Suplemento de la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales 2009; **S1** (3): 1379-1388

SOLIDIFICACION Y GRADIENTES EN EL LÍQUIDO I: ORIGEN DE LA FERRITA EN OJO DE BUEY ("BULL EYE") EN HIERRO DÚCTIL Y FUNDICIÓN VERMICULAR.

A . N . Roviglione

- ✓ Este artículo forma parte del "Volumen Suplemento" **S1** de *la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales* (*RLMM*). Los suplementos de la RLMM son números especiales de la revista dedicados a publicar memorias de congresos.
- ✓ Este suplemento constituye las memorias del congreso "*X Iberoamericano de Metalurgia y Materiales (X IBEROMET)*" celebrado en Cartagena, Colombia, del 13 al 17 de Octubre de 2008.
- ✓ La selección y arbitraje de los trabajos que aparecen en este suplemento fue responsabilidad del Comité Organizador del *X IBEROMET*, quien nombró una comisión *ad-hoc* para este fin (véase editorial de este suplemento).
- ✓ La *RLMM* no sometió estos artículos al proceso regular de arbitraje que utiliza la revista para los números regulares de la misma.
- ✓ Se recomendó el uso de las "Instrucciones para Autores" establecidas por la *RLMM* para la elaboración de los artículos. No obstante, la revisión principal del formato de los artículos que aparecen en este suplemento fue responsabilidad del Comité Organizador del *X IBEROMET*.

Suplemento de la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales 2009; **S1** (3): 1379-1388

SOLIDIFICACION Y GRADIENTES EN EL LÍQUIDO I: ORIGEN DE LA FERRITA EN OJO DE BUEY ("BULL EYE") EN HIERRO DÚCTIL Y FUNDICIÓN VERMICULAR.

A . N . Roviglione

Dpto. de Ingeniería Mecánica, Facultad de Ingeniería, Universidad de Buenos Aires, C.A. de Buenos Aires, Argentina.

** E-mail: arovi@fi.uba.ar*

Trabajos presentados en el X CONGRESO IBEROAMERICANO DE METALURGIA Y MATERIALES IBEROMET
Cartagena de Indias (Colombia), 13 al 17 de Octubre de 2008

Selección de trabajos a cargo de los organizadores del evento

Publicado On-Line el 29-Jul-2009
Disponible en: *www.polimeros.labb.usb.ve/RLMM/home.html*

Resumen

La ferrita en ojo de buey, es una microestructura que se presenta muy a menudo en situación de bruto de colada en fundiciones de hierro nodular y compacto (vermicular), poco aleadas y enfriadas lentamente. Consiste de un halo de ferrita (α), con una subestructura de granos grandes y no texturados que rodea totalmente al grafito eutéctico. Usualmente la microestructura se completa con proporciones variables del eutectoide metaestable perlita.

En los últimos años se han hecho avances substanciales en el estudio y esclarecimiento del modo de solidificación del eutético fundición gris en todas sus variedades. La existencia de dos modos de solidificación distintos: acoplado y divorciado, para las variedades laminares y vermiculares / nodulares respectivamente, sumada a la consideración de la posibilidad de coexistencia de tres fases reteniendo un grado de libertad, por tratarse de un sistema ternario, permiten estructurar una nueva explicación del origen de la ferrita α en halo y también, dar cuenta en forma satisfactoria de la menor extensión en que procede la transformación en las variedades laminares. Este trabajo explica como la transformación eutectoide en fase sólida ulterior a la solidificación, resultaría condicionada por procesos de apilamiento de Si y difusión de C en el líquido que tienen lugar durante la solidificación del eutéctico divorciado.

Palabras Claves: *Ferrita ojo de buey, Fundición gris, Solidificación eutéctica, Modificación Morfológica.*

Abstract

Bull eye ferrite is a frequently observed as cast nodular or compacted (vermicular) gray cast iron microstructure. It appears when lightly alloyed melts were slow cooled and consists of a thick halo of ferrite that completely surrounds the graphite phase having a non textured substructure of big grains. Usually, the matrix microstructure is completed with variable concentrations of methastable eutectoid pearlite. In the last year, substantial progress in the study and clearing up of the solidification mode of eutectic gray cast iron has been done. The existence of two modes of solidification: coupled and divorced for lamellar and nodular types respectively, was fully confirmed. This fact, added to the ternary nature of the systems that permits coexistence of three phases at equilibrium still retaining one variable, allow us to explore a new explanation for the genesis of bull eye ferrite. Also, it is possible to account for the lesser extension in which eutectoid transformation in llamellar types seems to occur. This work explains how the post-solidification eutectoid transformation would be conditioned by pile up process of Si and diffusion of C that take place in the melt during the divorced eutectic solidification.

Keywords*: Bull eye ferrite. Grey cast iron, Eutectic Solidification, Morphological modification.*

1. INTRODUCCIÓN

En este trabajo tomaremos la fundición de hierro gris como el producto de la solidificación, que procede según el diagrama de equilibrio estable, del sistema ternario Fe-C-Si exclusivamente, sin discutir los efectos de diversos aleantes habituales.

La ferrita en ojo de buey (denominada "bull eye" en la literatura cientifica en idioma inglés), es una microestructura que se presenta muy a menudo en situación de bruto de colada, en fundiciones de hierro nodular y vermicular. Consiste de un halo de ferrita (α), con una subestructura de granos grandes y no texturados que rodea totalmente al grafito eutéctico (G).Generalmente la microestructura se completa con proporciones variables del eutectoide metaestable perlita. Esta ferrita ha sido considerada

siempre como originada durante la transformación eutectoide que experimenta la austenita (γ) en fase sólida cuando procede parcialmente según el diagrama estable [1 y referencias allí incluidas]; ver tambièn luego1.1. Tal vez por ello no se ha reparado demasiado en la historia de la solidificación para dar cuenta del origen de la ferrita en halo a pesar de ser el primer paso ineludible para intentar describir cualquier microestructura.

