

Recibido 16/10/2011,
aprobado ...

ENFRIAMIENTO DE LÍQUIDO HIPEREUTÉCTICO Fe-C-Si: ANÁLISIS DE DATOS TEMPERATURA – TIEMPO

Fe-C-Si HYPEREUTEC LIQUID COOLING: TEMPERATURE - TIME DATA ANALYSIS

Pedro Delvasto, Erikniana Vásquez, Greybe Sánchez, Freddy Torres⁽¹⁾ y Omar Quintero Sayago^(*).

RESUMEN

Se analiza los probables efectos del enfriamiento del líquido, que causan el comportamiento “anómalo”, en la solidificación de dos composiciones hipereutéticas de aleaciones comerciales del sistema ternario Fe-C-Si. La eutecticidad se determina a través del Índice de Saturación en Carbono, “ S_C ”, cuyos valores son: 1,11 para 3 aleaciones y 1,18 para dos de ellas. Para determinar las causas de esas “anomalías”, se realiza la evaluación del comportamiento del líquido utilizando los datos experimentales (T-t) de la historia térmica de enfriamiento, junto a resultados del procesamiento numérico de ellos. Este procesamiento, permite determinar perfiles de velocidad de enfriamiento $[(dT/dt)_{L-t}]$ y de pérdida del calor contenido $[(dQ/dt)_{L-t}]$; resultados que se asocian a la naturaleza del metal fundido, tomando como base el concepto metalúrgico de Constitución del Líquido en aleaciones y sus efectos, al solidificar, sobre la formación de fases.

La macroestructura sin ataque alrededor de la zona de ubicación de los termopares, para todas las aleaciones vaciadas en moldes de arena pre-revestida, comprueban que son fundiciones grises; presentando evidencias de grafito tipos “C”, “A”, “B”, y subenfriados “D” y “E”. Las velocidades de enfriamiento promedio en la región líquida se determinan que oscilan entre 6 y 8 °C/s, donde el tiempo total de solidificación está entre 190 y 210 s.

El análisis de toda la información permite concluir que el factor de proceso que da origen a las “anomalías” en solidificación, es el sobrecalentamiento, considerando constantes los parámetros velocidad de enfriamiento, subenfriamiento, tipo de horno, materia prima y tiempo total de solidificación.

Palabras clave: fundiciones grises, aleaciones hipereutéticas, solidificación.

ABSTRACT

Two types of industrial hypereutectic Fe-C-Si alloys, with carbon saturation index as a measure of their eutecticity, $S_C = 1.11$ and $S_C = 1.18$, show “anomalous” behavior during their solidification processes for 3 out of 5 alloys. In order to determine their cause, behavior of their liquid cooling before solidification is analyzed through their parameters: thermal history [T-t], cooling rate $[(dT/dt)_{L-t}]$ and loss of heat content rate $[(dQ/dt)_{L-t}]$. Simultaneous evaluation of them let us associate to the metallurgical concept of Liquid Metal Constitution (LMC) as the cause for such “anomalous” behavior, due to LMC affects the formation of phases during solidification for any type of alloys.

Unetched macrostructures around thermocouple placement for the five alloys specimens solidified at cooling rates in the range of 6-8 °C/s in precooked sand molds, demonstrate all of them are gray cast iron. Their macrostructure evidence the presence of “C”, “A”, “B”, and “D” and “E” graphite types morphologies. Total solidification times are in the range between 190 and 210 s.

The origin of “anomalous” behavior observed for these alloys is concluded corresponds to superheating of liquid metal, when constant parameters: cooling rate, undercooling, type of furnace, raw materials and total solidification time, are considered through both numerical and graphical data analysis.

Key words: gray iron, hypereutectic alloys, solidification.

I. INTRODUCCIÓN

Las fundiciones de hierro son aleaciones polifásicas multicomponentes, para simplificar, se les considera del sistema ternario de equilibrio de fases Fe-C-Si, y al solidificar producen variadas y complejas microestructuras; además, durante su solidificación bajo condiciones de no-equilibrio sufren similares fenómenos de cristalización al sistema binario Fe-C.

Desde el punto de vista teórico, las principales diferencias en estas aleaciones, se encuentran en los efectos de los elementos solutos en estado líquido, debido a que la estructura de los líquidos tiene significativas repercusiones sobre las formaciones de fases, de su microestructura y de defectos. (Jiyang, 2009). En consecuencia, es importante considerar el concepto metalúrgico “Constitución del Metal Líquido”, que se refiere (Quintero, 2007) al estado de nucleación del líquido lo cual incluye a los racimos exógenos heredados, a los heterogéneos, junto al efecto acumulativo de todas las reacciones que ocurren en ese medio durante la etapa de fusión. Por supuesto, estos fenómenos tienen marcada influencia sobre el desarrollo microestructural de las aleaciones vaciadas, donde factores adicionales como: la velocidad de enfriamiento, el subenfriamiento y el tiempo de solidificación son importantes. Otros parámetros de proceso que también son necesarios de tomar en cuenta para el análisis del desarrollo microestructural son (Quintero, 2007) los factores: herencia, horno, sobrecalentamiento, y tiempo de mantenimiento a esta temperatura.

En cualquier aleación fundida, bajo condiciones normales de sobrecalentamiento, debe ser considerada la estructura del líquido, porque los átomos de soluto en ese solvente líquido, poseen (Quintero, 2009) orden de corto alcance cuya configuración electrónica de las capas externas es muy similar a la del estado base del átomo aislado. Al existir orden de corto alcance significa, que ese líquido es un sistema microheterogéneo bajo condiciones de equilibrio metaestable instantáneo, donde la mayoría de los átomos del solvente están en condición de desorden.

Al analizar las propiedades termofísicas: energía superficial y viscosidad cinemática de un líquido del sistema Fe-C-Si en función de la magnitud de su sobrecalentamiento, se encuentran cambios de fase anómalos junto a la aparición en la forma de histéresis estacionarias de estas propiedades físico-químicas (Khakimov, 1995). Los comportamientos de estas histéresis se describen así:

- (1). La energía superficial del líquido es aproximadamente constante hasta una cierta temperatura crítica, T_{k1} ; en este intervalo ($T_L - T_{k1}$), el fundido es macroscópicamente uniforme (Khakimov, 1995). A partir de T_{k1} hay ascenso con pronunciada pendiente positiva hasta el sobrecalentamiento máximo que puede ser mayor a otra temperatura crítica, T_{k2} . En este punto se inicia la destrucción de todo tipo de racimos excepto los de grafito pre-existentes. Al descender la temperatura desde la de sobrecalentamiento hasta la del líquido, se encuentra comportamiento de histéresis que es lineal descendente para finalmente alcanzar valores ligeramente mayores a los iniciales.
- (2). La viscosidad cinemática a partir de T_L asciende con pronunciada pendiente positiva hasta T_{k1} , temperatura donde sucede (Khakimov, 1995) la completa disolución de las partículas sólidas de grafito provenientes del material base. Con el continuo aumento de temperatura del líquido, hay descenso con pronunciada pendiente negativa aún a temperaturas de sobrecalentamiento superiores a T_{k2} . Al descender la temperatura hasta T_{k2} no hay desviación de sus valores; sin embargo, en el intervalo entre T_{k2} y T_{k1} y hasta T_L , el comportamiento es de histéresis similar al de ascenso de temperatura, pero con valores menores de viscosidad.

Al evaluar ambas histéresis ocasionadas por sobrecalentamiento, en trabajo previo (Quintero, 2007) se menciona que el comportamiento de esas propiedades afecta a las fracciones volumétricas del grafito eutéctico, de la austenita primaria asociada a la descomposición de los racimos atómicos, y también de la ledeburita, producidas al solidificar la aleación nodular hipereutéctica de $S_C = 1,01$.

