

00522
6A



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**“MORFOLOGÍA DEL GRAFITO COMPACTO
EN EL HIERRO VERMICULAR”**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERA QUÍMICA METALÚRGICA

P R E S E N T A :

CLAUDIA FLORES VARGAS



MÉXICO, D.F.



**EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUÍMICA**

2003



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

PAGINACIÓN DISCONTINUA

B

Jurado asignado:

Presidente: EUSEBIO CANDIDO ATLATENCO TLAPANCO

Vocal: CARLOS GONZALEZ RIVERA

Secretario: SERGIO GARCIA GALAN

1er. Sup. JOSE GUADALUPE RAMÍREZ VIEYRA

2do. Sup. HECTOR CRUZ MEJIA

Sitio donde se desarrolló el tema:

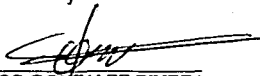
Facultad de Química
Departamento de Ingeniería Metalúrgica
Edificio D, Ciudad Universitaria
UNAM

Asesor del tema:



I.Q.M. EUSEBIO CANDIDO ATLATENCO TLAPANCO

Supervisor técnico:




DR. CARLOS GONZALEZ RIVERA

Sustentante:



CLAUDIA FLORES VARGAS

autorizo a la Dirección General de Bibliotecas
UNAM a difundir en formato electrónico a nivel
nacional de mi trabajo recepcionado
NOMBRE: Claudia Flores Vargas
FECHA: 23/04/05
FIRMA: 

C

A MI MADRE

FELISA VARGAS SÁNCHEZ-HERNANDEZ
in memoriam

Y

A MI PADRE

GUILLERMO FLORES ZEMPOALTECA

TODO MI AMOR Y AGRADECIMIENTO

A mis hermanos:

Guillermina, Concha, Rosendo, Silvia, Carmen, Victor, Guillermo, Antonio, Verónica, Daniel y Patricia.
Gracias por su apoyo, confianza, paciencia y sobre todo por su ejemplo.

A mis sobrinas:

Renata, Edén, Daniela, Elizabeth P., Israel, Elizabeth A., Rebeca, Ruth, Paula, Samuel, Karina, Alberto, Adriana, Alondra, Margarita, Melisa, Patricio, Aarón y Edén F.
Gracias por poner siempre una sonrisa en mi rostro.

A Lázaro A. López Ramírez.
Gracias por ser mi Corazón.

A mis amigos:

Blanca, Marco, Martín, Paco, Héctor, Carlos, Ana, Ivette, Joel y Alfonso.
Gracias por los buenos momentos y por el ánimo.

A mis compañeros de Metalurgia:

Joel, Gustavo, Roberto, Eduardo, Armando, Juan Manuel, Héctor, Erick, Juan Luis, Carlos S. Darío, Agustín, Israel, Arturo, Verónica, Baudello, Edgar, Lizbeth, Ventura, Carlos G. Sergio, Iván, Ofelia, etc.

A mis profesores:

Alejandro García, Ignacio Beltrán, Adrián Amaro, Carlos Rodríguez, Arturo, Antonio Huerta, Gerardo Aramburo, Ciro Márquez, Oscar Rendón, José Ramírez, Héctor Cruz.
Gracias por transmitirme sus conocimientos y experiencias, que son parte de mi formación.

Al Ingeniero Cándido Atlatenco Tlapanco.
Gracias por su invaluable amistad y apoyo.

Al Dr. Carlos González Rivera.

Gracias por su valiosa aportación para la realización de éste trabajo.

Al M. en C. Sergio García Galán.

Gracias por su tiempo y ayuda siempre oportuna.

Al Dr. Francisco Esparza Herrada

Gracias por compartir su sabiduría y experiencia, tanto académica como humana.

A Rubén Feria Basurto.

Gracias por ayudarme con las imágenes.

A LA UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MÉXICO

INDICE

INTRODUCCIÓN		1
CAPITULO 1 ANTECEDENTES		
1.1	Antecedentes	4
	Relación de la Morfología del Grafito con la Cristalografía	8
	Relación de la Morfología del Grafito con las Propiedades	11
	Morfología de Fundiciones Ferrosas	12
1.2	Solidificación y Microestructura	12
	Solidificación de metales y aleaciones	13
	Nucleación Homogénea en solidificación	13
	Nucleación Heterogénea	15
	Rapidez de Crecimiento de Fases	18
	Crecimiento controlado por Difusión	19
	Crecimiento controlado en la intercara en la fase grafito	21
	Estructura y rapidez de crecimiento de un cristal de grafito facetado	22
	Crecimiento de cristales facetados	23
	Fenómenos de inestabilidad en el crecimiento	27
	Teoría del Superenfriamiento Constitucional	28
	Tipos de Inestabilidad Observados en el Crecimiento del Grafito	30
	Solidificación Eutéctica	31
	Diferencias observadas entre Eutécticos Facetados y No-facetados	32
	Grado de Cooperación en el Crecimiento del Eutéctico	32
1.3	Solidificación y Microestructura en Fundiciones Ferrosas	33
	Nucleación Heterogénea del grafito	34
	La intercara entre el Grafito y el Núcleo Heterogéneo	34
	Energía libre para la nucleación de intercaras Coherentes y Semi-coherentes	37
	Inoculantes	38
	Registro de Temperaturas de Nucleación y Cristalización Eutéctica	39

	Modelo de Inoculación por Carburos	40
	Modelo de Inoculación Duplex Sulfuro-Oxido	42
	El eutéctico y-Grafito (Fundición Gris)	43
	La intercara entre la fundición gris eutéctica y el metal líquido	45
	Influencia del S en la tosquedad del grafito eutéctico	47
	Número de Celdas eutécticas	48
	Crecimiento de Celdas Eutécticas y Finura de la Estructura	49
	Influencia de Hidrógeno y Nitrógeno	50
	La zona acoplada asimétrica en Fundición Gris	50
	Zona Acoplada asimétrica; Construcción Geométrica; Crecimiento de Eutéctico separado	52
	Crecimiento Cooperativo contra Competitivo	55
	La Ledeburita eutéctica	55
	Influencia de la composición química en solidificación de Fundiciones Blancas	57
1.4	Crecimiento en Solidificación Multidireccional	58
	Teoría de Crecimiento por defecto	62
	Teoría de Crecimiento por adsorción en la cara	65
	Grafito eutéctico Vermicular/Compacto	67
	Revisión de la teoría con respecto al cambio de morfología	69
1.5	Diseño Estadístico de Experimentos Aplicado al Análisis de Imágenes de Microestructuras de Fundiciones Ferrosas	70
	Análisis de Imágenes	71
	Diseño Estadístico de Experimentos	72
	Aplicación de DEE a la caracterización de Microestructuras de Fundiciones Ferrosas	72
	Preparación Metalográfica	78
	Microscopía Electrónica de Barrido	78
CAPITULO 2 DESARROLLO EXPERIMENTAL		
2.1	Fabricación de las Fundiciones Ferrosas con Grafito Vermicular	81
2.2	Obtención de Muestras	82

2.3	Preparación Metalográfica	83
2.4	Metalografía Cuantitativa	85
CAPITULO 3 RESULTADOS		
3.1	Fabricación de Fundiciones Ferrosas	91
3.2	Análisis Cuantitativo de Imágenes	92
3.3	Microscopio Electrónico de Barrido	99
CAPITULO 4 ANÁLISIS DE RESULTADOS		
4.1	Fabricación de Fundiciones Ferrosas	105
4.2	Análisis Cuantitativo de Imágenes	106
4.3	Microscopio Electrónico de Barrido	108
CONCLUSIONES		111
BIBLIOGRAFÍA		112
APÉNDICE I		115

INTRODUCCIÓN

La tendencia del mercado actual hacia los motores a diesel, combinada con los requerimientos para satisfacer los reglamentos de emisión de contaminantes, lleva a la necesidad de materiales para piezas del motor con mejores propiedades y menor peso.

Ni la fundición gris, el material tradicionalmente usado en aplicaciones del motor, ni el aluminio, que ha sustituido a la fundición gris en muchas aplicaciones debido a que su densidad es más baja, pueden satisfacer las demandas de los motores a diesel, sin embargo, la fundición con Grafito Compacto (FGC) es una solución real a este desafío.

Las fundiciones ferrosas son aleaciones de hierro, carbono y silicio que generalmente contienen manganeso, fósforo y azufre. Las propiedades ingenieriles de las fundiciones ferrosas con grafito precipitado están controladas por el tamaño, distribución y morfología del grafito. Es importante señalar que en una fundición ferrosa, el carbono constituye de 3 a 4 % en peso del componente y las partículas de grafito resultantes comprenden del 10 al 15% del volumen total. Debido a que el volumen del grafito es considerable, la forma y el tamaño de las partículas microscópicas (5-50 μm) determinan las propiedades del material. Para comprender mejor la metalurgia y las propiedades ingenieriles de las fundiciones ferrosas, es necesario entender el mecanismo por el cual se desarrollan las características estructurales de las partículas de grafito.

Al modificar la composición química o cuando se alteran las variables asociadas con el proceso de solidificación, se presentan diferentes morfologías del grafito, con diferentes mecanismos de crecimiento. Las morfologías típicas del grafito son las siguientes:

- a) Grafito laminar (hojuela), el cual se presenta en la Fundición Gris.
- b) Grafito esferulítico (nodular), el cual se presenta en la Fundición Nodular.
- c) Grafito Compacto, presente en la Fundición Vermicular.

El grafito laminar tipo hojuela de la fundición gris, esta extensivamente interconectado y presenta bordes afilados que actúan como concentradores de esfuerzos reduciendo su resistencia y ductilidad, pero posee una excelente capacidad para amortiguar la vibración y buena conductividad térmica.

El grafito tipo esferoidal en la fundición nodular, se presenta de forma individual. La característica principal de esta fundición es que presenta la eliminación de las interconexiones entre partículas de grafito y los bordes afilados, lo que da como resultado una fundición más resistente y dúctil, pero con baja conductividad térmica.

El grafito compacto es una morfología intermedia entre el grafito tipo hojuela y el esferoidal, es corto, (en forma de gusanos), ramificado, no esta extensivamente interconectado como el tipo hojuela ni es concentrador de esfuerzos, por lo que tiene mayor resistencia y ductilidad que la fundición gris. La fundición con grafito compacto presenta una combinación única de resistencia, ductilidad y propiedades térmicas, por lo que en la actualidad, es considerada para diferentes usos, como moldes para lingotes, tambores de frenos, cabezales, cuerpos de válvulas, pistones y piezas de uso automotriz, entre otras.

Debido a la importancia de la morfología de las partículas de grafito en una fundición ferrosa, es necesario contar con procedimientos que permitan evaluar su morfología.

El procedimiento común para evaluar la forma del grafito en una fundición ferrosa con grafito compacto es la estimación visual de la nodularidad (Nodularidad Visual, NV), que consiste en comparar la microestructura de interés con cartas metalográficas, sin embargo, el criterio de "aceptable" puede diferir de un observador a otro.

Otro método para determinar la morfología de las partículas de grafito, es el cálculo de factores de forma como la Esfericidad, la Redondez y la Compactabilidad, haciendo uso de la metalografía cuantitativa. Este método requiere de equipo para realizar análisis de imágenes, de lo contrario es muy complicado, sobre todo en el caso de las partículas de grafito vermicular, cuya forma difiere de las geometrías conocidas, como son esferas, placas o barras.

Existen compañías que no han desarrollado sus propios estándares y que no tienen acceso a las cartas metalográficas publicadas para evaluar metalográficamente una fundición con grafito compacto, tampoco cuentan con infraestructura para realizar metalografía cuantitativa y además, no hay ningún estándar o norma uniforme en la industria que permita evaluar la forma y distribución del grafito en una fundición vermicular.

Por todo lo anterior, el objetivo de este trabajo es estudiar la morfología del grafito vermicular o compacto y desarrollar e implementar un nuevo método para evaluar la forma de las partículas de grafito en fundiciones vermiculares y compararlo con los métodos convencionales. Así mismo se pretende relacionar el contenido de Mg residual con la morfología y explorar que elementos afectan en mayor medida la morfología del grafito vermicular o compacto.

CAPITULO 1

1.1 ANTECEDENTES

Las Fundiciones ferrosas son aleaciones ternarias Fe-C-Si que son ricas en carbono y en estado sólido muestran una cantidad considerable de fase eutéctica.

Se pueden presentar dos tipos de eutéctico:

- Si la solidificación ocurre según el diagrama metaestable Fe-Fe₃C, se forma la fase eutéctica blanca; austenita (γ) y cementita (Fe₃C).
- Si la solidificación sigue el diagrama estable hierro-carbono grafito (para que esto ocurra se requiere una cantidad significante de silicio), resulta el eutéctico gris, austenita-grafito.

Dependiendo de la composición química, rapidez de enfriamiento y el tratamiento del metal líquido, también es posible producir un eutéctico mixto gris-blanco llamado estructura moteada o atruchada. Los dos tipos básicos de eutéctico son muy diferentes, las propiedades mecánicas como la resistencia, ductilidad, y dureza varían en intervalos muy grandes como función del tipo y de la cantidad de eutéctico formado.

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

5

De acuerdo al diagrama Hierro-Carbono Grafito (Figura 1.1-1) se presentan las siguientes fases:

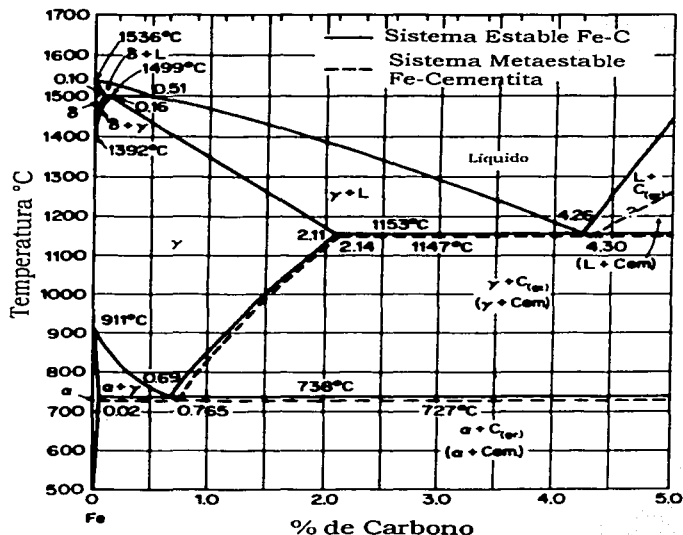


Figura 1.1-1 Diagrama de Fases Fe-Carbono Grafito.

Cementita o carburo de hierro contiene 6,67% de C en peso y su fórmula química es Fe_3C . Es un compuesto típicamente duro y frágil de baja resistencia tensil, pero de alta resistencia compresiva. Es la estructura más dura que aparece en el diagrama. Su estructura cristalina es ortorrómbica.

Austenita es el nombre dado a la solución sólida γ . Es una solución sólida intersticial de carbono disuelto en hierro α (FCC). Su máxima solubilidad es del 2% de C. Generalmente no es estable a temperatura ambiente, salvo bajo ciertas condiciones especiales.

Ferrita es el nombre dado a la solución sólida α . Es una solución sólida intersticial de una pequeña cantidad de carbón disuelta en hierro α (BCC). La máxima solubilidad que tiene es 0,025% de C, a temperatura eutectoide, y a temperatura ambiente disuelve 0,008% de C.

Perlita es el nombre que recibe la mezcla eutectoide que contiene 0,8% de C y se forma a temperatura eutectoide con enfriamiento lento. Es una estructura tipo laminar de ferrita y cementita. La base o matriz ferrítica blanca que forma la mayor parte de la estructura eutectoide contiene placas delgadas de cementita.

Las fundiciones ferrosas con grafito precipitado se clasifican principalmente en:

Fundición Gris: Una característica que determina muchas de las propiedades de la fundición gris, reside en que el grafito se presenta en forma de hojuelas o laminas. De acuerdo al diagrama estable Hierro-Carbono Grafito se puede determinar la microestructura de la fundición gris, sin embargo, el proceso de grafitización y la microestructura dependen de dos factores fundamentales: la velocidad de enfriamiento y la composición química.

La velocidad de enfriamiento, que depende del espesor de las piezas y del tipo de molde empleado, ejerce una influencia decisiva en la calidad y microestructura de las fundiciones.

En la Tabla 1.1-1 se presentan las composiciones químicas típicas de las diferentes fundiciones ferrosas con grafito precipitado.

Tabla 1.1-1 Composiciones Típicas de fundiciones ferrosas.

Fundición	%C	% Si	%Mn	%S	%P	Mg residual
Fundición Blanca	1.8-3.6	0.5-1.3	0.25-0.3	0.06-0.2	0.06-0.18	
Fundición Gris	2.5-4.0	1.0-3.0	0.4-1.0	0.05-0.25	0.05-1.0	
Fundición Nodular	3.0-4.0	1.8-2.8	0.15-0.8	0.03 máx.	0.10 máx.	0.04-0.07
Fundición Vermicular	3.1-4.0	1.7-3.0	0.1-0.6	0.01-0.02	0.06 máx.	0.013-0.22

La Tabla 1.1-2 compara las propiedades mecánicas de las fundiciones ferrosas en base a las diferentes matrices.

Tabla 1.1-2 Propiedades de las fundiciones ferrosas en base a las matrices.

Matriz	Fundición Gris		Fundición Vermicular		Fundición Nodular
	Perlítica	Ferrítica	Perlítica	Ferrítica	Perlítica
Resistencia a la tensión (MPa)	200-270	330-410	420-580	400-600	600-700
Resistencia a la tracción (MPa)	115-210	240-305	345-415	285-315	375-482
Módulo de Elasticidad (GPa)	105-115	130-150	130-155	155-165	160-170
Resistencia a la fatiga (MPa)	95-110	155-185	190-225	185-210	245-290
Dureza HB	175-230	130-190	200-250	140-200	240-300
Conductividad Térmica, W/mK	44-52	40-45	31-40	32-38	25-32

Las fundiciones grises son usadas en piezas de maquinaria, piezas automotrices, pistones, tambores de frenos, engranajes, cilindros de máquinas de vapor, monoblocks, cilindros de enfriamiento de aire, bombas, válvulas, entre otros.

Fundición Nodular: La fundición nodular o esferoidal se obtiene de la adición de pequeñas cantidades de Mg, Ce y tierras raras, generalmente se usa Magnesio en cantidades de 0.03 a 0.07% en peso. Estos elementos actúan como fuertes desoxidantes, desulfurantes y estabilizadores de carburos y alteran el mecanismo normal de solidificación, provocando la separación del grafito en forma nodular. Las microestructuras de estas fundiciones suelen estar constituidas por esferoides de grafito y en ocasiones están rodeados por aureolas de ferrita sobre una matriz de perlita. La composición química puede verse en la Tabla 1.1-1.

De acuerdo a sus propiedades (Tabla 1.1-2), las fundiciones nodulares son usadas en piezas automotrices, motores de diesel, cigüeñales, rodillos de laminación, bombas y válvulas que trabajan en medios corrosivos en la industria química y petrolera, piezas de maquinaria pesada, entre otros.

Fundición Vermicular o con Grafito Compacto: es una morfología intermedia entre el grafito tipo hojuela y el grafito esferoidal, el grafito compacto se presenta en forma de gusanos con bordes redondeados. Inicialmente se obtuvo como resultado de una fundición nodular tratada inadecuadamente. Algunos elementos presentes en cantidades relativamente pequeñas tienen influencia en la morfología del grafito compacto como: elementos adicionados para nodularizar el grafito (Mg, Ce), elementos que interfieren con la nodulización (Ti, Te, Sb, Pb, Bi, Al) y elementos con gran tendencia a combinarse con los elementos antes mencionados o que restringen el crecimiento del grafito, tales como S, O y N. La composición química típica se encuentra en la Tabla 1.1-1.

Puesto que la morfología del grafito de la fundición vermicular es intermedia entre la fundición gris y la nodular, sus propiedades también son intermedias, razón por la cual, este material es considerado para un gran número de aplicaciones ingenieriles como: piezas automotrices, cabezales de cilindros, monoblocks, partes para frenos, partes hidráulicas y neumáticas, así como cuando hay una necesidad constante de ahorrar peso y mejorar la eficiencia sin sacrificar resistencia, tenacidad y estabilidad térmica.

RELACIÓN DE LA MORFOLOGÍA DEL GRAFITO CON LA CRISTALOGRAFÍA

La fase grafito es un cristal facetado limitado por planos de bajo índice energético. Los planos límite normalmente observados en el grafito que cristaliza desde una aleación líquida hierro-carbono, son (0001) y {1010}, como se muestra en la Figura 1.1-2(a). En la Figura 1.1-2(b) se muestran la estructura cristalográfica del grafito y las posibles direcciones de crecimiento, A y C. Dado que el crecimiento inestable ocurre sobre los planos {1010}, los bordes de las placas de los cristales de grafito

no están bien definidos. El grafito que crece fuera de aleaciones líquidas hierro-carbono tiene una estructura tipo capa, con fuertes enlaces covalentes entre los átomos de la misma capa. (4.19×10^5 a 5×10^5 J/mol). Entre las capas, existen fuerzas moleculares débiles (4.19×10^3 a 8.37×10^3 J/mol.).

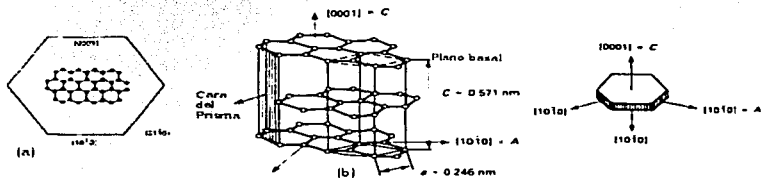


Figura 1.1-2 Estructura cristalina de grafito (a) Cristal de grafito limitado por los planos (0001) y (1010); el arreglo hexagonal de los átomos dentro del plano se muestra relacionado al límite de las caras (1010). (b) Estructura hexagonal de grafito, mostrando una celda unitaria.

El grafito cristaliza en una estructura hexagonal, cuya celda unitaria está limitada por 6 caras prismáticas unidas y 2 caras basales (planos basales), el plano basal del prisma representa un plano de alta energía donde se adsorben preferentemente las impurezas, exhibe una fuerte anisotropía en sus propiedades térmicas (conductividad en la hoja basal 100 veces mayor que en la perpendicular y la resistencia y dureza son más altas en la dirección C del cristal de grafito.)

El grafito tipo hojuela se caracteriza porque predomina el crecimiento sobre las caras del prisma, el esferoidal se caracteriza por el crecimiento en espiral sobre la cara basal. El crecimiento del compacto es considerado como una transición entre hojuelas y esferoides.

Tipo Hojuela: Su crecimiento es por un mecanismo de defecto. La inestabilidad se presenta sobre el plano (1010) de la cara del grafito, permitiendo un cristal ramificado esencialmente de carácter planar. Este tipo de crecimiento es el básico

de las fundiciones ferrosas con grafito tipo hojuela. El estudio de esta morfología requiere del conocimiento del mecanismo de ramificación, nucleación y efectos por impurezas, particularmente del azufre, con crecimiento eutéctico. Sus propiedades se compararon con los sistemas tipo dúplex de una fase con distribución tipo laminar en una matriz. La fase tipo laminar es de ductilidad limitada. La estructura de la matriz y propiedades varían de acuerdo a los elementos aleantes o bien por tratamiento térmico.

Tipo esferoidal: Este tipo de grafito crece desde el líquido por un mecanismo inestable determinado por el subenfriamiento. En este rango de temperatura, las formas de ramificación normal inestable han sido superpuestas. Se ha observado que el crecimiento esferoidal tiene su origen en una inestabilidad piramidal.

Tipo Compacto: El grafito compacto es una estructura intermedia y se presenta a subenfriamientos intermedios entre las hojuelas y los esferoides. Se le han dado diferentes nombres: grafito en forma de gusano, grafito vermicular. Estas formas son relativamente fáciles de describir debido a que se pueden correlacionar con la forma de crecimiento de grafito de la hojuela eutéctica. Se presenta una inestabilidad en el crecimiento sobre la cara del grafito en el plano (0001), puede ser por escalones o a través de las caras que llegan a ser inestables.

Cuando se adicionan elementos como el Cerio y tierras raras a las fundiciones ferrosas líquidas, el efecto cinético del subenfriamiento es menor que con Mg. Esto está relacionado con las diferencias en reactividad y adsorción sobre el grafito. Las estructuras de grafito que se obtienen en hierros tratados con Ce tienen una variación significativa en la morfología, presentan una forma con mayor similitud a la hojuela que a los esferoides, denominada cuasi-hojuela. La morfología que se observa en las aleaciones Fe-C-Si libres de azufre, es como gusano. En este tipo de crecimiento, el Si promueve un subenfriamiento constitucional de la intercara. En la Figura 1.1-3 se presenta un esquema de éstos tipos de grafito, mostrando las líneas de los planos {10 $\bar{1}$ 0}.

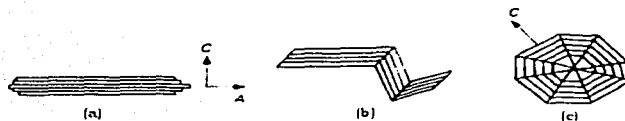


Figura 1.1-3. Esquema de los tipos de grafito presentes en el eutéctico austenita-grafito (a) Grafito tipo hojuela, (b) Grafito vermicular o compacto, (c) Grafito esferoidal.

RELACIÓN DE LA MORFOLOGÍA DEL GRAFITO CON LAS PROPIEDADES

El grafito tipo hojuela está extensivamente interconectado y crece a subenfriamientos pequeños, la movilidad de crecimiento de la cara del prisma se compara con la de la fase metálica austenita, lo que origina una celda eutéctica débilmente acoplada. Esta interconexión y distribución sobre la matriz de las fundiciones ferrosas, provoca que éstas se rompan fácilmente con un impacto, presentando una fractura frágil que se propaga a lo largo de la intercara grafito/metal.

El grafito esferoidal o nodular se caracteriza por crecer con grandes subenfriamientos, lo que es un indicativo de una gran barrera cinética para crecer. La baja movilidad del plano basal no permite un crecimiento competitivo con la austenita, por lo que cada nódulo o esferoide nuclea individualmente y es envuelto por austenita después de un periodo de crecimiento libre en contacto con el metal líquido.

La matriz continua provoca una alta tenacidad a la fractura. En modelos de mecánica de la fractura, los nódulos se consideran vacancias o cavidades, pero la propagación de grietas se contrarresta con la deformación plástica de la matriz. La distribución espacial aislada de los esferoides que se caracterizan por crecimiento basal, afecta la conductividad.