El tipo ó morfología del grafito de la fundición parece ser mas crítico para la aparición del halo que la concentración de partida.

Nodulares: La microestructura ilustrada en la figura 1, con concentraciones variables en volumen de perlita, es el tipo de matriz más frecuente en bruto de colada del hierro dúctil.. El mote de cuño inglés empleado para denominarla se explica por su aspecto característico de "ojo" . La fase α, que se ve blanca revelada con nital ó picral, oficia de "esclerótica" y el esferoide de grafito de "pupila"

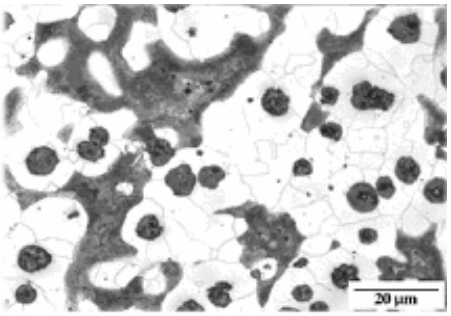


Figura 1. Ferrita en halo o "bull eye" en nodular.

Vermiculares: Las variedades vermiculares que generalmente presentan características intermedias entre las laminares y las nodulares son las campeonas en cuanto a la ocurrencia y extensión de este tipo de microestructura en bruto de colada. Notablemente, para la misma composición de partida e historia térmica desarrollan halos mas amplios (no se puede hablar de "ojos" en esta variedad pero el tipo de matriz ferrítica que rodea los vermes es perfectamente identificable como análogo al de las fundiciones dúctiles. Ver figura 2.

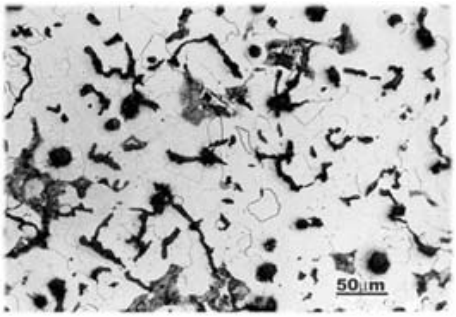


Figura 1. Ferrita en halo en vermicular

Laminares: Nunca se describe apelando a este nombre de fantasía la microestructura de las matrices de variedades laminares. No tanto porque es improbable que una lámina adquiera la apariencia de un ojo al ser rodeada por un halo de ferrita sino porque es infrecuente observar un ancho halo de ferrita rodeando cada lámina. En las variedades de grafito subenfriado tipos D y E (en adelante las morfologías se denominan siguiendo la clasificación ASM [2]) las matrices son casi siempre masivamente ferríticas, en la variedad B la ferrita acompaña generalmente sólo al núcleo subenfriado de la roseta y en las variedades tipo A y C si bien presentan una delgada zona de ferrita en contacto con el grafito (ver figura 3) tienen matrices predominantemente perlíticas.

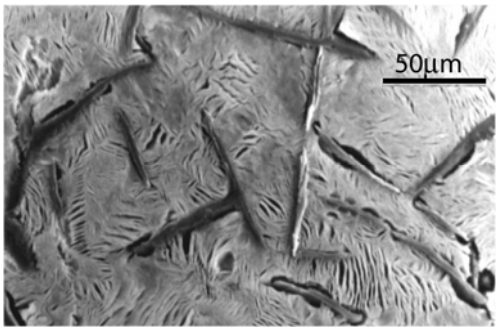


Figura 3. Ferrita en laminar SEM

1.1 Origen de la ferrita en halo - Explicación actualmente vigente.

Comenzaremos por las variedades nodulares que dieron origen a la denominación y en definitiva para las cuales se ha estudiado la ferrita en halo. Tanto en el modelo de solidificación de la variedad nodular conocido como uninodular [3] como en el plurinodular [4] se considera que los esferoides de grafito nuclean en el líquido independientemente de la austenita que lo hace por las suyas. Ambos elementos se observan claramente en experiencias de congelado a distintas fracciones sólidas [5]. En algún momento, *no determinado ni estudiado en*

profundidad se acepta que γ rodea al nódulo de G y lo encapsula (sin dar detalles de cómo tal cosa procede; si por simple inclusión ó por nucleación de γ sobre el G y posterior crecimiento periférico). A partir de entonces el nódulo sólo puede crecer por difusión en estado sólido a través de la cápsula de γ.

Durante el enfriamiento posterior a la finalización de la reacción eutéctica γ se sobresatura progresivamente en C y, como no hay nueva nucleación de G, el C difunde hacia los nódulos preexistentes produciendo un aumento del radio de los mismos. En consecuencia, en los nódulos habría dos tipos de grafito el primario de la cristalización desde fase líquida y el secundario producto de la difusión en fase sólida. Ciertamente esta doble estructura de los nódulos ha sido muy documentada.

Si no existiera el cambio alotrópico del Fe de fase γ a α a la temperatura eutectoide este proceso podría continuar hasta la temperatura ambiente. Pero, para alcanzar los bajos contenidos de C en solución compatibles en la ferrita eutectoide γ debe deshacerse de mucho mas C que sólo aquel que excedía la solubilidad a una dada temperatura durante el enfriamiento. Sin embargo, el sistema ternario Fe-C-Si estable no consigue establecer un frente eutectoide bifásico ferrita α/G capaz de evolucionar en forma cooperativa y acoplada (análogamente al del eutectoide metaestable perlita: α+ Fe_3C: cementita). Entonces, la difusión de corto alcance, característica de estos frentes bifásicos, mucho mas efectiva y controlable ante cambios de velocidad vía el ajuste del espaciado eutectoide, no tiene oportunidad de realizarse. Por ello, el C sigue difundiendo hacia los nódulos primigenios.