Estos fenómenos de histéresis, en fundiciones Fe-C-Si, se asocian (Khakimov, 1995) a progresivos rearrreglos repetitivos en la estructura del líquido; consisten, de racimos atómicos que contribuyen al desarrollo microestructural de la aleación durante el proceso de solidificación. En el intervalo de temperaturas críticas T_{k1} a T_{k2} , la estructura del líquido es uniforme macroscópicamente pero es no-homogénea microscópicamente, es decir es (Zhukov, 1993) submicroheterogénea, debido a la existencia de racimos metaestables de átomos fuertemente enlazados entre sí de los tipos: M-M (M = átomo

metálico), M-C, C-C, M-Si, Si-Si, etc; también existen racimos atómicos complejos tipos: Fe_xC_y , Fe_xSi_y , $Fe_xSi_yC_z$, Fe_xMn_y , $Fe_xMn_yC_z$, con estructura similar a la de la cementita, y racimos parecidos al grafito rodeados de regiones ricas en Si. Todos estos racimos en el intervalo crítico (T_{k1} - T_{k2}) se hallan distribuidos uniformemente en el conjunto del líquido en forma de microvolúmenes. (Zhukov, 1993; Khakimov, 1995).

La estabilidad de estos racimos, para cada temperatura depende de las interacciones de los solutos entre sí y entre los solutos y el solvente; tendencias, que conducen a denominarlos solutos “grafitizantes” y solutos “formadores de carburos”.

Los elementos formadores de carburos tienen las siguientes características (Zhukov, 1993):

- (1), se disuelven fácilmente en los racimos Fe_xC_y ;
- (2), los coeficientes de distribución en equilibrio, k_o^{M-Fe} , siempre tienen valores mayores a la unidad;
- (3), las líneas de isoactividad del carbono en la solución tienen valores mayores a 1,05; y
- (4), son elementos químicos aceptadores de electrones provenientes de la banda-d de los átomos de Fe, hecho que conduce a reforzar los enlaces químicos M-C en la solución (líquida o sólida), generando disminución en la actividad termodinámica del C, “ a_C ”, en esas fases.

Los elementos “grafitizantes” son solutos con las siguientes características (Zhukov, 1993):

- (1), puedan tener tendencia a ser débilmente solubles o pueden ser insolubles en los racimos Fe_xC_y ;
- (2), los coeficientes de distribución en equilibrio, k_o^{M-Fe} , siempre tienen valores mucho menores a la unidad;
- (3), el análisis del comportamiento de las líneas de isoactividad del carbono es sustancialmente complejo. Si es insoluble en los racimos Fe_xC_y puede actuar de dos maneras:
 - (3-1) aumentar la tendencia de esos racimos a descomponerse, actuando así como “grafitizante”, y
 - (3-2) producir estabilización de los racimos Fe_xC_y o de los $Fe_xSi_yC_z$; y
- (4), es elemento químico donante de electrones provenientes de su banda de valencia.

II. EXPERIMENTACIÓN.

El material junto a los datos experimentales (T-t) provienen de una empresa japonesa de fundición, usándolo como base para producir piezas en hierro nodular (Torres, 2008). En la Tabla 1, se presenta las composiciones químicas de las aleaciones; cada composición pertenece a coladas diferentes, lo cual quiere decir que cada una de ellas corresponde a un proceso productivo específico dentro de este tipo de industria (Torres, 2008). Se incluye la relación (C/Si).

(Tabla 1)

Tabla N° 1. Composiciones químicas (w/o) de las aleaciones utilizadas, su eutecticidad y (C/Si)

Muestra	C	Si	Mn	Ni	Cu	P	S	Mg	%CE	S_C	C/Si
2-4	4,28	1,16	0,63	0,03	0,48	0,018	0,007	0,000	4,67	1,11	3,69
2-5	4,29	1,19	0,59	0,03	0,50	0,015	0,006	0,000	4,69	1,11	3,61
3-2	4,25	1,23	0,61	0,03	0,50	0,016	0,006	0,000	4,67	1,11	3,46
2-3	4,56	1,15	0,60	0,03	0,51	0,014	0,006	0,000	4,95	1,18	3,97
3-1	4,52	1,22	0,60	0,03	0,51	0,015	0,006	0,000	4,93	1,18	3,70

En aleaciones Fe-C-Si, el grado de eutecticidad se determina (Quintero, 2009) a través del Carbono Equivalente, %CE, ecuación (1) y del Índice de Saturación en Carbono, S_C , ecuación (2):

$$\%CE = w/o C + \frac{w/o Si + w/o P}{3} \quad (1)$$

$$S_C = \frac{w/o C}{4,23 - \frac{w/o Si}{3,2} - 0,275 w/o P} \quad (2)$$

Los datos experimentales (T-t) introducidos en la ecuación (3) permiten determinar la velocidad de enfriamiento; y los valores (T-t) junto a los procesados numéricamente se introducen en la (4), para producir el perfil de pérdida de calor contenido en el volumen de líquido, antes de solidificar.

$$\left(\frac{dT}{dt}\right)_{\text{prom}} = \frac{\sum_{i=1}^n \left(\frac{dT}{dt}\right)_i^{\text{Líquido}}}{n} \quad (3) \quad (4)$$

$$\left(\frac{dQ}{dt}\right)_L = V \rho(T)_L (c_p)_L \left(\frac{dT}{dt}\right)_L$$

La ecuación (4) describe la velocidad de liberación de calor contenido por la masa del líquido cuando se está enfriando, antes de iniciarse la solidificación.

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Dado que el sistema metal-molde es el mismo, el cálculo de su parámetro constante de ese sistema (Quintero, 2009), es de $\phi = 0,07$ igual para todas las experiencias; en consecuencia, es de esperarse que las condiciones de extracción de calor por parte del molde sea idéntica. Experimentalmente (Vásquez, 2011; Sánchez, 2011), encuentran que los tiempos totales de solidificación oscilan entre 190 y 208 s para ambas aleaciones, tal como se aprecia en la figura 1, evidenciando un brusco descenso de la temperatura en el intervalo de tiempos 88 a 105 s durante la solidificación. Por estas razones, se considera “anómalo” el comportamiento del perfil térmico para tres de las cinco curvas de enfriamiento. De forma separada, en la figura 2, (Sánchez, 2011; Vásquez, 2011) se presentan las gráficas (T-t) de las historias térmicas, “anómalas” (b) y normales (a).

(Figura 1)

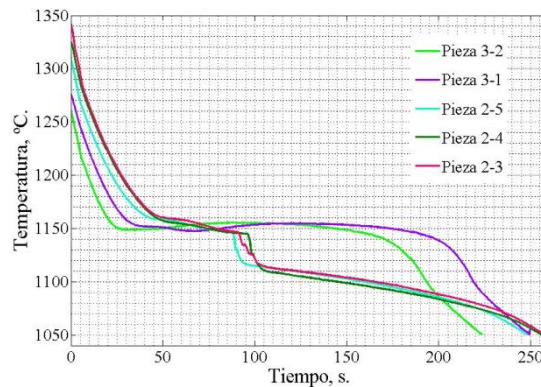


Fig. 1. Superposición de historias térmicas de enfriamiento y de solidificación para fundiciones con $S_C = 1,11$ (piezas 3-2, 2-4, y 2-5) y con $S_C = 1,18$ (piezas 3-1, y 2-4).