El grafito compacto es una estructura de transición caracterizada por presentar crecimiento basal así como en las caras prismáticas, no está extensivamente interconectado como hojuela ni es un concentrador de esfuerzos efectivo, por lo

que tiene mejor resistencia y ductilidad que el hierro gris. El grafito compacto está más interconectado que los esferoides aislados y se presentan como prismas, con intercaras basales en la matriz de hierro, mostrando mejor conductividad térmica que el hierro dúctil, aunque no la misma resistencia y ductilidad, por lo que el grafito compacto, como ya se ha mencionado posee una excelente combinación de resistencia, ductilidad y propiedades térmicas.

MORFOLOGÍA DEL GRAFITO EN FUNDICIONES FERROSAS

Para entender el mecanismo controlante de la morfología es necesario establecer la cinética de crecimiento del grafito como función de la composición química, nucleación y variables de crecimiento durante la solidificación.

Las estructuras de las fundiciones ferrosas se clasifican en términos de la competencia de crecimiento entre las fases austenita, grafito y cementita

La velocidad de crecimiento de cada intercara se analiza en términos de:

- Su movilidad, que es la respuesta al crecimiento de la intercara (velocidad dada por la fuerza motriz).
- La fuerza motriz del crecimiento es el subenfriamiento (ΔT), mismo que es afectado por la composición del baño líquido (efecto de equilibrio), la nucleación y solidificación.

1.2 SOLIDIFICACIÓN Y MICROESTRUCTURA

SOLIDIFICACIÓN DE METALES Y ALEACIONES

La solidificación en sistemas metalúrgicos es el proceso de transformación de un metal o aleación de líquido a sólido. Cuando un metal puro solidifica, el crecimiento de la fase sólida involucra la transferencia de calor, mientras para una aleación, la solidificación involucra tanto transferencia de calor, como

difusión de materia. Una vez que termina la solidificación, pueden ocurrir grandes cambios durante el enfriamiento.

El resultado de los procesos de solidificación es la microestructura de la fundición, es decir, los microconstituyentes, que pueden ser (a) fases primarias, directamente cristalizadas desde el líquido, (b) fases formadas por una reacción peritética, (c) la fase eutéctica, (d) fases secundarias, que son el resultado de la transformación de una fase primaria. El estudio de la solidificación también involucra aspectos de crecimiento del cristal. Los dos campos, solidificación y crecimiento del cristal, permiten comprender y hacer una descripción de la microestructura de las fundiciones.

NUCLEACIÓN HOMOGÉNEA Y HETEROGÉNEA

La etapa inicial de aparición de la fase desde el líquido tiene lugar por nucleación y requiere que el primer sólido que aparece crezca a las dimensiones críticas. Cuando esto ocurre con la ayuda de alguna superficie que ya existe se llama nucleación heterogénea. La asociación directa de átomos desde el líquido en orden cristalográfico para lograr las dimensiones críticas se llama nucleación homogénea.

NUCLEACIÓN HOMOGÉNEA EN SOLIDIFICACIÓN

Una nucleación homogénea en una transformación de solidificación, se forma directamente por la asociación de átomos desde el líquido. La formación del núcleo crea una superficie nueva entre las fases sólida y líquida. La nucleación homogénea puede ser el mecanismo de inicio de la formación del grafito en fundiciones de muy alta pureza. El siguiente análisis de la nucleación, esta basado en estudios teóricos de Gibbs.

El cambio en energía libre para la transformación de líquido a sólido, está dado por $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, donde ΔG es la diferencia de energía libre por mol entre la fase sólida formada y el líquido inicial, $\Delta G = G_s - G_L$, ΔH es el cambio de entalpía y ΔS

es el cambio de entropía. A la temperatura líquidus, la energía libre del líquido y el sólido es igual, así que $\Delta G = 0$. Gibbs consideró la superficie formada entre el líquido y el sólido como resultado de la transformación. Si el núcleo es considerado como una esfera de radio r , el cambio de energía libre total estará dado por:

$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \sigma \quad (1-1)$$

dónde ΔG ahora esta compuesto de dos términos de energía libre: ΔG es el término de energía libre para el volumen, considerando una geometría esférica, que excluye su superficie y σ es la energía libre de la superficie creada entre el líquido y sólido por unidad de área. Para cualquier temperatura por debajo de líquidus, ΔG será negativo mientras σ es un término positivo. El ΔG resultante tiene un máximo como se muestra en la Figura 1.2-1.

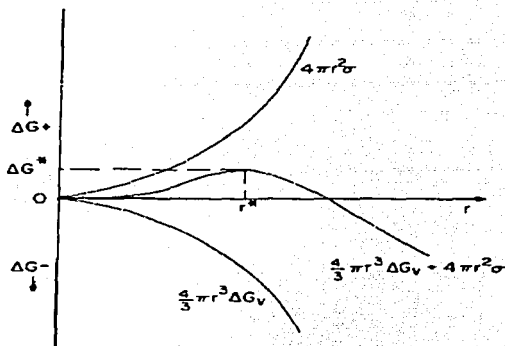


Figura 1.2-1 Cambio de energía libre en nucleación homogénea de una fase esférica que tiene radio r .

El valor del radio de la esfera en el ΔG máximo, es el radio crítico para la nucleación, r^* y se obtiene al maximizar la ecuación (1-1):

$$\frac{\Delta G}{dr} = 4\pi r^2 \Delta G_v + 8\pi r \sigma = 0 \quad (1-2)$$

$$r^* = -\frac{2\sigma}{\Delta G_v} \quad (1-3)$$

El valor de ΔG a r^* es la energía libre crítica para la nucleación:

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\sigma^3}{\Delta G_v} \quad (1-4)$$

El radio r^* , en valor, es directamente dependiente de σ e inversamente dependiente de ΔG_v . Debido a que ΔG_v es proporcional a la temperatura en los sistemas por debajo de líquidos, es decir al subenfriamiento ΔT , el valor de r^* disminuye cuando el subenfriamiento ΔT aumenta. De aquí que la nucleación sea más favorable a subenfriamientos grandes. El valor de σ es considerado independiente de la temperatura.

NUCLEACIÓN HETEROGÉNEA

En la práctica, la nucleación en líquidos bajo condiciones normales de solidificación tiene lugar heterogéneamente. La nueva fase sólida crece en una superficie del molde o en una superficie dentro del baño líquido. Esta superficie puede estar presente como resultado de diferentes mecanismos. Puede surgir de una partícula originada en el baño líquido en alguna ubicación no específica, por disolución de partes de dendritas sólidas que crecen en el líquido, por reacciones en el baño líquido (por ejemplo: formación de sulfuros, óxidos, intermetálicos, etc), o por una transformación anterior (por ejemplo: peritética).

Las diferentes fases pueden actuar como núcleos para el grafito. Entre los identificados están las estructuras dobles de sulfuros y óxidos.

Se puede tomar un modelo para la nucleación heterogénea como un segmento de una esfera en una superficie plana (vea Figura 1.2-2). La fase β crece desde la fase α sobre el substrato plano S. La geometría de la fase β es un segmento de una esfera de radio r , θ es el ángulo de contacto, y la energía interfacial entre las tres fases α , β y S son, $\sigma_{\alpha\beta}$, $\sigma_{\beta S}$, $\sigma_{\alpha S}$. La siguiente relación se obtiene entre las energías interfaciales:

$$\sigma_{\beta} \cos \theta + \rho \sigma_{\alpha} = \sigma_{\alpha} \quad (1-5)$$

Ahora, se llega a la ecuación (1-1) para el segmento de la Figura 1.2-2:

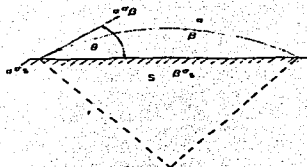


Figura 1.2-2 Modelo para la nucleación heterogénea de un segmento de esfera en un sustrato plano

$$\Delta G^* = -\frac{\pi r^3}{3} \Delta G_v (2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta) + \sigma_{\alpha} \rho \left[2 \pi r^2 (1 - \cos \theta - \pi r^2 \cos \theta) (1 - \cos^2 \theta) \right] \quad (1-6)$$

Diferenciando la ecuación (1-6) respecto a r , e igualando a cero, el valor del radio crítico r^* se encuentra que es:

$$r^* = \frac{2 \sigma_{\alpha} \rho \sin \theta}{\Delta G_v} \quad (1-7)$$

El valor de ΔG^* esta dado por:

$$\Delta G^* = \frac{16 \pi \sigma_{\alpha}^3 \rho^3 [(2 + \cos \theta - \cos^3 \theta) / 4]}{\Delta G_v^2} \quad (1-8)$$

Cuando $\theta = 0$ en la ecuación (1-8), $\Delta G^* = 0$ y la única energía requerida para la formación del núcleo es la necesaria para formar su periferia cuando se pasa la temperatura de equilibrio de liquidus, es decir, puede haber una pequeña barrera para la nucleación.

Se puede mostrar que el valor de θ tiende a cero cuando el valor de $\rho \sigma_{\alpha}$ tiende a cero. La barrera de nucleación para la nucleación de una fase sólida desde un

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

líquido por una superficie sólida se relaciona entonces a la energía interfacial entre la fase nucleada y la superficie nucleando.

La rapidez de nucleación, \dot{N} , el número de núcleos formados por unidad de tiempo, está dado por la expresión siguiente:

$$\dot{N} = \frac{dN}{dt} = K_v \exp[-(\Delta G_D + \Delta G^*)/kT] \quad (1-9)$$

donde

ΔG_D = la energía de activación para la difusión de los átomos a través de la intercara al núcleo.

ΔG^* = la energía de activación para la nucleación de β

$K_v = nkT/h$ en la teoría de Turnbull y Fisher

n = el número de átomos o moléculas por unidad de volumen de α

k = constante de Boltzmann

h = constante de Planck

T = temperatura

Dado que ΔG_D es mucho menor que ΔG^* en líquidos, la rapidez de nucleación para la nucleación heterogénea es dependiente de ΔG^* .

El valor de la temperatura a la que \dot{N} es apreciable generalmente se toma como aquel en el que inicia la solidificación (Figura 1.2-3). La variación de \dot{N} con respecto a la temperatura debajo de líquidos, para la nucleación heterogénea, dependerá del valor de la energía interfacial entre la fase nucleada y el núcleo heterogéneo. Los diferentes valores de subenfriamiento al que \dot{N} es apreciable corresponderán a los diferentes sustratos y a la influencia de contaminantes. Esta variación de valores de ΔT es conocida en la nucleación del grafito en fundiciones ferrosas.

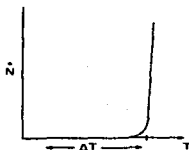


Fig. 1.2-3 Temperatura de solidificación tomada como aquella a la que la rapidez de nucleación es apreciable

RAPIDEZ DE CRECIMIENTO DE FASES

La rapidez de crecimiento de una fase depende del mecanismo que controla la rapidez de enlace del átomo a la superficie. Los mecanismos controlantes pueden ser difusión, en el cual el flujo de átomos controla la rapidez, es decir todos los átomos alcanzan la superficie a la que están incorporados. Alternativamente, la estructura de la intercara determina la rapidez a la que se aceptan átomos desde el flujo debido a la difusión.

Se considerarán dos tipos de fases y se describirán sus mecanismos: (a) las fases metálicas y (b) las fases no-metálicas.

La fase metálica que cristaliza desde el baño líquido y es de importancia en la metalurgia de las fundiciones ferrosas es la austenita γ . El Grafito es una fase típicamente no-metálica. Es un cristal facetado limitado por planos cristalográficos de bajo índice. Su crecimiento está aparentemente determinado por la presencia de escalones de una estructura de defecto en la intercara entre el límite de las caras del cristal y el metal líquido.

La fase γ , en contraste, debe crecer a una rapidez determinada por la difusión del soluto en el líquido. En el desarrollo del eutéctico γ -grafito estas características son de especial interés ya que la estructura es determinada por las dos fases que crecen por mecanismos diferentes.

La comparación de la rapidez de crecimiento para las fases grafito y Fe_3C es de particular interés. Donde estas dos fases pueden crecer con igual probabilidad a una temperatura particular, sus rapidez de crecimiento relativas pueden determinar qué fase predominará en la estructura.

CRECIMIENTO CONTROLADO POR DIFUSIÓN

El crecimiento de fases controladas por difusión y el tema de crecimiento dendrítico ha sido modificado considerablemente por una reciente investigación. Huang y Glicksman(1) dividen el crecimiento dendrítico en dos partes. En una resuelven el proceso de difusión térmico omitiendo los efectos de bordes ramificados y calculan el crecimiento en estado estable de un extremo de la dendrita. En la segunda parte, describen el crecimiento en estado no estable de una estructura dendrítica ramificada. El crecimiento en estado estable se describe eficazmente en términos de un paraboloides. Trataron el problema prediciendo una relación entre la velocidad de crecimiento y el subenfriamiento, para esto se usó un criterio basado en la estabilidad de un extremo de una dendrita. Este trabajo requiere una reexaminación y hacer los cálculos involucrando el crecimiento dendrítico en el sistema Fe-C.

Se puede tomar el primer modelo de crecimiento de Zener como una ilustración simple del tratamiento de la cinética de crecimiento. Zener calculó el crecimiento controlado por difusión para el caso de la fase α en acero creciendo como una placa en la fase γ . Para esta geometría, el crecimiento era a una rapidez de crecimiento constante y podía ser medido. El diagrama de fases y la distribución del soluto se muestran en la en Figura 1.2-4(a) y (b).

Después Hillert modificó las ecuaciones de Zener. La nomenclatura en el diagrama de fase está dada por Hillert:

x^0 = composición de la fase α

x^v = composición en la intercara entre las fases α y β

x^i = composición inicial de la fase γ

El movimiento de la intercara esta dado por:

$$-D \left. \frac{dc}{dx} \right|_{v_H} = (x^{v/a} - x^a) v_H \quad (1-10)$$

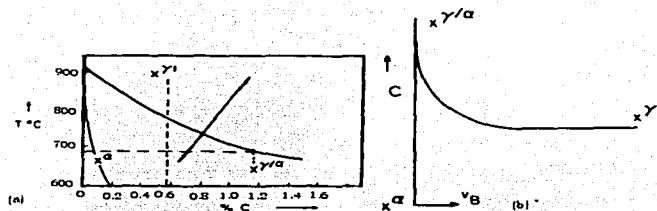


Figura 1.2-4 (a) Parte del diagrama de fase Fe-C con la notación usada para el crecimiento de $\mu\alpha$ desde γ . (b) Distribución de soluto en el frente de la fase α creciendo.

Donde v_H es la velocidad de la intercara

$$v_H = -\frac{D}{x^{v/a} - x^a} \frac{\Delta C}{L} \quad (1-11)$$

En esta ecuación, se empleo un gradiente de concentración promedio $\Delta C/L$. En el análisis de Zener, L , el tamaño de la capa de soluto, se tomó igual a ρ , el radio de la punta de la fase en crecimiento. Esto se muestra en la Figura 1.2-5.

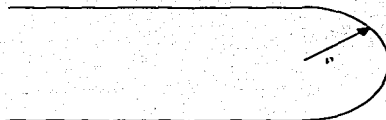


Figura 1.2-5 Punta de la fase creciendo en el análisis de Zener

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Esta suposición considera el radio más pequeño de la punta ρ , el L más pequeño y el valor más grande será v_B . Entonces Zener fijó un límite para ρ_c al que denominó radio crítico. En este radio, la fase creciente estará en equilibrio con la fase de la matriz y desde aquí no ocurrirá crecimiento. La rapidez máxima fue derivada a un radio igual a $2\rho_c$. Entonces la velocidad v_B se da como:

$$v_B = \frac{2D}{\rho} \frac{x^{v/a} - x^u}{x^{v/a} - x^u} \quad (1-13)$$

Esta relación fue modificada por Hillert quién dio la expresión siguiente:

$$\frac{v_B \rho}{D} = \frac{1}{2} \frac{\Omega}{1 - \Omega} \quad \text{donde} \quad \Omega = \frac{x^{v/a} - x^u}{x^{v/a} - x^u}$$

Así:

$$\frac{v_B \rho}{D} = \frac{1}{2} \frac{x^{v/a} - x^u}{x^{v/a} - x^u} \quad (1-14)$$

CRECIMIENTO CONTROLADO DE LA INTERCARA EN LA FASE GRAFITO

La fase grafito es un cristal facetado limitado por planos de bajo índice. La Figura 1.2-6 muestra algunas caras de un cristal observado en la naturaleza. En una hojuela de grafito cristalizada desde una aleación hierro-carbono líquida, los planos límite normalmente observados son (0001) y {1010}. La Figura 1.2-7(a) muestra la cara (0001) de un cristal de grafito limitada por planos de las caras {1010}. El arreglo atómico dentro de los hexágonos se muestra relacionado a los límites de las caras del cristal. La estructura cristalográfica del grafito se muestra en la Figura 1.2-7(b). En el grafito eutéctico los bordes de las placas de los cristales de grafito no están bien definidas. El crecimiento inestable ocurre sobre {1010} así que los cristales pueden estar limitados por caras de diferentes orientaciones.

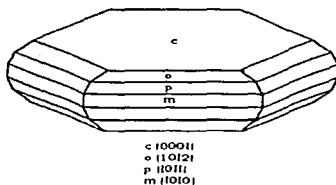


Figura 1.2-6 Facetas en un cristal natural de grafito

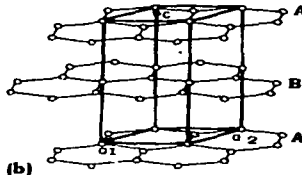
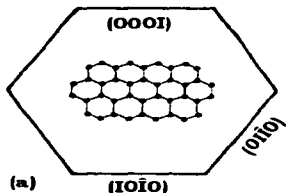


Figura 1.2-7 (a) Cristal de grafito limitado por las caras de tipo (0001) y (1010). Se muestra el arreglo hexagonal de los átomos en el plano (0001) relacionado con las caras límite (1010), (b) La estructura hexagonal del grafito que muestra la celda unitaria (líneas gruesas)

ESTRUCTURA Y RAPIDEZ DE CRECIMIENTO DE UN CRISTAL DE GRAFITO FACETADO

Se puede hacer una división entre cristales que crecen a una rapidez controlada por difusión en la que todos los átomos encuentran su lugar en el sólido en crecimiento y cristales que crecen a una rapidez determinada por el modo en que la estructura los incorpora dentro de la superficie. Los cristales del primer tipo están representados por estructuras metálicas de las que un ejemplo es la fase γ en el sistema Fe-C. Los cristales de grafito son del segundo tipo, es decir, el crecimiento probablemente está controlado por la rapidez a la que las estructuras de las diferentes superficies pueden incorporar átomos.

Se puede hacer un cálculo del grado de aspereza para indicar si la estructura de la superficie está controlando la rapidez de crecimiento del cristal. Se muestra que los cristales pueden ser divididos por un parámetro estructural en dos clases, facetados y no facetados.

Este parámetro es:

$$\alpha = \frac{L_0 \cdot \eta_1}{kT_c \cdot v} \quad (1-15)$$

Dónde L_0 es el cambio en energía interna por enfriamiento o condensación, k es la constante de Boltzmann, y (η_1/v) es igual al número de vecinos más cercanos que quedan en un plano paralelo a la cara de cristal considerado, dividido por el número máximo de vecinos más cercanos en el volumen del sólido. El cálculo hecho por Jackson muestra que para un factor α mayor a 2, las superficies serían esencialmente lisas y corresponderían a una estructura considerada para un cristal facetado.

CRECIMIENTO DE CRISTALES FACETADOS

La Figura.1.2-8(a) muestra la estructura de diferentes fases de un cristal bidimensional como una función del índice de la cara. La cara [01] con el más bajo índice es estructuralmente lisa mientras que las caras [11] y [13] tienen una estructura escalonada.

Las caras [11] y [13] pueden avanzar en direcciones normales a sus planos por adición de átomos a los escalones. Esto se muestra en la figura 1.2-8 (b). Nuevos átomos se unen en [1], seguido de [2], de [3], y la cara avanza de a a b . El proceso puede ocurrir hasta la situación que se muestra en la figura 1.2-8(c). En esta, todas las caras de alto índice han crecido hacia fuera del cristal, en virtud de su movimiento, debido a la unión de átomos a las superficies escalonadas.

Esto provee el mecanismo de crecimiento hasta que la superficie finalmente ha crecido hacia fuera del cristal, que entonces es limitado por caras de bajo índice.

El crecimiento del cristal puede ocurrir por dos mecanismos:

- a) Crecimiento escalonado (por pasos) debido a defectos (dislocaciones, límites, etc.)
- b) Crecimiento por nucleación de nuevas caras

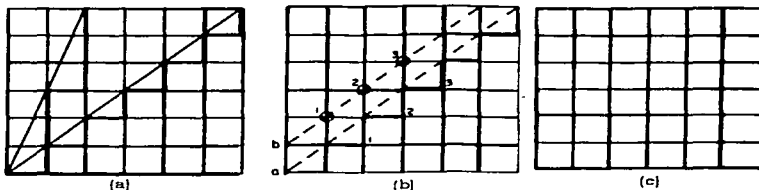


Figura 1.2-8 (a) Estructura escalonada de un cristal bidimensional mostrando los escalones sobre las caras [11] y [13], (b) Avance de la cara [11] por átomos que se unen a la estructura en 1, 2, 3, etc. La cara avanza de a a b . (c) Todas las caras de alto índice han crecido fuera del cristal que es limitado ahora por caras de bajo índice.

MOVIMIENTO DE LOS ESCALONES SOBRE LA SUPERFICIE DE UN CRISTAL DE GRAFITO

Un cristal facetado crece por el movimiento escalonado sobre la superficie del cristal y los átomos se unen a una espiral. Figura 1.2-9(a). Para un solo escalón sobre un plano de bajo índice que alcanza la orilla del cristal, el crecimiento requerirá la nucleación de un nuevo plano. Sin embargo los defectos normalmente presentes en los cristales pueden mantener los escalones para efectuar el crecimiento. Un mecanismo que involucra crecimiento a partir de un escalón, puede ser causado por una dislocación de tornillo, resultando un crecimiento en espiral, Figura 1-9(b) y (c). La unión de átomos en cada escalón del espiral y la rotación que resulta, da una elevación en cada escalón por revolución. Los cristales de grafito muestran una pronunciada densidad de dislocaciones, los vectores de Burgers tienen un carácter de tornillo. A pequeños

subenfriamientos sugieren un mecanismo de crecimiento del (001) de la cara del grafito.

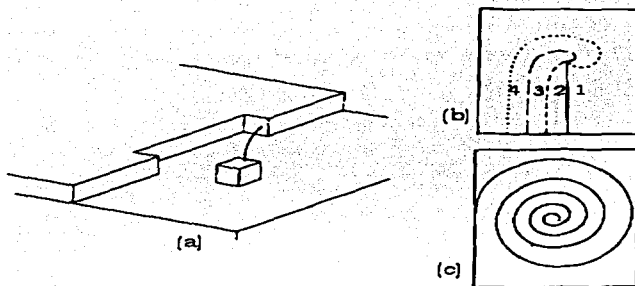


Figura 1.2-9 (a) Crecimiento de una cara en un cristal facetado debido al enlase del átomo a los anillos. (b) Movimiento inicial de escalón de una dislocación de tornillo. Primera posición 1; posiciones subsiguientes 2, 3, y 4. (c) Crecimiento espiral resultante del movimiento del escalón de la dislocación de tornillo

DEFECTOS DE LOS ESCALONES EN EL GRAFITO DEBIDO A LA ROTACIÓN DEL LÍMITE

Otro defecto de escalón en el grafito se muestra en la Figura 1.2-10(a) y es en la forma de un giro debido a la rotación del límite. Las dos partes del cristal están en una rotación simétrica por un ángulo Φ . Cuando este ángulo se mide para el grafito, tiene valores fijos que se pueden determinar teóricamente. El crecimiento de las caras (1010) en este tipo de escalón se muestra esquemáticamente en la Figura 1.2-10(b). Ordinariamente, las caras (1010) requerirán procesos de nucleación individual para cada plano que crece. La presencia de un doble escalón provoca que puedan nuclear caras nuevas.

ESTE CON
FALLA DE ORIGEN

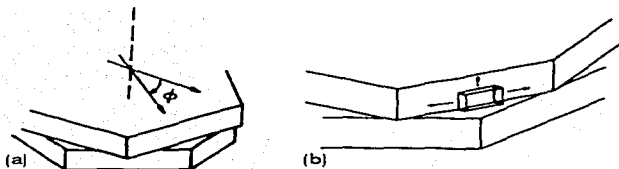


Figura 1.2-10 (a) Defecto de escalón en grafito en forma de espiral o rotación del límite. (b) Nucleación de la cara (1010) en el escalón límite de la rotación.

RAPIDEZ DE CRECIMIENTO DE LAS CARAS (0001) Y (1010); FORMA DE GRAFITO LAMINAR

Se propone que la rapidez de crecimiento de la cara (0001) de grafito a subenfriamientos pequeños depende de la temperatura, como se muestra en la Figura 1.2-11(a). Esto se debe a la dependencia de la temperatura calculada de la rapidez de crecimiento de una cara por dislocación de tornillo. A valores pequeños de ΔT , la dependencia de la rapidez de crecimiento en ΔT es parabólica, es decir $R \propto \Delta T^2$. A un subenfriamiento más alto, la dependencia de rapidez de crecimiento es lineal, es decir $R \propto \Delta T$.

La dependencia de rapidez de crecimiento de (1010) se sugiere que es exponencial con respecto al subenfriamiento. La Figura 1.2-11(b) sugiere que el cristal de grafito puede crecer a lo largo de todo el borde a diferentes valores de ΔT , dependiendo de la nucleación de los planos (1010) en el escalón. Se muestran tres posibles curvas, numeradas como 1, 2 y 3. El subenfriamiento más grande para el crecimiento, curva 1, representa el caso para crecimiento sin ningún defecto de escalón presente. La curva 2 representa el caso por una disminución de ΔT cuando se presenta rotación del límite del escalón. La curva 3 sugiere un subenfriamiento mínimo para el crecimiento cuando el hierro líquido está contaminado con alguna impureza como, por ejemplo, azufre. Esto mantendría la

energía libre crítica mínima de nucleación del escalón para reducir la energía del borde del núcleo.

La forma de grafito laminar es el resultado de la diferencia en la velocidad de crecimiento entre el crecimiento por nucleación inducida a causa de la rotación del límite para (1010) y el crecimiento de (0001) controlado por enlace de átomos a los escalones de las dislocaciones de tornillo. La relación de las dos rapidezces de crecimiento proporciona las dimensiones aproximadas del grafito laminar que medido es cercano a 10:1.

