REVISTA DE METALURGIA, 42 (4)
JULIO-AGOSTO, 244-255, 2006
ISSN: 0034-8570

Análisis del proceso de solidificación en fundiciones grafíticas esferoidales*

P. Larrañaga**, J. Sertucha** y R. Suárez**

Resumen

Los fenómenos físico-químicos que gobiernan los procesos de solidificación en las fundiciones grafíticas esferoidales constituyen un campo de interés creciente, debido a la necesidad de fabricar piezas sin defectos de porosidad. Por esta razón, se han seleccionado dos aleaciones utilizadas industrialmente para analizar el proceso de solidificación mediante temple en diferentes etapas del proceso. Adicionalmente, se estudia la influencia de la inoculación del metal en los procesos que tienen lugar a lo largo de la transformación eutéctica. Se propone un modelo de solidificación para cada una de las aleaciones estudiadas, atendiendo, especialmente, a la problemática provocada por la aparición de defectos relacionados con la contracción primaria y secundaria del material.

Palabras clave

Solidificación grafito-austenita. Fundición grafítica esferoidal. Defectos de contracción. Análisis térmico.

Analysis of the solidification process of ductile iron

Abstract

The interest about all the physical and chemical phenomena related with ductile iron solidification processes have increased due to the casting requirements of free-porosity. In the present work two main ductile iron chemical compositions, currently used in ordinary industry lines, have been selected in order to analyse their solidification patterns under similar conditions by means of quenching tests. In addition, the influence of metal inoculation on eutectic transformation processes is studied. Taking the obtained results into account, different solidification models are established for each transformation type found in this work, attending mainly to the possibility of contraction defect appearances.

Keywords

Graphite-austenite solidification. Ductile iron. Contraction defects. Thermal analysis.

1. INTRODUCCIÓN

La transformación líquido-sólido en las aleaciones metálicas es una etapa de vital importancia en el proceso de fabricación de materiales que presenten unas características y propiedades tecnológicas adecuadas a la demanda del sector. Por esta razón, el conocimiento de los mecanismos que gobiernan la formación de cada una de las fases involucradas en el proceso de solidificación no sólo permite la comprensión de dichos procesos sino su posterior aplicación en el desarrollo de materiales innovadores.

Concretamente, el proceso de solidificación de las fundiciones grafíticas esferoidales pone en juego una serie de transformaciones de gran interés industrial, puesto que de ellas depende la formación del grafito, su morfología final y, en gran medida, la estructura de la matriz metálica a temperatura ambiente[1 y 2]. Características todas ellas que definen las propiedades mecánicas y la funcionalidad del

* Trabajo recibido el día 28 de octubre de 2005 y aceptado en su forma final el día 31 de mayo de 2006.
** Ingeniería y Procesos de Fundición. Centro de Investigación Metalúrgica AZTERLAN. Aliendalde Auzunea nº 6, E-48200 Durango (Bizkaia). E-mail: rsuarez@azterlan.es

material para su uso en piezas con elevados requerimientos.

En la etapa de solidificación, es habitual la formación de defectos de porosidad en el material asociados a la contracción volumétrica (macrorrechupe y microrrechupe). Este fenómeno es especialmente crítico en el estado semisólido, en el que se producen insuficiencias de aporte de material en las zonas de última solidificación. A medida que el cambio de estado avanza, el frente de solidificación debe ser alimentado constantemente con metal líquido para evitar la formación de cavidades permanentes en el estado sólido. No obstante, a medida que se reduce la temperatura, la viscosidad del metal líquido aumenta, disminuyendo de manera considerable la capacidad de éste para compensar el fenómeno de contracción. Si bien estos defectos son muy comunes en el mundo de la fundición y los aceros, su incidencia continúa siendo uno de los principales problemas en la actualidad[3-5].

La fabricación de piezas exentas de estos defectos no es tarea sencilla y requiere un profundo conocimiento de las interacciones entre las diferentes variables que intervienen en la transformación líquido-sólido. Profundizar en este conocimiento y en el dominio de esta transformación es de gran ayuda de cara a mejorar la fabricación de piezas con altas especificaciones y optimizar sus características funcionales. Para ello, es necesario afrontar diversos aspectos, tales como la nucleación y posterior crecimiento del agregado austenita-grafito[3], el balance entre la contracción metálica y expansión grafítica en el material, el tiempo de solidificación o la difusión de los átomos de carbono en las diferentes fases líquidas y/o sólidas[6].

En las últimas décadas, la utilización de las técnicas de análisis térmico aplicadas a los procesos de fabricación han permitido desarrollar estudios más exhaustivos a cerca de las transformaciones de fase[7]. Actualmente, esta técnica es una herramienta adecuada para estudiar las diferentes etapas del proceso de solidificación[8-11] e incluso caracterizar estructuralmente el material en función de las curvas de análisis térmico obtenidas[4 y 9].

Otro aspecto a tener en cuenta es que gran parte de las fases originadas en el proceso de solidificación no son estables a temperatura ambiente. Por esta razón, resulta de gran interés caracterizar la evolución estructural de estas fases mediante técnicas capaces de registrar los cambios implicados en el proceso. Tanto el tamaño, forma y distribución del grafito cristalino como la naturaleza química de la matriz metálica que lo rodea influyen decisivamente en las características y propiedades físicas de las fundiciones[4]. El conocimiento de los patrones de nucleación y crecimiento simultáneos de estas dos fases tan diferentes resulta fundamental a la hora de controlar dichas propiedades.

Teniendo en cuenta todos estos aspectos, en el presente trabajo se han estudiado las diferentes etapas que constituyen el proceso de transición líquido-sólido en fundiciones grafíticas esferoidales utilizadas para la fabricación de piezas con altas prestaciones. Para ello, se han seleccionado materiales de fundición con composiciones hipereutécticas y cercanas al eutéctico. En todos los casos, los procesos de solidificación han sido caracterizados a través del estudio de las correspondientes curvas de análisis térmico y el análisis metalográfico del material sometido a temple en diferentes etapas del proceso.

2. MATERIALES Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

En la tabla I se muestran las composiciones químicas de los diferentes metales investigados en este trabajo. Las muestras FGE1 (obtenidas en Betsaide, S.A.L.) son hipereutécticas, mientras que las FGE2 (procedentes de TS Fundiciones, S.A.) presentan carbonos equivalentes cercanos al eutéctico. Este hecho, permite cubrir diferentes posibilidades de solidificación atendiendo al diagrama hierro-carbono-silicio.