(Figura 2)

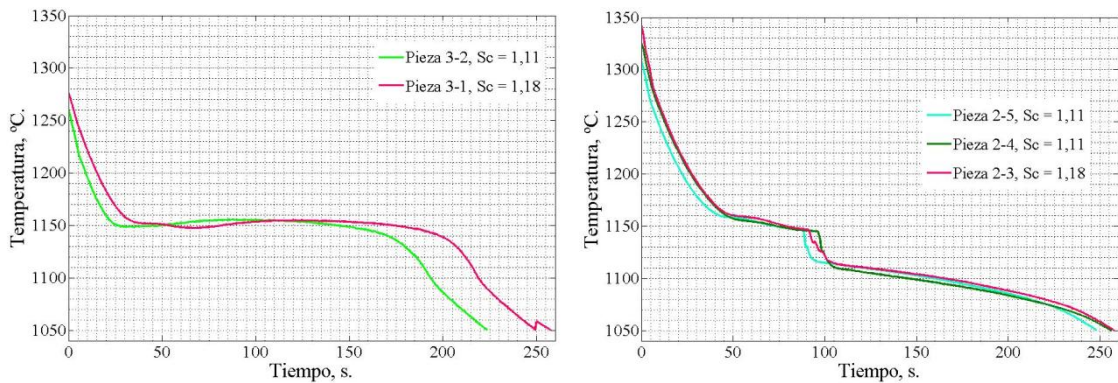


Fig. 2. Superposición de curvas de enfriamiento: (a) “normales”; (b) “anómalas”.

Al comparar las gráficas (a) y (b), de la figura 2, en primera impresión, el único parámetro diferente para los procesos de solidificación y de enfriamiento es el sobrecalentamiento; se puede ver claramente que las curvas “normales” son las que tienen menor valor inicial de grabación de la historia térmica. La ecuación (3) permite calcular que las velocidades de enfriamiento en la zona líquida están entre 6 y 8 °C/s.

En la figura 3 (Sánchez, 2011), que es una fotocomposición a 50x de la región donde se ubican las puntas de los termopares, se evidencia las características microestructurales sin ataque para las dos aleaciones con $S_C = 1,18$. Para la aleación [3-1], figura 3(a), gráfica considerada normal, de izquierda a derecha se aprecia brazos dendríticos secundarios de austenita rodeados de láminas de grafito tipos “D” y “E”; en la parte baja de esta figura se ve una morfología clara con bordes aserrados identificada (Sánchez, 2011) que es ledeburita y termina con láminas de grafito tipos “C”, “B” y “A”. Para la aleación [2-3], figura 3(b), gráfica “anómala” se aprecia dendritas de austenita con orientación preferencial y grafito tipos “C”, “A” y “E”; en lado derecho del barrido, los brazos dendríticos de austenita presentan orientación al azar, rodeados de grafito subenfriado tipo “D”. Similares características microestructurales se aprecian en las aleaciones (Vásquez, 2011) $S_C = 1,11$, con la excepción de la inexistencia de ledeburita.

(Figura 3)

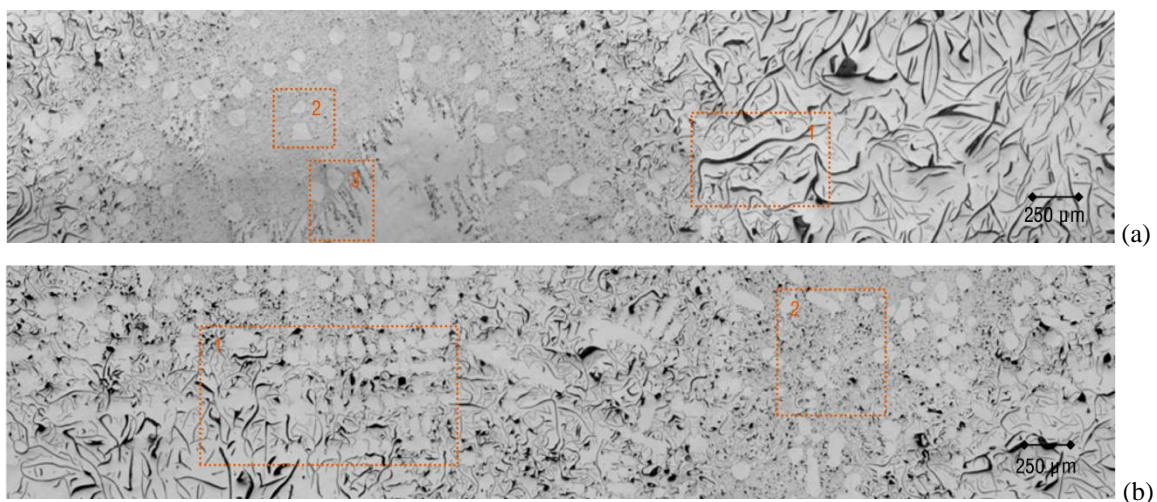


Figura 3. Microestructura sin ataque, para $S_C = 1,18$, en zona de ubicación de los termopares:

(a), muestra 3-1; (b), muestra 2-3.

Al compararlas, se induce que las microestructuras de las gráficas “normales” y de las “anómalas” son sustancialmente diferentes entre sí y que también son diferentes en cada zona alrededor del termopar. Estos aspectos no serán discutidos en el presente trabajo, solamente se hará correlación de los efectos de Constitución del Líquido sobre las diferencias microestructurales.

(Figura 4)

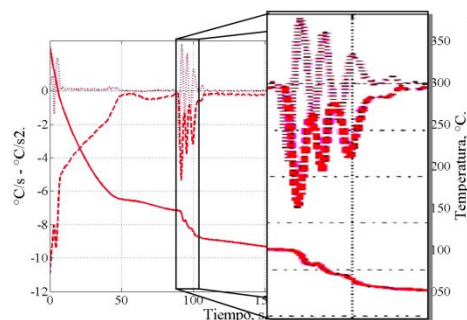


Fig. 4. Ampliación en la región de solidificación “anómala” para la aleación [2-3]. En líneas gruesas y continuas se tiene la gráfica (T-t), mientras que [(dT/dt)-t] se muestra en líneas gruesas discontinuas

La figura 4 (Sánchez, 2011) corresponde a una ampliación de las curvas de temperatura, de derivada primera y de derivada segunda, en función del tiempo, para la región “anómala” de la aleación [2-3]. Se aprecia que los escalones en la curva de enfriamiento corresponden a repentinas variaciones en el comportamiento de la velocidad de enfriamiento instantánea [(dT/dt)-t] entre 88 y 105 s del proceso de grabación (T-t). Estas fluctuaciones indican que en el transcurso de esos 17 s ocurren eventos sucesivos de formación de fases minoritarias o de eutécticos, seguido de la solidificación del sistema a velocidades de enfriamiento cercanos a cero para todas las aleaciones (Vásquez, 2011; Sánchez, 2011). El análisis de este tipo de eventos tampoco será considerado en esta publicación.

La figura 5 (Vásquez, 2011), presenta las gráficas: (a), las experimentales (T-t) y (b) las de velocidades de enfriamiento en la región líquida, para las aleaciones $S_C = 1,11$. Los comportamientos de estos perfiles evidencian las siguientes características: (1), no linealidad en el descenso de temperaturas con el progreso del enfriamiento (T-t), figura 5a; y (2), fluctuaciones en los tres perfiles [(dT/dt)-t], figura 5b, de velocidad de enfriamiento.