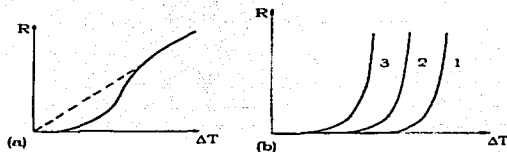


Figura 1.2-11 (a) Dependencia de la rapidez de crecimiento de una cara de las dislocaciones de tornillo. A subenfriamientos pequeños, la dependencia de la rapidez de crecimiento es parabólica. A subenfriamientos más grandes, la dependencia de la rapidez de crecimiento es lineal, (b) La velocidad de crecimiento de la cara (1010) se sugiere dependiente de la nucleación y es exponencial. Las curvas 1, 2 y 3 corresponden a diferentes subenfriamientos y relacionan las diferentes condiciones para la nucleación.

FENÓMENOS DE INESTABILIDAD EN EL CRECIMIENTO

En las observaciones de inestabilidad de la intercara entre un sólido creciente y líquido en sistemas metálicos, primero se desarrolla una intercara celular que puede estar seguida por dendritas que se ramifican. Las dendritas son una forma de crecimiento común en las fundiciones de los sistemas metalúrgicos. En las fundiciones ferrosas un ejemplo es la fase γ .

Los cristales facetados muestran diferentes morfologías, como el cristal mostrado en la Figura 1.2-12(a). Este será comparado con el modo en que generalmente las

dendritas ramifican en un cristal metálico observado en líquidos (Figura 1.2-12b). El grafito tiene un comportamiento inestable inusual. A subenfriamientos pequeños, se pueden notar las dendritas ramificadas desde la cara (1010). Este modo de crecimiento establece la estructura laminar de una celda eutéctica. A subenfriamientos más grandes, la inestabilidad se manifiesta en forma de rodillos y cristales esferulíticos.

La forma intermedia entre las dendritas ramificadas y esferulitas, puede observarse variando el tipo de soluto y la composición de las aleaciones. Pequeños contenidos de impurezas pueden tener grandes efectos en la estabilidad de la intercara.

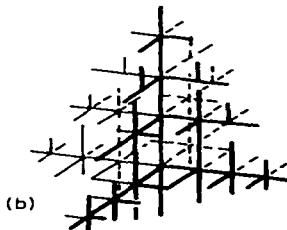


Figura 1.2-12 (a) Cristales facetados muestran diferentes morfologías inestables de aquéllas normalmente mostradas en metales. La ilustración es un cristal de avance escalonado de dendritas de Mg_2Si (2,700X). (b) Modo de ramificación dendrítica que normalmente es observada para un cristal metálico. (Esquemático)

TEORÍA DEL SUPERENFRIAMIENTO CONSTITUCIONAL

Un esquema de la distribución del soluto al frente de una cara creciente se ilustra en Figura 1.2-13(a).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

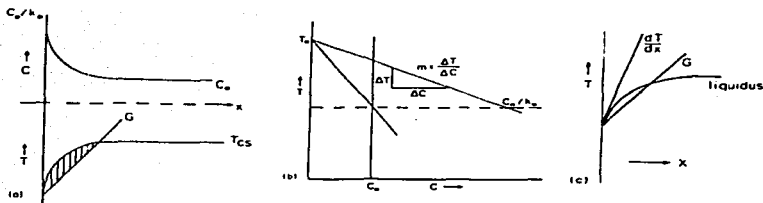


Figura 1.2-13 (a) Distribución esquemática del frente de soluto de la intercara creciendo (curva superior) La curva de abajo muestra la distribución de temperatura de acuerdo al perfil de líquido a sólido T_{cs} (b) Esquema del diagrama de equilibrio, mostrando la pendiente liquidus y es igual a $\Delta T/\Delta C$. (c) La superficie se vuelve inestable de acuerdo a la teoría del Superenfriamiento constitucional de dT/dx para el perfil liquidus es mayor que G , existiendo gradiente de temperatura.

Existen diferentes condiciones de crecimiento para las que se obtienen diferentes distribuciones de soluto en el líquido y en el sólido. El caso que se considera aquí es por difusión limitada en el líquido.

Después de un periodo de crecimiento inicial del sólido en una aleación, la concentración del soluto en la intercara entre el sólido y líquido alcanza un valor de estado estable C_0/k_0 , donde C_0 es la composición inicial del líquido y k_0 es el coeficiente de distribución de equilibrio de soluto entre el sólido y el líquido. La distribución de soluto en el líquido está dada por la ecuación siguiente:

$$C_L = C_0 \left[1 + \frac{1-k_0}{k_0} \exp\left(-\frac{Rx}{D}\right) \right] \quad (1-16)$$

Donde R es la rapidez de crecimiento y D es el coeficiente de difusión del soluto en el líquido.

Del diagrama de equilibrio, Figura 1.2-13(b), la temperatura de equilibrio a cualquier composición C_L en el líquido esta dada por $T = T_0 - m C_L$, donde m es la pendiente de liquidus y es igual a $\Delta T/\Delta C$. Aquí el perfil de temperatura de liquidus que corresponde al perfil del soluto esta dado por:

$$T = T_0 - m C_0 \left[1 + \frac{1 - k_0}{k_0} \exp\left(-\frac{Rx}{D}\right) \right] \quad (1-17)$$

La diferencia que existe entre el perfil de liquidus y la pendiente de temperatura real en el líquido da el superenfriamiento del líquido al frente de la intercara. Según esta teoría, se puede desarrollar cualquier inestabilidad de la cara. De la Figura 1.2-13(c), el límite de inestabilidad es cuando $|dT/dx|_{x=0} > G$ donde $|dT/dx|_{x=0}$ es el gradiente del perfil de temperatura de liquidus en la intercara y G es el gradiente de temperatura real. Escribiendo $m = dT/dC$, la Ecuación (1-18) puede escribirse:

$$\begin{aligned} m \frac{dC}{dx} &> G \text{ para inestabilidad} & (1-18) \\ -G + mG_c &> 0 \end{aligned}$$

donde $G_c = dC/dx$ es el gradiente del soluto en la intercara. En términos de los parámetros físicos, esta ecuación puede escribirse:

$$\begin{aligned} m C_0 \frac{R}{D} \left(\frac{1 - k_0}{k_0} \right) &> G \\ \frac{G}{R} &> \frac{m C_0}{D} \left(\frac{1 - k_0}{k_0} \right) \end{aligned} \quad (1-19)$$

Esta expresión se ha probado para sistemas metálicos, y se ha dado una representación de las condiciones requeridas al desestabilizar una intercara. Ningún parámetro realmente relacionado al sólido entra en estas expresiones.

TIPOS DE INESTABILIDAD OBSERVADOS EN EL CRECIMIENTO DEL GRAFITO

Los diferentes tipos de inestabilidad que se presentan en el crecimiento del grafito se resumen de la siguiente manera:

- (a) Cristales primarios ramifican dendriticamente desde las caras (1010)
- (b) Cristales de eutéctico se ramifican fuera del borde de la lamina.
- (c) Los escalones en los cristales de grafito se vuelven inestables y de forma alargada. Esto puede verse en placas y en los cristales cilíndricos o esféricos.
- (d) Las repisas formadas sobre las caras por escalones que se vuelven inestables pueden salir de la superficie del cristal y crecer en el líquido.
- (e) Las repisas pueden crecer alrededor de los cristales.
- (f) El crecimiento piramidal puede ocurrir en (0001).
- (g) Los cristales piramidales alargados se limitan por (1010).

Estas inestabilidades de crecimiento pueden relacionarse al subenfriamiento como base para calcular el efecto de las impurezas y las morfologías de grafito que se presentan en fundiciones ferrosas, por lo menos en parte, puede relacionarse a los casos de inestabilidad estudiados.

SOLIDIFICACIÓN EUTÉCTICA

La solidificación eutéctica puede considerarse para dos casos:

1. El crecimiento de dos fases no facetadas, por ejemplo en sistemas metálicos.
2. El crecimiento de una estructura de dos fases que tiene una fase no facetada y una facetada, como en el caso del eutéctico y-grafito.

La teoría de crecimiento aplicada a eutécticos en sistemas metalúrgicos emplea un análisis relacionado a la cinética de difusión. La teoría para eutécticos que tienen una fase facetada debe tomar en cuenta también la cinética de la intercara.

Los eutécticos en sistemas metalúrgicos ordinariamente son regulares en su geometría y consisten de placas o barras. Los sistemas eutécticos que tienen una fase facetada generalmente son irregulares en su geometría como, por ejemplo, hierro gris eutéctico solidificado libremente.

DIFERENCIAS OBSERVADAS ENTRE EUTÉCTICOS FACETADOS Y NO-FACETADOS

Las observaciones de las microestructuras en sistemas eutécticos con fases facetadas indican algunas de las diferencias entre este tipo de eutéctico y los sistemas no facetados. Algunos de los diferentes rasgos que se observaron son:

- (a) La fase facetada, es decir, el grafito, se muestra en estructuras eutécticas burdas con crecimiento discontinuo frontal.
- (b) Las morfologías irregulares crecen por ejemplo, en estructura de abanico ramificadas de una celda de grafito eutéctico.
- (c) Las morfologías organizadas pueden aparecer como laminas o barras, por ejemplo, un eutéctico espiral en Al-Mg₂Si.
- (d) Ocurren efectos marcados por impurezas e influyen en el desarrollo del eutéctico, por ejemplo Na en Al-Si y Mg en γ -grafito.

GRADO DE COOPERACIÓN EN EL CRECIMIENTO DEL EUTÉCTICO

El crecimiento cooperativo de la conexión de una intercara de dos fases, puede tener lugar en sistemas metálicos eutécticos. Esto ocurre si la velocidad de crecimiento de las dos fases que crecen cooperativamente es más rápida que la velocidad de crecimiento de cualquiera de las dos fases independientemente desarrollada. Puede ocurrir un estado alternativo si la estructura de la dos fases crece a un subenfriamiento menor que para las dos fases constituyentes.

En sistemas no-metálicos, es difícil determinar el grado al que crece una fase por difusión o por cinética de la intercara. Hillert presenta la definición de la fuerza motriz para una reacción como la disminución en la energía libre para la

transformación por unidad de volumen, $\Delta G/V_m$. Si la intercara está sujeta a control mixto, se puede escribir:

$$\Delta G_m = \Delta G_m^D + \Delta G_m^B$$

donde D representa la difusión y B representa el límite o intercara. En el crecimiento de grafito eutéctico, es evidente que la cinética de la intercara es importante en el crecimiento de la fase grafito. En este caso, para los sistemas metálicos, la cooperación no puede ser un requisito bajo todas las condiciones, lo que lleva a un grado de independencia en el crecimiento de la fase facetada, en distinción a la cooperación total requerida de las fases en un sistema metálico.

Esto juega un papel importante no solamente en los diferentes modos de crecimiento del grafito laminar eutéctico bajo las diferentes condiciones de composición y temperatura que existen en las fundiciones, sino también en las morfologías intermedias de grafito eutéctico. En el caso extremo, en fundiciones con grafito nodular, el crecimiento de la fase de grafito es independiente y lleva al crecimiento separado del grafito esferoidal eutéctico y la fase γ .

1.3 SOLIDIFICACIÓN Y ESTRUCTURA DE FUNDICIONES FERROSAS (FUNDICIÓN GRIS Y BLANCA)

NUCLEACIÓN

La Nucleación en un metal líquido puede ser homogénea o heterogénea. En general, para las fundiciones comerciales, se presenta la nucleación heterogénea y para fundiciones ferrosas, en este caso, se presenta en todos los tipos: hojuela, esferoide, o grafito de forma vermicular o compacta.

Sin embargo, en materiales puros, en particular aleaciones de Ni-C, donde el metal está libre de impurezas y puede usarse para la experimentación, es posible lograr nucleación homogénea empleando técnicas de fusión al vacío.

NUCLEACIÓN HETEROGÉNEA DEL GRAFITO

La nucleación heterogénea del grafito es importante en la metalurgia de las fundiciones ferrosas. Se deben examinar los elementos aleantes que se añaden al metal líquido, así como la composición química de la fundición.

Algunos de los efectos estructurales relacionados a la nucleación heterogénea del grafito son:

- (a) La promoción de la cristalización de fundición gris (grafito) en lugar de la alternativa del modo blanco (carburo).
- (b) La anulación de estructuras indeseables del subenfriamiento.
- (c) En fundición gris, un incremento del número de celdas eutécticas (frecuencia de nucleación eutéctica).
- (d) En fundición con grafito esferoidal, un aumento en el número de esferoides.

LA ÍNTERCARA ENTRE EL GRAFITO Y EL NÚCLEO HETEROGÉNEO

La energía libre interfacial entre la fase nucleada y el núcleo heterogéneo tiene una importante influencia en la energía libre crítica para la nucleación. Esto se muestra en la Figura 1.3-1. Cuando la energía interfacial es igual a cero, el valor de ΔG^* debe ser teóricamente cero y la nucleación inicia con el enfriamiento, una vez que se ha pasado la temperatura de equilibrio.

El valor de σ es dependiente de la estructura del núcleo heterogéneo e involucra efectos como la coherencia y semi-coherencia.

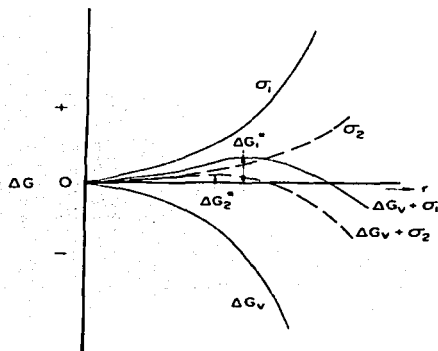


Figura 1.3-1 Cambio de energía Libre durante la nucleación heterogénea en un sustrato. Como la energía interfacial σ tiende a cero, la energía libre crítica para la nucleación tiende a cero. σ_1 y σ_2 son diferentes valores de la energía interfacial; ΔG_1^* y ΔG_2^* son valores correspondientes de la energía de nucleación crítica.

Intercara Coherente: La Figura 1.3-2 muestra una intercara coherente, en la que se presenta acomodamiento de los planos de átomos que constituyen la intercara.

El acomodamiento de los planos involucra esfuerzos en ambos lados. Estos esfuerzos se muestran en la figura 1.3-2, en la que el sustrato nucleante es dilatado y la fase nucleada es contraída. Si los dos esfuerzos son ϵ_1 y ϵ_2 , entonces, el esfuerzo total de la intercara es $\epsilon = \epsilon_1 + \epsilon_2$

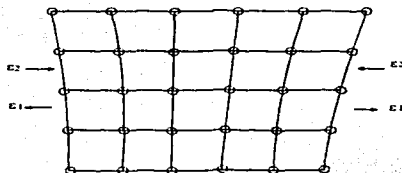


Figura 1.3-2 Modelo de una interfaz coherente entre dos fases. El acomodamiento de planos puede involucrar tensiones en ambos lados. Si los dos esfuerzos son ϵ_1 y ϵ_2 , la tensión total de la interfaz es $\epsilon = \epsilon_1 + \epsilon_2$

Interfaz Semi-coherente: Una interfaz semi-coherente está formada por regiones de acomodamiento perfecto alternadas con regiones desiguales. Ésta puede representarse por un modelo de interfaz coherente con dislocaciones interespaciadas (Figura 1.3-3).

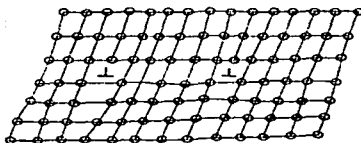


Figura 1.3-3 Modelo de una interfaz semi-coherente, mostrando las regiones de acomodamiento perfecto que alternan con regiones de desajuste.

La energía interfacial se compone de la energía de la región de acomodamiento perfecto, σ_c y la energía de la región sin acomodamiento perfecto, σ_s , donde el último término puede considerarse a causa de las dislocaciones:

$$\sigma = \sigma_c + \sigma_s$$

Este modelo de la interfaz, fue propuesto por Van der Merwe. Un ejemplo propuesto fue la nucleación de la cara de un cristal hexagonal (0001) sobre la cara (111) de un cubo. En estos planos cristalográficos, la estructura es idéntica.

Es aplicable a la nucleación de la estructura del grafito hexagonal por fases cúbicas.

Para las dos redes hay un desarreglo δ que puede calcularse como se indica a continuación:

$$\delta = \frac{a_{\alpha} - a_{\beta}}{a_{\beta}}$$

Donde a_{α} , es el parámetro para la red hexagonal (0001) y a_{β} es el parámetro para la red cúbica (111). El valor de a_{α} , se puede obtener para el grafito y a_{β} es aplicable a las diferentes fases sugeridas como núcleos para el grafito. El desarreglo es considerado en parte por los esfuerzos y en parte por las dislocaciones.

Intercara incoherente: Cuando el desarreglo δ es grande, el espaciamiento de la dislocación es pequeño. Entonces el limite se vuelve lo que generalmente es llamado incoherente.

ENERGÍA LIBRE PARA LA NUCLEACIÓN DE ÍNTERCARAS COHERENTES Y SEMI-COHERENTES

Para la nucleación coherente, la energía de tensión puede ser grande y la energía de la superficie pequeña. En este caso el término de energía libre se dará como:

$$\Delta G = \frac{\mu V^{\beta} \epsilon^2}{1-\nu}$$

donde

μ = el módulo de corte

ϵ = el desarreglo de átomos a lo largo de una dirección

ν = la relación de Poisson

V^{β} = el volumen específico de átomos en la fase β

Cuando el desarreglo δ aumenta, las contribuciones al ΔG^* por la energía de tensión y de las dislocaciones, cambia. Esto se muestra en la Figura 1.3-4. Para un desarreglo pequeño, δ , el término de energía de tensión es más favorable para que se presente la intercara coherente. Con el incremento de δ se favorece el desacomodo con dislocaciones.

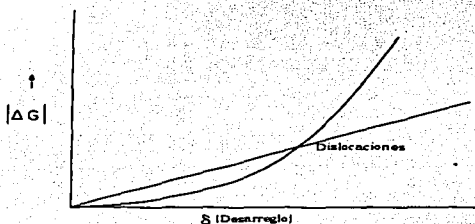


Figura 1.3-4 Energía libre para nucleación de intercargas coherentes y semi-coherentes. Cuando el desarreglo δ aumenta, las contribuciones al ΔG^* por energía de tensión y por dislocaciones, cambia. Para δ pequeño, predomina la coherente. Con el incremento de δ , es energéticamente más favorable elevar el desacomodo con dislocaciones.

INOCULANTES

Los principales componentes de la mayoría de los inoculantes usados comercialmente en la producción de fundiciones ferrosas son Fe y Si. Pueden estar presentes pequeñas cantidades de otros elementos, por ejemplo: Ca, Al, Zr, Ba, Sr, y Ti. En el proceso Mechanite se introducen pequeñas cantidades de metales alcalinotérreos, por ejemplo Ca, Mg, y Ba. Las fundiciones ferrosas, principalmente son de composición hipoeutéctica y ordinariamente son caracterizadas por el crecimiento primario de la fase γ . La inoculación efectiva, previene la formación de estructuras dominadas por esta fase. Los enfriamientos tardíos interdendríticos del grafito eutéctico llevan a la formación de las estructuras indeseables y en secciones delgadas la ledeburita eutéctica dominaría el crecimiento.

TESIS UNAM
FALLA DE ORIGEN

El número de celdas eutécticas esta influenciado por la inoculación y se relaciona con la resistencia mecánica. La influencia química en la inoculación, es decir la dependencia del número de celdas con la concentración de silicio, azufre, y los elementos menores, indica que el núcleo para grafito en fundiciones ferrosas es muy complejo.

Se han presentado diferentes modelos del modo de inoculación de fundiciones ferrosas y el análisis de datos experimentales disponibles, indica que la nucleación del grafito es principalmente debido a la presencia de óxidos. El óxido SiO_2 ; forma la base y otros elementos están presentes en la red. Las adiciones de estos elementos son importantes debido a su afinidad con el oxígeno, aunque no parece que afecten el parámetro de red de la fase SiO_2 . Esta nucleación es compleja como lo muestra su estudio experimental. Una propuesta para describir esta nucleación sería tomada como una demostración de un proceso de dos etapas, en él la formación de la fase del óxido es precedida por la formación de un sulfuro. No obstante, se han presentado otras sugerencias, en las cuáles, por ejemplo, los carburos son constituyentes de los núcleos.

REGISTRO DE TEMPERATURAS DE NUCLEACIÓN Y CRISTALIZACIÓN EUTÉCTICA

La Figura 1.3-5 muestra la forma típica de una curva de enfriamiento para una fundición gris de composición eutéctica. T_m es la temperatura registrada para el subenfriamiento del metal fundido. El eutéctico solidifica en un rango de temperaturas que comienza antes del máximo en el subenfriamiento. T_E se relaciona con la velocidad de remoción del calor y con la composición. Estas dos temperaturas pueden desplazarse cambiando estas condiciones.

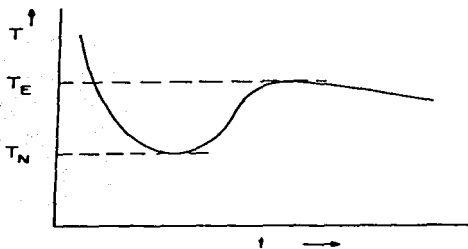


Figura 1.3-5 Forma de una curva de enfriamiento típica para una fundición gris de composición eutéctica. T_N es el subenfriamiento máximo. El eutéctico solidifica en un rango de temperatura que comienza antes de T_N . T_E se relaciona a la velocidad de extracción de calor y de la composición.

MODELO DE INOCULACIÓN POR CARBUROS

Lux (1,10,12) investigó la inoculación de fundiciones ferrosas con elementos de los grupos I, II, y III de la tabla periódica. Midió la efectividad de nucleación determinando el subenfriamiento durante la solidificación del eutéctico y el número de celdas eutécticas por unidad de volumen. La Figura 1.3-6 muestra los resultados experimentales para la frecuencia de celdas eutécticas relacionada con el elemento adicionado.

En base a estos resultados, Lux consideró que el núcleo puede ser un carburo en forma de sal y sugirió que el compuesto CaC_2 , es el más efectivo. Propuso que éstos compuestos pueden ser los núcleos efectivos que se forman desde las impurezas en inoculantes técnicos.

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

41

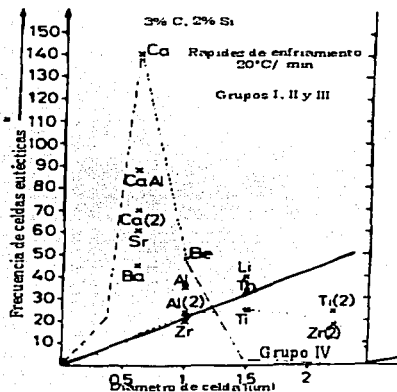


Figura 1.3-6 Resultados experimentales de Lux para la frecuencia de celdas eutécticas en la inoculación de fundiciones ferrosas con elementos del grupo I, II, y III de la tabla periódica. Frecuencia de celdas eutécticas contra diámetro de celda (μm).

La Figura 1.3-7 muestra el modelo presentado por Lux para el núcleo. Sugiere que las capas de carbono del carburo representan agregados preformados de carbono intermedio para cristales de grafito. La figura muestra un cristal de CaC_2 limitado por las caras (100). El grafito está creciendo paralelo a (111) de la red de CaC_2 . La distancia entre (111) de los planos de CaC_2 es 0.341 nm, mientras que la distancia entre planos (0001) de las capas de grafito es de 0.335 nm.

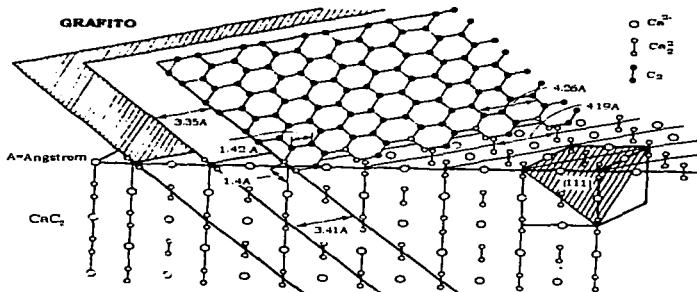


Figura 1.3-7 Modelo de Lux para el crecimiento de un cristal de grafito en un núcleo de CaC_2 ;

MODELO DE INOCULACIÓN DUPLEX POR SULFURO ÓXIDO

Se extrajeron inclusiones de grafito de las fundiciones ferrosas y se investigaron con diferentes técnicas para determinar la posible semejanza con la nucleación heterogénea. Estas técnicas incluyen microscopía electrónica, difracción y microanálisis por microscopía electrónica y Rayos X.

Una investigación de Jacobs (2) se dirigió a determinar la naturaleza de los núcleos y los cambios en su composición química y estructura durante el tratamiento de fundiciones ferrosas con Fe-Si-Mg. Se hicieron diferentes variaciones del tratamiento para examinar los efectos de elementos como Al y Sr en la identidad del núcleo. Los resultados son interesantes, en las fundiciones ferrosas, el examen mostró una estructura dúplex para núcleos que consisten en un centro de sulfuro rodeado por una capa de óxido. Así mismo, era posible examinar esfuerzos en la red epitaxial del grafito por observaciones de los modelos por difracción de rayos X.

En los análisis particulares de las fundiciones investigadas y dependiendo del tipo de inoculante usado, el núcleo tiene la composición siguiente:

Centro: sulfuro de (Ca, Mg) o sulfuro de (Sr, Ca, Mg)

Cáscara exterior: óxido de (Mg, Al, Si, Ti)

Las relaciones de la orientación en el crecimiento inicial del núcleo complejo y entre la fase del óxido y el grafito se estableció como sigue:

Núcleo	Sulfuro (110) óxido(111)
	Sulfuro [110] óxido(211)
Núcleo y/o grafito	óxido (111) grafito (0001)
	óxido [110] grafito [1010]

La investigación se realizó extrayendo las partículas por una técnica de repetición. En estas partículas se examinaron los nódulos de grafito y la fase libre que se extrajo de la matriz ferrítica. Las últimas partículas contenían los mismos elementos que las partículas en el centro del nódulo. Las partículas en el centro de los nódulos de grafito eran de aproximadamente 1 μm de diámetro.

EL EUTÉCTICO γ -GRAFITO (FUNDICIÓN GRIS)

La Figura 1.3-8(a) muestra un modelo de Morrogh y Oldfield (1,5) que demuestra el carácter de crecimiento interconectado del grafito dentro de una celda eutéctica. La idea presentada es un esquema continuo de grafito que ramifica a una frecuencia dependiente en la rapidez radial de crecimiento de la celda eutéctica.