Es en la interfaz G/γ donde, desde una γ empobrecida en C nuclea α. Una vez nucleada α debería crecer a lo largo de la linea de triple (LTC) contacto G/γ/α [6] a los fines de mantener proximidad con las fase G y γ como requieren los flujos difusivos. Este proceso finalmente concluye al rodear α por completo el sumidero de C. Una vez aislado el G de la fase de alta temperatura γ se deberá superar el obstáculo de un proceso de difusión de C a través de la ferrita para continuar la transformación. En dicha circunstancia acontecería la nucleación, en la interfaz α/γ, del eutectoide metaestable α+ Fe_3C. Este eutectoide, favorecido cinéticamente por el mecanismo de difusión cooperativo y acoplado mencionado anteriormente, hace que la transformación continúe y concluya según el diagrama metaestable. *La extensión de la ferrita en halo sería entonces determinada por el tiempo que demora la aparición de la perlita.*

Sobre la base de este esquema la proporción de C depositado por difusión en fase sólida debería ser la misma para todas las variedades, puesto que depende del contenido de C de la γ eutéctica y, en principio, éste no debería ser influido por la morfología del G.

Es bueno señalar cierto aspecto no satisfactorio de la explicación. Es bastante lógico esperar que la mayor superficie especifica de las variedades laminares, su pequeño espaciado y su interconexión, actuarán beneficiando la difusión del C hacia el G. Una vez nucleada α esta tardaría mucho mas en aislar los sumideros grafíticos permitiendo que la LTC G/γ/α subsista por mas tiempo y, siempre que las distancias de difusión sean compatibles con lo tiempos disponibles durante el enfriamiento, la transformación debería proceder según el diagrama estable. Así se explican satisfactoriamente las matrices totalmente ferriticas de los laminares muy finos y de los núcleos de las rosetas de la variedad B. Pero, falla en explicar la delgadez de la ferrita que acompaña las variedades laminares de mayor espaciado A y C y la perlita en la periferia de B.

1.2 Motivo, hipótesis y objetivos del trabajo

La distinta extensión en que procede la transformación según las distintas morfologías del grafito, la desaparición imprevista del halo en nódulos inmediatamente vecinos, según ilustra la figura 4 y la relativa, pero existente, sensibilidad a la concentración de partida son hechos que no pueden ser explicados por el esquema que antecede.

Basado en la intuición de que el otro constituyente substitucional del ternario, el Si, que es un fuerte estabilizador de la fase α, debería jugar un rol en la aparición de la ferrita en halo y, por ende, en una nueva explicación que de cuenta de todos los elementos observables en las microestructuras nos proponemos: Explorar los efectos del apilamientos de Si (y deplesión concomitante del C) que tienen lugar en fase líquida durante la solidificación, para luego seguir los efectos de esta impronta en la ulterior transformación eutectoide.

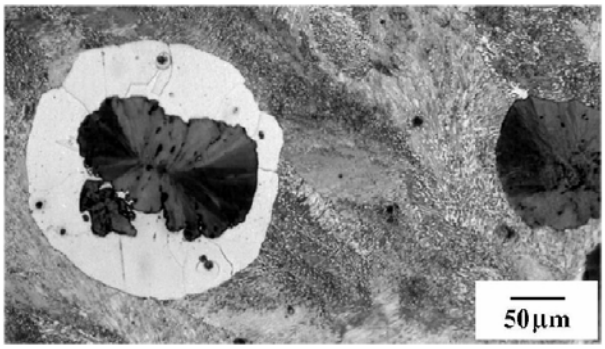


Figura 4. Uno si,... otro no?.

2. SOLIDIFICACIÓN DE LA FUNDICIÓN GRIS (estado actual del conocimiento).

En opinión de la autora para abordar el origen de la ferrita en halo es necesario previamente considerar el tipo de solidificación de las variedades laminares y de las modificadas morfológicamente.

En un trabajo anterior[7] hemos elaborado una teoría que explica el modo en que procede la solidificación de la fundición gris desde las variedades laminares, a través de las vermiculares (ó compactas), hasta llegar a las nodulares. Esta teoría difiere de los modelos actuales (ver 2.1)

En esta nueva explicación identificamos la desaparición de la interfaz común γ/G como la causa determinante del cambio de morfología del grafito (en adelante *Modificación Morfológica: MM*). Encontramos que la tensión interfacial γ/G es el único parámetro que conecta y controla la aparición de las tres variedades y establecimos la existencia de un único elemento básico constituyente de las variedades vermiculares y nodulares: las dendritas foliadas de grafito (DFG); ver figura 8 en 3.3.

Tal vez, lo más importante de esta nueva explicación de la MM, resida en que involucra a todas las fases eutécticas es decir a el líquido, la γ y el G, en tanto, en las teorías tradicionales se la explica casi exclusivamente desde la fase G **.

Pero, la MM es una respuesta de conjunto a un cambio químico que afecta no tanto a la composición global del fundido, como a las concentraciones interfaciales de elementos surfactivos (S y O). En el apendice de [7] se demuestra, sobre la base de datos experimentales de distintos autores y un enfoque termodinámico clásico, que *la existencia de la interfaz γ/G es termodinámicamente imposible cuando se han removido los elementos surfactivos.*Y, la conclusión mas relevante para el estudio del origen del halo es que *los sólidos pierden totalmente la potencialidad de nucleación recíproca.*

2.1.1 Teoría MM "in brevem"

Hasta la remoción del S y O del fundido (operado por la acción de las aleaciones empleadas para producir el cambio morfológico), en las variedades laminares, existe una interfaz común γ/G.

** Por ejemplo se ha atribuído la MM a: 1- defectos cristalinos tales como dislocaciones de hélice autoperpetuantes emergentes en los planos basales del G, 2- a la anisotropía de crecimiento (Velocidad de crecimiento de los planos prismáticos ≠ Velocidad de los planos basales) del G, 3- a envenenamientos selectivos de sitios activos de crecimiento del G, 4- a nucleación en burbujas del G, 5- a inestabilidades morfológicas del G por apilamiento de solutos inertes, etc., ...pero siempre del grafito.

La causa de la MM sería la pérdida de capacidad para seguir manteniendo dicha interfaz común entre los sólidos eutecticos sin S y O adsorbido en los planos basales {00.2}. Esto conlleva la pérdida del mecanismo acoplado por difusión de corto alcance en fase líquida esencial para un crecimiento complementado y auto-sostenido, donde cada sólido reyecta hacia su vecino los átomos que éste necesita para crecer y viceversa. A partir de la desaparición de la interfaz cada fase sólida deberá crecer en contacto directo sólo con el fundido (Crecimiento divorciado).

Subsidiariamente, y por efecto de la desorción del S de los planos prismáticos {10.0} el G, cambia de modo de crecimiento de no facetado (controlado por difusión) a facetado (controlado por defectos cristalinos). Es decir en contacto con un fundido rico en S y O el G crece igual que su compañero eutéctico el Fe (γ) con una interfaz de alta movilidad y con agilidad de respuesta ante cambios de dirección de la fuerza impulsora. Pero, la remoción de los elementos surfactivos, convierte la interfaz G/líquido en singular o facetada donde es el tipo de defecto cristalino activo en la provisión de escalones para la incorporación de los átomos el que determinala dirección de crecimiento, más allá de la dirección e intensidad de la fuerza impulsora local.

En los planos prismáticos de G siguen estando no obstante los sitios donde se adicionan los átomos de C (problamemte maclas de rotación y por lo tanto los cristales se desarrollarán en las direcciones prismáticas [10.0]. De esta manera el G se despliega en el líquido bajo la forma de cristales planos muy delgados y totalmente facetados en todas sus caras (llamados Dendritas Foliadas de Grafito- en

adelante DFG – que han sidi descriptas e ilustradas en [7]; figuras 12 a) ,b) y c) y figura 13 a) y b)). Estos cristales evolucionan con independencia de γ hasta que la fracción sólida se incrementa al punto que las fases comienzan a colisionar con ellas. Cuando ello ocurre comienza un proceso de compactación de las DFG aún inmersas en el líquido de los canales líquidos donde se estaban desarrollando. Estos canales líquidos son los espacios dejados por γ y pueden ser interdendríticos, intercelulares ó intergranulares (en [7] se han obtenido e identificado grafitos vermiculares de los tres tipos). Las hojuelas de G al ser compactadas por la γ vecina copian las formas redondeadas de los canales de ésta y de allí deriva su apariencia agusanada. El compactado procede fácilmente porque debido a la delgadez de los cristales de G está disponible un mecanismo de deformación plástica por maclado que permite curvar los planos basales{00.2}. Debe notarse que el último líquido en solidificar acompaña a las DFG.

El origen del nódulo sería el siguiente: El G nuclea heterogéneamente y evoluciona como cristales planos facetados DFG a partir del substrato. Este ensamble policristalino de finas laminillas que radian desde la simiente se halla inmerso en un fundido que ha sido intensamente desulfurado y desoxidado y por lo tanto presenta una mayor energía superficial e interfacial. Si la energía interfacial de los {00.2} del G con el líquido ha aumentado por encima de un valor tal que convierte la interfaz {00.2}/l en no sustentable desde el punto de vista energético; ver Apéndice de [7], las DFG se verán forzadas a minimizar su área de contacto con el líquido plegándose sobre sí mismas y envolviéndose hasta formar esferoides. Bajo presión metalostática, inmersas en una masa líquida viscoelástica de elevada tensión interfacial las DFG que son formas con una mínima relación espesor a largo u ancho y enorme relación superficie a volumen no serán estables***. El esferoide ya configurado continúa exponiendo planos prismáticos al fundido es allí donde el C podrá incorporarse para continuar el crecimiento.

2.2 Diferencias relevantes

Para el origen del halo de ferrita las siguientes características del actual modelo de solidificación de la variedades Modificadas Morfológicamente se diferencia de los anteriores en los siguientes hechos importantes:

- ✓ No existe posibilidad de nucleación de γ por G. Los sólidos no tienen interfaz común durante la solidificación
- ✓ Los flujos difusivos necesarios para el crecimiento de los sólidos se establecen siempre a través del líquido y son de largo alcance.

***El curvado de elementos delgados bajo presiones hidróstaticas no es un hecho sorprendente sino el comportamiento mecánico inestable esperable de formas esbeltas sujetas a fuerzas no conservativas estudiado en la mecánica del sólido continuo. Inexorablemente durante su crecimiento y para cada presión metalostática particular las DFG alcanzarán la relación de esbeltez crítica se volverán inestables y se deformarán curvándose primero elástica y luego plásticamente. El mecanismo de deformación plástica será, una vez más, el maclado ya mencionado que consume muy poca energía y la fuerza impulsora será la disminución de la energía libre interfacial.

- ✓ El contacto entre los sólidos es tardío y se produciría hacia el final de la solidificación. En este esquema de solidificación γ, el fundido y las DFG interactúan entre sí fundamentalmente en forma mecánica siendo γ el medio compactante de la DFG en las variedades vermiculares y el líquido el correspondiente para las variedades nodulares.

Nótese que en este trabajo no se discute qué se entiende por célula eutéctica de las variedades nodulares, en opinión del autor, un concepto, inaplicable cuando se trata de crecimiento divorciado.

2.3 Termodinámica-Equilibrios restringidos

Para usar datos termodinámicos en un proceso de no equilibrio como la solidificación y en la explicación del origen del halo debemos hacer ciertos supuestos generales expuestos magistralmente por Baker y Cahn [8].

1.-Así, nos será posible, si no existen interacciones de largo alcance, aplicar la termodinámica localmente y, siempre y cuando, los "locus" de dos procesos en consideración se hallen separados por distancias mucho mayores a las distancias características involucradas en los eventos estudiados, podremos tratar éstos como aislados e independientes. Por ello, para las variedades modificadas morfológicamente que, según nuestra explicación de la MM, crecen en forma divorciada podremos tratar la nucleación y precipitación (cristalización) de γ y G desde un fundido sobresaturado en ambos, como dos procesos independientes.

Además, se considerarán las hipótesis de equilibrios restringidos y ó condicionados siguientes:

2.-La hipótesis de equilibrio local, que parte de considerar que si algunos procesos ocurren a velocidades muy lentas respecto de otros, puede considerarse que éstos últimos han alcanzado ya el equilibrio. Por ejemplo, la velocidad a la que los átomos se incorporan al sólido en la interfaz y la relajación del sólido mismo son procesos mucho mas rápidos (para determinado rango de velocidades de crecimiento que son las supuestas en este trabajo) que el propio avance de la interfaz. Merced a esto se puede considerar que las concentraciones de solutos en fases coexistentes pueden haber alcanzado los valores que tendrían si dispusieran de infinito tiempo para hacerlo y podremos usar los coeficientes de partición de equilibrio, las lineas y superficies y todo otro elemento de los diagramas de fases.

2.- Equilibrio restringido por movilidad difusional (Paraequilibrio): Se considera cuando un soluto tienen mucha mayor movilidad que otro. Por lo cual alcanzará el equilibrio de su potencial químico de equilibrio en todo momento para toda concentración local de los solutos que no difunden rápidamente En particular si nuestro fundido respondiera a un modelo de líquido similar al que emplea [9] para el ternario Fe-C-Si el Si seria susbstitucional y el C intersticial y la movilidad del último muy superior. Luego, para cada actividad local de Si, se puede obtener la correspondiente actividad y concentración local de C del potencial químico de equilibrio del C.

3.- Equilibrio metaestable: que implica que las fases que están realmente presentes pueden alcanzar un equilibrio, idéntico en sus propiedades a todo equilibrio, aunque (y bajo la sóla condición de que) la/s fases de equilibrio no estén presentes. En particular, en ausencia de la fase estable γ el líquido sobresaturado en ésta (metaestable) puede alcanzar un estado de equilibrio con la fase G. Y, si apareciera otra fase metaestable en equilibrio con él podríamos seguir empleando la termodinámica para estudiarlo.

3. COMO SE FORMA EL HALO

3.1 En nodular

Supondré que la nucleación y cristalización de γ y G ocurren espacialmente tan separadas entre sí que el supuesto 1 resulta aplicable.

3.1.1 Subsistema alrededor de γ

Enfocaré la atención primeramente en el subsistema donde evoluciona γ. Según lo muestran numerosas experiencias (y es hipótesis central en este modelo) esta fase no tienen poder nucleante sobre el G y evolucionará como lo haría una dendrita libre de una solución sólida. Al cabo de poco tiempo se desarrollará un régimen estacionario, para lo cual debe establecerse en el líquido, delante de la interfaz γ/l, perfiles de concentración (apilamientos ó deplesiones) que provean los gradientes adecuados para que γ pueda crecer a velocidad V constante con una concentración $C^i\gamma = C_0$ para ambos solutos (donde $C^i\gamma$ es la concentración de i en γ; i: Si, C). En esas condiciones $C_l^i* = C_0/k_\gamma^i$ (donde C_l^i* es la concentración de i en el líquido precisamente delante de la interfaz). El C particiona con $k_\gamma^C < 1$ y el Si con $k_\gamma^{Si} > 1$.

Para la velocidad V de avance de la interfaz considerada en este trabajo podremos suponer válido el equilibrio local en la interfaz y los coeficientes serán los de equilibrio.

Obviamente las distancias características, del orden de D^i_l/V (siendo D^i_l el coeficiente de difusión de i en el líquido) deberán ser mucho menores que las distancia con otras dendritas y nódulos.

En tanto el líquido se comporte como sumidero infinito de calor y de solutos no habrá más cambios. La dendrita exhibirá un zonamiento típico de solución sólida con un enriquecimiento de Si en el eje del axón principal y también en los correspondientes de las ramificaciones secundarias. Volveremos a esta dendrita cuando se encuentre con un nódulo.

3.1.2 Subsistema alrededor del nódulo de G

(consideraremos ya formado el ensamble esferoidal de DFG).

El grafito es la forma alotrópica estable del C puro y en todo su rango de existencia no manifiesta cambios de estructura y composición con el descenso de la temperatura como lo hace su par eutéctico γ . Este estado de cosas continuará hasta la temperatura ambiente cualquiera sea la fase solución que acompañe al G (γ ó α). Una vez formada la fase estable G actuará como sumidero del C en solución y la concentración del fundido al descender la temperatura deberá ser tal que asegure la igualdad de potenciales químicos del G en grafito y G en el fundido.

El G prácticamente no admite solubilidad de Si ni de cualquiera de las fase que éste elemento podría formar: siliciuros de Fe ó carburos de Si

(recordemos que en este trabajo sólo discutiremos el ternario Fe-C-Si). Por lo tanto, los coeficientes de partición de equilibrio serían aproximadamente cero y el apilamiento en la interfaz correspondería a una concentración infinita. A medida que el C se incorpora al G y aumenta el volumen del nódulo el Si es desplazado y se apila en la interfaz G/l. Como la difusividad de Si en el fundido, aunque mucho menor que la del C, no es nula, al cabo de un tiempo se establecería el perfil típico de difusión de una esfera creciendo en estado estacionario $C_l(r) \cong 1/r$ ($C_l(r)$: perfil de concentración del líquido enfrente de la interfaz).

Un cálculo muy simplificado donde se iguala el área sombreada del rectángulo que representa al soluto desplazado por el G al área bajo la curva $C_l(r)$; ver figura 1, permite estimar la concentración $C_l^{Si}*|_R$ de Si [%p] en el fundido frente a la interfaz G/líquido a un radio instantáneo R del nódulo. Ver tabla 1 para dos composiciones de partida del fundido.

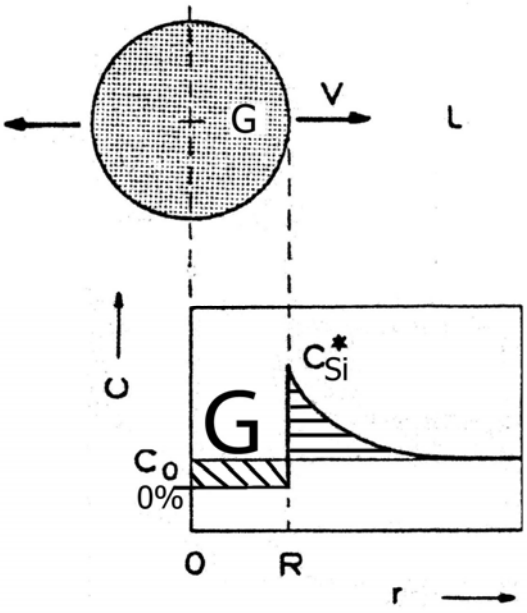


Figura 5. perfil de concentración de Si.

Tabla 1. Apilamiento de Si en la Interfaz G/líquido para distintas concentraciones de partida.

C_0	C_E	C [% p]	Si[% p]	C_l^{Si}* [% p]
Eutéctica	4,3	3,5	2,6	6,35
Hipereutéctica	4,80	3,5	4,2	10,26

C_0 : Concentración de partida del fundido.
C_E: Carbono equivalente = %C + 0,31 %Si.
C_l^{Si}*: Si porcentual en peso [%p] en la interfaz.

Para estudiar los flujos difusivos que se realizan en direcciones opuestas (el Si hacia el fundido y el C hacia el nódulo) debido a la fuerte sinergia entre estos elementos sería incorrecto emplear los perfiles de concentraciones crudamente sino que se impone considerar las actividades condicionadas de ambos elementos.(Por ejemplo, no podríamos usar directamente la Ley de Fick pues ella usa implícitamente gradientes de concentraciones como fuerzas impulsoras de la difusión*).

Las actividades condicionadas está ya implícitas en los datos de equilibrio que emplearemos en este trabajo debidos a Miettinen [9].

* Palmaria muestra de lo errado que sería hacerlo de otra forma es el conocido fenómenos de difusión contra gradiente, "up hill difusión", estudiado en pares de difusión de aceros con distintos contenidos de Si y C; [10].

Entonces, dado que la difusividad del C en el fundido es tan alta ($3{,}8.10^{-5}$ cm^2/seg a 1156ºC;[11]) es válido el supuesto de equilibrio restringido 2 y para el apilamiento de Si existente podremos seguir punto a punto como discurre en función de la fracción en peso de Si la correspondiente de C siguiendo la linea líquidus de equilibrio del fluido con el G ver figura 2.

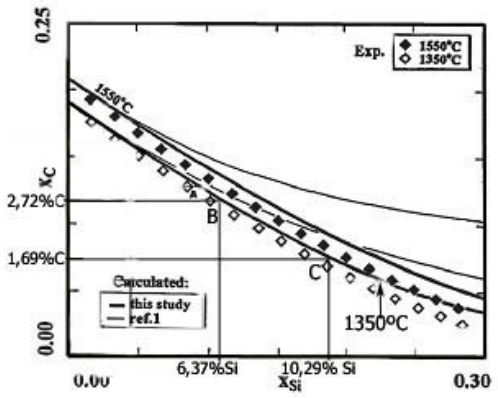


Figura 6. Liquidus en equilibrio con G en función de las fracciones molares de Si y C de []. Se indican en [%p] las composiciones del presente trabajo

Lamentablemente la isoterma más baja calculada por [9] corresponde a los 1350°C, un tanto alta para las temperaturas de solidificación del ternario de $C_E \approx$ Ce (Ce: concentración eutéctica) pero, a los fines de la discusión del presente punto es aún útil. En tabla 2 se listan los valores estimados de las concentraciones en peso de C en equilibrio en la interfaz G/l del ternario

Tabla 2. Concentración de C en la Interfaz G/líquido para distintas concentraciones de partida.

C_0	C_E	Si[%p]	C_l^{Si}* [% p]	C_l^{C}*[%p]
Eutéctica	4,3	2,6	6,35	2,72
Hipereutéctica	4,8	4,2	10,26	1,69

C_0 : Concentración de partida del fundido.
C_E: Carbono equivalente = %C + 0,31 %Si.
Si[%p]:Si porcentual en peso [%p] de partida.
C_l^{Si}*: Si porcentual en peso [%p] en la interfaz .
C_l^{C}*: C porcentual en peso [%p] en la interfaz .

Lo primero que observamos es que el apilamiento de Si parece actuar como una verdadera bomba osmótica enviando el C del fundido al nódulo más eficientemente (la conservación de la materia impone que la disminución de concentración del fundido $\Delta C = C_0 - C_l^{C}$*: 0,8 y 1,8[%p] se corresponda con el C depositado en el nódulo). Cualquiera fuese la concentración de partida (partiendo de C_E = Ce) el fundido varía su composición acercándose contínua y rápidamente hacia el sistema binario Fe-Si.

En la figura 3 se reproduce de la misma fuente [9] la proyección de la superficie liquidus del Fe - C- Si.

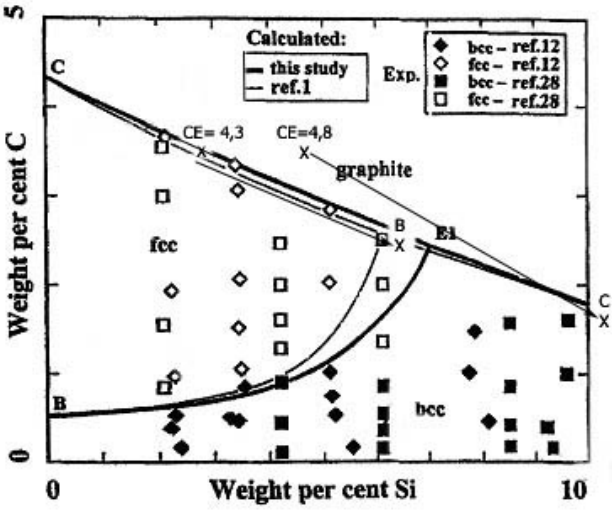


Figura 7. Superfice liquidus de las fases bcc y fcc en equilibrio con G en función de las concentraciones en peso de Si y C de [12].

Ubicados los pares de concentraciones de tabla 2 en dicho gráfico nos muestran que, a 1300°C, el líquido inmediato al nódulo se ubica fuera del campo de estabilidad de γ. Partiendo de un CE = eutéctico la atmósfera perinodular (punto B) se ubica finalmente en una región donde las dos fases sólidas γ y α podrían coexistir (la línea B´E corresponde a un peritéctico, el punto E cae entre las dos líneas calculadas en los dos trabajos que se comparan en [9]). Cuando la composición es hipereutéctica (punto C) el líquido inmediato al nódulo se encuentra definitivamente en el campo donde es estable la ferrita.

Es difícil predecir que fase nucleará y dónde. No parece que haya potencialidad recíproca entre G y α puesto que, en dicho caso, se podría nuclear el eutectoide bifásico estable. Se requerirán estudios ulteriores para saber si la ferrita proviene ó no directamente de la solidificación (cosa que, en principio, para composiciones eutecticas ó hipereutécticas sería posible según se ha mostrado). Pero, más allá de cual de las dos fases acompañe al G cuando concluye la solidificación de la aleación los gradientes de concentraciones existentes en el líquido perinodular *difícilmente se puedan borrar durante la solidificación (ver 3.2)*

Estos gradientes de solutos serán siempre estabilizadores de la fase bcc tanto en el líquido como en la ulterior transformación de fase sólida. Hay más Si que aquel de la composición de partida acumulado alrededor del nódulo y éste ha potenciado con su presencia la difusión de C llevándola a valores muy bajos en el entorno del nódulo ya desde la fase líquida.

Esto sucede con una extensión espacial regulada por la razón D_l^{Si}/V que se compara con el radio del nódulo (el espesor de la capa límite alrededor de una esfera en crecimiento estacionario es casi igual al radio y se incrementa con el tamaño de la esfera). *Ése es, precisamente, el orden de espesores típicos que se observan en los halos.*

Pero, la atmósfera líquida perinodular puede ser destruída eventualmente (corrientes convectivas, colisiones, etc.) y si ello sucede el nódulo en contacto con el fundido de composición promedio no desarrollará el halo ó lo hará en menor proporción. Tal vez sea esa la razón de lo observado en figura 4 imposible de explicar si todos los nódulos fueran tempranamente envueltos por γ sólida de composiciones eutécticas (Es importante notar que en un sistema ternario la coexistencia de tres fases no impone una invariancia de temperatura y las concentraciones de las fases tampoco son fijas pues varían en el rango de T eutectico).

3.2 Encuentro de γ y G

Examinaremos la situación donde el supuesto 1 deja de ser válido.

Cuando una dendrita se aproxima a la atmósfera

perinodular lo primero que se modificará serán los apilamientos de C y deplesiones de Si con los cuales mantenía su crecimiento estacionario. Por lo tanto la velocidad de crecimiento podría aumentar, disminuir, anularse e incluso hacerse negativa, es decir ocurrir refusión, Hasta ese momento ambos solutos disminuían su potencial químico al alojarse en el sólido. Pero, ahora, según sea la temperatura y concentración del líquido que enfrenta el sólido, podrían darse tres situaciones según sea la composición Cγ respecto de la superficie T_0 (T_0 es la superficie definida por las concentraciones donde a cada temperatura la energía libre del sólido y del fundido son iguales).

Ellas son:

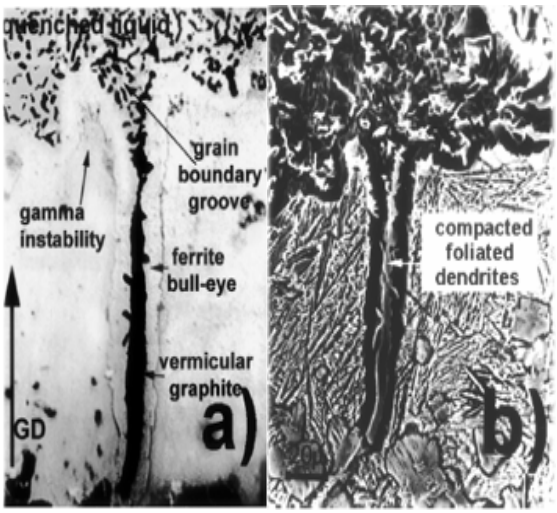
a) $C(T_0)<C\gamma<C_l(eq)$; $T_0<T<T_l(eq)$.

b) $C_\gamma(eq)<C_0<C(T_0)$; $T\gamma(C_0)<T<T_0$

c) $C_0<C_\gamma(eq)$; $T<T\gamma$

Debería realizarse un análisis, mas allá del alcance del presente trabajo, para establecer si nos encontramos en una situación donde una solidificación con aumento de potencial químico para alguna de las especies involucradas pudiera tener lugar (solidificación con atrapamiento de átomos de soluto ó de solvente) ó, eventualmente, sin partición. En cuyo caso, se formará una γ con un zonamiento peculiar porque el *perfil de solutos del estado líquido sería retenido como congelado por el sólido.*

Un análisis preliminar nos indica cualitativamente que es improbable que se pueda establecer un crecimiento con partición (necesario para borrar los perfiles de segregación del líquido) porque el sólido, para avanzar desde la periferia, siguiendo una dirección de crecimiento hacia la interfaz G/l debería solidificar en el sentido de aumento de la temperatura de liquidus, contra lo que debe suceder en una solidificación con partición. (La solidificación de una solución sólida tanto si el soluto particiona con coeficiente mayor que uno como si lo hace con coeficiente menor que uno siempre procede en el sentido de disminución de la temperatura liquidus [12].



Este zonamiento tendría mucha importancia en la ulterior transformación de fase sólida dado que el inicio de la transformación no se producirá a una temperatura fijada por la composición de la austenita eutéctica en equilibrio con la composición global de partida sino a temperaturas mucho más altas empezando justo en la periferia del G y con composiciónes hipoeutectoides

3.3 En vermiculares

El mayor halo de las variedades compactas es fácil de explicar ahora. Dado que las DFG son mucho mas eficaces tanto en la reyección de Si como en la incorporación de C dada su mayor superficie específica, y como el fundido que las acompaña se confina en canales de su vecina γ, es de esperar que todo el entorno de los aglomerados (que eso realmente son los vermes: compactados de DFG) sea aún más rico en Si y consecuentemente mas empobrecido en C que en la anterior variedad nodular. Por ello será posible que ó bien nuclée ferrita en la solidificación ó transforme a ella más facilmente y en mayor extensión una vez en estado sólido. El calculo de los perfiles de deplesión de C y acumulación de Si en los canales no es tan fácil porque la geometría de la difusión es mucho mas complicada que la de una esfera. La figura 8 esquematiza el modelo de solidificación de las variedades compactas y la figura 9 a) y b) muestra un verme real en evolución durante una experiencia de solidificación direccional con congelamiento de la interfaz; extraída de [7]. Se observa la capa de ferrita en halo rodeando el verme y todo a lo largo de la interfaz sólido/líquido.

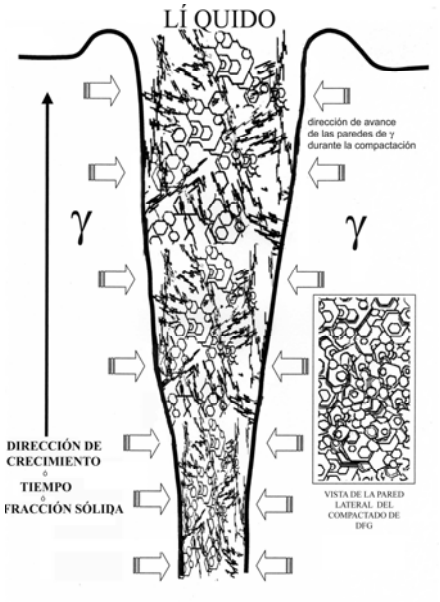


Figura 8. Modelo de formación de un verme: DFG compactadas por γ dentro de un canal líquido extremadamente enriquecido en Si y empobrecido en C.

Figura 9. Un verme real en evolución durante una experiencia de solidificación direccional con congelamiento de la interfaz: a) microscopía óptica, ataque nital 2%, b) SEM con ataque profundo para disolver completamente la ferrita; extraída de [7].

3.4 En laminares

Cuando el eutéctico es laminar los solutos se redistribuyen en el líquido en una delgada región paralela a la interfaz bifásica común de los dos sólidos con el líquido. En ella la concentración de ambos solutos tendrá una modulación determinada por el espaciado eutéctico. Esta región no se proyecta demasiado en dirección normal a la interfaz. En consecuencia, γ tendrá una composición homogéneamente eutéctica y la transformarcion a ferrita *si dependerá exclusivamete de la difusión en fase sólida durante el enfriamiento*. El el espesor de ferrita que acompaña a las variedades laminares tipo A y C es, sin duda, el que mejor se acerca al que puede esperarse de la difusión en fase sólida.

4. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

V. Gerval et al., *ISIJ Internationa*, Vol **40** , Nº 4, 2000, p386-392.

[1] ASM *Handbook*, Vol 1. ASM *International* 1998.

[2] M. I. Onsoien et al, M*etallurgical and Material Transaction A*, Vol**. 30** A, 1999, pp. 1053- 1068.

[3] A. Rickert et al, *Proceedings of the Third International Symposium on the Physical Metallurgy of Cast Iron*, 1984, Estocolmo, Sweden, p. 165- 174.

[4] S.E. Wetterfall et al., *Journal of the Iron and Steel Institute*, 1972, p.323 –334.

[5] M.Hillert, *Proceedings of Solidification and casting of metals,* Ed.The Metals Society, Sheffield, UK,1977,p 81-88.

[6] J. C. Baker, John W. Cahn, *Solidification* Ch 2 ASM, Metals Park, Ohio,1771, p 23 56.

[7] 7 A.N.Roviglione et al, *Metallurgical and Materials Transactions, 2004*, Vol. **35 B**, 313-330.

[8] J Miettinen; *Calphad*, Vol **22,**1998, p.231-256.

[9] 13 L. S. Darken et al,*Trans. AIME*, Vol.**180**, 1949, p.430-438.

[10] M Hillert, *Proceedings Recent research in cast ironEd.* Gordon and Breach Detroit, Michigan, USA, 1964, p. 101-109.

[11] 14 B. Chalmers, *Principles of Solidification*, 1964, John Wiley & Sons,Ch:5, p.130.