La evaluación de los comportamientos fluctuantes del líquido con el descenso en temperaturas empieza por realizar comparaciones entre sí de las gráficas de la figura 5 para las aleaciones $S_C = 1,11$. En ellas se encuentra que los patrones de cada una de las fluctuaciones son similares entre sí para las aleaciones [2-4] y [2-5] que presentan comportamientos “anómalos”; también se observa (Vásquez, 2011), aumento de [(dT/dt)-t] hasta un valor máximo, seguido de descenso hasta un mínimo al alcanzar la temperatura del liquidus, T_L . Para la aleación [3-2], curva “normal”, [(dT/dt)-t] se mantiene constante durante los primeros instantes del enfriamiento seguido de aumento hasta un máximo para luego descender hasta T_L . Similares comportamientos se aprecian en las aleaciones (Sánchez, 2011) con $S_C = 1,18$.

Para las aleaciones con $S_C 1,11$ y $1,18$ respectivamente, la figura 6 muestra (Sánchez, 2011; Vásquez, 2011) las gráficas producidas al introducir los datos experimentales (T-t) y los procesados numéricamente [(dT/dt)-t] en la ecuación (4): así se generan los perfiles de pérdidas de calor contenido [(dQ/dt)-t] con el tiempo de enfriamiento; es decir, se muestra cómo fluye el calor en el interior de la masa líquida.

(Figura 5)

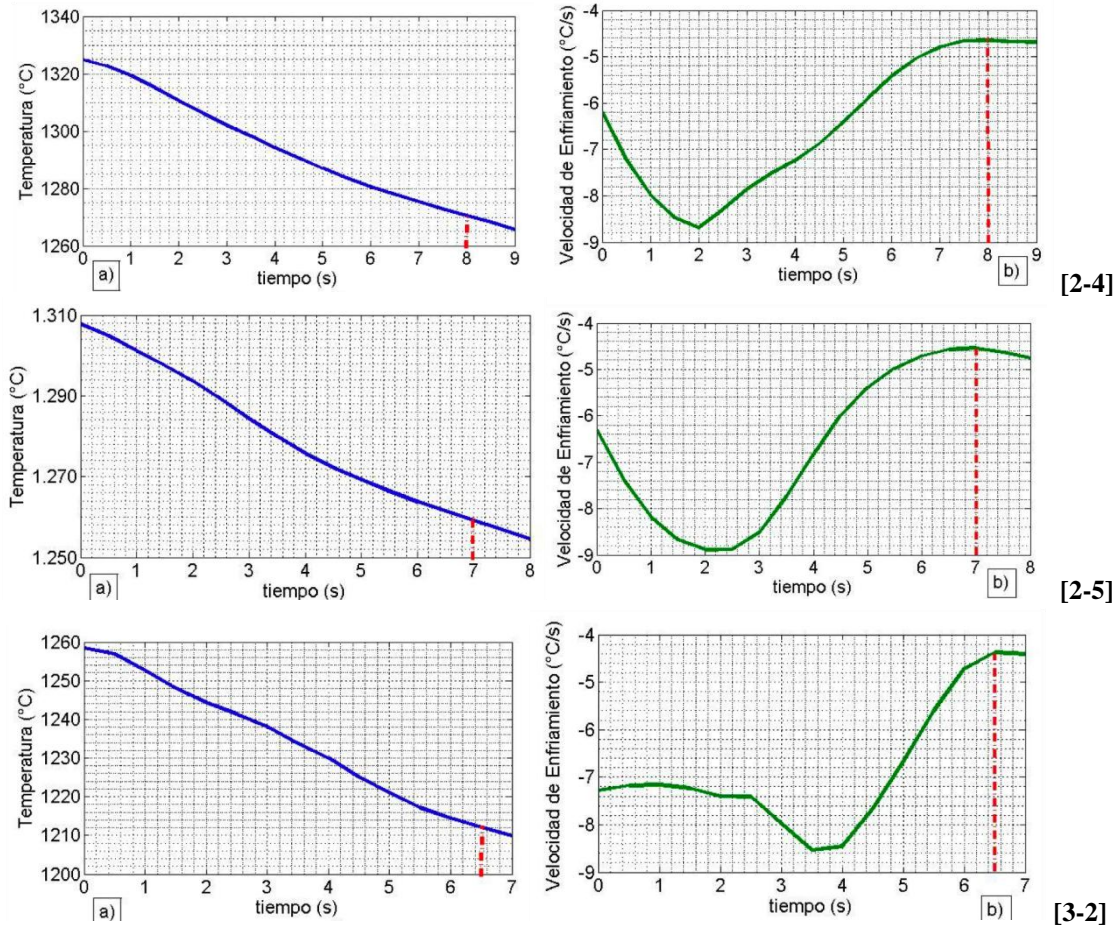


Fig. 5. Gráficas (T-t), (a); y [(dT/dt)-t], (b); durante el enfriamiento del líquido, $S_C = 1$

(Figura 6)

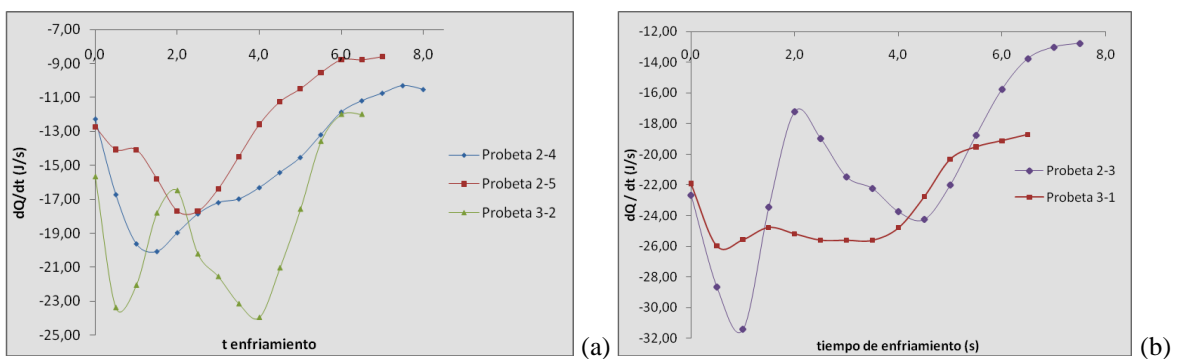


Figura 6. Pérdidas de Calor Contenido con el descenso de temperatura de las aleaciones líquidas.

Al comparar los perfiles de pérdidas del calor contenido en función del tiempo de enfriamiento en las dos gráficas de la figura 6, para todas las alea

ciones bajo estudio, se aprecia similitud en comportamientos entre las aleaciones [3-1] y [3-2], consideradas “normales”; también hay similitud para las aleaciones [2-3], [2-4], y [2-5], con solidificación “anormal”. En las gráficas de las aleaciones “normales” se aprecia dos máximos; mientras que en las “anormales” se presenta uno solo. En las aleaciones [2-5] y [2-3] hay cierta tendencia a

mantenerse aproximadamente constante la velocidad de pérdida de capacidad calorífica durante un corto período de tiempo antes de descender en sus valores absolutos. Estos comportamientos fluctuantes para ambos tipos de aleaciones, están indicando que hay continuas variaciones en la naturaleza del líquido que está enfriándose.

Las diferencias en comportamientos fluctuantes de los perfiles presentados en las figuras 5 y 6, evidencian que en las “anómalas” el inicio de sus grabaciones de las historias térmicas es a mayores temperaturas que para las “normales”, figuras 1 y 2. Por supuesto, estos valores de temperaturas tienen relación con las de vaciado y con las de tratamiento del metal líquido durante el proceso de fusión; esta temperatura, es la de mantenimiento del líquido, denominada la temperatura de sobrecalentamiento. En la industria, normalmente oscila entre 1400 y 1490 °C.

Para el comportamiento “anómalo”, detallando la figura 2 (b), se encuentra que las temperaturas de inicio de grabación de cada historia térmica (T-t) es 1305 °C y 1325 °C para las $S_C = 1,11$ y de 1345 °C para $S_C = 1,18$; mientras que para las “normales”, figura 2 (a), se inicia a 1260 °C para $S_C = 1,11$ y 1275 °C para $S_C = 1,18$. Esta información comprueba que las gráficas “normales” son en promedio 60 °C más bajas que para el promedio de las “anómalas”. Al tomar en cuenta que en la industria de fundición de aleaciones del sistema Fe-C-Si, la temperatura de sobrecalentamiento es mínimo de 100 °C por sobre las de inicio de grabación (T-t), entonces, las temperaturas promedio correspondientes al mínimo sobrecalentamiento alcanzado dentro del horno, son: 1370 °C para las normales [3-1] y [3-2]; y de 1430 °C para las “anómalas” [2-3], [2-4], y [2-5]. Para una aleación de composición eutéctica, se reporta (Khakimov, 1995) que las temperaturas críticas son: $T_{k1} = 1380$ °C y $T_{k2} = 1450$ °C; en consecuencia, las temperaturas del horno para las “normales” están 10 °C por debajo de T_{k1} y para las “anómalas” están 20 °C por debajo de T_{k2} . Nuevamente, estas estimaciones junto a las fluctuaciones en pérdidas de calor contenido, confirman que la Constitución del Metal Líquido en ambas tipos de comportamientos en sus solidificaciones, es diferente entre sí.

Para tratar de explicar por qué las fluctuaciones en las gráficas $[(dQ/dt)-t]$ son diferentes entre las “normales” y las “anómalas”, es necesario tomar en cuenta los factores: sobrecalentamiento, tiempo de mantenimiento, herencia, y horno; los tres últimos, se consideran constantes bajo condiciones operacionales industriales, en especial en la japonesa, cuyos controles son estrictos (Torres, 2008); donde se utiliza un solo tipo de horno, y la materia prima es identificada y controlada mediante balances de carga. El factor hereditario, se refiere a que en la refusión de la chatarra y de los materiales cargados, hay retención y transmisión de características físicas y estructurales hacia los cristales producidos al solidificar, incidiendo sobre la viscosidad cinemática y sobre la tensión superficial del líquido. En cuanto al factor horno, se relaciona al hecho que se encuentran diferencias microestructurales en líquidos metálicos provenientes de la misma carga que son procesados en diferentes tipos de hornos. La evaluación de los datos del sobrecalentamiento, figura 2, se finalizó en el párrafo anterior y se concluyó que incide sobre la Constitución del Líquido.

Los efectos del sobrecalentamiento en la constitución del líquido es debido a que (Khakimov, 1993; Jiyang, 2009), el estado en que el C se encuentre en el Fe líquido es un importante rasgo que afecta a su estructura. Es importante considerar que las características estructurales de los racimos contenidos en la aleación fundida es variada y compleja, la complejidad surge debido a que las adiciones de aleantes a las fundiciones, cambian (Neumann, 1975; Neumann, 1968; Zhukov, 1975; Hillert, 1968; Il'iniskii, 1988; Zalkin, 2010) la termodinámica de la fase líquida y también cambian los valores de solubilidad de las diferentes fases contenidas en esas aleaciones fundidas. En consecuencia, es imprescindible tomar en cuenta tanto la composición química como la estructura de los racimos contenidos en ellas.

Al inspeccionar la Tabla 1, se aprecia que las cinco aleaciones solo difieren entre sí en cuanto a composición química individual en C y en Si; los demás solutos son constantes para todas ellas. Estos valores de composición, para las aleaciones líquidas del sistema Fe-C-Si que solidifican, se usan para conocer la naturaleza eutéctica mediante los conceptos de %CE y de S_C , ecuaciones (1) y (2) respectivamente. En la Tabla 1, se observan que solo dos aleaciones tienen el mismo valor de %CE; las demás son diferentes entre sí, por lo tanto este concepto no se puede utilizar como base para realizar ningún tipo de análisis comparativo. En su concepción, el criterio de Porcentaje de Carbono Equivalente, %CE, es empírico, lo cual no lo invalida en cuanto a su utilización como medida de los efectos de los solutos sobre la eutecticidad del líquido; para este caso en estudio, no es útil. Sin embargo, al usar el criterio de S_C , es posible agruparlas en dos tipos diferentes de grado de eutecticidad; eso quiere decir, que cada tipo tiene su modo característico de solidificación, lo cual se confirma en la figura 1.

La selección (Vásquez, 2011; Sánchez, 2011) del criterio del Índice de Saturación en Carbono del líquido, S_C , para describir la naturaleza eutéctica de las aleaciones bajo estudio, se debe a que proviene (Neumann, 1975) de conceptos termodinámicos fundamentales aplicados a los efectos sobre la depresión o sobre el incremento de solubilidad del C en el líquido de composición eutéctica; indicando que S_C muestra los efectos de los solutos disueltos en el líquido sobre la desviación del valor 1,0 de saturación en carbono. Se basa (Neumann, 1975) en considerar la naturaleza de la aleación líquida, en donde aquellos elementos que disminuyen las probabilidades de existencia de los racimos Fe-C conducen a aumentar la solubilidad del C en el líquido, y por ende, a aumentar las probabilidades de existencia de racimos C-C, efecto “grafitizante”. Por otro lado, los solutos que tienden a aumentar la estabilidad de los racimos Fe-C, reducen la solubilidad del C en el líquido y por lo tanto al solidificar ese líquido de composición eutéctica se reduce la probabilidad de formación de grafito; en el caso de aleaciones hipereutécticas, estos solutos también reducen la cantidad de grafito primario, es decir del tipo “C”.

Desde el punto de vista termodinámico el análisis de la naturaleza del líquido se inicia considerando la hipótesis (Jiyang, 2009) de existencia de racimos Fe_3C en esa solución líquida, fundamentada en que su energía de formación es menor que la requerida para formar grafito y por lo tanto, en ese medio líquido la fase más estable es el carburo. Por lo tanto, en las regiones ricas en C es más factible la formación de los carburos. Mientras mas alta es la temperatura del metal líquido, la concentración de C necesaria para formar grafito es relativamente mas alta que a bajas temperaturas; esto trae como consecuencia, que sea difícil la existencia de racimos grafitoides bajo esas condiciones, donde (Zalkin,2010) en el Fe líquido, el C se encuentra mayoritariamente en forma atómica.

Los efectos de los solutos Mn, Ni, Cu, P, y S, cuya composición química es constante, (Tabla I), sobre la estructura de los racimos contenidos en el fundido, son los siguientes:

- (1), el Mn se disuelve (Zhukov, 1993) fácilmente en los racimos Fe-C, pudiendo sustituir completamente al Fe para formar carburos tipos, Mn_3C , $FeMn_xC_y$ y más complejos. Todos esos racimos (Jiyang, 2) no son cristales sólidos, ellos son de corto alcance con estructura similar a la cementita;
- (2), los elementos Ni, Cu, P, y S tienen (Neumann, 1968) menor tendencia que el Fe a formar carburos, efecto que reduce la solubilidad del C en el líquido. La solubilidad del S en austenita, en cementita y en grafito es (Neumann,1975; Zhukov, 1975; Hillert, 1968) prácticamente nula, y su tendencia a formar carburos es de naturaleza cinética (Neumann, 1975; Hillert, 1968).

En consecuencia, por sus bajos tenores y por constancia para todas ellas (Tabla 1), es posible considerar que los cambios sobre la naturaleza de los racimos contenidos en el líquido son idénticos para las cinco aleaciones; por lo tanto, no serán considerados más allá de lo descrito.

En la Tabla Periódica, los elementos mayoritarios C y Si que están alejados del Fe, tienen las siguientes características:

- (1), Ambos pertenecen al grupo IVB de diferentes períodos cortos; el C al primero y el Si al segundo.
- (2), Sus configuraciones electrónicas en sus estados base son: $C = (Ar)1s^22s^22p^2$ y $Si = (Ne)3s^23p^2$; por lo tanto, al formar soluciones, ambos son elementos “sp” que inyectan electrones a la banda “d” para mejorar el intercambio $s \leftrightarrow d$ del Fe, lo cual conduce (Zhukov, 1993) a aumentar la concentración de electrones-p en el líquido.
- (3), El Si, a pesar de lo anterior, a cualquier tenor de adición no se comporta de manera similar al C con respecto al Fe; porque a medida que aumenta su concentración, como sucede en las aleaciones en estudio, se transforma (Zhukov, 1993; Zhukov, 1975; Il’inskii, 1988) de donante a ser activamente interactivo con el C, efecto conducente a estabilizar los enlaces Fe-C pudiendo finalmente llegar a producir SiC como fase de equilibrio.

Es importante señalar que todos los racimos son metaestables, porque (Sirota, 2005) el tiempo de equilibrio local entre ellos es sustancialmente mas corto que el tiempo de relajación de la metaestabilidad de los átomos individuales; cada estado metaestable, puede corresponder a un conjunto de procesos de relajación.

De lo anteriormente establecido, la interpretación atomística de la naturaleza de la solución líquida, requiere tomar en cuenta la distribución electrónica de cada soluto con relación al solvente; en particular, sus electrones de las capas de valencia. Un átomo al aceptar electrones, remueve (Zhukov, 1993)

electrones de las capas “s” y “d” de los átomos de Fe así como de los electrones-p de los grupos grafitoides contenidos en el líquido. La consecuencia de estos efectos es que ese átomo aumenta su densidad electrónica de valencia con momentos de giro desapareados, lo cual conduce a intensificar los tipos de enlace M/M y M/C (Il’inskii, 1998). La intensificación en la interacción M/C tiende a fortalecer el enlace químico del C en las soluciones sean líquidas o sólidas, traduciéndose en una reducción del coeficiente de actividad termodinámica g_C del C disuelto, debido (Zhukov, 1993) a que disminuye la cantidad de electrones móviles en el líquido, (electrones-p). Este hecho, disminuye tanto el tamaño como el número de racimos grafitoides presentes en él, lo cual se traduce (Zhukov, 1993; Jiyang, 2009; Zhukov, 1975) en disminución de la submicroheterogeneidad del baño. Es un efecto típico de todos los metales formadores de carburos, situados al lado izquierdo del átomo de Fe en la Tabla Periódica (Il’inskii, 1998).

Al ser mantenidas las aleaciones Fe-C-Si, con contenidos de C superiores a 3,0 % por períodos sustanciales de tiempo a elevadas temperaturas de sobrecalentamiento, a pesar de que en los racimos C-C las distancias interatómicas y el número de vecinos se mantienen aproximadamente constantes, decrece su viscosidad que es muy sensible a la microheterogeneidad del líquido (Sirota, 2005). Los racimos grafitoides (C_n) contenidos en ese fundido, por efectos de la elevada temperatura (Sirota, 2005; Kulbovskii, 2007) disminuyen en número y en tamaño; eventos que al aumentar los electrones-p en el líquido, inciden sobre la nucleación de grafito, de austenita y de cementita al solidificar. Consecuencias de estos efectos, son observables en el barrido microestructural de la figura 3, donde hay presencia de diversidad morfológica del grafito, representada por los diferentes tipos; presencia de austenita y de ledeburita.

Al aumentar el grado de dispersión y también aumentar la energía superficial del líquido como sucede en el intervalo de temperaturas críticas, ($T_{k1}-T_{k2}$), aumenta el grado termodinámico de sobresaturación (Sirota, 2005) de solutos en el líquido y por lo tanto se mejora las probabilidades de relajación, eventos que tienden a aumentar los volúmenes de los racimos metaestables de fases que tienden a estabilizarse. Para iguales tenores de C y Si contenidas en la aleación, el efecto (Kulbovskii, 2007) del Si en el descenso de la energía superficial del Fe líquido es sustancialmente menor a la del C.

Observando la Tabla 1, se encuentra que las relaciones en contenidos de C a Si, en promedio, son muy cercanas a la relación 4/1. Si en ella detallamos los valores de la última columna, es apreciable que las aleaciones “normales” tienen los menores valores: 3,46 para aleación $S_C = 1,11$ y 3,70 para $S_C = 1,18$; mientras que para las “anómalas” esas relaciones son mayores. Estos resultados junto a la apreciación que las composiciones de C, indican que para las “anómalas”, su contenido en C siempre es mayor para cada tipo de aleación. Cuando el tenor de Si $< 1,2\%$, a pesar que el C sea mayor a 3,5 % es muy difícil (Jiyang, 2009) que al solidificar se obtenga una microestructura totalmente grafitica gris. También se aprecia en la Tabla 1, que todas las aleaciones “anómalas” sus tenores en Si son menores a 1,20 %, confirmándose en el perfil microestructural de la figura 2 (b), la diversidad morfológica del grafito. Todo lo anterior sirve para argumentar que se puede asignar el mayor efecto al C sobre los cambios en la naturaleza y en las variaciones en la Constitución de las aleaciones líquidas bajo consideración.

Para las dos aleaciones cuyas gráficas (T-t) son “normales”, sus respectivas temperaturas de sobrecalentamiento, T_{homo} , son diferentes, figura 2 (a), pero están cerca del límite crítico T_{k1} . Al enfriarse esos líquidos en el intervalo $[T_{k1}-T_L]$, debido a sus histéresis, hay progresividad descendente de los cambios en sus viscosidades cinemáticas con valores menores y con mayores valores de sus energías superficiales, al compararlas con los correspondientes valores de calentamiento. Lo establecido significa, que las variaciones de estas propiedades termofísicas en este intervalo son de tendencia monótona.

Para las aleaciones “anómalas” sus líquidos a T_{homo} , también son diferentes entre las tres aleaciones, pero cercanas a T_{k2} . En el transcurso del enfriamiento entre $[T_{homo}-T_{k1}]$, los fenómenos de histéresis en las propiedades termodinámicas son: la energía superficial y la viscosidad cinemática, son menores a las de calentamiento; sin embargo, son diferentes las tendencias en sus comportamientos. Las energías superficiales de cada líquido desciende linealmente con la misma pendiente a la del intervalo $[T_{k1}-T_L]$, pero sus viscosidades cinemáticas ascienden linealmente durante el enfriamiento entre $[T_{homo}-T_{k1}]$. Por supuesto, estas variaciones junto a la competencia en las características donante-aceptante de electrones entre el C y el Si, conducen a las variaciones en la estabilidad-inestabilidad de los racimos del líquido durante el enfriamiento del líquido.

Se deduce entonces, que estos eventos son los que instantáneamente afectan la naturaleza de la Constitución del Metal y por lo tanto, son las causas que dan origen a las variaciones en los comportamientos de las pérdida de calor sensible durante el enfriamiento del líquido y a la forma de solidificar como lo muestran las figuras 1 a 6.

IV. CONCLUSIONES.

Los comportamientos “anómalos” observados en las historias térmicas de las aleaciones hiper-eutécticas Fe-C-Si, con $S_C = 1,11$ y $S_C = 1,18$, enfriadas entre 6 y 8 °C/s, al ser analizadas a través del concepto de Constitución del Líquido, permite concluir que las causas se deben a:

- a.- El sobrecalentamiento hasta temperaturas ligeramente menores a la crítica T_{k2} , altera las propiedades termofísicas de energía superficial y viscosidad cinemática del líquido de manera diferente a las “normales”.
- b.- Estas alteraciones provienen de las interacciones donante-aceptante de electrones entre el C y el Si, las cuales generan cambios instantáneos en la metaestabilidad de los racimos existentes; en particular sobre los grafitoides. Se ve reflejado en el comportamiento de las gráficas de pérdida de calor contenido al descender la temperatura en la región previa al inicio de la solidificación.

V. AGRADECIMIENTOS

Se agradece a la empresa Mahle Engines Components, Japan, por dar permiso para esta publicación a través de uno de sus autores (FT).

VI. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.

- 1.- Hillert M. (1968). “*Some Theoretical Considerations in Nucleation and Growth during Solidification of Graphitic and White Cast Iron*”. Recent Research on Cast Iron, Gordon and Breach, 101-128.
- 2.- Il'inskii V.A., Zhukov A.A., Kostyleva L.V., and Abdullaev É.V.. (1988) “*Recent Advances in Graphitization Theory. Relation between Primary and Secondary Crystallization of Graphitizing Iron-Carbon Alloys*”. Metals Science and Heat Treatment, Vol. 30, N° 10, p. 737-744.
- 3.- Jiyang Z., (2009). China Foundry, Special Report, Vol. 6, N° 1, 57-69.
- 4.- Khakimov O., Tyagunov G.V., Baryshov E.E., Kostina T.K., Baum B.A., and Silin A.M. (1995). “*Effect of Melt State on the Solidification of Fe-C-Si Alloys*”, Russian Metallurgy (Metally), Vol. 6, 9-12.
- 5.- Kulbovskii I.K. and Bogdanov R.A. (2007). “*Effect of “melt-crystal” Interface Surface Energy in Iron on its Structure in Castings*”, Metals Science and Heat Treatment, Vol. 49, N° 7-8, 384-386.
- 6.- Neumann F. and Dötsch E. (1975). “*Thermodynamics of Fe-C-Si Melts with particular emphasis on behavior of carbon and silicon*”. The Metallurgy of Cast Iron, Georgi Pub. Co, 31-55.
- 7.- Neumann F. (1968). “*The Influence of Additional Elements on the Physico-Chemical Behavior of Carbon in Carbon Saturated Molten Iron*”. Recent Research on Cast Iron, Gordon and Breach, 659-705.
- 8.- Quintero Sayago O. (2007). “*Características Microestructurales de una Aleación Comercial de Hierro Nodular*”. Rev. Latinoamericana de Met. Mat. Vol. 27, N° 1, 28-39.
- 9.- Quintero Sayago O. (2009). Principios de Tecnología de Fundición, Editorial Equinoccio.
- 10.- Sánchez G. (2011). “*Evaluación Termo-Microestructural de dos Fundiciones de Hierro con $S_C = 1,18$* ”. Proyecto de Grado en Ingeniería de Materiales. Universidad Simón Bolívar.
- 11.- Sirota N.N. (2005). “*About the Thermodynamics of Excited States*”, Metals Science and Heat Treatment, Vol. 47, N° 11-12, p. 531-537.
- 12.- Torres F. (2008). Mahle Engines Components, Japan.
- 13.- Vásquez E. (2011). “*Evaluación Termo-Microestructural de tres Fundiciones de Hierro con $S_C = 1,11$* ”. Proyecto de Grado en Ingeniería de Materiales. Universidad Simón Bolívar.
- 14.- Zalkin V.M. and Kraposhin V.S. (2010). “*Structure of Iron-Carbon Melts. About stability of cementite in melts*”, Metals Science and Heat Treatment, Vol. 52, N° 1-2, p. 3-6.
- 15.- A.A. Zhukov A.A. (1993). “*Certain topics relating to the present state of the theory of graphitisation*”. Cast Metals, Vol. 6, N° 1, 2-8.
- 16.- Zhukov A.A., Levi L.I., Kliotskin Y.G., and Yaremenko G.P. (1975). “*Some Geometrical Aspects of Cast Iron Thermodynamics*” The Metallurgy of Cast Iron, Georgi Pub. Co, 97-152.

Tabla N° 1. Composiciones químicas ($\%_o$) de las aleaciones utilizadas, su eutecticidad y (C/Si)

Muestra	C	Si	Mn	Ni	Cu	P	S	Mg	%CE	S _C	C/Si
2-4	4,28	1,16	0,63	0,03	0,48	0,018	0,007	0,000	4,67	1,11	3,69
2-5	4,29	1,19	0,59	0,03	0,50	0,015	0,006	0,000	4,69	1,11	3,61
3-2	4,25	1,23	0,61	0,03	0,50	0,016	0,006	0,000	4,67	1,11	3,46
2-3	4,56	1,15	0,60	0,03	0,51	0,014	0,006	0,000	4,95	1,18	3,97
3-1	4,52	1,22	0,60	0,03	0,51	0,015	0,006	0,000	4,93	1,18	3,70

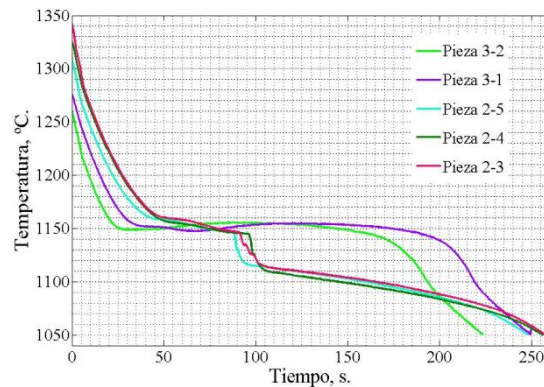


Fig. 1. Superposición de historias térmicas de enfriamiento y de solidificación para fundiciones con $S_C = 1,11$ (piezas 3-2, 2-4, y 2-5) y con $S_C = 1,18$ (piezas 3-1, y 2-4).

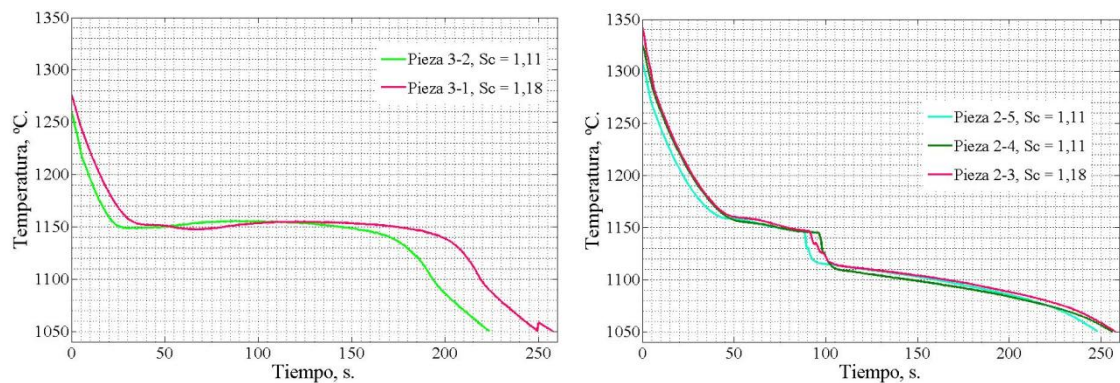


Fig. 2. Superposición de curvas de enfriamiento: (a) “normales”; (b) “anómalas”.

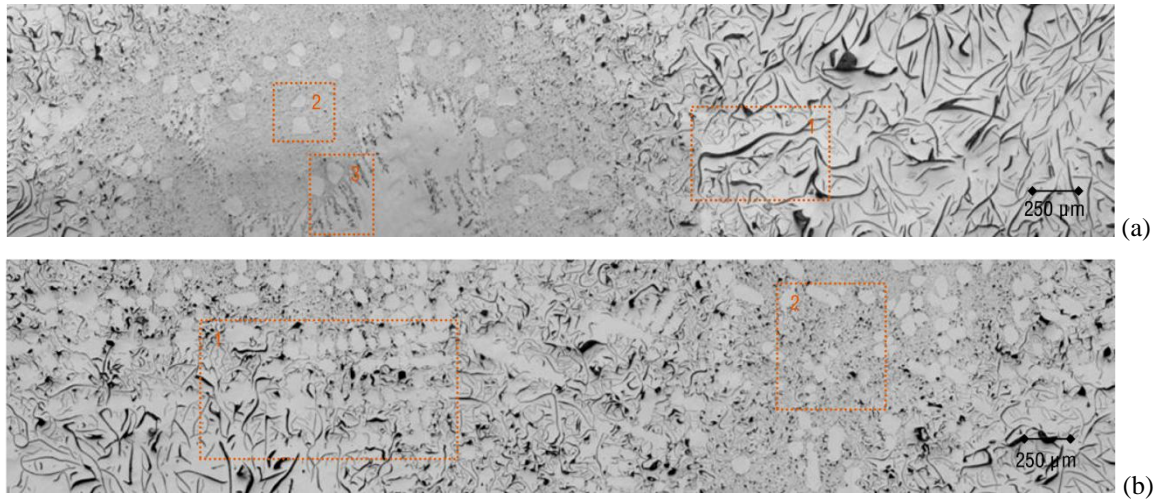


Figura 3. Microestructura sin ataque, para $S_C = 1,18$, en zona de ubicación de los termopares: (a), muestra 3-1; (b), muestra 2-3.

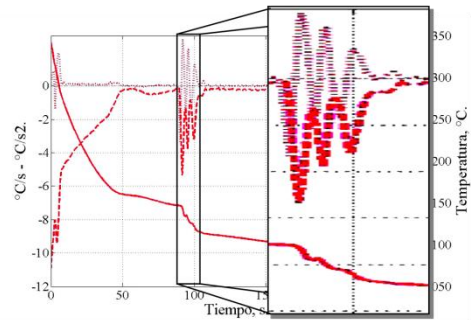
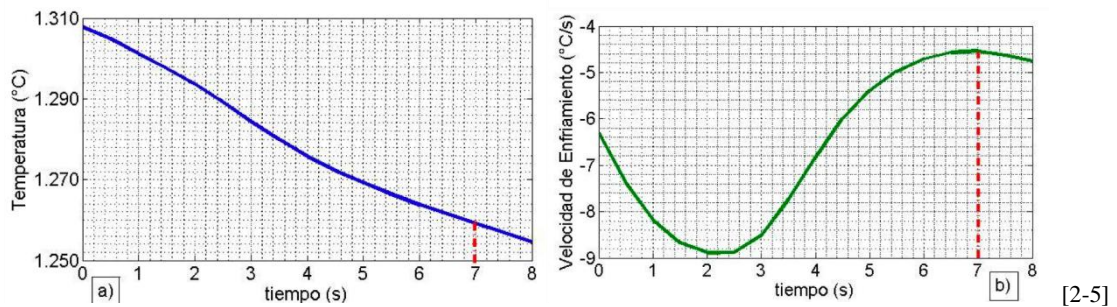
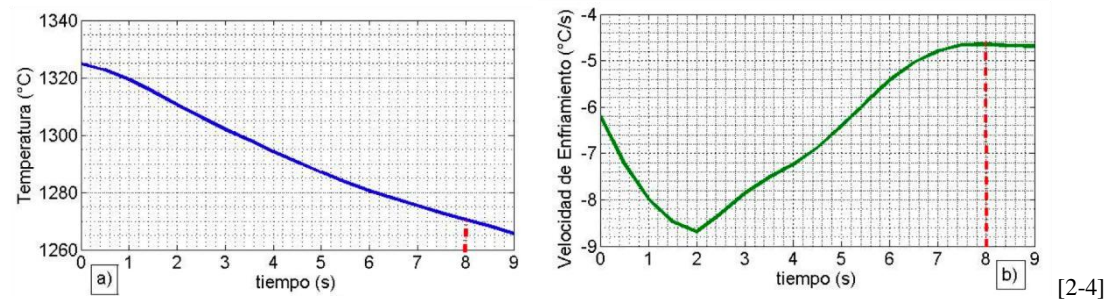


Fig. 4. Ampliación en la región de solidificación “anómala” para la aleación [2-3]. En líneas gruesas y continuas se tiene la gráfica (T-t), mientras que [(dT/dt)-t] se muestra en líneas gruesas discontinuas.



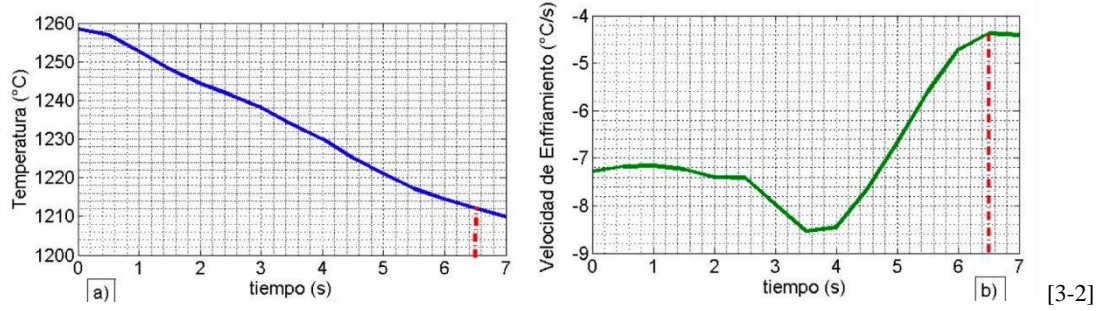


Fig. 5. Gráficas (T-t), (a); y [(dT/dt)-t], (b); durante el enfriamiento del líquido, $S_C = 1,11$.

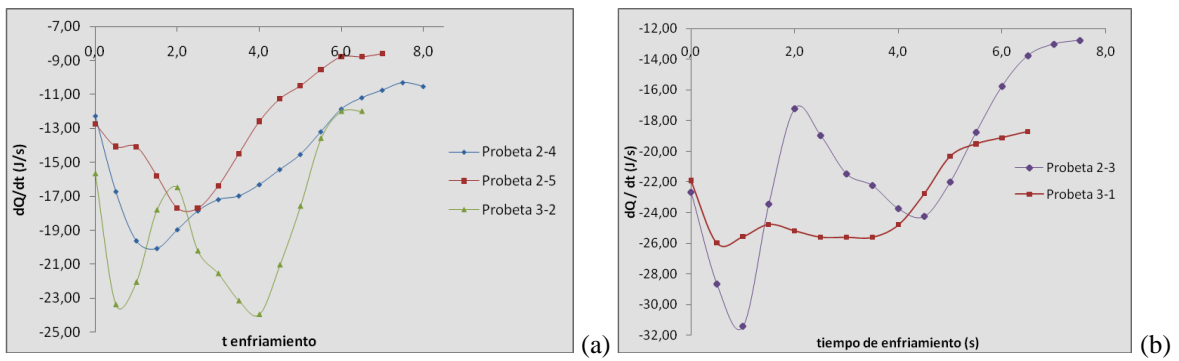


Figura 6. Pérdidas de Calor Contenido con el descenso de temperatura de las aleaciones líquidas.