La Figura 1.3-8(b) muestra una serie de ilustraciones de Minkoff y Lux como una extensa contribución a entender el modo de crecimiento de una celda eutéctica de grafito. La serie de ilustraciones (i), (ii) y (iii) se hizo de las observaciones de crecimiento del eutéctico en una aleación de Ni-C que se muestra en (iv). El cristal de grafito se extiende en forma de placa delgada limitada por las superficies (0001) y la segunda fase del eutéctico, crece encima de él. Entonces, ocurre la ramificación del grafito desde la orilla y la rama se tuerce y crece sobre

el cristal madre. Continúa ramificándose en los miembros crecientes y la curvatura del esqueleto se extiende al eutéctico en tres dimensiones. El comportamiento del grafito recuerda el de dendritas que se ramifican, también es independiente en crecimiento sin cooperación que se involucra claramente la segunda fase. La ilustración (v) es una imagen de un cristal de grafito disuelto de una fundición ferrosa. Esta muestra un mecanismo de ramificación básicamente similar al de grafito en Ni-C. La ilustración (vi) es una representación de este comportamiento de bifurcación. En la fundición ferrosa eutéctica, la cantidad de grafito es mayor que en la aleación de Ni-C que tiende a disimular el modo de ramificación del borde del cristal. Minkoff y Lux atribuyeron este comportamiento específico del grafito en el eutéctico a la estabilidad del (0001), la cara de grafito y la presencia de un defecto de rotación del borde en (1010). La ramificación de una sola cara fue decisivo en el desarrollo del eutéctico y fue un factor determinante en el grosor de la estructura de las dos fases.

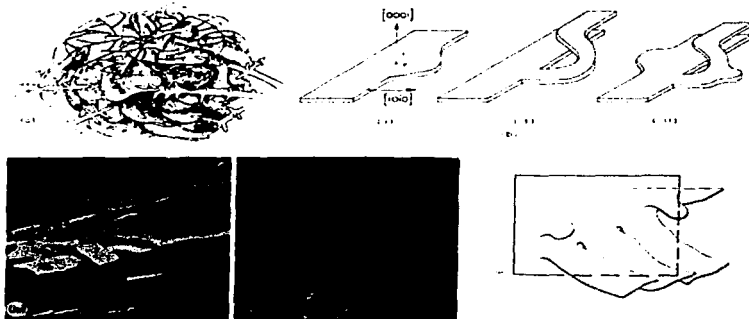


Figura 1.3-8 (a) Modelo de una celda de grafito eutéctico de una fundición ferrosa por Morrogh y Oldfield. (b) Detalles del modo de ramificación del grafito en una celda eutéctica por Minkoff y Lux. (i) (ii) (iii) Modos de crecimiento e inestabilidad de la fase de grafito eutéctico para la aleación Ni-C. Las ramas del cristal de grafito fuera del límite del

borde. Extensión del eutéctico en tres dimensiones por las ramas enroscándose encima del cristal madre y ramificándose más allá del límite. (iv) Cristal de grafito extraído del eutéctico en la aleación liga Ni-C (1650X). (v) Cristal de grafito eutéctico extraído de una fundición ferrosa comercial (3850X). (vi) Representación esquemática que se observó del modo de ramificación en (v) (5500X)

LA INTERCARA ENTRE LA FUNDICION GRIS EUTÉCTICA Y EL METAL LÍQUIDO

En observaciones de la estructura del grafito eutéctico grueso, la intercara se presenta en forma no planar (Figura 1.3-9a). Esto se debe a que la fase de grafito crece por un mecanismo distinto en la intercara y requiere un subenfriamiento mayor para el crecimiento que la fase γ . Esto resulta en un crecimiento no isotérmico y de aquí que la intercara sea no planar. Cuando el eutéctico se presenta más fino, se reduce esta desviación de la planaridad.

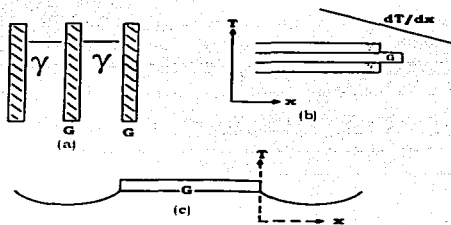


Figura 1.3-9 (a) Intercara no planar de grafito laminar, G, y γ en el crecimiento del eutéctico. (b) Crecimiento de grafito eutéctico con un gradiente de temperatura negativo. (c) Condiciones de temperatura en el frente de una celda de eutéctico bajo condiciones que predominan en una fundición ferrosa comercial.

La figura 1.3-9(b) muestra cómo la intercara se ajusta a las condiciones de temperatura en experimentos de crecimiento direccional bajo un gradiente de temperatura negativo. La Figura 1.3-9(c) muestra las condiciones de temperatura delante de una celda eutéctica bajo condiciones que predominan en una fundición ferrosa comercial. El gradiente de temperatura al frente de la celda eutéctica también es negativo. Esto se origina debido a que una aleación líquida

de composición eutéctica tiene un subenfriamiento de por lo menos 4°C , posiblemente antes de que el grafito nucleee para comenzar el eutéctico. El crecimiento primario del eutéctico con relación al incremento de calor latente aumenta la temperatura en la zona cercana al sólido creciente. El flujo de calor está ahora abajo del gradiente de temperatura para el líquido y el grafito crece al frente de la intercara dentro del intervalo de temperaturas del gradiente de subenfriamiento.

En las fundiciones hipoeutécticas crece primero la fase sólida, y, separada del líquido hasta que éste alcanza una composición así como una temperatura a la cual el grafito pueda nuclear. El líquido interdendrítico es subenfriado y procede el crecimiento del eutéctico para llenar los intersticios entre las dendritas y γ .

En experimentos de crecimiento controlado, la intercara llega a ser muy cercana a la planar, aumentando considerablemente el gradiente de temperatura impuesto, las estructuras resultantes son finas y tienen intercaras lisas, se ha sugerido que crecen de una manera cooperativa.

GROSOR DEL GRAFITO EUTÉCTICO; RELACIONES λ - R

La relación teórica $\lambda^2 R = \text{constante}$, de Jackson y Hunt, (1,5) no se aplica en el crecimiento del eutéctico α -grafito, las relaciones λ -R en fundiciones ferrosas comparadas con la curva teórica de Jackson y Hunt se muestran en Figura 1.3-10. Esta desviación del valor teórico es indicativa de una desviación del crecimiento cooperativo, todas las desviaciones semejantes están en la dirección de estructuras gruesas.

Las relaciones mostradas son las siguientes:

- | | |
|-------------------------|---|
| 1. Lakeland: | $\lambda = 3.8 \times 10^{-5} R^{0.5} \text{ cm}$ |
| 2. Nieswaag y Zuithoff: | $\lambda = 0.56 \times 10^{-5} R^{0.78} \text{ cm}$ |
| 3. Nieswaag y Zuithoff: | $\lambda = 3.1 \times 10^{-5} R^{0.62} \text{ cm}$ |
| 4. Nieswaag y Zuithoff: | $\lambda = 7.1 \times 10^{-5} R^{0.57} \text{ cm}$ |

5. Jackson y Hunt :

$$\lambda = 1.15 \times 10^{-5} R^{-0.5} \text{cm}$$

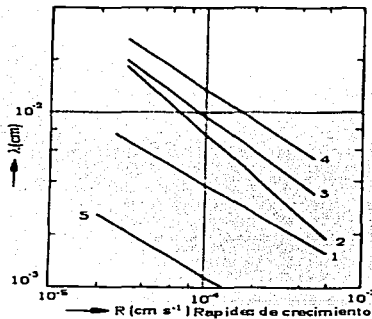


Figura 1.3-10 Comparación entre valores teóricos (curva 5) y experimentales de λ -R en solidificación de fundición gris eutéctica. Curva 1 de Lakeland y Hogan Curvas 2, 3, y 4 de Nicswaag y Zuithoff

Las curvas 2 y 4 son para contenidos variables de azufre. La curva 3 es para una fundición ferrosa que contiene fósforo. La curva 2 es para una fundición ferrosa que contiene 0.003-0.004% de azufre mientras la curva 4 es para una fundición que contiene menos de 0.02% de azufre.

INFLUENCIA DEL AZUFRE EN EL ESPESOR DEL GRAFITO EUTÉCTICO

Nicswaag y Zuithoff resumieron resultados de pruebas para la relación λ -R como una función del contenido de azufre (Figura 1.3-11). El efecto del azufre sobre el grosor del grafito, se hace notable a valores pequeños de R o a una rapidez de crecimiento fija; cuando los valores de λ aumentan, hay incremento de azufre. Estos resultados muestran que cuando R alcanza valores más altos, el valor de λ una vez más decrece, después de un grado máximo de engrosamiento, cuando se incrementa el contenido de azufre.

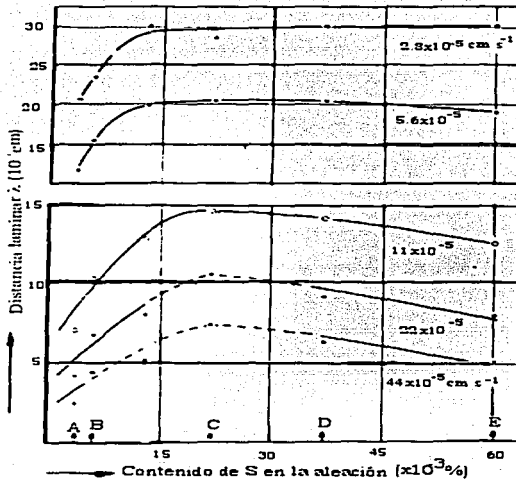


Figura 1.3-11 Resumen por Nieswaag y Zuithof de las relaciones λ -R en fundición gris eutéctica como una función del contenido de azufre. A valores pequeños de rapidez de crecimiento, el azufre tiene el efecto de engrosar. A valores altos de rapidez de crecimiento, hay un máximo en el grado de engrosamiento conforme al incremento del contenido de azufre. Se indica en cada curva la rapidez de crecimiento (cm s^{-1}).

NÚMERO DE CELDAS EUTÉCTICAS

El número de celdas eutécticas se expresa como el número de celdas por centímetro cuadrado. Teóricamente el número de celdas eutécticas debe ser dependiente del subenfriamiento, de la composición química, el tipo de núcleo y la eficiencia de nucleación de los sustratos. Dentro de este esquema, se han evaluado varios factores empíricos para relacionar el número de celdas con el

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

tamaño de la sección (velocidad de enfriamiento), tipo de inoculante, contenido de azufre, contenido de silicio, etc.

La nucleación es dependiente de la cinética de las reacciones en el metal líquido y por esta razón puede tender a disminuir.

CRECIMIENTO DE CELDAS EUTÉCTICAS Y FINURA DE LA ESTRUCTURA

Morrogh y Oldfield definieron dos factores que determinan la finura del grafito eutéctico en fundiciones ferrosas. Para una composición dada, los subenfriamientos para la nucleación de una celda eutéctica determinarán la rapidez de crecimiento y la finura. A mayor subenfriamiento, el grafito es más fino. El segundo factor es la composición química del metal líquido. Morrogh y Oldfield sugirieron que el azufre aumenta el grosor del eutéctico en las fundiciones grises reduciendo la rapidez de crecimiento a un subenfriamiento dado.

Como se observó en la Figura 1.3-10, el espacio λ se vuelve más grueso conforme se incrementa el contenido de azufre con la misma rapidez de crecimiento. De aquí que la influencia del azufre en una fundición ferrosa comercial no pueda reducir la rapidez de crecimiento de una celda eutéctica.

Es más apropiado considerar la influencia de la composición de la fundición para cambiar la temperatura de la intercara a una rapidez de crecimiento dada. La temperatura de crecimiento variará, según las condiciones que influyen en la nucleación sobre la cara (1010) del grafito. La influencia del azufre en pequeñas concentraciones es permitir el crecimiento de la intercara de grafito a subenfriamientos más pequeños que en una aleación libre de azufre. Si la ramificación del grafito es dependiente del grado de subenfriamiento, entonces el efecto del azufre al reducir el subenfriamiento es volver grueso al grafito.

Nieswaag y Zuithoff notaron lo anterior a rapidezces grandes de crecimiento, la influencia de incrementar el azufre es, una vez más, el refinar la estructura. Esto se relaciona, al parecer, al efecto del superenfriamiento constitucional.

INFLUENCIA DE HIDRÓGENO Y NITRÓGENO

Morrogh y Oldfield muestran la interesante influencia del hidrógeno en el subenfriamiento de fundiciones ferrosas. Eventualmente, el subenfriamiento es suficiente para conducir a estructuras de fundición blancas.

Ambos gases, Hidrógeno y Nitrógeno son superficies activas que se adsorben a la intercara del grafito. Cuando se presentan en solución, estos gases deben competir con el azufre por los sitios en la intercara del grafito. En este tipo de adsorción los átomos son sostenidos por fuerzas de Van der Waals con un comportamiento distinto del descrito para Mg y Ce que involucran transferencia de electrones con el grafito. Hay pocos datos disponibles para este tipo de comportamiento en fundiciones ferrosas, no hay otra cosa que las curvas de subenfriamiento del tipo mostrado por Morrogh y Oldfield. Éstos indican que probablemente el hidrógeno reemplaza al azufre en la primera capa absorbida. El efecto neto es cambiar la energía interfacial. Un razonamiento similar se aplica a la adsorción del gas nitrógeno. El último efecto del subenfriamiento de la intercara es suficiente para cambiar las características de crecimiento para que pueda introducirse el nitrógeno en el baño de fundición para producir aleaciones con estructura intermedia de la fase grafito.

LA ZONA ACOPLADA ASIMÉTRICA EN FUNDICIÓN GRIS

Una región acoplada indica la magnitud de una región de crecimiento de dos fases con respecto a la composición y temperatura en un diagrama de fases. En cualquier lugar de una región acoplada, el crecimiento se caracteriza por esa sola fase.

En sistemas metálicos, la región acoplada se sitúa uniformemente entre las extensiones de los dos líquidos (Figura 1.3-12), mientras para el sistema grafito-y es asimétrico. Esta diferencia puede mostrarse debido a la dependencia del crecimiento de la temperatura para las fases metálicas y no metálicas.

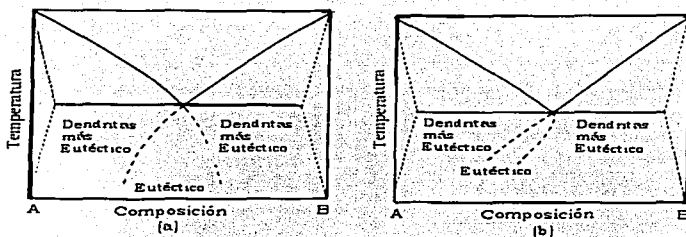


Figura 1.3-12 (a) Zona acoplada simétrica en un sistema metálico eutéctico. (b) la zona acoplada asimétrica en un sistema eutéctico donde una fase es facetada.

Para explicar una zona acoplada asimétrica, Hunt y Jackson usaron las dos curvas de rapidez de crecimiento de la Figura 1.3-13(a) en la cuál una de las fases α tiene una marcada dependencia de la temperatura en la rapidez de crecimiento para una fase no-metálica. La rapidez de crecimiento de la estructura de dos fases, como dependiente de la temperatura, fue sugerida para quedar entre las curvas para las rapidezces de crecimiento de las fases metálicas y no metálicas. Esto da tres regiones de crecimiento cuando el subenfriamiento aumenta (Figura 1.3-13 b). En la primera región, primero crece α más rápido que el eutéctico. En la región intermedia, se prefiere el crecimiento del eutéctico. En la tercera región, se prefiere el crecimiento de la fase primaria de nuevo. La zona acoplada para esta construcción es entonces asimétrica, conforme a la Figura 1.3-12(b).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

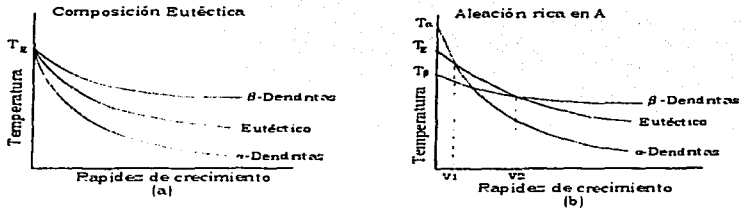


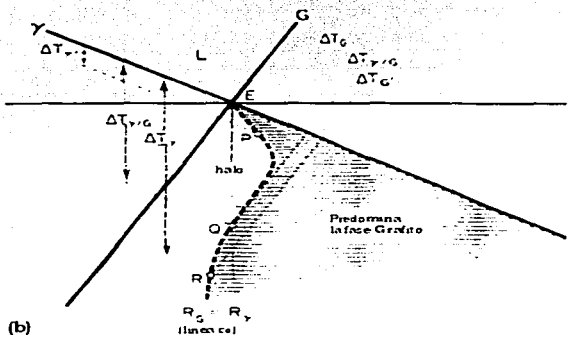
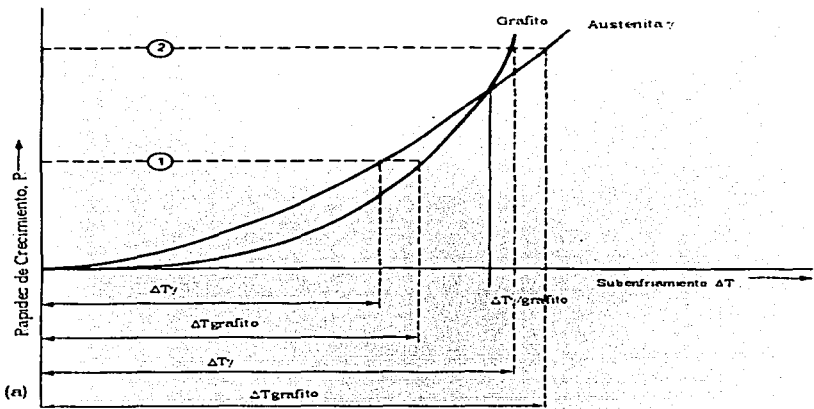
Figura 1.3-13 (a) Curvas de rapidez de crecimiento para las fases α y β y el eutéctico α/β usados por Hunt y Jackson para explicar una región de crecimiento acoplada asimétrica. Una fase α debe tener más marcada la dependencia de la temperatura en el crecimiento que la segunda fase β . (b) Curvas de crecimiento para una aleación hipoeutéctica rica en A. El eutéctico tiene un intervalo de crecimiento limitado entre dos regiones de crecimiento primario, dada en el diagrama de la Figura 1.3-12(b).

ZONA ACOPLADA ASIMÉTRICA; CONSTRUCCIÓN GEOMÉTRICA; CRECIMIENTO DE EUTÉCTICO SEPARADO

Jackson y Hunt construyeron su zona acoplada asimétrica sugiriendo que la rapidez de crecimiento del eutéctico para el caso particular considerado era la curva inferior de rapidez de crecimiento para las dos fases. Lux, Mollard, y Minkoff construyeron una zona acoplada para fundición gris de las condiciones para igual rapidez de crecimiento de las fases γ y grafito. Cuando la γ crece más rápido que el grafito, el crecimiento de eutéctico laminar normal pararía. Se sugirieron dos diferentes curvas de rapidez de crecimiento para las dos fases, una curva exponencial para el grafito y una curva parabólica para γ (Figura 1.3-14(a)). La construcción se muestra en la Figura 1.3-14(b).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

TESIS CON FALLA DE ORIGEN



TESIS CON FALLA DE ORIGEN

54

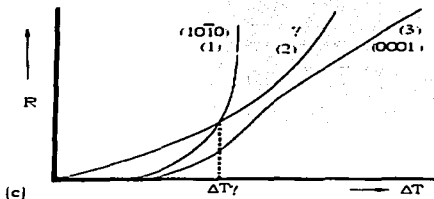


Figura 1.3-14(a) Curvas de rapidez de crecimiento sugeridas por Lux, Mollard y Minkoff para construir una zona acoplada asimétrica para fundición gris. (b) Construcción de una zona acoplada asimétrica para fundición gris usando las curvas de rapidez de crecimiento y el criterio de (a). (c) Curvas de rapidez de crecimiento para grafito (1010) y que muestra una curva sugerida para (0001) el grafito aparece creciendo por un mecanismo de dislocación de tornillo. Si la curva de crecimiento de γ y la curva de grafito (0001) no se encuentran, el crecimiento de γ siempre es más rápido que el grafito. Entonces ninguna región acoplada puede existir. Esto se sugiere en el caso de crecimiento de grafito esferulítico.

En la Figura 1.3-14(a), la curva de crecimiento para el grafito y la curva de crecimiento para γ se encuentran en un punto con un subenfriamiento $\Delta T_{\gamma/c}$. Si ambas fases crecen a este subenfriamiento, tendrían igual rapidez de crecimiento. Se muestran dos puntos contruidos para iguales rapidezdes de crecimiento de las dos fases marcadas en los círculos 1 y 2. Estos tres puntos dan por resultado la zona acoplada P, Q, R mostrada en la Figura 1.3-14(b). Con esta construcción, aleaciones líquidas que cristalizan a la izquierda del límite de la curva tienen y que crece más rápido que el grafito y no hay probabilidad de lograr un tipo de estructura eutéctica de dos fases. Dentro de la construcción de la zona acoplada, la fase de grafito crece más rápido que la γ y representa el eutéctico γ -grafito. La Figura 1.3-14(c) muestra una curva de rapidez de crecimiento adicional para la superficie de un cristal de grafito que crece por un mecanismo de dislocación de tornillo. Las características de este tipo de curva son que, el subenfriamiento es pequeño, la rapidez de crecimiento es pequeña y parabólica y para el incremento del subenfriamientos la rapidez de crecimiento se vuelve lineal. Si la γ controla la curva de rapidez de crecimiento por difusión y la curva de rapidez de

crecimiento para el grafito que crece por una dislocación del tornillo no se encuentran, la rapidez de crecimiento de la γ y siempre es más rápida que la del grafito. Entonces no existe ninguna zona acoplada. Donde nuclea y crece sin grafito, el líquido cambia en composición. Entonces el grafito puede nuclear. Esto se lleva a cabo una vez más por la γ , pero no teniendo una correlación con la manera de crecimiento (cooperativa). Ésta es una forma de crecimiento del eutéctico separado en el que las dos fases crecen por sus mecanismos individuales e independientemente.

CRECIMIENTO COOPERATIVO CONTRA COMPETITIVO

El modelo para el crecimiento competitivo contra el crecimiento cooperativo en sistemas eutécticos sugiere que la estructura formada depende de la competencia entre (a) dendritas de las dos fases que crecen separadamente y (b) el crecimiento de las dos fases cooperativamente. La estructura observada es la que crece más rápido. Este modelo fue propuesto por Botschvar, Tammann y otros. Dan un cuadro sencillo de los tipos de comportamiento posibles.

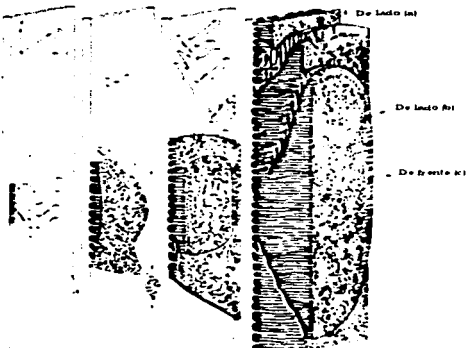
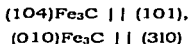
LA LEDEBURITA EUTÉCTICA

El crecimiento del eutéctico γ - Fe_3C primero fue investigado por Benedicks. Fue reexaminado por Hillert y Steinhäuser como parte de una investigación que pretende comparar la cinética de solidificación gris y blanca. Hultgren, Lindblom, y Rudberg habían observado que la ledeburita eutéctica crece con una velocidad mucho más alta que la del grafito eutéctico.

La estructura de Fe_3C es ortorrómbica. Hillert notó que la solidificación del eutéctico comenzada por placas planas de Fe_3C que crecen en el baño, ramificándose en el proceso. La fase austenita crece entonces de manera de dendritas sobre la placa de Fe_3C . Esto inestabiliza la Fe_3C que crece a través de la austenita. Se desarrollan dos tipos de estructura eutéctica (Figura 1.3-15): un eutéctico de estructura laminar en la dirección de crecimiento de las placas planas de Fe_3C y una estructura como barra creciendo normal a las placas. La

última se origina por crecimiento de la Fe_3C a través de la fase austenita para formar un frente de crecimiento cooperativo.

La rapidez de crecimiento cooperativo de austenita y Fe_3C normal a la placa es más lento que la rapidez de crecimiento del eutéctico en la dirección de la placa. En la dirección de la placa, ocurren las relaciones siguientes entre las dos fases:



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Crecimiento de lado,
dentras la e austenita

a

Dircción
crystalografía C
de la e austenita

Crecimiento de
frente

b)

Figura 1.3-15 Crecimiento de Ledeburita Eutéctica de las observaciones realizadas por Hillert y Steinhäuser. En (a) se muestran cuatro etapas del desarrollo del eutéctico. Inicialmente debe crecer una placa de Fe_3C y crecen dendritas de Fe_3C y sobre la placa de Fe_3C . Esto inestabiliza la Fe_3C que crece a través de la γ . Se desarrollan dos tipos de estructura eutéctica, un eutéctico laminar en la dirección de crecimiento de Fe_3C y un eutéctico como barra normal a las placas. Esto se muestra con más detalle en (b)

SOLIDIFICACIÓN DE LAS FUNDICIONES GRIS O BLANCA

El modo de solidificación gris o blanco de una fundición depende de la posibilidad relativa de nucleación y la rapidez de crecimiento de las fases grafito y Fe_3C .

Esto depende de la composición química de la aleación y del crecimiento de la fase en las condiciones establecidas. La Figura 1.3-16 muestra el rango de existencia de las estructuras grises y blancas trazado gráficamente como temperatura contra rapidez de crecimiento.

La temperatura de equilibrio para grafito eutéctico es 1153°C y para la Fe_3C eutéctica es 1148°C . Entre estas temperaturas, sólo puede nuclear y crecer el grafito eutéctico. Debajo de 1148°C , la Fe_3C eutéctica puede nuclear y crecer. La rapidez de crecimiento de este eutéctico excede rápidamente la de la fundición gris eutéctica y a una temperatura de aproximadamente 1140°C debe haber un cambio de solidificación gris a blanca.

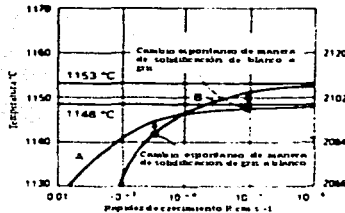


Figura 3-22 Rango de existencia de estructuras de fundiciones de fundición grises y blancas trazadas gráficamente como temperatura contra rapidez de crecimiento.

INFLUENCIA DE LA COMPOSICIÓN QUÍMICA EN LA SOLIDIFICACIÓN DE FUNDICIONES BLANCAS

Los elementos aleantes que entran en la fase del carburo afectan la tendencia a la solidificación blanca. Estabilizan el carburo y promueven el eutéctico $\gamma\text{-Fe}_3\text{C}$.