Las muestras de metal líquido se extraen directamente de las unidades de colada presurizadas o de las propias cucharas de colada. Posteriormente, estas muestras se introducen en un recipiente de

Tabla I. Composiciones químicas de las fundiciones utilizadas (% en peso)

Table I. Chemical compositions of the cast irons used in this work (wt. %)

Clave	C	Si	C_{eq}	Mn	P	S	Cu	Mg
FGE1i	3,76	2,65	4,64	0,16	0,038	0,001	0,10	0,027
FGE1ni	3,76	2,75	4,68	0,15	0,037	0,001	0,09	0,030
FGE2i	3,64	2,15	4,36	0,10	0,025	0,005	0,02	0,041
FGE2ni	3,72	2,02	4,39	0,11	0,028	0,005	0,04	0,047

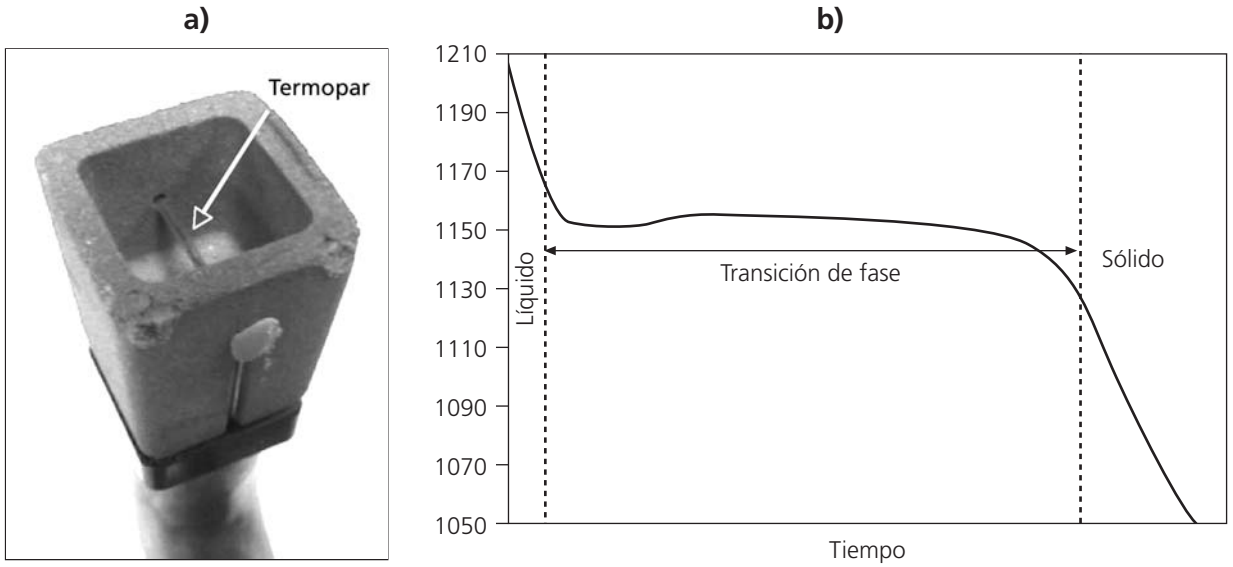


Figura 1. Elementos utilizados en la caracterización térmica de las fundiciones: (a) recipiente de muestra; (b) curva de solidificación.

Figure 1. Tools used in thermal characterisation of cast iron samples: (a) sample holder; (b) cooling curve.

caracterización térmica, dotado con un termopar en su parte central (Fig. 1a). De este modo, se dispone de una muestra estándar de 0,61-0,63 cm de módulo geométrico, 330-350 g de masa y cuyo proceso de solidificación se registra y monitoriza con ayuda del sistema de análisis térmico Thermolan® [12]. La figura 1b muestra una curva típica, obtenida en el proceso de solidificación perteneciente a una fundición grafítica esferoidal.

La caracterización del material a lo largo de las diferentes etapas del proceso de solidificación se efectúa mediante temple en agua. Con esta técnica es posible caracterizar las fases estructurales formadas en cada etapa, así como su distribución en el instante previo al proceso de temple. Para cada tipo de metal estudiado se han templado varias muestras con idéntica composición química y en distintos puntos del proceso de solidificación.

Con cada tipo de fundición, se han llevado a cabo dos series de temples. En una de ellas (FGE1i y FGE2i) las muestras se inoculan directamente en los recipientes utilizados para la caracterización térmica, utilizando un inoculante industrial (% en peso, Si = 74,8, Zr =1,4, Al = 1,3, Ca = 2,4 y Fe = 20,1) en una cantidad cercana al 0,15 % sobre la masa total de la muestra. Esta inoculación representa el proceso industrial seguido habitualmente para la fabricación de piezas de fundición esferoidal. En las series FGE1ni y FGE2ni, el metal no se inocula.

Tras la aplicación de los tratamientos de temple, todas las muestras obtenidas se cortan y preparan para ser caracterizadas metalográficamente en las zonas correspondientes a su centro, es decir, el área donde se encuentra el termopar y de la que se dispone el registro de temperaturas. Se analiza la morfología y densidad de los grafitos, el tipo de constituyentes estructurales y su distribución en la matriz metálica. Para llevar a cabo la caracterización microestructural, las superficies de inspección se atacan con Nital durante un período de 10-15 s.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En las figuras 2-5 se muestra la evolución térmica y microestructural de cada una de las fundiciones analizadas, indicándose los puntos de temple en cada caso y la fracción sólida (FS) calculada a través del sistema Thermolan® [12]. El análisis de las fases estructurales presentes en el estado sólido antes del temple indica la existencia de diferentes comportamientos en la solidificación de muestras con alto carbono equivalente y aquellas con una composición cercana al eutéctico. En todos los casos, al final del proceso de solidificación se obtiene un material sólido formado por grafitos dispersos en una matriz austenítica.

Es necesario tener en cuenta que cuando se realizan ensayos de estas características, en los que "se congela" el estado del material en curso de solidificación, la austenita presente en ese momento (fase inestable por debajo de los 700-750 ºC) tiende a transformarse en martensita. No obstante, debido a la cinética del propio temple, es bastante habitual

