctode estable resulta imposible de reproducir sin considerar la reacción interfacial, cuyo coeficiente,  $\mu_\alpha$ , es función del tamaño de los nódulos de grafito, decreciendo su valor a medida que el tamaño de los nódulos disminuye. Esto lo explican argumentando que en los nódulos de grafito de mayor tamaño, el valor del coeficiente de reacción interfacial,  $\mu_\alpha$ , es mayor que en los nódulos de menor tamaño. Los autores cuestionan la tesis de que la difusión de los elementos de solución hacia la interfaz de la ferrita es la responsable de disminuir la velocidad de crecimiento de la ferrita, proponiendo que la reacción eutéctode estable ocurre en condiciones de para-equilibrio, lo cual implica que el potencial químico del C en la interfase sea menor, y consiguientemente, la velocidad de crecimiento de la ferrita también disminuye. Los autores también hacen notar las diferencias entre los valores de los calores latentes, siendo mayores en las placas de 8 mm y de 15 mm, que en las de 30 mm y de 50 mm, lo cual justifican basándose en la hipótesis propuesta en Fredriksson (1994). Este último postula que el calor latente debido a la solidificación debería disminuir a medida que aumenta la velocidad de solidificación como consecuencia del incremento de las vacancias y de los defectos de línea, de superficie y de volumen en la microestructura, además y debido a que los cambios de fase en estado sólido ocasionan cambios en el volumen, lo cual provoca que las vacancias y los defectos desaparezcan y liberen energía, los valores de los calores latentes durante los cambios de fase en estado sólido aumentan a medida que la velocidad de solidificación de la pieza aumenta.

Lacaze y Gerval (1998) desarrollan un modelo de las transformaciones de fase en estado sólido en una fundición nodular de composición eutéctica a partir de cuya implementación computacional, calculan y comparan las curvas de la evolución de la austenita durante su transformación en función de la temperatura para un conteo nodular de 330 nódulos/mm<sup>2</sup> y de dos velocidades de enfriamiento: 10 K/min y 2 K/min. En un segundo estudio llevan a cabo el mismo ensayo con un conteo nodular de 190 nódulos/mm<sup>2</sup> y tres velocidades de enfriamiento: 10 K/min, 5 K/min y 1 K/min.

Los principales aspectos del modelo desarrollado son:

1. El modelo térmico empleado es simplificado y no permite simular geometrías de una pieza real.
2. El modelo contempla la microsegregación del Si y la influencia de su contenido en las concentraciones de equilibrio de C y en las temperaturas eutéctodes estable y metaestable. También definen un coeficiente de difusión del C en la austenita y en la ferrita en función de la temperatura absoluta y de la temperatura de transición vítrea o transición de Curie.

3. Los valores de las densidades del grafito, austenita, ferrita y de la arena, los definen como constantes durante todo el proceso. A la capacidad calorífica de la arena la calculan en función de la temperatura absoluta y a la de la aleación la obtienen a partir de:  $C_p^m = f_{gr}C_p^{gr} + f_\gamma C_p^\gamma + f_\alpha C_p^\alpha$ ; donde  $C_p^{gr}$ ,  $C_p^\gamma$ , y  $C_p^\alpha$  son los calores específicos a presión constante del grafito, de la austenita y de la ferrita respectivamente. Los autores no dicen nada acerca de las propiedades termofísicas del microconstituyente perlita.
4. El valor del calor latente utilizado en los cálculos es el mismo para la ferrita y la perlita.
5. No obstante mencionan que las transformaciones eutectoide estable y metaestable son dos procesos competitivos, asumen que la ferrita cesa su crecimiento cuando el límite eutectoide metaestable es alcanzado.
6. La nucleación de los granos de ferrita no es tenida en cuenta, en su lugar y basándose en observaciones experimentales, cuando el valor de la temperatura iguala el valor correspondiente de la temperatura eutectoide estable, cada nódulo de grafito es rodeado por una envoltura de ferrita cuyo espesor inicial lo asumen igual a  $0,1 \mu m$ . A la nucleación de la perlita la modelan como un proceso continuo y a la densidad de las colonias de perlita nucleadas la calculan de acuerdo a:

$$dN_V^P = A_P(N_V^0 - N_V^P)(1 - g^t)(\Delta T_P)^m d\Delta T_P \quad (2.36)$$

donde  $dN_V^P$  es la densidad de las colonias de perlita nucleadas durante un intervalo de tiempo  $\Delta t$  en el cual la temperatura varía en  $d\Delta T_P$ ,  $N_V^0$  es la densidad de nódulos de grafito,  $g^t$  es la fracción de austenita transformada<sup>2</sup> y  $m$  y  $A_P$  son dos coeficientes que definen la ley de nucleación cuyos valores los calculan en base a ensayos experimentales. Los autores consideran que la nucleación de las colonias de perlita finaliza cuando la densidad de las colonias de dicho microconstituyente iguala la densidad de los nódulos de grafito.

A la evolución de la fracción volumétrica de ferrita la calculan en función del empobrecimiento en **C** de la austenita debido a la difusión del **C** hacia los nódulos de grafito y hacia la austenita alejada de la interfase con la ferrita. Del equilibrio de **C** en la interfase ferrita/austenita los autores proponen:

$$\rho_\alpha(C_C^{\gamma/\alpha} - C_C^{\alpha/\gamma})\dot{R}_\alpha = \rho_\alpha D_C^\alpha \left. \frac{\partial C_C^\alpha}{\partial r} \right|_{r=R_\alpha} - \rho_\gamma D_C^\gamma \left. \frac{\partial C_C^\gamma}{\partial r} \right|_{r=R_\alpha} \quad (2.37)$$

donde  $\partial C_C^\alpha / \partial r|_{r=R_\alpha}$  y  $\partial C_C^\gamma / \partial r|_{r=R_\alpha}$  son los gradientes de la concentración de **C** en la ferrita y en la austenita, en la interfase con el grafito y con la ferrita respectivamente.

Por otro lado, al crecimiento de los nódulos de grafito lo calculan en función del flujo de **C** que difunde desde la austenita en la interfase con la ferrita hacia los nódulos de grafito a través de las envolturas de ferrita. Del planteo del equilibrio de **C** en la interfase ferrita/grafito obtienen:

$$\rho_{gr}(C_{gr} - C_C^{\alpha/gr})\dot{R}_{gr} = \rho_\alpha D_C^\alpha \left. \frac{\partial C_C^\alpha}{\partial r} \right|_{r=R_{gr}} \quad (2.38)$$

donde  $\partial C_C^\alpha / \partial r|_{r=R_{gr}}$  es el gradiente de la concentración de **C** en la ferrita en la interfase con el grafito.

Los gradientes de la concentración de **C** en la ferrita en la interfase con el grafito y con la austenita los expresan como:

$$\left. \frac{\partial C_C^\alpha}{\partial r} \right|_{r=R_{gr}} = \frac{(C_C^{\alpha/\gamma} - C_C^{\alpha/gr})R_\alpha}{R_{gr}(R_\alpha - R_{gr})} \quad (2.39)$$

<sup>2</sup>Mediante el coeficiente  $(1 - g^t)$  tienen en cuenta la interferencia entre los granos eutectoides y las colonias de perlita a medida que la fracción volumétrica de austenita disminuye y los tamaños de las colonias aumentan.

$$\left. \frac{\partial C_C^\alpha}{\partial r} \right|_{r=R_\alpha} = \frac{(C_C^{\alpha/\gamma} - C_C^{\alpha/gr}) R_{gr}}{R_\alpha (R_\alpha - R_{gr})} \quad (2.40)$$

En tanto al gradiente de la concentración de **C** en la austenita en la interfase con la ferrita resulta:

$$\left. \frac{\partial C_C^\gamma}{\partial r} \right|_{r=R_\alpha} = \frac{(C_{\gamma_0} - C_C^{\gamma/\alpha})}{R_\alpha} \quad (2.41)$$

Los autores consideran que el flujo de **C** correspondiente al primer miembro de la expresión 2.37, se lleva a cabo en dos pasos en serie. En el primer paso asumen que el flujo de **C** es controlado por una reacción interfacial en la interfase ferrita/grafito de donde resulta:

$$\phi_C^1 = -k^\alpha \rho_\alpha (C_C^i - C_C^{\alpha/gr})^2 \quad (2.42)$$

donde  $k^\alpha$  es un coeficiente que caracteriza la reacción interfacial y  $C_C^i$  es la concentración de **C** en la interfase grafito/ferrita (distinta a la de equilibrio).

En el segundo paso, los autores asumen que la transferencia de los átomos de **C** está controlada por un proceso difusivo de dicho elemento, y a partir de la primera ley de *Fick*, al flujo de **C** lo expresan como:

$$\phi_C^2 = \rho_\alpha D_C^\alpha \left. \frac{\partial C_C^\alpha}{\partial r} \right|_{r=R_{gr}} \quad (2.43)$$

Reemplazando la expresión 2.39 en la expresión 2.43 e igualando el valor resultante con la expresión 2.42, el valor de  $C_C^i$  resulta:

$$C_C^i = -\frac{D_C^\alpha}{2\hat{r}k^\alpha} + \sqrt{\left(\frac{D_C^\alpha}{2\hat{r}k^\alpha}\right)^2 + \left(\frac{D_C^\alpha}{2\hat{r}k^\alpha}\right)^2 (C_C^{\alpha/\gamma} - C_C^{\alpha/gr}) + C_C^{\alpha/gr}} \quad (2.44)$$

donde  $\hat{r} = \frac{R_\alpha}{R_{gr}(R_\alpha - R_{gr})}$ .

A la velocidad de crecimiento de los nódulos de grafito y de las envolturas de ferrita, las obtienen reemplazando la expresión 2.39 en la expresión 2.38, y las expresiones 2.40 y 2.41 en la expresión 2.37 respectivamente, de donde obtienen:

$$\dot{R}_{gr} = D_C^\alpha \frac{\rho_\gamma}{\rho_\alpha} \frac{(C_C^{\alpha/\gamma} - C_C^i)}{(C_{gr} - C_C^i)} \frac{R_\alpha}{R_{gr}(R_\alpha - R_{gr})} \quad (2.45)$$

$$\dot{R}_\alpha = D_C^\alpha \frac{(C_C^{\alpha/\gamma} - C_C^i)}{(C_C^{\gamma/\alpha} - C_C^{\alpha/\gamma})} \frac{R_{gr}(R_\alpha - R_{gr})}{R_\alpha} - \frac{\rho_\gamma}{\rho_\alpha} D_C^\gamma \frac{1}{R_\alpha} \frac{(C_{\gamma_0} - C_C^{\gamma/\alpha})}{(C_C^{\gamma/\alpha} - C_C^{\alpha/\gamma})} \quad (2.46)$$

A la fracción volumétrica correspondiente a las esferas eutectoides (grafito y ferrita) la calculan como:

$$dg^{\alpha s} = N_v^0 (1 - g^t) 4\pi R_\alpha^2 \dot{R}_\alpha \quad (2.47)$$

En lo que respecta a la perlita, asumen que el crecimiento de dicho microconstituyente tiene lugar de la misma manera que en los aceros, y a partir de lo publicado por [AL-Salman et al. \(1979\)](#) para un acero con un contenido de **Si** del 2%, a la velocidad de crecimiento de las colonias de perlita la calculan a partir de la expresión:

$$\dot{R}_P = 1,63 \times 10^{-5} (\Delta T_P)^3 \quad (2.48)$$

Y a la velocidad de crecimiento de la fracción volumétrica de dicho microconstituyente como:

$$\dot{g}^P = N_v^P (1 - g^t) 4\pi (R_P)^2 \dot{R}_P \quad (2.49)$$

Finalmente y una vez conocidos los valores correspondientes a las expresiones 2.47 y 2.49, la fracción volumétrica de austenita transformada con respecto a su valor inicial resulta:

$$g^t = \frac{(g^{\alpha s} + g^P)}{(1 - g^P)} \quad (2.50)$$

7. Resultados: el modelo descrito es implementado y empleado en la simulación de la descomposición de la austenita, comparando los resultados numéricos con los resultados medidos experimentalmente mediante un análisis térmico diferencial (ATD) en dos muestras sometidas a un mismo tratamiento, pero a diferentes velocidades de enfriamiento y densidades de nódulos de grafito por unidad de área. A la primera muestra (330 nódulos/mm<sup>2</sup>) la enfrían a: 10 K/min, 5 K/min y 1 K/min, en tanto la segunda muestra (220 nódulos/mm<sup>2</sup>) a 20 K/min, 10 K/min y 2 K/min. Llevan a cabo una serie de experimentos a los fines de investigar los efectos de los valores del coeficiente de reacción interfacial ( $k^\alpha$ ) y del espesor inicial de la envoltura de ferrita ( $\delta r^\alpha$ ) en la cinética de la reacción ferrítica. También comparan los resultados simulados y experimentales en función de la temperatura, las diferentes densidades de nódulos de grafito y las distintas velocidades de enfriamiento en ambas muestras.
8. Conclusiones: a partir de la comparación de las curvas simuladas con las experimentales, llegan a la conclusión de que el coeficiente de reacción interfacial ( $k^\alpha$ ) afecta la totalidad de la transformación eutectoide estable. En tanto el valor del espesor inicial del radio de la envoltura de ferrita ( $\delta r^\alpha$ ), afecta solo el comienzo de dicho proceso. Además y atendiendo a las diferencias observadas entre las curvas simuladas y las experimentales correspondientes a la transformación de la austenita, los autores proponen un coeficiente de difusión del C en la austenita dividido por diez, de esta manera disminuyen el valor de  $C_{\gamma_0}$  debido al efecto de las tensiones y de las deformaciones durante las transformaciones en estado sólido. Las diferencias registradas al inicio de la transformación de la austenita entre las curvas simuladas y las experimentales, la atribuyen al retardo en el instrumento de medición utilizado en los ensayos. Además y siguiendo la propuesta de Wessén y Svensson (1996), los autores postulan la imposibilidad de reproducir la cinética de la transformación eutectoide estable sin considerar la reacción interfacial entre el grafito y la ferrita, y la necesidad de investigar la influencia del tamaño de los nódulos en las tensiones debido a la diferencia entre las densidades de la ferrita y del grafito (de forma tal de justificar a Wessén y Svensson (1996), quienes proponen que la constante involucrada en la cinética de la transformación eutectoide estable es función de la dimensión de los nódulos de grafito). Por último, recalcan la necesidad de extender los ensayos experimentales a los fines de diferenciar la contribución de las tensiones, de las deformaciones y de la reacción interfacial debido a las microsegregaciones en la transformación eutectoide.

Almansour et al. (1996) desarrollan un modelo de las transformaciones en estado sólido en una fundición nodular eutéctica por medio del cual determinan las curvas de enfriamiento, el radio de los nódulos de grafito y las fracciones volumétricas del grafito, de la ferrita y de la perlita. Todas las cantidades mencionadas son comparadas con los valores obtenidos experimentalmente en los ensayos realizados con una pieza de ancho constante y de espesor variable. A la solidificación la simulan según la teoría uninodular y a la ecuación de la energía la resuelven por el MDF. El modelo de las transformaciones en estado sólido lo acoplan a un modelo de la solidificación desarrollado por Almansour et al. (1995), de cuyos resultados toman como condiciones iniciales, para las transformaciones de fase en estado sólido, los correspondientes al conteo nodular, al radio de la envoltura de la austenita, a las fracciones volumétricas de grafito y de la austenita y a la distribución del Si en la envoltura de la austenita.

Los principales aspectos del modelo desarrollado e implementado son:

1. El modelo contempla la microsegregación del Si y su influencia en las concentraciones de equilibrio del C y en la temperatura de las transformaciones eutectoide estable y metaestable.
2. A los valores de las densidades del grafito, de la austenita, de la ferrita y de la arena, los definen como constantes durante todo el proceso, al igual que el coeficiente de difusión del C en la austenita.
3. Tanto para la transformación eutectoide estable como para la metaestable asumen la misma temperatura de transformación.
4. A las transformaciones eutectoide las consideran como dos procesos de crecimiento competitivo.
5. A la nucleación de los granos de ferrita y de las colonias de perlita no la modelan.
6. El registro experimental de la evolución de la temperatura lo llevan a cabo en los puntos centrales correspondientes a los cuatro espesores de la pieza.
7. Los valores correspondientes a la densidad de los nódulos de grafito, y a las fracciones volumétricas del grafito, ferrita y perlita los obtienen mediante el empleo de un programa de análisis de imágenes.
8. Al crecimiento de los radios de los nódulos de grafito lo calculan como:

$$\dot{R}_{gr} = D_C^\gamma \frac{\rho_\gamma}{\rho_{gr}} \frac{1}{C_{gr}} \left( -\frac{a}{R_{gr}^2} \right) \quad (2.51)$$

donde  $a = R_\gamma R_{gr} / (R_{gr} - R_\gamma) (C_{\gamma_0} - C^{\gamma/gr})$ .

9. Las fracciones volumétricas de la ferrita y de la perlita son calculadas aplicando la regla de aditividad a la fórmula de *Johnson-Mehl-Avrami*, de donde obtienen:

$$\dot{X}_{(P-f)} = k_{(P-f)} n_{(P-f)} \left\{ -\frac{1}{k_{(P-f)}} \ln(1 - X_{(P-f)}) \right\}^{\frac{n_{(P-f)} - 1}{n_{(P-f)}}} (1 - X_f - X_P) \quad (2.52)$$

donde el subíndice  $P - f$  indica perlita o ferrita respectivamente. Los coeficientes  $k_{(P-f)}$  y  $n_{(P-f)}$  dependen de las características de la aleación y a sus valores los determinan en base a experimentos y  $X_f$  y  $X_P$  son las fracciones volumétricas de la ferrita y de la perlita respectivamente.

10. A la región de la envoltura del grano de austenita en condiciones de transformar en ferrita la obtienen en base a la concentración de Si como:

$$R^* = \left( \frac{\ln(C_{Si}^s / k_0^{Si} C_{Si}^0)}{-4/3\pi N_V^{gr} (k_0^{Si} - 1)} + R_{gr}^3 \right)^{1/3} \quad (2.53)$$

donde  $R^*$  es el radio crítico calculado en función de la microsegregación del Si que delimita la región de transformación de la austenita a ferrita y a perlita,  $k_0^{Si}$  es el coeficiente de partición del Si,  $C_{Si}^0$  es la concentración inicial de Si y  $C_{Si}^s$  es la concentración de Si a la cual la calculan con una ley del tipo *Scheil* como:  $C_{Si}^s = k_0^{Si} C_{Si}^l = k_0^{Si} C_{Si}^0 (1 - f)^{k_0^{Si} - 1}$ , donde  $C_{Si}^l$  es la concentración de Si en líquido.

Al incremento del radio de los nódulos de grafito lo obtienen a partir del planteo del equilibrio de C en la interfase grafito/ferrita como:

$$\Delta R_{gr} = \frac{\rho_\alpha}{\rho_{gr}} \frac{A_\alpha}{A_{gr}} \frac{C_C^{\gamma/\alpha} - C_C^{\alpha/\gamma}}{(C_{gr} - C_C^{\alpha/gr})} \Delta R_\alpha \quad (2.54)$$

donde  $\Delta R_{gr}$  y  $\Delta R_{\alpha}$  son los incrementos en los valores de los radios de los nódulos de grafito y de las envolturas de ferrita en el instante  $\Delta t$ , y  $A_{\alpha}$  y  $A_{gr}$  son las superficies totales de las envolturas de ferrita y de grafito en contacto con la austenita.

11. Resultados: los autores comparan los resultados numéricos y experimentales correspondientes a la curva de enfriamiento, alcanzando un buen acuerdo en todos los puntos centrales de cada espesor a excepción del espesor de 10 mm. Presentan la variación de los radios de los nódulos de grafito y de la fracción volumétrica de grafito durante el enfriamiento, diferenciando el crecimiento de ambas cantidades en tres etapas: el que ocurre durante la solidificación, entre la temperatura eutéctica y la eutectoide estable y durante el cambio de fase eutectoide. Finalmente comparan la evolución de las fracciones de grafito, de ferrita y de perlita en el punto central de cada espesor de la pieza simulada.
12. Conclusiones: analizando la evolución de la fracción volumétrica de grafito concluyen que más del 50 % del crecimiento del grafito ocurre una vez finalizada la solidificación: 40 % entre la temperatura eutéctica y la eutectoide estable, siendo esta etapa del crecimiento de los nódulos de grafito controlada por la difusión del C desde la interfase grafito/austenita hacia la austenita alejada de la interfase con la ferrita, y 10 % durante la transformación eutectoide estable, donde el crecimiento es controlado por la difusión del C desde la interfase ferrita/austenita a través de la envoltura de ferrita hacia los nódulos de grafito. Finalmente, a los valores de los coeficientes involucrados en las velocidades de crecimiento de la ferrita y de la perlita los modifican de manera de ajustar los resultados del modelo a los valores registrados y medidos experimentalmente.

## 2.4. Resumen de lo tratado en el capítulo

A partir de la revisión bibliográfica llevada a cabo en este capítulo, se observa que la mayoría de los trabajos dedicados al modelado de las transformaciones de fase en las fundiciones nodulares, tratan la solidificación y los tratamientos térmicos, siendo menor la cantidad de trabajos que abordan el modelado de las transformaciones de fase en estado sólido durante su enfriamiento continuo, y menos aún los trabajos que estudian, modelan, y relacionan el enfriamiento completo de este tipo de aleaciones desde que son coladas hasta llegar a la temperatura ambiente.

En la Sección 2.2 se llevó a cabo una breve y concisa descripción de los modelos microestructurales de la solidificación de una fundición nodular eutéctica, poniéndose de manifiesto que la mayoría de los trabajos están basados en la teoría uninodular, siendo considerablemente menor la cantidad de trabajos que implementan la teoría plurinodular en sus modelos microestructurales, lo cual puede deberse a que el crecimiento dendrítico equiaxial de la austenita aumenta el nivel de complejidad de los modelos y de su posterior implementación computacional.<sup>3</sup>

En la Sección 2.3 se llevó a cabo un detallado estudio de los trabajos que tratan el modelado de los cambios de fase en estado sólido en la fundición nodular. A partir del mismo, se observó que ninguno modela el enfriamiento completo de una fundición nodular ni modelan las transformaciones microestructurales durante la solidificación según la teoría plurinodular.

En lo que respecta al crecimiento de los nódulos desde el final de la solidificación y hasta la temperatura eutectoide estable, solamente es modelado por Lacaze et al. (1994), Almansour et al. (1996) y Wessén y Svensson (1996). En los dos primeros trabajos, la velocidad de crecimiento de los nódulos de grafito es función del flujo de C que difunde hacia la austenita alejada de la interfase con el grafito, y en el tercer trabajo depende de

---

<sup>3</sup>No obstante el objetivo principal de esta tesis es el desarrollo de un nuevo modelo microestructural de la transformación difusional de la austenita en una fundición nodular, la importancia del modelo microestructural de la solidificación implementado, y al cual se acopla el modelo de las transformaciones en estado sólido, radica en que las características de las transformaciones de fase en estado sólido dependen de los resultados de la solidificación y muchos de sus valores representan las condiciones iniciales para los cambios de fase en estado sólido.

las fracciones de grafito calculadas mediante el empleo de CALPHAD®. En lo referido a la transformación eutectoide estable, solamente [Wessén y Svensson \(1996\)](#) consideran la nucleación de los granos de ferrita sobre los nódulos de grafito, asumiendo dicho proceso como un fenómeno instantáneo que ocurre cuando la temperatura de la aleación alcanza la temperatura eutectoide estable, instante en el que un número fijo de granos de ferrita nuclean sobre cada nódulo de grafito, y al crecimiento de la ferrita lo consideran dividido en tres etapas, cada una gobernada por diferentes leyes de difusión del C.

La nucleación de las colonias de perlita es considerada en dos trabajos. [Stefanescu y Kanetkar \(1985\)](#) modelan la nucleación de las colonias de perlita como un proceso continuo a partir de una ley de nucleación del tipo exponencial, sin explicitar cuando finaliza, ni proponer los sitios de nucleación. Por otro lado, [Lacaze et al. \(1994\)](#) consideran una ley de nucleación continua función del sobreenfriamiento, incluyen la saturación de los sitios de nucleación en función de un coeficiente que yendo de uno a cero, tiene en cuenta la fracción de austenita transformada, y adoptan como criterio de finalización el instante en que la densidad de las colonias de perlita iguala el valor de la densidad de los nódulos de grafito (a este último valor no lo obtienen como resultado del modelo computacional, sino que lo calculan a partir de mediciones experimentales y mediante el empleo de fórmulas empíricas ([Noguchi y Nagaoka, 1985](#))).

Un denominador común de los trabajos estudiados, son los modelos simplificados mediante los cuales simulan el crecimiento de las colonias de perlita, no teniendo en cuenta las características termodinámicas (concentraciones de equilibrio de C), ni las características de los cambios de fase previos. [Lacaze et al. \(1994\)](#) asumen a las colonias de perlita de forma esférica y a la variación de su radio lo calculan a partir de una ley en función de un coeficiente termodinámico, del sobreenfriamiento con respecto a la temperatura eutectoide metaestable, y de una potencia que caracteriza a la difusión del C en el volumen de la austenita o en el borde de grano de dicha fase ([Reed Hill, 1991](#)). Por otro lado, [Almansour et al. \(1996\)](#) calculan la velocidad de crecimiento de la fracción volumétrica de la perlita con una ley "macroscópica", por medio de la cual sólo conocen la fracción volumétrica de la perlita transformada y no sus características microestructurales, en función de las cuales, no sólo varía la velocidad de crecimiento de las colonias de perlita, sino también las características de la curva de enfriamiento y las propiedades mecánicas de una aleación fundida.

A partir de la detallada revisión bibliográfica llevada a cabo en la Sección 2.3 y del análisis efectuado en los párrafos precedentes de esta sección, se pone en evidencia la necesidad de desarrollar un modelo microestructural de las transformaciones de fase en estado sólido de una fundición nodular, que tomando los principales resultados de un modelo microestructural de la solidificación basado en la teoría plurinodular, y que teniendo en cuenta la conservación de soluto a nivel microestructural en el EVR, la influencia de las microsegregaciones en la termodinámica de las transformaciones eutectoide estable y metaestable (concentraciones de equilibrio de C, y temperaturas de transformación correspondientes a los sitios de nucleación de la ferrita (PZS), y de la perlita (UZS)), el tamaño y la distribución de tamaños de los nódulos de grafito, el espaciado entre las ramas secundarias de las dendritas de austenita (las cuales delimitan las paredes celulares correspondientes a las UZS ([Rivera, 2000](#))),<sup>4</sup> y el tamaño de los granos de austenita; permita conocer el tamaño de los granos de ferrita y de las colonias de perlita, el espaciado interlaminar de las colonias de perlita, la influencia de la difusión del C en el borde de grano y en el volumen de la austenita y del espaciado interlaminar en la velocidad de crecimiento de las colonias de perlita; de forma tal de completar la simulación del enfriamiento de una fundición nodular eutéctica desde su colada hasta alcanzar la temperatura ambiente totalmente acoplada desde un punto de vista termo-metalúrgico.



<sup>4</sup>Las células eutécticas corresponden a las partes de la microestructura delimitadas por las zonas de encuentro de los brazos de las ramas secundarias de las dendritas de austenita.



# Capítulo 3

## Transformación difusional de la austenita

### 3.1. Introducción

En este capítulo se presentan y desarrollan los principales aspectos de la “Metalurgia Física” y de la “Ciencia de Materiales” involucrados en la formulación de los modelos metalúrgicos de los cambios de fase desarrollados en los Capítulos 5 y 6. En la Sección 3.2 se presentan los conceptos generales relacionados a: un sistema binario Fe-Fe<sub>3</sub>C, a la determinación del contenido de C en las fundiciones y a las principales características y las diferencias de las fundiciones con los aceros. En la Sección 3.3 se mencionan las formas alotrópicas del Fe puro y del Fe combinado con el C. Las características de un sistema ternario Fe-C-Si y el modo de enfriamiento de una fundición nodular de composición eutéctica son presentados en la Sección 3.4. En la Sección 3.5 se desarrollan los principales conceptos termodinámicos relacionados con los cambios de fase (equilibrio). Los principales aspectos de las transformaciones de fase difusionales en estado sólido se presentan en la Sección 3.6. Las principales características de la nucleación y del crecimiento de una fase en estado sólido son desarrollados en las Secciones 3.7 y 3.8 respectivamente. Teniendo en cuenta los conceptos estudiados en las secciones precedentes, en las Secciones 3.9 y 3.10 se describen las etapas correspondientes a la nucleación y al crecimiento de la ferrita de un modo genérico. Los principales aspectos de la nucleación y del crecimiento de la perlita son desarrollados en las Secciones 3.11 y 3.12 respectivamente. Por último, en la Sección 3.13 se presenta un resumen de lo tratado en el capítulo.

### 3.2. Generalidades

Uno de los diagramas binarios de equilibrio más importante y estudiado corresponde a los sistemas Fe-Fe<sub>3</sub>C, en tanto de las aleaciones ternarias corresponde al sistema Fe-C-Si. En la Figura 1.2 se muestran ambos diagramas superpuestos.<sup>1</sup> Los aceros y las fundiciones de Fe<sup>2</sup> pertenecen a los sistemas mencionados, y pueden clasificarse según el porcentaje de C en tres grandes grupos: Fe cuando el contenido de C es menor al 0,0008 %C, acero cuando el contenido de C es mayor al 0,0008 %C y menor al 2,0 %C y fundición cuando el contenido de C es mayor al 2,0 %C.

De las dos aleaciones ferrosas mencionadas, las fundiciones de Fe se producen desde hace aproximadamente 2000 años (National Center, 1990), y actualmente constituyen el grupo de aleaciones fundidas de mayor volumen de producción mundial (Subsección 1.2.3). Estas aleaciones, además de C y de Fe, contienen Si, Mn, P y S en cantidades determinadas por la materias primas empleadas en su elaboración (Subsección 1.2.1). De los elementos mencionados, los que más influyen en el contenido de C son el Si (cuyo porcentaje en peso oscila

<sup>1</sup>En el caso del diagrama ternario Fe-C-Si, lo que en realidad se está graficando es un corte de un diagrama ternario para una composición de Si fija, o lo que es lo mismo un diagrama pseudo binario estable Fe-C-Si, dado que sino, a un sistema ternario Fe-C-Si le correspondería un diagramas de fases cuya gráfica serían superficies en el espacio, pudiéndose también representarse en coordenadas triangulares mediante el método *Roozeboom*, también conocido como *Gibbs* modificado, en el cual y dependiendo de la ubicación del punto en el diagrama, puede estudiarse un sistema con uno, dos o tres componentes.

<sup>2</sup>De aquí en adelante llamadas fundiciones.

entre el 1,3%Si y el 3%Si) y el P, de donde surge el concepto del carbono equivalente (CE):

$$CE = C_C + \frac{C_{Si} + C_P}{3} \tag{3.1}$$

donde  $C_C$ ,  $C_{Si}$  y  $C_P$  son los porcentajes en peso de C, Si y P respectivamente. Dependiendo del valor del CE las fundiciones se clasifican como: eutécticas, si el valor del CE es igual a 4,3; hipoeutécticas, si el valor del CE es menor a 4,3; e hipereutécticas, si el valor del CE es mayor a 4,3.

Analizando los diagramas de equilibrio Fe-Fe<sub>3</sub>C y Fe-C-Si superpuestos en la Figura 1.2, se observa que las temperaturas de fusión de las fundiciones está comprendida entre los 1150°C y los 1300°C (dependiendo del porcentaje de C), siendo estos valores considerablemente menor que la temperatura de fusión de los aceros (del orden de los 1500°C), esto se debe al elevado contenido de C presente en las fundiciones, lo cual mejora su colabilidad y fluidez. Algunas de las principales ventajas de las fundiciones con respecto a los aceros son: tienen un menor costo de producción, una muy buena colabilidad y maquinabilidad debido al elevado contenido de C, una muy buena dureza, resistencia al desgaste, a la corrosión, conductividad térmica y capacidad de amortiguamiento (Elliott, 1988; Angus, 1978; Davis, 1996).

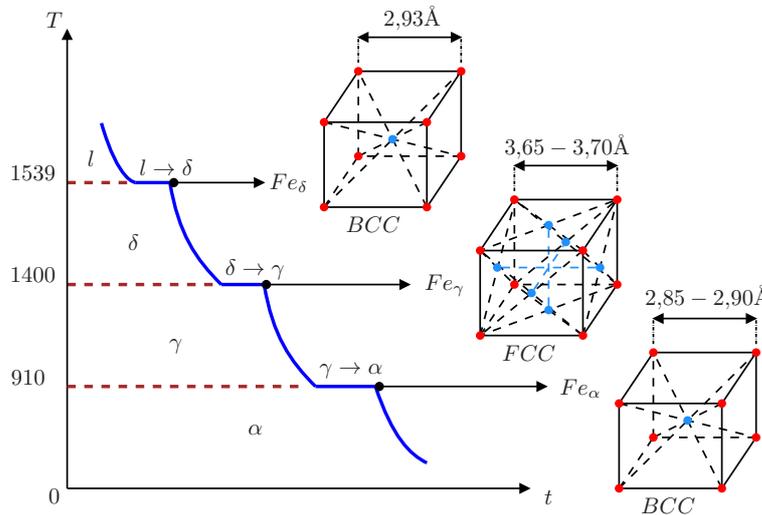


Figura 3.1: Esquema de la curva de enfriamiento y de las estructuras cristalográficas correspondientes al Fe puro.

### 3.3. El hierro y el carbono

El Fe, al igual que otros elementos de la naturaleza, tiene la característica de ser polimórfico, esto quiere decir que puede cristalizar según distintos sistemas cristalográficos, a esta característica también se la conoce como “alotropía”.

Observando la curva de enfriamiento del Fe puro esquematizada en la Figura 3.1, puede verse que hacia los 1539°C (temperatura de solidificación del Fe puro), el Fe líquido solidifica transformando a Fe<sub>δ</sub> (sistema BCC). Al continuar enfriando no ocurre ninguna transformación hasta llegar a los 1400°C donde se produce una nueva transformación alotrópica del Fe, en la que el Fe<sub>δ</sub> transforma a Fe<sub>γ</sub> (sistema FCC). Finalmente y hacia los 912°C ocurre la última transformación alotrópica del Fe en la cual pasa de Fe<sub>γ</sub> a Fe<sub>α</sub> (sistema BCC).

Las temperaturas a las que ocurren las transformaciones mencionadas y mostradas en la Figura 3.1, se conocen como temperaturas o puntos críticos. La adición de algunos elementos de aleación al Fe, en particular el C (el cual presenta la característica de ser un elemento polimórfico que puede presentarse en estado amorfo como grafito, o cristalino como diamante), influye marcadamente en las temperaturas a las cuales se producen

las transformaciones alotrópicas del Fe, en particular las temperaturas críticas superiores  $A_1$  y  $A_{cm}$ , y la crítica inferior  $A_3$ , mostradas en la Figura 1.2.

Cuando el Fe es combinado con el C, deja de ser una sustancia pura y su red cristalina es modificada por los átomos de C (soluto) que se disuelven intersticialmente en la estructura cristalina del Fe puro, las tres formas cristalinas en que puede presentarse el Fe ( $Fe_\delta$ ,  $Fe_\gamma$  y  $Fe_\alpha$ ), son capaces de disolver C originando soluciones sólidas del tipo intersticial. En la Figura 1.2 se indica de una manera aproximada la cantidad de C que cada forma cristalina del Fe puro puede disolver en función de la temperatura.

En particular, de todas las transformaciones de fase mencionadas, en esta tesis se estudian las transformaciones que involucran los cambios de la forma alotrópica del  $Fe_\gamma$ , en las aleaciones Fe-C-Si, desde el final de la solidificación hasta alcanzar la temperatura ambiente.<sup>3</sup>

### 3.4. El diagrama Fe-C-Si

Tal como se mencionó, en la Figura 1.2 se ha superpuesto un diagrama pseudo binario estable Fe-C-Si (sistema Fe-C estable en línea a trazos), y un diagrama metaestable Fe-Fe<sub>3</sub>C (sistema Fe-C metaestable en línea continua).

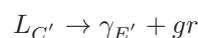
El diagrama Fe-Fe<sub>3</sub>C se refiere, fundamentalmente, a los aceros y a las fundiciones blancas y corresponde a las aleaciones Fe-C-Si con un bajo contenido de Si (típicamente inferior al 1% Si).

En la Figura 1.2 se muestra diagrama pseudo binario estable correspondiente a un sistema ternario Fe-C-Si, en el mismo se indican los cambios alotrópicos del Fe en función de la concentración del C y de la temperatura, observándose que el Fe aparece disociado del C. Este último elemento precipita en forma de grafito en lugar del compuesto intermetálico llamado cementita. Uno de los principales factores que favorecen la disociación del Fe<sub>3</sub>C en Fe y grafito, son las elevadas concentraciones de Si.

En el caso de las fundiciones, y teniendo en cuenta los elevados porcentajes de Si presentes en estas aleaciones, nunca las transformaciones de fase ocurren en uno de los sistemas mostrados en la Figura 1.2, sino que se desarrollan según ambos sistemas. En teoría y para enfriamientos lo suficientemente lentos, los cambios de fase deberían responder siempre al diagrama Fe-C-Si. Sin embargo, resulta imposible alcanzar los valores de las velocidades de enfriamiento que conduzcan a transformaciones de fase según el diagrama estable Fe-C únicamente. Por otro lado, en las aleaciones ternarias Fe-C-Si, las velocidades de enfriamiento pueden ser tal que para una misma composición se obtengan fundiciones blancas, atruchadas, o grises. En estas últimas y al igual que en las fundiciones nodulares, las transformaciones de fase no responden a un diagrama en particular, desarrollándose según los dos sistemas esquematizados en la Figura 1.2: el estable y el metaestable tal como se describe en la siguiente subsección.

#### 3.4.1. Análisis del enfriamiento de una fundición nodular eutéctica

En la mayoría de los casos, la temperatura de colada de una fundición nodular se encuentra entre los 1450°C y los 1400°C (punto 1 en la Figura 1.2). Una vez que el metal colado comienza a enfriar y alcanza los 1148°C, el líquido tiene la composición y la temperatura eutéctica transformando en dos sólidos (punto  $C'$  en la Figura 1.2), formándose austenita, cuya solubilidad máxima en C corresponde al punto  $E'$  en la Figura 1.2, y grafito, de aquí que:



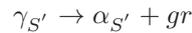
Al coexistir tres fases durante la transformación eutéctica, la ley de Gibbs resulta:

$$V_{Gibbs} = 3 + 1 - 3 = 1$$

<sup>3</sup>La transformación bainítica no es contemplada.

Con lo cual el sistema sistema es univariante, y la transformación tiene lugar a temperatura variable. Finalizada la solidificación y a temperaturas menores a la eutéctica, la austenita se comporta como una solución sólida sobresaturada en C, por lo que al continuar disminuyendo la temperatura, expulsará el C que difundirá hacia los nódulos de grafito o hacia la Fe<sub>3</sub>C existente, dependiendo de la velocidad de enfriamiento y de la composición de la aleación.

La difusión del C de la austenita hacia las zonas alejadas de la interfase con el grafito, ocasiona el empobrecimiento en C de la austenita residual a una tasa dada por la pendiente de la línea E'S' en la Figura 1.2, una vez que la temperatura de la aleación llega al punto S' (límite crítico inferior A<sub>1</sub>), la austenita tiene la composición y la temperatura del eutectoide estable, siendo ambas condiciones suficientes para que transforme según el sistema estable de la siguiente forma:



Nuevamente, al coexistir tres fases: austenita, ferrita y grafito, la ley de Gibbs resulta:

$$V_{Gibbs} = 3 + 1 - 3 = 1$$

Con lo cual la transformación eutectoide estable se realiza a temperatura variable al resultar un sistema univariante.

Cuando la temperatura de la fundición cae por debajo de la línea A<sub>1</sub>, el C contenido en la ferrita precipita en forma de grafito según el sistema Fe-C-Si, la difusión del C de la ferrita se debe a la saturación en C de esta fase a temperaturas menores al límite crítico inferior (A<sub>1</sub>), siendo en esta etapa de la transformación, la velocidad de crecimiento del grafito función de la pendiente de la línea P'Q. Si al alcanzar la temperatura eutectoide metaestable la austenita no ha transformado totalmente en ferrita y grafito, precipitará la Fe<sub>3</sub>C terciaria, y al constituyente que resulta del crecimiento cooperativo y de difusión de corto alcance entre la ferrita y las láminas de Fe<sub>3</sub>C se lo conoce como perlita.

Finalmente y debido al proceso de crecimiento competitivo entre el eutectoide estable y el metaestable, la austenita transformará hasta agotarse en ferrita, grafito y perlita.

### 3.5. Termodinámica de los cambios de fase

Una de las ramas de la física en base a cuyos principios y leyes se estudian los cambios de fase, es la termodinámica. Ésta nos permite calcular propiedades tales como la composición de una fase en una aleación, y las propiedades básicas de una aleación como son sus coeficientes de partición o las pendientes de las líneas de liquidus y solidus entre otras.

#### 3.5.1. El equilibrio

La energía libre de Gibbs de una fase es función de la temperatura, de la composición química, y de la presión. Y el equilibrio de una fase ocurre cuando la energía libre de Gibbs es mínima, lo cual implica que:

$$dG(P, T, n_i) = \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_i, \dots} dT + \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_i, \dots} dP + \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j, \dots} dn_i + \dots = 0 \quad (3.2)$$

donde G es la energía libre de Gibbs, P es la presión y n<sub>i</sub> es el número de moles o átomos de un elemento i en la fase. A su vez, las derivadas parciales de la energía libre se definen como la energía libre parcial molar,

o más comunmente como el potencial químico al cual se lo expresa como:

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j \dots} \tag{3.3}$$

En el equilibrio y asumiendo a los valores de  $T$  y  $P$  constantes, la expresión 3.2 queda:

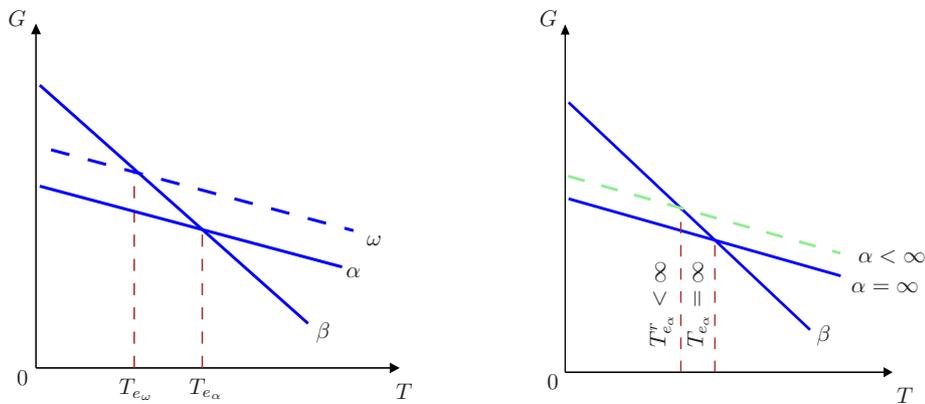
$$dG(n_i) = \mu_i dn_i + \mu_j dn_j + \dots = 0 \tag{3.4}$$

Para que en un sistema multicomponente se cumpla la igualdad 3.4, el potencial químico de cada componente deberá ser el mismo en todas las fases, de donde resulta:

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \tag{3.5}$$

donde  $\alpha$  y  $\beta$  denotan dos fases distintas de un mismo material. La igualdad escrita mediante la expresión 3.5 corresponde a un sistema binario de dos componentes en equilibrio.

Aún cuando las condiciones de equilibrio casi no se dan en la realidad, asumiendo equilibrio local termodinámico, las concentraciones pueden determinarse usando un diagrama de equilibrio de fases. La condición de equilibrio local termodinámico se considera válida cuando la velocidad de una transformación es muy lenta, o cuando la difusión de un elemento es muy rápida, de esta manera, la expresión 3.5 puede considerarse válida y las concentraciones de dos fases cualesquiera en contacto, se calculan a partir del diagrama de equilibrio de la aleación correspondiente.



(a) Variación de la energía libre en función de la temperatura.

(b) Disminución de la temperatura de equilibrio debido al efecto de la curvatura de la interfaz  $\alpha/\beta$ .

Figura 3.2: Variación de la temperatura de equilibrio debido a la curvatura de una interfaz de cambio de fase.

### 3.5.2. El sobreenfriamiento

La fuerza impulsora para que un cambio de fase tenga lugar, tiene su origen en las variaciones de la energía libre del sistema considerado. La energía libre de *Helmholtz* por unidad de mol (energía libre molar), o por unidad de volumen (energía libre volumétrica) de una sustancia, se define como:

$$F = E + Pv - TS \tag{3.6}$$

donde  $E$  es la energía interna,  $v$  es el volumen específico y  $S$  es la entropía.<sup>4</sup>

Considerando como válidas las siguientes hipótesis:

1. El sistema bajo análisis es un metal puro.
2. La presión en el sistema es constante.
3. La interfase de cambio de fase del sistema es plana (esto implica que el radio de curvatura es infinito,  $r = \infty$ ).
4. No existen gradientes térmicos en el sistema.

La energía libre de *Helmholtz* (ecuación 3.6), se transforma en la energía libre de *Gibbs* de donde resulta:

$$G = H - TS \quad (3.7)$$

donde  $H = E + Pv$  es la entalpía.

En la Figura 3.2(a) se muestra la variación de la energía libre de *Gibbs* en función de la temperatura, donde debido a que la pendiente de la línea que muestra el cambio de la energía libre de la fase  $\beta$  es mayor que la de la fase  $\alpha$ , las dos líneas deben intersectarse a la temperatura de equilibrio  $T_{e_\alpha}$ . Asumiendo condiciones normales para la nucleación de la fase  $\alpha$ , cuando el valor de la temperatura sea menor al valor de  $T_{e_\alpha}$ , la fase estable  $\alpha$  se formará. En tanto si la nucleación de la fase  $\alpha$  es suprimida, la fase metaestable  $\omega$  nucleará y se formará a una temperatura menor a la de equilibrio ( $T_{e_\alpha}$ ), correspondiente a  $T_{e_\omega}$ .

Considerando el valor de la energía libre de *Gibbs* de las fases  $\alpha$  y  $\beta$  correspondientes a la temperatura de equilibrio  $T_{e_\alpha}$ , tal como se muestra en la Figura 3.2(a) se tendrá que:

$$G_\alpha = G_\beta \quad (3.8)$$

La igualdad 3.8 expresa que a la temperatura de equilibrio  $T_{e_\alpha}$ , la diferencia entre los valores de las energías libres correspondientes a las fases  $\alpha$  y  $\beta$  es nula (lo mismo ocurre con el potencial químico, como puede deducirse a partir de la expresión 3.5). Asumiendo que a la temperatura de equilibrio  $T_{e_\alpha}$  coexisten las fases  $\alpha$  y  $\beta$ , el cambio del valor de la energía libre volumétrica estará dado por:

$$\Delta G_v = G_\beta - G_\alpha = (H_\beta - H_\alpha) - T_{e_\alpha}(S_\beta - S_\alpha) = 0 \quad (3.9)$$

En tanto que a una temperatura menor a la de equilibrio ( $T_{e_\alpha}$ ), el cambio en la energía libre volumétrica resultará:

$$\Delta G_v = G_\beta - G_\alpha = \Delta H_{cf} - T \frac{\Delta H_{cf}}{T_{e_\alpha}} = \Delta H_{cf} \frac{T_{e_\alpha} - T}{T_{e_\alpha}} = \Delta S_{cf} \Delta T \quad (3.10)$$

donde  $\Delta H_{cf}$  es la variación de la entalpía durante el cambio de fase o el calor latente volumétrico,  $\Delta S_{cf}$  es la entropía del cambio de fase, y  $\Delta T$  es el sobreenfriamiento con respecto a la temperatura de equilibrio  $T_{e_\alpha}$ . A partir de la expresión 3.10, puede observarse que si  $\Delta T = 0$ ,  $\Delta G_v = 0$ , lo cual nos dice que de no darse un sobreenfriamiento (de cualquier naturaleza), el sistema permanece en equilibrio y no tiene lugar ningún cambio de fase, de donde se concluye que un cambio de fase no puede llevarse a cabo sino se da un sobreenfriamiento.

El análisis llevado a cabo se ajusta a las simplificaciones enumeradas anteriormente, lo cual implica que el cambio en la energía libre volumétrica del metal solo se debe a los cambios en el volumen al pasar de una fase  $\alpha$  a otra fase  $\beta$  ( $\Delta G_v$ ). Sin embargo, al relajar las hipótesis mencionadas al inicio de esta subsección, el

<sup>4</sup>A partir de la expresión 3.6 puede observarse que en un sistema aislado la energía libre de *Helmholtz* solamente puede disminuir.

sistema incrementará su energía libre en un valor que estará dado por:

$$\Delta F = -\Delta G_v + \Delta G_r + \Delta G_T + \Delta G_c + \Delta G_k + \Delta F_P \quad (3.11)$$

donde  $\Delta G_r$ ,  $\Delta G_T$ ,  $\Delta G_c$ ,  $\Delta G_k$  y  $\Delta F_P$ , son los incrementos de las energías libres debido a la curvatura, a la temperatura, a la composición, a la velocidad de la transformación y a la variación de la presión respectivamente. A continuación se da una breve descripción de cada uno de estos términos.

### Sobreenfriamiento por curvatura

Hasta el momento, a la interfaz entre las fases  $\alpha$  y  $\beta$  se la ha considerado plana, lo cual raramente sucede en la interfase de un cambio de fase en condiciones reales, y menos aún al inicio de una transformación, donde la nueva fase se inicia a partir de puntos discretos (núcleos), dado que a medida que el volumen de dichos núcleos disminuye, la relación superficie/volumen aumenta, y como consecuencia la contribución de la energía de interfase a la energía libre total del núcleo también aumenta, de aquí que cuando el tamaño de los núcleos de la fase  $\beta$  disminuye, la entalpía libre de dicha fase aumenta. En la Figura 3.2(b) se muestra cómo al considerar un núcleo de radio finito su energía libre se desplaza en sentido ascendente en una cantidad  $\Delta G_r$ , lo cual deriva en la disminución de su temperatura de equilibrio, de donde se tiene que  $T_{e_{r<\infty}} < T_{e_{r=\infty}}$ .

Assumiendo que la nueva fase  $\beta$  precipita en forma de pequeñas esferas, cuando la partícula incrementa su radio en una cantidad  $dr$ , el trabajo requerido para crear una nueva superficie deberá ser igual a la disminución de la energía libre volumétrica, esto es:

$$\frac{d}{dr}(4\pi r^2 \gamma_{sup}) = \frac{d}{dr}(4/3\pi r^3 \Delta G_v) \quad (3.12)$$

donde  $\gamma_{sup}$  es la energía interfacial.

El incremento de la energía libre volumétrica se obtiene derivando la expresión 3.12 de donde resulta:

$$\Delta G_v = \frac{2\gamma_{sup}}{r} \quad (3.13)$$

La expresión 3.13 también puede expresarse como:

$$\Delta G_v = \gamma_{sup} K_{cur} \quad (3.14)$$

donde  $K_{cur}$  es la curvatura.<sup>5</sup>

Reemplazando la expresión 3.10 en la expresión 3.14, al sobreenfriamiento por curvatura se lo expresa en función de la curvatura como:

$$\begin{aligned} \Delta S_{cf} \Delta T_r &= \gamma_{sup} K_{cur} \\ \Delta T_r &= T_{e_\alpha} - T_{e_\alpha}^r = \frac{\gamma_{sup} K_{cur}}{\Delta S_{cf}} = \left( \frac{\gamma_{sup}}{\Delta S_{cf}} \right) K_{cur} = \Gamma_{GT} K_{cur} \\ \Delta T_r &= \Gamma_{GT} K_{cur} \end{aligned} \quad (3.15)$$

donde  $\Delta T_r$  es el sobreenfriamiento por curvatura,  $T_{e_\alpha}^r$  es la temperatura de equilibrio de un núcleo de la fase  $\beta$  de radio finito e igual a  $r$ , y  $\Gamma_{GT}$  es el coeficiente de *Gibbs-Thomson* a través del cual se tiene en cuenta la energía que se requiere para formar una nueva superficie de una sustancia dada a partir de otra, o expandir una existente.

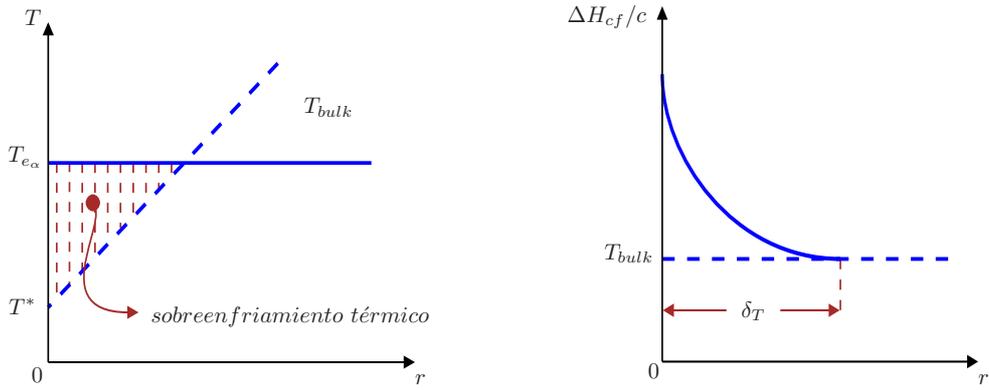
<sup>5</sup>Para un caso bidimensional y considerando un segmento de una curva de longitud  $\delta l$  y pendiente  $\delta\theta$ , a la curvatura se la puede expresar como:  $K_{cur} = \delta\theta/\delta l$ , siendo  $\delta l = r\delta\theta$ , con lo que finalmente  $K_{cur} = 1/r$ .

**Sobreenfriamiento térmico**

Según ha podido verse, la fase  $\beta$  nuclea y crece debido al sobreenfriamiento por curvatura en la interfase  $\alpha/\beta$  de un metal puro. Sin embargo, si la nucleación de la fase  $\beta$  no ocurre, un sobreenfriamiento adicional se presenta en la interfase, el sobreenfriamiento térmico  $\Delta T_T$  esquematizado en la Figura 3.3(a). No teniendo en cuenta el sobreenfriamiento por curvatura, el sobreenfriamiento térmico en las zonas de la fase  $\beta$  alejadas de la interfase con la fase  $\alpha$  del metal puro resulta:

$$\Delta T_T^{bulk} = T_{e\alpha} - T_{bulk} \tag{3.16}$$

donde  $T_{bulk}$  es la temperatura en la fase  $\beta$  alejada de la interfase  $\alpha/\beta$ .



(a) Sobreenfriamiento térmico en la zona de una fase  $\beta$  alejada de otra fase  $\alpha$ .

(b) Sobreenfriamiento térmico en una interfase  $\alpha/\beta$ .

Figura 3.3: Sobreenfriamiento térmico en una interfase  $\alpha/\beta$ .

La expresión 3.16 es el sobreenfriamiento térmico de un punto de la fase  $\beta$  alejada de la interfase de cambio de fase. Al tener lugar un cambio de fase, en la interfase  $\alpha/\beta$  deberá considerarse el calor latente propio del cambio de fase, asumiendo que una capa límite de altura  $\Delta H_{cf}/c$  y longitud  $\delta_T$  es formada desde la interfase  $\alpha/\beta$  hacia el interior de la fase  $\beta$  (Figura 3.3(b)), el sobreenfriamiento térmico en la interfase  $\alpha/\beta$  resulta:

$$\Delta T_T^* = T^* - T_{bulk} \tag{3.17}$$

Reemplazando la expresión 3.10 en la expresión 3.17, el incremento en la energía libre debido al sobreenfriamiento térmico es:

$$\Delta G_T = \Delta S_{cf}(T^* - T_{bulk}) \tag{3.18}$$

En algunos casos, un metal puro puede llegar a alcanzar grandes sobreenfriamiento antes de que cambie de fase; por ejemplo, el hierro puro puede llegar a sobreenfriarse 300°C antes de solidificar (Stefanescu, 2005), lo cual tiene su origen en la falta de defectos e imperfecciones de las estructuras cristalinas que favorezcan la nucleación de la nueva fase, características en los metales puros.

**Sobreenfriamiento constitucional**

Relajando la consideración hecha de que el metal que cambia de fase es puro, tal es el caso de las aleaciones, el campo de un soluto introduce un cambio adicional en el valor de la energía libre al cual le corresponderá un sobreenfriamiento adicional. En la Figura 3.4 se muestra una porción de un diagrama de fase de una aleación binaria de concentración inicial  $C_0$  transformando en la fase  $\beta$ .  $T_\beta$  y  $T_\alpha$  son las temperaturas a las cuales la

aleación de composición inicial  $C_0$  comienza y termina su cambio de fase.  $T^*$  es la temperatura de la interfase  $\alpha/\beta$  durante el cambio de fase.<sup>6</sup> A la temperatura  $T^*$  la composición de la fase  $\alpha$  en la interfase es  $C_\alpha^*$ , y la de la fase  $\beta$  es  $C_\beta^*$ , y a la relación entre la composición de la fase  $\alpha$  y la de la fase  $\beta$  en la interfase, se la simboliza con la letra  $k$  y se la define como el coeficiente de partición de una fase, esto es:

$$k = \left( \frac{C_\alpha^*}{C_\beta^*} \right)_{P,T=cte.} \quad (3.19)$$

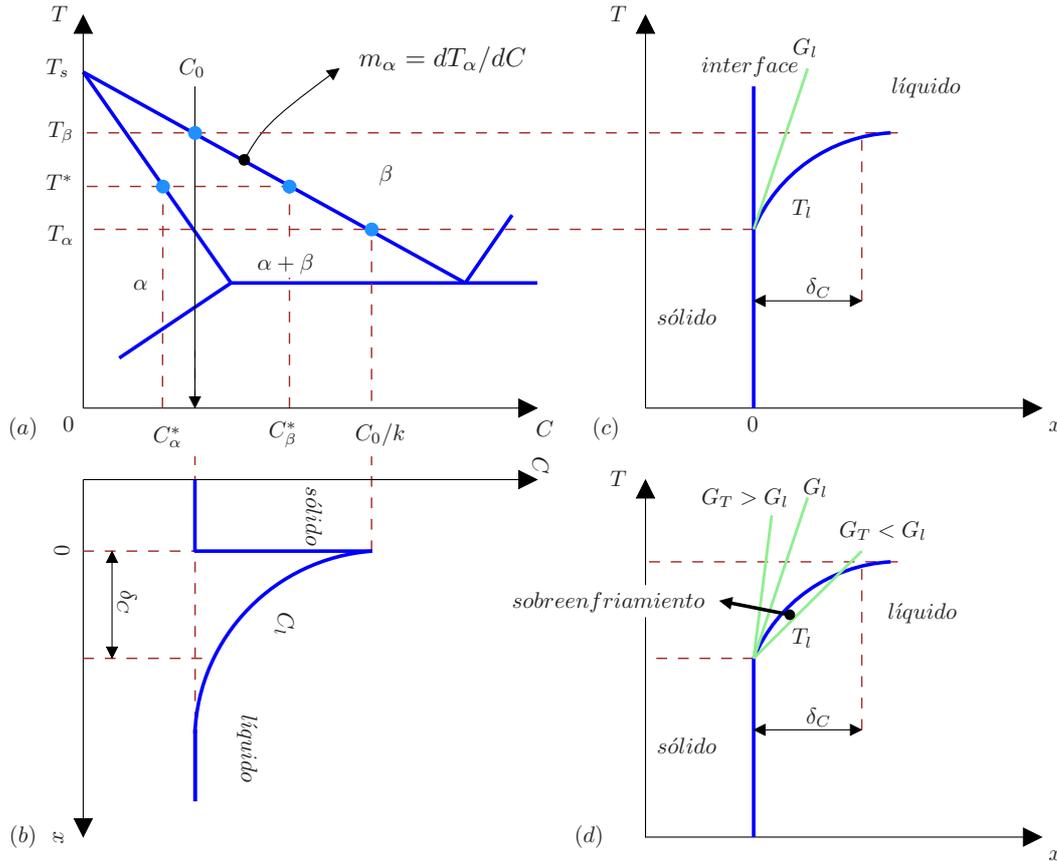


Figura 3.4: (a) Esquema de una parte de un diagrama de fase de una aleación binaria. (b) Perfil de concentración correspondiente. (c) Perfil de temperatura en el líquido delante de la interfase de cambio de fase. (d) Sobreenfriamiento constitucional debido a la diferencia entre el valor del gradiente térmico originado por la extracción de calor y del gradiente de temperatura en el líquido delante del frente de transformación.

Considerando la pendiente de la línea de máxima solubilidad del soluto en la fase  $\alpha$  constante ( $m_\alpha$  en la Figura 3.4(a)). La relación entre la temperatura y la concentración de soluto en la fase  $\alpha$  puede establecerse a partir de una función lineal como:

$$\Delta T_0 = T_\alpha - T_\beta = -m_\alpha \Delta C_0 \quad (3.20)$$

donde  $\Delta T_0$  es la diferencia entre las temperaturas de inicio y fin de la transformación para una concentración inicial de la aleación  $C_0$ ,  $m_\alpha$  es la pendiente de la línea de máxima solubilidad del soluto en la fase  $\alpha$ , y  $\Delta C_0$  es la diferencia entre los valores de la concentración de soluto en la fase  $\alpha$  para una temperatura comprendida

<sup>6</sup>Notar que para este caso y según la nomenclatura empleada, la temperatura de equilibrio  $T_{e_\alpha} = T_{e_\beta}$ .

entre  $T_\alpha$  y  $T_\beta$ . Empleando ahora la definición dada en la expresión 3.19,  $\Delta C_0$  puede expresarse como:

$$\Delta C_0 = \frac{C_0}{k} - C_0 = \frac{C_0}{k}(1 - k) \quad (3.21)$$

Al analizar la expresión 3.20, se pone de manifiesto que la diferencia entre las concentraciones de soluto en una misma fase para dos valores de la temperatura, será la responsable del sobreenfriamiento constitucional o composicional  $\Delta T_c$ . De la Figura 3.4 se deduce que su valor estará dado por:

$$\Delta T_c = T_\beta - T^* = -m_\alpha(C_\beta^* - C_0) \quad (3.22)$$

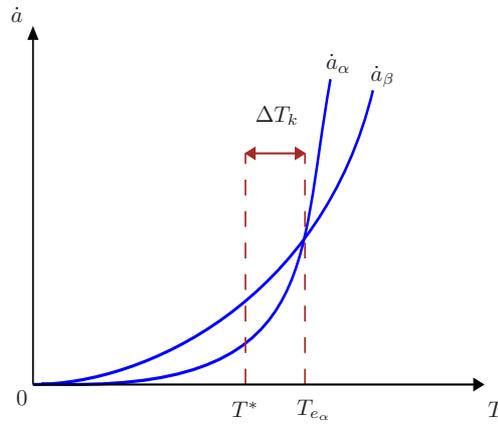


Figura 3.5: Sobreenfriamiento cinético basado en consideraciones atómicas.

### Sobreenfriamiento cinético

El concepto de sobreenfriamiento también puede entenderse en función de la cinética de los átomos en la interfase de cambio de fase. En el caso de análisis, cuando la interfase de cambio de fase  $\alpha/\beta$  se mueve, la transferencia neta de átomos a través de la misma resulta:

$$a_\alpha - a_\beta = \text{átomos hacia } \alpha - \text{átomos hacia } \beta \quad (3.23)$$

En el equilibrio, el flujo de átomos entrantes y salientes en cada una de las fases a través de la interfase debe ser el mismo, de aquí que:

$$\dot{a}_\alpha = \dot{a}_\beta \quad (3.24)$$

donde  $\dot{a}_\alpha$  y  $\dot{a}_\beta$  son el número de átomos por unidad de área y tiempo que entran y salen de las fases  $\alpha$  y  $\beta$  respectivamente. En este caso y como se observa en la Figura 3.5, las curvas correspondientes a cada uno de los miembros de la igualdad 3.24 se intersectan en  $T_{e_\alpha}$ , y para que el cambio de fase ocurra, el flujo de átomos de soluto hacia la fase  $\alpha$  deberá ser mayor que el flujo de átomos de soluto hacia la fase  $\beta$ , lo cual implica que el valor de la temperatura en la interfase sea menor que la temperatura de equilibrio  $T_{e_\alpha}$ , y un sobreenfriamiento adicional deba presentarse, el sobreenfriamiento cinético  $\Delta T_k$ .

Una explicación alternativa a la dada en el párrafo precedente fué dada por [Biloni y Boettinger \(1996\)](#). Estos autores partieron considerando que la velocidad neta de cambio fase es:

$$v = v_c - v_c e^{\Delta G/RT} \quad (3.25)$$

donde  $v_c$  corresponde a una velocidad máxima hipotética para una fuerza impulsora infinita, haciendo una expansión en serie para la función exponencial,<sup>7</sup> no considerando los términos de segundo grado y asumiendo la expresión 3.10 como válida cerca del equilibrio, resulta:

$$v = v_c \frac{\Delta H_{cf} \Delta T_k}{RT_{e_\alpha}^2} \quad (3.26)$$

Despejando de la expresión 3.26 el sobreenfriamiento cinético está dado por:

$$\Delta T_k = \frac{RT_{e_\alpha}^2}{\Delta H_{cf}} \frac{v}{v_c} \quad (3.27)$$

### Sobreenfriamiento por presión

Relajando finalmente la hipótesis establecida en la Subsección 3.5.2 mediante la cual consideramos que la presión es constante, para la cual consideramos que se aplica una presión local en la interfase de cambio de fase  $\alpha/\beta$ , o que una presión es aplicada a todo el sistema. El cambio en la energía libre de las fases  $\alpha$  y  $\beta$  para pequeñas variaciones en la presión y la temperatura, puede calcularse a partir de la expresión 3.6 como:<sup>8</sup>

$$\begin{aligned} \Delta F_\beta &= \nu_\beta \Delta P - S_\beta \Delta T \\ \Delta F_\alpha &= \nu_\alpha \Delta P - S_\alpha \Delta T \end{aligned} \quad (3.28)$$

De forma tal que en el equilibrio se cumplirá que:

$$\Delta G_\alpha - \Delta G_\beta = 0 \quad (3.29)$$

Reemplazando el valor de la expresión 3.28 en la expresión 3.29, al sobreenfriamiento debido a la presión aplicada a la interfase  $\alpha/\beta$  o al sistema completo, resultará:

$$\Delta T_P = \frac{\Delta P \Delta v}{\Delta S_{cf}} \quad (3.30)$$

La expresión 3.30 se conoce como ecuación de *Clapeyron*, y de su análisis se deduce que el sobreenfriamiento por la presión podrá ser positivo o negativo, dependiendo de si el metal/aleación durante el cambio de fase se expande ( $\Delta v > 0$ ), o si se contrae ( $\Delta v < 0$ ).

Generalmente, en los metales y las aleaciones el sobreenfriamiento por presión es pequeño, pudiendo llegar a ser del orden de los  $10^{-2}$  K/atm (Stefanescu, 2005), de aquí que en la mayoría de los casos no sea tenido en cuenta.

### 3.5.3. Apartamiento del equilibrio

En la Sección 3.5.2 se demostró que un cambio de fase solo puede darse si existe un sobreenfriamiento (expresión 3.10). El grado de apartamiento del equilibrio de un cambio de fase depende de la velocidad de la transformación pudiéndose clasificar y caracterizar de acuerdo a la Tabla 3.1.

A medida que la velocidad de enfriamiento de una aleación fundida aumenta, las transformaciones de fase pasan de ser difusionales a no difusionales (transformaciones masivas,<sup>9</sup> y martensíticas).<sup>10</sup>

<sup>7</sup> $(1 - e^x) \approx x$ .

<sup>8</sup>Este razonamiento es válido siempre que la variación de la energía interna, del volumen, y de la entropía sean despreciables frente a las condiciones propuestas.

<sup>9</sup>Este tipo de transformaciones ocurre por nucleación y crecimiento debido a la difusión térmica de átomos a través de la interfase que crece a gran velocidad. Se caracteriza porque la composición se mantiene constante y los bordes de grano de la nueva fase pueden atravesar los bordes de los granos de la fase a partir de la cual se origina.

<sup>10</sup>Transformación originada por el desplazamiento coordinado de átomos, iones o moléculas a distancias menores que la distancia

Equilibrio global	No existen gradientes de composición No existen gradientes de temperatura Es aplicable la regla de la palanca
Equilibrio local estable	El diagrama de fases da la concentración solo en la interfase Corrección por curvatura.
Equilibrio local metaestable	La fase estable no puede nuclearse o crecer lo suficientemente rápido El diagrama de fase metaestable da las concentraciones en la interfase
Ruptura del equilibrio	El diagrama de fase no da la temperatura ni la composición Los potenciales químicos no son iguales en la interfase La diferencia de las energías libres de las fases no es suficiente para que la reacción ocurra

Tabla 3.1: Jerarquía del equilibrio en función de la velocidad de una transformación según Boettinger y Perepezko (1985).

El equilibrio global requiere que el potencial químico y la temperatura sean iguales en todo el sistema (Subsección 3.5.1), en un cambio de fase esto solo se da cuando la transformación se lleva a cabo a una velocidad considerablemente menor que la difusión de los átomos de soluto; lo cual solo ocurre para tiempos geológicos o para procesos (tratamiento térmico) de normalizado durante un largo tiempo, en este caso, las fracciones de fase pueden calcularse a partir de la regla de la palanca y mediante el diagrama de fases pueden determinarse las composiciones de las fases.

No obstante lo mencionado en el párrafo anterior, durante las transformaciones de fase en estado sólido se dan gradientes de composición y de temperatura en todo el sistema, en estos casos, la cinética global de la transformación puede describirse usando los principios de conservación de masa, elementos y energía a los fines de conocer la variación de la temperatura y la composición durante todo el proceso, en tanto el diagrama de equilibrio se utiliza para evaluar la composición en las interfases, a esta condición se la conoce como condición de equilibrio estable local termodinámico.

Otro caso se presenta cuando las condiciones de un cambio de fase según un sistema estable son reemplazadas por condiciones de equilibrio metaestable en una interfase, el diagrama de equilibrio metaestable se utiliza para evaluar la composición en la interfase de cambio de fase; un caso típico donde se da esta condición, es la transición de fundición gris a blanca, donde el eutéctico estable formado por las fases grafito y austenita, es sustituido por el eutéctico metaestable  $\text{Fe-Fe}_3\text{C}$ , lo cual puede deberse a condiciones adversas para que nucleee el grafito o a una elevada velocidad de enfriamiento (típicamente mayores a  $0,01 \text{ }^\circ\text{C/s}$ ).

Cuando se alcanzan grandes sobreenfriamientos debido a elevadas velocidades de enfriamiento, la igualdad de los potenciales químicos en la interfase no se cumple, en este caso la velocidad de la transformación es mayor que la de difusión de los átomos de soluto en la fase que transforma, esto ocasiona que el soluto sea atrapado en la fase transformada a niveles que exceden los valores de su solubilidad de equilibrio; un ejemplo de esta situación se da cuando se tiene una solidificación rápida (el soluto es atrapado cuando la velocidad de solidificación excede los  $5 \text{ }^\circ\text{C/s}$ ).

La descripción llevada a cabo según la Tabla 3.1, permite clasificar una transformación dependiendo del grado de equilibrio con que se desarrolla en:

- Procesos que ocurren con equilibrio local en la interfase.
- Procesos que ocurren sin equilibrio en la interfase.

interatómica de la fase a partir de la cual se origina. Este tipo de transformación tiene lugar a temperaturas relativamente bajas y a la temperatura a partir de la cual se da se la indica como  $M_S$ , símbolo que proviene de la sigla en inglés “Martensite Start”.

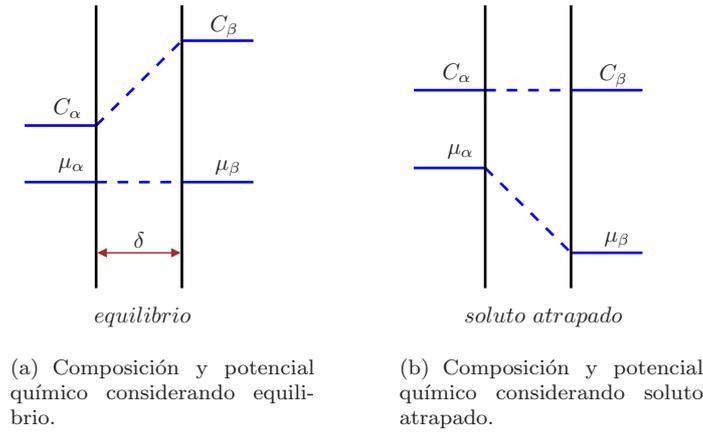


Figura 3.6: Composición y potencial químico para los casos de equilibrio y de soluto atrapado en un cambio de fase.

### Equilibrio local en la interfase

Asumiendo condiciones locales de equilibrio (estables o metaestables) durante una transformación, la temperatura de una interfase no solo será función de la composición dada por el diagrama de fases para una temperatura dada, sino también de la curvatura de la interfase, y de la difusión del calor y del soluto (Sección 3.5.2), las cuales afectarán las condiciones del sobreenfriamiento local. De esta manera, para expresar las condiciones de equilibrio local en una interfase, se deben considerar todas las contribuciones al sobreenfriamiento en una interfase.

El sobreenfriamiento total en una interfase de un cambio de fase con respecto a una zona alejada de la fase alejada de dicha interfase, resulta de la suma algebraica de todos los sobreenfriamientos, de donde se obtiene:

$$\Delta T = \Delta T_k + \Delta T_r + \Delta T_c + \Delta T_T + \Delta T_P \quad (3.31)$$

En general, en las transformaciones en estado sólido los sobreenfriamientos cinético y por presión son despreciables. Reemplazando las expresiones obtenidas en la Sección 3.5.2 en la expresión 3.31, el sobreenfriamiento en la interfase en condiciones de equilibrio es:

$$\begin{aligned} \Delta T &= \Delta T_c + \Delta T_T + \Delta T_P \\ &= (T^* - T_{bulk}) + (T_\beta - T^*) + \Gamma_{GT} K_{cur} \\ &= T_s + m_\alpha C_0 + \Gamma_{GT} K_{cur} - T_{bulk} \end{aligned} \quad (3.32)$$

Para velocidades de enfriamiento de hasta  $10^3 K/s$ , el equilibrio local con partición de soluto entre dos fases se mantiene, y el sobreenfriamiento de la interfase es pequeño; en cambio, cuando la velocidad de enfriamiento es superior a  $10^3 K/s$ , el equilibrio en la interfase se rompe.

El equilibrio local en una interfase puede alcanzarse para grandes sobreenfriamientos si la nucleación de la nueva fase no es favorecida, en este caso, las líneas que indican la solubilidad de las fases involucradas en la transformación pueden ser extendidas, obteniendo su proyección metaestable de donde se calculan sus composiciones para una temperatura dada, como se muestra en la Figura 1.2 (líneas rojas punteadas a temperaturas menores al valor de la temperatura eutéctica para dos fases  $\alpha$  y  $\beta$ ).

### Soluto atrapado

Tal como fuera mencionado en la Subsección 3.5.1, en un sistema multicomponente la condición de equilibrio implica la igualdad de los potenciales químicos de los componentes en todas las fases (Figura 3.6(a) y expresión 3.5).

Matemáticamente, a la condición de equilibrio en una interfase de cambio de fase se la expresa como:  $V_{ava} \ll D/\delta$ ; donde  $V_{ava}$  es la velocidad de la transformación,  $D$  es el coeficiente de difusión interfacial, y  $\delta$  es la distancia de salto atómico esquematizada en la Figura 3.6(a). En este caso  $D$  es menor que  $D_{bulk}$  y al coeficiente de equilibrio se lo calcula a partir de la expresión 3.19. Si la relación entre las dos velocidades es tal que  $V_{ava} \gg D/\delta$ ; la igualdad entre los dos potenciales químicos en ambas fases a través de la interfase de cambio de fase se pierde, la composición a través de la interfase es uniforme y el coeficiente de partición vale uno, presentándose el caso mostrado en la Figura 3.6(b).<sup>11</sup>

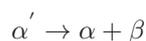
## 3.6. Transformaciones difusionales en estado sólido

La mayoría de las transformaciones de fase que ocurren en los metales y aleaciones se deben a los movimientos atómicos activados térmicamente (difusión). La formación de una fase estable  $\beta$  a partir de otra fase  $\alpha$  puede implicar:

- Un cambio en la estructura cristalina.
- Un cambio en la composición.
- Un cambio en la estructura cristalina y en la composición.

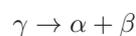
Las transformaciones de fase en estado sólido pueden clasificarse como (Porter y Easterling, 2001):

1. Transformaciones por precipitado: en este caso la transformación puede expresarse como:



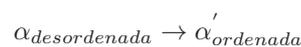
donde  $\alpha'$  es una “solución sólida sobre-saturada”,  $\beta$  es un precipitado estable o metaestable, y  $\alpha$  es una solución sólida más estable pero con la misma estructura cristalina que la fase  $\alpha'$ .

2. Transformación eutectoide: contempla la transformación estable o metaestable de una fase en una mezcla más estable de dos o más fases, esto es:



Esta transformación es típica en los aceros y fundiciones (punto  $S'$  de la Figura 1.2).

3. Transformación por reordenamiento: en este caso la reacción se explica por sí sola y se indica como:



4. Transformaciones masivas: en este caso la fase original transforma en una o más fases las cuales tienen la característica de poseer la misma composición que la fase a partir de la cual se originan, pero diferente estructura cristalina, es decir:



<sup>11</sup>Usando los valores típicos de  $D = 2,510^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$  y  $\delta = 0,510^{-9} \text{ m}$ , la velocidad crítica para el atrapado de soluto es  $5 \text{ m/s}$ .

5. Cambios polimórficos: estas transformaciones ocurren en un sistema de un solo componente debido a que distintas estructuras cristalinas son estables en distintos rangos de temperaturas, un ejemplo clásico de esta transformación es la transformación de la austenita a la ferrita.

A excepción de las transformaciones del tipo masivas, las cuatro transformaciones mencionadas anteriormente son del tipo difusional, es decir, ocurren según las siguientes etapas (Janssens et al., 2007; Christian, 2002; Reed Hill, 1991):

- Nucleación: etapa inicial de una fase, es un proceso estocástico caracterizado y dependiente de las fluctuaciones térmicas y composicionales.
- Crecimiento: etapa intermedia dependiente del aglomeramiento controlado de un conjunto de átomos nucleados, es un proceso determinístico cuyas fuerzas impulsoras son de carácter químico y/o mecánico.
- Engrosamiento: tercera etapa en la cual una partícula de pequeño tamaño es disuelta en favor del engrosamiento de las más grandes, es un proceso gobernado por la presión inducida por la curvatura. Esta presión tienen su origen en la energía interfacial asociada a una interfaz curvada formada entre el precipitado y la matriz en la cual está embebido, por lo general afecta más al precipitado (propiedades termodinámicas), su influencia en los estados de equilibrio pueden llegar a ser sustanciales en particular cuando los precipitados son muy pequeños (efecto de *Gibbs-Thomson*).

En particular, las transformaciones de fase estudiadas y modeladas en esta tesis corresponden a:

- El crecimiento de los nódulos de grafito desde el final de la solidificación hasta alcanzar el límite superior del intercrítico eutectoide estable (transformación por reordenamiento).
- La transformación eutectoide estable: donde la austenita transforma a ferrita y grafito.
- La transformación eutectoide metaestable: donde la austenita transforma a perlita.

Las tres transformaciones mencionadas al igual que los cambios de fase que ocurren durante la solidificación de una fundición nodular, son del tipo difusional.

### 3.7. Teoría general de la nucleación en estado sólido

La teoría general de la nucleación fue desarrollada durante la primera mitad del siglo pasado. Los primeros trabajos llevados a cabo por Volmer y Weber (1926); Becker y Döring (1935), se basaron en el estudio de la condensación de una gota de vapor. Posteriormente, los estudios se extendieron a la cristalización a partir de fundidos (Turnbull y Fisher, 1949; Turnbull, 1950), ambos trabajos coincidieron en que el mecanismo responsable de la aparición del primer núcleo de una fase, son las fluctuaciones aleatorias de un conjunto de átomos, siendo los cambios en la densidad y en la concentración los que conducen a que pequeños volúmenes de una fase adopten un nuevo reordenamiento atómico, con lo cual se dice que ha ocurrido un cambio de fase, estas son las conocidas “fluctuaciones de heterofase”.<sup>12</sup>

Como ocurre en las transformaciones en estado líquido, en las transformaciones en estado sólido, cuando una nueva fase ( $\alpha$ ), precipita a partir de una fase existente ( $\beta$ ), una interfase ( $\alpha/\beta$ ) se crea en este proceso. Esto implica una barrera energética de activación para que dicha transformación ocurra y la nueva fase  $\alpha$  nuclee. El cambio en la energía libre de Gibbs asociado con el proceso de nucleación en estado sólido, tendrá las siguientes contribuciones:

<sup>12</sup>Estas requieren superar una barrera de  $5K$  de sobreenfriamiento para que la nueva fase nuclee, una extensa explicación de las “fluctuaciones de heterofase” puede consultarse en Christian (2002).

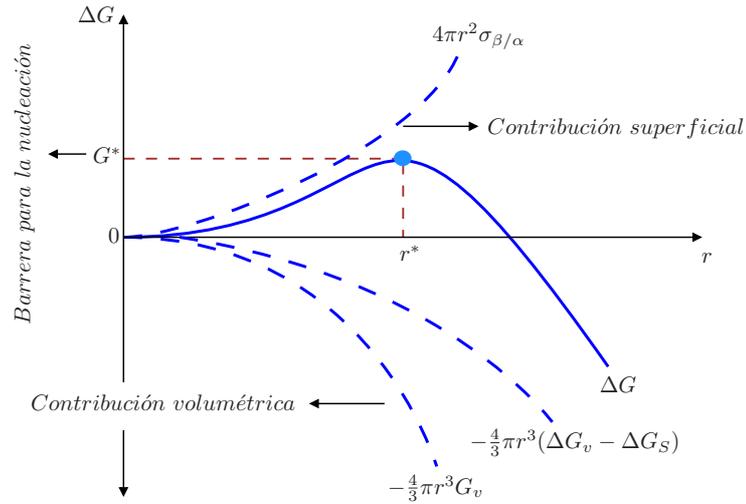


Figura 3.7: Variación de la energía libre de Gibbs debido a la nucleación de una fase en estado sólido.

1. A la temperatura a la cual la fase  $\alpha$  es estable, la creación del volumen  $V$  de la fase  $\alpha$  provocará una reducción de la energía libre por unidad de volumen igual a  $\Delta G_v$ .
2. Asumiendo que la interfase  $\beta/\alpha$  es isotrópica, la creación de un área de interfase  $A_{int}$ , provocará un incremento en la energía libre por unidad de superficie igual a  $\Delta G_s$ , (en este caso  $\gamma_{sup}$  simboliza la tensión superficial).
3. En la mayoría de los casos, el volumen transformado ( $\alpha$ ) no se ajusta al espacio originalmente ocupado por la matriz ( $\beta$ ), lo cual ocasiona un aumento en la energía libre por unidad de volumen debido a la deformación igual a  $\Delta G_s$ .

Sumando los cambios de la energía libre por unidad de volumen debido a los tres fenómenos mencionados, esquematizados y mostrados en la Figura 3.7, el cambio total en la energía libre de Gibbs resulta:

$$\Delta G = -V\Delta G_v + A_{int}\gamma_{sup} + V\Delta G_s \quad (3.33)$$

La principal diferencia entre la variación en la energía libre de Gibbs entre los cambios de fase en estado líquido y sólido, es el término correspondiente a la energía de deformación (tercer término del segundo miembro de la expresión 3.33). Además de que una interfaz líquido/sólido, la tensión superficial puede considerarse constante en todas las interfaces, en tanto en estado sólido, la tensión superficial varía ampliamente desde valores pequeños en interfaces coherentes, a valores grandes en interfaces incoherentes, esto implica que en los cambios de fase en estado sólido, el término correspondiente a la energía interfacial en la expresión 3.33 debe reemplazarse por  $\sum_{i=1}^n A_{inti}\gamma_{sup_i}$ , donde  $n$  es el número de interfaces generadas debido a los eventos de nucleación.

Despreciando la variación de la energía interfacial con la orientación y asumiendo el valor de la tensión superficial constante en todas las interfaces, el cambio de la energía libre de Gibbs debido a la nucleación de un núcleo esférico de radio  $r$  resulta:

$$\Delta G_{(r)} = -\frac{4}{3}\pi r^3(\Delta G_v - \Delta G_s) + 4\pi r^2\gamma_{sup} \quad (3.34)$$

Analizando la variación de la energía libre mostrada en la Figura 3.7, se observa que al principio existe un incremento hasta alcanzar un máximo para luego decrecer. El radio del embrión correspondiente al valor máximo positivo de la variación de la energía libre de Gibbs,  $\Delta G^*$ , representa el radio crítico a partir del cual

un núcleo pasa a ser un núcleo estable de una nueva fase. A su vez, al valor correspondiente a  $\Delta G^*$ , se lo conoce como “energía de activación”.

Derivando la ecuación 3.34 con respecto al radio e igualando la expresión obtenida a cero, el valor del radio crítico resulta:

$$r^* = \frac{2\gamma_{sup}}{(\Delta G_v - \Delta G_s)} \quad (3.35)$$

Reemplazando el valor del radio crítico obtenido en la expresión 3.35 en la expresión 3.34, la energía de activación es:

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma_{sup}^3}{3(\Delta G_v - \Delta G_s)^2} \quad (3.36)$$

A partir del análisis de la expresión 3.36, se observa que el salto en el valor de la energía libre de Gibbs necesario para que una fase nucleee en estado sólido, es el mismo que en el caso líquido-sólido con excepción de que la fuerza impulsora para la nucleación  $\Delta G_v$ , está disminuida por la energía volumétrica de deformación  $\Delta G_s$ .

Desde un punto de vista fenomenológico, la nucleación de una nueva fase  $\alpha$  a partir de otra fase  $\beta$ , puede interpretarse de la siguiente manera: asumiendo que se tiene un conjunto o aglomerado de átomos que conforman un metal cuya temperatura está por encima del valor de la temperatura de transformación de la fase  $\beta$  a la fase  $\alpha$ , esto quiere decir que la fase  $\beta$  es estable y lo seguirá siendo hasta que el valor de la temperatura de cambio de fase sea alcanzado. Cuando el valor de la temperatura del metal esté próximo al valor de la temperatura de transformación, la fase  $\beta$  se torna inestable, y como consecuencia algunos átomos activados térmicamente provocan cambios en la estructura cristalina y/o composicionales en regiones localizadas de la fase  $\beta$ . No obstante esto, los cambios en la energía libre volumétrica son muy pequeños en comparación con los cambios en la energía superficial (tramo inicial de la curva que representa  $\Delta G$  en la Figura 3.7), con lo cual, las fluctuaciones en la energía libre de Gibbs no alcanzan su valor crítico, ocasionando que los nuevos agrupamientos atómicos desaparezcan rápidamente. Disminuyendo aún más la temperatura, las agrupaciones de átomos formadas de la manera anteriormente mencionada, y aumentadas por las reacciones biatómicas que implican la difusión de átomos, conformarán un núcleo estable, al cual se lo conoce como “núcleo crítico”, en este punto el conglomerado de átomos ha adquirido el radio crítico, lo cual implica que la variación en la energía volumétrica ha equiparado la variación de la energía superficial más la variación de la energía de deformación. Una vez que la fase  $\alpha$  ha nucleado y la energía libre volumétrica de la fase precipitada es negativa, la formación de una nueva intercara requerirá energía adicional en la forma de energía interfacial  $\beta_{\beta/\alpha}$ , y como energía de deformación. El término correspondiente a la energía interfacial, que hace las veces de barrera para la nucleación de la nueva fase  $\alpha$ , predomina cuando el tamaño del embrión es pequeño, ya que es proporcional al cuadrado del radio correspondiente, en comparación con la energía libre volumétrica, la cual es proporcional al cubo del radio del embrión, sin embargo, cuando el radio del embrión alcanza mayores dimensiones, éste se vuelve estable y precipita un nuevo núcleo de la fase  $\alpha$  en la matriz de la fase  $\beta$ . Esencialmente, la fuerza impulsora para la formación de un “núcleo crítico” de una fase  $\alpha$ , tiene su origen en la diferencia entre la energía libre de la matriz, fase  $\beta$ , y la de la fase precipitada  $\alpha$ ,  $\Delta G_v$  (Figura 3.7).

La explicación anteriormente dada corresponde al caso de la nucleación homogénea, en la cual se asume que la probabilidad de que un núcleo de una nueva fase nucleee en otra fase son las mismas en todos los puntos, lo cual solo se da en materiales que son extramadamente puros, con pocas inclusiones, defectos lineales, superficiales y volumétricos. Sin embargo, los metales y aleaciones utilizados en las aplicaciones industriales más comunes, contienen muchas y variadas heterogeneidades, de esta forma, si una parte de la energía vinculada a los defectos mencionados es usada durante la formación de la fase  $\beta$  (almacenada), el valor de la energía de activación generalmente disminuye, y el número de átomos requeridos para formar un núcleo crítico es menor que el necesario para formar un núcleo estable durante la nucleación homogénea. Esto se debe a que si la creación de un núcleo requiere la destrucción de algunos de los defectos mencionados, cierta

cantidad de energía asociada a estos defectos reducirá la barrera de la energía de activación, y la expresión equivalente a la expresión 3.33 en el caso de la nucleación heterogénea resultará:

$$\Delta G = -V\Delta G_v + A_{int}\gamma_{sup} + V\Delta G_s - \Delta G_d \tag{3.37}$$

donde  $\Delta G_d$  es la energía asociada a los defectos presentes en la matriz de la fase  $\beta$ , tales como bordes de grano, dislocaciones y excesos de vacancias entre otros (Porter y Easterling, 2001).

### 3.8. Crecimiento de una fase en estado sólido

No obstante sean muchos los caminos a través de los cuales puede estudiarse el crecimiento de una fase nucleada en estado sólido, en esta sección se considerarán dos, por ser los más importantes y pertinentes para el desarrollo de esta tesis.

#### 3.8.1. Crecimiento de una fase pura

La teoría del crecimiento de una fase se tiene en cuenta a partir de que un embrión ha excedido su tamaño crítico y se vuelve un núcleo estable (expresión 3.35). Considerando una sustancia pura cuya variación en la energía libre de Gibbs, al transformar desde una fase  $\alpha$  a otra fase  $\beta$  es la mostrada en la Figura 3.8, y para la cual son válidas las siguientes hipótesis:

- La partícula precipitada es de forma esférica.
- No existe un cambio de volumen asociado al pasaje de los átomos desde la fase  $\alpha$  a la fase  $\beta$ .
- No se consideran la energía de superficie o los efectos de capilaridad.
- No se considera la energía de deformación.
- El crecimiento ocurre continuamente, sin la necesidad de crear escalones sobre la superficie donde los átomos puedan añadirse con éxito.

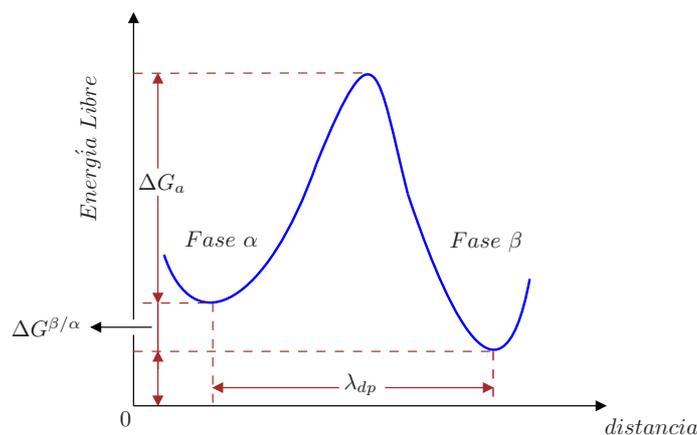


Figura 3.8: Barrera de energía para el crecimiento de una fase durante un cambio de fase en estado sólido en un metal puro.

Para que un átomo de soluto pase desde la fase  $\alpha$  hasta la fase  $\beta$ , deberá superar una barrera energética igual a  $\Delta G_a$  tal como se observa en la Figura 3.8, y al pasar a formar parte de la fase  $\beta$ , su energía libre será menor que la que tenía en la fase  $\alpha$  ( $\Delta G^{\beta/\alpha}$  en la Figura 3.8). Donde  $\Delta G^{\beta/\alpha}$  es la disminución de la

energía libre de la fase  $\alpha$  cuando un átomo se une a la fase  $\beta$ , y su valor corresponde a la diferencia de la energía libre química entre un átomo de la misma especie en las fases  $\alpha$  y  $\beta$ .

A partir de lo expuesto en los párrafos precedentes, a la velocidad neta de transferencia de un átomo desde la matriz de la fase  $\alpha$  hasta un precipitado de la fase  $\beta$ , la podemos expresar como la diferencia entre las velocidades de un átomo entrante y saliente de la interfase  $\beta/\alpha$ , de donde se obtiene:

$$I = S_{na}\nu e^{-\Delta G_a/kT} - S\nu e^{(-\Delta G_a + \Delta G^{\beta/\alpha})/kT} \quad (3.38)$$

donde  $S_{na}$  es el número de átomos que encaran la interfase,  $\nu$  es una frecuencia de vibración atómica, e  $I$  es el número neto de átomos por segundo que dejan la matriz de la fase  $\alpha$  para incorporarse a la fase  $\beta$ . La expresión 3.38 puede escribirse de una manera simplificada como:

$$I = S_{na}\nu e^{-\Delta G_a/kT} \left(1 - \Delta G^{\beta/\alpha}/kT\right) \quad (3.39)$$

Asumiendo la distancia de salto promedio de un átomo desde la fase  $\alpha$  hasta la fase  $\beta$  como  $\lambda_{dp}$  (Figura 3.8), a la velocidad de avance de la interfase  $\alpha/\beta$  desde la fase  $\alpha$  hacia la fase  $\beta$  se la expresa como:

$$v = \frac{\lambda_{dp}I}{S_{na}} \quad (3.40)$$

donde la relación  $I/S_{na}$  representa el número de átomos que saltan (promedio) por segundo migrando hacia la interfase  $\alpha/\beta$ . Reemplazando la expresión 3.39 en la expresión 3.40 se obtiene:

$$v = \lambda_{dp}\nu e^{-\Delta G_a/kT} \left(1 - \Delta G^{\beta/\alpha}/kT\right) \quad (3.41)$$

Teniendo en cuenta las hipótesis planteadas y trazando una analogía con la solidificación, puede considerarse que el valor de  $\Delta G^{\beta/\alpha}$  varía directamente con el sobreenfriamiento  $\Delta T$ , de forma que para valores de  $\Delta T$  pequeños, los valores de  $\Delta G^{\beta/\alpha}$  también serán pequeños, de aquí que pueda considerarse que  $\Delta G^{\beta/\alpha} \ll kT$ . Teniendo en cuenta esta premisa el valor de la cantidad exponencial presente en la expresión 3.41 puede reemplazarse por los dos primeros términos de su expansión en serie de potencias, esto es:

$$e^{\Delta G^{\beta/\alpha}/kT} \approx 1 - \Delta G^{\beta/\alpha}/kT \quad (3.42)$$

Reemplazando el valor obtenido en la expresión 3.42 en la expresión 3.41, a la velocidad de crecimiento de la fase  $\beta$  se la puede expresar como:

$$v = \lambda_{dp}\nu \left(\frac{\Delta G^{\beta/\alpha}}{kT}\right) e^{-\Delta G_a/kT} \quad (3.43)$$

Habiendo asumido que  $\Delta G^{\beta/\alpha}$  varía en forma proporcional al sobreenfriamiento  $\Delta T$ , para valores bajos de  $\Delta T$  la velocidad de crecimiento de la nueva fase también será pequeña, dado que es despreciable en relación al producto  $kT$ . Por otro lado, para un valor de  $\Delta T$  grande,  $\Delta G^{\beta/\alpha}$  puede llegar a tomar un valor considerable en relación al valor del producto  $kT$ , esto se debe a que para alcanzar un gran sobreenfriamiento, la temperatura  $T$  debe descender considerablemente y el producto  $kT$  toma valores despreciables frente a los valores de  $\Delta G^{\beta/\alpha}$ . Cuando esto último sucede, el término exponencial tiende a adoptar un valor nulo, y la cantidad  $\left(1 - \Delta G^{\beta/\alpha}/kT\right)$  tiende a uno, con lo cual y finalmente, a la velocidad de crecimiento de la fase  $\beta$  se la expresa de una manera aproximada como:

$$v \approx \lambda_{dp}\nu e^{-\Delta G_a/kT} \quad (3.44)$$

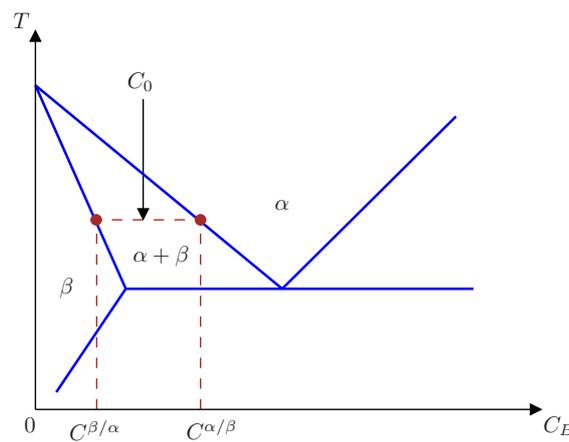


Figura 3.9: Diagrama de equilibrio de una aleación binaria  $A$ - $B$ .

Mediante la expresión 3.44 pueden analizarse los conceptos teóricos básicos asociados al crecimiento de una fase, esto es: para valores de  $T$  pequeños y próximos a la temperatura de una transformación, la velocidad tiende a cero, en tanto es máxima para valores intermedios de la temperatura. Esto ha sido verificado experimentalmente para la transformación del  $\text{Sn}_\beta$  a  $\text{Sn}_\alpha$  durante el enfriamiento de este elemento puro. Una variación semejante a la velocidad de crecimiento en función de la temperatura ocurre con la velocidad de nucleación.

### 3.8.2. Crecimiento controlado por la difusión

En la Subsección 3.8.1 se estudió el crecimiento de una fase a partir de otra fase por una simple transferencia de átomos en una sustancia pura. En esta subsección se estudiará el caso donde el crecimiento de una fase no solo contempla la transferencia de átomos, sino que además la nueva fase tiene una composición diferente a la de la fase a partir de la cual tiene origen, esta diferencia en los valores de las composiciones entre la nueva fase y la fase a partir de la que se origina, da lugar al transporte de átomos de largo alcance por difusión. Además, en muchos casos la nueva fase y la matriz también difieren en el tipo de estructura cristalina, y el proceso de cambio de fase simultáneamente necesita de un reacomodamiento de la estructura cristalina de corto alcance.

De los dos procesos que controlan el crecimiento de una fase, generalmente la difusión es el proceso más lento y, por lo tanto, el que controla la transformación. Si una transformación depende del transporte difusivo de átomos, la reacción se dice controlada por difusión. En tanto si el crecimiento de la segunda fase es controlado por el proceso de reacomodamiento de los átomos a través de la interfase, se dice que el cambio de fase es controlado interfacialmente.

Considerando el diagrama de equilibrio correspondiente a un sistema binario formado por dos elementos  $A$  y  $B$  mostrado en la Figura 3.9, donde los átomos de  $B$  están disueltos en la matriz de una fase rica en  $A$ , y asumiendo que la fase  $\beta$  puede formarse en la solución y que existe una fuerza impulsora para que este proceso se desarrolle tal como se observa en la Figura 3.10(a) en la cual se muestra el perfil de concentración correspondiente a la Figura 3.9, y se esquematizan dos instantes en los cuales puede verse el avance de la interfase debido a la difusión de los átomos del compuesto  $B$  hacia la fase  $\alpha$ .

El crecimiento de una fase debido a la difusión de átomos de soluto, puede tener lugar a partir de (o de la combinación):

- La migración de la frontera de fase.
- La difusión de átomos en el precipitado.
- La difusión de átomos en la matriz.

De los tres procesos mencionados, los dos últimos pueden modelarse aplicando la segunda ley de *Fick* a un sistema con múltiples componentes (en este análisis dos componentes: *A* y *B*). Considerando que el coeficiente de difusión *D* del soluto en la matriz del precipitado no depende de la temperatura ni de la composición química, y haciendo un análisis para una geometría unidimensional cuya coordenada espacial la simbolizamos como *r* (Figura 3.10(a)), el flujo de átomos de soluto a través de la interfase  $\alpha/\beta$  es:

$$\dot{C} = D \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} \tag{3.45}$$

Asumiendo que la cantidad de soluto se conserva, el número de átomos ingresando a la fase  $\beta$  por unidad de tiempo y de área a través de la interfase  $\alpha/\beta$ , es compensado por la diferencia en las composiciones en la interfase en los dos lados de la interfase multiplicado por la velocidad de avance de la interfase, según puede verse en la Figura 3.10 y del equilibrio de masa se tiene que:

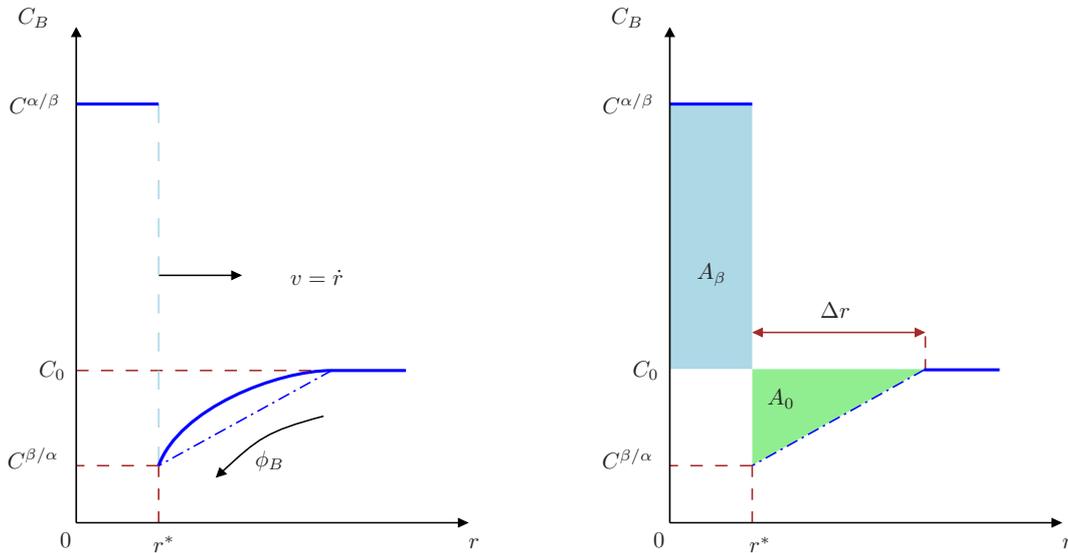
$$\phi_{(r)} = (C^{\beta/\alpha} - C^{\alpha/\beta}) \dot{r} \tag{3.46}$$

A su vez, el flujo de átomos del compuesto *B* desde la fase  $\alpha$  hacia el precipitado  $\beta$  a través de la interfase  $\alpha/\beta$  ( $\phi_{(r)}$ ), puede expresarse en términos de la primera ley de *Fick* como:

$$\phi_{(r)} = D \left. \frac{\partial C}{\partial r} \right|_{r=r^*} \tag{3.47}$$

Reemplazando la expresión 3.47 en la expresión 3.46 se obtiene:

$$D \left. \frac{\partial C}{\partial r} \right|_{r=r^*} = (C^{\beta/\alpha} - C^{\alpha/\beta}) \dot{r} \tag{3.48}$$



(a) Perfil de concentración de un soluto en un compuesto B en la interfase con una fase en crecimiento.

(b) Aproximación de Zener de la curva composición-distancia correspondiente al perfil mostrado en la Figura 3.10(a).

Figura 3.10: Perfil y aproximación lineal de la concentración de un soluto en un compuesto B.

Finalmente y de la expresión 3.48, la velocidad de avance de la interfase  $\alpha/\beta$  es:

$$v = \dot{r} = \frac{D}{(C^{\beta/\alpha} - C^{\alpha/\beta})} \left. \frac{\partial C}{\partial r} \right|_{r=r^*} \quad (3.49)$$

Las cantidades que restan conocerse para calcular el valor de la expresión 3.49 son:

1. Las concentraciones de soluto a ambos lados de la interfase: lo cual implica las condiciones de acoplamiento para los potenciales químicos, que a su vez dependerá de la velocidad de enfriamiento y del sobreenfriamiento alcanzado.
2. El gradiente de soluto en  $r = r^*$ .

### 3.9. Nucleación de la ferrita

Para que la austenita transforme a ferrita, el valor de la energía libre de la primer fase deberá disminuir, de forma tal que la austenita, cuya estructura cristalina corresponde a una red FCC, transforme a ferrita, cuya estructura cristalina corresponde a una red BCC.

En la Figura 3.11 se muestra el esquema de la energía libre correspondiente a la temperatura crítica inferior  $A_1$  de un sistema metaestable Fe-C, junto a una parte de un esquema del diagrama de equilibrio correspondiente. La austenita de composición promedio  $C_0^\gamma$ , puede disminuir su energía libre media al formar ferrita con una concentración de C dada por  $C_C^{\alpha/\gamma}$ , quedando la austenita con una composición  $C_C^{\gamma/\alpha}$  y enriqueciéndose con el C expulsado de la ferrita al momento en que esta última fase nuclea. El equilibrio entre la ferrita y la austenita, implica que la tangente a las curvas de las energías libres a partir de la cual se determina el potencial químico de las dos fases sea la misma (Figura 3.11), de aquí que los potenciales químicos del Fe y del C sean los mismos en ambas fases: ( $\mu_C^\alpha = \mu_C^\gamma$  y  $\mu_{Fe}^\alpha = \mu_{Fe}^\gamma$ ).

El valor de la fuerza impulsora para que la austenita transforme a ferrita,  $\Delta G^{\gamma \rightarrow \gamma' + \alpha}$  (Figura 3.11), se calcula restando la energía libre de la austenita sin transformar,  $G^\gamma$ , a la suma de las energías libres de la fase resultante  $G^\alpha$  y de la fase enriquecida en C,  $G^{\gamma'}$ , multiplicadas cada una por las fracciones de fase volumétricas respectivas, de donde se obtiene:

$$\Delta G^{\gamma \rightarrow \gamma' + \alpha} = G^{\gamma'} f_\gamma + G^\alpha f_\alpha - G^\gamma \quad (3.50)$$

donde  $f_\gamma$  y  $f_\alpha$  son las fracciones volumétricas de austenita y ferrita respectivamente.

Las energías libres presentes en la expresión 3.50, se calculan en función de los potenciales químicos como:

$$\begin{aligned} G^\gamma &= C_0^\gamma \mu_C^\gamma \Big|_{C=C_0^\gamma} + (1 - C_0^\gamma) \mu_{Fe}^\gamma \Big|_{C=C_0^\gamma} \\ G^{\gamma'} &= C_C^{\gamma/\alpha} \mu_C^\gamma \Big|_{C=C_C^{\gamma/\alpha}} + (1 - C_C^{\gamma/\alpha}) \mu_{Fe}^\gamma \Big|_{C=C_C^{\gamma/\alpha}} \\ G^\alpha &= C_C^{\alpha/\gamma} \mu_C^\alpha \Big|_{C=C_C^{\alpha/\gamma}} + (1 - C_C^{\alpha/\gamma}) \mu_{Fe}^\alpha \Big|_{C=C_C^{\alpha/\gamma}} \end{aligned} \quad (3.51)$$

donde  $\mu_j^\gamma(i)$  y  $\mu_j^\alpha(i)$  son los potenciales químicos de un elemento  $j$  ( $j = C, Fe$ ), en la austenita y en la ferrita valuados en una concentración de C  $i$  ( $i = C_0^\gamma, C_C^{\gamma/\alpha}$  y  $C_C^{\alpha/\gamma}$ ) respectivamente.

Reemplazando los valores de las energías libres calculados en la expresión 3.51 en la expresión 3.50, y teniendo en cuenta que en el equilibrio los potenciales químicos de la ferrita y de la austenita son los mismos (tangentes trazadas a las curvas de las energías libres de la Figura 3.11), se puede demostrar que:

$$\Delta G^{\gamma \rightarrow \gamma' + \alpha} = C_0^\gamma \left( \mu_C^\gamma \Big|_{C=C_C^{\gamma/\alpha}} - \mu_C^\gamma \Big|_{C=C_0^\gamma} \right) + (1 - C_0^\gamma) \left( \mu_{Fe}^\gamma \Big|_{C_C^{\gamma/\alpha}} - \mu_{Fe}^\gamma \Big|_{C_0^\gamma} \right) \quad (3.52)$$

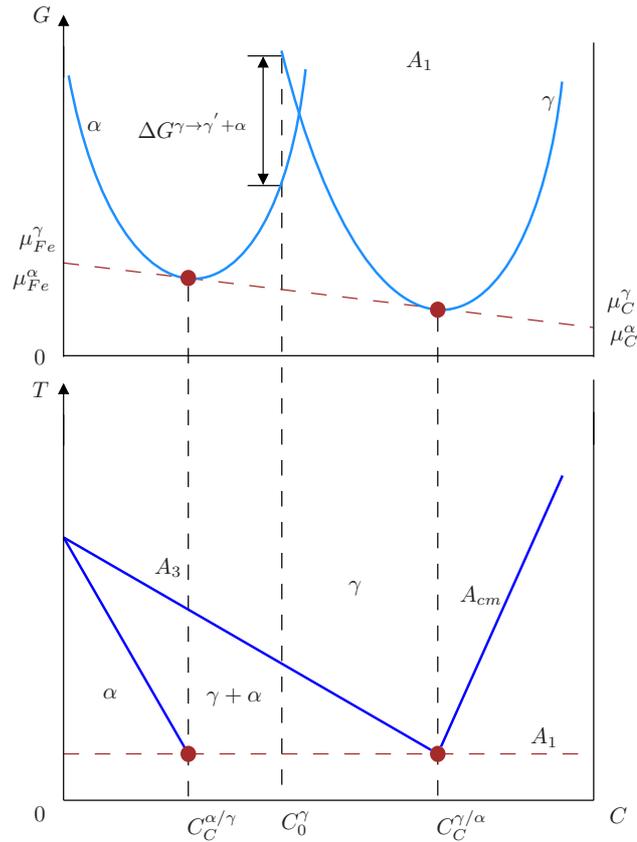


Figura 3.11: Variación de la energía libre de Gibbs a la temperatura crítica inferior  $A_1$  junto a una parte de un diagrama de equilibrio metaestable Fe-Fe<sub>3</sub>C.

Asumiendo que el sistema corresponde a una solución regular,<sup>13</sup> la expresión 3.52 resulta:

$$\Delta G^{\gamma \rightarrow \gamma' + \alpha} = C_0^\gamma RT \ln \left( \frac{a_C^\gamma |_{C=C_0^{\gamma/\alpha}}}{a_C^\gamma |_{C=C_0^\gamma}} \right) + (1 - C_0^\gamma) RT \ln \left( \frac{a_{Fe}^\gamma |_{C=C_0^{\gamma/\alpha}}}{a_{Fe}^\gamma |_{C=C_0^\gamma}} \right) \quad (3.53)$$

donde  $a_j^\gamma(i)$  es la actividad de un elemento  $j$  ( $j = C, Fe$ ) en la austenita para una concentración de  $C$   $i$  ( $i = C_0^\gamma, C_0^{\gamma/\alpha}$ ).

A partir de la expresión 3.53, se observa que para calcular la variación del valor de la energía libre de Gibbs correspondiente a la transformación:  $\gamma \rightarrow \gamma' + \alpha$ , es necesario conocer los valores de las concentraciones de equilibrio de  $C$  en las interfases y los valores de las actividades. El cambio en la energía libre calculado a partir de la expresión 3.53, corresponde a la transformación global de la austenita a ferrita. Resta ahora definir la fuerza motriz para la nucleación de la ferrita.

Considerando que la formación de los núcleos de los granos de ferrita produce un cambio despreciable en el valor de  $C_0^\gamma$ , el máximo valor del cambio en la energía libre disponible para la nucleación de la ferrita,  $\Delta G_m$ , se obtiene cuando el porcentaje en peso de  $C$  en el núcleo de dicha fase, toma un valor para el cual el salto en la energía libre de Gibbs adquiere su máximo valor ( $\Delta G_m$ ), y esto ocurre cuando las tangentes a las curvas de las energías libres de la austenita y de la ferrita son paralelas tal como se muestra en la Figura 3.12.

Según puede verse en la Figura 3.12, las diferencias de los potenciales químicos del Fe y del C en la ferrita y en la austenita para las composiciones  $C_m$  y  $C_0^\gamma$ :  $\mu_{Fe}^\alpha(1 - C_m) - \mu_{Fe}^\gamma(1 - C_0^\gamma)$ , y  $\mu_C^\alpha(1 - C_m) - \mu_C^\gamma(1 - C_0^\gamma)$ ,

<sup>13</sup>El potencial químico en una solución binaria regular se define como:  $\mu_A = G_A + RT \ln(a_A)$  y  $\mu_B = G_B + RT \ln(a_B)$ .

son iguales, a partir de aquí y teniendo en cuenta la expresión 3.53, se tiene que:

$$\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha} = RT \ln \left( \frac{a_{Fe}^{\alpha} |_{C=1-C_m}}{a_{Fe}^{\gamma} |_{C=1-C_0^{\gamma}}} \right) - RT \ln \left( \frac{a_C^{\alpha} |_{C=C_m}}{a_C^{\gamma} |_{C=C_0^{\gamma}}} \right) = 0 \quad (3.54)$$

donde  $\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha}$  es la variación de la energía libre debido a la transformación  $\gamma \rightarrow \alpha$ ,  $a_j^{\alpha}(i)$  y  $a_j^{\gamma}(i)$  son las actividades en la ferrita y en la austenita de un elemento  $j$  ( $j = C, Fe$ ), calculados para una concentración de  $C$   $i$  ( $i = (1 - C_m), (1 - C_0^{\gamma}), C_m$  y  $C_0^{\gamma}$ ) respectivamente.

Finalmente, el valor de la concentración de  $C$  que satisface la expresión 3.54 corresponde a la concentración en el núcleo de la ferrita, de la Figura 3.11 se deduce que el cambio de la energía libre debido a la nucleación de la ferrita es:

$$\Delta G_m = RT \ln \left( \frac{a_C^{\alpha} |_{C=C_m}}{a_C^{\gamma} |_{C=C_0^{\gamma}}} \right) \quad (3.55)$$

El valor de la expresión 3.55 representa la fuerza impulsora necesaria a alcanzar para que le ferrita nuclee.

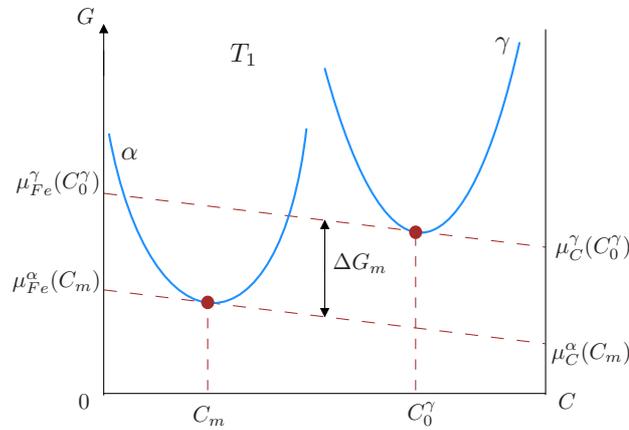


Figura 3.12: Variación de la energía libre de Gibbs necesaria para la nucleación de la ferrita.

### 3.10. Crecimiento de la ferrita

En la mayoría de los casos, el crecimiento de la ferrita es un proceso controlado por la difusión del  $C$ , la forma mediante la cual el  $C$  se redistribuye entre la ferrita y la austenita, y su difusión en la austenita no transformada, son los procesos que regulan la velocidad de crecimiento de esta fase.

A lo largo del tiempo y a través de diversos trabajos (Capdevilla Montes, 1999), se ha confirmado que la ferrita crece según una ley parabólica en función del tiempo, reduciéndose su velocidad de desarrollo a medida que el tiempo aumenta. Esto se debe a que a medida que la austenita se transforma a ferrita, la cantidad de  $C$  que se acumula en la austenita delante de la interfase con la ferrita aumenta, lo que provoca que se requiera más tiempo para que el  $C$  difunda hacia la austenita alejada de la interfase con la ferrita, siendo éste el proceso que controla la velocidad de desarrollo de la ferrita.

Las principales hipótesis consideradas en los cálculos posteriores son:

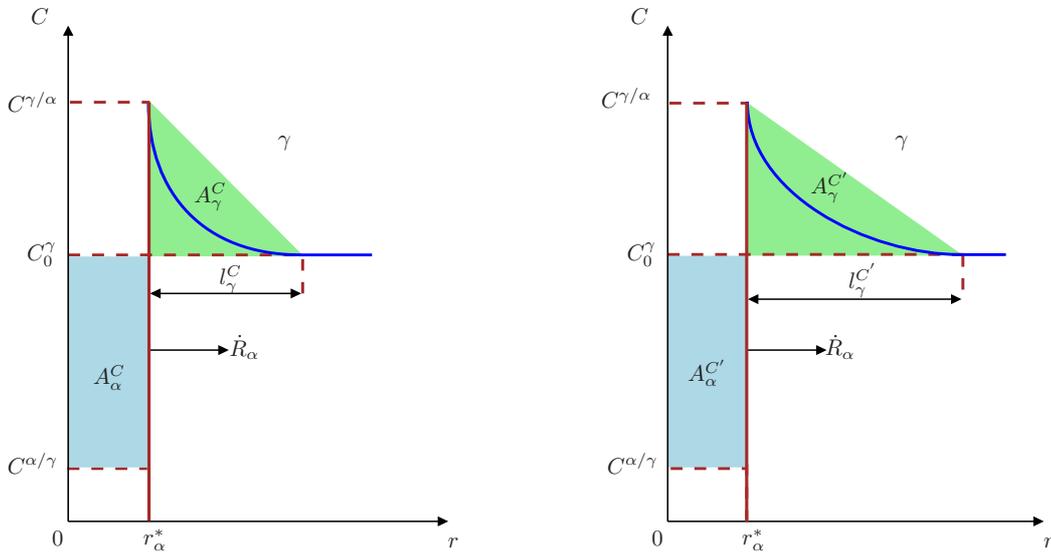
- Todos los elementos de la aleación están en equilibrio local, con lo cual, las concentraciones de  $C$  en la interfase corresponden a las del diagrama de equilibrio.
- Debido a la mayor solubilidad del  $C$  en la austenita y al  $C$  expulsado de la ferrita, la porción del grano austenítico que circunda al grano de ferrita recién formado está enriquecido en  $C$ .

- La difusión del **C** en la ferrita se considera despreciable, esto se debe a la baja solubilidad de este elemento en la ferrita.
- La longitud del grano de austenita se asume infinita, esto implica que la concentración de **C** a distancias muy alejadas de la interfase con la ferrita sea  $C_0^\gamma$ .

Siguiendo el razonamiento propuesto en la Subsección 3.8.2, la velocidad de crecimiento de la ferrita la calculamos partiendo de la expresión 3.49. Aproximando el gradiente de **C** en la austenita mostrado en las Figuras 3.13(a) y 3.13(b) a partir de la expresión propuesta por Zener (1949), se tiene que:

$$\left. \frac{\partial C}{\partial r} \right|_{r=r_\alpha^*} = \frac{(C^{\gamma/\alpha} - C_0^\gamma)}{l_\gamma^C} \quad (3.56)$$

donde  $l_\gamma^C$  es la longitud de difusión efectiva del **C** en la austenita (Figura 3.13).



(a) Perfil de difusión del **C** a través de la interfase  $\gamma/\alpha$  la cual avanza a una velocidad  $\dot{R}_\alpha$  en un instante  $t$  de la transformación.

(b) Perfil de difusión del **C** a través de la interfase  $\gamma/\alpha$  la cual avanza a una velocidad  $\dot{R}_\alpha$  en un instante  $t + \Delta t$  de la transformación.

Figura 3.13: Perfil de **C** durante el crecimiento de la ferrita, las áreas sombreadas indican el soluto (**C**) acumulado en la austenita y en la ferrita.

Reemplazando el valor del gradiente obtenido en la expresión 3.56 en la expresión 3.49, la velocidad de crecimiento de la ferrita resulta:

$$\dot{R}_\alpha = \frac{D_C^\gamma}{l_\gamma} \frac{(C^{\gamma/\alpha} - C_0^\gamma)}{(C^{\gamma/\alpha} - C^{\alpha/\gamma})} \quad (3.57)$$

Considerando además que la cantidad de **C** se mantiene constante, a partir de las regiones coloreadas de la Figura 3.13 y asumiendo que los espesores de ambas fases (ferrita y austenita) son iguales, el **C** expulsado de la ferrita, deberá ser igual a la cantidad de **C** que se acumula en la austenita, de aquí que deba cumplirse:

$$A_\alpha^{C'} = A_\gamma^{C'} \quad (3.58)$$

De la Figura 3.13 se observa que las áreas indicadas en la expresión 3.58 pueden calcularse como:

$$\begin{aligned} A_\alpha^{C'} &= r_\alpha (C_0^\gamma - C^{\alpha/\gamma}) \\ A_\gamma^{C'} &= \frac{1}{2} (C^{\gamma/\alpha} - C_0^\gamma) l_\gamma \end{aligned} \quad (3.59)$$

Reemplazando los valores de las áreas obtenidos en la expresión 3.59 en la expresión 3.58, el valor de la longitud efectiva de difusión es:

$$l_\gamma = \frac{2R_\alpha(C_0^\gamma - C^{\alpha/\gamma})}{(C^{\gamma/\alpha} - C_0^\gamma)} \quad (3.60)$$

Llevando ahora el valor obtenido en la expresión 3.60 a la expresión 3.57, e integrando la ecuación diferencial resultante como una ecuación diferencial a variables separables, la posición de la interfase  $\gamma/\alpha$  para un instante de tiempo  $t$  desde el inicio de la transformación es:

$$R_\alpha = \frac{(C^{\gamma/\alpha} - C_0^\gamma)}{\sqrt{(C_0^\gamma - C^{\alpha/\gamma})(C^{\gamma/\alpha} - C^{\alpha/\gamma})}} \sqrt{D_C^\gamma t} \quad (3.61)$$

A la expresión 3.61 es muy común encontrarla escrita de la forma:

$$R_\alpha = \alpha_1 \sqrt{t} \quad (3.62)$$

donde

$$\alpha_1 = \frac{(C^{\gamma/\alpha} - C_0^\gamma)}{\sqrt{(C_0^\gamma - C^{\alpha/\gamma})(C^{\gamma/\alpha} - C^{\alpha/\gamma})}} \sqrt{D_C^\gamma} \quad (3.63)$$

Al coeficiente  $\alpha_1$  se lo conoce como “constante de crecimiento parabólico”.

Tal como se mencionó al inicio de esta sección, la expresión 3.63 es una ley de crecimiento del tipo parabólica, donde el tamaño de los granos de ferrita varían con la raíz cuadrada del tiempo, debido a que la distancia de difusión efectiva aumenta con el tiempo y el gradiente de concentración de **C** en la austenita disminuye a medida que la transformación avanza.

### 3.11. Nucleación de la perlita

La perlita es un microconstituyente laminar presente en los aceros y en las fundiciones el cual se obtiene a partir de tratamientos isotérmicos o de enfriamientos continuos. Un grano de perlita está formado por numerosas colonias de perlita; a su vez, cada colonia de perlita tiene láminas alternadas de ferrita y de  $\text{Fe}_3\text{C}$  con la misma orientación, pero diferentes entre las distintas colonias.

De acuerdo a lo reportado por Hillert (1957), el origen de la perlita puede encontrarse tanto en un núcleo de ferrita proeutectoide (aceros hipoeutectoides), como en un núcleo de  $\text{Fe}_3\text{C}$  proeutectoide (aceros hipereutectoides), a partir de la reducción de la energía interfacial y la energía de deformación almacenada en la austenita (expresión 3.33).

La nucleación de la perlita es un proceso cooperativo entre la ferrita y la  $\text{Fe}_3\text{C}$  que se desarrolla de forma continua. Esto se grafica en la Figura 3.14, donde debido a la absorción del **C** desde el embrión de  $\text{Fe}_3\text{C}$  (asumiendo que el primer germen es la  $\text{Fe}_3\text{C}$ ) a través de la austenita, se crea un empobrecimiento de **C** hasta llegar a provocar la nucleación de la ferrita, para luego desarrollarse el proceso inverso debido al enriquecimiento en **C** de la austenita que circunda la lámina de ferrita, es decir, el embrión de ferrita nucleado, reyecta **C** enriqueciendo la austenita que circunda a la lámina de ferrita, provocando que la concentración de **C** de la austenita en contacto con la placa de ferrita aumente, generando un perfil de concentración de **C** como el mostrado en la Figura 3.14. En el instante en que la cantidad de **C** en la austenita alcanza el valor correspondiente a la concentración de equilibrio de **C** correspondiente a la ferrita, las láminas de ferrita nuclean y se desarrollan rápidamente a lo largo de las láminas de  $\text{Fe}_3\text{C}$  tal como se muestra en la Figura 3.14(b).

Como la ferrita contiene poco **C**, durante su desarrollo y a lo largo de la lámina de esta fase se irá acumulando **C** en la austenita en la interfase con la ferrita, tal como se muestra en la misma figura, esta acumulación de **C** continua hasta que una nueva lámina de  $\text{Fe}_3\text{C}$  nuclea sobre las láminas de ferrita, ocurriendo a partir de

aquí el proceso anteriormente descrito.

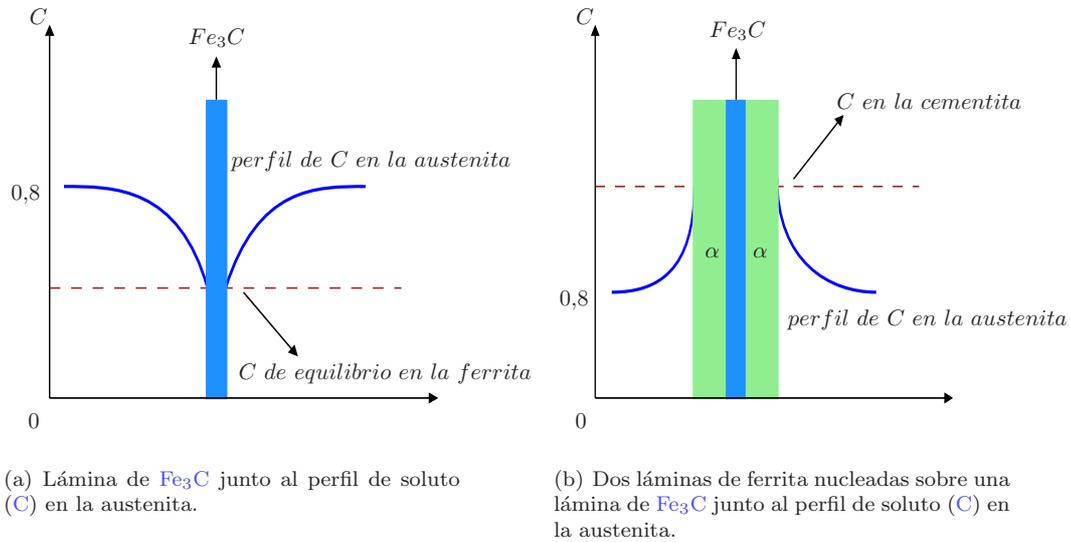


Figura 3.14: Desarrollo de la perlita debido a la nucleación continua de las láminas de  $Fe_3C$  y de ferrita.

Como en la mayoría de las transformaciones de fase difusionales, la nucleación de la perlita ocurre heterogéneamente. Solo si la austenita fuese homogénea, la nucleación de las colonias de perlita ocurriría en los bordes de los grano de la austenita, sin embargo, este no es el caso en la mayoría de los aceros y fundiciones, donde existen innumerables defectos puntuales, lineales, superficiales y volumétricos, además de gradientes de concentración de diversos elementos y precipitados de  $Fe_3C$ ; con lo cual, la nucleación de la perlita ocurre en los bordes de grano y en el volumen de los granos de austenita donde estén presentes los defectos, las microsegregaciones y los carburos antes mencionados entre otros tipos de defectos.

Cuando la austenita transforma a perlita a temperatura constante, los espaciamientos entre las láminas de ferrita y  $Fe_3C$  son aproximadamente iguales, esto no solo sucede para láminas de una misma colonia, sino en las láminas de las diferentes colonias pertenecientes a un mismo grano de perlita (Figura 3.15(e)).

No obstante esto, el desarrollo de las diferentes colonias de perlita, no sólo ocurre por la nucleación de láminas adicionales de ferrita y de  $Fe_3C$  de forma cooperativa y continua, sino también por el avance de los extremos de las láminas existentes, esto puede verse en la Figura 3.15(a)-3.15(c), donde a cada nuevo estado del desarrollo de la colonia de perlita, le corresponde un aumento tanto en el número como en la longitud de las láminas de ferrita y de  $Fe_3C$ . Experimentalmente se ha llegado a comprobar que ambas teorías de crecimiento son casi idénticas. Finalmente, las diferentes colonias perlita que forman un grano, tienen su origen en los procesos de nucleación de nuevas colonias de perlita sobre las ya existentes, en la Figura 3.15(d) se observa como un núcleo de perlita nuclea sobre una colonia de perlita existente, esta lámina de  $Fe_3C$  promoverá el desarrollo descrito anteriormente hasta llegar a formar una nueva colonia cuya orientación es diferente a la original (Figura 3.15(d)-3.15(e)).

La adición de nuevas colonias de perlita nucleadas a partir de otras existentes, deriva en un grupo de colonias de perlita cuyo espaciado interlaminares es el mismo y conforman lo que se conoce como grano de perlita. La morfología esférica y semiesférica característica de los granos de perlita, se debe a que las velocidades de desarrollo de las colonias son prácticamente iguales en direcciones paralelas y perpendiculares a las láminas, manteniéndose casi constante durante todo su crecimiento hasta que tiene lugar la interferencia entre los granos y las colonias de perlita adyacentes,<sup>14</sup> a partir de cuyo instante los granos de este micronstituyente se

<sup>14</sup>En la literatura de referencia se diferencian dos tipos de interferencias (“impingement”), el “hard-impingement”, que corresponde al choque o interferencia física entre los granos de perlita existentes, y por otro lado, el “soft-impingement” se refiere a la interferencia ó choque entre los frentes de difusión de los granos de perlita.

desarrollan a una velocidad considerablemente menor.

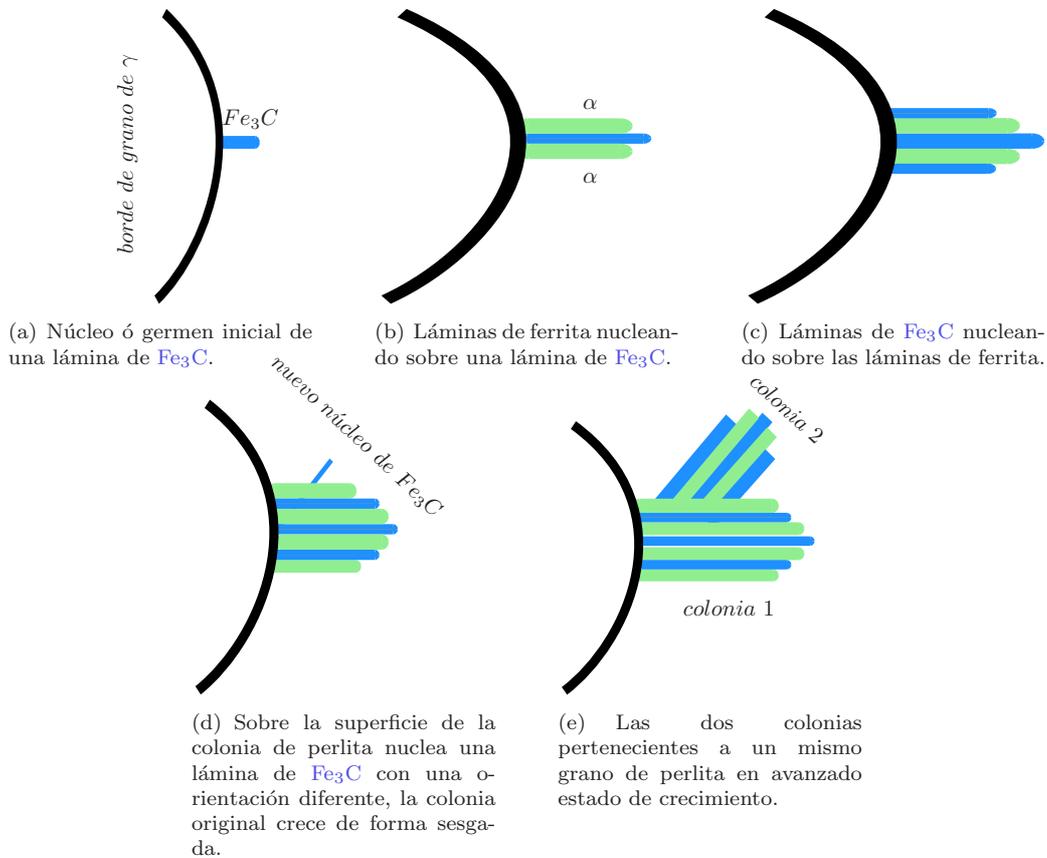


Figura 3.15: Esquema de la nucleación y del crecimiento de una colonia de perlita.

### 3.12. Crecimiento de la perlita

La velocidad de crecimiento de las colonias y de los granos de perlita depende fuertemente de la temperatura de transformación. Para sobreenfriamientos pequeños, la tasa de crecimiento de las colonias de perlita aumenta considerablemente a medida que la temperatura disminuye, alcanzando un máximo a una temperatura de aproximadamente  $600^{\circ}C$ , para luego disminuir a temperaturas menores.

No obstante se han planteado diversas teorías acerca de la velocidad de desarrollo y de la evolución del espaciado interlaminar de la perlita, no se ha alcanzado un acuerdo generalizado en la comunidad científica acerca de cual es el mecanismo de difusión que controla el crecimiento de las colonias de perlita, como así tampoco de la evolución microestructural ni de la relación existente entre ambas variables durante la transformación eutectoide metaestable.

En la mayoría de los casos, se asume que la interfase austenita/perlita avanza hacia el interior del volumen de la austenita de composición constante a una velocidad también más o menos constante. No obstante esto, las condiciones según las cuales este proceso se lleva a cabo no han sido totalmente comprendidas ni muchos menos las condiciones en la interfase del frente de cambio de fase. A distancias pequeñas desde la interfase austenita/ferrita hacia la austenita, la concentración de  $C$  es uniforme, al pasar hacia el interior de la perlita, los átomos de  $C$  que difundieron desde la austenita segregan en las láminas de  $Fe_3C$ , de esta manera, el crecimiento de las colonias de perlita que ocurre en un volumen pequeño próximo a la interfase austenita/perlita que forma las láminas de  $Fe_3C$  es del tipo difusional. La naturaleza del mecanismo por el cual el flujo de  $C$  difunde, es motivo de discusión, pudiendo ocurrir a través:

1. Del volumen de la austenita (Figura 3.16(a)).
2. De la interfase austenita/perlita (Figura 3.16(b)).
3. Del volumen de la ferrita (Figura 3.16(c)).

La mayoría de las teorías desarrolladas para el crecimiento de la perlita se basan en el primer mecanismo de difusión del **C**, no obstante esto, existen argumentos sólidos, teniendo en cuenta la partición de los elementos de una aleación, para que el mecanismo que gobierna la transformación perlítica sea el segundo, además y teniendo en cuenta que la ferrita casi no contiene **C** y que la difusividad de dicho elementos a través de esta fase es una cien veces mayor que a través de la austenita, existen sobrados motivos para suponer que los mecanismos descritos en el segundo y en el tercer punto intervienen en el proceso que gobierna la difusión del **C** durante el crecimiento de la perlita.

No obstante la descripción planteada en esta sección acerca del crecimiento de la perlita es simplificada (considera dicho proceso controlado por la difusión del soluto en el volumen de la austenita), permite presentar los principales aspectos de la transformación eutectoide metaestable.

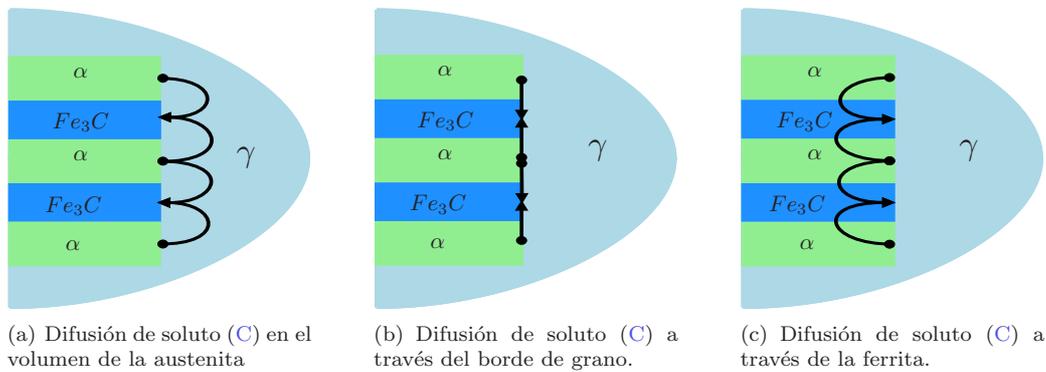


Figura 3.16: Mecanismos de crecimiento de una colonia de perlita

El flujo de **C** que difunde hacia las láminas de  $Fe_3C$  se debe a los gradientes de **C** analizados en la Sección 3.11 y mostrados en la Figura 3.13. A medida que los átomos de **Fe** cruzan la interfase para formar la ferrita, los átomos de **C** son expulsados de esta fase hacia la austenita, aumentando el contenido de dicho elemento en la austenita hasta que es absorbido por la  $Fe_3C$  que nuclea y crece, provocando que la austenita próxima a la lámina de  $Fe_3C$  se agote en **C**, de esta manera y de forma opuesta a lo que ocurre en la austenita próxima a la ferrita, se crea un gradiente en la concentración de **C** entre las láminas de ferrita y de  $Fe_3C$ .

Según puede observarse en la Figura 3.16 y a partir de la diferencia en las concentraciones de equilibrio de **C** entre el  $Fe_3C$  y la ferrita en contacto con la austenita respectivamente, el flujo de átomos de **C** desde las láminas de ferrita hacia las láminas de  $Fe_3C$  es:

$$\phi_C = -D_C^\gamma A \frac{\partial C_C}{\partial r} \tag{3.64}$$

La expresión 3.64 representa la cantidad de **C** que atraviesa un área  $A$  por unidad de tiempo debido al gradiente de **C**  $\partial C/\partial r$ .

En la expresión planteada por Mehl y Hagel (1956) para el cálculo de la velocidad de crecimiento de la perlita, estos autores asumen la difusión de **C** hacia las láminas de  $Fe_3C$  a velocidad constante, teniendo en cuenta además que la cantidad de **C** en la  $Fe_3C$  se mantiene fija ( $\%C_{Fe_3C} = 6,67$ ), y que la velocidad de crecimiento del  $Fe_3C$  (y consiguientemente la de una colonia de perlita) es directamente proporcional al número de átomos de **C** por unidad de tiempo que dejan la austenita y se acumulan en la lámina de  $Fe_3C$ , la

velocidad de crecimiento será inversamente proporcional al área de la sección transversal de la lámina de  $\text{Fe}_3\text{C}$  y se expresará como:

$$\dot{R}_P \approx \frac{\phi_C}{A} \quad (3.65)$$

donde  $\dot{R}_P$  es la velocidad de crecimiento de una colonia de perlita,  $\phi_C$  es el flujo de átomos de  $\text{C}$  que difunden hacia la lámina de  $\text{Fe}_3\text{C}$ , y  $A$  es el área de la sección transversal de la lámina de  $\text{Fe}_3\text{C}$ .

Reemplazando el valor del flujo de  $\text{C}$  obtenido en la expresión 3.64 en la expresión 3.65 se obtiene:

$$\dot{R}_P \approx \frac{\phi_C}{A} = -\frac{D_C^\gamma A}{A} \frac{\partial C}{\partial r} \quad (3.66)$$

Aún cuando no se conoce como varía el gradiente de  $\text{C}$  en la austenita, se puede plantear una aproximación lineal al valor del gradiente proporcional al valor del cociente entre la diferencia en las concentraciones de equilibrio de  $\text{C}$  y el espaciado interlaminar  $\lambda_P$ , por lo que la expresión 3.66 puede escribirse como:

$$\dot{R}_P \approx -\frac{D_C^\gamma (C_a - C_b)}{\lambda_P} \quad (3.67)$$

Aún cuando la expresión 3.67 no resulta muy aproximada y en muchos casos el valor de la velocidad de crecimiento difiere de los valores medidos experimentalmente, permite graficar la ley de variación de la velocidad de crecimiento de las colonias de perlita a partir de los principales factores que intervienen en su evolución en función de la temperatura, esto es:

- A medida que la temperatura desciende por debajo del punto eutectoide metaestable, el valor de la diferencia  $(C_a - C_b)$  aumenta y el espaciado interlaminar disminuye, se observa que ambos efectos contribuyen a aumentar la velocidad de transformación de la austenita en perlita, aún cuando al descender la temperatura el valor de  $D_C^\gamma$  disminuye.
- Cuando el valor de la temperatura es levemente inferior al del punto eutectoide metaestable, el espaciado interlaminar es grande y los valores de las diferencias entre las concentraciones son pequeños (fuerza impulsora para que el  $\text{C}$  difunda), esto se traduce en velocidades de transformación bajas.
- A temperaturas bajas, la difusividad del  $\text{C}$  en la austenita es baja (responde a una ley de tipo *Arrhenius* ( $D_C^\gamma = D_0 e^{-Q_v/RT}$ ), con lo cual, la tasa de crecimiento de las colonias de perlita es pequeña.

Un estudio más detallado de la velocidad de crecimiento de la perlita, debe tener en cuenta además que:

1. La curvatura de las fases en las interfaces: austenita/ferrita, austenita/ $\text{Fe}_3\text{C}$  y ferrita/ $\text{Fe}_3\text{C}$ .
2. La fuerza impulsora para la transformación no es la diferencia en la energía libre entre la austenita y sus productos, la ferrita y la  $\text{Fe}_3\text{C}$ , sino que hay que considerar la energía almacenada en las interfaces entre las láminas de ferrita/ $\text{Fe}_3\text{C}$ .

Por último y teniendo en cuenta la importancia de la separación interlaminar en las propiedades de los granos de perlita y en la transformación eutectoide metaestable, Zener (1946) propuso una relación entre el espaciado interlaminar y la temperatura de dicha transformación dada por

$$\lambda_P \approx \frac{1}{T_P - T} \quad (3.68)$$

donde  $T_P$  es la temperatura de la transformación eutectoide metaestable.

### 3.13. Resumen de lo tratado en el capítulo

En este capítulo se describieron las diferentes formas alotrópicas del Fe y de un sistema Fe-C-Si. Se presentaron y desarrollaron los principales aspectos y conceptos de la termodinámica y de la cinética de las transformaciones de fase de carácter difusional, diferenciando las etapas de nucleación y de crecimiento de una fase y prestando especial atención a las transformaciones de fase en estado sólido. Por último, se hizo hincapié en las transformaciones de la austenita a ferrita y a perlita, por ser dos de las transformaciones de fase estudiadas en el Capítulo 6 el cual representa el principal aporte original de esta tesis.





# Capítulo 4

## Modelo térmico con cambio de fase

### 4.1. Introducción

En este capítulo se presenta la metodología de resolución del problema termo-metalúrgico para el enfriamiento de una pieza fundida con cambios de fase. En la Sección 4.2 se describen brevemente los fundamentos y los principales aspectos del modelado termo-metalúrgico. En la Sección 4.3 se presenta el modelo térmico junto a su formulación débil equivalente a partir del cual se obtiene la formulación numérica del problema. La discretización espacio-temporal, la formulación numérica y el esquema de resolución del sistema de ecuaciones algebraicas no lineales del problema térmico con cambio de fase se desarrolla en la Sección 4.4. El esquema del acoplamiento del problema térmico formulado a nivel macroestructural, y del problema metalúrgico planteado a nivel microestructural, es presentado en la Sección 4.6. Finalmente, en la Sección 4.7 se presenta un resumen de lo desarrollado en el presente capítulo.

### 4.2. Modelo termo-metalúrgico

Tal como se describió en la Sección 1.3, el estudio de los fenómenos que ocurren durante el enfriamiento de una aleación fundida o tratada térmicamente, pueden formularse en diferentes escalas espaciales y temporales. No obstante esto, existen una serie de problemas imposibles de contemplar y estudiar sin considerar un tipo de escala en particular, o más de un nivel de análisis, este es el caso de la obtención de una pieza a partir del proceso de fundición de una aleación.

A partir de las limitaciones que presentan los modelos térmicos planteados a nivel macroestructural para predecir la evolución termo-metalúrgica de una aleación fundida, es que surgieron modelos que basados en la multifísica y en más de una escala, permiten, entre otras cosas, predecir la evolución termo-metalúrgica de una aleación fundida.

Actualmente, los modelos computacionales empleados en el modelado de la evolución termo-metalúrgica de una pieza colada o tratada térmicamente, resuelven el problema en dos escalas diferentes e interrelacionadas. A nivel macroestructural, las leyes matemáticas de conservación de masa, energía, cantidad de movimiento y especies, permiten calcular los campos de temperatura, de velocidad, de presión y de composición respectivamente. En tanto modelos formulados a nivel microestructural, permiten determinar variables propias de esta escala, imposibles de obtener con modelos planteados solamente a nivel macroestructural, tales como: fracciones de fase, espaciado entre las ramas primarias y secundarias de las estructuras de solidificación del tipo columnar, espaciado entre las ramas secundarias y el tamaño de grano de las estructuras de solidificación equiaxial, microsegregaciones, microporosidades, distribución y tamaño de los granos de precipitados en disolución sólida, y espaciado interlaminar entre otras.

Un ejemplo de la importancia de la incorporación de los fenómenos metalúrgicos asociados a los cambios de fase que suceden a nivel microestructural en las formulaciones macroscópicas, es la influencia que la evolución de las fracciones de fase tienen en las curvas de enfriamiento de una pieza colada o tratada térmicamente, tanto

en las transformaciones de fase de líquido a sólido, como en las transformaciones de fase en estado sólido, ya que a partir del registro y estudio de las curvas de enfriamiento pueden determinarse algunas de las principales características de una fundición (Fredriksson y Rogberg, 1979; Chen y Stefanescu, 1984; Zhu y Smith Zhang, 1994; Zhu y Smith, 1995; Castro et al., 1999; Malheiros y Silva Ribeiro, 1999; Silva Ribeiro et al., 2003).

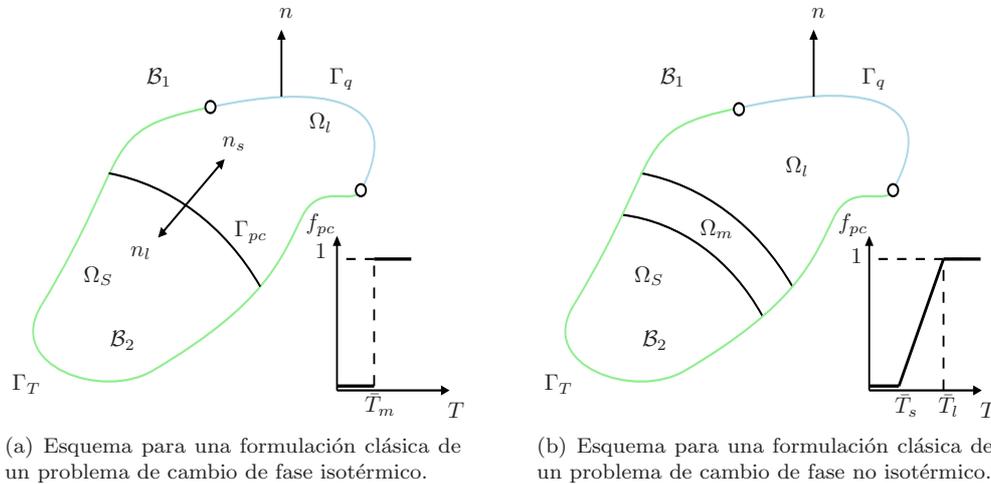


Figura 4.1: Esquema para una formulación clásica de problemas con cambios de fase inotérmico y no isotérmico.

### 4.3. Modelo térmico

Los primeros modelos del enfriamiento de una aleación fundida o tratada térmicamente con cambio de fase, se basaron en formulaciones puramente macroestructural, donde dependiendo de los fenómenos incorporados en la simulación, la resolución del sistema de ecuaciones diferenciales parciales resultantes permitían conocer algunos resultados tales como: la posición de la intercara líquido-sólido, las zonas de una pieza correspondientes a las PZS y a las UZS, los macrorechupes y las macrosegregaciones además de las deformaciones y de las tensiones residuales asociadas a la evolución térmica de la aleación (Celentano, 1994; Celentano et al., 1996; Celentano y Cruchaga, 1999). En estos modelos, la liberación del calor latente se calcula definiendo una función entre la fracción volumétrica transformada y la temperatura, ya sea lineal, cuadrática, cúbica o de algún otro tipo; con lo cual, un fenómeno como la recalescencia no puede ser captado.<sup>1</sup>

Los métodos de resolución empleados a nivel macroestructural comprenden dos grandes grupos:<sup>2</sup>

1. Métodos de seguimiento del contorno móvil o del frente de cambio de fase: en este caso el dominio se subdivide en tantas fases como tengamos, a su vez, cada fase es considerada como un dominio sobre el cual se resuelven las ecuaciones constitutivas formuladas a nivel macroestructural para cada una de las fases y de las interfases en las cuales se resuelve de forma explícita el balance energético en los contornos móviles.
2. Métodos de dominio fijo: en este caso el dominio es considerado como una única fase en el que se resuelve la ecuación de la energía considerando de forma implícita en dicha formulación el balance energético del contorno móvil (Bonacina et al., 1973).

<sup>1</sup>Esto se debe a la que la fracción de la fase transformada no puede aumentar si el valor de la temperatura es mayor al valor de la temperatura de cambio de fase.

<sup>2</sup>En esta definición solo se contempla un enfoque térmico.

A su vez, dentro de cada uno de estos grupos existen diferentes formas de modelar el problema del enfriamiento de una pieza colada o tratada térmicamente dependiendo del tipo de cambio fase que se trate, a saber:

- Cambio de fase isotérmico: en este caso un dominio  $\Omega \in \mathbb{R}^{n_{dim}}$  puede ser descompuesto en dos subdominios, uno sólido  $\Omega_s \in \mathbb{R}^{n_{dim}}$ , y el otro líquido  $\Omega_l \in \mathbb{R}^{n_{dim}}$  tal como se observa en la Figura 4.1(a) (ambos variables con el tiempo), de forma tal que si  $T$  es el campo de temperaturas absolutas, se tiene que cualquier punto  $\mathbf{x} \in \Omega_s \iff T(\mathbf{x}, t) \leq \bar{T}_m$  (fase sólida), o  $\mathbf{x} \in \Omega_l \iff T(\mathbf{x}, t) > \bar{T}_m$  (fase líquida). Bajo estas condiciones, el problema de cambio de fase isotérmico, también conocido como problema de *Stefan*, consiste en encontrar un campo de temperaturas absolutas  $T : \bar{\Omega} \times \Upsilon \longrightarrow \mathbb{R}^+$ , de forma tal de que se verifiquen las ecuaciones de conservación de la energía en los dominios  $\Omega_s$  y  $\Omega_l$  y en el contorno móvil de cambio de fase  $\Gamma_{pc} \subset \mathbb{R}^{n_{dim}-1}$  que separa los dominios  $\Omega_s$  y  $\Omega_l$ , la inecuación de disipación térmica (también conocida como segunda ecuación de *Clausius-Planck*), las condiciones de contorno e iniciales correspondientes a cada caso y las ecuaciones constitutivas involucradas ([Blanchard y Fremend, 1984](#); [Tamma y Namburu, 1990](#)).
- Cambio de fase no isotérmico: en este caso el calor latente debido al cambio de fase es liberado durante un enfriamiento, o absorbido durante un calentamiento en un intervalo de temperatura  $(\bar{T}_l - \bar{T}_s)$ , siendo  $\bar{T}_l$  y  $\bar{T}_s$  las temperaturas de liquidus y de solidus respectivamente, tal como se muestra en la Figura 4.1(b). En este caso, el dominio  $\Omega \in \mathbb{R}^{n_{dim}}$  puede dividirse en tres subdominios:  $\Omega_s \in \mathbb{R}^{n_{dim}}$ ,  $\Omega_m \in \mathbb{R}^{n_{dim}}$  y  $\Omega_l \in \mathbb{R}^{n_{dim}}$ . De forma tal que un punto  $\mathbf{x} \in \Omega_s \iff T(\mathbf{x}, t) \leq \bar{T}_s$  (fase sólida), o  $\mathbf{x} \in \Omega_m \iff \bar{T}_s < T(\mathbf{x}, t) \leq \bar{T}_m$  (fase semi-sólida), o  $\mathbf{x} \in \Omega_l \iff T(\mathbf{x}, t) > \bar{T}_l$  (fase líquida). A partir de estas condiciones, el problema de cambio de fase no isotérmico consiste en encontrar un campo de temperaturas absolutas  $T : \bar{\Omega} \times \Upsilon \longrightarrow \mathbb{R}^+$ , de forma tal de que se verifiquen las ecuaciones de conservación de la energía en los dominios  $\Omega_s$  y  $\Omega_l$  y en los contornos móviles de cambio de fase  $\Gamma_{pc}^{ms} \subset \mathbb{R}^{n_{dim}-1}$  y  $\Gamma_{pc}^{ml} \subset \mathbb{R}^{n_{dim}-1}$  que separan los dominios  $\Omega_s$  y  $\Omega_l$ , junto a la inecuación de disipación térmica, y a las condiciones de contorno e iniciales descritas en para e caso isotérmico.
- Cambio de fase generalizado: Los cambios de fase isotérmico y no isotérmico, pueden considerarse casos particulares de un caso general cuya formulación comprende: el balance de energía en el dominio de cada fase presente en la aleación  $\Omega_f : f = 1, \dots, n_{fa}$ ; donde  $n_{fa}$  es el número de fases presentes, el balance de energía en cada contorno móvil que delimita dos fases cualesquiera  $\Gamma_{pc}^p : p = 1, \dots, n_p$ ; siendo  $n_p$  el número de contornos móviles, por ejemplo: en el caso del cambio de fase isotérmico, se tiene que  $n_{fa} = 2$  y  $n_p = 1$ ; en tanto para el caso no isotérmico,  $n_{fa} = 3$  y  $n_p = 2$  como se observa en las Figuras 4.1(a) y 4.1(b) respectivamente. A su vez, el cuerpo conductor  $\mathcal{B}_2$  mostrado en las Figuras 4.1(a) y 4.1(b), puede experimentar un número de cambios de fase  $n_{pc}$ , de forma tal que  $n_{pc} = n_{pc}^i + n_{pc}^{ni}$ , donde los super índices  $i$  y  $ni$  indican isotérmico y no isotérmico respectivamente, de esta manera, se tendrá que:  $n_{fa} = 2n_{pc}^i + 3n_{pc}^{ni}$ , y  $n_p = n_{pc}^i + 2n_{pc}^{ni}$ .

Una generalización para los casos que contemplan varios dominios abiertos y acotados correspondientes a cuerpos continuos termo-elasto-plásticos  $\mathcal{B}_i$ , y una descripción completa y detallada de los modelos termo-mecánicos de cambios de fase pueden verse en [Celentano \(1994\)](#).

### 4.3.1. Hipótesis del modelo

Las principales hipótesis planteadas en la formulación macroestructural del enfriamiento de la aleación fundida en un molde son:

- La pieza y el molde se consideran medios isotrópicos, esto quiere decir que el tensor de conductividad térmica ( $\mathbf{k}$ ) es el mismo para cualquier dirección.

- La energía generada ó absorbida debido al trabajo mecánico es despreciable, esto implica que los gradientes térmicos generados por las deformaciones son despreciables.
- La energía generada ó absorbida por el movimiento del fluido es tenida en cuenta a través de la convección ficticia por medio del aumento de la conductividad en las simulaciones al inicio del enfriamiento.
- Los efectos de la separación entre el molde y el metal durante el enfriamiento son considerados mediante coeficientes de transferencia de calor apropiados en la interfaz molde/metal.
- La energía generada durante los cambios de fase se deben a las transformaciones de fase que ocurren durante el enfriamiento continuo de la aleación.

### 4.3.2. Ecuaciones de gobierno

Sea  $\Omega \subset \mathbb{R}^{n_{dim}}$ , con  $1 \leq n_{dim} \leq 3$ , un dominio abierto y acotado cuya frontera suave se designa como  $\Gamma = \partial\Omega$ , una porción del espacio que delimita los puntos de un cuerpo conductor de calor  $\mathcal{B}_1$  cuyas partículas ocupan una posición del espacio definidas por su vector posición  $\mathbf{x} \in \bar{\Omega}$  con respecto a un sistema de coordenadas cartesianas, donde  $\bar{\Omega} = \Omega \cup \Gamma$ .

Tal como se mencionó en la Sección 4.3 y a partir de las hipótesis planteadas en la Subsección 4.3.1, resolver el problema del cambio de fase consiste en encontrar una temperatura absoluta  $T : \bar{\Omega} \times \Upsilon \rightarrow \mathbb{R}^+$ , donde  $\Upsilon \subset \mathbb{R}^+$  representa el intervalo de análisis con  $t \in \Upsilon$ , de forma tal que se verifique:

$$\rho_0 \dot{e} + \rho_0 \nabla \cdot (\mathbf{v}e) = \boldsymbol{\sigma} : \dot{\boldsymbol{\epsilon}} - \nabla \cdot \mathbf{q} + \rho_0 r \quad \text{en } \Omega \times \Upsilon \quad (4.1)$$

donde  $\rho_0 : \Omega \rightarrow \mathbb{R}^+$  es la densidad para la configuración inicial de referencia del cuerpo  $\mathcal{B}_1$ ,  $e : \Omega \times \Upsilon \rightarrow \mathbb{R}^+$  es la energía interna específica,  $\mathbf{v}$  es el campo de velocidades del flujo del fluido,  $\boldsymbol{\sigma}$  y  $\dot{\boldsymbol{\epsilon}}$  son los tensores de tensión de *Cauchy* y la velocidad de deformación respectivamente,  $\mathbf{q} : \bar{\Omega} \times \Upsilon \rightarrow \mathbb{R}^{n_{dim}}$  es el flujo de calor,  $r : \Omega \times \Upsilon \rightarrow \mathbb{R}$  es una fuente/sumidero de calor específico. Los puntos sobre las letras implican la derivada temporal y  $\nabla(\cdot) = \partial(\cdot)/\partial\mathbf{x}$  es el operador gradiente relativo a un sistema de referencia en coordenadas cartesianas.

A partir de las hipótesis planteadas en la Subsección 4.3.1, adoptando como energía interna específica la entalpía (Shamsundar y Sparrow, 1975), y no teniendo en cuenta fuentes de generación y absorción de calor internas,<sup>3</sup> se tiene que:

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\sigma} : \dot{\boldsymbol{\epsilon}} &= 0 \\ \rho_0 r &= 0 \\ \rho_0 \nabla \cdot (\mathbf{v}e) &= 0 \\ \rho_0 \dot{e} &= \rho_0 \dot{\mathcal{H}} \quad \text{en } \Omega \times \Upsilon \end{aligned} \quad (4.2)$$

Reemplazando las igualdades obtenidas en la expresión 4.2 en la expresión 4.1 se obtiene:

$$\rho_0 \dot{\mathcal{H}} = -\nabla \cdot \mathbf{q} \quad \forall \mathbf{x} \in \Omega \wedge t \geq 0 \quad (4.3)$$

La ecuación 4.3 tiene a la temperatura y a la entalpía como variables del problema, no obstante ambas variables no son independientes ya que están relacionadas mediante la expresión  $\mathcal{H} = \int_{T_{ref}}^T cd\theta LH(T - \bar{T}_m)$

<sup>3</sup>El calor generado por los cambios de fase se considerará en el término correspondiente a la tasa de variación de la energía interna.

para un caso isotérmico,<sup>4</sup> y por:

$$\mathcal{H}(T) = \begin{cases} \int_{T_{ref}}^T c \, dT & ; \forall T \geq \bar{T}_S \\ \int_{T_{ref}}^T c \, dT + L f_{pc} & ; \bar{T}_S < \forall T \leq \bar{T}_l \\ \int_{T_{ref}}^T c \, dT + L & ; \forall T > \bar{T}_l \end{cases} \quad (4.4)$$

Para un cambio de fase no isotérmico. Donde  $T_{ref}$  es una temperatura de referencia,  $L$  es el calor latente liberado ó absorbido por el sistema debido al cambio de fase,  $T_s$  y  $T_l$  son las temperaturas de sólidos y líquidos de la aleación y  $f_{pc}$  es la fracción volumétrica de cada fase para un instante de tiempo  $t$  y a la temperatura  $T$  (en esta tesis, esta última cantidad se calcula a partir de los modelos microestructurales de los cambios de fase presentados en los Capítulos 5 y 6).

Una forma más directa y común de encontrar la expresión 4.3, es en función de la temperatura absoluta  $T$ . Para lo cual se deriva la expresión 4.4 con respecto a la temperatura absoluta de donde se obtiene:

$$\frac{\partial \mathcal{H}(T)}{\partial T} = \begin{cases} c & ; \forall T \leq \bar{T}_S \wedge T > \bar{T}_l \\ c + L \frac{\partial f_{pc}}{\partial T} & ; \bar{T}_S < \forall T \leq \bar{T}_l \end{cases} \quad (4.5)$$

Empleando para el flujo de calor a través del cuerpo  $\mathcal{B}_1$  una ley constitutiva del tipo *Fourier*, se tiene que:

$$\mathbf{q} = -\mathbf{k} \cdot \nabla T \quad \text{en } \Omega \times \Upsilon \quad (4.6)$$

Donde el tensor isotrópico de conductividad térmica,  $\mathbf{k}$ , como consecuencia del segundo principio de la termodinámica, debe ser semidefinido positivo, y  $\nabla T$  es la divergencia del campo de temperaturas.

Reemplazando las expresiones 4.5 y 4.6 en la expresión 4.3 y reagrupando se obtiene:

$$\rho_0 c_p \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla \cdot (\mathbf{k} \cdot \nabla T) - \rho_0 L \frac{\partial f_{pc}}{\partial T} \dot{T} \quad \forall \mathbf{x} \in \Omega \wedge t \geq 0 \quad (4.7)$$

La expresión 4.7 puede reescribirse como:<sup>5</sup>

$$\rho_0 c_p \dot{T} + \rho_0 L \dot{f}_{pc} = \nabla \cdot (\mathbf{k} \cdot \nabla T) \quad \forall \mathbf{x} \in \Omega \wedge t \geq 0 \quad (4.8)$$

Por otro lado, la expresión 4.8 deberá satisfacer las restricciones impuestas sobre el contorno  $\partial\Omega$  dadas por:

$$T = \bar{T} \quad \text{en } \Gamma_T \times \Upsilon \quad (4.9)$$

$$\mathbf{q} \cdot \mathbf{n} = -\bar{q} - q^* \quad \text{en } \Gamma_q \times \Upsilon \quad (4.10)$$

Y la condición inicial:

$$T(\mathbf{x}, t) \Big|_{t=0} = T_0(\mathbf{x}) \quad \text{en } \Omega \quad (4.11)$$

donde  $\Gamma_T$  (expresión 4.9) y  $\Gamma_q$  (expresión 4.10) corresponden a las parte del contorno de  $\Omega$  ( $\partial\Omega$ ) donde la temperatura  $\bar{T}$  y el flujo  $\bar{q}$  están preescriptos respectivamente, cumpliéndose que  $\bar{\Gamma}_T \cup \bar{\Gamma}_q = \partial\bar{\Omega}$  y  $\Gamma_T \cap \Gamma_q = \emptyset$ .

El flujo  $q^*$  que interviene en la condición de contorno dada en la expresión 4.10, se evalúa a partir del

<sup>4</sup>Donde  $H(T - \bar{T}_m)$  es la función de *Heaviside*.

<sup>5</sup>Se llega a la misma expresión si en lugar de adoptar la entalpía como tasa de energía interna específica, se define al calor específico como:  $c = \frac{\partial e}{\partial T} - L \frac{\partial f_{pc}(T)}{\partial T}$  en  $\Omega \times \Upsilon$ , la derivada temporal de la expresión anterior resulta  $\dot{\omega} = c\dot{T} + L\dot{f}_{pc}$  en  $\Omega \times \Upsilon$ , considerando las hipótesis enunciadas en la Subsección 4.3.1 y reemplazando la última expresión en la ecuación 4.1 se obtiene la ecuación 4.8.

modelo de contacto térmico propuesto por [Celentano \(1994\)](#) de donde se obtiene:

$$q^* = \begin{cases} q_{conv} & ; \forall \mathbf{x} \in \Gamma_c \times \Upsilon \\ q_g & ; \forall \mathbf{x} \in \Gamma_g \times \Upsilon \end{cases} \quad (4.12)$$

donde  $q_{conv}$  y  $q_g$  son los flujos de calor debidos a la convección y a la radiación con el ambiente y entre dos cuerpos respectivamente como se muestra en la Figura 4.2.

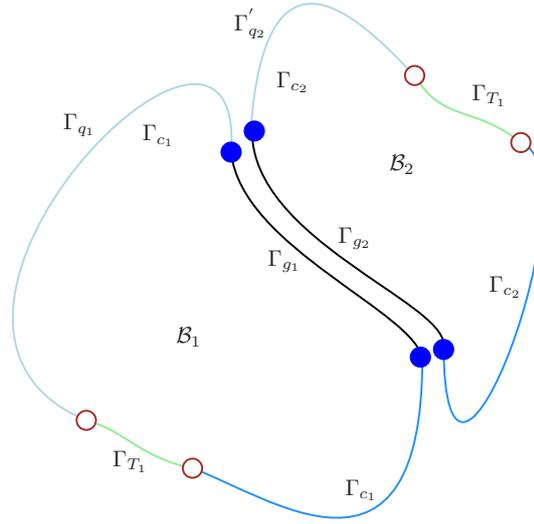


Figura 4.2: Esquema geométrico de dos medios continuos conductores  $\mathcal{B}_1$  y  $\mathcal{B}_2$  que interactúan térmicamente entre sí en un problema de cambio de fase generalizado.

La ecuación 4.8 corresponde al balance de energía obtenido a partir del primer principio de la termodinámica, está expresada teniendo en cuenta las hipótesis consideradas en la Subsección 4.3.1, y junto con las condiciones definidas en las expresiones 4.9, 4.10 y 4.11, permiten calcular  $T \forall \mathbf{x} \in \Omega \times [t_0; \infty)$ , es la formulación fuerte del problema de valores iniciales y de contorno que modela la transferencia de energía en un medio continuo con cambio de fase. La expresión 4.10 es una condición de contorno tipo mixta (*Robin*), convirtiéndose en una condición de contorno tipo *Newman* si  $q^* = 0$ .

Aclaración: Resulta importante hacer notar que la expresión 4.8, junto con las restricciones impuestas sobre el contorno del dominio  $\Omega$  y a la condición inicial, representan una formulación del problema de cambio de fase generalizada, dado que el segundo término del primer miembro de la expresión 4.8, contribuye solo cuando  $\dot{f}_{pc} \neq 0$ . En el caso que no ocurra un cambio de fase en el dominio  $\Omega$ , entonces  $\dot{f}_{pc} = 0$  y la expresión 4.8 junto con las condiciones definidas en las expresiones 4.9, 4.10 y 4.11, corresponden a las de un problema de transmisión de calor clásico en un dominio  $\Omega$ .

### Ley constitutiva secante del fenómeno de convección-radiación de un cuerpo con el ambiente que lo rodea

Para el cálculo de  $q_{conv}$  presente en la expresión 4.12, se emplea una ley constitutiva del tipo *Newton*, esto es:

$$q_{conv} = -h(T - T_{ext}) \quad \text{en } \Gamma_c \times \Upsilon \quad (4.13)$$

Para el cálculo del coeficiente  $h$  (expresión 4.13), se considera la hipótesis establecida por [Wriggers et al. \(1989\)](#),<sup>6</sup> de donde resulta:

$$h = h_c + h_r \quad \text{en } \Gamma_c \times \Upsilon \rightarrow \mathbb{R}^+$$

<sup>6</sup>Estos consideran que la convección y la radiación son fenómenos que actúan en forma paralela.

donde  $h_c$  y  $h_r$  son los coeficientes de convección y radiación respectivamente. En el caso más general  $h_c$  es función de la temperatura, del tipo de aleación colada (medio continuo  $\Omega$ ), del contorno  $\Gamma_c$  y del medio exterior  $\Omega_{ext}$ , pudiendo llegar a ser función de las temperaturas  $T$  y  $T_{ext}$ , donde  $T_{ext}$  en  $\bar{\Gamma}_{ext} \times \Upsilon \rightarrow \mathbb{R}^+$  es la temperatura del ambiente que rodea al dominio  $\Omega$ .

Por último, al coeficiente  $h_r$  se lo calcula como:

$$h_r = \sigma_r \epsilon_r (T - T_{ext})(T^2 - T_{ext}^2) \quad (4.14)$$

donde  $\sigma_r$  y  $\epsilon_r$  son la constante de *Boltzmann* y la emisividad del contorno  $\Gamma_r$  respectivamente.

### Ley constitutiva secante del fenómeno de convección-radiación entre dos cuerpos

En este caso se considera que los cuerpos  $\mathcal{B}_1$  y  $\mathcal{B}_2$  mostrados en la Figura 4.2 pueden interactuar térmicamente entre ellos, de esta manera y cuando ambos cuerpos se separan, la ley constitutiva en función de la cual se calcula el flujo a través de los mismos está dada por:

$$\begin{aligned} q_{g_1} &= -h_g(T_1 - T_2) && \text{en } \Gamma_{g_1} \times \Upsilon \\ q_{g_2} &= -q_{g_1} && \text{en } \Gamma_{g_2} \times \Upsilon \end{aligned} \quad (4.15)$$

donde  $h_g$  en  $\Gamma_g \times \Upsilon \rightarrow \mathbb{R}^+$  es el coeficiente de convección-radiación del medio que separa a los cuerpos (en un caso general es función de las temperaturas  $T_i$  en los contornos de los cuerpos en contacto), y su valor está dado por:

$$h = h_{g_c} + h_{g_r} + h_{g_{aire}} \quad (4.16)$$

Los términos del segundo miembro en la expresión 4.16 contemplan: la convección en la capa de aire que separa a los cuerpos conductores  $\mathcal{B}_1$  y  $\mathcal{B}_2$  (Figura 4.2), la radiación entre ambos cuerpos, y la conducción a través del medio que los separa.

El coeficiente que tiene en cuenta el primero de los fenómenos mencionados se define como:  $h_{g_c} = \hat{h}_{g_c}(g_n, T_i)$ , donde  $\hat{h}_{g_c}$  es una función de la abertura y de la temperatura de los dos cuerpos conductores, el coeficiente que contempla la transmisión por radiación,  $h_{g_r}$ , se calcula con la expresión 4.14, siendo en este caso los contornos tenidos en cuenta  $\Gamma_{g_1}$  y  $\Gamma_{g_2}$  (Figura 4.2), además de ser función de la abertura, y el coeficiente que contempla la conducción de calor a través del medio que separa ambos cuerpos se escribe como  $h_{g_{aire}} = \hat{h}_{g_{aire}}(g_n)$ .

### 4.3.3. Formulación débil

Para plantear la formulación débil del problema de valores iniciales y de contorno definido por la ecuación 4.8 y las condiciones dadas en la expresión 4.11, se parte definiendo (en función de las restricciones impuestas) el espacio de soluciones admisibles para un tiempo fijo  $t \in \Upsilon$  como:

$${}^t\mathcal{L} = \{T(\mathbf{x}, t) \in H^1(\Omega) : T(\mathbf{x}, t) = \bar{T}(\mathbf{x}, t) \forall \mathbf{x} \in \Gamma_T\} \quad (4.17)$$

donde  $H^1$  es la notación clásica utilizada para indicar un espacio de *Hilbert*. A su vez, el espacio de variaciones admisibles se la expresa como:

$$\mathcal{V} = \{\eta \in H^1(\Omega) : \eta = 0 \forall \mathbf{x} \in \Gamma_T\} \quad (4.18)$$

A partir de aquí, a la formulación integral de la formulación fuerte generalizada basada en la temperatura

de un problema térmico con cambio de fase (expresiones 4.8, 4.9, 4.10 y 4.11), resulta:

$$-\int_{\Omega} \nabla^T \eta \mathbf{k} \nabla T d\Omega - \int_{\Omega} \eta \rho_0 L \dot{f}_{pc} d\Omega - \int_{\Omega} \eta \rho_0 c_p \dot{T} d\Omega - \int_{\Gamma_q} q^* d\Gamma_q - \int_{\Gamma_q} \eta h (T - T_{amb}) d\Gamma_q \quad \forall \eta \in \mathcal{V} \quad (4.19)$$

Además debe tenerse en cuenta la condición inicial dada por la expresión 4.11.

La expresión 4.19 es la forma integral generalizada de un problema térmico con cambio de fase, la misma puede generalizarse a un caso con más de un cambio de fase ( $n_{pc} \geq 2$ ), en este caso el término asociado al cambio de fase presente en la expresión 4.19 debe reemplazarse por:  $\sum_{i=1}^{n_{pc}} L_i \dot{f}_{pc}^i$ , donde  $L_i$  y  $\dot{f}_{pc}^i$  son el calor latente y la tasa de variación de la fracción volumétrica del cambio de fase de una fase  $i$  respectivamente.

## 4.4. Formulación numérica

En el contexto del método de los elementos finitos (Reedy, 2004; Hughes, 2003; Zienkiewicz et al., 2005; Lewis et al., 2004), el problema definido por las expresiones 4.19 y 4.11 puede ser escrito a través de la proyección espacial del tipo *Galerkin* en un subespacio de dimensión finita  ${}_h\mathcal{V} \subset \mathcal{V}$  con funciones de forma de continuidad  $C^0$  definido como:

$${}_h\mathcal{V} = \{ \mathbf{N} \in H^1(\Omega) : \mathbf{N} = 0 \quad \forall \mathbf{x} \in \Gamma_T \} \quad (4.20)$$

Donde además se define el subespacio solución  ${}^t_h\mathcal{L} \subset {}^t\mathcal{L}$  (para un tiempo fijo  $t \in \Upsilon$ ) como:

$${}^t_h\mathcal{L} = \{ {}^t_h T(\mathbf{x}, t) \in H^1(\Omega) : {}^t_h T(\mathbf{x}, t) = {}^t \bar{T}(\mathbf{x}, t) \quad \forall \mathbf{x} \in \Gamma_T \} \quad (4.21)$$

Y la interpolación espacial del campo de temperaturas (para un tiempo fijo  $t \in \Upsilon$ ) como:

$${}^t_h T(\mathbf{x}) = \mathbf{N}(\mathbf{x}) {}^t_h T^e(\mathbf{x}) \quad \forall \mathbf{x} \in \Omega \quad (4.22)$$

donde  $\mathbf{N}(\mathbf{x})$  es una matriz de funciones de forma, con  $\mathbf{N} = [N_1, N_2, N_3, \dots, N_i]$ , y  $N_i \in {}_h\mathcal{V}$  para  $i = 1, \dots, n_{node}$ , siendo  $n_{node}$  el número de nodos de la malla de elementos finitos con que se ha discretizado el continuo  $\Omega$ ,  ${}^t_h T^e(\mathbf{x})$  es el vector de temperaturas nodales de un elemento finito  $e$ , para  $e = 1, \dots, n_{elem}$ , siendo  $n_{elem}$  el número de elementos de la malla de elementos finitos con que se ha discretizado el continuo  $\Omega$ .

Reemplazando las expresiones 4.22 y 4.20 en la expresión 4.19, y siguiendo los procedimientos clásicos en el marco del método de los elementos finitos, la ecuación de equilibrio térmico global semidiscretizada para un instante de tiempo  $t + \Delta t$  resulta:

$${}^{t+\Delta t} \mathbf{R} = {}^{t+\Delta t} \mathbf{F} - {}^{t+\Delta t} \mathbf{C} {}^{t+\Delta t} \dot{\mathbf{T}} - {}^{t+\Delta t} \mathbf{K} {}^{t+\Delta t} \mathbf{T} - {}^{t+\Delta t} \dot{\mathbf{L}}_{pc} \quad (4.23)$$

donde  $\mathbf{F}$  es el vector de flujo de calor externo,  $\mathbf{C}$  es la matriz de capacidad,  $\mathbf{K}$  es la matriz de conductividad,  $\dot{\mathbf{L}}_{pc}$  es la tasa de cambio del vector de cambio de fase  $\mathbf{L}_{pc}$  y  $\mathbf{R}$  es el vector de residuos. Los vectores y matrices elementales que aparecen en la expresión 4.23 se expresan en su forma expandida como:

$$\mathbf{F}^{(e)} = - \int_{\Gamma_q^e} \mathbf{N} q^* d\Gamma_q + \int_{\Gamma_q} \mathbf{N}^T h \mathbf{N} T_{amb} d\Gamma_q \quad (4.24)$$

$$\mathbf{C}^{(e)} = \int_{\Omega^e} \mathbf{N}^T \rho_0 c_p \mathbf{N} d\Omega \quad (4.25)$$

$$\mathbf{K}^{(e)} = \int_{\Omega^e} (\nabla \mathbf{N})^T \mathbf{k} \nabla \mathbf{N} d\Omega + \int_{\Gamma_q^e} \mathbf{N}^T h \mathbf{N} d\Gamma_q \quad (4.26)$$

$$\dot{\mathbf{L}}_{pc}^{(e)} = \int_{\Omega^e} \mathbf{N}^T \rho_0 L \dot{f}_{pc} d\Omega \quad (4.27)$$

$$\text{con } \mathbf{L}_{pc}^{(e)} = \int_{\Omega^e} \mathbf{N}^T \rho_0 L f_{pc} d\Omega \quad (4.28)$$

El superíndice  $\mathcal{T}$  indica la operación de transposición, el término  $\dot{\mathbf{L}}_{pc}$  contiene el efecto derivado del cambio de fase solo cuando  $\dot{f}_{pc} \neq 0$ . Si no existe cambio de fase en el dominio  $\Omega$ , entonces  $\dot{f}_{pc} = 0$  y la ecuación 4.23 describe un problema convencional de transmisión de calor en el dominio  $\Omega$ .

Aproximando las derivadas temporales presentes en la expresión 4.23 por medio del método de *Euler* hacia atrás (esquema incondicionalmente estable), la expresión 4.23 en su forma discretizada resulta:

$${}^{t+\Delta t} \mathbf{R} = {}^{t+\Delta t} \mathbf{F} - \left[ {}^{t+\Delta t} \frac{\mathbf{C}}{\Delta t} + {}^{t+\Delta t} \mathbf{K} \right] {}^{t+\Delta t} \mathbf{T} + {}^{t+\Delta t} \frac{\mathbf{C}}{\Delta t} {}^t \mathbf{T} - {}^{t+\Delta t} \frac{\mathbf{L}_{pc}}{\Delta t} + {}^t \frac{\mathbf{L}_{pc}}{\Delta t} \quad (4.29)$$

Asumiendo que el residuo obtenido en la expresión 4.29 es diferenciable, el esquema incremental-iterativo para el sistema de ecuaciones no lineales planteado en la expresión 4.29 resulta (Zienkiewicz et al., 2005):

$${}^{t+\Delta t} \mathbf{J}^{j-1} \Delta \mathbf{T}^j = {}^{t+\Delta t} \mathbf{R}^{j-1} \quad (4.30)$$

$${}^{t+\Delta t} \mathbf{T}^j = {}^{t+\Delta t} \mathbf{T}^{j-1} + \Delta \mathbf{T}^j; \quad j = 1, \dots, n_{iter} \quad (4.31)$$

$${}^{t+\Delta t} \mathbf{T}^0 = {}^t \mathbf{T} \quad (4.32)$$

donde el índice de iteración  $j$  denota la aproximación  $j^{th}$  de la solución en el tiempo  $t + \Delta t$ ,  $n_{iter}$  es el número máximo de iteraciones para un paso de tiempo  $\Delta t$ , y la matriz jacobiana tangente resulta:

$${}^{t+\Delta t} \mathbf{J}^j = - {}^{t+\Delta t} \left. \frac{\partial \mathbf{R}}{\partial \mathbf{T}} \right|^j \quad (4.33)$$

$${}^{t+\Delta t} \mathbf{J}^0 = {}^t \mathbf{J} \quad (4.34)$$

Reemplazando la expresión 4.29 en la expresión 4.33 y no teniendo en cuenta la dependencia con la temperatura de las propiedades termo-físicas de la aleación se obtiene:

$${}^{t+\Delta t} \mathbf{J}^j \approx {}^{t+\Delta t} \bar{\mathbf{J}}^j = {}^{t+\Delta t} \mathbf{K}^j + {}^{t+\Delta t} \left. \frac{\mathbf{C}}{\Delta t} \right|^j + {}^{t+\Delta t} \left. \frac{\mathbf{C}_{pc}}{\Delta t} \right|^j \quad (4.35)$$

$${}^{t+\Delta t} \mathbf{J}^0 \approx {}^{t+\Delta t} \bar{\mathbf{J}}^0 = {}^t \mathbf{K} + {}^t \frac{\mathbf{C}}{\Delta t} + {}^{t+\Delta t} \left. \frac{\mathbf{C}_{pc}}{\Delta t} \right|^0 \quad (4.36)$$

Estando la contribución elemental de la matriz de cambio de fase,  $\mathbf{C}_{pc}$ , dada por:

$$\mathbf{C}_{pc}^{(e)} = \int_{\Omega^e} \mathbf{N}^T \rho_0 L \frac{\partial f_{pc}}{\partial T} \mathbf{N} d\Omega \quad (4.37)$$

La matriz jacobiana existirá si ocurre lo mismo con todas las derivadas involucradas en las expresiones 4.24-4.28. Este no es el caso de  $\dot{f}_{pc}$  para un caso isotérmico,<sup>7</sup> de aquí que  $\dot{f}_{pc}$  deba calcularse con métodos aproximados de forma tal de salvar esta discontinuidad (Storti et al., 1988; Celentano, 1994; Celentano et al., 1994).

La no linealidad introducida en este tipo de problemas debido al calor latente liberado durante las transformaciones de fase, trae inconvenientes en la convergencia de este tipo de problemas, de aquí que se deba adoptar un criterio de convergencia adecuado de forma tal de parar el proceso iterativo. El criterio de convergencia

<sup>7</sup>En el caso del cambio de fase isotérmico, y según lo planteado en esta tesis  $\tilde{H}(T) = \int_{T_{ref}}^T c d\theta + LF(T - \bar{T}_m)$ , derivando la expresión anterior se obtiene  $\partial \tilde{H}(T) / \partial T = c + L \underbrace{\delta(T - T_{ref})}_{\text{Delta de Dirac}}$ .

adoptado en este trabajo resulta (Celentano, 1994):

$$\frac{\|{}^{t+\Delta t}\mathbf{R}^j\|_2}{\|{}^{t+\Delta t}\mathbf{K}^j \quad {}^{t+\Delta t}\mathbf{T}^j\|_2} \leq \epsilon_R \quad (4.38)$$

donde  $\|\cdot\|_2$  es la norma vectorial euclídea y  $\epsilon_R$  es una medida del error admisible.

Una descripción completa del modelo térmico y de las formulaciones por elementos finitos alternativas a la presentada en esta sección, pueden verse en Celentano et al. (1994).

## 4.5. Modelo metalúrgico

A nivel microestructural y desde un punto de vista metalúrgico, la presencia de morfologías, interfaces, microrechupes, microporos, dislocaciones y diversos tipos de defectos puntuales, lineales, superficiales y volumétricos característicos a esta escala, hacen que resulte prácticamente imposible resolver las ecuaciones de conservación de masa, de energía, de especies y de cantidad de movimiento, tanto de forma exacta como aproximada (numérica). En su lugar, se formulan modelos que basados en los principios de la metalurgia física y de la ciencia de materiales, permiten plantear leyes fenomenológicas a partir de las cuales pueden calcularse la velocidad de nucleación y de crecimiento, y las principales características de las fases durante el enfriamiento o el calentamiento de una aleación fundida o tratada térmicamente.

Desde un punto de vista macroestructural,  $f_{pc}$  es una función explícita de la temperatura.<sup>8</sup> Siendo esta última la única variable de estado independiente del problema termo-metalúrgico de una aleación con cambio de fase, la expresión 4.27 resulta:

$$\dot{\mathbf{I}}_{pc}^{(e)} = \int_{\Omega^e} \mathbf{N}^T \rho_0 L \frac{\partial f_{pc}}{\partial T} \dot{T} d\Omega \quad (4.39)$$

Por otro lado, si el problema metalúrgico se aborda desde un punto de vista microestructural, la función de cambio de fase  $f_{pc}$  se obtiene a partir de los modelos que se planteen en dicha escala. Siendo ahora la temperatura y las variables de estado microestructurales las variables de estado independientes del problema, con lo cual la formulación fuerte del problema debe mantenerse en su forma generalizada (ecuación 4.8).

Teniendo en cuenta que todos los cambios de fase modelados en este trabajo son de naturaleza difusional, es decir, se caracterizan por una primera etapa de nucleación y otra posterior de crecimiento, y asumiendo válida la hipótesis de que un campo en un punto del continuo  $\forall \mathbf{x} \in \Omega$ , puede considerarse como la media volumétrica de su contraparte en un dominio a nivel microestructural que sea estadísticamente representativo de la muestra del material a nivel macroestructural (al cual se lo designa como EVR),<sup>9</sup> la variación de la función de cambio de fase con respecto al tiempo, puede expresarse en función de las variables de estado independientes, la expresión 4.27 resulta:

$$\dot{\mathbf{I}}_{pc}^{(e)} = \int_{\Omega^e} \mathbf{N}^T \rho_0 L \frac{\partial (A_{\alpha_{m_i}} \alpha_{m_i})}{\partial T} \dot{T} d\Omega \quad (4.40)$$

donde  $\alpha_{m_i}$  ( $i = 1, \dots, n_m$  con  $n_m \geq 1$ ) y  $A_{\alpha_{m_i}}$  son el conjunto de variables de estado y de constantes del modelo microestructural respectivamente.

<sup>8</sup>En este punto debe tenerse en cuenta que si el cambio de fase se asume isotérmico,  $\dot{f}_{pc}$  es discontinua (función delta de Dirac) y se debe recurrir a técnicas numéricas de derivación que permitan operar con dichas discontinuidades, en el caso de que el cambio de fase no sea isotérmico y  $f_{pc}$  tenga una ley de variación continua entre las temperaturas del líquido y de sólido,  $\dot{f}_{pc}$  puede obtenerse derivando la ley de variación de  $f_{pc}$  en función de la temperatura.

<sup>9</sup>La muestra sobre la que se considera el EVR deberá ser considerablemente más pequeña que la muestra a nivel macroestructural, y a su vez lo suficientemente grande como para representar la aleación en dicha escala.

## 4.6. Acoplamiento termo-metalúrgico

El modelo termo-metalúrgico del enfriamiento y de los cambios de fase implementado en esta tesis, se plantea en dos escalas diferentes y relacionadas. A nivel macroestructural se resuelve el problema de la transferencia de energía, y a nivel microestructural el problema de los cambios de fase. Además y teniendo presente que ambos problemas son dependientes, la temperatura calculada a nivel macroestructural es la entrada del modelo de la evolución de las fracciones volumétricas de fase resuelto a nivel microestructural, en función de la cual se calculan las fracciones volumétricas de fase las cuales son una de las entradas para la resolución del problema de conservación de la energía resuelto a nivel macroestructural (expresiones 4.24-4.28 y Figura 4.3).

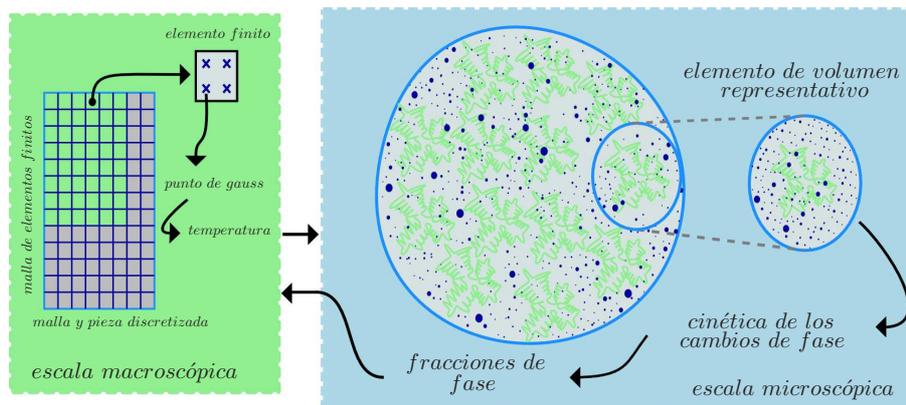


Figura 4.3: Diagrama esquemático de la relación entre el campo térmico y el microestructural en un problema con cambio de fase resuelto por el **MEF** de manera secuencial.

Teniendo presente, a partir de expuesto en el párrafo precedente y en las Secciones 4.3 y 4.5, que el problema del enfriamiento de una aleación con cambio de fase puede formularse desdoblado el problema en dos problemas diferentes y dependientes: por un lado el problema macroestructural gobernado por la ecuación de la energía (ecuación 4.8) junto a las condiciones de contorno (expresiones 4.9 y 4.10) e inicial (expresión 4.11), cuya solución se obtiene mediante el **MEF**; y por otro lado el problema microestructural formulado a partir de los modelos planteados en dicha escala desarrollados en los Capítulos 5 y 6. En la Figura 4.3 se esquematizan las escalas de análisis y los problemas asociados a cada una; además, en la misma figura se muestra un **EVR** asociado a cada punto de *Gauss*,<sup>10</sup> en los cuales la fracción volumétrica de cada fase junto a sus características son promediadas. La ventaja en los tiempos y requerimientos de cálculo hacen que la técnica del **EVR** resulte útil aún cuando en el promediado de las propiedades exista pérdida de información propia de la escala de menor longitud (Stefanescu, 2005, 2009).

La inclusión del modelo metalúrgico en la formulación termodinámica restringida del problema de cambio de fase presentado en la Sección 4.3, y el algoritmo de solución propuesto basado en un acoplamiento termo-metalúrgico fuerte se muestran en el algoritmo 1.

---

**Algoritmo 1** Formulación algorítmica del problema de cambio de fase con acoplamiento fuerte.

---

```

1: while ( $time \leq n_{time}$ ) do
2:    $t \leftarrow t + \Delta t$ 
3:    $j \leftarrow 0$ 
4:   while ( $j \leq n_{iter}$ ) do

```

---

<sup>10</sup>Notar que se habla de puntos de *Gauss* y no de punto del continuo debido a que el análisis del acoplamiento macro/microestructural se plantea a partir de un enfoque numérico, en un caso general, a cada punto del continuo le correspondería un punto del continuo de forma tal que la media volumétrica del campo en el **EVR** es equivalente a la misma cantidad en un punto del continuo.

---

**Algoritmo 1** Formulación algorítmica del problema de cambio de fase con acoplamiento fuerte (continuación).

---

```

5:    $j \leftarrow j + 1$ 
6:    ${}^{t+\Delta t}\mathbf{J}^{j-1}\Delta\mathbf{T}^j \leftarrow {}^{t+\Delta t}\mathbf{R}^{j-1}$ 
7:    ${}^{t+\Delta t}\mathbf{T}^j \leftarrow {}^{t+\Delta t}\mathbf{T}^{j-1} + \Delta\mathbf{T}^j$ 
8:   end while
9:   if ( ${}^{t+\Delta t}f_{pc}^j > 0$  &  ${}^{t+\Delta t}T^j < T_{liquidus}$ ) then
10:     ${}^{t+\Delta t}\dot{f}_{pc}^j$ 
11:   else
12:     ${}^{t+\Delta t}\dot{f}_{pc}^j \leftarrow 0$ 
13:   end if
14:   if  $\left(\frac{\|{}^{t+\Delta t}\mathbf{R}^j\|_2}{\|{}^{t+\Delta t}\mathbf{K}^j\|_2 + \|{}^{t+\Delta t}\mathbf{T}^j\|_2} \leq \epsilon_R\right)$  then
15:    goto 1
16:   else
17:    goto 4
18:   end if
19: end while

```

---

Cabe aclarar que en esta tesis, los modelos microestructurales de la solidificación y de las transformaciones de fase en estado sólido, se desarrollan en el contexto de teorías fenomenológicas extrapolando a nivel macroestructural las fracciones volumétricas de fase mediante un modelo de *Taylor* también conocido como regla de las mezclas.

## 4.7. Resumen de lo tratado en el capítulo

En este capítulo se presentaron las principales hipótesis consideradas en el modelo térmico, su formulación fuerte, variacional y por el **MEF** a partir de la cual se acoplan los modelos de las transformaciones metalúrgicas desarrollados en los Capítulos 5 y 6. Finalmente, se planteó el marco metodológico según el cual se resuelven los modelos de las transformaciones de fase y el esquema del acoplamiento de los problemas resueltos en ambas escalas.



## Capítulo 5

# Modelo microestructural de la solidificación de una fundición nodular

### 5.1. Introducción

En este capítulo se presenta el modelo microestructural de la solidificación de una fundición nodular de composición eutéctica utilizado en esta tesis (Dardati, 2005; Dardati et al., 2006). En la Sección 5.2 se describen las principales teorías de la solidificación de una fundición nodular. En la Sección 5.3 se presentan las expresiones a partir de las cuales se calculan las temperaturas y las concentraciones de equilibrio de C. En la Sección 5.4 se presentan dos de las principales teorías según las cuales tiene lugar la solidificación en las fundiciones nodulares a nivel microestructural: la teoría uninodular y la teoría plurinodular. Se desarrolla brevemente un modelo de la solidificación basado en la teoría uninodular, y se presenta el modelo de la solidificación (Dardati, 2005; Dardati et al., 2006) al cual se acopla el modelo de las transformaciones difusionales de la austenita contempladas en el Capítulo 6. Se presentan las principales hipótesis del modelo, las expresiones a partir de las cuales se calculan las fracciones volumétricas de las fases y las leyes de nucleación y de crecimiento del grafito y de la austenita, se exponen y explican las fórmulas empleadas para el cálculo de las concentraciones de C en cada una de las zonas del grano eutéctico, y se explican las expresiones utilizadas para calcular las microsegregaciones, el espaciado de los brazos de las ramas secundarias de las dendritas de austenita al final de la solidificación y su relación con el tamaño de las células eutécticas. Por último, en la Sección 5.5 se presenta un resumen de lo tratado en el capítulo.

### 5.2. Evolución microestructural durante la solidificación en una fundición nodular

Muchos han sido los esfuerzos y los trabajos dedicados al estudio y a la descripción de la forma en que se desarrolla la solidificación en una fundición nodular. Los primeros trabajos en considerar al grafito como la fase que regula el desarrollo del eutéctico austenita/grafito, tienen sus orígenes en Loper y Heine (1968), posteriormente retomados por Banerjee y Stefanescu (1991) y Loper y Gundlach (1998). Siguiendo esta idea, Lesoult et al. (1998) y Loper y Gundlach (1998) enfocan su atención en el proceso de inoculación de la fundición con el fin de identificar la influencia que de forma directa tiene en el grafito, e indirecta en la nucleación y el crecimiento de la austenita. La mayoría de los autores que estudian la solidificación de la fundición nodular, coinciden en que el desarrollo de esta transformación se lleva a cabo en dos etapas: una inicial en la cual el grafito y la austenita están en contacto con el líquido, y una segunda etapa en la que el grafito es rodeado por la austenita y aislado del líquido. Actualmente, las discusiones tratan acerca de esta segunda etapa, algunos autores sostienen que los nódulos de grafito son atrapados por las dendritas de austenita durante su crecimiento (Wetterfall et al., 1972; Banerjee y Stefanescu, 1991; Boeri, 1989; Rickert y Engler, 1984), por otro lado y fundamentalmente Loper y Gundlach (1998) y Lesoult et al. (1998), postulan que los

nódulos del grafito eutéctico son envueltos por una esfera de austenita. De esta manera y luego de que el grafito ha nucleado, su crecimiento estará controlado por la difusión del C a través del líquido, y posteriormente a través de la austenita.

En relación a la austenita existen coincidencias entre los investigadores en considerarla como una fase no facetada, no así en lo referido a su morfología inicial y de posterior crecimiento. Algunos autores y tal como mencionó anteriormente, a la austenita eutéctica la consideran esferoidal (Loper y Gundlach, 1998), por otro lado, Lesoult et al. (1998) asumen que la morfología de la austenita eutéctica es esferoidal y la de la austenita hipoeutéctica dendrítica. Por otro lado, Boeri (1989), Boeri y Weinberg (1993), Rickert y Engler (1984) y Banerjee y Stefanescu (1991) consideran tanto a la austenita eutéctica como a la hipereutéctica de naturaleza dendrítica. No obstante en la mayoría de las muestras metalográficas obtenidas a través de la técnica del enfriamiento interrumpido, se observa una morfología mayoritariamente dendrítica de la austenita, Loper y Gundlach (1998) y Lesoult et al. (1998) atribuyen su presencia a la desestabilización del frente de crecimiento de la austenita eutéctica que rodea a los nódulos de grafito, en tanto, las dendritas libres de austenita las asocian con la austenita hipereutéctica.

En la Figura 5.1 se muestran, sobre un dibujo esquemático, algunas de las principales características de una parte de un grano eutéctico correspondiente a una fundición nodular, desde una etapa intermedia de dicho proceso, hasta el final de la solidificación. En el mismo pueden observarse las células eutécticas delimitadas por los las zonas de encuentro de los ramas secundarias de las dendritas de austenita junto a las últimas zonas en solidificar (UZS).

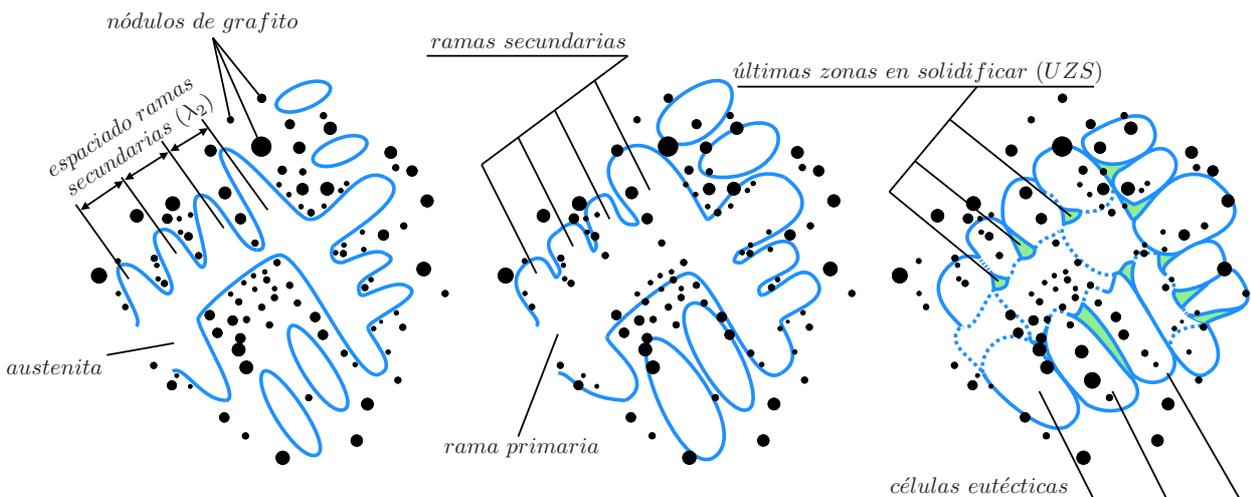


Figura 5.1: Diagrama esquemático del modo de solidificación equiaxial dendrítico de la austenita junto a los nódulos de grafito (adaptado de Rivera (2000)).

### 5.3. Variables y parámetros termodinámicos del modelo microestructural de la solidificación

Para el cálculo de las composiciones de equilibrio de C en las interfases, se tiene en cuenta la influencia del C y del Si en un diagrama pseudo binario estable Fe-C-Si mostrado en la Figura 5.2. A partir de las expresiones extrídas de (Heine, 1986), sus valores están dados por:

$$\begin{aligned}
 T_{AL} &= 1569 - 97,3 \left( C_C + \frac{1}{4} C_{Si} \right) \\
 T_{AS} &= 1528 - 177,9 \left( C_C + 0,18 C_{Si} \right)
 \end{aligned}
 \tag{5.1}$$

$$T_{GL} = 389,1 \left( C_C + \frac{1}{3} C_{Si} \right) - 503,2$$

donde  $T_{AL}$  y  $T_{GL}$  son las temperaturas de líquidos de la austenita y del grafito respectivamente,  $T_{AS}$  es la temperatura de sólidos de la austenita, la curva correspondiente a cada una de estas temperaturas puede verse en la Figura 5.2.

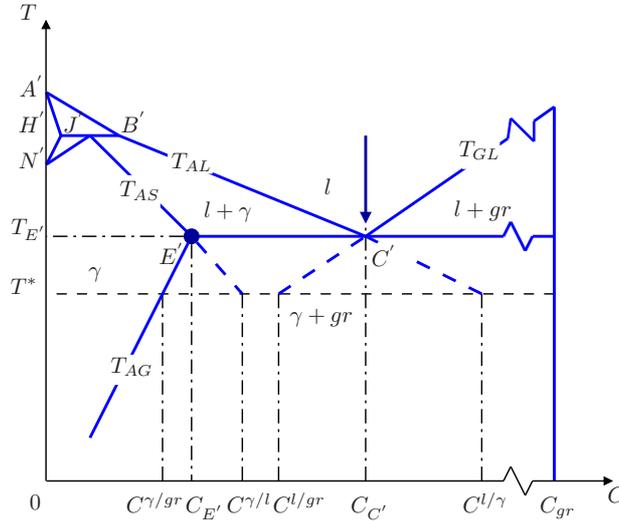


Figura 5.2: Esquema de una región de un diagrama pseudo binario estable Fe-C-Si con las concentraciones de equilibrio de C para una temperatura menor a la eutéctica ( $T^* \leq T_{E'}$ ) y mayor al límite superior del intercrítico eutéctico estable ( $T^* \leq T_{aT}^\alpha$ ).

El valor de la temperatura eutéctica se calcula a partir de la expresión presentada por Zhao y Liu (2001):

$$T_{E'} = 1154 + 4C_{Si} - 2C_{Mn} - 30C_P \quad (5.2)$$

A partir de la intersección de las curvas correspondientes a  $T_{AS}$  y  $T_{E'}$  (Figura 5.2), se obtiene la máxima concentración de equilibrio de C en la austenita, de donde resulta:

$$C_{E'} = 2,1 - 0,2C_{Si} + 0,02C_{Mn} + 0,168C_P \quad (5.3)$$

Por otro lado y de la intersección de las curvas correspondientes a  $T_{AL}$  y  $T_{E'}$  (Figura 5.2), se obtiene la concentración de equilibrio de C correspondiente al eutéctico, punto  $C'$  en la Figura 5.2:

$$C_{C'} = 4,26 - 0,29C_{Si} + 0,02C_{Mn} + 0,31C_P \quad (5.4)$$

Finalmente, las concentraciones de equilibrio de C en las interfaces de la austenita, del líquido y del grafito, se calculan en función de la temperatura y de la concentración de Si a partir de las expresiones presentadas en 5.1 como:

$$\begin{aligned} C_C^{l/\gamma} &= \frac{1}{97,3} (1569 - T - 24,32C_{Si}) \\ C_C^{\gamma/l} &= \frac{1}{177,9} (1528,4 - T - 32C_{Si}) \\ C_C^{l/gr} &= \frac{1}{389,1} (T - 129,7C_{Si} + 503,2) \end{aligned} \quad (5.5)$$

Tal como se observa en el esquema del diagrama pseudo binario estable Fe-C-Si mostrado en la Figura 5.2, las curvas correspondientes a:  $T_{AS}$ ,  $T_{AL}$  y  $T_{GL}$ , se extrapolan para valores de la temperatura menores a  $T_{E'}$

(expresión 5.2). De esta manera, si el valor de la temperatura de la aleación es menor que el valor de la temperatura eutéctica estable ( $T_{E'}$ ), y si la solidificación no ha finalizado, las concentraciones de equilibrio del C en el líquido, en la austenita, y en el grafito, se obtienen a partir de estas prolongaciones.

### 5.3.1. Coeficientes de partición empleados en las simulaciones

Los valores de los coeficientes de partición empleados en las simulaciones se indican en la Tabla 5.1.

Elemento	Coeficiente de Partición
Si	1,09
Cu	1,37
Mn	0,7
Nb	0,023
Cr	0,6
Sn	0,045
Cr	0,6
Mo	0,26
Ni	1,23

Tabla 5.1: Valores de los coeficientes de partición de los principales elementos presentes en una fundición nodular durante la solidificación (Boeri, 1989).

## 5.4. Modelos microestructurales de la solidificación de una fundición nodular

A partir de la descripción fenomenológica de la evolución microestructural durante la solidificación de una fundición nodular de composición eutéctica llevada a cabo en la Sección 5.2, se desprenden las principales teorías que subsisten en la actualidad, y en base a las cuales se han desarrollado los principales trabajos dedicados al modelado microestructural durante la solidificación de una fundición nodular: la teoría uninodular y la teoría plurinodular.

### 5.4.1. Un modelo uninodular

La teoría uninodular plantea que los nódulos de grafito nuclean en el líquido y la austenita crece formando una envoltura esférica alrededor de los nódulos grafito (eutéctico no divorciado).<sup>1</sup>

La mayoría de los trabajos dedicados al modelado de la solidificación de la fundición nodular adoptan modelos simplificados basados en la teoría uninodular (Su et al., 1984; Fras, 1984; Fredriksson y Svensson, 1984; Stefanescu y Kanetkar, 1985; Stefanescu y Bandyopadhyay, 1989; Castro et al., 1989; Wenzhen y Baicheng, 1996; Liu et al., 1999; Liu y Elliot, 1998; Zhao y Liu, 2001; Aagaard et al., 1996; Banerjee y Stefanescu, 1991; Fras et al., 1992; Frás et al., 1997; Charbon y Rappaz, 1997; Ohnaka, 1999).

A continuación se desarrolla un modelo microestructural de la solidificación de una fundición nodular de composición eutéctica según la teoría uninodular desarrollado por Dardati (2005).

#### Nucleación del grafito

A la nucleación de los nódulos de grafito la asume continua y su valor lo obtiene a partir de la expresión (Su et al., 1984):

$$\dot{N}_V^{gr} = A_{gr} \Delta T^n \quad (5.6)$$

<sup>1</sup>En el eutéctico divorciado, las fases que lo constituyen nuclean en forma independiente en la matriz líquida.

donde  $\dot{N}_V^{gr}$  es la derivada temporal de la densidad de núcleos de nódulos de grafito por unidad de volumen,  $A_{gr}$  es un coeficiente de nucleación cuyo valor depende del tratamiento del líquido (inoculación),  $\Delta T$  es el sobreenfriamiento con respecto a la temperatura eutéctica y  $n$  es un exponente que varía entre 1 y 2.

**Dardati (2005)** asume que la nucleación comienza cuando la temperatura de la fundición es menor a la eutéctica (cuyo valor es calculado mediante la expresión 5.1).

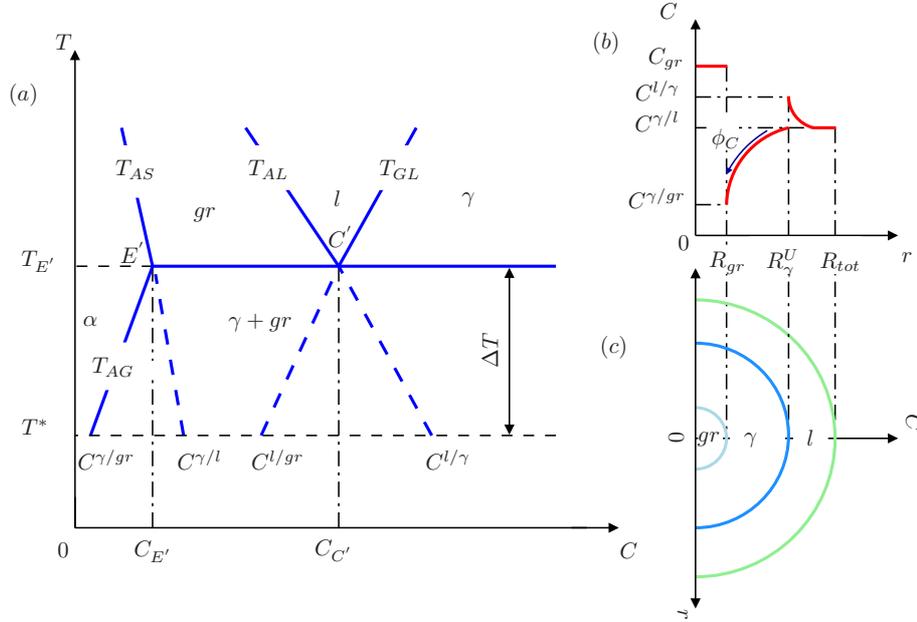


Figura 5.3: Diagramas microestructurales esquemáticos de la solidificación de una fundición según un modelo uninodular. (a) Esquema de una parte de un diagrama pseudo binario estable Fe-C-Si junto a las composiciones de equilibrio de C para una temperatura menor a la eutéctica. (b) Perfil de concentraciones de C según el modelo uninodular. (c) EVR para el modelo uninodular.

### Crecimiento de la envoltura de austenita

**Dardati (2005)** propone que los nódulos de grafito son envueltos por una capa de austenita una vez que han nucleado (Figura 5.3(c)), de esta manera, su velocidad de crecimiento es controlada por la difusión del C a través de la envoltura de austenita. Asumiendo la difusión del C (desde el líquido a través de la austenita hacia los nódulos de grafito) como un proceso estacionario en el cual la temperatura y las concentraciones de equilibrio de C se consideran constantes en cada paso de integración, la función que describe el perfil de soluto (C) a través de la austenita estará dada por la expresión A.3.

A partir de la Figura 5.3(c), se observa que las condiciones de contorno sobre un nódulo de grafito son:

$$\begin{aligned} r = R_\gamma^U, \quad C_C &= C_C^{\gamma/l} \\ r = R_{gr}, \quad C_C &= C_C^{\gamma/gr} \end{aligned} \quad (5.7)$$

Reemplazando las condiciones de contorno escritas en 5.7 en la expresión A.3, restando las expresiones resultantes, despejando el valor de la constante  $a$  y reemplazándolo en la expresión A.4, el gradiente de C en la austenita en la interfase con el líquido resulta:

$$\left. \frac{\partial C_C}{\partial r} \right|_{r=R_\gamma^U} = \frac{R_{gr}(C_C^{\gamma/l} - C_C^{\gamma/gr})}{R_\gamma^U(R_\gamma^U - R_{gr})} \quad (5.8)$$

Asumiendo iguales los valores de las densidades del líquido y de la austenita, del equilibrio de C en la interfase

austenita/líquido se obtiene:

$$\frac{d}{dt} \left[ \frac{4}{3} \pi R_\gamma^3 \rho_\gamma (C_C^{l/\gamma} - C_C^{\gamma/l}) \right] = 4 \pi R_\gamma^2 \rho_\gamma D_C \left. \frac{\partial C_C}{\partial r} \right|_{r=R_\gamma^U} \quad (5.9)$$

Derivando el primer miembro de la expresión 5.9 y reemplazando el valor del gradiente de **C** obtenido en la ecuación 5.8 en la expresión resultante, la velocidad de crecimiento de la envoltura de austenita resulta:

$$\dot{R}_\gamma^U = D_C^l \frac{R_{gr}}{R_\gamma^U (R_\gamma^U - R_{gr})} \frac{(C_C^{\gamma/l} - C_C^{\gamma/gr})}{(C_C^{l/\gamma} - C_C^{\gamma/l})} \left( \frac{1 - f_s}{1 - 0,5} \right)^{2/3} \quad (5.10)$$

Mediante el último término de la expresión 5.10 [Su et al. \(1984\)](#) contempla el fenómeno de interferencia o choque una vez que la fracción sólida,  $f_s$ , corresponde al 50% de la fracción líquida. Al analizar dicho coeficiente, se observa que si  $f_s = 0,5$  su valor es 1, en tanto si  $f_s = 1$  su valor es 0.

### Crecimiento de los nódulos de grafito

Siguiendo el razonamiento propuesto para el crecimiento de la envoltura de austenita, y teniendo en cuenta que en este caso la condición de contorno a tener en cuenta sobre el nódulo de grafito es:

$$r = R_{gr}, \quad C_C = C_C^{\gamma/gr} \quad (5.11)$$

El gradiente de **C** en la austenita en la interfase con el grafito resulta:

$$\left. \frac{\partial C_C}{\partial r} \right|_{r=R_{gr}} = \frac{R_\gamma^U (C_C^{\gamma/l} - C_C^{\gamma/gr})}{R_{gr} (R_\gamma^U - R_{gr})} \quad (5.12)$$

El equilibrio de **C** en la interfase grafito/austenita está dado por:

$$\frac{d}{dt} \left[ \frac{4}{3} \pi R_{gr}^3 \rho_{gr} (C_{gr} - C_C^{\gamma/gr}) \right] = 4 \pi R_{gr}^2 \rho_{gr} D_C^\gamma \left. \frac{\partial C_C}{\partial r} \right|_{r=R_{gr}} \quad (5.13)$$

Derivando el primer miembro de la expresión 5.13 y reemplazando el valor del gradiente de **C** obtenido en la expresión 5.12 en la expresión resultante, la velocidad de crecimiento de los nódulos de grafito resulta:

$$\dot{R}_{gr} = D_C^\gamma \frac{\rho_\gamma}{\rho_{gr}} \frac{R_\gamma^U}{R_{gr} (R_\gamma^U - R_{gr})} \frac{(C_C^{\gamma/l} - C_C^{\gamma/gr})}{(C_{gr} - C_C^{\gamma/gr})} \quad (5.14)$$

### Microsegregación del silicio

En el modelo basado en la teoría uninodular implementado en [Dardati \(2005\)](#), se considera la microsegregación del **Si**. Debido a que la solidificación no se desarrolla a temperatura constante, sino que lo hace en un rango de temperaturas para las cuales las concentraciones de equilibrio de **C** en el líquido y en el sólido varían, la concentración de **Si** en el sólido no sea uniforme al final del cambio de fase.

Uno de los principales elementos de aleación que se añade a las fundiciones es el **Si**. En el modelo microestructural de la solidificación basado en la teoría uninodular desarrollado por [Dardati \(2005\)](#), se tiene en cuenta la microsegregación de dicho elemento a través de un coeficiente de partición  $k_{si}$  y de la Ley de *Scheil*, en la cual se considera difusión nula en el sólido y mezcla total o difusión infinita el líquido, de donde resulta:

$$C_{Si} = C_{Si_0} (1 - f_s)^{k_{si}-1} \quad (5.15)$$

donde  $C_{Si_0}$  es la concentración inicial de Si.

### 5.4.2. Modelo DGC

En esta sección se presentan los principales aspectos de un modelo de la solidificación equiaxial dendrítica de la fundición nodular de composición eutéctica basado en la teoría plurinodular desarrollado por [Dardati \(2005\)](#). Este es el modelo al cual se le acoplan los modelos de las transformaciones difusionales de la austenita contemplados y desarrollado en el Capítulo 6.

Tal como se mencionó en la Sección 5.2, la teoría plurinodular, también conocida como teoría multinodular, plantea que tanto el grafito como la austenita nuclean independientemente una de la otra en el líquido (eutéctico divorciado), y la austenita durante su crecimiento equiaxial dendrítico alcanza y envuelve a los nódulos de grafito formando el característico grano eutéctico. Las principales características del modelo propuesto en [Dardati \(2005\)](#) son:

- Nucleación instantánea de la austenita.
- Nucleación continua del grafito.
- Crecimiento equiaxial dendrítico de la austenita.
- Velocidad de crecimiento de las puntas de las dendritas principales dada por la ecuación de la cinética de crecimiento de una dendrita aislada.
- Crecimiento esférico del grafito.
- No existe difusión de soluto (C) en el sólido.
- Se mantiene el balance de masa de soluto (C) en el EVR.
- Composición uniforme de soluto en el líquido interdendrítico.
- Difusión esférica del soluto en el líquido intergranular.
- Los crecimientos del grafito y de la austenita se modelan de forma secuencial.

El modelo de crecimiento equiaxial dendrítico de la austenita implementado por [Dardati \(2005\)](#) está basado en los trabajos de [Rappaz y Thévoz \(1987a,b\)](#). En la Figura 5.4(a) se muestra el esquema propuesto por [Rappaz y Thévoz \(1987a,b\)](#) para el modelado de un grano de morfología dendrítica equiaxial.<sup>2</sup> En la misma figura se indican tres radios:  $R_T$  que corresponde al radio total del grano,  $R_\gamma^M$  corresponde a una superficie esférica delimitada por las puntas de las dendritas principales, el cual y a medida que la solidificación avanza, irá aumentando hasta llegar a la frontera del grano delimitada por la esfera de radio  $R_T$  (EVR), y  $R_N$  corresponde al radio de una esfera ideal cuyo volumen es igual al volumen solidificado en un grano equiaxial dendrítico. En la Figura 5.4(b) se observa el perfil de concentración de C y las zonas delimitadas por los radios mencionados: la zona uno ( $z_1$ ), delimitada por el radio  $R_N$ , corresponde a la fracción del volumen total que ya ha solidificado ( $4/3\pi R_N^3$ ), la zona dos ( $z_2$ ), delimitada por los radios  $R_N$  y  $R_\gamma^M$  y en la cual se considera que la concentración de soluto es uniforme, corresponde al líquido interdendrítico cuya fracción del volumen total es  $4/3\pi(R_\gamma^{M3} - R_N^3)$ , por último la zona tres ( $z_3$ ) delimitada por los radios  $R_\gamma^M$  y  $R_T$ , y en la cual el perfil de concentración de soluto se considera formado por dos partes: una primera de espesor  $\delta_l^M$  en la cual el perfil de concentración de soluto tiene una variación lineal, y otra más alejada en la cual la concentración se considera uniforme, corresponde al líquido intergranular cuya fracción volumétrica es  $4/3\pi(R_T^3 - R_\gamma^{M3})$ .

<sup>2</sup>Notar que en este esquema, además de la dendrita equiaxial se grafican los nódulos de grafito junto a sus concentraciones de C (100%).

Los principales resultados del modelo implementado en Dardati (2005) son: la evolución en función del tiempo de las fracciones líquida, de grafito y de austenita, la microsegregación del Si, el tamaño del grano de austenita y el tamaño de los nódulos de grafito y su distribución.

Si bien durante la solidificación de una aleación, la nucleación y el crecimiento de las distintas fases pueden ocurrir simultáneamente, en el modelo microestructural de la solidificación de la fundición nodular de composición eutéctica desarrollado en esta sección, la nucleación y el crecimiento de la austenita y del grafito se consideran secuenciales y desacoplados, esto se debe a la implementación computacional del modelo. En un paso de tiempo, y mientras la austenita crece, la fracción de grafito no cambia, por otro lado y mientras los nódulos crecen, la fracción volumétrica de austenita no cambia. Una vez que ambas fases crecieron, las concentraciones de C en el líquido (interdendrítico e intergranular) se recalculan a los fines de mantener el balance de masa de C en el EVR. Las concentraciones de equilibrio de C en las interfaces se obtienen a partir de las expresiones 5.3, las cuales dependen de la temperatura y de la concentración de Si. Por último, cabe aclarar que en el modelo desarrollado por Dardati (2005) se contempla la microsegregación del Si.

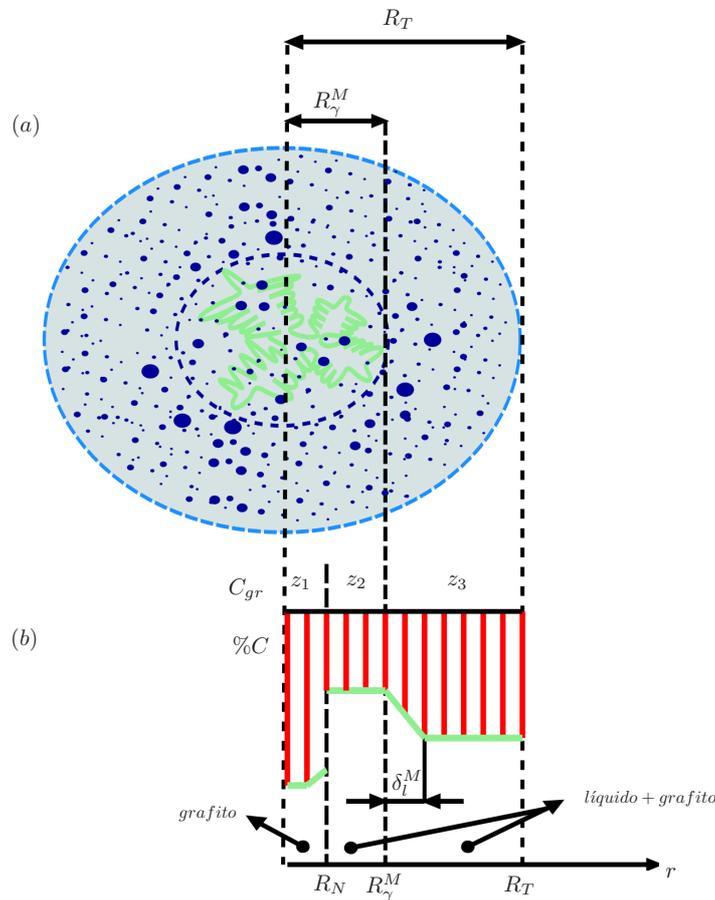


Figura 5.4: (a) Esquema de un modelo de solidificación equiaxial dendrítica para una fundición nodular eutéctica según Dardati (2005). (b) Perfil de concentración de C correspondiente.

### Cálculo de las fracciones volumétricas que forman el grano eutéctico

En la Figura 5.5 se esquematizan las fracciones que componen el volumen de un grano en una fundición nodular eutéctica durante su solidificación según Dardati (2005). El rectángulo exterior representa el grano formado por las tres zonas:  $z_1$  compuesta por austenita y grafito,  $z_2$  compuesta por líquido interdendrítico y grafito y  $z_3$  compuesta por líquido intergranular y grafito. Las fracciones volumétricas correspondientes a

cada zona se calculan a partir de:

$$\begin{aligned}
 f^{z_1} &= \frac{R_N^3}{R_T^3} = f_\gamma + f_{gr}^{z_1}, \\
 f^{z_2} &= \frac{(R_\gamma^{M^3} - R_N^3)}{R_T^3} = f_l^{z_2} + f_{gr}^{z_2}, \\
 f^{z_3} &= \frac{(R_T^3 - R_\gamma^{M^3})}{R_T^3} = f_l^{z_3} + f_{gr}^{z_3},
 \end{aligned} \tag{5.16}$$

donde  $f^{z_1}$ ,  $f^{z_2}$  y  $f^{z_3}$  son las fracciones del volumen total correspondientes a  $z_1$ ,  $z_2$  y  $z_3$  respectivamente;  $f_{gr}^{z_1}$ ,  $f_{gr}^{z_2}$  y  $f_{gr}^{z_3}$  son las fracciones del volumen total ocupadas por el grafito en  $z_1$ ,  $z_2$  y  $z_3$  respectivamente; y  $f_l^{z_2}$  y  $f_l^{z_3}$  son las fracciones del volumen total correspondientes al líquido interdendrítico e intergranular respectivamente.

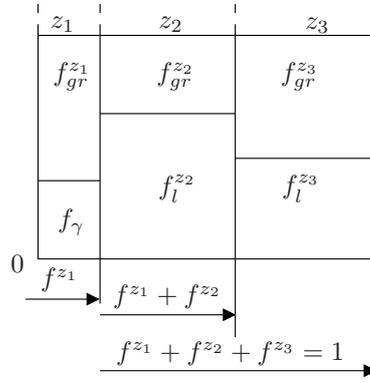


Figura 5.5: Fracciones de fase que componen un grano equiaxial dendrítico según Dardati (2005).

Las fracciones del volumen total ocupada por la esfera que envuelve el grano de austenita y la austenita respectivamente (Figura 5.4), están dadas por:

$$\begin{aligned}
 f_g &= f^{z_1} + f^{z_2} \\
 f_\gamma &= f^{z_1} - f_{gr}^{z_1}
 \end{aligned} \tag{5.17}$$

Y las fracciones de grafito correspondientes a  $z_1$ , a  $z_2$  y a  $z_3$ , empleadas en el cálculo de las expresiones 5.16 se obtienen a partir de:

$$\begin{aligned}
 f_{gr}^{z_1} &= \frac{\sum_{j=1}^k N_{gr_j}^{z_1} (R_{gr_j}^{z_1})^3}{R_T^3} = \frac{4}{3} \pi \sum_{j=1}^k N_V^{gr_j} (R_{gr_j}^{z_1})^3 \\
 f_{gr}^{z_2} &= \frac{\sum_{j=1}^k N_{gr_j}^{z_2} (R_{gr_j}^{z_2})^3}{R_T^3} = \frac{4}{3} \pi \sum_{j=1}^k N_V^{gr_j} (R_{gr_j}^{z_2})^3 \\
 f_{gr}^{z_3} &= \frac{\sum_{j=1}^k N_{gr_j}^{z_3} (R_{gr_j}^{z_3})^3}{R_T^3} = \frac{4}{3} \pi \sum_{j=1}^k N_V^{gr_j} (R_{gr_j}^{z_3})^3
 \end{aligned} \tag{5.18}$$

donde  $N_{gr_j}^{z_1}$ ,  $N_{gr_j}^{z_2}$  y  $N_{gr_j}^{z_3}$  son el número de nódulos de grafito en  $z_1$ ,  $z_2$  y  $z_3$  correspondientes a la familia  $j$  de nódulos nucleados respectivamente; y  $N_V^{gr_j}^{z_1}$ ,  $N_V^{gr_j}^{z_2}$  y  $N_V^{gr_j}^{z_3}$  son el número de nódulos de grafito por unidad del volumen total del grano en  $z_1$ ,  $z_2$  y  $z_3$  correspondientes a la familia  $j$  de nódulos nucleados. El índice  $k$  representa el número total de familias de nódulos.

Finalmente, las fracciones sólida y líquida se obtienen a partir de:

$$\begin{aligned} f_s &= f_\gamma + f_{gr}^{z_1} + f_{gr}^{z_2} + f_{gr}^{z_3} = f^{z_1} + f_{gr}^{z_2} + f_{gr}^{z_3} \\ f_l &= 1 - f_s \end{aligned} \quad (5.19)$$

### Nucleación y tamaño del grano de austenita

La nucleación de la austenita se considera instantánea y ocurre cuando la aleación alcanza el valor de la temperatura eutéctica,  $T_{E'}$  en la Figura 5.3(a), de esta manera, la nucleación de la austenita se calcula una sola vez en cada punto de integración, y a partir de la densidad de granos de austenita nucleados se calcula el tamaño del volumen final del grano esférico de austenita ( $R_T$ ) que constituirá el EVR.

Basándose en la evidencia experimental según la cual al aumentar la velocidad de enfriamiento el número de granos de austenita nucleados también aumenta (Rivera et al., 1997; Rivera, 2000; Sikora et al., 2001), Dardati (2005) propuso una ley de nucleación para la austenita dada por:

$$N_V^\gamma = A_\gamma \dot{T} \quad (5.20)$$

donde  $N_V^\gamma$  es la densidad de granos de austenita y  $A_\gamma$  un coeficiente cuyo valor varía en función del tratamiento del líquido. Teniendo en cuenta que el crecimiento de la austenita según la teoría plurinodular es equiaxial dendrítico, Dardati (2005) asumió la forma final de los granos de austenita esférica, estando el radio  $R_T$  (Figura 5.4) dado por:

$$R_T = \sqrt{\frac{3}{4\pi N_V^\gamma}} \quad (5.21)$$

Analizando las expresiones 5.20 y 5.21, se observa que para velocidades de enfriamientos elevadas,  $N_V^\gamma$  aumenta y como consecuencia el radio del EVR disminuye. Por otro lado, lo contrario acontece si la velocidad de enfriamiento disminuye. Un análisis similar puede hacerse con el coeficiente de nucleación  $A_\gamma$ , donde un tratamiento de inoculación inadecuado, y tiempos prolongados transcurridos entre el instante de llevar a cabo la inoculación y el colado del metal fundido (desvanecimiento del inoculante), ocasionarán que el valor del coeficiente  $A_\gamma$  disminuya, como consecuencia,  $N_V^\gamma$  disminuirá y el valor de  $R_T$  aumentará resultando una macroestructura de solidificación grande (estructura dendrítica gruesa e inhomogénea).

### Nucleación de los nódulos de grafito

En el modelo propuesto por Dardati (2005), la nucleación de los nódulos de grafito se modela como un proceso continuo, iniciándose cuando la temperatura de la aleación alcanza el valor de la temperatura eutéctica,  $T_{E'}$  en la Figura 5.3(a), deteniéndose si ocurre recalescencia y reanudándose si la temperatura toma un valor inferior a la menor temperatura alcanzada desde el comienzo del proceso y aún no ha finalizado la solidificación.

Los nódulos de grafito correspondientes a cada familia  $j$  ( $N_V^{grj}$ ), nuclean de forma tal que una parte lo hace en el líquido interdendrítico, y otra en el líquido intergranular, a excepción de la primer familia de nódulos de grafitos, para la cual la totalidad de los nódulos de grafito se ubican en  $z_3$  (por no existir  $z_2$ ). La cantidad de nódulos de grafito por unidad de volumen nucleados se calcula a partir de la siguiente expresión (Boeri, 1989):

$$\dot{N}_V^{gr} = b^M \Delta T e^{-c^M/\Delta T} (1 - f_s) \quad (5.22)$$

donde  $b^M$  y  $c^M$  son dos coeficientes que varían en función de la composición y del tratamiento del líquido,  $N_V^{gr}$  representa la densidad de nódulos de grafito,  $\Delta T$  el sobreenfriamiento del líquido con respecto a la temperatura eutéctica,  $f_s$  es la fracción eutéctica y el factor  $(1 - f_s)$  cuyo valor varía de 1 a 0, tiene en cuenta

la disminución de la  $f_l$  y junto con ella la de potenciales sitios de nucleación para los nódulos de grafito a medida que la solidificación avanza.

Considerando que una nueva familia de nódulos de grafito nuclea en las zonas líquidas del **EVR**, y teniendo en cuenta que el número total de nódulos de grafito se obtiene multiplicando la densidad total de los nódulos correspondientes a una familia por el volumen del **EVR**, se tiene que:

$$\begin{aligned} N_V^{gr_j} V_T &= N_V^{gr_j z_2} V_T + N_V^{gr_j z_3} V_T \\ N^{gr_j} &= N^{gr_j z_2} + N^{gr_j z_3} \end{aligned} \quad (5.23)$$

Derivando ambos miembros de la expresión 5.23 y reemplazando la expresión resultante en la ley de nucleación de los nódulos (expresión 5.22). La distribución de los nódulos de grafito correspondiente a una familia de nódulos  $j$ , estará dada por:<sup>3</sup>

$$\begin{aligned} N^{gr_j z_2} &= \left[ b^M \Delta T e^{-c^M / \Delta T} (1 - f^{z_1} - f_{gr}^{z_2} - f^{z_3}) \Delta t \right]_j \\ N^{gr_j z_3} &= \left[ b^M \Delta T e^{-c^M / \Delta T} (1 - f^{z_1} - f^{z_2} - f_{gr}^{z_3}) \Delta t \right]_j \end{aligned} \quad (5.24)$$

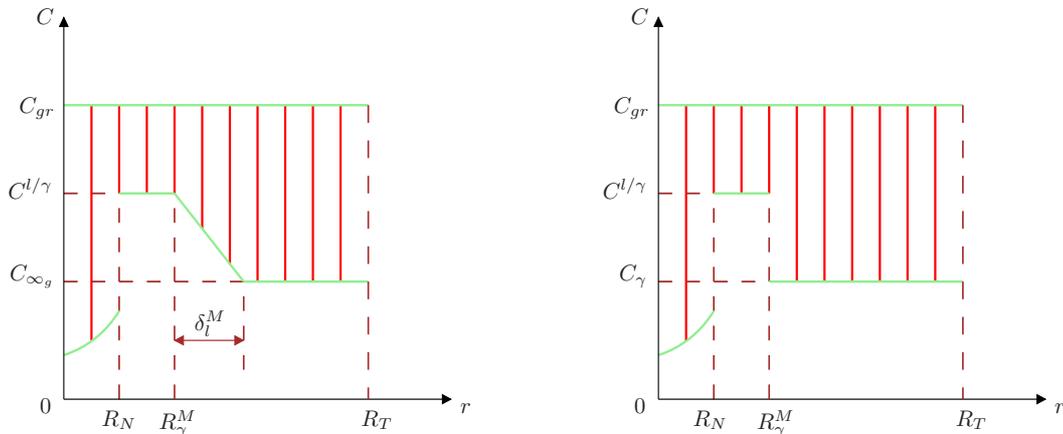
donde  $\Delta t$  es el paso de tiempo utilizado en la integración temporal de la expresión 5.22.

Una vez que los nódulos de grafito correspondientes a la familia  $j$  han nucleado en  $z_2$  y en  $z_3$ . Cada una de estas zonas crecerá y la distribución de los nódulos en las tres zonas del **EVR** ocurre de forma tal que se cumpla que:

$$\begin{aligned} N_V^{gr_j} V_T &= N_V^{gr_j z_1} V_T + N_V^{gr_j z_2} V_T + N_V^{gr_j z_3} V_T \\ N^{gr_j} &= N^{gr_j z_1} + N^{gr_j z_2} + N^{gr_j z_3} \end{aligned} \quad (5.25)$$

### Crecimiento de la austenita

En las Figuras 5.6(a) y 5.6(b) se muestran los esquemas correspondientes a los perfiles de concentración de  $C$  durante una etapa intermedia de la solidificación de una fundición nodular eutéctica considerando el grafito y la austenita según Dardati (2005).

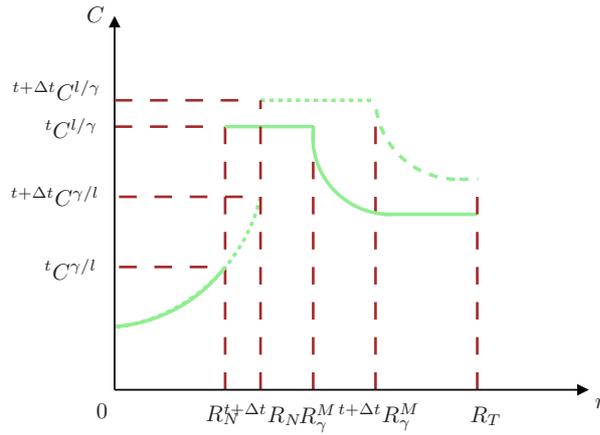


(a) Perfil de concentración de  $C$  considerando capa límite en  $z_3$ .

(b) Perfil de concentración de  $C$  considerando concentración uniforme en  $z_3$ .

Figura 5.6: Perfiles de concentración de  $C$  considerados durante el crecimiento de la austenita según un modelo plurinodular (Dardati, 2005).

<sup>3</sup>Las derivadas se expresan en forma incremental.


 Figura 5.7: Variación del perfil de concentración de  $C$  en un paso de tiempo.

En la Figura 5.6(a) se muestra un esquema del perfil de concentración de  $C$  considerando una capa límite de espesor  $\delta_l^M$  en  $z_3$ . Por otro lado, en la Figura 5.6(b) se considera una concentración de  $C$  uniforme en la misma zona. La tasa de crecimiento de la fracción volumétrica de austenita se calcula teniendo en cuenta, por un lado el avance de las puntas de las dendritas principales, y por otro lado el aumento de la fracción de austenita a través del crecimiento del radio  $R_N$ . A continuación se explica cada uno por separado:

**Cinética del crecimiento de la punta de la dendrita** El crecimiento de la punta de la dendrita se asume controlado por el sobreenfriamiento constitucional ( $C_C^{l/\gamma} - C_{\infty_g}$ ), donde:  $C_C^{l/\gamma}$  es la concentración de equilibrio de  $C$  en el líquido en la interfase entre la  $z_2$  y la  $z_3$ , y  $C_{\infty_g}$  es la concentración de  $C$  en el líquido intergranular fuera de la zona delimitada por la capa límite  $\delta_l^M$  y luego de considerar el crecimiento de los nódulos de grafito, y su valor resulta (Pang y Stefanescu, 1996; Rappaz y Thévoz, 1987a):

$$\dot{R}_\gamma^M = \frac{k_C D_C^l m C_0}{2\pi^2 \Gamma_{GT} (k_C - 1)} \left( \frac{C_C^{l/\gamma} - C_{\infty_g}}{C_0} \right)^2 \quad (5.26)$$

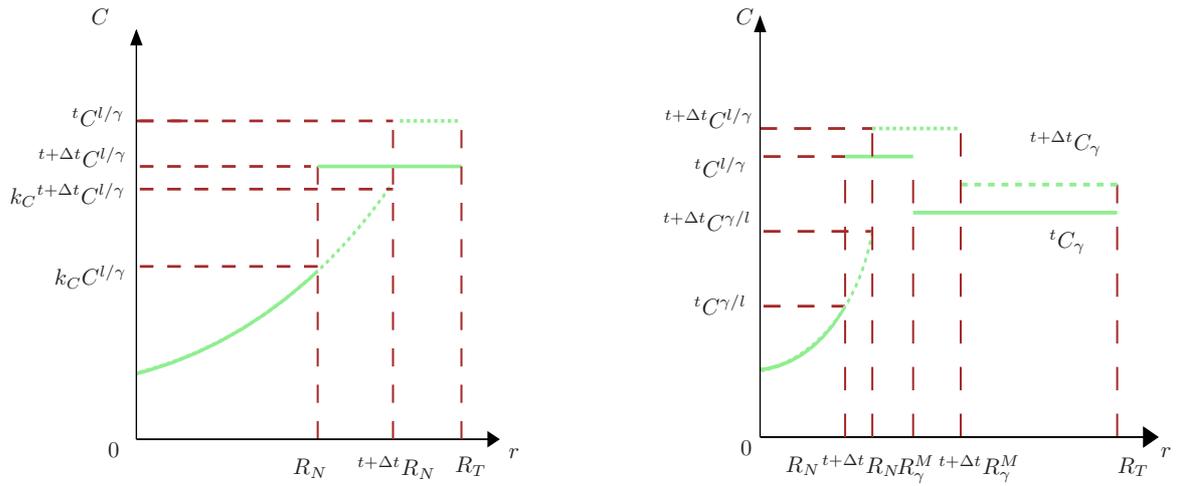
donde  $m$  es la pendiente de la línea de líquidus de la austenita (línea  $T_{AL}$  en la Figura 5.3(c)),  $\Gamma_{GT}$  es el coeficiente de Gibbs-Thompson el cual tiene en cuenta el sobreenfriamiento por curvatura,  $C_0$  es la concentración inicial de  $C$  y  $k_C$  es el coeficiente de partición del mismo elemento.

**Crecimiento del radio  $R_N$  debido a la solidificación de la austenita** Asumiendo la difusión del  $C$  a través de la superficie del grano eutéctico nula (no entra ni sale  $C$  del EVR), la distribución de soluto durante la solidificación deberá llevarse a cabo de forma tal que el contenido de  $C$  se mantenga constante en el EVR, lo cual implicará que la suma algebraica de las variaciones del contenido de  $C$  en las tres zonas sea nula. Considerando constante la concentración de soluto en el sólido entre  ${}^t R_N$  y  ${}^{t+\Delta t} R_N$  e igual a  $k_C C_C^{l/\gamma}$  (Figura 5.7), la suma de la variación de la cantidad de  $C$  en  $z_1$ , en  $z_2$  y en  $z_3$  en un paso de tiempo  $\Delta t$  resulta:

$$\int_{{}^t R_N}^{{}^{t+\Delta t} R_N} {}^t C_C^{l/\gamma} (k_C - 1) 4\pi r^2 dr + \int_{{}^{R_\gamma^M}}^{{}^{t+\Delta t} R_N} ({}^{t+\Delta t} C_C^{l/\gamma} - {}^t C_C^{l/\gamma}) 4\pi r^2 dr + \int_{{}^{R_\gamma^M}}^{{}^{R_T}} \dot{C}_C \Delta t 4\pi r^2 dr = 0 \quad (5.27)$$

Integrando la expresión del balance de masa de  $C$  y despejando el radio  ${}^{t+\Delta t} R_N$  se obtiene:

$${}^{t+\Delta t} R_N = \sqrt{\frac{3D_C^l R_\gamma^M{}^2 \frac{\partial C_C}{\partial r} \Big|_{r=R_\gamma^M} \Delta t + {}^t C_C^{l/\gamma} (1 - k_C) R_N^3 + ({}^{t+\Delta t} C_C^{l/\gamma} - {}^t C_C^{l/\gamma}) R_\gamma^M{}^3}{C_C^{l/\gamma} (1 - k_C) + ({}^{t+\Delta t} C_C^{l/\gamma} - {}^t C_C^{l/\gamma})}} \quad (5.28)$$



(a) Variación del perfil de concentración de  $C$  en un paso de tiempo cuando  $R_\gamma^M = R_T$ .

(b) Variación de  $C_{\gamma C}$  después del crecimiento de la austenita.

Figura 5.8: Variación de  $C_C^{l/\gamma}$  y de  $C_{\gamma C}$  después del crecimiento de la austenita.

El gradiente de concentración de soluto en  $r = R_\gamma^M$  y el espesor de la capa límite mostrado en la Figura 5.6(a) se obtienen a partir de las siguientes expresiones (Kurz y Fisher, 1989):

$$\left. \frac{\partial C_C}{\partial r} \right|_{r=R_\gamma^M} = \frac{C_C^{l/\gamma} - C_{\infty g}}{\delta_l^M/2} \quad (5.29)$$

$$\delta_l^M = \frac{2D_C^l}{\dot{R}_\gamma^M}$$

**Crecimiento de  $R_N$  cuando  $\dot{R}_\gamma^M = 0$**  Si  $C_C^{l/\gamma} < C_{\infty g}$ , el modelo desarrollado por Dardati (2005) establece que las puntas de las dendritas principales de austenita dejan de crecer, lo cual implica que  $\dot{R}_\gamma^M = 0$ . De cumplirse la condición mencionada en la oración anterior, y si además  ${}^{t+\Delta t}C_C^{l/\gamma} < {}^tC_C^{l/\gamma}$ , el valor de  $R_N$  se calcula como:

$${}^{t+\Delta t}R_N = \sqrt{\frac{(1 - k_C){}^tC_C^{l/\gamma}R_N^3 + ({}^{t+\Delta t}C_C^{l/\gamma} - {}^tC_C^{l/\gamma})R_\gamma^{M3}}{{}^tC_C^{l/\gamma}(1 - k_C) + ({}^{t+\Delta t}C_C^{l/\gamma} - {}^tC_C^{l/\gamma})}} \quad (5.30)$$

Por otro lado, el radio  $R_N$  permanece invariable si  $\dot{R}_\gamma^M = 0$  y  ${}^tC_C^{l/\gamma} > {}^{t+\Delta t}C_C^{l/\gamma}$ .

**Crecimiento de  $R_N$  cuando  $R_\gamma^M$  es igual a  $R_T$**  Cuando las puntas de las dendritas principales de austenita alcanzan la frontera del grano eutéctico, lo cual implica que  $R_\gamma^M = R_T$ ,  $z_3$  desaparece y el perfil de concentración de  $C$  corresponde al mostrado en la Figura 5.8(a). Planteando nuevamente la conservación de  $C$  en el EVR y de acuerdo con la Figura 5.8(a) se tiene que:

$$\int_{{}^tR_N}^{{}^{t+\Delta t}R_N} {}^tC_C^{l/\gamma}(k_C - 1)(1 - U_{gr}^{z_2})4\pi r^2 dr + \int_{{}^{t+\Delta t}R_N}^{R_\gamma^M} ({}^{t+\Delta t}C_C^{l/\gamma} - {}^tC_C^{l/\gamma})(1 - U_{gr}^{z_2})4\pi r^2 dr = 0 \quad (5.31)$$

Integrando la expresión 5.31 el radio  ${}^{t+\Delta t}R_N$  resulta:

$${}^{t+\Delta t}R_N = \sqrt{\frac{{}^tC_C^{l/\gamma}(1 - k_C)R_N^3 + ({}^{t+\Delta t}C_C^{l/\gamma} - {}^tC_C^{l/\gamma})R_T^3}{{}^tC_C^{l/\gamma}(1 - k_C) + ({}^{t+\Delta t}C_C^{l/\gamma} - {}^tC_C^{l/\gamma})}} \quad (5.32)$$

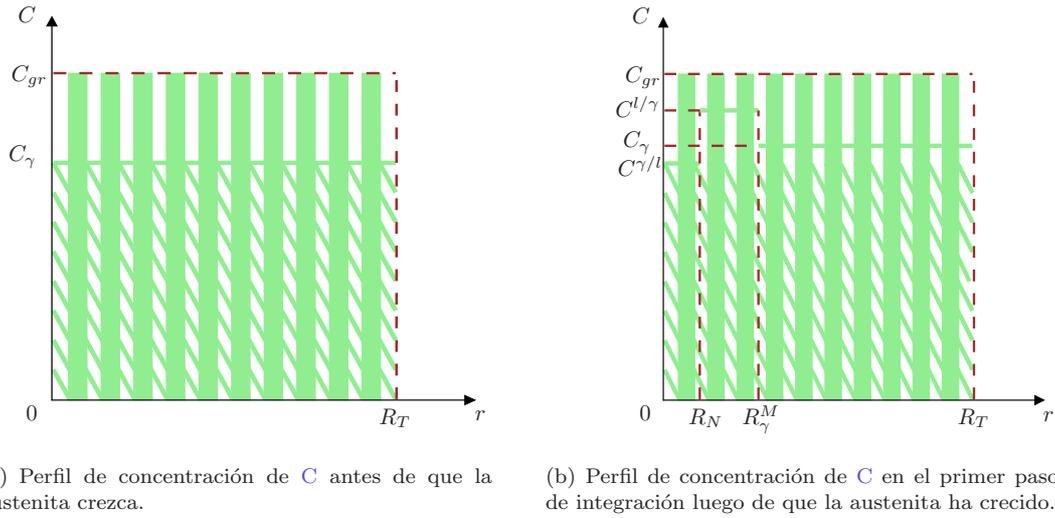


Figura 5.9: Perfil de concentración de  $C$  durante la redistribución de los nódulos de grafito debido al crecimiento de la dendrita de austenita.

Finalmente y cuando el límite de la zona solidificada correspondiente al radio  $R_N$  alcanza la frontera del **EVR** delimitada por el radio  $R_T$ , la solidificación finaliza.

### Crecimiento de la austenita

A medida que la fracción volumétrica de austenita aumenta la concentración de  $C$  promedio en  $z_3$  debe recalcularse (Figura 5.8(b)), y su valor se obtiene a partir de la siguiente expresión:

$${}^{t+\Delta t}C_{\gamma C} = \frac{{}^tC_{\gamma}(R_T^3 - R_{\gamma}^M)^3 + 3D_C^l \rho_{\gamma} R_{\gamma}^M{}^2 \frac{\partial C_C}{\partial r} \Big|_{r=R_{\gamma}^M}}{R_T^3 - R_{\gamma}^M{}^3} - {}^{t+\Delta t}C_C^{l/\gamma} \quad (5.33)$$

### Distribución de los nódulos de grafito existentes

Luego del crecimiento de la austenita, los valores de  $R_N$  y  $R_{\gamma}^M$  varían, esto ocasiona que algunos nódulos presentes en  $z_2$  pasen a formar parte de  $z_1$ . En tanto otros nódulos presentes en  $z_3$  pasen a formar parte de  $z_2$ , en los siguientes apartados se presentan las fórmulas mediante las cuales se calcula la redistribución de los nódulos de grafito mencionada.

**Distribución de los nódulos existentes en el primer paso de la solidificación** Al comienzo de la solidificación y posteriormente a: la nucleación de los granos de austenita, la determinación del tamaño del **EVR** (ecuación 5.21), la nucleación de la primer familia de nódulos de grafito ( $j = 1$  en la expresión 5.22) y antes de su crecimiento; todo el grano eutéctico es  $z_3$  (líquido intergranular) y  $N_V^{gr} = N_V^{gr z_3}$  (Figura 5.9(a)). Una vez que la austenita ha crecido, los valores de  $R_N$  y  $R_{\gamma}^M$  son distintos de cero, y las fracciones  $f^{z_1}$  y  $f^{z_2}$  dejan de ser nulas tal como se muestra en la Figura 5.9(b), y las densidades de los nódulos de grafito correspondientes a  $z_1$ ,  $z_2$  y  $z_3$  se obtienen a partir de:

$$\begin{aligned} N_V^{gr z_1} &= \frac{i N_V^{gr z_3} V^{z_1}}{V_T} = i N_V^{gr z_3} f^{z_1} \\ N_V^{gr z_2} &= \frac{i N_V^{gr z_3} V^{z_2}}{V_T} = i N_V^{gr z_3} f^{z_2} \\ N_V^{gr z_3} &= \frac{i N_V^{gr z_3} V^{z_3}}{V_T} = i N_V^{gr z_3} f^{z_3} \end{aligned} \quad (5.34)$$

**Modificación de los radios de los nódulos de grafito en  $z_1$**  Cuando el valor de  $R_N$  aumenta, una parte de los nódulos que se encuentran en  $z_2$  pasan a  $z_1$ , en la cual el radio de los nódulos de una familia  $j$  es  $R_{gr_j}^{z_1}$ , cuando esto sucede, el valor de  $R_{gr_j}^{z_1}$  debe recalcularse de forma tal que la cantidad de **C** perteneciente a cada familia y la cantidad total de **C** se conserve, de aquí que deba cumplirse:

$$f R_{gr_j}^{z_1} = \sqrt{\frac{N_V^{gr_j z_1} i R_{gr_j}^{z_1 3} + N_V^{gr_j z_2} \Delta f^{z_1 z_1} i R_{gr_j}^{z_1 3}}{N_V^{gr_j z_1} + N_V^{gr_j z_2} \Delta f^{z_2}}} \quad (5.35)$$

**Distribución de los nódulos existentes en el grano eutéctico** Al modificarse los radios  $R_N$  y  $R_\gamma^M$ , algunos nódulos presentes en  $z_2$  pasan a  $z_1$ , y de  $z_3$  a  $z_2$ , en [Dardati \(2005\)](#) la cantidad de nódulos finales en cada zona se calcula teniendo en cuenta el balance total de los nódulos de grafito y la variación del volumen debido a los incrementos de los radios respectivos, de aquí que:

$$\begin{aligned} f N_V^{gr_j z_1} &= i N_V^{gr_j z_1} \frac{\Delta N^{gr_j z_1}}{V_T} \\ f N_V^{gr_j z_2} &= i N_V^{gr_j z_2} \frac{\Delta N^{gr_j z_2}}{V_T} \\ f N_V^{gr_j z_3} &= i N_V^{gr_j z_3} \frac{\Delta N^{gr_j z_3}}{V_T} \end{aligned} \quad (5.36)$$

### Crecimiento de los nódulos de grafito

Tal como se mencionó en la Subsección 5.4.2, los nódulos de grafito que se encuentran en  $z_1$  no crecen más (en el modelo implementado por [Dardati \(2005\)](#), se considera que la difusión del **C** en estado sólido hasta finalizar la solidificación es nula). En tanto los nódulos de grafito rodeados por líquido interdendrítico o intergranular, continúan creciendo en función de la difusión del **C** desde el líquido interdendrítico, para los nódulos en  $z_2$ , y desde el líquido intergranular, para los nódulos en  $z_3$ . En esta última se considera que el **C** está distribuido uniformemente en dicha zona, tal como se muestra en la Figura 5.6(b).

Para los nódulos pertenecientes a cada familia  $j$ , se calcula una velocidad de crecimiento que es un promedio ponderado de las velocidades de crecimiento de los nódulos de una misma familia en  $z_2$  y en  $z_3$ , de forma tal de obtener un crecimiento promedio de cada familia/conjunto de nódulos.

Asumiendo que el perfil de concentración de **C** alrededor de los nódulos de grafito corresponde al mostrado en la Figura 5.10 y considerando la difusión del **C** hacia los nódulos de grafito del tipo radial. La velocidad de crecimiento de los nódulos de grafito se calcula a partir de las hipótesis y el razonamiento llevado a cabo en la Sección A.1, de modo que para las condiciones de contorno deducidas a partir de la Figura 5.10, el gradiente de concentración de **C** en el líquido en contacto con un nódulo de grafito resulta:

$$\left. \frac{\partial C_C}{\partial r} \right|_{r=R_{gr}} = \frac{C_l - C_C^{l/gr}}{R_{gr}} \quad (5.37)$$

El gradiente de soluto obtenido en la expresión 5.37, origina un flujo de **C** desde el líquido hacia los nódulos de grafito. Planteando el equilibrio de **C** en la interfase líquido/grafito, reemplazando en la expresión obtenida el valor del gradiente de soluto calculado en la expresión 5.37 y despejando la velocidad de crecimiento de los nódulos de grafito, esta última resulta:

$$\dot{R}_{gr} = \frac{D_C^l (C_l - C_C^{l/gr}) \rho_l}{R_{gr} (C_{gr} \rho_{gr} - C_C^{l/gr} \rho_l)} \quad (5.38)$$

Finalmente, la expresión 5.38 puede ser reescrita considerando las hipótesis establecidas por [Zener \(1949\)](#)

para una partícula esférica en una matriz saturada en soluto como:

$$\dot{R}_{gr} = \frac{D_C^l \rho_l (C_C^{l/\gamma} - C_C^{l/gr})}{2^t R_{gr} \rho_{gr} (C_{gr} - C_C^{l/gr})} \quad (5.39)$$

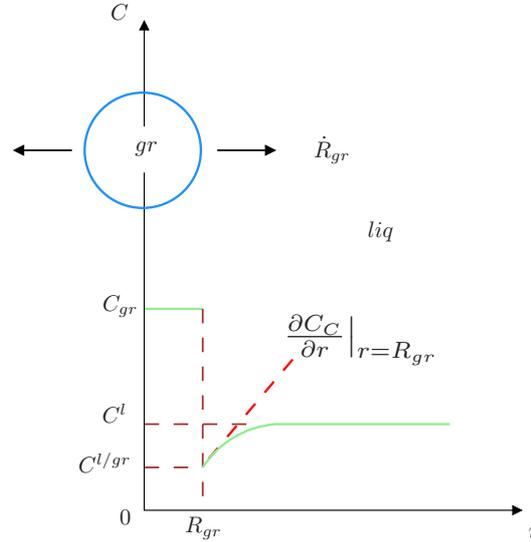


Figura 5.10: Perfil de concentración de C alrededor de un nódulo de grafito.

**Crecimiento de los nódulos de grafito en  $z_2$  y en  $z_3$  cuando  $R_\gamma^M < R_T$**  De las tres zonas en la que se considera dividido el volumen del grano eutéctico (Figura 5.4), los nódulos envueltos por la austenita no crecen más. Mientras que la velocidad de crecimiento de los nódulos de grafito en  $z_2$  y en  $z_3$  está dada por:

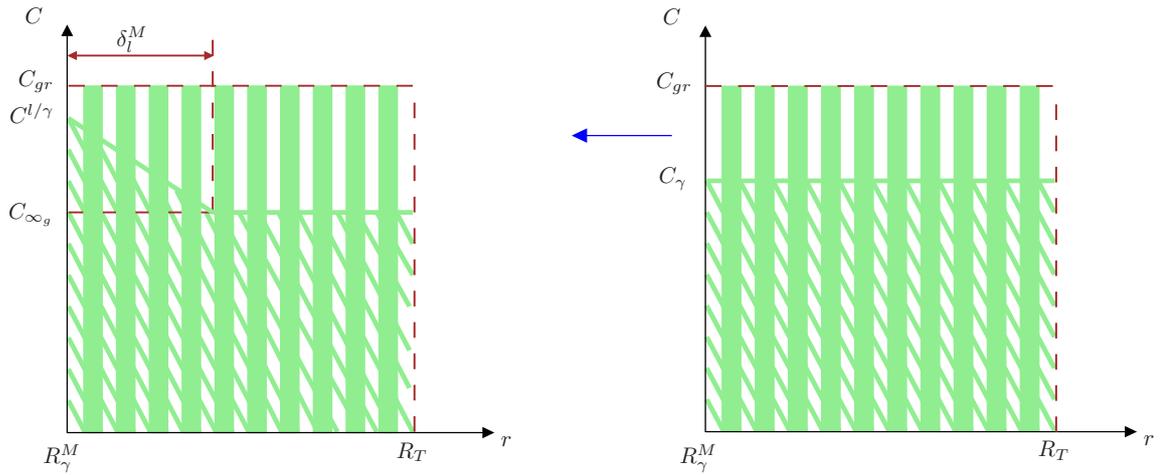
$$\dot{R}_{gr} = \frac{D_C^l (C_{\infty_g} - C_C^{l/gr}) \rho_l}{t R_{gr} (C_{gr} \rho_{gr} - C_C^{l/gr} \rho_l)} \quad (5.40)$$

$$\dot{R}_{gr} = \frac{D_C^l ({}^{t+\Delta t} C_C^{l/\gamma} - C_C^{l/gr}) \rho_l}{2^t R_{gr} (C_{gr} \rho_{gr} - C_C^{l/gr} \rho_l)} \quad (5.41)$$

La única diferencia entre las expresiones 5.41 y 5.40, es la concentración de C del líquido que rodea a los nódulos de grafito. Para los nódulos en  $z_2$ , líquido interdendrítico, la concentración es  ${}^{t+\Delta t} C_C^{l/\gamma}$ , y para los nódulos en  $z_3$ , líquido intergranular, la concentración es  ${}^{t+\Delta t} C_\gamma$ .

**Crecimiento de los nódulos de grafito cuando  $R_\gamma^M = R_T$**  Cuando  $R_\gamma^M = R_T$ , esto implica que  $z_3$  ha desaparecido, en este caso el crecimiento de las dendritas de austenita debido al avance de sus ramas principales cesa, produciéndose solamente por la ramificación y el engrosamiento de las dendritas existentes. Al ocurrir esto, algunos nódulos de grafito entran en contacto con la austenita disminuyendo su velocidad de crecimiento, esta disminución en la velocidad de crecimiento de los nódulos es tomada en cuenta mediante un factor  $(1 - f_\gamma)$  que se añade a la expresión 5.41, de donde resulta:

$$\dot{R}_{gr} = \frac{D_C^l ({}^{t+\Delta t} C_C^{l/\gamma} - C_C^{l/gr}) \rho_l (1 - f_\gamma)}{2^t R_{gr} (C_{gr} \rho_{gr} - C_C^{l/gr} \rho_l)} \quad (5.42)$$



(a) Perfil de concentración de soluto en  $z_3$  teniendo en cuenta la capa límite.

(b) Perfil de concentración de soluto en  $z_3$  considerando concentración uniforme en el líquido.

Figura 5.11: Perfiles de concentración de  $C$  en  $z_3$  considerando una capa límite y asumiendo concentración uniforme en el líquido.

**Crecimiento promedio de los nódulos de grafito en  $z_2$  y en  $z_3$**  A los fines de reducir los requerimientos de memoria durante el cálculo, si bien se calculan velocidades de crecimiento diferentes para los nódulos de grafito pertenecientes a  $z_2$  y a  $z_3$ , para cada conjunto o familia de nódulos se obtiene un radio promedio, lo cual se interpreta como si todo el  $C$  que se incorpora a los nódulos de una familia en  $z_2$  y en  $z_3$  fuera repartido de manera uniforme entre todos ellos, de donde se obtiene:

$$\Delta R_{gr_j}^{pro} = \frac{N_V^{gr_j z_3} \Delta R_{gr_j}^{z_3} + N_V^{gr_j z_2} \Delta R_{gr_j}^{z_2}}{N_V^{gr_j z_3} + N_V^{gr_j z_2}} \quad (5.43)$$

De esta manera se consigue almacenar un solo radio para cada familia de nódulos de grafito, de no hacerse así, se deberían considerar numerosas subdivisiones para cada familia de nódulos, los cuales no solo tuvieran en cuenta los crecimientos correspondientes a cada zona, sino también de que parte de los nódulos de cada familia pasan de una zona a la otra a medida de que los valores de  $R_{\gamma}^M$  y de  $R_N$  varían.

Finalmente, la variación promedio del radio de cada familia de nódulos estará dada por:

$${}^{t+\Delta t} R_{gr_j} = R_{gr_j} + \Delta R_{gr_j}^{pro} \quad (5.44)$$

**Cálculo de  $C_{\gamma C}$  después del crecimiento de los nódulos de grafito** Una vez que los nódulos de grafito han crecido, la concentración promedio de  $C$  en el líquido intergranular se calcula nuevamente. Planteando el balance de masa de  $C$  entre dos estados sucesivos, uno anterior y otro posterior al crecimiento de los nódulos de grafito, integrando y despejando la concentración de  $C$  se obtiene:

$${}^{t+\Delta t} C_{\gamma C} = \frac{{}^{t+\Delta t} C_{\gamma C} (1 - {}^{t+\Delta t} U_{gr}^{z_3}) \rho_{\gamma} + C_{gr} ({}^t U_{gr}^{z_3} - {}^{t+\Delta t} U_{gr}^{z_3}) \rho_{gr}}{(1 - {}^{t+\Delta t} U_{gr}^{z_3}) \rho_{\gamma}} \quad (5.45)$$

El valor de  ${}^{t+\Delta t} C_{\gamma C}$  presente en el segundomiembro de la expresión 5.45 se calcula en el mismo paso de tiempo y anteriormente al obtenido mediante dicha expresión en el mismo paso de tiempo.

**Obtención de una nueva  $C_C^{l/\gamma}$  después del crecimiento del grafito** Planteando el balance de masa de  $C$  entre un estado previo y otro posterior al crecimiento de  $z_2$ , integrando y despejando la concentración  $C$ ,

se obtiene:

$${}^{t+\Delta t}C_C^{l/\gamma} = \frac{{}^{t+\Delta t}C_C^{l/\gamma} (1 - {}^{t+\Delta t}U_{gr}^{z_2}) \rho_\gamma + C_{gr} ({}^tU_{gr}^{z_2} - {}^{t+\Delta t}U_{gr}^{z_2}) \rho_{gr}}{(1 - {}^{t+\Delta t}U_{gr}^{z_2}) \rho_\gamma} \quad (5.46)$$

### Cálculo de $C_{\infty_g}$ asumiendo una distribución de soluto uniforme en $z_3$

El valor de  $C_{\infty_g}$  mostrado en la Figura 5.11(a) es empleado en el cálculo de las expresiones 5.26 y 5.29 correspondientes a la velocidad de crecimiento de las puntas de las dendritas principales y al gradiente de concentración de C respectivamente.

Calculados los valores de  $\delta_l^M$ ,  $C_C^{l/\gamma}$ ,  $C_\gamma$  y  $R_\gamma^M$  y a partir del planteo del balance de masa de C (para la distribución de C de la Figura 5.11(a)), el valor de  $C_{\infty_g}$  resulta:

$$C_{\infty_g} = \frac{C_C^{l/\gamma} \delta_l^M (6R_\gamma^{M^2} + 4R_\gamma^M \delta_l^M + \delta_l^{M^2}) + C_\gamma (R_\gamma^{M^3} - R_T^3)}{4R_\gamma^{M^3} + 6R_\gamma^{M^2} \delta_l^M + 4R_\gamma^M \delta_l^{M^2} + \delta_l^{M^3} - 4R_T^3}. \quad (5.47)$$

En el caso que  $R_\gamma^M + \delta_l^M > R_T$ , la expresión utilizada en el cálculo de  $C_{\infty_g}$  está dada por:

$$C_{\infty_g} = \frac{C_C^{l/\gamma} A_1^M - 4C_\gamma \delta_l^M A_2^M}{A_3^M} \quad (5.48)$$

donde:

$$\begin{aligned} A_1^M &= (R_\gamma^{M^3} + 4R_\gamma^{M^2} R_T + 4R_\gamma^M R_T \delta_l^M + R_\gamma^M R_T^2 - 3R_T^3 + 4R_T^2 \delta_l^M) \\ A_2^M &= (R_\gamma^{M^2} + R_\gamma^M R_T + R_T^2) \\ A_3^M &= (R_\gamma^{M^3} + R_\gamma^{M^2} R_T + R_\gamma^M R_T^2 - 3R_T^3) \end{aligned} \quad (5.49)$$

Finalmente, el valor de  $C_{\infty_g}^*$  empleado en el cálculo de la velocidad de crecimiento del radio  $R_\gamma^M$  resulta:

$$C_{\infty_g}^* = C_{\infty_g} + \frac{[\delta_l^M - (R_T - R_\gamma^M)](C_C^{l/\gamma} - C_{\infty_g})}{\delta_l^M} \quad (5.50)$$

Un desarrollo detallado de las expresiones 5.47, 5.48 y 5.50 puede verse en Dardati (2005).

### Microsegregaciones

Las principales características de los procesos metalúrgicos que influyen en las transformaciones de fase y en las propiedades de una aleación fundida a nivel microestructural son:

- La morfología de las fases presentes.
- El modo de solidificación.
- Los defectos presentes.
- Las microsegregaciones.

El modelo de la solidificación basado en la teoría plurinodular presentado en este capítulo y desarrollado por Dardati (2005), representa un avance con respecto a los modelos microestructurales de la solidificación de una fundición nodular eutéctica en lo referido, fundamentalmente, a los tres primeros ítems. No obstante esto, en Dardati (2005) solo se considera la microsegregación del Si y su influencia en las transformaciones de fase durante la solidificación (expresiones 5.1, 5.2, 5.3, 5.4 y 5.5).

En general las fundiciones nodulares no aleadas, además de **Fe**, **C** y **Si**, contienen otros elementos (debido a la composición del metal base en el horno: chatarra, arrabio y fundición de retorno), dentro de los cuales se encuentran el **Mg**, **S**, **P** y **Mn**. Además y según los requerimientos microestructurales de cada caso, es común el empleo de **Ni**, **Cu**, **Sn**, **Mo**, **Cr**, **Ce** y **Sb**. La presencia de estos elementos hace que resulte muy complicado, cuando no imposible, explicar las transformaciones de fase durante el enfriamiento de una fundición nodular según los sistemas estable **Fe-C-Si** y metaestable **Fe-Fe<sub>3</sub>C**.

A partir de lo expuesto en el párrafo precedente, resulta indispensable incorporar en el modelo de la solidificación la influencia que los elementos mencionados ejercen, ya sea individual o conjuntamente, en la termodinámica y en la cinética de los cambios de fase tanto en estado líquido como sólido. Es así que en esta tesis se contempló la evolución de los porcentajes en peso en las interfases de cambio de fase a partir de la Ley de *Scheil* (la cual considera difusión nula en el sólido y mezcla total o difusión infinita en el líquido), de donde se obtiene:

$$C_X = C_{X_0} (1 - f_s)^{k_X - 1} \quad (5.51)$$

donde  $C_{X_0}$  y  $k_X$  son la concentración de partida y el coeficiente de partición de un elemento cualquiera  $X$ .

Los valores de los porcentajes en peso de los elementos microsegregados calculados con la expresión 5.51, se tienen en cuenta en los modelos de los cambios de fase a través de las expresiones 5.1, 5.2, 5.3, 5.4, 5.5, 6.1 y 6.2, difiriendo el valor de la concentración de cada elemento en los modelos de las transformaciones de fase en estado sólido, según el mismo tenga lugar en las **PZS** o en las **UZS** (Figura 5.1).

### Espaciamiento entre los brazos secundarios de las dendritas de austenita

Las características del grano equiaxial dendrítico de austenita a partir del cual se propone el **EVR** en **Dardati (2005)** son: por un lado la asociada a la macroestructura de solidificación (**Rivera et al., 2002, 2008**), la cual varía en función de la velocidad de enfriamiento y del tamaño de las ramas principales del grano equiaxial de austenita (Figura 5.4), y por otro la vinculada a la microestructura de solidificación, la cual depende, fundamentalmente, de las ramas secundarias de las dendritas de austenita, y particularmente del espaciamiento de las ramas secundarias de las dendritas de austenita (Figura 5.1), cuyo valor en esta tesis es calculado a partir de la siguiente expresión (**Kattamis y Flemings, 1965; Kurz y Fisher, 1989; Stefanescu, 2009**):

$$\lambda_2 = \mu_0^{1/3} t_f^{1/3} \quad (5.52)$$

donde  $t_f$  es el tiempo local de solidificación y  $\mu_0$  es la constante de engrosamiento de las ramas secundarias de las dendritas de austenita cuyo valor se calcula a partir de:

$$\mu_0 = \frac{20D_C^l \Gamma_{GT} \ln(C_C^{l/\gamma} / C_{\gamma C})}{m(1 - k_C)(C_C^{l/\gamma} - C_{\gamma C})} \quad (5.53)$$

### Relación entre el $\lambda_2$ y el tamaño de las células eutécticas

La teoría plurinodular postula que la austenita y el grafito nuclean independientemente en el líquido, y a medida que la fracción sólida aumenta, los nódulos de grafito son envueltos por las ramas primarias y secundarias de ésta última fase. En las últimas etapas de la solidificación, el líquido remanente se ubica entre las zonas de encuentro de los brazos secundarios del grano equiaxial de austenita formando las células eutécticas que delimitan las **UZS** (Figura 5.1).

Según **Rivera (2000)**, las células eutécticas que caracterizan la microestructura de solidificación, tienen su origen en el engrosamiento y la coalescencia de las ramas secundarias del grano equiaxial de austenita (Figura 5.1).

A partir de lo expuesto en el párrafo precedente, en esta tesis se plantea la existencia de una relación entre el valor del espaciado de las ramas secundarias de las dendritas de austenita al final de la solidificación, y el tamaño de las células eutécticas, ya que dicha relación resultará de suma importancia para la explicación de la propuesta del modelo de la transformación eutectoide metaestable desarrollado en el Capítulo 6.

En la bibliografía de referencia, no existe una propuesta como la mencionada en el anterior párrafo. No obstante esto, [Elmquist y Diószegi \(2010\)](#)<sup>4</sup> proponen una ley que relaciona el espaciado entre las ramas secundarias de las dendritas de austenita y el tamaño del grano eutéctico, la cual está dada por:

$$\Phi = F \ln(\lambda_2) - C \quad (5.54)$$

donde los valores de los coeficientes  $F$  y  $C$  deben determinarse a partir de mediciones experimentales.

## 5.5. Resumen de lo tratado en el capítulo

En este capítulo se describieron brevemente los principales modelos microestructurales de la solidificación de una fundición nodular de composición eutéctica, cuyos resultados son las condiciones iniciales de los modelos de las transformaciones difusionales de la austenita,<sup>5</sup> de aquí la importancia de alcanzar un adecuado entendimiento para su posterior modelado y estudio de su influencia en las transformaciones de fase en estado sólido. Se describieron los principales modelos microestructurales de la solidificación, se explicó y desarrolló un modelo basado en la teoría uninodular implementado por [Dardati \(2005\)](#). Luego y teniendo presente que el modelo al cual se acoplan las transformaciones de fase en estado sólido contempladas en el Capítulo 6 se basa en la teoría plurinodular, se llevó a cabo un detallado desarrollo del modelo de las transformaciones de fase durante la solidificación ([Dardati, 2005](#)): se enumeraron las principales hipótesis del modelo, el modelo de crecimiento equiaxial dendrítico implementado, las leyes de nucleación de la austenita y de los nódulos de grafito, la determinación del tamaño del **EVR**, las leyes de crecimiento de la austenita y de los nódulos de grafito y de evolución de las concentraciones de **C** y de los radios correspondientes a las tres zonas, luego se presentó la ley a partir de la cual se modelan las microsegregaciones, el espaciado entre las ramas secundarias de las dendritas de austenita y la propuesta de su relación con el tamaño de las células eutécticas, cuya superficie es contemplada para el cálculo de la superficie de nucleación de los colonias de perlita (Subsección 6.7.1).



<sup>4</sup>En este trabajo, la relación que los autores proponen es entre el espaciado de las ramas secundarias en un grano de austenita y el tamaño del grano equiaxial de austenita; teniendo en cuenta la teoría plurinodular considerada en esta tesis, esta relación no concuerda con la característica de la microestructura relacionada con el tamaño del grano de austenita, que es el tamaño de las ramas principales del grano de austenita (macroestructura de solidificación), y sí con las características microestructurales durante la solidificación, caracterizada por las células eutécticas.

<sup>5</sup>No se considera la transformación bainítica.

## Capítulo 6

# Modelo microestructural de la transformación de la austenita en una fundición nodular

### 6.1. Introducción

En este capítulo se desarrolla un modelo numérico de la transformación difusional de la austenita durante el enfriamiento continuo de la fundición nodular.<sup>1</sup> En la Sección 6.2 se mencionan las características de la transformación difusional de la austenita en las fundiciones nodulares. En la Sección 6.3 se enumeran los principales aspectos del modelo de cambio de fase propuesto en este capítulo. En la Sección 6.4 se presentan las expresiones a partir de las cuales se calculan las temperaturas, las concentraciones de equilibrio de **C**, y los coeficientes de difusión del **C** en los cambios de fase involucrados en este capítulo. En la Sección 6.5 se describe el crecimiento de los nódulos de grafito desde el final de la solidificación hasta el comienzo de la transformación eutectoide estable. En la Sección 6.6 se presentan los principios generales de la transformación eutectoide estable. En la Sección 6.7 se describen y desarrollan los principales aspectos de la transformación eutectoide metaestable. En la Sección 6.8 se presenta el algoritmo a partir del cual el presente modelo se implementó computacionalmente. Por último, cabe acotar que el presente capítulo constituye el principal aporte original de esta tesis.

### 6.2. Transformación difusional de la austenita

Finalizada la solidificación, la microestructura de la fundición nodular está formada por los nódulos de grafito embebidos en una matriz metálica de austenita con diferentes tipos de defectos: microporos, microrechupes, defectos puntuales, lineales, superficiales y volumétricos, además de las inhomogeneidades propias de las microsegregaciones que ocurren durante la solidificación. De los factores mencionados, unos de los que mayor influencia tiene en las transformaciones de fase en estado sólido, son las microsegregaciones. La importancia de conocer cómo segregan los elementos a nivel microestructural, se debe a la necesidad de poder establecer la distribución de los elementos presentes en la austenita, para finalmente tener en cuenta su efecto tanto en la termodinámica como en la cinética de los cambios de fase.

De los elementos comunmente presentes en las fundiciones nodulares, el **Ni**, **Cu** y **Si**, segregan de forma negativa, concentrándose en las **PZS**. El **Si** se caracteriza por promover las transformaciones de fase según un sistema estable **Fe-C-Si**, y por aumentar la cantidad de grafito y ferrita a través de la disociación del **Fe<sub>3</sub>C** en grafito y austenita, además de aumentar las temperaturas de transformación eutectoide estable y metaestable y el intervalo entre ambas temperaturas. En tanto el **Ni** y el **Cu** producen el efecto opuesto, tanto en la temperaturas de transformación de la austenita, como en el tipo de matriz que promueven. Por otro lado, elementos como el **Mo**, **Cr** y **Mn** segregan de forma positiva, concentrándose en las **UZS** (Figura 6.1) promoviendo las transformaciones de fase según el sistema metaestable **Fe-Fe<sub>3</sub>C**, además de favorecer la formación de carburos

<sup>1</sup>La transformación bainítica no es contemplada en el modelo desarrollado en este capítulo.

al combinarse con el C.

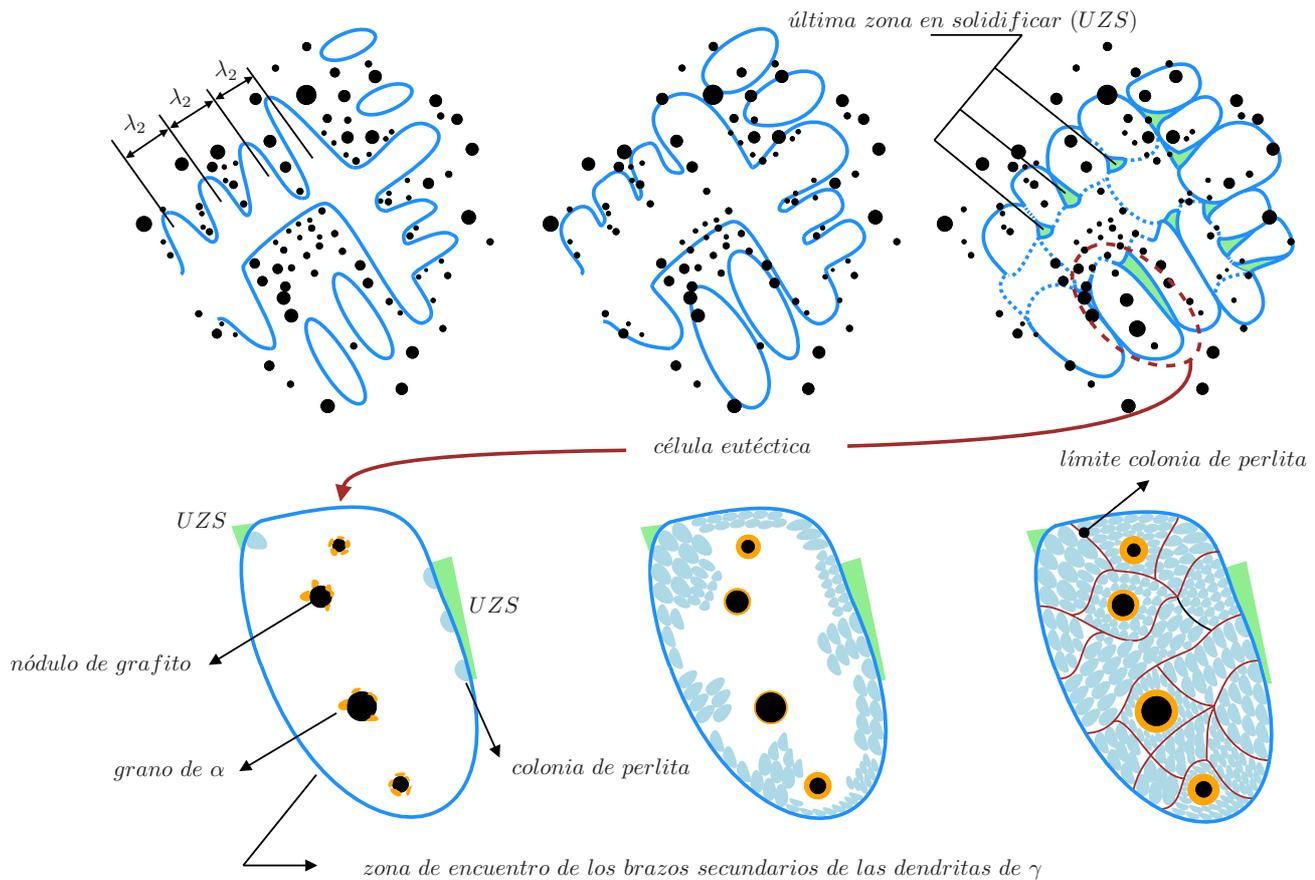


Figura 6.1: Diagrama esquemático de las transformaciones de la austenita a grafito, ferrita y perlita propuesto en esta tesis.

A partir de lo mencionado en el párrafo precedente, y teniendo en cuenta que las temperaturas críticas de las aleaciones Fe-C-X dependen de su composición química, existirá una diferencia entre los valores de las temperaturas correspondientes a los puntos eutectoide estable y metaestable entre, por ejemplo: los nódulos de grafito sobre cuya periferia se concentra el Ni, Cu y Si, y la periferia de las células eutécticas sobre las que microsegregan el Mo, Cr y Mn (las cuales delimitan las UZS como se esquematiza en la Figura 6.1). Teniendo en cuenta que el valor de la temperatura eutectoide estable aumenta con el contenido de Si, los granos de ferrita precipitarán en la austenita sobre el contorno de los nódulos de grafito, y crecerán por la difusión del C desde la austenita hacia los nódulos de grafito por un lado, y hacia la austenita alejada de la interfase con el grafito por el otro.

Una vez que la temperatura de la aleación alcanza el valor correspondiente al punto eutectoide metaestable (punto S en la Figura 1.2), y si la austenita no ha transformado totalmente en grafito y ferrita, la perlita puede nuclear y crecer en competencia con la ferrita y el grafito. La nucleación de las colonias de perlita ocurrirá en la superficie de las células eutécticas, cuyos contornos delimitan las UZS y sobre las cuales precipitan los elementos que segregan positivamente y que forman una barrera para la difusión del C (Rivera, 2000),<sup>2</sup> para posteriormente crecer en función de la difusión de corto alcance del C entre las láminas de ferrita y Fe<sub>3</sub>C (Sección 3.12).

Finalmente, cuando la austenita ha transformado totalmente y teniendo en cuenta que la perlita es un microconstituyente metaestable, durante el resto del enfriamiento puede descomponerse en las fases estables

<sup>2</sup>No obstante algunos investigadores han reportado que la perlita nuclea sobre los granos de ferrita, no existe evidencia experimental que de soporte a esta idea.

ferrita y grafito. No obstante esto y debido a las velocidades de enfriamiento registradas en las piezas industriales comúnmente producidas con estas aleaciones ternarias Fe-C-Si, esta transformación no tiene lugar, y la cantidad final de ferrita observada en una pieza de fundición nodular a temperatura ambiente, en la mayoría de los casos corresponde a la desarrollada durante la transformación eutectoide estable.

### 6.3. Principales aspectos del modelo

Los principales aspectos del modelo desarrollado en este capítulo contemplan: el crecimiento de los nódulos de grafito desde el final de la solidificación hasta el comienzo de la transformación eutectoide estable, las transformaciones eutectoides estable y metaestable, y el acoplamiento al modelo de las transformaciones de fase durante la solidificación desarrollado en el Capítulo 5 cuyos resultados usados y tenidos en cuenta en las transformaciones en estado sólido son:

1. Las fracciones volumétricas de grafito y austenita.
2. El porcentaje en peso de C en la austenita.
3. Los tamaños y la distribución de tamaños de los nódulos de grafito.
4. El tamaño del grano de austenita (EVR).
5. El tamaño de las células eutécticas.
6. Los porcentajes en peso de los elementos microsegregados en las UZS.

Los valores de las cantidades listadas son tomados como condiciones iniciales en el modelo de las transformaciones de fase propuesto en este capítulo, algo no registrado en los trabajos publicados y estudiados en el Capítulo 2, cuyas principales características son:

1. El crecimiento de los nódulos de grafito desde el final de la solidificación y hasta el comienzo de la transformación eutectoide estable. Siempre que el contenido en C en la austenita ( $C_{\gamma_C}$ ), sea mayor a la concentración de equilibrio de C en la austenita en la interfase austenita/grafito ( $C_C^{\gamma/gr}$ ).
2. La nucleación de los granos de ferrita se modela como un fenómeno que ocurre instantáneamente sobre los nódulos de grafito cuando la temperatura de la aleación alcanza el valor correspondiente al límite superior del intercrítico eutectoide estable.<sup>3</sup>
3. El crecimiento de los nódulos de grafito y de los granos de ferrita se divide en dos etapas:
  - Durante el intercrítico eutectoide estable, el crecimiento de los nódulos de grafito tiene el mismo origen que el listado en el punto uno, con la única salvedad que se diferencia el C que difunde a través de la austenita del que lo hace a través de la ferrita. Por otro lado, el origen del crecimiento de los granos de ferrita, se debe a la difusión de C hacia la austenita alejada de la interfase con el grafito, siempre que el contenido en C en la austenita sea mayor a la concentración de equilibrio de C en la austenita en la interfase con el grafito ( $C_C^{\gamma/gr}$ ).
  - A temperaturas menores al límite inferior del intercrítico eutectoide estable, el crecimiento de los nódulos de grafito se debe al C que difunde a través de la austenita (siempre que los nódulos de grafito no hayan sido envueltos totalmente por la ferrita), y a través de los granos de la ferrita. Por otro lado, el crecimiento de los granos de ferrita se debe al empobrecimiento en C de la austenita debido al C que difunde hacia los nódulos de grafito y hacia la austenita alejada del grafito.

<sup>3</sup>El intercrítico eutectoide estable corresponde al intervalo delimitado por las temperaturas de inicio de la transformación de la austenita a ferrita (enfriamiento), y de comienzo de la transformación de la ferrita a austenita (calentamiento).

4. La nucleación de las colonias de perlita se modela como un proceso continuo a partir de que la temperatura alcanza el valor del límite superior del intercrítico eutectoide metaestable ( $T_{aT}^P$ ).
5. El crecimiento de las colonias de perlita se modela considerando un proceso de difusión mixto del **C**, a través del volumen de la austenita y del borde grano correspondiente al frente de la colonia de perlita en contacto con la austenita.

Otro aspecto novedoso del modelo propuesto en esta tesis, es el acoplamiento del modelo de las transformaciones de fase en estado sólido con un modelo microestructural de la solidificación basado en la teoría plurinodular desarrollado por [Dardati \(2005\)](#); del cual se toman las condiciones iniciales para las cambios de fase en estado sólido.

## 6.4. Variables y parámetros termodinámicos del modelo microestructural de las transformaciones en estado sólido

En las Figuras 6.2(a) y 6.2(b) se esquematizan las zonas eutectoides de un diagrama pseudo binario estable **Fe-C-Si** y un sistema metaestable **Fe-Fe<sub>3</sub>C** respectivamente, junto a las concentraciones de equilibrio **C** para una temperatura menor al límite inferior de los intercríticos eutectoides estable y metaestable.

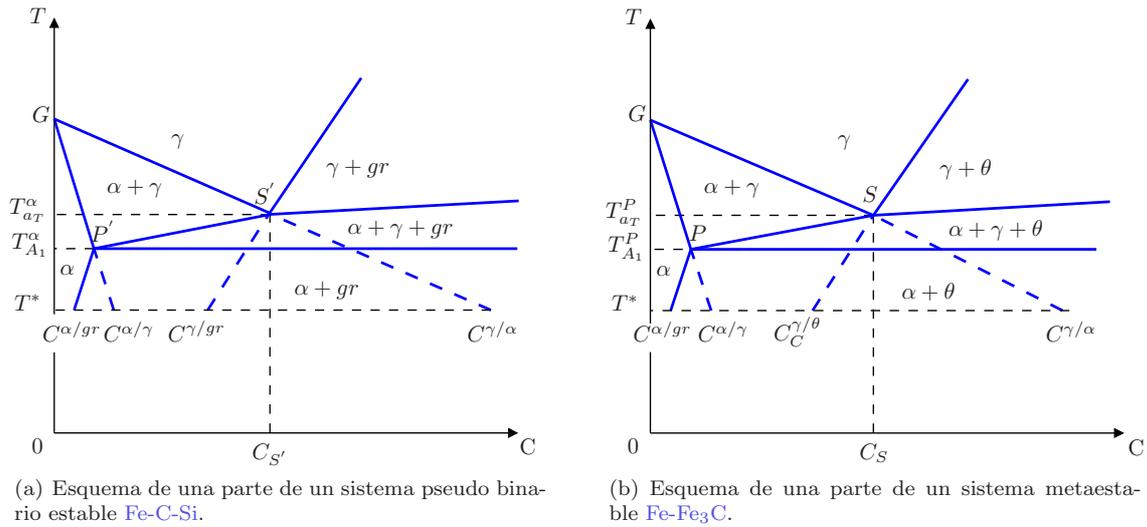


Figura 6.2: Partes de los diagramas pseudo binario estable **Fe-C-Si** y metaestable **Fe-Fe<sub>3</sub>C**.

Los valores de las temperaturas que delimitan los intercríticos eutectoide estable y metaestable, se calculan a partir de las expresiones deducidas por [Gerval y Lacaze \(2000\)](#), esto es:

$$\begin{aligned}
 T_{aT}^{\alpha} &= 739 + 31,50C_{Si} - 7,7C_{Cu} - 18,7C_{Mn} + 3,3C_{Mo} - 10,7C_{Cr} - 26C_{Ni} \\
 T_{A_1}^{\alpha} &= 739 + 18,4C_{Si} + 2,0(C_{Si})^2 - 14C_{Cu} - 45C_{Mn} + 2C_{Mo} - 24C_{Cr} - 27,5C_{Ni} \\
 T_{aT}^P &= 727 + 30,07C_{Si} - 1,98(C_{Si})^2 - 10,7C_{Cu} - 13,7C_{Mn} + 9,3C_{Mo} + 24,3C_{Cr} - 12C_{Ni} \\
 T_{A_1}^P &= 727 + 21,6C_{Si} + 0,023(C_{Si})^2 - 21C_{Cu} - 25C_{Mn} + 8C_{Mo} + 13C_{Cr} - 33C_{Ni}
 \end{aligned} \tag{6.1}$$

donde  $T_{aT}^{\alpha}$  y  $T_{A_1}^{\alpha}$  son los valores de las temperaturas a partir de los cuales la austenita puede transformar a ferrita y a grafito durante el enfriamiento, y la ferrita a austenita durante el calentamiento respectivamente. Por otro lado,  $T_{aT}^P$  y  $T_{A_1}^P$  son los valores de las temperaturas a partir de los cuales la austenita puede transformar a perlita durante el enfriamiento, y la perlita a austenita durante el calentamiento respectivamente. Los valores

de las concentraciones de los elementos que intervienen en el cálculo de los límites superior e inferior del intercrítico eutectoide metaestable, corresponden a los calculados al final de la solidificación (UZS).

Los valores de las concentraciones de equilibrio de C en las interfaces durante la transformación eutectoide estable y metaestable, se calculan a partir de las siguientes expresiones (Lacaze y Gerval, 1998):

$$\begin{aligned} C_C^{\gamma/\alpha} &= 0,1876 - 4,112 \times 10^{-4}T + 2,26 \times 10^{-7}T^2 + 0,125C_{Si} \\ C_C^{\alpha/\gamma} &= 6,7 \times 10^{-4} - 5 \times 10^{-10}T^2 - 2,8 \times 10^{-7}T + 1,2 \times 10^{-8}T^2 - 4,5 \times 10^{-3}C_{Si} \\ \Delta C_C &= \Delta T(2,9 \times 10^{-6} - 2,8 \times 10^{-5}C_{Si}) \\ C_C^{\alpha/gr} &= C_C^{\alpha/\gamma} - \Delta C_C \end{aligned} \quad (6.2)$$

donde  $C_C^{\gamma/\alpha}$ ,  $C_C^{\alpha/\gamma}$  y  $C_C^{\alpha/gr}$  son los valores de las concentraciones de equilibrio de C en la austenita en la interfase con la ferrita y en la ferrita en la interfase con la austenita y el grafito respectivamente. El valor de la concentración de equilibrio de C en la austenita en la interfase con el grafito ( $C_C^{\alpha/gr}$ ), se obtiene extrapolando la línea de máxima solubilidad del C en la austenita para valores de la temperatura menores a  $T_{aT}^{\alpha}$  (Figura 6.2(a)). En tanto el valor de la concentración de equilibrio de C en la austenita en la interfase con la cementita, se calcula a partir de la expresión deducida por Kapturkiewicz et al. (2005) como:

$$C_C^{\gamma/\theta} = \frac{T - 491,27}{365,95} \quad (6.3)$$

Por último, los valores de los coeficientes de difusión del C en la austenita y la ferrita, se calculan a partir de las expresiones deducidas por Liu y Agren (1989) y Agren (1982) respectivamente como:

$$\begin{aligned} D_C^{\gamma} &= 2,343 \times 10^{-5} e^{-\frac{17767}{T}} \\ D_C^{\alpha} &= 2,0 \times 10^{-6} e^{-\frac{10115}{T}} e^{\{0,5899[1 + \frac{2}{\pi} \tan^{-1}(\frac{15629}{T_C} - \frac{15309}{T})]\}} \end{aligned} \quad (6.4)$$

donde  $T_C$  es la temperatura de Curie cuyo valor se obtiene de forma aproximada a partir de la expresión deducida por (Lacaze y Gerval, 1998) como:

$$T_C = 1043 - 1000C_{Si} \quad (6.5)$$

## 6.5. Crecimiento de los nódulos de grafito desde el final de la solidificación hasta el límite superior del intercrítico eutectoide estable

En la Figura 6.3 se muestra un esquema de una parte de un diagrama pseudo binario estable Fe-C-Si sobre el cual se indica, para una temperatura  $T^*$  cuyo valor es menor al de  $T_{E'}$  y mayor a  $T_{aT}^{\alpha}$ , el valor de la concentración de equilibrio de C en la austenita en la interfase con el grafito ( $C_C^{\alpha/gr}$ ). Por otro lado, en las Figuras 6.4(a) y 6.4(b) se esquematizan los perfiles de concentración de C y la unidad característica propuesta en esta tesis para el intervalo de temperaturas mencionado.

Considerando que en la interfase austenita/grafito existe equilibrio, durante el enfriamiento, y para cada valor de la temperatura comprendido entre  $T_{E'}$  y  $T_{aT}^{\alpha}$ , los valores de las concentraciones de C en la austenita en contacto con el grafito estarán dados por la línea de máxima solubilidad del C en la austenita, delimitada por los puntos  $E'$  y  $S'$  según puede verse en la Figura 6.3. Por otro lado, la distribución del C en la austenita se considera uniforme, y su valor corresponde al calculado al final de la solidificación mediante el planteo del balance de masa de C en el EVR (este valor es recalculado cada vez que la fracción volumétrica de grafito

cambia).

En el modelo propuesto en esta sección y desde el final de la solidificación y hasta el comienzo de la transformación eutectoide estable, los nódulos de grafito incrementarán su tamaño a expensas del C rechazado por la austenita. Cabe acotar que este cambio de fase no ha sido considerado en la literatura de referencia. Sin embargo, resulta de fundamental importancia para las transformaciones posteriores, dado que, por ejemplo, en los casos en que la velocidad de enfriamiento sea elevada, el equilibrio en la interfase grafito/austenita no podrá alcanzarse, con lo cual el C difundirá hacia las zonas alejadas de los nódulos de grafito, y teniendo en cuenta las altas energías de activación requeridas para que un nódulo de grafito nucleee, promoverá la formación de carburos y de perlita en lugar del eutectoide estable formado por el grafito y la ferrita. En tanto que bajas velocidades de enfriamientos, proveerán los tiempos necesarios para que el C difunda durante esta etapa de las transformaciones y posteriormente durante la transformación eutectoide estable, con lo cual se logran matrices ferríticas características por poseer granos de ferrita y nódulos de grafito de gran tamaño (Wessén y Svensson, 1996).

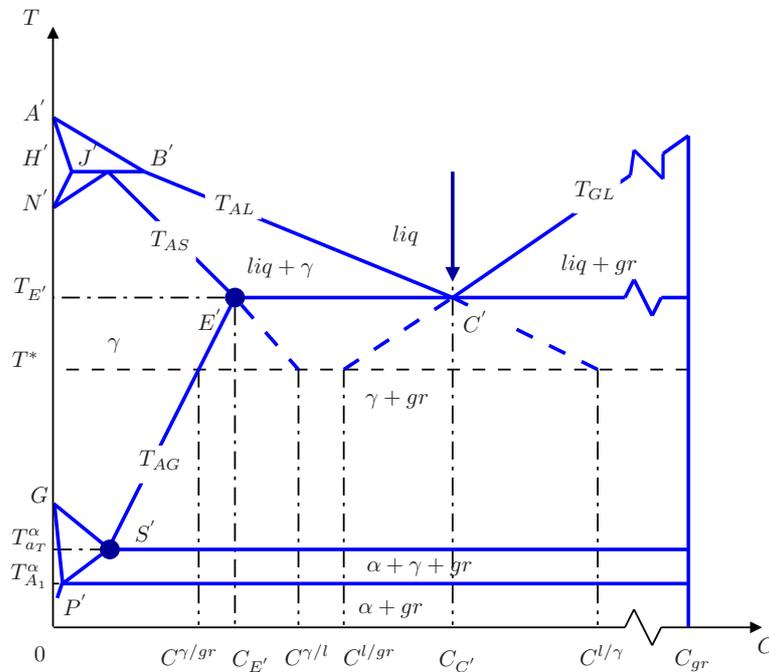


Figura 6.3: Esquema de una parte de un diagrama pseudo binario estable Fe-C-Si con las composiciones de interés para una temperatura  $T_{aT}^{\alpha} < T^* < T_{E'}$ .

### 6.5.1. Velocidad de crecimiento de los nódulos de grafito

Teniendo en cuenta las consideraciones mencionadas, el flujo de C desde la austenita hacia los nódulos de grafito quedará expresado en función de la primera Ley de Fick como:

$$\phi_C^1 = -D_C^{\gamma} \rho_{\gamma} \left. \frac{\partial C_C^{\gamma}}{\partial r} \right|_{r=R_{gr}} \quad (6.6)$$

El C que abandona la austenita se incorporará a los nódulos de grafito de forma tal que se cumpla que

$$\phi_C^1 = (\rho_{gr} C_{gr} - \rho_{\gamma} C_C^{\gamma/gr}) \dot{R}_{gr} \quad (6.7)$$

Teniendo en cuenta que el flujo de C calculado a partir de la expresión 6.7, difunde desde la austenita hacia

los nódulos de grafito y del equilibrio de masa de **C** en la interfase austenita/grafito se obtiene:

$$\underbrace{(\rho_{gr}C_{gr} - \rho_{\gamma}C_C^{\gamma/gr})\dot{R}_{gr}}_{\text{avance del n\u00f3dulo}} = \underbrace{\rho_{\gamma}D_C^{\gamma}\frac{\partial C_C^{\gamma}}{\partial r}\Big|_{r=R_{gr}}}_{\text{flujo de carbono hacia el n\u00f3dulo}} \quad (6.8)$$

Despejando de la expresi\u00f3n 6.8 la velocidad de crecimiento de los n\u00f3dulos de grafito resulta:

$$\dot{R}_{gr} = D_C^{\gamma}\rho_{\gamma}\frac{1}{(\rho_{gr}C_{gr} - \rho_{\gamma}C_C^{\gamma/gr})}\frac{\partial C_C^{\gamma}}{\partial r}\Big|_{r=R_{gr}} \quad (6.9)$$

El \u00fanico valor que resta conocer en el segundo miembro de la expresi\u00f3n 6.9 es  $\partial C_C^{\gamma}/\partial r|_{r=R_{gr}}$ , para calcularlo debe conocerse el perfil de la concentraci\u00f3n de **C** en la austenita (el cual en este caso corresponde al esquematizado en la Figura 6.4(a)). Para esto se asume que la velocidad con que el **C** pasa desde la austenita hacia los n\u00f3dulos de grafito, es considerablemente mayor a la velocidad de avance del n\u00f3dulo de grafito, de esta manera, el proceso de difusi\u00f3n del **C** puede considerarse como un fen\u00f3meno estacionario a cuya forma le corresponde la expresi\u00f3n A.3. Los valores de las constantes *a* y *b* presentes en las euaciones A.3 y A.4, se calculan teniendo en cuenta las condiciones de contorno en la fontera de la austenita, observando las Figuras 6.4(a) y 6.4(b) se tiene que:

$$\begin{aligned} r = R_{gr}, \quad C_C &= C_C^{\gamma/gr} \\ r \rightarrow \infty, \quad C_C &= C_{\gamma C} \end{aligned} \quad (6.10)$$

Reemplazando los valores de las condiciones de contorno dadas en la expresi\u00f3n 6.10 en las expresiones A.3 y A.4, se obtiene:

$$C_C^{\gamma/gr} = -\frac{a}{R_{gr}} + b \quad (6.11)$$

$$C_{\gamma C} = b \quad (6.12)$$

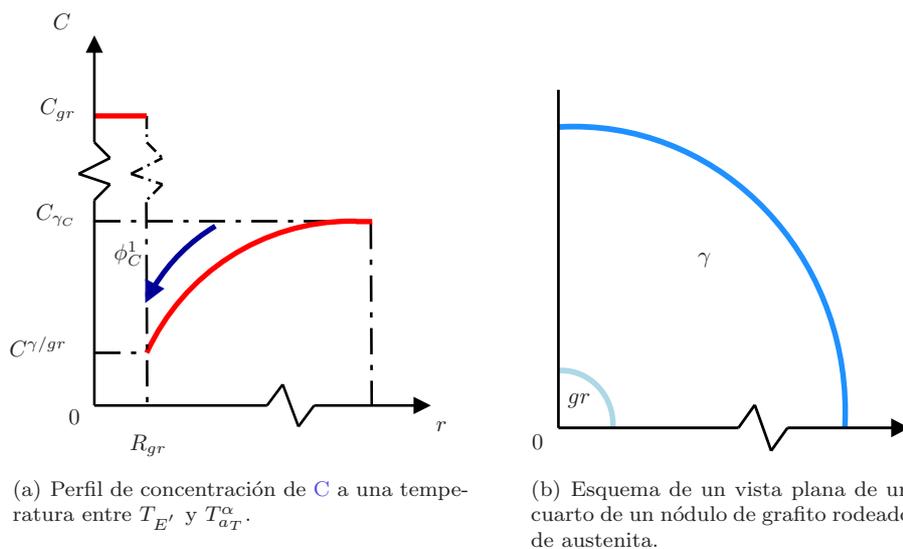


Figura 6.4: Esquema de las fases y del perfil de **C** para una temperatura comprendida entre  $T_{E'}$  y  $T_{aT}^{\alpha}$ .

Restando miembro a miembro las expresiones 6.12 y 6.11, el valor de la constante  $a$  resulta:

$$a = (C_{\gamma C} - C_C^{\gamma/gr})R_{gr} \quad (6.13)$$

En tanto el valor de la constante  $b$  se obtiene reemplazando la expresión 6.13 en la igualdad 6.12, de donde resulta:

$$b = C_{\gamma C} \quad (6.14)$$

Por otro lado y para calcular el valor del gradiente de la concentración de  $C$  en la austenita en la interfase con el grafito, se reemplazan los valores de las constantes  $a$  y  $b$  obtenidos en las expresiones 6.13 y 6.14 en la expresión A.4, y valuando la expresión obtenida para  $r = R_{gr}$  se obtiene:

$$\left. \frac{\partial C_C^\gamma}{\partial r} \right|_{r=R_{gr}} = \frac{(C_{\gamma C} - C_C^{\gamma/gr})}{R_{gr}} \quad (6.15)$$

Finalmente, reemplazando el valor del gradiente de  $C$  en la austenita en la interfase con el grafito (expresión 6.15) en la expresión 6.9, la velocidad de cambio del radio de los nódulos de grafito resulta:

$$\dot{R}_{gr} = \frac{D_C^\gamma}{R_{gr}} \left( \frac{C_{\gamma C} - C_C^{\gamma/gr}}{\rho_{gr}/\rho_\gamma C_{gr} - C_C^{\gamma/gr}} \right) \quad (6.16)$$

Adoptando un paso de tiempo pequeño en las simulaciones, la ecuación diferencial a variables separables 6.16 puede reemplazarse por su forma incremental equivalente, esto es:

$$\Delta R_{gr} = \frac{D_C^\gamma}{R_{gr}} \left( \frac{C_{\gamma C} - C_C^{\gamma/gr}}{\rho_{gr}/\rho_\gamma C_{gr} - C_C^{\gamma/gr}} \right) \Delta t \quad (6.17)$$

donde  $\Delta R_{gr}$  y  $\Delta t$  son los incrementos del radio de los nódulos de grafito durante un intervalo  $\Delta t$  y el paso de tiempo empleado en la integración de la expresión 6.16 respectivamente.

### 6.5.2. Determinación de la concentración de equilibrio de carbono en la austenita en la interfase con el grafito

A temperaturas menores a la eutéctica, el valor de la concentración de equilibrio de  $C$  en la austenita en contacto con el grafito, puede calcularse a partir de la recta que resulta de unir los puntos  $E'$  y  $S'$  como se muestra en la Figura 6.5.

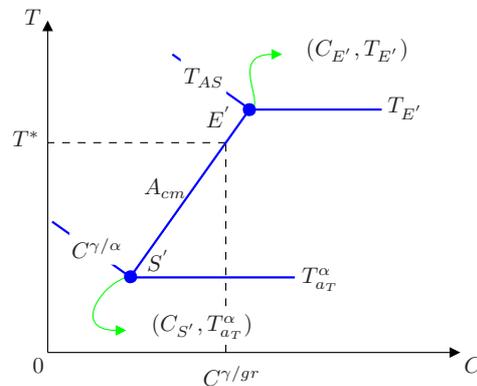


Figura 6.5: Esquema de la línea de máxima solubilidad de  $C$  en la austenita para una temperatura  $T_{aT}^{\alpha} \leq T^* \leq T_{E'}$ .

La ordenada del punto  $E'$  corresponde al valor de la temperatura eutéctica, cuyo valor se calcula a partir de la expresión 5.2. La abcisa del mismo punto resulta de la intersección de la línea de solidus de la austenita ( $T_{AS}$ ), cuyo valor está dado por la expresión 5.1, y la recta correspondiente al valor de la temperatura eutéctica, de donde se obtiene:

$$C_{E'} = 2,1 - 0,2C_{Si} + 0,0112C_{Mn} + 0,168C_P \quad (6.18)$$

Los valores de las concentraciones de **Si**, **Mn** y **P** empleados en el cálculo de  $C_{E'}$  (expresión 6.18), corresponden a las **PZS** ya que se está considerando la interfase grafito/austenita.

La abcisa del punto  $S'$  corresponde a la concentración de equilibrio de **C** en la austenita en contacto con la ferrita, cuyo valor está dado por la expresión 6.2 a la temperatura  $T_{aT}^\alpha (C_C^{\gamma/\alpha}|_{T=T_{aT}^\alpha})$ . En tanto la ordenada del mismo punto, estará dada por el valor del límite superior del intervalo intercrítico eutectoide estable (expresión 6.1).

En la Figura 6.5 se muestra la recta a partir de la cual se calcula el valor de  $C_C^{\gamma/gr}$  para cuando  $T_{aT}^\alpha \leq T^* \leq T_{E'}$  resultando

$$\begin{aligned} \frac{T^* - T_{E'}}{T_{aT}^\alpha - T_{E'}} &= \frac{C_C^{\gamma/gr} - C_{E'}}{C_C^{\gamma/\alpha}|_{T=T_{aT}^\alpha} - C_{E'}} \\ C_C^{\gamma/gr} &= \underbrace{\frac{C_C^{\gamma/\alpha}|_{T=T_{aT}^\alpha} - C_{E'}}{T_{aT}^\alpha - T_{E'}}}_{\text{pendiente}} T^* - \underbrace{\frac{C_C^{\gamma/\alpha}|_{T=T_{aT}^\alpha} - C_{E'}}{T_{aT}^\alpha - T_{E'}} T_{E'} + C_{E'}}_{\text{ordenada al origen}} \end{aligned} \quad (6.19)$$

El valor de  $T^*$  se obtiene resolviendo la ecuación de la energía junto a las condiciones inicial y de contorno (expresión 4.1).

### 6.5.3. Cálculo de la fracción volumétrica de grafito y de austenita

Conocido el incremento de los radios de los nódulos de grafito en un intervalo de integración  $\Delta t$  a través de la expresión 6.17, el radio de un nódulo de grafito perteneciente a una familia  $j$  en un instante  $t + \Delta t$  vale:

$${}^{t+\Delta t}R_{grj} = {}^tR_{grj} + \Delta R_{grj} \quad (6.20)$$

Por otro lado, las fracciones volumétricas de grafito y de austenita se calculan a partir de las siguientes expresiones:

$$\begin{aligned} {}^{t+\Delta t}f_{gr} &= \frac{4}{3}\pi \sum_{j=1}^k N_V^{grj} ({}^{t+\Delta t}R_{grj})^3 \\ {}^{t+\Delta t}f_\gamma &= (1 - {}^{t+\Delta t}f_{gr}) \end{aligned} \quad (6.21)$$

donde  $N_V^{grj}$  es el valor de la densidad de nódulos de grafito correspondientes a una familia  $j$ , y  $k$  es el número de familias de nódulos de grafito nucleados durante la solidificación.

### 6.5.4. Balance de masa de carbono desde el final de la solidificación hasta el comienzo de la transformación eutectoide estable

A medida que el **C** de la austenita difunde hacia los nódulos de grafito, la cantidad de **C** disuelta en la austenita disminuye, esto provoca que el valor de  $C_{\gamma C}$  disminuya a medida que la temperatura de la aleación tienda a  $T_{aT}^\alpha$ . En el modelo del crecimiento de los nódulos de grafito desarrollado en esta sección, se considera que el **C** de la austenita está distribuido uniformemente tal como se muestra en la Figura 6.6. A medida que

los nódulos de grafito crecen, y la fracción de grafito aumenta y la de austenita disminuye (expresión 6.21), el valor de  $C_{\gamma C}$  se calcula nuevamente en función de la cantidad de **C** de la austenita que difunde hacia los nódulos de grafito. Para llevar a cabo estos cálculos, se debe conocer la cantidad de **C** en los nódulos de grafito por unidad de volumen total del **EVR**, cuyo valor está dado por:

$${}^{t+\Delta t}U_{gr} = \frac{{}^{t+\Delta t}f_{gr}}{f_T} = \frac{{}^{t+\Delta t}V_{gr}}{V_T} = \frac{4/3\pi \sum_{j=1}^k N_V^{grj} ({}^{t+\Delta t}R_{grj})^3}{4/3\pi R_T^3} = \frac{\sum_{j=1}^k N_V^{grj} ({}^{t+\Delta t}R_{grj})^3}{R_T^3} \quad (6.22)$$

donde  $f_T$ ,  $V_T$  y  $R_T$ , corresponden a la fracción volumétrica, al volumen, y al radio total del **EVR**.

Asumiendo que en el **EVR** no ingresa ni egresa soluto (**C**), el porcentaje en peso de **C** se mantendrá constante de forma tal que se cumpla que<sup>4</sup>

$$\begin{aligned} {}^tC_{\gamma C}(1 - {}^tU_{gr})\rho_{\gamma} + C_{gr}{}^tU_{gr}\rho_{gr} &= {}^{t+\Delta t}C_{\gamma C}(1 - {}^{t+\Delta t}U_{gr})\rho_{\gamma} + C_{gr}{}^{t+\Delta t}U_{gr}\rho_{gr} \\ {}^{t+\Delta t}C_{\gamma C} &= \frac{{}^tC_{\gamma C}(1 - {}^tU_{gr})\rho_{\gamma} + C_{gr}({}^tU_{gr} - {}^{t+\Delta t}U_{gr})\rho_{gr}}{(1 - {}^{t+\Delta t}U_{gr})\rho_{\gamma}} \end{aligned} \quad (6.23)$$

donde  ${}^{t+\Delta t}C_{\gamma C}$  es el porcentaje en peso de **C** en la austenita luego de que los nódulos de grafito crecieron.

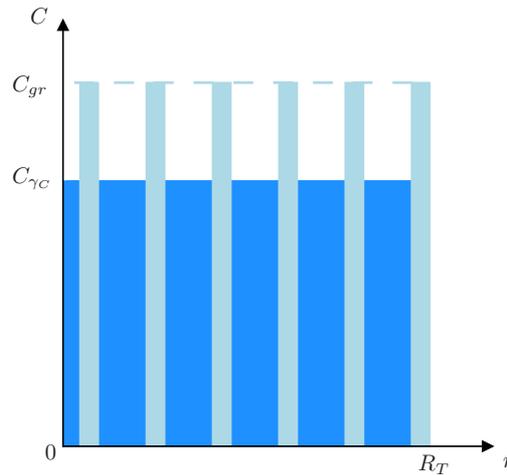


Figura 6.6: Distribución del **C** desde el final de la solidificación y hasta el límite superior del intercrítico eutectoide estable.

## 6.6. Transformación eutectoide estable

En las Figuras 6.7(a) y 6.7(b) se muestran un perfil de concentración de **C** y una vista plana de una parte del **EVR** en la cual pueden verse las tres fases involucradas en el cambio de fase eutectoide estable de una fundición nodular.

A partir de la revisión bibliográfica llevada a cabo en la Sección 2.3, se puso de manifiesto que la mayoría de los trabajos modelan la transformación eutectoide estable considerando la difusión del **C** a través de la envoltura de ferrita hacia los nódulos de grafito ( $\phi_C^2$  en la Figura 6.7(a)), sin tener en cuenta la nucleación de los granos de ferrita, que en su conjunto forman las envolturas de los nódulos de grafito, ni el flujo de **C** hacia la austenita alejada de la interfase austenita/ferrita ( $\phi_C^3$  en la Figura 6.7(a)).

En esta tesis la transformación eutectoide estable se modela como un proceso que ocurre en dos etapas:

1. Nucleación de los granos de ferrita.

<sup>4</sup>Estas ecuaciones corresponden al planteo del balance de masa de **C** en el **EVR**.

2. Crecimiento de los nódulos de grafito y de los granos de ferrita; a su vez, a esta etapa se la divide en dos subetapas, a saber:

- a) La que tiene lugar durante el intercrítico eutectoide estable.
- b) La que se desarrolla a temperaturas menores al límite inferior del intercrítico eutectoide estable.

En las subsecciones siguientes se desarrollan y explican cada una de las etapas y subetapas mencionadas.

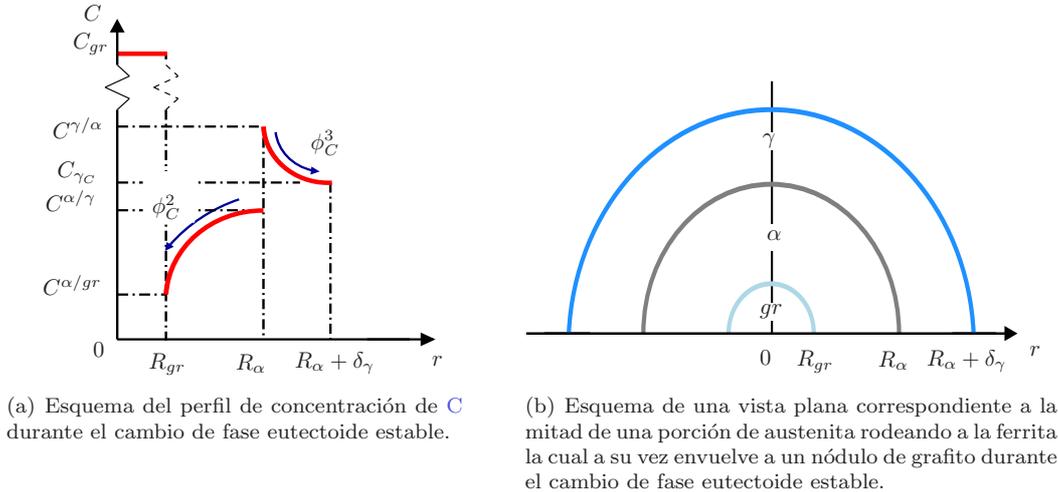


Figura 6.7: Perfil de concentración de **C** y elemento característico para el cambio de fase eutectoide estable.

### 6.6.1. Nucleación de los granos de ferrita

De los pocos trabajos que modelan el cambio de fase eutectoide estable durante el enfriamiento continuo de una fundición nodular, solo **Wessén y Svensson (1996)** incorporan la nucleación de los granos de ferrita, para lo cual consideran que sobre cada nódulo de grafito nuclea un número fijo de granos de ferrita cuando la temperatura alcanza el valor correspondiente a la temperatura eutectoide estable. Siguiendo la idea propuesta por estos autores, en el modelo eutectoide estable propuesto en esta tesis, la nucleación de los granos de ferrita se modela como un fenómeno instantáneo, considerando que un número fijo de granos de ferrita ( $n_\alpha$ ) nuclea sobre cada nódulo de grafito cuando la temperatura de la aleación alcanza el valor correspondiente al límite superior del intercrítico eutectoide estable ( $T_{aT}^\alpha$ ) (Figura 6.8(a)).

En la Figura 6.8 se esquematiza el modelo de nucleación y crecimiento de los granos de ferrita propuesto en esta tesis. Donde  $A_{\alpha/gr}$  y  $A_{\gamma/gr}$  son el área de la superficie del nódulo de grafito en contacto con la ferrita y la austenita respectivamente.

### 6.6.2. Crecimiento de los granos de ferrita y de los nódulos de grafito durante el intercrítico eutectoide estable

Cuando el valor de la temperatura de la aleación se encuentra entre los límites superior e inferior del intercrítico eutectoide estable,  $T_{aT}^\alpha$  y  $T_{A1}^\alpha$  respectivamente, tal como se muestra en la Figura 6.9, la difusión del **C** se deberá a:

1. La diferencia entre los valores de la concentración de **C** en la austenita ( $C_{\gamma C}$ ), y la concentración de equilibrio de **C** en la austenita en contacto con el grafito ( $C_C^{\gamma/gr}$ ) (Figura 6.4(b)).
2. La diferencia entre los valores de la concentración de **C** en la austenita ( $C_{\gamma C}$ ), y la concentración de equilibrio de **C** en la austenita en contacto con la ferrita ( $C_C^{\gamma/\alpha}$ ) (Figura 6.7(a)).

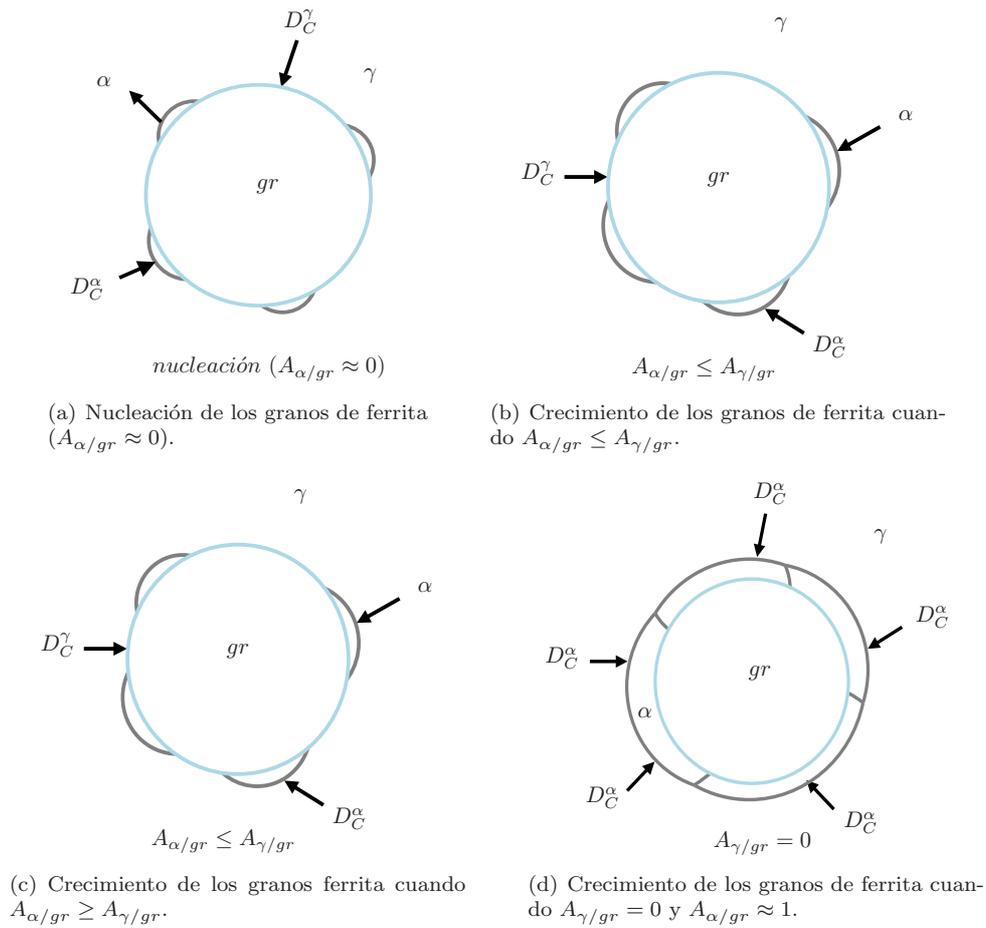


Figura 6.8: Modelo de nucleación y crecimiento de la ferrita en la fundición nodular.

### Crecimiento de los granos de ferrita

El crecimiento de los granos de ferrita nucleados sobre los nódulos de grafito, se deberá al **C** que difundirá hacia la austenita alejada de la interfase con la ferrita tal como se muestra en la Figura 6.10.

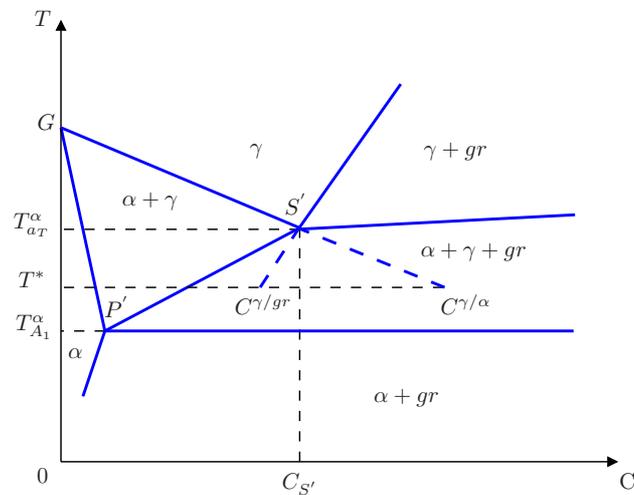


Figura 6.9: Esquema de una parte de un diagrama pseudo binario estable Fe-C-Si correspondiente al intercrítico eutectoide estable.



El gradiente de  $C$  en la austenita en la interfase con la ferrita resulta:

$$\left. \frac{\partial C_C^\gamma}{\partial r} \right|_{r=R_\alpha} = (C_{\gamma C} - C_C^{\gamma/\alpha}) \frac{(R_\alpha + \delta_\gamma)}{\delta_\gamma R_\alpha} \quad (6.29)$$

Finalmente, la velocidad de crecimiento de los granos de ferrita cuando el valor de la temperatura de la aleación se encuentre en el intercrítico eutectoide estable, se obtiene reemplazando el valor de la expresión 6.29 en la expresión 6.27 de donde resulta:

$$\dot{R}_\alpha = D_C^\gamma \frac{(C_C^{\gamma/\alpha} - C_{\gamma C})}{(C_C^{\gamma/\alpha} - \rho_\alpha / \rho_\gamma C_C^{\alpha/\gamma})} \frac{(R_\alpha + \delta_\gamma)}{R_\alpha \delta_\gamma} \quad (6.30)$$

Si el paso de tiempo empleado en la integración de la ecuación diferencial a variables separables 6.30 es pequeño, ésta puede reemplazarse por su forma incremental, de donde se obtiene:

$$\Delta R_\alpha = D_C^\gamma \frac{(C_C^{\gamma/\alpha} - C_{\gamma C})}{(C_C^{\gamma/\alpha} - \rho_\alpha / \rho_\gamma C_C^{\alpha/\gamma})} \frac{(R_\alpha + \delta_\gamma)}{R_\alpha \delta_\gamma} \Delta t \quad (6.31)$$

donde  $\Delta R_\alpha$  y  $\Delta t$  son la variación del radio de los granos de ferrita en un intervalo de tiempo  $\Delta t$  correspondiente al paso de tiempo empleado en la integración de la ecuación 6.30.

El espesor de la capa límite de  $C$  empleado en la expresión 6.31 se calcula a partir de la expresión planteada para un frente plano de transformación como: (Kurz y Fisher, 1989)

$$\delta_\gamma = \frac{2D_C^\gamma}{\dot{R}_\alpha} \quad (6.32)$$

El valor de  $\delta_\gamma$  que interviene en la expresión 6.31 corresponde al calculado en el paso anterior de su integración.

En el modelo planteado en esta subsección, se considera que los granos de ferrita no crecen, o que dejan de crecer si el valor de la concentración de  $C$  en la austenita ( $C_{\gamma C}$ ), es mayor que el correspondiente a la concentración de equilibrio de  $C$  en la austenita en contacto con la ferrita ( $C_C^{\gamma/\alpha}$ ).

### Crecimiento de los nódulos de grafito

Una vez que los granos de ferrita nuclearon, los nódulos de grafito son cubiertos en mayor o menor medida por los granos de ferrita según sea su tamaño (superficie), y teniendo en cuenta que a temperaturas mayores al límite inferior del intercrítico eutectoide estable, la concentración de equilibrio de  $C$  en la ferrita en contacto con la austenita es menor que la concentración de equilibrio de  $C$  en la ferrita en contacto con el grafito (lo cual se observa extrapolando la línea correspondiente a  $C_C^{\alpha/gr}$  en la Figura 6.2(a) a temperaturas mayores al límite inferior del intercrítico eutectoide estable), para el cálculo de la velocidad de crecimiento de los nódulos de grafito, solo se tendrá en cuenta la difusión del  $C$  a través de la austenita.

Siguiendo el mismo procedimiento que en la Subsección 6.5.1, cuando la temperatura de la aleación se encuentra comprendida en el intercrítico eutectoide estable, la velocidad de crecimiento de los nódulos de grafito resulta:

$$\dot{R}_{gr} = \frac{D_C^\gamma}{R_{gr}} \left( \frac{C_{\gamma C} - C_C^{\gamma/gr}}{\rho_{gr} / \rho_\gamma C_{gr} - C_C^{\gamma/gr}} \right) \quad (6.33)$$

El valor de la concentración de equilibrio de  $C$  en la austenita en la interfase con el grafito, se obtiene extrapolando la línea de máxima solubilidad del  $C$  en la austenita para valores de la temperatura menores a  $T_{aT}^\alpha$  (tal como se muestra en la Figura 6.9). En tanto el perfil de  $C$  corresponde al mostrado en la Figura 6.4(a).

Por último, la integración de la expresión 6.33 se lleva a cabo teniendo en cuenta las mismas consideraciones

y procediendo de la misma manera que en la Subsección 6.5.1, de donde se obtiene:

$$\Delta R_{gr} = \frac{D_C^\gamma}{R_{gr}} \left( \frac{C_{\gamma c} - C_C^{\gamma/gr}}{\rho_{gr}/\rho_\gamma C_{gr} - C_C^{\gamma/gr}} \right) \Delta t \tag{6.34}$$

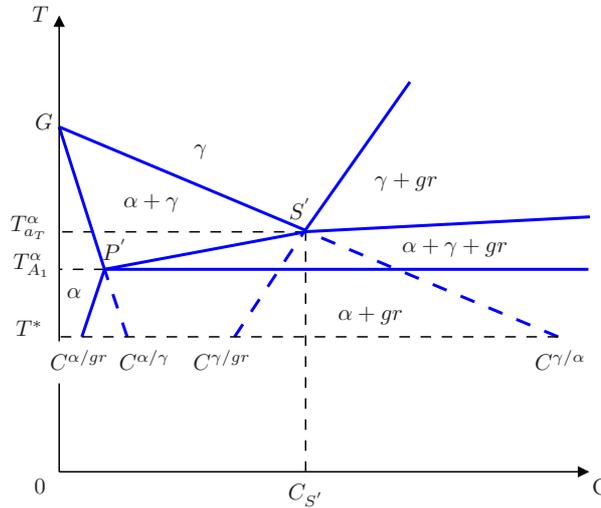


Figura 6.11: Esquema de una porción de un diagrama pseudo binario estable Fe-C-Si con las composiciones de interés para una temperatura menor al límite inferior del intercrítico eutectoide estable.

### 6.6.3. Crecimiento de los granos de ferrita y de los nódulos de grafito a temperaturas menores al límite inferior del intercrítico eutectoide estable

Una vez que los nódulos de grafito han sido envueltos totalmente por los granos de ferrita, el gradiente de  $C$  en la ferrita en contacto con el grafito ( $\phi_C^2$  en la Figura 6.12), impulsará la difusión de dicho elemento hacia los nódulos de grafito a través de la ferrita. Por otro lado, el flujo de  $C$  originado por el gradiente de concentración de  $C$  en la austenita en contacto con la ferrita ( $\phi_C^3$  en la Figura 6.12), continuará impulsando el  $C$  hacia la austenita alejada de la interfase con la ferrita, favoreciendo el empobrecimiento en  $C$  de la austenita

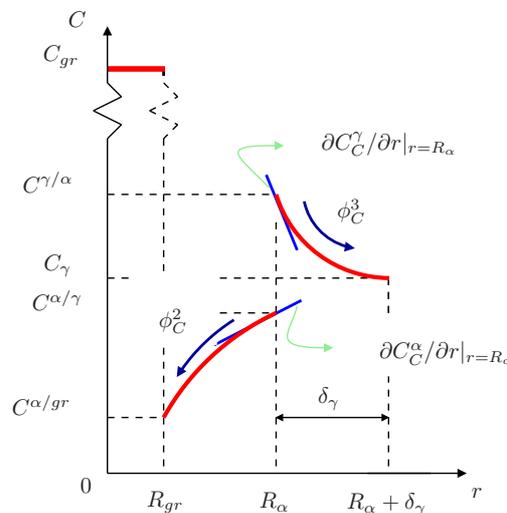


Figura 6.12: Gradientes de  $C$  que promueven los flujos del mismo elemento en función de los cuales los granos de ferrita crecen por debajo del límite inferior del intercrítico eutectoide estable.

en contacto con la ferrita. Al continuar descendiendo la temperatura, el valor de  $\phi_C^2$  disminuirá debido a que el espesor de la envoltura de ferrita aumenta, y consiguientemente el gradiente de **C** que impulsa dicho flujo disminuye.

En las etapas finales del crecimiento de los granos de ferrita, y antes de que el valor de la temperatura alcance el límite superior del intercrítico eutectoide metaestable ( $T_{aT}^P$  en la Figura 6.2(b)), a medida que la concentración de **C** en la austenita disminuya y la concentración de equilibrio de **C** en la austenita en contacto con la ferrita aumenta, conjuntamente con el aumento del radio de los granos de ferrita que forman el halo de dicha fase sobre los nódulos de grafito, el **C** que difunde hacia la austenita alejada de la interfase con la ferrita, controlará nuevamente la velocidad de crecimiento de los granos de ferrita debido al aumento del gradiente de concentración de **C** en la austenita en la interfase con la ferrita.

Por otro lado, el crecimiento de los nódulos de grafito dependerá del **C** que difunde hacia dicha fase a través de la ferrita si  $A_{\gamma/gr} = 0$ , y si  $A_{\gamma/gr} \neq 0$  a través de la ferrita y de la austenita.

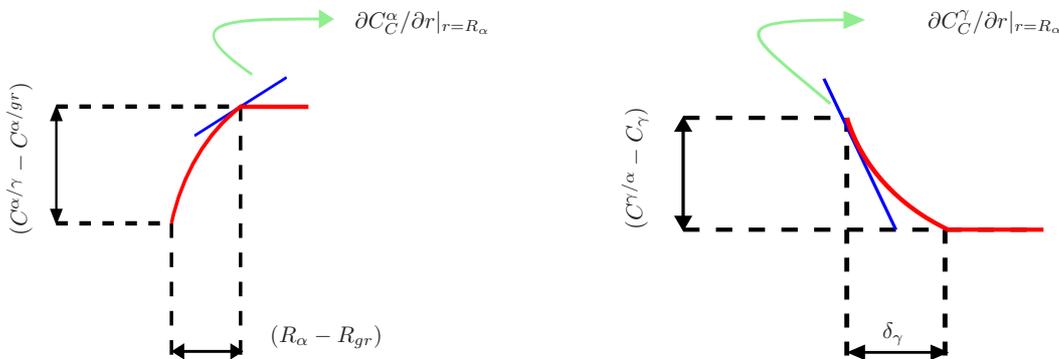
Resumiendo, cuando el valor de la temperatura de la aleación es menor al límite inferior del intercrítico eutectoide estable ( $T_{A1}^\alpha$ ) y como puede verse en la Figura 6.11, las fuerzas impulsoras para la difusión del **C** pasan a ser:

1. La diferencia entre los valores de la concentración de equilibrio de **C** en la austenita en contacto con la ferrita ( $C_C^{\gamma/\alpha}$ ), y la concentración de **C** en la austenita ( $C_{\gamma C}$ ) (Figura 6.12).
2. La diferencia entre los valores de la concentración de equilibrio de **C** en la ferrita en contacto con la austenita ( $C_C^{\alpha/\gamma}$ ), y la concentración de equilibrio de **C** en la ferrita en contacto con el grafito ( $C_C^{\alpha/gr}$ ) (Figura 6.12).
3. La diferencia entre los valores de la concentración de **C** en la austenita ( $C_{\gamma C}$ ), y la concentración de equilibrio de **C** en la austenita en contacto con el grafito ( $C_C^{\gamma/gr}$ ) (Figura 6.4(a)).

**Crecimiento de los granos de ferrita**

El flujo de **C** a partir del cual los granos de ferrita crecerán está dado por (Figura 6.12):

$$\phi_C^2 + \phi_C^3 = -\rho_\alpha D_C^\alpha \frac{\partial C_C^\alpha}{\partial r} \Big|_{r=R_\alpha} - \rho_\gamma D_C^\gamma \frac{\partial C_C^\gamma}{\partial r} \Big|_{r=R_\alpha} \tag{6.35}$$



(a) Diferencias en las concentraciones de **C** que promueven la difusión de este elemento para valores de la temperatura menores a  $T_{A1}^\alpha$  en la ferrita en la interfase e con la austenita.

(b) Diferencias en las concentraciones de **C** que promueven la difusión de este elemento para valores de la temperatura menores a  $T_{A1}^\alpha$  en la ferrita en la interfase con el grafito.

Figura 6.13: Diferencias en las concentraciones de **C** que promueven la difusión de este elemento para valores de la temperatura menores a  $T_{A1}^\alpha$ .

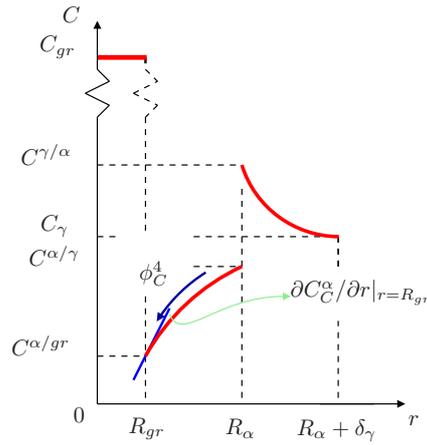


Figura 6.14: Gradiente de  $C$  que promueve el flujo del mismo elementos hacia los nódulos de grafito a través de los granos de ferrita a temperaturas menores al límite inferior del intercrítico eutectoide estable.

El  $C$  que difunde hacia los nódulos de grafito y hacia la austenita alejada de la ferrita, es compensado por el avance de los granos de ferrita, esto es:

$$\phi_C^2 + \phi_C^3 = \rho_{\alpha} (C_C^{\gamma/\alpha} - C_C^{\alpha/\gamma}) \dot{R}_{\alpha} \quad (6.36)$$

El equilibrio de masa en la interfase ferrita/austenita implica la igualdad de las expresiones 6.35 y 6.36, de aquí que se deba cumplir:

$$\underbrace{\rho_{\alpha} (C_C^{\gamma/\alpha} - C_C^{\alpha/\gamma}) \dot{R}_{\alpha}}_{\text{avance de la ferrita}} = \underbrace{\rho_{\alpha} D_C^{\alpha} \frac{\partial C_C^{\alpha}}{\partial r} \Big|_{r=R_{\alpha}}}_{\text{flujo hacia el grafito}} + \underbrace{\rho_{\gamma} D_C^{\gamma} \frac{\partial C_C^{\gamma}}{\partial r} \Big|_{r=R_{\alpha}}}_{\text{flujo hacia el bulk de la } \gamma} \quad (6.37)$$

Despejando de la expresión 6.37 la velocidad de crecimiento del radio de los granos de ferrita, se obtiene:

$$\dot{R}_{\alpha} = D_C^{\alpha} \frac{1}{(C_C^{\gamma/\alpha} - C_C^{\alpha/\gamma})} \frac{\partial C_C^{\alpha}}{\partial r} \Big|_{r=R_{\alpha}} + D_C^{\gamma} \frac{\rho_{\gamma}}{\rho_{\alpha}} \frac{1}{(C_C^{\gamma/\alpha} - C_C^{\alpha/\gamma})} \frac{\partial C_C^{\gamma}}{\partial r} \Big|_{r=R_{\alpha}} \quad (6.38)$$

Siguiendo el razonamiento propuesto en la Subsección 6.5.1 y para lo valores de las concentraciones de  $C$  en las interfase de la ferrita y la austenita dados por (Figura 6.12):

$$\underbrace{\begin{matrix} r = R_{gr}, & C_C = C_C^{\alpha/gr} \\ r = R_{\alpha}, & C_C = C_C^{\alpha/\gamma} \end{matrix}}_{\text{ferrita}} \quad \underbrace{\begin{matrix} r = R_{\alpha}, & C_C = C_C^{\gamma/\alpha} \\ r = (R_{\alpha} + \delta_{\gamma}), & C_C = C_{\gamma C} \end{matrix}}_{\text{austenita}} \quad (6.39)$$

Los gradientes de  $C$  presentes en la expresión 6.38 y mostrados en la Figura 6.13 resultan:

$$\frac{\partial C_C^{\alpha}}{\partial r} \Big|_{r=R_{\alpha}} = \frac{(C_C^{\alpha/\gamma} - C_C^{\alpha/gr}) R_{gr}}{R_{\alpha} (R_{\alpha} - R_{gr})} \quad \frac{\partial C_C^{\gamma}}{\partial r} \Big|_{r=R_{\alpha}} = (C_{\gamma C} - C_C^{\gamma/\alpha}) \frac{(R_{\alpha} + \delta_{\gamma})}{\delta_{\gamma} R_{\alpha}} \quad (6.40)$$

Reemplazando los valores de los gradientes de  $C$  obtenidos en las expresiones 6.40 en la expresión 6.38, la velocidad de crecimiento de los granos de ferrita es:

$$\dot{R}_{\alpha} = D_C^{\alpha} \frac{(C_C^{\alpha/\gamma} - C_C^{\alpha/gr}) R_{\alpha} (R_{\alpha} - R_{gr})}{(C_C^{\gamma/\alpha} - C_C^{\alpha/\gamma}) R_{gr}} + D_C^{\gamma} \frac{\rho_{\gamma}}{\rho_{\alpha}} \frac{(C_C^{\gamma/\alpha} - C_{\gamma C}) (R_{\alpha} + \delta_{\gamma})}{(C_C^{\gamma/\alpha} - C_C^{\alpha/\gamma}) \delta_{\gamma} R_{\alpha}} \quad (6.41)$$

Empleando un paso de tiempo reducido en la integración de la ecuación diferencial a variables separables 6.41, ésta puede reemplazarse por su forma incremental de donde se obtiene:

$$\Delta R_\alpha = \left[ D_C^\alpha \frac{(C_C^{\alpha/\gamma} - C_C^{\alpha/gr})}{(C_C^{\gamma/\alpha} - C_C^{\alpha/\gamma})} \frac{R_\alpha (R_\alpha - R_{gr})}{R_{gr}} + D_C^\gamma \frac{\rho_\gamma}{\rho_\alpha} \frac{(C_C^{\gamma/\alpha} - C_{\gamma C})}{(C_C^{\gamma/\alpha} - C_C^{\alpha/\gamma})} \frac{(R_\alpha + \delta_\gamma)}{\delta_\gamma R_\alpha} \right] \Delta t \quad (6.42)$$

Cabe aclarar que como se dijo,  $\phi_C^3$  es nulo si el valor de la concentración de C en la austenita ( $C_{\gamma C}$ ) es mayor que la concentración de equilibrio de C en la austenita en contacto con la ferrita.

### Crecimiento de los nódulos de grafito

En este caso, y al igual para el crecimiento de los nódulos de grafito durante el intercrítico eutectoide estable, pueden presentarse dos situaciones dependiendo de si un nódulo de grafito ha sido envuelto total, o parcialmente por los granos de ferrita. Si el nódulo de grafito ha sido totalmente envuelto por los granos de ferrita nucleados sobre su superficie (Figura 6.14), el flujo de C en función del cual los nódulos de grafito crecerán estará dado por:

$$\phi_C^4 = \rho_\alpha D_C^\alpha \left. \frac{\partial C_C^\alpha}{\partial r} \right|_{r=R_{gr}} \quad (6.43)$$

El C que difunde hacia el nódulo de grafito a través de los granos de ferrita nucleados sobre su contorno, es equilibrado por el crecimiento del nódulo de grafito de forma tal que

$$\phi_C^4 = \rho_{gr} (C_{gr} - C_C^{\alpha/gr}) \dot{R}_{gr} \quad (6.44)$$

Del equilibrio de masa de C en la interfase grafito/ferrita se obtiene:

$$\underbrace{\rho_{gr} (C_{gr} - C_C^{\alpha/gr}) \dot{R}_{gr}}_{\text{avance del nódulo}} = \underbrace{\rho_\alpha D_C^\alpha \left. \frac{\partial C_C^\alpha}{\partial r} \right|_{r=R_{gr}}}_{\text{flujo hacia el grafito}} \quad (6.45)$$

Despejando de la expresión 6.45 la velocidad de crecimiento de los nódulos de grafito, se obtiene:

$$\dot{R}_{gr} = D_C^\alpha \frac{\rho_\alpha}{\rho_{gr}} \frac{1}{(C_{gr} - C_C^{\alpha/gr})} \left. \frac{\partial C_C^\alpha}{\partial r} \right|_{r=R_{gr}} \quad (6.46)$$

Donde el valor de la expresión 6.46 podrá calcularse una vez conocido el valor de  $\partial C_C^\alpha / \partial r|_{r=R_{gr}}$ . Siguiendo el razonamiento propuesto en la Subsección 6.5.1 y a partir de las condiciones de contorno sobre el nódulo de grafito mostradas en la Figura 6.7(a) dadas por:

$$\begin{aligned} r = R_{gr}, \quad C_C &= C_C^{\alpha/gr} \\ r = R_\alpha, \quad C_C &= C_C^{\alpha/\gamma} \end{aligned} \quad (6.47)$$

El valor del gradiente de C presente en la expresión 6.46 resultará:

$$\left. \frac{\partial C_C^\alpha}{\partial r} \right|_{r=R_{gr}} = \frac{(C_C^{\alpha/\gamma} - C_C^{\alpha/gr}) R_\alpha}{R_{gr} (R_\alpha - R_{gr})} \quad (6.48)$$

Reemplazando el valor de la expresión 6.48 en la expresión 6.46, la velocidad de crecimiento de los nódulos

de grafito resulta:

$$\dot{R}_{gr} = D_C^\alpha \frac{\rho_\gamma}{\rho_\alpha} \frac{(C_C^{\alpha/\gamma} - C_C^{\alpha/gr})}{(C_{gr} - C_C^{\alpha/gr})} \frac{R_\alpha}{R_{gr}(R_\alpha - R_{gr})} \quad (6.49)$$

Finalmente y a partir de los razonamientos llevados a cabo anteriormente, el incremento de los radios de los nódulos de grafito  $\Delta R_{gr}$  en un intervalo de tiempo  $\Delta t$  resulta:

$$\Delta R_{gr} = D_C^\alpha \frac{\rho_\gamma}{\rho_\alpha} \frac{(C_C^{\alpha/\gamma} - C_C^{\alpha/gr})}{(C_{gr} - C_C^{\alpha/gr})} \frac{R_\alpha}{R_{gr}(R_\alpha - R_{gr})} \Delta t \quad (6.50)$$

Si el nódulo de grafito no ha sido envuelto completamente por los granos de ferrita nucleados sobre su superficie, el **C** que difundie hacia el nódulo, lo hará a través de la ferrita y de la austenita. En este caso, la velocidad de crecimiento de los radios de los nódulos de grafito resulta:

$$\dot{R}_{gr} = \underbrace{\dot{R}_{gr} \Big|_\gamma}_{\Delta R_{gr|\gamma}} A_{\gamma/gr} + \underbrace{\dot{R}_{gr} \Big|_\alpha}_{\Delta R_{gr|\alpha}} A_{\alpha/gr} \quad (6.51)$$

Los valores del primer y el segundo término del segundo miembro de la expresión 6.51, correspondientes a la velocidad de cambio de los radios de los nódulos de grafito, se obtienen a partir de las expresiones 6.33 y 6.49 respectivamente, ponderándolos en función del porcentaje de la superficie del nódulo de grafito en contacto con la austenita y la ferrita respectivamente. La forma incremental equivalente de la expresión 6.51 es:

$$\Delta R_{gr} = \Delta R_{gr} \Big|_\gamma A_{\gamma/gr} + \Delta R_{gr} \Big|_\alpha A_{\alpha/gr} \quad (6.52)$$

#### 6.6.4. Cálculo de la fracción volumétrica de ferrita, grafito y austenita

Calculada la variación del radio de los granos de ferrita y de los nódulos de grafito en un intervalo de integración  $\Delta t$ , el radio de un nódulo de grafito perteneciente a una familia  $j$  en el instante  $t + \Delta t$  ( ${}^{t+\Delta t}R_{grj}$ ), se obtiene reemplazando los valores correspondientes a las expresiones 6.34 o 6.52 (dependiendo del valor de la temperatura de la aleación y de las características de la transformación) en la expresión 6.20.

Por otro lado, el radio de cada grano de ferrita en un instante  $t + \Delta t$  ( ${}^{t+\Delta t}R_{\alpha i}$ ), se calcula como:

$${}^{t+\Delta t}R_{\alpha i} = {}^tR_{\alpha i} + \Delta R_{\alpha i} \quad (6.53)$$

donde el valor de  $\Delta R_{\alpha i}$  se obtiene empleando las expresiones 6.31 o 6.42 (dependiendo del valor de la temperatura de la aleación y de las características de las transformación).

Una vez que los nódulos de grafito y los granos de ferrita han crecido, las fracciones volumétricas de grafito, ferrita y austenita debe recalcularse, obteniéndose a partir de:

$$\begin{aligned} {}^{t+\Delta t}f_{gr} &= \frac{4}{3}\pi \sum_{j=1}^k N_V^{grj} ({}^{t+\Delta t}R_{grj})^3 \\ {}^{t+\Delta t}f_\alpha &= \frac{2}{3}\pi \sum_{i=1}^k N_V^{gr i} n_\alpha ({}^{t+\Delta t}R_{\alpha i})^3 \\ {}^{t+\Delta t}f_\gamma &= (1 - {}^{t+\Delta t}f_{gr} - {}^{t+\Delta t}f_\alpha) \end{aligned} \quad (6.54)$$

donde  $k$  es el número de familias de nódulos de grafito nucleados durante la solidificación.

Finalmente, los porcentajes de la superficie de los nódulos de grafito pertenecientes a cada familia  $j$  en

contacto con la ferrita y la austenita son:

$$\begin{aligned} {}^{t+\Delta t}A_{\alpha/gr_j} &= \frac{\sum_{i=1}^{n_f} \pi ({}^{t+\Delta t}R_{\alpha_i})^2}{4\pi ({}^{t+\Delta t}R_{gr_j})^2} = \frac{\sum_{i=1}^{n_f} ({}^{t+\Delta t}R_{\alpha_i})^2}{4({}^{t+\Delta t}R_{gr_j})^2} \\ {}^{t+\Delta t}A_{\gamma/gr_j} &= 1 - {}^{t+\Delta t}A_{\alpha/gr_j} \end{aligned} \quad (6.55)$$

respectivamente.

### 6.6.5. Balance de masa de carbono durante el cambio de fase eutectoide estable

A medida que el **C** de la austenita difunde hacia los nódulos de grafito, los granos de ferrita y los nódulos de grafito aumentan su tamaño a expensas del empobrecimiento en **C** de la austenita en la interfase con la ferrita y del **C** que se incorpora a los nódulos de grafito respectivamente. Esto provoca que la cantidad de **C** en la austenita ( $C_{\gamma_C}$ ) varíe en función de la velocidad de crecimiento del grafito y de la ferrita, y que su valor deba recalcularse luego de que la fracción volumétrica de austenita cambie (Figura 6.15). Para llevar a cabo este cálculo, primero se debe conocer la cantidad de **C** contenida en el grafito (expresión 6.23) y en la ferrita por unidad del volumen total del **EVR**. Este último se calcula a partir de la siguiente expresión:

$${}^{t+\Delta t}U_{\alpha} = \frac{{}^{t+\Delta t}f_{\alpha}}{f_T} = \frac{{}^{t+\Delta t}V_{\alpha}}{V_T} = \frac{4/3\pi \sum_{i=1}^k N_V^{gr_i} n_f ({}^{t+\Delta t}R_{\alpha_i})^3}{2(4/3)\pi R_T^3} = \frac{\sum_{i=1}^k N_V^{gr_i} n_f (R_{\alpha_i})^3}{2R_T^3} \quad (6.56)$$

donde  $k$  es el número de familias de nódulos de grafito nucleados durante la solidificación.

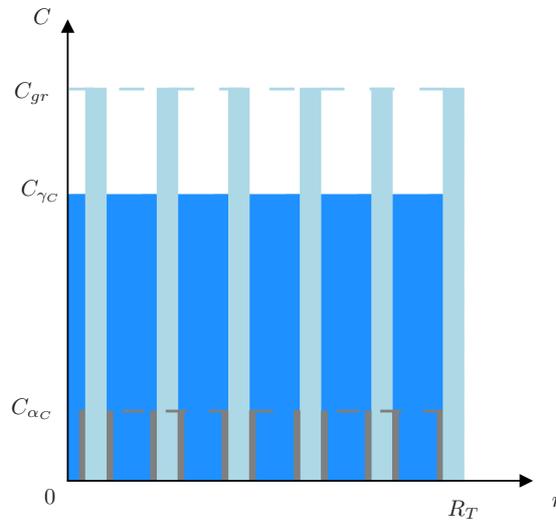


Figura 6.15: Distribución del **C** durante el cambio de fase eutectoide estable.

Asumiendo válidas las hipótesis establecidas en la Subsección 6.5.4, el valor de  ${}^{t+\Delta t}C_{\gamma_C}$  se obtiene a partir de:

$$\begin{aligned} {}^tC_{\gamma_C}(1 - {}^tU_{gr} - {}^tU_{\alpha})\rho_{\gamma} + C_{gr}\rho_{gr}({}^tU_{gr} - {}^{t+\Delta t}U_{gr}) + C_{\alpha_C}\rho_{\alpha}({}^tU_{\alpha} - {}^{t+\Delta t}U_{\alpha}) &= {}^{t+\Delta t}C_{\gamma_C}(1 - {}^{t+\Delta t}U_{gr} - {}^{t+\Delta t}U_{\alpha})\rho_{\gamma} \\ {}^{t+\Delta t}C_{\gamma_C} &= \frac{{}^tC_{\gamma_C}(1 - {}^tU_{gr} - {}^tU_{\alpha})\rho_{\gamma} + C_{gr}\rho_{gr}({}^tU_{gr} - {}^{t+\Delta t}U_{gr}) + C_{\alpha_C}\rho_{\alpha}({}^tU_{\alpha} - {}^{t+\Delta t}U_{\alpha})}{(1 - {}^{t+\Delta t}U_{gr} - {}^{t+\Delta t}U_{\alpha})\rho_{\gamma}} \end{aligned} \quad (6.57)$$

donde  $C_{\alpha_C}$  es el porcentaje en peso de **C** en la ferrita al cual se lo considera uniformemente distribuido en cada grano de ferrita (Figura 6.15).

## 6.7. Transformación eutectoide metaestable

No obstante los principios generales de la nucleación y del crecimiento de la perlita desarrollados en la Sección 3.11 son aplicables a las fundiciones, la forma en que se desarrolla esta transformación en las fundiciones nodulares, se ve condicionada por las características de la microestructura al final de la solidificación, lo cual influye marcadamente en la nucleación y el crecimiento de la perlita en este tipo de aleaciones.

A partir de la revisión bibliográfica llevada a cabo en la Sección 2.3, se puso de manifiesto que la mayoría de los trabajos modelan la transformación eutectoide metaestable sin considerar la nucleación de las colonias de perlita, y calculan su tasa de crecimiento mediante expresiones simplificadas o leyes fenomenológicas del tipo *Johnson-Mehl-Avrami* (Stefanescu y Kanetkar, 1985; Chang et al., 1992; Almansour et al., 1996; Dardati et al., 2007), extrapolando los conceptos asociados a esta transformación en los aceros (donde ha sido mayormente estudiada) a las fundiciones nodulares. Sin embargo, las principales características microestructurales al final solidificación tales como: tamaño del grano de austenita y de las células eutécticas, distribución de las microsegregaciones, y tamaño y distribución de tamaños de los nódulos de grafito, las cuales influyen marcadamente en las transformaciones de fase en estado sólido, no han sido tenidas en cuenta en la transformación eutectoide metaestable en el caso de las fundiciones nodulares. Como así tampoco los posibles caminos para que el C difunda durante el crecimiento de las colonias de perlita (Sección 3.16).

En esta tesis la transformación eutectoide metaestable se modela como un proceso que ocurre en dos etapas, a saber:

1. Nucleación de las colonias de perlita.
2. Crecimiento de las colonias de perlita.

En las siguientes subsecciones se describen cada una de estas etapas.

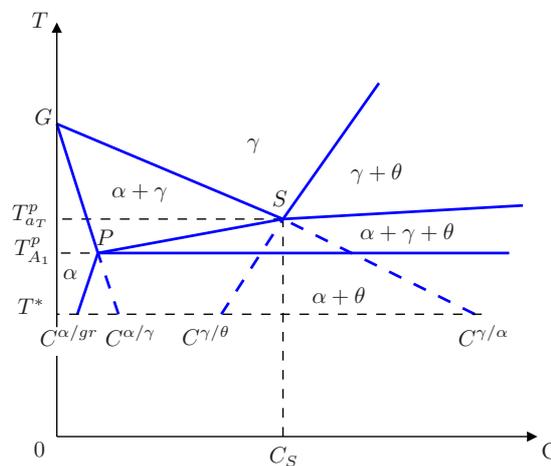


Figura 6.16: Esquema de una porción de un diagrama metaestable Fe-Fe<sub>3</sub>C.

### 6.7.1. Nucleación de las colonias de perlita

Este proceso no ha sido tenido en cuenta en la mayoría de los trabajos estudiados en el Capítulo 2, y aunque lo hagan, emplean modelos que no tienen en cuenta las características de la microestructura al final de la solidificación. Lacaze y Gerval (1998) consideran que la transformación eutectoide metaestable ocurre del mismo modo que en los aceros, asumiendo que la perlita nuclea en la totalidad del volumen de la austenita, y finaliza en el instante en que la densidad de las colonias de perlita es igual a la densidad de los nódulos de grafito. Stefanescu y Kanetkar (1985) proponen una ley de nucleación sin especificar los sitios donde ocurre,

ni el criterio en base al cual finaliza. Chang et al. (1992, 1991); Almansour et al. (1996); Venugopalan (1989) modelan la transformación eutectoide metaestable a partir de leyes macroscópicas que solo permiten conocer la evolución de su fracción volumétrica.

Basados en observaciones experimentales, algunos investigadores postulan que las colonias de perlita nuclean sobre las **UZS** (Rivera, 2000), hacia donde microsegregan el **Mo**, el **Cr**, y el **Ni** (elementos formadores de carburos y con coeficientes de difusión del **C** muy bajos). Por otro lado, otros investigadores proponen que la perlita nuclea sobre los granos de ferrita que envuelven a los nódulos de grafito (Roviglione y Hermida, 2004), no dando ni evidencia experimental ni teórica acerca de sus afirmaciones.

En esta tesis y a partir de la evidencia experimental reportada por Rivera (2000), se propone que las colonias de perlita nuclean en las zonas de encuentro de los brazos secundarios de las dendritas de austenita, las cuales delimitan las **UZS** y forman el contorno de las células eutécticas tal como se mostró en la Figura 6.1. De esta manera, la superficie de nucleación se calcula en base al número y al diámetro de las células eutécticas cuyo valor es obtenido mediante una expresión como la 5.54 al final de la solidificación.<sup>5</sup>

La ley de nucleación continua de las colonias de perlita, se obtiene partiendo de una ley de nucleación exponencial del tipo Oldfield (1966):

$$N_V^P = \mu_P (\Delta T_P)^n \quad (6.58)$$

Derivando la expresión 6.58 con respecto al tiempo y multiplicando por  $(1 - f_\gamma)$  se obtiene:

$$\dot{N}_V^P = n\mu_P (\Delta T_P)^{(n-1)} (1 - f_\gamma) \dot{T} \quad (6.59)$$

donde  $\Delta T_P$  es el sobreenfriamiento con respecto al límite superior del intercrítico eutectoide metaestable ( $T_{aT}^P$  en la Figura 6.16),  $(1 - f_\gamma)$  es un coeficiente cuyo valor va de 1 a 0 y por medio del cual se tiene en cuenta la disminución de los sitios de nucleación a medida que la austenita transforma,  $n$  es un coeficiente cuyo valor generalmente se adopta igual a dos, y  $\mu_P$  es un coeficiente cuyo valor varía en función de la composición química y del grado de refinamiento de las microsegregaciones alcanzado al final de la solidificación.

La expresión 6.59 puede aproximarse por su forma incremental como:

$$\Delta N_V^P = n\mu_P (\Delta T_P)^{n-1} (1 - f_\gamma) \Delta t \quad (6.60)$$

donde  $\Delta N_V^P$  es el número de colonias de perlita nucleadas por unidad de volumen en un intervalo de tiempo  $\Delta t$ .

En esta tesis, se considera que la nucleación de las colonias de perlita cesa cuando la superficie ocupada por las semiesferas de las colonias de perlita sea igual a la superficie correspondiente a las células eutécticas, o cuando ocurre recalcancia y la temperatura no es menor que la temperatura alcanzada antes de que comience la recalcancia (si la austenita no ha transformado totalmente).

### 6.7.2. Crecimiento de las colonias de perlita

Como se describió en el Capítulo 3, una colonia de perlita está formada por láminas de ferrita y de **Fe<sub>3</sub>C** dispuestas alternadamente tal como se muestra en la Figura 6.17. De las fases y microconstituyentes característicos presentes en las aleaciones ferrosas, la perlita es el microconstituyente más estudiado a lo largo del tiempo, no obstante esto en las fundiciones nodulares no está del todo claro el mecanismo de difusión que promueve su crecimiento ni las características de dicho proceso.

En un principio, Brandt (1945); Scheil (1946); Zener (1946); Hillert (1957) consideraron que el crecimiento de la perlita era controlado por la difusión del **C** a través del volumen de la austenita (Sección 3.12).

<sup>5</sup>Ante la falta de una expresión para determinar el tamaño de las células eutécticas a partir del valor del **SDAS** (idea propuesta en esta tesis, ver Subsección 5.4.2), el tamaño de las células eutécticas se llevó a cabo de una manera simplificada (Capítulo 7).

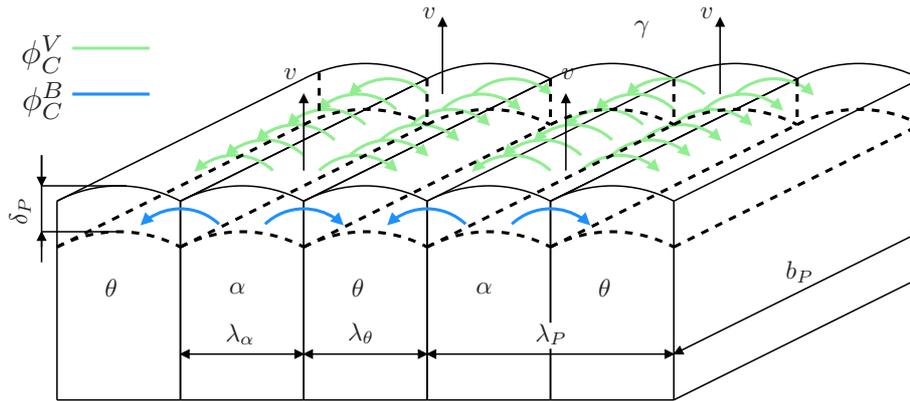


Figura 6.17: Esquema del crecimiento de una colonia de perlita.

No obstante esto y a partir de las discrepancias observadas entre los resultados experimentales, y los resultados numéricos obtenidos a partir de la teoría de la difusión del **C** en el volumen de la austenita; **Hillert (1969)**, basándose en los modelos teóricos desarrollados en el estudio de la precipitación discontinua de precipitados llevados a cabo por **Turnbull (1955)**; **Cahn (1957)**, según los cuales la difusión del **C** tiene lugar a través de los bordes de los granos, desarrolló un modelo de crecimiento de la perlita en el cual la difusión del **C** ocurre en el borde del grano formado por las colonias de perlita y el grano de austenita. A partir de estos trabajos se propusieron otras teorías para el crecimiento de la perlita (**Shapiro y Kirkaldy, 1968**; **Sundquist, 1968**), a partir de las cuales se desarrollaron modelos mixtos para el crecimiento de la perlita basados en la difusión del **C** en el borde de grano y en el volumen de la austenita.

El primer modelo mixto del crecimiento de la perlita fue propuesto por **Hashiguchi y Kirkaldy (1984)**, posteriormente, **Nakajima et al. (2006)** estudiaron la influencia de la difusión del **C** a través de la ferrita sin considerar la difusión del **C** en el frente de transformación. Recientemente, **Pandit y Bhadeshia (2011)** propusieron un modelo simplificado del crecimiento de las colonias de perlita según un mecanismo de difusión mixto basado en la difusión en el volumen de la austenita y en el borde de grano para un acero.

Las principales hipótesis del modelo del crecimiento de las colonias de perlita propuesto en esta tesis son:

- Las interfases entre las láminas de ferrita y de  $\text{Fe}_3\text{C}$  se suponen planas a excepción de las zonas próximas a las uniones de las tres fases.
- Para las tensiones superficiales se asume que:  $\sigma^{\gamma/\alpha} \approx \sigma^{\alpha/\theta}$  y  $\sigma^{\gamma/\theta} \approx \sigma^{\alpha/\theta}$ .
- En las interfases austenita/ferrita y austenita/ $\text{Fe}_3\text{C}$ , se asume equilibrio; lo que implica la igualdad de los potenciales químicos del **Fe** y del **C**, esto es:  $\mu_{\text{Fe}}^\gamma = \mu_{\text{Fe}}^\alpha$  y  $\mu_{\text{C}}^\gamma = \mu_{\text{C}}^\alpha$ .
- El espaciado interlamelar puede calcularse en base a la teoría de máxima velocidad de crecimiento (**Zener, 1946**) o de máxima generación de entropía (**Puls y Kirkaldy, 1972**).

Durante el crecimiento de las colonias de perlita, el **C** es transportado desde el borde de cada lámina de ferrita hacia los bordes de las láminas de  $\text{Fe}_3\text{C}$  adyacentes, asumiendo que la difusión de dicho elemento tiene lugar en el volumen de la austenita ( $\phi_{\text{C}}^{\text{V}}$ ) y en el borde de grano ( $\phi_{\text{C}}^{\text{B}}$ ) (Figura 6.17), el flujo total de **C** resulta:

$$\phi_{\text{C}} = \phi_{\text{C}}^{\text{V}} + \phi_{\text{C}}^{\text{B}} \tag{6.61}$$

El flujo de **C** que difunde desde la lámina de ferrita hacia la lámina de  $\text{Fe}_3\text{C}$  a través del volumen de

austenita vale:

$$\begin{aligned}\phi_C^V &= -\frac{A_\alpha D_{C_V}^\gamma}{V_\gamma^m} \frac{\partial C_C^\gamma}{\partial r} \\ &= -\frac{D_{C_V}^\gamma b_P \lambda_\alpha}{V_\gamma^m} \frac{(C_C^{\gamma/\alpha} - C_C^{\gamma/\theta})}{\lambda_\alpha/2}\end{aligned}\quad (6.62)$$

donde  $V_\gamma^m$  es el volumen molar de la austenita ( $\approx 7 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$ ),  $A_\alpha = b_P \lambda_\alpha$  es al área de la sección transversal de la ferrita a través de la cual difunde el **C**,  $\partial C_C^\gamma / \partial r = (C_C^{\gamma/\alpha} - C_C^{\gamma/\theta}) / \lambda_\alpha / 2$  es el gradiente de concentración de **C** a lo largo de la interfase desde el borde de la lámina de ferrita hasta el borde la lámina de **Fe<sub>3</sub>C** (la distancia de difusión del **C** se ha considerado igual a  $\lambda_\alpha / 2$ ).

El flujo de **C** desde la lámina de ferrita hacia la lámina de **Fe<sub>3</sub>C** a través del borde de grano resulta:

$$\begin{aligned}\phi_C^B &= -\frac{A_\alpha D_{C_B}^\gamma \delta_P}{V_\gamma^m} \frac{\partial C_C^\gamma}{\partial r} \\ &= -\frac{12 D_{C_B}^\gamma \delta_P}{V_\gamma^m} \frac{(C_C^{\gamma/\alpha} - C_C^{\gamma/\theta})}{\lambda_P}\end{aligned}\quad (6.63)$$

donde  $D_{C_B}^\gamma$  es el coeficiente de difusión del **C** en el borde de grano,  $\delta_P$  es el espesor del frente de transformación a través del cual difunde el **C**, y  $\lambda_P = \lambda_\alpha + \lambda_\theta$  (Figura 6.17).

Reemplazando las expresiones 6.62 y 6.63 en la expresión 6.61, el flujo total de **C** desde las láminas de ferrita hacia las láminas de **Fe<sub>3</sub>C** vale:

$$\phi_C = -\frac{D_{C_V}^\gamma b_P \lambda_\alpha}{V_\gamma^m} \frac{(C_C^{\gamma/\alpha} - C_C^{\gamma/\theta})}{\lambda_\alpha/2} - \frac{12 D_{C_B}^\gamma \delta_P}{V_\gamma^m} \frac{(C_C^{\gamma/\alpha} - C_C^{\gamma/\theta})}{\lambda_P}\quad (6.64)$$

Considerando válida la teoría propuesta por Zener (1946), la relación entre la energía libre disponible para desarrollar la transformación eutectoide metaestable (a la cual la supuso proporcional a la diferencia  $(C_{C_e}^{\gamma/\alpha} - C_{C_e}^{\gamma/\theta})$  para cuando  $\lambda \rightarrow \infty$ ), y la energía libre neta disponible para impulsar la difusión del **C** (a la cual supuso proporcional a la cantidad  $(C_C^{\gamma/\alpha} - C_C^{\gamma/\theta})$ ), tenemos que

$$(C_C^{\gamma/\alpha} - C_C^{\gamma/\theta}) = (C_{C_e}^{\gamma/\alpha} - C_{C_e}^{\gamma/\theta}) \left[ 1 - \frac{\lambda_c}{\lambda_P} \right]\quad (6.65)$$

el factor  $[1 - (\lambda_c / \lambda_P)]$  tiene en cuenta el efecto de la curvatura en la interfase austenita/perlita reduciendo la fuerza impulsora para que el **C** difunda (su valor es menor a la unidad).

Asumiendo que la interfase austenita/perlita avanza a una velocidad  $\dot{R}_P$  en equilibrio,<sup>6</sup> el flujo de **C** estará dado por:

$$\phi = \frac{b \lambda_\alpha}{V_\gamma^m} (C_{\gamma_C} - C_{\alpha_C}) \dot{R}_P\quad (6.66)$$

donde  $C_{\alpha_C}$  y  $C_{\gamma_C}$  son las concentraciones de **C** en la ferrita y en la austenita repectivamente.

A partir de la consideración del equilibrio de masa de **C** en el frente de la transformación, se tiene que

$$\frac{\lambda_\alpha}{V_\gamma^m} (C_{\gamma_C} - C_{\alpha_C}) \dot{R}_P = \frac{\lambda_\theta}{V_\gamma^m} (C_{\theta_C} - C_{\gamma_C}) \dot{R}_P = \frac{\lambda_\alpha \lambda_\theta}{\lambda_P V_\gamma^m} (C_{\theta_C} - C_{\alpha_C}) \dot{R}_P\quad (6.67)$$

Igualando las expresiones 6.64 y 6.66 y reemplazando las expresiones 6.67 y 6.65 en la expresión resultante,

<sup>6</sup>Esto implica que la tasa a la cual los átomos de **C** se incorporan a la perlita, lo hacen a una velocidad considerablemente mayor que la velocidad de avance de la interfase austenita/perlita.

la velocidad de crecimiento de la colonia de perlita resulta:

$$\dot{R}_P = \left( \frac{C_{C_e}^{\gamma/\alpha} - C_{C_e}^{\gamma/\theta}}{C_{\theta_C} - C_{\alpha_C}} \right) \left( 2D_{C_V}^{\gamma} + \frac{12D_C^B \delta_P}{\lambda_P} \right) \frac{\lambda_P}{\lambda_{\alpha} \lambda_{\theta}} \left[ 1 - (\lambda_c / \lambda_P) \right] \quad (6.68)$$

La forma incremental equivalente de la expresión 6.68 está dada por:

$$\Delta R_P = \left\{ \left( \frac{C_{C_e}^{\gamma/\alpha} - C_{C_e}^{\gamma/\theta}}{C_{\theta_C} - C_{\alpha_C}} \right) \left( 2D_{C_V}^{\gamma} + \frac{12D_C^B \delta_P}{\lambda_P} \right) \frac{\lambda_P}{\lambda_{\alpha} \lambda_{\theta}} \left[ 1 - (\lambda_c / \lambda_P) \right] \right\} \Delta t \quad (6.69)$$

donde  $\Delta R_P$  es el incremento del radio de las colonias de perlita en un tiempo  $\Delta t$ .

### 6.7.3. Determinación del espaciado interlaminar

En la Subsección 6.7.2 se estudió el crecimiento de las colonias de perlita considerándolo como un proceso que ocurre en condiciones estacionarias, lo cual implica que la velocidad de crecimiento y el espaciado interlaminar de las colonias de perlita son constantes durante el intervalo de tiempo implementado en la integración de la expresión 6.68.

Durante el crecimiento de las colonias de perlita, el C debe redistribuirse difundiendo en el volumen de la austenita o en el frente de la transformación. Aún cuando la expresión 6.68 nos permite conocer la velocidad de variación de los radios de las colonias de perlita, para un sobreenfriamiento dado no existe una única solución de dicha expresión, esto se debe a que las cantidades desconocidas son dos:  $\dot{R}_P$  y  $\lambda_P$ , no obstante esto, la expresión 6.68 puede ser resuelta a partir de la adopción de cualquiera de los siguientes criterios:

1. Aplicando un principio de optimización, Zener (1946) propuso que la velocidad de crecimiento de las colonias de perlita se estabilizaba cuando el espaciado interlaminar de las colonias de perlita adoptaba un valor para el cual su velocidad de crecimiento era máximo, a partir de lo cual propuso que:

$$\lambda_P = 2\lambda_C \quad (6.70)$$

donde  $\lambda_P$  es el espaciado interlaminar instantáneo para un sobreenfriamiento, y  $\lambda_C$  es el espaciado interlaminar crítico.<sup>7</sup>

La relación entre el espaciado interlaminar crítico y el sobreenfriamiento con respecto a la temperatura eutectoide metaestable está dada por:

$$\lambda_C = \frac{2\sigma^{\alpha/\theta} T_{aT}^P}{\Delta H_V^P \Delta T_P} \quad (6.71)$$

donde  $\Delta H_V^P$  es la variación de la entalpía debido a la transformación de la austenita a perlita.

Reemplazando la expresión 6.71 en la expresión 6.70 se obtiene:

$$\lambda_P = \frac{4\sigma^{\alpha/\theta} T_{aT}^P}{\Delta H_V^P \Delta T_P} \quad (6.72)$$

2. Aplicando el principio de máxima producción de entropía, Puls y Kirkaldy (1972) propusieron una relación entre el espaciado interlaminar para un sobreenfriamiento, y el espaciado interlaminar crítico dada por:

$$\lambda_P = 3\lambda_c \quad (6.73)$$

<sup>7</sup>Corresponde al valor del espaciado interlaminar para el cual toda la energía es consumida en la creación de una superficie austenita/perlita.

Reemplazando la expresión 6.71 en la expresión 6.73 resulta:

$$\lambda_P = \frac{6\sigma^{\alpha/\theta} T_{aT}^P}{\Delta H_V^P \Delta T_P} \quad (6.74)$$

#### 6.7.4. Cálculo de la fracción volumétrica de perlita

Calculado el incremento del radio de las colonias de perlita durante un intervalo de tiempo  $\Delta t$  (expresión 6.68), el radio de cada colonia de perlita en un instante de tiempo  $t + \Delta t$  ( ${}^{t+\Delta t}R_{P_l}$ ) resultará:

$${}^{t+\Delta t}R_{P_l} = {}^tR_{P_l} + \Delta R_{P_l} \quad (6.75)$$

donde el índice  $l$  corresponde a la  $l$ -ésima familia de una colonia de perlita.

Las fracciones volumétricas de perlita y de austenita se calculan a partir de las expresiones:

$$\begin{aligned} {}^{t+\Delta t}f_P &= \frac{2}{3}\pi \sum_{l=1}^p N_V^{P_l} ({}^{t+\Delta t}R_{P_l})^3 \\ {}^{t+\Delta t}f_\gamma &= (1 - {}^{t+\Delta t}f_{gr} - {}^{t+\Delta t}f_\alpha - {}^{t+\Delta t}f_P) \end{aligned} \quad (6.76)$$

donde  $p$  es el número de familias de colonias de perlita nucleadas, y  ${}^{t+\Delta t}f_{gr}$  y  ${}^{t+\Delta t}f_\alpha$  son las fracciones de grafito y ferrita calculadas a partir de las expresiones 6.54.

#### 6.7.5. Balance de masa de carbono durante el cambio de fase eutectoide metaestable

A medida que la fracción volumétrica de perlita aumenta, la cantidad de **C** en la austenita disminuye. Como consecuencia, el valor de  $C_{\gamma_C}$  debe recalcularse luego de que la austenita transforma a perlita. Para llevar a cabo este cálculo, primero debe conocerse la cantidad de **C** en la ferrita, en el grafito y en la perlita por unidad del volumen total del **EVR**, las primeras dos cantidades se obtienen a partir de las expresiones dadas en 6.56, y la tercera se calcula como:

$${}^{t+\Delta t}U_p = \frac{{}^{t+\Delta t}f_p}{f_T} = \frac{{}^{t+\Delta t}V_p}{V_T} = \frac{4/3\pi \sum_{l=1}^p N_V^{P_l} ({}^{t+\Delta t}R_{P_l})^3}{2(4/3)\pi R_T^3} = \frac{\sum_{l=1}^p N_V^{P_l} ({}^{t+\Delta t}R_{P_l})^3}{2R_T^3} \quad (6.77)$$

donde el índice  $p$  corresponde al número de familias de colonias de perlita nucleadas.

Considerando las mismas hipótesis que la establecidas en la Subsección 6.5.4, el valor de  ${}^{t+\Delta t}C_{\gamma_C}$  lo obtenemos a partir de:

$$\begin{aligned} {}^{t+\Delta t}C_{\gamma_C} \rho_\gamma (1 - {}^tU_{gr} - {}^tU_\alpha - {}^tU_p) + C_{gr} \rho_{gr} ({}^tU_{gr} - {}^{t+\Delta t}U_{gr}) + C_{\alpha_C} \rho_\alpha ({}^tU_\alpha - {}^{t+\Delta t}U_\alpha) + C_{P_C} \rho_P ({}^tU_P - {}^{t+\Delta t}U_P) \\ = {}^tC_{\gamma_C} \rho_\gamma (1 - {}^{t+\Delta t}U_{gr} - {}^{t+\Delta t}U_\alpha - {}^{t+\Delta t}U_P) \\ {}^{t+\Delta t}C_{\gamma_C} = \frac{{}^tC_{\gamma_C} \rho_\gamma (1 - {}^tU_{gr} - {}^tU_\alpha - {}^tU_P) + C_{gr} \rho_{gr} ({}^tU_{gr} - {}^{t+\Delta t}U_{gr}) + \\ C_{\alpha_C} \rho_\alpha ({}^tU_\alpha - {}^{t+\Delta t}U_\alpha) + C_{P_C} \rho_P ({}^tU_P - {}^{t+\Delta t}U_P)}{\rho_\gamma (1 - {}^{t+\Delta t}U_{gr} - {}^{t+\Delta t}U_\alpha - {}^{t+\Delta t}U_P)} \end{aligned} \quad (6.78)$$

donde  $C_{P_C}$  y  $\rho_P$  son el porcentaje en peso de **C** y la densidad de la perlita respectivamente, cuyos valores se

calculan como:

$$\begin{aligned} C_{P_C} &= C_{\theta_C} U_{\theta}^P + C_{\alpha_C} U_{\alpha}^P \\ \rho_P &= \rho_{\theta} U_{\theta}^P + \rho_{\alpha} U_{\alpha}^P \end{aligned} \quad (6.79)$$

donde  $C_{\theta_C}$ ,  $U_{\theta}^P$ ,  $U_{\alpha}^P$  y  $\rho_{\theta}$  son la cantidad de **C** en el  $\text{Fe}_3\text{C}$  cuyo valor se considera constante e igual a 6,67, la cantidad de **C** en el  $\text{Fe}_3\text{C}$  y en la ferrita por unidad de volumen total de perlita, y la densidad del  $\text{Fe}_3\text{C}$ .

Por último, cabe aclarar que al igual que en los granos de ferrita, en las colonias de perlita se considera que el **C** está distribuido uniformemente (Figura 6.18).

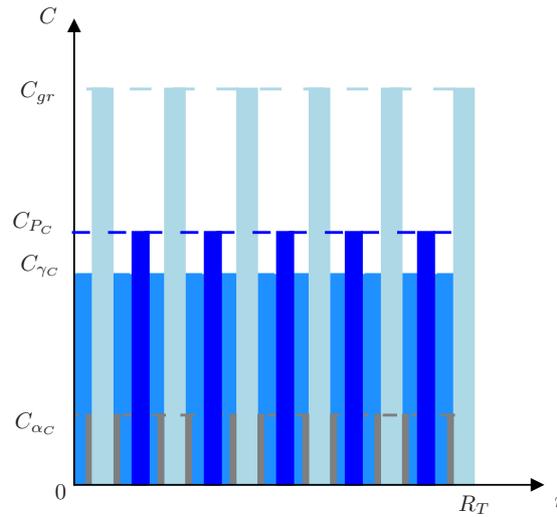


Figura 6.18: Distribución del **C** durante el cambio de fase eutectoide metaestable.

## 6.8. Implementación computacional del modelo de la transformación de la austenita

El modelo microestructural de las transformaciones de fase presentado en este capítulo, se programó en el lenguaje de programación estructurada *Fortran 77* y se acopló a un programa de elementos finitos el cual ya contemplaba la formulación termodinámica restringida del problema de cambio de fase presentado en el Capítulo 4, y el modelo microestructural de las transformaciones de fase durante la solidificación presentado en el Capítulo 5. La expresión algorítmica del modelo se presenta a continuación.

---

**Algoritmo 2** Formulación algorítmica del modelo de las transformaciones de fase de la austenita.

---

**Require:**  $T$ ,  $\dot{T}$ ,  $C_{\gamma_C}$ ,  $\Delta t$ ,  $f_l$ ,  $f_{\gamma}$ ,  $f_{gr}$ ,  $f_{\alpha}$ ,  $f_p$ ,  $C_C$ ,  $C_{Si}$ ,  $C_{Cu}$ ,  $C_P$ ,  $C_{Mn}$ ,  $C_{Cr}$ ,  $C_{Ni}$ ,  $C_{Mo}$

- 1:  $T_{aT}^{\alpha} \leftarrow 739 + 31,50C_{Si} - 7,7C_{Cu} - 18,7C_{Mn} + 3,3C_{Mo} - 10,7C_{Cr} - 26C_{Ni}$
  - 2:  $T_{A_1}^{\alpha} \leftarrow 739 + 18,4C_{Si} + 2C_{Si}^2 - 14C_{Cu} - 45C_{Mn} + 2C_{Mo} - 24C_{Cr} - 27,5C_{Ni}$
  - 3:  $T_{aT}^p \leftarrow 727 + 30,07C_{Si} - 1,98C_{Si}^2 - 10,7C_{Cu} - 13,7C_{Mn} + 9,3C_{Mo} + 24,3C_{Cr} - 12C_{Ni}$
  - 4:  $T_{A_1}^p \leftarrow 727 + 21,6C_{Si} + 0,023C_{Si}^2 - 21C_{Cu}^2 - 25C_{Mn} + 8C_{Mo} + 13C_{Cr} - 33C_{Ni}$
  - 5:  $C^{\alpha/\gamma} \leftarrow (6,7 \times 10^{-4} - (5 \times 10^{-10}T^2) - 2,8 \times 10^{-7}T + (1,2 \times 10^8T^2 - 4,5 \times 10^3)C_{Si}/100)100$
  - 6:  $C^{\gamma/\alpha} \leftarrow (0,1876 - ((4,112 \times 10^{-4})T) + ((2,26 \times 10^{-7})T^2) + ((0,125)(C_{Si}/100)))100$
  - 7:  $C^{\alpha/gr} \leftarrow C^{\alpha/\gamma} - (((T_{A_1}^{\alpha} - T)(2,9 \times 10^{-6} - (2,8 \times 10^{-5}(C_{Si}/100))))100)$
  - 8:  $C^{\gamma/\theta} \leftarrow (T - 491,27)/365,95$
  - 9:  $C_{\theta} \leftarrow 6,67$
  - 10:  $D_C^{\gamma} \leftarrow 2,343 \times 10^{-5} e^{-\frac{17767}{T}}$
-

---

**Algoritmo 2** Algoritmo del modelo de las transformaciones de fase de la austenita (continuación 1).
 

---

```

11:  $T_C \leftarrow 1043 - 1000C_{Si}$ 
12:  $D_C^\alpha \leftarrow 2 \times 10^{-6} e^{-\frac{10115}{T}} e^{\{0,5899[1 + \frac{2}{\pi} \tan^{-1}(\frac{15629}{T_C} - \frac{15309}{T})]\}}$ 
13:  $GUGE \leftarrow T - T_{aT}^\alpha$ 
14:  $GUGM \leftarrow T - T_{aT}^p$ 
15: if  $GUGE > 0 \& f_l == 0 \& f_\gamma \neq 0$  then
16:    $T_{E'} = 1154 + 4C_{Si} - 2C_{Mn} - 30C_P$ 
17:    $C_{E'} = 21 \times 10^{-1} - 2 \times 10^{-1}C_{Si} + 1,112 \times 10^{-2}C_{Mn} + 1,68 \times 10^{-1}C_P$ 
18:    $C^{\gamma/gr} = \frac{C^{\gamma/\alpha}|_{T=T_{aT}^\alpha} - C_{E'}}{T_{aT}^\alpha - T_{E'}} T - \frac{C^{\gamma/\alpha}|_{T=T_{aT}^\alpha} - C_{E'}}{T_{aT}^\alpha - T_{E'}} T_{E'} + C_{E'}$ 
19:    ${}^{t+\Delta t}f_{gr} \leftarrow 0$ 
20:   for  $j = 1$  hasta  $k$  do
21:      $\Delta R_{gr}^j \leftarrow \frac{D_C^\gamma}{R_{gr}^j} \left( \frac{C_{\gamma C} - C^{\gamma/gr}}{\rho_{gr}/\rho_\gamma C_{gr} - C^{\gamma/gr}} \right) \Delta t$ 
22:      ${}^{t+\Delta t}R_{gr}^j \leftarrow {}^tR_{gr}^j + \Delta R_{gr}^j$ 
23:      ${}^{t+\Delta t}f_{gr} \leftarrow {}^{t+\Delta t}f_{gr} + \frac{4}{3}\pi N_{gr}^j ({}^{t+\Delta t}R_{gr}^j)^3$ 
24:   end for
25:    ${}^{t+\Delta t}f_\gamma \leftarrow (1 - {}^{t+\Delta t}f_{gr})$ 
26:    ${}^{t+\Delta t}C_{\gamma C} \leftarrow \frac{{}^tC_{\gamma C}(1 - {}^tU_{gr})\rho_\gamma + C_{gr}({}^tU_{gr} - {}^{t+\Delta t}U_{gr})\rho_{gr}}{(1 - {}^{t+\Delta t}U_{gr})\rho_\gamma}$ 
27: else if  $GUGE \leq 0 \& f_\gamma \neq 0$  then
28:    $T_{E'} = 1154 + 4C_{Si} - 2C_{Mn} - 30C_P$ 
29:    $C_{E'} = 21 \times 10^{-1} - 2 \times 10^{-1}C_{Si} + 1,112 \times 10^{-2}C_{Mn} + 1,68 \times 10^{-1}C_P$ 
30:    $C^{\gamma/gr} = \frac{C^{\gamma/\alpha}|_{T=T_{aT}^\alpha} - C_{E'}}{T_{aT}^\alpha - T_{E'}} T - \frac{C^{\gamma/\alpha}|_{T=T_{aT}^\alpha} - C_{E'}}{T_{aT}^\alpha - T_{E'}} T_{E'} + C_{E'}$ 
31:   if  $T \leq T_{aT}^\alpha \& T > T_{A_1}^\alpha \& C_{\gamma C} < C_\theta$  then
32:     if  $C^{\gamma/\alpha} > C_{\gamma C}$  then
33:        ${}^{t+\Delta t}f_\alpha \leftarrow 0$ 
34:       for  $j = 1$  hasta  $k$  do
35:          $\Delta R_\alpha^j \leftarrow D_C^\gamma \left( \frac{{}^tR_{gr}^j + {}^tR_\alpha^j + {}^t\delta_\alpha^j}{({}^tR_{gr}^j + {}^tR_\alpha^j) {}^t\delta_\alpha^j} \right) \left( \frac{C^{\gamma/\alpha} - C_{\gamma C}}{C^{\gamma/\alpha} - C^{\alpha/\gamma}} \right) \Delta t$ 
36:          ${}^{t+\Delta t}R_\alpha^j \leftarrow {}^tR_\alpha^j + \Delta R_\alpha^j$ 
37:          ${}^{t+\Delta t}RAFGGN_\alpha^j \leftarrow \frac{n_\alpha ({}^{t+\Delta t}R_\alpha^j)^2}{4({}^tR_{gr}^j)^2}$ 
38:          ${}^{t+\Delta t}\delta_\alpha^j = \frac{2D_{\gamma C} \Delta t}{({}^{t+\Delta t}R_\alpha^j - {}^tR_\alpha^j)}$ 
39:          ${}^{t+\Delta t}f_\alpha \leftarrow {}^{t+\Delta t}f_\alpha + \frac{2}{3}\pi n_\alpha N_{gr}^j ({}^{t+\Delta t}R_\alpha^j)^3$ 
40:       end for
41:     else
42:        ${}^{t+\Delta t}f_\alpha \leftarrow {}^t f_\alpha$ 
43:     end if
44:   if  $C_{\gamma C} > C^{\gamma/gr}$  then
45:      ${}^{t+\Delta t}f_{gr} \leftarrow 0$ 
46:     for  $j = 1$  hasta  $k$  do
47:       if  ${}^{t+\Delta t}RAFGGN_\alpha^j < 1$  then
48:          $\Delta R_{gr}^j \leftarrow \frac{D_C^\gamma (1 - {}^{t+\Delta t}RAFGGN_\alpha^j)}{{}^tR_{gr}^j} \left( \frac{C_{\gamma C} - C^{\gamma/gr}}{\rho_{gr}/\rho_\gamma C_{gr} - C^{\gamma/gr}} \right) \Delta t$ 
49:          ${}^{t+\Delta t}R_{gr}^j \leftarrow {}^tR_{gr}^j + \Delta R_{gr}^j$ 
50:          ${}^{t+\Delta t}f_{gr} \leftarrow {}^{t+\Delta t}f_{gr} + \frac{4}{3}\pi N_{gr}^j ({}^{t+\Delta t}R_{gr}^j)^3$ 
51:          ${}^{t+\Delta t}RAFGGN_\alpha^j \leftarrow \frac{n_\alpha ({}^{t+\Delta t}R_\alpha^j)^2}{4({}^{t+\Delta t}R_{gr}^j)^2}$ 
52:       end if
53:     end for
54:   else
55:      ${}^{t+\Delta t}f_{gr} \leftarrow {}^t f_{gr}$ 
56:   end if
57:    ${}^{t+\Delta t}f_\gamma \leftarrow (1 - {}^{t+\Delta t}f_{gr} + {}^{t+\Delta t}f_\alpha)$ 

```

---

---

**Algoritmo 2** Algoritmo del modelo de las transformaciones de fase de la austenita (continuación 2).
 

---

```

58:    $t+\Delta t C_{\gamma C} \leftarrow \frac{{}^t C_{\gamma C} (1 - {}^t U_{gr} - {}^t U_{\alpha}) \rho_{\gamma} + C_{gr} ({}^t U_{gr} - {}^{t+\Delta t} U_{gr}) \rho_{gr} + C_{\alpha} ({}^t U_{\alpha} - {}^{t+\Delta t} U_{\alpha}) \rho_{\alpha}}{\rho_{\gamma} (1 - {}^{t+\Delta t} U_{gr} - {}^{t+\Delta t} U_{\alpha})}$ 
59:   else if  $T \leq T_{A_1}^{\alpha}$  &  $C_{\gamma C} < C_{\theta}$  then
60:      $AKFG \leftarrow D_C^{\alpha} \frac{(C^{\alpha/\gamma} - C^{\alpha/gr})}{(C^{\gamma/\alpha} - C^{\alpha/\gamma})}$ 
61:     if  $C^{\gamma/\alpha} > C_{\gamma C}$  then
62:        $AKFA \leftarrow D_C^{\gamma} \frac{(C_{\gamma C} - C^{\gamma/\alpha})}{(C^{\gamma/\alpha} - C^{\alpha/\gamma})}$ 
63:     else
64:        $AKFA \leftarrow 0$ 
65:     end if
66:      $AKG1 \leftarrow D_C^{\alpha} \rho_{\gamma} \frac{(C^{\alpha/\gamma} - C^{\alpha/gr})}{\rho_{gr} (C_{gr} - C^{\alpha/gr})}$ 
67:     if  $C_{\gamma C} > C^{\gamma/gr}$  then
68:        $AKG2 \leftarrow D_C^{\gamma} \frac{(C_{\gamma C} - C^{\gamma/gr})}{(\rho_{gr}/\rho_{\gamma}) C_{gr} - C^{\gamma/gr}}$ 
69:     else
70:        $AKG2 \leftarrow 0$ 
71:     end if
72:      $t+\Delta t f_{\alpha} \leftarrow 0$ 
73:     for  $j = 1$  hasta  $k$  do
74:        $RRFGG \leftarrow \frac{{}^t R_{\alpha}^j}{({}^t R_{gr}^j + {}^t R_{\alpha}^j) {}^t R_{\alpha}^j}$ 
75:        $RRFGA \leftarrow \frac{{}^t R_{gr}^j + {}^t R_{\alpha}^j + {}^t \delta_{\alpha}^j}{{}^t \delta_{\alpha}^j ({}^t R_{gr}^j + {}^t R_{\alpha}^j)}$ 
76:        $AKF \leftarrow AKFG RRFGG - AKFA RRFGA$ 
77:        ${}^t RAFGGN_{\alpha}^j \leftarrow \frac{n_{\alpha} ({}^{t+\Delta t} R_{\alpha}^j)^2}{4 ({}^{t+\Delta t} R_{gr}^j)^2}$ 
78:       if  ${}^t RAFGGN_{\alpha}^j \geq 1$  then
79:          $RRGNG \leftarrow \frac{{}^t R_{gr}^j {}^t R_{\alpha}^j}{{}^t R_{gr}^j + {}^t R_{\alpha}^j}$ 
80:          $AKG \leftarrow AKG1 RRGNG$ 
81:       else
82:          $RRAG1 \leftarrow \frac{{}^t R_{gr}^j + {}^t R_{\alpha}^j}{{}^t R_{gr}^j {}^t R_{\alpha}^j}$ 
83:          $RRAG2 \leftarrow \frac{1}{{}^t R_{gr}^j}$ 
84:          $AKG \leftarrow AKG1 RRAG1 {}^t RAFGGN_{\alpha}^j + AKG2 RRAG2 (1 - {}^t RAFGGN_{\alpha}^j)$ 
85:       end if
86:        $\Delta R_{gr}^j \leftarrow AKG \Delta t$ 
87:        ${}^{t+\Delta t} R_{gr}^j \leftarrow {}^t R_{gr}^j + \Delta R_{gr}^j$ 
88:        ${}^{t+\Delta t} f_{gr} \leftarrow {}^{t+\Delta t} f_{gr} + \frac{4}{3} \pi N_{gr}^j ({}^{t+\Delta t} R_{gr}^j)^3$ 
89:        $\Delta R_{\alpha}^j \leftarrow AKF \Delta t$ 
90:        ${}^{t+\Delta t} R_{\alpha}^j \leftarrow {}^t R_{\alpha}^j + \Delta R_{\alpha}^j$ 
91:        ${}^{t+\Delta t} f_{\alpha} \leftarrow {}^{t+\Delta t} f_{\alpha} + \frac{2}{3} \pi N_{gr}^j ({}^{t+\Delta t} R_{\alpha}^j)^3$ 
92:        ${}^{t+\Delta t} RAFGGN_{\alpha}^j \leftarrow \frac{n_{\alpha} ({}^{t+\Delta t} R_{\alpha}^j)^2}{4 ({}^{t+\Delta t} R_{gr}^j)^2}$ 
93:        ${}^{t+\Delta t} \delta_{\alpha}^j = \frac{2 D_{\gamma C} \Delta t}{({}^{t+\Delta t} R_{\alpha}^j - {}^t R_{\alpha}^j)}$ 
94:     end for
95:      ${}^{t+\Delta t} f_{\gamma} \leftarrow (1 - {}^{t+\Delta t} f_{gr} + {}^{t+\Delta t} f_{\alpha})$ 
96:      ${}^{t+\Delta t} C_{\gamma C} \leftarrow \frac{{}^t C_{\gamma C} (1 - {}^t U_{gr} - {}^t U_{\alpha}) \rho_{\gamma} + C_{gr} ({}^t U_{gr} - {}^{t+\Delta t} U_{gr}) \rho_{gr} + C_{\alpha} ({}^t U_{\alpha} - {}^{t+\Delta t} U_{\alpha}) \rho_{\alpha}}{\rho_{\gamma} (1 - {}^{t+\Delta t} U_{gr} - {}^{t+\Delta t} U_{\alpha})}$ 
97:   end if
98:   if  $GUGM \geq 0$  &  $f_{\gamma} \neq 0$  then
99:      $RSEGEC \leftarrow 0$ 
100:     $N_A^C \leftarrow 19$ 
101:     $R_C \leftarrow \sqrt{\frac{1.0e-6}{\pi N_A^C}}$ 
102:     $N_V^C \leftarrow \left(\frac{R_T}{R_C}\right)^3$ 
103:     $S_V^C \leftarrow \pi R_C^2 N_V^C$ 
104:     $S_V^P \leftarrow 0$ 

```

---

---

**Algoritmo 2** Algoritmo del modelo de las transformaciones de fase de la austenita (continuación 3).
 

---

```

105:   for  $j = 1$  hasta  $jp$  do
106:      $S_V^P \leftarrow S_V^P + \pi^t R_P^{j-2} N_P^j$ 
107:   end for
108:    $RSEGE C \leftarrow S_V^P / S_V^C$ 
109:   if  $\dot{T} > 0$  &&  $RSEGE C \geq 1$  then
110:      $INDEXG = 1$ 
111:   end if
112:   if  $INDEXG == 0$  then
113:      $jp \leftarrow jp + 1$ 
114:      ${}^{t+\Delta t} N_P^{jp} \leftarrow n \mu_P ({}^t \Delta T_P)^{(n-1)} (1 - {}^{t+\Delta t} f_\gamma) {}^t \dot{T}$ 
115:   end if
116:    $\sigma^{\alpha/\theta} \leftarrow 9,4 \times 10^{-1}$ 
117:    $\Delta H_V^P \leftarrow 4,19 \times 10^6$ 
118:    $\lambda_C \leftarrow \frac{2\sigma^{\alpha/\theta} T_{eM}}{\Delta H_V^P GUGM}$ 
119:    $\lambda_P \leftarrow 2\lambda_C$ 
120:    $\lambda_\theta \leftarrow \frac{\lambda_P}{8}$ 
121:    $\lambda_\alpha \leftarrow 7\lambda_\theta$ 
122:    $k_X D_C^B \delta_P \leftarrow 7,6 \times 10^{-14} e^{-10350,0/(8,31451(T+274,15))}$ 
123:   for  $j = 1$  hasta  $jp$  do
124:      $\Delta R_P^j \leftarrow \left\{ \left( \frac{C_e^{\gamma/\alpha} - C_e^{\gamma/\theta}}{C_\theta^C - C_\alpha^C} \right) \left( 2D_{C_V}^\gamma + \frac{12k_X D_C^B \delta_P}{\lambda_P} \right) \frac{\lambda_P}{\lambda_\alpha \lambda_\theta} \left[ 1 - (\lambda_C / \lambda_P) \right] \right\} \Delta t$ 
125:      ${}^{t+\Delta t} R_P^j \leftarrow {}^t R_P^j + \Delta R_P^j$ 
126:      ${}^{t+\Delta t} f_P \leftarrow {}^{t+\Delta t} f_P + \frac{2}{3} \pi {}^{t+\Delta t} N_P^j ({}^{t+\Delta t} R_P^j)^3$ 
127:   end for
128:    ${}^{t+\Delta t} f_\gamma \leftarrow (1 - {}^{t+\Delta t} f_{gr} - {}^{t+\Delta t} f_\alpha - {}^{t+\Delta t} f_P)$ 
129:    ${}^{t+\Delta t} C_{\gamma C} \leftarrow \frac{{}^t C_{\gamma C} \rho_\gamma (1 - {}^t U_{gr} - {}^t U_\alpha - {}^t U_P) + C_{gr} \rho_{gr} ({}^t U_{gr} - {}^{t+\Delta t} U_{gr}) + C_{\alpha C} \rho_\alpha ({}^t U_\alpha - {}^{t+\Delta t} U_\alpha) + C_{PC} \rho_P ({}^t U_P - {}^{t+\Delta t} U_P)}{\rho_\gamma (1 - {}^{t+\Delta t} U_{gr} - {}^{t+\Delta t} U_\alpha - {}^{t+\Delta t} U_P)}$ 
130:   end if
131: end if

```

---



# Capítulo 7

## Estudio paramétrico del modelo

### 7.1. Introducción

En este capítulo se presenta un análisis del comportamiento del modelo desarrollado en el Capítulo 6 frente a la variación de los valores de los principales coeficientes y parámetros que caracterizan las transformaciones de fase modeladas en dicho capítulo. En la Sección 7.2 se describe el caso base a partir del cual se llevan a cabo las comparaciones. El análisis de los resultados del modelo frente a la variación de la velocidad de enfriamiento se lleva a cabo en la Sección 7.5. Los resultados del modelo ante la variación de los porcentajes iniciales de los principales elementos de aleación se presentan en la Sección 7.6. Los resultados obtenidos al variar el tamaño y la cantidad inicial de granos de ferrita son presentados en las Secciones 7.7 y 7.8 respectivamente. En la Sección 7.9 se analiza el comportamiento del modelo al variar el coeficiente de nucleación de las colonias de perlita. Finalmente, las conclusiones que se desprenden de este capítulo se desarrollan en la Sección 7.10.

### 7.2. Descripción del caso de estudio

A los fines de facilitar la interpretación de los resultados del estudio paramétrico presentado en este capítulo, el mismo es llevado a cabo con el elemento finito de dos nodos mostrado en la Figura 7.1. En el caso considerado no se contempla ni el molde, ni los elementos que modelan el contacto térmico entre el molde y la pieza, ni los elementos que permiten tener en cuenta la convección y la radiación entre la pieza y el molde con el ambiente. En su lugar, la velocidad de enfriamiento está dada por el flujo de calor que se extrae de uno de los nodos del elemento (flecha roja en la Figura 7.1). Las dimensiones del elemento finito se asumen lo suficientemente reducidas como para eliminar las diferencias de las velocidades de enfriamiento entre los dos nodos, de modo tal de que las curvas de un solo nodo sean representativas de los dos.

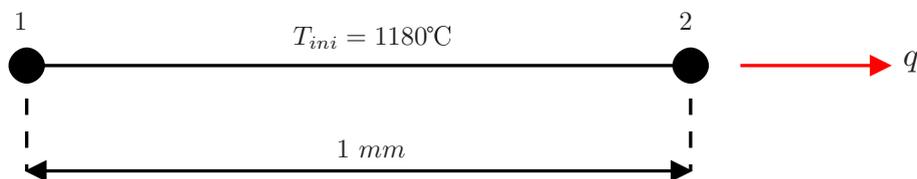


Figura 7.1: Elemento finito empleado en el estudio paramétrico.

En la Tabla 7.1 se indican los valores de los coeficientes y de las propiedades termo-físicas de la fundición empleadas en la simulación. La temperatura inicial de la fundición se considera igual a 1180°C (Figura 7.1).

Las expresiones empleadas para el cálculo de las temperaturas de equilibrio y los coeficientes de partición de los elementos presentes en la aleación durante la solidificación son los mostrados en la Sección 5.3. Por otro lado, los valores de las temperaturas de equilibrio correspondientes a los límites superior e inferior de los intercríticos eutectoide estable y metaestable, los valores de las concentraciones de equilibrio de C, y los valores de los coeficientes de difusión del C en la ferrita y en la austenita durante los cambios de fase en

Temperatura [°C]	Calor específico [kJ/kgK]
0	550
777	704
1130	747
1200	915
1300	915
Densidad [kg/m <sup>3</sup> ]: 7000	
Conductividad [J/sm°C]: 42	

MODELO DE LAS TRANSFORMACIONES DE FASE DURANTE LA SOLIDIFICACIÓN

Calor latente eutéctico [kJ/kg]: $L_{eutéctico} = 160$
Coefficiente de difusión del C en el líquido y en la austenita [m <sup>2</sup> /s]: $D_C^l = 5,0 \times 10^{-10}$ , $D_C^\gamma = 9,0 \times 10^{-11}$
Coefficientes de nucleación grafito: $b^M = 6,0 \times 10^{13}$ [nºgrano/m <sup>3</sup> °Cs] y $c^M = 340$ [°C]
Radio inicial de los nódulos de grafito [m]: $R_{gr}^0 = 1 \times 10^{-6}$
Parámetro de nucleación austenita [nºgrs/m <sup>3</sup> °C]: $A_\gamma = 1 \times 10^7$
Coefficiente de Gibbs-Thompson [Km]: $\Gamma_{GT} = 2 \times 10^{-7}$
Densidad del grafito y de la austenita [kg/m <sup>3</sup> ]: $\rho_{gr} = 2023$ , $\rho_\gamma = 7000$

MODELO DE LAS TRANSFORMACIONES DE FASE EN ESTADO SÓLIDO

Espesor inicial de la capa límite delante del frente de transformación (Stefanescu, 2009) [m]: $\delta = 5 \times 10^{-10}$
Calor latente ferrita [kJ/kg]: $L_\alpha = 40$
Cantidad inicial de granos de ferrita [granos]: $n_\alpha = 6$
Radio inicial de los granos de ferrita [m]: $R_\alpha^0 = 1 \times 10^{-7}$
Calor latente perlita [kJ/kg]: $L_P = 90$
Coefficiente de nucleación de las colonias de perlita [nºgrs/m <sup>3</sup> °C]: $\mu_P = 1 \times 10^{11}$ .
Energía interfacial en la intecara ferrita/cementita (Capdevilla et al., 2005b) [J/m <sup>2</sup> ]: $\sigma^{\alpha/\theta} = 9,4 \times 10^{-1}$
Cambio de entalpía debido a la descomposición eutectoide (Zener, 1946) [J/m <sup>3</sup> ]: $\Delta H_V^P = 4,19 \times 10^6$
Temperatura eutectoide metaestable (Kapturkiewicz et al., 2005) [°C]: $T_{eM} = 731,7$

Tabla 7.1: Propiedades termofísicas de la fundición y valores de los coeficientes y parámetros empleados en los modelos metalúrgicos de los cambios de fase.

estado sólido, se calculan a partir de las expresiones presentadas en la Sección 6.4. La relación del espaciado entre las láminas de ferrita y cementita se considera igual a siete (Capdevilla et al., 2005a). El paso de tiempo empleado en las simulaciones fué 0,5 s.

La composición química de la aleación empleada en el caso base se muestra en la Tabla 7.2.

Elemento	C	Si	Mn	P	S	Cr	Cu	Sn	Mg	CE <sup>1</sup>
%	3.62	2.6	0.240	0.010	0.009	0.008	0.01	0.009	0.052	4.55

Tabla 7.2: Composición química de la aleación empleada en el caso base (valores expresados en porcentajes en peso).

### 7.3. Limitaciones en la aplicación del modelo

Las limitaciones que se presentaron al momento de implementar computacionalmente el modelo desarrollado en el Capítulo 6, estuvieron asociadas a:

1. La imposibilidad de la determinación del tamaño de las células eutécticas en función del SDAS de las dendritas de austenita calculado mediante la expresión 5.52 al final de la solidificación.
2. Al cálculo de la concentración de equilibrio de C en la austenita en la interfase con la cementita en función de los porcentajes de los elementos en las UZS.

No obstante en el Capítulo 5 se plantea la existencia de una relación entre el espaciado de las ramas secundarias de las dendritas de austenita, y el tamaño de las células eutécticas al final de la solidificación (microestructura de solidificación); debido a la carencia de datos experimentales que permitan correlacionar la propuesta hecha en la presente tesis, resultó imposible calcular el tamaño de las células eutécticas a partir del espaciado entre las ramas secundarias de las dendritas de austenita obtenido mediante la expresión 5.52 al final de la solidificación. En su lugar, y con el fin de aplicar el modelo de las transformaciones de la austenita desarrollado en el Capítulo 6, se procedió de la siguiente manera: a partir de la determinación de un número promedio de células eutécticas correspondientes a los conteos llevados a cabo por Rivera (2000), se estableció como número promedio de células eutécticas por unidad de superficie a  $N_A^C = 19 \text{ células/mm}^2$ . A partir de este valor se calculó el radio de la superficie esférica equivalente a cada célula eutéctica, resultando  $R_C = 129,4 \text{ }\mu\text{m}$ ; para luego de obtener el número de células presentes en cada grano eutéctico,  $N_V^C = 3692 \text{ células/m}^3$ ; calcular la superficie total de nucleación para las colonias de perlita, obteniéndose  $S_V^C = 194 \text{ mm}^2/\text{m}^3$ .

La segunda limitación mencionada, se debió a la inexistencia de una expresión equivalente a las obtenidas por Lacaze y Gerval (1998) para el cálculo de la concentración de equilibrio de C en la austenita en la interfase con la cementita. Esto representó una limitación para la completa implementación del modelo de las transformaciones de la austenita, debido a que tampoco se pudieron calcular los límites del intercrítico eutectoide metaestable a partir de las expresiones deducidas por Gerval y Lacaze (2000), motivo por el cual no se pudo hacer uso de los valores de las concentraciones del Si, del Mn, del Cu, del Mo, del Cr y del Ni correspondientes a las UZS (borde de las células eutécticas correspondientes a la zonas de encuentro de los brazos secundarios de las dendritas de austenita) calculados mediante la expresión 5.51. En su lugar y con el fin de poder aplicar el modelo de la transformación eutectoide metaestable desarrollado en la Sección 6.7, la concentración de equilibrio de C en la austenita en la interfase con la cementita, en la austenita en la interfase con la ferrita, y en la ferrita en la interfase con la austenita, todas correspondientes a un sistema metaestable Fe-Fe<sub>3</sub>C, se calcularon a partir de las fórmulas presentadas por Kapturkiewicz et al. (2005), a partir de cuyas expresiones también se obtuvo la temperatura eutectoide metaestable correspondiente al mismo sistema.

## 7.4. Principales resultados del caso base

En la Figura 7.2 se muestran los principales resultados del caso base empleado en el estudio paramétrico. En la Figura 7.2(a) se grafican la evolución de la temperatura y de las fracciones volumétricas líquida, de grafito, de austenita, de ferrita y de perlita. A los fines de poder observar con mayor claridad las mesetas correspondientes a la solidificación y a los cambios de fase en estado sólido, en la Figura 7.2(b) solamente se grafica la evolución de la temperatura. En la Figura 7.2(c) se muestra la evolución de la totalidad de las fracciones volumétricas de fase, en dicha figura se observa como el líquido transforma a grafito y austenita, y posteriormente esta última fase lo hace: primero a grafito, luego a grafito y a ferrita, y finalmente a perlita. A partir de la misma figura y teniendo en cuenta las transformaciones contempladas, la transformación difusional de la austenita puede estudiarse dividiéndola en tres zonas: la primera comprendida entre el fin de la solidificación y el límite superior del intercrítico eutectoide estable ( $T_{aT}^\alpha$ ), donde la pendiente de la curva de transformación es pequeña; la segunda desde el límite superior del intercrítico eutectoide estable y el límite superior del intercrítico eutectoide metaestable ( $T_{aT}^P$ ), cuya pendiente es mayor que la correspondiente a la primer etapa; y la tercera, desde el límite superior del intercrítico eutectoide metaestable hasta el fin de la transformación de dicha fase, cuya pendiente es la mayor debido a la transformación de la austenita a perlita. En la Figura 7.2(d) se muestra en detalle la curva correspondiente a la evolución de la fracción volumétrica de austenita durante las transformaciones eutectoide estable y metaestable junto a las transformaciones de

grafito, ferrita y perlita, en la misma se distinguen tres tramos: el primero comprendido entre **IEE1** y **IEE2**, durante el cual la pendiente de la curva de la fracción de austenita es pequeña debido a que los granos de ferrita recién nuclean y a que la fuerza impulsora para su crecimiento, dada por el valor de  $(C_C^{l/\gamma} - C_{\gamma_C})$ , es pequeña; el segundo comprendido entre **IEE2** y **IEM**, durante el cual se produce un marcado aumento de la pendiente de la curva de la transformación de la austenita debido al crecimiento de los granos de ferrita y al aumento del valor de  $(C_C^{l/\gamma} - C_{\gamma_C})$  a medida que la temperatura disminuye; y finalmente, el tercer tramo se extiende desde **IEM** hasta que la austenita transforma totalmente. El marcado aumento de la velocidad de transformación de la austenita correspondiente al segundo y al tercer tramo, tiene su origen en, por un lado el crecimiento de los granos de ferrita una vez nucleados y al aumento del valor de  $(C_C^{l/\gamma} - C_{\gamma_C})$ , y por otro al crecimiento cooperativo del grafito, de la ferrita y de la perlita, prevaleciendo la elevada velocidad de crecimiento de la perlita debido a la difusión de corto alcance del **C** entre las láminas de ferrita y cementita, lo cual se observa claramente en la pendiente de la curva de la fracción volumétrica de perlita en la misma figura.

En la Figura 7.2(e) se grafica una parte de la curva de enfriamiento correspondiente a las transformaciones eutectoide estable y metaestable junto a las zonas y límites mencionados anteriormente. En ésta se observa que la recalcancia se da cuando la fracción volumétrica de perlita comienza a ser considerable, siendo prácticamente constante la pendiente de la curva de enfriamiento desde **IEE1** hasta **IEM**, a partir de cuyo instante la curva de enfriamiento presenta una marcada recalcancia, la cual se debe tanto a la alta velocidad de crecimiento de la fracción volumétrica de perlita, como al mayor calor latente de la perlita en relación con la ferrita (Tabla 7.2).

En la Figura 7.2(f) se grafica la evolución de la fracción volumétrica de grafito junto a la demarcación de las zonas correspondientes a las diferentes etapas del crecimiento de los nódulos. La primera comprendida entre **IS** y **FS**, la segunda entre **FS** y **IEE1**, y finalmente entre **IEE1** y **FTsEs**. El porcentaje de la fracción volumétrica total de grafito correspondiente a cada una de las tres zonas es: 57,34%, 27,28% y 15,38% respectivamente.

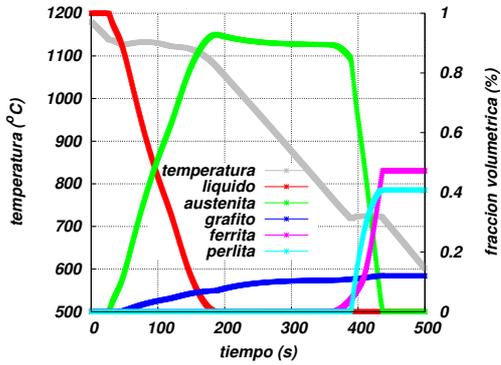
En la Figura 7.2(g) se grafica la evolución de la fracción volumétrica de ferrita junto a los puntos correspondientes a los períodos comprendidos en el intercrítico eutectoide estable, y por debajo del límite inferior de dicho intervalo. Claramente se pone de manifiesto que casi la totalidad de la ferrita crece por debajo del intercrítico eutectoide estable, lo cual sugiere que la mayor parte del crecimiento de dicha fase se debe al **C** que difunde desde la austenita hacia los nódulos de grafito, siendo, en este caso, la contribución del **C** que difunde hacia la austenita irrelevante.

En la Figura 7.2(h) se muestra la evolución de la fracción volumétrica de perlita, en esta puede verse que la nucleación de las colonias finaliza prontamente debido a la recalcancia alcanzada al inicio de esta transformación. Otra característica interesante observada en la curva mostrada en dicha figura, es la variación de su pendiente a medida que la transformación avanza, lo cual se debe al coeficiente de choque tenido en cuenta en la expresión 6.69.

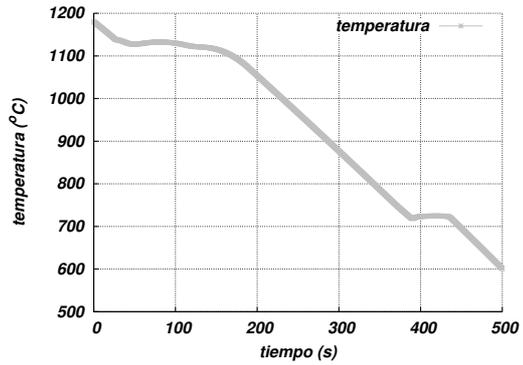
Finalmente, en las Figuras 7.2(i), 7.2(j) y 7.2(k); se grafican la evolución de los porcentajes en peso del **Mn**, del **Cu** y del **Si** en función de la fracción sólida ( $f_s$ ). La importancia de los valores de las concentraciones de estos elementos en las **PZS** ( $f_l = 1$ ) y en las **UZS** ( $f_l = 0$ ), radica en la influencia que tienen en los valores de los límites de los intervalos intercríticos eutectoide estable y metaestable a partir de cuyos valores comienzan ambas transformaciones (expresiones 6.1).

## 7.5. Influencia de la velocidad de enfriamiento

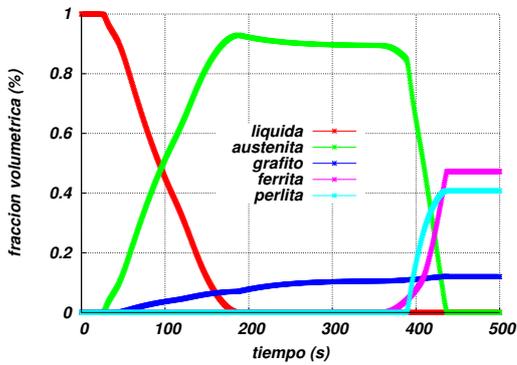
En esta sección se presentan los principales resultados obtenidos al variar uno de los valores de las dos variables a partir de las cuales se obtiene una fundición nodular: la velocidad de enfriamiento.



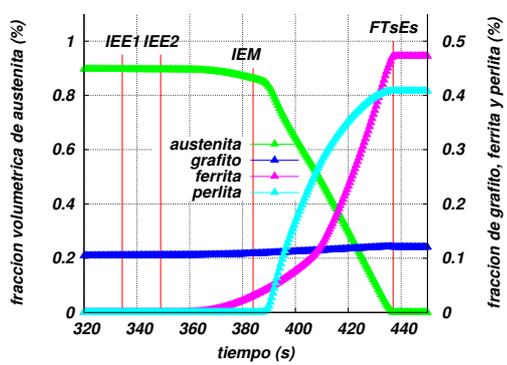
(a) Temperatura y fracciones de fase transformadas.



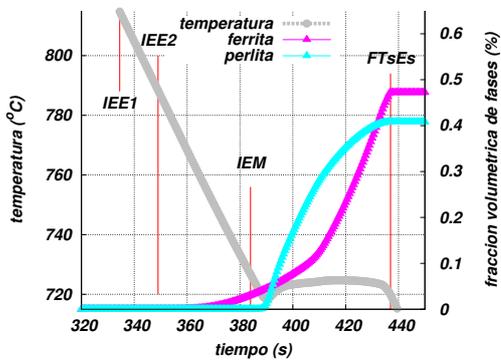
(b) Curva de enfriamiento.



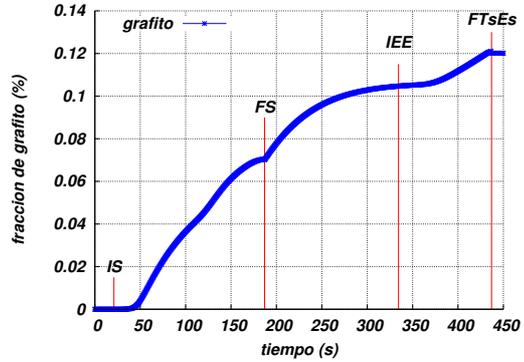
(c) Fracciones volumétricas de fase.



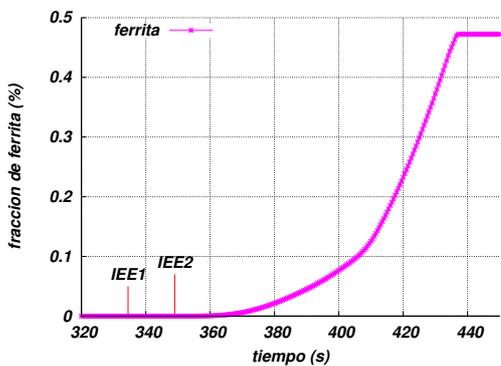
(d) Fracción de austenita transformada.



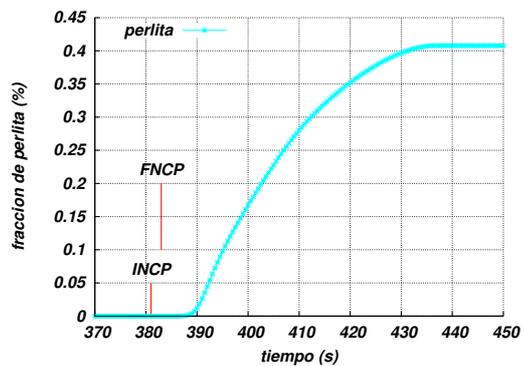
(e) Evolución de la temperatura y de las fracciones de ferrita y perlita durante las transformaciones eutéctoides.



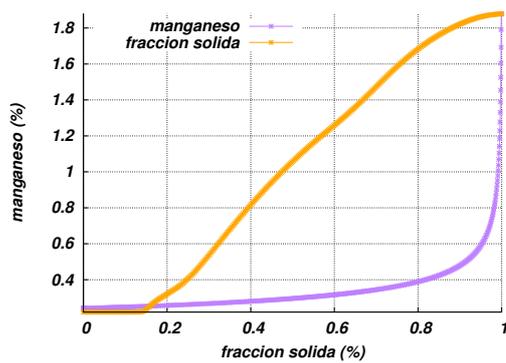
(f) Evolución de la fracción de grafito.



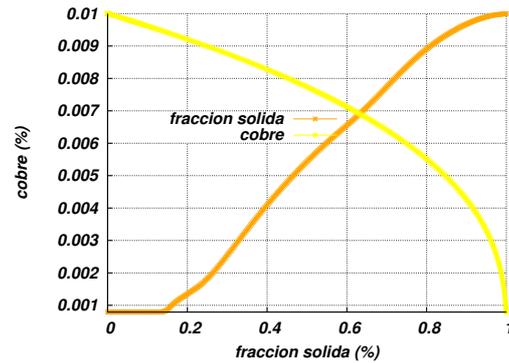
(g) Evolución de la fracción de ferrita.



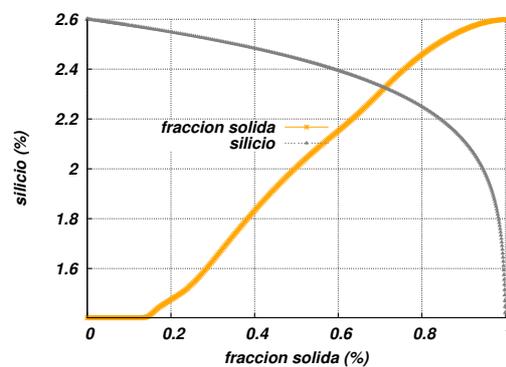
(h) Evolución de la fracción de perlita.



(i) Evolución del manganeso en función de la fracción sólida.



(j) Evolución del cobre en función de la fracción sólida.



(k) Evolución del silicio en función de la fracción sólida.

Figura 7.2: Resultados correspondientes al caso base.

En la Figura 7.3(a) se grafican las curvas de enfriamiento para los diferentes flujos de extracción de calor considerados en el análisis. En ésta se observa como a medida que el valor de  $q$  aumenta, también lo hace la pendiente de la curva de enfriamiento. A su vez y tal como se muestra en la Figura 7.3(b), el tiempo total de solidificación disminuye a medida que el valor de  $q$  aumenta.

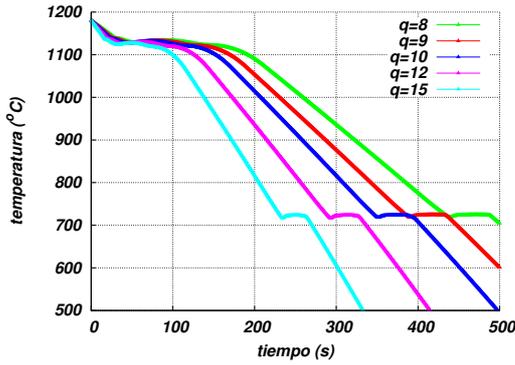
En la Figura 7.3(c) se muestran en detalle las mesetas correspondientes a las transformaciones eutéctico estable y metaestable. De esta figura se deduce que los sobreenfriamientos son mayores, y que las recaescencias comienzan antes, son mayores y de menor extensión a medida que el valor de la velocidad de enfriamiento aumenta.

En la Figura 7.3(d) se muestra como a medida que la velocidad de enfriamiento aumenta, el SDAS disminuye, y junto con éste, también lo hará el tamaño de las células eutécticas, lo cual conduce a una microestructura de solidificación más fina y una distribución de las microsegregaciones más uniforme (Rivera, 2000).

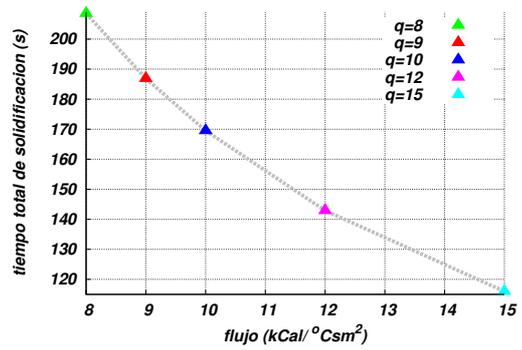
En las Figuras 7.3(e), 7.3(f) y 7.3(g), se grafican los porcentajes en peso del Si, del Cu y del Mn correspondientes a las UZS. A partir de estos resultados se demuestra como a medida que la velocidad de enfriamiento es mayor, los porcentajes en peso de los elementos que segregan negativamente, tales como el Si y el Cu, aumentan en las UZS. En tanto los que segregan positivamente, tal como el Mn.

En las Figuras 7.3(h) y 7.3(i) se grafican las fracciones volumétricas de grafito y de ferrita en función de la velocidad de enfriamiento. En ambas figuras se observa que tanto el porcentaje de grafito como el de la ferrita disminuye a medida que la velocidad de enfriamiento aumenta.

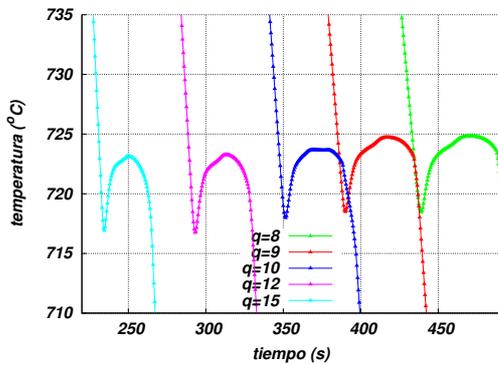
Finalmente, y tal como se observa en la Figura 7.3(j), la fracción volumétrica de perlita aumenta a medida que la velocidad de enfriamiento también lo hace.



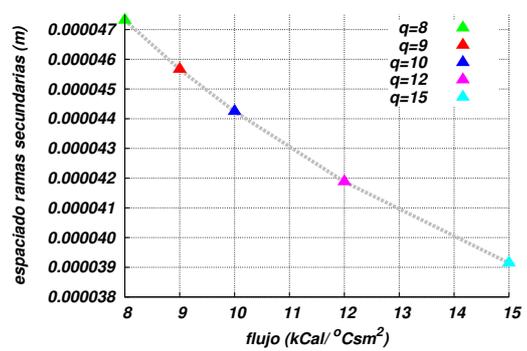
(a) Comparación de las curvas de enfriamientos.



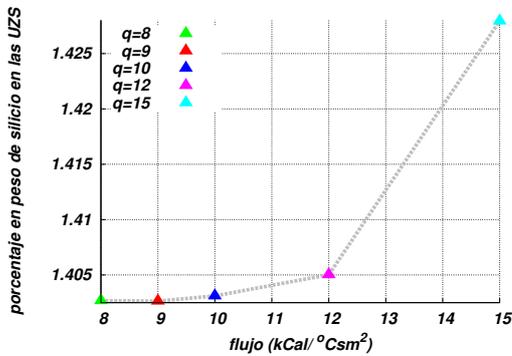
(b) Comparación de los tiempos totales de solidificación.



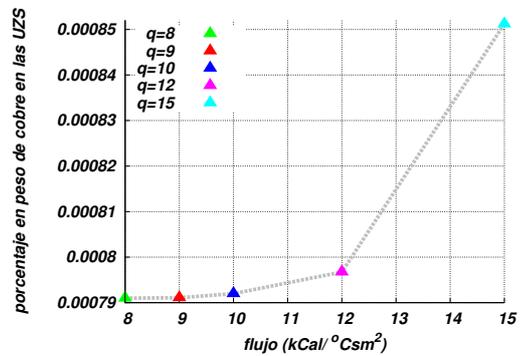
(c) Comparación de las mesetas correspondientes a las transformaciones eutécticas.



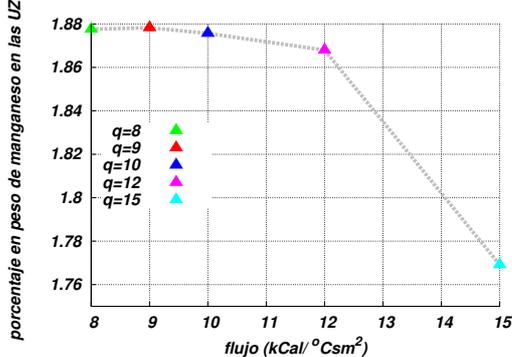
(d) Comparación del espaciado entre las ramas secundarias de las dendritas de austenita.



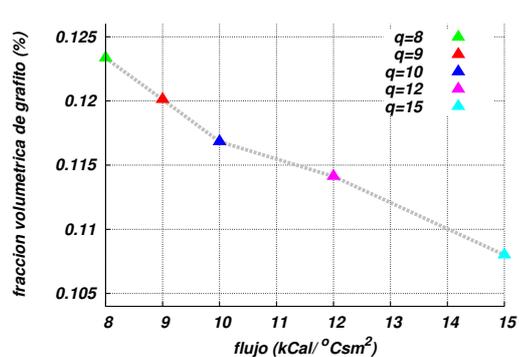
(e) Comparación del silicio en las últimas zonas en solidificar.



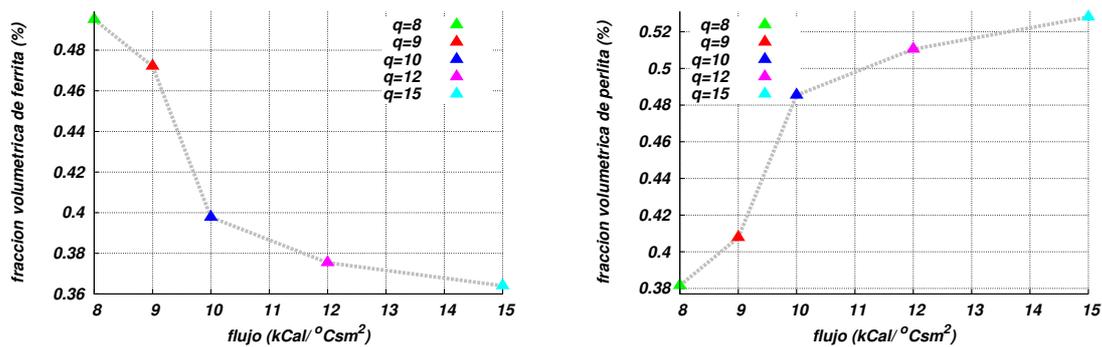
(f) Comparación del cobre en las últimas zonas en solidificar.



(g) Comparación del manganeso en las últimas zonas en solidificar.



(h) Comparación de la fracción volumétrica de grafito.



(i) Comparación de la fracción volumétrica de ferrita.

(j) Comparación de la fracción volumétrica de perlita.

Figura 7.3: Principales resultados obtenidos al modificar la velocidad de enfriamiento.

## 7.6. Influencia de la composición química

En esta sección se presenta un análisis del comportamiento del modelo frente a la variación de los porcentajes en peso iniciales de **Si** y de **Cu**, analizándose su influencia en las curvas de enfriamiento durante las transformaciones de fase en estado sólido y en algunos de los principales resultados del modelo microestructural presentado en el Capítulo 6.

### 7.6.1. Influencia del contenido inicial de silicio

En la Figura 7.4 se presentan los principales resultados obtenidos al variar el contenido inicial de **Si** en la aleación.

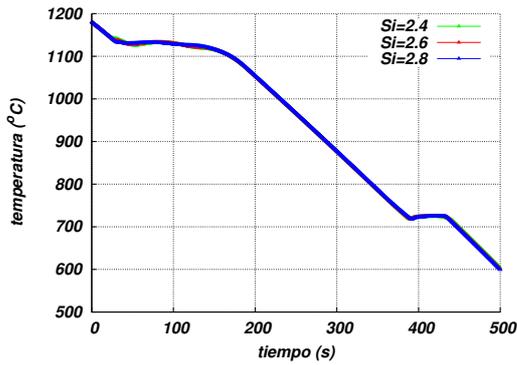
En la Figura 7.4(a) se observa que la variación en las curvas de enfriamiento resultan despreciables a excepción de las diferencias observadas durante la solidificación y en los cambios de fase eutectoides estable y metaestable.

En la Figura 7.4(b) se muestra un detalle de las zonas de las curvas de enfriamiento correspondientes a las transformaciones eutectoide estable y metaestable. En esta figura se aprecia como ha medida que el porcentaje en peso de **Si** aumenta, las recalentamientos comienzan más tarde, son menores y de menor extensión.

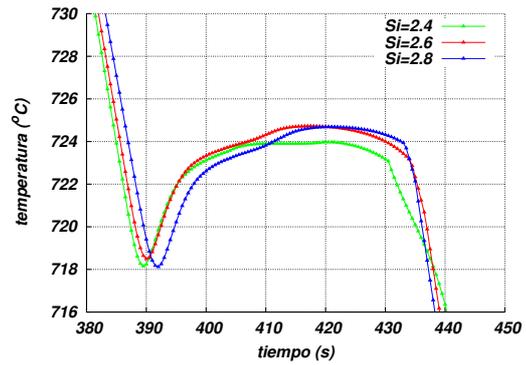
En las Figuras 7.4(c) y 7.4(d) se grafican los porcentajes de las fracciones volumétricas de grafito y de ferrita respectivamente. A partir de la gráfica mostrada en ambas figuras se observa como a medida que el porcentaje en peso inicial de **Si** aumenta, los valores de las fracciones de ambas fases también lo hacen. Esto se debe a que medida que el contenido de **Si** aumenta, las transformaciones de fase tienden a llevarse a cabo según el sistema estable **Fe-C-Si** en lugar del sistema metaestable **Fe-Fe<sub>3</sub>C**.

En la Figura 7.4(e) se muestra como al aumentar el porcentaje inicial de **Si**, la fracción volumétrica de perlita tiende a disminuir. Esto se debe a lo mencionado en el párrafo anterior y al carácter competitivo de las transformaciones eutectoides estable y metaestable.

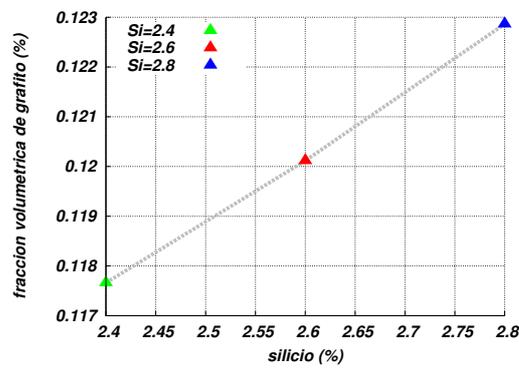
En las Figuras 7.4(f) y 7.4(g) se grafican los valores de las diferencias entre los límites inferiores y superiores correspondientes a los intercríticos eutectoide estable y metaestable respectivamente. En ambas figuras se muestra como al aumentar el contenido inicial de **Si**, el valor de ambas diferencias aumenta, lo cual se traduce en una mayor fracción volumétrica de grafito y de ferrita al final de la transformación difusional de la austenita (tal como se demostró en las Figuras 7.4(c) y 7.4(d)), debido a que para una misma velocidad de enfriamiento, la aleación tiene más tiempo para que la austenita transforme según el sistema estable **Fe-C-Si** sin que entre en competencia con el sistema metaestable **Fe-Fe<sub>3</sub>C** al aumentar la cantidad de **Si**.



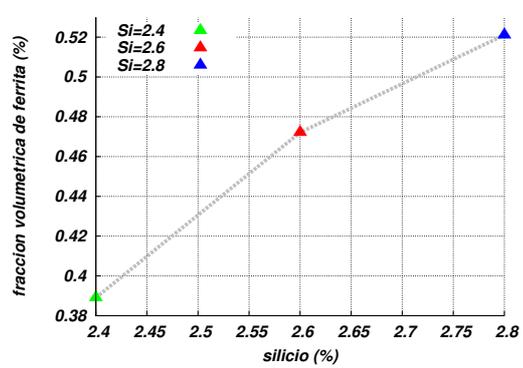
(a) Comparación de las curvas de enfriamientos.



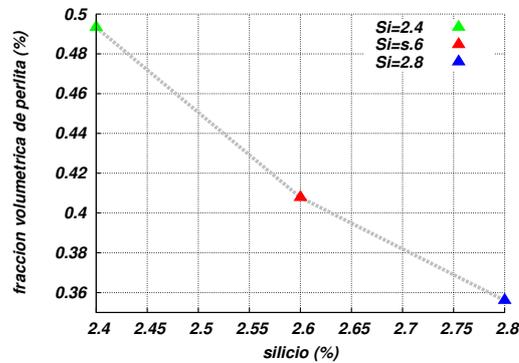
(b) Comparación de las mesetas correspondientes a las transformaciones eutéctoides.



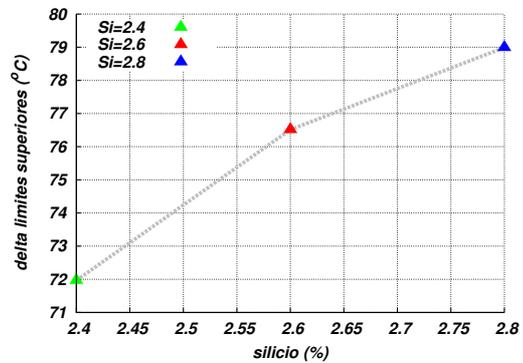
(c) Comparación de la fracción volumétrica de grafito.



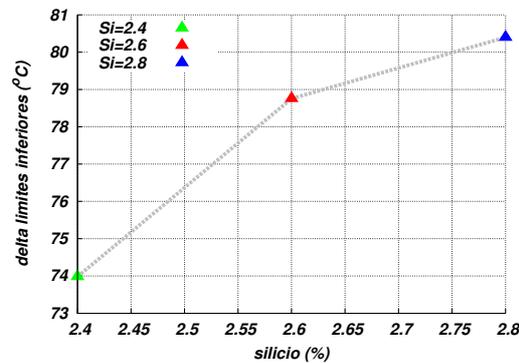
(d) Comparación de la fracción volumétrica de ferrita.



(e) Comparación de la fracción volumétrica de perlita.



(f) Comparación de la diferencia entre los límites superiores de los intercríticos eutéctoides estable y metaestable.



(g) Comparación de la diferencia entre los límites inferiores de los intercríticos eutéctoides estable y metaestable.

Figura 7.4: Principales resultados obtenidos al variar el contenido de Si.

### 7.6.2. Influencia del contenido inicial de cobre

Los principales resultados frente a la variación del contenido inicial de **Cu** se presentan en la Figura 7.5.

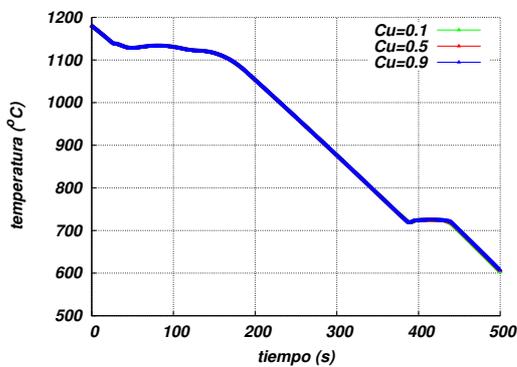
En la Figura 7.5(a) se grafican las curvas de enfriamiento para los diferentes porcentajes de **Cu** empleados en el análisis, registrándose una variación despreciable en las curvas de enfriamiento, e inclusive menores que las correspondientes para una variación del contenido inicial de **Si** considerablemente menor, tal como se analizó en la Subsección 7.6.1 y se observa en la Figura 7.4(a).

En la Figura 7.5(b) se muestra un detalle de las curvas de enfriamiento correspondiente a las transformaciones eutectoide estable y metaestable. En esta figura se observa como ha medida que la cantidad de **Cu** aumenta, la recalescencia tiende a iniciarse más tarde, es menor y tiene una extensión menor, siendo también menor el tiempo durante el cual tienen lugar ambas transformaciones.

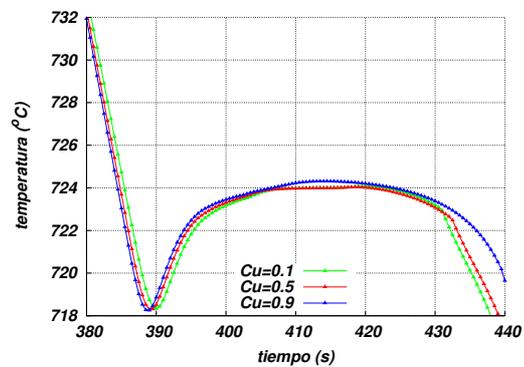
En las Figuras 7.5(c) y 7.5(d) se grafican los valores de las fracciones volumétricas de grafito y de ferrita respectivamente, los cuales disminuyen a medida que el contenido de **Cu** aumenta.

En la Figura 7.5(e) se grafica la variación de la fracción volumétrica de perlita en función del contenido de **Cu**, variando de forma inversa a la del grafito y a la de la ferrita.

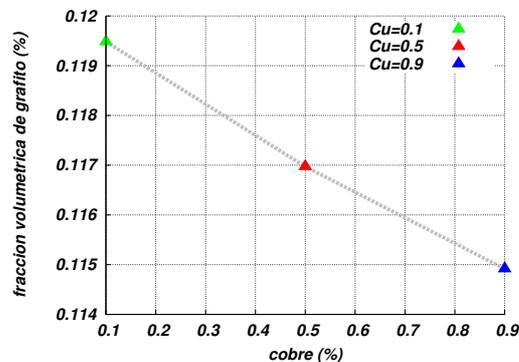
En las Figuras 7.5(f) y 7.5(g) se grafican los valores de las diferencias entre los límites inferiores y superiores de los intercríticos eutectoide estable y metaestable respectivamente. En ambas figuras se observa como a medida que el contenido inicial de **Cu** aumenta, el valor de ambas diferencias disminuye, lo cual se traduce en una mayor fracción volumétrica de perlita al final de la transformación de la austenita. Esto se debe a que para una misma velocidad de enfriamiento, la aleación tiene menos tiempo para que la austenita transforme según el sistema estable **Fe-C-Si** sin que entre en competencia con el sistema metaestable **Fe-Fe<sub>3</sub>C** al aumentar el contenido de **Cu**.



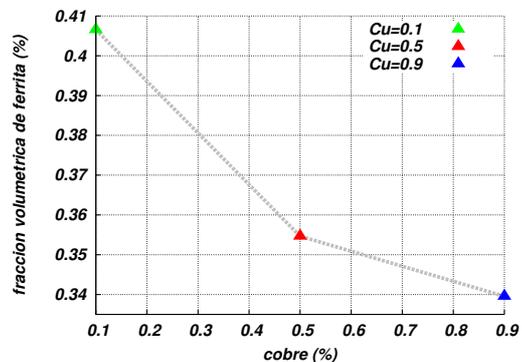
(a) Comparación de las curvas de enfriamientos.



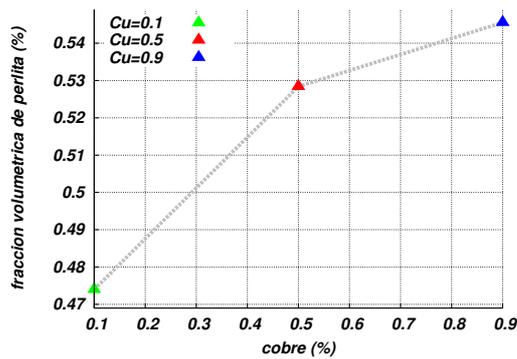
(b) Comparación de las mesetas correspondientes a las transformaciones eutectoides.



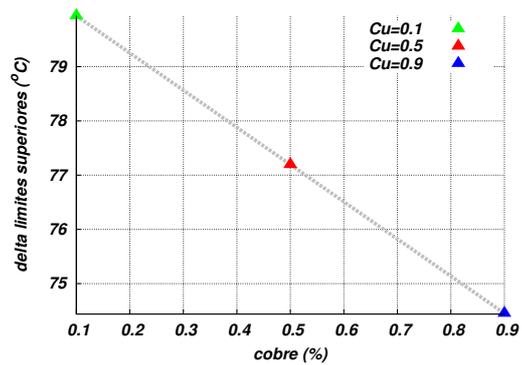
(c) Comparación de la fracción volumétrica de grafito.



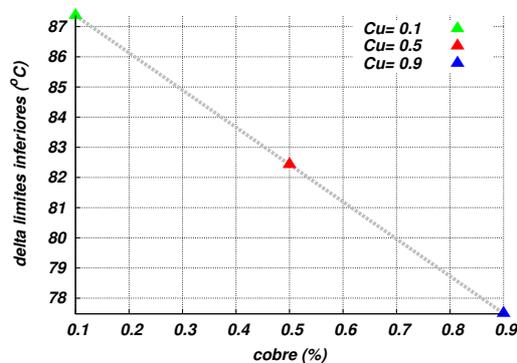
(d) Comparación de la fracción volumétrica de ferrita.



(e) Comparación de la fracción volumétrica de perlita.



(f) Comparación de la diferencia entre los límites superiores de los intercríticos eutectoides estable y metaestable.



(g) Comparación de la diferencia entre los límites inferiores de los intercríticos eutectoides estable y metaestable.

Figura 7.5: Principales resultados obtenidos al variar el contenido de Cu.

## 7.7. Influencia del tamaño inicial de los granos de ferrita

En la Figura 7.6 se presentan los principales resultados obtenidos al variar el radio inicial de los granos de ferrita.

En las Figuras 7.6(a) y 7.6(b) no se aprecian diferencias entre las curvas de enfriamiento correspondientes a los tres tamaños iniciales de los granos de ferrita considerados.

En igual sentido y tal como resulta de analizar las Figuras 7.6(c), 7.6(d) y 7.6(e), la variación de las fracciones volumétricas de grafito, ferrita y perlita, resultan casi imperceptibles frente a los diferentes valores de los radios iniciales de los granos de ferrita.

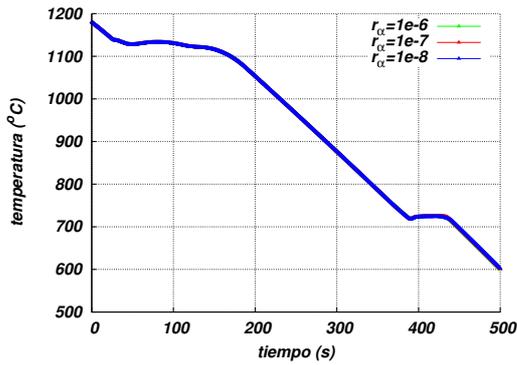
En la Figura 7.6(f) se observa que el tamaño máximo de los nódulos de grafito no varía.

Por último, en la Figura 7.6(g) se muestra que el tamaño máximo de los granos de ferrita varía tan solo cuatro centésima de micrómetro entre los valores extremos de los radios iniciales de los granos de ferrita considerados en el análisis.

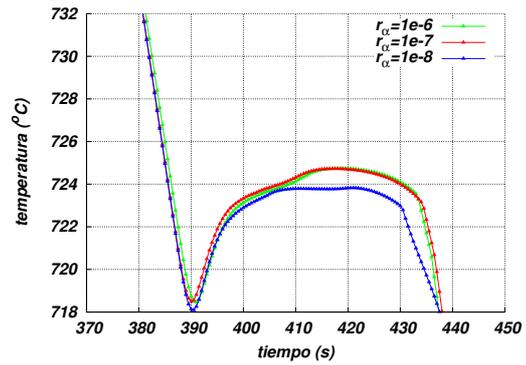
## 7.8. Influencia de la cantidad inicial de granos de ferrita

En la Figura 7.7 se presentan los principales resultados del modelo implementado ante la variación de la cantidad inicial de granos de ferrita nucleados sobre cada nódulo de grafito.

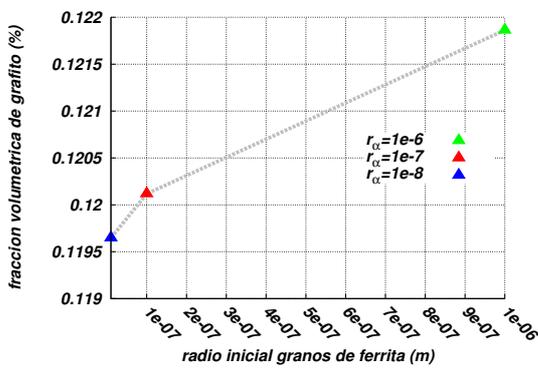
Al observar la Figura 7.7(a), se aprecia una diferencia casi imperceptible entre las curvas de enfriamiento a excepción de la parte correspondiente a las mesetas eutectoides y a las etapas posteriores del enfriamiento.



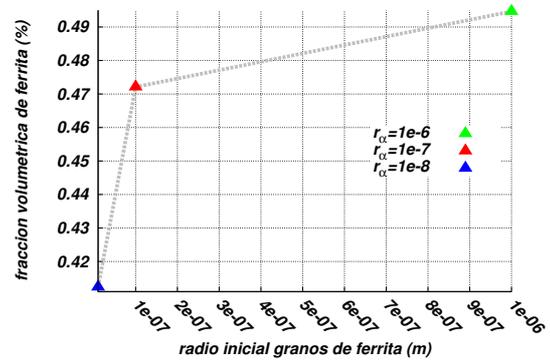
(a) Comparación de las curvas de enfriamientos.



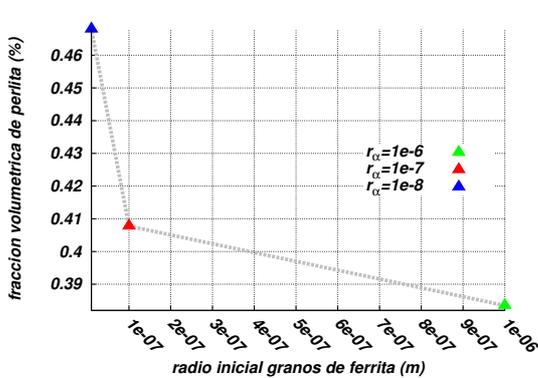
(b) Comparación de las mesetas correspondientes a las transformaciones eutécticas.



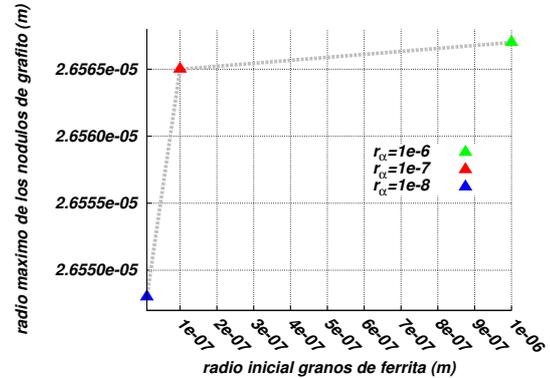
(c) Comparación de la fracción volumétrica de grafito.



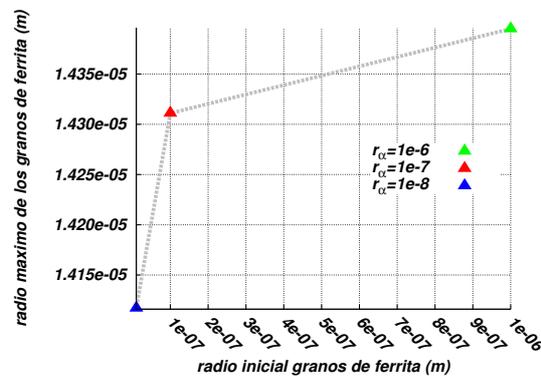
(d) Comparación de la fracción volumétrica de ferrita.



(e) Comparación de la fracción volumétrica de perlita.



(f) Comparación del tamaño máximo de los nódulos de grafito.



(g) Comparación del tamaño máximo de los granos de ferrita.

Figura 7.6: Principales resultados obtenidos al modificar el tamaño inicial de los granos de ferrita.

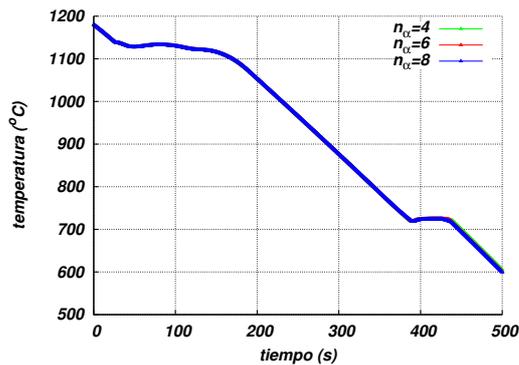
En la Figura 7.7(b) se muestra un detalle de las curvas enfriamiento correspondientes a la zona eutectoide estable y metaestable. En ésta figura puede observarse como ha medida que la cantidad inicial de granos de ferrita aumenta, la recalescencia, la meseta y los sobreenfriamientos correspondiente son menores.

Del análisis de la Figura 7.7(c) se ve como al aumentar la cantidad inicial de granos nucleados sobre cada nódulo de grafito, la fracción volumétrica de grafito, aún cuando tiende a aumentar, su variación es casi imperceptible, en tanto el porcentaje de ferrita aumenta tal como se muestra en la Figura 7.7(d), donde los valores límites correspondientes a las fracciones de ferrita varían en un 20 %.

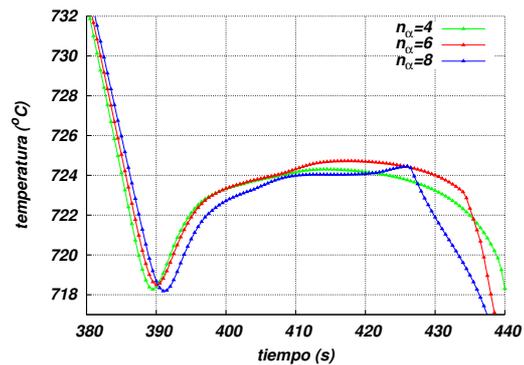
De manera opuesta a la tendencia de variación de la fracción de grafito y de la ferrita, tal como se observa en la Figura 7.7(e), la fracción volumétrica de perlita disminuye considerablemente al aumentar la cantidad de granos de ferrita que nuclean sobre los nódulos de grafito.

En consonancia con los resultados mostrados en la Figura 7.7(c), en la gráfica de la Figura 7.7(f), se observa que el tamaño máximo de los nódulos de grafito no cambia al variar la cantidad inicial de granos de ferrita.

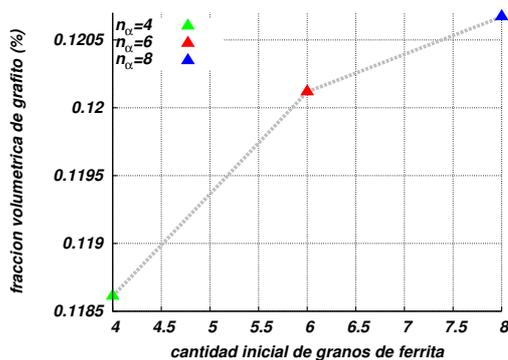
Por último, en la Figura 7.7(g) se muestra la tendencia de la variación del tamaño de los granos de ferrita, y como puede verse en la Figura 6.8, del espesor de los halos de ferrita que envuelven a los nódulos de grafito, los cuales tienden a disminuir a medida que la cantidad de granos de ferrita nucleados aumentan, lo cual trae aparejado un refinamiento de dicha fase.



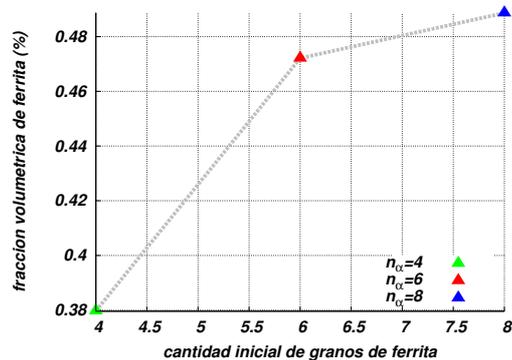
(a) Comparación de las curvas de enfriamientos.



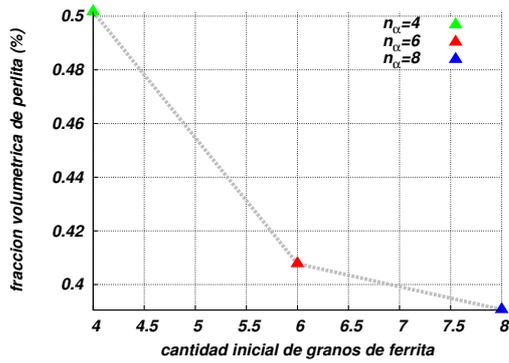
(b) Comparación de las mesetas correspondientes a las transformaciones eutectoides.



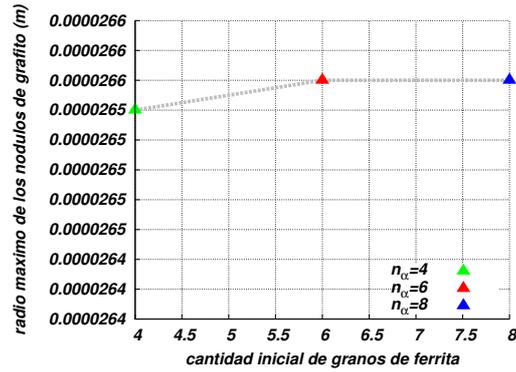
(c) Comparación de la fracción volumétrica de grafito.



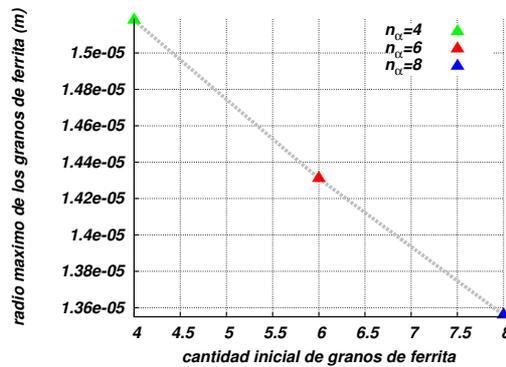
(d) Comparación de la fracción volumétrica de ferrita.



(e) Comparación de la fracción volumétrica de perlita.



(f) Comparación del tamaño máximo de los nódulos de grafito.



(g) Comparación del tamaño máximo de los granos de ferrita.

Figura 7.7: Principales resultados obtenidos al variar el número inicial de granos de ferrita que nuclean.

## 7.9. Influencia del coeficiente de nucleación de las colonias de perlita

En la Figura 7.8 se presentan los principales resultados frente a la variación de los valores del coeficiente de nucleación de las colonias de perlita,  $\mu_P$ , presente en la expresión 6.58.

En la Figura 7.8(a) se grafican las curvas de enfriamiento. En ésta se aprecia una marcada diferencia en la región correspondiente a la meseta de las transformaciones eutectoide estable y metaestable.

En la Figura 7.8(b) se muestra un detalle de las mesetas correspondientes a las zonas eutectoide estable y metaestable en la cual se observa que para el mayor valor del coeficiente  $\mu_P$ , la recalentamiento se alcanza rápidamente, lo cual provoca el cese de la nucleación de las colonias de perlita. Para un valor intermedio del coeficiente  $\mu_P$ , se registrará un mayor número de eventos de nucleación, lo cual provoca los mayores sobreenfriamientos y amesetamientos mostrados en la misma figura. Finalmente, para el menor valor del coeficiente  $\mu_P$ , el amesetamiento y los sobreenfriamiento desaparecen debido a la baja cantidad de colonias de perlita nucleadas y consiguientemente al bajo calor latente liberado durante dicha transformación.

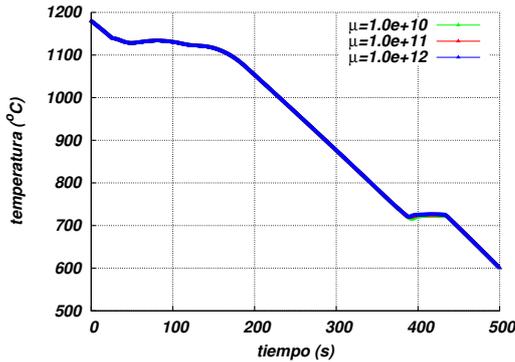
En las Figuras 7.8(c), 7.8(d) y 7.8(e) se grafican las fracciones de grafito, de ferrita y de perlita en función de los diferentes valores de  $\mu_P$ . Claramente se observa que al aumentar el valor del coeficiente  $\mu_P$ , y consiguientemente la densidad de las colonias de perlita, las fracciones de grafito y ferrita disminuyen, en tanto la fracción de perlita aumenta debido al incremento de la cantidad de colonias de perlita por unidad de volumen del EVR.

En la Figura 7.8(f) se grafica el radio máximo de las colonias de perlita. En dicha figura se observa que ha

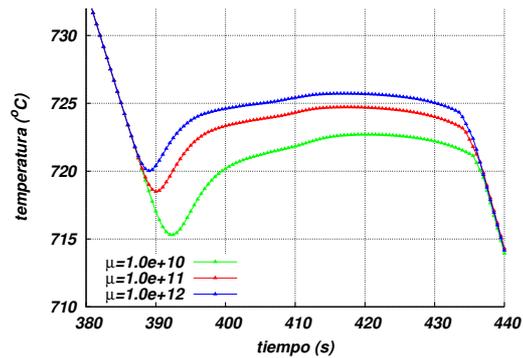
medida que el valor del coeficiente  $\mu_P$  aumenta, y junto con él lo hace la densidad de las colonias de perlita, las colonias de perlita, y consiguientemente los granos de perlita, son más chicos.

En la Figura 7.8(g) se grafican los valores del espaciado interlaminar obtenidos a partir de la teoría de la máxima velocidad de crecimiento (Zener, 1946). Observando como al aumentar el valor del coeficiente  $\mu_P$  disminuye el espaciado interlaminar de las colonias de perlita.

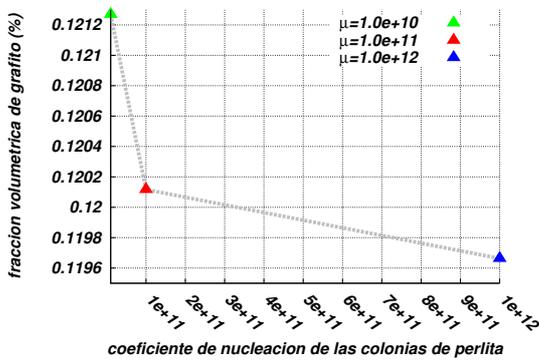
Por último, en la Figura 7.8(h) se grafican los valores de las densidades de las colonias de perlita por unidad de volumen del EVR, y como resulta de analizar la expresión 6.58 y se muestra a través de dicha figura, a medida que aumenta el valor de  $\mu_P$ , también aumenta la densidad de las colonias de perlita.



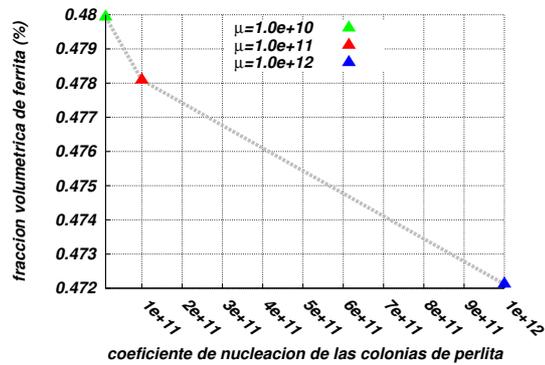
(a) Comparación de las curvas de enfriamiento.



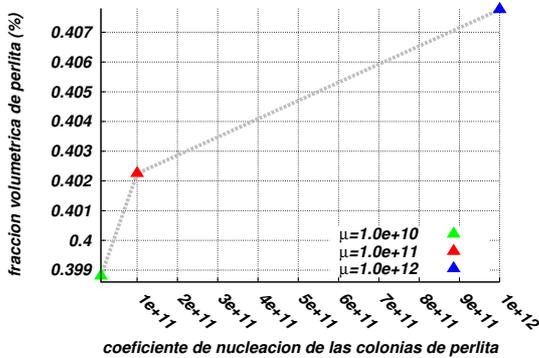
(b) Comparación de las mesetas correspondientes a las transformaciones eutéctoides.



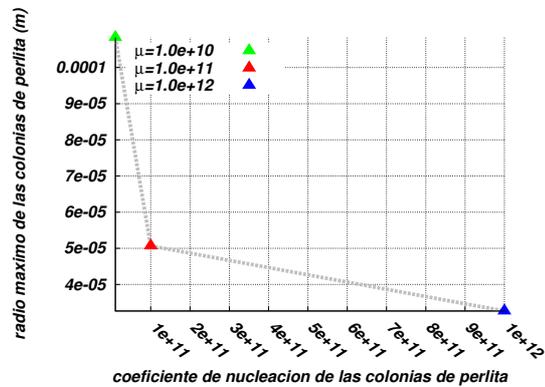
(c) Comparación de la fracción volumétrica de grafito.



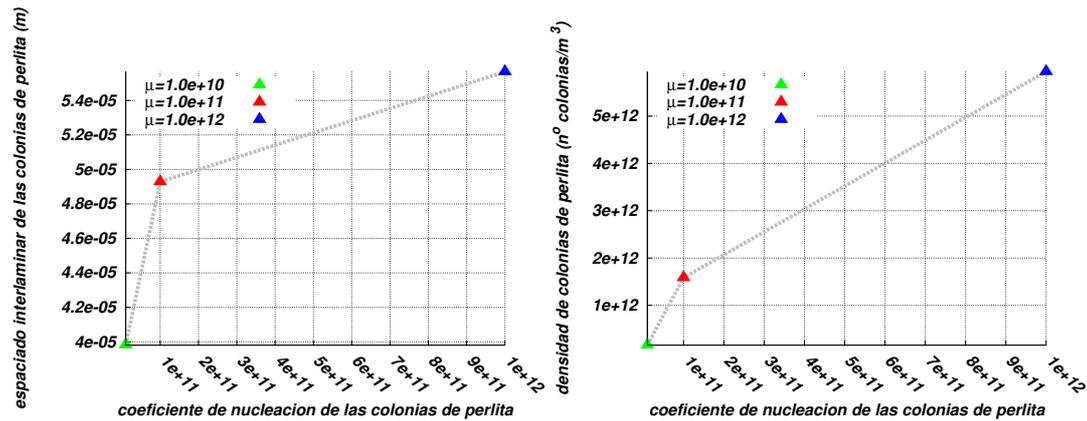
(d) Comparación de la fracción volumétrica de ferrita.



(e) Comparación de la fracción volumétrica de perlita.



(f) Comparación del tamaño de las colonias de perlita.



(g) Comparación del espaciado interlaminar final de las colonias de perlita. (h) Comparación de la densidad total de colonias de perlita.

Figura 7.8: Principales resultados obtenidos al variar el valor del coeficiente de nucleación de las colonias de perlita.

## 7.10. Conclusiones

En este capítulo se ha llevado a cabo un análisis del comportamiento del modelo de las transformaciones de fase presentado en el Capítulo 6 frente a la variación de los valores de sus principales variables, coeficientes y parámetros.

Un resumen de las principales conclusiones que se desprenden del estudio paramétrico llevado a cabo en este capítulo se desarrolla en los siguientes puntos:

- A medida que la velocidad de enfriamiento aumenta: los tiempos locales y totales de solidificación, y de las transformaciones eutectoides disminuyen. Durante las transformaciones eutectoides los sobreenfriamientos son mayores, y las recaescencias comienzan antes, son mayores y de menor extensión. Además y en consonancia con lo reportado experimentalmente por Rivera (2000), disminuye el SDAS, y junto con éste, también lo hará el tamaño de las células eutécticas, lo cual conducirá a una microestructura de solidificación más fina y a una distribución de las microsegregaciones más uniforme. Las concentraciones de los elementos que microsegregan negativamente, tales como el Si y el Cu, tienden a aumentar en las UZS, en tanto los que microsegregan positivamente, tal como el Mn, disminuyen. Finalmente, los porcentajes de grafito y de ferrita disminuyen y el de la perlita aumenta.
- Al aumentar al contenido inicial de Si: en las curvas de enfriamiento solo se observa una leve variación durante la solidificación y en los cambios de fase eutectoides estable y metaestable. En estos dos últimos cambios de fase, las recaescencias comienzan más tarde, son menores y de menor extensión. Las fracciones de grafito y de ferrita aumentan y la de perlita disminuye. Por otro lado, las diferencias entre los límites inferiores y superiores correspondientes a los intercríticos eutectoide estable y metaestable aumentan.
- Al aumentar al contenido inicial de Cu: la variación observada en las curvas de enfriamiento es pequeña. No obstante esto, en los tramos correspondientes a las transformaciones eutectoide estable y metaestable, la recaescencia se inicia más tarde, es menor y la meseta tiene una menor extensión, siendo, a su vez, menor el tiempo durante el cual tienen lugar ambas transformaciones. Las fracciones de grafito y de ferrita disminuyen, y de forma opuesta, la fracción de perlita aumenta. Por otro lado, las diferencias entre los límites inferiores y superiores correspondientes a los intercríticos eutectoide estable y metaestable disminuyen.
- Al aumentar el tamaño inicial de los granos de ferrita: no se registran diferencias entre las curvas de

enfriamiento. En igual sentido, la variación de las fracciones volumétricas de grafito, de ferrita y de perlita resultan imperceptibles. El tamaño máximo de los nódulos de grafito no varía. Por otro lado se observa que el tamaño máximo de los granos de ferrita varía tan solo 4 centésima de micrómetro entre los valores extremos de los radios iniciales de los granos de ferrita considerados.

- Al aumentar la cantidad inicial de granos de ferrita: se observa una diferencia en los tramos de las curvas de enfriamiento correspondientes a las mesetas eutectoides y a las etapas del enfriamiento posteriores donde las diferencias son aún más marcadas. En las mesetas correspondientes a las transformaciones eutectoides estable y metaestable: la recalcancia, la meseta correspondiente y los sobreenfriamientos son menores. La fracción de grafito permanece casi inalterada, los porcentajes de ferrita aumentan considerablemente (20%), y de manera inversa la cantidad de perlita disminuye. El tamaño máximo de los nódulos de grafito no varía al variar la cantidad inicial de granos de ferrita, y el tamaño de los granos de ferrita tiende a disminuir.
- Al aumentar el coeficiente de nucleación de las colonias de perlita: en las curvas de enfriamiento se observa una diferencia en la meseta de las transformaciones eutectoide estable y metaestable. En ésta se observa como ha medida que el valor de  $\mu_P$  aumenta, alcanzan la recalcancia más rápido y los sobreenfriamientos son menores, en tanto para el valor de  $\mu_P$  más pequeño, el amesetamiento y el sobreenfriamiento desaparecen. Las fracciones de grafito y de ferrita disminuyen, en tanto la fracción de perlita aumenta. El radio máximo y el espaciado interlaminar de las colonias de perlita disminuyen. Finalmente, la densidad total de las colonias de perlita aumenta.





# Capítulo 8

## Aplicaciones del modelo

### 8.1. Introducción

En este capítulo se comparan los resultados del modelo microestructural desarrollado en el Capítulo 6 con los resultados obtenidos en la colada de dos probeteros para determinación del CE: uno de sección circular y otro de sección cuadrada (Chiarella, 2005). En la Sección 8.2 se describen brevemente los casos de aplicación junto a sus principales características. En la Sección 8.3 se realiza un estudio termo-metalúrgico de un probetero para determinación del CE de sección circular, y en la Sección 8.4 se lleva a cabo el mismo estudio en un probetero para determinación del CE de sección cuadrada. En ambos casos, los valores numéricos y experimentales que se comparan corresponden a: la evolución de la temperatura, las fracciones volumétricas de fase y la distribución de los tamaños de los nódulos de grafito en diferentes puntos característicos de la pieza. Por último, en la Sección 8.5 se desarrollan las conclusiones de este capítulo.

### 8.2. Casos de aplicación

El modelo termo-metalúrgico presentado en esta tesis se aplicó a la simulación del enfriamiento de dos probeteros para determinación del CE, uno de sección circular y el otro de sección cuadrada variable (Chiarella, 2005). En ambos casos el estudio consistió en:

1. La comparación de las curvas de enfriamiento obtenidas en un punto de las probetas. Se comparó la curva de enfriamiento obtenida mediante una termocupla dispuesta en el punto central de las probetas con la evolución de la temperatura obtenida a partir de las simulaciones en el mismo punto.
2. La comparación de las principales características microestructurales de ambas probetas. Para esto, y a partir de las micrografías obtenidas de las muestras adecuadamente preparadas, los valores de las fracciones volumétricas de las fases presentes, y el tamaño y la cantidad de los nódulos de grafito se compararon con los valores de las mismas cantidades obtenidas en las simulaciones.

Cabe mencionar que en este capítulo las limitaciones en la aplicabilidad del modelo presentado y desarrollado en el Capítulo 6 fueron las mismas que las mencionadas en la Sección 7.3.

### 8.3. Probetero de sección circular

#### 8.3.1. Procedimiento experimental

En las subsecciones siguientes se describe la forma mediante la cual se fundieron las probetas de sección circular, como se obtuvieron las muestras metalográficas, como se llevó a cabo el registro de la temperatura y en que consistió y como se caracterizó la microestructura.

**Obtención de las muestras**

Las probetas de sección circular se obtuvieron a partir del llenado, con una fundición nodular de composición ligeramente hipereutéctica, de una serie de probeteros para determinación del CE de sección circular (Figura 8.1).<sup>1</sup>



(a) Vista superior de un probetero para determinación del CE; en esta se observa el bifilar sobre el cual se monta la termocupla recubierta en cemento refractario mediante la cual se registra la temperatura.



(b) Vista de un corte longitudinal sobre el plano medio de un probetero para determinación del CE.

Figura 8.1: Probetero para determinación del CE de sección circular.

La aleación utilizada en los ensayos se fundió en un horno de inducción de alta frecuencia de 1500 kg de capacidad, la carga consistió: 23,26 % de chatarra 1010, 23,26 % de nodular de retorno, 6,6 % de arrabio y 41,8 % de charco. Para ajustar el contenido de C, la carga se carburó con 1,6 % de C (rendimiento del 90 %), 2 % de chapas de acero, 0,15 % de SiCa y se utilizó FeSi (75 % Si) grueso para ajustar el porcentaje de Si del metal base en el horno. El metal base se sobrecalentó a 1650°C durante un tiempo de aproximadamente veinte minutos. El tratamiento de nodulización y de inoculación se llevó a cabo mediante el método Sandwich,<sup>2</sup> este consistió en el agregado de 1,5 % de FeSiMgCe como agente nodulizante, y del tratamiento de postinoculación en la cuchara de reacción, donde se agregó 0,7 % de FeSi (75 % Si) molido o fino. Finalmente, el metal fundido se volcó en la cuchara de colada para el llenado de los probeteros.

La composición química de la colada empleada en el llenado de los probeteros mostrados en la Figura 8.1 se indica en la Tabla 8.1.

Elemento	C	Si	Mn	P	S	Cr	Cu	Sn	Mg	CE
%	3,62	2,8	0.240	0,010	0.009	0.008	0.01	0.009	0.052	4.55

Tabla 8.1: Composición química de la aleación utilizada (expresadas en porcentaje en peso).

Enfriadas las cinco probetas coladas (tres de sección circular y dos de sección cuadrada variable), la probeta de sección circular cuya curva de enfriamiento resultó ser la media de las tres registradas, se dividió en dos partes según su plano medio longitudinal, para luego seccionar cada una de las mitades según tres planos transversales resultando las tres muestras metalográficas mostradas en la Figura 8.2.

<sup>1</sup>Las coladas fueron llevadas a cabo en la empresa Sánchez y Piccioni S.A. dedicada a la fundición de hierro gris y nodular ubicada en la ciudad de Alma Fuerte, Córdoba, Argentina. No obstante en las pruebas se colaron tres probeteros de sección circular y dos de sección cuadrada variable, para la comparación con los resultados numéricos, solo se emplearon las mediciones experimentales correspondientes al probetero de sección circular cuya curva de enfriamiento fue la media de las tres correspondientes a dichos probeteros. Esto se debió a que al momento de llevar a cabo los ensayos, ya se contaba con los resultados experimentales correspondientes a un probetero de sección cuadrada variable (Chiarella, 2005), cuya composición química, condiciones experimentales y equipamiento empleado para llevar a cabo las mediciones, fueron distintos de los empleados en los ensayos correspondientes a los cinco probeteros.

<sup>2</sup>Este consiste en volcar el metal fundido desde el horno de fundición a una primera cuchara de reacción, en la cual, previamente, se han colocado el esferoidizante y el inoculante cubiertos con chapas de acero; luego, el metal fundido es volcado en una segunda cuchara a partir de la cual se llenan los moldes.

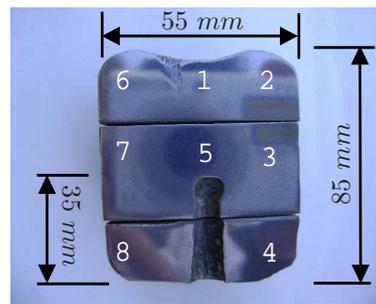


Figura 8.2: Vista de un corte longitudinal con la indicación de los ocho puntos seleccionados para el estudio microestructural de la probeta de sección circular.

Las tres muestras se desbastaron por medios convencionales con pliegos de granulometría: 180, 240, 400, 600, 800 y 1000. El pulido se llevó a cabo con pasta diamantada de granulometría  $6 \mu m$ , resultando las tres muestras a partir de cuyo análisis y observación en un microscopio óptico Olympus PMG 3 equipado con una cámara de video conectada a una PC, se obtuvieron las micrografías (sin atacar y atacadas con Nital al 2%) correspondientes a los ocho puntos de las tres muestras tal como se observa en la Figura 8.3 (en dicha figura solo se muestran las micrografías atacadas con Nital al 2%; y en la micrografía correspondiente al punto inferior derecho de la Figura 8.3 se indican las escalas y dimensiones válidas como referencia para todas las micrografías, atacadas y sin atacar correspondientes al probeteros cilíndrico, como así también en la Figura 8.8(u)). Las micrografías sin atacar correspondientes a los ocho puntos indicados en la Figura 8.3, se muestran en la primer y en la tercer columna de la Figura 8.5.

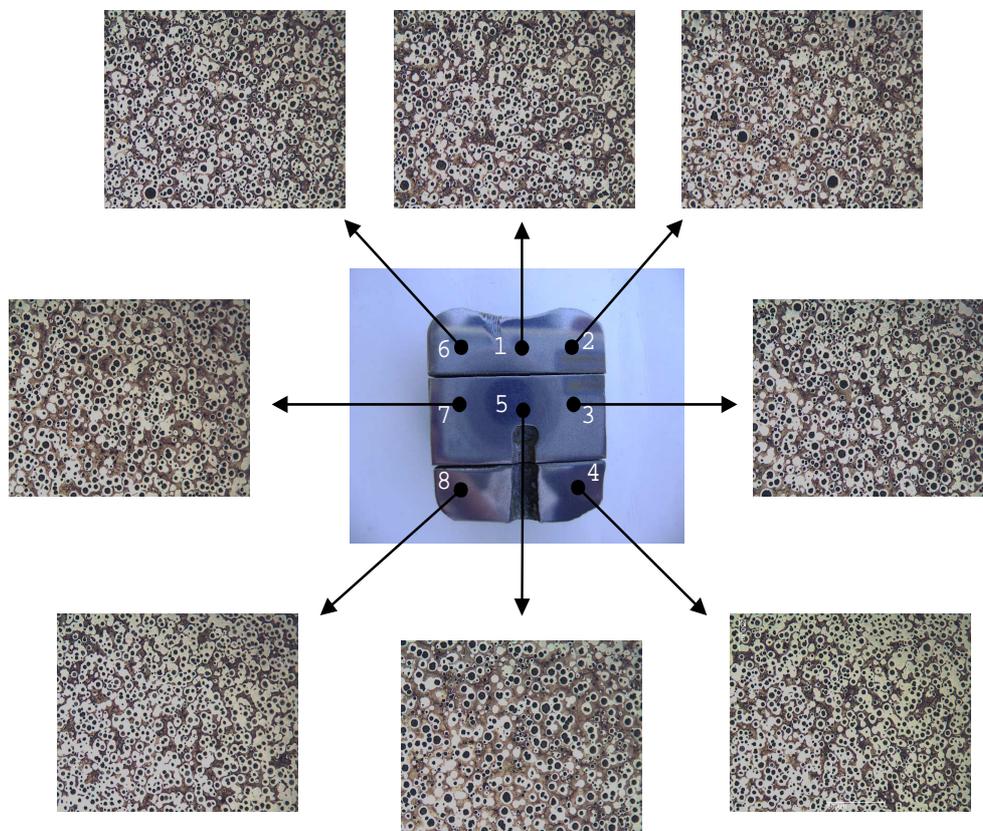


Figura 8.3: Vista de un corte longitudinal de la probeta estudiada junto a las micrografías atacadas con Nital al 2% de los ocho puntos mostrados en la misma figura.

### Caracterización de los nódulos de grafito

La caracterización de la fase grafito comprendió la medición de la fracción volumétrica de dicho microconstituyente y la cuantificación del tamaño y la cantidad de los nódulos de grafito a partir de las muestras sin atacar correspondientes a los puntos 1, 2, 3, 4 y 5 indicados en la Figura 8.2.

Obtenidas las micrografías y almacenadas en la PC, las imágenes fueron procesadas mediante el software para análisis de imágenes Motic Image Plus 2,0<sup>®</sup>, resultando las imágenes mostradas en la Figura 8.5 a partir de cuyo análisis se cuantificó la fracción volumétrica de grafito resultando los valores indicados en la Tabla 8.2 y graficados en la Figura 8.4.

Punto	1	2	3	4	5
% grafito	13,45	13,61	14,32	12,85	14,99

Tabla 8.2: Fracción volumétrica de grafito correspondiente a los puntos uno a cinco indicados en la Figura 8.2.

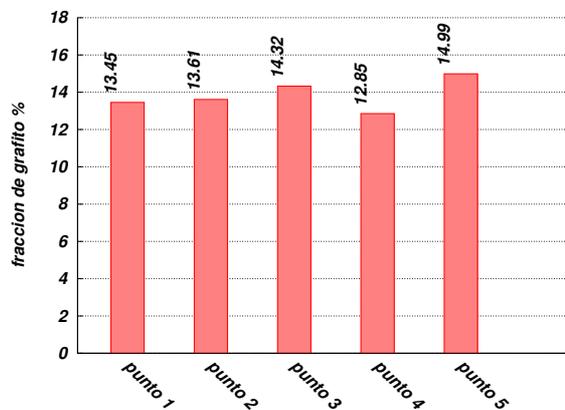


Figura 8.4: Fracción de grafito medida experimentalmente en los puntos uno a cinco indicados en la Figura 8.2.

Para la determinación del tamaño y la cantidad de nódulos de grafito se procedió de la siguiente manera: a partir de las micrografías mostradas en la Figura 8.5, en cada uno de los ocho puntos empleados para las comparaciones con los resultados computacionales, se identificó el nódulo más grande y el más chico. Tomando estos valores como extremos de un intervalo, y para facilitar la interpretación y comparación de los resultados experimentales con los numéricos, los nódulos de grafito se agruparon según su tamaño en diez familias. En la Tabla 8.3 se indican los valores de los radios de los nódulos de grafito que delimitan cada familia y el número asignado a cada una para su posterior comparación con los resultados numéricos. Calculada la cantidad de nódulos de grafito por unidad de área correspondiente a cada familia en cada punto, las cantidades de nódulos de grafito por unidad de volumen se obtuvieron mediante la expresión deducida por [Noguchi y Nagaoka \(1985\)](#) resultando los valores graficados en la Figura 8.6.

### Caracterización de la matriz metálica

Para la cuantificación de las fracciones de ferrita y perlita presentes en la matriz metálica, las tres muestras se atacaron con Nital al 2% obteniéndose las micrografías mostradas en la Figura 8.3.

El análisis de las imágenes mostradas en la Figura 8.3 se llevó a cabo mediante el software para análisis de imágenes Motic Image Plus 2,0<sup>®</sup>, a través del cual se obtuvieron las imágenes mostradas en la Figura 8.8 y de cuyo análisis resultaron las fracciones volumétricas de ferrita y perlita indicadas en la Tabla 8.4 y graficadas en la Figura 8.9.<sup>3</sup>

<sup>3</sup>Si bien se muestran las micrografías correspondientes a las ocho zonas, aprovechando la simetría de la probeta, solo se

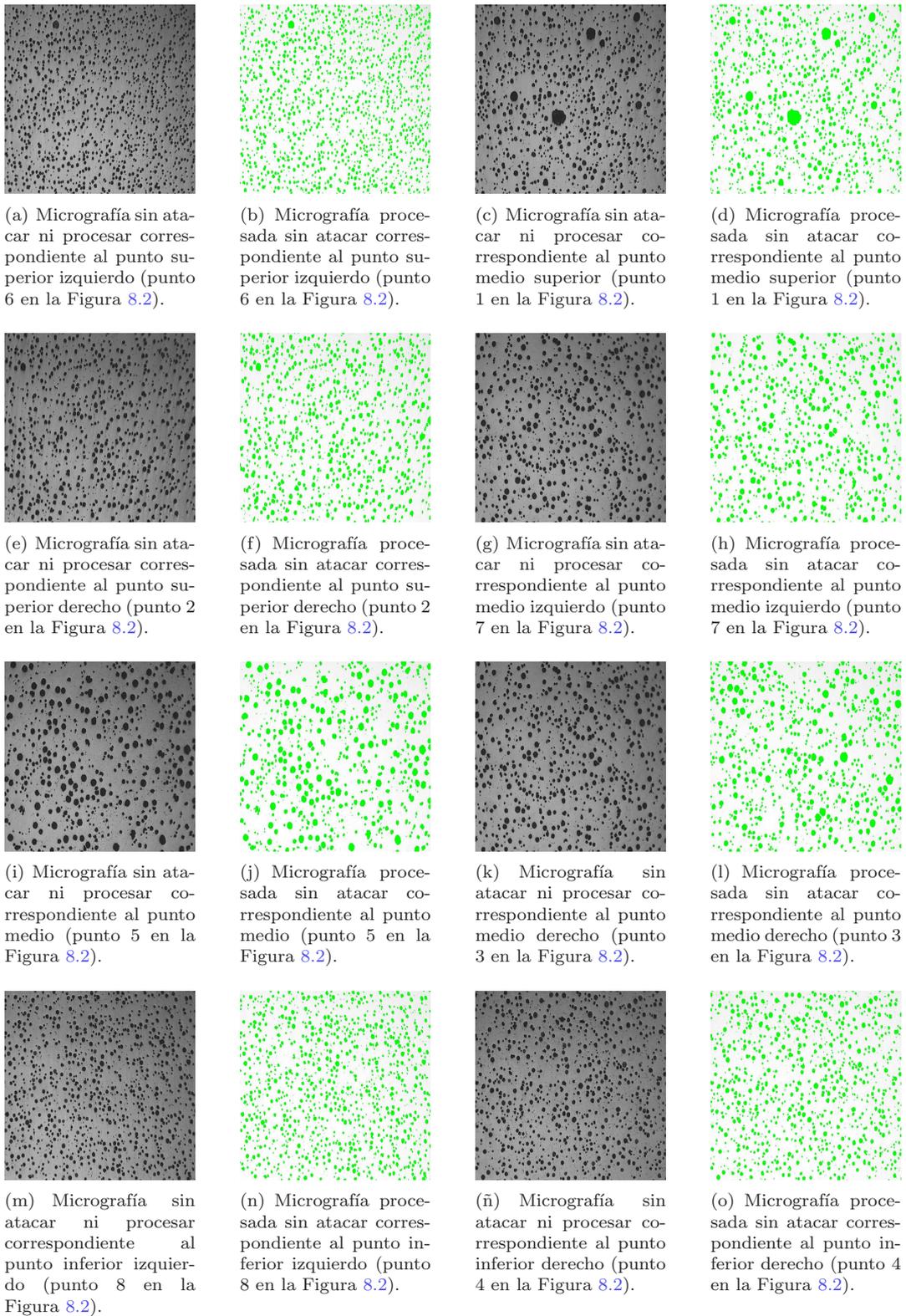
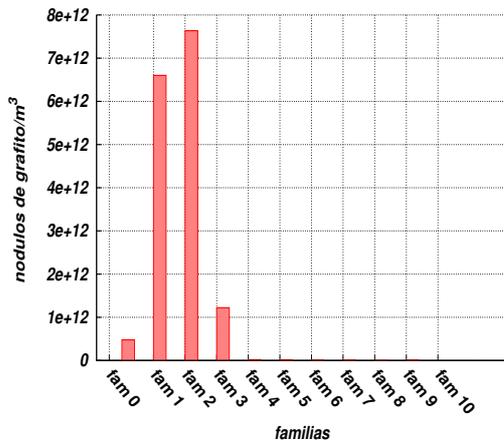
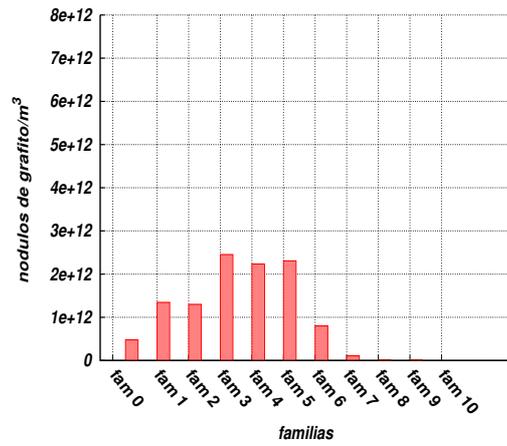


Figura 8.5: Micrografías sin procesar y procesadas para la determinación de la fracción volumétrica de grafito y la distribución de tamaños de los nódulos correspondientes a los ocho puntos indicados en la Figura 8.3.

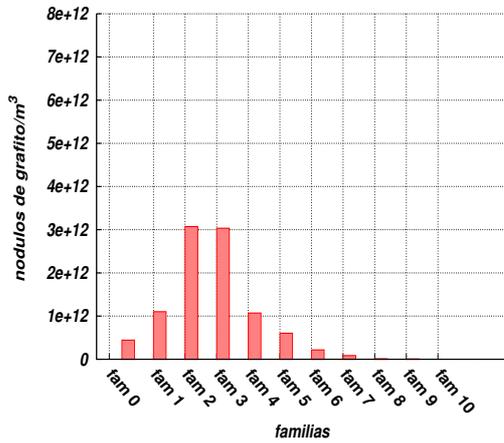
cuantifican las fracciones de ferrita y perlita en las zonas correspondientes a los puntos uno a cinco seleccionadas para la comparación con los resultados numéricos.



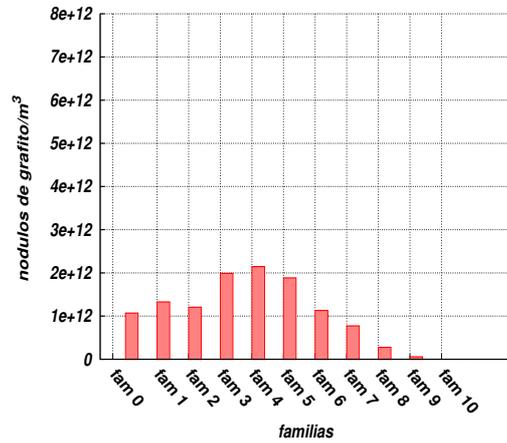
(a) Densidad de nódulos de grafito correspondiente al punto 1 según las diez familias definidas en la Tabla 8.3.



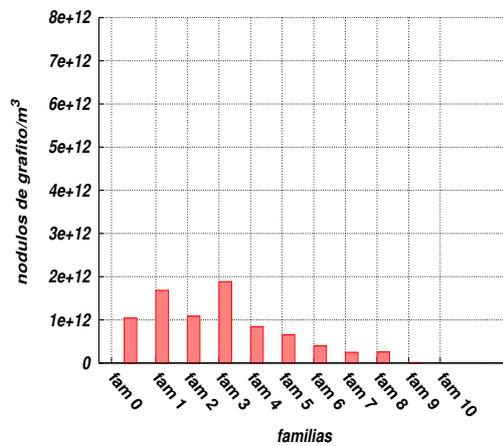
(b) Densidad de nódulos de grafito correspondiente al punto 2 según las diez familias definidas en la Tabla 8.3.



(c) Densidad de nódulos de grafito correspondiente al punto 3 según las diez familias definidas en la Tabla 8.3.



(d) Densidad de nódulos de grafito correspondiente al punto 4 según las diez familias definidas en la Tabla 8.3.



(e) Densidad de nódulos de grafito correspondiente al punto 5 según las diez familias definidas en la Tabla 8.3.

Figura 8.6: Densidad de los nódulos de grafito por unidad de volumen correspondientes a los puntos uno a cinco mostrados en la Figura 8.2 según las diez familias definidas en la Tabla 8.3.

Familia	Punto 1	Punto 2	Punto 3	Punto 4	Punto 5
1	0,0 – 1,44	0,0 – 1,44	0,0 – 1,44	0,0 – 1,44	0,0 – 1,44
2	1,44 – 8,80	1,44 – 4,98	1,44 – 4,87	1,44 – 3,97	1,44 – 5,40
3	8,80 – 16,3	4,98 – 8,52	4,87 – 8,31	3,97 – 6,50	5,40 – 9,36
4	16,30 – 23,7	8,52 – 12,05	8,31 – 11,75	6,50 – 9,03	9,36 – 13,32
5	23,70 – 31,20	12,05 – 15,60	11,75 – 15,2	9,03 – 11,56	13,32 – 17,3
6	31,20 – 38,61	15,60 – 19,13	15,20 – 18,62	11,56 – 14,10	17,30 – 21,24
7	38,61 – 46,04	19,13 – 22,67	18,62 – 22,06	14,10 – 16,62	21,24 – 25,2
8	46,04 – 53,50	22,67 – 26,21	22,06 – 25,50	16,62 – 19,15	25,20 – 29,16
9	53,50 – 60,91	26,21 – 29,75	25,50 – 28,94	19,15 – 21,70	29,16 – 33,12
10	60,91 – 68,30	29,75 – 33,30	28,94 – 32,37	21,70 – 24,21	33,12 – 37,08

Tabla 8.3: Radios de los nódulos de grafito (indicados en  $\mu m$ ) correspondientes a cada familia en los puntos uno a cinco mostrados en la Figura 8.2.

Punto	1	2	3	4	5
% ferrita	52,76	54,76	53,53	57,74	55,92
% perlita	33,77	31,61	32,13	29,39	29,07

Tabla 8.4: Porcentajes de ferrita y perlita correspondientes a los puntos uno a cinco indicados en la Figura 8.2.

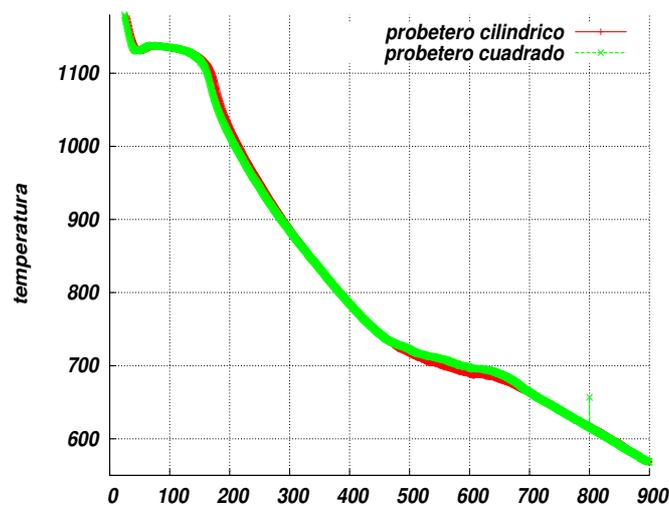
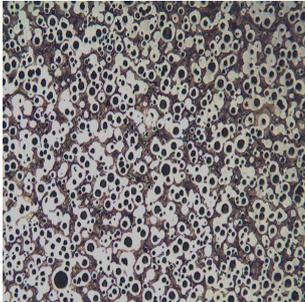
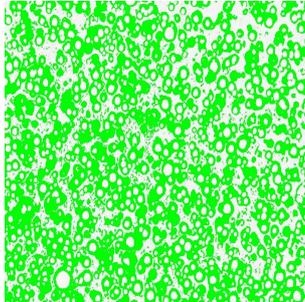


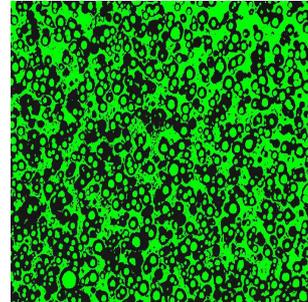
Figura 8.7: Curvas de enfriamiento correspondiente a un probetero de sección circular y a otro de sección cuadrada variable.



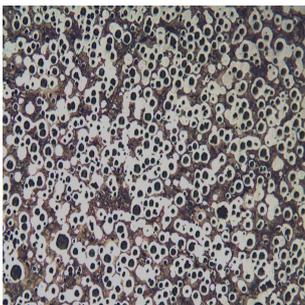
(a) Micrografía atacada sin procesar correspondiente al punto superior izquierdo (punto 6 en la Figura 8.2).



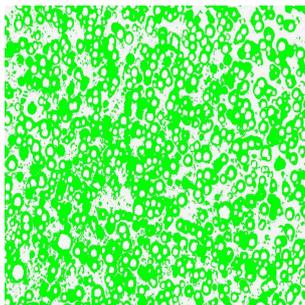
(b) Micrografía atacada y procesada correspondiente al punto superior izquierdo (punto 6 en la Figura 8.2) para determinación del porcentaje de ferrita.



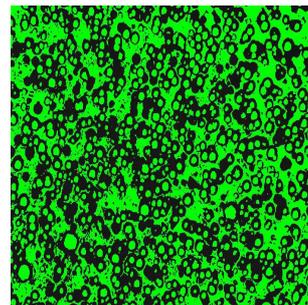
(c) Micrografía atacada y procesada correspondiente al punto superior izquierdo (punto 6 en la Figura 8.2) para determinación del porcentaje de perlita más grafito.



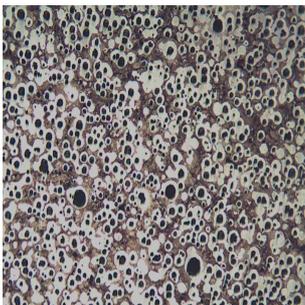
(d) Micrografía atacada sin procesar correspondiente al punto medio superior (punto 1 en la Figura 8.2).



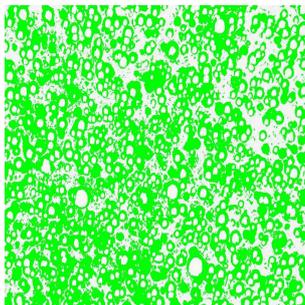
(e) Micrografía atacada y procesada correspondiente al punto medio superior (punto 1 en la Figura 8.2) para determinación del porcentaje de ferrita.



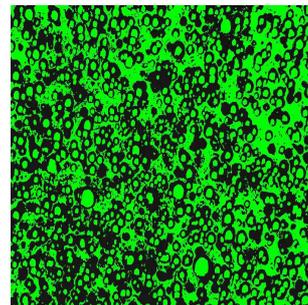
(f) Micrografía atacada y procesada correspondiente al punto medio superior (punto 1 en la Figura 8.2) para determinación del porcentaje de perlita más grafito.



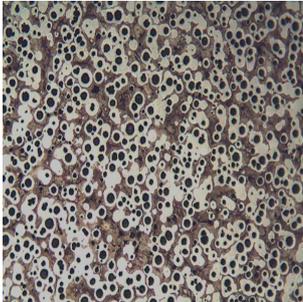
(g) Micrografía atacada sin procesar correspondiente al punto superior derecho (punto 2 en la Figura 8.2).



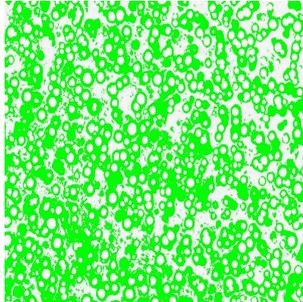
(h) Micrografía atacada y procesada correspondiente al punto superior derecho (punto 2 en la Figura 8.2) para determinación del porcentaje de ferrita.



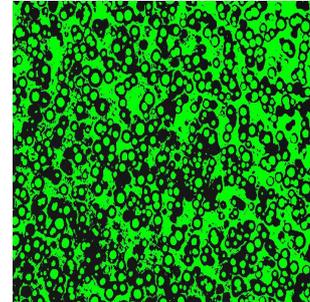
(i) Micrografía atacada y procesada correspondiente al punto superior derecho (punto 2 en la Figura 8.2) para determinación del porcentaje de perlita más grafito.



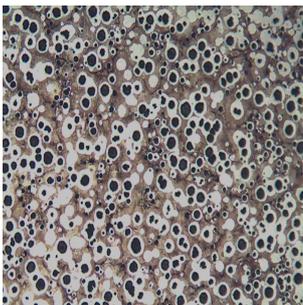
(j) Micrografía atacada sin procesar correspondiente al punto medio izquierdo (punto 7 en la Figura 8.2).



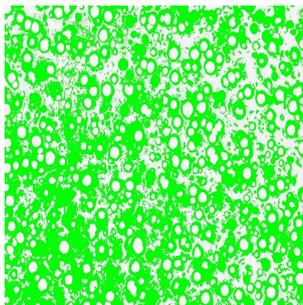
(k) Micrografía atacada y procesada correspondiente al punto medio izquierdo (punto 7 en la Figura 8.2) para determinación del porcentaje de ferrita.



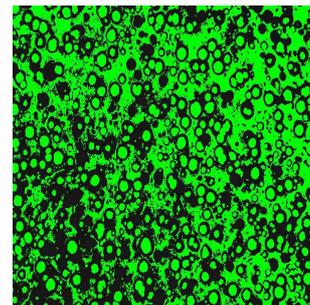
(l) Micrografía atacada y procesada correspondiente al punto medio izquierdo (punto 7 en la Figura 8.2) para determinación del porcentaje de perlita más grafito.



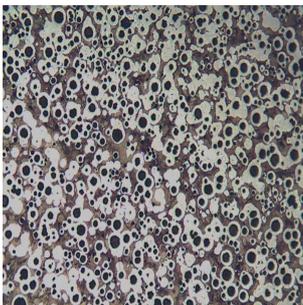
(m) Micrografía atacada sin procesar correspondiente al punto medio (punto 5 en la Figura 8.2).



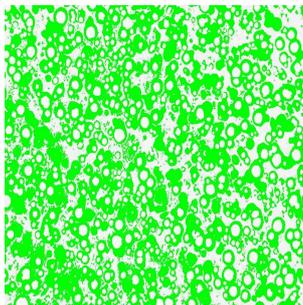
(n) Micrografía atacada y procesada correspondiente al punto medio (punto 5 en la Figura 8.2) para determinación del porcentaje de ferrita.



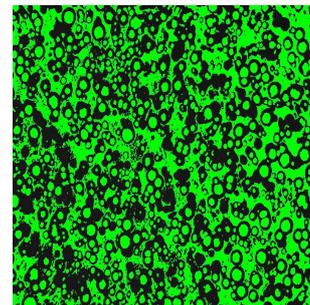
(ñ) Micrografía atacada y procesada correspondiente al punto medio (punto 5 en la Figura 8.2) para determinación del porcentaje de perlita más grafito.



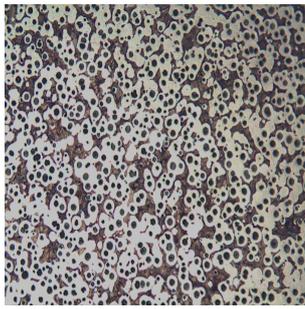
(o) Micrografía atacada sin procesar correspondiente al punto medio derecho (punto 3 en la Figura 8.2).



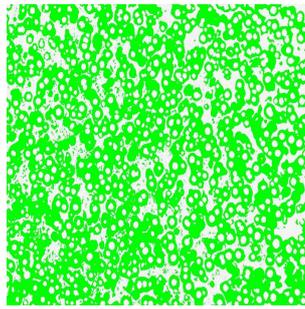
(p) Micrografía atacada y procesada correspondiente al punto medio derecho (punto 3 en la Figura 8.2) para determinación del porcentaje de ferrita.



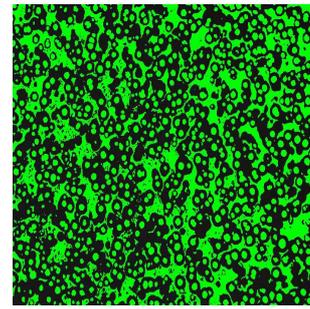
(q) Micrografía atacada y procesada correspondiente al punto medio derecho (punto 3 en la Figura 8.2) para determinación del porcentaje de perlita más grafito.



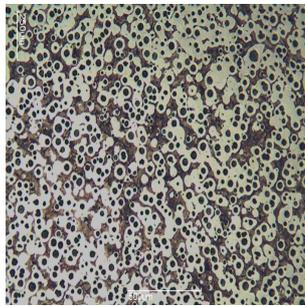
(r) Micrografía atacada sin procesar correspondiente al punto inferior izquierdo (punto 8 en la Figura 8.2).



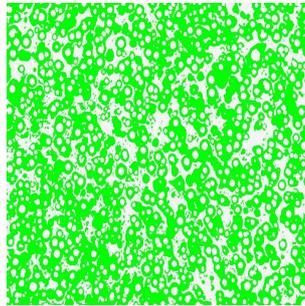
(s) Micrografía atacada y procesada correspondiente al punto inferior izquierdo (punto 8 en la Figura 8.2) para determinación del porcentaje de ferrita.



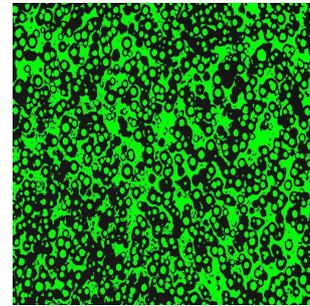
(t) Micrografía atacada y procesada correspondiente al punto inferior izquierdo (punto 8 en la Figura 8.2) para determinación del porcentaje de perlita más grafito.



(u) Micrografía atacada sin procesar correspondiente al punto inferior derecho (punto 4 en la Figura 8.2).

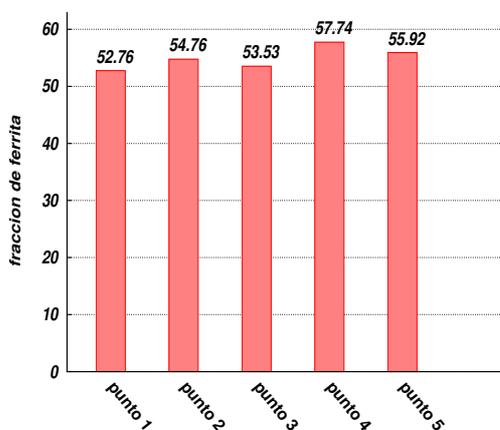


(v) Micrografía atacada y procesada correspondiente al punto inferior derecho (punto 4 en la Figura 8.2) para determinación del porcentaje de ferrita.

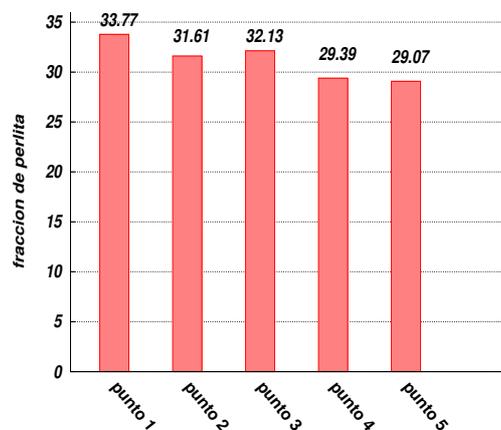


(w) Micrografía atacada y procesada correspondiente al punto inferior derecho (punto 4 en la Figura 8.2) para determinación del porcentaje de perlita más grafito.

Figura 8.8: Micrografías empleadas para la determinación de las fracciones volumétricas de ferrita y perlita.



(a) Fracción de ferrita correspondiente a los puntos uno a cinco mostrados en la Figura 8.2.



(b) Fracción de perlita correspondiente a los puntos uno a cinco mostrados en la Figura 8.2.

Figura 8.9: Fracciones volumétricas de ferrita y de perlita correspondiente a los puntos uno a cinco indicados en la Figura 8.2.

### Registro de la temperatura

Las curvas de enfriamiento correspondiente a un punto de las probetas de sección circular y cuadrada, se obtuvieron mediante una termocupla tipo K dispuesta a aproximadamente 35 mm desde la base en el caso del probetero cilíndrico (Figura 8.2), y mediante una termocupla tipo K recubierta en un tubo de cuarzo dispuesta en dirección horizontal en el caso del probetero de sección cuadrada variable. Los alambres tipo K de las termocuplas se conectaron mediante fichas compensadas mini K y cables del mismo tipo embebidos en una malla metálica a una placa de adquisición de datos de 12 bits de precisión a través de la cual se transmitieron los datos a la PC en la cual se registraron las curvas de enfriamiento durante el ensayo, resultando las curvas mostradas en la Figura 8.7.<sup>4</sup>

### 8.3.2. Procedimiento computacional

La evolución térmica se simuló mediante el modelo macroestructural presentado en el Capítulo 4, y la evolución microestructural durante la solidificación y las transformaciones de fase en estado sólido, fueron llevadas a cabo mediante los modelos presentados en los Capítulos 5 y 6 respectivamente.

Dada la simetría del probetero, solo se discretizó su plano longitudinal medio con elementos cuadriláteros de cuatro nodos: 200 para la pieza y 250 para el molde (Figura 8.10). Además se utilizaron elementos de contacto para simular el flujo de calor entre la pieza y el molde y elementos superficiales para representar la extracción de calor por convección en las superficies exteriores de la pieza y del molde en contacto con el ambiente. Un esquema del conjunto pieza-molde junto a las condiciones de contorno y la malla de elementos finitos empleadas en las simulaciones puede verse en la Figura 8.10.

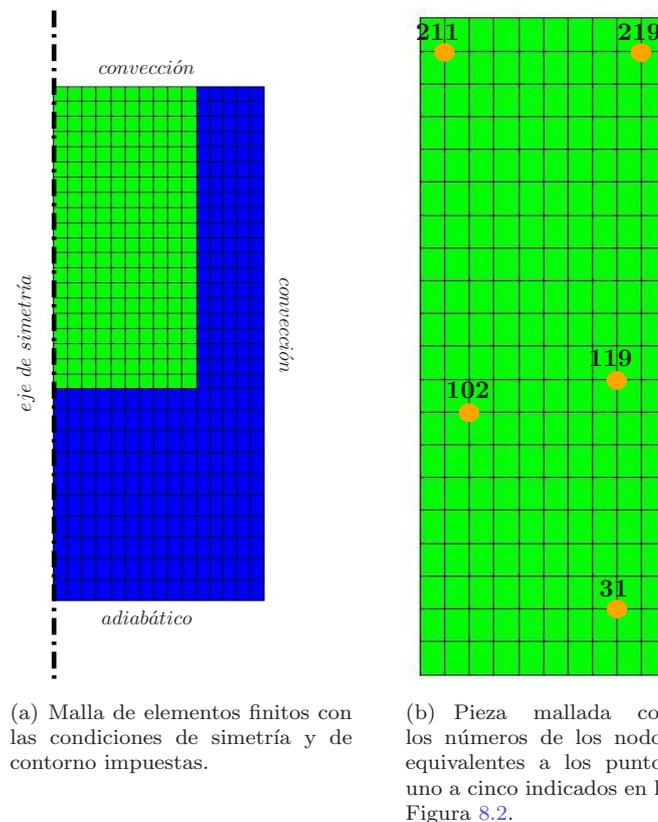


Figura 8.10: Malla de elemento finitos empleada en la simulación del probetero cilíndrico.

<sup>4</sup>Si bien se colaron cinco probetas, tres cilíndricas y dos de sección cuadrada variable, solo se muestran las curvas de enfriamiento que resultaron ser las medias de ambos tipos de probeteros.

En las Tablas 8.5 y 8.6 se indican los valores de los coeficientes y de las propiedades termo-físicas de la fundición y de la arena utilizadas en la simulación numérica. La temperatura inicial de la pieza se asume uniforme e igual a la máxima temperatura registrada por la termocupla al momento de llevar a cabo los ensayos: 1251,05°C. Para el molde se adopta la temperatura registrada por el sensor ambiente al momento de iniciar el experimento: 23,45°C.

Temperatura [°C]	Conductividad [J/sm°C]	Calor específico [kJ/kgK]
20	-	500
280	44.1	-
420	40.9	-
560	37.1	-
600	-	750
700	33.6	-
800	-	750
840	28.1	-
980	22.5	-
1020	18.8	-
1145	-	820
1155	-	840
1400	120	840

Densidad [kg/m<sup>3</sup>]: 7000

MODELO DE LAS TRANSFORMACIONES DE FASE DURANTE LA SOLIDIFICACIÓN

Calor latente eutéctico [kJ/kg]: $L_{eutético} = 170$
Coefficiente de difusión del C en el líquido y en la austenita [m <sup>2</sup> /s]: $D_C^L = 5 \times 10^{-10}$ , $D_C^\gamma = 9 \times 10^{-11}$
Coefficientes de nucleación grafito: $b^M = 1 \times 10^{13}$ [nºgrano/m <sup>3</sup> °Cs] y $c^M = 340$ [°C]
Radio inicial de los nódulos de grafito [m]: $R_{gr}^0 = 1 \times 10^{-6}$
Parámetro de nucleación austenita [nºgrs/m <sup>3</sup> °C]: $A_\gamma = 1 \times 10^7$
Coefficiente de Gibbs-Thompson [Km]: $\Gamma_{GT} = 2 \times 10^{-7}$
Densidad del grafito y de la austenita [kg/m <sup>3</sup> ]: $\rho_{gr} = 2023$ , $\rho_\gamma = 7000$

MODELO DE LAS TRANSFORMACIONES DE FASE EN ESTADO SÓLIDO

Espesor inicial de la capa límite delante del frente de transformación (Stefanescu, 2009) [m]: $\delta = 5 \times 10^{-10}$
Calor latente ferrita [kJ/kg]: $L_\alpha = 40$
Cantidad inicial de granos de ferrita [granos]: $n_\alpha = 4$
Radio inicial de los granos de ferrita [m]: $R_\alpha^0 = 1 \times 10^{-7}$
Calor latente perlita [kJ/kg]: $L_P = 70$
Coefficiente de nucleación de las colonias de perlita [nºgrs/m <sup>3</sup> °C]: $\mu_P = 1 \times 10^{12}$ .
Energía interfacial en la intecara ferrita/cementita (Capdevilla et al., 2005b) [J/m <sup>2</sup> ]: $\sigma^{\alpha/\theta} = 9,4 \times 10^{-1}$
Cambio de entalpía debido a la descomposición eutectoide (Zener, 1946) [J/m <sup>3</sup> ]: $\Delta H_V^P = 4,19 \times 10^6$
Temperatura eutectoide metaestable (Kapturkiewicz et al., 2005) [°C]: $T_{eM} = 731,7$

Tabla 8.5: Propiedades termo-físicas y valores de los coeficientes y de los parámetros de los modelos metalúrgicos de los cambios de fase de la fundición.

En las Figuras 8.11(a) y 8.11(b) se grafican las curvas y las velocidades de enfriamiento simuladas correspondientes a los nodos 211, 219, 119, 31 y 102 (puntos 1, 2, 3, 4 y 5 en la Figura 8.2). Del análisis de ambas figuras se pone de manifiesto que se da una relación entre las velocidades de enfriamiento y la extensión de la meseta de solidificación en los cinco nodos considerados. Las curvas de enfriamiento correspondientes a los nodos con mayor velocidad de enfriamiento al inicio de la solidificación, nodos 31 y 219, no presentan un amesetamiento en su curva de enfriamiento durante este cambio de fase, esto resulta razonable teniendo en cuenta ambos nodos están en contacto con las paredes lateral e inferior del molde, y con la pared lateral del molde y del ambiente respectivamente. Las velocidades de enfriamiento de los nodos 119 y 211 son intermedias entre las de los dos nodos cuya velocidad de enfriamiento es mayor, 219 y 31, y la del nodo ubicado en la zona central de la pieza, nodo 102, cuya velocidad de enfriamiento es la menor de los cinco nodos.

Temperatura [°C]	Conductividad [ $J/sm^{\circ}C$ ]	Densidad [ $kg/m^3$ ]	Calor específico [ $kJ/kgK$ ]
20	-	1565	-
100	0.478	1561	1045
200	0.505	1557	1071
300	0.517	1553	1096
400	0.516	1548	1020
500	0.511	1542	1143
600	0.507	1535	1167
700	0.507	1530	1191
800	0.517	1526	1215
900	0.547	1522	1238
1000	0.600	1518	1262
1100	0.682	1512	1285
1200	0.805	1508	1309
1300	0.973	1503	1333
1400	1.194	1498	1356

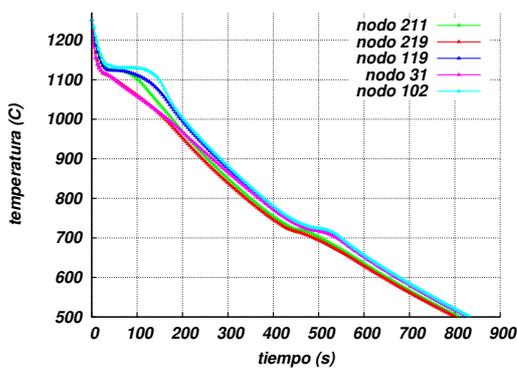
Tabla 8.6: Propiedades termofísicas de la arena (probetero cilíndrico).

Temperatura [°C]	Coefficiente conductancia [ $J/sm^2^{\circ}C$ ]
20	100
600	400
1170	1000
1400	1000

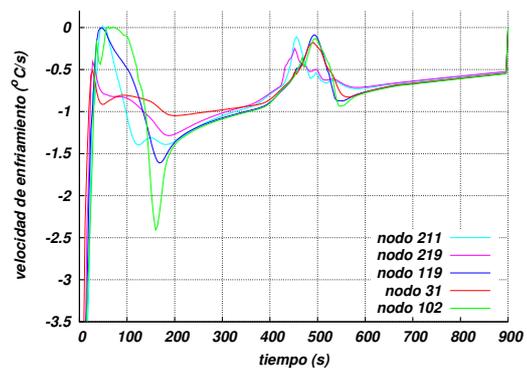
Tabla 8.7: Coeficientes de conductancia de los elementos de contacto pieza-molde (probetero cilíndrico).

Interfaz	Coefficiente de transferencia de calor [ $J/sm^2^{\circ}C$ ]
Fundición - Aire	70
Molde - Aire	70

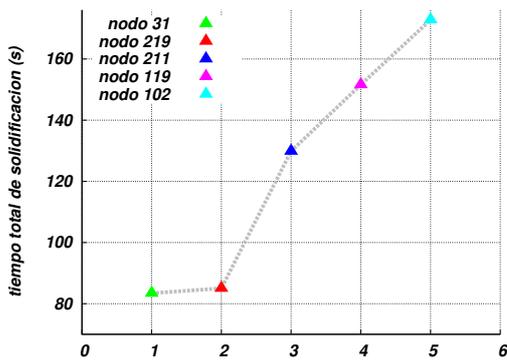
Tabla 8.8: Coeficientes de convección pieza-ambiente y molde-ambiente (probetero cilíndrico).



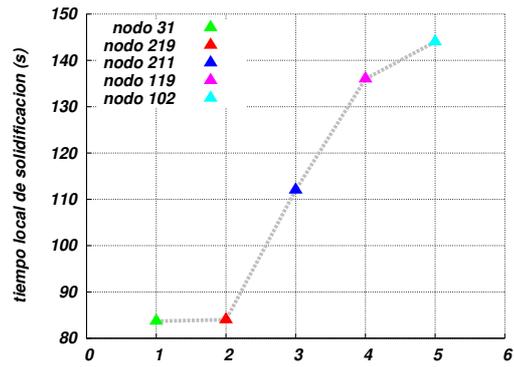
(a) Comparación de las curvas de enfriamiento.



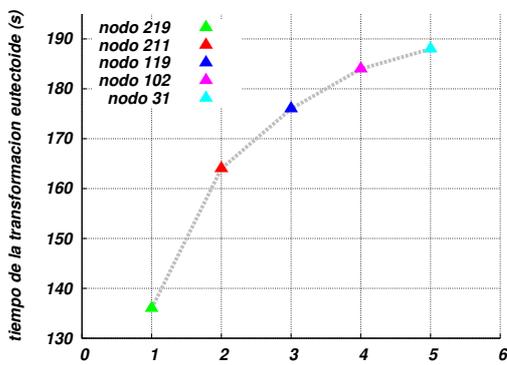
(b) Comparación de las velocidades de enfriamientos.



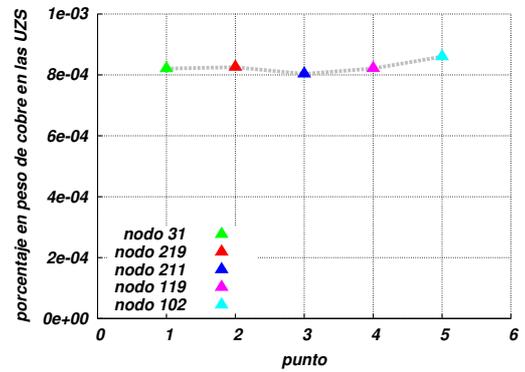
(c) Comparación de los tiempos totales de solidificación.



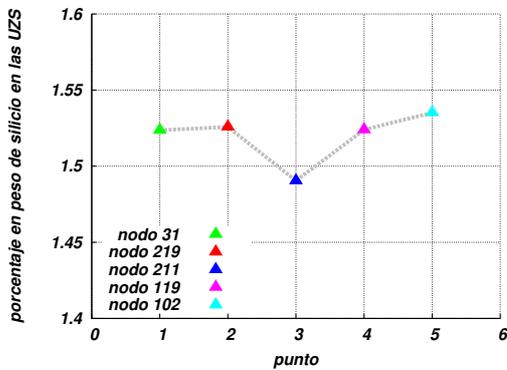
(d) Comparación de los tiempos locales de solidificación.



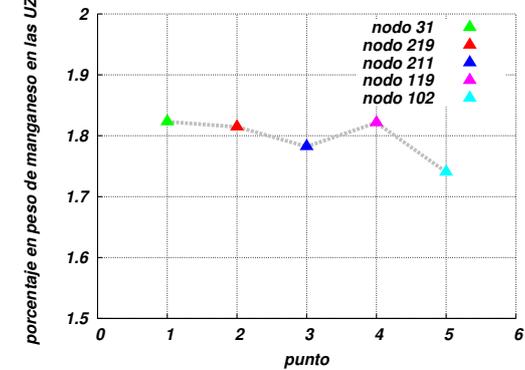
(e) Comparación de los tiempos de la transformación eutectoide.



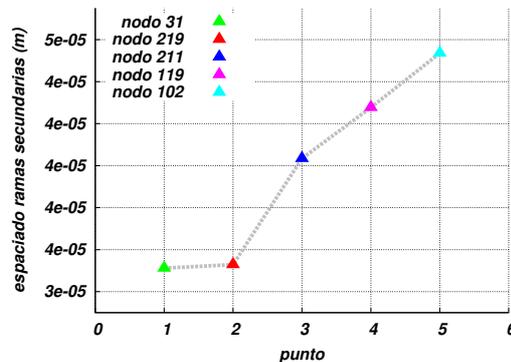
(f) Comparación de los porcentajes de cobre en las últimas zonas en solidificar.



(g) Comparación de los porcentajes de silicio en las últimas zonas en solidificar.

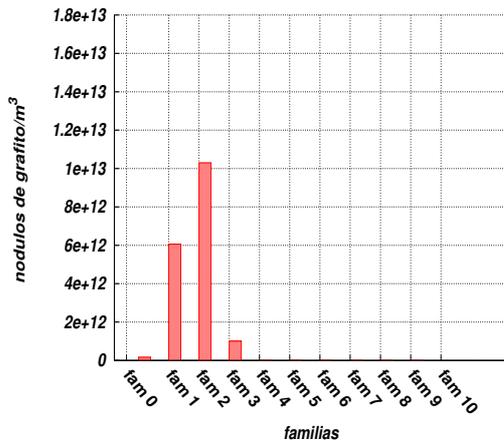


(h) Comparación de los porcentajes de manganeso en las últimas zonas en solidificar.

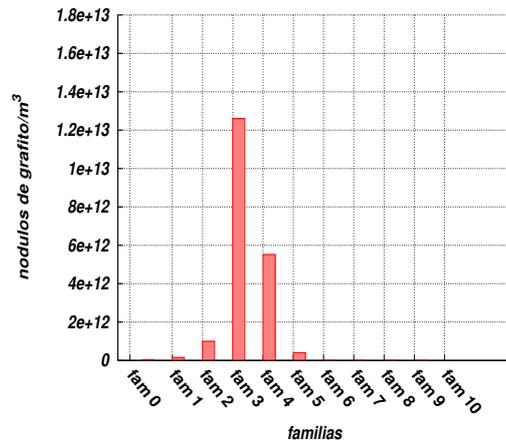


(i) Comparación del espaciado entre las ramas secundarias de las dendritas de austenita.

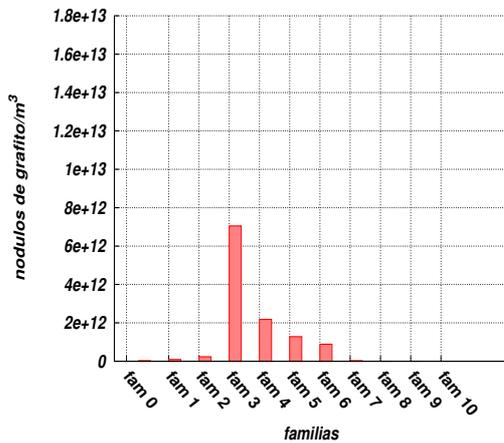
Figura 8.11: Resultados numéricos correspondientes al probetero para determinación del CE de sección circular.



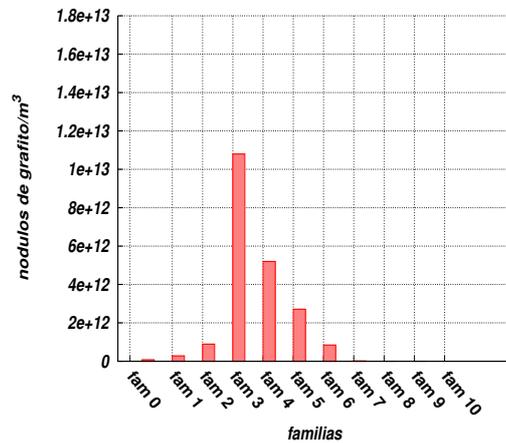
(a) Densidad de nódulos de grafito correspondientes al nodo 211 según las diez familias definidas en la Tabla 8.3.



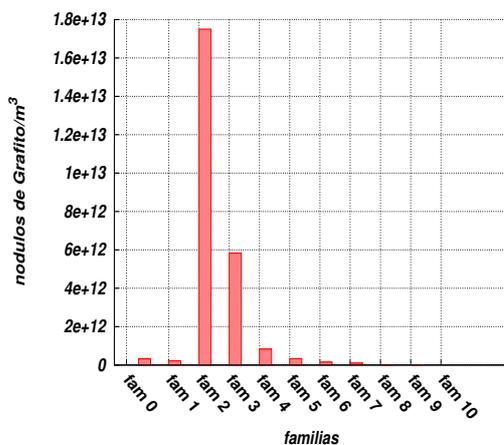
(b) Densidad de nódulos de grafito correspondiente al nodo 219 según las diez familias definidas en la Tabla 8.3.



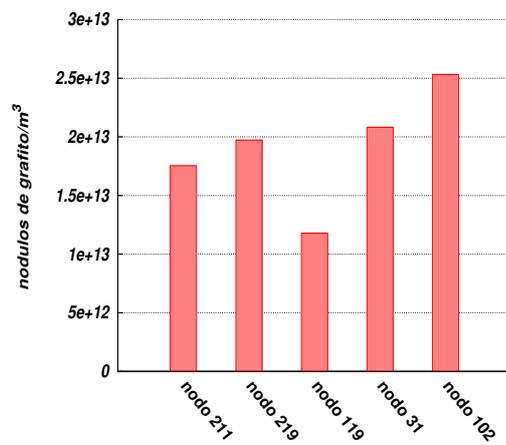
(c) Densidad de nódulos de grafito correspondiente al nodo 119 según las diez familias definidas en la Tabla 8.3.



(d) Densidad de nódulos de grafito correspondiente al nodo 31 según las diez familias definidas en la Tabla 8.3.



(e) Densidad de nódulos de grafito correspondiente al nodo 102 según las diez familias definidas en la Tabla 8.3.



(f) Densidad total de nódulos de grafito correspondientes a los puntos uno a cinco mostrados en la Figura 8.2.

Figura 8.12: Densidad de nódulos de grafito por unidad de volumen correspondientes a los puntos uno a cinco indicados en la Figura 8.2 divididos en las diez familias definidas en la Tabla 8.3.

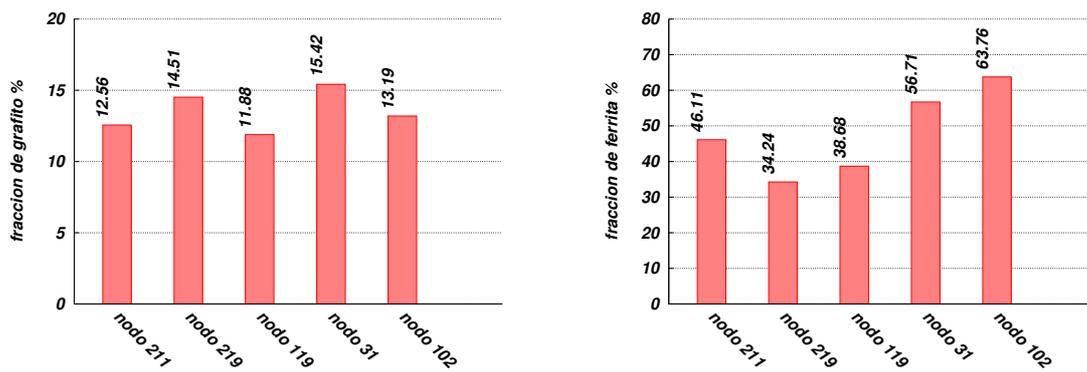
Finalizada la solidificación y a medida que la temperatura del molde aumenta y el punto caliente se desplaza hacia abajo, las curvas de enfriamiento de los dos nodos superiores, 211 y 219, se cruzan con la curva de enfriamiento del nodo 119, el cual inicialmente enfriaba a mayor velocidad, siendo la velocidad de enfriamiento de los nodos ubicados en la parte superior de la pieza en contacto con el ambiente, nodos 211 y 219, mayor que la de los nodos 119, 102 y 31. En las Figuras 8.11(c) y 8.11(d) se grafican los valores de los tiempos totales y locales de solidificación que ordenados de menor a mayor resultan: nodo 31, nodo 219, nodo 211, nodo 119 y finalmente nodo 102. Finalizada la solidificación, se observa que existe una relación directa entre los tiempos durante los cuales se desarrollan las transformaciones eutécticoide estable y metaestable (Figura 8.11(e)) y las velocidades de enfriamiento de los nodos previo al desarrollo de ambos cambios de fase, los cuales, ordenados de menor a mayor resultan: nodo 219, nodo 211, nodo 119, nodo 102 y finalmente el nodo 31.

Tal como se mencionó, el cambio en el orden de los tiempos totales y locales de solidificación y el tiempo de las transformaciones eutécticoide estable y metaestable, se debe al modo de enfriamiento del probetero. A medida que el molde aumenta su temperatura, el flujo de extracción de calor que es mayor en los puntos ubicados en el plano superior y próximos al ambiente (Figura 8.2), pasa a ser mayor en los puntos de la probeta ubicados en su parte inferior, donde el probetero encuentra a una menor temperatura y es capaz de absorber más energía al poseer mayor cantidad de arena.

En las Figuras 8.11(f), 8.11(g) y 8.11(h), se grafican los porcentajes en peso correspondientes al Cu, al Si y al Mn en las UZS ordenados de acuerdo al tiempo local o total de solidificación (Figuras 8.11(d) o 8.11(c)). En el caso de los primeros elementos se observa que existe una diferencia despreciable de los porcentajes en peso del Si y del Cu microsegregados en los cinco nodos, en tanto el porcentaje de Mn en las UZS, a excepción del nodo 119, tiende a disminuir a medida que el tiempo local de solidificación aumenta.

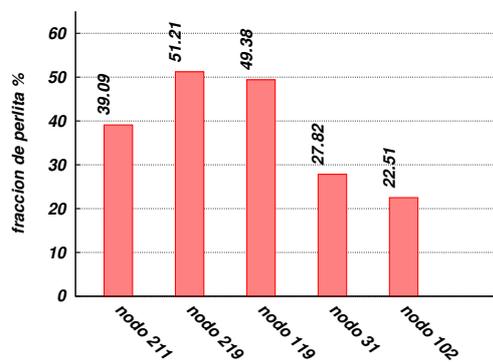
En la Figura 8.11(i) se grafican los valores correspondientes al SDAS de las dendritas de austenita al final de la solidificación en los cinco nodos ordenados de acuerdo al tiempo local o total de solidificación (Figuras 8.11(d) o 8.11(c)). En dicha figura se observa como a medida que el tiempo local o total de solidificación aumenta, el SDAS también aumenta, dicho de otro modo, a medida que la velocidad de enfriamiento aumenta, la microestructura de solidificación tiende a refinarse obteniéndose un SDAS menor, con la consiguiente disminución del tamaño de las células eutécticas y una distribución de las microsegregaciones más uniforme en el grano de austenita.

En la Figura 8.12 se grafican las densidades de los nódulos de grafito correspondientes a los cinco nodos indicados en la Figura 8.10(b) obtenidos al final de las transformaciones de fase en estado sólido y clasificados según las diez familias indicadas en la Tabla 8.3 para cada uno de los puntos. Tal como se observa en las Figuras 8.12(b), 8.12(c) y 8.12(d), la mayor cantidad de nódulos por unidad de volumen pertenecen a la familia 3, a excepción de los nodos 211 y 102 en los cuales la mayor densidad de nódulos de grafito pertenecen a la familia 2 (Figuras 8.12(a) y 8.12(e)). En tanto en todos los nodos la densidad de nódulos de grafito pertenecientes a las familias 1, y 7 – 10 resultan despreciables. A partir de la gráfica mostrada en la Figura 8.12(f), se observa que el nodo 102, cuyo tiempo total y local de solidificación son los mayores (Figuras 8.11(c) y 8.11(d)), es el que presenta la densidad de nódulos de grafito más alta, seguido de los nodos 31 y 219. En estos dos últimos nodos, aún cuando los tiempos total y local de solidificación son los menores de los cinco nodos empleados en el análisis, los elevados valores de las densidades de nódulos de grafito, pueden deberse a los mayores sobreenfriamientos alcanzados antes de que la solidificación finalice y a la ausencia de recalcificaciones durante la solidificación. Finalmente, los nodos cuyas velocidades de enfriamiento durante la solidificación son medias, nodos 211 y 119, presentan un valor medio de nódulos de grafito entre los nodos 102, 31 y 211. En las Figuras 8.13(a), 8.13(b) y 8.13(c) se grafican las fracciones volumétricas de grafito, ferrita y perlita respectivamente. A partir de un simple análisis y comparando con las Figuras 8.11(c), 8.11(d) y 8.11(e), se observa que las fracciones volumétricas de los microconstituyentes no guarda relación, ni con los



(a) Comparación de la fracción volumétrica de grafito.

(b) Comparación de la fracción volumétrica de ferrita.



(c) Comparación de la fracción volumétrica de perlita.

Figura 8.13: Fracciones de grafito, ferrita y perlita simuladas correspondientes al probetero de sección circular.

tiempos totales y locales de solidificación, ni con el tiempo de la transformación eutectoide. Sin embargo, al analizar la relación entre la densidad total de nódulos de grafito y las fracciones de grafito (Figuras 8.12(f) y 8.13(a)), se observa que los nodos para los cuales la familia 3 es considerablemente mayor, nodos 219 y 31, se obtienen las mayores fracciones de grafito, seguidos por el nodo 102 en el cual la familia 2 es la más grande y a su vez la densidad total de nódulos de grafito también, por otro lado y de acuerdo a la Figura 8.12(f), las fracciones de grafito restantes corresponden a los nodos 211 y 119, lo cual se corresponde con la densidad total de nódulos de grafito (Figura 8.12(f)). En la Figura 8.13(b), se observa que a los nodos 102 y 31, para los cuales las densidades totales de nódulos de grafito son las más grandes, le corresponden las mayores fracciones volumétricas de ferrita, seguidas por los nodos 211, 119 y 219. A partir de la observación de la Figura 8.13(c) se pone de manifiesto, aunque sea parcialmente, el carácter competitivo de las transformaciones eutectoides estable y metaestable, pues las fracciones de perlita varían de forma inversa a las de la ferrita.

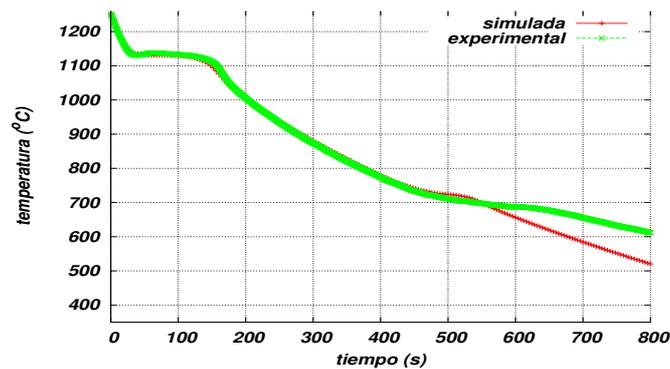
### 8.3.3. Comparación de los resultados numéricos y experimentales

En las Figuras 8.14(a) y 8.14(b) se superponen las curvas de enfriamiento y las velocidades de enfriamiento simuladas y experimentales correspondientes al nodo 102 y al punto 5 respectivamente (Figuras 8.10(b) y 8.2 respectivamente).

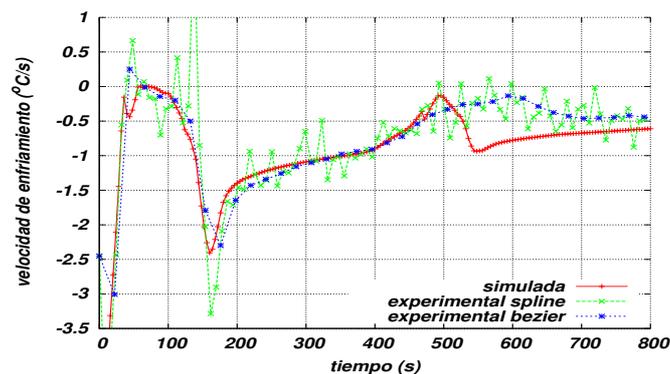
Del análisis de ambas figuras, se concluye que tanto el sobreenfriamiento como la recalcancia registradas durante la solidificación en los ensayos, concuerdan con los obtenidos en las simulaciones. Al igual que la curva y la velocidad de enfriamiento desde el final de la solidificación y hasta el comienzo de la transformación eutectoide estable.

Finalizada las transformaciones eutectoides estable y metaestable, se registra una marcada diferencia en

las velocidades de enfriamiento simulada y experimental, tal como se muestra en las Figuras 8.14(a) y 8.14(b). Esta diferencia puede deberse a: la menor extensión de las transformaciones eutectoides estable y metaestable en las simulaciones que en las mediciones experimentales, o a los valores de los parámetros termofísicos de la aleación o del molde empleados en las simulaciones a temperaturas menores al límite inferior del intercrítico eutectoide metaestable, o al desgranamiento que comienza a sufrir el molde a partir de los 720°C tal como se observó y registró en los ensayos, lo cual modificó las condiciones de contorno en los ensayos con respecto a las consideradas en las simulaciones.



(a) Comparación de la evolución de la temperatura medida experimentalmente y simulada.



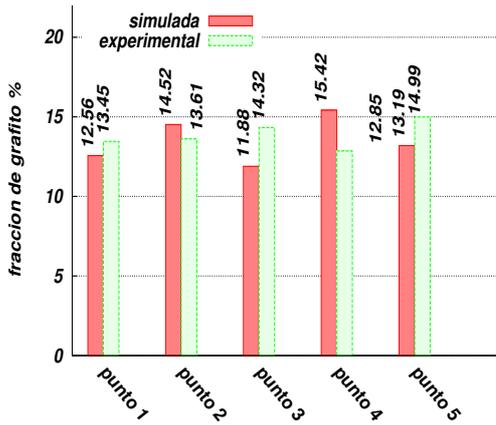
(b) Comparación de la velocidad de enfriamiento experimental y simulada.

Figura 8.14: Evolución de la temperatura y de la velocidad de enfriamiento correspondiente al punto cinco mostrado en la Figura 8.2 y al nodo ciento dos de la malla mostrada en la Figura 8.10(b).

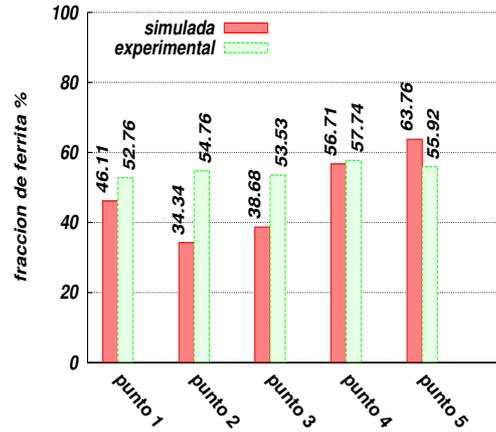
En las Figuras 8.15(a), 8.15(b), y 8.15(c) se grafican las fracciones de grafito, de ferrita y de perlita obtenidas en la simulación y en los ensayos de laboratorio en los puntos uno a cinco mostrados en la Figura 8.2 y en los cinco nodos indicados en la Figura 8.10(b)<sup>5</sup>. En la Figura 8.15(a) se observa que al haber considerado el crecimiento de los nódulos de grafito durante todo el enfriamiento, los valores de las fracciones de grafito en los nodos resultaron muy próximos a los medidos en el laboratorio. Al analizar la Figura 8.15(b), se observa que en los nodos 31, 102 y 211 los valores de las fracciones de ferrita simulados son muy próximos a los registrados en el laboratorio en los puntos 4, 5 y 1 respectivamente, en tanto en los nodos 219 y 119 resultaron menores las cantidades de ferrita simuladas que las medidas en el laboratorio en los puntos 2 y 3. Por otro lado, en la Figura 8.15(c) se observa que las valores de las fracciones de perlita que mejor se ajustan a los

<sup>5</sup>En este punto resulta importante hacer notar que las fracciones de fase calculadas en el laboratorio son por unidad de área. No obstante la fracción de grafito podría haberse determinado por unidad de volumen a partir del valor calculado por unidad de área (Noguchi y Nagaoka, 1985), no ocurre lo mismo con las fracciones de ferrita y de perlita, motivo por el cual y para ser consistente con las cantidades a comparar, las fracciones de fase simuladas por unidad de volumen se compararon con las fracciones medidas experimentalmente por unidad de área

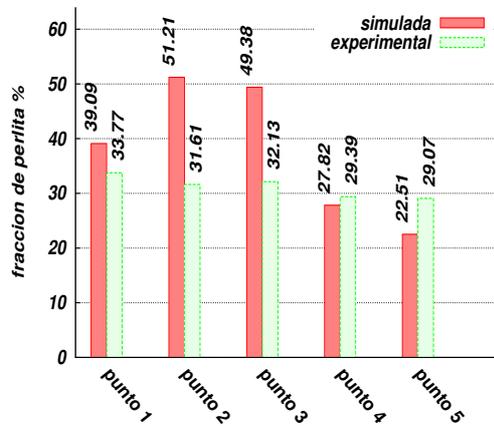
valores medidos experimentalmente, corresponden a los nodos 31, 102 y 211, en tanto los valores que más difieren de los obtenidos a partir de los experimentos, corresponden, al igual que en el caso de la ferrita, a los nodos 219 y 119. Por último y tal como se mencionó, al observar la cantidad total de nódulos de grafito por unidad de volumen correspondientes a los puntos uno a cinco mostradas en la Figura 8.12(f), se observa que la misma guarda una relación directa con las fracciones de ferrita simuladas, lo cual puede deberse a la mayor superficie de nucleación que existe al aumentar la cantidad total de nódulos de grafito por unidad de volumen.



(a) Fracciones de grafito experimentales y simuladas correspondientes a cuatro de los cinco puntos mostrados en la Figura 8.2.



(b) Fracciones de ferrita experimentales y simuladas correspondientes a cuatro de los cinco puntos mostrados en la Figura 8.2.



(c) Fracciones de perlita experimentales y simuladas correspondientes a cuatro de los cinco puntos mostrados en la Figura 8.2.

Figura 8.15: Comparación de las fracciones de fase experimentales y simuladas correspondientes a cuatro de los cinco puntos mostrados en la Figura 8.2.

En la Figura 8.16 se comparan los valores de las densidades de los nódulos de grafito correspondientes a los cinco puntos indicados en la Figura 8.2 obtenidos al final de las transformaciones de fase en estado sólido y clasificados según las diez familias indicadas en la Tabla 8.3. El mejor acuerdo entre las cantidades medidas experimentalmente y las simuladas se dan entre el nodo 211 y el punto 1 (Figura 8.16(a)). Por otro lado, las mayores diferencias entre las densidades de nódulos medidas y las simuladas en los puntos 2, 3 y 4, corresponden a la familia 3. La mayor diferencia entre las densidades de nódulos medidas y las simuladas se presenta en el punto 5 y corresponde a la familia 2, cabe recordar que en este punto la velocidad de enfriamiento es la menor durante todo el proceso y la meseta de solidificación es la mayor de los cinco puntos

analizados (Figuras 8.11(a) y 8.11(b)). Un factor común en todos los puntos es que la cantidad de nódulos de grafito pertenecientes a las familias 0, 7, 8 y 9 son despreciables frente a las mismas cantidades pertenecientes a las familias 2 y 3 respectivamente, en las cuales, no obstante existen diferencias entre los valores simulados y los obtenidos experimentalmente, al observar las Figuras 8.16(a), 8.16(b), 8.16(c), 8.16(d) y 8.16(e), se ve que la distribución de los tamaños de los nódulos de grafito simuladas y obtenidas en el laboratorio presentan la misma tendencia.

Al analizar la relación entre las fracciones volumétricas de grafito (Figura 8.15(a)), y la distribución de tamaños de los nódulos de grafito (Figura 8.16), medidas experimentalmente y simuladas, se observa que existe una relación casi directa entre ambas cantidades. Observándose la misma tendencia entre la distribución total de los tamaños de los nódulos de grafito, y la fracción volumétrica de ferrita simulada, lo cual puede deberse a la mayor o menor superficie de nucleación disponible para los granos de ferrita al tener más, o menos superficie de nucleación.

Finalmente y desde un punto de vista tecnológico, se observa un buen acuerdo en los valores de las fracciones de ferrita y de perlita medidas experimental y numéricamente, en la distribución de tamaños de los nódulos de grafito, la meseta de solidificación, la velocidad de enfriamiento y de los tiempos locales y totales de solidificación.

## 8.4. Probeta de sección cuadrada

### 8.4.1. Procedimiento experimental

En esta sección los resultados computacionales se comparan con los resultados de las pruebas experimentales presentadas en Chiarella (2005). En dicho trabajo, una fundición nodular de composición levemente hipereutéctica fué colada en probeteros para determinación de CE de sección cuadrada en cuyos centros se ubican termocuplas tipo K cubiertas con un tubo de cuarzo (Figura 8.17). En el estudio termo-metalúrgico, Chiarella (2005) registró la curva de enfriamiento y llevó a cabo un estudio metalográfico en diez probeteros. El estudio metalúrgico consistió en la preparación de ocho muestras (ocho posiciones diferentes dentro de una misma pieza) a partir de las cuales cuantificó las fases presentes y caracterizó los nódulos de grafito en función de su tamaño y distribución.

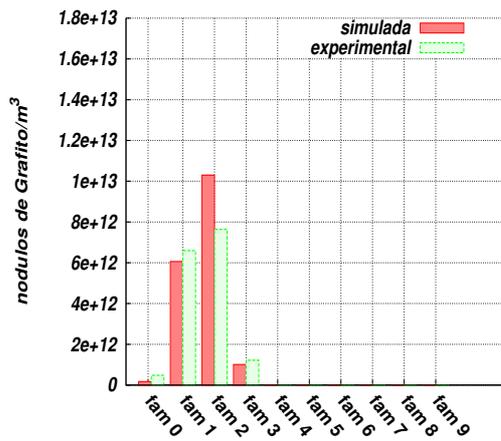
La aleación fue fundida en un horno de inducción de alta frecuencia marca Birlec de 500 kg de capacidad, y la carga empleada consistió en: 28 % chatarra de acero 1010, 70 % fundición nodular de retorno, 0,5 % grafito y 2,5 % de FeSi (75 % Si).

El procedimiento de nodularización y de inoculación se efectuó a través del método Sandwich. El tratamiento del líquido se efectuó con un 1 % de FeMg y 0,3 % de FeSi (75 % Si). Las composiciones químicas de las fundiciones empleadas por Chiarella (2005) se listan en las Tablas 8.9 y 8.10.

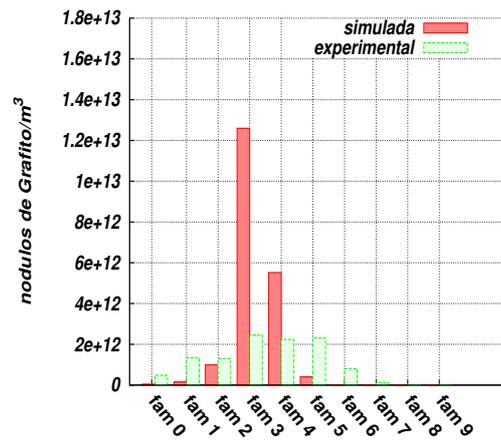
Tal como se mencionó en el primer párrafo de esta subsección, llenó diez copas con dos coladas de composiciones químicas diferentes (Tablas 8.9 y 8.10). Una vez que procesó los resultados correspondientes a la evolución térmica; a las fracciones volumétricas de grafito, ferrita y perlita; y a la distribución de los tamaños de los nódulos de grafito, seleccionó los resultados correspondientes a los cuatro puntos mostrados en la Figura 8.18 de la probeta que registró los valores medios de las cantidades mencionadas para su contrastación con los resultados numéricos obtenidos en esta tesis.<sup>6</sup>

A partir de las mediciones experimentales mencionadas en el párrafo anterior, Chiarella (2005) determinó los diámetros máximo y mínimo de los nódulos de grafito, siendo sus valores  $62,116\mu\text{m}$  y  $10,084\mu\text{m}$  respectivamente. Tomando estos valores como límites de un intervalo y para facilitar la interpretación y la

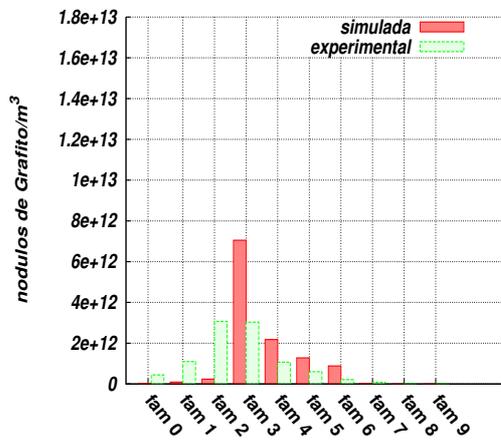
<sup>6</sup>A través de la elección de cuatro puntos cercanos se trató de eliminar la influencia de la velocidad de enfriamiento en las fracciones de las fase.



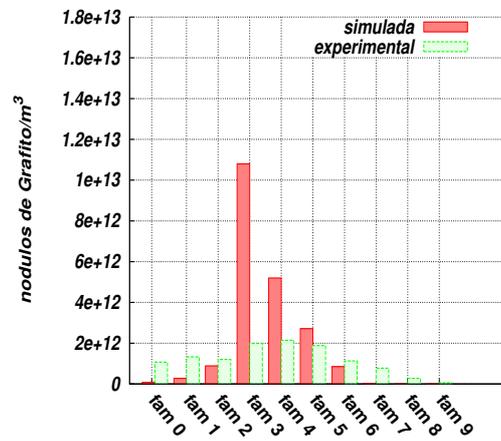
(a) Densidades de nódulos de grafito experimentales y simuladas correspondientes al punto uno mostrado en la Figura 8.2.



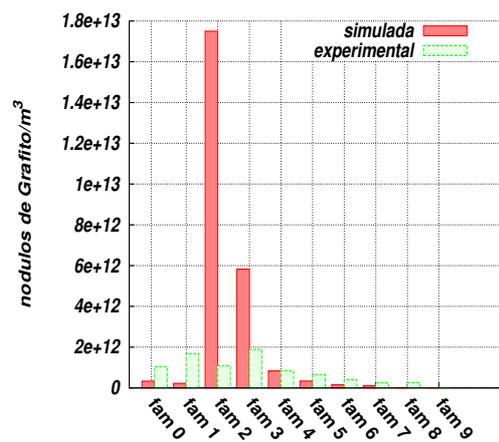
(b) Densidades de nódulos de grafito experimentales y simuladas correspondientes al punto dos mostrado en la Figura 8.2.



(c) Densidades de nódulos de grafito experimentales y simuladas correspondientes al punto tres mostrado en la Figura 8.2.



(d) Densidades de nódulos de grafito experimentales y simuladas correspondientes al punto cuatro mostrado en la Figura 8.2.



(e) Densidades de nódulos de grafito experimentales y simuladas correspondientes al punto cinco mostrado en la Figura 8.2.

Figura 8.16: Comparación de las densidades de nódulos de grafito experimentales y simuladas correspondientes a cuatro de los cinco puntos mostrados en la Figura 8.2.

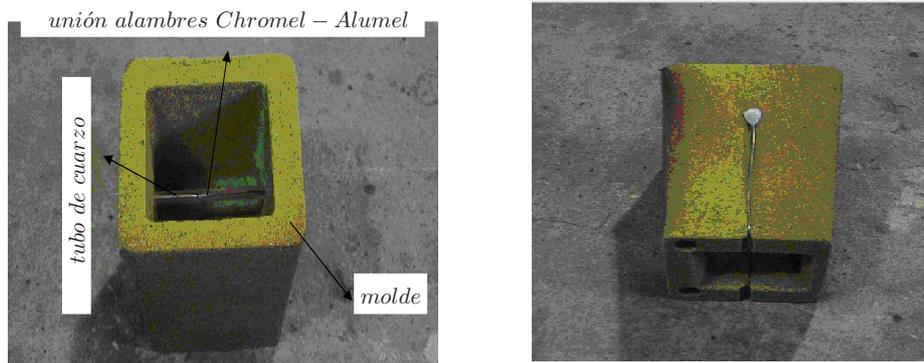


Figura 8.17: Dos vistas de un probetero de sección cuadrada para determinación del CE.

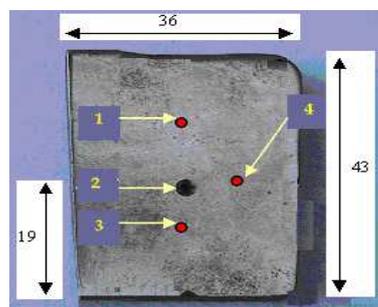


Figura 8.18: Vista de un corte longitudinal con la indicación de los cuatro puntos seleccionados para el estudio microestructural de la probeta de sección cuadrada.

distribución de los nódulos de grafito según su tamaño, dividió dicho intervalo en diez subintervalos resultando once familias cuyos radios limitantes de cada una se muestran en la Tabla 8.11.

Elemento	C	Si	Mn	P	S	Cr	Cu	CE
%	3,64	2,37	0.21	0,049	0.043	0.06	0.01	4.4463

Tabla 8.9: Composición química de la primer colada (probeta cuadrado).

Elemento	C	Si	Mn	P	S	Cr	Cu	CE
%	3,60	2,49	0.26	0,047	0.043	0.05	0.01	4.4457

Tabla 8.10: Composición química de la segunda colada (probeta cuadrado).

### 8.4.2. Procedimiento computacional

La simulación del enfriamiento de la fundición nodular en el probetero para determinación del CE mostrado en la Figura 8.17, se llevó a cabo según los modelos macro y microestructurales descritos y desarrollados en los Capítulos 4, 5 y 6. Aprovechando la simetría de la pieza se modeló un cuarto del conjunto pieza-molde con elementos hexaédrico de 8 nodos: 1500 para el molde y 1000 para la pieza. Además, se emplearon elementos de contacto para representar el flujo de calor entre la pieza y el molde, y elementos de superficie para representar la extracción de calor por convección y radiación entre la superficie exterior del molde y de la pieza con el ambiente. En las Tablas 8.12 y 8.13 se indican los valores de los coeficientes y de las propiedades termo-físicas de la fundición y de la arena utilizadas en la simulación numérica. La temperatura inicial de la pieza se asume uniforme e igual a la máxima temperatura registrada en las mediciones: 1226°C. Para el molde se adopta una temperatura inicial de 15°C.

Familia	Radio $\mu m$
1	0-5
2	5-8
3	8-11
4	11-14
5	14-17
6	17-20
7	20-23
8	23-26
9	26-29
10	29-32
11	32-35

Tabla 8.11: Radios de los nódulos de grafito que delimitan cada familia del probetero cuadrado.

Las expresiones empleadas para el cálculo de las temperaturas de cambio fase: eutéctica y límite superior e inferior del intercrítico eutectoide estable; las concentraciones de equilibrio de  $C$  en las interfases durante el enfriamiento y los valores de los coeficientes de difusión del  $C$  en la austenita y en la ferrita, corresponden a las presentadas en las Secciones 5.3 y 6.4.

Un esquema de las diferentes vistas del conjunto molde-pieza junto a las condiciones de contorno impuestas se muestra en la Figura 8.19.

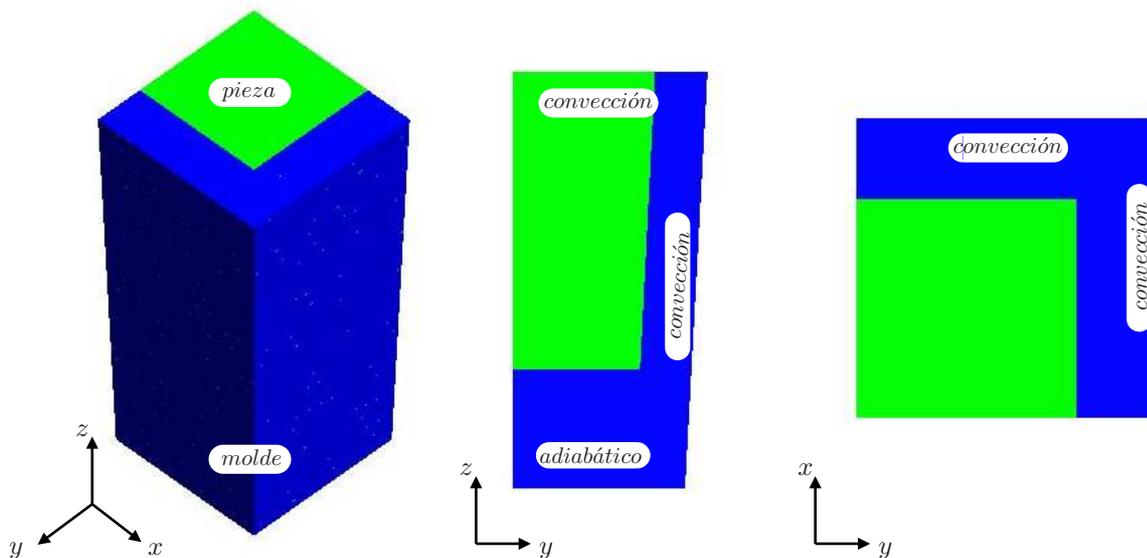


Figura 8.19: Tres vistas de un probetero para determinación del CE de sección cuadrada junto a las condiciones de contorno empleadas en las simulaciones.

### 8.4.3. Comparación de los resultados numéricos y computacionales

En las Figuras 8.20(a) y 8.20(b) se grafican las curvas y las velocidades de enfriamiento simuladas y experimentales correspondiente al nodo 716 y al punto 2. De la comparación de las curvas correspondientes, se observa que tanto el sobreenfriamiento como la recalcencia registrados durante la solidificación en los ensayos concuerdan con los obtenidos en la simulación, al igual que la curva y la velocidad de enfriamiento desde el final de la solidificación hasta el comienzo de la transformación eutectoide estable. Finalizada las transformaciones eutectoides estable y metaestable, se observa una diferencia en las mesetas correspondientes a ambas transformaciones, presentando la misma tendencia que en la Figura 8.14(a), siendo las mesetas de las

Temperatura [°C]	Conductividad [J/sm°C]	Calor específico [kJ/kgK]
20	40.9	500
280	44.1	-
420	40.9	-
560	37.1	-
600	-	750
700	33.6	-
800	-	750
840	28.1	-
980	22.5	-
1120	18.8	-
1145	-	820
1155	-	840
1250	120	-
1400	-	840

MODELO DE LAS TRANSFORMACIONES DE FASE DURANTE LA SOLIDIFICACIÓN

Densidad [kg/m <sup>3</sup> ]: 7000
Calor latente eutéctico [kJ/kg]: $L_{eutéctico} = 230$
Coefficiente de difusión del C [m <sup>2</sup> /s]: $D_C^l = 5 \times 10^{-10}$ , $D_C^g = 9 \times 10^{-11}$
Coefficientes de nucleación grafito: $b^M = 1 \times 10^{13}$ [nºgrano/m <sup>3</sup> °C <sup>s</sup> ] y $c^M = 340$ [°C]
Radio inicial de los nódulos de grafito [m]: $R_{inigr} = 1 \times 10^{-6}$
Parámetro de nucleación austenita [nºgrs/m <sup>3</sup> °C]: $A_\gamma = 1 \times 10^7$
Coefficiente de Gibbs-Thompson [Km]: $\Gamma_{GT} = 2 \times 10^{-7}$
Densidad del grafito y de la austenita [kg/m <sup>3</sup> ]: $\rho_{gr} = 2023$ , $\rho_\gamma = 7000$

MODELO DE LAS TRANSFORMACIONES DE FASE EN ESTADO SÓLIDO

Espesor inicial de la capa límite delante del frente de transformación (Stefanescu, 2009) [m]: $\delta = 5 \times 10^{-10}$
Calor latente ferrita [kJ/kg]: $L_\alpha = 60$
Cantidad inicial de granos de ferrita [granos]: $n_\alpha = 4$
Radio inicial de los granos de ferrita [m]: $R_\alpha^0 = 1 \times 10^{-7}$
Calor latente perlita [kJ/kg]: $L_P = 90$
Coefficiente de nucleación de las colonias de perlita [nºgrs/m <sup>3</sup> °C]: $\mu_P = 1 \times 10^{12}$ .
Energía interfacial en la intecara ferrita/cementita (Capdevilla et al., 2005b) [J/m <sup>2</sup> ]: $\sigma^{\alpha/\theta} = 9,4 \times 10^{-1}$
Cambio de entalpía debido a la descomposición eutectoide (Zener, 1946) [J/m <sup>3</sup> ]: $\Delta H_V^P = 4,19 \times 10^6$
Temperatura eutectoide metaestable (Kapturkiewicz et al., 2005) [°C]: $T_{eM} = 731,7$

Tabla 8.12: Propiedades termofísicas de la fundición (probetero cuadrado).

Temperatura [°C]	Conductividad [J/sm°C]	Densidad [kg/m <sup>3</sup> ]	Calor específico [kJ/kgK]
20	-	1565	-
100	0.478	1561	1045
200	0.505	1557	1071
300	0.517	1553	1096
400	0.516	1548	1120
500	0.511	1542	1143
600	0.507	1535	1167
700	0.507	1530	1191
800	0.517	1526	1215
900	0.547	1522	1238
1000	0.600	1518	1262
1100	0.682	1512	1285
1200	0.805	1508	1309
1300	0.973	1503	1333
1400	1.194	1498	1356

Tabla 8.13: Propiedades termofísicas de la arena (probetero cuadrado).

Temperatura [°C]	Coficiente conductancia [ $J/sm^2°C$ ]
20	100
600	300
1170	1000
1400	1000

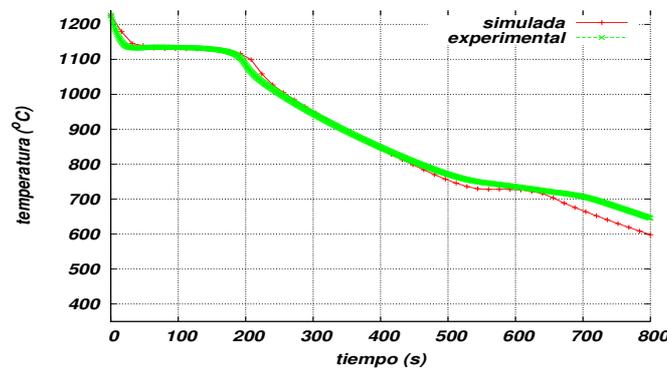
Tabla 8.14: Valores de la conductancia de los elementos de contacto entre la pieza y el molde (probetero cuadrado).

Interfaz	Coficiente de transferencia de calor [ $J/sm^2 °C$ ]
Fundición - Aire	50
Molde - Aire	70

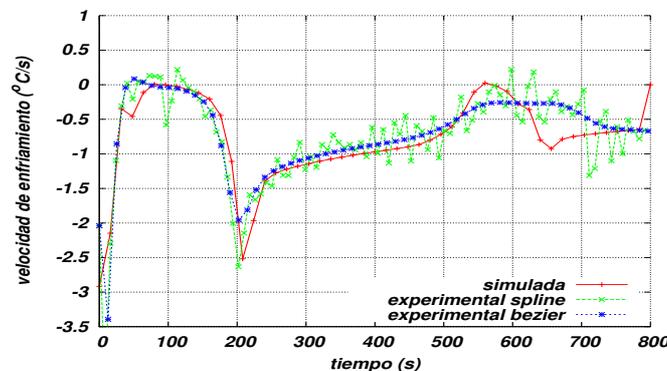
Tabla 8.15: Coeficientes de convección entre la pieza y el ambiente y el molde y el ambiente (probetero cuadrado).

curvas simuladas de menor extensión que las registradas experimentalmente, y presentando un cambio más brusco y marcado que en el caso de la curva experimental, como puede observarse en la Figura 8.20(b). Esta diferencia puede deberse a los mismos motivos mencionados en el análisis llevado a cabo en la Subsección 8.3.3.

En las Figuras 8.21(a), 8.21(b) y 8.21(c) se grafican las fracciones de grafito, ferrita y perlita resultado de la simulación y de los ensayos de laboratorio correspondientes a los tres puntos mostrados en la Figura 8.18. En



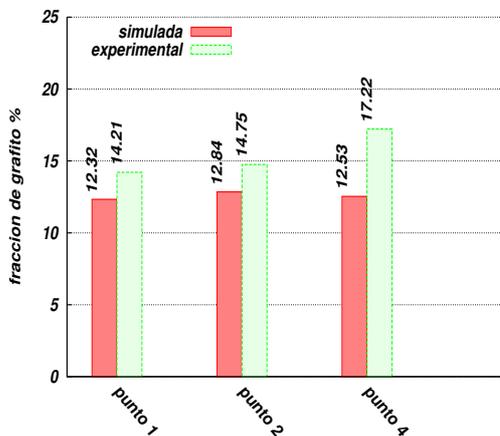
(a) Comparación de la evolución de la temperatura medida experimentalmente y simulada.



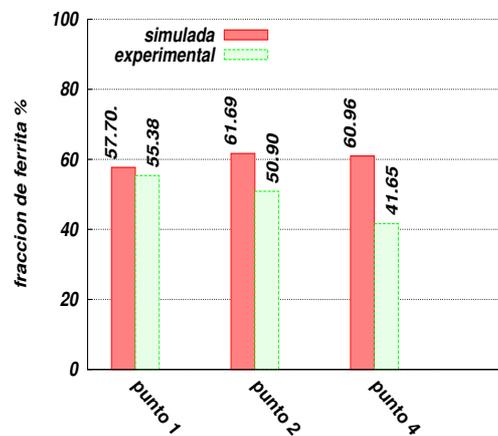
(b) Comparación de la velocidad de enfriamiento experimental y simulada.

Figura 8.20: Evolución de la temperatura y de la velocidad de enfriamiento correspondiente al punto 2 indicado en la Figura 8.18 y al nodo 716 de la malla de elementos finitos.

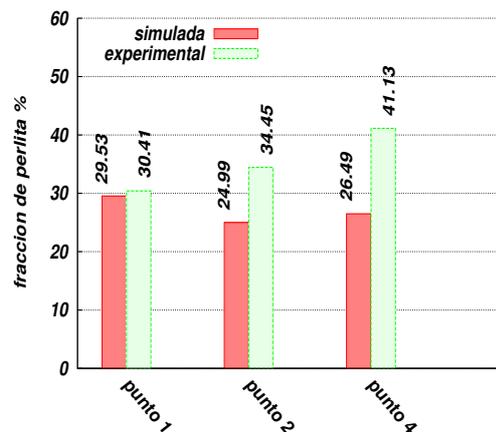
estas se observa que aunque se consideró el crecimiento del grafito durante todo el enfriamiento, las cantidades simuladas de esta fase fueron menores a las medidas experimentales en todos los puntos. Por otro lado, los valores de las fracciones de ferrita correspondientes a los nodos 1079, 474 y 721; fueron mayores que los medidos experimentalmente en los tres puntos correspondientes (Figura 8.21(b)). Los valores de las fracciones de ferrita más próximos se registraron entre el nodo 1079 y el punto 1, en tanto las diferencias entre los nodos 474 y 721 y los puntos de la pieza correspondientes fueron mayores. A partir de los valores de la densidad de nódulos de grafito mostrada en la Figura 8.22, se observa que la misma guarda una relación directa con los valores de las fracciones de ferrita simuladas. Finalmente, las fracciones de perlita simuladas y las cuantificadas experimentalmente, muestran una relación inversa a la de la ferrita y a la del grafito, es decir, en todos los puntos son menores a las medidas experimentalmente, siendo el nodo 1079 y el punto 1 los que presentan un mayor acuerdo. Las menores fracciones de perlita podrían deberse a un reducido valor de la densidad de las colonias de perlita nucleadas, ya sea debido a la rápida saturación de los sitios de nucleación de las colonias de perlita, o al cese en la nucleación de las colonias de perlita debida a la recalcificación registrada en la simulación (Figura 8.20(b)).



(a) Fracciones de grafito experimentales y simuladas correspondientes a tres de los cuatro puntos mostrados en la Figura 8.18.



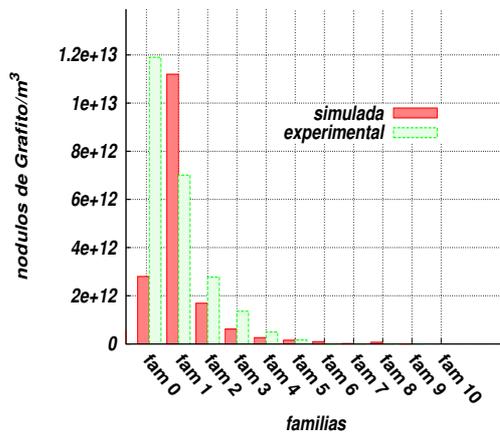
(b) Fracciones de ferrita experimentales y simuladas correspondientes a tres de los cuatro puntos mostrados en la Figura 8.18.



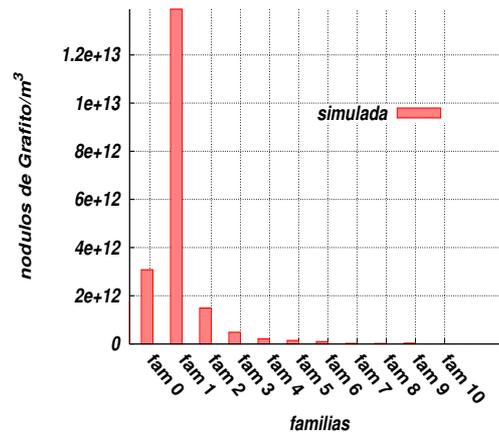
(c) Fracciones de perlita experimentales y simuladas correspondientes a tres de los cuatro puntos mostrados en la Figura 8.18.

Figura 8.21: Comparación de las fracciones de fase experimentales y simuladas correspondientes a tres de los cuatro puntos mostrados en la Figura 8.18.

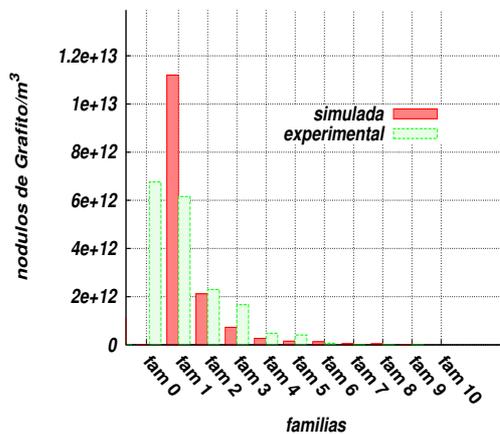
En la Figura 8.22 se comparan los valores de las densidades de los nódulos de grafito correspondientes a



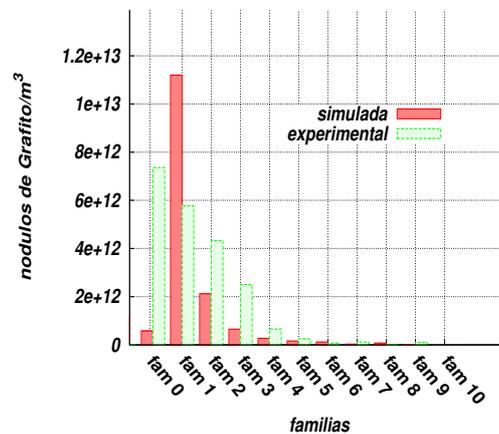
(a) Densidades de los nódulos de grafito experimentales y simuladas correspondientes al punto uno mostrado en la Figura 8.18.



(b) Densidades de los nódulos de grafito experimentales y simuladas correspondientes al punto dos mostrado en la Figura 8.18.



(c) Densidades de los nódulos de grafito experimentales y simuladas correspondientes al punto tres mostrado en la Figura 8.18.



(d) Densidades de los nódulos de grafito experimentales y simuladas correspondientes al punto cuatro mostrado en la Figura 8.18.

Figura 8.22: Comparación de las densidades de los nódulos de grafito experimentales y simuladas correspondientes a tres de los cuatro puntos mostrados en la Figura 8.18.

los tres puntos indicados en la Figura 8.18 obtenidos al final de las transformaciones de fase en estado sólido y clasificados según las familias cuyos diámetros limitantes se indican en la Tabla 8.11.

En esta figura se aprecia cómo, a diferencia de las mediciones experimentales, el número de nódulos por unidad de volumen obtenidos en la simulación y pertenecientes a la familia 0 es despreciable frente a las mismas cantidades pertenecientes a los familias 1 y 2 en los tres nodos. La mayor diferencia entre la densidad de los nódulos simulados y los registrados en el laboratorio corresponde a la familia 0 para el nodo 1079 y el punto 1. Analizando la relación entre la fracción volumétrica de grafito y la distribución de tamaños de los nódulos simuladas, Figuras 8.21(a) y 8.22 respectivamente, se observa que existe una relación entre ambas cantidades, correspondiendo fracciones de grafito similares a distribuciones de tamaños de nódulos de grafito similares en los tres nodos, no obstante esto, en el caso de las mediciones experimentales no se registra la misma tendencia.

Cabe acotar que al igual que en el caso del probetero para determinación del CE cilíndrico, las mayores fracciones de ferrita simuladas se registran en los nodos que presentan mayor densidad de nódulos de grafito en las familias cuyos nódulos son de mayor tamaño, nodos 474 y nodo 721 (familia 2), esto puede deberse a la mayor superficie de nucleación para los granos de ferrita. Siguiendo el mismo razonamiento que en el caso del

probetero cilíndrico, las fracciones de perlita presentan una tendencia en los valores opuesta a la mostrada para el caso de la ferrita, lo cual se debe, parcialmente, al carácter competitivo de las transformaciones eutécticoide estable y metaestable (además de los motivos mencionados al final del párrafo precedente).

Finalmente y al igual que en el caso del probetero cilíndrico, se observa un buen acuerdo en los valores de las fracciones de ferrita y perlita medidas experimental y numéricamente, en la distribución de tamaños de los nódulos de grafito, la meseta de solidificación, la velocidad de enfriamiento y en los tiempos locales y totales de solidificación.

## 8.5. Conclusiones

Un resumen de las principales conclusiones que se desprenden del análisis llevado a cabo en este capítulo se desarrolla a continuación. Las principales diferencias entre las fracciones de fase simuladas y experimentales de la fracción del grafito, podrían deberse a las diferencias observadas entre la distribución de los tamaños de los nódulos de grafito en los cinco puntos mostrados en la Figura 8.2, con los cinco nodos indicados en la Figura 8.10(b), en los cuales se obtuvo una densidad de nódulos pequeños considerablemente mayor que en los experimentos (Figura 8.16). Lo cual, a su vez, conlleva a una mayor superficie de nucleación para los granos de ferrita, obteniéndose, en los nodos donde las densidades de los nódulos más pequeños es mayor, valores de las fracciones de ferrita mayores en las simulaciones que en los experimentos (Figura 8.15(b)). A su vez, esto conduce a menores cantidades de grafito y mayores cantidades de ferrita en la simulación que en los experimentos. No obstante esto, los valores de las fracciones de ferrita simuladas y experimentales resultan muy próximas en los cinco puntos, a excepción del punto 5 (nodo 112), en el cual hay una elevada cantidad de ferrita en relación a la medida experimentalmente, lo cual se debe a que este es el nodo con la mayor cantidad de nódulos más pequeños, y de menor velocidad de enfriamiento. A partir de la comparación de los valores de las fracciones de perlita simulados y los medidos experimentalmente (Figura 8.15(c)), se observa un muy buen acuerdo en todos los puntos a excepción del punto 5, esto se debe a lo explicado para el caso de la ferrita, poniendo de manifiesto el carácter competitivo de las transformaciones eutécticoide estable y metaestable. En todos los casos, y tanto en los resultados experimentales como numéricos, se presenta una tendencia a obtener una matriz semiperlítica-ferrítica, lo cual es un resultado aceptable para una fundición nodular con pequeñas cantidades de Cu y Mn, y una pieza pequeña y de geometría sencilla colada en un molde de arena.

Por otro lado, el modelo computacional presenta una tendencia a obtener una matriz ferrítica en los nodos cuya velocidad de enfriamiento es menor, nodos 112 y 31, y perlítica en los nodos cuyas velocidades de enfriamiento son mayores, nodos 211, 219 y 119.

En el caso del probetero de sección cuadrada variable (Figura 8.17), la cantidad de nódulos de grafito simulada, resulta menor en el nodo 1079 que en el punto 1 indicado en la Figura 8.18, en tanto en los nodos 474 y 721 resultan menores que en los puntos 3 y 4 respectivamente. Esto se traduce en las menores cantidades de grafito obtenidas en la simulación que en los experimentos, tal como se observa en la Figura 8.18. Los valores de las fracciones volumétricas de la ferrita y la perlita simuladas y experimentales son próximos en los tres puntos, mostrando una mayor variabilidad en los valores medidos experimentalmente que los simulados. Lo cual resulta lógico teniendo en cuenta que los cuatro puntos seleccionados para el análisis, se encuentran en la parte central de la pieza (Figura 8.18). Además se registró un muy buen acuerdo entre las curvas de enfriamiento y las velocidades de enfriamiento simuladas y experimentales (Figuras 8.20(a) y 8.20(b)).

Finalmente, se observa que existe una marcada relación entre la distribución de tamaños de los nódulos de grafito, las velocidades de enfriamiento, la extensión en la meseta de solidificación y las fracciones de fase correspondientes a la matriz metálica, tanto en la simulación del enfriamiento en ambos probeteros como en los ensayos experimentales.



# Capítulo 9

## Conclusiones

### 9.1. Introducción

En este capítulo se presentan las conclusiones y las consideraciones generales que se desprenden del desarrollo de esta tesis. En la Sección 9.2 se mencionan las consideraciones generales planteadas a partir del objetivo principal mencionado en la Sección 1.4. En la Sección 9.3 se enumeran los principales aportes que surgen de esta tesis. En la Sección 9.4 se desarrollan las conclusiones que se desprenden del desarrollo y de la implementación computacional del modelo presentado en el Capítulo 6. Finalmente, en la Sección 9.5 se describen las posibles líneas de investigación surgidas del desarrollo de esta tesis.

### 9.2. Consideraciones generales

En la presente tesis se ha presentado un modelo termo-metalúrgico de las transformaciones de fase que tienen lugar durante el enfriamiento continuo de las fundiciones nodulares de composición eutéctica. Para lograr este objetivo, a los modelos térmico desarrollado e implementado por Celentano (1994),<sup>1</sup> y al modelo de las transformaciones metalúrgicas durante la solidificación desarrollado e implementado por Dardati (2005), se les acopló el modelo metalúrgico de las transformaciones de fase que ocurren en estado sólido en una fundición nodular desarrollado en el Capítulo 6. En este último se describen y modelan matemáticamente los procesos físicos que tienen lugar durante los cambios de fase por medio de teorías y leyes derivadas de la ciencia de materiales y de la metalurgia física.

En las siguientes secciones se indican los principales aportes, las conclusiones y las líneas de investigación que se desprenden de esta tesis.

### 9.3. Principales aportes de esta tesis

Los principales aportes y contribuciones surgidas de esta tesis a través del modelo metalúrgico desarrollado en el Capítulo 6, están asociados a los tres procesos o cambios de fase contemplados en dicho capítulo, a saber:

1. Crecimiento de los nódulos de grafito desde el fin de la solidificación hasta el límite superior del intercrítico eutectoide estable: el acoplamiento de este cambio de fase a las transformaciones de fase que ocurren durante la solidificación a nivel microestructural, permite determinar si existe o no la fuerza impulsora para que los nódulos de grafito crezcan a partir del mantenimiento del balance de masa de C en el EVR. De esta manera, los nódulos de grafito crecerán solamente cuando la diferencia entre los valores de las cantidades de C en la austenita, y de la concentración de equilibrio de C en la austenita en la interfase con el grafito, sea positiva. Además, en el modelo se mantiene el balance de masa de C

<sup>1</sup>No obstante en esta tesis se hace mención a un modelo térmico desarrollado por Celentano (1994). Celentano (1994) desarrolla un modelo termo-mecánico al cual podría acoplarse el presente modelo.

a partir del cual la concentración de **C** en la austenita se calcula teniendo en cuenta la velocidad con que la austenita pierde el **C**. De esta manera, al final de la etapa considerada en este punto, la cantidad de **C** en la austenita representa un valor fundamental para el siguiente cambio de fase de la austenita: la transformación eutectoide estable.

2. Transformación eutectoide estable: para la descripción y el modelado de este cambio fase se consideraron dos etapas, a partir de cuya propuesta surgió una nueva explicación del modo en que ocurre este cambio de fase en las fundiciones nodulares, en esta se contempla:

- a) La nucleación de los granos de ferrita sobre los nódulos de grafito cuando la temperatura de la aleación alcanza el límite superior del intercrítico eutectoide estable.
- b) Cuando el valor de la temperatura de la aleación se encuentra entre los límites superior e inferior del intercrítico eutectoide estable,  $T_{aT}^{\alpha}$  y  $T_{A_1}^{\alpha}$  respectivamente, y tal como se muestra en la Figura 6.9, los nódulos de grafito y los granos de ferrita crecerán si:
  - 1) La diferencia entre los valores de la concentración de **C** en la austenita ( $C_{\gamma_C}$ ) y la concentración de equilibrio de **C** en la austenita en contacto con el grafito ( $C_C^{\gamma/gr}$ ) sea positiva; debido al flujo de **C** desde la austenita hacia los nódulos de grafito proporcionalmente al porcentaje de la superficie de los nódulos en contacto con la austenita.
  - 2) La diferencia entre los valores de la concentración de equilibrio de **C** en la austenita en la interfase con la ferrita ( $C_C^{\gamma/\alpha}$ ) y la concentración de **C** en la austenita ( $C_{\gamma_C}$ , calculada a partir del balance de masa de **C**) sea positiva; debido al flujo de **C** hacia la austenita alejada de la interfase con la ferrita.
- c) Cuando el valor de la temperatura de la aleación sea menor al límite inferior del intercrítico eutectoide estable ( $T_{A_1}^{\alpha}$ ), tal como se muestra en la Figura 6.11, los nódulos de grafito y los granos de ferrita crecerán si:
  - 1) La diferencia entre los valores de la concentración de **C** en la austenita ( $C_{\gamma_C}$ ) y la concentración de equilibrio de **C** en la austenita en contacto con el grafito ( $C_C^{\gamma/gr}$ ) sea positiva; y la diferencia entre los valores de la concentración de equilibrio de **C** en la ferrita en la interfase con el grafito ( $C_C^{\alpha/gr}$ ) y la concentración de equilibrio de **C** en el grafito en la interfase con la ferrita ( $C_C^{gr/\alpha}$ ); debido al flujo de **C** desde la austenita hacia los nódulos de grafito proporcionalmente al porcentaje de la superficie de los nódulos en contacto con la austenita en el primer caso, y debido al flujo de **C** desde la ferrita hacia los nódulos de grafito proporcionalmente al porcentaje de la superficie de los nódulos en contacto con los granos de ferrita nucleados sobre su superficie en el segundo caso.
  - 2) La diferencia entre los valores de la concentración de equilibrio de **C** en la austenita en la interfase con la ferrita ( $C_C^{\gamma/\alpha}$ ) y la concentración de **C** en la austenita ( $C_{\gamma_C}$ , calculada a partir del balance de masa de **C**) sea positiva; y la diferencia entre los valores de la concentración de equilibrio de **C** en la ferrita en la interfase con la austenita ( $C_C^{\alpha/\gamma}$ ) y la concentración de equilibrio de **C** en la ferrita en la interfase con el grafito ( $C_C^{\alpha/gr}$ ); debido al flujo de **C** desde la ferrita hacia la austenita alejada de la interfase con la austenita en el primer caso, y debido al flujo de **C** desde la ferrita hacia los nódulos de grafito en el segundo caso.

Cabe aclarar que el crecimiento de los granos de ferrita, ocurre hasta el instante en que la concentración de **C** en la austenita en la interfase con la ferrita alcanza el valor de 6,67 y si la temperatura de la aleación es menor a la temperatura eutectoide metaestable. Este criterio lo adopté considerando que si la concentración de **C** en la austenita (**Fe** con una estructura cristalina FCC) es 6,67, y si la temperatura

de la aleación es menor a la temperatura eutectoide metaestable, la fase estable en estas condiciones es la perlita.<sup>2</sup>

3. Transformación eutectoide metaestable: de los tres cambios de fase modelados en el Capítulo 6, la descripción y el modelado de esta transformación, marcan el principal aporte, tanto desde el punto de vista de la nucleación como del crecimiento de este microconstituyente, en líneas generales, estos son:

- a) Nucleación de las colonias perlita: se proponen los sitios de nucleación de las colonias de perlita, para lo cual se hace uso de los resultados correspondientes a los cambios de fase durante la solidificación, puntualmente, se propone que existe una relación entre el espaciado de los brazos secundarios de las dendritas de austenita al final de la solidificación y el tamaño de las células eutécticas, cuya superficie constituye los potenciales sitios de nucleación de las colonias de perlita.
- b) Crecimiento de las colonias de perlita: a partir de una propuesta para el crecimiento de estructuras laminares, se propone una ley de crecimiento mixta para las colonias de perlita basada en la difusión del C en el volumen de la austenita y en el borde de grano de las colonias de perlita y de la austenita; resultando una expresión en la cual se tiene en cuenta el espaciado interlaminar y las concentraciones de equilibrio de C del sistema metaestable Fe-Fe<sub>3</sub>C.

El razonamiento planteado en esta tesis, es algo que no ha sido propuesto en la literatura de referencia, en la mayoría de los trabajos trazan una analogía con la transformación eutectoide metaestable en los aceros, y en tan solo unos pocos trabajos experimentales asumen que la perlita nuclea en las UZS. Sin embargo, el origen de la perlita en las fundiciones, podría deberse al apilamiento del C en la austenita en la interfase con la ferrita, lo cual da lugar a los núcleos de cementita provocando que la ferrita no crezca más a partir de que la perlita nuclea sobre su contorno.

## 9.4. Conclusiones

En líneas generales, las principales conclusiones que se desprenden de esta tesis son:

- El modelo es completo desde un punto de vista cinético-termodinámico. En relación a los modelos presentados por otros autores, disminuyen considerablemente los coeficientes y parámetros termodinámicos experimentales que intervienen en las leyes de nucleación y crecimiento de las distintas fases; lo cual posibilita ampliar el rango de aplicabilidad para otras composiciones.
- El carácter multifísica y micromecánica en base al cual se ha planteado el modelo termo-metalúrgico,<sup>3</sup> se basa en las leyes de la mecánica del continuo a nivel macroestructural, y en los principios y leyes de la ciencia de materiales y de la metalurgia física a nivel microestructural; lo cual, entre otras cosas, permite obtener resultados en ambas escalas de amplia aplicación industrial.
- El modelo permite cuantificar las principales características en base a las cuales se define la calidad de una fundición nodular.
- El modelo permite diferenciar y cuantificar cuanto del porcentaje del tamaño final de los nódulos de grafito corresponde a la solidificación, al crecimiento de los mismos desde el fin de la solidificación hasta el límite superior del intercrítico eutectoide estable, y finalmente, cuanto a la transformación eutectoide estable. Esta información es de suma importancia para la discusión del crecimiento de los nódulos de grafito.

<sup>2</sup>Notar el abuso en la terminología, pues la perlita no es una fase sino un microconstituyente.

<sup>3</sup>El término micromecánico se emplea en el sentido de que intervienen solo dos escalas, a diferencia de multiescala, donde intervienen más de dos escalas.

- La tendencia a la variación de los valores de las variables microestructurales y su relación con la velocidad de enfriamiento, concuerdan con lo reportado por diversos experimentalistas.
- La consideración del tamaño del grano de austenita, y la propuesta de una relación entre el tamaño de las células eutécticas y el espaciado entre las ramas secundarias de las dendritas de austenita al final de la solidificación, pone de manifiesto la estrecha relación entre la macro y la microestructura de solidificación y los cambios de fase en estado sólido.
- El modelo de nucleación y crecimiento de las colonias de perlita propuesto, permite determinar el grado de refinamiento de dicho microconstituyente a través de la determinación del tamaño y la distribución de tamaños y del espaciado de las láminas de las colonias de perlita.
- El modelo tiene en cuenta las inhomogeneidades relacionados a las microsegregaciones durante la solidificación en la termodinámica de los cambios de fase en estado sólido.
- El modelo permite caracterizar la microestructura de solidificación a partir del cálculo del espaciado entre las ramas secundarias de las dendritas de austenita y del consiguiente cálculo del tamaño de las células eutécticas.
- La tendencia de la distribución de tamaños de los nódulos de grafito obtenida en las simulaciones, concuerda con la medida experimentalmente.
- Al conocer la superficie de nucleación de las colonias de perlita, se implementó un criterio de finalización de dicho microconstituyente basado en una consideración física como es el hecho de la saturación de la superficie de nucleación.
- Por último, un aspecto fundamental del modelo metalúrgico es la relación establecida entre los cambios de fase en estado sólido con los que ocurren durante la soldificación a nivel microestructural, lo cual permite mantener un grado de coherencia y solidez al modelo a través del:
  1. Tamaño del grano de austenita.
  2. Tamaño de la célula eutéctica.
  3. Concentraciones de los elementos que segregan hacia las **UZS**.
  4. Del porcentaje de **C** en la austenita a través del balance de soluto.

Además de permitir conocer los valores fundamentales en función de los cuales se clasifican y caracterizan las fundiciones nodulares, como son:

1. El tamaño y la distribución de tamaños de los nódulos de grafito.
2. Los porcentajes de las fases presentes en la matriz metálica.
3. El tamaño y la distribución de tamaños de las colonias de perlita.
4. El espaciado interlaminar de los granos de perlita.

## 9.5. Líneas futuras de investigación

No obstante el marco metodológico de esta tesis es numérico-computacional, a partir del modelo desarrollado en el Capítulo 6 y con el fin de poder aplicarlo en su totalidad, las líneas de trabajo futuro no solo comprenden el campo numérico-computacional, sino que también deberían conducir al desarrollo de experimentos a partir de los cuales se pueda:

1. Obtener una expresión por medio de la cual se pueda calcular el tamaño de las células eutécticas en función del espaciado entre las ramas secundarias de las dendritas de austenita.
2. Obtener una expresión que permita calcular la concentración de equilibrio de **C** en la cementita en la interfase con la austenita en función de la composición química de la aleación, particularmente de los porcentajes en peso de los elementos microsegregados en las **UZS**.

Además y para validar los resultados numéricos que se obtengan a partir del modelo, se deberán desarrollar experimentos por medio de los cuales se pueda:

1. Identificar y cuantificar los elementos microsegregados en las **PZS** y en las **UZS**.
2. Medir la cantidad y el tamaño de los granos de ferrita nucleados sobre los nódulos de grafito.
3. Identificar y caracterizar un grano y una colonia de perlita, además de medir los tamaños y la distribución de tamaños de las colonias de perlita.
4. Cuantificar el espaciado entre las láminas de perlita.
5. Cuantificar los porcentajes del tamaño final de los nódulos de grafito correspondiente a: la solidificación, desde el fin de la solidificación hasta el límite superior del intercrítico eutectoide estable, y la transformación eutectoide estable.

En lo concerniente al modelado numérico-computacional, las líneas de trabajo futuro comprenden:

1. La incorporación de las microsegregaciones en la cinética de los cambios de fase.
2. La incorporación del crecimiento de los nódulos de grafito durante la solidificación en contacto con el sólido ( $z_1$  en el modelo DGC de la solidificación).
3. La optimización de las estructuras y el almacenamiento de datos e información a nivel microestructural.
4. La incorporación de propiedades constitutivas a nivel macroestructural en función de las cantidades calculadas a nivel microestructural.
5. La nucleación de las colonias de perlita sobre los granos de ferrita cuando la concentración de **C** en la austenita en la interfase con la ferrita alcanza el valor de 6,67 (siempre que el valor de la temperatura sea menor al valor del límite superior del intercrítico eutectoide metaestable ( $T_{aT}^P$ ), y su posterior comparación con el criterio de nucleación actual, según el cual las colonias de perlita nuclean sobre las células eutécticas.
6. El estudio y la comparación de los resultados obtenidos al considerar el crecimiento de las colonias de perlita a partir de la teoría de máxima velocidad de crecimiento (Zener, 1946), y la teoría de máxima generación de entropía (Kirkaldy y Sharma, 1980).





# Apéndice A

## Principios generales de la difusión

### A.1. Resolución de la ecuación de difusión para un proceso cuasi estacionario

La velocidad de difusión de un elemento depende de:

1. El mecanismo de difusión: se refiere si el proceso de difusión es por vacantes ó intersticial, siendo  $D$  mayor para mecanismos del tipo intersticial.
2. La temperatura: La difusividad aumenta exponencialmente con la temperatura según una ley del tipo *Arrhenius*:  $D = D_0 e^{-Q/RT}$ , debido al aumento de la energía térmica de los átomos.
3. La estructura de la red del disolvente: Cuanta mas compacta es una estructura mas dificultosa es la difusión.
4. Características químicas de la red disolvente: redes con estructuras covalente con enlaces fuertes, dificultan la difusión, en los materiales iónicos la difusividad es menor que en los metales, esto tiene su origen en las mayores distancias que los iones tienen que recorrer y al atrape que tienen que soportar los iones debido a la presencia de iones de carga opuesta, la difusividad de los cationes es mucho mayor que las de los aniones debido a su menor tamaño, por último, en los polímeros la difusión se produce a través de los espacios entre las diferentes cadenas, por lo es función de su densidad.
5. Tipos de defectos presentes: Las zonas de la microestructura donde el factor de empaquetamiento sea menor, la velocidad de difusión es mayor, de esta manera uno justifica que la difusión en volumen sea menor que la difusión en borde de grano y ésta a su vez que la difusión en superficie, además, la presencia de vacantes aumenta la velocidad de difusión en tanto que la presencia de átomos intersticiales la perjudica.
6. Concentración de los elementos a difundir: Para que ocurra la difusión de un elemento tiene que existir un gradiente de concentración de ese elemento, a medida que la diferencia en los valores de las concentraciones de los elementos aumenta, la velocidad de difusión también.

La expresión con que se modela el fenómeno de difusión de una sustancia es (en coordenadas radiales):

$$\alpha \frac{\partial}{\partial r} \left[ r^2 \frac{\partial C}{\partial r} \right] = \frac{\partial C}{\partial t} \quad (\text{A.1})$$

Donde  $\alpha = D/\rho c$  es la difusividad la cual se define como el cociente entre el coeficiente de difusión de una sustancia y el producto de la densidad y el calor específico de la misma.

Si la difusión ocurre como un fenómeno estacionario (lo cual implica que ha medida que nos movemos en el tiempo, la concentración no varía), lo cual es aceptable para los casos que se presentan, debido a que la

velocidad de difusión de los átomos es considerablemente mayor que la velocidad de avance de la interfaz, esto implica que,  $\partial C/\partial t = 0$ , con lo cual la expresión A.1 queda:

$$\alpha \frac{\partial}{\partial r} \left[ r^2 \frac{\partial C}{\partial r} \right] = 0 \tag{A.2}$$

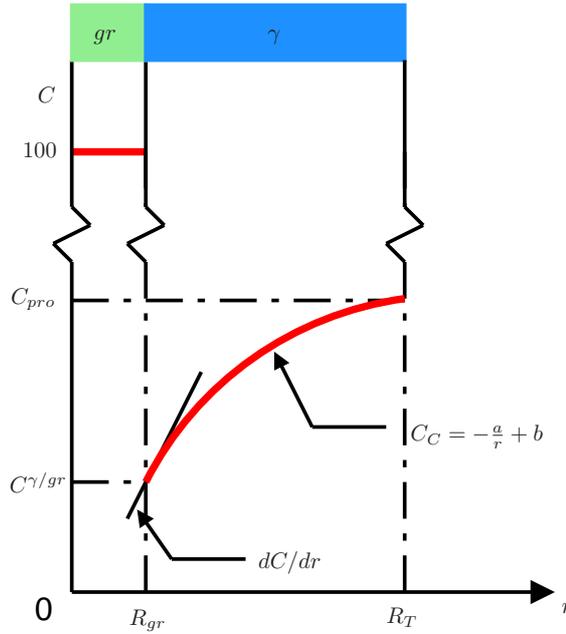


Figura A.1: Perfil de soluto para un proceso de difusión cuasi-estacionario correspondiente al crecimiento del grafito entre  $T_{E'}$  y  $T_{S'}$ .

Integrando ambos miembros de la ecuación A.2, la expresión correspondiente al perfil de soluto es (Shewmon, 1989; Kurz y Fisher, 1989; Porter y Easterling, 2001):

$$C_{(r)} = -\frac{a}{r} + b \tag{A.3}$$

Derivando la expresión A.3 se obtiene el gradiente de soluto, esto es:

$$\frac{dC_{(r)}}{dr} = \frac{a}{r^2} \tag{A.4}$$

Los valores de las constantes  $a$  y  $b$  presentes en las expresiones A.3 y A.4 se calculan a partir de las condiciones de contorno que correspondana cada caso.



## Referencias

- Aagaard, R., Hattel, J., Schäfer, W., Svensson, I. L., y Hansen, P. N. (1996). Simulation vs. reality of an industrial ductile iron casting. *AFS Transactions*, 104:659–667.
- Agren, J. (1982). Computer simulation of the austenite/ferrite diffusional transformation in low alloyed steels. *Acta Metallurgica*, 30(4):841–851.
- AL-Salman, S. A., Lorimer, G. W., y Ridley, N. (1979). Partitioning of silicon during pearlite growth in a eutectoid steel. *Acta Materialia*, 27:1391–1400.
- Almansour, A., Matsugi, K., Hatayama, T., y Yanagisawa, O. (1995). Simulation solidification of spheroidal graphite cast iron of the fe-c-si system. *Materials Transactions, JIM*, 36(12):1487–1495.
- Almansour, A., Matsugi, K., Hatayama, T., y Yanagisawa, O. (1996). Simulation solidification of spheroidal graphite cast iron of the fe-c-si system. *Materials Transactions, JIM*, 37(4):612–619.
- Angus, H. T. (1976). *Physical and Engineering Properties*. Butterworth-Heinemann.
- Angus, H. T. (1978). *Cast Iron: Physical and Engineering Properties*. Butterworth and Co. Ltd.
- ASTM A247 (1998). Standard test method for evaluating the microstructure of graphite in iron castings.
- ASTM A536 (2009). Standard specification for ductile iron castings.
- Banerjee, D. y Stefanescu, D. M. (1991). Structural transitions and solidification kinetics of sg cast iron during directional solidification experiments. *AFS Transactions*, 99:747–759.
- Barbero, E. J. (1999). *Introduction to composite materials design*. London: Taylor Francis, Philadelphia.
- Becker, R. y Döring, W. (1935). kinetische behandlung der keimbildung in übersä dämfern. *Annalen der Physik (Leipzig)*, 24:719–752.
- Biloni, H. y Boettinger, W. J. (1996). *Solidification, in: Physical Metallurgy (Cahn, R. W. and Haasen, P. eds.)*. Elsevier Science BV.
- Blanchard, D. y Fremend, M. (1984). The stefan problem: Computing without the free boundary. *International Journal for Numerical Methods in Engineering*, 20:757–771.
- Boeri, R. E. (1989). *The Solidification of Ductile Cast Iron*. PhD thesis, The University of British Columbia, Canadá.
- Boeri, R. E. y Sikora, J. (2001). Solidification macrostructure of spheroidal graphite cast iron. *International Journal of Cast Metals Research*, 13:307–313.
- Boeri, R. E. y Weinberg, F. (1993). Microsegregation of alloying elements in cast iron. *CAST METALS*, 6(3):153–158.

- Boettinger, W. J. y Perepezko, J. H. (1985). Fundamentals of rapid solidification. In Das, S. K., Kear, B. H., y Adam, C. M., editors, *Rapidly Solidified Crystalline Alloys*, pages 21–60. Transactions AIME.
- Bonacina, C., Comini, G., Fasano, A., y M., P. (1973). Numerical solution of phase-change problems. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 16:1825–1832.
- Brandt, W. H. (1945). Solution of the diffusion equation applicable to the edgewise growth of pearlite. *Journal of Applied Physics*, 16(3):139–146.
- Brown, B. F. y Hawkes, M. F. (1951). Kinetics of graphitization in cast iron. *AFS Transactions*, 59:181–196.
- Cahn, J. W. (1957). On the kinetics of the pearlite reaction. *Transactions AIME*, 209:140.
- Capdevilla, C., Caballero, F. G., y García De Andrés, C. (2005a). Neural network model for isothermal pearlite transformation. part i: Interlamellar spacing. *ISIJ International*, 45(2):229–237.
- Capdevilla, C., Caballero, F. G., y García de Andrés, C. (2005b). Neural network model for isothermal pearlite transformation. part ii: Growth rate. *ISIJ International*, 45(2):238–247.
- Capdevilla Montes, C. (1999). *Modelización de las transformaciones de origen difusional producidas por descomposición isotérmica de la austenita en un acero carbono manganeso (0,37C – 1,45Mn) microaleado con vanadio y titanio*. PhD thesis, Departamento de Metalurgia Física. Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas. Consejo superior de investigaciones científicas, Madrid, España.
- Carazo, F. D., Dardati, P. M., Celentano, D. J., y Godoy, L. A. (2008). Simulación de los cambios de fases eutéctico y eutectoide de una fundición de grafito esferoidal. *Mecánica Computacional*, XXVII:1487–1504.
- Carazo, F. D., Dardati, P. M., Celentano, D. J., y Godoy, L. A. (2009). Modelación computacional del cambio de fase eutectoide de una fundición nodular. *Mecánica Computacional*, XXVIII:3037–3051.
- Carazo, F. D., Dardati, P. M., Celentano, D. J., y Godoy, L. A. (2010a). Estudio de la solidificación y del cambio de fase eutectoide de una fundición dúctil de composición eutéctica: simulación y validación experimental. 9° *Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales SAM-CONAMET 2009: Primeras Jornadas Internacionales de Materiales Nucleares*, XXIX:248–253.
- Carazo, F. D., Dardati, P. M., Celentano, D. J., y Godoy, L. A. (2010b). Modelado computacional de los cambios de fase en estado sólido durante el enfriamiento continuo de una fundición nodular. *Mecánica Computacional*, XXIX:5475–5499.
- Carazo, F. D., Dardati, P. M., Celentano, D. J., y Godoy, L. A. (2012). Thermo-metallurgical modeling of nodular cast iron cooling process. *Metallurgical Transactions B*. (Aceptado para su publicación).
- Castro, M., Alexandre, P., Lacaze, J., y Lesout, G. (1989). Microstructures and solidification kinetics of cast irons: Experimental study and theoretical modelling of equiaxed solidification of s.g. and grey cast iron. In Ohira, G., Kusakawa, T., y Niyama, E., editors, *The Physical Metallurgy of Cast Iron. Proceedings of the Fourth International Symposium on the Physical Metallurgy of Cast Iron*, pages 433–440, Tokyo, Japan. Materials Research Society.
- Castro, M., Herrera, M., Cisneros, M. M., Lesout, G., y Lacaze, J. (1999). Simulation of thermal analysis applied to the description of the solidification of hypereutectic sg irons. *International Journal of Cast Metals Research*, 11(5):369–374. Special Issue.
- Cech, J. y Zemcik, L. (2000). Application of mathematical models and simulation of solidification of ductile iron castings to the prediction of properties. *Solidification of Metals and Alloys*, 2(44):39–44.

- Celentano, D., Oñate, E., y Oller, S. (1994). A temperature-based formulation for finite element analysis of generalized phase-change problems. *International Journal for Numerical Methods in Engineering*, 37:3441–3465.
- Celentano, D. J. (1994). *Un modelo termo-mecánico para problemas de solidificación de metales*. PhD thesis, Universitat Politècnica de Catalunya, Escola Tècnica Superior de Enginyers de Camins, Canals i Ports, Barcelona, España.
- Celentano, D. J. y Cruchaga, M. (1999). A thermally coupled flow formulation with microstructural evolution for hypoeutectic cast-iron solidification. *Metallurgical Transactions B*, 30B:731–744.
- Celentano, D. J., Dardati, P. M., Carazo, F. D., y Godoy, L. A. (2012). Thermomechanical-microstructural simulation of the nodular cast iron solidification process. *Materials Science and Technology*. (Aceptado para su publicación).
- Celentano, D. J., Oller, S., y Oñate, E. (1996). A coupled thermomechanical model for the solidification of cast metals. *International Journal of Solids and Structures*, 33(5):647–673.
- Chang, S., Shangguan, D., y Stefanescu, D. M. (1991). Prediction of microstructural evolution in sg cast iron from solidification to room temperature. *AFS Transactions*, 99:531–541.
- Chang, S., Shangguan, D., y Stefanescu, D. M. (1992). Modeling of the liquid/solid and the eutectoid phase transformations in spheroidal graphite cast iron. *Metallurgical Transactions A*, 23A:1333–1346.
- Charbon, C. y Rappaz, M. (1997). 3d stochastic modelling of nodular cast iron solidification. *Advanced Materials Research*, 4-5:453–460.
- Chen, I. y Stefanescu, D. M. (1984). Computer-aided differential thermal analysis of spheroidal and compacted graphite cast irons. *AFS Transactions*, 92:947–964.
- Chiarella, A. A. (2005). *Análisis experimental y numérico de la solidificación de las fundiciones nodulares*. Universidad de Santiago de Chile.
- Christian, J. W. (2002). *The Theory of Transformations in Metals and Alloys (Part I + II) (vols. 1 – 2)*. Pergamon Press.
- Climax, M. C. (1982). *Continuous Cooling Transformation Diagrams for Ductile Irons*. Climax, Molybdenum Co.
- Co., U. S. S. (1963). *USS Atlas of Isothermal Transformation Diagrams*. U. S. Steel Co.
- Dardati, P., Celentano, D., Godoy, L., Chiarella, A., y Schulz, B. (2009). Microstructural simulation of solidification process of spheroidal-graphite cast iron. *International Journal of Cast Metals Research*, 22(5):390–400.
- Dardati, P., Godoy, L., y Celentano, D. (2006). Microstructural simulation of solidification process of spheroidal-graphite cast iron. *Journal of Applied Mechanics*, 73(6):977–983.
- Dardati, P. M. (2005). *Simulación Micromecánica de la Solidificación de la Fundición Dúctil*. PhD thesis, Facultad de Ciencias Exactas Físicas y Naturales. Universidad Nacional de Córdoba, Córdoba, Argentina.
- Dardati, P. M., Carazo, F. D., Celentano, D. J., y Godoy, L. A. (2007). Simulación numérica multiescala del proceso de enfriamiento de la fundición nodular. *Mecánica Computacional*, XXVI:3512–3529.

- Dardati, P. M., Celentano, D. J., Carazo, F. D., y Godoy, L. A. (2008). Thermomechanical-microstructural simulation of the nodular cast iron solidification process. *Mecánica Computacional*, XXVII:1505–1518.
- Davis, J. R. (1996). *ASM Specialty Handbook: Cast Irons*. ASM International.
- Elliott, R. (1988). *Cast Iron Technology*. Butterworth-Heinemann Ltd.
- Elmqvist, L. y Diószegi, A. (2010). Relation between sdas and eutectic cell size in grey iron. *International Journal of Cast Metals Research*, 23(6)(4):240–245.
- Foulkes, W. M. C., Mitas, L., Needs, R. J., y Rajagopal, G. (2001). Quantum monte carlo simulations of solids. *Reviews of Modern Physics*, 73(1):33–83.
- Fras, E. (1984). A computer-aided simulation of the kinetics of solidification of the eutectic ductile cast iron. In Fredriksson, H. y Hillert, M., editors, *The Physical Metallurgy of Cast Iron. Proceedings of the Third International Symposium on the Physical Metallurgy of Cast Iron*, pages 191–199, Stockholm, Sweden. Elsevier Science Publishing Co., Inc.
- Frás, E., Kapturkiewicz, W., y Burbelko, A. (1997). Computer modeling of primary structure formation in ductil iron. *Advanced Materials Research*, 4-5:499–504.
- Fras, E., Kapturkiewicz, W., y Lopez, H. F. (1992). Macro and micro modeling of the solidification kinetics of castings. *AFS Transactions*, 100:583–591.
- Fredriksson, H. (1994). Metastable solidification of eutectic grey cast irons. In Lesout, G. y Lacaze, J., editors, *The Physical Metallurgy of Cast Iron. Proceedings of the Fiveth International Symposium on the Physical Metallurgy of Cast Iron*, pages 505–512, Nancy, France. Advanced Materials Research.
- Fredriksson, H. y Rogberg, B. (1979). Thermal analysis for interpretation of solidification cycle. *Metals Science*, pages 685–690.
- Fredriksson, H. y Svensson, I. (1984). Computer simulation of the structure formed during solidification of cast iron. In Fredriksson, H. y Hillert, M., editors, *The Physical Metallurgy of Cast Iron. Proceedings of the Third International Symposium on the Physical Metallurgy of Cast Iron*, pages 273–284, Stockholm, Sweden. Elsevier Science Publishing Co., Inc.
- Frey, J. H. J. (1953). *Transactions AIME*, page 219.
- Gale, W. F. y Totemeier, T. C. (1983). *Smithell's Metals Reference Book*. Butterworth-Heinemann.
- Gang, L. y Kaxiras, E. (2006). Overview of multiscale simulations of materials. In Rieth, M. y Schommers, W., editors, *Handbook of Theoretical and Computational Nanotechnology*, pages 1–33, USA. American Scientific Publishers.
- Gerval, V. y Lacaze, J. (2000). Critical temperature range in spheroidal graphite cast irons. *ISIJ International*, 40(4):386–392.
- Hashiguchi, K. y Kirkaldy, J. S. (1984). Pearlite growth by combined volume and phase boundary diffusion. *Scandinavian Journal of Metallurgy*, 13(4):240–248.
- Heine, R. W. (1986). The fe-c-si solidification diagram for cast irons. *AFS Transactions*, 94:391–402.
- Hillert, M. (1955). *Acta Metallurgica*, 3:653–658.
- Hillert, M. (1957). The formation of pearlite. *Transactions AIME*, 209:170.

- Hillert, M. (1969). The role of interfaces in phase transformations. *Institute of Metals Monograph*, (33):231–247. In: Mechanism of Phase Transformations in Crystalline Solids.
- Hohenberg, P. y Kohn, W. (1964). Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, 136(3B):B864–B871.
- Hughes, T. (2003). *The Finite Element Method*. Dover Publication Inc.
- Janssens, K. G. F., Raabe, D., Kozeschnik, E., Miodownik, M. A., y Nestler, B. (2007). *Computational Materials Engineering. An Introduction to Microstructure Evolution*. Academic Press.
- Kanetkar, C. S. y Stefanescu, D. M. (1988). In Giamei, A. F. y Abbaschian, G., editors, *Modeling and control of casting and welding processes IV*, pages 697–710, Florida, USA. Minerals, Metals and Materials Society (TMS, Warrendale, PA).
- Kapturkiewicz, W., Fraś, E., y Burelko, A. A. (2005). Computer simulation of the austenitizing process in cast iron with pearlitic matrix. *Materials Science and Engineering A*, 413-414:322–333.
- Kattamis, T. Z. y Flemings, M. C. (1965). Dendrite morphology, microsegregation and homogenization of 4340 low alloy steel. *Transactions AIME*, 233:992.
- Kirkaldy, J. S. y Sharma, R. C. (1980). Stability principles for lamellar eutectoid(ic) reactions. *Acta Metallurgica*, 28:1009–1021.
- Kurz, W. y Fisher, D. J. (1989). *Fundamentals of Solidification*. Trans Tech Publications.
- Lacaze, J., Castro, M., y Lesoult, G. (1998). Solidification of spheroidal graphite cast irons: Part ii: Numerical simulation. *Acta Materialia*, 46(3):997–1010.
- Lacaze, J. y Gerval, V. (1998). Modelling of the eutectoid reaction in spheroidal graphite fe-c-si alloys. *ISIJ International*, 38(7):714–722.
- Lacaze, J., Wilson, C., y Bak, C. (1994). Experimental study of the eutectoid transformation of spheroidal graphite cast iron. *Scandinavian Journal of Metallurgy*, 23:151–163.
- Lalich, M. J. y Loper, C. R. (1973). Describing the eutectoid transformation in hyper-eutectic ductile cast irons. *AFS Transactions*, 81:238–244.
- Lesoult, G., Castro, M., y Lacaze, J. (1998). Solidification of spheroidal graphite cast irons: Part i: Physical modelling. *Acta Materialia*, 46(3):983–996.
- Lewis, R., Nithiarasu, P., y Seetharamu, N. K. (2004). *Fundamentals of the finite element method for heat and fluid flow*. John Wiley and Sons Ltd.
- Liu, B. C., Zhao, H. D., Liu, W. Y., y Wang, D. T. (1999). Study of microstructure simulation of spheroidal graphite cast iron. *International Journal of Cast Metals Research*, 11(5):471–476. Special Issue.
- Liu, J. y Elliot, R. (1998). Numerical modelling of the solidification of ductile iron. *Journal of CRISTAL GROWTH*, 191:261–267.
- Liu, Z. K. y Agren, J. (1989). On the transition from local equilibrium to paraequilibrium during the growth of ferrite in fe-mn-c austenite. *Acta Metallurgica*, 37(12):3157–3163.
- Loper, C. R. y Gundlach, R. B. (1998). Inoculation, what is it and how does inoculation work? In *International Inoculation Conference Proceedings*, Rosemont, Illinois, USA. American Foundry Society.

- Loper, C. R. y Heine, R. (1968). Dendritic structure and skipiking in ductile iron. *AFS Transactions*, 76:547–554.
- Malheiros, L. F. y Silva Ribeiro, C. A. (1999). Potential use of continuous cooling curves for prediction of solidification structure of nodular iron castings sections. *International Journal of Cast Metals Research*, 11(5):375–380. Special Issue.
- Mehl, R. F. y Hagel, W. C. (1956). The austenite: Pearlite reaction. *Progress in Metal Physics*, 6:74–134.
- Morrogh, H. (1948). Production of nodular graphite structure in gray cast irons. *AFS Transactions*, 56:72–87.
- Nakajima, K., Apel, M., y Steinbach, I. (2006). The role od carbon diffusion in ferrite on the kinetics of cooperative growth of pearlite: A multiphase field study. *Acta Materialia*, 54:3665–3672.
- National Center, M. S. (1990). Ncms study reveals di casting may mean cost savings. *Modern Casting*, 80(5):12.
- Noguchi, T. y Nagaoka, R. (1985). Three dimensional distribution of graphite nodules in spheroidal graphite cast iron. *AFS Transactions*, 93:115–122.
- Ohnaka, I. (1999). Progress in computer simulation of casting of spheroidal graphite cast irons in japan. *International Journal of Cast Metals Research*, 11(5):267–272. Special Issue.
- Oldfield, W. (1966). A quantitative approach to casting solidification, freezing of cast iron. *Transactions of the American Society for Metals*, 59:945–961.
- Onsøien, M. I., Grong, O., Gundersen, O., y Skaland, T. (1999). A process model for the microstructure evolution in ductile cast iron: Part i. the model. *Metallurgical Transactions A*, 30A:1053–1068.
- Panchal, S. (2010). Indian foundry industry.
- Pandit, A. S. y Bhadeshia, H. K. D. H. (2011). Mixed diffusion - controlled growth of pearlite in binary steel. *Proceedings of Royal Society A*, 467(2126):508–521.
- Pang, H. y Stefanescu, D. M. (1996). Solidification science and processing. *Proc. Int. Symp. on Advanced materials and technology for the 21st century*, pages 149–158.
- Payne, M. C., Teter, M. P., Allan, D. C., Arias, T. A., y Joannopoulos, J. D. (1992). Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. *Reviews of Modern Physics*, 64(4):1045–1097.
- Phillips, R. (2001). *Crystals, Defects and Microstructures-Modeling Across Scales*. Cambridge University Press, Cambridge.
- Porter, D. A. y Easterling, K. E. (2001). *Phase Transformations in Metals and Alloys*. Nelson Thornes Ltd.
- Puls, M. P. y Kirkaldy, J. S. (1972). The pearlite reaction. *Metallurgical Transactions A*, 3:2777–2796.
- Rappaz, M. y Thévoz, P. (1987a). Solute diffusion model for equiaxed dendritic growth. *Acta Metallurgica*, 35(7):1487–1497.
- Rappaz, M. y Thévoz, P. (1987b). Solute diffusion model for equiaxed dendritic growth: Analytical solution. *Acta Metallurgica*, 35(12):2929–2933.
- Reed Hill, R. E. (1991). *Physical Metallurgy Principles*. CL-Engineering.

- Reedy, J. N. (2004). *An Introduction to Nonlinear Finite Element Analysis*. Oxford University Press.
- Report, A. M. C. S. (2007). Aluminium ductile iron gaining in world market.
- Rhee, M., Zbib, H. M., Hirth, J. P., Huang, H., y De la Rubia, T. (1998). Models for long-/short-range interactions and cross slip in 3d dislocation simulation of bcc single crystals. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 6(4):467–492.
- Rickert, A. y Engler, S. (1984). Solidification morphology of cast iron. In Fredriksson, H. y Hillert, M., editors, *The Physical Metallurgy of Cast Iron. Proceedings of the Third International Symposium on the Physical Metallurgy of Cast Iron*, pages 165–174, Stockholm, Sweden. Elsevier Science Publishing Co., Inc.
- Rivera, G. (2000). *Estructura de solidificación de fundiciones de hierro con grafito esferoidal*. PhD thesis, Universidad Nacional de Mar del Plata (INTEMA), Mar del Plata, Argentina.
- Rivera, G., Boeri, R. E., y J., S. (1997). Counting eutectic grains in sg cast iron. *Advanced Materials Research*, 4:169–174.
- Rivera, G., Boeri, R. E., y Sikora, J. (2002). Revealing and characterising solidification structure of ductile cast iron. *Materials Science and Technology*, 18:691–697.
- 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 esbd. *Materials Characterization*, 59(9):1342–1348.
- Rollason, E. (1973). *Metallurgy for Engineers*. Edward Arnold Ltd.
- Roviglione, A. N. y Hermida, J. D. (2004). From flake to nodular: A new theory of morphological modification in gray cast iron. *Metallurgical Transactions B*, 35B(2):313–330.
- Scheil, E. (1946). 37:123.
- Shamsundar, N. y Sparrow, E. (1975). Analysis of multidimensional conduction phase change via enthalpy model. *ASME Journal of Heat Transfer*, 97:333–340.
- Shapiro, J. M. y Kirkaldy, J. S. (1968). Theory of decomposition of eutectoids assuming local equilibrium and phase boundary diffusion. *Acta Metallurgica*, 16(4):579–585.
- Shewmon, P. (1989). *Diffusion in Solids*. Wiley.
- Sikora, J., Boeri, R., y G., R. (2001). Characteristics of austenite in ductile iron: its influence on the microstructure and properties. *Proceedings of the International Conference on the Science of Casting and Solidification, Romania*, pages 321–329.
- Silva Ribeiro, C. A., Santos, D., Baumgart, W., Vilela, F., y Henke, C. (2003). New approach to the use of thermal analysis to predict microstructure and mechanical properties of as-cast ductile iron. *International Journal of Cast Metals Research*, 16(1-3):47–52.
- Spada, A., Rajan, C., y Gil, P. (2008). U.s. ductile iron metalcasting: Competing globally. In Hayrynen, K. L., editor, *Proceedings of the Keith Millis Symposium on Ductile Cast Iron*, pages 4–5, Las Vegas, Nevada, USA. DIS AFS.
- Stefanescu, D. M. (2005). Solidification and modelling of cast iron - a short history of the defining moments. *Materials Science and Engineering A*, 413-414:322–333.

- Stefanescu, D. M. (2009). *Science and Engineering of Casting Solidification*. Springer.
- Stefanescu, D. M. y Bandyopadhyay, D. K. (1989). On the solidification kinetics of spheroidal graphite cast iron. In Ohira, G., Kusakawa, T., y Niyama, E., editors, *The Physical Metallurgy of Cast Iron. Proceedings of the Fourth International Symposium on the Physical Metallurgy of Cast Iron*, pages 15–26, Tokyo, Japan. Materials Research Society.
- Stefanescu, D. M. y Kanetkar, C. S. (1985). Computer modeling of the solidification of eutectic alloys: The case of cast iron. In Srolovitz, D. J., editor, *Computer Simulation of Microstructural Evolution*, pages 171–188, Toronto, Canadá. The Metallurgical Society.
- Storti, M., Crivelli, L., y Idelshon, S. (1988). An efficient tangent scheme for solving phase-change problems. *Computational Methods in Applied Mechanics*, 66:65–86.
- Su, K., Ohnaka, I., Yamauchi, I., y T., F. (1984). Computer simulation of solidification of nodular cast iron. In Fredriksson, H. y Hillert, M., editors, *The Physical Metallurgy of Cast Iron. Proceedings of the Third International Symposium on the Physical Metallurgy of Cast Iron*, pages 181–189, Stockholm, Sweden. Elsevier Science Publishing Co., Inc.
- Sundquist, B. E. (1968). The edgewise growth of pearlite. *Acta Metallurgica*, 16(12):1413–1427.
- Szabo, A. y Ostlund, N. S. (1989). *Modern Quantum Chemistry*. McGraw-Hill, New York.
- Tamma, K. y Namburu, R. (1990). Recent advances, trends and new perspectives via enthalpy-based finite element formulations for applications to solidifications problems. *International Journal for Numerical Methods in Engineering*, 30:803–820.
- Turnbull, D. (1950). Formation of crystal nuclei in liquid metals. *Journal of Applied Physics*, 21:1022–1028.
- Turnbull, D. (1955). Theory of cellular precipitation. *Acta Metallurgica*, 3:55–63.
- Turnbull, D. y Fisher, J. C. (1949). Rate of nucleation in condensed systems. *Journal of Applied Physics*, 17:71–73.
- Uhrenius, B. (1978). In Doane, D. V. y Kirkaldy, J. S., editors, *Hardenability Concepts with Applications to Steel*, pages 28–81, Ohio, USA. Metallurgical Society of AIME (TMS-AIME, Warrendale, PA).
- Venugopalan, D. (1989). Computer modeling of ferrite and pearlite formation in ductile iron. In Ohira, G., Kusakawa, T., y Niyama, E., editors, *The Physical Metallurgy of Cast Iron. Proceedings of the Fourth International Symposium on the Physical Metallurgy of Cast Iron*, pages 271–278, Tokyo, Japan. Materials Research Society.
- Venugopalan, D. (1990). A kinetic model of the  $\gamma \rightarrow \alpha + gr$  eutectoid transformation in spheroidal graphite cast irons. *Metallurgical Transactions A*, 21A:913–918.
- Volmer, M. y Weber, A. (1926). Keimbildung in übersättigten gebilden. *A. Phy. Chem*, 119:277–301.
- Wenzhen, L. (1995). PhD thesis, Tsinghua University, Beijing, China.
- Wenzhen, L. y Baicheng, L. (1996). Microstructure simulation and properties prediction of spheroidal graphite iron castings. In *Proceedings of 62ND WORLD FOUNDRY CONGRESS*, Philadelphia, Pennsylvania, USA.
- Wessén, M. y Svensson, I. L. (1996). Modeling of ferrite growth in nodular cast iron. *Metallurgical Transactions A*, 27A:2209–2220.

- Wetterfall, S.-E., Fredriksson, H., y Hillert, M. (1972). Solidification process of nodular cast iron. *Journal of The Iron and Steel Institute*, pages 323–333.
- Wriggers, P., Miehe, C., Kleiber, M., y Simo, J. (1989). On the coupled thermo-mechanical treatment of necking problems via finite-element-methods. In Owen, R., Oñate, E., y Hinton, E., editors, *Proceedings of Complas II*, pages 527–542. Pineridge Press/CIMNE.
- Zener, C. (1946). Kinetics of the decomposition of austenite. *Transactions AIME*, 167:550–595.
- Zener, C. (1949). Theory of growth of spherical precipitates from solid solution. *Journal of Applied Physics*, 20:950–953.
- Zhang, Y., Subramanian, S. V., y Purdy, G. R. (1994). Graphite growth in s.g. cast irons: Simulation vs. experiment. In Lesout, G. y Lacaze, J., editors, *The Physical Metallurgy of Cast Iron. Proceedings of the Fiveth International Symposium on the Physical Metallurgy of Cast Iron*, pages 461–468, Nancy, France. Advanced Materials Research.
- Zhao, H. y Liu, B. (2001). Modeling of stable and metastable eutectic transformation of spheroidal graphite cast iron. *ISIJ International*, 41(9):986–991.
- Zhao, H. y Liu, B. (2003). Simulation microstructure formation of spheroidal graphite iron casting. *International Journal of Cast Metals Research*, 16(1-3):281–286.
- Zhu, P. y Smith, R. W. (1995). Thermal analysis of nodular graphite cast iron. *AFS Transactions*, 103:601–609.
- Zhu, P. y Smith Zhang, R. W. (1994). Using thermal analysis to predict the microstructure of cast iron. In Lesout, G. y Lacaze, J., editors, *The Physical Metallurgy of Cast Iron. Proceedings of the Fiveth International Symposium on the Physical Metallurgy of Cast Iron*, pages 439–450, Nancy, France. Advanced Materials Research.
- Zienkiewicz, O., Taylor, R., y Zhu, J. (2005). *The Finite Element Method Vol. 1 and 2*. A Butterworth-Heinemann Title.