Esto puede predicirse del coeficiente de distribución del elemento entre Fe_3C y γ .

Si $k = M_{\text{Fe}_3\text{C}}/M_{\gamma} > 1$ donde:

$M_{\text{Fe}_3\text{C}}$ = la solubilidad de elemento en Fe_3C

M_{γ} = la solubilidad de elemento en γ

entonces el elemento se introducirá y estabilizará la fase Fe_3C .

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

1.4 CRECIMIENTO EN SOLIDIFICACIÓN MULTIDIRECCIONAL

Grafito Eutéctico Hojuela (Laminar). El eutéctico Austenita-Grafito Hojuela (γ -GH) solidifica con la formación de colonias eutécticas (celdas) que son de forma semejante a una esfera. Generalmente se piensa que cada celda eutéctica es el producto de un evento de nucleación. La celda eutéctica se forma de placas de grafito interconectadas rodeadas por austenita. El grado de ramificación del grafito dentro de la celda depende del subenfriamiento, con subenfriamiento grandes se produce más grafito ramificado (Figura 1.4-1). La fase principal durante el crecimiento del eutéctico es el grafito. El espaciamiento del grafito es determinado por los mismos parámetros que el eutéctico regular, con presencia de ramificaciones como una respuesta de la inestabilidad de la intercara. A su vez, la inestabilidad de la intercara esta determinada por cambios localizados de composición, corrientes de convección, la diferente orientación cristalográfica debido a la dirección de extracción de calor, y un cambio en el gradiente de temperatura.

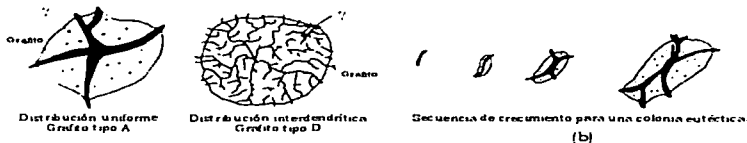


Figura 1.4-1 Esquema de solidificación de grafito hojuela (a) Colonias de eutéctico (celdas) (b) Secuencia de crecimiento para una colonia eutéctica.

Las diferentes estructuras de grafito tipo hojuela se han clasificado de acuerdo a su longitud, por normas que han sido utilizadas durante muchos años.

Las hojuelas de grafito en el hierro gris se pueden designar como:

- Tipo A. distribución uniforme, orientación al azar,
- Tipo B, grupos de rosetas, orientación al azar,

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

- Tipo C, hojuela sobrepuesta, diferentes tamaños, orientación al azar
- Tipo D, segregación interdendrítica, orientación al azar,
- Tipo E, segregación interdendrítica, orientación preferencial,

La formación del eutéctico-grafito hojuela (Tipos A, B, C, y D) esta grandemente influenciada por el tamaño del enfriamiento del metal líquido, por debajo de la temperatura de equilibrio para el eutéctico austenita-grafito antes de ocurra la solidificación. La fundición gris con grafito Tipo A sólo tiene pequeños subenfriamientos, mientras que el grafito Tipo D tiene subenfriamientos significativos por debajo de esta temperatura de equilibrio. El subenfriamiento que ocurre con el grafito Tipo C es intermedio entre los dos, produciendo grafito fino de hojuelas, como el Tipo B en el centro de las celdas eutécticas o rosetas y un tipo más tosco como el Tipo A en los límites exteriores de las celdas. El grafito Tipo E se presenta bastante en hierros grises hipocutécticos con carbón equivalente debajo de 4.3%.

La solidificación del eutéctico en una fundición con grafito hojuela inicia con la nucleación y crecimiento de una fase primaria que son dendritas de austenita para el hierro hipocutéctico o placas de grafito primario para hierro hipereutéctico. Es razonable asumir que las fases primarias intervienen en la nucleación del eutéctico, como consecuencia se genera un gran crecimiento del eutéctico sobre las fases primarias, como se demuestra de las evidencias experimentales.

Grafito Eutéctico Esferoidal. El crecimiento del eutéctico Austenita-Grafito Esferoidal (γ -GE) es más complicado y menos entendido que el del eutéctico γ -GH, aunque se han propuesto un buen número de teorías. El eutéctico γ -GE es un eutéctico divorciado, la teoría más aceptada es que el crecimiento del eutéctico inicia con la nucleación y el crecimiento del grafito en el líquido, seguido de una encapsulación temprana de los esferoides de grafito en cáscaras de austenita (paquetes). Un esquema del proceso se muestra en la Figura 1.4-2.

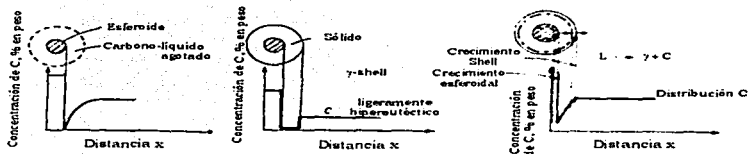


Figura 1.4-2 Crecimiento isotérmico de grafito esférico dentro de una cáscara de austenita y crecimiento de la cáscara con una intercara lisa. (a) Crecimiento del grafito esférico en contacto con el metal líquido, (b) C envuelto por austenita, (c) Crecimiento de grafito esférico dentro de una cáscara de austenita

La nucleación y crecimiento del grafito al vaciar, el carbono esta cercano al grafito; esto crea condiciones para la nucleación de la austenita y crecimiento alrededor del esferoide de grafito, una vez que se forma la cáscara de austenita, el crecimiento del grafito sólo puede ocurrir por difusión sólida de carbono desde el líquido a través de la austenita. Se realizaron cálculos de crecimiento controlado por difusión- del grafito a través de la cáscara de austenita basado originalmente en la ecuación de Zener para el crecimiento de una partícula esférica aislada en una matriz de bajo supersaturación. Se derivó la siguiente ecuación:

$$R_{Gr} = \frac{V_m^{Gr}}{V_m^{\gamma}} D_C^{\gamma} \frac{r_{\gamma}}{r_{Gr} (r_{\gamma} - r_{Gr})} \frac{X^{\gamma/L} - X^{\gamma/Gr}}{X^{Gr} - X^{\gamma/Gr}}$$

Donde R_{Gr} es la rapidez de crecimiento del grafito; V_m^{Gr} y V_m^{γ} son los volúmenes molares de grafito y austenita respectivamente; D_C^{γ} es la difusividad de carbono en austenita; r_{Gr} y r_{γ} , son los radios de grafito y austenita respectivamente; $X^{\gamma/L}$ y $X^{\gamma/Gr}$ son las fracciones molares de austenita en los límites austenita/líquido y austenita/grafito, respectivamente y X^{Gr} es la fracción molar de carbono en grafito. También se ha mostrado que $r_{\gamma} = 2.4 r_{Gr}$. Una aproximación ligeramente diferente, basada también en un modelo de difusión en estado estable de carbono a través de la cáscara de austenita permitió derivaciones para R_{Gr} y r_{γ} . Sin

embargo, investigaciones recientes han mostrado que el mecanismo de solidificación de las fundiciones con grafito esferoidal es más complicado y que las dendritas austeníticas juegan un papel importante en la solidificación del eutéctico. La austenita eutéctica es dendrítica y difícilmente puede distinguirse de las dendritas de austenita primaria. La secuencia de solidificación es la siguiente:

- A la temperatura eutéctica dendritas de austenita y esferoides de grafito nuclean independientemente (entre sí) en el líquido
- Ocurre crecimiento limitado de grafito esferoidal en contacto con el líquido.
- Entonces por flotación o convección se determina la colisión de grafito esferoidal con las dendritas de austenita.
- El encapsulamiento del grafito por la austenita puede ocurrir antes o inmediatamente después del contacto entre el grafito y las dendritas de austenita
- Después ocurre el crecimiento de grafito por difusión del carbono a través de la cáscara de austenita.

Esta secuencia se ilustra esquemáticamente en la Figura 1.4-3.



Figura 1.4-3 Esquema que ilustra el progreso de crecimiento del eutéctico austenita-grafito esferoidal.

La forma del grafito en una fundición con grafito esferoidal no es perfectamente esferoidal. Dependiendo de la rapidez de enfriamiento y la composición química, se pueden obtener desviaciones considerables de la verdadera forma esferoidal (varias nodularidades)

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Ahora queda por explicar las razones para el cambio de grafito laminar a esferoidal. Muchas teorías hacen énfasis en el hecho de que la energía superficial grafito / líquido es mayor en una fundición con grafito esferoidal que en una fundición con grafito hojuela. Estas teorías explican la formación del grafito esferoidal simplemente en que una esfera tendrá menor energía libre superficial que una placa con el mismo volumen sobre una cierta energía crítica en la intercara o sugiriendo que la alta energía de la intercara encorvará el crecimiento del cristal para disminuir la relación energía / volumen y producir grafito esferoidal en lugar de grafito laminar.

TEORÍA DE CRECIMIENTO DEL GRAFITO POR DEFECTO

Esta teoría explica la formación de grafito esferoidal basándose en los posibles mecanismos de crecimiento de cristales facetados, como el grafito. Se consideran tres mecanismos de crecimiento: nucleación bidimensional (Figura 1.4-4a), defecto de escalón en el límite (torcimiento) (Figura 1.4-4b) y dislocación de tornillo. Los dos primeros mecanismos son gobernados por leyes exponenciales y aplican a la cara (1010), pero el tercero es gobernado por una ley parabólica y aplica a la cara (0001) del cristal de grafito.

Cuando impurezas débiles como el azufre están presentes en el metal líquido, ocurre contaminación del medio. Estos elementos cambian la energía del borde del escalón produciendo un cambio de la posición, relativo a la rapidez de crecimiento involucrada, como se muestra en la Figura 1.4-4a. La curva para el crecimiento en el límite del escalón por defecto, $R_{\text{escalón}}$ se presenta a subenfriamientos más bajos que aquellos debidos a crecimiento por nucleación bidimensional. R_{2D} o por dislocación de tornillo R_{tornillo} .

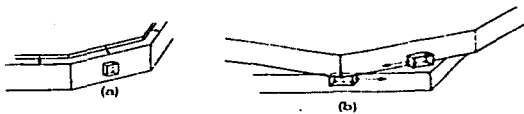


Figura 1.4-4 Crecimiento del grafito en la dirección (1010), (a) Crecimiento por nucleación bidireccional en las caras (1010), mostrando que las superficies escalonadas en (0001) avanzan solo por saltos de los bordes del cristal de grafito (b) Crecimiento de escalones por el torcimiento del limite, ilustra que las caras (1010) crecen por nucleación de planos en los escalones.

En un medio puro como una aleación hierro-carbono-silicio sin contaminación de azufre, las curvas de rapidez de crecimiento se desplazan a subenfriamientos más altos (Figura 1.4-5b). En una fusión de pureza suficiente, al incrementar la rapidez de enfriamiento, el mayor grado de subenfriamiento puede permitir crecimiento por dislocación de tornillo R_{tornillo} para que se puedan formar los esferoides de grafito. Esto se ha logrado experimentalmente para aleaciones puras níquel-carbono aumentando la rapidez de enfriamiento de la fusión para aleaciones hierro-carbono ultrapuras enfriando lentamente al vacío.

En un medio con impurezas reactivas (por ejemplo, magnesio), la impureza reaccionará con la superficie, y se neutralizará el crecimiento de escalón de un límite torcido. Sólo quedan las curvas para R_{2D} y R_{tornillo} y se desplazan a mayores subenfriamientos, Figura 1.4-5c.

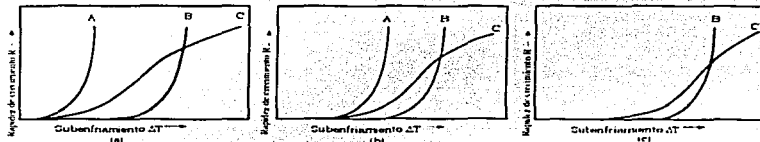


Figura 1.4-5 (a) Medio contaminado (por ejemplo aleaciones Fe-C-Si que contienen S), (b) Medio Puro (por ejemplo, aleaciones Fe-C-Si), (c) Medio con impurezas reactivas (por ejemplo aleaciones Fe-C-Si que contienen Mg).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Otra teoría relaciona la forma del grafito en fundiciones ferrosas con el subenfriamiento (cinética constitucional) durante la solidificación. Como se muestra en la Figura 1.4-6, cada forma de grafito tiene su propia temperatura para crecer, que se alcanza a una rapidez de enfriamiento y composición específicas. Los escalones sobre las caras pueden cambiar la morfología del grafito de placa a barras. Con un incremento de subenfriamiento ocurren inestabilidades piramidales en las caras de grafito. A subenfriamientos de 29 a 35°C, las inestabilidades ocurren sobre las caras (1010) de la pirámide, y se sugiere que a estos subenfriamientos se forman los esferoides de grafito.

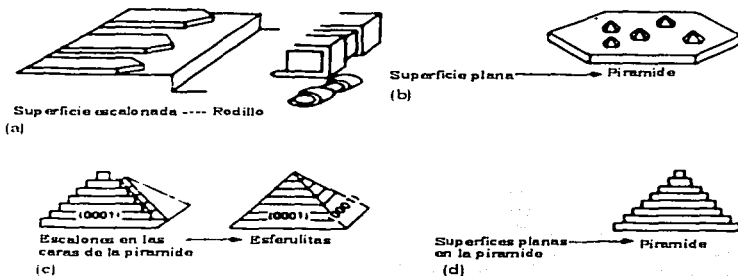


Figura 1.4-6 Correlación entre los diferentes tipos de inestabilidad observados en el crecimiento del grafito y el crecimiento de morfologías con el incremento del subenfriamiento (a) $\Delta T = 4^\circ\text{C}$, (b) $\Delta T = 9^\circ\text{C}$, (c) $\Delta T = 30^\circ\text{C}$, (d) $\Delta T = 40^\circ\text{C}$

Finalmente, a grandes subenfriamientos de 40°C , la forma de crecimiento notada es piramidal, limitada por las caras (1010). Estos cristales piramidales son parte de la serie de formas irregulares observadas particularmente en paredes de en fundiciones con grafito esferoidal.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

El grafito de forma esferoidal imperfecta, se debe al subenfriamiento cinético incorrecto y al desequilibrio de impurezas que influyen en el subenfriamiento constitucional. Una cantidad insuficiente de impurezas que afectan el subenfriamiento cinético (por ejemplo, magnesio) favorecerá la formación de grafito de formas intermedias, como vermicular/compacto, mientras una cantidad insuficiente de impurezas que influyen en el subenfriamiento constitucional (por ejemplo, plomo) perturbará la superficie del esferoide y promoverá la formación de protuberancias.

TEORÍA DE ADSORCIÓN EN LA CARA

Esta es la teoría más vieja para el crecimiento de grafito, propone que el cambio de grafito laminar a esferoidal ocurre debido al cambio en la relación de crecimiento entre el crecimiento sobre la cara ($\{10\bar{1}0\}$) y el crecimiento en la cara (0001) del grafito. Para las condiciones de equilibrio, las leyes de estado de Gibbs-Curie-Wulf dicen que la fase cristalina con la energía de la intercara más alta tiene una rapidez de crecimiento lenta en la dirección normal. La regla de Bravais establece que la rapidez de crecimiento en la dirección normal a un plano es inversamente proporcional a la densidad de átomos localizada en el plano.

De acuerdo a sí se lleva a cabo bajo condiciones de equilibrio los planos cristalográficos con mayor densidad de átomos tienen la energía de la intercara más baja y la rapidez de crecimiento mínima en una dirección perpendicular al plano. No obstante, si prevalecen condiciones de no-equilibrio durante la solidificación de fundiciones ferrosas, las consideraciones cinéticas resultan importantes. Asumiendo crecimiento por nucleación bidimensional, la rapidez de crecimiento más alta se experimentará por la cara con la mayor densidad de átomos, donde la probabilidad para la nucleación es más alta.

Por consiguiente, en un medio puro, la rapidez de crecimiento más alta será en la dirección (0001) del cristal de grafito (Figura 1.4-7), produciendo la formación de cristales únicos no ramificados (grafito coral). En medios contaminados, elementos de superficie activa como azufre u oxígeno están absorbidos en el plano de alta energía $\{10\bar{1}0\}$ que tiene menos enlaces completos. Como

consecuencia, la cara plana (1010) logra una energía más baja que la cara (0001), y el crecimiento predomina en la dirección (1010), produciendo grafito laminar (placa). Finalmente, las impurezas reactivas (como magnesio, cerio y lantánidos) en un medio limpio, los elementos de superficie activa en el baño, (azufre, oxígeno diatómico, plomo, antimonio, titanio y así sucesivamente) después de que bloquean el crecimiento sobre la cara (1010) del prisma, resulta un grafito esferoidal policristalino.

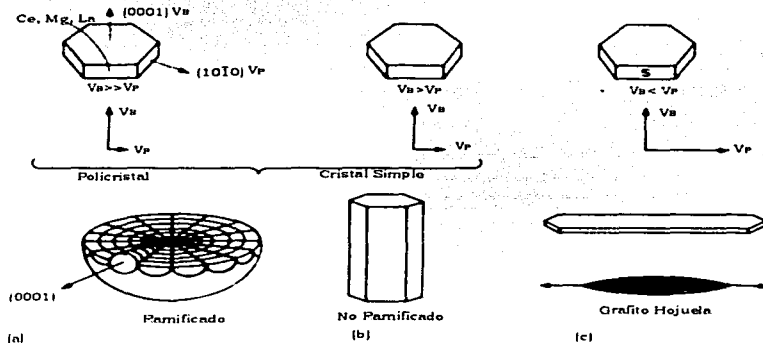


Figura 1.4-7 Esquema del cambio en la rapidez de crecimiento debido a la absorción de átomos extraños en el grafito esferoidal eutéctico. Se presentan tres variaciones de aleaciones Fe-C-Si. (a) Con adición de nodularizante cuando con impurezas reactivas en el medio. (b) Medio puro. (c) Medio contaminado en el cual, elementos con superficie reactiva, como S y O, se absorben dentro del sistema. Para (a) y (b) la densidad en el plano basal V_s es mayor que la densidad en la cara del prisma, V_p , y resultar cualquiera: policristales ramificados o cristales simples no ramificados. Para (c), $V_p > V_s$. La absorción de azufre forma en las caras del prisma densamente empaquetadas, subsecuentemente se forman las hojuelas de grafito

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

GRAFITO VERMICULAR / COMPACTO

La secuencia de crecimiento del grafito vermicular/compacto durante la transformación eutéctica se muestra esquemáticamente en la Figura 1.4-8, basada en datos experimentales de muestras enfriadas rápidamente de etapas sucesivas durante el proceso de solidificación. Se puede observar que al principio el grafito precipita como esferoides que se deforman durante el crecimiento y posteriormente se desarrolla el grafito compacto. El grafito compacto se desarrolla como segmentos interconectados dentro de una matriz de austenita.

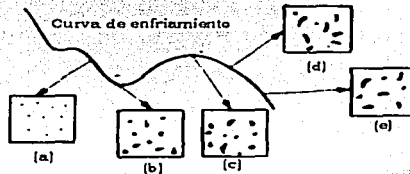


Figura 1.4-8 Esquema de la secuencia del desarrollo de grafito vermicular/compacto. (a) Esferoides pequeños, (b) y (c) Algunos esferoides de grafito tienen extremidades, (d) grafito compacto más grafito esferoidal, (e) grafito compacto.

Se propone que el crecimiento del grafito compacto ocurre por gemelación/inclinación de los límites. El inicio de la gemelación/inclinación se relaciona con el crecimiento inestable de la intercara (1010) que puede ser inducido por la presencia de algunos elementos reactivos. La formación del plano (1012) gemelación/inclinación es como se muestra en la Figura 1.4-9.

FALLA DE ORIGEN

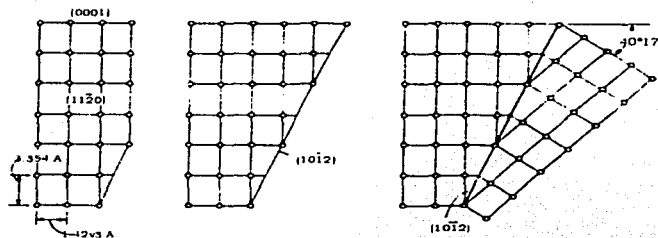


Figura 1.4-9 Diagrama de secuencias. (a) se enreda en (c) en la formación del plano por gemelación/inclinación para el crecimiento del grafito en la dirección $(10\bar{1}0)$

Se ha supuesto que cuando el elemento reactivo que está presente es insuficiente, la orientación de gemelación / inclinación de los límites se puede alternar y producir grafito compacto (Figura 1.4-10a), por otro lado, cuando hay bastantes impurezas en la fusión, la orientación de inclinación es singular, y se puede presentar el grafito esférico (Figura 1.4-10b).

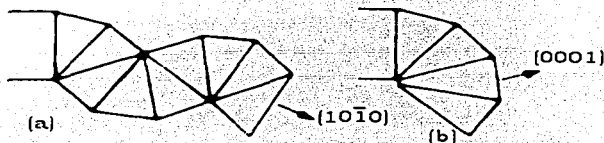


Figura 1.4-10 Cambio de dirección en la inclinación del límite, debido a la cantidad de impurezas reactivas (a) Esferoidización insuficiente, (b) Esferoidización suficiente

Basándose en este mecanismo de crecimiento, se puede considerar que el grafito compacto crece por la transición de grafito tipo 'hojuela' (Figura 1.4-11a) o por degeneración del grafito esférico (Figura 1.4-11b). El grado de interconexión del grafito compacto dentro de la celda eutéctica, también está claro en la Figura 1.4-11. De acuerdo a la curva de enfriamiento, es razonable asumir que la rapidez de

TELE...
FALLA DE ORIGEN

crecimiento del grafito compacto es similar a la del grafito del esférico, lo que no es sorprendente, ya que la dirección de crecimiento es supuestamente la $[0001]$ del cristal de grafito.

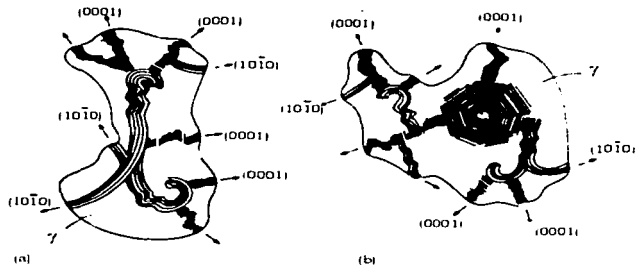


Figura 1.4-11 Transición de hojuela a grafito compacto (a) y desde esférico a grafito compacto (b) basado en el mecanismo de crecimiento por gemelación/inclinación

REVISIÓN DE LA TEORÍA CON RESPECTO AL CAMBIO DE MORFOLOGÍA

La teoría para el cambio de morfología en el crecimiento del grafito está relacionada con los cambios progresivos de forma y con el incremento progresivo del subenfriamiento. El subenfriamiento se logra ajustando la composición del líquido para que el cristal de grafito crezca a cierta temperatura en la intercara, determinada por los solutos presentes. Es conveniente observar que el crecimiento de las formas intermedias se debe a los efectos del soluto.

- (a) Un efecto está relacionado fuertemente a los solutos adsorbidos. Estos son reactivos en solución, algunos ejemplos son el Mg y las tierras raras. El efecto está determinado por la cinética, puesto que influye en el enlace de átomos a la intercara, disminuyendo la cinética de crecimiento y produciendo un subenfriamiento en la intercara

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

- (b) Un efecto relacionado a la capa en la intercara enriquecida con soluto, permitiendo un subenfriamiento constitucional. Este subenfriamiento en la intercara esta influenciado por el tipo de soluto y su concentración. El tipo de soluto se clasifica por su valor de k (coeficiente de distribución) y la pendiente de la línea liquidus. Elementos como el P, Pb, Sn y Cu pueden tener un efecto marcado en el subenfriamiento de la intercara.
- (c) Un efecto relacionado a los elementos activos en la superficie adsorbidos débilmente debido a fuerzas de Van der Waals y bajas energías en la intercara, modificando la temperatura de crecimiento del grafito muy cercana a la del equilibrio.

La influencia de solutos en solución es adicional y ocurren interacciones, particularmente con solutos que actúan de una manera fuertemente reactiva. Al inicio de la adición de solutos del mismo tipo, i.e. Mg o Ce, que se adicionan juntos, cada uno de ellos contribuye al efecto cinético neto. De esta forma la fuerte influencia del Mg puede ser disminuida. Estos efectos juegan un importante papel en la obtención de estructuras vermiculares o intermedias, así como también estructuras con grafito esferoidal.

La morfología actual de los cristales de grafito puede variar entre cristales de tipo coral o esferoidal, pero para el grafito tipo compacto se requiere que este interconectado.

1.5 DISEÑO ESTADÍSTICO DE EXPERIMENTOS APLICADO AL ANÁLISIS DE IMÁGENES DE MICROESTRUCTURAS DE FUNDICIONES FERROSAS

La importancia del análisis cuantitativo de imágenes se ha incrementado en el campo de la ciencia de materiales e ingeniería con el objetivo principal de obtener datos cuantitativos de las microestructuras. Algunos de los factores que motivan el uso del análisis de imágenes son la rapidez de análisis, la facilidad de aplicación, alta precisión y la extensa variedad de características reportadas. Los sistemas para realizar análisis de imágenes de manera rápida, (hardware y

software) son cada vez más sofisticados y su costo efectivo en los últimos años ha contribuido a la divulgación de esta técnica.

En el proceso de adquisición y procesamiento de fotomicrografías, se adoptan varios parámetros y su influencia en el resultado no siempre es clara. Una pregunta frecuente para un ingeniero de metalúrgico es ¿cuánto puedo confiar en el resultado de mi análisis cuantitativo de la microestructura, en términos físicamente reales y en la reproducibilidad experimental?. Se debe evaluar estadísticamente la influencia de un parámetro particular en el análisis en diferentes condiciones experimentales para que sean consistentes. A pesar de la facilidad y rapidez con que se realiza el análisis de la imagen, el análisis de los numerosos parámetros (variables) y sus interacciones puede volverse muy complejo y cansando. El diseño estadístico de experimentos (DEE) es una manera racional de analizar la influencia de los parámetros en los resultados finales, con un esfuerzo mínimo. El trabajo de E. Kruger, J.M. Rebello y R.C. Villas (29) es mostrar 'prácticamente' cómo se puede aplicar el diseño estadístico de experimentos para evaluar la influencia de parámetros experimentales y en el procesamiento en los resultados finales del análisis de la imagen.