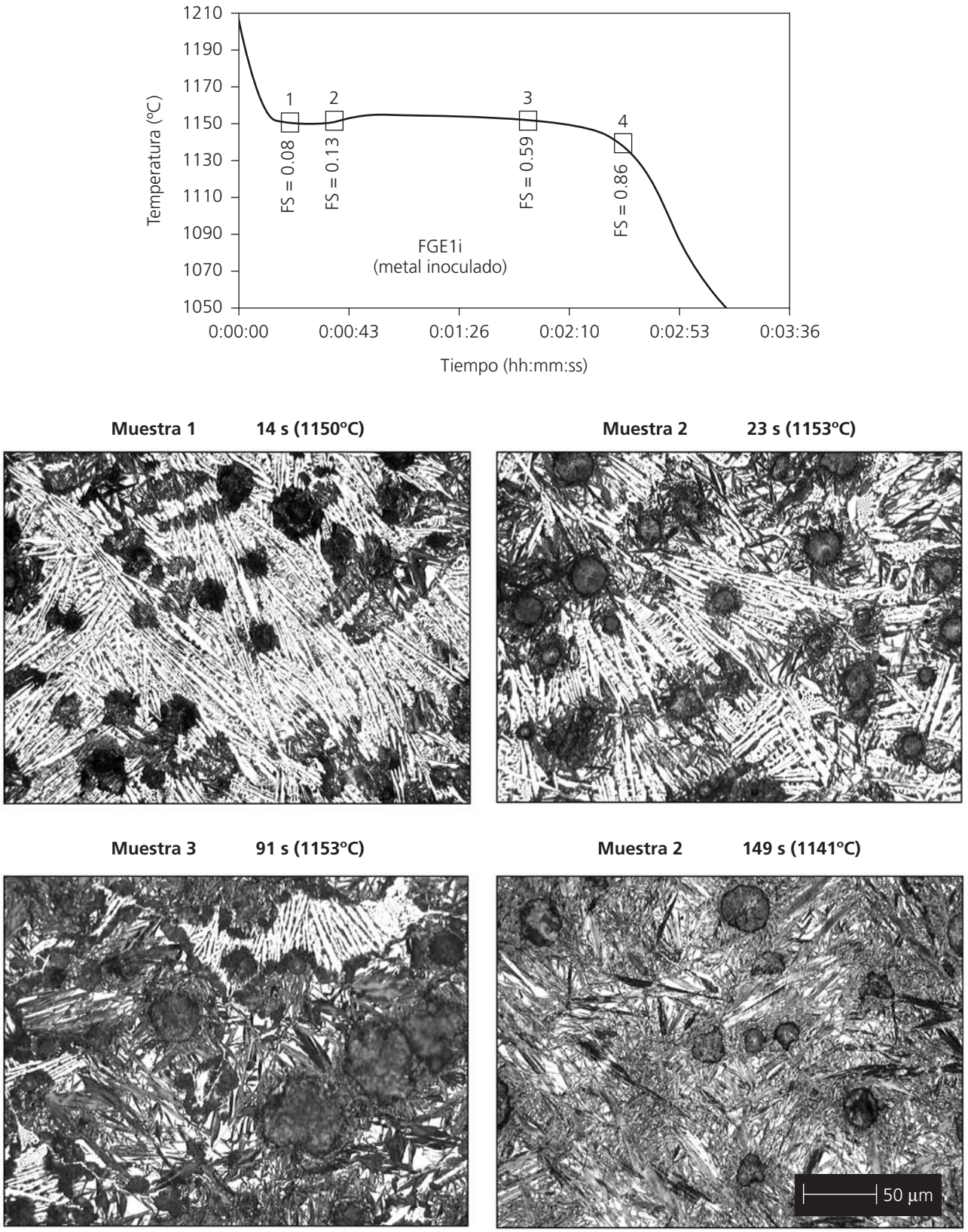


Figura 2. Evolución térmica y microestructural durante la solidificación de las muestras FGE1i.

Figure 2. Thermal and microstructural evolution of FGE1i samples during their solidification process.

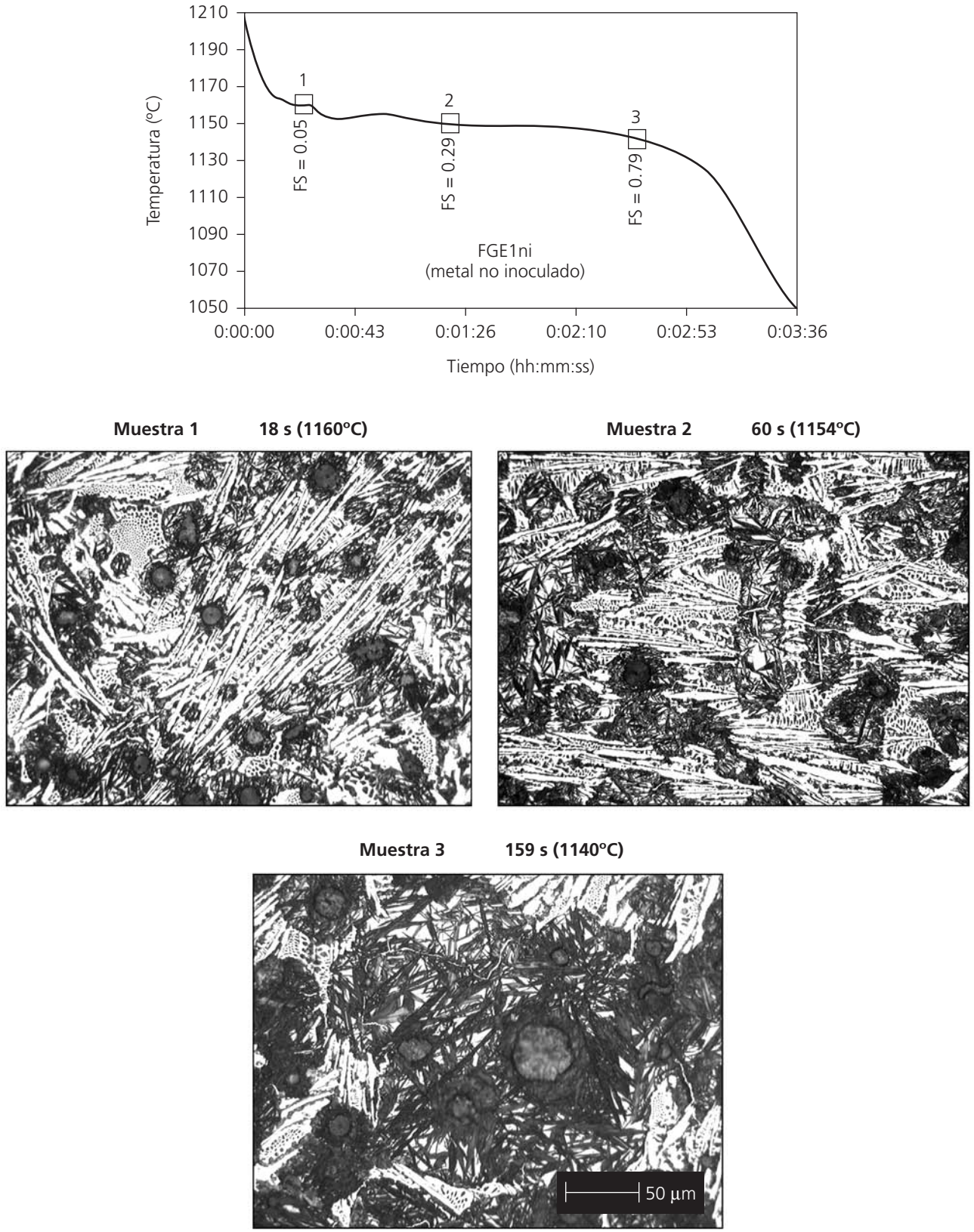
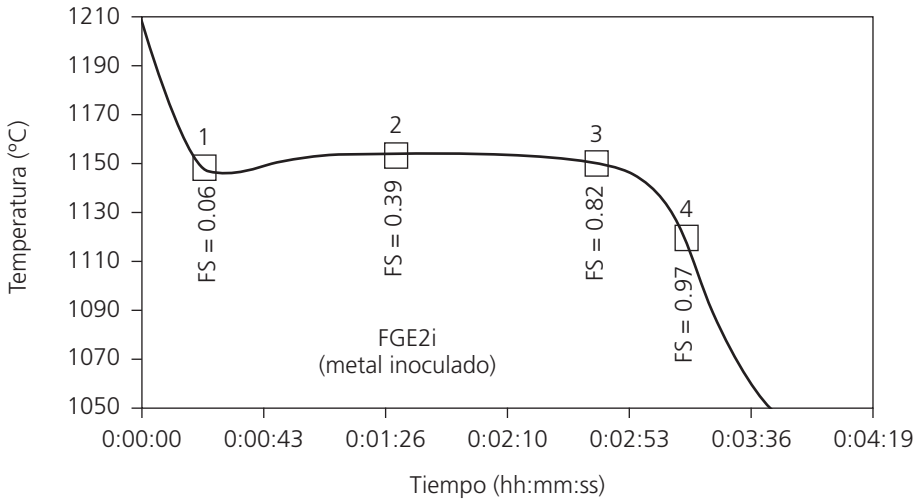


Figura 3. Evolución térmica y microestructural durante la solidificación de las muestras FGE1ni.

Figure 3. Thermal and microstructural evolution of FGE1ni samples during their solidification process.



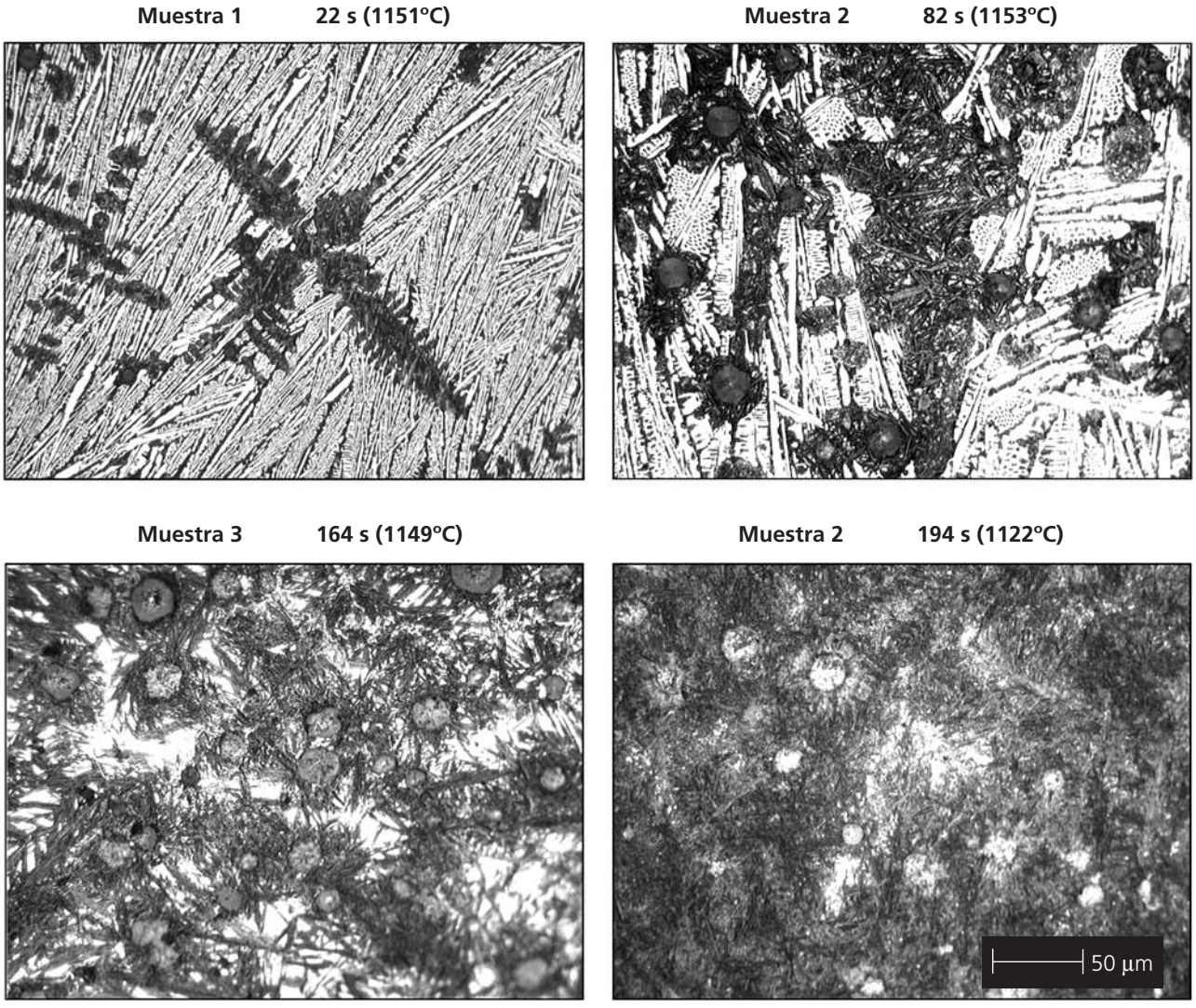


Figura 4. Evolución térmica y microestructural durante la solidificación de las muestras FGE2i.

Figure 4. Thermal and microstructural evolution of FGE2i samples during their solidification process.

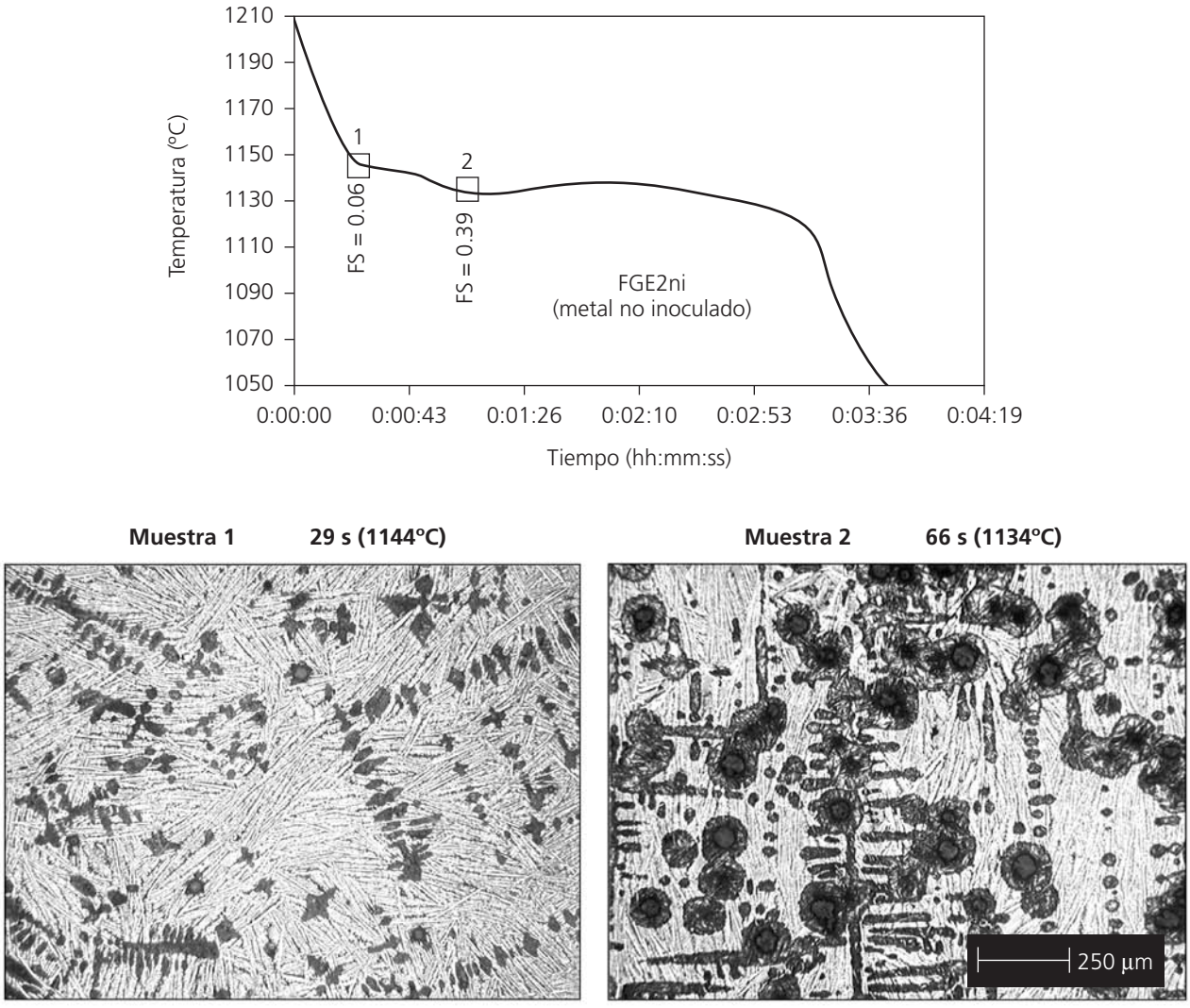


Figura 5. Evolución térmica y microestructural durante la solidificación de las muestras FGE2ni.

Figure 5. Thermal and microstructural evolution of FGE2ni samples during their solidification process.

encontrar localmente algún cristal de austenita retenida.

A la hora de analizar las microestructuras es necesario tener en cuenta que la austenita sólida presente en el momento del temple se transforma en martensita, debido al enfriamiento brusco aplicado, quedando localmente algunos cristales de austenita retenida. En el momento del temple, la otra fase sólida, grafito, no sufre transformación. Por último, el tratamiento aplicado transforma el metal líquido en carburos ledeburíticos y/o cementita Fe_3C (solidificación según el diagrama Fe-C metaestable).

Aunque el propio tratamiento de temple puede dar lugar a fracciones sólidas de austenita y/o tamaños de grafito ligeramente mayores a los existentes en estado sólido en el instante previo a su aplicación, la técnica de temples sucesivos empleada permite estudiar en detalle la cinética de formación y crecimiento de las fases en cada instante específico del proceso. Las condiciones del tratamiento aplicado deben ser aquellas que eviten la formación de perlita en la matriz metálica.

La Figura 6 muestra la evolución de la densidad media de esferoides grafíticos para diferentes tiempos (se considera t = 0 cuando la temperatura es 1.210 ºC). Aunque en todos los casos, el tamaño de los grafitos aumenta progresivamente hasta alcanzar esferoides con diámetro medio de 30-60 µm, a medida que transcurre el cambio de fase se observan diferencias importantes en la evolución del número de éstos entre unas fundiciones y otras.

Únicamente, en las muestras FGE1i (aleación con elevado carbono equivalente e inoculada) se observa una disminución en el tiempo de la cantidad de grafitos presentes en la matriz metálica. En el resto de los casos, se obtienen incrementos más o menos

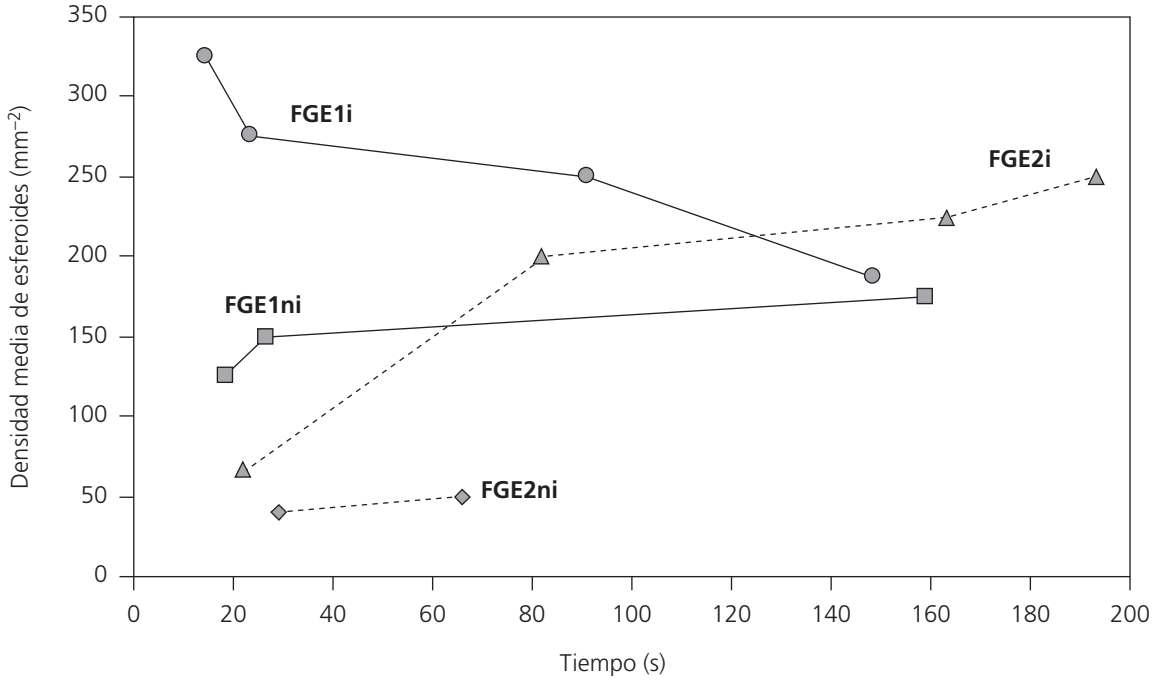


Figura 6. Evolución de la densidad de esferoides grafíticos durante el proceso de solidificación de las fundiciones analizadas.

Figure 6. Nodule count evolution at the solidification range for all the different cast irons analysed.

acentuados a medida que transcurre el período de transformación. En las fundiciones FGE1i, durante los primeros instantes de la solidificación, existe una gran capacidad de nucleación grafítica debido a que se dispone de un elevado contenido de carbono, silicio (elemento con alto poder germinador del grafito) y, además, el material ha sido inoculado, justo, antes de que solidifique. Con posterioridad, los grafitos formados van creciendo de tamaño a medida que avanza la transformación a la vez que disminuye la densidad de los esferoides en el material.

Por el contrario, en las fundiciones donde el metal no está inoculado y/o tiene carbonos equivalentes inferiores (FGE1ni, FGE2i y FGE2ni) la existencia de una menor capacidad de nucleación en el metal líquido dificulta la formación de los cristales grafíticos en las etapas tempranas de la transición líquido-sólido. En estos casos, se obtienen menores densidades iniciales y un aumento progresivo, tanto en el número de grafitos formados como en su tamaño, hasta alcanzar una probable saturación.

Cuando el metal posee una composición hipereutéctica, la cristalización tanto del grafito como de la austenita en el seno del metal líquido es casi simultánea. En el caso particular donde existan zonas con velocidades de enfriamiento bajas (por ejemplo en piezas o áreas muy masivas) aparecen flotaciones de grafito[13] debidas a períodos importantes de coexistencia entre los esferoides y el metal todavía líquido.

Desde el punto de vista estructural, en las primeras etapas del período de solidificación se forman pequeños cristales de austenita en el seno del metal líquido sin contacto entre ellos. En las muestras de alto carbono equivalente, los cristales de austenita germinan y crecen en la periferia de los núcleos grafíticos, también formados en este período, dando lugar a "aureolas" que, en su crecimiento, acaban rodeándolos completamente[14] (Fig. 7).

Si se comparan las series donde el metal tiene diferentes contenidos de carbono equivalente, se observa que una disminución de este parámetro dificulta la nucleación de los grafitos, de manera que éstos comienzan su formación cuando existe una fracción sólida ya importante (0,1-0,3). Este comportamiento indica que, desde un punto de vista comparativo, en las muestras con bajo carbono equivalente, muchos cristales de austenita inician su formación sin estar directamente vinculados a los núcleos grafíticos. En estas muestras (FGE2i y FGE2ni), la formación de los esferoides se retrasa por lo que en estas primeras etapas de la solidificación, únicamente se observan agregados dendríticos de austenita con algún que otro núcleo grafítico (Fig. 8). En estos casos, es posible apreciar de manera clara la estructura dendrítica obtenida como consecuencia del cre-

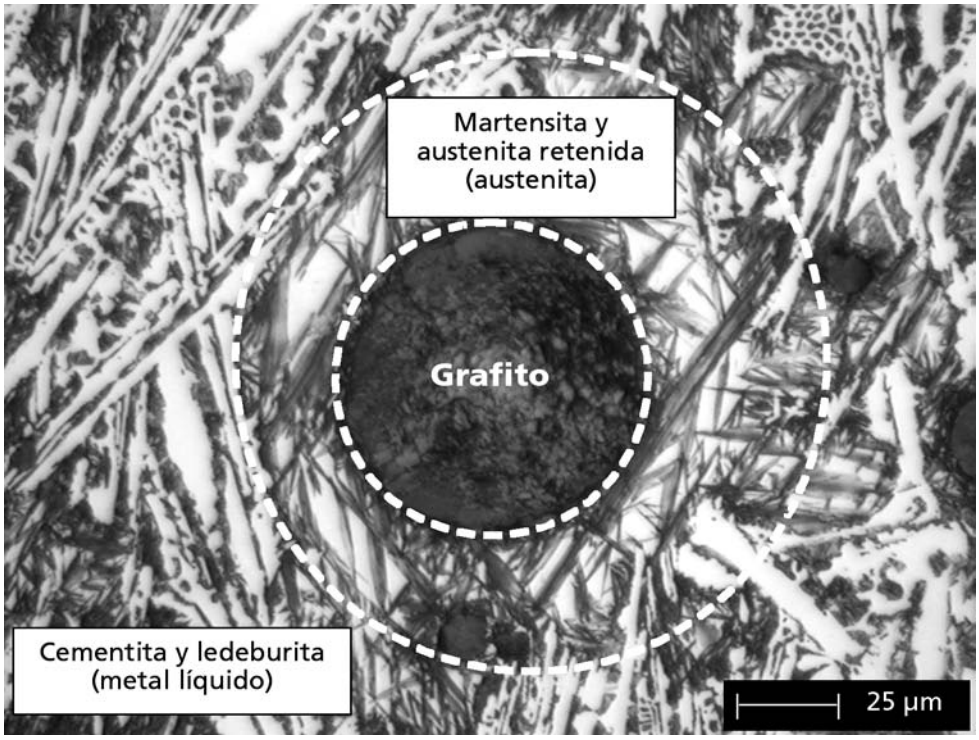


Figura 7. Distribución de la austenita (martensita-austenita retenida en la imagen) rodeando a un esferoide grafítico (FGE1i).

Figure 7. Austenite distribution (martensite-retained austenite in the picture) around a graphite spheroid (FGE1i).

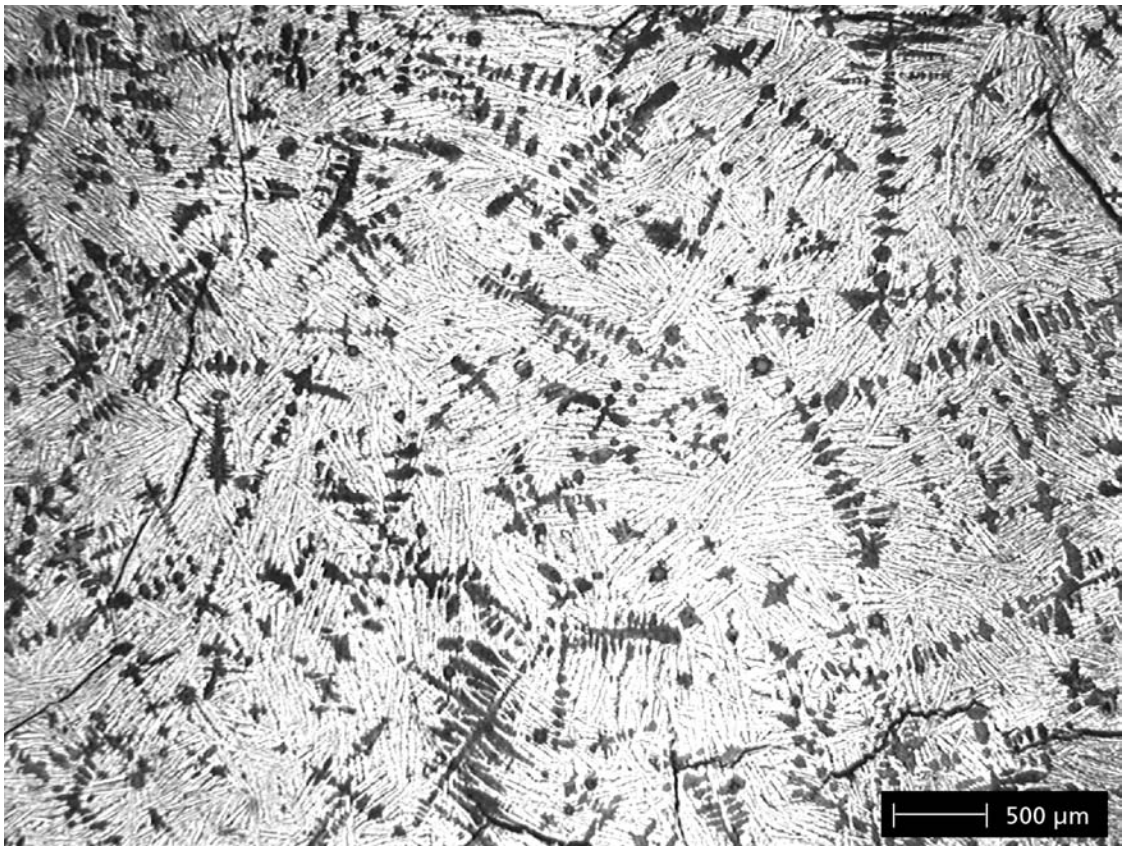


Figura 8. Formaciones dendríticas de austenita en el seno del metal líquido (ensayo FGE2i, muestra 1, 29 s).

Figure 8. Dendritic crystalline austenite aggregates into the liquid metal (FGE2i test, sample 1.29 s).

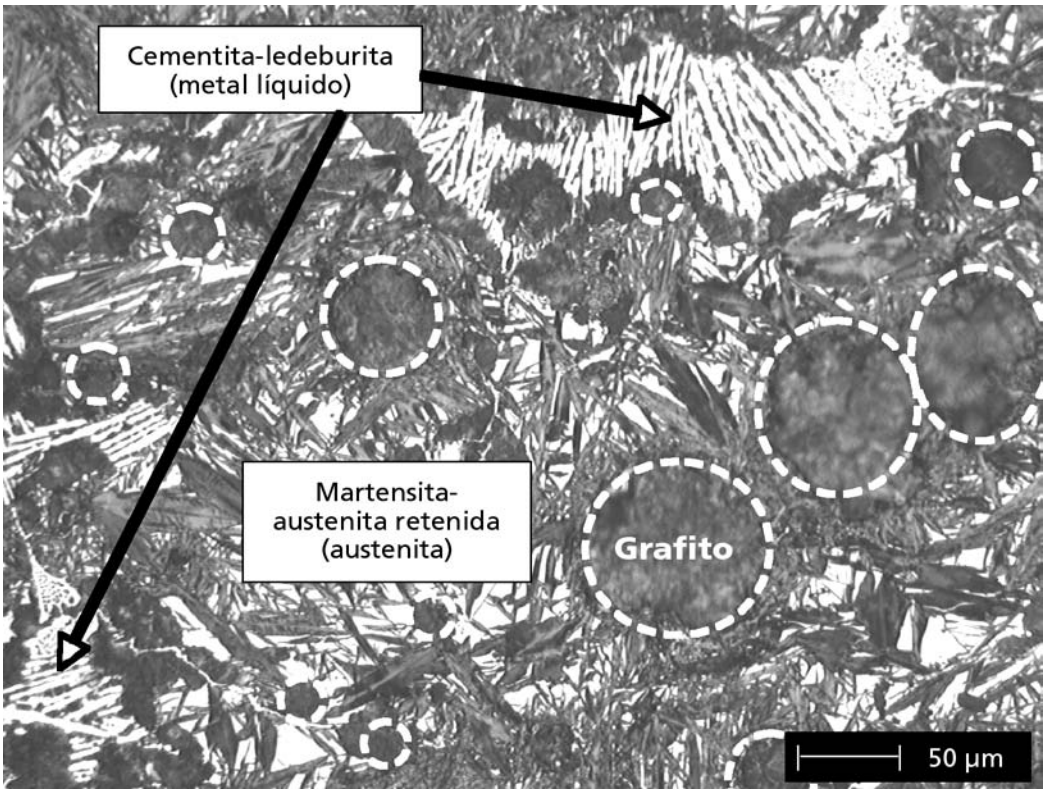


Figura 9. Detalle de la red sólida tridimensional en la parte final de la solidificación (ensayo FGE1i, muestra 3, 91 s).

Figure 9. Three-dimensional solid network formed at the final step of the solidification (FGE1i test, sample 3. 91 s).

cimiento de los cristales de austenita en el seno del metal todavía líquido.

Siempre que la fracción sólida sea inferior a la necesaria para originar una red tridimensional consistente, donde existe coherencia dendrítica, el comportamiento del material corresponde con el de una masa semisólida en la que el metal líquido se puede desplazar para cubrir los espacios generados por la contracción primaria del material. A medida que avanza la solidificación la viscosidad aumenta y, en consecuencia, se reduce el flujo de alimentación durante este período semisólido debido a que cada vez se dispone de menor cantidad de metal líquido. Además, el tamaño, cada vez mayor de los granos cristalinos dificulta el movimiento de cualquier masa. En aquellas condiciones en las que existe una aparición temprana de grafito, se dispone de un incremento en el volumen del material que compensa, en parte, la contracción debida al enfriamiento austenítico y reduce los efectos producidos por la deficiencia de alimentación. Desde un punto de vista exclusivamente metalúrgico, se puede afirmar que la contracción del material en las etapas iniciales de la solidificación es mayor en las muestras donde la cristalización y el crecimiento inicial de los grafitos se encuentra retardado, es decir, no participa tan activamente en la primera etapa de la transformación líquido-sólido. De este modo, en las muestras no inoculadas y/o con carbonos equivalentes comparativamente más bajos, la tendencia a la formación de defectos de contracción primaria es mayor.

Conforme avanza el proceso de solidificación, las fases sólidas ocupan más volumen y comienzan a entrar en contacto originándose las juntas de grano. Llega un momento en el que se forma una red sólida tridimensional lo suficientemente tupida como para dar lugar a un entramado rígido conocido con el nombre de estado de coherencia dendrítica. A partir de este momento, la alimentación de metal hacia las zonas afectadas por la contracción solamente es posible a través de flujos interdendríticos de alcance local. En estas etapas es cuando pueden originarse fenómenos de segregación, especialmente favorecidos en zonas donde las velocidades de enfriamiento son bajas y la cinética de solidificación lenta[13]. A estas alturas de la solidificación, en las muestras con elevado poder de nucleación grafítica (es decir, aquellas que han sido inoculadas, poseen carbonos equivalentes altos y/o características metalúrgicas destacables) la red sólida se forma en base a numerosos grafitos esferoidales dispersos en la red tridimensional. El tamaño de los grafitos y de la austenita que los rodea va aumentando hasta que entran en contacto unos con otros. En este momento, el líquido se convierte

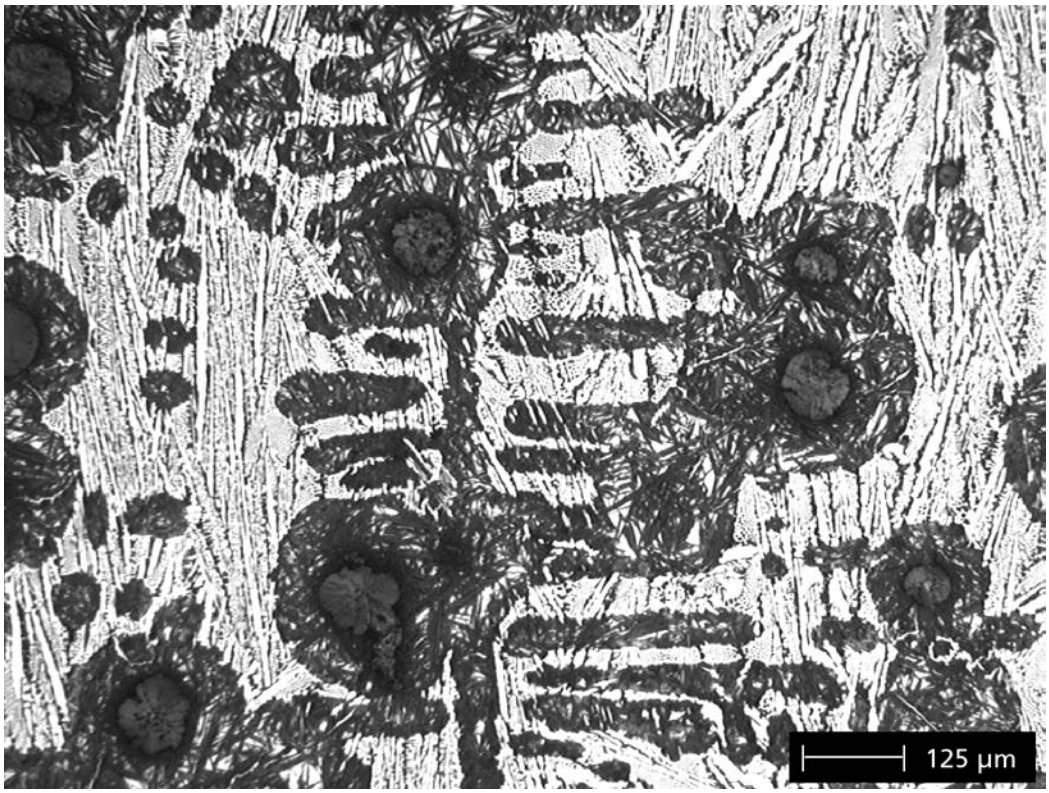


Figura 10. Crecimiento de la austenita alrededor de los grafitos y agregados dendríticos formados (ensayo FGE2ni, muestra 2, 66 s).

Figure 10. Austenite grains growing around graphites and isolated crystalline aggregates formed (FGE2ni test, sample 2. 66 s).

en una fase minoritaria tal y como se puede apreciar en la Figura 9 para la aleación FGE1i.

En las muestras con carbono equivalente cercano al eutéctico (FGE2i y FGE2ni), la baja densidad de núcleos grafíticos en las primeras etapas de la solidificación (véase la figura 6) provoca la aparición y posterior crecimiento de muchos cristales de austenita que no se encuentran asociados a grafitos, formando aureolas a su alrededor, tal y como ocurre en las muestras hipereutécticas. De este modo, la austenita centra su crecimiento en el desarrollo de los agregados dentríticos no vinculados a grafito alguno y, por otro lado, en aquellos cristales que crecen alrededor de los grafitos que se han ido formando a medida que avanza la solidificación (Fig. 10). En estas condiciones de composición química, la inoculación fomenta, también, la formación de un mayor número de esferoides. A pesar de que los grafitos ven retrasada su formación con respecto a las fundiciones hipereutécticas, el resultado final es una red sólida similar a la descrita para las muestras con altos carbonos equivalentes.

En las muestras FGE2ni no inoculadas, además de existir un retraso en la formación de los núcleos grafíticos, el número de éstos es claramente inferior y, por tanto, su presencia en la red sólida creciente es la más escasa de todas las fundiciones analizadas, siendo esta red sólida mayoritariamente austenítica. En estas muestras, adicionalmente a los problemas ya descritos para compensar la contracción primaria, también existe una menor capacidad para contrarrestar la contracción secundaria, es decir, la que tiene lugar en la parte final de la transformación.

Como etapa final de la transformación de fase, en todos los casos, el escaso metal que aún queda en estado líquido cristaliza en los últimos espacios disponibles en la red tridimensional. De este modo, se obtiene una fase completamente sólida, constituida por grafitos esferoidales atrapados en una matriz metálica austenítica.

El contenido de carbono equivalente en el metal líquido inicial muestra una gran influencia sobre la evolución microestructural durante el proceso de solidificación de las fundiciones grafíticas esferoidales. Al comparar composiciones similares, la inoculación apenas modifica el comportamiento seguido por las fases metálicas en la transformación líquido-sólido, aunque sí influye claramente en el número y distribución de los grafitos finalmente obtenidos en el estado sólido.

La aparición de rechupes depende del mayor o menor éxito a la hora de compensar la contracción

austenítica a lo largo de todo el período de transformación de fase. Los dispositivos de alimentación en masa, conocidos habitualmente como "mazarotas", se utilizan industrialmente para evitar los efectos de la contracción primaria. Sin embargo, en el caso de la contracción secundaria, es necesario actuar sobre el balance constituido por la expansión grafítica y la contracción austenítica en la parte final de la transformación (por ejemplo optimizando las condiciones en las que se produce la solidificación del metal líquido). Los conocimientos adquiridos en este trabajo están orientados a facilitar esta labor.

4. CONCLUSIONES

El patrón de formación y crecimiento de los grafitos esferoidales durante el intervalo de solidificación está condicionado por la composición química del metal (representada, fundamentalmente, por los contenidos de carbono y silicio) y si existe o no inoculación. El contenido de carbono equivalente (% C + % Si/3) es el factor que muestra una mayor influencia en la evolución térmica de los cristales grafíticos y en el tipo de edificio cristalino que se genera durante el cambio de estado.

La inoculación del metal es decisiva, principalmente, en la etapa inicial del proceso de solidificación, debido a que incrementa el número de gérmenes de nucleación grafítica. En estas condiciones, el material posee más zonas de expansión que ayudan a equilibrar los problemas derivados de la contracción metálica, especialmente en las etapas finales de la transformación.

Agradecimientos

Los autores de este trabajo agradecen la colaboración prestada por los responsables de las fundiciones Betsaide, S.A.L. y TS Fundiciones, S.A. a la hora de facilitar la toma de muestras y los medios facilitados para la realización de los ensayos en planta. Este trabajo se ha realizado en el marco del proyecto BIZKAITEK (Diputación Foral de Bizkaia) con referencia 12/71/2004/2/1.

REFERENCIAS

[1] T. SKALAND Y O. GRONG, *AFS Trans.* 56 (1991) 153-157.
[2] S. CHANG, D. SHANGGUAN Y D. M. STEFANESCU, *AFS Trans.* 99 (1991) 531-541.
[3] R. RUXANDA, L. BELTRÁN-SÁNCHEZ, J. MASSONE Y D. M. STEFANESCU, *AFS Trans.* 01-066 (2001) 1-12.
[4] C. LABRECQUE Y M. GAGNÉ, *AFS Trans.* 72 (1998) 83-90.
[5] R. E. RUXANDA, D. M. STEFANESCU Y T. S. PIWONKA, *AFS Trans.* 02-177 (2002) 1-17.
[6] R. FUOCO Y C. S. CABEZAS, *AFS Trans.* 04-126 (2004) 1-20.
[7] P. ZHU Y R. W. SMITH, *AFS Trans.* 52 (1995) 601-609.
[8] A. DIÓSZEGI Y I. SVENSSON, *Int. J. Cast Met. Res.* 18 (2005) 41-46.
[9] H. ZHAO Y B. LIU, *Int. J. Cast Met. Res.* 16 (2003) 281-286.
[10] R. SUÁREZ, *Proc. 1st Symposium Azterlan and the Foundry Sector*, CD-Rom, Bilbao, España, 2002.
[11] F. MAMPAEY, *AFS Trans.* 27 (2000) 11-17.
[12] *Manual de utilización del sistema de Análisis Térmico Thermolan. Azterlan.*
[13] A. JAVAID Y C. R. LOPER, JR, *AFS Trans.* 49 (1995) 135-150.
[14] H. SANTOS Y C. SÁ, *Int. J. Cast Met. Res.* 17 (2004) 319-320.