ANÁLISIS DE IMÁGENES

El análisis de imágenes es una poderosa herramienta en la descripción cuantitativa de datos visuales. En el campo de la ciencia de materiales, la principal aplicación de esta herramienta es la cuantificación de microestructuras. La adquisición de la imagen se puede hacer directamente de los microscopios (óptico o electrónico), usando cámaras digitales o bien scanner para digitalizar las fotomicrografías. Una imagen digital puede representarse por una matriz, donde cada elemento tiene un valor que corresponde a un nivel de gris de un punto en la imagen.

Algunos parámetros importantes en el proceso de adquisición de la imagen son la intensidad de la luz, contraste, enfoque, sombra, aumento y resolución de digitalización.

Para mejorar la imagen, se pueden aplicar algunos procedimientos diferentes del proceso como son el uso de histogramas (normalización, linealización, etc.), filtros lineales y no lineales (varios). Para extraer datos cuantitativos de las imágenes, normalmente es necesaria su segmentación (o binarización), para separar los objetos de la imagen. En el proceso de segmentación se pueden emplear varios algoritmos (y parámetros). Los resultados de las mediciones pueden ser globales (densidad, dispersión, anisotropía, etc.) o rasgos específicos (diámetro, área, posición, redondez, etc.).

DISEÑO ESTADÍSTICO DE EXPERIMENTOS

El diseño de experimentos (DEE) es una metodología que aplica la estadística para desarrollar un 'plan' de experimentos que con un esfuerzo experimental mínimo produzca resultados con un nivel de confianza determinado. El diseño de experimentos DEE asume que el sistema está compuesto de un juego de variables principales (parámetros/factores) como entradas y como salida, la respuesta (o resultados) para cada configuración de entrada. El objetivo es analizar cómo los cambios en las entradas alteran la respuesta. Hay varias técnicas conocidas de diseño DEE como el factorial (completo o fraccionado), Taguch, Plackett-Burman, entre otros, pero siempre que posible usar un factorial completo.

Este método permite la búsqueda experimental de la influencia de las N variables y sus interacciones y los cambios en dos niveles (bajo y alto). El análisis estadístico de los resultados permite determinar la importancia de los resultados y obtener una ecuación experimental que relaciona las variables y los resultados. En el caso del análisis de imágenes, las entradas son los parámetros usados en la adquisición y procesamiento y las salidas son los resultados. A continuación se presenta un ejemplo de la aplicación del DEE.

APLICACIÓN DE DEE A LA CARACTERIZACIÓN DE MICROESTRUCTURAS DE FUNDICIONES FERROSAS

La medición precisa de los parámetros cuantitativos de microestructuras de fundiciones ferrosas es muy importante por varias razones, como la

determinación de la influencia de éstos parámetros metalúrgicos, el desarrollo de técnicas alternativas de caracterización microestructural, la correlación de la microestructura y las propiedades mecánicas, etc. Algunos de los elementos microestructurales más importante de las fundiciones ferrosas son los diferentes tamaños, formas y densidades del grafito precipitado.

Los principales parámetros a medir son el número de partículas (o densidad), el tamaño (diámetro, área, etc.) y la geometría (redondez, proporción de ejes, etc.). La aplicación del análisis de imagen para las mediciones de los parámetros de grafito en fundiciones ferrosas es bastante simple, porque las partículas están bien definidas (tiene un nivel gris bastante diferente al de la matriz) cuando las imágenes tienen una buena calidad. En el trabajo de E. Kruger , J.M Rebello y R.C. Villas (29) se escogieron tres parámetros experimentales y de procesamiento para ser analizados:

- Variable A: tamaño mínimo de la partícula (en área) para la cuantificación. Este parámetro en general está presente en los analizadores de imágenes y el objetivo es reducir el efecto de las partículas pequeñas que en muchos casos pueden ser ruido. Se adoptaron los niveles de 10 y 50 píxeles de área (adoptaron $1.6 \times 10^{-5} \text{mm}^2$, $1.4 \times 10^{-5} \text{mm}^2$).
- Variable B: Luminosidad del microscopio óptico. Se usaron los niveles 7 y 10 del microscopio.
- Variable C: Operador. Algunas de las variables tienen influencia directa del operador como el enfoque, el umbral para el nivel de gris en la segmentación, etc. Dos operadores del mismo nivel de entrenamiento repitieron el experimento.

Por consiguiente, el experimento es de dos niveles y tres variables (23). La Tabla 1.5-1 muestra las ocho configuraciones posibles del sistema experimental.

Tabla 1.5-1 Combinaciones posibles para el diseño de experimentos factorial en el trabajo de E. Kruger, J.M. Rebello y R.C. Villas (29)

Notación	Variable A	Variable B	Variable C	Resultados
(1)	10	7	Operador 1	$Y_{(1)}$
a	50	7	Operador 1	Y_a
b	10	10	Operador 1	Y_b
ab	50	10	Operador 1	Y_{ab}
c	10	7	Operador 2	Y_c
ac	50	7	Operador 2	Y_{ac}
bc	10	10	Operador 2	Y_{bc}
abc	50	10	Operador 2	Y_{abc}

El diseño de experimentos factorial completo puede analizar el efecto de cada variable (A, B, C y también sus interacciones (AB, CA, BC y AB). Para saber el efecto que puede tener una variable, se deben comparar los resultados de la configuración que tiene valores altos con la configuración que tiene valores bajos. Para la variable A, se tiene:

$$\text{Efecto}_A = (Y_a + Y_{ab} + Y_{ac} + Y_{abc})/4 - (Y_{(1)} + Y_b + Y_c + Y_{bc})/4 \quad (1.5-1)$$

Los efectos de las interacciones se obtienen de una manera similar. Por ejemplo, la interacción AB puede expresarse:

$$\text{Efecto}_{AB} (Y_a + Y_{ab} + Y_{ac} + Y_{abc})/4 - (Y_{(1)} + Y_b + Y_c + Y_{bc})/4 \quad (1.5-2)$$

Se tomaron como resultados dos características de grafito. Estos son la relación de ejes y el eje mayor del grafito. La Tabla 1.5-2 muestra los resultados que se obtuvieron para la relación de ejes del grafito laminar en una fundición férrea, haciendo los cálculos de los efectos empleando un algoritmo conocido como Yates (es una manera alternativa de usar las ecuaciones (1.5-1) y (1.5-2)).

Tabla 1.5-2 Resultados y cálculos de los efectos en la relación de ejes en una muestra con grafito laminar, empleando el algoritmo de Yates

	R	S _D ²	Y-1	Y-2	Y-3	DM	Significancia
(1)	0.35	0.00155	0.68	1.29	2.45		
a	0.33	0.00237	0.61	1.16	-0.11	-0.0275	NS
b	0.32	0.00285	0.58	-0.05	-0.17	-0.0425	NS
ab	0.29	0.00413	0.48	-0.06	0.01	0.0025	NS
C	0.31	0.00310	-0.02	-0.07	-0.23	-0.0575	S
ac	0.27	0.00162	-0.03	-0.10	-0.01	-0.0025	NS
bc	0.25	0.00065	-0.04	-0.01	-0.03	-0.0075	NS
abc	0.23	0.00083	-0.02	0.02	0.03	0.0075	NS

La segunda columna (R) de la Tabla 1.5-2, muestra los resultados de la configuración dada en la primera columna (ver también la Tabla 1.5-2). Estos resultados son el promedio de cinco análisis en las mismas condiciones experimentales, pero de diferentes regiones de la imagen (al azar) de la muestra metalográfica. Las columnas 4, 5 y 6 (Y-1, Y-2, Y-3) son la aplicación del algoritmo de Yates para el cálculo de los efectos, (como se muestra en las ecuaciones 1.5-1 y 1.5-2). El efecto para cada configuración experimental se presenta en la columna 7 (DM) esto debe compararse con un parámetro de error experimental para determinar la significancia. El error estadístico asociado con el experimento se obtiene por la composición de las varianzas de los resultados para cada configuración (columna 2), despreciando, por el momento, los gráficos significativos para su cálculo. La ecuación 1.5-3 presenta los cálculos de la desviación estándar de la diferencia promedio, es decir, el error estadístico asociado con el efecto calculado.

$$\text{Desviación Estándar } (DE)^2 = (DE)^2 + (DE)^2 = \frac{S_D^2}{GL, N/2} + \frac{S_1^2}{GL, N/2} = \frac{1}{N} \frac{\sum S^2}{GL} \quad (1.5-3)$$

Donde:

DE = es la desviación estándar de la diferencia media (+ y - se relaciona a los valores altos y bajos para cada configuración)

S_D = es la varianza asociada con el valor promedio de la configuración alta y baja;

S₁ = es la varianza asociada con cada valor medio R (columna 3 de la Tabla 3);

N = es el Número de experimentos;

GL = el Grado de libertad asociado con cada R (columna 2 de Tabla 1.5-3).

Para este caso, se tiene $\Sigma S^2 = 0.0171$, $N = 8$, $DF = 4$ que resultan en una $DE = 0.023$, con 32 grados de libertad.

La relación entre DE y DM debe evaluarse por una distribución estadística con un nivel de confianza deseado. La varianza fue estimada (sin ningún conocimiento anterior) de los resultados, por lo que la distribución estadística adecuada es la t de students (o distribución t). Para un nivel de confianza de 95% y un grado de libertad de 32, de $N \cdot GL$, se tiene el parámetro t-estudent $t_{tab} = 2.04$ que multiplicado por los resultados de DE en los valores DM calculados para compararlos con los valores de DM experimentales.

$$DM_{calc} = t_{tab} \cdot DE = 2.04 \cdot 0.023 = 0.047 \quad (1.5-4)$$

Comparando el DM_{calc} con los valores de columna 7 (DM) de la Tabla 1.5-3, se puede ver que la configuración C es significativa, es decir, la influencia del operador en el resultado es mayor que el error estimado de un nivel de confianza de 95%, siendo por consiguiente significante. Los otros parámetros (A, B, y sus interacciones) mostraron no ser significativos. Se usó el mismo procedimiento de la Tabla 1.5-2 para calcular que tan significativas son las variables en otras microestructuras de fundiciones ferrosas, los resultados se presentan en la Tabla 1.5-3.

Se puede ver que la mayoría de las variables y sus interacciones no afectan los resultados significativamente. La variable A (tamaño de partícula mínimo) mostró ser importante en la medición del eje mayor para los tres tipos de microestructuras. La variable C (operador) mostró que es significativa para la microestructura laminar y nodular, pero no tiene una influencia significativa en la microestructura del vermicular. Las interacciones AB (tamaño de la partícula mínimo + la luminosidad) y CA (tamaño de la partícula mínimo + operador) mostraron ser significantivas en los resultados en la relación de ejes del grafito nodular.

Tabla 1.5-3 Resultados de Significancia obtenidos para dos variables, S implica que es significativo y NS que no es significativo.

Variable	Relación Ejes			Eje Mayor		
	Laminar	Nodular	Vermicular	Laminar	Nodular	Vermicular
a	NS	NS	NS	S	S	S
b	NS	NS	NS	NS	NS	NS
ab	NS	S	NS	NS	NS	NS
c	S	S	NS	S	S	NS
ac	NS	S	NS	NS	NS	NS
bc	NS	NS	NS	NS	NS	NS
abc	NS	NS	NS	NS	NS	NS

La técnica de diseño estadístico de experimentos aplicada a este caso, proporciona conclusiones muy importantes sobre la influencia de algunas variables en la exactitud de los resultados. Un ejemplo es la influencia del operador que mostró ser significativa en la mayoría de las situaciones experimentales. El método parece ser una muy buena alternativa en la precisión de evaluación de la técnica de análisis de imágenes y la evaluación de la influencia de los parámetros experimentales cuando pueden adaptarse fácilmente a diferentes aplicaciones, lo contrario a otros métodos, como las evaluaciones por cartas comparativas. El diseño estadístico de experimentos permite identificar los parámetros/factores que tienen mayor influencia en los resultados y la cuantificación de esta influencia. La influencia de la luminosidad (variable B), por ejemplo, no ha sido significativa como una variable aislada. Esto puede explicarse por el hecho de que el operador puede corregir este parámetro en el proceso de la segmentación. Pero la influencia del operador mostró ser muy significativa en el análisis del grafito laminar y nodular. La importancia de un parámetro determinada por la técnica de diseño estadístico de experimentos, depende de la influencia de este parámetro pero también de la variación (o nivel del ruido) relacionado a este resultado. De modo que la significancia observada en la microestructura nodular está más relacionada con la baja variabilidad asociada con sus resultados y no con la propia influencia. Esto no puede decirse para las otras microestructuras.

TEC. ...
FALLA DE ORIGEN

La aplicación de la técnica de análisis de imagen digital puede presentar resultados que son cuantitativamente inexactos debido a numerosas variables que pueden afectar los resultados. El análisis estadístico de experimentos, presentado por un ejemplo, mostró ser herramienta muy eficaz para evaluar la influencia de parámetros experimentales y el procesamiento de la imagen en los resultados finales.

PREPARACIÓN METALGRÁFICA

Las técnicas de preparación metalográfica se han desarrollado para identificar las fases presentes en los metales y en sus aleaciones, así como para identificar el mecanismo de su formación. Estas fases generalmente son de tamaño microscópico por lo que para su observación y estudio es necesario preparar adecuadamente la probeta.

Una superficie metálica en la que se van a observar diferentes fases microscópicas debe estar plana y pulida, plana, porque la pequeña profundidad de foco de los sistemas de observación ópticos, a grandes aumentos no permiten enfocar simultáneamente la imagen en planos situados a distintos niveles y pulida para que sólo estén presentes detalles propios de la microestructura y no partículas ajenas a ella que pudieran enmascararla. Las técnicas de preparación metalográfica tienen por objetivo final revelar en una superficie metálica plana sus constituyentes estructurales para ser observadas y analizadas al microscopio óptico. En este caso la fase de interés es la de carbono grafito.

MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

El estudio de la fase grafito en fundiciones de hierro se ha realizado de manera convencional haciendo uso de microscopía óptica en superficies pulidas (o pulidas y atacadas). Este procedimiento revela un análisis bidimensional de la morfología del grafito, sin embargo se requieren datos para "extrapolar" a un modelo tridimensional o revelar la estructura tridimensional puliendo gradualmente y examinando la estructura a través de su espesor. En el último

caso el procedimiento realmente está limitando y no permite un estudio tridimensional detallado de la fase grafito.

El uso del Microscopio Electrónico de Barrido (MEB), con su excelente resolución, profundidad de campo, y amplio rango de amplificación, permite revelar las características tridimensionales de la estructura de grafito después de que la matriz de la estructura ha sido removida por ataque. En años recientes, varios investigadores han estudiado la estructura del grafito usando el MEB y han contribuido significativamente a una mejor comprensión del crecimiento de éste mismo.

CAPITULO 2

DESARROLLO EXPERIMENTAL

Este trabajo está dirigido a estudiar la morfología del Grafito Vermicular y a establecer una metodología que permita evaluar la morfología de las partículas de grafito en fundiciones con Grafito Vermicular o Compacto, teniendo como herramientas: técnicas de preparación metalográfica, análisis con microscopio óptico y electrónico de barrido, así como metalografía cuantitativa.

Estas herramientas permitirán comprobar que los resultados obtenidos, empleando la metodología propuesta, son confiables y reproducibles.

El desarrollo de este trabajo cuenta con varias etapas e inicia a partir de la preparación metalográfica:

1. Fabricación de las fundiciones ferrosas con grafito compacto.
2. Obtención de muestras.
3. Preparación metalográfica para análisis con microscopio óptico y electrónico de barrido.
4. Metalografía Cuantitativa de imágenes de Microscopía Óptica
 - a. Adquisición de imágenes del microscopio óptico.
 - b. Preparación de las imágenes (a través del uso de histogramas de normalización, filtros, etc)

- c. Análisis cuantitativo de las imágenes.
- d. Determinación del factor de forma.

2.1 FABRICACIÓN DE LAS FUNDICIONES FERROSAS CON GRAFITO COMPACTO

Para este estudio, se fabricaron diferentes fundiciones ferrosas variando la cantidad de magnesio para el tratamiento del metal líquido, con el fin de obtener diferentes tamaños, morfologías y distribuciones de grafito. Se sabe que el contenido de magnesio para producir una fundición ferrosa con grafito vermicular o esferoidal, se encuentra en un rango de 0.025 a 0.08% en peso de magnesio total y que depende del contenido de azufre. El Mg que se adiciona al metal líquido, actúa como desoxidante, desulfurante y modifica la forma del grafito, las variaciones en el contenido de Mg servirán para determinar la relación S-Mg y establecer el rango de Mg residual en el que se presenta el grafito vermicular.

La fusión se llevo a cabo en un horno de inducción, teniendo como materias primas chatarras de fundición gris, fundición nodular, fundición blanca y acero. Se mantuvieron libres de grasas, arena u otro material que pudiera afectar la composición química final. Se hicieron los balances de carga requeridos, variando el contenido de Mg desde 0.02% hasta 0.08%

La fusión se realizó empleando el Método de las dos Cámaras, un método nuevo desarrollado en el Laboratorio de Fundición. El método consiste en un convertidor con dos cámaras, la primera cámara es para bascular el metal líquido directamente del horno y la segunda cámara (de reacción), contiene el agente nodularizante (FeSi65%-0.5%Mg) y el inoculante (FeSi65%) donde se lleva a cabo la reacción del Magnesio con metal líquido¹. La secuencia de fusión para una composición definida, fue la siguiente:

¹ Para mayor información sobre la fabricación de las fundiciones ferrosas con Grafito Vermicular o Compacto, consultar las Tesis "Relación Azufre-Magnesio en Hierros Vermiculares" y "Producción de Hierro Nodular con Fe-Si-5%Mg mediante el Convertidor de Doble Cámara", Facultad de Química, UNAM.

- Alimentación de chatarras de fundición gris, fundición nodular y fundición blanca, de acuerdo al balance de carga.
- Una vez que el primer material cargado se encuentra en estado líquido, se adiciona el recarburante, para que el material a tratar tenga la composición requerida con respecto a carbono.
- El siguiente paso es cargar chatarras de acero para evitar que el carbono se oxide e incorporarlo al baño líquido
- Posteriormente se agregan las ferroaleaciones (FeSi, FeMn) al metal líquido. Se eleva la temperatura a 1400°C y se toma una muestra preliminar que es analizada en el espectrómetro de emisión para asegurar que se tiene la composición requerida antes de hacer el tratamiento de nodularización, de otro modo se tiene que ajustar nuevamente la carga hasta tener la composición correcta.
- A continuación se eleva la temperatura en un rango de 1640°C a 1660°C, para realizar el tratamiento de nodularización. El inoculante se coloca en la segunda cámara junto con el agente nodularizante, en un porcentaje de 0.1% en peso con respecto al total de la carga. Para la postinoculación, una parte del inoculante se coloca en el molde y la otra se adiciona directamente en el chorro del metal líquido

2.2 OBTENCIÓN DE MUESTRAS

Las piezas fabricadas tienen una geometría cilíndrica con un extremo cónico, cuyas dimensiones se muestran en la figura 2.1-1

Para obtener las muestras, que se examinaron con el microscopio óptico, se hicieron cortes transversales en el centro de las piezas coladas; para el análisis con el microscopio electrónico de barrido (MEB) se cortaron muestras de la misma zona, de aproximadamente 1 cm³.

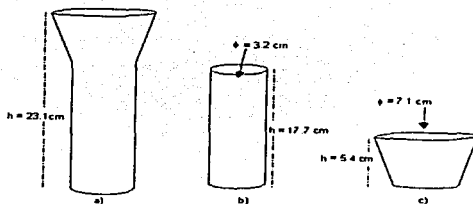


Figura 2.2-1 a) Pieza completa obtenida en molde de arena, b) Muestra cilíndrica para su evaluación, a esta se le realiza el corte al centro. c) Alimentador de la muestra

2.3 PREPARACIÓN METALGRÁFICA

Las muestras bajo estudio se prepararon metalográficamente para realizar el análisis en dos partes:

- a) Microscopía óptica
- b) Microscopía electrónica de barrido

MICROSCOPÍA ÓPTICA

Las técnicas de preparación metalográfica tienen por objetivo revelar, en una superficie metálica plana, sus constituyentes microestructurales para ser observadas y analizadas al microscopio óptico, en este caso, la fase de interés es la fase de carbono grafito.

Esta etapa es importante porque de ella depende obtener una buena imagen que permita realizar posteriormente el análisis cuantitativo de las partículas de grafito.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

La preparación metalográfica de las probetas se realizó con la técnica convencional de desbaste fino en lijas 240, 320, 400 y 600, con agua como medio de enfriamiento y de arrastre de partículas, seguido de pulido grueso en paño canvas (Buehler) con alúmina de 1 μm como medio abrasivo, inmediatamente se efectuó el pulido fino usando paño microcloth (Buehler) con alúmina de 1 μm . El inconveniente de ésta técnica es que presentó desprendimiento de un gran número de partículas de grafito, por lo que se buscó un procedimiento alternativo. Actualmente no se ha desarrollado una técnica específica de preparación metalográfica que sea útil para la preservación del grafito en las fundiciones ferrosas.

De acuerdo a R.D. Griffin (26), el uso de agua durante el desbaste provoca oxidación en la intercara matriz/grafito promoviendo el desprendimiento de las partículas de grafito durante el pulido. El procedimiento recomendado por el autor anterior para la preparación metalográfica de las probetas, consiste de desbaste en seco con lijas 240, 320, 400, 600, 800, 1200 y 1500, atacando con Nital 2 antes del desbaste en cada lija, excepto la primera. Después de la lija 1500, y antes del pulido se debe enjuagar las muestras en alcohol etílico. El pulido se realizó empleando un paño microcloth gastado, alúmina de 1 μm y alcohol etílico. Aplicando esta técnica, se consiguió conservar las partículas de grafito para el posterior análisis de metalografía cuantitativa.

MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO (MEB)

Aunque se pueden usar las técnicas convencionales de preparación metalográfica de muestras para el análisis de las estructuras presentes en las fundiciones ferrosas con MEB (Microscopio Electrónico de Barrido), se debe realizar un ataque profundo de la estructura que permita observar a las partículas de grafito precipitado de manera tridimensional.

Se probaron diferentes técnicas de ataque profundo, variando la concentración del ácido, la temperatura, el tiempo de ataque y enjuagues entre cada cambio de solución ácida.

2.4 METALOGRAFÍA CUANTITATIVA

Con el propósito de caracterizar la morfología del Grafito Vermicular o Compacto, presente en las muestras con diferentes contenidos de Mg residual, se procedió a realizar el análisis de las muestras bajo estudio.

a) ADQUISICIÓN DE IMAGENES

La adquisición de la imagen se puede hacer directamente de los microscopios (óptico o electrónico), usando cámaras digitales o bien, usando un scanner para digitalizar las micrografías. En esta etapa es importante cuidar el enfoque, el contraste, la intensidad de la luz y establecer el aumento al que se va a realizar en análisis metalográfico. En la figura 2.4-1 se muestra un sistema típico de adquisición de imágenes

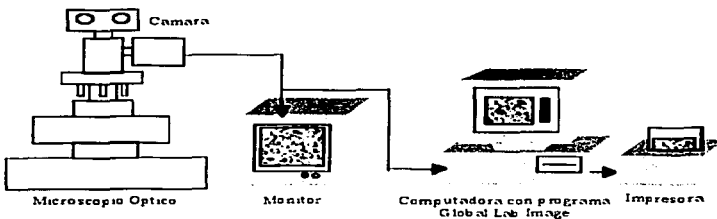


Figura 2.4-1 Etapas para la adquisición de imágenes.

TESIS EN
FALLA DE ORIGEN

b) PREPARACIÓN DE LAS IMÁGENES

El proceso de análisis de las microestructuras en una imagen tiene distintos pasos, como se muestra en la figura 2.4-2. La preparación de las imágenes consiste en establecer los parámetros óptimos para realizar la cuantificación de las partículas, en este caso se hicieron pruebas variando el umbral de grises, se estableció el tamaño mínimo de partícula a considerar en las mediciones y cuantificación de las partículas.

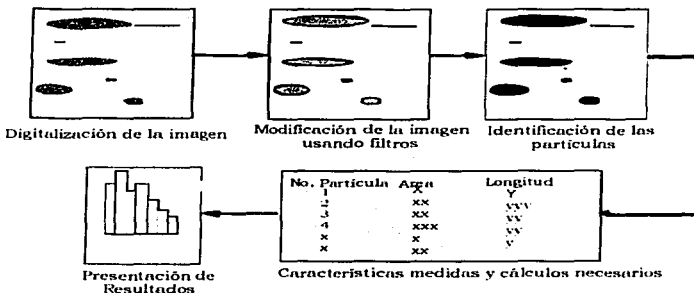


Figura 2.4-2. Etapas para realizar el análisis cuantitativo.

c) ANÁLISIS CUANTITATIVO DE LAS IMÁGENES

Durante la evaluación morfológica del grafito en las fundiciones ferrosas, aplicando el análisis de imágenes, se emplean diferentes parámetros que se calculan como parte del procedimiento de evaluación de la forma de las partículas de grafito.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

DEFINICIONES BÁSICAS DE LOS PARÁMETROS DE FORMA

La descripción de la forma o formas de las partículas de grafito es una de las tareas más difíciles encontrada en estereología. En el caso de las partículas de grafito vermicular o compacto el problema es serio, ya que éstas partículas no se aproximan a las geometrías conocidas, como esferas, cubos, elipsoides o barras. En cuanto la forma de la partícula difiere substancialmente de estas geometrías, surgen los problemas.

La forma del grafito en las fundiciones ferrosas ha recibido una atención considerable debido a su fuerte influencia en las propiedades, por lo que se han desarrollado diferentes cartas estándares para clasificar el tamaño, forma, y distribución de grafito, enfocados principalmente al grafito tipo hojuela o laminar y al grafito esferooidal o nodular, la Norma ASTM A247 se usa ampliamente para este propósito. En el caso del grafito vermicular o compacto, no existe un estándar o norma uniforme en la industria que permita evaluar la forma y distribución de este tipo de grafito.

Se han propuesto diferentes técnicas cuantitativas para evaluar la forma del grafito, siendo una de ellas la determinación de los Factores de Forma.

d) DETERMINACIÓN DEL FACTOR DE FORMA

Para incrementar la objetividad de la medición, se hará uso del análisis de imágenes para evaluar la forma del grafito, para esto se calcularán los siguientes factores de forma:

$$\text{Esferoididad} = \frac{4 \cdot \pi \cdot \text{Área}}{(\text{Perímetro})^2} \quad (2.4-1)$$

$$\text{Compactabilidad} = \frac{4 \cdot \pi \cdot \text{Área}}{(\text{Perímetro Convexo})^2} \quad (2.4-2)$$

$$\text{Redondez} = \frac{4 \cdot \text{Area}}{\pi(\text{longitud Eje Max})^2}$$

(2.4-3)

La Esfericidad esta basada en las mediciones del área y del perímetro. La redondez esta basada en las mediciones del área y la longitud del eje máximo. La Compactabilidad esta basada en las mediciones del área y del perímetro convexo. La diferencia entre el perímetro y el perímetro convexo, se ilustra en la Figura 2.4-3. Se ve que el perímetro es, en principio, una descripción más detallada de la forma del objeto. Sin embargo, la medición del perímetro es más sensible al aumento bajo el que es medido (tamaño en píxeles) que el perímetro convexo. La redondez es menos sensible al tamaño de los píxeles, ya que sólo se est usando la longitud del eje máximo (la distancia más grande entre dos tangentes paralelas del objeto).

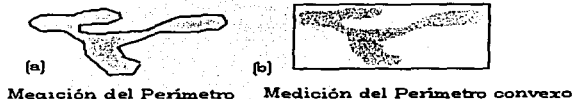


Figura 2.4-3 Representación esquemática de la diferencia en la medición del perímetro y del perímetro convexo.

Se puede usar cualquiera de éstos descriptores de la forma para calcular la nodularidad cuantitativa, basándose en la Ecuación 2.4-4, que es la ecuación más aceptada para el calculo de la Nodularidad Visual y usa el área de las partículas:

Esta ecuación está basada en la norma ASTM A247 para evaluar la morfología del grafito.

$$\% \text{ Nodularidad (Area)} = \frac{\text{Area de partículas aceptables}}{\text{Area de partículas} + \text{Area de partículas inaceptables}} \cdot 100 \quad (2.4-4)$$

El área de las partículas aceptables corresponde a la suma de las partículas que cumplen con el criterio de cada factor de forma y el área de las partículas inaceptables se refiere al resto de las partículas presentes.

De este modo, se puede usar la Nodularidad de la Esfericidad (NE), Nodularidad de la Compactabilidad, (NComp), o Nodularidad de la Redondez (NR).

El criterio para considerar una partícula como nódulo, tomando como referencia el límite de redondez (Carta de Evaluación de Nodularidad de una Fundición Ferrosa con Grafito Compacto, Carta 1999)(27), según cada factor de forma, es el siguiente:

Esfericidad (E) > 0.65

Compactabilidad (Comp.) > 0.70

Redondez (R) > $0.65 + 1.7 \exp(-(\text{longitud del eje máximo}/3.5))$

CORRELACIÓN ENTRE LOS FACTORES DE FORMA

Sinter Cast (27) ha desarrollado diferentes correlaciones para determinar la nodularidad, basadas en cartas metalográficas desarrolladas por ellos mismos, como la carta para alto conteo de nódulos (Carta de Evaluación de Nodularidad de Fundición Ferrosa con Grafito Compacto, Carta 1999), cabe señalar que no se tuvo acceso a estas cartas, pero se hará uso de las correlaciones en el análisis cuantitativo.

Después de evaluar los factores de forma de cada micrografía, se determinó la correlación entre la Nodularidad Visual o por área y los factores de forma, usando la grafica de Nodularidad Visual o por área vs. Factor de Forma.

Para establecer una correlación entre la nodularidad estimada visualmente, (NV) y los tres principales factores cuantitativos, Esfericidad (E), Compactabilidad (Comp), y redondez (R), SinterCast[®] (27) usó y estableció la siguiente relación.

Nodularidad Equivalente_(Sinter Cast) (NE_{Esc}) = a (Factor de Forma) - b (2.4-5)

Los coeficientes de la correlación y el rango de validez de los Factores de Forma se dan en la Tabla 2.4-1. Si el factor de Esferoidad está por debajo del límite inferior indicado en la Tabla 2.4-1, la NV debe tomarse como cero.

Tabla 2.4-1. Coeficientes de la Regresión para la correlación de NV-FF en la carta SinterCast® (alto conteo de partículas).

Factor de Forma	a	b	R ²	Rango de validez
Esferoidad	500.00	247.80	0.86	0.50-0.59
Compactabilidad	416.67	257.38	0.81	0.62-0.73
Redondez	322.58	139.19	0.86	0.42-0.57

Asumiendo una NV aceptable de 20% o menor, se derivan los límites superiores siguientes para los tres factores de la forma:

$$E < 0.53$$

$$\text{Comp} < 0.65$$

$$R < 0.47$$

Estos límites se obtuvieron usando un tamaño mínimo de grafito de 5µm² en microestructuras obtenidas de fundiciones con espesor regular, como en la carta de SinterCast® para alto conteo de nódulos (Carta de Evaluación de Nodularidad de Fundición Ferrosa con Grafito Compacto, Carta 1999) y las ecuaciones 1 a 5. Una correlación más entre NE_{Esc} y NE o NR (por área) de la carta SinterCast® se desarrolló siguiendo la misma aproximación que para NE_{Esc}-FF:

$$NE_{Esc} = 1.163 NE - 6.527 \quad (2.4-6)$$

$$NE_{Esc} = 1.044 NR - 0.515 \quad (2.4-7)$$

El cálculo de los Factores de Forma y el uso de las diferentes correlaciones servirán para comparar los resultados obtenidos aplicando el método propuesto en este trabajo, lo que permitirá determinar la validez y confianza del mismo.

CAPITULO 3

RESULTADOS

En este capítulo se presenta la composición química asociada a las fundiciones ferrosas bajo estudio, así como los resultados del análisis por metalografía cuantitativa, que se realizó con los resultados obtenidos con el programa de análisis de imágenes GLOBAL LAB.

Se incluyen también las fotografías de las muestras seleccionadas para análisis con Microscopio Electrónico de Barrido

Las muestras de interés en este trabajo fueron analizadas químicamente mediante espectrometría de emisión con el fin de establecer el contenido experimental de Mg residual.

FABRICACION DE FUNDICIONES FERROSAS

La Tabla 3-1 muestra las composiciones químicas finales de las fundiciones ferrosas fabricadas con el fin de obtener grafito vermicular. Se presentan tres columnas relacionadas al Mg; el porcentaje de Mg teórico para tratar el metal líquido, que corresponde a la cantidad establecida en el balance de carga; el porcentaje de Mg que resulta del análisis químico por espectrometría de emisión y el porcentaje de Mg residual, que se calcula considerando la cantidad de S del análisis químico, la cantidad de Mg total obtenida en el análisis químico y la

cantidad de Mg que reacciona estequiométricamente con el S. El cálculo del Mg residual se realiza de la siguiente manera:

$$\text{Gramos de Mg residual} = \text{Gramos de Mg total} - \text{Gramos de Mg reaccionados}$$

Tabla 3-1. Composiciones químicas finales de las fundiciones ferrosas, se ilustra la variación del contenido de Mg para tratar el metal líquido y obtener una fundición con grafito vermicular o compacto.

Muestra	% C	% Si	% Mn	% P	% S	% Mg residual teórico	% Mg análisis químico	%Mg residual exp.
1	3.452	2.678	0.692	0.0164	0.0114	0.02	0.0143	0.006
2	3.583	2.457	0.688	0.0202	0.0148	0.03	0.0113	0.0001
3	3.667	2.387	0.696	0.0197	0.0133	0.04	0.015	0.005
4	3.461	2.430	0.653	0.0192	0.0112	0.05	0.0197	0.011
5	3.459	2.575	0.577	0.0194	0.0148	0.06	0.0210	0.009
6	3.717	2.179	0.658	0.0198	0.0146	0.07	0.0315	0.020
7	3.533	2.469	0.662	0.0192	0.0129	0.08	0.0365	0.026

Cabe señalar que los resultados del análisis metalográfico de las muestras, indicó que únicamente las muestras 2 y 3, con porcentajes de Mg residual experimental de 0.0001% y 0.005% respectivamente, muestran una naturaleza vermicular, por esta razón fueron sometidas a un estudio mas detallado.

ANÁLISIS CUANTITATIVO

Estas muestras se analizaron cuantitativamente en cinco campos distintos, considerando solo las partículas con área mayor a $5 \mu\text{m}^2$.

El programa GLOBAL LAB tiene la capacidad de reportar 57 características para cada partícula que detecta, en este caso se usaron los resultados correspondientes al área, perímetro, longitud de los ejes mayor y menor, así como el área y longitud de la caja que circunscribe a cada partícula. Estos datos sirvieron para calcular los diferentes factores de forma. Las micrografías de los

campos analizados, las tablas y las gráficas de las distribuciones de frecuencia se encuentran en el Apéndice I. Con el fin de comparar los valores de los factores de forma correspondientes a cada morfología, también se incluyen dos análisis correspondientes a grafito tipo hojuela y grafito tipo nodular,

Como primer paso, se calcularon los Factores de Forma de las partículas para cada campo, aplicando los criterios establecidos en el desarrollo experimental. Con estos resultados se procedió a calcular la Nodularidad Visual o por área, el cálculo de la Nodularidad Visual o por área se realizó usando la siguiente ecuación:

$$\% \text{ Nodularidad (Arca)} = \frac{\text{Área de partículas aceptables}}{\text{Área de partículas aceptables} + \text{Área de partículas inaceptables}} \cdot 100$$

Se calcula la nodularidad porque, como ya se mencionó, de acuerdo a la Norma ASTM A247, para considerar una fundición ferrosa como vermicular, la cantidad máxima de grafito nodular permitida es de 20%.

Se calcularon las nodularidades basándose en cada factor de forma, es decir, la Nodularidad de la Esferoididad (NE), la Nodularidad de la Compactabilidad (NComp) y la Nodularidad de la Redondez (NR). Los resultados se presentan en la Tabla 3-2.

Tabla 3-2. Nodularidad Visual (NV) o por área, de acuerdo al factor de forma. (FF) para las muestras 2 y 3, basada en la ecuación 4 del Capítulo 2.

% de Nodularidad según el Factor de Forma	Muestra 2 (0.0001% Mg residual experimental)					Muestra 3 (0.005% Mg residual experimental)				
	Campo 1	Campo 2	Campo 3	Campo 4	Campo 5	Campo 1	Campo 2	Campo 3	Campo 4	Campo 5
Nodularidad Esferoididad	15.62	17.88	16.10	18.53	16.38	23.82	31.35	30.81	17.63	28.61
Nodularidad Compactabilidad	14.20	21.04	33.53	35.42	17.77	15.15	31.26	20.68	39.66	20.33
Nodularidad Redondez	11.53	15.50	17.80	18.23	16.72	23.98	30.40	30.19	29.29	34.56

La siguiente gráfica, desarrollada por Sinter Cast (27) presenta la correlación entre la Nodularidad Visual y los Factores de Forma.

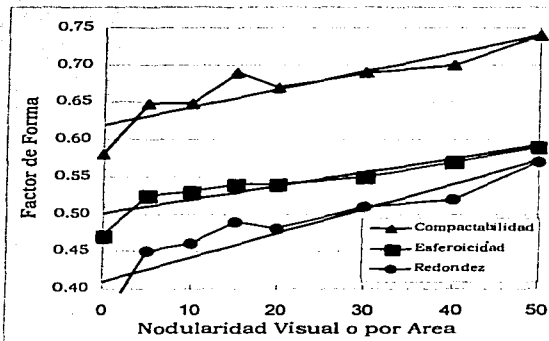


Figura 3-1 Factores de Forma evaluados vs. Nodularidad Visual en las cartas de Sinter Cast.

Haciendo uso de ésta gráfica y de los valores de Nodularidad Visual o por área determinados en el análisis cuantitativo, se tiene que los Factores de Forma asociados a cada campo son los que se presentan en la Tabla 3-3.

Tabla 3-3 Valor de los Factores de Forma correspondientes a cada campo.

Factor de Forma	Muestra 2 (0.0001% Mg residual experimental)					Muestra 3 (0.005% Mg residual experimental)				
	Campo 1	Campo 2	Campo 3	Campo 4	Campo 5	Campo 1	Campo 2	Campo 3	Campo 4	Campo 5
Esferoidad	0.55	0.54	0.54	0.54	0.54	0.54	0.55	0.52	0.54	0.55
Compactabilidad	0.68	0.67	0.69	0.7	0.68	0.69	0.69	0.67	0.7	0.67
Redondez	0.47	0.49	0.48	0.47	0.48	0.49	0.51	0.51	0.51	0.51

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Sinter Cast aplica una regresión lineal a las mediciones cuantitativas de los factores de forma de la Carta de Grado de Nodularidad en Fundiciones con Grafito Vermicular/Compacto y propone una correlación entre los Factores de Forma y la Nodularidad, misma que se denomina Nodularidad Equivalentesc (NEsc) a través de la siguiente ecuación:

$$\text{Nodularidad Equivalente SinterCast (NEsc)} = a (\text{Factor de Forma}) - b$$

Los coeficientes de la regresión para la correlación entre Nodularidad Visual y Factor de Forma, así como los rangos de validez, se presentan en la Tabla 3-4. Si el Factor de Forma se encuentra por debajo de los límites indicados en esta tabla, la Nodularidad Visual se considera como cero.

Tabla 3-4. Coeficientes de la Regresión para la correlación de Nodularidad Visual-Factor de Forma en la carta SinterCast® (para alto conteo de partículas).

Factor de Forma	a	b	R ²	Rango de validez
Esferoicidad	500.00	247.80	0.86	0.50-0.59
Compactabilidad	416.67	257.38	0.81	0.62-0.73
Redondez	322.58	139.19	0.86	0.42-0.57

En la Tabla 3-5 se presentan los valores correspondientes Nodularidad Visual sc, relacionados a los valores del Factor de Forma.

Tabla 3-5 Valores calculados de Nodularidad Visualsc, relacionados a los valores del Factor de Forma.

Factor de Forma	Muestra 2 (0.0001% Mg residual experimental)					Muestra 3 (0.005% Mg residual experimental)				
	Campo 1	Campo 2	Campo 3	Campo 4	Campo 5	Campo 1	Campo 2	Campo 3	Campo 4	Campo 5
	Esferoicidad	27.20	22.20	22.20	22.20	22.20	22.20	27.20	12.20	22.20
Compactabilidad	25.96	21.79	30.12	34.29	25.96	30.12	30.12	21.79	34.29	21.79
Redondez	12.42	18.87	15.65	12.42	15.65	18.87	25.33	25.33	25.33	25.33

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Asumiendo una Nodularidad Visual de 20% o menor, se establecieron los siguientes límites superiores para los tres factores de forma.

$$E < 0.53 \quad \text{Comp.} < 0.65 \quad R < 0.47$$

De acuerdo a los resultados obtenidos, estos nuevos límites solo se pueden aplicar en algunos campos.

Hasta aquí, todos los valores se han calculado usando las ecuaciones 2.4-1 a 2.4-5 del Capítulo II. Como se puede observar, los valores de Nodularidad Visual o por área determinados empleando los resultados de los Factores de Forma difieren de los valores de Nodularidad Visual o por área relacionados a la gráfica de Sinter Cast, no en todos los casos los valores de los Factores de Forma están en el rango aceptable.

Existe una correlación más entre NE_{sc} y la Nodularidad de la Esferoididad (NE) o la Nodularidad de la Redondez (NR) por área. La correlación es la siguiente:

$$EN_{sc} = 1.163 NE - 6.527$$

$$EN_{sc} = 1.044 RE - 0.515$$

Al aplicar esta correlación se obtienen valores de Nodularidad Equivalente Sinter Cast (NE_{sc}), los cuales están relacionados a la Esferoididad y a la Redondez, que son los Factores de Forma que describen con mayor precisión la morfología de las partículas de grafito vermicular o compacto. Los valores asociados al cálculo de la (NE_{sc}) se presentan en la Tabla 3-6.

Tabla 3-6. Nodularidad Equivalente calculada usando la Nodularidad de la Esferoididad y la Nodularidad de la Redondez.

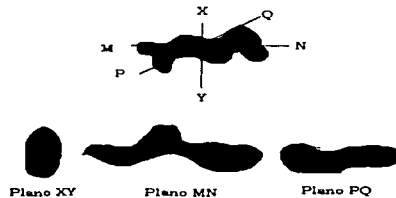
	0.03% Mg residual teórico (0.049%Mg residual experimental)					0.04% Mg residual teórico (0.0008% Mg residual experimental)				
	Campo 1	Campo 2	Campo 3	Campo 4	Campo 5	Campo 1	Campo 2	Campo 3	Campo 4	Campo 5
NE_{sc} NE	25.11	19.29	19.29	19.29	19.29	19.29	25.11	7.66	25.11	19.29
NE_{sc} NR	13.70	21.08	17.39	13.70	17.39	21.08	28.46	28.46	13.70	21.08

El análisis cuantitativo nos permite establecer que los factores de forma que describen mejor la morfología del grafito vermicular o compacto son la Esferoidicidad y la Redondez y que el factor de forma que se use en el análisis estadístico, determina el valor de la nodularidad.

Hasta este momento se ha mostrado la evaluación microestructural que se efectúa convencionalmente con el fin de contar con una referencia para establecer los alcances y limitaciones del procedimiento propuesto en este trabajo, que consiste en emplear la relación de ejes para determinar la vermicularidad del grafito.

DETERMINACIÓN DEL FACTOR DE FORMA EN BASE A LA RELACION DE EJES

La relación de ejes no es un factor de forma aceptado para describir la morfología de las partículas de grafito vermicular o compacto debido a la controversia que existe para decidir la forma correcta de medir los ejes. V.S.R. Murthy y S. Sehsan (19) descalifican la relación de ejes basándose en el siguiente esquema:



Plantean que el valor de la relación de ejes va a depender del plano en el que se midan los ejes, sin embargo, este problema no es característico de la relación de ejes. La descripción de la forma de microestructuras basándose en observaciones planares puede llevar a un valor erróneo en cualquier caso.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

El método propuesto para evaluar de manera confiable el factor de forma que permita establecer si una partícula de grafito en una fundición ferrosa es vermicular consiste en trazar una elipse alrededor de la partícula de grafito, medir el eje mayor y menor y calcular una relación de ejes. (Figura 3-2)



Figura 3-2 Medición de la relación de ejes.

$$\text{Relación de ejes} = \frac{\text{Eje menor}}{\text{Eje mayor}}$$

En las tablas de frecuencia del Apéndice I se encuentran los valores obtenidos para la relación de ejes de los distintos campos, se puede observar que este factor de forma propuesto sigue la tendencia de la Esferoididad y de la Redondez y que su valor se encuentra entre 0.3 y 0.6.

De manera ilustrativa se presenta el siguiente ejemplo:

Para determinar el factor de forma, Figura 3, se selecciona un campo en el que las partículas de grafito presenten la morfología típica del grafito vermicular o compacto, se identifican visualmente y se enumeran, en este caso del 1 al 10. Posteriormente se calculan los factores de forma: Esferoididad, Compactabilidad, Redondez y Relación de ejes.

Los valores de los factores de forma calculados se presentan en la Tabla 3-7.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

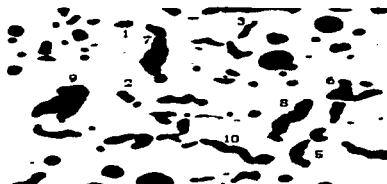


Figura 3-3. Sección del Campo 5 de la muestra 3 con 0.005% de Mg residual experimental. 100X

Tabla 3-7 Factores de Forma de las partículas de la sección del campo 5.

Partículas	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Esferoidad	0.539	0.369	0.421	0.288	0.553	0.369	0.546	0.235	0.185	0.21
Compactabilidad	0.449	0.64	0.583	0.555	0.726	0.526	0.652	0.365	0.532	0.545
Redondez	0.538	0.526	0.276	0.327	0.401	0.431	0.504	0.218	0.482	0.386
Relación de Ejes	0.555	0.611	0.485	0.608	0.437	0.311	0.488	0.256	0.468	0.371

De estos resultados, se ve que la Esferoidad varía de 0.185 a 0.546, la Compactabilidad va de 0.449 a 0.726, la Redondez varía de 0.218 a 0.538 y la Relación de ejes varía de 0.256 a 0.611. Estos valores caen en el rango aceptable de los límites máximos propuesto por SinterCast.

Este procedimiento permite evaluar la morfología de las partículas de grafito para posteriormente evaluar microestructuralmente una fundición ferrosa con grafito.

V. Hausner (7) propone hacer de 500 a 1000 mediciones de los diferentes factores de forma en campos al azar.

MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO

De las diferentes técnicas de ataque profundo que se probaron, la que presentó mejores resultados es la siguiente:

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

- Pulido de la muestra usando técnicas metalográficas convencionales (optativo)
- Ataque con una solución de etanol con 10% de HCl a 60 °C, durante 1.5 horas.
- Limpieza en una solución de etanol con 5% de HF, de dos a diez minutos (hasta que la reacción burbujeante mengua).
- Enjuague de la muestra. Esto se logra sumergiéndola y agitándola en etanol.
- Enjuague final con acetona.
- Secado de la muestra con aire.

A continuación se presentan las micrografías de las muestras atacadas profundamente con el fin de observar tridimensionalmente a las partículas de grafito.



Micrografía 1. Grafito tipo hojuela, 1300X.



Micrografía 2. Grafito tipo hojuela, 2200X.

Las micrografías 1 y 2 corresponden a una muestra con 0.01% de Mg residual teórico, resultando grafito tipo hojuela. Se muestra el mismo campo a diferentes aumentos. En estas micrografías se ve la separación y doblamiento, así como las interconexiones de las hojuelas de grafito. En la micrografía 2 se aprecian los bordes afilados de las hojuelas.

FALLA DE ORIGEN



Micrografía 3. Grafito esferooidal o nodular. 1300X.



Micrografía 4. Grafito esferooidal o nodular. 3000X.

Las micrografías 3 y 4 corresponden a una muestra con 0.04% de Mg residual teórico, resultando grafito tipo esferooidal. Se muestran dos campos distintos, donde las partículas esféricas corresponden al grafito esferooidal o nodular y crecen de manera divorciada, es decir, no presentan interconexiones. La superficie de los nódulos no es lisa.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Micrografía 5. Grafito vermicular o compacto 650X.



Micrografía 6. Grafito vermicular o compacto 1000X

Las micrografías 5 y 6 corresponden a muestras con 0.02% y 0.03% de Mg residual teórico respectivamente, resultando grafito tipo compacto o vermicular. Se muestran dos campos distintos, donde las partículas con morfología semejante a gusanos corresponden al grafito vermicular. Se observa que el grafito compacto está interconectado de manera semejante al grafito tipo hojuela, se aprecia que los extremos son redondeados.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

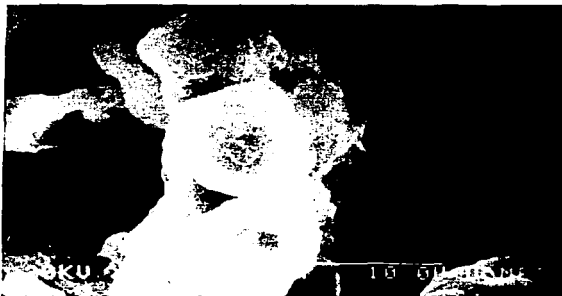


Micrografia 7. Grafito vermicular o compacto 2200X



Micrografia 8. Grafito vermicular o compacto 2000X

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Micrografías 9. Grafito vermicular o compacto 3300X

La micrografía 7 corresponde a una muestra con 0.03% de Mg residual teórico, mientras que las micrografías 8 y 9 a 0.02%, resultando en todos los casos grafito tipo compacto o vermicular. El grafito compacto se desarrolla como segmentos interconectados. Presentan cambio de dirección en la inclinación del límite, debido a la cantidad de impurezas reactivas.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

CAPITULO IV

ANÁLISIS DE RESULTADOS

A continuación se discuten los resultados obtenidos en el desarrollo de este trabajo. Se presentan en tres etapas: Fabricación de las Fundiciones, Análisis Cuantitativo y Microscopía Electrónica de Barrido.

FABRICACIÓN DE LAS FUNDICIONES FERROSAS

La Tabla 3-1 del Capítulo III presenta las composiciones químicas finales de las fundiciones ferrosas fabricadas, se muestra la variación del contenido de Mg teórico para tratar el metal líquido, el % de Mg del análisis químico y el % de Mg residual. De acuerdo a lo reportado en la literatura, el contenido de Mg para que el grafito se presente en forma esferoidal o vermicular es de 0.025 a 0.08% en peso de Mg total, esta cantidad depende del contenido de O y S, de las pérdidas por volatilización y de la cantidad de inoculante. Estos factores se manifiestan en el % de Mg del análisis químico y para calcular el % de Mg residual se consideró el contenido de S presente en la fundición.

Relacionando el porcentaje de Mg residual con el análisis metalográfico, se observa que la transición de grafito tipo hojuela a grafito compacto se presenta en la muestra 2, por arriba de 0.005 % de Mg. En las muestras 3 y 4 se puede

observar grafito compacto o vermicular y a partir de la muestra 5 se presenta grafito esferoidal o nodular.

Los resultados nos indican que el rango de Mg en el que se presenta el grafito vermicular es muy estrecho y que se debe cuidar el contenido de azufre en el metal líquido, la temperatura a la que se realiza el tratamiento del metal líquido, la velocidad de enfriamiento y la cantidad de inoculante que se adiciona. De acuerdo a lo reportado en la literatura, el rango de Mg en el grafito vermicular o compacto es estable, es muy sensible a la adición de inoculante ya que altos niveles de éste proveen mayor cantidad de núcleos y por tanto se favorece la formación del grafito esferoidal. Altos niveles de inoculación se deben compensar con bajas adiciones de Mg, mientras que bajos niveles de inoculación requieren altas adiciones de Mg para asegurar el crecimiento de grafito vermicular o compacto.

ANÁLISIS CUANTITATIVO

Para realizar el análisis cuantitativo es necesario que las muestras tengan una buena preparación metalográfica que permita cuantificar correctamente las partículas de grafito. La técnica de preparación metalográfica propuesta por R.D. Griffin permitió preservar las partículas de grafito y facilitó la modificación de las imágenes para el análisis cuantitativo. El nivel del umbral de grises, el enfoque, el aumento y el tamaño mínimo de partícula son factores determinantes en los valores obtenidos con el programa de análisis de imágenes GLOBAL LAB. Pequeñas variaciones en la escala del umbral de grises causan grandes diferencias durante en las mediciones y cuantificación de las partículas, debido a que la imagen se puede considerar como una matriz en la que cada elemento tiene un valor que corresponde a un nivel de gris en un punto de la imagen. Al usar valores de umbral de grises mayores a 110 los resultados variaban considerablemente.

Los resultados permiten establecer que para realizar el análisis cuantitativo de las partículas de grafito vermicular o compacto, el valor mínimo de umbral de grises es 0 y el valor máximo es 110, el área mínima es de 50 píxeles, utilizando un objetivo de 10X.

Para la determinación de los factores de forma es necesario considerar sólo las partículas con área mayor a $5 \mu\text{m}^2$, de lo contrario la nodularidad visual o por área se eleva a valores de hasta 85% de nodularidad, ya que las partículas con áreas menores tienen forma muy cercana a la esférica.

Las tablas de frecuencia de los cuatro factores de forma del Apéndice 1 muestran que la Esfericidad, la Redondez y la Relación de Ejes siguen la misma tendencia, mientras que la Compactabilidad presenta variación.

La Nodularidad Visual o por área (Tabla 3-2, Cap. III) de acuerdo al factor de forma y a los criterios establecidos difiere de campo a campo de las muestras. Para la muestra 2, en el caso de la Esfericidad y la Redondez, los cinco campos se encuentran por debajo del 20% de nodularidad, no así en el caso de la Compactabilidad, que presenta grandes variaciones en los campos 2 y 4. En la muestra 3 prácticamente en todos los campos la nodularidad está por arriba del 20%. Al calcular los factores de forma asociados a cada valor de NV haciendo uso de la Gráfica de Sinter Cast (Tabla 3-3, Cap III), los valores para los tres factores de forma presentan una variación mínima. Sacando un valor promedio se tiene que para una partícula de grafito compacto la Esfericidad es de 0.55, la Compactabilidad es de 0.68 y la Redondez es de 0.49, estos valores se encuentran ligeramente por arriba de los límites superiores establecidos por Sinter Cast para considerar una partícula de grafito como vermicular o compacto al tener una Nodularidad menor al 20%.

Los valores de Nodularidad Equivalente difieren de los de Nodularidad Visual o por área. Se puede decir que la Esfericidad y la Redondez describen mejor la morfología del grafito compacto, por lo que se consideran estos factores de forma para la última correlación establecida por Sinter Cast, la NE_{sc} . Los valores de NE_{sc} usando la Esfericidad y la Redondez (Tabla 3-6, Cap. III,) comparados con

las NE de la última correlación, muestran que en el caso de la Esferoididad, los valores asociados a la Nodularidad disminuyen y están por debajo del 20%, en la muestra 2. En esta misma muestra, pero en el caso de la Redondez, los valores se incrementan. Esto permite determinar qué el valor de la NE_{Esc} depende del factor de forma que se utilice para el cálculo y que el valor más confiable lo proporciona la Esferoididad.

En el caso de la muestra 3 el comportamiento es irregular, pero al analizar las imágenes correspondientes a los campos se justifica dicho comportamiento. Respecto a la Relación de Ejes, se observa que es un buen descriptor de la morfología del grafito vermicular o compacto, tal como lo muestra el ejemplo desarrollado en el Capítulo III. De estos valores se obtiene un valor promedio de 0.459, que está entre el valor de la Esferoididad y de la Redondez.

Se hicieron cálculos de la Relación de Ejes en muestras con partículas de grafito tipo hojuela y esferooidal y se encontró que los valores de este factor de forma para hojuelas es en promedio 0.25 y para el grafito esferooidal se tiene un factor de forma promedio de 0.83, lo que permite diferenciar fácilmente una morfología de otra.

MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB)

Durante la preparación de las muestras, se encontró que el tiempo de ataque depende de la concentración del ácido, la composición química de la aleación estudiada, la estructura específica de la matriz y del contacto de la solución con la superficie de la muestra. Las soluciones de HCl recién preparadas dan mejores resultados al atacar.

El tiempo de ataque también depende de la estructura a examinar y es cuestión de "percepción". Se puede realizar una observación preliminar con el MEB para determinar si la matriz se atacó lo suficiente para revelar al grafito. De no ser así, se continúa el ataque con el fin de revelarlo cuidando de no sobre-atacar, ya que el grafito precipitado se puede desprender y se podrían perder las relaciones

celulares completas de la estructura, o las interconexiones del grafito que quedaron podrían volverse tan frágiles (debido a la falta de soporte de la matriz) que pudieran separarse fácilmente. En general, se requiere mayor tiempo de ataque para revelar la estructura de morfologías de grafito gruesas (más tiempo que para las estructuras finas) debido a la cantidad de matriz que se debe remover para revelar la estructura tridimensional del grafito

Las micrografías 1 y 2 del MEB corresponden a grafito tipo hojuela, de estas se puede observar que las hojuelas se interconectan dentro de una celda eutéctica. También se observa claramente la separación y doblamiento de las hojuelas de grafito a lo largo de sus planos basales. Esta bifurcación de las hojuelas se atribuye al crecimiento en espiral. Se sabe que durante la solidificación, el grafito tipo hojuela está en contacto con el líquido, con la dirección de crecimiento dominante a lo largo del eje A del cristal de grafito.

Las micrografías 3 y 4 del MEB, corresponden a grafito esférico, mostrando que la superficie del grafito esférico o nodular no es lisa, sino que tiene ondulaciones; así como también las características de crecimiento en espiral relacionadas al mecanismo de crecimiento del grafito esférico.

La mayoría de los investigadores han concluido que el grafito esférico se desarrolla de un modo radial exterior-creciente. Esta estructura depende de la rapidez de crecimiento y del arreglo de los cristales de grafito, pero no de la naturaleza de los núcleos. El grafito esférico se forma cuando la rapidez de crecimiento a lo largo del eje C del cristal de grafito es mayor que a lo largo del eje A.

Las micrografías 5, 6, 7 y 8 de MEB, corresponden a grafito vermicular o compacto. Muestran que las partículas de grafito vermicular/compacto están interconectadas con extremos redondeados, las características de crecimiento espiral del grafito compacto son evidentes. También se puede observar la capa de

la estructura del plano basal en el extremo de una sección del grafito compacto y se ve el crecimiento en espiral interrumpido de los planos en el plano basal. Se observa la formación de celdas interconectadas con dirección de crecimiento dominante a lo largo del eje C.

CONCLUSIONES:

- El grafito vermicular se presentó en un rango de 0.0001 a 0.005 % de Mg residual experimental en las muestras analizadas en este trabajo.
- La morfología del grafito depende en gran medida de los contenidos de Mg y S residuales lo cual se confirma con los resultados obtenidos con microscopía electrónica de barrido.
- Los Factores de Forma que describen mejor la morfología del grafito vermicular o compacto son la Esferoididad y la Redondez.
- La Relación de Ejes es un Factor de Forma tan representativo y confiable como la Esferoididad, Redondez o Compactabilidad.
- Una partícula de grafito se puede considerar como vermicular o compacto de acuerdo a los siguientes criterios:

Factor de Forma	Criterio
Esferoididad	<0.55
Compactabilidad	<0.67
Redondez	<0.49
Relación de Ejes	<0.47

- Una pieza fundida se considera vermicular si el porcentaje de nodularidad es menor o igual a 20%. El valor de la nodularidad depende del Factor de Forma empleado para calcularlo.

BIBLIOGRAFÍA

- 1 Minkoff I., *The Physical Metallurgy of Cast Iron*, Ed. John Wiley & Sons, 1983.
- 2 Minkoff I., *Solidification and Cast Structure*, Ed. John Wiley & Sons, 1986.
- 3 Burns T.A., FOSECO (F.S) *The FOSECO Foundry Men's Handbook* Program Press, 1986. 9a Edición.
- 4 Günter Petzow *Metallographic Etching, Metallographic and Ceramographic Methods for Revealing Microstructure*, American Society for Metals, Metals Park Ohio, 1978
- 5 *Metals Handbook Volume 15 Castings*, ASM International, Metals Park Ohio. Novena Edición, 1988.
- 6 *Metals Handbook Volume 9 Metallography and Microstructures*, ASM International, Metals Park Ohio. Novena Edición, 1988.
- 7 Vonder Voort, George F., *Metallography and Practice*, McGraw Hill series in materials science and engineering, 1984.
- 8 RT DeHoff and FN Rhines, *Quantitative microscopy*, McGraw Hill 1968
- 9 Wyman L.L, Moore G.A. "Quantitative Metallographic Evaluations of Graphitic Microstructures. AFS Transactions Vol. 69, pag.7-16, 1969
- 10 Everest A.B. "International Proposals for Cast Iron Graphite Classification" AFS Transactions Vol. 62, pag.210-216, 1962
- 11 Liu P.C., Loper Jr C.R., Kimura K, "Observations on the Morphology of Compacted Graphite Cast Iron" University of Wisconsin-Madison, AFS Transactions Vol. 81-23, pag.65 a 78.
- 12 Underwood E.E., Berry J.T. "Quantitative Measurements of Cast Iron Microstructures, Georgia Institute of Technology, AFS Transactions Vol. 81-136, pag.755-766.
- 13 Loper Jr. C.R., Voigt R.C., Yang J.R. "Use of Scanning Electron Microscope in Study Growth Mechanisms in Cast Irons" University

- of Wisconsin-Madison V AFS Transactions Vol. 81-172, pag.529-542.
- 14 Stefanescu D.M., Loper Jr. C.R. Voigt R.C. "Cooling Curve Structure Analysis of Compacted/Vermicular Graphite Cast Iron Produced by Diferrent Melt Treatments." AFS Transactions Vol. 82-71, pag.333-348
 - 15 Su J.Y., Chow C.T., Wallace J.F. "Solidification Behavior of Compacted Graphite Iron" AFS Transactions Vol. 82-85, pag.565-574
 - 16 Borghigiani E., Marinari C "Compacted Graphite Iron Ingot Molds" Ind. Chim C. Laviosaa SpA, Livorno, Italia. AFS Transactions Vol. 82-25, pag.529-549
 - 17 Subramanian S.V., Kay D.A.R., Pudri G.R. "Compacted Graphite Morphology Control" McMaster University, Hamilton Canada. AFS Transactions Vol. 82-179, pag.589-602
 - 18 Simmons W, FOSECO Foundries international Ltd., Birmingham U.K., Briggs J. FOSECO Inc. Cleveland, Ohio. "Compacted Graphite Produced with a Cerium-Calcium Treatment" AFS Transactions Vol. 82-157, pag.367-379
 - 19 Murthy V.S.R., Kishore, Seshan S., "Characteristics of Compacted Graphite Cast Iron" Indian Institute of Science, Bangalore, India. AFS Transactions Vol. 84-76, pag.373-380
 - 20 Riposan I., Chisamera M., Sofroni L. "Contribution to the Study of some Tecnological and Applicational Properties of Compacted Graphite Iron" The Polytechnical Institute of Bucarest, Bucarest, Rumania. AFS Transactions Vol. 85-07, pag.35-46
 - 21 Hrusovsky J.P., Wallace J.F. "Effect of Composition on Solidification of Compacted Graphite iron" Case Western Reserve University Cleveland OH. AFS Transactions Vol. 85-09 pag. 55-71.
 - 22 Murthy V.S.R., Tech M.E., Kishore B.M. "Properties of Cast Iron with Compacted Graphite" The British Foundryman F1460 Feb-Mar 1985. pag. 71-77

- 23 Argo D.M., Gagne M. "The effects of Mn on the Micostructure and the mechanical propeecerties of Compacted Graphite Cast Irons" McGill University, Montreal. The British Foundryman F1484 Mayo 1985. pag. 172-177
- 24 Else G.E. C.ENG, MIM, AMIBF "The magnesium treatment of Cast Iron for the production of Spheroidal Graphite or Compacted Graphite Cast Irons." The British Foundryman F1527 Enero 1986. pag. 18-23
- 25 Fuoco R., Albertin E. de Farias C.R. "Effects of Inoculation on the Formation of Vermicular Graphite in Cast Irons" Metalurgia Internacional Vol. 1 No.3 Agosto 1988. Pag. 172-177. AFS Research, University of Alabama, AFS Transactions Vol. 96-129, pag.977-983
- 26 Griffiin R.D., Scarber P. "Quantative Characterization of Graphite in Grey Iron"
- 27 Dauson Steve "Controlling the production of Compacted Graphite Iron" Modern Casting, Dic. 1998, pag. 38-41
- 28 Charoenvilaisiri S., Stefanescu D.M., Ruxanda R. "Thin Wall Compacted Graphite Iron Castings" University of Technology Thonburi, Tailand, University of Alabama. AFS Transactions Vol. 02-176, pag.1113-1130.
- 29 Kruger S.E., Alcoforado Rebello J.M. "Statistical Design of Experiments Applied to the Image Analysis of Cast iron Microstructures" Metallurgical and Materials Department, Federal University of Rio de Janeiro.

APENDICE I

A continuación se presentan las micrografías de los campos analizados en las muestras 2 y 3 con 0.0001% y 0.005% de Mg residual experimental, las distribuciones de frecuencia resultantes del análisis estadístico para determinar los Factores de Forma de cada partícula y las gráficas correspondientes a cada campo.

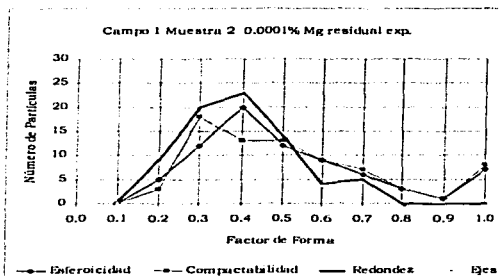
Se incluyen también, con fines comparativos, los análisis y micrografías de una fundición con grafito tipo hojuela y una con grafito esferoidal o nodular.

Las micrografías se digitalizaron con el programa Global Lab directamente del microscopio óptico a una intensidad luminosa de 7, un valor mínimo de 0 y máximo de 110 en el umbral de grises, utilizando un objetivo de 10X. Solo se consideraron las partículas con áreas mayores a $5\mu\text{m}^2$.



Campo 1 Muestra 2 con 0.0001% de Mg residual experimental.

Factor de Forma	Esféricoidad	Compactabilidad	Redondez	Ejes
0.01 a 0.192	0	0	0	0
0.192 a 0.284	5	3	9	25
0.284 a 0.376	12	18	20	19
0.376 a 0.468	20	13	23	11
0.468 a 0.560	12	13	14	12
0.560 a 0.652	9	9	4	3
0.652 a 0.744	6	7	5	5
0.744 a 0.836	3	3	0	0
0.836 a 0.928	1	1	0	0
0.928 a 1.02	7	8	0	0

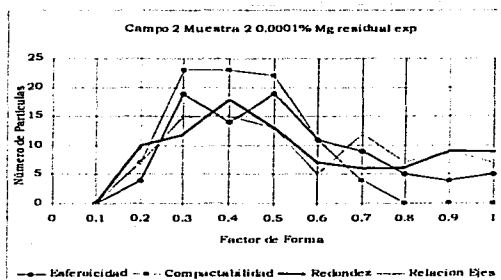


FALLA DE ORIGEN



Campo 2 Muestra 2 con 0.0001% de Mg residual experimental

Factor de Forma	Esfereicidad	Compactabilidad	Redondez	Ejes
0.01 a 0.192	0	0	0	0
0.192 a 0.284	4	7	10	7
0.284 a 0.376	19	23	12	15
0.376 a 0.468	14	23	18	15
0.468 a 0.560	19	22	13	13
0.560 a 0.652	11	11	7	5
0.652 a 0.744	9	4	6	12
0.744 a 0.836	5	0	6	7
0.836 a 0.928	4	0	9	9
0.928 a 1.02	5	0	9	7

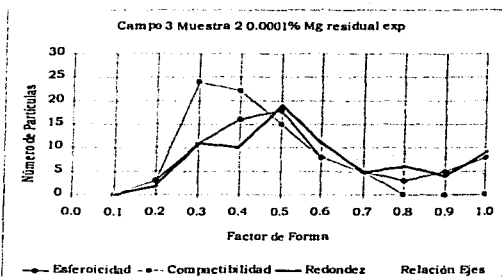


TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Campo 3 Muestra 2 con 0.0001% de Mg residual experimental

Factor de Forma	Esféricoidad	Compactibilidad	Redondez	Ejes
0.01 a 0.192	0	0	0	0
0.192 a 0.284	3	3	2	1
0.284 a 0.376	11	24	11	7
0.376 a 0.468	16	22	10	10
0.468 a 0.560	18	15	19	21
0.560 a 0.652	8	8	11	10
0.652 a 0.744	5	5	5	7
0.744 a 0.836	3	0	6	9
0.836 a 0.928	5	0	4	8
0.928 a 1.02	8	0	9	4

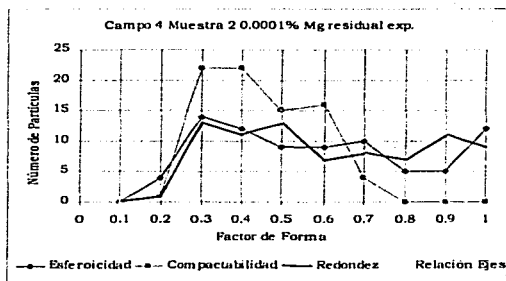


TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Campo 4 Muestra 2 con 0.0001% de Mg residual experimental

Factor de Forma	Esfereicidad	Compactabilidad	Redondez	Ejes
0.01 a 0.192	0	0	0	0
0.192 a 0.284	4	1	1	1
0.284 a 0.376	14	22	13	9
0.376 a 0.468	12	22	11	10
0.468 a 0.560	9	15	13	15
0.560 a 0.652	9	16	7	7
0.652 a 0.744	10	4	8	9
0.744 a 0.836	5	0	7	9
0.836 a 0.928	5	0	11	16
0.928 a 1.02	12	0	9	4

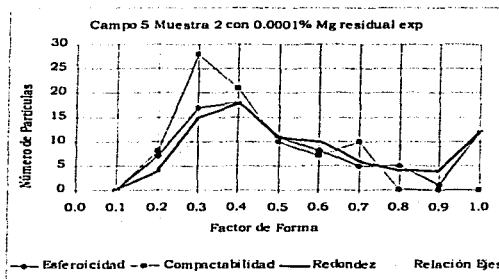


TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

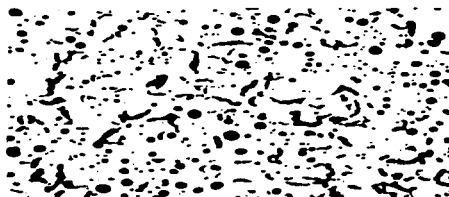


Campo 5 Muestra 2 con 0.0001% de Mg residual experimental

Factor de Forma	Esfereicidad	Compactabilidad	Redondez	Ejes
0.01 a 0.192	0	0	0	0
0.192 a 0.284	7	8	4	4
0.284 a 0.376	17	28	15	11
0.376 a 0.468	18	21	18	17
0.468 a 0.560	11	10	11	13
0.560 a 0.652	8	7	10	9
0.652 a 0.744	5	10	6	6
0.744 a 0.836	5	0	4	9
0.836 a 0.928	1	0	4	12
0.928 a 1.02	12	0	12	3

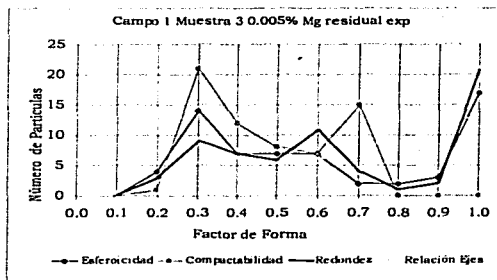


TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Campo 1 Muestra 3 con 0.005% de Mg residual experimental.

Factor de Forma	Esferoicidad	Compactabilidad	Redondez	Ejes
0.01 a 0.192	0	0	0	0
0.192 a 0.284	4	1	3	3
0.284 a 0.376	14	21	9	3
0.376 a 0.468	7	12	7	12
0.468 a 0.560	7	8	6	4
0.560 a 0.652	7	7	11	7
0.652 a 0.744	2	15	4	6
0.744 a 0.836	2	0	1	5
0.836 a 0.928	3	0	2	10
0.928 a 1.02	17	0	21	14

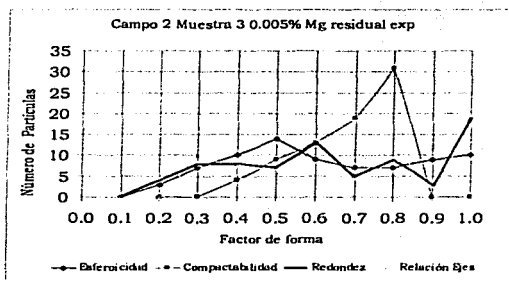


TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Campo 2 Muestra 3 con 0.005% de Mg residual experimental

Factor de Forma	Esferoididad	Compactabilidad	Redondez	Ejes
0.01 a 0.192	0	0	0	0
0.192 a 0.284	3	0	4	0
0.284 a 0.376	7	0	8	10
0.376 a 0.468	10	4	8	10
0.468 a 0.560	14	9	7	6
0.560 a 0.652	9	13	13	12
0.652 a 0.744	7	19	5	11
0.744 a 0.836	7	31	9	5
0.836 a 0.928	9	0	3	12
0.928 a 1.02	10	0	19	10

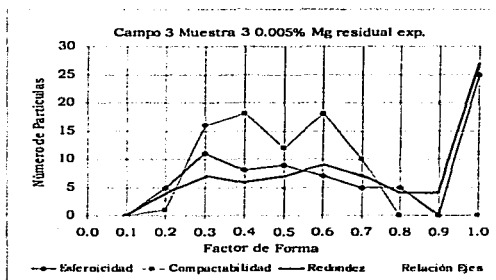


TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

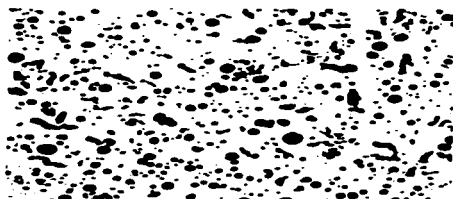


Campo 3 Muestra 3 con 0.005% de Mg residual experimental

Factor de Forma	Esfereicidad	Compactabilidad	Redondez	Ejes
0.01 a 0.192	0	0	0	0
0.192 a 0.284	5	1	4	3
0.284 a 0.376	11	16	7	7
0.376 a 0.468	8	18	6	7
0.468 a 0.560	9	12	7	5
0.560 a 0.652	7	18	9	7
0.652 a 0.744	5	10	7	7
0.744 a 0.836	5	0	4	8
0.836 a 0.928	0	0	4	20
0.928 a 1.02	25	0	27	11

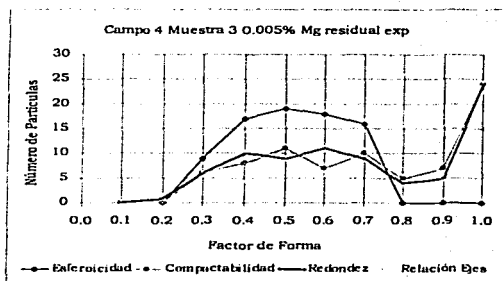


TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Campo 4 Muestra 3 con 0.005% de Mg residual experimental

Factor de Forma	Esferoicidad	Compactabilidad	Redondez	Ejes
0.01 a 0.192	0	0	0	0
0.192 a 0.284	0	0	1	0
0.284 a 0.376	9	6	6	7
0.376 a 0.468	17	8	10	8
0.468 a 0.560	19	11	9	10
0.560 a 0.652	18	7	11	11
0.652 a 0.744	16	10	9	9
0.744 a 0.836	0	5	4	6
0.836 a 0.928	0	7	5	13
0.928 a 1.02	0	24	24	15

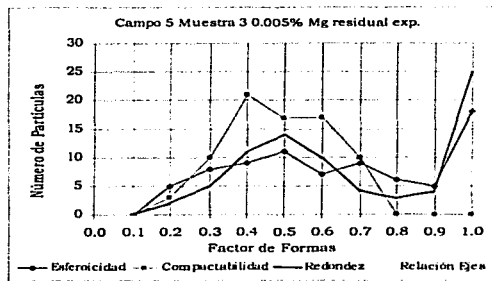


TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Campo 5 Muestra 3 con 0.005% de Mg residual experimental

Factor de Forma	Esfereicidad	Compactabilidad	Redondez	Ejes
0.01 a 0.192	0	0	0	0
0.192 a 0.284	5	3	2	4
0.284 a 0.376	8	10	5	1
0.376 a 0.468	9	21	11	13
0.468 a 0.560	11	17	14	13
0.560 a 0.652	7	17	10	10
0.652 a 0.744	9	10	4	4
0.744 a 0.836	6	0	3	4
0.836 a 0.928	5	0	4	11
0.928 a 1.02	18	0	25	18

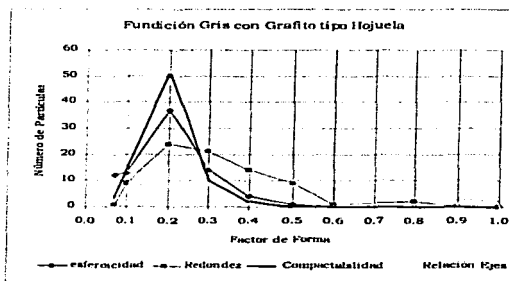


TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

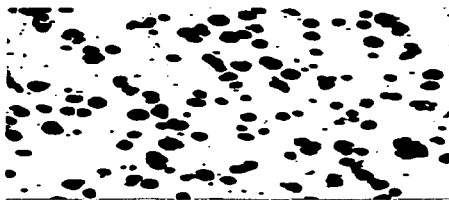


Fundición ferrosa con grafito tipo hojuela o laminar.

Factor de Forma	Esféricoidad	Compactabilidad	Redondez	Ejes
0.01 a 0.192	12	1	4	1
0.192 a 0.284	13	9	14	4
0.284 a 0.376	37	24	51	17
0.376 a 0.468	14	21	10	15
0.468 a 0.560	4	14	2	9
0.560 a 0.652	1	9	0	10
0.652 a 0.744	0	1	0	7
0.744 a 0.836	0	2	0	11
0.836 a 0.928	0	0	0	3
0.928 a 1.02	0	0	0	2

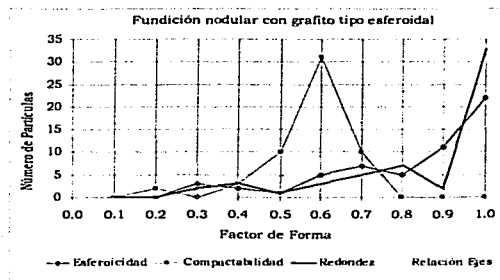


**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



Fundición Nodular con grafito tipo esferoidal

Factor de Forma	Esféricidad	Compactabilidad	Redondez	Ejes
0.01 a 0.192	0	0	0	0
0.192 a 0.284	0	2	0	0
0.284 a 0.376	3	0	2	0
0.376 a 0.468	2	3	3	0
0.468 a 0.560	1	10	1	5
0.560 a 0.652	5	31	3	1
0.652 a 0.744	7	10	5	17
0.744 a 0.836	5	0	7	24
0.836 a 0.928	11	0	2	4
0.928 a 1.02	22	0	33	5



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN