



GOI ESKOLA
POLITEKNIKOA

ESCUELA
POLITÉCNICA
SUPERIOR

Memoria de tesis presentada para optar al grado de Doctor dentro del programa de Comportamiento Mecánico y Materiales

Título:

Mejora y control de la calidad metalúrgica de la fundición esferoidal mediante análisis térmico y acondicionadores

Autora: Edurne Ochoa de Zabalegui
Director de tesis: Iñaki Hurtado

Fecha: 11 de noviembre 2008

Agradecimientos

Agradecimientos

Cuando echo la mirada atrás, para dar las gracias a todas las personas que me han ayudado y apoyado a concluir este trabajo, me es inevitable pensar a la vez, en todo el conjunto de casualidades que me han hecho llegar a realizar una tesis sobre un material tan noble, como es la fundición.

Por lo tanto, debería comenzar agradeciendo a José Luís Larrabe y Asensio Asua, la oportunidad de haber podido hacer el proyecto final de carrera en Aachen. Gracias a la confianza que ambos depositaron en mí, pude vivir en el extranjero, cumplir uno de mis sueños y entrar en contacto con el mundo de la fundición. *Mila esker bioi!!*

Debo agradecer la acogida de Konni, Anne y resto de la familia Weiss, por abrirme las puertas de su casa y acogerme como a una más. Al igual que a todos los compañeros de RWP, especialmente a Toddo, a Thomas y al antiguo personal de SIMTEC 2000, ya que su ayuda fue vital cuando empecé a pelearme con el mallado y las simulaciones de llenado y solidificación. Y sobre todo, la comprensión y todas las facilidades que me ofrecieron, para poder seguir trabajando a la vez que estudiaba en el Gisserei Institut. *Vielen Dank für alles!!*

Del mismo modo, tengo que agradecer a todos los compañeros y amigos de la uni, como a los amigos de Carolingia y Mattschö-Moll-Weg, y sobre todo al grupo de enAachenados, por haber sido una familia multikulti y de lo más pintoresca durante los años que viví en Aachen. Mil gracias por las tertulias, los brunchs, las cenas, las tazas de té, las cervezas y las caipirinhas. *Vielen Dank für eure Freundschaft!!*

Tengo que agradecer a José Luís Larrabe y a Iñaki Hurtado que se acordaran de mí y me ofrecieran realizar una tesis en eskola, ellos junto con el aita, son los principales responsables de que me animara a comenzar semejante gesta.

Quiero agradecer a J. M. Fariñas su ayuda en el laboratorio de eskola, al igual que al personal del taller, y a Xabo Gómez e Idoia Urrutibeaskoa, por haber estado siempre dispuestos a aclarar alguna duda y echar una mano. A Duli Vélez, le agradezco su amabilidad y su profesionalidad, sin su ayuda no hubiera podido encontrar gran parte de la bibliografía. *Mila esker zuen denboragatik!!*

Del mismo modo debo agradecer a Julián Izaga la oportunidad de trabajar en AZTERLAN, guardo un grato recuerdo del tiempo que pase con ellos. Le agradezco a Josean Goñi todo su apoyo, y con especial cariño a Daniel Ferrer, el haberme enseñado a moverme por las fundiciones y a ensuciarme lo imprescindible. A los trabajadores de Furesa, Fundiciones Garbi y FNN también les agradezco toda su amabilidad.

Por supuesto, tengo que agradecerle a Julián Arriaran, que apareciera al rescate de mi tesis y me brindara la oportunidad de trabajar bajo su supervisión en el proyecto que recoge el presente documento. Le debo agradecer, a Julián Arriaran todos los esfuerzos que invirtió en convencer a Juan Carlos Bikandi, que a su vez convenció a Iñaki Mugika, y a ambos por haberse dejado convencer. Al igual que a Josetxo Arregi, Ramón Aznar, Martín Aramburu y Nerea Ola-berri además de otros compañeros de Usurbil por haber contribuido con vuestro esfuerzo y saber hacer. Del mismo modo, mil gracias a Pedro Barrio y a

Txema Cabanas de FOSECO, por haber impulsado este proyecto, y por supuesto a Dani Ferrer, compañero de fatigas desde los tiempos de AZTERLAN y gran pareja de baile en la realización de la experimentación. *Eskerrikasko eta hurrengo probara arte!!*

También quiero agradecer a los nuevos compañeros de EDERTEK su calidad acogida, especialmente a Eva González, por todo su apoyo y palabras de ánimo. *Lasai, kafe ordurako pastak ekarriko ditut ospatzeko!!*

A todos los compañeros de doctorado, sobre todo a los que han pasado por Fabri2, les estoy agradecida, por sus ánimos y palabras de consuelo en los momentos más oscuros. Por supuesto, gracias también a los compañeros de la comuna de Uribe Auzoa, por esas tortillas de patata, partidas de mus y la maravillosa convivencia. Igualmente a Nagore y a Judit, por haberme escuchado y animado, durante todos estos años. *Bihotz, bihotz mila esker!!*

A toda mi familia muchas gracias por su apoyo y su cariño. Al aita por haber heredado de él la cabezonería navarra, o tenacidad, como prefiero llamarla yo. A la ama, por haber sido todo un modelo a seguir y por haber heredado de ella ese espíritu de lucha y carácter, que muchos confunden con mal genio. A mis dos hermanas, por ser tan parecidas y a la vez tan diferentes a mí, y a mi hermano por habernos enseñado a todos, que aunque la vida te arrolle, se pueden sacar fuerzas para recuperarse e ir a por la siguiente ola. A la amoña por todo su cariño y vitalidad, al igual que a los donostiarras por estar siempre ahí, dispuestos a ayudar.

Por supuesto, toda mi gratitud a Natxo, por haberse convertido en lo mejor de la tesis, y ser la persona que más me ha apoyado durante este trayecto, mil gracias por tu cariño, paciencia, confianza y comprensión.

Asimismo quiero mostrar mi total gratitud a la gente naranja de Investigadores Precarios e Ikertzaile Prekarioak, por creer en la investigación y luchar desde la mayor de las indefensiones por unas condiciones justas. Gracias por iluminar el camino y ser críticos e inconformistas *¡¡no cambiéis nunca!!*

Quiero agradecer a Ana Dudkiewicz el haber sido la voz amable de las becas Ikertu, al igual que a Mila Belategi y Miren Biain, por haber ayudado a llegar a fin de mes cada vez que surgían retrasos.

Al comité de sabios, que lidera indiscutiblemente Jordi Tartera, mil gracias por haber contribuido con vuestros conocimientos a solventar las dudas que me han ido surgiendo y me surgirán. A los compañeros del master iCasT, por creer en el futuro de la fundición y del acero.

Mila Esker denoi !

Resumen

Resumen

El objetivo principal de esta tesis doctoral consiste en mejorar y controlar la calidad metalúrgica para la obtención de piezas de fundición con grafito esferoidal. Para ello es necesario englobar todo el proceso de elaboración del metal, comenzando con la fusión de la carga metálica, continuando con el tratamiento de nodulización y finalizando con la inoculación.

En la revisión bibliográfica realizada se ha incidido en aspectos metalúrgicos, detallando los diferentes parámetros que intervienen en la formación de la microestructura de las fundiciones con grafito esferoidal. Se han analizado también las posibilidades que ofrece el análisis térmico para evaluar la calidad metalúrgica del caldo. Del mismo modo, se ha indagado en las últimas publicaciones realizadas para incrementar la calidad metalúrgica empleando acondicionadores.

El trabajo experimental se ha desarrollado en Victorio Luzuriaga Usurbil S. A. (VLU), y en una primera fase se estudiaron las diferentes etapas del proceso de elaboración del metal con la ayuda de un equipo de análisis térmico. Se determinó que la calidad metalúrgica en los hornos de colada era muy deficiente, a lo cual contribuía el modo de realizar el tratamiento de Magnesio.

Por lo tanto y como resultado del análisis del estado del arte, se decidió tratar de mejorar la calidad metalúrgica introduciendo una nueva etapa de acondicionado antes del tratamiento de Magnesio. Se decidió emplear un acondicionador en fase de desarrollo de la firma FOSECO, cuyo agente principal es el Bario. Tras varios ensayos se estableció un procedimiento para la realización adecuada de esta nueva etapa, adaptándola a las instalaciones de VLU, observándose un incremento considerable de las temperaturas a las cuales transcurre la reacción eutéctica tanto en la cuchara de tratamiento como en el horno de colada.

A partir de la experiencia obtenida, se ha desarrollado un nuevo acondicionador en base a Bario y Boro, para el cual se está tramitando la solicitud de una patente. Las piezas fundidas con el caldo acondicionado presentan un incremento del número de nódulos, mejor distribución de los mismos y una mayor ferritización de la matriz. Estos hechos se traducen en la pérdida de dureza, menor resistencia en el ensayo de tracción y en el incremento considerable del alargamiento y del comportamiento al impacto.

Durante el trabajo de caracterización realizado se ha observado que el Bario está presente en los gérmenes sobre los que precipita el Carbono formando grafito esferoidal y que el Boro, forma carburos alrededor de los mismos, deduciéndose así el modo con el cual ambos contribuyen a las mejoras microestructurales observadas.

Abstract

The main objective of this doctoral thesis is to improve and control the metallurgical quality to obtain cast parts of ductile iron. In order to achieve this target, it is necessary to consider all the elaboration process of the metal, beginning with the melting of the metallic charge, continuing with the nodulization treatment and finishing with the inoculation.

The revision of the state of the art was focused on metallurgical aspects, enumerating different parameters that influence the microstructure formation of ductile iron. Thermal analysis possibilities have been described, in order to evaluate the metallurgical quality of the melt. In the same way, the last publications about increasing the metallurgical quality using conditioners have been examined.

The experimental work was carried out in the factory Victorio Luzuriaga Usurbil S. A. (VLU), therefore in the first stage the different phases of the melt elaboration process were studied using a thermal analysis equipment. It was found that the metallurgical quality in the pouring furnaces was very deficient and that the way the Magnesium treatment was done was affecting in a negative way.

Therefore and as a result of the state of the art study, it was decided to introduce a new conditioning phase before the Magnesium treatment. It was decided to use a conditioner in development from FOSECO Company, whose main agent is Barium. After several tests it was fixed a proper procedure to carry on the new phase, adapted to VLU's facilities, showing higher temperatures of the eutectic reaction in the treatment ladle and in the pouring furnace.

In addition, a new conditioner has been developed, based on Barium and Boron, for which a patent request is being transacted. The castings produced with conditioned melt show an increment of nodules numbers, better distribution of them and higher ferrite content. Moreover mechanical properties are affected, losing hardness, decreasing tensile strength, and increasing elongation and impact behaviour.

During the characterization work, Barium presence inside of the graphite nuclei has been reported and it was also observed that Boron forms carbides around the graphite. In this way it was deduced the manner they contribute to the observed microstructural improvements.

Kurzfassung

Die Zielsetzung dieser Doktorarbeit ist, die Verbesserung und Kontrolle der metallurgischen Qualität bei der Herstellung von Gussstücken aus Gusseisen mit Kugelgraphit. Dazu ist es erforderlich, den gesamten Herstellungsprozess zu betrachten, vom Schmelzprozess, der Magnesiumsbehandlung bis hin zur Impfung.

Schwerpunkt bei der Auswertung des derzeitigen Standes des Wissens, waren insbesondere die metallurgischen Aspekte, es wurden die verschiedenen Parameter, die die Mikrostruktur von Gusseisen mit Kugelgraphit beeinflussen dargestellt. Auch die Möglichkeiten der thermischen Analyse zur Bewertung der metallurgischen Qualität einer Schmelze wurden analysiert. In diesem Zusammenhang, wurden Veröffentlichungen ausgewertet die sich mit der Verbesserung der metallurgischen Qualität anhand von Zusätzen beschäftigen.

Der experimentelle Teil der Arbeit wurde bei Victorio Luzuriaga Usurbil S. A. (VLU) durchgeführt, in der ersten Phase wurden die unterschiedliche Stadien der Schmelze im Herstellungsprozess mit Hilfe der thermischen Analyse untersucht. Es wurde eine mangelhafte metallurgische Qualität im Giessofofen festgestellt, wobei die Art der Magnesiumbehandlung von Bedeutung war.

Aufgrund der Ergebnisse der Experimente in der Giesserei und der Literaturrecherche, wurde entschieden eine neue Behandlungsstufe vor der Magnesiumsbehandlung durchzuführen. Es wurde entschieden ein neuentwickeltes Produkt der Firma FOSECO, dessen Hauptwirkstoff Barium ist, zunutzen. Nach mehreren Versuchen wurde ein neues Behandlungsverfahren festgelegt, um die neue Behandlungsstufe in geeigneter Weise durchzuführen zu können und an die Einrichtungen von VLU angepasst. Mit diesem Verfahren wurde eine Erhöhung der Temperatur der eutektischen Reaktion in der Behandlungspfanne und im Giessofofen erreicht.

Es wurde auch ein auf Barium und Bor basierendes Behandlungsmittel entwickelt, für welches ein Patentantrag gestellt wurde. Gusstücke die mit dieser Schmelzbehandlung hergestellt wurden, weisen eine höhere Anzahl an Graphitkugeln, eine Verbesserung ihrer Verteilung und eine Erhöhung des Ferritanteils auf, bei gleichzeitig verminderter Härte, geringerer Festigkeit und einer grösseren Bruchdehnung sowie einer verbesserten Kerbschlagzähigkeit.

Bei der Probencharakterisierung wurde festgestellt, dass Barium in den Keimen, auf denen sich der Kohlenstoff in Form von Graphitkugeln ausscheidet, vorliegt. Es wurde auch beobachtet, dass Bor in der Umgebung der Graphitkugeln Karbide bildet. Auf diese Weise konnte die Mitwirkung dieser Elemente an der Verbesserung des Gefüges festgestellt werden.

Laburpena

Doktoretza lan honen helburu nagusia grafito esferoidaleko fundiziozko piezak ekoizteko kalitate metalurgikoa hobetzea eta kontrolatzea da. Horretarako saldaren elaborazio prozesu guztia kontutan hartu behar da, zeinek karga metalikoaren galdaketa, nodulizazio tratamendua eta inokulazioa barneratzen dituen.

Egindako bibliografia azterketan aspektu metalurgikoak azpimarratu dira. Alde batetik grafito esferoidaleko fundizioaren mikrostrukturaren formazioan parte hartzen duten parametroak zehaztu dira. Bestalde, analisi termikoak saldaren kalitate metalurgikoa ebaluatzeko eskaintzen dituen aukerak aztertu dira. Azkenik, kalitate metalurgikoa hobetzeko egokitzailen erabilerari buruzko behaketa egin da.

Esperimentazio atala Victorio Luzuriaga Usurbil S. A.-n (VLU) burutu da. Lehenengo fase batean analisi termikoko ekipamendu baten laguntzaz saldaren elaborazio prozesuaren fase ezberdinak aztertu ziren. Magnesio tratamendua gauzatze moduaren ondorioz kalitate metalurgikoa galdaketa labeetan oso urria zela nabarmendu zen.

Bibliografia azterketaren emaitzak kontutan hartuz, Magnesio tratamenduaren aurretik egokitze etapa berri bat barneratzea adostu zen arazoari aurre egiteko asmoz. FOSECO enpresan garatzen ari ziren produktu egokitzaila bat erabiltzea erabaki zen, bere eragile nagusia Barioa delarik. Hainbat proba ondoren, VLU-ko instalazioetara moldaturiko etapa berri hau burutzeko prozedura egoki bat ezarri zen.

Bestalde, Bario eta Boroan oinarritutako egokitzaila berri bat garatu da, honen inguruko patente eskaera bat tramitatzen ari delarik. Egokitutako saldarekin galdaturiko piezek nodulu kopuruaren handitzea, beraien banaketa hobe eta matrizearen ferrita portzentaiaren gehikuntza erakusten dute. Ondorioz, piezek gogortasun galera bat, trakzio-saiakuntzan erresistentzia txikiagoa eta luzapenaren handitzea eta Charpy-saiakuntzan emaitza hobeak erakusten dituzte.

Burututako karakterizazio lanean Karbonoa grafito esferoidal erara hazten den germenetan Bario aurkitu da. Gainera, Boroak grafitoaren inguruan karburoak osatzen dituela ikusi da. Horrela, bi elementuek aztertutako mikrostrukturaren hobekuntzetan nola laguntzen duten argitu delarik.

Índice de contenidos

1.	Introducción	3
1.1.	Motivación	3
1.2.	Objetivos.....	5
1.3.	Metodología de trabajo	6
1.4.	Aportaciones originales	7
2.	Estado del arte	11
2.1.	Introducción	11
2.2.	Obtención de grafito esferoidal.....	11
2.2.1.	Introducción.....	11
2.2.2.	Teorías sobre la nodulización	12
2.2.3.	Procesos para el tratamiento de Mg.....	14
2.3.	Inoculación	19
2.3.1.	Introducción.....	19
2.3.2.	Teorías sobre la inoculación	20
2.4.	Formación de la microestructura en las fundiciones nodulares	24
2.4.1.	El diagrama Fe-C	24
2.4.2.	Solidificación de fundiciones con grafito esferoidal	25
2.4.3.	Transformación eutectoide.....	31
2.5.	Influencia de los elementos de aleación y microelementos en la microestructura	32
2.5.1.	Introducción.....	32
2.5.2.	Influencia sobre la solidificación.....	33
2.5.3.	Influencia sobre la reacción eutectoide	36
2.5.4.	Efecto de diferentes elementos.....	37
2.6.	Análisis térmico	43
2.6.1.	Introducción.....	43
2.6.2.	Descripción de las curvas de enfriamiento.....	45
2.6.3.	Interpretación de las curvas de enfriamiento.....	47
2.6.4.	Obtención de datos mediante análisis térmico.....	51
2.7.	Empleo de acondicionadores	60
2.7.1.	Introducción.....	60
2.7.2.	Incremento de la calidad metalúrgica.....	61
2.7.3.	Control del contenido de oxígeno libre.....	62
2.8.	Conclusiones y análisis crítico del estado del arte	63
3.	Estudio de la calidad metalúrgica de VLU	67
3.1.	Descripción de los ensayos realizados.....	67
3.2.	Exposición de los resultados obtenidos.....	67
3.2.1.	Estudio de las curvas de enfriamiento.....	67
3.2.2.	Análisis metalográfico	71

3.3. Discusión de los resultados obtenidos.....	72
3.3.1.Análisis térmico	72
3.3.2.Análisis metalográfico	74
4. Incremento de la calidad metalúrgica mediante el uso de acondicionadores	79
4.1. Descripción de los ensayos realizados.....	79
4.2. Determinación del modo de adición del producto.....	80
4.2.1.Modo de empleo del acondicionador.....	80
4.2.2.Descripción de la experimentación	81
4.2.3.Discusión de los resultados obtenidos	84
4.3. Estudio del incremento de la calidad metalúrgica.....	86
4.3.1.Resultados del análisis térmico.....	86
4.3.2.Composición química.....	88
4.3.3.Discusión de los resultados obtenidos	89
4.4. Modificación de la microestructura de las piezas y de las propiedades mecánicas	92
4.4.1.Transformación de la microestructura.....	92
4.4.2.Gérmenes observados en los nódulos de grafito	94
4.4.3.Variación de las propiedades mecánicas.....	98
4.4.4.Discusión de los resultados obtenidos	100
5. Desarrollo de un nuevo acondicionador	107
5.1. Motivación	107
5.2. Ensayos realizados con FeB	107
5.2.1.Descripción de los ensayos realizados	107
5.2.2.Observación de la superficie de fractura	111
5.2.3.Discusión de los resultados obtenidos	115
5.3. Nuevo acondicionador con B y Ba.....	116
5.3.1.Ensayos realizados	116
5.3.2.Exposición de los resultados obtenidos	117
5.3.3.Observación de la superficie de fractura	123
5.3.4.Discusión de los resultados obtenidos	124
6. Conclusiones y líneas futuras.....	131
7. Referencias bibliográficas.....	137
8. Anexos.....	145
8.1. Definición del grado de saturación y del carbono equivalente.....	145
8.2. Listado de patentes	146
8.3. Publicaciones realizadas	149

Capítulo 1:

Introducción

1. Introducción

1.1. Motivación

El extendido uso de las fundiciones grafiticas en la industria fundidora se debe a que la expansión del grafito al solidificar contribuye a compensar la contracción sólida, con lo que las piezas presentan menor riesgo de fenómenos de contracción. De este modo se precisa un menor número de mazarotas, aumentando el rendimiento (kg pieza / kg metal fundido) y se reducen los costes de producción. Además de esta propiedad de autoalimentación las fundiciones poseen otras propiedades tecnológicas favorables como son; su menor temperatura de fusión en comparación al acero, la menor sensibilidad a los cambios de composición química, la fluidez, la conformabilidad y poca propensión al agrietamiento en caliente.

La fabricación de piezas de fundición con grafito esferoidal constituye un proceso relativamente novedoso. Anteriormente se obtenía grafito nodular tras realizar un tratamiento térmico a una pieza que había solidificado primeramente según el diagrama metaestable (fundición maleable). H. Morrogh y W. J. Williams publicaron en 1947 y presentaron en 1948, en la reunión anual de la asociación de fundidores americana *AFS*, un trabajo en el que obtenían grafito esferoidal añadiendo Cerio a aleaciones de Níquel-Hierro-Carbono sin necesidad de realizar un tratamiento térmico [Mor48, Duc06]. Las primeras patentes sobre fundición dúctil, en las que el Carbono precipita formando grafito esferoidal durante la solidificación, se otorgaron en 1948 a C. F. Adey y en 1949 a K. D. Millis, A. P. Gagnebin y N. B. Pilling [Vel04]. K. D. Millis *et al.* lograron obtener grafito esferoidal añadiendo Magnesio a fundiciones con un alto contenido en Níquel y Cromo [Vel04].

Las propiedades mecánicas de las piezas fundidas vienen determinadas por la microestructura, cuya formación viene definida a su vez, por las condiciones de solidificación y enfriamiento. Por este motivo las propiedades mecánicas en piezas fundidas no son uniformes, dependiendo entre otros de factores como; el proceso de fundición, la composición química de la aleación y la geometría de la pieza.

La norma UNE-EN 1563 en activo desde 1998, es la versión oficial española de la Norma Europea EN 1563 para fundiciones esferoidales, y clasifica sus aleaciones, únicamente en base a las propiedades mecánicas de probetas de dimensiones normalizadas mecanizadas a partir de muestras fundidas independientemente. En la norma no se especifica la composición química de las aleaciones, otorgando de modo orientativo para diferentes elementos rangos muy amplios. De este modo los fundidores gozan de flexibilidad para ajustar la composición al espesor de pared y lograr en las piezas las propiedades mecánicas requeridas.

El objetivo principal de la presente tesis doctoral consiste en mejorar y controlar la calidad metalúrgica para la obtención de piezas de fundición con grafito esferoidal sanas, con la microestructura deseada, buenas propiedades mecánicas y buena maquinabilidad. Para ello es necesario englobar todo el proceso de elaboración del metal, comenzando con la fusión de la carga metálica, continuando con el tratamiento de nodulización y finalizando con la inoculación.

El análisis térmico es una herramienta que mediante el estudio de la curva de enfriamiento determina la calidad metalúrgica, pudiendo llegar a predecir la microestructura y las propiedades mecánicas finales de las piezas. Durante el trabajo experimental de la tesis se ha empleado el análisis térmico para evaluar la calidad metalúrgica y determinar los puntos débiles del proceso de elaboración del caldo, así como para observar las mejoras obtenidas al acondicionarlo.

La expresión “calidad metalúrgica” es un nuevo término que se está extendiendo en las fundiciones, siendo los vendedores de equipos de análisis térmico o los investigadores que emplean esta herramienta unos de los principales impulsores de esta expresión. Bajo calidad metalúrgica se designa la capacidad de nucleación y de germinación de un caldo, hechos que se reflejan en la curva de enfriamiento como se analizará posteriormente.

En los últimos años se han desarrollado diferentes tipos de acondicionadores, preinoculadores o inicializadores. Este tipo de productos, cuya composición es muy similar a la de los inoculantes, se emplea con el fin de incrementar la calidad metalúrgica del caldo, y se añade en los hornos fusores o en las cucharas de trasvase antes de la inoculación, y en el caso de las fundiciones con grafito esferoidal previamente al tratamiento de nodulización.

En la experimentación se ha empleado un acondicionador desarrollado por FOSECO (INODEX), para el cual Emmanuel Berthelet ha realizado una solicitud de patente en el 2008. Con el fin de incrementar el efecto beneficioso observado, se realizó un cambio de composición de dicho producto introduciendo un elemento adicional. Dado que los resultados obtenidos son muy positivos se está tramitando una solicitud de patente para el nuevo acondicionador expresamente desarrollado en esta tesis.

Esta tesis está enmarcada dentro de un proyecto que se ha realizado en VICTORIO LUZURIAGA USURBIL S. A., en adelante VLU. El proceso productivo de VLU depende, como en muchas fundiciones de su mismo tipo, de la etapa final de inoculación. Los gérmenes heterogéneos introducidos en el caldo durante esta etapa llevan a la solidificación estable, es decir a una matriz metálica con esferoides de grafito, un caldo que de otra forma daría lugar a la formación de grandes cantidades de cementita primaria. La aplicación de un nuevo método de elaboración del caldo que permita mejorar esa dependencia es uno de los objetivos de la presente tesis doctoral.

Los ensayos experimentales, es decir, elaboración del caldo y colada, se han realizado en la planta de VLU durante la producción real de piezas, hecho que conlleva por un lado muchas dificultades (diferencias de composición química y de temperaturas habituales y permitidas en condiciones industriales, paradas de producción...) y por otro la certeza de que las mejoras logradas son reales, ya que muchas veces los resultados obtenidos en un laboratorio no se pueden trasladar a un entorno industrial. Por otro lado, gran parte de la caracterización se ha realizado en el laboratorio de materiales de Mondragon Unibertsitatea.

En este proyecto han colaborado Edertek S. Coop., el departamento de fabricación de Mondragon Unibertsitatea y Foseco Española S.A. Edertek S. Coop. es el centro tecnológico del Grupo Fagor Ederlan, grupo al que pertenece a la vez VLU.

Para la financiación del trabajo realizado se han obtenido ayudas económicas del programa PROFIT 2006 y 2007 del Ministerio de Industria, Turismo y Comercio, del programa INTEK BERRI 2006 y 2007 (INNOTEK) del Departamento de Industria, Comercio y Turismo del Gobierno Vasco y del CDTI. Todas ellas son cofinanciadas por los fondos FEDER de la Unión Europea.

Asimismo, Edurne Ochoa de Zabalegui ha dispuesto desde Enero del 2005 de una beca predoctoral dentro del programa IKERTU otorgada por el Departamento de Industria, Comercio y Turismo y el Departamento de Educación, Universidades e Investigación del Gobierno Vasco.

1.2. Objetivos

El principal objetivo de esta tesis doctoral consiste, como se ha mencionado con anterioridad, en **mejorar y controlar la calidad metalúrgica de las fundiciones con grafito esferoidal**, con el fin de obtener piezas sanas, con buenas propiedades mecánicas y buena maquinabilidad. Para ello, es imprescindible englobar todo el proceso de elaboración del metal, comenzando con la fusión de la carga metálica, pasando por el tratamiento de nodulización y finalizar con la inoculación.

Con el fin de lograr el objetivo principal, se plantea introducir una nueva etapa de acondicionado antes del tratamiento de nodulización, logrando aumentar el número de gérmenes heterogéneos, reforzando el tratamiento de nodulización y posterior inoculación del caldo.

Como se ha comentado en la introducción, la experimentación se ha realizado en la planta de VLU. El hecho de no haber realizado los ensayos en un laboratorio es por si solo un reto o un objetivo, ya que en una planta productiva muchas veces no se puede asegurar la repetitividad de muchas variables que influyen en la calidad metalúrgica del caldo (receta de la carga metálica, composición química del caldo base, ciclo de temperaturas de los hornos fusores, paradas de producción...). Por otra parte, muchas veces, los resultados obtenidos en un laboratorio, o incluso en una fundición, no son trasladables directamente a otra fundición, dado que pequeñas variaciones en el proceso de elaboración del caldo, muchas veces motivadas por el tipo o tamaño de las instalaciones (hornos fusores, cucharas...) generan por si solas modificaciones importantes en la calidad metalúrgica del caldo y por lo tanto en la microestructura de las piezas.

A diferencia de lo observado en otras plantas, la calidad metalúrgica del metal líquido, previa a la inoculación, de VLU es deficiente. Mediante la inoculación en vena de colada se logra incrementar la calidad lo suficiente para la obtención de componentes aceptables de fundición con grafito esferoidal. Un leve fallo en la inoculación en vena, que implique una menor adición de inoculante (apertura tardía del inoculador, leve desvío de la vena de colada...), puede provocar que las piezas formen cementita durante su solidificación, y en consecuencia, su rechazo.

A día de hoy, en muchas fundiciones el porcentaje de inoculante utilizado es constante y no depende ni de la calidad metalúrgica previa del caldo, ni del diseño del molde, ni de las propiedades mecánicas requeridas en las piezas. Por lo tanto, habitualmente para cubrir todo el rango de posibilidades y asegurar la

calidad final de las piezas, se utiliza una cantidad de inoculante superior a la necesaria. Esta práctica conlleva el riesgo del rechazo asociado a una inoculación no adecuada, ya que un exceso de la misma puede generar defectos de contracción.

Otro objetivo planteado es la obtención de un método de elaboración del caldo más robusto para VLU, logrando de este modo que la obtención de piezas con la microestructura deseada no dependa exclusivamente de la inoculación en vena de colada, última operación de la elaboración del caldo.

1.3. Metodología de trabajo

El trabajo realizado en la presente tesis se recoge en cuatro capítulos, además del presente capítulo de introducción, uno de conclusiones y líneas futuras, un listado de referencias bibliográficas y anexos. En la Figura 1 se recoge a modo de esquema las tareas realizadas.

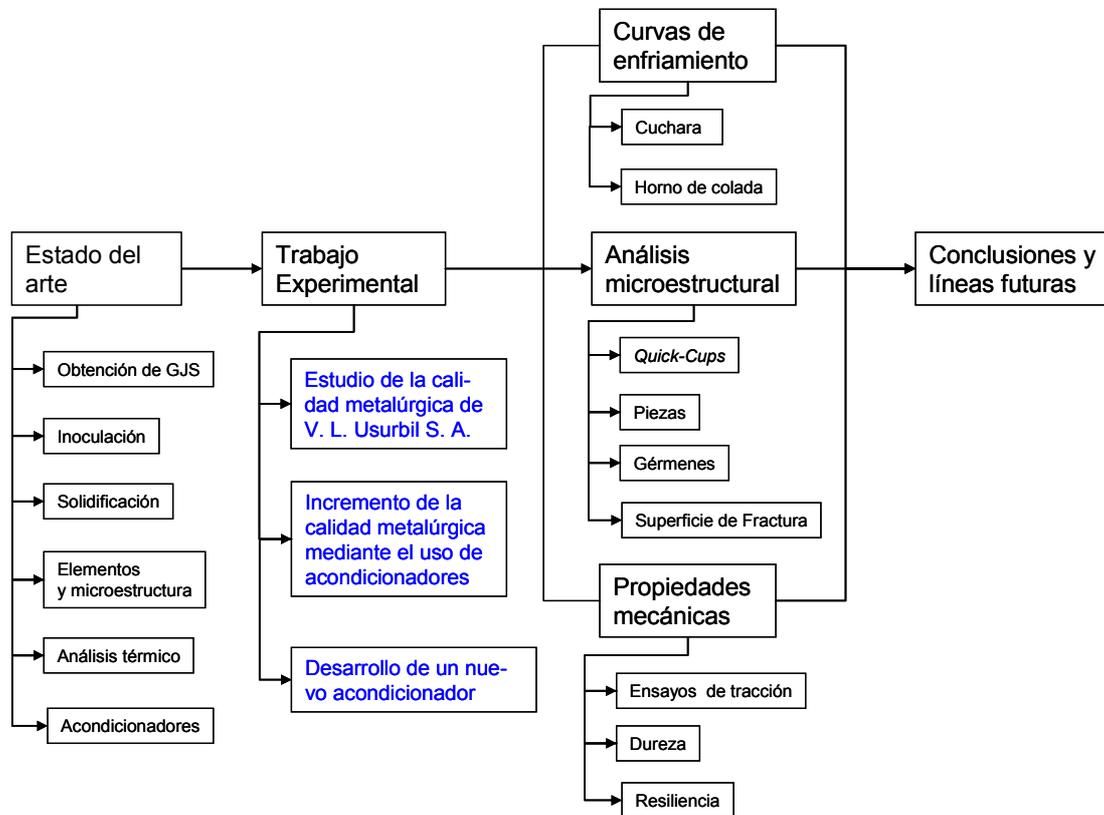


Figura 1: Esquema del trabajo realizado.

El segundo capítulo, relativo al Estado del Arte, reúne distintos trabajos y teorías sobre la formación del grafito esferoidal y desarrollo de la solidificación. Además se recogen los efectos de varios elementos sobre la microestructura y la investigación realizada con los equipos de análisis térmico y sus posibilidades.

Los siguientes capítulos inciden en el trabajo experimental realizado. En el tercer capítulo se estudia la evolución de la calidad metalúrgica de VLU detectando sus puntos débiles. Este trabajo se ha realizado exclusivamente en

VLU, dado que es la planta donde se ha realizado la totalidad de la experimentación descrita en este documento.

El cuarto capítulo detalla los resultados obtenidos al introducir la nueva etapa de acondicionado, mostrando la evolución de las curvas de enfriamiento y las modificaciones observadas en la microestructura de las piezas y en sus propiedades mecánicas. Además se exponen diferentes gérmes observados dentro de los nódulos de grafito.

El desarrollo del nuevo acondicionador se recoge en el quinto capítulo, además de los resultados obtenidos con el nuevo producto. Para ello, se muestra la evolución de las curvas de enfriamiento y las modificaciones observadas en la microestructura y en las propiedades mecánicas de las piezas. Se describen las diferentes texturas observadas sobre las superficies de fractura, deduciéndose la conducta de los elementos clave del acondicionador.

En las instalaciones de Mondragon Unibertsitatea se dispone de los siguientes equipos, con los cuales se ha realizado la caracterización de las piezas y muestras recogidas en las diferentes pruebas:

- Microscopio óptico LEICA con sistema de adquisición de imágenes
- Microscopio electrónico de barrido JEOL-JSM 5600LV, equipado con microanálisis EDS.
- Máquina de tracción INSTRON 4206
- Péndulo Charpy 300 J

Además de las instalaciones de fusión y moldeo de VLU se han empleado para la obtención de las curvas de enfriamiento y composición química los siguientes medios:

- Espectrómetros de emisión OBLF
- Equipo de análisis térmico ITACA

1.4. Aportaciones originales

En la presente tesis se pueden enumerar las siguientes aportaciones realizadas:

- Estudio y caracterización del proceso de elaboración del caldo de VLU.
- Incremento de la calidad metalúrgica mediante la introducción de una nueva etapa de acondicionado. Desarrollo del protocolo de actuación.
- Contribución al desarrollo del acondicionador experimental de FOSECO INODEX, cuyo agente principal es el Bario.
- Desarrollo de un nuevo acondicionador, en base al efecto conjunto de los elementos Bario y Boro.
- Descripción de la acción del Bario y el Boro y su contribución al incremento de la calidad metalúrgica.
- Contribución experimental a las teorías de nucleación del grafito esferoidal.

Capítulo 2:

Estado del arte

2. Estado del arte

2.1. Introducción

En los siguientes apartados se recoge el estudio del estado del arte realizado insistiendo en aspectos metalográficos, debido a que el principal objetivo del presente trabajo se refiere a la mejora de la calidad metalúrgica de fundiciones con grafito esferoidal.

Se ha elaborado un apartado exclusivamente sobre la obtención de grafito esferoidal, para diferenciar el efecto del tratamiento de nodulización frente a la acción de la inoculación, habiéndose dedicado otro apartado a este último aspecto. En ambos apartados se han enumerando diferentes teorías y métodos para la realización de ambas etapas.

Además se ha dedicado un apartado a la solidificación (reacción eutéctica) y a la transformación en fase sólida (reacción eutectoide) de las fundiciones con grafito esferoidal, dado que son los dos aspectos que definen la microestructura y las propiedades mecánicas de las piezas. En el siguiente apartado se han estudiado los efectos de los elementos de aleación y los microelementos sobre la reacción eutéctica y eutectoide.

Dado que durante la experimentación se ha empleado el análisis térmico, se ha incluido un apartado referente a esta técnica. En él se ha insistido en el estudio de las curvas de enfriamiento e indicado las posibilidades que ofrece esta técnica para evaluar la calidad metalúrgica.

En los últimos años ha habido un fuerte desarrollo de acondicionadores, que se introducen en diferentes etapas de la elaboración del caldo con el fin de incrementar la calidad metalúrgica. En su apartado se mencionan varios de los trabajos publicados sobre este aspecto.

2.2. Obtención de grafito esferoidal

2.2.1. Introducción

Existen numerosas publicaciones, a veces complementarias y otras incluso contradictorias entre sí, que proponen diferentes teorías sobre la germinación, nucleación y posterior solidificación de las fundiciones grafiticas. A pesar de este intenso trabajo de investigación, la dualidad del sistema Fe-C, por un lado, y las diferentes morfologías que puede adquirir el grafito, por otro, dificultan el entendimiento de los mecanismos que envuelven el proceso de solidificación, existiendo a día de hoy grandes lagunas.

Para la obtención de grafito esferoidal es imprescindible la realización de un tratamiento de nodulización seguido de una buena práctica de inoculación. Mediante el tratamiento de nodulización se logra que el grafito solidifique formando esferas y la inoculación aporta gérmenes heterogéneos para la precipitación del grafito, siendo difícil separar el efecto de cada uno de estos dos tratamientos, sobre la nucleación del grafito y su posterior crecimiento durante la solidificación.

La formación de grafito esferoidal es únicamente posible en caldos casi libres de S y O₂ [Bru88]. Añadiendo Mg, Ce, Ca, La o Y se forman nódulos de grafito en aleaciones de Fe-C. Dentro de estos elementos es el Mg, de forma aislada o en combinación con el Ce, el que mayor relevancia técnica e industrial ha obtenido. Por ello habitualmente se denomina al tratamiento de nodulización tratamiento de Mg.

La temperatura de fusión del Mg puro es de 650 C y su temperatura de ebullición es de 1102 C (P = 1 atm). Su densidad a temperatura ambiente es de 1,74 g/cm³ [Sah93]. La absorción del Mg en el Fe líquido es muy difícil debido a su alta presión de vapor.

Durante el tratamiento el Mg se combina con el O₂ y S formando MgO y MgS [Sah93]. La cantidad de Mg necesario aumenta, cuanto mayor es el contenido de O₂ y S del metal líquido. Dado que es difícil de terminar la cantidad de O₂ disuelta en el caldo, para calcular la cantidad de Mg que se debe añadir existe la siguiente relación [Bru88]:

$$\text{Cantidad de Mg (\%)} = \frac{0,75 \cdot S + Mg^l}{\text{rend. del Mg}} \cdot 100$$

donde: S = contenido de S antes del tratamiento
 Mg^l = Mg activo

Por Mg activo (Mg^l) se entiende, la cantidad de Mg que queda disuelto dentro del metal, es decir, libre sin formar MgO o MgS. En función del tamaño de pieza la cantidad de Mg^l necesaria para conseguir una buena formación de nódulos de grafito varía entre 0,03 hasta 0,08 %, siendo el rendimiento de la reacción del 25 hasta el 60 % [Bru88].

Después del tratamiento el contenido de Mg del caldo disminuye o decae, hecho que provoca la necesidad de imponer un régimen cuidadoso del tiempo de mantenimiento y colada. Además debido a que durante el tratamiento de Mg este tiende a vaporizarse, con el fin de incrementar el rendimiento de la reacción se han desarrollado números procesos, además de aleaciones en base a Ni y a FeSi [Kle92].

Añadiendo Mg entre 0,02 y 0,08 % se puede obtener fundiciones dúctiles con grafitos totalmente esféricos. Incluso se puede obtener también una fundición con grafitos esferoidales con tan solo 0,018 % de Mg si el caldo base se encuentra previamente desoxidado y desulfurado [Gun92].

2.2.2. Teorías sobre la nodulización

Teoría de la adsorción

La Figura 2 muestra la red cristalina del grafito. Se diferencian dos direcciones de crecimiento, la dirección o el eje "a" en la base y el eje "c" perpendicular a este [Sah93]. El grafito laminar crece preferentemente en el eje "a" ($V_B < V_P$), en cambio el crecimiento del grafito esferoidal ocurre en el eje "c" ($V_B > V_P$) creándose la esfera a base de diferentes capas o sectores.

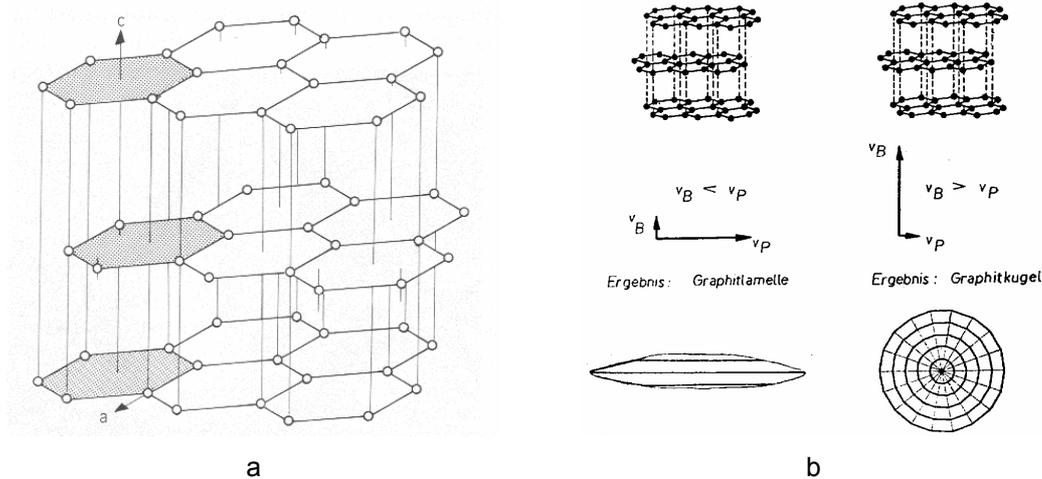


Figura 2: Red cristalina del grafito. a) Seis átomos de la misma capa forman un hexágono regular, sobre / bajo el centro del hexágono queda un átomo de la capa superior / inferior [Bru88]. b) Representación gráfica de la formación cristalográfica del grafito laminar y esferoidal [Sah93].

En un caldo sin tratar, los elementos activadores de superficie como pueden ser S, O₂, Pb, Te, son adsorbidos en las caras de los prismas del cristal de grafito, aumentando la velocidad de crecimiento de esta dirección, *eje "a"* (Figura 2). El resultado es la formación de una lámina de grafito. Durante el tratamiento de nodulización estos elementos reaccionan con el Mg, quedando desactivados y simultáneamente, debido a la adsorción de elementos como el Mg y el Ce, se incrementa la velocidad de crecimiento en *eje "c"* (Figura 2) dando como resultado la formación de una esfera de grafito [Sah93, Ska92].

Teoría de la energía superficial

El grafito tiene una entropía de fusión muy elevada. Su crecimiento ocurre preferentemente en el plano con menor energía interfacial y se controla mediante el ratio con el que las diferentes interfases líquido-sólido pueden incorporar átomos de C. Esto significa que, en ausencia de elementos activadores de superficie, el crecimiento natural del grafito debería ocurrir a través del plano base o *eje "c"*, (Figura 2) formándose como resultado grafito esferoidal. Hecho que se constata en caldos de gran pureza fundidos en vacío [Sah93, Ska92].

Los elementos activadores de superficie (O₂, S...) son adsorbidos preferentemente en los planos prismáticos con mayor energía, donde reducen la energía interfacial con el metal líquido por debajo del valor de la de los planos basales. Como resultado se produce un cambio en la dirección de crecimiento hacia el polo de los planos con menor energía interfacial. El grafito crece a través de los planos prismáticos formando una estructura laminar.

En ausencia de elementos activadores de superficie, los átomos de C se incorporan principalmente a los planos basales. Este crecimiento en el *eje "c"* se realiza a través de las dislocaciones tornillo [Min68, Ska92]. Los átomos se anexionan al escalón de la interfase como muestra la Figura 3, formando grafito esferoidal. De esta forma se obtiene un crecimiento en espiral, donde el movimiento circular del escalón conlleva el aumento en altura de un escalón

por vuelta. El crecimiento en el plano base se propaga a través del eje “c”, con lo que se obtiene la configuración con menor energía interfacial entre el grafito y el metal líquido.

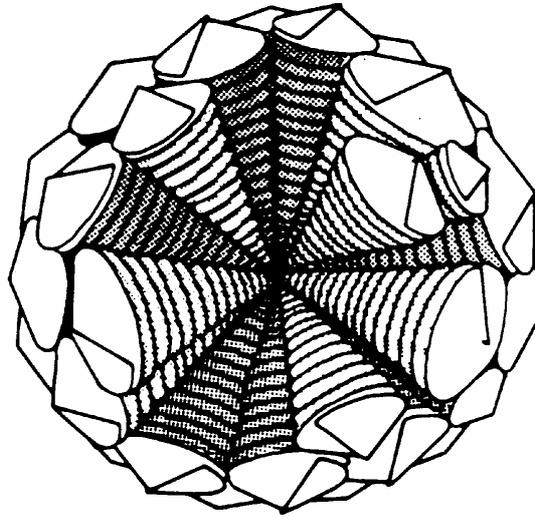


Figura 3: Crecimiento esferoidal del grafito a través de dislocaciones tornillo [Dou74, Ska92].

2.2.3. Procesos para el tratamiento de Mg

Existen diferentes métodos para la realización del tratamiento de Mg, siendo su eficiencia uno de los factores clave, y quizás, el menos constante de todo el proceso de elaboración del metal líquido [Hen92]. Algunas de las variables que afectan al rendimiento de la reacción de Mg son:

- Temperatura y concentración de S y O₂ del caldo base
- Tipo (composición química, formato de la aleación) y tamaño (granulometría) del nodulizante
- Cantidad de metal a tratar
- Método de tratamiento, dimensiones de la instalación de nodularización, y composición del refractario

A continuación se describen algunas de las diferentes metodologías desarrolladas para la realización del tratamiento de Mg.

Tratamientos en cuchara

Entre los más empleados hace ya más de 25 años se encuentra el método *sandwich*, que es una mejora realizada sobre el método conocido como *pour-over*. La Figura 4 muestra este último método, el cual consiste en colocar en el fondo de la cuchara de trasvase una aleación de Mg (comúnmente FeSiMg), después de lo cual se vierte el caldo base lo más rápido posible. Si la aleación contiene 5-6 % de Mg, el rendimiento de la reacción puede ser de 20-30 % [Hen92].

Para incrementar el rendimiento, se introdujeron pequeñas mejoras en las cucharas, como por ejemplo la realización de un alojamiento en el fondo de la cuchara para colocar el nodulizante. En la metodología *sandwich* la aleación de

nodulizante se cubre con chapas de acero troquelado o FeSi como se aprecia en la Figura 5. El principal objetivo es retrasar el inicio de la reacción del Mg con el O_2 o S presente en el caldo base, hasta que este último haya adquirido una altura suficiente en la cuchara. De este modo, el vapor de Mg formado durante la reacción debe realizar un recorrido mayor a través del metal y se logra incrementar el rendimiento de la reacción [Bru88], alcanzando valores del 40 o 50 % [Hen92].

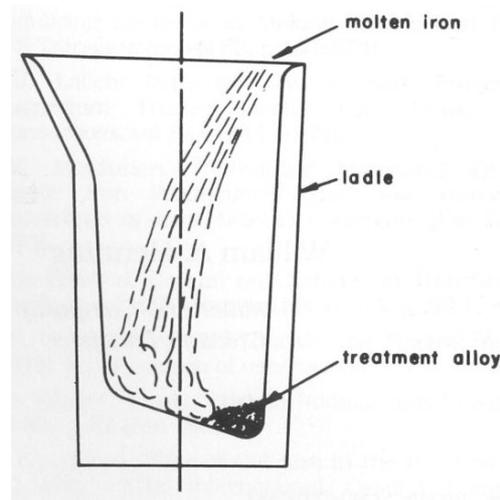


Figura 4: Esquema de funcionamiento del método *pour-over*. La cuchara suele estar precalentada y su altura es de 2,5-3 veces el diámetro para favorecer el rendimiento de la reacción [Hen92].

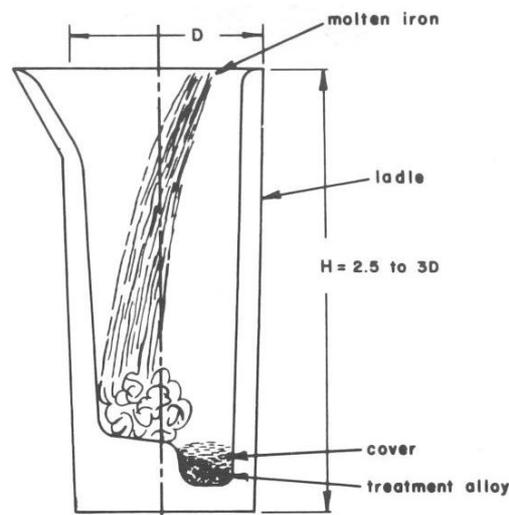


Figura 5: Esquema de funcionamiento del método *sandwich*. El nodulizante se coloca en el alojamiento de la cuchara y se cubre con chapas de acero o FeSi [Hen92].

A día de hoy una de las metodologías o cucharas más empleadas es la denominada *tundish cover*, proceso empleado también en VLU. Mediante el empleo de este tipo de cucharas con tapa (Figura 6) se limita la cantidad de O_2 disponible durante la reacción de Mg, logrando rendimientos de 60-70 % [Hen92]. Las cucharas se caracterizan también por tener un tabique central, que permiten colocar la aleación de FeSiMg a ambos lados, incrementando la vida útil de las mismas.

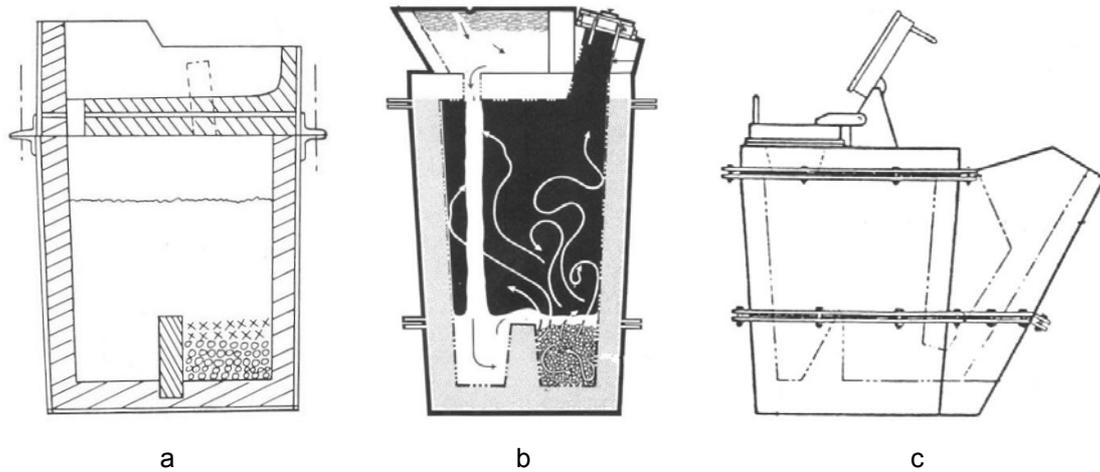


Figura 6: Diferentes diseños de cucharas tipo *tundish cover*. [Hen92].

Convertidor *Georg Fischer*

La Figura 7 representa el proceso desarrollado por la empresa *Georg Fischer AG* (Schaffhausen, Suiza), en el cual se utiliza Mg de primera fusión [Bru88]. El convertidor o la cuchara presentan una cámara de reacción donde se coloca el Mg y se controla su vaporización. La reacción entre el caldo base y el Mg se produce a una temperatura de 1400-1550 C, y puede durar entre 70 y 90 s dependiendo de la temperatura, cantidad de metal o la cantidad inicial de S (0,005-0,3 %). La fuerte agitación del caldo que se produce en el recipiente favorece, por un lado la absorción del vapor de Mg y por otro lado una buena separación de los productos de reacción. El ciclo comprende el llenado, el tratamiento y la posterior evacuación del caldo ya tratado, pudiendo durar entre 7 y 12 min [Hen92].

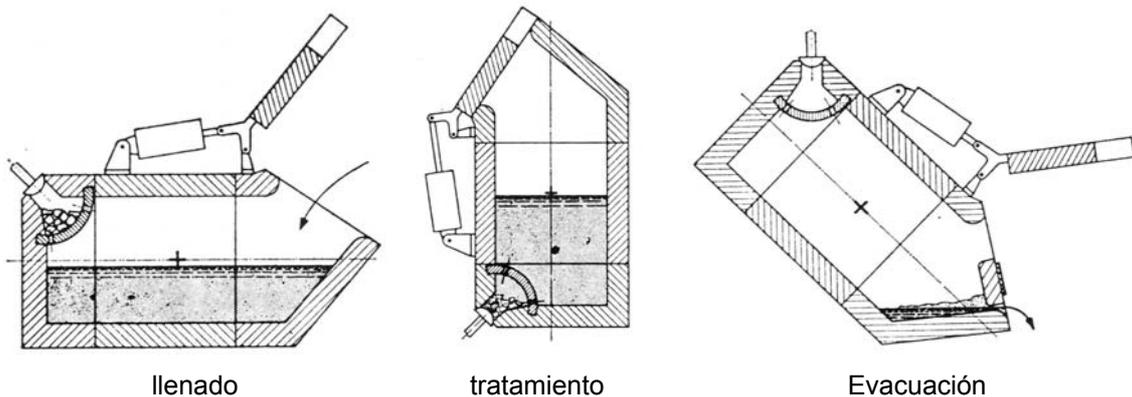


Figura 7: Representación gráfica del principio del tratamiento en convertidor *Georg Fischer*. El ciclo se compone de tres fases; el llenado, el tratamiento de Mg y el posterior vaciado. La reacción del Mg dependiendo de la temperatura (1400 – 1550 C) o la cantidad inicial de S (0,005-0,3 %) puede durar entre 70 y 90 seg. El fuerte movimiento del caldo, que se produce debido a la violencia de la reacción, favorece la absorción del vapor de Mg y la separación de los productos de reacción [Bru88].

La rentabilidad de este proceso se debe primordialmente a la utilización de Mg de primera fusión, más económico que una aleación de Mg. Además del alto contenido de Mg que es absorbido por el caldo, lográndose rendimientos del 50-60 % [Hen92], y la pequeña pérdida de temperatura, lo cual permite desulfurizar caldos con un contenido de S de hasta 0,3 % en un solo paso. Una ventaja adicional es la posibilidad de poder añadir al caldo C u otros aleantes durante el propio tratamiento.

Inmersión

Esta técnica consiste, como se muestra en la Figura 8, en sumergir un recipiente cerámico con forma de campana dentro del cual se introduce una aleación con alto contenido de Mg en la cuchara previamente llena de caldo. El rendimiento de la reacción es alto y puede ser superior al 50 %. El gran inconveniente de este método es la gran pérdida de temperatura, provocada por tener que introducir en el caldo el cuerpo frío de la campana [Hen92].

Tratamiento por hilo

En el tratamiento por hilo, el Mg se introduce dentro de la cuchara en forma de hilo recubierto de acero. El hilo tiene en su interior polvo de Mg (puro, mezclado o aleado) protegido por una chapa de acero, que aísla al producto del medio ambiente y permite introducirlo hasta una profundidad adecuada, donde se funde de manera regular. La Figura 9 muestra una instalación de tratamiento por hilo y en la Figura 10 se representan posibles fallos de este proceso que impidan la realización de un tratamiento de Mg adecuado. El control de los parámetros de proceso, temperatura del caldo, velocidad del hilo, ángulo de entrada, permite conseguir que la reacción se produzca en el fondo de la cuchara obteniendo un buen rendimiento.

Tratamientos durante el llenado del molde

El tratamiento *in-mold* consiste en realizar la reacción de Mg dentro del molde. Al sistema de llenado se le incorpora una cámara de reacción donde se introduce la aleación de Mg (Figura 11). La reacción de Mg se produce durante el llenado del molde con un caldo base con bajo contenido en S (< 0,01 %), siendo su rendimiento entre 70-80 % [Hen92].

En el tratamiento *flow-through* la cámara de reacción se encuentra fuera del molde. La Figura 12 muestra el esquema de funcionamiento de este método. El FeSiMg suele presentar un contenido bajo de Mg, 3,5 -5 %, y Ca para prevenir el comienzo de la reacción en la cámara. Se pueden lograr rendimientos entre el 60-70 % [Hen92].

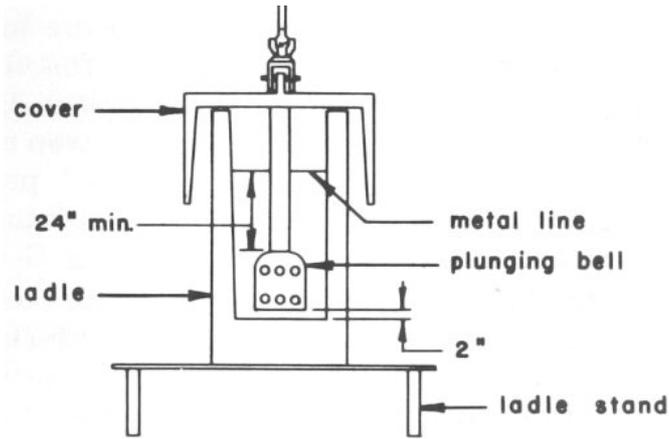


Figura 8: Esquema del proceso de inmersión [Hen92].

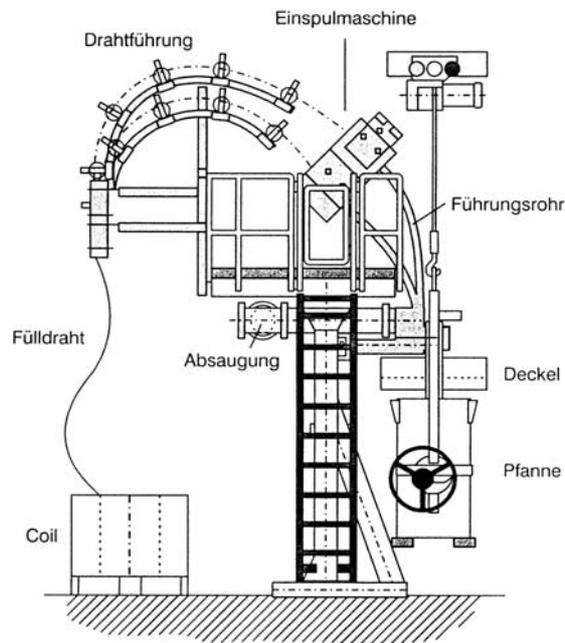


Figura 9: Instalación para el tratamiento por hilo [Löb03].

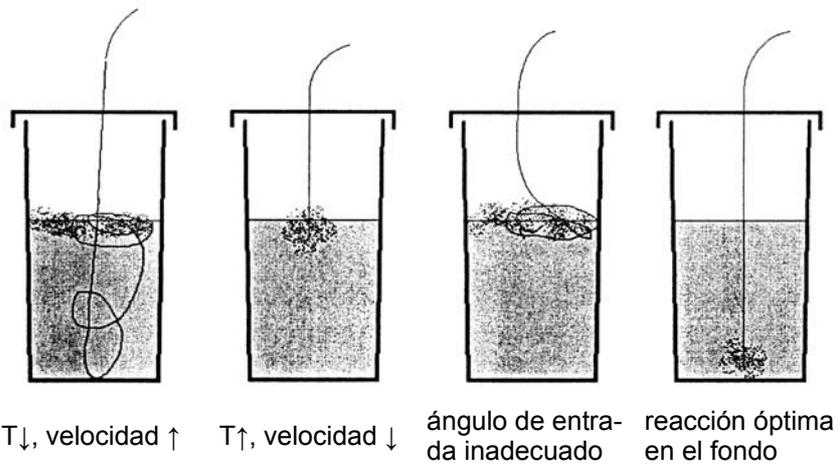


Figura 10: Posibles fallos del tratamiento por hilo [Löb03].

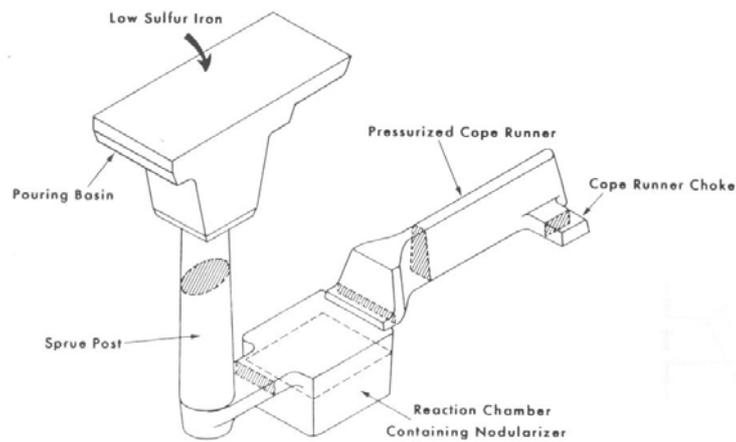


Figura 11: Diseño del sistema de llenado para el tratamiento *in-mold* [Hen92].

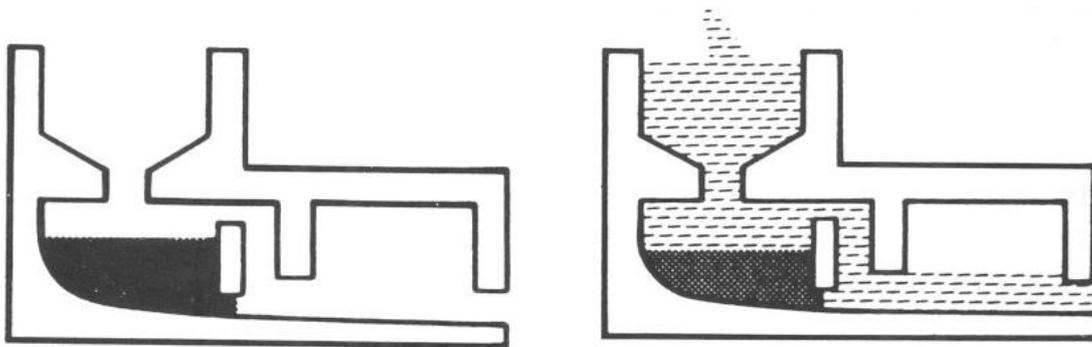


Figura 12: Esquema de funcionamiento del proceso *flow-through* [Hen92].

2.3. Inoculación

2.3.1. Introducción

El aumento externo de gérmenes (nucleación heterogénea) se denomina en general “refinamiento de grano”, pero en las fundiciones de hierro se ha extendido el término “inoculación” [Sah93]. La austenita cristaliza según el sistema cúbico centrado en las caras, el cual es mucho más regular e isótropo que el hexagonal del grafito, por ello la nucleación de la austenita está favorecida por la acción de numerosos elementos. Elementos como el Zr y el Nb son empleados por los aceristas para obtener abundantes granos de austenita. Elementos como el Ti, V, Al, Ce y B incrementan el número de dendritas de austenita [Ste92, Ruf76]. El Ti y el V forman carburos, nitruros y carbonitruros que actúan como gérmenes, mientras que, el Ce y el B restringen el crecimiento de las celdas eutécticas. Debido a que la fase más crítica es el grafito, la función primordial de los inoculantes consiste en germinar el grafito y retardar la de la austenita [Tar80].

En la fundición con grafito esferoidal la inoculación posee aún una mayor relevancia, debido a su particular modelo de solidificación. Durante la solidificación los nódulos de grafito acaban siendo envueltos por una capa de austenita, que los aísla del caldo. Su posterior crecimiento es controlado por la difusión del C a través de la austenita. Por lo tanto, la posibilidad de que durante la reacción eutéctica se formen también carburos primarios es mayor. Una inoculación adecuada incrementa el número de gérmenes, dando lugar a muchos centros de germinación donde puede precipitar el grafito. De este modo se incrementa el número de nódulos de grafito, los cuales presentan un diámetro menor y una distribución homogénea.

Los inoculantes que se utilizan generalmente en las fundiciones contienen, además de Si, otros elementos muy afines al O₂ como el Ca, Sr, Zr, Ba o el Al. Para que estos aditivos puedan ser eficaces deben actuar en forma de óxidos, siendo por tanto necesaria una cantidad mínima de O₂ y disuelto en el caldo de 10 ppm [Sah93].

Por lo general se diferencian dos modos de inocular; la inoculación en cuchara y en el molde. La inoculación en cuchara consiste en añadir el inoculante al caldo durante el llenado de la cuchara de colada, realizándose esta operación también mediante inmersión o inyección. Debido a que el efecto del inoculante decae, suele efectuarse otro tratamiento de inoculación adicional justo antes de colar (inoculación doble). Suele ser oportuno realizar este segundo o único tratamiento de inoculación directamente durante el llenado del molde, inoculación en vena de colada, o dentro del molde, introduciendo el inoculante dentro de una cámara de reacción situada en el sistema de alimentación.

2.3.2. Teorías sobre la inoculación

Teoría del potencial

El potencial de C a una temperatura constante depende de la actividad química del C, y con ello de su concentración y de la de los demás elementos de la aleación. El Si tiene dos efectos favorables para la formación de grafito: aumenta la zona de la solidificación estable y la actividad del C. Por ello, la mayor parte de los inoculantes de fundición son en base a FeSi. La Figura 13 muestra la influencia de diferentes elementos sobre la actividad del C y en consecuencia sobre su potencial. El P y el S tienen un efecto parecido al Si, pero como la cantidad presente de estos elementos suele ser muy inferior, su influencia no es perceptible. Elementos como el Mn, Cr y V poseen un efecto contrario, por lo que para impedir la solidificación blanca en piezas de fundición esferoidal, se debe controlar su concentración [Hof02, Neu94].

Al introducir un inoculante basado en FeSi, una parte del Si reacciona con el O₂ presente en el caldo formando partículas de SiO₂. El resto se disuelve provocando enriquecimientos locales y aumentando de modo considerable el potencial del C. Este hecho por si solo puede producir precipitados de grafito, o aglomeraciones, o estructuras cluster. Debido a que la inoculación siempre va acompañada de una pérdida de temperatura (llenado de la cuchara o del molde) estos precipitados quedan activos más o menos como gérmenes. Su presencia se ve respaldada por la de gérmenes heterogéneos como el SiO₂.

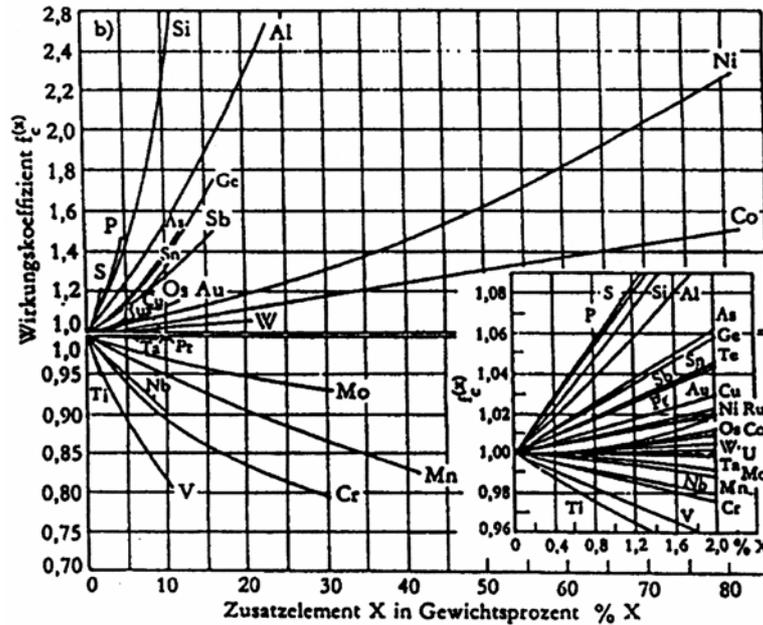


Figura 13: Coeficiente de actividad ($\gamma_c^{(x)}$) de diferente elementos sobre la saturación del C a 1550 C. El Si favorece la grafitización y elementos como el Cr, Mn y V tienen un efecto contrario [Hof02, Neu94, Neu65].

Teoría de la inoculación con grafito

El diagrama Fe-C presenta en el punto eutéctico ($T_E = 1153\text{ C}$) una saturación de C de 4,26 %. Los elementos aleantes aumentan o disminuyen la concentración de este punto de saturación. En la inoculación con grafito se debe prestar atención a la solubilidad. Tan pronto como el grafito aportado se disuelve, pierde sus propiedades como germinador, lo que implica un rápido decaimiento de su efecto de forma incontrolada en función de la temperatura, composición química y grado de agitación del caldo. Esto hace que la inoculación con grafito sea un método poco utilizado [Hof02].

Esta inoculación puede resultar indispensable en condiciones extremas del caldo, tales como caldos quemados, con bajo contenido de O_2 , que provocan una débil reacción a la germinación con óxidos. En este caso la incorporación del grafito se debe realizar justo antes del llenado del molde, lo que implica una baja temperatura y poco tiempo de espera para la solidificación [Hof02].

Teoría de la germinación por óxidos

Según esta teoría, para que el grafito pueda cristalizar, es necesaria la presencia de numerosas partículas de SiO_2 en suspensión en el caldo, introducidas al inocular con una aleación de FeSi. La nucleación de estas partículas de SiO_2 se produce mediante gérmenes heterogéneos, constituidos por óxidos de elementos muy afines al O_2 , incorporados en los inoculantes como Al, Zr, Ba, Sr... Para que estos óxidos puedan formarse tiene que haber O_2 disuelto en el caldo. La inoculación es por lo tanto, un proceso de desoxidación [Löb02].

El contenido de O_2 del caldo depende de la temperatura y está controlado por la doble reacción de oxidación y reducción del C y Si (Figura 14). En un principio aumenta siguiendo la línea de equilibrio del Si-O, alcanzando un

máximo entre 1450 y 1480 C, a partir del cual el contenido en O₂ decae al imponerse la formación de CO.

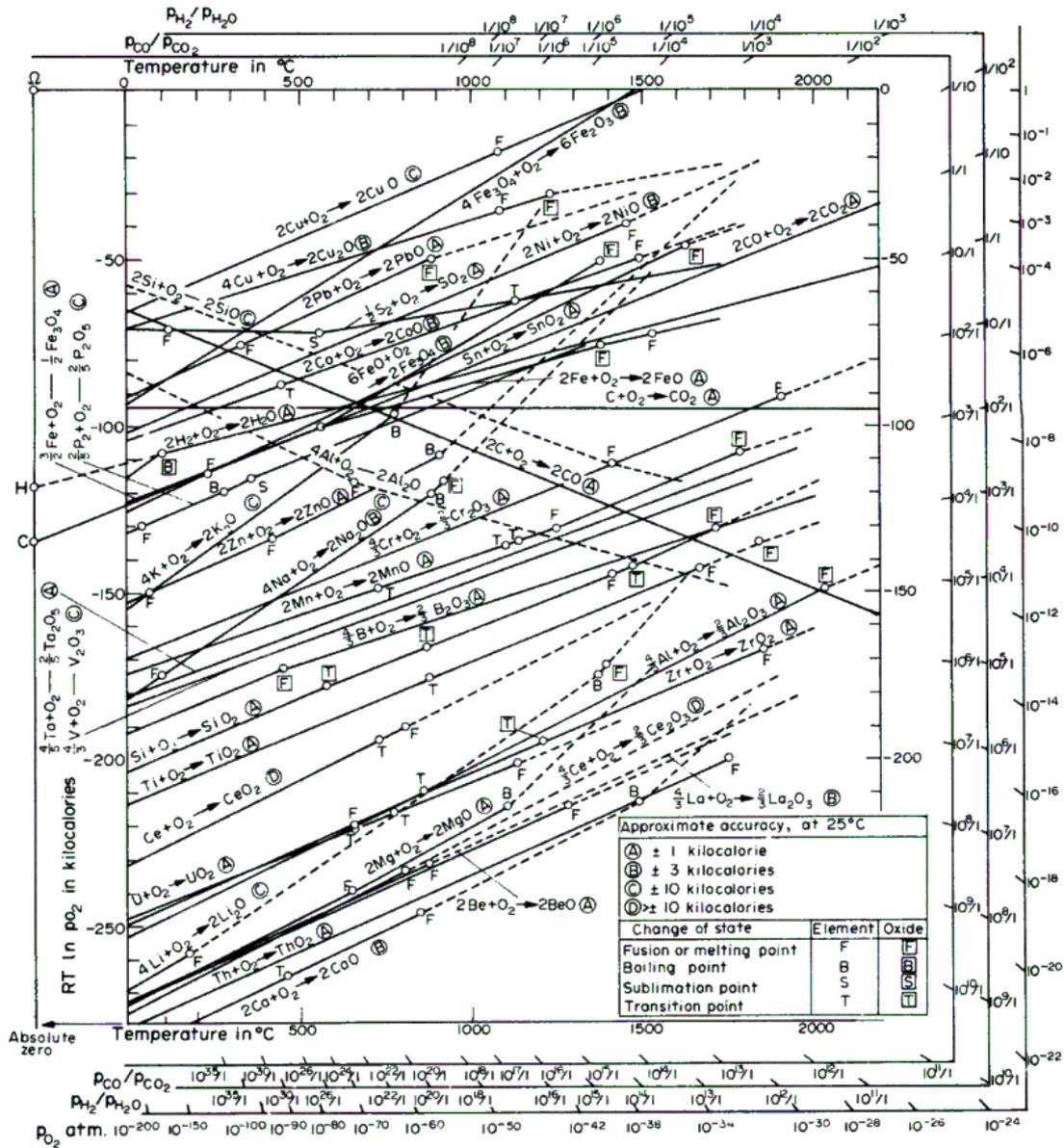


Figura 14: Diagrama de Richardson-Jeffes o de Ellingham [Gud97].

Teoría de la germinación por sulfuros

K. Muzumbar y J. F. Wallace fueron los primeros en plantear el efecto del S y de los sulfuros sobre la inoculación [Muz72, Muz73]. J. Tartera estudio varios tipos de compuestos que pueden actuar como gérmenes o puntos de nucleación del grafito, poniendo especial atención al sistema cristalino y sus parámetros de red, a la energía y a la temperatura de formación. Analizó la posibilidad de que elementos como el Al, B, Ba, Be, Ca, Ce, La, Mg, Mn, Si, Sr, Th, Ti, Zr formaran carburos, óxidos, nitruros y sulfuros [Tar80]. En su trabajo concluye que los sulfuros son los compuestos que pueden actuar como gérmenes del grafito.

En posteriores investigaciones J. Tartera *et al.* observan que en caldos sin tratar, el grafito laminar nuclea sobre partículas de MnS [Tar99]. En cambio, en caldos tratados con Mg el grafito precipita sobre partículas de MgS, observándose presencia de CaS cuando el esferoidizante contiene Ca. Estas partículas son rodeadas por una película de sulfuros de La y de Ce con presencia de óxidos, cuando el esferoidizante contiene tierras raras. J. Tartera *et al.* observan también que el grafito crece radialmente sobre este tipo de partículas dando lugar a una esfera [Tar99, Llo02, Tar03]. En su investigación también observan este tipo de gérmenes en grafitos vermiculares [Tar03].

Modelo de Skaland

T. Skaland *et al.* encontraron dentro de los nódulos de grafito partículas complejas de origen heterogéneo que actúan como gérmenes. Estas partículas se forman durante el tratamiento de nodularización y están constituidas por un núcleo formado por MgS y CaS, sobre el cual crece un silicato poligonal de $MgO \cdot SiO_2$, o $2MgO \cdot SiO_2$. Tras la inoculación se modifica la superficie de estas partículas formándose óxidos más complejos del tipo, $XO \cdot SiO_2$ o $XO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$, donde la X se puede sustituir por elementos afines al O_2 como el Ca, Sr o Ba. La Figura 15 muestra como se forma un silicato poligonal sobre un sulfuro (MgS o CaS) cuya superficie exterior se ve modificada por óxidos más complejos [Ska92].

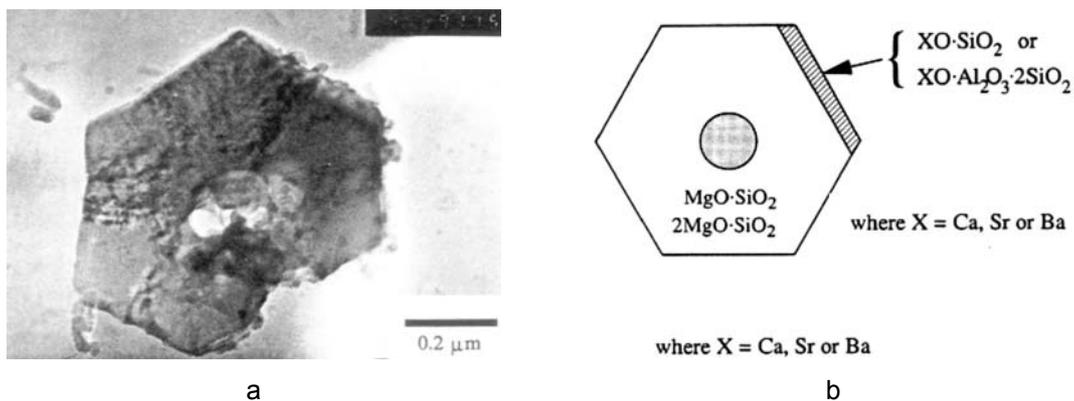


Figura 15: Germen heterogéneo compuesto por un sulfuro y un óxido complejo observado dentro de un nódulo de grafito. a) Fotografía realizada con un microscopio electrónico. b) Esquema de la partícula con fases complejas de sulfuros y óxidos [Ska92].

Este tipo de compuestos presentan dos tipos de interfase, semicoherente y coherente con el grafito, facilitando de este modo la precipitación de este último. En la Figura 16 están representadas varias interfases entre el grafito y varios gérmenes. Para que la interfase sea del tipo coherente es necesario que a través de la inoculación se modifique la superficie del germen [Ska92]. El hecho que se forme un grafito laminar o esferoidal, depende de la dirección de crecimiento principal del grafito. Esta dirección se puede determinar con elementos como el Ce y Mg, los cuales reaccionan con elementos activadores de la superficie como el O_2 , S, As y Sb, favoreciendo la formación de grafito esferoidal.

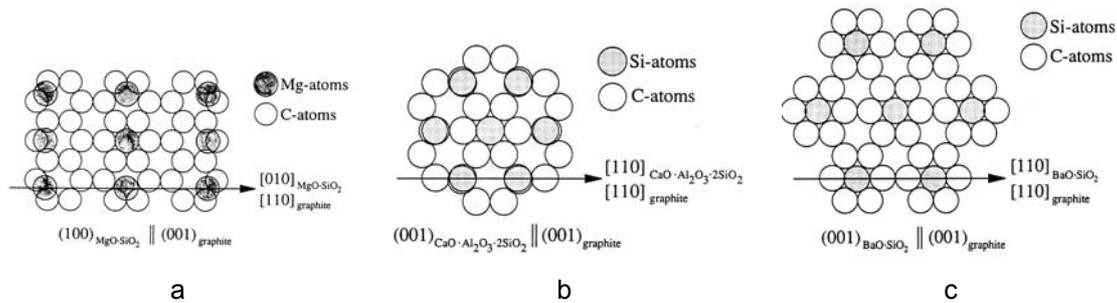


Figura 16: Disgregaciones del parámetro de red en la interfase entre los gérmenes y el grafito. a) Interfase entre el grafito y MgO·SiO₂, debido a la disgregación este tipo de compuestos no son efectivos como nucleantes heterogéneos. b) Interfase coherente entre CaO·Al₂O₃·2SiO₂ y el grafito. c) Interfase coherente entre BaO·SiO₂ y el grafito [Ska92].

2.4. Formación de la microestructura en las fundiciones nodulares

2.4.1. El diagrama Fe-C

El hierro fundido es una aleación de Fe-C con una concentración mínima de 2 % de C y otros aleantes dentro de los cuales se puede destacar el Si [Bru88]. La Figura 17 muestra el diagrama de fases binario Fe-C para un enfriamiento infinitamente lento, es decir de 0 °K / seg. Según el diagrama Fe-C se diferencian dos sistemas;

- ♦ el sistema estable (solidificación gris): $L \leftrightarrow \gamma + \text{grafito}$, $T = 1152 \text{ C}$
- ♦ y el metaestable (solidificación blanca): $L \leftrightarrow \gamma + \text{Fe}_3\text{C}$, $T = 1147 \text{ C}$

Al igual que en todos los procesos productivos de metales, la solidificación de la fundición esferoidal ocurre mediante germinación heterogénea. En la nucleación de la austenita toman parte diferentes compuestos (nitruros, carburos, óxidos...), así como la pared del molde y fragmentos de dendritas. La cristalización del grafito en cambio es mucho más compleja, siendo necesarios obligatoriamente un número suficiente de gérmenes heterogéneos. Cuando estos gérmenes no están presentes, antes de que se inicie la solidificación se puede sobrepasar la temperatura eutéctica del sistema estable (TEG = 1152 C), rebasando la temperatura del metaestable (TEC = 1147 C), y el caldo solidifique formando Fe₃C y austenita [Sah93].

Al llegar a la temperatura eutectoide el Fe cambia de fase, debido a la dualidad del diagrama Fe-C (Figura 17) existen dos posibilidades de transformación:

- según el sistema estable: $\gamma \leftrightarrow \alpha + \text{Grafito}$, $T = 738 \text{ C}$
- conforme al sistema metaestable: $\gamma \leftrightarrow \alpha + \text{Fe}_3\text{C}$, $T = 723 \text{ C}$.

Como en la reacción eutéctica, en este caso también el sistema estable es el más favorable según el punto de vista energético, si bien cinéticamente es más difícil de conseguir [Sah93]. La Figura 18 muestra las diferentes microestructuras que se pueden obtener en función de la velocidad de enfriamiento y de la composición de la aleación.

Las aleaciones de fundición además de Fe, C y Si poseen diferentes elementos que influyen en su comportamiento durante la solidificación. Teniendo en cuenta además que los caldos generalmente se enfrían a velocidades que impiden el estado de equilibrio durante la solidificación, y que en el diagrama estable no se diferencia entre grafito laminar, esferoidal o vermicular, no es de extrañar que haya autores que propongan diferentes diagramas Fe-C. En la Figura 19-a se muestra la versión americana y en la Figura 19-b la versión propuesta por van de Velde en la cual desaparece el punto eutéctico y se debe plantear un nuevo razonamiento para la formación del grafito [Vel04].

2.4.2. Solidificación de fundiciones con grafito esferoidal

La reacción eutéctica de las fundiciones con grafito esferoidal ocurre completamente desacoplada, por ello se habla de un “eutéctico divorciado” [Sah93, Ell81]. Las dos fases se forman al principio de modo completamente independiente y debido a su diferencia de densidad las dendritas libres de austenita se hunden mientras que las esferas de grafito se elevan. Al progresar la solidificación los nódulos de grafito quedan atrapados en la red de dendritas, siendo posteriormente rodeados por una película de austenita [Sah93].

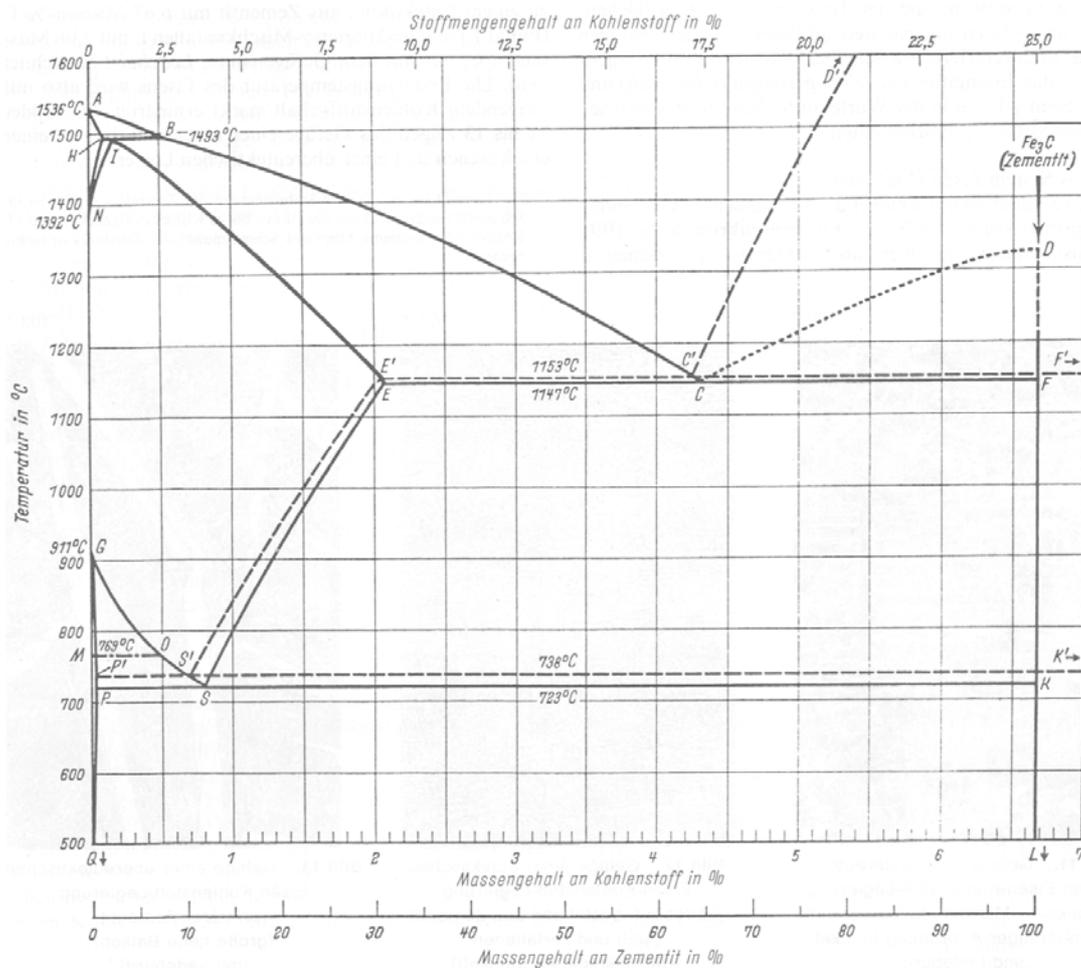


Figura 17: El (doble) diagrama Fe-C. Las líneas discontinuas representan el sistema estable Fe-grafito y las líneas continuas el sistema metaestable Fe-Fe₃C [Hor85].

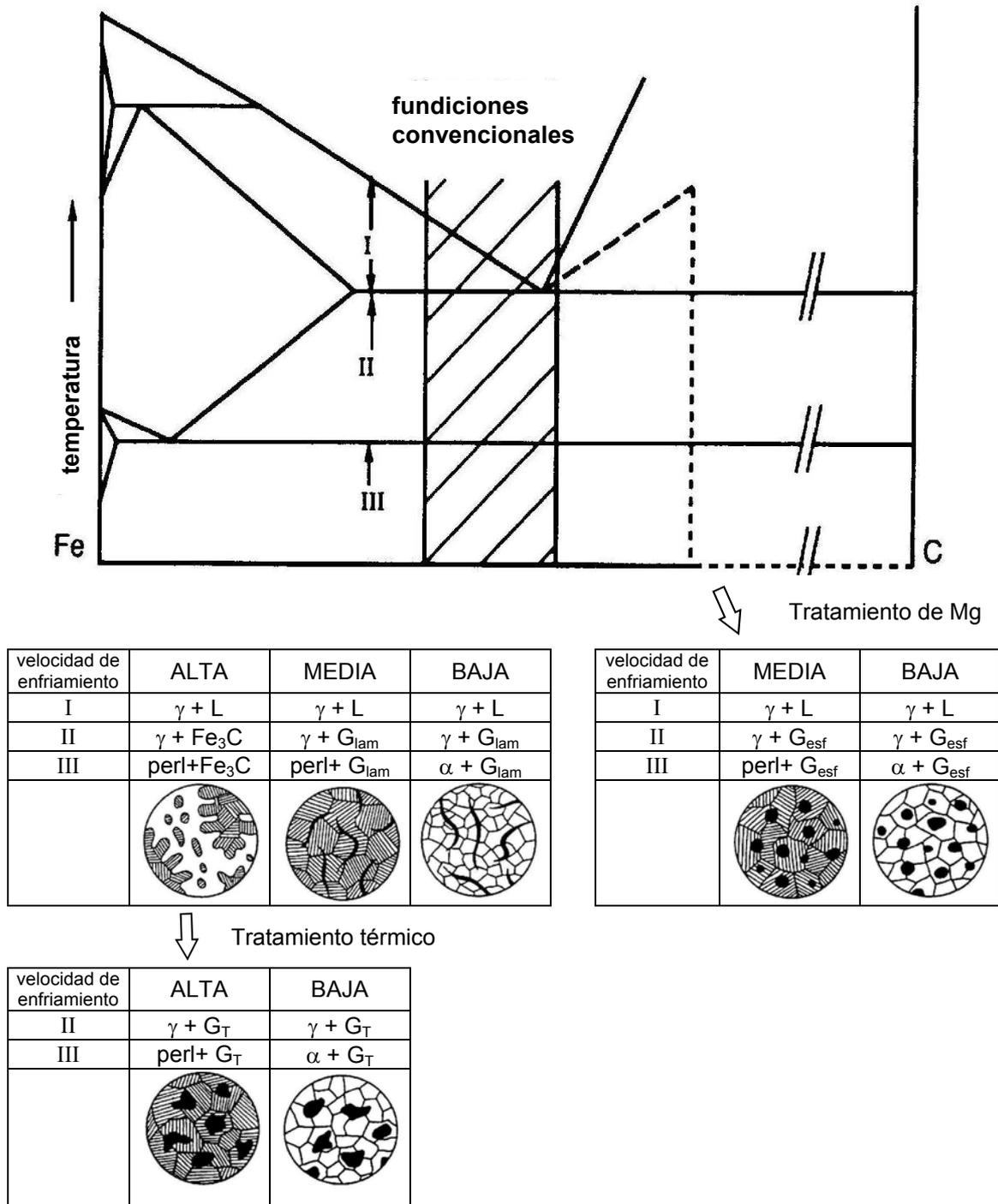


Figura 18: Formación de la microestructura de los diferentes tipos de fundición, según W. G. Moffatt, G. W. Pearsall y J. Wulff 1964 [Sah93].

La Figura 20 muestra la solidificación de la fundición con grafito esferoidal según D. Wolters, a la izquierda para una composición hipoeutéctica (las dendritas de austenita envuelven a los nódulos de grafito) y a la derecha para una composición hipereutéctica (sobre el grafito esferoidal se forma una película de austenita). Durante el transcurso de la solidificación las dos composiciones llegan a una morfología muy parecida siendo casi imposible distinguir las unidades de solidificación o los granos eutécticos al finalizar ésta [EII81].

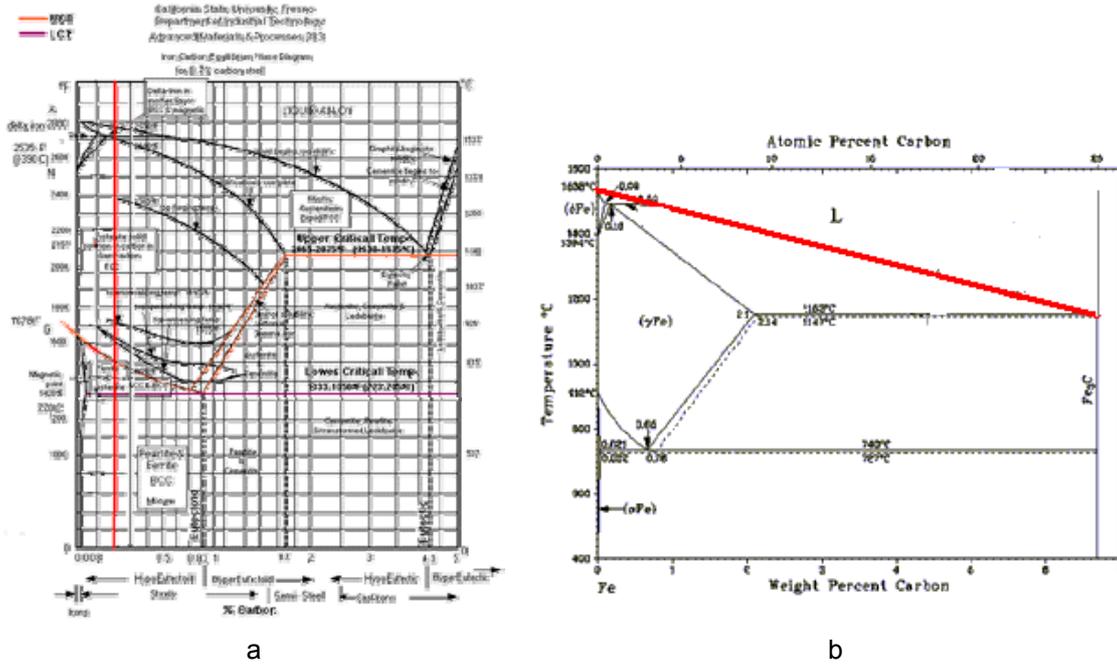


Figura 19: Diferentes diagramas Fe-C. a) Versión americana del diagrama Fe-C. b) Nuevo diagrama Fe-C propuesto por van de Velde [Vel04].

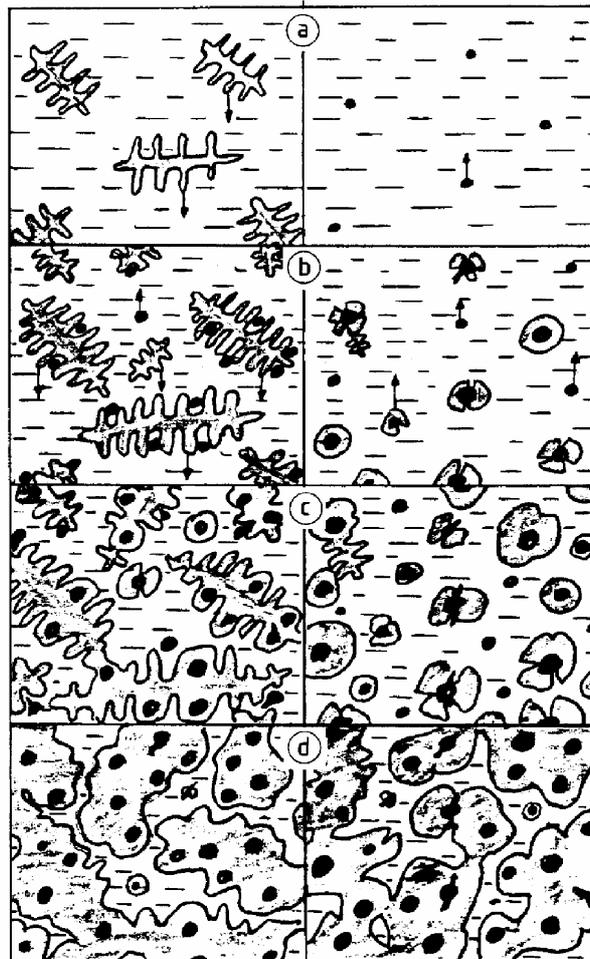


Figura 20: Representación gráfica de diferentes instantes de la solidificación para una fundición con grafito esferoidal según D. Wolters et al. A la izquierda para una aleación hipoeutéctica y a la derecha para una hipereutéctica [Wol88].

Según Ellerbrock, los nódulos de grafito se forman en el caldo independientemente del grado de saturación [Ell81]. Para composiciones hipereutécticas los nódulos de grafito flotan durante la solidificación primaria, variando el caldo su composición según la Figura 21. La formación de austenita que se produce con determinado grado de sobreenfriamiento no conlleva la entrada dentro de la zona acoplada (rango de concentraciones donde las dos fases del producto eutéctico crecen paralelamente), por lo tanto, las dos fases crecen de modo independiente. Debido a la zona empobrecida en C que rodea a los nódulos que flotan libremente en el caldo, existe la posibilidad de que cristalice austenita sobre ellos y ésta acabe cubriendo en parte o completamente el nódulo. Paralelamente existen condiciones favorables para la formación de grafito en las cercanías de las dendritas, debido al enriquecimiento de C que se produce. Los nódulos de grafito que precipitan en esta zona son rápidamente envueltos por una capa de austenita. La Figura 22 muestra el transcurso de la solidificación. El crecimiento posterior del grafito esferoidal se produce por difusión del carbono a través de la capa de austenita [Sah93].

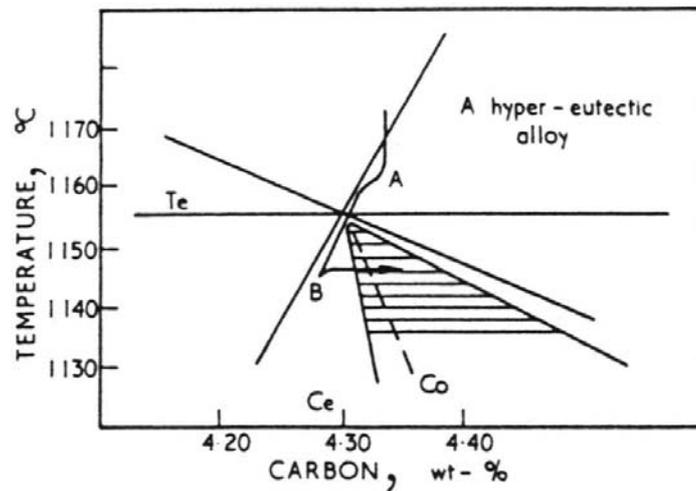


Figura 21: Representación de la solidificación para una aleación de Fe-C hipereutéctica. El área rallada indica la zona de crecimiento acoplado [Lak68].

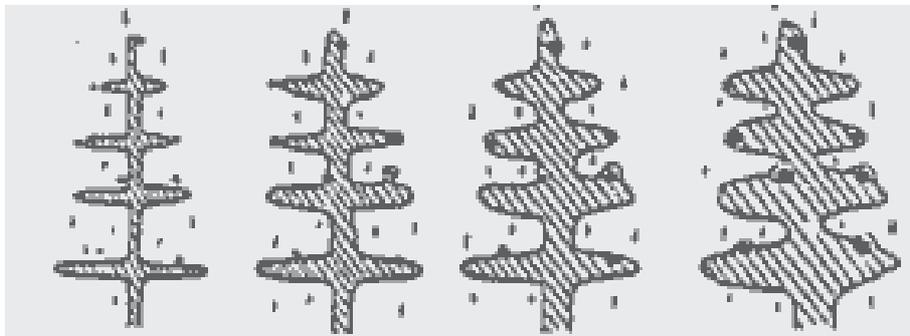


Figura 22: Solidificación eutéctica para una fundición de grafito esferoidal según S. Engler et al. [Eng77].

En la Figura 23 se revela la microestructura de una fundición esferoidal ferrítica tras un ataque en color (tipo Motz), pudiéndose detectar de este modo las zonas con mayor segregación. Estas zonas corresponden al líquido residual que solidifica en último lugar. En esta imagen no se puede observar la microestructura obtenida en la reacción eutéctica, ya que durante el posterior enfriamiento de la probeta la austenita se transforma en ferrita y C, pero se pueden distinguir, gracias a la segregación del Si, las siluetas de las dendritas de austenita.

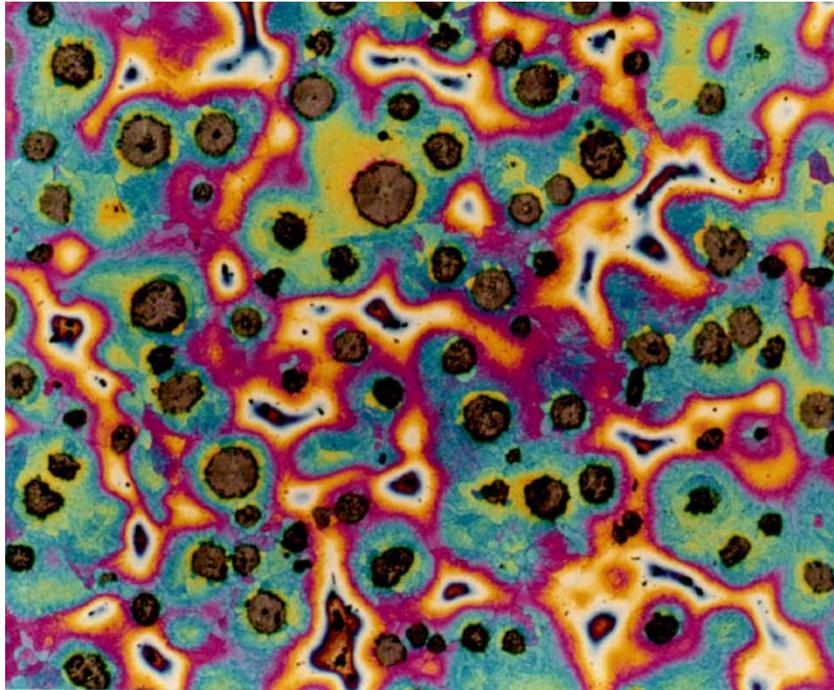


Figura 23: Microestructura de una fundición esferoidal ferrítica. Las zonas donde se aprecia una mayor segregación corresponde al líquido residual, pudiéndose advertir de este modo el contorno de las dendritas de austenita [Riv03].

Para poder estudiar la microestructura formada tras la reacción eutéctica, Boeri et al. realizaron un tratamiento de *DAAS* (*direct austempering after solidification*) a las probetas, impidiendo de este modo la transformación eutectoide: cuando las probetas alcanzan una $T = 1000\text{ C}$ se introducen en un horno a 920 C durante 30 min, tras lo cual se sumergen en un baño de sales que se encuentra a una $T = 360\text{ C}$ durante 90 min. La macroestructura de las probetas estaba formada por granos eutécticos con mayores dimensiones de lo esperado y en la microestructura no se observaban microsegregaciones intergranulares, sino intragranulares correspondientes al líquido residual. Se analizaron diferentes composiciones (hipoeutécticas, eutécticas e hipereutécticas) observándose tan solo una macroestructura más fina para las probetas hipereutécticas.

La Figura 24 muestra el modelo de solidificación propuesto por Boeri et al. para fundiciones esferoidales [Boe01, Riv03]. Según este modelo la solidificación de las fundiciones dúctiles, independientemente de su composición, está gobernada por el crecimiento de las dendritas de austenita y pasa por diferentes períodos:

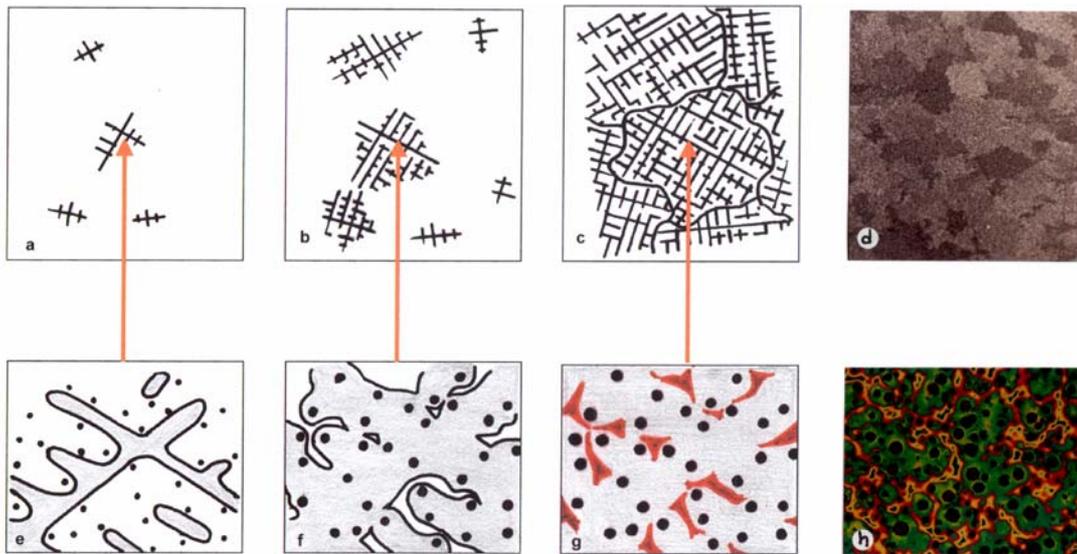


Figura 24: Representación gráfica de diferentes instantes de la solidificación eutéctica de una fundición dúctil según R. E. Boeri et al. De la a) a la c) representación esquemática de la macroestructura y en d) fotografía de la macroestructura. La microestructura se representa esquemáticamente de e) a g) y en h) [Riv03].

- 1) Las dendritas de austenita y los nódulos de grafito nuclean independientemente en el caldo. Las finas dendritas crecen rápidamente reteniendo una gran cantidad de líquido residual entre sus brazos secundarios.
- 2) Según va aumentando la fracción sólida, el crecimiento de las dendritas de austenita y la flotación de las partículas de grafito, provocan la colisión de unas con otras.
- 3) Las dendritas tropiezan unas con otras, impidiendo un crecimiento posterior y definiendo de este modo el tamaño de grano.
- 4) El posterior avance de la solidificación se produce por el crecimiento de los brazos secundarios de las dendritas. El líquido residual se encuentra mayoritariamente atrapado dentro de los brazos secundarios.

Como se ha mencionado, se alcanza un punto en que el crecimiento de los nódulos de grafito se produce por difusión del C a través de la capa de austenita. La velocidad de difusión de los átomos a través de la de austenita en estado sólido es mucho menor que en el metal líquido. Por ello, considerando el mismo número de gérmenes, la cristalización transcurre mucho más despacio para las fundiciones con grafito esferoidal que para las fundiciones de grafito laminar, ya que en éstas el frente de solidificación de las fases de grafito y austenita se encuentra directamente en contacto con el metal líquido. La consecuencia de esta menor velocidad de solidificación se traduce en una mayor pérdida de temperatura. Si la temperatura rebasa la temperatura de equilibrio del diagrama metaestable, el resto del caldo solidificará formando austenita y Fe_3C .

La formación de la ledeburita transcurre con más facilidad que la cristalización del producto eutéctico del sistema estable. La descomposición del caldo para la ledeburita consiste en 6,7 % C para la Fe_3C y más o menos en 2 % C para la austenita, mientras que para la solidificación estable es de 100 % C para el grafito y de 2 % C para la austenita. Por otro lado las dos fases de la ledeburita

se encuentran simultáneamente en contacto con el metal líquido. Para impedir la formación de carburos, se debe disponer de un gran número de gérmenes, lo que se logra con una buena inoculación. De este modo la cristalización comienza en muchos sitios a la vez, lográndose una solidificación rápida e impidiéndose un sobreenfriamiento por debajo de la temperatura del sistema metaestable [Sah93].

2.4.3. Transformación eutectoide

La reacción eutectoide, al igual que la eutéctica, puede producirse según el sistema:

- estable: $\gamma \rightarrow \alpha + \text{grafito}$, $T = 738 \text{ C}$ o
- metaestable: $\gamma \rightarrow \alpha + \text{Fe}_3\text{C}$, $T = 723 \text{ C}$ (perlita).

El mecanismo que gobierna en ambos casos la transformación eutectoide es la difusión. En condiciones de equilibrio y a la temperatura eutectoide la austenita tiene una concentración de C cercana al 0,65 %, mientras que en la ferrita que se forma la concentración máxima de C del 0,02 %, por lo tanto, la cantidad de C que debe desplazarse es considerablemente grande. La reacción eutectoide estable necesita más tiempo, ya que el C debe realizar recorridos de difusión mayores para desplazarse hasta el nódulo de grafito más cercano y precipitar finalmente sobre él. En cambio cuando se forma perlita, debido a la estructura laminar que presenta, el C tiene que difundir solamente hasta la siguiente lámina de Fe_3C [Röh03, Sah93].

Además la velocidad de difusión del C para una misma temperatura en la ferrita es aproximadamente diez veces mayor que en la austenita. Por lo tanto velocidad de la reacción eutectoide está gobernada o limitada por la velocidad de difusión del C en la austenita. Esta última disminuye exponencialmente al descender la temperatura y en general también se reduce por la presencia de elementos disueltos en la austenita [Röh03].

Los átomos de C se depositan preferentemente en los planos base de la estructura del grafito (Figura 2). Cuando estos planos base se encuentran libres, como en el grafito esferoidal o en los extremos del grafito laminar, es más fácil que el grafito precipite. Cuando los planos base se encuentran paralelos a la superficie del grafito, como ocurre en los lados planos de las láminas de grafito, los átomos de C tienen más dificultades para acoplarse. Por lo que la fundición esferoidal desarrolla con mayor facilidad que la laminar una microestructura completamente ferrítica [Röh03].

La ferrita no solo puede formarse de modo directo (transformación de la austenita), sino también de modo indirecto, es decir, mediante la descomposición de la perlita. La descomposición de la perlita puede producirse por un tratamiento térmico o durante un enfriamiento lento en el intervalo de 700 y 550 C. Al descomponerse la Fe_3C el C debe difundir hasta el nódulo de grafito más cercano. Muchas veces la Fe_3C se descompone dando como resultado una perlita pobre en Fe_3C sin llegar a generar áreas de ferrita. La microestructura parece completamente perlítica, pero como posee menos carburos es más blanda [Röh03].

Una velocidad alta de enfriamiento provoca por un lado un sobreenfriamiento de la austenita y por otro lado una disminución de la velocidad de difusión. Esto

se traduce en una reducción del espesor de las láminas de la ferrita y la Fe_3C de la perlita. Aumentando la velocidad de enfriamiento, se puede impedir la nucleación y la transformación eutéctode, produciéndose un sobreenfriamiento de la austenita. La formación de ferrita se bloquea a 700 C, temperatura a partir de la que se promueve la perlita. La formación de perlita es solo posible hasta los 500 C, formándose a temperaturas inferiores bainita o martensita [Röh03].

Por lo general, en la práctica se forman microestructuras mixtas de ferrita y perlita. En torno al grafito, debido a recorridos de difusión para el C menores, la austenita puede transformarse en ferrita, mientras en zonas más alejadas del grafito se forma perlita [Sah93].

2.5. Influencia de los elementos de aleación y microelementos en la microestructura

2.5.1. Introducción

La microestructura final de las piezas viene determinada en gran parte por los elementos de aleación y la velocidad de enfriamiento. En la práctica habitual la velocidad de enfriamiento viene determinada por el diseño de la pieza (espesor de pared) y por el proceso de fundición (fundición en arena, en coquilla), por lo que el control de la microestructura se realiza mediante los elementos de aleación [Mau24]. En la normativa UNE-EN 1563 no se incluyen requerimientos relativos a la composición química. De este modo las fundiciones tienen gran flexibilidad para, partiendo de un caldo base, ajustar la composición química idónea y obtener las propiedades mecánicas deseadas en la pieza final. Con la adición de Mn, Cu, Ni y Mo se pueden obtener todos los requisitos o propiedades que se solicitan a las aleaciones de fundición esferoidal de baja aleación. El Ni y Mo son elementos muy caros, siendo el Cu y el Mn los elementos más económicos de los cuatro [Röh03].

La Tabla 1 muestra un fragmento de la norma UNE-EN 1563 y la Tabla 2 expone valores orientativos para la composición química de fundiciones esferoidales no aleadas.

Tabla 1: Fragmento de la norma UNE-EN 1563.

Designación del material		R_m (N/mm ²)	$R_{p0.2}$ (N/mm ²)	A (%)
Simbólica	Númérica			
EN-GJS-350-22	EN-JS-1010	350	220	22
EN-GJS-400-18	EN-JS-1020	400	250	18
EN-GJS-400-15	EN-JS-1030	400	250	15
EN-GJS-450-10	EN-JS-1040	450	310	10
EN-GJS-500-7	EN-JS-1050	500	320	7
EN-GJS-600-3	EN-JS-1060	600	370	3
EN-GJS-700-2	EN-JS-1070	700	420	2
EN-GJS-800-2	EN-JS-1080	800	480	2
EN-GJS-900-2	EN-JS-1090	900	600	2

Tabla 2: Composición química para fundiciones esferoidales no aleadas [Röh03].

microestructura	C %	Si %	Mn %	P %	S %	Mg %
ferrítica	< 4,0	< 2,5	< 0,20	< 0,05	< 0,01	0,03 – 0,06
ferrítico-perlítica	< 4,0	1,7 – 2,8	< 0,30	< 0,10	< 0,01	0,03 – 0,06
perlítica	< 4,0	1,7 – 2,8	0,50 – 0,25	< 0,10	< 0,01	0,03 – 0,06

Los elementos de aleación influyen sobre el comportamiento del caldo durante la solidificación y sobre la transformación eutectoide. Debe diferenciarse entre el efecto aleante y el inoculante [Röh70]. La inoculación favorece claramente la solidificación estable. El efecto inoculante decae con el tiempo y desaparece por completo al reciclar o volver a fundir los retornos. En cambio, el efecto de los elementos de aleación o microelementos (elementos que en pequeñas concentraciones ejercen una gran influencia, a veces con efectos secundarios muy negativos) perdura en los retornos, por lo que se debe realizar un control exhaustivo de la composición química de los retornos y de las chatarras, para ajustar adecuadamente su composición.

2.5.2. Influencia sobre la solidificación

Los elementos aleantes afectan a la solidificación y muy especialmente a la reacción eutéctica [Röh70]. Estos elementos modifican la actividad del C, por lo que la concentración de C del punto eutéctico varía. Algunos elementos favorecen claramente la reacción eutéctica según el sistema estable (γ +grafito), en cambio otros aumentan la tendencia a una solidificación metaestable o ledeburítica (γ +Fe₃C). La Tabla 3 y la Figura 25 muestran el efecto de diferentes elementos sobre la composición y temperatura eutéctica.

Tabla 3: Influencia de diferentes elementos en la composición y temperatura eutéctica. Un signo negativo en el porcentaje de carbono implica un desplazamiento hacia la izquierda del diagrama Fe-C y una disminución de la actividad del carbono debido al elemento aleante [Röh70].

Elemento	Rango de aplicación	$\Delta\%C$ por cada 1%	ΔT_{eut} (C) por cada 1%
Si	< 5,5 %	- 0,31	+ 14
P	< 3 %	- 0,33	- 21
S	< 0,4 % ¹	- 0,36	
Mn	< 25 % ¹	+ 0,027	- 10
Cr	< 9 %	+ 0,063	- 6
Mo	< 2 %	+ 0,025	- 8
V	< 3,4 %	+ 0,135	
Al	< 2 %	- 0,25	
Cu	< 3,8 %	- 0,074	+ 3
Ni	< 8 %	- 0,053	+ 3

(¹): siempre y cuando no este presente en forma de MnS.

En la Tabla 3 un signo negativo en el porcentaje de C implica un desplazamiento hacia la izquierda del diagrama Fe-C y una disminución de la actividad del C. Un signo positivo conlleva un desplazamiento a la derecha del diagrama, o lo que es lo mismo, un aumento de la actividad del C.

En la Figura 25 se aprecia como algunos elementos (Si, Ni, Cu, Co) amplían la separación entre la temperatura eutéctica del diagrama estable y metaestable, mientras otros (Cr, V, Ti) producen el efecto contrario. Así mismo, algunos elementos (Al, Pt) aumentan la temperatura eutéctica de ambos sistemas, y otros (Mn, Mo, W, P, Sn, Sb, Mg) la disminuyen.

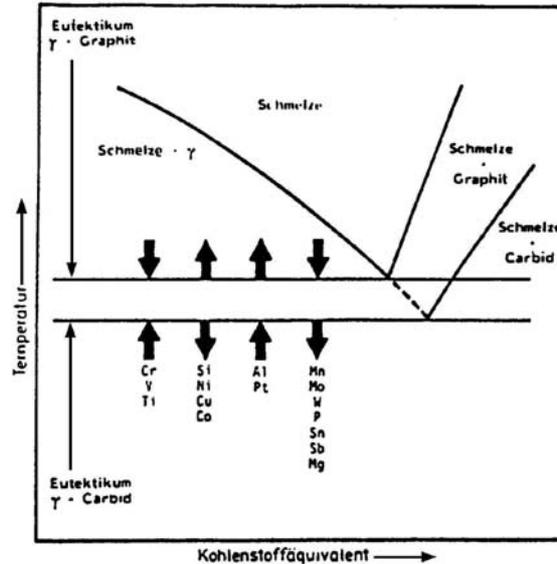


Figura 25: Influencia de diferentes elementos en la temperatura eutéctica del sistema Fe-C estable y metaestable [Old61, Hof02].

El Cr, V, Nb, Mo y Mn aumentan la tendencia a la solidificación blanca, mientras que el Cu y el Ni la disminuyen. Los elementos que forman carburos son perjudiciales en la fundición esferoidal aunque no se produzca solidificación blanca. Estos elementos pueden segregarse en los espacios intercelulares formando pequeños carburos que inciden negativamente sobre la tenacidad y la maquinabilidad [Röh03]. El Cr, Mo y el Mn se enriquecen en la Fe_3C y durante la solidificación estable en el caldo residual. El P al igual que el S son elementos poco solubles en la austenita y en la Fe_3C , y por ello se acumulan en el líquido residual [Röh70]. El P forma un eutéctico ternario llamado esteadita formado por Fe_3C , Fe_3P y γ -Fe. La esteadita es un constituyente con una concentración de 6,9 % de P y una temperatura eutéctica de 950 C y suele presentarse en las fronteras de grano [Sah93]. Para evitar la fragilización suele limitarse su presencia a $P < 0,035\%$. Otros elementos que aparecen en las fronteras de grano son; el Ti, que precipita antes de la solidificación en forma de carburos o nitruros, y el Mn junto con el S en forma de MnS [Röh70].

Los elementos que favorecen la formación de grafito, como el Si, Cu, Ni y Al, se acumulan en las primeras zonas en solidificar, es decir, en las dendritas de austenita primarias y en el centro de los granos. Apenas se disuelven en la Fe_3C , por lo que en la solidificación blanca se enriquecen en la austenita y en el líquido residual [Röh70].

La Figura 26 y Figura 27 muestran las segregaciones que se pueden producir dentro de una pieza de grandes espesores. Se puede decir que debido al fenómeno de la segregación se obtienen dos aleaciones diferentes [Röh03]:

- una aleación grafitizante en el centro de las celdas eutécticas
- y otra con gran tendencia a formar carburos en el área de las fronteras de grano.

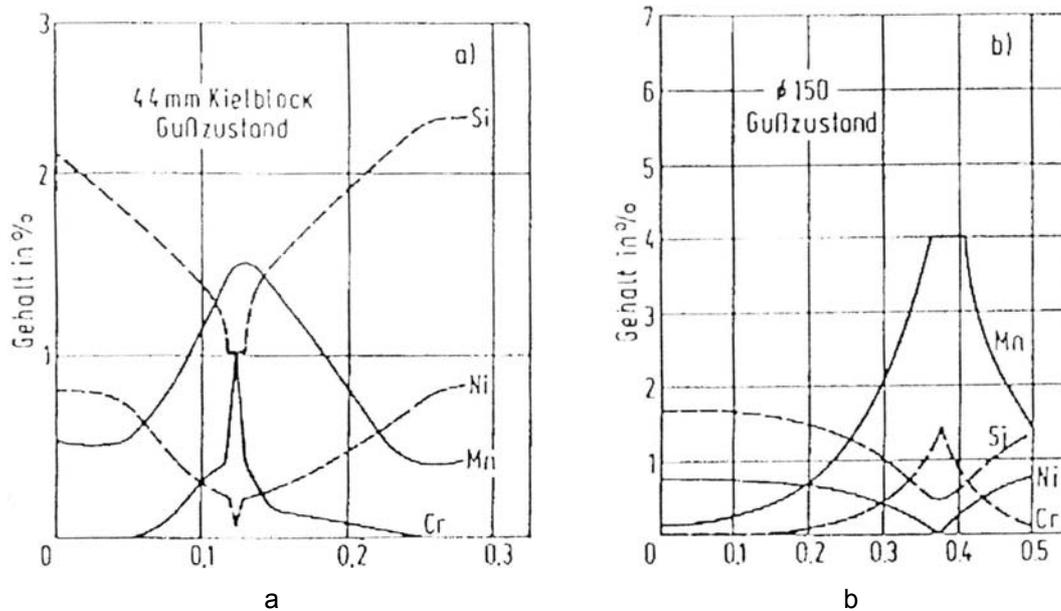


Figura 26: Segregaciones entre dos nódulos de grafito en pieza de gran espesor. Comp.: 3.5 % C, 2 % Si, 0.37 % Mn, 0.028 % P, 0.78 % Mo, 0.1 % Cr, 0.056 % Mg. a) Cubo de 44 mm de lado y estructura perlítica en bruto de colada. b) Cilindro de $\varnothing = 150$ mm y estructura perlítica con áreas de ferrita en bruto de colada [BCIRA, Röh03].

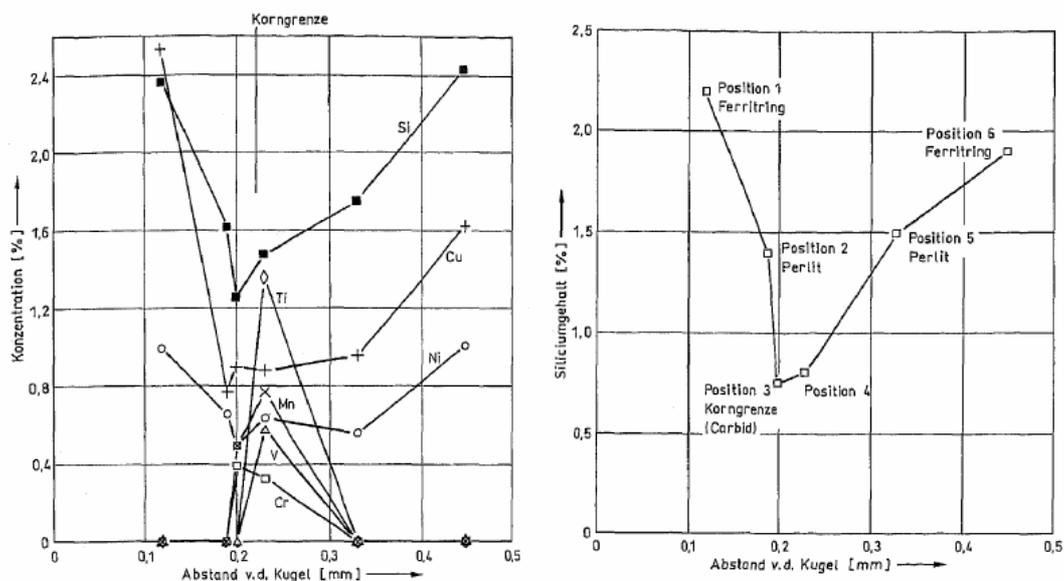


Figura 27: Distribución de la concentración entre un nódulo de grafito y la frontera de grano, para un espesor de 75 mm y una estructura perlítica en bruto de colada. Posición 1, 6: sobre el halo de ferrita, 2, 5: en la perlita, 3: frontera de grano, carburo. Composición: 3.5 % C, 2 % Si, 0.12 % Mn, 1 % Cu, 1 % Ni, 0.04 % Mg [Has95].

Los compuestos que precipitan en las fronteras de grano, disminuyen la tenacidad y la maquinabilidad de las piezas y son muy difíciles de eliminar mediante tratamiento térmico. Por lo tanto es aconsejable minimizar su formación a través de una buena inoculación. De este modo se obtiene un gran número de nódulos de grafito, que minimizan los espacios intercelulares, evitando la aparición de segregaciones [Röh03].

2.5.3. Influencia sobre la reacción eutectoide

Los elementos de aleación influyen sobre la reacción eutectoide de diferente forma [Röh03, Röh70]:

- Modifican en estado de equilibrio el rango de temperaturas de la transformación eutectoide:
 - Si, Mo, Al, V: aumentan la temperatura de la reacción eutectoide, facilitando la formación de ferrita debido a que la difusión de C se produce con mayor velocidad.
 - Ni, Cu, Mn: disminuyen la temperatura de la reacción eutectoide favoreciendo la formación de perlita.
- Los elementos (todos menos el Ni) que se encuentran disueltos en la austenita reducen la velocidad de difusión del C a través de la misma. De este modo se sobreenfría la austenita y se favorece la formación de perlita, reduciéndose a la vez la distancia entre las laminas de la perlita. La oposición a la difusión del C es una de las razones por las que los elementos aleantes aumentan la templabilidad.
- Sn, Cu, Sb: precipitan en la intercara del grafito y la austenita, comportándose como barreras para la difusión del C, por lo que son fuertemente perlitizantes.
- Cr, Mo, Mn, V: forman carburos y estabilizan la Fe_3C de la perlita, impidiendo, incluso durante un tratamiento térmico, su descomposición y evitando la formación indirecta de la ferrita.
- Si, Al: se enriquecen en la ferrita y no se disuelven en la Fe_3C , impiden su formación y aceleran de este modo la formación de ferrita.
- Como se ha indicado, casi todos los elementos reducen la velocidad de difusión del C en la austenita, por lo que, una menor concentración de C en la austenita favorece la formación de ferrita.

Debido a las segregaciones producidas en la solidificación las piezas no presentan una distribución homogénea de los elementos en la austenita, por lo que la composición local afecta a la transformación eutectoide [Röh03]:

- ◆ Mn, Cr, Mo: se enriquecen en el líquido residual, es decir, en espacio interdendrítico o en las fronteras de grano, favoreciendo la formación de perlita y estabilizándola.
- ◆ Si, Cu, Ni: se enriquecen en el centro de la austenita, donde el efecto perlitizante del Cu y el Ni no puede ser contrarrestado por el Si, promotor de ferrita.

Los elementos con mayor efecto perlitizantes son los que bloquean la precipitación del C sobre la superficie del grafito. Enumerándolos de mayor a menor efecto perlitizante: Sb, Sn, Cu y Mn. La utilización de Sb es peligrosa, ya que incluso con pequeñas cantidades tiene un gran efecto y permanece en el ciclo fusor a través de los retornos, siendo difícil de controlar su concentración mediante análisis químico, debido a los mínimos valores que presenta [Röh03].

El Cu es uno de los elementos de aleación más económico, pero su efecto es moderado, por lo que si no se combina con algún otro elemento, se necesitan grandes cantidades para que sea efectivo. Para obtener una matriz completamente perlítica se suele combinar con el Mn [Röh03]. El Sn un fuerte promotor de la perlita (8 veces el efecto del Cu, 5 veces el efecto del Mo), aunque debido a su tendencia antinodulizante no se aconseja su empleo como aleante [Rip07].

El Mo tiene un efecto ambivalente. Por un lado desplaza la transformación eutectoide a temperaturas superiores, favoreciendo la creación de ferrita. Por otro lado reduce la velocidad de difusión del C en la austenita, sobreenfriándola y beneficiando la formación de perlita. En piezas de grandes dimensiones, gracias al enfriamiento lento, el Mo facilita la formación de mucha ferrita, antes de que se pueda alcanzar la transformación perlítica. En cambio cuando el efecto que produce sobre la temperatura de la reacción eutectoide se ve compensado por la presencia de Mn, Cu y Ni, el Mo se comporta como perlitizante.

En la Tabla 4 se resume la influencia de los elementos aleantes sobre la reacción eutéctica y eutectoide. La Tabla 5 muestra los efectos de los elementos aleantes sobre la microestructura y las propiedades mecánicas de las fundiciones con grafito esferoidal.

2.5.4. Efecto de diferentes elementos

Silicio

En la Figura 28 se muestra el diagrama ternario Fe-C-Si, primero en 3D y después en tres secciones para diferentes concentraciones de Si. Como se puede observar en el diagrama 3D no existe ningún punto eutéctico ternario, siendo evidente que al aumentar la cantidad de Si la concentración eutéctica se desplaza a menores concentraciones de C. Al añadir Si la solidificación eutéctica no se produce a una temperatura constante, sino dentro de un intervalo de temperaturas, el cual se traslada a la vez a temperaturas superiores [Pat58]. Del mismo modo, la transformación eutectoide transcurre dentro de un intervalo de temperaturas, el cual se amplía cuanto mayor es el contenido de Si, desplazándose también hacia temperaturas más elevadas. Un alto contenido de Si favorece por lo tanto el sistema estable [Mau24]. Este hecho se aprecia también en la Figura 29-a, donde un aumento de la concentración de Si eleva la temperatura eutéctica del sistema estable y disminuye la del sistema metaestable.

Cobre

El Cu se disuelve ilimitadamente en el Fe puro líquido. Pequeñas cantidades de C disminuyen fuertemente su solubilidad, tanto que en las aleaciones normales de fundición en estado líquido solo se disuelve el 3,5 - 4 % de Cu. Por otro

lado, el Ni aumenta la solubilidad del Cu, mientras que el Mg la reduce. Si el contenido en Cu sobrepasa el punto de saturación precipita, empeorando las propiedades mecánicas, debido a que a su alrededor se forman precipitados que dificultan la formación de grafito [Röh70, Gun92].

El Cu disminuye la solubilidad del C en el caldo y desplaza la concentración eutéctica hacia la izquierda (Tabla 3). La Figura 29-b muestra que la temperatura eutéctica del sistema estable aumenta cuanto mayor es la concentración de Cu y disminuye la del metaestable. De esta forma se incrementa el intervalo de temperatura en el cual se produce la solidificación según el sistema estable, por lo tanto el Cu es un elemento grafitizante. La cantidad de granos eutécticos aumenta también con la concentración de Cu.

Tabla 4: Resumen de la influencia de los principales elementos de aleación sobre la reacción eutéctica y eutectoide de las fundiciones [Röh70, Röh03 Has02].

Favorecen la solid. estable	Si, Cu, Ni, Al
Favorecen la solid. metaestable	N, H, B, Se, Te, As, Zn, Ce, Mg, Bi, Pb, Cr, Mn, Nb, V, Mo
Elementos grafitizantes	Al, Ni, Ti
Elementos carburizantes	Cr, V, Mo
Elementos perlizantes	Cu, Cr, Mo, Ni, Sn, V, Ti, N, W, B, H, Pb, Sb, Te, Mn
Elementos ferritizantes	Ti, Al

Tabla 5: Influencia de los elementos aleantes sobre la microestructura y las propiedades mecánicas de la fundición con grafito esférico [Has02].

Influencia de los elementos aleantes sobre la fundición con grafito esférico				
	[%]	Infl. sobre la microestructura	Influencia sobre las p. mecánicas	notas
Al	< 3	fuertemente ferritizante, impide la formación de nódulos de grafito	mejora la resis. al cascarillado (pocas veces utilizado)	Peligro de inclusiones de escoria, Pin-holes
Cr	< 0,1	favorece la solid. blanca y la aparición de carburos en las front. de grano, estabiliza la perlita	aumenta el límite elástico (pocas veces utilizado)	difícil eliminar por recocido la perlita y los carburos de las fronteras de grano
Cu	0,4-1,5	impide la formación de ferrita, aumenta la influencia de elementos nocivos	aumenta el límite elástico, alta templabilidad, utilizado como perlizante para GGG50-100	difícil recocido de ferritación, fragilidad
Mn	0,1-1,0	perlizante, forma carburos en las fronteras de grano	alta templabilidad, para perlizar GGG50-70	difícil eliminar por recocido la perlita y los carburos, bainita frágil
Mo	0,2-1,0	forma carburos en las fronteras de grano, con conc. altas formación de bainita y martensita	aumenta el límite elástico, la res. a altas temp., cambios bruscos de temp. y la templabilidad, se utiliza junto con el Ni o Cu.	carburos front. de grano estables en paredes anchas, form. de bainita o martensita en paredes delgadas
Ni	0,5-3,0	apenas influye en la perlización, favorece la formación de bainita y martensita	aumenta el límite elás., sin fragilizar la α , sustitución del Si en GGG35.3 y 40.3, con Mo y Cu para mejorar la templabilidad de GGG80-100 y la res. a la corrosión al agua y alcalinos	Con concentraciones altas peligro de formación de bainita o martensita en paredes delgadas
Si	1,0-6,0	impide mucho la solid. blanca, favorece la ferritación	aumenta el límite elástico en la ferrítica, para mejorar la resis. al calor	fragiliza la ferrita, empeora la transmisión térmica
V	0,1-0,3	favorece la formación de carburos de vanadio	Para mejorar (a veces) la resis. al desgaste con carburos de V	desgaste de las hts por los carburos, que no se pueden eliminar con un recocido
Sn	< 0,1	impide la formación de nódulos de grafito y mucho la ferritación	(a veces) para perlizar	fragiliza; restos de perlita que no se eliminan con un recocido

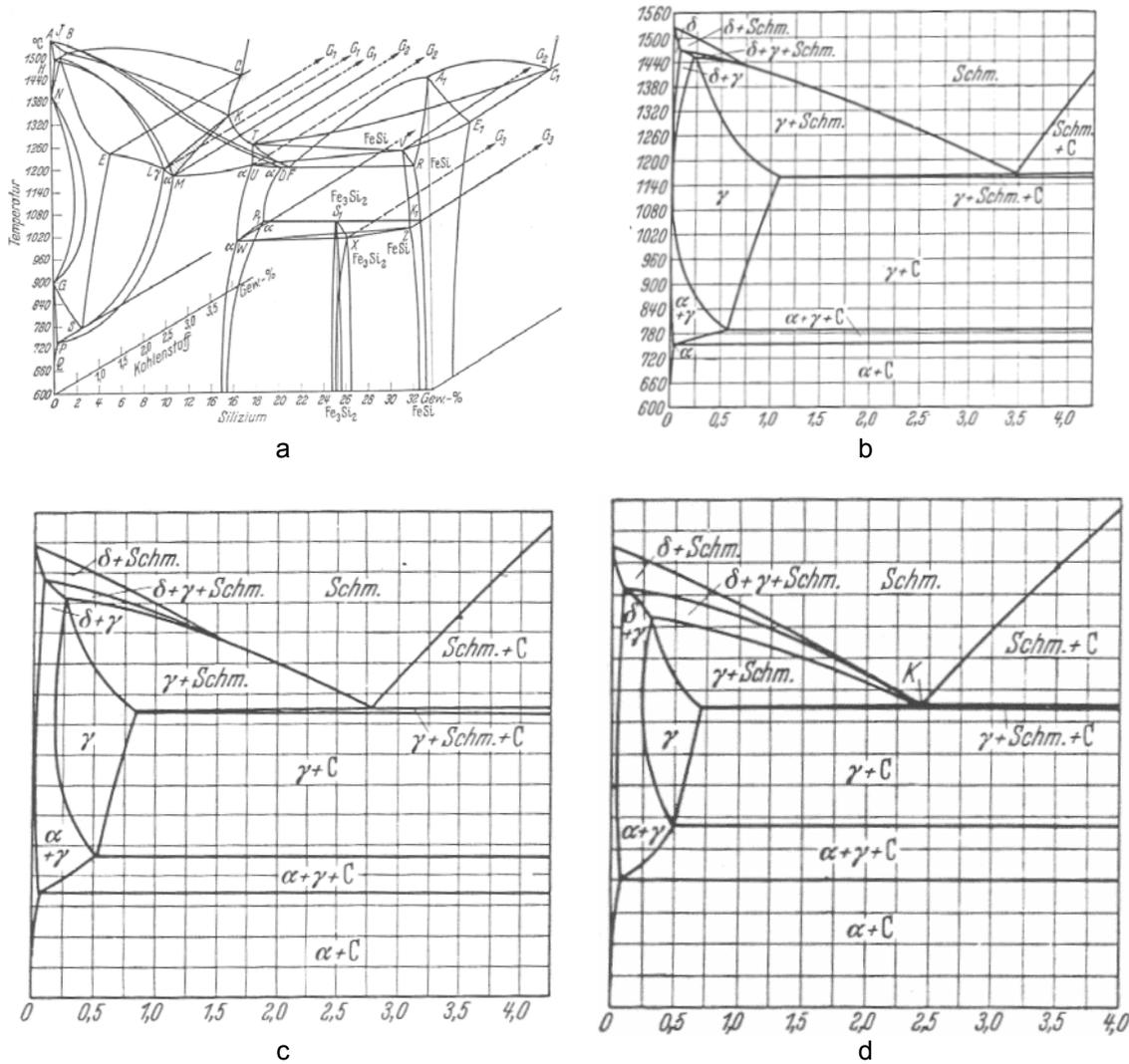


Figura 28: Diagrama ternario Fe-C-Si. a) Diagrama en tres dimensiones. b) Sección a una concentración de Si = 2,4 %. c) Si = 4,8 % y d) Si = 6,0 % [Pat58].

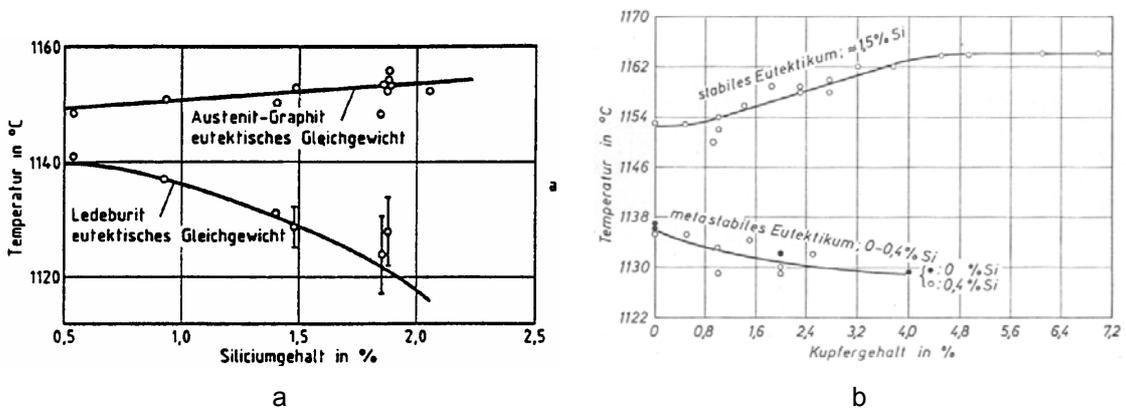


Figura 29: Influencia del contenido en Si (a) y Cu (b) sobre la temperatura eutéctica del sistema estable y metaestable [Old61, Röh70].

El Cu potencia el efecto negativo de muchos elementos nocivos, como el Pb o el Sb. Pequeñas cantidades tanto de Pb como de Sb, que por si solas no mostrarían ningún efecto, pueden en presencia de Cu provocar malformaciones gráficas.

Durante el enfriamiento disminuye la solubilidad del Cu en la austenita, de manera que para la transformación eutectoide alcanza un valor de 3,5 %. La solubilidad del Cu en la ferrita es de 0,6 %. En la transformación eutectoide el Cu se enriquece en la austenita, concretamente, en la intercara entre la austenita y la ferrita y bloquea la difusión del C. Como la velocidad de difusión del C controla la reacción eutectoide, la formación de la ferrita sucede a temperaturas más bajas, lográndose una perlita más fina. Esto supone un aumento de la dureza y de la resistencia, un empeoramiento de la tenacidad y disminución de la temperatura de la transición frágil-dúctil. La ferritización secundaria o la descomposición de la Fe_3C mediante un tratamiento térmico se ven considerablemente obstaculizadas [Röh03].

El diagrama TTT de la Figura 30 muestra que para 2 % de Cu la transformación perlítica se retarda. Entre ésta y la bainita se forma una zona de austenita estable. La nariz bainítica se desplaza a temperaturas inferiores y mayor tiempo.

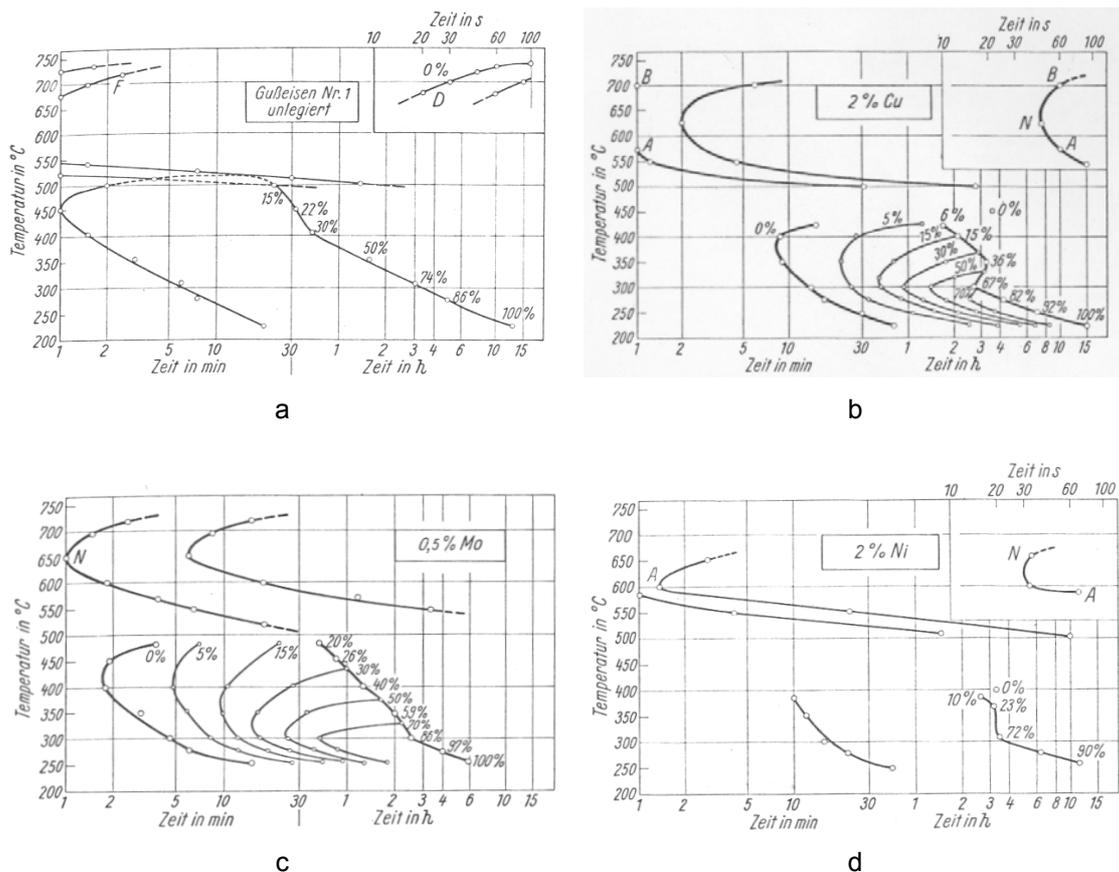


Figura 30: Diagramas TTT para fundiciones sin alea y aleadas. a) Caldo base con composición: 3 - 3.2 % C, 1.8 - 2 % Si, 0.8 - 1 % Mn, 0.15 % P, 0.1 % S y 0.25 % Cr. b) aleado con 2 % Cu. c) aleado con 0,5 % Mo. d) aleado con 2 % Ni [Röh70].

Níquel

El Ni se disuelve sin límites en la fundición tanto en estado líquido como sólido. El Ni junto con el Si modifican la concentración de C del punto eutéctico, desplazándolo claramente a la izquierda (Tabla 3). Al igual que ocurre con el Cu, las temperaturas eutécticas del sistema estable y metaestable se ven alteradas, ampliándose la diferencia entre ambas. La Figura 31-a muestra el efecto del Ni; la temperatura eutéctica estable aumenta, mientras disminuye la metaestable [Röh70].

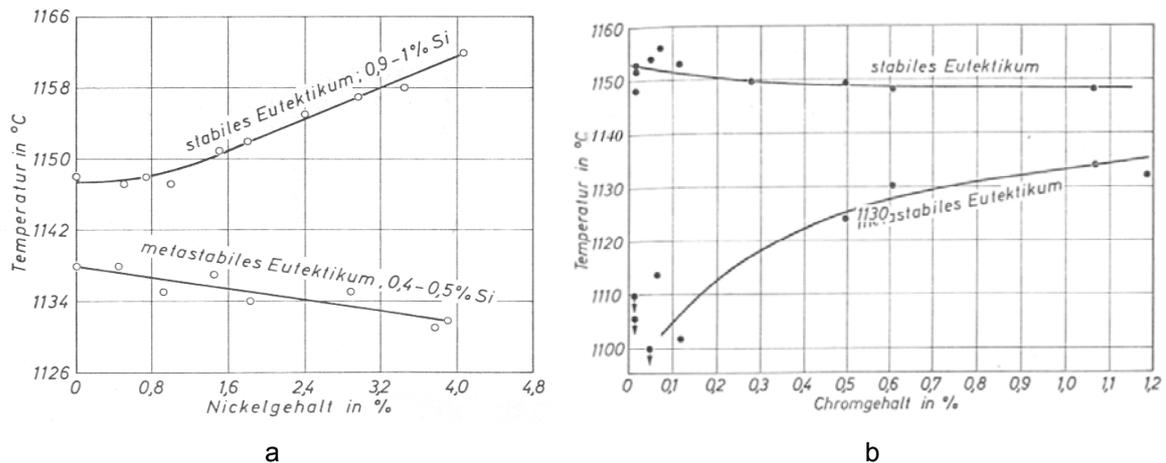


Figura 31: Influencia del contenido en Ni (a) y Cr (b) sobre la temperatura eutéctica del sistema estable y metaestable [Röh70].

El Ni como elemento grafitizante frena la tendencia a la solidificación blanca y presenta un tercio del efecto grafitizante del Si [Gun92]. Este efecto va disminuyendo cuanto mayor es el contenido de Ni, por ello una fundición austenítica con una alta concentración de Ni, necesita Si para asegurar la solidificación estable. El Ni como elemento austenitizante reduce la temperatura de la reacción eutectoide. Del mismo modo varía el diagrama TTT (Figura 30), retrasando el inicio de la transformación perlítica, reduciendo la temperatura de transformación y estrechando la zona de la perlita. Entre la zona perlítica y la zona bainítica, la cual se encuentra también desplazada hacia abajo, se abre una zona de austenita estable. El Cu, al igual que el Ni, es estabilizador de la austenita y se suele emplear para reemplazar parte del contenido de Ni en fundiciones dúctiles austeníticas [Gun92].

Gracias a su efecto grafitizante el Ni disminuye también la sensibilidad al espesor de pared. Como la transformación eutectoide ocurre a temperaturas más bajas, la estructura perlítica es más fina, aumentando la dureza y la resistencia. El Ni no estabiliza la Fe_3C de la perlita, por lo tanto la ferritización secundaria y su descomposición mediante un tratamiento térmico no se frenan. Debido a este hecho el Ni por si mismo apenas actúa como elemento perlitizante [Röh03].

Cromo

El Cr es al igual que el V y el Mo un elemento estabilizador de los carburos. La concentración de C del punto eutéctico aumenta (Tabla 3) y la temperatura eutéctica varía según se indica en la Figura 31-b. La reducción de la distancia entre la temperatura eutéctica estable y metaestable favorece la imposición de

la solidificación blanca con un sobreenfriamiento mínimo. Durante la solidificación estable el Cr se enriquece en el líquido residual. Precipita fuertemente en las fronteras de grano y forma perlita y carburos, fragilizando el material.

El Cr se disuelve en la Fe_3C y la estabiliza, favoreciendo de este modo la formación de perlita. A la vez impide la ferritización secundaria o la descomposición de la Fe_3C mediante un tratamiento térmico. Frena también la difusión del C [Röh70, Röh03].

Molibdeno

El Mo es al igual que el Cr un estabilizador de carburos, siendo su efecto mucho menor. Cuando la aleación es pobre en Mn, Cu y otros microelementos, el Mo eleva la reacción eutectoide, actuando como ferritizante hasta un contenido de $\leq 0,3$ %. Por otro lado el Mo frena la difusión del C, por eso en concentraciones superiores a 0,3 % y en combinación con el Cu y Mn, que reducen la temperatura de transformación eutectoide, actúa como perlitizante. En los diagramas TTT de la Figura 30 se muestra que el Mo influye mucho más que el Ni y el Cu formando una perlita compacta de finas laminas. El Mo se disuelve especialmente en la ferrita de la perlita, aumentando su resistencia tanto a temperatura ambiente como a altas temperaturas. El Mo tiene tendencia a precipitar en las fronteras de grano, formando carburos, por lo que fragiliza el material y empeora su maquinabilidad. Como la influencia sobre la tendencia a la solidificación blanca es muy pequeña, se reduce la sensibilidad al espesor de pared [Röh70, Röh03].

Estaño

El mayor efecto del Sn sobre la microestructura se produce en la transformación eutectoide. El Sn favorece mucho la formación de la perlita, y al igual que el Cu, impide durante la ferritización la deposición del C sobre la superficie del grafito. Su efecto perlitizador es 10 veces el del Cu y 6 veces el del Cr [Gun92]. Su insolubilidad en la ferrita produce un efecto endurecedor, reduciendo la tenacidad y la temperatura de transición frágil-dúctil. El Sn impide la ferritización secundaria y la descomposición de la Fe_3C durante un tratamiento térmico. Puede precipitar también en las fronteras de grano y mediante fases ricas en Sn fragilizar mucho el material. Disminuye la influencia del espesor de pared, ya que durante la reacción eutéctica se comporta prácticamente neutral y en la reacción eutectoide favorece la formación de perlita [Röh70, Röh03].

Manganeso

El Mn reduce la temperatura de transformación eutectoide impidiendo la ferritización y sobreenfriando la austenita. La formación de la perlita transcurre a temperaturas más bajas, por lo que se afina esta última aumentando la dureza y la resistencia. El Mn estabiliza la Fe_3C de la perlita impidiendo la formación de ferrita secundaria y la descomposición de la Fe_3C mediante un tratamiento térmico. El Mn precipita en las fronteras de grano, forma perlita y carburos en estas zonas y fragiliza de este modo la microestructura [Röh03]. El Mn es cinco veces más efectivo que el Ni para formar perlita [Gun92].

2.6. Análisis térmico

2.6.1. Introducción

El análisis térmico consiste en el estudio de una curva de enfriamiento o calentamiento de un material. Durante el calentamiento o enfriamiento de un material ocurren reacciones o cambios de fase, que pueden transcurrir de modo exotérmico o endotérmico. De este modo el ratio de enfriamiento se ve alterado y aparecen en la curva de enfriamiento puntos característicos (puntos máximos, mínimos y de inflexión).

La Figura 32 muestra un equipo de análisis térmico, donde una muestra de caldo (300 gr) se deja solidificar en un pequeño molde estándar generalmente producido por moldeo en cáscara, conocido como *Quick-Cup*. En el centro del molde se encuentra un termopar, que genera en función de la temperatura una señal eléctrica de diferente voltaje. La señal eléctrica pasa a través de un acondicionador o amplificador de señales, mediante una tarjeta de adquisición de datos y un programa de ordenador se analiza finalmente la curva de enfriamiento.



Figura 32: Equipo de análisis térmico [fotografía realizada en VLU].

Mediante el análisis térmico de varias aleaciones (contenido diferente de los elementos aleantes del mismo sistema) calentadas o enfriadas infinitamente despacio se pueden realizar los diagramas de fase. Del mismo modo cuando el diagrama es conocido, a través de esta técnica se puede llegar a determinar cualitativamente la composición de la aleación. Estudiando y comparando las curvas de enfriamiento de una misma aleación se puede determinar la capacidad de nucleación de un caldo, pudiendo definirse el grado de inoculación (fundiciones) o el efecto de los afinadores y modificadores (aleaciones de Al).

La Figura 33 muestra una curva de enfriamiento típica de una fundición hipoeutéctica de grafito esferoidal. Para identificar los puntos característicos de la curva es necesario realizar la primera y segunda derivada, las cuales se encuentran representadas también en la figura. El primer punto característico es un punto de inflexión que generalmente se asocia con la temperatura T_{liq} . Después del cual se observan un punto mínimo y un punto máximo, los cuales corresponden a la temperatura mínima (inicio) y máxima de la reacción eutéctica. Durante la reacción eutéctica se observa un incremento de la temperatura

($\Delta T_E = T_{E_{max}} - T_{E_{min}}$). El posterior punto de inflexión se relaciona con el final de la solidificación. La Figura 33 muestra también la reacción eutectoide, la cual se caracteriza a su vez mediante un punto mínimo, máximo y de inflexión.

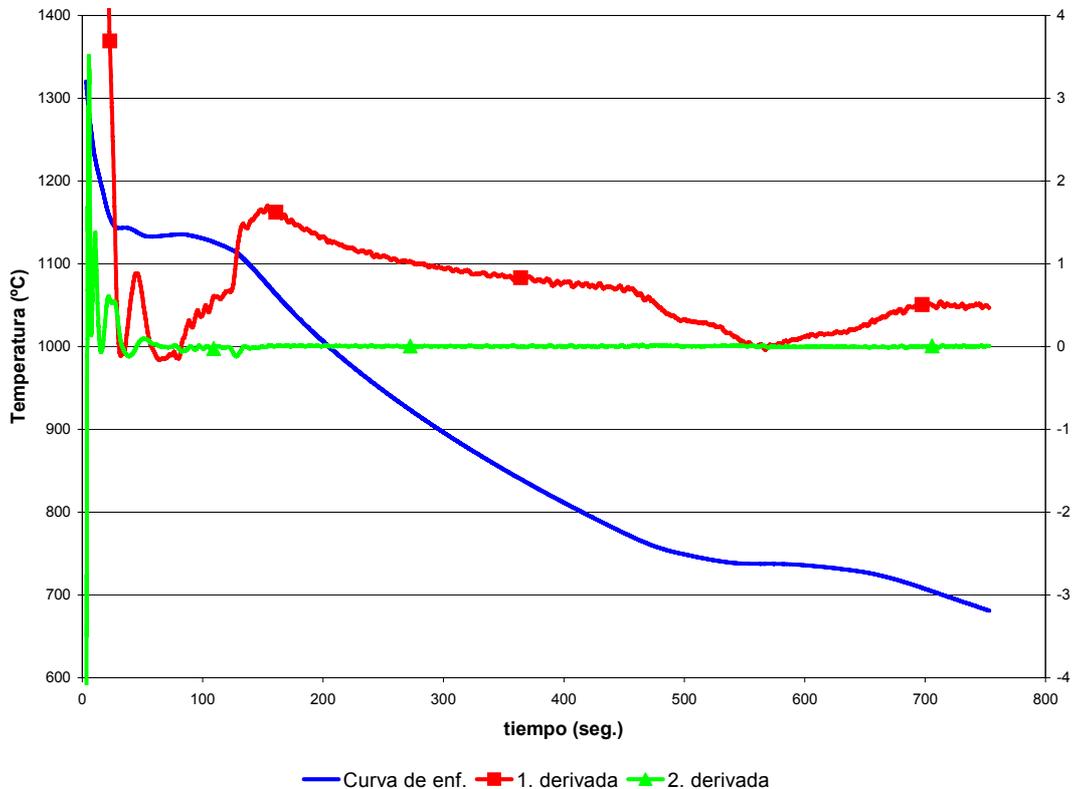


Figura 33: Curva de enfriamiento de una fundición con grafito esférico, al igual que su primera (rojo y marcadores cuadrados) y segunda derivada (verde y marcadores triangulares).

En la bibliografía existen numerosos estudios sobre la interpretación de las curvas de enfriamiento y se emplean diferentes tipos de probeta y *Quick-Cups* para su obtención. Los más extendidos son de base cuadrada de 35 x 35 x 35 mm producidos por la empresa Heraeus Electro-Nite en arena aglomerada químicamente (Figura 32, Figura 34-a).

En la Figura 34 se recogen algunos de los diferentes tipos de *Quick-Cups* utilizados para la realización de análisis térmico. R. Monroe y C. E. Bates emplean un *Quick-Cup* con una cavidad cilíndrica (Figura 34-d) [Mon82]. W. Bauer modifica *Quick-Cups* de base cuadrada para obtener menores espesores y mayor sensibilidad a la solidificación metaestable (Figura 34-c) [Bau98].

M. Wessen *et al.* utilizan un testigo compuesto de planchas de diferente espesor para comparar dos inoculantes empleados en fundiciones dúctiles [Wes99]. Como es lógico, para cada una de las planchas y en función del espesor, obtienen diferentes valores de $T_{E_{min}}$, $T_{E_{max}}$ y número de nódulos.

S. Schwenkel y R. Döpp usan *Quick-Cups* estándar de base cuadrada y pesan las muestras solidificadas. De este modo aseguran que no haya diferencias que superen el 5 % del llenado y pueden realizar comparaciones entre las curvas sin introducir incertidumbres [Sch04].

C. A. Silva Ribeiro *et al.* recomiendan el empleo de *Quick-Cups* cerrados para asegurar que siempre se analiza la misma cantidad de metal [Sil03, Sil06]. De este modo, se evita inducir más incertidumbre a los resultados obtenidos y se facilita la realización de comparaciones entre diferentes ensayos. El tipo de *Quick-Cups* que emplean tienen dos cavidades esféricas y son comercializados por la empresa OCC GmbH (Figura 34-b).

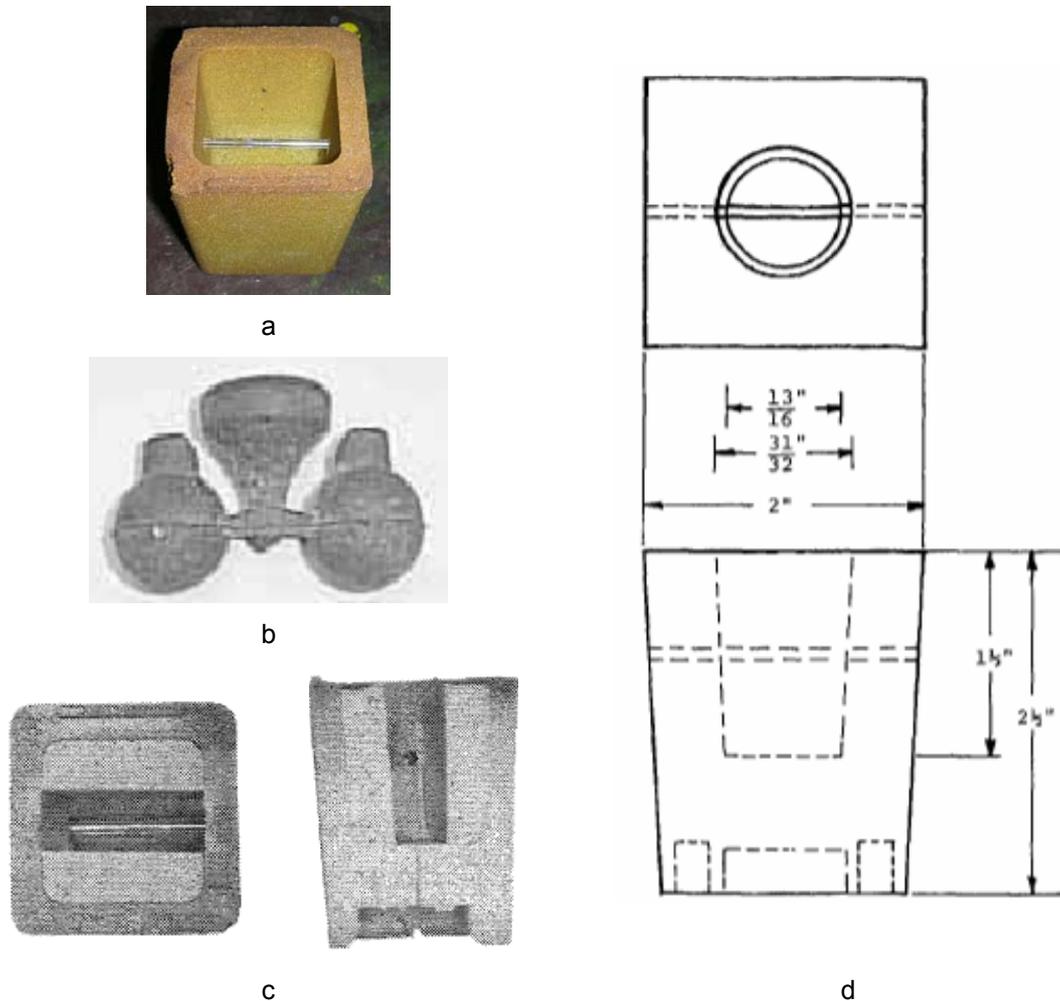
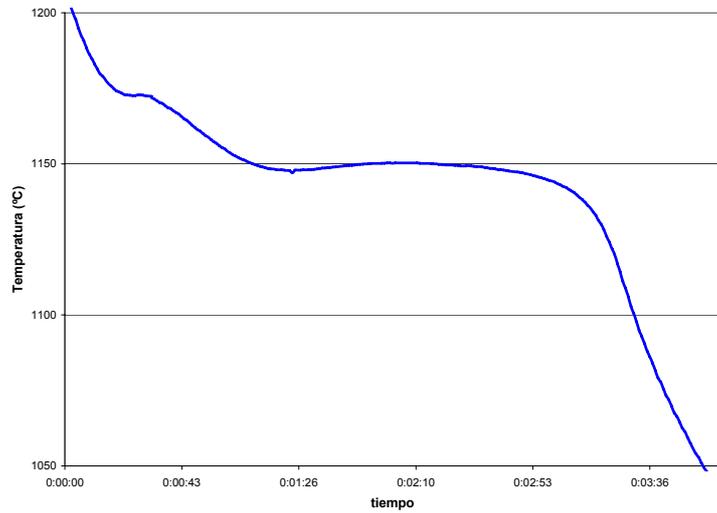


Figura 34: Diversos *Quick-Cups* empleados según la bibliografía para la obtención de curvas de enfriamiento. a) *Quick-Cup* estándar de base cuadrada de la empresa Heraeus Electro-Nite. b) *Quick-Cups* esféricos de OCC GmbH [Sil06]. c) *Quick-Cup* estándar modificado por W. Bauer [Bau98]. d) *Quick-Cup* cilíndrico empleado por R. Monroe y C. E. Bates [Mon82].

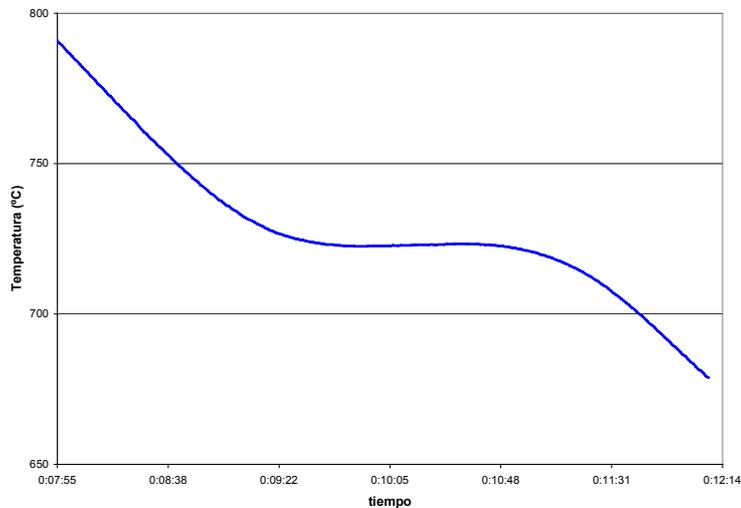
2.6.2. Descripción de las curvas de enfriamiento

Al analizar los resultados de las curvas de enfriamiento se debe tener en cuenta que las temperaturas que se registran mediante el termopar corresponden al punto donde se encuentra colocado este último. Como es lógico, en el resultado influye la temperatura de colada, la cantidad de metal analizada y las condiciones de enfriamiento. De este modo, si se emplean *Quick-Cups* de diferente tamaño o si se posiciona el termopar en distintos puntos de una pieza, se obtienen curvas de enfriamiento diferentes para un mismo metal.

Una vez se ha llenado el *Quick-Cup* con una cantidad de metal aproximada de 300 gr (en el caso de utilizar un *Quick-Cup* estándar de base cuadrada) y que el termopar alcanza cierta temperatura el sistema de análisis térmico comienza a adquirir datos o a dibujar la curva de enfriamiento. En la Figura 35 se muestra en detalle la evolución de la temperatura durante la solidificación y la transformación eutectoide de una fundición esferoidal tipo EN-GJS-500-7 en un *Quick-Cup* estándar.



a



b

Figura 35: Detalles de la curva de enfriamiento de una fundición esferoidal de calidad EN-GJS-500-7. a) Temperaturas durante la solidificación. b) Temperaturas durante la transformación eutectoide.

Según avanza el tiempo la muestra va eliminando calor a través de la superficie observándose en la curva una pérdida de temperatura. Cuando la muestra comienza a solidificar (Figura 35-a), ya sea sobre las paredes del *Quick-Cup* o sobre los gérmenes presentes en el caldo, libera energía o calor latente. Por lo tanto el sistema debe expulsar una mayor cantidad de calor, traduciéndose en un cambio de pendiente en la curva de enfriamiento. Generalmente a la temperatura correspondiente a este punto se le identifica como T_{liq} , haciendo

referencia al diagrama binario Fe-C y suponiendo que corresponde con la precipitación de las dendritas primarias de austenita.

Conforme aumenta la fracción sólida la cantidad de calor latente a eliminar es mayor, observándose a partir de un punto un aumento de la temperatura. Este hecho se relaciona con la reacción eutéctica, denominando a la temperatura correspondiente al instante del comienzo de la fase de calentamiento T_{Emin} , y a la temperatura máxima que registra el termopar durante esta fase T_{Emax} . A partir de este momento, el sistema puede eliminar más calor que el generado por el avance de la solidificación y se aprecia una pérdida de temperatura en la curva. La pendiente de la curva es variable hasta un punto de inflexión a partir del cual la velocidad de enfriamiento se mantiene más o menos constante. Este punto de inflexión se vincula generalmente con el fin de la solidificación.

Tradicionalmente los ensayos de análisis térmico se concluían llegado este punto, al alcanzar el termopar unos 1000 C. En cambio si no se detiene la adquisición de datos, se observa un nuevo cambio en la velocidad de enfriamiento (Figura 35-b). La reacción eutectoide es exotérmica, por lo tanto según se va transformando la austenita, se libera una cantidad de energía que provoca un cambio en la pendiente de la curva. Si el calor generado durante la transformación es mayor al que el sistema puede evacuar, se vuelve a observar un incremento de la temperatura.

2.6.3. Interpretación de las curvas de enfriamiento

Solidificación

Las fundiciones pueden solidificar debido a la dualidad del sistema Fe-C siguiendo el modelo metaestable (fundición blanca) o estable (fundición gris). Además para este último caso, el grafito puede adoptar diversas morfologías tales como la laminar, vermicular o esferoidal. Estas posibilidades en el modelo de solidificación se traducen en curvas de enfriamiento de diferentes características que se encuentran ampliamente documentadas en la bibliografía. En la Figura 36 se recogen algunas de estas curvas de enfriamiento.

En la Figura 36-a se comparan curvas de enfriamiento de una fundición blanca y una fundición de grafito laminar, apreciándose una diferencia de temperatura durante la reacción eutéctica y el tiempo de solidificación, siendo ambos más elevados para la fundición con grafito laminar. En la Figura 36-c y Figura 36-d se muestran curvas de solidificación de una fundición blanca frente a grises con grafito laminar, vermicular y esferoidal. Se vuelve a observar que la solidificación de la fundición blanca transcurre a temperaturas más bajas.

En la Figura 36-b se representan las curvas de enfriamiento de una fundición laminar, vermicular y esferoidal. La curva de solidificación de la fundición vermicular queda por debajo de la laminar y por encima de la nodular. Si comparamos estas curvas con las mostradas en la Figura 36-c, se aprecia una gran diferencia para la muestra con fundición vermicular. Estas diferencias pueden estar motivadas por la diferencia en el proceso de obtención. En la Figura 36-d se aprecia como el hecho de obtener estructuras mixtas modifica las curvas de enfriamiento.

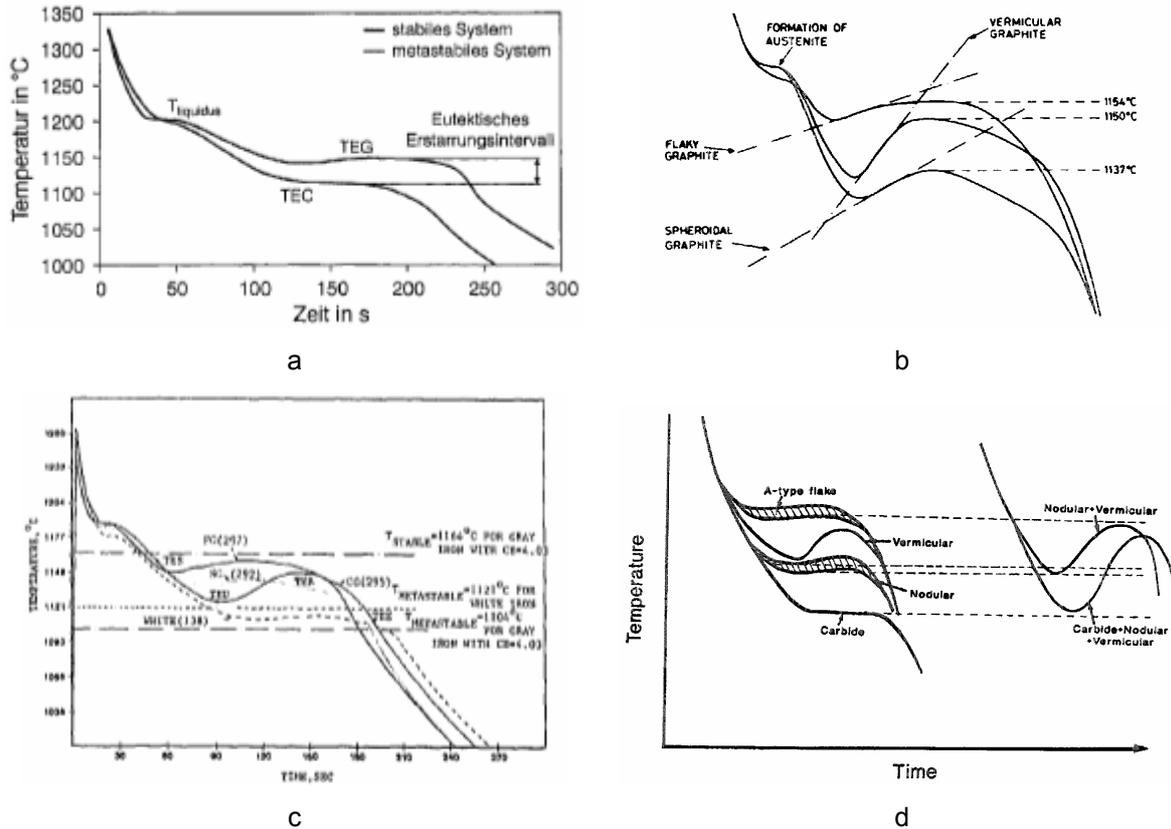


Figura 36: Curvas de enfriamiento para fundiciones blancas, con grafito laminar, vermicular y esférico. a) Comparación de las curvas de enfriamiento de una fundición blanca y una fundición con grafito laminar [Sch04]. b) Curvas genéricas para fundiciones con grafito laminar, vermicular y esférico [Zhu95, Băc75]. c) Curvas de enfriamiento de fundiciones blancas, laminares, vermiculares y esféricas [Ste85]. d) Curvas de enfriamiento de diferentes fundiciones y estructuras mixtas [Zhu95].

La Figura 37 recoge las curvas de enfriamiento obtenidas en diferentes fases del proceso de elaboración de una fundición con grafito esférico. La curva correspondiente al caldo base (Basisschmelze), tras los ajustes de composición realizados en el horno (vor der Magnesiumbehandlung), puede llegar a aumentar sus valores característicos. En cambio tras el tratamiento de Mg (magnesiumbehandelt ungeimpft), se aprecia que la solidificación transcurre a temperaturas muy inferiores, las cuales corresponden al modelo metaestable. Si se realiza una buena inoculación (magnesiumbehandelt geimpft) el metal se recupera y las temperaturas que se aprecian durante la reacción eutéctica corresponden nuevamente al modelo estable.

R. Monroe y C. E. Bates indican que una solidificación de una fundición dúctil a temperaturas cercanas a $1150^{\circ}C$ es indicativo de que el tratamiento de Mg ha sido deficiente. Una solidificación eutéctica sobre $1132^{\circ}C$ refleja crecimiento esférico del grafito. Sin embargo, temperaturas inferiores de solidificación implican la formación masiva de carburos primarios [Mon82].

E. F. Ryntz *et al.* observaron en las curvas de enfriamiento diferencias considerables para fundiciones esféricas según su modelo de solidificación, es decir, estable o metaestable. En la Figura 38-a se aprecian 4 segmentos diferentes. Se percibe con el incremento de los carburos primarios, en el segmento

II una disminución de la recalcancia (diferencia entre la temperatura máxima y mínima de la reacción eutéctica), en el segmento III un mayor sobreenfriamiento y para el segmento IV, una curvatura más pronunciada. En la Figura 38-b se combinan el efecto de la disminución del contenido de Mg y del efecto de la postinoculación sobre las curvas de enfriamiento y la correspondiente microestructura. El contenido de Mg y el efecto de la postinoculación decrecen de la curva "a" a la "e" [Ryn71].

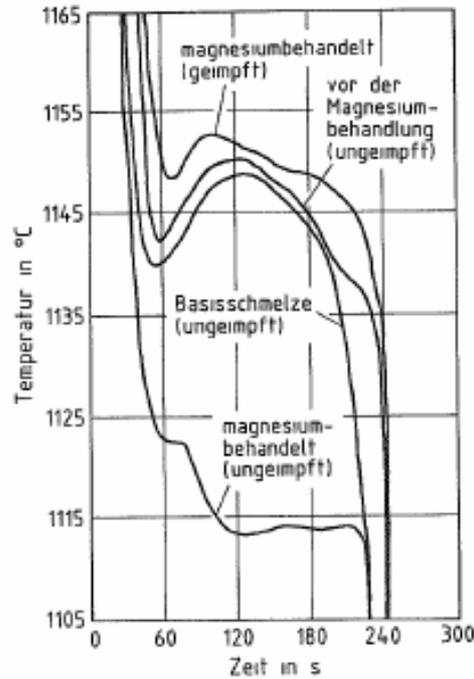


Figura 37: Curvas de enfriamiento obtenidas en diferentes fases del proceso de elaboración de una fundición con grafito esférico [Döp89, Kno86].

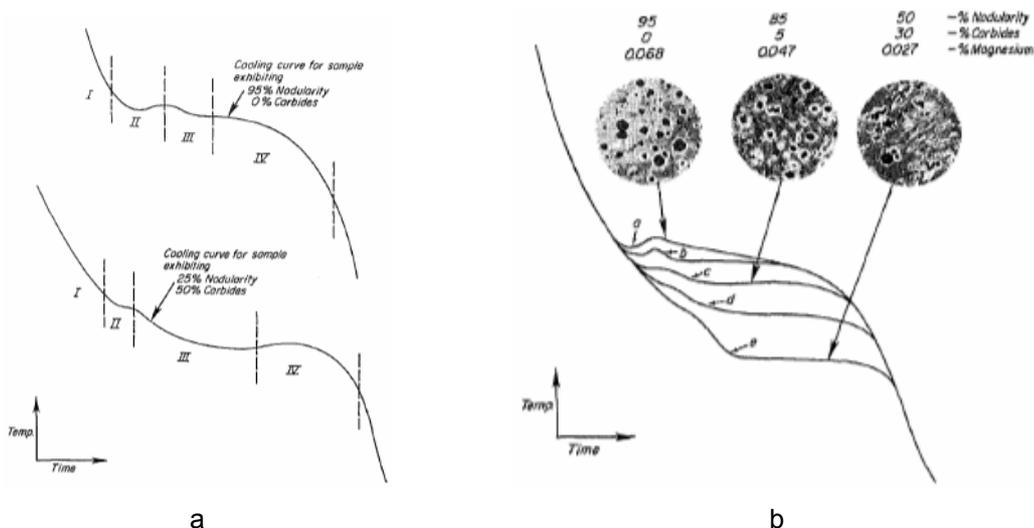


Figura 38: Curvas de enfriamiento de fundiciones esferoidales. a) Las diferencias en el modelo de solidificación se reflejan claramente en los 4 segmentos característicos de la curva de enfriamiento. b) Combinación de la influencia de la disminución del contenido de Mg y del efecto de la postinoculación sobre las curvas de enfriamiento y la correspondiente microestructura. El contenido de Mg y el efecto de la postinoculación decrecen de la curva "a" a la "e" [Ryn71].

Reacción eutectoide

Del mismo modo que durante la solidificación, la reacción eutectoide puede transcurrir según el modelo estable o el metaestable. El C disuelto en la austenita puede difundir hasta los nódulos de grafito (estable) o formar cementita (metaestable), obteniéndose matrices totalmente ferríticas, perlíticas o mixtas. Estas posibilidades se manifiestan también en las curvas de enfriamiento mostrando peculiaridades que se observan en la Figura 39.

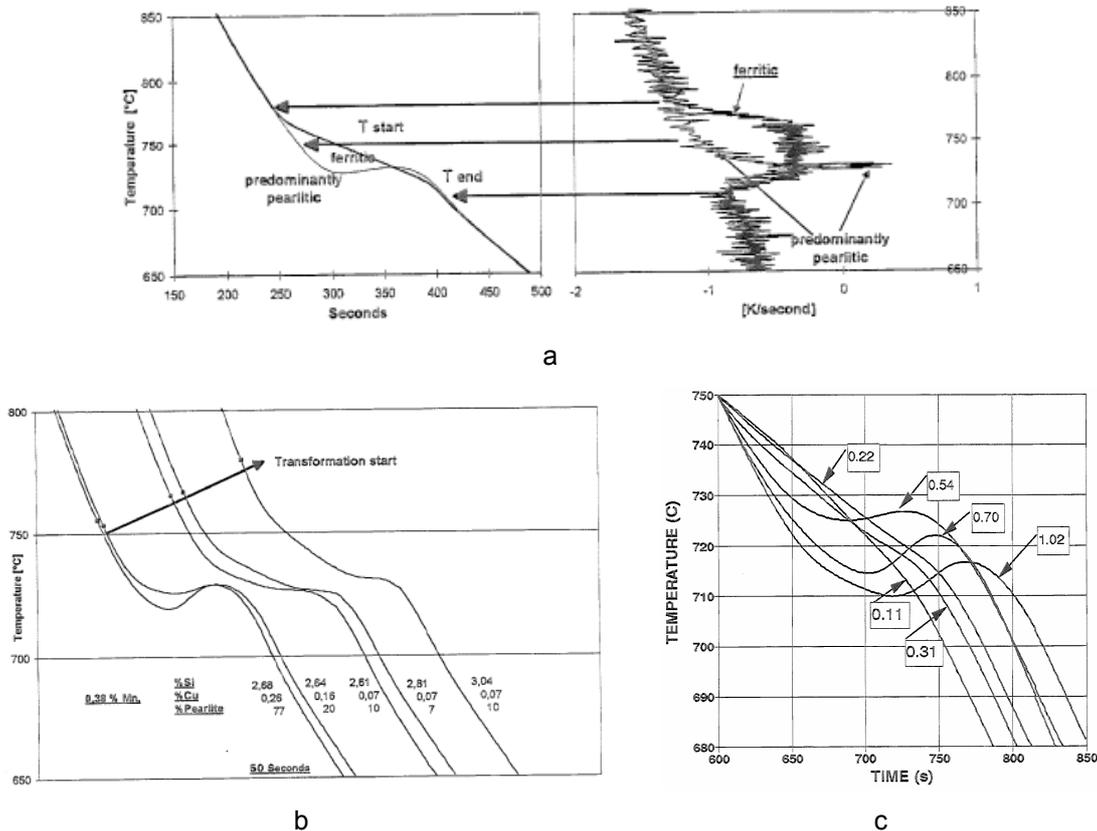


Figura 39: Curvas de enfriamiento durante la reacción eutectoide de fundiciones nodulares perlíticas y ferríticas. a) Curvas de enfriamiento genéricas junto a su primera derivada [Bau98]. b) Modificaciones en la composición (% Si y Cu) provocan cambios en las temperaturas (*Quick-Cups* de e 12 mm) durante la reacción eutectoide y diferentes % de perlita en probetas cilíndricas de Ø 12 mm [Bau98]. c) Se aprecia una modificación de la curva al alear con diferentes % de Cu [Gow98].

W. Bauer enfrenta las curvas de enfriamiento durante la transformación eutectoide de fundiciones esferoidales perlíticas y ferríticas [Bau98]. En la Figura 39-a se muestran las curvas de enfriamiento y su primera derivada. Las matrices perlíticas revelan una temperatura menor de transformación y recalentamiento, observándose durante la reacción eutectoide una temperatura mínima y máxima. En cambio las ferríticas presentan temperaturas de transformación más elevadas y la curva cae continuamente.

W. Bauer modifica la composición (% de Si y Cu) para obtener diferentes porcentajes de perlita [Bau98]. En la Figura 39-b se muestran las curvas de enfriamiento en *Quick-Cups* de 12 mm de espesor junto con el porcentaje de perlita obtenido en probetas cilíndricas de Ø 25 mm. Se observa como la temperatura del inicio de la transformación (punto de inflexión) aumenta según

disminuye el porcentaje de perlita. S. Gowri y P. Bouchard obtienen curvas de similares al modificar la matriz aleando con Cu, como se muestra en la Figura 39-c [Gow98].

2.6.4. Obtención de datos mediante análisis térmico

Composición (C_{eq})

Una de las primeras aplicaciones del análisis térmico en las fundiciones gráficas ha sido la deducción de la composición química, en concreto el cálculo del carbono equivalente (C_{eq} , ver anexo). En la bibliografía existen numerosas publicaciones con ecuaciones de correlación, pero muchas de ellas hacen referencia exclusivamente a fundiciones de grafito laminar. En la Tabla 6 se recopilan algunas de estas ecuaciones que relacionan el C_{eq} con el valor de T_{liq} obtenido de las curvas de enfriamiento [Bru88].

Tabla 6: Ecuaciones de correlación entre el C_{eq} y la temperatura T_{liq} . De este modo tras determinar la T_{liq} mediante el análisis térmico se obtiene el C_{eq} de una aleación [Bru88, Lop75].

Autor	Ecuación
J. G. Humpherys	$T_{liq} = 1669 - 124 \cdot C_{eq}$ $C_{eq} < 4,3 \%$
R. Verriest	$T_{liq} = 1636 - 113 \cdot C_{eq}$
K. H. Caspers	$T_{liq} = 1660 - 120 \cdot C_{eq}$
H. Mayer	$T_{liq} = 1581,7 - 100,9 \cdot C_{eq}$
J. Le Gal, P. Mathon	$T_{liq} = 1625 - 113 \cdot C_{eq}$ $2,4 \% < C_{eq} < 4,3 \%$

De estas ecuaciones se obtiene el valor de C_{eq} . Para poder obtener el contenido de C y Si, es necesaria otra ecuación, empleándose generalmente una ecuación que relaciona la temperatura eutéctica y el contenido en Si y C [Döp89]. C. R. Loper Jr. *et al.* formulan las siguientes ecuaciones para fundición esferoidal en grados Fahrenheit [Lop75]:

hierro base: $T_{liq} = 2929 - 195,7 \cdot C - 42,6 \cdot Si$ o

$$T_{liq} = 2929 - 195,7 \cdot (C + 0,22 \cdot Si)$$

$$T_{E \min} = 1991 + 17 \cdot (C + 0,95 \cdot Si)$$

$$T_{E \max} = 2005 + 15,6 \cdot (C + Si)$$

tratado con NiMg: $T_{liq} = 2927 - 193,4 \cdot C - 49,0 \cdot Si + 132,9 \cdot Si$ o

$$T_{liq} = 2927 - 193,4 \cdot (C + 0,25 \cdot Si - 0,69 \cdot Mg)$$

$$T_{E \min} = 1960 + 23,4 \cdot (C + 0,68 \cdot Si - 1,73 \cdot Mg)$$

$$T_{E \max} = 1978 + 19,8 \cdot (C + 0,84 \cdot Si - 2,9 \cdot Mg)$$

Para facilitar la lectura de la temperatura eutéctica se suele emplear un *Quick-Cup* con Te, forzando de este modo la solidificación según el modelo metaestable [Abl86]. En el sistema puro de Fe-C metaestable la temperatura eutéctica es de 1147 C, existiendo según E. Brunhuber la siguiente relación lineal entre la temperatura eutéctica del sistema metaestable y el contenido de Si [Bru88]:

$$T_{E \text{ metaestable}} (C) = 1147 - 12 \cdot \% \text{ Si}$$

Habitualmente se recogen dos muestras una con Te, con la que se determina la T_E del modelo metaestable, y otra, para determinar la T_{liq} del modelo estable. R. Monroe y C. E. Bates recogen las siguientes ecuaciones para fundiciones con grafito laminar [Mon82, Mon83, Hei71]:

$$T_{liq} = 1569,0 - 97,3 \cdot (C + 0,25 \cdot Si)$$

$$T_E = 1138,2 - 6,93 \cdot (Si + 2,5 \cdot P) - 1,717 \cdot (Si + 2,5 \cdot P)^2$$

K. Ableidinger y Raebus, proponen las siguientes ecuaciones para calcular el C_{eq} , el % C y el % Si de fundiciones esferoidales, siendo necesario ajustar los parámetros para cada fundición [Abl86]:

$$\% C_{eq} = (1682,7 - T_{liq}) / 124,85$$

$$\% C = 0,01693 \cdot T_E - 0,00796 \cdot T_{liq} - 6,05$$

$$\% Si = 4 \cdot (\% C_{eq} - \% C - 0,5 \cdot \% P)$$

C. A. Silva Ribeiro *et al.* calculan la concentración del Si y del C con ayuda de una fórmula del tipo: $K_1 \cdot T_{liq} + K_2 \cdot T_E + K_3$, empleando para cada caso constantes diferentes. Para predecir el C_{eq} utilizan la ecuación típica de: $K_4 \cdot T_{liq} + K_5$ [Sil03].

Calidad metalúrgica, modelo de solidificación

El análisis térmico se ha empleado para dictaminar la grafitización, capacidad de germinación o calidad metalúrgica. K. H. Caspers propone para las fundiciones con grafito laminar el denominado “cociente de sobreenfriamiento” (Unterkuhlungsquotient UQ). El cociente de sobreenfriamiento es la relación entre el sobreenfriamiento absoluto en estado no inoculado e inoculado [Bru88]:

$$UQ = \frac{\text{Sobreenfriamiento sin inocular}}{\text{Sobreenfriamiento inoculado}}$$

En el Figura 40-a se muestran las curvas de enfriamiento de una fundición con grafito laminar, y siendo el sobreenfriamiento de 15 K para el estado no inoculado y de 6 K para el estado inoculado, obteniéndose por lo tanto un $UQ = 15 / 6 = 2,5$. Según la Figura 40-b los valores óptimos del cociente de sobreenfriamiento se encuentran entre 1,5 y 2,5. Cuanto mayor es el valor de UQ aumenta el número de granos eutécticos y con ello la cantidad de grafito-A (grafito laminar con distribución uniforme) y la resistencia a la tracción. Una sobreenoculación con $UQ > 2,5$ es contraproducente, ya que puede dar lugar a la aparición de microporosidad [Bru88, Neu94].

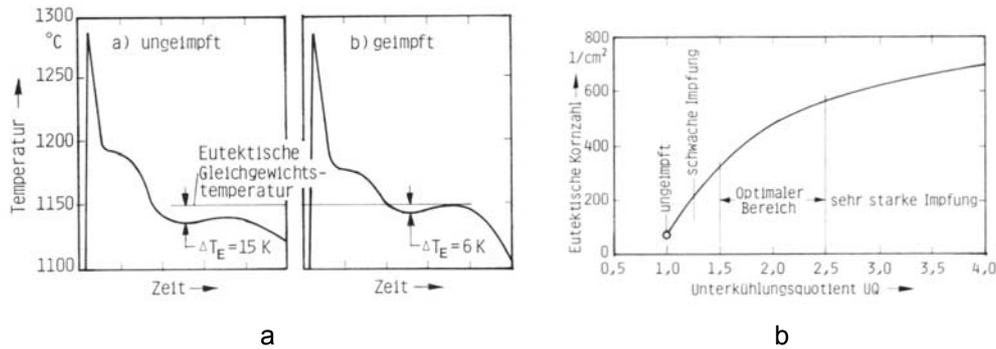


Figura 40: Cociente de sobreenfriamiento según K. H. Caspers para fundiciones con grafito laminar (1982). a) Curva de enfriamiento de una fundición gris en estado no inoculado e inoculado. b) Relación entre el cociente de sobreenfriamiento y el número de granos eutécticos [Bru88].

El sobreenfriamiento depende de la composición química, del espesor de pared y en gran medida de la temperatura de colada. La Figura 41 muestra la influencia del sobrecalentamiento o temperatura de colada sobre el sobreenfriamiento según Patterson y Standke (1963). Las muestras se colaban al alcanzar una temperatura entre 1350 y 1550 C, empleándose como referencia para calcular el sobreenfriamiento una temperatura de equilibrio de 1150 C. En la Figura 41 se aprecia que el sobreenfriamiento aumenta al incrementar la temperatura de colada.

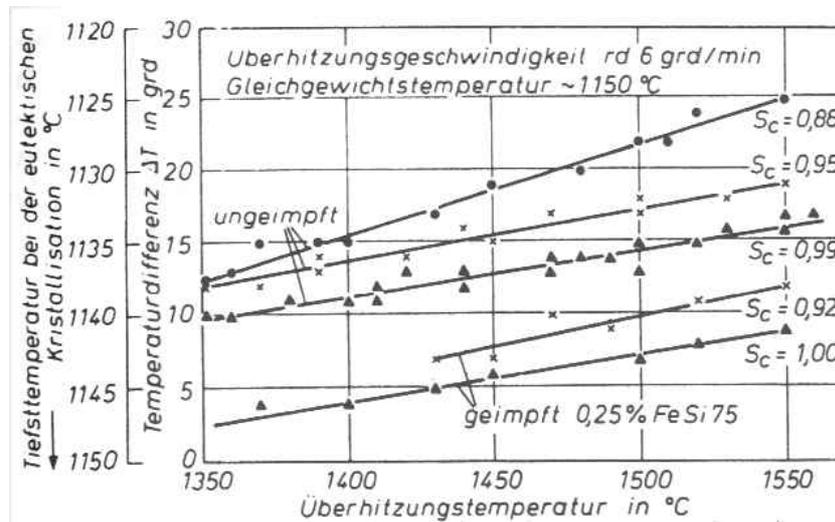


Figura 41: Tendencia al sobreenfriamiento de fundiciones laminares con diferente composición (S_c) y estado (sin e inoculado) en función de la temperatura de colada, según Patterson *et al.* (1963) [Bru88].

Un sobreenfriamiento elevado se atribuye a un número reducido de granos, por lo tanto, se traduce en piezas de mala resistencia mecánica y demasiada dureza [Neu94]. La Figura 42 muestra la relación entre el sobreenfriamiento, el número de granos eutécticos según Caspers (1971), observándose que el número de granos disminuye al aumentar el sobreenfriamiento [Bru88].

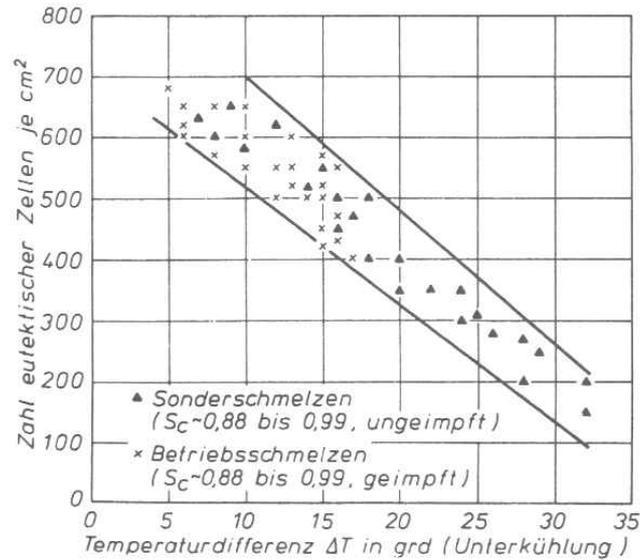


Figura 42: Relación entre la tendencia al sobreenfriamiento y el número de granos eutécticos en probetas de Ø 30 mm de fundición con grafito laminar, Caspers (1971) [Bru88].

W. Bauer al utilizar *Quick-Cups* modificados ($e = 12$ mm) emplea la temperatura eutéctica mínima (T_{EU} o T_{Emin}) para evaluar la tendencia a la solidificación blanca de las fundiciones esferoidales. En la Figura 43 se muestra el efecto del decaimiento del inoculante sobre la T_{EU} para dos aleaciones con diferente % Si, a la vez que la relación entre la T_{EU} y la tendencia a la solidificación blanca. Tanto el sobreenfriamiento como la tendencia a la solidificación blanca son más severas en el caso de menor contenido de Si [Bau98].

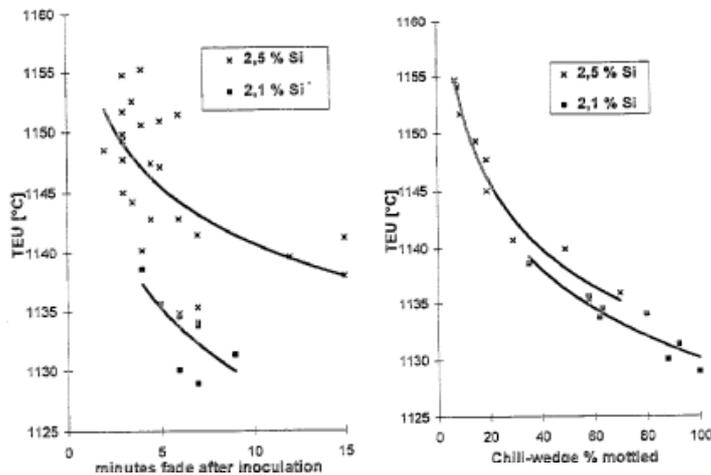


Figura 43: Efecto del decaimiento del inoculante y el contenido en Si sobre la temperatura mínima eutéctica (T_{EU} o T_{Emin}) y la tendencia a la solidificación blanca de fundiciones dúctiles [Bau98].

La Figura 44 recoge los resultados obtenidos en 8 diferentes fundiciones por W. Bauer, pudiéndose apreciarse áreas con un rango estrecho, mediano y amplio de solidificación blanca. Estas diferencias pueden ser motivadas por una insuficiente reproductividad de los ensayos, aconsejándose evitar variaciones en la Temp. de colada [Bau98].

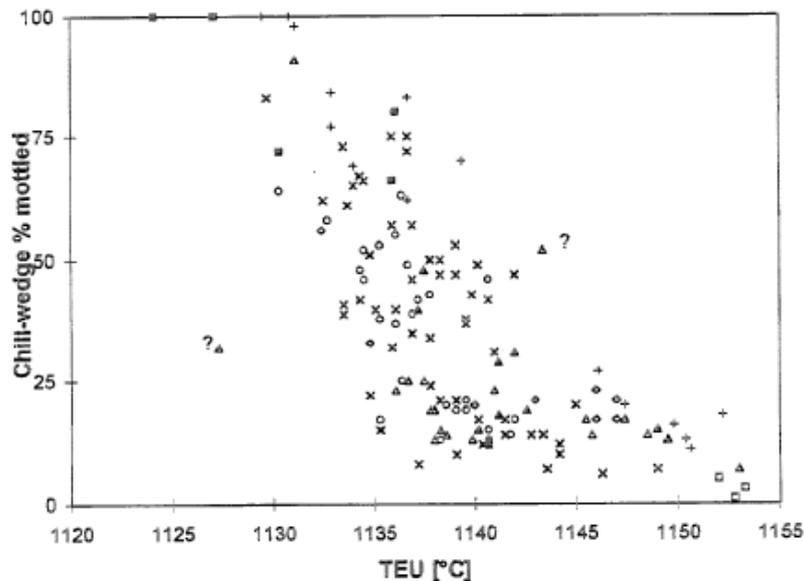


Figura 44: Relación entre la temperatura eutéctica mínima y la tendencia a la solidificación blanca de fundiciones dúctiles, medidas realizadas en 8 empresas [Bau98].

C. R. Loper *et al.* estudiaron las curvas de enfriamiento de fundiciones con grafito laminar y esferoidal [Lop75]. En el caso de las laminares observaron que el tamaño y la forma estaban relacionados con la temperatura eutéctica mínima y el sobreenfriamiento. En la Figura 45 se muestran en dos gráficos el tipo de grafito laminar observado en función del C_{eq} y de las curvas de enfriamiento. En el caso de fundiciones esferoidales, debido al desconocimiento y a la complejidad de las iteraciones metalúrgicas y de las variables del proceso, emplearon análisis de regresión múltiple, para obtener las formulas y los gráficos que se recogen en la Figura 46.

R. Monroe y C. E. Bates estudiaron varios parámetros de las curvas de enfriamiento para valorar la eficacia del tratamiento de Mg, centrándose principalmente en la T_{Emax} y en el calor latente. Para estudiar la influencia del calor latente, tomaron como referencia el tiempo transcurrido hasta que los *Quick-Cups* cilíndricos (Figura 34-d) alcanzaban una temperatura de 1100 C, asumiendo que la cantidad de energía liberada durante la solidificación es proporcional al tiempo transcurrido hasta alcanzar dicha temperatura. Los resultados se recogen en la Figura 47, observándose la imposibilidad de diferenciar en la nube de puntos entre fundición nodular, vermicular y laminar. Por ello, R. Monroe y C. E. Bates concluyen que, como se aprecia en la Figura 36-b, la T_{Emax} es el parámetro más adecuado para controlar la nodularidad [Mon82, Mon83].

En este sentido J. V. Dawson y P. White obtuvieron en 1989 una patente bajo el título "*Measuring magnesium content of ductile iron – by thermal analysis of a molten sample mixed with known amts. of tellurium and sulphur or selenium*" y número EP 0 327 237 A2 (09 Aug 1989). Proponen el uso de *Quick-Cups* con unas cantidades determinadas de Te y S para determinar si el Mg residual presente en el caldo asegura una buena nodularidad durante la solidificación de fundiciones esferoidales [Daw89].

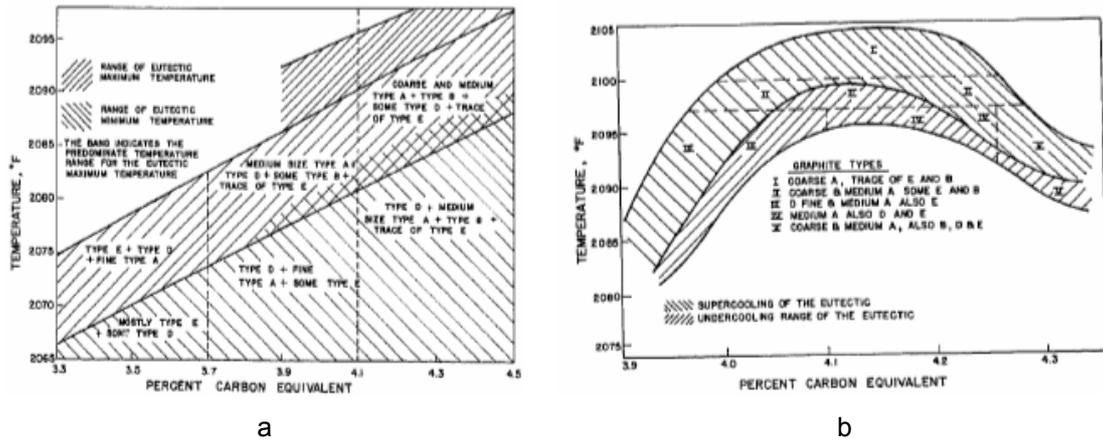


Figura 45: Tipo de grafito observado para fundiciones laminares en función del C_{eq} y su curva de enfriamiento. a) Sumario de las morfologías de grafito para fundiciones laminares inoculadas y sin inocular, tanto de aleaciones de laboratorio como comerciales. b) Morfologías observadas en fundiciones laminares inoculadas de varios C_{eq} en función de su curva de enfriamiento [Lop75].

Equation No	Dependent Variable	Constant Term a	Regression Coefficients								
			b_1	b_2	b_3	b_4	b_5	b_6	b_7	b_8	b_9
1	(TEN - TEU)	617.3	-147.6	-209.0	-57.6	1629.0	66.5	-273.0	4.6	-6.96	3.55
2	(TER - TEU)	625.3	-161.4	-222.3	-17.0	2283.5	73.6	-394.4	0.34	0.27	8.92
3	Cooling time between 2400 F and TEN	14.9	-3.58	-4.94	-0.24	38.11	1.53	-6.24	-0.01	0.04	-0.45
4	Rate of recalescence between TEU and TER	297.9	-77.7	-108.0	-5.3	1126.6	35.9	-194.6	0.18	0.78	3.06

General form of equations 1, 2, 3, and 4:

$$Y_i = a + b_1 C + b_2 Si + b_3 Post\ Inoc + b_4 Mg + b_5 C \times Si + b_6 C \times Si \times Mg + b_7 n + b_8 \left(\frac{100n}{N}\right)^{1/2} + b_9 D$$

Example: Equation 1 may be written as

$$(TEN - TEU) = 617.3 - 147.6 C - 209.0 Si - 57.6 Post\ Inoc + 1629.0 Mg + 66.5 C \times Si - 273.0 C \times Si \times Mg + 4.6 n - 6.96 \left(\frac{100n}{N}\right)^{1/2} + 3.55 D$$

Similarly, equations 2, 3, and 4 may be written by substituting corresponding values of the regression coefficients and constant terms.

a

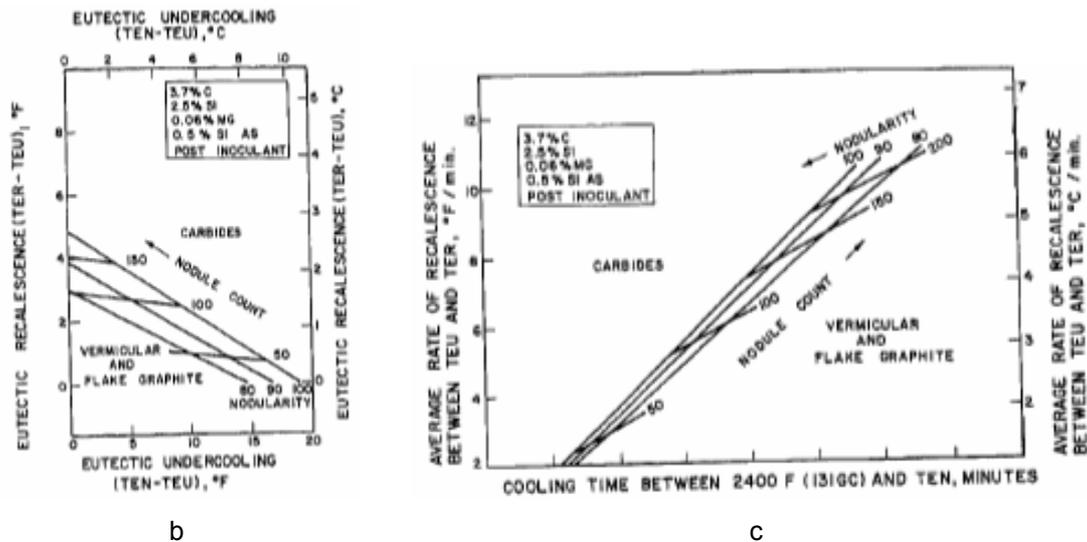


Figura 46: Predicción del tipo de grafito en función de parámetros obtenidos de las curvas de enfriamiento. a) Funciones matemáticas para predecir la nodularidad y el número de nódulos. b) Cuadro según parámetros de temperatura derivados de las curvas de enfriamiento. c) Según parámetros de tiempo derivados de las curvas de enfriamiento [Lop75].

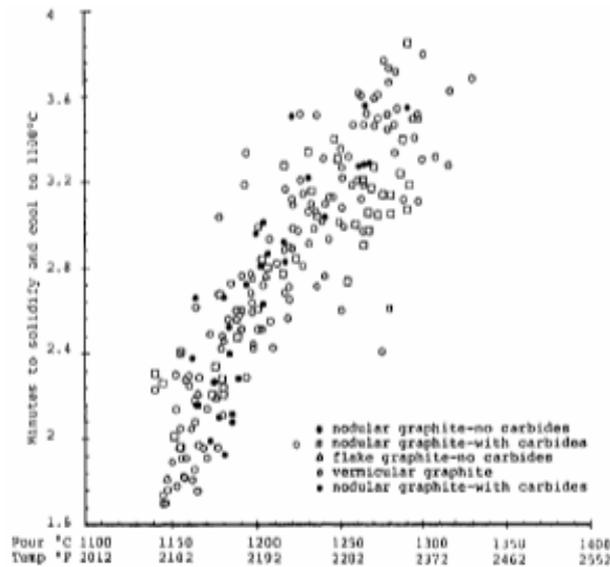


Figura 47: Efecto de la estructura del grafito sobre el tiempo requerido por una muestra para solidificar y alcanzar una Temp. de 1100 C [Mon82].

L. Bäckerud *et al.* hicieron variaciones en el tratamiento de Mg obteniendo diferentes morfologías gráficas. Tras el estudio de las curvas de enfriamiento (Figura 36-b), encontraron que los mejores parámetros para distinguir las diferentes morfologías gráficas eran el sobreenfriamiento relativo y el valor máximo de la derivada, como se observa en la Figura 48.

En la Figura 49 se recogen diferentes relaciones recogidas en la bibliografía entre la nodularidad y diferentes parámetros de las curvas de enfriamiento. D. M. Stefanescu propone la utilización del valor máximo de la derivada antes de alcanzar la recalescencia para estimar el porcentaje de esferoidización (Figura 49-a) [Ste85]. M. Wessén *et al.* relacionan el número de esferoides por mm^2 con el sobreenfriamiento (Figura 49-b) [Wes99].

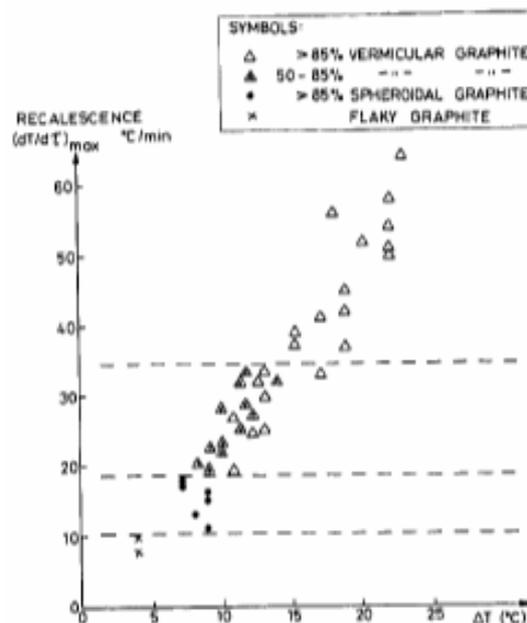


Figura 48: Sobreenfriamiento relativo y valor máximo de la derivada para fundiciones con diferentes morfologías gráficas.

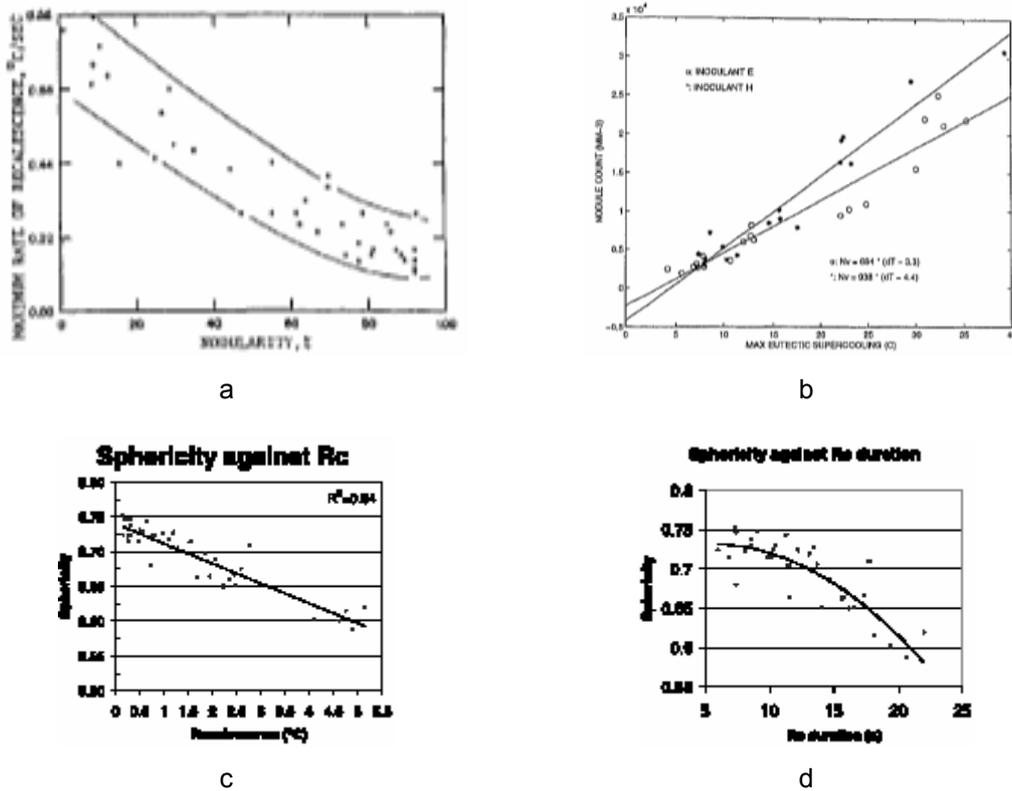


Figura 49: Correlación entre la nodularidad y parámetros de las curvas de enfriamiento. a) Relación entre el porcentaje de esferoidización y el ratio máximo de la recalescencia [Ste85]. b) Relación entre el Núm. de esferoides por mm² y el sobreenfriamiento [Wes99]. c) Relación entre el % de esferoidicidad y la recalescencia (T_{E_{max}} – T_{E_{min}}) [Sil06]. d) Relación entre el % de esferoidicidad y el tiempo transcurrido entre el inicio de la solidificación eutéctica y la recalescencia [Sil06].

C. A. Silva Ribeiro *et al.* encontraron una relación entre el porcentaje de esferoidicidad o redondez, la recalescencia (Figura 49-c) y el tiempo transcurrido entre el inicio de la solidificación eutéctica y la recalescencia (Figura 49-d) [Sil06]. Obteniendo el porcentaje de esferoidicidad mediante análisis de imagen [Sil06]:

$$\% \text{ Sphericity} = \frac{4 \cdot \pi \cdot \text{Area}}{\text{Perimeter}^2}$$

Predicción del rechupe o microrrechupe

Ableidinger y Raebus proponen un parámetro para predecir el riesgo al microrrechupe de fundiciones esferoidales. Este parámetro, al que denominan MGEK, es una combinación de valores que se obtienen mediante el análisis de la curva de enfriamiento [Abl86]:

$$\begin{aligned} \text{MGEK} = & 0,0575 \cdot (T_{\text{sol corr}} - 1069) + 0,033 \cdot (T_{\text{E max}} - 1145) \\ & + 0,11 \cdot (-\text{neg. peak}_{\text{corr}}) - 2,0 \cdot (|\text{max } 2^{\text{nd}} \text{ derivate before solidus}_{\text{corr}}|) \\ & + 0,02875 \cdot (Q_{\text{tot corr}} - 232) \end{aligned}$$

Recomiendan un valor MGEK > 2,8 para obtener unas buenas condiciones de autoalimentación y reducir el riesgo al microrrechupe. Presentan a la vez una serie de criterios para lograr un buen comportamiento durante la solidificación [Abl86, Fun89, Bra91]:

$$T_{E \max} > 1152 \text{ C}$$

$$T_{\text{sol corr}} > 1109 \text{ C}$$

$$\text{neg. peak at solidus} < -4,0 \text{ C / s}$$

$$\text{max 2}^{\text{nd}} \text{ derivate at solidus} < -0,4 \text{ C / s}^2$$

$$Q_{\text{tot}} > 250 \text{ J / g}$$

C. A. Fung *et al.* proponen un nuevo parámetro denominado ASP (Amount of Shrinkage Predictor) deducido por análisis de regresión múltiple empleando varios parámetros de las curvas de enfriamiento para predecir la cantidad de rechupe [Fun89]:

$$\begin{aligned} \text{ASP} = & 3466 - 2,3 \cdot \text{TER} - 0,68 \cdot \text{TES} + 14 \cdot \text{MXCREE} \\ & - 290 \cdot \text{MNSDEE} - 0,24 \cdot \text{QRAD} \\ & + 0,02875 \cdot (Q_{\text{tot corr}} - 232) \end{aligned}$$

F. J. Bradley y C. A. Fung desarrollan este parámetro, empleando transformaciones lineales sobre las variables para evitar errores debido a las desviaciones que se observan en estas últimas, proponiendo dos nuevas ecuaciones [Bra91]:

$$\begin{aligned} \text{ASP4} = & 24 - 25 \cdot \text{CSTER} - 2,6 \cdot \text{CSTES} \\ & + 2,0 \cdot \text{CSMXCREE} + 2,0 \cdot \text{CSQSOLID} \end{aligned}$$

$$\text{ASP3} = 22 - 22 \cdot \text{CSTER} + 1,3 \cdot \text{CSMXCREE} + 1,1 \cdot \text{CSQSOLID}$$

C. A. Silva Ribeiro *et al.* llegan a la conclusión de que además de diferentes parámetros deducidos de las curvas de enfriamiento, es necesario tener en cuenta la concentración del C para poder predecir la microporosidad. En la Tabla 7 se recogen las relaciones encontradas [Sil06]:

Tabla 7: Relaciones entre el % de C y parámetros de análisis térmico para predecir la microporosidad [Sil06].

Parámetro	C < % C _{crit}	C = % C _{crit}	C > % C _{crit}
	Microporosidad	Quick.Cup sano	Microporosidad
T _{Emin} (C)	1146 – 1151	1141 – 1145	1145 – 1153
Sobreenf. (K)	0,5 – 5	5 – 8	(-3) – (-4)
t _g (s)	50 – 65	48 – 60	25 – 45

Microestructura, transformación eutectoide

W. Bauer observaron que durante la reacción eutectoide las fundiciones esferoidales ferríticas presentan una temperatura de transformación superior que las perlíticas (Figura 39). En estas últimas además se observa algo de recalentamiento. Para predecir el tipo de microestructura estudian la curva de enfriamiento, dividiéndola en tres segmentos y aproximando cada uno de ellos a una función matemática (Figura 50). De esta forma deducen parámetros que emplean para deducir mediante análisis de regresión múltiple fórmulas para predecir el contenido de perlita de la microestructura [Bau98].

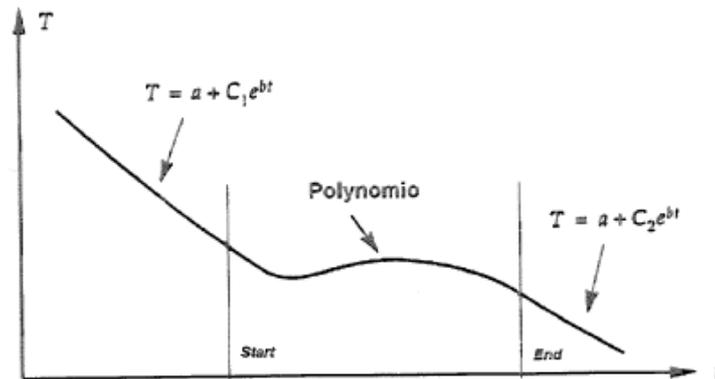


Figura 50: La curva de enfriamiento en la región eutectoide se puede aproximar empleando diferentes funciones matemáticas en tres segmentos [Bau98].

S. Gowri *et al.* han desarrollado también un parámetro, al que designan “P”, para predecir el % de perlita [Gow98]. Del mismo modo, C. A. Silva Ribeiro *et al.* presentan resultados de predicción de la microestructura mediante análisis térmico muy similares a la realidad [Sil03, Sil06]. En la revisión bibliográfica realizada, no se ha encontrado ninguna publicación donde los autores muestren el método o las fórmulas desarrolladas.

2.7. Empleo de acondicionadores

2.7.1. Introducción

Como se ha mencionado en el capítulo anterior en los últimos años se han publicado numerosos trabajos sobre productos preinoculadores, acondicionadores, modificadores o inicializadores. Muchos de estos productos han sido desarrollados por la industria auxiliar de la fundición y se denominan de modo diferente para distinguirlos de los productos de la competencia, o para incidir en algún aspecto específico. En el presente trabajo se empleará el término “acondicionador” para designar este tipo de productos.

Los acondicionadores se emplean tanto en fundición con grafito laminar, como en vermicular o esferoidal, con el fin de incrementar la calidad metalúrgica, adicionándose en todos los casos previamente a la inoculación, y en el caso de la fundición con grafito vermicular y esferoidal antes del tratamiento de Mg. De este modo, se introduce una nueva etapa en el proceso productivo. Como ejemplo del fuerte desarrollo de este tipo de productos o nueva etapa del proceso de elaboración del caldo, en los anexos se ha incluido una lista de las solicitudes de patentes.

2.7.2. Incremento de la calidad metalúrgica

T. Benecke *et al.* exponen el efecto preinoculador de SiC, mencionando que añadiéndolo en la carga metálica del horno, además de incrementar el contenido en C y Si, se obtienen sobresaturaciones locales de ambos elementos y la formación de “clusters” de grafito logrando un efecto preinoculador con un bajo decaimiento y que puede mantenerse durante varias horas [Ben94]. Indican que se puede emplear tanto en fundición con grafito laminar como esferoidal, ya que el efecto preinoculador se mantiene tras el tratamiento de Mg. De este modo se obtiene un incremento de la temperatura eutéctica y número de granos eutécticos, además de la reducción de las malformaciones gráficas y la tendencia al rechupe.

Suenaga *et al.* emplean SiC junto con Bi para producir piezas de paredes delgadas libres de Fe₃C primaria y un gran número de nódulos [Sue89]. Para la elaboración del caldo proponen que en la cuchara de tratamiento (metodología *sandwich*) junto con el FeSiMg se introduzca SiC como agente promotor del grafito y se añada una ferroaleación con Bi como agente atomizador del grafito, durante la operación de transvase o en el mismo horno fusor. P. C. Van Eldijk *et al.* sugieren realizar una inoculación con una ferroaleación de Si con Ce, Al, Ca y Bi previa al tratamiento de Mg [Eld01]. Aconsejan realizar esta operación de inoculación entre 30 y 15 min antes de la colada con el fin de obtener un gran número de nódulos y matrices ferríticas en piezas de paredes delgadas.

R. Cattaneo propone el uso de un producto para modificar la escoria, empleando como ejemplo la producción de tambores de freno en fundición con grafito laminar [Cat97]. En los hornos fusores tras la operación de desescoriado añade un agente compuesto por Ba, La, Zr, Ca y Ce, para prevenir la polimerización de la sílice y lograr escorias menos fluidas. Como consecuencia se logra evitar las inclusiones de escoria, logrando un efecto preacondicionador y menor necesidad de inoculación. Las piezas preacondicionadas presentan mayor dureza, mayor resistencia a la tracción y mejor maquinabilidad.

K. J. Reifferscheid *et al.* han desarrollado una aleación de FeSi con Ca, Al, Mn, Zr, Ce y La para preinocular antes de la realización del tratamiento de Mg, logrando piezas con un mayor número de nódulos, más ferrita en la matriz y libres de Fe₃C primaria [Rei92].

Anteriormente K. J. Reifferscheid patentó un método de dos etapas para la elaboración de fundición con grafito esferoidal, especialmente apropiado para fundición con matriz ferrítica [Rei89]. Después de la fusión, en la primera etapa se añade una aleación de tierras raras (Ce 45-90 % y La 3-35 %), dando lugar a sulfuros y óxidos de reducido tamaño (\varnothing 1-2 μ m) que actúan a modo de gérmenes para el grafito. En la segunda etapa se añade una aleación de Mg (4-6 % de Mg, 53-57 % de Ni, resto Fe) y dado que el caldo se encuentra prácticamente libre de O₂ y S, no se forman escorias de MgO y MgS, evitando las inclusiones de escorias en las piezas.

T. Skaland ha desarrollado inoculantes y nodulizantes con agentes modificadores para la producción de fundiciones con grafito esferoidal perlíticas o ferríticas [Ska06]. Estos agentes son por un lado favorecedores o modificadores del grafito (Si, Ca, Sr, Ba, Al, Ti, Zr, Ce, La) y por otro promotores una matriz perlítica (Sn, Sb, As) o ferrítica (B). De este modo, partiendo del mismo caldo

base se pueden producir piezas con diferentes microestructuras y en consecuencia, diferentes propiedades mecánicas.

ELKEM AS presentó en la *GIFA 2007* un nuevo preacondicionador para fundición con grafito laminar y esferoidal denominado PRESEED™, siendo el Zr, Al y Ca sus elementos clave. Este producto se añade en los hornos fusores, incrementando el nivel de germinación y la temperatura eutéctica mínima, favorece la formación de grafito tipo A en las fundiciones con grafito laminar y en las esferoidales, incrementa la nodularidad y el número de nódulos. Además el caldo al ser preacondicionado mantiene la capacidad de germinación durante un elevado tiempo de permanencia y se obtiene un proceso productivo más consistente [Elk07].

2.7.3. Control del contenido de oxígeno libre

Con analizadores de gases se puede determinar la cantidad total de oxígeno presente en el caldo, pero no es posible diferenciar entre el combinado a modo de óxido o el que se encuentra disuelto en el caldo. La actividad del oxígeno se relaciona con la cantidad de O_2 libre presente en el caldo; existen celdas electroquímicas para determinar este valor siendo muy habitual su empleo en las acerías. En las fundiciones, debido al alto contenido de C (CO , CO_2) y Si, además de otros elementos con gran afinidad al O_2 (SiO_2 , CaO , $FeO...$), la cantidad de O_2 libre del caldo base varía en función del régimen de los hornos fusores (temperatura y tiempo de permanencia).

A la hora de realizar el tratamiento de Mg y calcular la cantidad de nodulizante necesario es importante conocer la cantidad de S y O_2 libre presente en el caldo, ya que, el Mg reacciona con ambos elementos. Mediante análisis químico se calcula la concentración de S presente en el caldo. Hoy en día, se emplea este parámetro junto con el rendimiento de la reacción para determinar la cantidad de $FeSiMg$ (apartado 2.1.1.). De este modo se pretende obtener una cantidad determinada Mg libre que actúe como nodulizante.

Dado que la cantidad de S presente en el caldo es un parámetro conocido y controlado, la cantidad de MgS que se forma durante el tratamiento de Mg puede considerarse constante. Por lo tanto la cantidad de Mg libre que se logre depende de la cantidad de MgO que se forme, es decir, de la cantidad de O_2 libre presente en el caldo. Como se ha mencionado, la cantidad de O_2 libre presente en el caldo es desconocida y depende del proceso de elaboración que se este llevando a cabo.

En el "*WFO technical forum*" que tuvo lugar en Düsseldorf durante la *GIFA* del 2007, F. Mampaey presentó un trabajo en el que empleando una nueva celda, se relaciona el O_2 libre (0,09-0,10 ppm) con la obtención de un número de nódulos de grafito óptimo y valores superiores de alargamiento a la rotura [Mam07, Man08]. R. Hummer, tiene varias publicaciones también en las que emplea celdas electroquímicas para medición de la actividad del oxígeno como método de control para la obtención de fundición con grafito laminar, vermicular o esferoidal [Hum91, Hum03].

K. J. Best aconseja para la obtención de fundición con grafito esferoidal realizar un preacondicionado con Ce, siguiendo con el tratamiento de Mg mediante la tecnología por hilo y una inoculación final en el molde con una aleación de

FeSiAlCa [Bes04]. Al precondicionar con Ce se obtienen sulfuros y óxidos termodinámicamente estables, de pequeño tamaño (\varnothing 1-3 μm) los cuales gracias a su densidad (6,5 g/cm^3) permanecen distribuidos finamente en el caldo, actuando a la vez como gérmenes para el grafito. En su trabajo apunta también que de este modo durante la reacción de Mg se obtiene una menor cantidad de MgO y MgS y una mayor cantidad de Mg libre.

E. Berthelet propone la realización de una operación de inicialización con una ferroaleación denominada INODEX con Ba, Zr, Al y Ca antes del tratamiento de Mg [Ber06, Ber08]. El Ba, elemento clave de este producto, reacciona con el S y O_2 libre del caldo base, dando lugar a partículas de BaO y BaS de reducido tamaño (\varnothing 2-3 μm) que se encuentran en suspensión en el caldo (5 g/cm^3) y de gran estabilidad, las cuales presenta una reducida tendencia al decaimiento estando activas como gérmenes en el caldo durante 30 y 40 min.

Esta nueva operación, debe realizarse tras la etapa de fusión, en la cuchara de trasvase o de tratamiento de Mg, asegurando de esta forma que el metal llega a los moldes tras un periodo de tiempo constante. Es importante que este período sea menor que el tiempo de decaimiento de los gérmenes producidos y constante para poder tener un proceso estable.

Tras esta nueva operación a la unidad de tratamiento de Mg llega siempre un caldo desoxidado y desulfurado, la cantidad de MgO y MgS que se forme al reaccionar con el FeSiMg será menor y constante. Por lo tanto en el caldo se logra obtener una cantidad mayor y constante de Mg libre. De este modo se controla la etapa de nodulización y se impiden sus fluctuaciones. A la unidad de colada llega un caldo con una cantidad constante de gérmenes en suspensión y Mg libre. Por lo tanto, el caldo presente en los hornos de colada tendrá una calidad metalúrgica mayor. Tras la operación de inoculación en vena, se introduce en los moldes un caldo de gran calidad metalúrgica y características constantes (gérmenes y Mg libre).

2.8. Conclusiones y análisis crítico del estado del arte

Como se ha comentado con anterioridad, existen diferentes teorías para explicar las causas o los mecanismos de formación del grafito esferoidal. Las últimas investigaciones apuntan a que el C precipita sobre un núcleo o germen, cuya composición y morfología varía en función de la composición del nodulizante o inoculante empleado. Este tipo de gérmenes se crean principalmente durante el tratamiento de Mg. T. Skaland propone un germen complejo e indica que mediante la inoculación se puede modificar su superficie. En función de los componentes del inoculante se logra una interfase coherente y se facilita la precipitación del C.

Los estudios cristalográficos realizados sobre el grafito indican que la ausencia de altos contenidos de S y O_2 favorece el crecimiento del grafito a través del eje "c", gracias a lo cual adopta una morfología esferoidal.

Por lo tanto, el tratamiento de Mg contribuye de dos formas a la formación del grafito esferoidal:

- ✓ Como tratamiento de desulfururización y desoxidación del caldo, favoreciendo el crecimiento del grafito a través del eje "c"

- ✓ Formando gérmenes sobre los cuales precipita el C.

Para evitar el fuerte decaimiento de los gérmenes en los últimos años se han desarrollado diferentes acondicionadores que se introducen en diferentes etapas de la elaboración del caldo. Entre las publicaciones realizadas destaca el trabajo de E. Berthelet, donde propone introducir en una nueva etapa antes del tratamiento de Mg un acondicionador con Ba. El acondicionador reacciona con el caldo, y se reduce enérgicamente el contenido de S y O₂ libre de este último, además de formar gérmenes. De este modo se evita las fluctuaciones del tratamiento de Mg y se obtiene un proceso de elaboración del caldo más robusto.

En el presente estado del arte se ha realizado un estudio de los diferentes factores que influyen en la formación de la microestructura de las fundiciones esferoidales, incidiendo especialmente en la reacción eutéctica y la eutectoide. Además se han analizado los efectos de diferentes elementos sobre ambas reacciones, ya que la presencia o la ausencia de dichos elementos, y la interacción entre ellos, contribuyen a la definición de la microestructura final de las piezas.

El análisis térmico es una herramienta que mediante el estudio de las curvas de enfriamiento permite evaluar la calidad metalúrgica o capacidad de germinación de un caldo. Con ayuda de este tipo de equipos, y realizando un trabajo de implantación donde se establezcan los valores límites y rangos admisibles, es posible predecir la microestructura o las propiedades mecánicas finales de las piezas. Por lo tanto, es una herramienta con un gran potencial de aplicación, que puede emplearse como un método más de control.

Capítulo 3:

Estudio de la calidad metalúrgica de VLU

En este capítulo se describe el estudio del proceso de elaboración del caldo de VLU. Este estudio se efectuó durante varios días, con el fin de detectar los puntos débiles del proceso y analizar la evolución de la calidad metalúrgica a través las diferentes etapas que lo componen. Para ello se realizaron curvas de enfriamiento y exámenes microestructurales de los *Quick-Cups* en:

- los hornos fusores
- las cucharas de tratamiento tras la reacción de Mg
- los hornos de colada

3. Estudio de la calidad metalúrgica de VLU

3.1. Descripción de los ensayos realizados

Para evaluar y analizar la evolución de la calidad metalúrgica, es decir la capacidad de germinación del caldo, a través de las diferentes etapas del proceso de VLU se realizaron numerosos ensayos. Estos ensayos se llevaron a cabo en distintos días coincidiendo además con diferentes operaciones o incidencias habituales en las plantas de fundición. De este modo, se pudo observar el estado del caldo en:

- operaciones de arranque de la producción
- paradas de la línea de moldeo
- empleo de diferentes cantidades de FeSiMg
- ajustes o leves modificaciones de composición

Los ensayos realizados para evaluar la calidad metalúrgica consistieron en la realización de curvas de enfriamiento y observaciones de la microestructura de los *Quick-Cups*, tazas o pocillos con un termopar donde se introducen 300 gr de caldo para la adquisición de la curva de enfriamiento (Figura 32).

3.2. Exposición de los resultados obtenidos

3.2.1. Estudio de las curvas de enfriamiento

VLU posee en la actualidad 4 hornos fusores de frecuencia de red y otro de media frecuencia, todos ellos de 30 t. La carga metálica habitual está compuesta por un 40 % de paquete de automoción y un 60 % de retornos, ajustándose la composición química con FeSi, grafito y Cu.

En la Figura 51 se muestran la mejor y peor curva de solidificación obtenidas en los hornos fusores Núm. 2 y 3, entendiéndose por mejor curva aquella que presenta menor sobreenfriamiento y menor recalcancia, es decir, una mayor T_{Emin} , y por peor curva aquella con T_{Emin} inferior, es decir, con menor número de gérmenes heterogéneos. Ambas curvas de enfriamiento presentan recorridos y puntos característicos similares, transcurriendo su reacción eutéctica sobre los 1140 C.

Para realizar el tratamiento de Mg se emplea el sistema “*tap and charge*”, en cada colada se extraen 2,5 t de los hornos, repitiéndose como máximo 4 veces esta acción. Dentro de los hornos queda un pie de baño de 20 t, a los cuales se les añade 10 t más de carga. El tratamiento de Mg se realiza en dos estaciones con cucharas tipo *tundish cover* mediante el sistema *sandwich*, adicionándose por lo general 1-1,5 % en peso de FeSiMg (9 % de Mg, 3 % de Ca, 1 % de tierras raras, 40 % de Si, resto Fe). Cada una de las cucharas alimenta exclusivamente a uno de los hornos de cada línea de moldeo. De este modo en la misma cuchara de tratamiento se adicionan diferentes cantidades de Cu y de

grafito para ajustar la composición del caldo base a la deseada en la línea de moldeo.

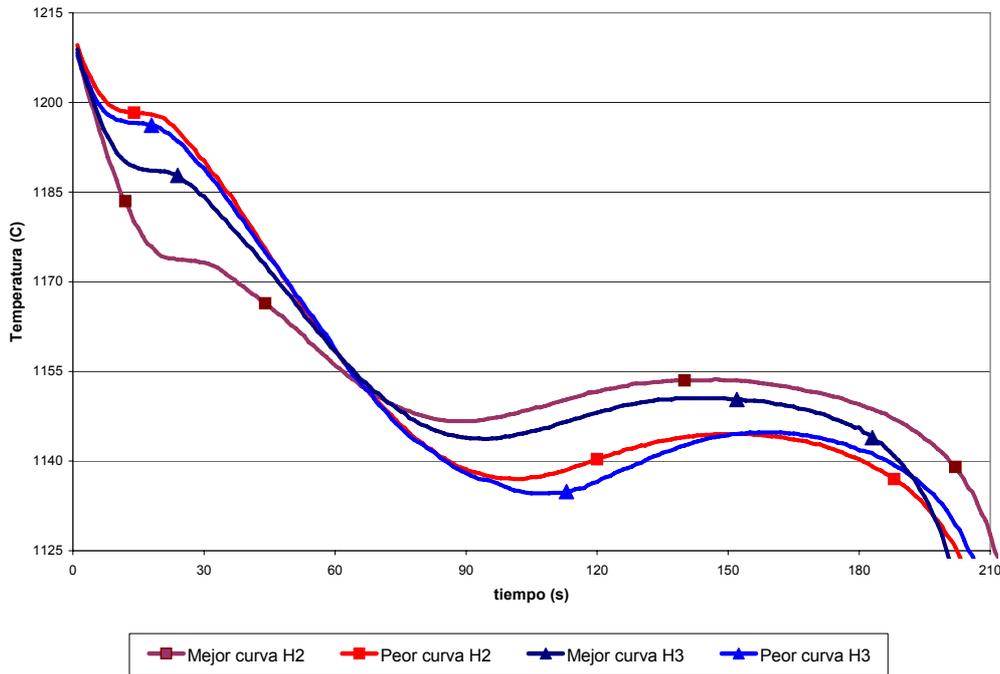


Figura 51: Comparación entre las curvas de enfriamiento obtenidas en los hornos fusores. Se presentan la mejor y peor curva obtenida en los hornos, en tonos rojizos y con marcadores cuadrados las correspondientes al horno Núm. 2 y en azules con triángulos al horno Núm. 3.

La comparación entre las mejores (reacción eutéctica en un rango de temperaturas altas) y las peores (reacción eutéctica a temperaturas inferiores) curvas obtenidas tras la realización del tratamiento de Mg se presenta en la Figura 52. Tras la realización del tratamiento de Mg se observa que la solidificación se produce a temperaturas inferiores que las obtenidas en los hornos fusores, sobre los 1125 C. Como las temperaturas a las que transcurre la reacción eutéctica son propias del modelo metaestable, el tratamiento de Mg se relaciona habitualmente con una pérdida de calidad metalúrgica. El tratamiento de Mg es imprescindible para lograr que el grafito solidifique en esferas, pero la violencia de la reacción provoca la pérdida de gérmenes del caldo.

Los hornos de colada son hornos de canal de 15 t (línea Núm. 1) y de 12,5 t (línea Núm. 2). La Figura 53 muestra como apenas hay variación entre las mejores y las peores curvas, mostrando todas ellas temperaturas propias de la solidificación blanca o según el diagrama metaestable, T_{Emin} 1115-1120 C. La calidad metalúrgica en los hornos de colada se mantiene muy homogénea, siendo todas las curvas muy similares a las peores obtenidas en las cucharas de tratamiento.

En VLU se realiza una única operación de inoculación, adicionándose 0,17 % de inoculante (68-76 % Si, 1,3-3,7 % de Ca, 1-2 % de Al y Zr, resto Fe) en vena de colada durante el llenado del molde. Para simular esta operación a la hora de realizar las curvas de enfriamiento, se adiciona en el *Quick-Cup* 0,51 gr de inoculante (300 gr_{Quick-Cup} 0,17 %) antes del vertido de la muestra de caldo. En la Figura 54 se presentan las curvas de enfriamiento de dos muestras, con y

sin inoculante, obtenidas en diferentes días del horno de colada de la línea Núm. 1, habiéndose prolongado la adquisición de datos hasta la finalización de la transformación eutécticoide.

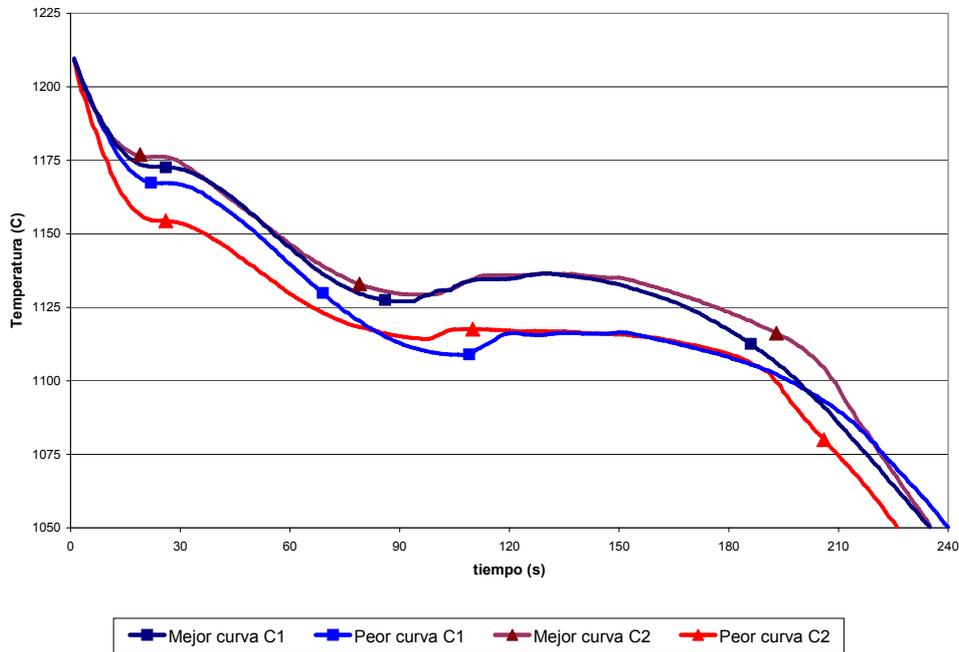


Figura 52: Comparación entre las curvas de enfriamiento obtenidas tras el tratamiento de Mg. Se presentan la mejor y peor curva obtenida en las cucharas, en tonos rojizos y con marcadores triangulares las correspondientes a la cuchara Núm. 2 y en azules con cuadrados a la cuchara Núm. 1.

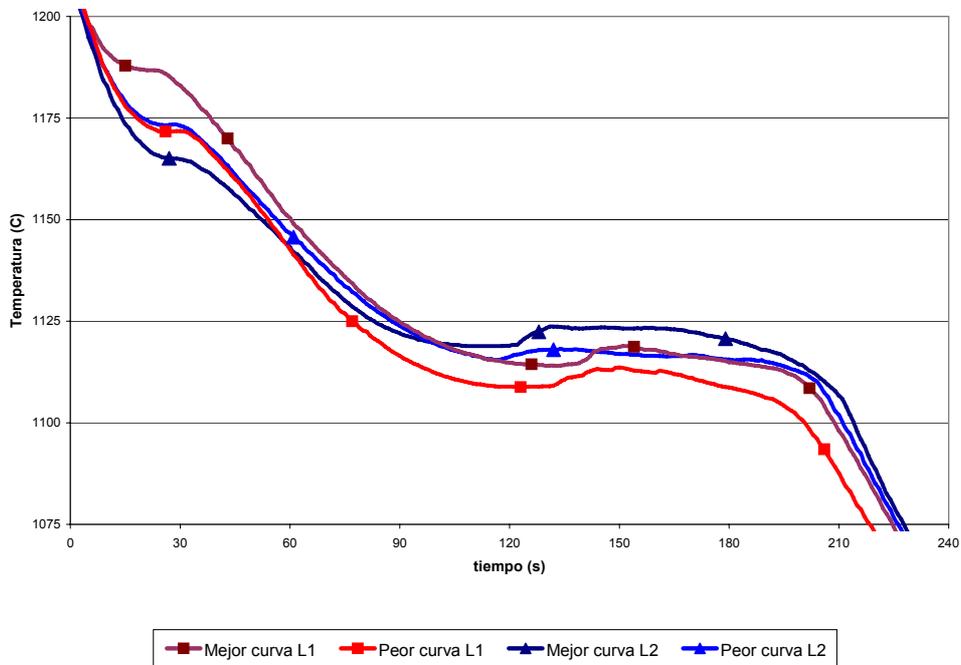


Figura 53: Comparación entre las curvas de enfriamiento obtenidas en las líneas de colada. Se presentan la mejor y peor curva obtenida en los hornos de colada, en tonos rojizos y con marcadores cuadrados las correspondientes a la línea Núm. 1 y en azules con triángulos a la línea Núm. 2.

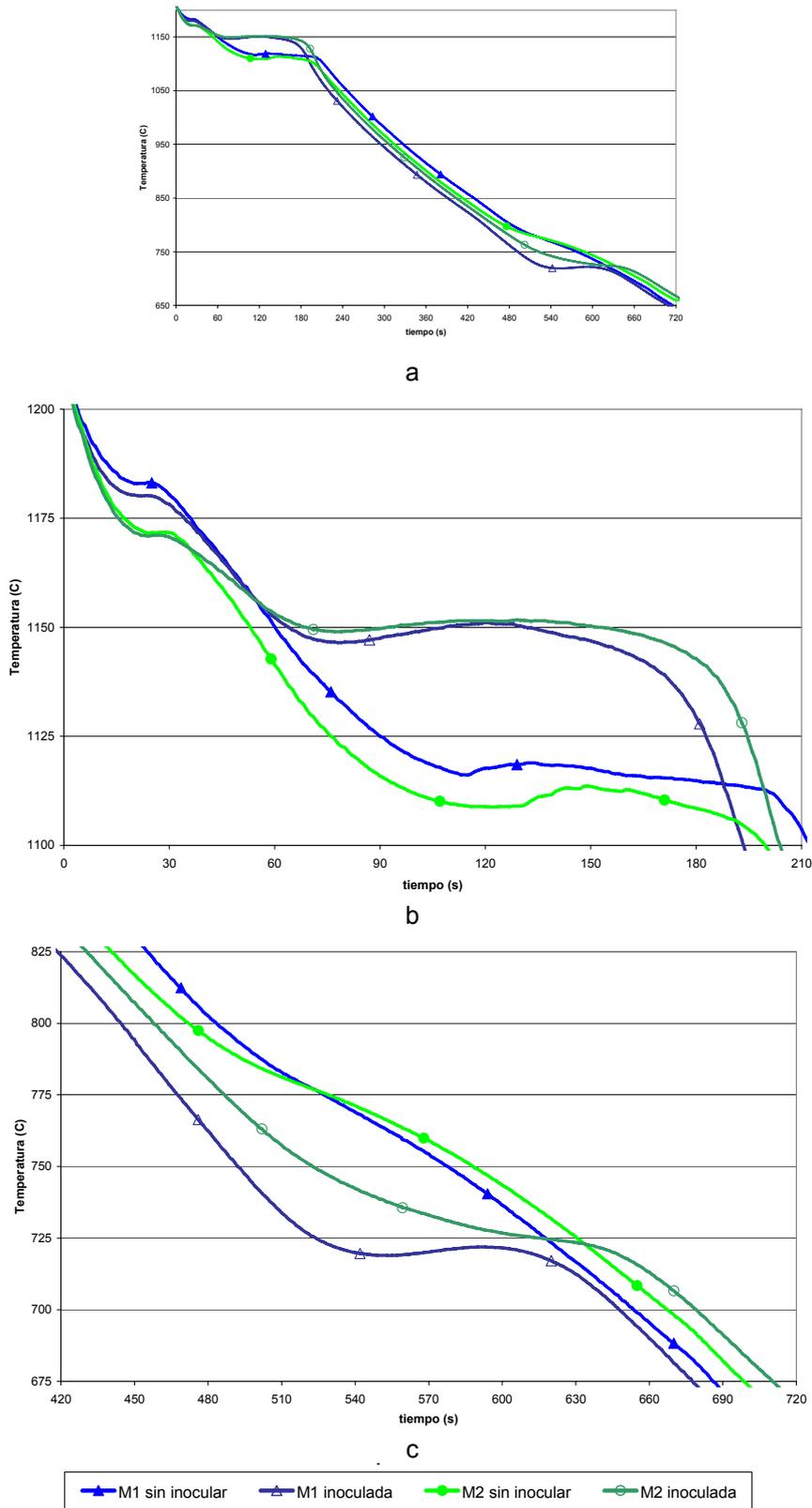


Figura 54: Curvas de enfriamiento realizadas en la línea de colada Núm. 1 hasta la finalización de la transformación eutectoide. a) Curvas completas. b) Detalle de la zona de solidificación. Las muestras inoculadas presentan una reacción eutéctica a temperaturas más elevadas que las muestras sin inocular. c) Detalle de la reacción eutectoide. En las muestras sin inocular tan solo se aprecia una leve alteración en la pendiente, mientras que en las inoculadas se aprecia una mayor liberación de energía.

En la Figura 54, durante la solidificación se observa que la inoculación es capaz de incrementar la calidad metalúrgica, apreciándose como la reacción eutéctica transcurre a temperaturas más elevadas (1150 C). Durante la transformación eutectoide, las muestras sin inoculante, tan solo sufren un leve cambio en la pendiente debido a la presencia masiva de cementita primaria. En cambio, las muestras inoculadas, presentan puntos de inflexión, mínimos y máximos, propio de la obtención de matrices ferrítico-perlíticas.

3.2.2. Análisis metalográfico

Como en los hornos fusores el carbono precipita en forma de láminas, se ha obviado el análisis microestructural. En las siguientes figuras se muestra, por lo tanto la microestructura de *Quick-Cups* recogidos en la estación de nodulización tras la operación de desescoriado y en los hornos de colada.

La Figura 55 muestra la microestructura de un *Quick-Cup* tipo del caldo tras la realización del tratamiento de Mg. Se observa precipitación grafitica con un alto índice de malformación. El ataque con Nital muestra una matriz mayoritariamente perlítica (> 90 %), con una fina aureola de ferrita alrededor de los nódulos de grafito.

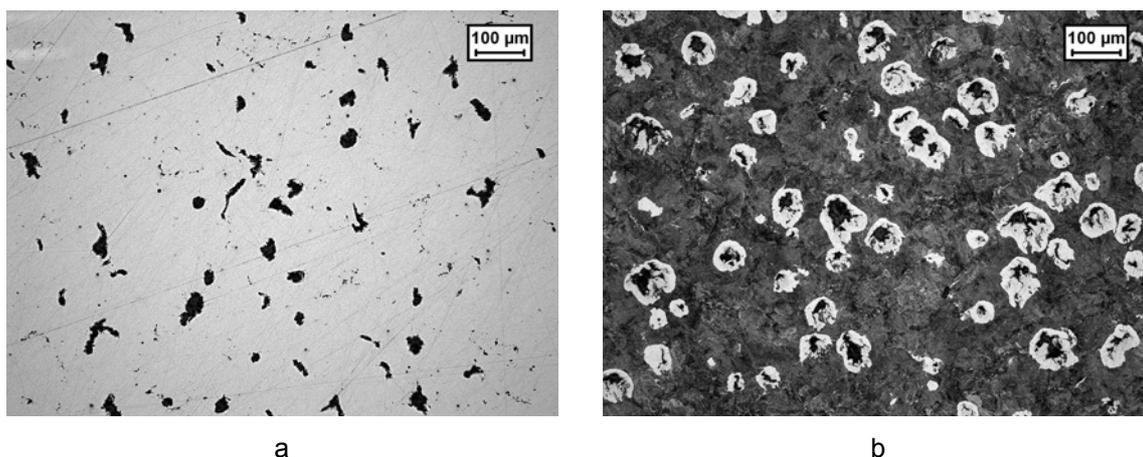


Figura 55: Micrografías realizadas en un *Quick-Cup* tras la realización del tratamiento de Mg. a) Se aprecia un índice de esferoidización muy bajo. b) El ataque con Nital muestra una fina capa de ferrita alrededor del grafito siendo el resto perlita.

La microestructura tipo de los *Quick-Cups* sin inocular recogidos en el horno de colada se aprecia en la Figura 56. Se observa una reducida precipitación grafitica. El ataque con Nital revela un elevado contenido de Fe_3C primaria, a la vez que perlita alrededor del grafito.

La Figura 57 muestra la microestructura tipo de un *Quick-Cup* inoculado y recogido en el horno de colada. Se distingue un alto porcentaje de precipitación grafitica con dos tamaños de esferoides. El ataque con Nital, muestra halos de ferrita alrededor del grafito y un alto porcentaje de perlita.

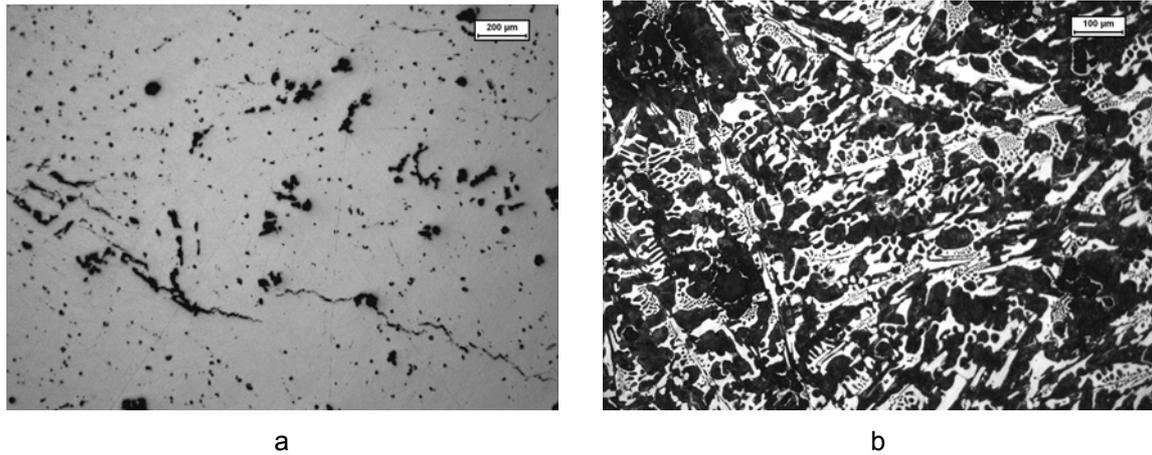


Figura 56: Micrografías realizadas en un *Quick-Cup* sin inocular recogido en el horno de colada. a) Se aprecia un índice de esferoidización muy bajo. b) El ataque con Nital revela la presencia de Fe_3C primaria y perlita alrededor del grafito.

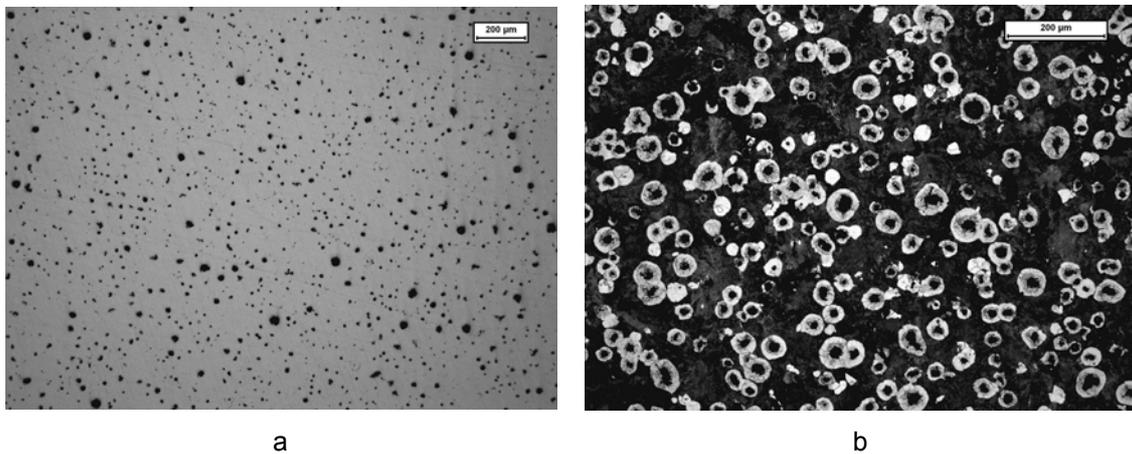


Figura 57: Micrografías realizadas en un *Quick-Cup* con inoculante recogido en el horno de colada. a) Se observan dos tamaños de grafito esferoidal. b) El ataque con Nital revela ferrita alrededor de los esferoides y un alto porcentaje de perlita.

3.3. Discusión de los resultados obtenidos

3.3.1. Análisis térmico

En los hornos fusores, las curvas de enfriamiento que presentan una reacción eutéctica a temperaturas inferiores corresponden a la operación de arranque de las líneas de moldeo tras el fin de semana (Figura 51). Durante el fin de semana, por razones de mantenimiento de los equipos en los hornos se deja un pie de baño, y debido al largo periodo de permanencia a altas temperaturas el metal pierde características metalúrgicas. Por lo tanto, tras el arranque el primer caldo extraído de los hornos de colada muestra una mayor tendencia a la solidificación según el modelo metaestable.

En general el caldo de los hornos fusores presenta una calidad metalúrgica aceptable y curvas de enfriamiento de características similares. Es destacable,

que la composición química de todos los hornos se mantiene bastante uniforme.

Tras el tratamiento de Mg las curvas muestran temperaturas de solidificación claramente inferiores a las obtenidas en los hornos fusores. En la Figura 52 se muestran, en tonos azules y con marcadores cuadrados, dos curvas de la cuchara Núm. 1. Las muestras se tomaron con un intervalo de tiempo de 5 min, extrayéndose el caldo base del mismo horno (horno Núm. 2, 09/05/2006), empleándose diferentes cantidades de FeSiMg, para la mejor curva 30 kg de FeSiMg y para la peor curva 38 kg. Esta última curva presenta un palier eutéctico inferior, observándose claramente como la cantidad de FeSiMg adicionado influye en las curvas de enfriamiento y el efecto carburizante del Mg. Las curvas correspondientes a la cuchara Núm. 2 se muestran en tonos rojizos y con marcadores triangulares, apreciándose gran similitud entre la calidad metalúrgica obtenida en ambas estaciones de nodulización.

La calidad metalúrgica en los hornos de colada (Figura 53) se mantiene muy homogénea, siendo todas las curvas muy similares a las peores obtenidas en las cucharas de tratamiento, mostrando temperaturas de solidificación propias del diagrama metaestable.

En la Figura 58 se recoge la evolución de la calidad metalúrgica durante las diferentes etapas del proceso productivo.

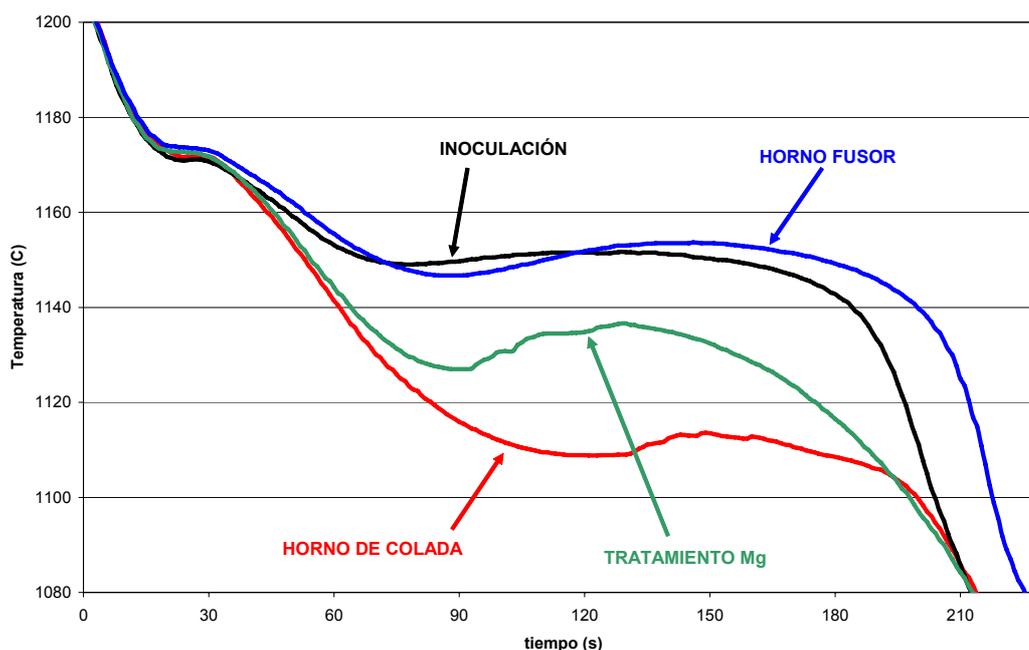


Figura 58: Evolución de la calidad metalúrgica durante las diferentes etapas del proceso productivo de VLU. En los hornos fusores se obtiene una elevada calidad metalúrgica. Tras el tratamiento de Mg, ésta decae observándose temperaturas de solidificación propias del diagrama metaestable. En el horno de colada empeora aún más, y gracias a la inoculación en vena de colada, el caldo recupera características metalúrgicas, solidificando según el diagrama estable.

En los hornos fusores se obtiene una elevada calidad metalúrgica incluso, como se ha mencionado anteriormente, durante la operación de arranque (Figura 51). Tras el tratamiento de Mg se aprecian temperaturas de solidificación propias del diagrama metaestable. Además si la adición de

FeSiMg es excesiva la T_{Emin} puede ser inferior a los 1120 C (Figura 52). En el horno de colada la calidad metalúrgica decae aún más (Figura 53), apreciándose habitualmente valores de T_{Emin} y T_{Emax} muy reducidos (1115 C). Este empeoramiento de la calidad metalúrgica se debe, principalmente, al tiempo de permanencia del caldo dentro de los hornos de colada, que suele variar entre 60 y 90 min. Gracias al aporte de gérmenes heterogéneos de la inoculación en vena de colada, el caldo recupera características metalúrgicas, solidificando según el diagrama estable.

La Figura 58 muestra que la calidad metalúrgica del caldo en los hornos de colada es muy deficiente, y que gracias a la inoculación ésta se incrementa. Este hecho evidencia la fragilidad del proceso actual de elaboración del caldo y la dependencia frente a la operación final de inoculación. De todos modos, el caldo pierde características durante el tratamiento de Mg, empeorando aún más en los hornos de colada. Por lo tanto, para incrementar la calidad metalúrgica en los hornos de colada, es necesario actuar en la etapa anterior, es decir, se debe incrementar la calidad metalúrgica en las cucharas de tratamiento.

3.3.2. Análisis metalográfico

Los *Quick-Cups* extraídos de las cucharas de tratamiento, debido al espesor de pared, no muestran presencia de Fe_3C primaria. De todos modos, las malformaciones grafiticas observadas en la Figura 55-a evidencian que la calidad metalúrgica es insuficiente para obtener piezas sanas y con la microestructura deseada en esta fase del proceso.

El caldo presente en los hornos de colada, muestra en los *Quick-Cups* un alto índice de malformación grafitica y la presencia masiva de Fe_3C primaria, como se aprecia en la Figura 56. En caso de que se fundieran piezas con la deficiente calidad metalúrgica del caldo presente en los hornos de colada, debido al menor espesor de pared que presenta la casi totalidad de su geometría en comparación con los *Quick-Cups*, se obtendría aún mayor contenido de Fe_3C primaria, hecho que provocaría el rechazo de las piezas.

Tras la inoculación, los *Quick-Cups* presentan un elevado porcentaje de precipitación grafitica, libre de malformaciones, mostrando una matriz mayoritariamente perlítica con ferrita alrededor del grafito esferoidal (Figura 57). Las piezas fundidas tras la operación de inoculación en vena de colada muestran, como no puede ser de otra manera, la microestructura deseada y cumplen con las especificaciones de los clientes.

Los resultados del análisis microestructural se correlacionan con lo observado en las curvas de enfriamiento (Figura 58), evidenciando una vez más la poca robustez del proceso de elaboración del caldo, y que, un leve error de la inoculación en vena, puede ocasionar que las piezas al solidificar den lugar a malformaciones grafiticas, presencia de Fe_3C primaria y matrices no deseadas.

El estudio realizado en el presente capítulo refleja que la calidad metalúrgica en los hornos de colada es deficiente, dependiendo la obtención de piezas con la microestructura deseada de la operación final de inoculación en vena. Este hecho evidencia la fragilidad del proceso de elaboración del caldo de VLU.

La evolución de la calidad metalúrgica muestra que el caldo pierde características durante el tratamiento de Mg. Por lo tanto, para incrementar la calidad metalúrgica en los hornos de colada, es necesario actuar en la etapa anterior, es decir, se debe incrementar la calidad metalúrgica en las cucharas de tratamiento.

Capítulo 4:

Incremento de la calidad metalúrgica mediante el uso de acondicionadores

Para lograr un proceso de elaboración del caldo más robusto, y considerando el estudio del estado del arte realizado, se decidió emplear acondicionadores, en concreto el producto en desarrollo INODEX de la firma FOSECO.

En este capítulo se describe la experimentación realizada para implementar una nueva etapa de acondicionado. Para ello, en una primera fase fue necesario determinar el procedimiento a seguir y adaptarlo a las instalaciones de VLU.

En el siguiente apartado, se evalúa la calidad metalúrgica y se aprecia, tanto en las curvas de enfriamiento, como en la microestructura de los *Quick-Cups*, un incremento de la misma.

Finalmente se ha analizado sobre piezas reales la transformación de la microestructura, y de las propiedades mecánicas, ocasionada por el incremento de la calidad metalúrgica.

4. Incremento de la calidad metalúrgica mediante el uso de acondicionadores

4.1. Descripción de los ensayos realizados

Como se ha concluido en el capítulo anterior, para obtener un proceso de elaboración del caldo más robusto es necesario incrementar la calidad metalúrgica en las unidades de colada. Para lograrlo se debe actuar previamente, es decir, en la operación de nodulización, ya que se ha observado que el tratamiento de Mg disminuye la capacidad de germinación del caldo.

Por lo tanto, para incrementar la calidad metalúrgica en las cucharas de tratamiento primero, y posteriormente en los hornos de colada, teniendo en cuenta además el estudio del estado del arte realizado, se decidió emplear acondicionadores. En concreto se decidió el empleo del producto en desarrollo INODEX de la firma FOSECO, siendo el Ba su elemento clave. Esta decisión estuvo principalmente motivada por la posibilidad de controlar las oscilaciones del tratamiento de Mg.

A continuación se exponen los ensayos realizados con el fin de estudiar y evaluar los siguientes puntos:

- Determinación del modo de adición del producto
- Estudio de la variación de la calidad metalúrgica
- Modificación de la microestructura de las piezas y de las propiedades mecánicas

Para valorar la calidad metalúrgica se tomaron curvas de enfriamiento, se observó la microestructura tanto en los *Quick-Cups* como en piezas, y se realizaron ensayos de tracción (según la norma UNE-EN 10002-1) y de resiliencia (según la norma UNE-EN 10045-1) sobre probetas extraídas de las piezas.

En la Figura 59 se exponen sobre dos fotografías de dos calipers las zonas de extracción de las probetas. En la Figura 59-a se presentan las zonas de las que se extraen las dos probetas que se emplean habitualmente para el control metalográfico en VLU y en la Figura 59-b se muestra el área de donde se mecanizan las probetas de tracción y de resiliencia. De esta última zona se extrae una probeta adicional más para poder correlacionar los resultados de propiedades mecánicas con la microestructura.

Dadas las diferencias de velocidad de solidificación y de enfriamiento entre las zonas donde se extraen las probetas, existen diferencias microestructurales entre los tres tipos de probetas. Además, las referencias de calipers producidos en VLU con la aleación EN-GJS-500-7 poseen diferencias geométricas considerables entre sí, hecho que impide realizar comparaciones directas entre las probetas tipo de una referencia a otra.

VLU tiene acordado con sus clientes la realización de ensayos sobre probetas mecanizadas directamente de las piezas, hecho permitido en la norma UNE-EN 1563. En los calipers solo se pueden mecanizar probetas estándar para la realización de ensayos mecánicos de la zona del *lomo*. Esta área presenta un espesor de pared considerable, siendo la cara interna zona de macho y por lo

tanto se acumula mucho calor; por ello suele observarse mayor malformación grafitica e incluso microporosidad. Este tipo de irregularidades no presentan ningún riesgo en el funcionamiento real de la pieza, ya que la zona del lomo es donde menores sollicitaciones se originan, pero contribuyen de modo negativo en las propiedades mecánicas analizadas.



Figura 59: Emplazamiento de las probetas sobre los calipers. a) Probetas para el control metalográfico empleadas habitualmente en VLU, en rojo se indica la zona de extracción de la probeta denominada *oreja* y en azul para la probeta designada como *pata*. b) En verde se indica la zona de extracción de las probetas para los ensayos mecánicos, además de la probeta denominada *lomo* para el análisis metalográfico.

Las probetas mecanizadas para la realización de los ensayos de tracción poseen un diámetro de 6 mm y una longitud de 35 mm en la zona calibrada, cumpliendo con los requerimientos de la norma UNE-EN 1563. Las probetas de resiliencia tienen una sección cuadrada de 10 x 10 mm, y se caracterizan por estar libres de entalla, particularidad también acordada con el cliente.

Para el análisis de composición química mediante espectrometría, se extraen muestras metálicas, las cuales debido a su formología se denominan “medallas”. Estas medallas se cuelan en una coquilla de cobre para provocar una solidificación blanca, haciendo posible de este modo la medición correcta del contenido en C. En VLU se suelen extraer normalmente medallas en los hornos fusores y en los hornos de colada. Durante la realización de la inoculación en vena de colada, es difícil recoger una muestra metálica adecuadamente, por lo que no se suelen extraer medallas en esta etapa del proceso.

4.2. Determinación del modo de adición del producto

4.2.1. Modo de empleo del acondicionador

E. Berthelet aconseja introducir una nueva etapa antes del tratamiento de Mg, a la que él denomina “inicialización” [Ber06, Ber08]. En ella el caldo reacciona con una ferroaleación que contiene Ba como elemento clave además de Zr, Al y Ca. Estos productos reaccionan con el S y O₂ libre del caldo base, dando lugar a óxidos y sulfuros. Concretamente el Ba forma partículas (BaO y BaS) de reducido tamaño (\varnothing 2-3 μ m). Debido a su densidad (5 g/cm³) se mantienen en suspensión en el caldo y presentan una reducida tendencia al decaimiento estando activas como gérmenes en el caldo durante 30 a 40 min. Esta nueva

operación debe realizarse tras la etapa de fusión, antes del tratamiento de Mg cuando las líneas de moldeo demandan más cantidad de caldo. De esta forma se logra asegurar que el metal llega a los moldes tras un periodo de tiempo constante.

La Figura 60 muestra la nueva metodología para la elaboración del caldo propuesta por E. Berthelet, aconsejando un tiempo mínimo de 2 min para que el caldo reaccione correctamente con el acondicionador [Ber06].



Figura 60: Esquema de elaboración de la nueva metodología de elaboración del caldo [Ber06]. Mediante la introducción de la etapa de acondicionado se separa el proceso en dos fases. La primera fase comprende la fusión de la carga metálica para obtener el caldo base con la composición química deseada. En la segunda fase se elabora la calidad metalúrgica y está formada por las etapas de acondicionado, tratamiento de Mg e inoculación final.

Tras la nueva operación de acondicionado al tratamiento de Mg llega siempre un caldo desoxidado y desulfurado, la cantidad de MgO y MgS que se forma al reaccionar con el FeSiMg es menor y constante. Por lo tanto en el caldo se logra obtener una cantidad mayor y constante de Mg libre, controlándose la etapa de nodulización y sus fluctuaciones. Además de esta forma, al estar casi todo el Mg en estado libre, habrá falta una menor cantidad del mismo para conseguir la nodulización adecuada.

A la unidad de colada llega un caldo con una cantidad constante de gérmenes en suspensión y Mg libre. Por lo tanto, el caldo presente en los hornos de colada tendrá una calidad metalúrgica mayor. Tras la operación de inoculación en vena, se introduce en los moldes un caldo de gran calidad metalúrgica y características constantes (gérmenes y Mg libre).

4.2.2. Descripción de la experimentación

Entre los hornos y la unidad de nodulización no existe una cuchara de trasvase. Por ello, en los primeros ensayos se decidió añadir el acondicionador en la misma cuchara de tratamiento de Mg. Con la intención de que el caldo entrara primero en contacto y reaccionara con el acondicionador se colocó este producto en la tapa de la cuchara, como se muestra en la Figura 61. En la parte inferior de la cuchara en uno de los lados del tabique, se introdujo como es habitual, el FeSiMg cubierto por chapas de acero para retardar el comienzo de la reacción de Mg.

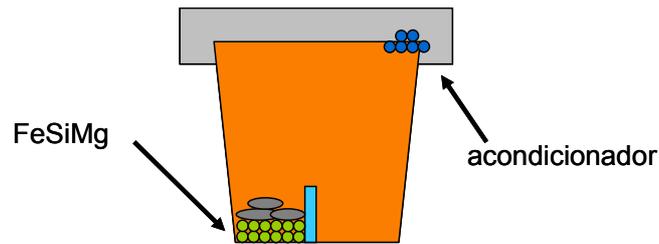


Figura 61: Representación esquemática del modo de adición el acondicionador en los primeros ensayos. El acondicionador (0,10-0,50 %) se coloca en la tapa de la cuchara y el FeSiMg (1-1,5 %) en la parte inferior de la cuchara en uno de los lados del tabique.

El tiempo que transcurre entre que el caldo base reacciona con el acondicionador y el comienzo de la reacción de Mg es inferior a 2 min. Durante el llenado de la cuchara y una vez que el caldo sobrepasa la altura del tabique, éste comienza a disolver la chapas de acero, cuya cantidad está calculada para que el caldo no entre en contacto con el FeSiMg hasta la finalización del tiempo de llenado (30 s). Por lo tanto, se puede decir que prácticamente, ambos productos reaccionan a la vez.

En las curvas de enfriamiento realizadas tras la reacción de Mg y la operación de desescoriado se observa un incremento de la calidad metalúrgica como se muestra claramente en la Figura 62. Para poder apreciar mejor el efecto del acondicionador se ha introducido una curva en rojo sin acondicionar, cuya reacción eutéctica transcurre a temperaturas cercanas a 1120 C. Las curvas acondicionadas, en tonos azules y verdosos, presentan una reacción eutéctica sobre 1140 C, propias de la solidificación según el diagrama estable.

En la Figura 63 se recogen las curvas de enfriamiento del horno de colada. Todas las curvas están realizadas con caldo previamente acondicionado, adicionando el acondicionador en tapa de la cuchara. Las curvas en tonos azules y verdosos, sin inocular, presentan una reacción eutéctica a temperaturas cercanas a los 1120 C. La curva en rojo, inoculada además de acondicionada, con una reacción eutéctica a temperaturas superiores a 1140 C muestra una buena calidad metalúrgica. La reacción eutéctica de las muestras sin inocular transcurre a temperaturas similares a las del proceso habitual (Figura 53, Figura 58), por lo que se deduce que el acondicionado no llega a incrementar la calidad metalúrgica en el horno de colada, y que los gérmenes obtenidos al acondicionar en la cuchara de tratamiento decaen rápidamente.

Dada la importancia de que el acondicionador reaccione con el caldo antes del tratamiento de Mg, se decidió cubrir el FeSiMg con una mezcla de chapa de acero y desescoriante para lograr retardar el inicio de la reacción de Mg. Se realizó una serie de ensayos para determinar las cantidades adecuadas de cobertura y desescoriante necesarias para lograr retrasar el inicio de la reacción de Mg 2 min después de la finalización del llenado de la cuchara y asegurar, por otro lado, que el desescoriante empleado no producía un efecto negativo sobre el rendimiento de la reacción de Mg. Este modo de trabajo permite introducir el acondicionador al otro lado del tabique, como se representa en la Figura 64. Además se logra asegurar que el caldo base reacciona primero con el acondicionador y, transcurrido un tiempo entre 2-3 min, comienza la reacción de Mg. En los ensayos se ha observado que actuando de este modo la

reacción de Mg, se produce de modo menos violento y se prolonga 2-4 min más que en el proceso habitual.

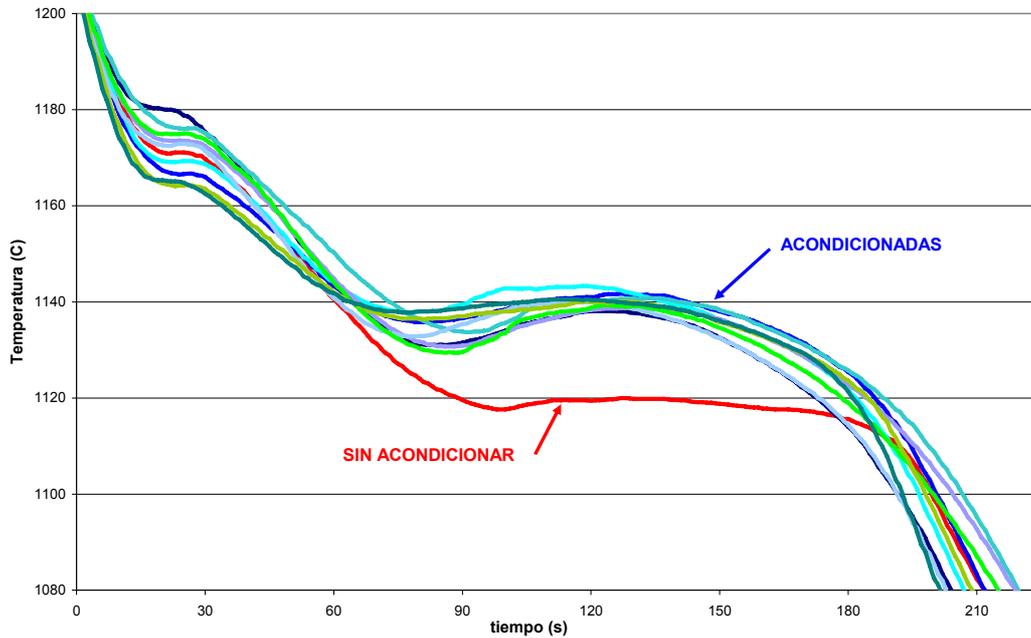


Figura 62: Curvas de enfriamiento obtenidas en la cuchara de tratamiento habiendo colocado el acondicionador en la tapa de la cuchara. Las curvas en tonos azules y verdes se encuentran acondicionadas, apreciándose claramente que su reacción eutéctica transcurre a temperaturas superiores que la curva sin acondicionar, mostrada en rojo.

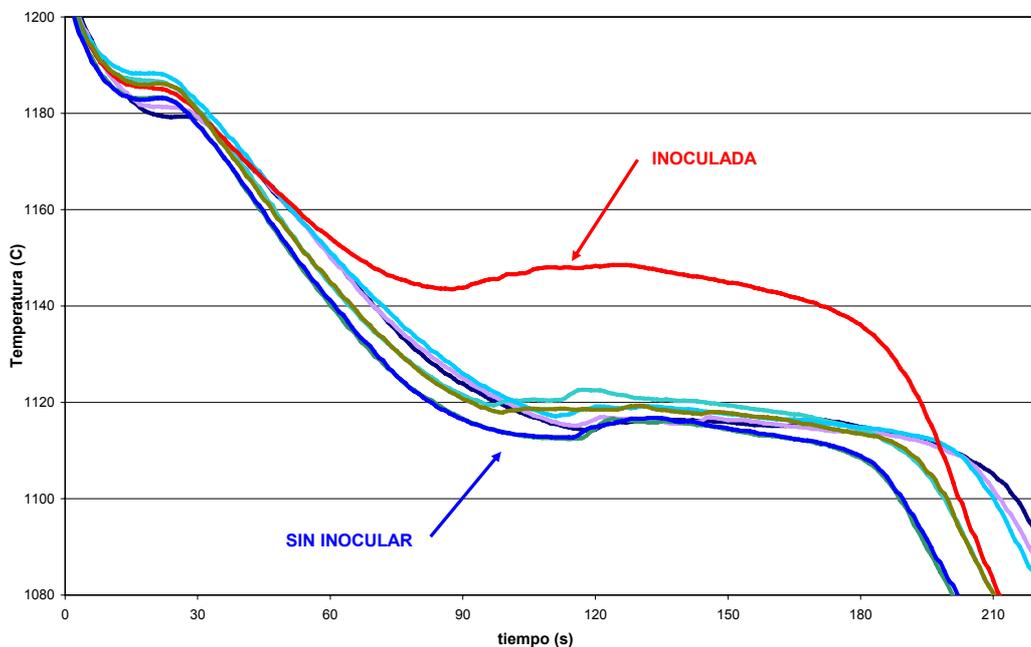


Figura 63: Curvas de enfriamiento obtenidas en el horno de colada tras haber añadido el acondicionador en la tapa de la cuchara de tratamiento. Todas las curvas están realizadas con caldo previamente acondicionado, mostrando las curvas sin inocular, en tonos azules y verdes, una reacción eutéctica a temperaturas inferiores que la muestra inoculada, en rojo.

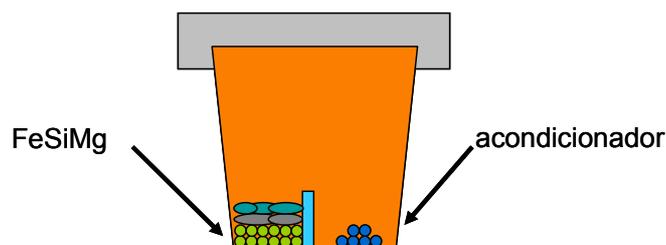


Figura 64: Representación esquemática del modo de adicionar el acondicionador (0,10-0,50 %) cubriendo el FeSiMg (1-1,5 %) con chapas de acero y desescoriante.

En la Figura 65 se muestran las curvas de enfriamiento realizadas en la cuchara de tratamiento tras la operación de desescoriado, habiéndose operado según el esquema de la Figura 64. La reacción eutéctica de todas las curvas transcurre a temperaturas superiores a 1140 C, mostrando el incremento de calidad metalúrgica asociado a la operación de acondicionado.

Las curvas de enfriamiento realizadas tras haber realizado el trasvase al horno de colada se recogen en la Figura 66. Todas las curvas pertenecen a caldo acondicionado, mostrando una reacción eutéctica a temperaturas superiores a 1135 C. Comparando estas curvas con las obtenidas en los primeros ensayos (Figura 63) o las observadas en el proceso habitual (Figura 53 y Figura 58), se aprecia claramente un incremento de temperaturas de la reacción eutéctica entre 15-20 C, indicando el aumento de la calidad metalúrgica.

4.2.3. Discusión de los resultados obtenidos

En los primeros ensayos, en los cuales se adicionaba el acondicionador en la tapa de la cuchara, se observó un incremento de la calidad metalúrgica considerable en las cucharas de tratamiento. Este hecho se refleja claramente en las curvas de enfriamiento de la Figura 62, donde las muestras acondicionadas presentan una reacción eutéctica a temperaturas cercanas a los 1140 C, frente a los 1120 C que muestra la muestra no acondicionada.

En cambio, en el horno de colada no se aprecia un incremento de la calidad metalúrgica. En la Figura 63 se recogen las curvas de enfriamiento de caldo previamente acondicionado, donde la única muestra que presenta una calidad metalúrgica aceptable es la curva en rojo correspondiente a caldo inoculado. La reacción eutéctica de las demás curvas transcurre a temperaturas similares a las del proceso habitual, por lo que se deduce que el acondicionado no llega a incrementar la calidad metalúrgica en el horno de colada.

Colocando el acondicionador en la tapa de la cuchara (Figura 61), se logra que el caldo reaccione con dicho producto según se introduce en la cuchara. Una vez que el caldo supera la altura del tabique de la cuchara, comienza a disolver la cobertura y comienza la reacción de Mg. El tiempo que transcurre antes del comienzo de la reacción de Mg es inferior a 2 min lo cual, y por los resultados obtenidos, es insuficiente para que el acondicionador ejerza su función. Operando de este modo el caldo reacciona simultáneamente con el acondicionador y el FeSiMg. La violencia del tratamiento de Mg y el tipo de escorias de gran tamaño que se generan, pueden arrastrar los gérmenes que produce el acondicionador y motivar el rápido decaimiento observado.

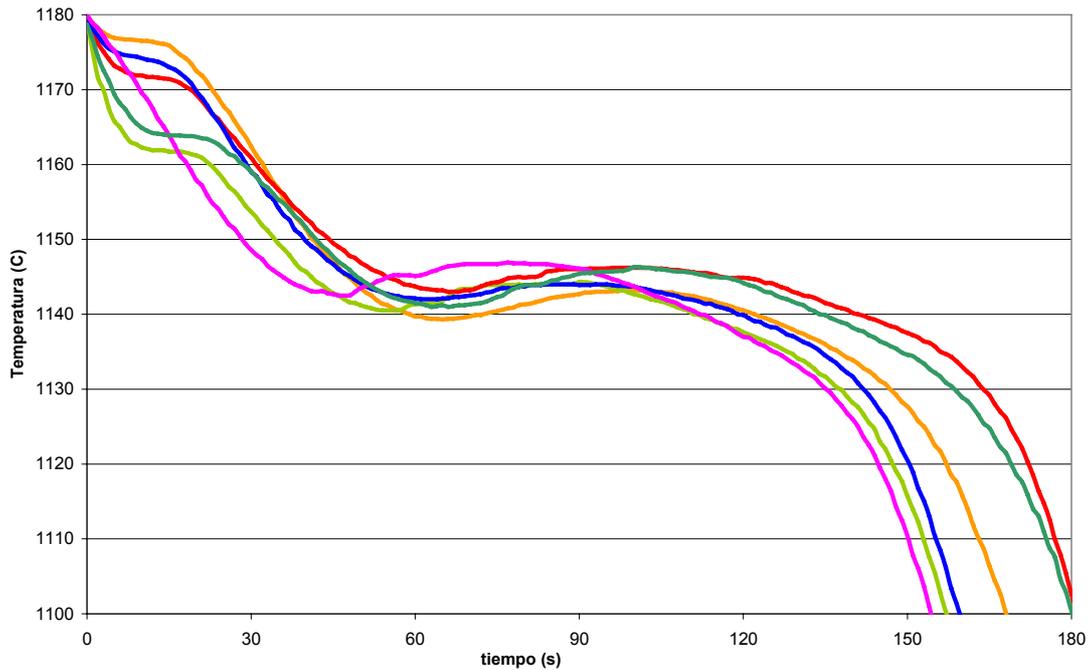


Figura 65: Curvas de enfriamiento obtenidas en la cuchara de tratamiento tras acondicionar y retrasar el inicio de la reacción de Mg. La reacción eutéctica de todas las curvas se produce a temperaturas superiores a 1140 C.

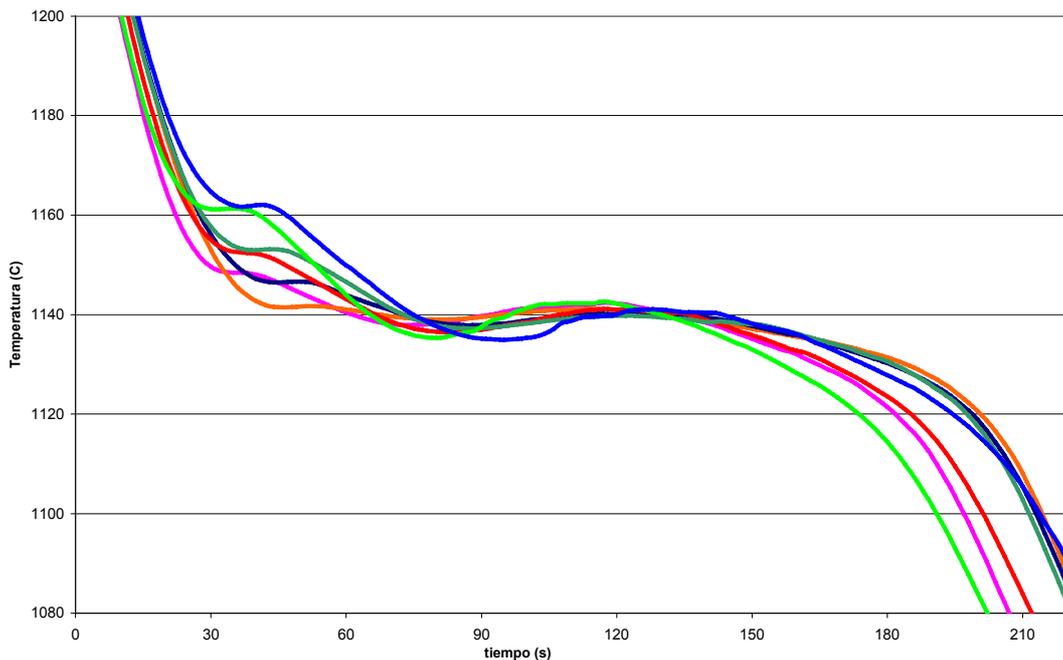


Figura 66: Curvas de enfriamiento obtenidas en el horno de colada tras acondicionar y retrasar el inicio de la reacción de Mg. La reacción eutéctica de todas las curvas transcurre a temperaturas superiores a 1135 C.

Por ello, en los siguientes ensayos se cubrió el FeSiMg con una mezcla de cobertura y de desescorriante con el fin de retardar el inicio de su reacción. Actuando de esta manera, se puede introducir el acondicionador al otro lado del tabique facilitando la operativa (Figura 64) y se asegura que el inicio de la reacción de Mg se produce después de 2 min tras el llenado de la cuchara.

Este hecho además, contribuye positivamente a incrementar el rendimiento del tratamiento de Mg, ya que el vapor de Mg que se genera durante la reacción atraviesa toda la altura del caldo.

Las curvas de enfriamiento realizadas en esta segunda fase de ensayos, muestran un incremento de la calidad metalúrgica, tanto en la cuchara de tratamiento, Figura 65, como en los hornos de colada, Figura 66. En ambas figuras la reacción eutéctica transcurre sobre los 1140 C, superiores a las temperaturas habituales y propias de la solidificación gris o según el diagrama estable Fe-C.

Los resultados de este modo de operar indican que los gérmenes formados por el acondicionador no sufren decaimiento, y contribuyen al incremento de la calidad metalúrgica del caldo presente en los hornos de colada, confirmando la información reflejada en el estudio del arte y los resultados recogidos en diferentes artículos.

Dados los resultados positivos obtenidos, se ha empleado esta última metodología de cubrir el FeSiMg con cobertura y desescoriente y colocar el acondicionador al otro lado del tabique (Figura 64), para realizar el resto de la experimentación, la cual se describe en los siguientes apartados.

4.3. Estudio del incremento de la calidad metalúrgica

4.3.1. Resultados del análisis térmico

La Figura 67 presenta a modo de resumen el incremento de la calidad metalúrgica observado en las curvas de enfriamiento al acondicionar el caldo. Se han incluido muestras sin acondicionar en azul, para destacar el incremento de nivel de temperatura a la cual transcurre la reacción eutéctica de las muestras acondicionadas en rojo. En la Figura 67-a se muestran las curvas de enfriamiento en la cuchara de tratamiento y en la Figura 67-b las curvas correspondientes al horno de colada.

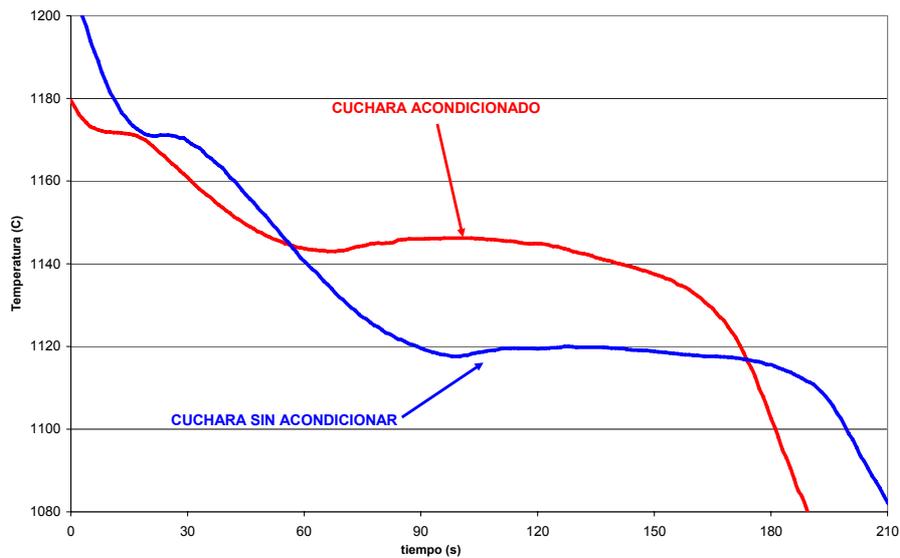
En ambos casos se aprecia un incremento de 20 C entre la reacción eutéctica de las muestras acondicionadas y sin acondicionar. El caldo acondicionado en el horno de colada presenta una T_{Emin} de 1135 C, observándose un leve decaimiento frente al caldo de la cuchara de tratamiento, que presenta una T_{Emin} de 1142 C.

Para comprobar si el incremento de calidad metalúrgica observado en las curvas de enfriamiento del caldo acondicionado se refleja en la microestructura se realizaron micrografías sobre diferentes *Quick-Cups*. La Figura 68 y la Figura 69 muestran la microestructura de dos *Quick-Cups* recogidos en la cuchara de tratamiento y en el horno de colada después de haber acondicionado el caldo. Ambos *Quick-Cups* presentan nódulos de grafito acompañados por malformación grafitica y ausencia de Fe_3C primaria. El ataque con Nital revela una matriz con un porcentaje muy elevado de perlita (> 90 %), observándose una capa fina de ferrita alrededor de los nódulos de grafito.

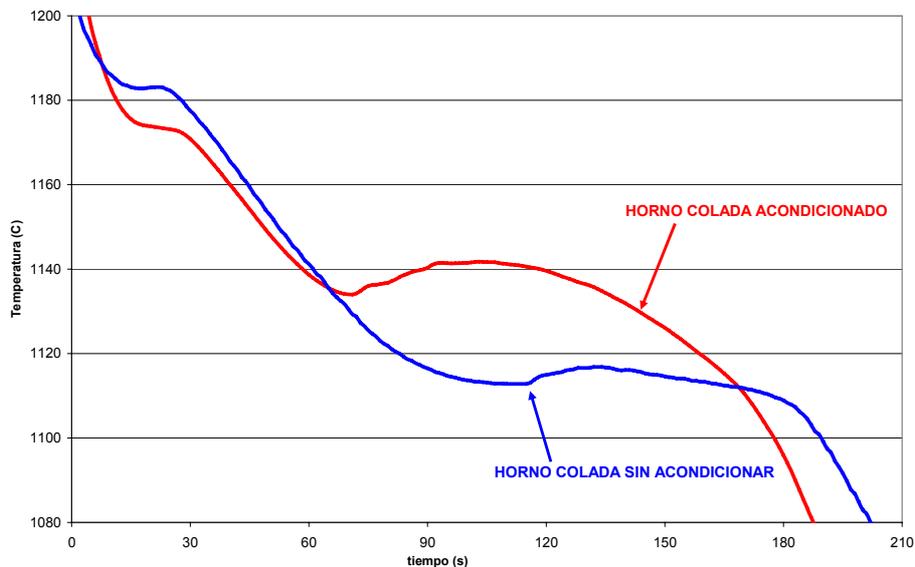
Los *Quick-Cups* correspondientes al caldo no acondicionado, es decir, al caldo producido según la metodología habitual presentan una microestructura más deficiente. En la cuchara de tratamiento (Figura 55-a) se observa un bajo índice

de esferoidización, frente a los nódulos observados en el caldo acondicionado (Figura 68-a). En la unidad de colada el caldo no acondicionado (Figura 56-b) presentaba un alto porcentaje de Fe_3C primaria, mientras que el caldo acondicionado muestra una microestructura libre de esta fase indeseada (Figura 69-b).

La microestructura obtenida en el *Quick-Cup* de la línea de colada (Figura 69) presenta una mayor malformación gráfica y una menor nodularidad, que la lograda en la cuchara de tratamiento (Figura 68). Este resultado refleja una pérdida de calidad metalúrgica en el horno de colada, frente al estado del caldo en la cuchara de tratamiento.



a



b

Figura 67: Aumento de la calidad metalúrgica originada por el acondicionado. a) Tras la operación de desescoriado en la cuchara de tratamiento de Mg el caldo acondicionado (rojo) solidifica a temperaturas superiores que el caldo sin acondicionado (azul). b) En los hornos de colada el caldo acondicionado (rojo) presenta también una reacción eutéctica a temperaturas superiores que el caldo sin acondicionado (azul).

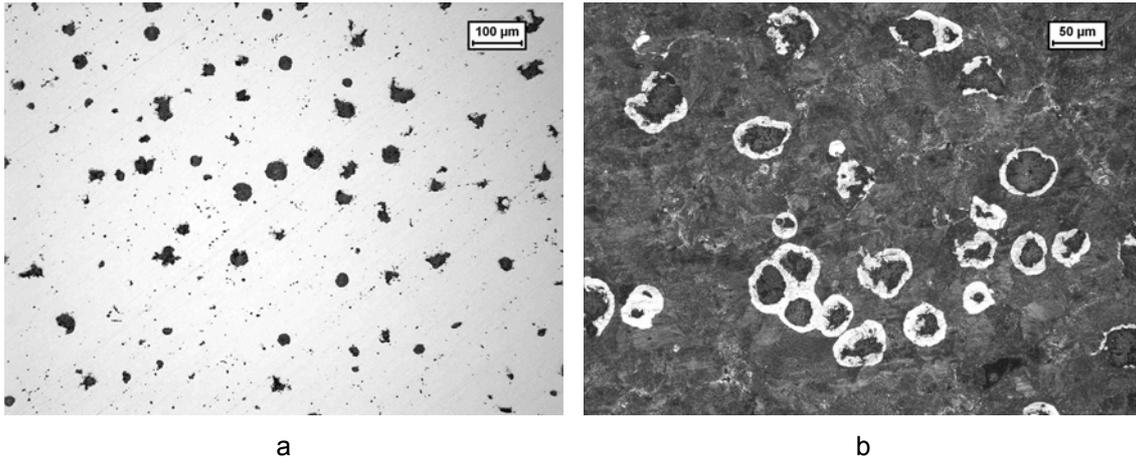


Figura 68: Micrografías realizadas en un *Quick-cup* de la cuchara de tratamiento tras haber acondicionado el caldo. a) Se observan nódulos de grafito acompañados de malformación. b) La matriz muestra un porcentaje muy elevado de perlita, con una capa delgada de ferrita alrededor de los nódulos de grafito.

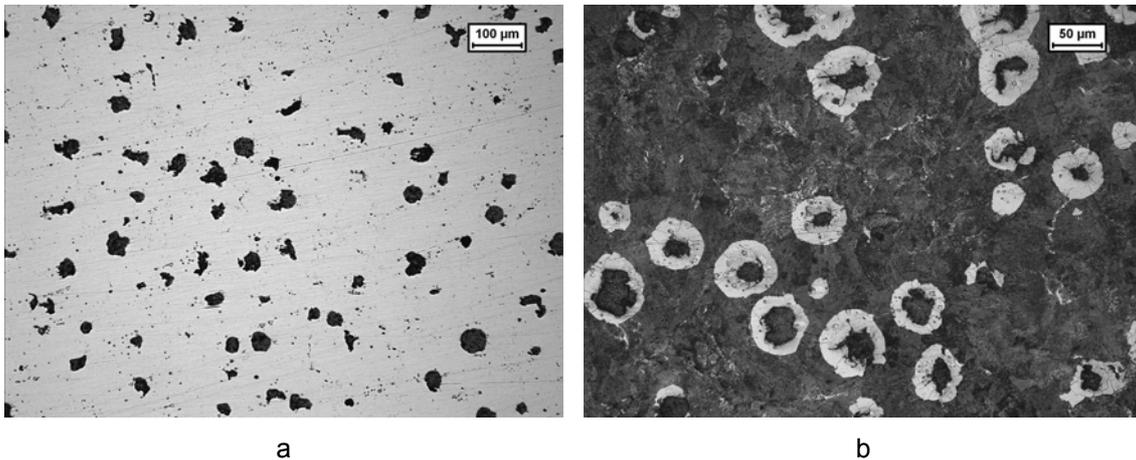


Figura 69: Micrografías realizadas en un *Quick-cup* del horno de colada tras haber acondicionado el caldo. a) Se aprecian nódulos de grafito y malformación. b) La matriz es mayoritariamente perlítica, con una capa delgada de ferrita alrededor de los nódulos de grafito.

4.3.2. Composición química

La Tabla 8 muestra los resultados del análisis composicional realizado sobre las medallas recogidas durante la realización del ensayo. El espectrómetro de VLU no puede determinar el contenido de Ba, por ello se subcontrató este servicio, habiéndose empleado diferentes métodos. Los resultados indicaban una concentración de Ba menor de 3 ppm para todas las muestras analizadas, es decir, no se detecta un incremento de este elemento en la composición.

Al comparar las medallas acondicionadas y sin acondicionar, se observa únicamente un ligero incremento en el contenido de Si y Al para el caldo acondicionado.

Tabla 8: Composición química de las medallas extraídas durante la realización de la prueba sobre la referencia CALIPER-1.

C	Si	Mn	S	P	Cu	Mg	Ti	Al	Zn	C _{eq}
SIN ACONDICIONAR										
3,47	2,49	0,20	0,006	0,023	0,315	0,035	0,030	0,008	0,146	4,30
3,50	2,55	0,20	0,006	0,022	0,317	0,039	0,030	0,008	0,143	4,35
3,48	2,55	0,20	0,006	0,025	0,321	0,039	0,030	0,008	0,145	4,33
CALDO ACONDICIONADO (Ba)										
3,45	2,56	0,20	0,006	0,022	0,322	0,038	0,030	0,009	0,142	4,30
3,46	2,54	0,20	0,006	0,025	0,302	0,038	0,030	0,01	0,147	4,30
3,46	2,55	0,19	0,006	0,024	0,332	0,035	0,030	0,011	0,144	4,31
3,43	2,56	0,20	0,006	0,024	0,287	0,034	0,030	0,011	0,142	4,28
3,43	2,54	0,20	0,006	0,023	0,298	0,032	0,030	0,011	0,140	4,27
3,41	2,50	0,20	0,006	0,024	0,302	0,035	0,030	0,011	0,149	4,24
3,45	2,51	0,19	0,006	0,023	0,307	0,036	0,031	0,012	0,157	4,28
3,47	2,37	0,19	0,006	0,022	0,301	0,038	0,032	0,012	0,174	4,26
3,45	2,50	0,19	0,006	0,025	0,317	0,039	0,032	0,013	0,185	4,28
3,42	2,52	0,19	0,006	0,022	0,320	0,038	0,031	0,012	0,179	4,26
3,44	2,51	0,19	0,006	0,025	0,323	0,037	0,031	0,012	0,176	4,27
3,38	2,52	0,19	0,006	0,024	0,313	0,033	0,031	0,012	0,177	4,22

4.3.3. Discusión de los resultados obtenidos

El análisis microestructural refleja plenamente el incremento de calidad metalúrgica observado en las curvas de enfriamiento al acondicionar el caldo. Las curvas de enfriamiento del caldo acondicionado, tanto en la cuchara de tratamiento como en el horno de colada (Figura 67), presentan modelos de solidificación propios del diagrama estable.

El incremento de calidad metalúrgica en la cuchara de tratamiento se aprecia con mayor claridad en las curvas de enfriamiento (Figura 67-a), apreciándose como la reacción eutéctica del caldo acondicionado transcurre por encima de 1140 C, frente a los 1120 C del caldo sin acondicionar. En cambio, en la microestructura de los *Quick-Cups*, tan solo se aprecia un incremento en el índice de esferoidización frente al caldo no acondicionado (Figura 55, Figura 68).

Esta leve mejora observada en la microestructura se debe a que los gérmenes creados durante el tratamiento de Mg no decaen en el instante de la toma de la muestra (tras la operación de desescoriado, < 45 s), tanto para el caldo sin acondicionar como para el acondicionado. Por lo tanto, es difícil de apreciar el incremento de la calidad metalúrgica en el análisis microestructural realizado sobre ambos *Quick-Cups*.

Por el contrario, en los hornos de colada el incremento de calidad metalúrgica se aprecia tanto en las curvas de enfriamiento como en la microestructura de los *Quick-Cups*. Las curvas de enfriamiento muestran que la reacción eutéctica transcurre levemente por debajo de 1140 C para el caldo acondicionado, mientras que el caldo sin acondicionar no supera los 1120 C. Los *Quick-Cups* del

caldo acondicionado muestran una microestructura libre de Fe_3C primaria y una buena precipitación grafitica con cierta malformación (Figura 69). Sin embargo, los *Quick-Cups* no acondicionados muestran en este punto presencia masiva de Fe_3C primaria.

Tanto el análisis térmico como el microestructural de los *Quick-Cups* reflejan una leve pérdida de calidad metalúrgica del caldo acondicionado presente en el horno de colada frente al de la cuchara de tratamiento. Esta pérdida de calidad metalúrgica está asociada a los fenómenos de decaimiento típicos de las operaciones de trasvase y mayor tiempo de permanencia. De todos modos, la calidad metalúrgica que presenta el caldo acondicionado en los hornos de colada es aceptable, ya que su solidificación es propia de las fundiciones grises.

Los resultados del análisis composicional no muestran diferencias considerables entre el caldo acondicionado y sin acondicionar. En el caldo acondicionado solamente se aprecia un ligero incremento del Si y Al, hecho lógico ya que ambos elementos son componentes de la ferroaleación. En cambio, no se ha detectado la presencia de Ba, posiblemente porque la mayoría de este producto pasa a la escoria en la cuchara de tratamiento al reaccionar con el S y O_2 .

El incremento de calidad metalúrgica observado al acondicionar el caldo contribuye de manera positiva a incrementar la seguridad del proceso de elaboración del caldo. En la Figura 70 se compara el incremento de calidad metalúrgica asociado a la inoculación, tanto del caldo acondicionado (Figura 70-b) como sin acondicionar (Figura 70-a). La curva de solidificación roja corresponde al caldo presente en el horno de colada y la azul al caldo una vez inoculado.

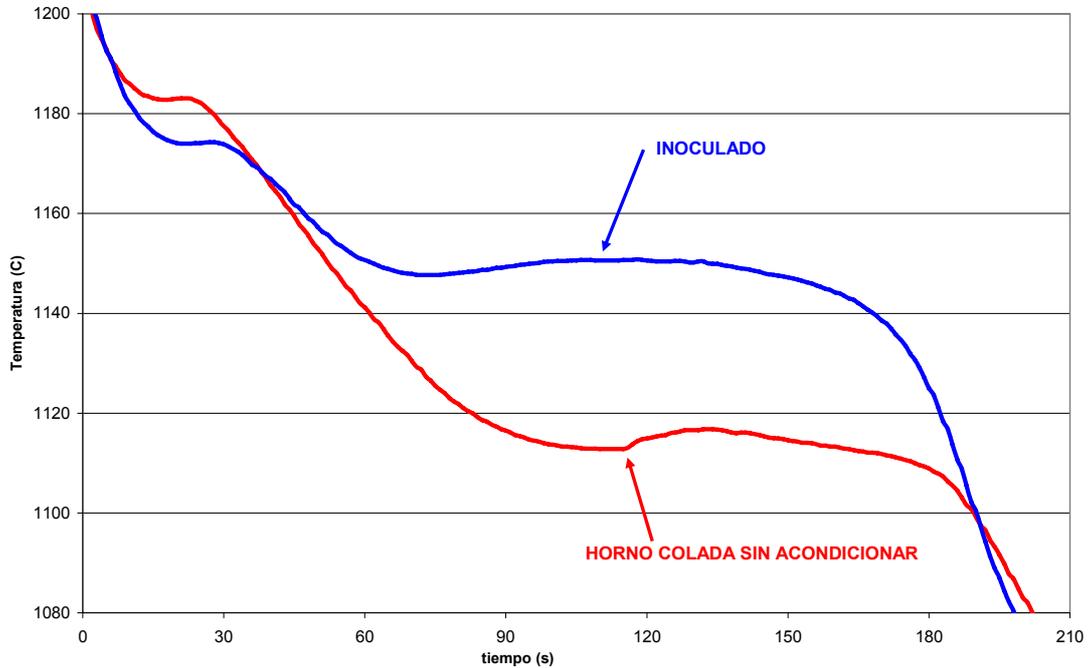
En la Figura 70-a se aprecia como los gérmenes producidos al inocular elevan la temperatura de solidificación, mostrando que la reacción eutéctica del caldo inoculado (azul) transcurre sobre los 1150 C, mientras que la del caldo sin acondicionar (rojo) no supera los 1120 C. Existe una diferencia de más de 30 C entre la solidificación del caldo inoculado y sin inocular.

Al acondicionar el caldo Figura 70-b, se incrementa la calidad metalúrgica del caldo presente en el horno de colada (rojo) transcurriendo la reacción eutéctica sobre los 1140 C, la inoculación aumenta el rango de temperaturas hasta los 1150 C (azul). En este caso, la diferencia entre la solidificación del caldo inoculado y sin inocular es de más de 10 C.

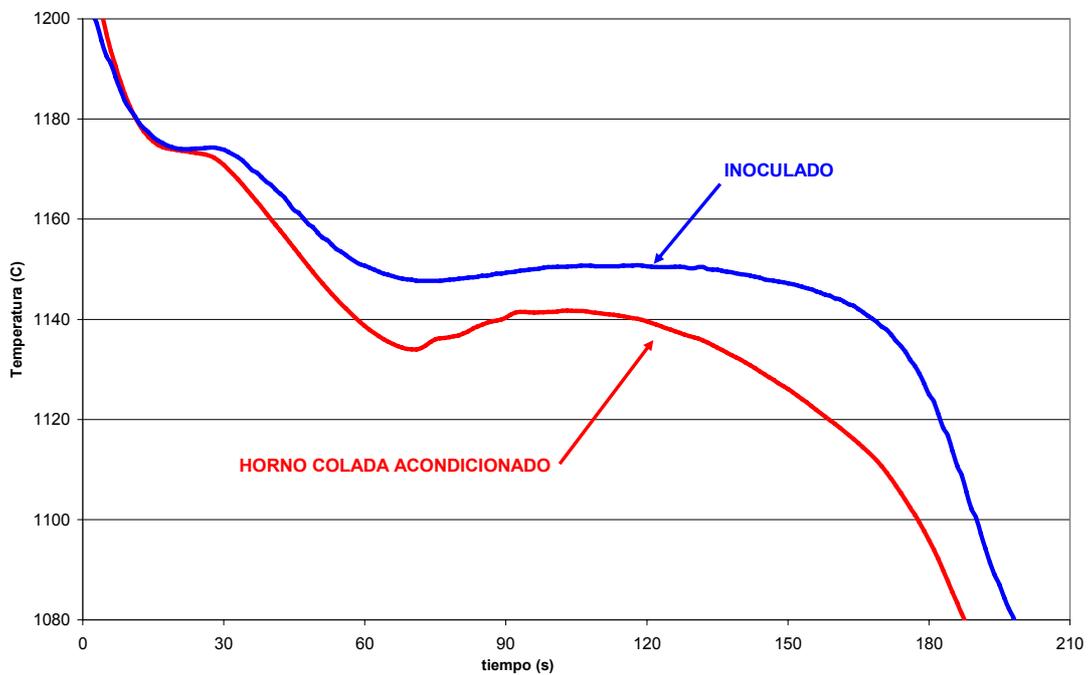
Este hecho refleja claramente que la nueva etapa de acondicionado incrementa la seguridad del proceso, ya que un leve error en la inoculación en vena (desvío del chorro de colada, desacople entre el inicio del llenado y la adición del inoculante) no tendría consecuencias nefastas (piezas blancas, malformaciones grafiticas), debido a la buena calidad metalúrgica que presenta el caldo en el horno de colada.

Además, se abre la posibilidad de disminuir la cantidad de inoculante adicionada en vena de colada. Si comparamos las curvas de la Figura 70, la adición de inoculante logra aumentar 30 C la reacción eutéctica del caldo sin acondicionar. Al acondicionar el caldo, este presenta una mejor calidad metalúrgica, por lo tanto la cantidad de inoculante necesaria para incrementar la reacción eutéctica 10 C y llegar al nivel anterior será menor. Debido por un lado a que VLU produce componentes de seguridad, y principalmente por la geometría de las piezas, no se puede pensar en eliminar la etapa de inoculación. Por lo general

los calipers presentan un reducido espesor en la zona de la *pata* (Figura 59), debido a la velocidad excesiva de enfriamiento de esta zona y sin la aportación extra de los gérmenes de la inoculación sería inevitable la aparición de algo de Fe_3C primaria.



a



b

Figura 70: Incremento de la calidad metalúrgica del caldo presente en el horno de colada al ser inoculado. a) Metodología habitual de VLU, el caldo sin acondicionar presenta un aumento de 30 C en la reacción eutéctica a ser inoculado. b) El caldo acondicionado muestra un incremento de 10 C en el palier eutéctico.

4.4. Modificación de la microestructura de las piezas y de las propiedades mecánicas

4.4.1. Transformación de la microestructura

El incremento de calidad metalúrgica logrado al acondicionar el caldo, como se ha visto en el apartado anterior, modifica la microestructura de los *Quick-Cups* analizados. De este modo, se aprecia en la cuchara de tratamiento un incremento del número de nódulos de grafito frente al caldo no acondicionado (Figura 55 y Figura 68) y en la unidad de colada además ausencia de Fe_3C primaria (Figura 56 y Figura 69). Por lo tanto es de esperar también, que la microestructura de las piezas sufra alguna alteración. En las siguientes figuras se recogen diferentes micrografías realizadas en las probetas extraídas de las zonas indicadas en la Figura 59 sobre la referencia CALIPER-1, comparando la microestructura formada con el caldo sin acondicionar y acondicionado.

En la Figura 71 se muestran las micrografías de la *pata*. Se aprecia una mayor densidad grafitica para el caldo acondicionado previamente, los esferoides presentan un menor tamaño y menos dispersión de dimensiones. Se observa un aumento importante del contenido de ferrita en la matriz del caldo acondicionado.

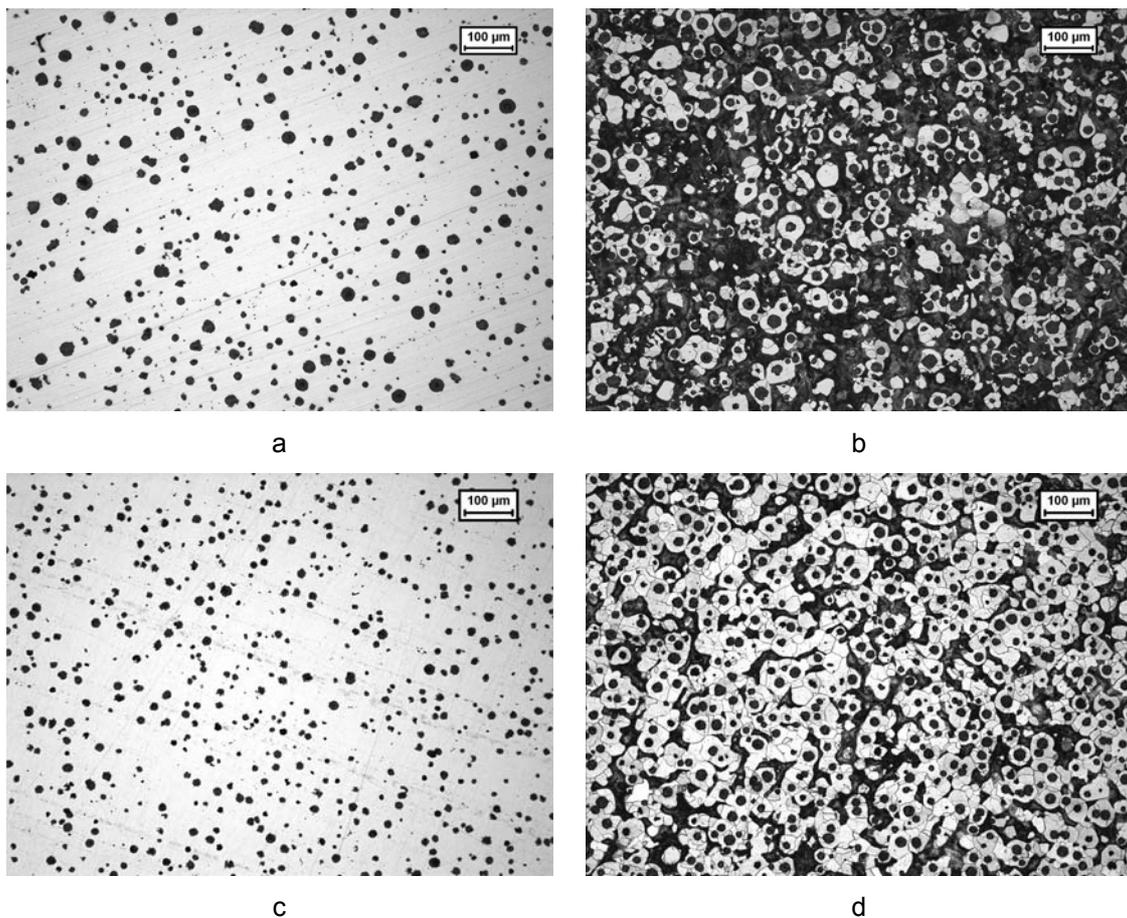


Figura 71: Comparación de la microestructura de la *pata* (ref. CALIPER-1) con el caldo sin acondicionar y acondicionado. a, b) Caldo sin acondicionar. Se observa una densidad grafitica de 150 esf/mm² con grafitos de tamaño 6-7-8. La matriz es ferrítico-perlítica (30-70%). c, d) Caldo acondicionado. Se aprecian grafitos de tamaño 7-8 y

una densidad de 200 esf/mm². La matriz es mayoritariamente ferrítica (80 %) siendo el resto perlita (20 %).

La microestructura de la *oreja* se recoge en la Figura 72. El caldo acondicionado presenta una mayor densidad gráfica y menor malformación; además presenta un mayor número de grafitos de menor tamaño. La matriz del caldo acondicionado muestra un mayor porcentaje de ferrita.

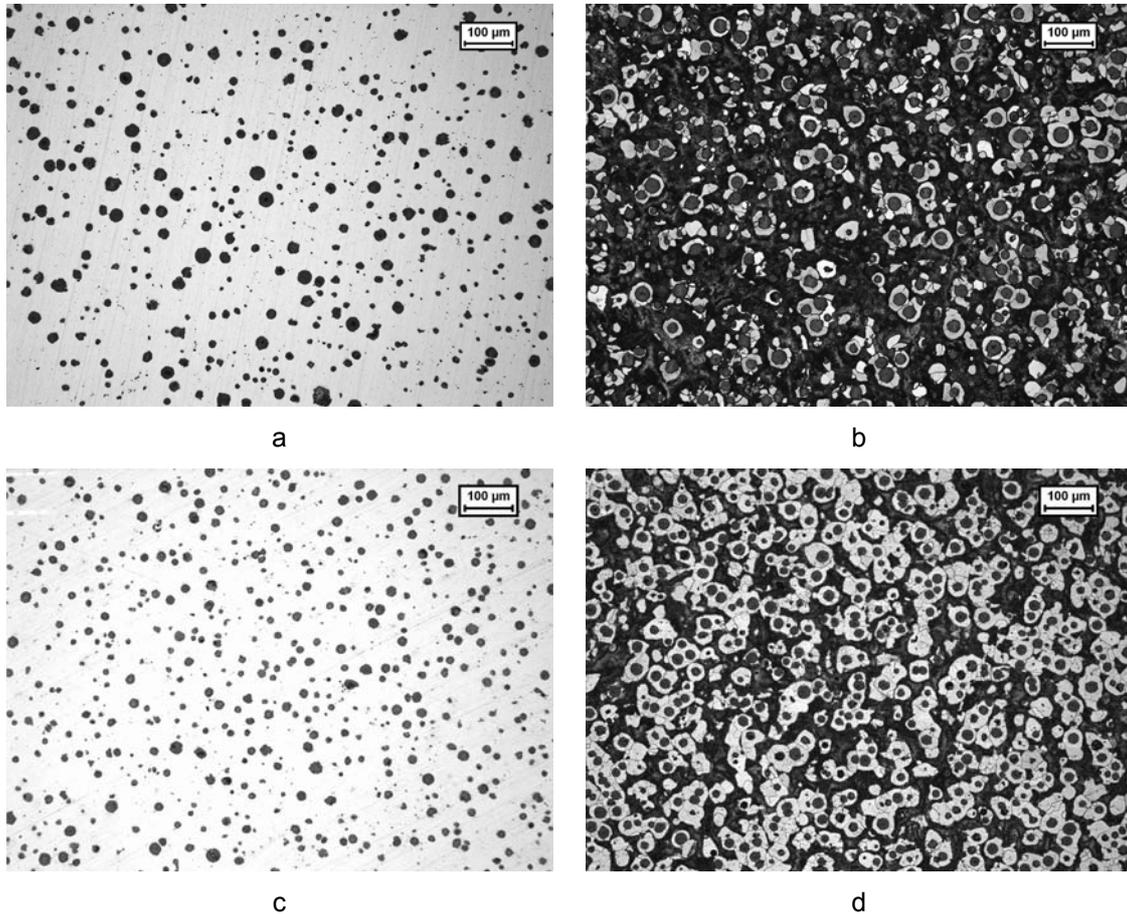


Figura 72: Comparación de la microestructura de la *oreja* (ref. CALIPER-1) con el caldo sin acondicionar y acondicionado. a, b) Caldo sin acondicionar. Se aprecia una densidad de 150 esf/mm² con grafitos de tamaño 6 y 8. La matriz es principalmente perlítica apreciándose ferrita (10 %) alrededor de los nódulos. c, d) Caldo acondicionado. Los grafitos presentan un tamaño 6-7 con una densidad de 250 esf/mm². La matriz es ferrítico-perlítica (30-70%).

En la Figura 73 se presentan las micrografías realizadas en el *lomo*. El caldo acondicionado presenta un mayor número de nódulos con algo menos de malformación y un diámetro ligeramente menor. Su matriz presenta un mayor porcentaje de ferrita frente al caldo sin acondicionar.

En todas las probetas, comparando la microestructura del caldo sin acondicionar con el acondicionado, se aprecia un aumento del número de nódulos, un incremento de la nodularidad y una disminución del diámetro medio de los nódulos, acompañado de una mejor distribución y mayor homogeneidad en el tamaño de los mismos. Se observa, también para todas las probetas, una ferritización importante de la matriz, aumentado un 50 % el contenido de ferrita al acondicionar el caldo.

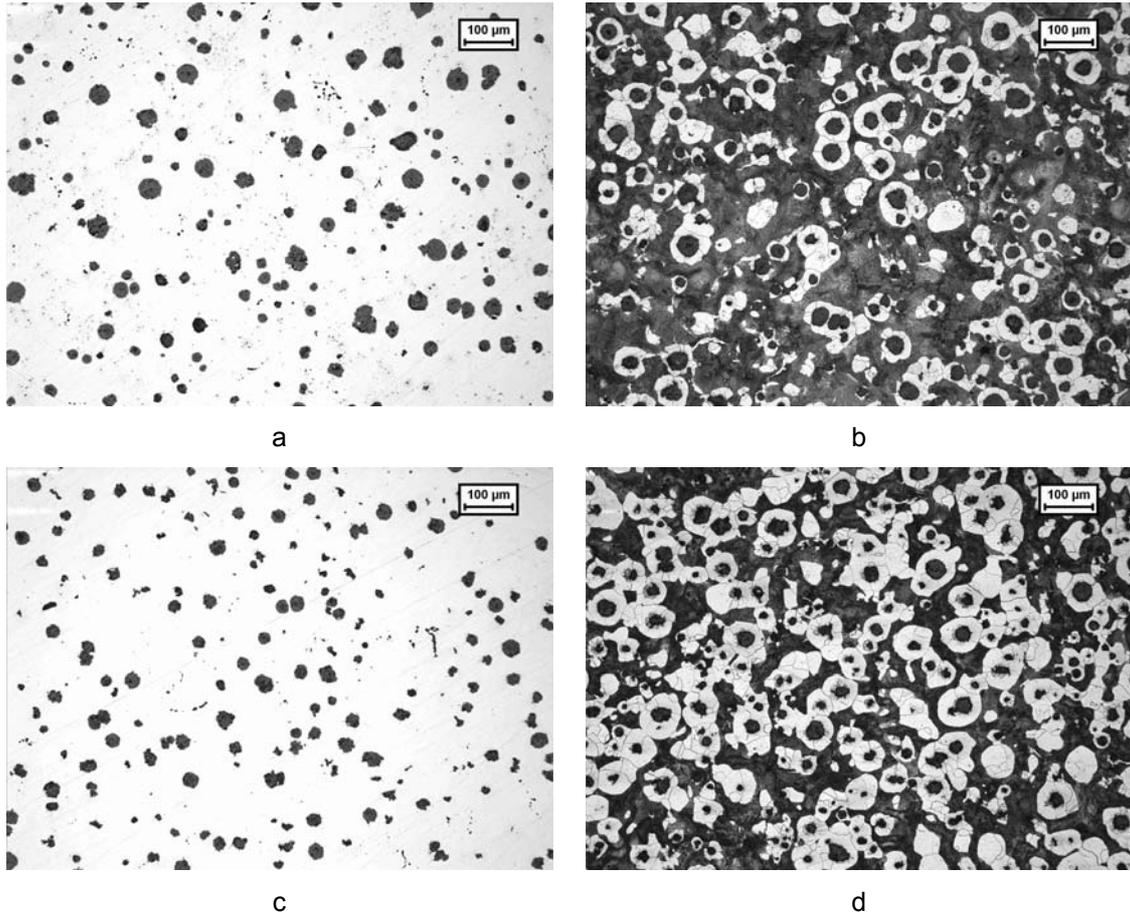


Figura 73: Comparación de la microestructura del *lomo* (ref. CALIPER-1) con el caldo sin acondicionar y acondicionado. a, b) Caldo sin acondicionar. Se observan grafitos de tamaño 5-6 con algo de malformación y 100 esf/mm². El ataque con Nital revela una matriz principalmente perlítica (80-90 %) siendo el resto ferrita. c, d) Caldo acondicionado. Se aprecia una densidad gráfitica de 125 esf/mm² con un tamaño 6 y algo de malformación. La matriz presenta ferrita (65 %) rodeando los nódulos siendo el resto perlita (35 %).

4.4.2. Gérmenes observados en los nódulos de grafito

En la Figura 74 se presentan diferentes imágenes realizadas con el microscopio electrónico de MGEP, donde se observan gérmenes dentro de los nódulos de grafito. Estos gérmenes o inclusiones se distinguen por presentar una textura diferente al grafito (Figura 74-a, Figura 74-c) y muestran una morfología poligonal, adoptando en la sección una estructura hexagonal (Figura 74-b, Figura 74-e, Figura 74-f).

Esta morfología se aprecia claramente en la Figura 74-e y en el detalle de la Figura 74-f, donde se observa un hueco hexagonal en el núcleo del nódulo de grafito, lugar que pudo haber ocupado un germen desprendido durante la preparación de la muestra.

En la Figura 74-a y Figura 74-c se observan dos gérmenes sobre los cuales precipita el carbono, adaptando al principio un contorno poligonal con textura más irregular, el cual se amplía radialmente adoptando finalmente un contorno circular. Este hecho, junto con el cambio de textura, se advierte mejor en las

imágenes realizadas a mayor aumento de ambos gérmenes recogidos en las Figura 74-b y Figura 74-d.

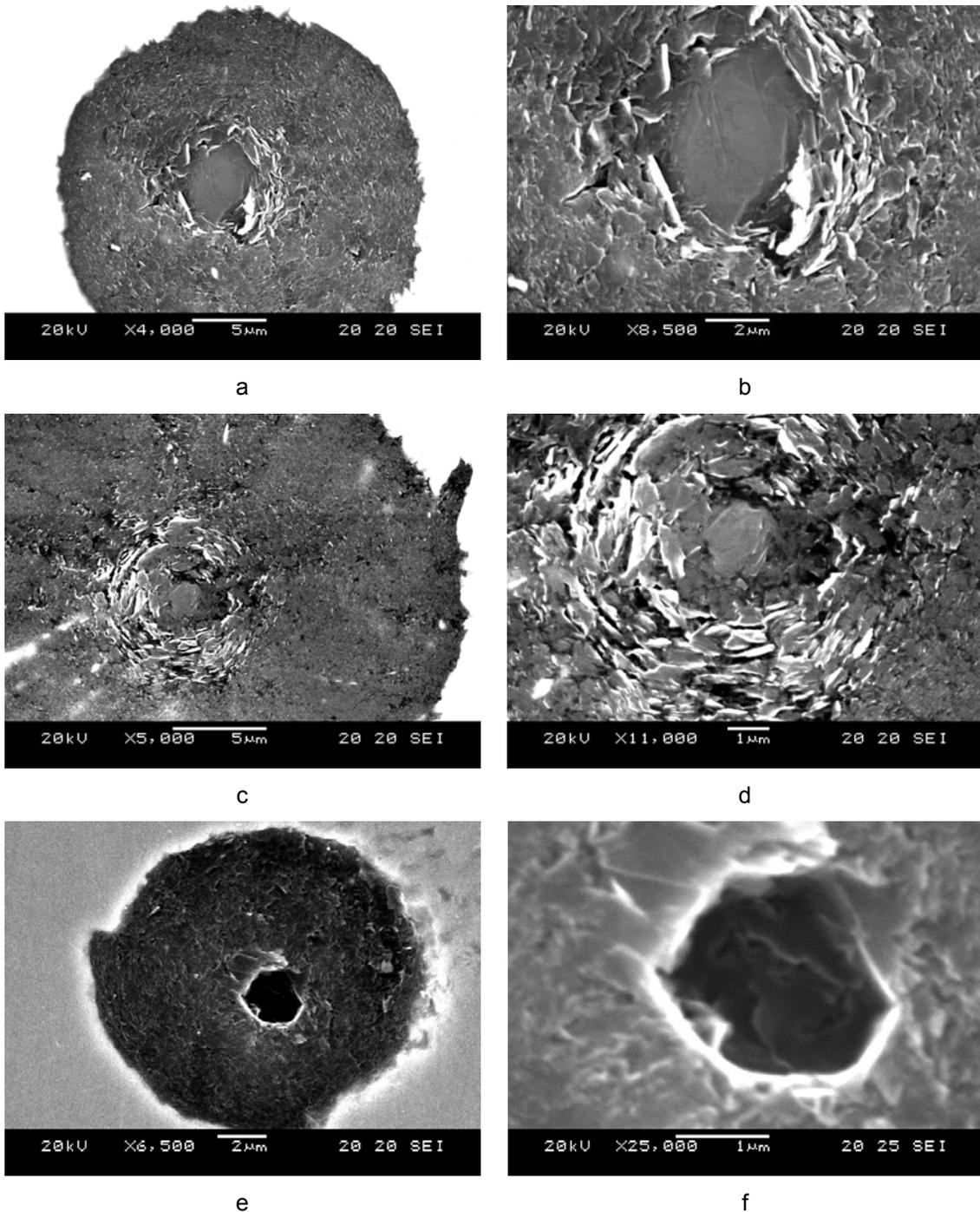
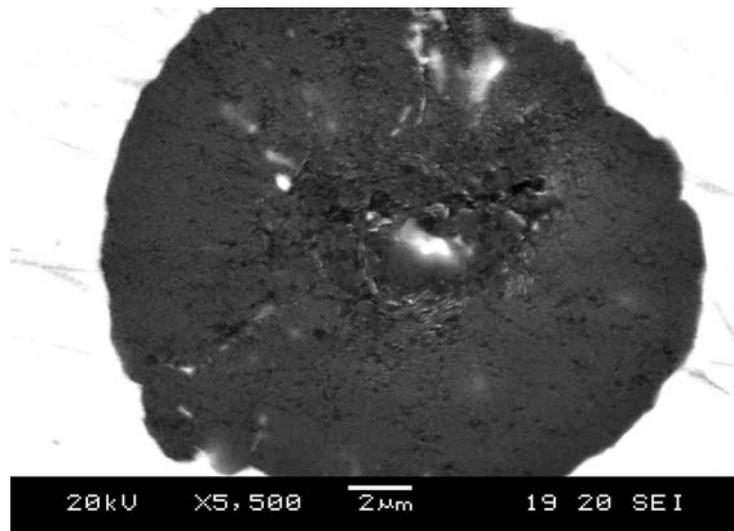


Figura 74: Gérmenes observados mediante microscopía electrónica. a) Dentro del grafito se distingue el germen gracias a la diferencia de textura que presenta. b) En la imagen realizada a mayores aumentos se observa que el germen presenta una morfología hexagonal. c, d) El grafito presenta un germen en el centro, sobre el cual se deposita el C adoptando al principio un contorno poligonal, el cual se amplía radialmente formando finalmente un perfil circular. e, f) Se aprecia en el centro del grafito un hueco hexagonal, donde pudo haberse alojado un germen desprendido durante la preparación de la probeta.

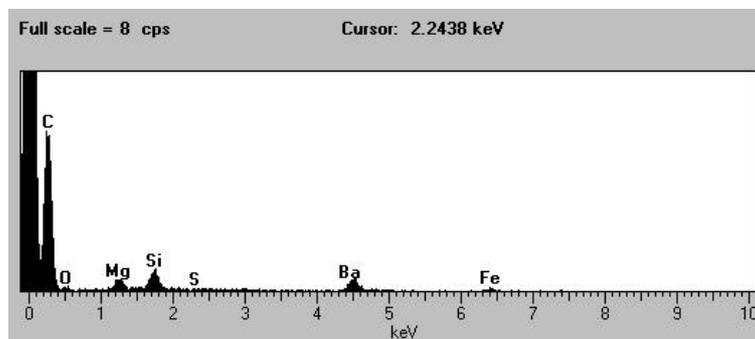
Dado el pequeño tamaño que presentan los gérmenes, al realizar el microanálisis se excitan inevitablemente otros elementos que se encuentran dentro del volumen de interacción. Además durante la adquisición de imágenes y realización del microanálisis se ha observado que las probetas se cargan eléctricamente e incluso se queman.

Las siguientes figuras recogen alguno de los espectros realizados sobre probetas acondicionadas con Ba en diferentes días de ensayo. El análisis de composición realizado con el detector de Rayos X sobre los gérmenes revela la presencia de O₂, Mg, Si y Ba en la Figura 75, O₂, Mg, Si y S en la Figura 76 y O₂, Mg, S, Ca y Ba en las Figura 77 y Figura 78. Muchas veces la señal detectada de los diferentes elementos presenta una intensidad muy baja, y en alguna ocasión no se ha detectado S (Figura 75), Si (Figura 77 y Figura 78) ni Ba (Figura 76).

Por otro lado, el Ba cuyo número atómico es 56 presenta el pico principal por encima del valor máximo del detector ($K_{\alpha 1}(\text{Ba}) = 32,191 \text{ eV}$). Por lo tanto solo se puede detectar el Ba mediante sus picos secundarios ($L_{\alpha 1}(\text{Ba}) = 4,467 \text{ eV}$ y $L_{\beta 1}(\text{Ba}) = 4,828 \text{ eV}$). Estos valores son muy cercanos a los picos principales del Ti, dificultando este hecho la diferenciación entre los dos elementos (núm. atómico 22, $K_{\alpha 1}(\text{Ti}) = 4,510 \text{ eV}$ y $K_{\beta 1}(\text{Ti}) = 4,931 \text{ eV}$).



a



b

Figura 75: Germen encontrado en una probeta acondicionada con Ba. a) Dentro del grafito se diferencia el germen gracias al brillo y al cambio de textura. b) El espectro de composición del germen indica la presencia de O₂, Mg, Si y Ba.

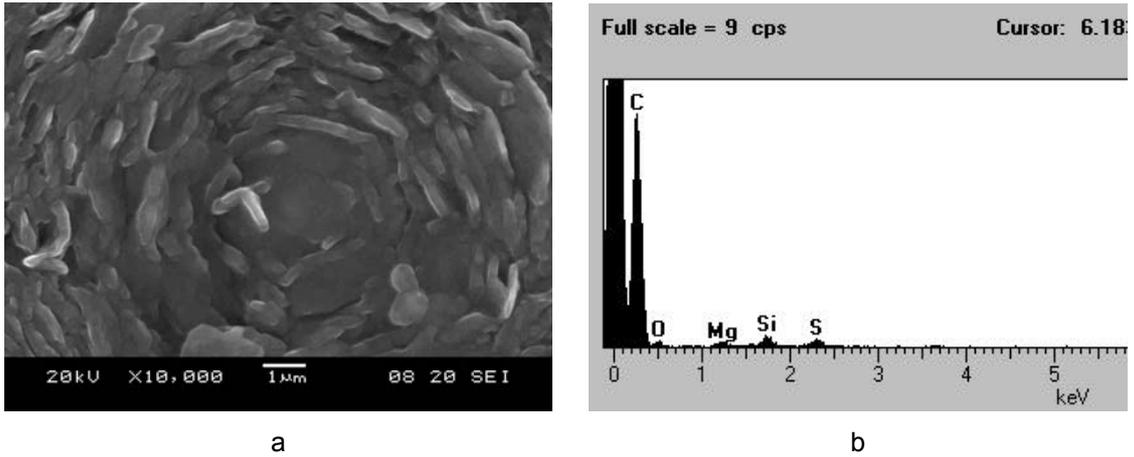


Figura 76: Germen encontrado en una probeta acondicionada con Ba. a) Sobre el germen se deposita el C adoptando un contorno poligonal, el cual se amplía radialmente formando finalmente un perfil circular. b) El espectro de composición muestra indicaciones débiles de O₂, Mg, Si y S.

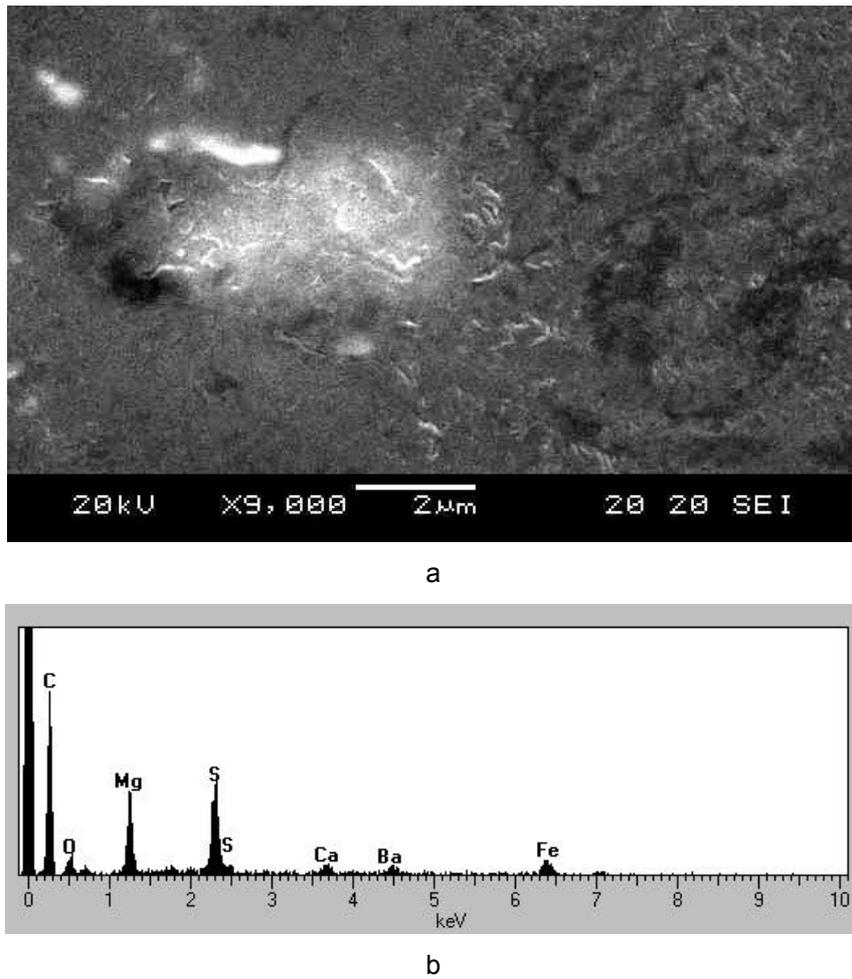


Figura 77: Germen encontrado en una probeta acondicionada con Ba. a) Dentro del grafito se aprecia el germen gracias a su mayor brillo. b) El espectro de composición del germen indica la presencia de O₂, Mg, S, Ca y Ba.

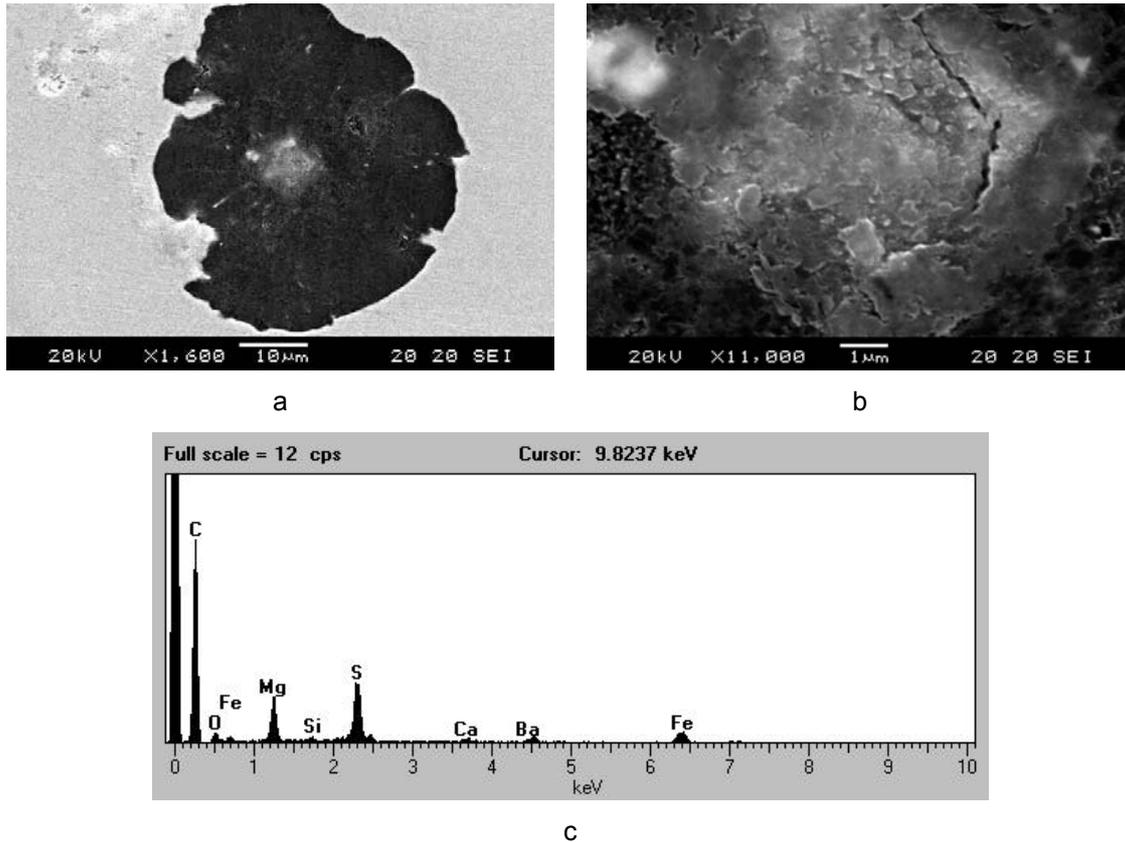


Figura 78: Germen encontrado en una probeta acondicionada con Ba. a) Se logra diferenciar el germen gracias al mayor brillo y a la diferencia de textura. b) Detalle a mayor aumento del germen. c) Su espectro de composición muestra la presencia de O₂, Mg, S, Ca y Ba.

4.4.3. Variación de las propiedades mecánicas

Las probetas de tracción y de resiliencia se mecanizaron del *lomo* de varias piezas separadas durante la realización de las pruebas. En el ejemplo seleccionado se han mecanizado 3 probetas para la realización del ensayo de tracción. En la Tabla 9 y la Figura 79 se recogen los resultados.

Las probetas correspondientes al caldo sin acondicionar muestran en el diagrama de tracción (Figura 79, en tonos azules) un recorrido similar, al igual que las acondicionadas (Figura 79, en tonos rojizos), apreciándose un comportamiento claramente diferenciado entre los dos grupos. Se observa una mayor resistencia para el caldo no acondicionado, mientras que las acondicionadas muestran un mayor alargamiento a la rotura. Las probetas acondicionadas presentan una disminución de menos de 100 Mpa en la tensión máxima y un aumento del 7 % en el alargamiento a la rotura (Tabla 9).

En la Tabla 10 se muestran los resultados del ensayo Charpy realizado a diferentes temperaturas, además de los valores de dureza medidos sobre la propia piel de fundición. Se observa una mayor dureza para las piezas producidas según la metodología habitual y mejores valores de resiliencia para el caldo acondicionado en todas las condiciones ensayadas.

Tabla 9: Resultados de los ensayos de tracción realizados sobre probetas de la referencia CALIPER-1 con el caldo acondicionado y sin acondicionar.

PROBETA	Tensión máx. (Mpa)	Alargamiento a la rotura (%)
SIN ACONDICIONAR		
CALIPER-1-4	693	7,3
CALIPER-1-5	691	6,8
CALIPER-1-6	698	8,3
CALDO ACONDICIONADO		
CALIPER-1-1	610	15,3
CALIPER-1-5	608	14,1
CALIPER-1-6	609	14,5

Tabla 10: Resultados de los ensayos de resiliencia y durezas de la ref. CALIPER-1 con el caldo acondicionado y sin acondicionar (Péndulo de 300 J).

PROBETAS	DUREZA (HB)	RESILENCIA (J)		
		TA	-20 C	-40 C
SIN ACONDICIONAR	204	70	66	26
CALDO ACONDICIONADO	179	96	74	36

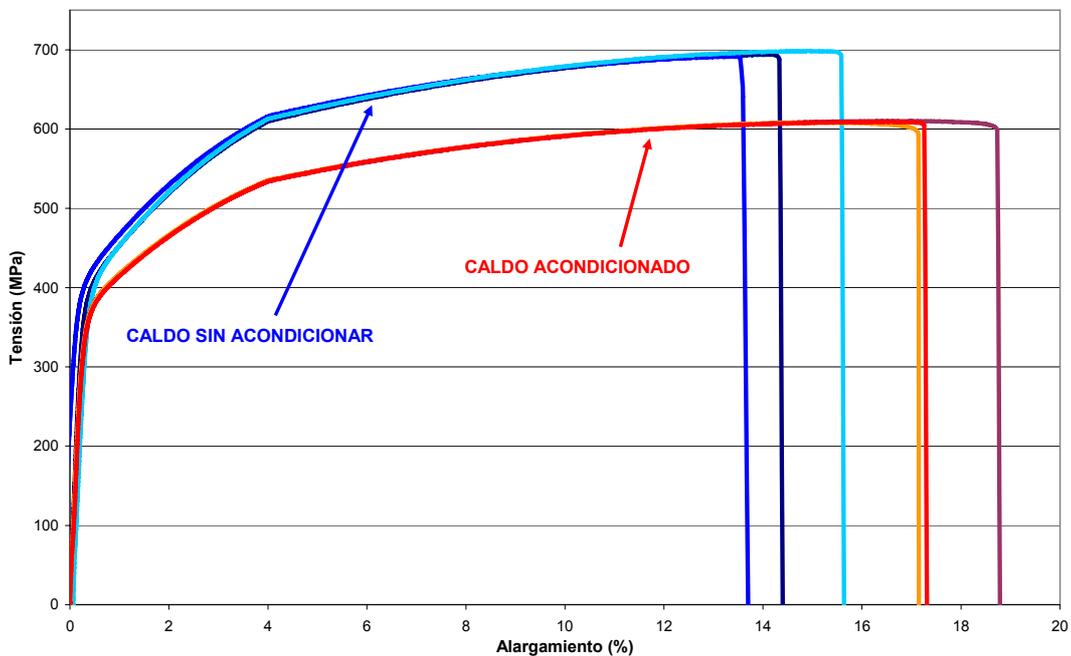


Figura 79: Comparación de las curvas de tracción del caldo acondicionado (en tonos rojizos) y sin acondicionar (en azules).

4.4.4. Discusión de los resultados obtenidos

Como era de esperar el incremento de calidad metalúrgica logrado con la nueva etapa de acondicionado influye sobre la microestructura de las piezas. Al igual que en los *Quick-Cups* analizados (Figura 55 y Figura 68 tras el tratamiento de Mg, Figura 56 y Figura 69 en la unidad de colada), se observa un incremento de nódulos de grafito al acondicionar el caldo con Ba en todas las probetas analizadas.

Tanto en la *pata* (Figura 71), como en la *oreja* (Figura 72) y en el *lomo* (Figura 73) el incremento de nódulos viene acompañado de una mejor distribución grafitica y menor malformación. Además, los nódulos reflejan una menor dispersión de dimensiones y presentan un diámetro medio menor. Todo ello indica que tras el acondicionado se obtiene un mayor número de gérmenes, motivando el incremento de calidad metalúrgica observada mediante análisis térmico (Figura 67, Figura 70).

Los datos de composición química (Tabla 8) no reflejan variaciones que puedan justificar el incremento de calidad metalúrgica o los cambios microestructurales observados. Por lo tanto, el aumento del número de nódulos de grafito es el responsable de la ferritización de la matriz observada. En todas las probetas analizadas se aprecia un incremento cercano al 50 % del contenido de ferrita al acondicionar el caldo. El hecho de obtener un mayor número de nódulos de grafito disminuye el recorrido de difusión que deben realizar los átomos de C durante la transformación eutéctode, favoreciendo de este modo la formación de ferrita.

Al acondicionar el caldo, en las probetas de la *pata* y de la *oreja*, se observa un mayor porcentaje de ferrita cerca de la piel de fundición que en el centro de la misma. Por el contrario, en las piezas producidas según la metodología habitual de VLU, se observa más ferrita en las zonas más gruesas. Esta distribución matricial diferente entraña que la ferritización del caldo acondicionado está causada por razones metalúrgicas, mientras que en el caso del caldo no acondicionado por motivos térmicos. De este modo, al acondicionar el caldo, las primeras zonas en solidificar se caracterizan por una calidad metalúrgica alta, presentando mayor contenido en ferrita. Según avanza la solidificación, en el líquido residual se acumulan microelementos que contribuyen a la formación de perlita.

La ferritización de la matriz originada por el acondicionado con Ba provoca, como es lógico, un cambio en las propiedades mecánicas. De este modo, en el ensayo de tracción se observa una pérdida de resistencia y un incremento del alargamiento a rotura al acondicionar el caldo (Tabla 9). Estos resultados implican un aumento de ductilidad, hecho favorable para el tipo de piezas que produce VLU.

Por otro lado, se aprecia una pérdida de dureza considerable (Tabla 10) al acondicionar el caldo, hecho que puede favorecer la maquinabilidad de las piezas. De todos modos las piezas acondicionadas cumplen con los valores mínimos exigidos por los clientes, tanto de dureza como de resistencia máxima.

En el ensayo Charpy el caldo acondicionado muestra mejores valores de resiliencia para todas las temperaturas ensayadas. Este mejor comportamiento está motivado principalmente, por el incremento del número de nódulos, mejor distri-

bución de los mismos y mayor índice de esferoidización. Por lo tanto, es de esperar que las piezas producidas al acondicionar el caldo incrementen su durabilidad.

Los gérmenes observados dentro de los nódulos de grafito (Figura 74) muestran una forma hexagonal, coincidiendo con los gérmenes encontrados por T. Skaland (Figura 15). Las variaciones de composición observadas (Figura 75-Figura 78) pueden deberse a la dificultad de encontrar sobre la superficie pulida un grafito seccionado por la mitad y al tamaño reducido que presentan los gérmenes ($\varnothing = 1-5 \mu\text{m}$). En todos los gérmenes se ha detectado la presencia de Mg y aunque muy leve de O_2 también. La mayoría indica también señales de S, Si Ba y Ca.

Estos hechos constatan la necesidad de que un caldo presente S y O_2 para la formación de puntos de nucleación, confirmando las teorías de la germinación por óxidos o por sulfuros, y ratifican el modelo propuesto por T. Skaland, en el cual se describen gérmenes complejos formados por un núcleo de sulfuros cubiertos por óxidos más complejos.

Además, el haber encontrado Ba en los gérmenes prueba que la etapa de acondicionado contribuye al incremento del número de estos. Esta afirmación está también ratificada por los resultados del análisis microestructural, donde se observa un incremento considerable del número de nódulos en las piezas acondicionadas.

En el presente capítulo se ha desarrollado la metodología que permite incrementar la calidad metalúrgica mediante el uso de acondicionadores en VLU.

La nueva etapa de acondicionado logra incrementar la calidad metalúrgica tanto en la cuchara de tratamiento como en los hornos de colada, otorgando mayor robustez al proceso de elaboración del caldo, reflejándose en las curvas de enfriamiento y en la microestructura de los *Quick-Cups*.

Las piezas elaboradas con la nueva metodología muestran un incremento del número de nódulos y mayor porcentaje de ferrita en la matriz; por lo tanto se modifican también sus propiedades mecánicas. En el ensayo de tracción se observa una pérdida de resistencia y un incremento del alargamiento. Se aprecian también valores inferiores de dureza y mejores de resiliencia.

Los gérmenes observados dentro de los nódulos de grafito muestran la presencia de Ba, corroborando que el acondicionador empleado contribuye al incremento del número de éstos y por consiguiente, a la mejora de la calidad metalúrgica.

Capítulo 5:

Desarrollo de un nuevo acondicionador

En el presente capítulo se describe la experimentación realizada que ha implicado el desarrollo de un nuevo acondicionador en base a Ba y B para el cual se está solicitando una patente.

En dos apartados diferenciados se exponen los ensayos realizados acondicionando el caldo, primero con FeB y luego con Ba y B. Para ello se ha estudiado la evolución de la calidad metalúrgica mediante curvas de enfriamiento y se ha observado la microestructura de los *Quick-Cups*. Además, se ha analizado la transformación de la microestructura de las piezas producidas con el caldo acondicionado y sus propiedades mecánicas.

Partiendo de los resultados obtenidos se ha logrado deducir la acción del Ba y del B y su contribución al incremento de la calidad metalúrgica.

5. Desarrollo de un nuevo acondicionador

5.1. Motivación

En la búsqueda bibliográfica que se realizó con el fin de conocer diferentes posibilidades para incrementar la calidad metalúrgica se encontraron varias publicaciones en las cuales se emplean elementos o microelementos a modo de aleantes para obtener mejoras metalúrgicas. Entre ellas se puede destacar las patentes desarrolladas por Menk W. *et al.* donde la fundición esferoidal es aleada con Si y B [Men01, Men06]. En las jornadas “3. NEWCAST FORUM” que se celebraron en la GIFA 2007 G. Rau hizo una exposición titulada “*Innovative Product Development: Lightweight Iron Casting*” presentando las características mecánicas cercanas a la forja de un brazo de suspensión fundido con esta nueva aleación denominada Sibodur® [Rau07].

Tanto en la charla, como en las publicaciones realizadas, no se comenta cuales son las mejoras metalúrgicas o variaciones microestructurales producidas al incrementar el porcentaje de Si y al adicionar B. Por ello se decidió realizar una serie de ensayos adicionando B a modo de FeB, que han dado lugar al desarrollo de un nuevo acondicionador.

En los siguientes apartados del presente capítulo se describen los ensayos realizados con FeB y acondicionando el caldo con Ba y B. Para poder evaluar los resultados correctamente se realizaron curvas de enfriamiento, micrografías, y ensayos de tracción y resiliencia, de probetas extraídas de las piezas.

5.2. Ensayos realizados con FeB

5.2.1. Descripción de los ensayos realizados

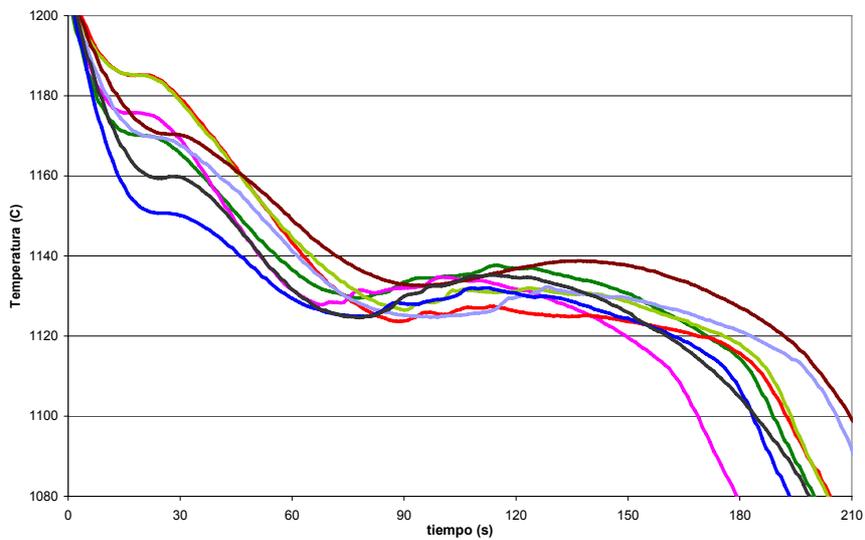
Para poder determinar el efecto del B sobre la microestructura se introdujo en las cucharas de tratamiento FeB, añadiéndose como si fuera un acondicionador típico. Dado que en la bibliografía se indica que el B favorece la solidificación metaestable y la formación de perlita (Tabla 4) se ajustó la cantidad de FeB adicionada con el fin de obtener una concentración de B entre 50 y 100 ppm en pieza, y evitar de este modo la aparición de carburos de B en las juntas de grano [Gun92].

La Tabla 11 muestra la composición química de las medallas extraídas durante la realización del ensayo, donde se obtuvo un rango de B entre 60 y 85 ppm, manteniéndose el resto de elementos en idéntica proporción.

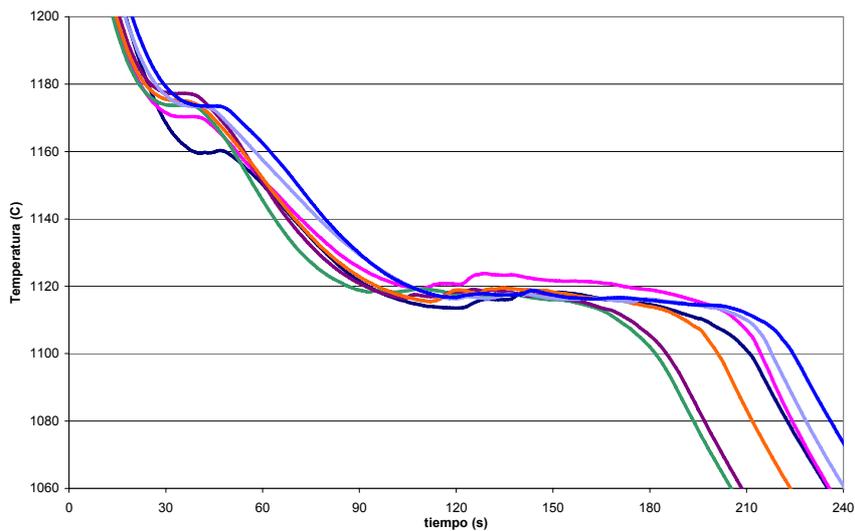
El análisis térmico no muestra un incremento de calidad metalúrgica al adicionar FeB. De hecho en las curvas de enfriamiento realizadas en las cucharas tras la reacción de Mg (Figura 80-a) y en el horno de colada (Figura 80-b) la reacción eutéctica transcurre en los rangos de temperatura habituales (Figura 52 y Figura 53). En la Figura 81 se observa la microestructura de un *Quick-Cup* recogido en el horno de colada, donde se advierte muy poca precipitación grafitica y la presencia masiva de Fe₃C primaria. De hecho, si se compara la Figura 81-a con la Figura 56-a, caldo presente en el horno de colada sin acondicionar, se aprecia menor presencia de grafito para el caldo con FeB.

Tabla 11: Composición química de las medallas extraídas durante la realización de la prueba sobre la referencia CALIPER-2.

C	Si	Mn	S	P	Cu	Mg	Al	Zn	B	C _{eq}
SIN ACONDICIONAR										
3,45	2,68	0,22	0,006	0,024	0,306	0,035	0,009	0,057	-	4,33
3,44	2,55	0,22	0,006	0,023	0,301	0,034	0,009	0,080	-	4,28
CALDO ACONDICIONADO (B)										
3,38	2,34	0,22	0,007	0,024	0,308	0,031	0,008	0,091	0,00608	4,15
3,38	2,44	0,22	0,007	0,023	0,304	0,029	0,008	0,071	0,00785	4,18
3,42	2,41	0,22	0,006	0,022	0,294	0,030	0,008	0,083	0,00859	4,21



a



b

Figura 80: Curvas de enfriamiento realizadas al introducir FeB en la cuchara de tratamiento. a) Tras el tratamiento de Mg la reacción eutéctica alcanza temperaturas cercanas a 1130 C. b) En el horno de colada la reacción eutéctica transcurre sobre los 1120 C.

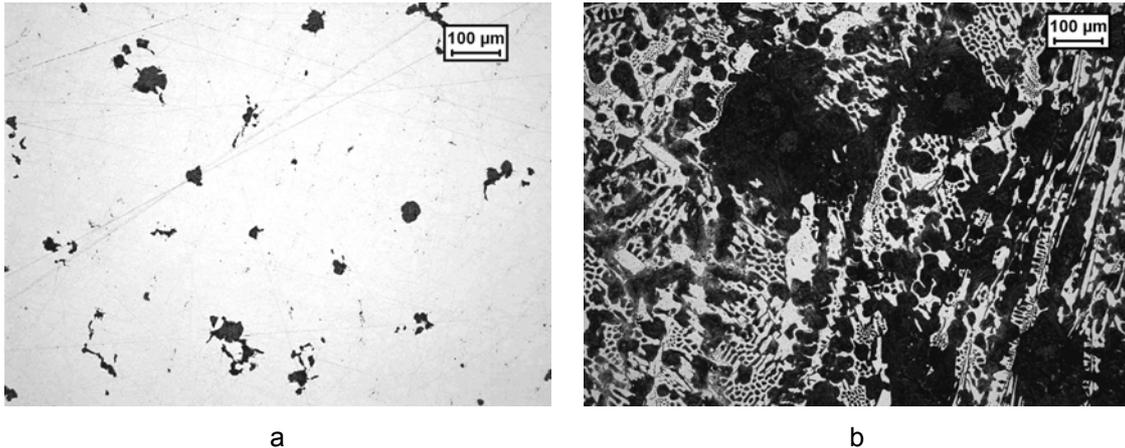


Figura 81: Micrografías realizadas en un *Quick-Cup* recogido en el horno de colada tras haber adicionado FeB. a) Se aprecia un bajo índice de precipitación grafitica y mucha malformación. b) El ataque con Nital muestra presencia masiva de Fe_3C primaria y una matriz perlítica.

Para observar el efecto del B sobre la microestructura de las piezas se realizaron micrografías en las zonas habituales (Figura 59) sobre la referencia CALIPER-2.

En la Figura 82 se compara la microestructura de la *pata* entre el caldo sin acondicionar, es decir, producido según la metodología habitual, y el caldo tratado con FeB. Se aprecia un ligero incremento de la densidad grafitica y grafitos de menor tamaño por efecto del B, además de un incremento de ferrita en la matriz.

La Figura 83 muestra las micrografías realizadas en la *oreja*, observándose para ambas condiciones, una densidad grafitica similar y mismo tamaño de grafito (5-6-7). Se aprecia de todos modos que en la probeta con FeB hay más nódulos de menor tamaño (Figura 83-c). El ataque con Nital muestra una ferritización importante de la matriz por efecto del B.

Las micrografías realizadas en el *lomo* se recogen en la Figura 84, apreciándose en la probeta del caldo sin acondicionar una menor densidad grafitica. Al adicionar FeB, se obtienen grafitos de tamaño similar con mejor distribución y menos malformación, además de una ferritización de la matriz.

Se debe señalar, a pesar de que en las imágenes incluidas no se aprecie, que la referencia CALIPER-2 presenta microporosidad en el *lomo*. Este hecho influye en los ensayos mecánicos falseando los resultados obtenidos, ya que las probetas se mecanizan de esta zona de la pieza. Los resultados de los ensayos realizados se recogen en la Tabla 12, habiéndose realizado el ensayo Charpy a temperatura ambiente y con un péndulo de 300 J.

Dado los bajos resultados obtenidos, se decidió observar la superficie de fractura de las probetas de tracción y de resiliencia en el microscopio electrónico, apreciándose una gran incidencia de microporosidad y de malformación grafitica. Tan solo los ensayos de dureza muestran coherencia con la microestructura observada, siendo la pieza sin acondicionar la que mayor dureza presenta.

Tabla 12: Resultados de los ensayos de tracción, de resiliencia y de dureza la referencia CALIPER-2 con el caldo sin acondicionar y FeB.

PROBETA	Tensión máx. (Mpa)	Alargamiento a la rotura (%)	Resiliencia (J)	Dureza (HB)
SIN ACONDICIONAR				
CALIPER-2-1	640	-	62	203
CON FeB				
CALIPER-2-1	509	9,3	90	187
CALIPER-2-5	594	12,5	50	187

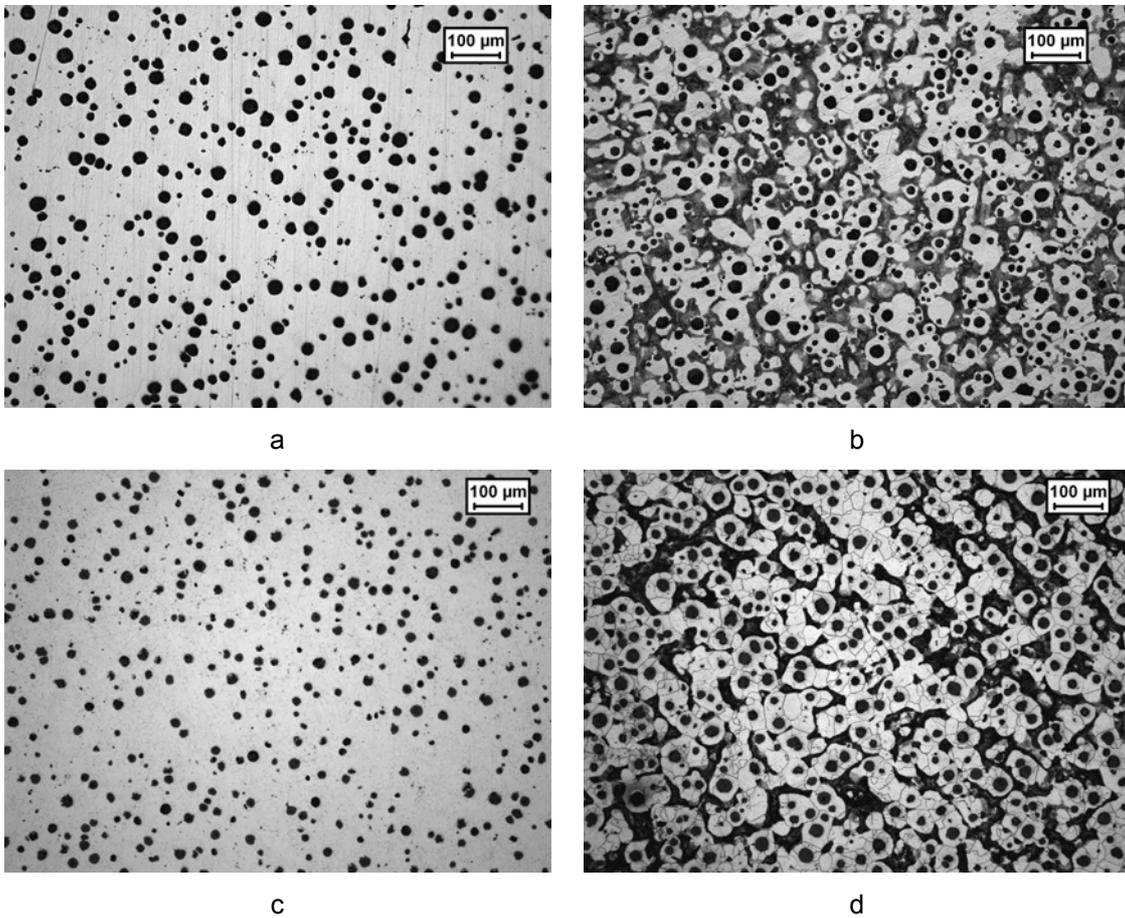


Figura 82: Comparación de la microestructura de la *pata* (ref. CALIPER-2) con el caldo sin acondicionar y adicionando FeB. a, b) Caldo sin acondicionar. Se observa una densidad de 150 esf/mm² y tamaño 6-7. La matriz presenta 70 % de ferrita y un 30 % de perlita. c, d) Caldo con FeB. Se aprecian 200 esf/mm² con un tamaño 7-8. La matriz está compuesta por 80 % de ferrita y un 20 % de perlita.

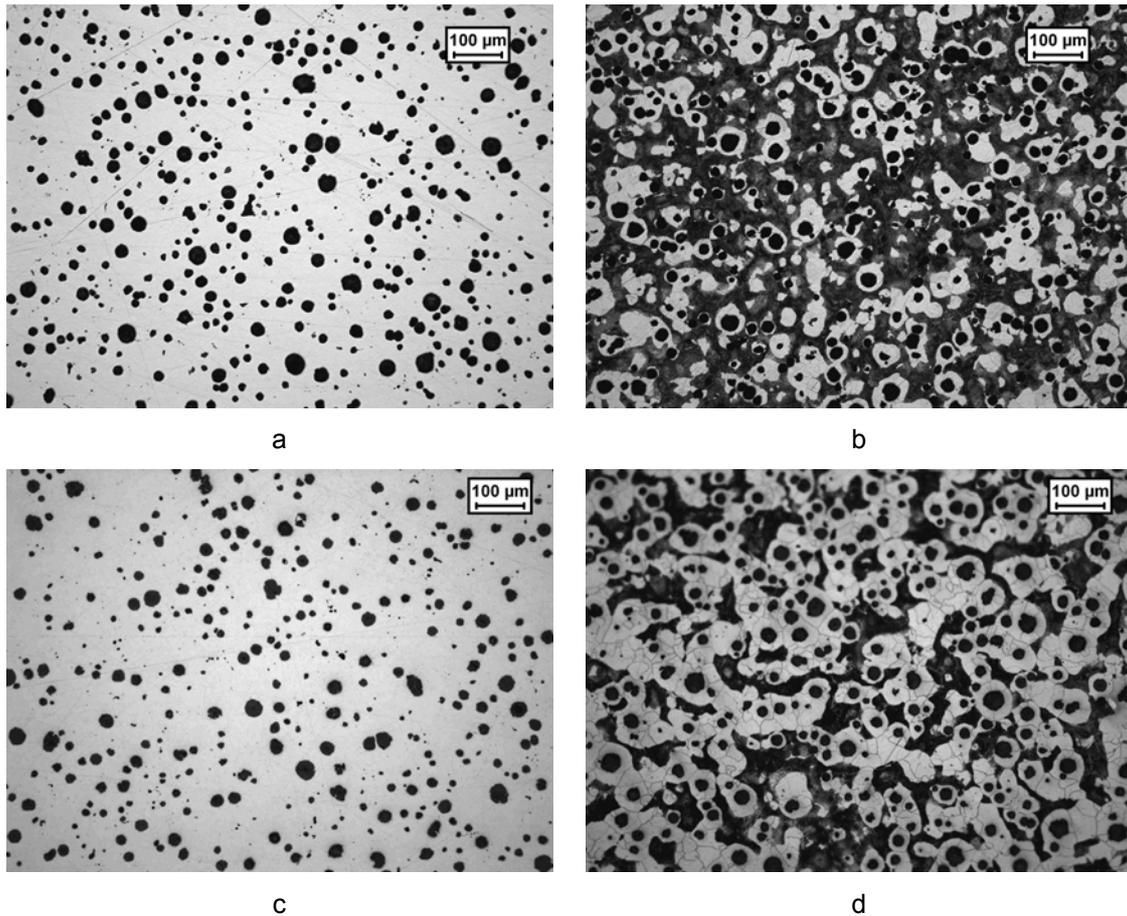


Figura 83: Comparación de la microestructura de la *oreja* (ref. CALIPER-2) con el caldo sin acondicionar y adicionando FeB. a, b) Caldo sin acondicionar. Se observan grafitos de tamaño 5-6-7 y 125 esf/mm². La matriz muestra 30 % de ferrita y un 70 % de perlita. c, d) Caldo con FeB. Se observa una densidad gráfica de 125 esf/mm² con un tamaño 6-7-8. La matriz está formada por 70 % de ferrita y un 30 % de perlita

5.2.2. Observación de la superficie de fractura

Al observar las superficies de fractura de esta serie de ensayos en el microscopio electrónico se advirtió un cambio de textura en las vacantes o lugares donde se alojaban los nódulos de grafito antes de la rotura.

En la Figura 85 se recoge la superficie de fractura de una probeta de resiliencia extraída de una pieza sin acondicionar, es decir, producida según la metodología habitual. En las imágenes seleccionadas se aprecia una rotura frágil (Figura 85-a y Figura 85-b), observándose nódulos de grafito embebidos en la matriz a la vez que alojamientos o vacantes de los mismos. En la ampliación realizada las vacantes muestran una textura lisa, advirtiéndose a modo de puntos negros incrustaciones de grafito (Figura 85-c y Figura 85-d).

La Figura 86 muestra la superficie de fractura de una probeta de resiliencia producida adicionando FeB. Se aprecia una rotura frágil, observándose nódulos de grafito embutidos en la matriz y vacantes de los mismos (Figura 86-a). Las vacantes muestran una textura diferente, con mayor rugosidad a modo de desgarro (Figura 86-b y Figura 86-c). Este tipo de desgarros se advierten a modo de excrecencias sobre la superficie de los nódulos de grafito (Figura 86-d).

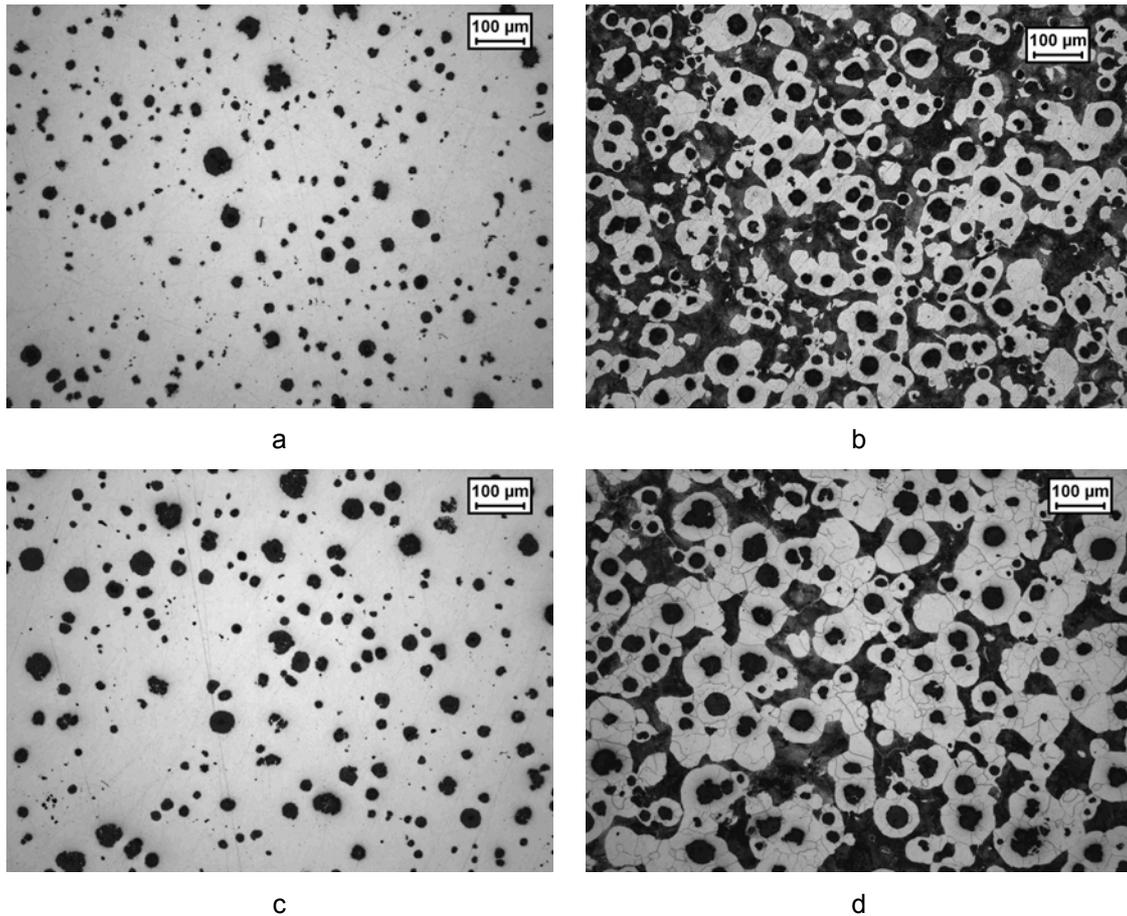


Figura 84: Comparación de la microestructura del *lomo* (ref. CALIPER-2) con el caldo sin acondicionar y adicionando FeB. a, b) Caldo sin acondicionar. Se observa una densidad gráfica de 75 esf/mm² con un tamaño de 5-6-7 y algo de malformación. La matriz está compuesta por 40 % de ferrita y un 60 % de perlita. c, d) Caldo con FeB. Se observan 100 esf/mm² con dispersión de tamaño (5-6-7) y una ligera malformación. La matriz está formada por 60 % de ferrita y un 40 % de perlita

Se ha intentado mediante el detector de rayos X deducir la composición química de estos desgarros o excrecencias y si el B es uno de sus componentes. El B tiene un número atómico muy bajo (5), y su pico principal $K_{\alpha 1}(B) = 0,185 \text{ eV}$, solapándose este valor con el ruido y el pico principal del C (núm. atómico 6, $K_{\alpha 1}(C) = 0,282 \text{ eV}$). Además el pequeño tamaño y espesor de los desgarros dificultan el análisis composicional. Se ha detectado Fe y C, por lo que se deduce que se trata de algún carburo formado por el B.

En el congreso “52. Österreichische Giessereitagung” (Abril 2008) W. Bauer, del ÖGI, presentó los primeros resultados de un proyecto en el que están estudiando los efectos del B, P y N sobre la formación de la ferrita/perlita de las fundiciones con grafito esferoidal [Bau08]. En su presentación mostró una imagen de S. Izui *et al.* realizada mediante SIMS (*Secondary Ion Mass Spectrometry*), en la que se aprecia un enriquecimiento de B alrededor de un nódulo de grafito en una aleación con 20 ppm de B (Figura 87) [Izu94].

W. Bauer ha observado en su experimentación una ferritización importante de la matriz con concentraciones de 5-10 ppm B. Hecho que contradice por un lado los datos de la bibliografía (Tabla 4) y que por otro coincide con los resultados obtenidos en el presente trabajo.

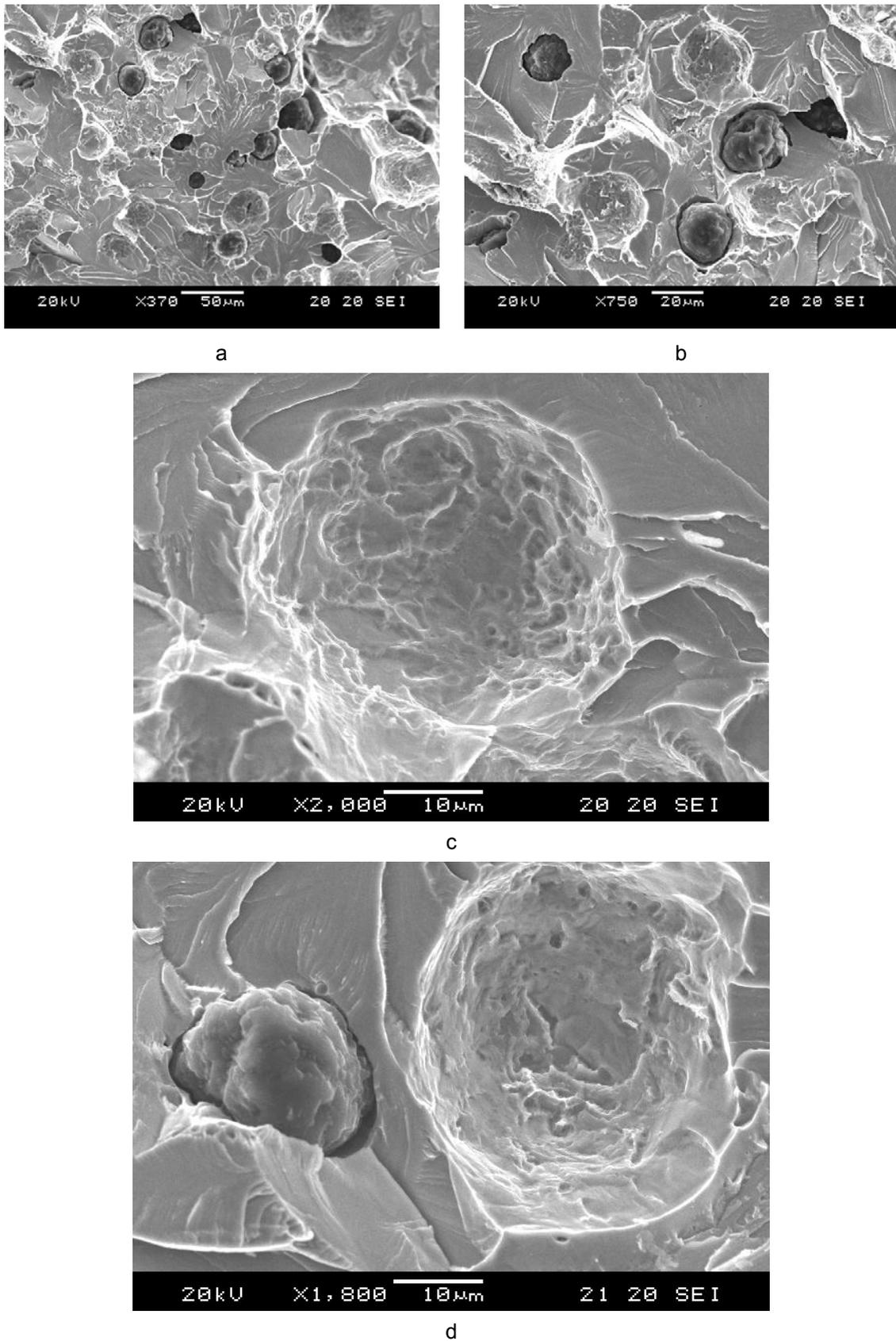


Figura 85: Superficie de fractura de una probeta de resiliencia producida según la metodología habitual de VLU (ref. CALIPER-2). a, b) La superficie muestra el aspecto típico de las fracturas frágiles, observándose nódulos de grafito embebidos en la matriz a la vez que alojamientos o vacantes de los mismos. c, d) Las vacantes muestran una textura lisa.

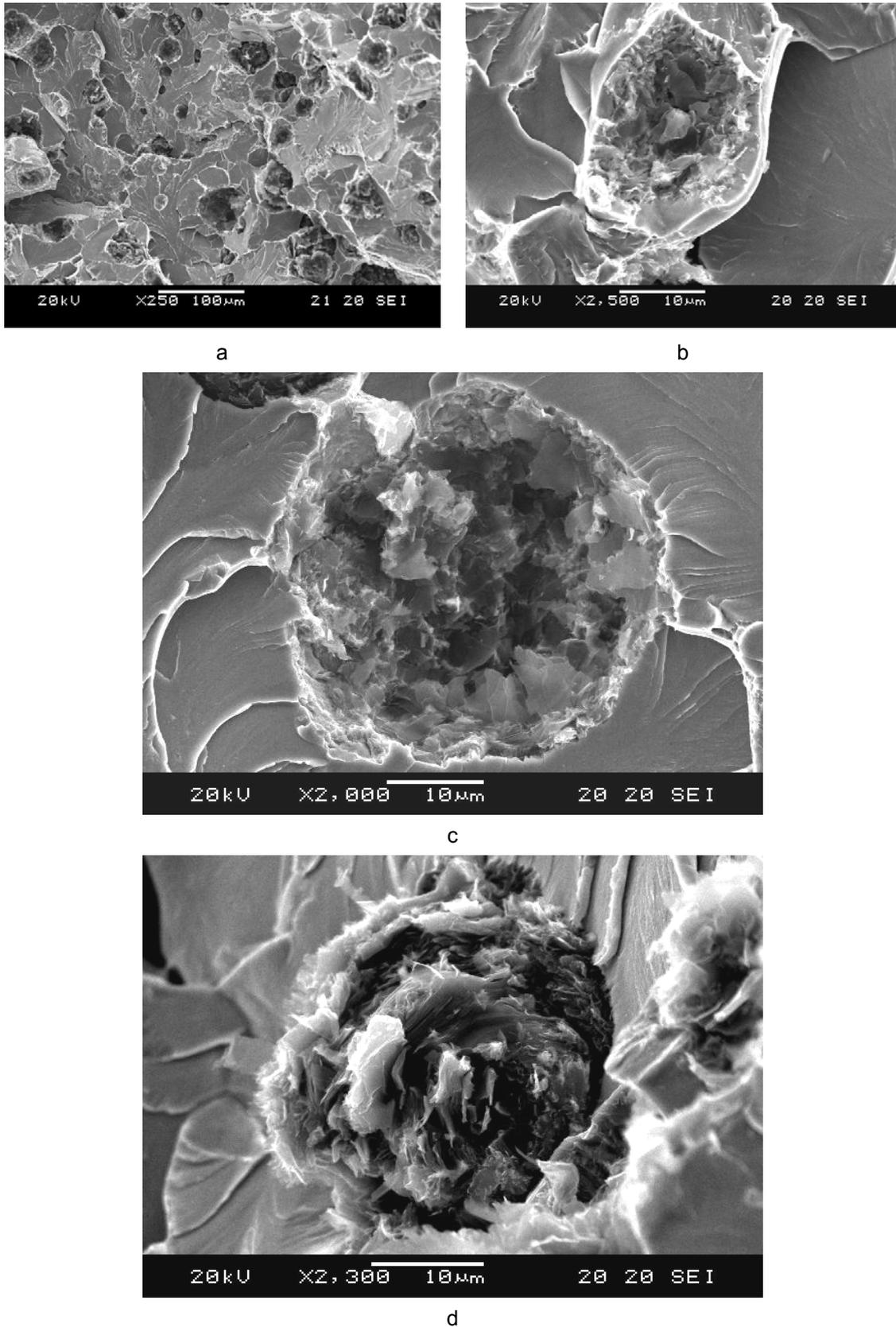


Figura 86: Superficie de fractura de una probeta de resiliencia producida adicionando FeB (ref. CALIPER-2). a) La superficie muestra el aspecto típico de las fracturas frágiles. Se aprecian nódulos de grafito embebidos en la matriz y vacantes. b, c) Las vacantes muestran una textura rugosa a modo de desgarró. d) Sobre la superficie del grafito se aprecian excrescencias.

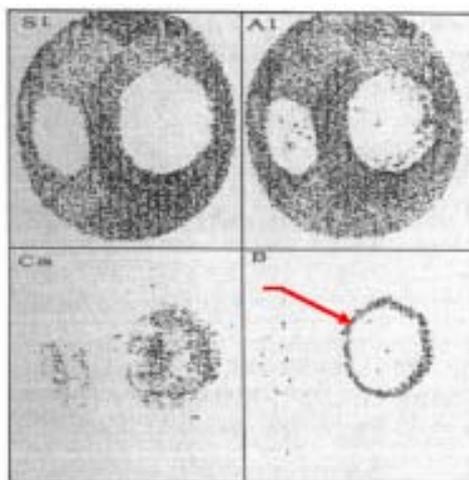


Figura 87: Enriquecimiento de B observado alrededor de un nódulo de grafito mediante SIMS tras haber adicionado 20 ppm de B [Izu94].

5.2.3. Discusión de los resultados obtenidos

Las curvas de enfriamiento como se recoge en la Figura 80, no muestran ninguna variación por la adición de 50-100 ppm de B, transcurriendo la reacción eutéctica en los rangos habituales. En cambio, en las micrográficas realizadas sobre las piezas (Figura 82, Figura 83 y Figura 84) se aprecia por lo general un incremento del número de nódulos, mostrando estos un menor tamaño y mejor índice de nodularidad. Además se aprecia una ferritización importante de la matriz.

El análisis de composición química realizado (Tabla 11) muestra el enriquecimiento en B del caldo acondicionado, manteniéndose el resto de elementos en el mismo rango de composición. Por lo tanto, se puede afirmar que el cambio microestructural observado está motivado exclusivamente por el B.

El incremento del contenido de ferrita de la matriz, se refleja en la pérdida de dureza de las piezas. La microporosidad que presentaban las probetas de tracción y resiliencia ha falseado los resultados. Por lo tanto no es posible realizar valoraciones o comparaciones entre el caldo sin acondicionar y con FeB.

El análisis de la superficie de fractura de dichas probetas ha mostrado un cambio en la textura de los alojamientos del grafito al adicionar B. La textura de las vacantes manifiestan por lo general un aspecto liso, como se observa en la superficie de fractura de las piezas producidas según la metodología habitual (Figura 85-c y Figura 85-d). En cambio al adicionar B, las vacantes muestran un aspecto más rugoso, como si hubiera ocurrido un desgarro (Figura 86-b y Figura 86-c), apreciándose también sobre los nódulos estos desgarros (Figura 86-d).

En la Figura 87 se muestra una imagen de SIMS realizada por S. Izui *et al.* en la que se aprecia un enriquecimiento de B alrededor de un nódulo de grafito al adicionar 20 ppm de B [Izu94]. Con los medios disponibles en MGEP no ha sido posible constatar la presencia de B en los desgarros observados en las vacantes o sobre los nódulos de grafito, apreciándose indicaciones de Fe y C, lo cual, teniendo en cuenta el trabajo de S. Izui *et al.*, puede indicar que estos desgarros o excrecencias son carburos formados por Fe y B.

El hecho de que el B forme carburos puede explicar el efecto perlitizante y favorecedor de la solidificación metaestable indicado en la literatura (Tabla 4), dado que la formación masiva de carburos de B durante la solidificación puede favorecer, por un lado, la nucleación de la Fe_3C primaria. Por otro lado, como indican S. Izui *et al.*, estos carburos tienden a precipitar alrededor de los nódulos de grafito, dificultando la difusión de C y favoreciendo de este modo la formación de perlita en la transformación eutectoide.

Como en el trabajo realizado, la adición de B no supera los 100 ppm, la cantidad de carburos de B formados no es excesiva; además la inoculación logra imponer la solidificación gris, evitándose de este modo la formación de Fe_3C primaria indicada en la literatura. Los carburos de B formados alrededor de los nódulos de grafito, impiden un crecimiento excesivo de los mismos favoreciendo siempre y cuando hay un número de gérmenes suficiente, el incremento del número de nódulos y la obtención de una mejor distribución de los mismos. Un incremento del número de nódulos favorece generalmente el aumento de ferrita en la matriz, ya que, se reduce la distancia que deben recorrer los átomos de C durante la reacción eutectoide. De este modo, siempre y cuando los carburos de FeB no logren bloquear totalmente la difusión del C, se puede obtener una ferritización de la matriz.

En la experimentación realizada, al adicionar FeB, se ha constatado un aumento de la densidad gráfrica y un incremento de la ferrita de la matriz. W. Bauer también observa una ferritización importante de la matriz con concentraciones de 5-10 ppm B. Estos hechos contradicen los datos recogidos en la literatura para adiciones superiores de B. En el mercado existen números tipos de FeSiMg e inoculantes que introducen en bajas concentraciones algún elemento nocivo (Bi, S, Ce y otras tierras raras) obteniendo resultados positivos al combinar sus efectos con un incremento de calidad metalúrgica originado por otros elementos (Si, Al, Ca, Mg...).

5.3. Nuevo acondicionador con B y Ba

5.3.1. Ensayos realizados

Visto el incremento de nódulos y la mejor distribución de los mismos observada al adicionar FeB, se decidió realizar una nueva serie de ensayos para observar si sus efectos beneficiosos se sumaban al incremento de calidad metalúrgica obtenido al acondicionar con Ba.

A continuación se exponen los resultados obtenidos al acondicionar el caldo con Ba y B. Para poder valorar los mismos se realizaron curvas de enfriamiento, análisis químico, micrografías y ensayos mecánicos de probetas extraídas de las piezas, comparando para ello, el proceso habitual de VLU, con el caldo acondicionado con Ba y acondicionando con B y Ba. En ambos casos la etapa de acondicionado se realizó cubriendo previamente el FeSiMg con desescoriante y chapas de acero, como se muestra en la Figura 64.

Dados los resultados positivos obtenidos, se está tramitando una solicitud de patente con los servicios centrales de FAGOR, con el fin de proteger los derechos de propiedad del nuevo acondicionador desarrollado. Por ello, en este apartado no se indica la composición exacta del nuevo acondicionador.

5.3.2. Exposición de los resultados obtenidos

La Tabla 13 muestra la composición química de las medallas recogidas en el horno de colada Núm. 2 durante la realización del ensayo. Como se ha comentado con anterioridad el Ba adicionado no se detecta (los análisis subcontratados indican una concentración de Ba inferior a 3 ppm). Se aprecia un enriquecimiento de B al introducirlo en el acondicionador, manteniéndose el resto de elementos apenas sin variación durante las diferentes fases del ensayo.

Tabla 13: Composición química de las medallas extraídas durante la realización de la prueba sobre la referencia CALIPER-3.

C	Si	Mn	S	P	Cu	Mg	Al	Zn	B	C _{eq}
SIN ACONDICIONAR										
3,35	2,58	0,20	0,006	0,025	0,303	0,035	0,011	0,095	-	4,21
3,40	2,46	0,20	0,006	0,024	0,341	0,037	0,010	0,101	-	4,22
CALDO ACONDICIONADO (Ba)										
3,33	2,54	0,20	0,006	0,022	0,325	0,035	0,013	0,112	-	4,17
3,38	2,54	0,20	0,006	0,025	0,330	0,033	0,013	0,108	-	4,22
3,38	2,52	0,20	0,006	0,024	0,333	0,033	0,013	0,105	-	4,22
3,37	2,48	0,19	0,006	0,024	0,329	0,034	0,011	0,102	-	4,19
CALDO ACONDICIONADO (Ba + B)										
3,37	2,50	0,19	0,006	0,023	0,328	0,031	0,011	0,093	0,00504	4,20
3,34	2,53	0,18	0,006	0,025	0,327	0,036	0,014	0,094	0,00627	4,18

En la Figura 88 se recogen curvas de solidificación realizadas en el horno de colada, comparándose el recorrido realizado por el caldo sin acondicionar con el acondicionado tanto con Ba como con Ba y B. El caldo sin acondicionar, en rojo, se caracteriza por presentar una reacción eutéctica cercana a los 1120 C, propia del diagrama metaestable. Las curvas acondicionadas muestran un incremento considerable de la calidad metalúrgica, manifestando tanto las acondicionadas con Ba, en tonos verdes, como las acondicionadas con Ba y B, en tonos azules, un recorrido similar. Las acondicionadas con Ba y B revelan una $T_{Emin} > 1135$ C, mientras que las acondicionadas con Ba presentan una $T_{Emin} < 1135$ C.

La evolución de la microestructura al acondicionar el caldo tanto con Ba como con FeB, se muestra en probetas extraídas de la referencia CALIPER-3. Las probetas tanto para la inspección metalográfica como para la realización de ensayos se han mecanizado de las zonas habituales (Figura 59), comparándose probetas sin acondicionar con acondicionadas con Ba y con Ba y B.

En la Figura 89 se recoge la microestructura de la *pata*. El caldo sin acondicionar, muestra un mayor tamaño de grafitos tamaño 5-6 y una matriz compuesta por 70 % de perlita y 30 % de ferrita. Al acondicionar con Ba, se obtienen nódulos de menor tamaño 6-7 y un incremento del porcentaje de ferrita de la matriz, presentando ésta 50 % de ferrita y 50 % de perlita. El caldo acondicionado con Ba y B, muestra una mayor densidad grafitica 200 esf/mm² con un tamaño 6-7 y una esferoidización superior al 95 %. La matriz presenta un

contenido de ferrita elevado, estando formada por 80 % de ferrita y un 20 % de perlita.

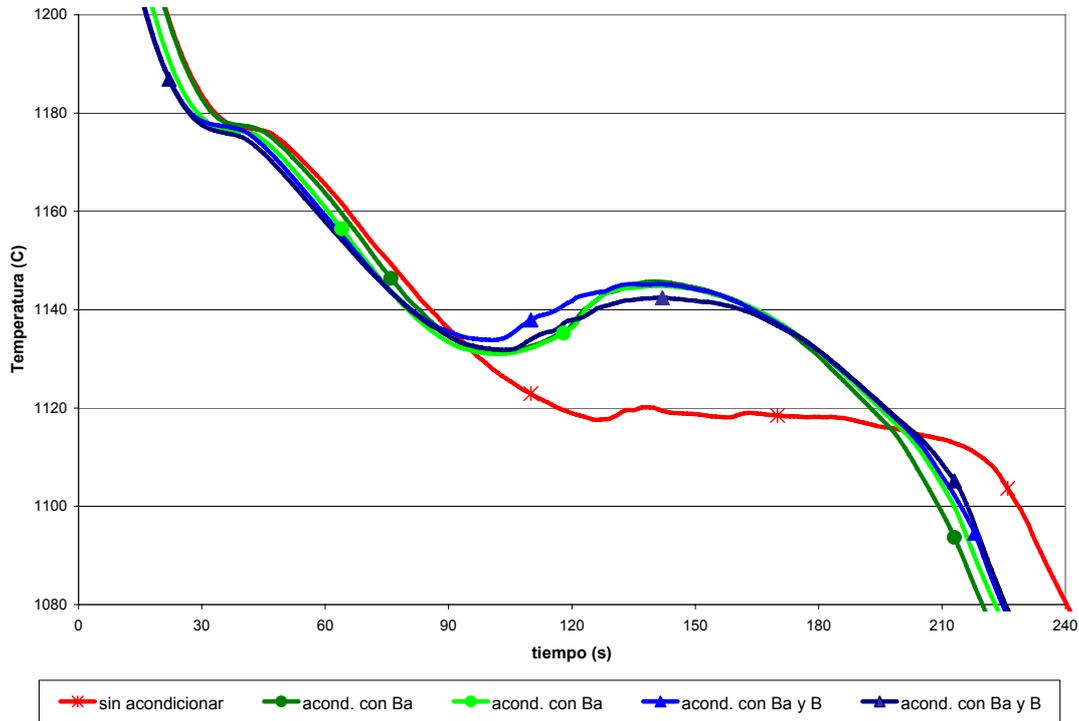


Figura 88: Evolución de las curvas de enfriamiento del horno de colada al acondicionar con Ba y B. El caldo sin acondicionar, en rojo, muestra una reacción eutéctica sobre los 1120 C: El caldo acondicionado con Ba, en tonos verdes, muestran una $T_{Emin} < 1135$ C. Al acondicionar con Ba y B, en azules, se aprecia una $T_{Emin} > 1135$ C.

Las micrografías de la *oreja* se recogen en la Figura 90. El caldo sin acondicionar presenta una densidad gráfica de 150 esf/mm² con tamaño 6-7 y algo de malformación. Su matriz está compuesta por 20 % de ferrita y 80 % de perlita. El caldo acondicionado con Ba, muestra una densidad gráfica similar a la vez que malformación, apreciándose en la matriz mayor contenido de ferrita (40 % ferrita y 60 % perlita). Al acondicionar con Ba y B se aprecia un incremento del porcentaje de esferoidización, mostrando también mayor densidad gráfica con 200 esf/mm² y nódulos de menor tamaño 6. Se aprecia una ferritización importante de la matriz, estando formada por 90 % de ferrita y 10 % de perlita.

La Figura 91 muestra la microestructura del *lomo*. El caldo sin acondicionar muestra una densidad gráfica de 100 esf/mm² y un tamaño 5. La matriz presenta 80 % de perlita y 20 % de ferrita. Al acondicionar con Ba, se obtiene una densidad similar y grafitos de menor diámetro con tamaño 5-6, mostrando la matriz 30 % de ferrita y 70 % de perlita. El caldo acondicionado con Ba y B presenta también 100 esf/mm², mostrando un elevado índice de esferoidización y esferoides de menor tamaño. Se aprecia una ferritización importante de la matriz, estando compuesta por 90 % de ferrita y 10 % de perlita.

En la Tabla 14 y la Figura 92 se recogen los resultados de los ensayos de tracción, mostrando las probetas del caldo sin acondicionar valores de resistencia superiores (~ 700 Mpa) a las probetas del caldo acondicionado.

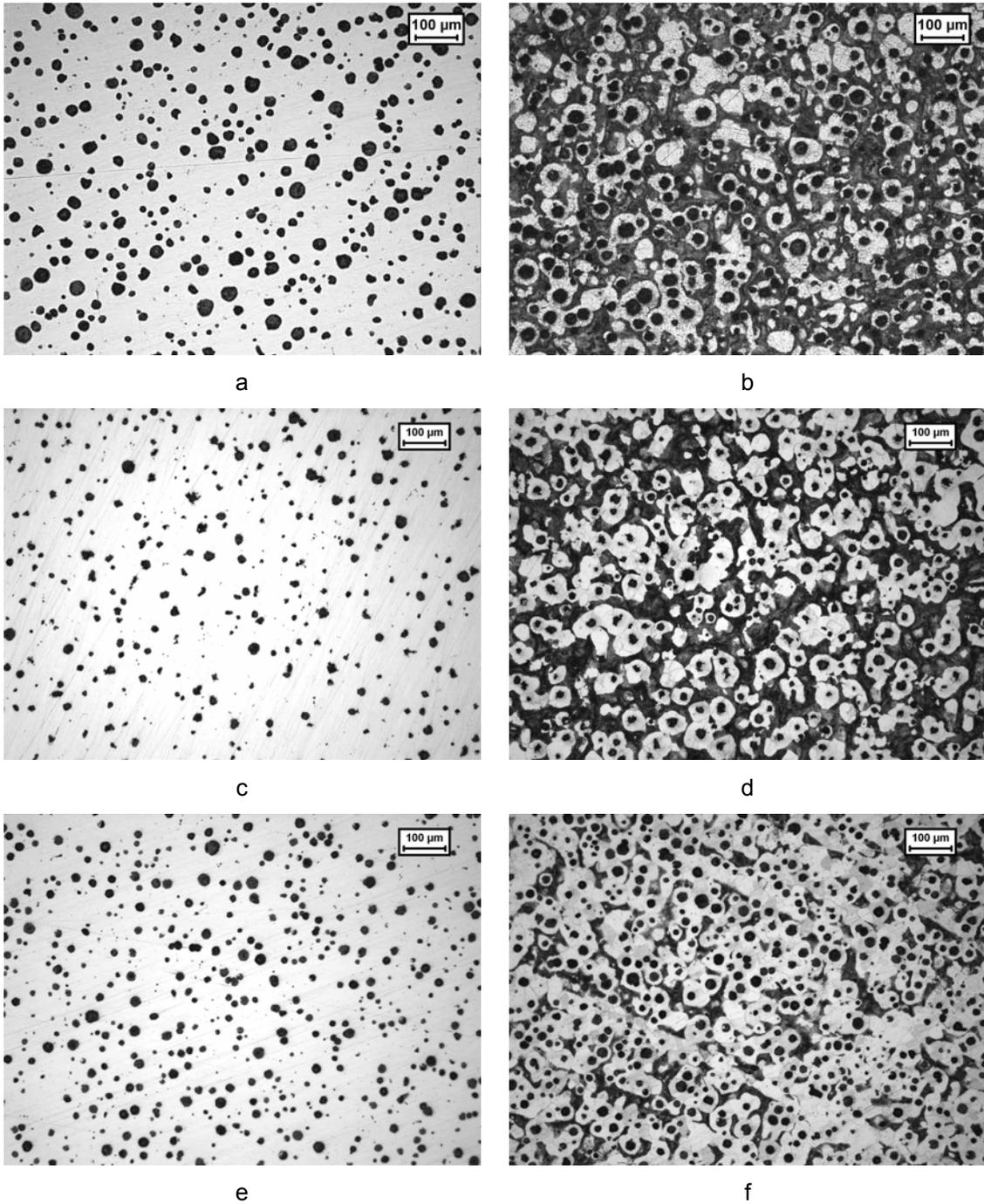


Figura 89: Evolución de la microestructura de la *pata* (ref. CALIPER-3) con el caldo sin acondicionar, acondicionando con Ba y acondicionando con Ba y B. a, b) Caldo sin acondicionar. Se aprecia una buena nodularidad con 125 esf/mm² y grafitos de tamaño 5-6. La matriz está compuesta por 30 % de ferrita y 70 % de perlita. c, d) Caldo acondicionado con Ba. Se observan 150 esf/mm² de un tamaño 6-7 y malformación. La matriz está compuesta por 50 % de ferrita y 50 % de perlita. e, f) Caldo acondicionado con Ba y B. Se aprecia una densidad de 200 esf/mm² con un tamaño 6-7. La matriz presenta un 80 % de ferrita y un 20 % de perlita.

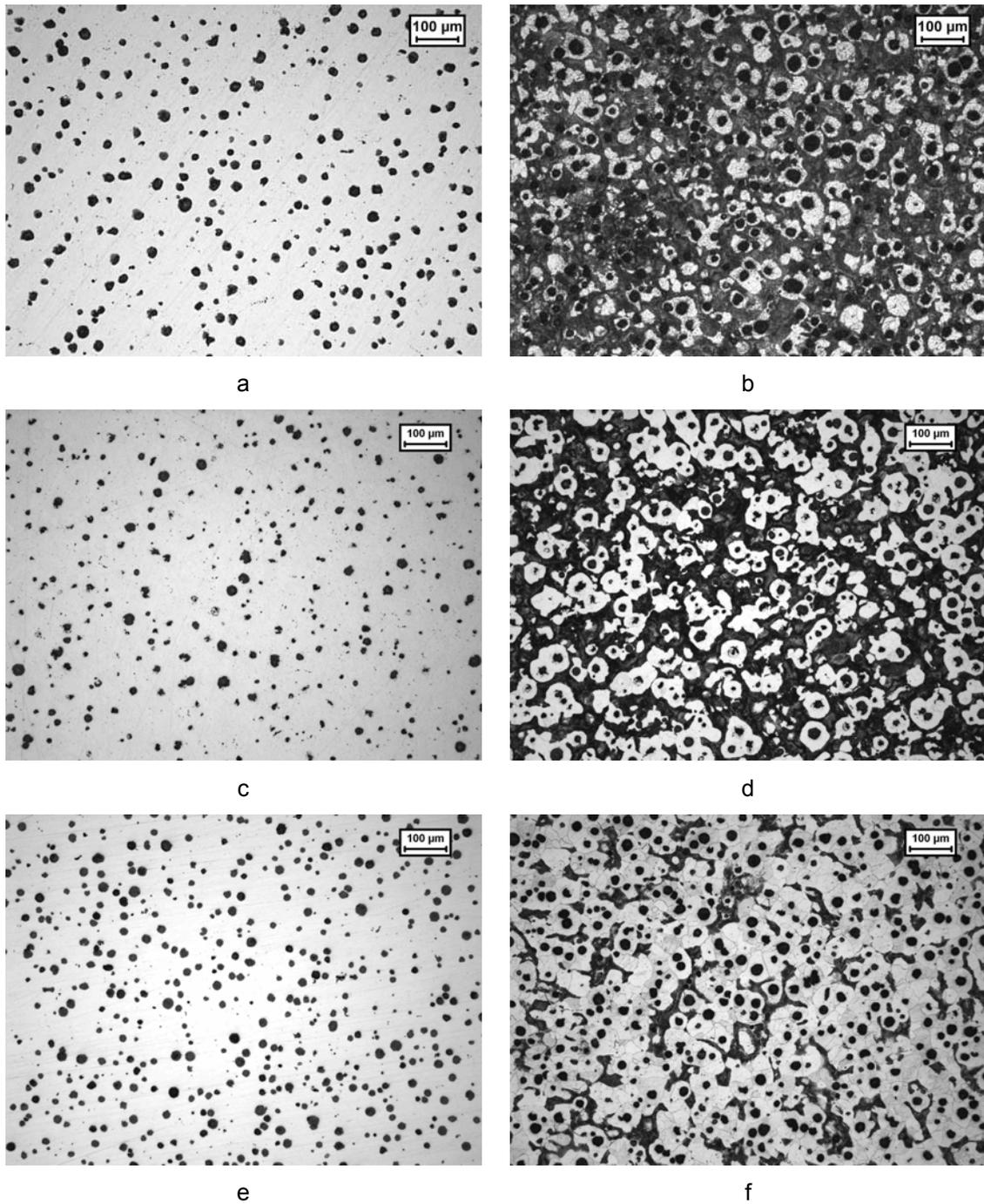


Figura 90: Evolución de la microestructura de la *oreja* (ref. CALIPER-3) con el caldo sin acondicionar, acondicionando con Ba y acondicionando con Ba y B. a, b) Caldo sin acondicionar. Se aprecia una densidad gráfica de 150 esf/mm² con tamaño 6-7 y algo de malformación. La matriz está compuesta por 20 % de ferrita y 80 % de perlita. c, d) Caldo acondicionado con Ba. Se observan 150 esf/mm² con tamaño 6-7 y malformación. La matriz presenta 60% de perlita y 40 % de ferrita. e, f) Caldo acondicionado con Ba y B. Se aprecian 200 esf/mm² con tamaño 6. La matriz está formada por 90 % de ferrita y 10 % de perlita.

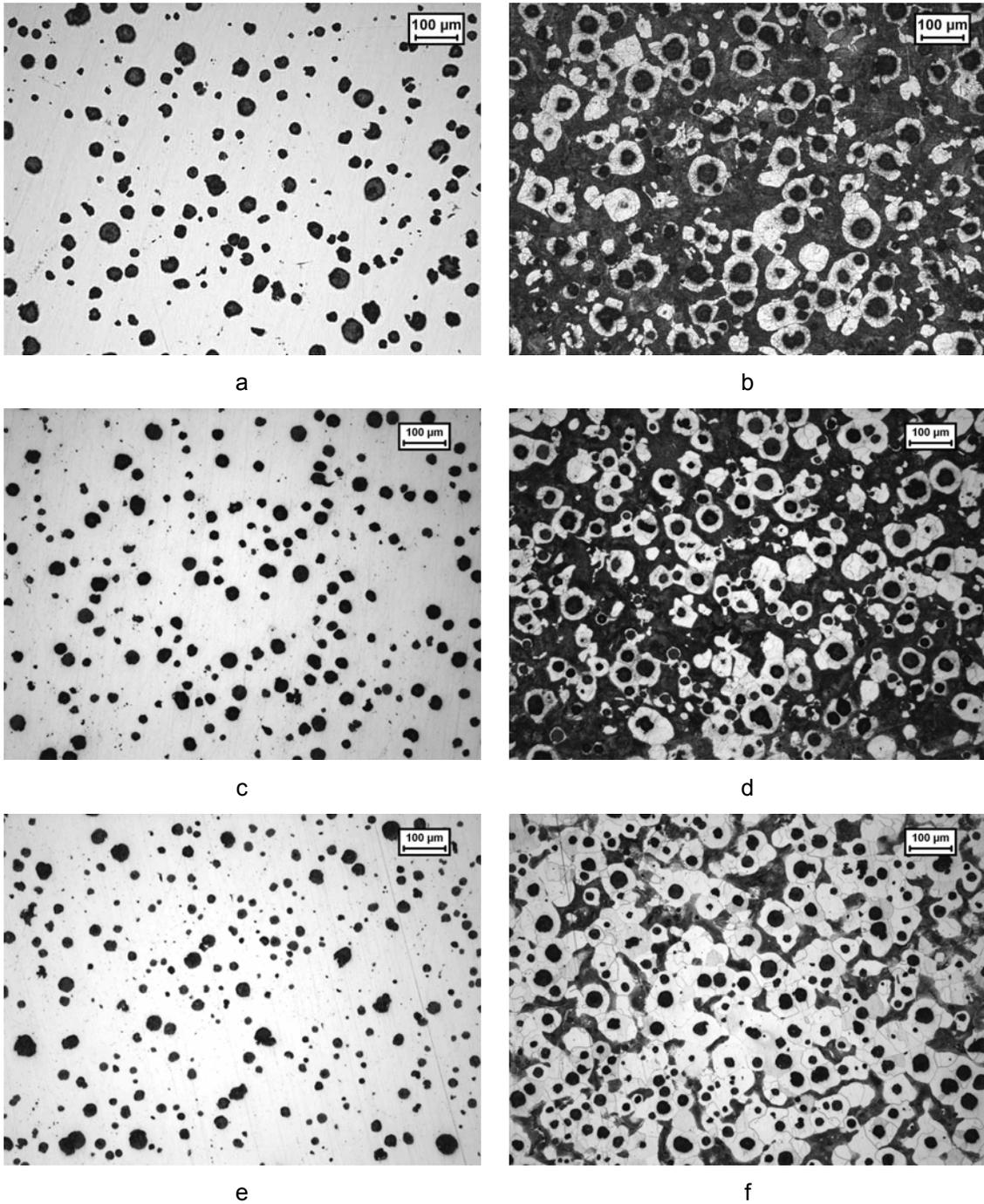


Figura 91: Evolución de la microestructura del *lomo* (ref. CALIPER-3) con el caldo sin acondicionar, acondicionando con Ba y acondicionando con Ba y B. a, b) Caldo sin acondicionar. Se observa un índice de esferoidización elevado con 100 esf/mm² y un tamaño 5. La matriz está formada por 20 % de ferrita y 80 % de perlita. c, d) Caldo acondicionado con Ba. Se aprecian 100 esf/mm² con un tamaño 5-6. La matriz presenta 30 % de ferrita y 70 % de perlita. e, f) Caldo acondicionado con Ba y B. Se observan 100 esf/mm² con un tamaño 5-6. La matriz está formada por 90 % de ferrita y 10 % de perlita.

Tabla 14: Resultados de los ensayos de tracción de la referencia CALIPER-3 con el caldo sin acondicionar y acondicionado tanto con Ba como con Ba y B.

PROBETA	Tensión máx. (Mpa)	Alargamiento a la rotura (%)
SIN ACONDICIONAR		
CALIPER-3-6	706,34	8,66
CALIPER-3-2	654,38	4,66
CALIPER-3-4	693,13	7,83
CALDO ACONDICIONADO con Ba		
CALIPER-3-6	603	10,09
CALIPER-3-4	598	11,36
CALIPER-3-1	607	12
CALDO ACONDICIONADO con Ba y B		
CALIPER-3-1	530	14
CALIPER-3-4	528	-
CALIPER-3-6	542	13,43

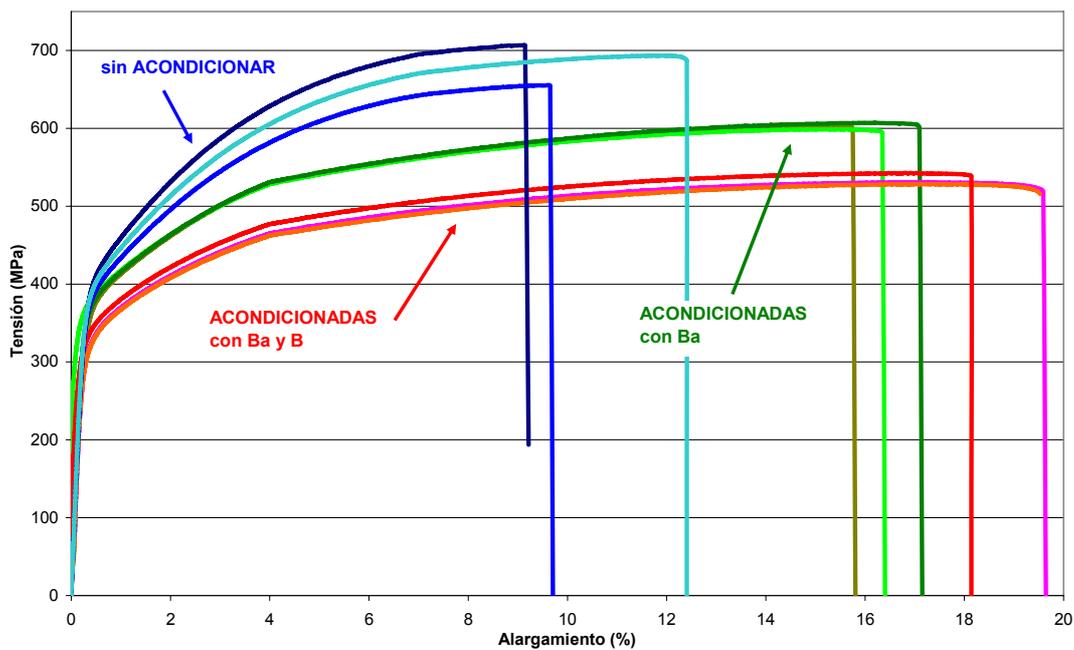


Figura 92: Comparación de las curvas de tracción de la referencia CALIPER-3. Las probetas del caldo sin acondicionar, en azul, presentan los valores máximos de resistencia. Las acondicionadas con Ba y B, en rojo, muestran mayor alargamiento y menor resistencia. Al acondicionar con Ba, en verde, se obtienen valores intermedios.

Al acondicionar el caldo con Ba se obtienen valores de tensión máxima inferiores (~ 600 Mpa) y valores de alargamiento a la rotura superiores, coincidiendo como es lógico estos resultados con los obtenidos en el capítulo anterior sobre la referencia CALIPER-1 (Tabla 9 y Figura 79). Las probetas de tracción del caldo acondicionado con Ba y B presenta valores mínimos de tensión máxima (~ 530 Mpa) y máximos de alargamiento a la rotura.

En la Tabla 15 se muestran los resultados del ensayo Charpy realizado a diferentes temperaturas, además de los valores de dureza adquiridos sobre la propia piel de fundición tras la operación de granallado.

Se observa una mayor dureza para las piezas producidas según la metodología habitual y en general mejores valores de resiliencia para el caldo acondicionado. El caldo acondicionado con Ba y B, presenta los valores mínimos de dureza y los más elevados de resiliencia a temperatura ambiente.

Tabla 15: Resultados de los ensayos de resiliencia y durezas de la ref. CALIPER-3 con el caldo sin acondicionar y acondicionado tanto con Ba como con Ba y B. (Péndulo de 300 J y probetas sin entalla).

PROBETA	DUREZA (HB)	RESILIENCIA (J)	
		TA	-40 C
SIN ACONDICIONAR			
CALIPER-3-3	222	41	12,6
CALIPER-3-1	221	70	28,6
CALDO ACONDICIONADO con Ba			
CALIPER-3-1	192	68	38
CALIPER-3-4	192	68	60
CALIPER-3-6	197	72	36
CALDO ACONDICIONADO con Ba y B			
CALIPER-3-1	187	78	
CALIPER-3-4	187	80	
CALIPER-3-6	187	84	

5.3.3. Observación de la superficie de fractura

En la Figura 93 se recoge la superficie de fractura de una probeta de resiliencia extraída de una pieza de la ref. CALIPER-2 producida acondicionando el caldo con Ba y B. Se ha seleccionado esta referencia para asegurar la concordancia con las superficies de fractura analizadas en el apartado anterior, pertenecientes a piezas de dicha referencia (Figura 85, Figura 86).

Al acondicionar con Ba y B en la superficie de fractura se aprecia, al igual que en las piezas producidas adicionando FeB (Figura 86), sobre la superficie de los nódulos de grafito excrecencias y en las vacantes, o lugares ocupados anteriormente por los nódulos de grafito, una textura rugosa a modo de desgarró. Además se observa sobre los nódulos de menor tamaño, una superficie más limpia en comparación con los nódulos de mayor tamaño.

En las piezas acondicionadas con Ba no se observan estas singularidades, apreciándose una superficie de fractura igual que las piezas producidas por la metodología habitual (Figura 85), es decir una textura limpia tanto en las vacantes como en los nódulos de grafito.

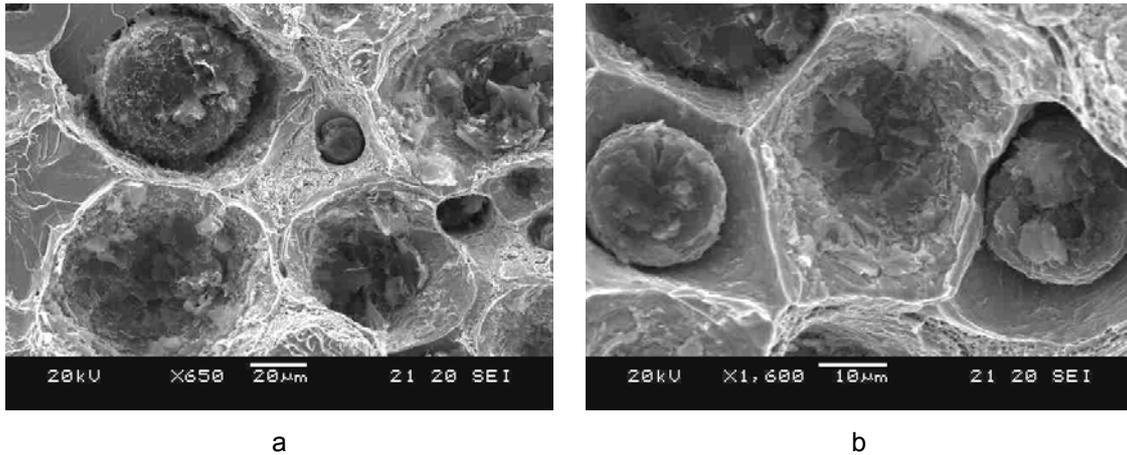


Figura 93: Superficie de fractura de una probeta de resiliencia producida acondicionando el caldo con Ba y B (ref. CALIPER-2). Se aprecian nódulos de grafito embebidos en la matriz y vacantes. Estas últimas muestran una textura rugosa a modo de desgarro. Además sobre la superficie del grafito se aprecian excrescencias.

5.3.4. Discusión de los resultados obtenidos

La composición química (Tabla 13) revela que el C, Si, Mg, Mn y Cu se mantienen más o menos constantes durante la realización del ensayo, detectándose solamente el incremento de B al realizar el acondicionamiento con este elemento también. Este hecho releva que el análisis químico no es un parámetro adecuado para evaluar la calidad metalúrgica o capacidad de germinación de un caldo. Dado que aún teniendo una composición química similar, las curvas de enfriamiento (Figura 88) siguen recorridos distintos y las micrografías realizadas (Figura 89, Figura 90, Figura 91) muestran un número de nódulos diferente y distintos tipos de matriz.

El estudio de las curvas de solidificación revela un incremento de calidad metalúrgica similar al acondicionar el caldo con Ba o con Ba y B. Las curvas de la Figura 88 muestran un recorrido similar, observándose valores de T_{Emin} ligeramente superiores en las curvas acondicionadas con Ba y B.

El análisis microestructural (Figura 89, Figura 90 y Figura 91) revela un incremento del índice de esferoidización, una mayor densidad grafitica y un menor tamaño de nódulos al acondicionar con Ba y B, reflejando un incremento de calidad metalúrgica frente al caldo no acondicionado e incluso sobre el caldo acondicionado con Ba. Como consecuencia, el ataque con Nital muestra una ferritización importante de la matriz al sumar el efecto acondicionador del Ba y B.

La ferritización observada, como es lógico, se manifiesta en los resultados del ensayo de tracción. Como se recoge en la Tabla 14 y la Figura 92, las probetas del caldo sin acondicionar, con mayor concentración de perlita en la matriz (Figura 91-b), presentan una tensión máxima más elevada y menor alargamiento. En cambio las probetas de tracción del caldo acondicionado con Ba y B, con contenidos muy elevados de ferrita (Figura 91-f), presenta valores mínimos de tensión máxima y máximos de alargamiento, mostrando las probetas acondicionadas con Ba, con porcentajes de perlita y ferrita intermedios (Figura 91-d), valores medios en el ensayo de tracción.

En la Tabla 15 se muestran los valores de dureza y los resultados del ensayo Charpy realizado a diferentes temperaturas. Se observa una mayor dureza para las piezas producidas según la metodología habitual, hecho que concuerda con la evolución de matriz observada. Dado el mayor número de nódulos logrados al acondicionar el caldo se observan mejores valores de resiliencia. El caldo acondicionado con Ba y B, presenta los valores mínimos de dureza y los más elevados de resiliencia a temperatura ambiente.

La superficie de fractura de las probetas acondicionadas con Ba y B (Figura 93) muestran, al igual que en las piezas producidas adicionando FeB (Figura 86), sobre la superficie de los nódulos de grafito excrecencias y en las vacantes una textura rugosa a modo de desgarro. Además se observa sobre los nódulos de menor tamaño, una superficie más limpia en comparación con los nódulos de mayor tamaño. Las piezas acondicionadas con Ba, al igual que las piezas producidas por la metodología habitual de VLU (Figura 85), presentan en la superficie de fractura una textura limpia tanto en las vacantes como en los nódulos de grafito.

Por lo tanto, se puede concluir que los desgarros observados en las vacantes y sobre los nódulos de grafito, son carburos formados por Fe y B. La adición de B con el nuevo acondicionador contribuye a la formación de estos carburos alrededor de los nódulos de grafito, impidiendo un crecimiento excesivo de los mismos. Este hecho, sumado al mayor número de gérmenes logrado al acondicionar con Ba, favorece durante la solidificación que se forme un mayor número de nódulos y la obtención de una mejor distribución de los mismos.

De hecho en la Figura 93 se observa que los nódulos de menor tamaño, posiblemente formados en los estadios más tardíos de la solidificación, presentan una superficie más limpia, mientras que los nódulos con mayor tamaño, seguramente formados al comienzo de la solidificación, muestran sobre su superficie la presencia de los carburos.

El nuevo acondicionador, al sumar el efecto del Ba y del B, logra un incremento del número de nódulos, hecho que favorece el aumento de ferrita en la matriz, como se ha podido comprobar en la evolución de la microestructura.

En los ensayos realizados al acondicionar con FeB, se aprecia un incremento del número de nódulos y una ferritización importante de la matriz de las piezas. Por el contrario, las curvas de enfriamiento no muestran un incremento de la calidad metalúrgica. La superficie de fractura de las probetas acondicionadas con FeB muestra en las vacantes del grafito un aspecto más rugoso, a modo de desgarros o excrecencias. Estos desgarros están formados por carburos de Fe y B.

Al acondicionar con B y Ba, se aprecia un incremento de la calidad metalúrgica tanto en las curvas de enfriamiento como en microestructura de los *Quick-Cups*. En las piezas se observa un mayor del número de nódulos, mejor distribución y un menor tamaño de los mismos, además de un aumento importante del contenido de ferrita de la matriz. Lógicamente las propiedad mecánicas se modifican; pérdida de resistencia y un incremento del alargamiento a la rotura en el ensayo de tracción, menor dureza y mejores valores de resiliencia. La superficie de fractura muestra también desgarros en las vacantes.

La adición de B contribuye a la formación de carburos alrededor de los nódulos de grafito, impidiendo un crecimiento excesivo de los mismos. Este hecho, sumado al mayor número de gérmenes logrado al acondicionar con Ba, favorece durante la solidificación que se forme un mayor número de nódulos y la obtención de una mejor distribución de los mismos.

Capítulo 6:

Conclusiones y líneas futuras

6. Conclusiones y líneas futuras

Durante la realización del presente trabajo se han estudiado los diferentes parámetros que contribuyen, o influyen, sobre la formación de la microestructura de las fundiciones con grafito esferoidal. Se han analizado también las posibilidades que ofrece el análisis térmico para evaluar la capacidad de germinación del caldo, o su calidad metalúrgica, como se conoce habitualmente en las fundiciones. Del mismo modo se ha indagado en las últimas publicaciones realizadas para incrementar la calidad metalúrgica empleando acondicionadores.

El conocimiento adquirido se ha aplicado con el fin de incrementar y controlar la calidad metalúrgica de las fundiciones con grafito esferoidal. Dado que el trabajo experimental se ha desarrollado en VLU, se evaluaron las diferentes fases de su proceso de elaboración del metal con la ayuda de un equipo de análisis térmico, cuyos resultados se correlacionaban con lo observado en la microestructura.

Se determinó que la calidad metalúrgica en los hornos de colada era muy deficiente, a lo cual contribuía el modo de realizar el tratamiento de Magnesio y el relativamente elevado % de adición. Por lo tanto y como resultado del análisis del estado del arte, se decidió introducir una nueva etapa de acondicionado antes del tratamiento de Magnesio incrementando de este modo la calidad metalúrgica tanto en la cuchara de tratamiento como en el horno de colada.

Durante la experimentación se comenzó empleando un acondicionador en fase de desarrollo de la firma FOSECO, cuyo agente principal es el Bario. Tras varios ensayos se estableció un procedimiento para la realización adecuada de esta nueva etapa, adaptándola a las instalaciones de VLU, y observándose un incremento considerable de las temperaturas a las cuales transcurre la reacción eutéctica tanto en la cuchara de tratamiento como en el horno de colada.

Además se ha desarrollado un nuevo acondicionador en base a Bario y Boro. Las piezas fundidas con el caldo acondicionado presentan un incremento del número de nódulos, mejor distribución de los mismos y una mayor ferritización de la matriz, hecho que se traduce en la pérdida de dureza, menor resistencia en el ensayo de tracción y en el incremento considerable de la ductilidad y del comportamiento al impacto. Dados los resultados positivos obtenidos se está tramitando una solicitud de una patente para el nuevo acondicionador.

Durante el trabajo de caracterización realizado se ha observado que el Bario está presente en los gérmenes sobre los que precipita el Carbono formando grafito esferoidal y que el Boro, forma carburos alrededor de los mismos, deduciéndose así el modo con el cual ambos contribuyen a las mejoras microestructurales observadas.

Como muestra la revisión bibliográfica realizada, en las fundiciones se vienen empleando productos con Bario y/o Boro desde hace tiempo. Por ello, se debe destacar que la principal contribución del presente trabajo consiste en el modo de adicionar y combinar ambos elementos.

A nivel experimental se ha validado un proceso de cubrición del FeSiMg mediante chapa de acero y aglomerante, el cual permite el acondicionado previo del metal líquido. Además, se aprecia una generación de escoria menor, más espesa y más fácil de eliminar, con el consiguiente beneficio de reducción de

defectos por ese motivo. Tras la etapa de acondicionado se logra que el caldo reaccione con el Magnesio siempre con un nivel constante y reducido de Azufre y Oxígeno. De este modo se controla la etapa de nodulización y se impiden sus fluctuaciones. A la unidad de colada llega un caldo con una cantidad constante de gérmenes en suspensión y Magnesio libre.

Es conveniente introducir también en la nueva etapa de acondicionado el Boro, ya que se desea obtener una concentración entre 50 y 100 ppm. En VLU en el acondicionado y posterior tratamiento de Magnesio se tratan 2,5 t de caldo. En cambio en la inoculación en vena, en función de la distribución de la placa, se introducen de 50 a 60 kg de caldo. Por lo tanto, y debido a las heterogeneidades habituales en las ferroaleaciones, es más sencillo asegurar la concentración de Boro deseada al introducir este elemento junto con el acondicionador.

A nivel de producción en serie se ha verificado que el caldo presente en los hornos de colada, una vez acondicionado, se mantiene en niveles apropiados de calidad metalúrgica. Por ello, así será posible garantizar una ausencia de defectos estructurales en piezas aún en casos hipotéticos de fallo en el sistema de inoculación.

Se debe mencionar que se ha realizado un nuevo diseño de la cuchara para facilitar la realización del acondicionado y el posterior tratamiento de Magnesio. Dado que actualmente se está trabajando en su homologación todavía no se ha fabricado el primer prototipo de la cuchara.

Por lo tanto, y a modo de resumen, en la presente tesis se pueden enumerar las siguientes contribuciones:

- Estudio y caracterización del proceso de elaboración del caldo de VLU. Determinación de los puntos débiles del mismo y análisis de la evolución de la calidad metalúrgica mediante análisis térmico.
- Control de la calidad metalúrgica mediante el estudio de las curvas de enfriamiento. Corroboración de los resultados del equipo de análisis térmico con la microestructura observada.
- Incremento de la calidad metalúrgica mediante la introducción de una nueva etapa de acondicionado. Desarrollo de la metodología de actuación adecuada a las instalaciones de VLU y diseño de una nueva cuchara de tratamiento.
- Contribución al desarrollo del acondicionador experimental de FOSECO INODEX, cuyo agente principal es el Bario.
- Desarrollo de un nuevo acondicionador, en base al efecto conjunto de los elementos Bario y Boro, para el cual se está tramitando una patente.
- Análisis de la transformación de la microestructura originada por el acondicionado con Bario, Boro y la acción conjunta de ambos elementos. Descripción de las variaciones de las propiedades mecánicas motivadas por la evolución de la microestructura.

- Descripción de la acción del Bario y el Boro y su contribución al incremento de la calidad metalúrgica, tanto a modo individual, como conjuntamente.
- Aportación experimental a las teorías de nucleación del grafito esferoidal. Observación de gérmenes poliédricos mediante microscopía electrónica.

Entre las tareas pendientes, o líneas de trabajo futuras se deben destacar las siguientes acciones:

- Construcción del primer prototipo de la nueva cuchara diseñada, y la industrialización de la nueva metodología para la elaboración del caldo en VLU.
- Modificación de la composición química del caldo base para obtener tras el acondicionado una menor ferritización de la matriz. Dado que añadir elementos perlitizantes encarecería la pieza, se plantea la reducción del % de Si y el incremento del % de C para mantener el C_{eq} . También será factible el uso de materias primas (con elementos aleantes) actualmente no aceptados y de precios más asequibles.
- Desarrollo de un sistema experto de inoculación, el cual teniendo en cuenta la calidad metalúrgica del caldo presente en la unidad de colada, la geometría de la pieza y su distribución en la placa, calcule la cantidad mínima de inoculante necesaria.
- Traslado del conocimiento y la experiencia adquiridos a otras plantas de fundición, y difusión de los resultados. EDERTEK S. Coop. pretende implantar la nueva etapa de acondicionado en las demás plantas de fundición del grupo Fagor Ederlan, tanto en las que producen fundición con grafito esferoidal como en las de grafito laminar. Una vez se haya tramitado la solicitud de patente para el nuevo acondicionador se publicará el trabajo realizado en diferentes revistas.

Capítulo 7:

Referencias bibliográficas

7. Referencias bibliográficas

- [Abl86]: K. Ableidinger, Raebus, 1986: "Thermoanalytical computer control and correction of SG iron melts with constant feeding conditions", The British Foundryman, vol. 79, Nr. 7, Pág. 320-324.
- [Bäc75]: L. Bäckerud, K. Nilsson, H. Steen, 1975: "Study of Nucleation and Growth of Graphite in Magnesium-Treated Cast Iron by means of Thermal analysis", The Metallurgy of Cast Iron, St. Saphorin, Suiza, Georgi Publishing Company, Pág. 625-637.
- [Bau98]: W. Bauer, 1998: "Thermal analysis in quality and process control of ductile iron", Ductile Iron Society's 1998 Keith D. Millis World Symposium on Ductile Iron, Pág. 226-249.
- [Bau08]: W. Bauer, 2008: "Die Rolle von Spurenelementen bei der Ferrit/Perlit-Bildung von Gusseisen mit Kugelgraphit: Bor, Phosphor, Stickstoff", en el congreso 52. Österreichische Giessereitagung, St. Pölten (Austria), 03-04 Abril 2008
- [Ben94]: T. Benecke, S. Venkateswaran, W.D. Schubert, B. Lux, 1994: "The investigation of the influence of silicon carbide in the production of ductile cast iron", Foundryman, octubre 1994, Pág. 355-360.
- [Ber06]: E. Berthelet, 2006 "Tratamiento de metal líquido: fundición de hierro", dentro del 1. Master iCasT: Master de innovación tecnológica en fundición, impartido en la Escuela Politécnica Superior – Mondragon Unibertsitatea 2006-2007, Mondragón 20-VII-2006.
- [Ber08]: E. Berthelet, 2008: "Improved method of producing ductile iron", solicitud de patente, WO2008012492-A1, EP1887090-A1
- [Bes04]: K. J. Best, 1991: "Oxygen and Sulphur Metallurgical Partners in Cast Iron melts", Foundry Trade Journal, septiembre 2004, Vol. 178, Nr. 3617, Pág. 299-302.
- [Boe01]: R. E. Boeri, J. A. Sikora, 2001: "Solidification macrostructure of spheroidal graphite cast iron" International journal of cast metals research, vol. 13 (2001), pág. 307-313
- [Bra91]: F. J. Bradley, C. A. Fung, 1991: "Thermal analysis for shrinkage prediction in commercial ductile iron castings", Canadian Metallurgical Quarterly, 1991, Vol. 30, Nr. 4, Pág. 251-260.
- [Bru88]: Ernst Brunhuber 1988: "Giesserei Lexikon", Fachverlag Schiele & Schön GmbH, vierzehnte Auflage 1988, Berlin, Deutschland.
- [Cat97]: R. Cattaneo, 1997: "Preconditioning of cast iron smelted in electric furnace to produce safety part castings", solicitud de patente EP 0 805 216 A1, 27-I-1997.
- [Daw89]: V. Dawson, P. White, 1989: "Measuring magnesium content of ductile iron – by thermal analysis of a molten sample mixed with known amts. Of tellurium and sulphur or selenium" Patente Núm. EP 0 327 237 A2, 09-VIII-1989.

- [Döp89]: R. Döpp, 1989: "Beitrag zur Beurteilung der eutektischen Graphitisierung von Gusseisen durch thermische Analyse", *Giesserei*, vol. 76, Nr. 2, Pág. 47-53
- [Dou74]: D.D. Double, A. Hellawell: Proc. 2nd Int. Symposium on the metallurgy of cast iron, Ginebra, Suiza, 1974, pág: 509-525
- [Duc06]: Ductile Iron Society, 2006: "Ductile Iron Data: History of Ductile Iron Development", 2006, <http://www.ductile.org/index.html>
- [Eld01]: P.C. Van Eldijk, F. B. Lietaert, 2001: "Production of nodular cast iron involving a preliminary inoculation in the casting ladle", *Solicitud de patente EP 1126037 A1*, fecha de prioridad 16-II-2000, fecha de publicación 22-VIII-2001
- [Elk07]: ELKEM AS, 2007: "Preseed™ Preconditioner, A preconditioning agent for grey and ductile cast irons", 2007, <http://www.foundry.elkem.com/-dav/d50dc48e6f.pdf>
- [Ell81]: R. Ellerbrock, S. Engler 1981: "Kristallisationsablauf von naheutektischen graphithaltigem Gusseisen" dentro de "Erstarrung metallischer Schmelzen", *Deutsche Gesellschaft für Metallkunde E.V.*, pág. 249-260.
- [Eng77]: S. Engler, R. Ellerbrock, 1977: "Über die Bildung von austenithüllen um Graphitkugeln während der Erstarrung von Eisen-Kohlenstoff-Silicium-Schmelzen", *Giesserei-Forschung*, Nr. 4 (1977), Pág. 141-145.
- [Fun89]: C. A Fung, P.F. Bartelt, F.J. Bradley, R. W. Heine, 1989: "On the development of a thermal analysis-based empirical model for shrinkage defect prediction in ductile iron castings", 4th Int. Conf. on the Physical Metallurgy of Cast Iron, Tokio, Japón, IX-1989, Pág. 539-548.
- [Gow98]: S. Gowri, P. Bouchard, P. H. Mani, 1998: "Processlab: A Practical Approach to Ductile Iron Matrix Structure/Property Control through the use of thermal analysis", *The Ductile Iron Society's 1998 Keith D. Millis World Symposium on Ductile Iron*, Crowne Plaza Resort, Hilton Head, Estados Unidos, 20-22 octubre de 1998.
- [Gud97]: H. W. Gudenau *et al.* 1997: "Materialsammlung zum Praktikum Metallurgie", Ed. 4, 1997-98, Institut für Eisenhüttenkunde, RWTH Aachen, Alemania.
- [Gun92]: R.B. Gundlach, C. R. Loper, Jr., B. Morgensteren, 1992: Capítulo 4. "Composition of Ductile Irons", dentro de "Ductile Iron Handbook", 1992, American Foundrymen's Society, Inc., Des Plaines, USA.
- [Has02]: S. Hasse, 2002: "Taschenbuch der Gießerei-Praxis 2002", Fachverlag Schiele & Schön GmbH, Berlin, Deutschland.
- [Has95]: S. Hasse, 1995: "Die Notwendigkeit einer Impfbehandlung von perlitischem Gusseisen mit Kugelgraphit im Gusszustand zur Steigerung der mechanischen Eigenschaften". *Giesserei-Praxis* 1995, Núm. 7/8, Pág. 124-133.
- [Hei71]: R. W. Heine, 1971: "The Carbon Equivalent Fe-C-Si Diagram and Its Application to cast Irons", *AFS Cast Metals research Journal*, 1971, Pág. 49-54

- [Hen92]: W. A. Henning, 1992: Capítulo 9. “Magnesium Treatment Methods“, dentro de “Ductile Iron Handbook”, 1992, American Foundrymen’s Society, Inc., Des Plaines, USA.
- [Hof02]: E. Hofmann, 2002: “Theorien über das Impfen”, Seminario Nr. 1039 organizado por VDG: “Impfen von Gußeisenschmelzen”, 07-11-2002 VDG, Düsseldorf, Alemania.
- [Hor85]: Horstmann, 1985: “Das Zustandsschaubild Eisen-Kohlenstoff“, ed. 5, 1985, Verlag Stahleisen mbH, Düsseldorf, Deutschland.
- [Hum03]: R. Hummer, 2003: “Die Sauerstoffaktivität, ein Qualitätsmerkmal von Gusseisen – ein Überblick mit Hinweisen auf ein neues Anwendungsgebiet“, Giesserei-Rundschau, 2003, Vol. 50, Nr. 9/10, Pág. 220-226
- [Hum91]: R. Hummer, 1991: “Praktische Anwendung der Sauerstoffaktivitätsmessung zur Qualitätssicherung von Schmelzen für Gusseisen mit Kugelgraphit“, Giesserei, 1991, Vol. 78 Nr. 24, Pág. 884-889
- [Izu94]: Izui S., Furumiya N., Horie H., Kowata T., Takahashi T., 1994: “Effect of Small Amount of Boron on Matrix Structure of Spheroidal Graphite Cast Irons” J. of the Jap. Foundrymen’s Soc., 1994, Núm. 66, Vol. 10, Pág. 745-750
- [Kle92]: J. Klein, 1992: Capítulo 8. “Treatment Alloys and Materials“, dentro de “Ductile Iron Handbook”, 1992, American Foundrymen’s Society, Inc., Des Plaines, USA.
- [Kno86]: W. Knothe, 1986: “Praxis der thermischen Analyse zur Qualitätsüberwachung von Eisenschmelzen“, Lehrgang Verein Deutscher Giesse-reifachleute, Düsseldorf, Alemania.
- [Lak68]: K. D. Lakeland, L. M. Hogan 1968: “The coupled zone concept applied to solidification of cast irons” in solidification of metals, Brighton, ISI Publication 110, Pág. 213- 223
- [Llo02]: N. Llorca-Isern, J. Tartera, M. Español, M. Marsal, G. Bertran, S. Castel, 2002: “Internal features of graphite in cast irons confocal microscopy: useful tool for graphite growth imaging”, Micron, 2002, vol. 33, Pág. 357-364
- [Löb02]: Löblich 2002: “Metallurgische Grundlagen”, Seminario Nr. 1039: “Impfen von Gußeisenschmelzen”, 07-11-2002 organizado por VDG, Düsseldorf, Alemania.
- [Lop75]: C. R. Loper Jr., R. W. Heine, M. D. Chaudhari, 1975: “Thermal analysis for structure control”, The Metallurgy of Cast Iron, St. Saphorin, Suiza, Georgi Publishing Company, Pág. 639-657
- [Mam07]: F. Mampaey, D. Habets, J. Plessers, F. Seutens, 2007: “The use of oxygen activity measurement to determinate optimal properties of ductile iron during production”, en el congreso WFO technical Forum, GIFA 2007, Düsseldorf (Alemania), 12-14 de junio 2007.

- [Mam08]: F. Mampaey, D. Habets, J. Plessers, F. Seutens, 2008: "Utilisation de la mesure d'activité de l'oxygène pour déterminer en production les propriétés optimales de la fonte GS", Hommes et Fonderie, núm. 386, junio julio 2008.
- [Mau24]: E. Mauer 1924: Kruppsche Monatshefte 5, Pág. 115
- [Men01]: W. Menk, D. Lindermann, D. Richarz, 2001: "Sphärogusslegierung mit Beimengung von Bor" patente EP 1270747 A2, fecha de prioridad 20-VI-2001, fecha de publicación 2-I-2003
- [Men06]: W. Menk, R. Rietzsch, A. Hecker, T. Rieck, 2006: "Spheroidal cast alloy and method for producing cast parts from said spheroidal cast alloy - Sphärogusslegierung und verfahren zur herstellung von gussteilen aus der spharogusslegirung" patente WO 2006056334 A1, fecha de prioridad 22-XI-2004, fecha de publicación 1-VI-2006
- [Min68]: I. Minkoff, 1968: Proc. Of solidification of metals, I.S.I., 1968, P110, pág. 253-265
- [Mon82]: R. Monroe, C. E. Bates, 1982: "Thermal Analysis of Ductile Iron Samples for Graphite Shape Prediction", AFS transactions, 1982, Vol. 91, Nr. 82-131, Pág. 307-311
- [Mon83]: R. Monroe, C. E. Bates, 1983: "Thermische Analyse zur Kontrolle der Graphitform bei Gusseisen mit Kugelgraphit", Giesserei-Praxis, 1983, Nr. 4, Pág. 53-58
- [Mor48]: H. Morrogh, W.J. Williams, 1948: "The Production of Nodular Graphite Structures in Cast Iron", Journal of the Iron and Steel Institute, Marzo 1948, Pág. 306-322
- [Muz72]: K. Muzumbar, J. F. Wallace, 1972: "Inoculation-sulfur relationship in cast iron", AFS Transaction, vol 80, pág. 317-328
- [Muz73]: K. Muzumbar, J. F. Wallace, 1973: "Effect of sulfur in cast iron", AFS Transaction, vol 81, pag. 412-423
- [Neu65]: F. Neumann, H. Schenck, W. Patterson, 1965: "Recent research on cast iron", ed. por Harish D. Merchant, Cap. 22, pág. 659-706, Gordon and Breach, New York, London, Paris, 1965
- [Neu94]: F. Neumann 1994: "Gusseisen: Schmelztechnik, Metallurgie, und Schmelz-beahndlung", expert Verlag, segunda edición, Renningen-Malsheim, Deutschland.
- [Old61]: Oldfield 1961: Giesserei 50 (1961) pág. 730-732
- [Pat58]: W. Patterson 1958: "Der Werkstoff Gusseisen", Mitteilung aus dem Gießerei-Institut, RWTH Aachen, Deutschland, in „Handbuch der Gießerei-Technik“ Springer-Verlag Berlin, Deutschland.
- [Rau07]: G. Rau, 2007: "Innovative Product Development: Lightweight Iron Casting", en las jornadas 3. Newcast Forum, GIFA 2007, Düsseldorf (Alemania), 13-15 de junio 2007.

- [Rei89]: K. J. Reifferscheid, 1989: "Spheroidal graphite cast iron production – Verfahren zur Herstellung von Gusseisen mit Kugelgraphit" patente EP 0325810 A1, fecha de prioridad 23-I-1988, fecha de publicación 2-VIII-1989
- [Rei92]: K. J. Reifferscheid, D. H. Gumbinger, 1992: "Master alloy for treating cast iron melt - Vorlegierung zur Behandlung von Gusseisenschmelzen" patente DE 4124159 C1, fecha de prioridad 20-VII-1991, fecha de publicación 9-IV-1992
- [Rip07]: I. Riposan, M. Chisamera, S. Stan, 2007: "Factors influencing microstructure and mechanical properties of as cast and heat treated 400-18 grade ductile cast iron" International journal of Cast Metals Research, 2007, vol. 20, Núm. 2, pág. 64-67.
- [Riv03]: G. L. Rivera, R. E. Boeri, J. A. Sikora, 2003: "Research advances in ductile iron solidification" AFS transactions (2003), 03-159(05).pdf
- [Röh03]: K. Röhrig, 2003: "Niedrig legiertes Gusseisen mit Kugelgraphit, Teil I", en el seminario Nr. 1087; "Moderne Technologien für die Erstellung von Gusseisen mit Kugelgraphit", VDG-Weiterbildung, 12-2003, Duisburg (Alemania).
- [Röh70]: K. Röhrig, D. Wolters 1970: „Legiertes Gusseisen“, Giesserei-Verlag GmbH, Düsseldorf, 1970
- [Ruf76]: G. F. Ruff, J. F. Wallace, 1976: "Control of Graphite Structure and Its Effect on Mechanical Properties of Gray Irons", AFS Transactions, 1976, vol. 84, Pág. 705.
- [Ryn71]: E. F. Ryntz, Jr., J. F. Janowak, A. W. Hochstein, C. A. Wargel, 1971: "Prediction of Nodular Iron Microstructure Using Thermal Analysis", AFS Transactions, 1971, vol. 19, Nr. 71-95, Pág. 141-144.
- [Sah93]: Sahm, Engler, 1993: "Umdruck zur Vorlesung Gißereikunde und zum Großen Gießereitechnischen Praktikum", Ed. 1, 1993, Gießerei-Institut, RWTH Aachen, Alemania.
- [Sch04]: S. Schwenkel, R. Döpp, 2004: "Einfluss von Si, Mn, S, P, Cu, Ni, Cr, Mo und Al auf das eutektische Erstarrungsintervall von Fe-C-Gusslegierungen", Giessereiforschung, Vol. 56, Nr. 3, Pág. 110-115.
- [Sil03]: C. A. Silva Ribeiro, D. Santos, W. Baumgart, F. Vilela, C. Henke, 2003: "New approach to the use of thermal analysis to predict microstructure and mechanical properties of as-cast ductile iron", International journal of cast metals research, CT 7th International Symposium on the Science and Processing of Cast Iron, Barcelona, España, vol. 16, Pág. 47-52
- [Sil06]: C. A. Silva Ribeiro, L. P. Malheiros, W. Baumgart, 2006: "Thermal analysis a speedy and realible tool to control, at the melting shop, the basic chemical composition and solidification structure of nodular irons", IX Congreso nacional de Materiales, Perspectiva de la investigación sobre materiales en España en el siglo XXI, SEMAT, Vigo, España, vol. 1, Pág. 91-94

- [Ska92]: T. Skaland, 1992: "A model for the graphite formation in ductile cast iron", tesis doctoral en el instituto de metalurgia de la universidad de Trondheim, Noruega.
- [Ska06]: T. Skaland, 2006: "Modifying agents for cast iron", solicitud de patente WO 2006/068487 A1, fecha de prioridad 23-XII-2004, fecha de publicación 29-VI-2006.
- [Ste85]: D. M. Stefanescu, 1985: "Solidification of flake, compacted/vermicular and spheroidal graphite cast irons as revealed by thermal analysis and directional solidification experiments", Proceedings of the 3. International Symposium on the Physical Metallurgy of Cast Iron, Estocolmo, Suecia, Vol. 34 (1985), Pág. 151-161
- [Ste92]: D. M. Stefanescu, 1992: Capítulo 1. "Theory of Solidification and Graphite Growth in Ductile Iron", dentro de "Ductile Iron Handbook", 1992, American Foundrymen's Society, Inc., Des Plaines, USA.
- [Sue89]: M. Suenaga, F. Obata, J. Sakai, T. Natsume, 1989: "Process for producing nodular cast iron", solicitud de patente, EP0317366-A1
- [Tar80]: J. Tartera, 1980: "Cast Iron Inoculation Mechanisms", AFS International Cast Metals Journal, Diciembre 1980, Pág. 7-14
- [Tar99]: J. Tartera, N. Llorca-Isern, M. Marsal, M. Puig, M. Español, 1999: "Confocal microscope observation of graphite morphology", International Journal of Cast Metals Research, 1999, vol. 11, Pág. 459-464
- [Tar03]: J. Tartera, N. Llorca-Isern, M. Marsal, J. L. Rojas, 2003: "Similarities of nucleation and growth of spheroidal and compacted graphite", International Journal of Cast Metals Research, 2003, vol. 16, Nos. 1-3, Pág. 131-135
- [Vel04]: Cees van de Velde 2004: "A new approach to the solidification of cast iron", 2004, <http://members.lycos.nl/cvdv/>
- [Wes99]: M. Wessén, I. L. Svensson, R. Agarrad, 1999: "A detailed examination of two types of inoculants used in ductile irons", International Journal of Cast Metals Research, 1999, vol. 11, Pág. 351-356
- [Wol88]: D. Wolters 1988: "Über Erstarrungsgefüge und Eigenschaften in dickwandigen Gussstücken aus ferritischem Gusseisen mit Kugelgraphit. Teil 1: Mikrosegmentierungen", Gießereiforschung 40, Nr.2, Pág. 69-79
- [Zhu95]: P. Zhu, R. W. Smith, 1995: "Thermal analysis of nodular graphite cast iron", AFS transactions, vol. 103, Nr. 95-52, Pág. 601-609.

Capítulo 8:

Anexos

8. Anexos

8.1. Definición del grado de saturación y del carbono equivalente

Los elementos presentes en las aleaciones influyen en el comportamiento durante la solidificación de estas y en las posteriores transformaciones que suceden en estado sólido. En el caso de las fundiciones grises, influyen sobre la reacción eutéctica y modifican tanto la temperatura como la concentración de C del punto eutéctico. El carbono equivalente, abreviado como C_{eq} , toma en cuenta el efecto del Si y el P y propone una concentración equivalente del C para el diagrama binario Fe-C [Hor85]:

$$C_{eq} = \%C + \frac{\%Si + \%P}{3}$$

La asociación de fundidores británicos BCIRA plantea para el cálculo del C_{eq} la siguiente fórmula mejorada [Bru88]:

$$C_{eq} = \%C + \frac{\%Si}{4} + \frac{\%P}{2}$$

J. Le Gal y P. Mathon aconsejan también una fórmula parecida para la obtención del C_{eq} [Bru88]:

$$C_{eq} = \%C + \frac{\%Si}{4,5} + \frac{\%P}{2}$$

Otro valor característico para tomar en cuenta el efecto de los elementos sobre la concentración eutéctica es el llamado grado de saturación (S_C). Para lo cual se confronta la concentración de C total de la aleación con la cantidad de C de composición eutéctica, la cual presenta un valor de 4,26 % para la aleación binaria pura de Fe-C [Bru88]:

$$S_C = \frac{\%C}{4,26 - 0,31 \cdot \%Si - 0,27 \cdot \%P} \quad \text{o simplificando} \quad S_C = \frac{\%C}{4,3 - \frac{1}{3} \cdot (Si + P)}$$

Si tomamos en cuenta otros muchos elementos que forman parte de la composición, llegamos a la siguiente fórmula más exacta [Bru88]:

$$S_C = \frac{\%C}{4,26 - 0,31 \cdot \%Si - 0,27 \cdot \%P - 0,4 \cdot \%S - 0,74 \cdot \%Cu + 0,312 \cdot \%Cr + 0,027 \cdot \%Mn}$$

El grado de saturación $S_C = 1,0$ significa que la composición de la aleación corresponde a la composición eutéctica. $S_C < 1,0$ responde a una composición hipoeutéctica y $S_C > 1,0$ por el contrario a una hipereutéctica.

Entre el grado de saturación y el carbono equivalente existe la siguiente relación [Bru88]:

$$S_C = \frac{\%C}{4,3 - C_{eq} + \%C} \quad \text{y} \quad C_{eq} = 4,3 + \%C \left(1 - \frac{1}{S_C} \right)$$

8.2. Listado de patentes

Núm. de patente	Año	Inventor/es	Titular/es	Título
WO2008012492 A1, EP1887090-A1	2008	Berthelet, E.	FOSECO INT LTD	Improved method of producing ductile iron Manufacture of ductile iron used for pipes, involves treating the liquid iron with initializer, magnesium containing nodularizer, eutectic graphite nucleation-inducing inoculant and casting the resultant iron
WO 2006068487 A1	2006	Skaland, T.	ELKEM ASA	Modifying agents for cast iron
DE102004056331A1, WO2006056334 A1, EP1834005 A1	2006	Menk, W.; Rietzcher, R.; Hecker, A.; Rieck, T.	GEORG FISCHER AUTOMOTIVE AG	Spheroidal cast alloy and method for producing cast parts from said spheroidal cast alloy
US20040042925 A1, WO2004022791A1	2004	Skaland, T.	ELKEM ASA	Method for production of ductile iron
EP1270747 A2, DE10129382	2002	Menk, W.; Lindermann, D.; Richarz, D.	GEORG FISCHER FAHRZEUGTECHNIK AG	Sphärogusslegierung mit Beimengung von Bor
EP1249504 A2	2002	Henkel, M.; Ettwein, P.	GEORG FISCHER AUTO- MOBILGUSS GMBH	Zusatz zu Impmitteln zum Animpfen von in einem Konverter mit Magnesium behandelten Gusseisenschmelzen.
DE10025940 A1, US2004025980A1, ES2258524TT3	2001	Keller, K.; Siclari, R.; Margaria, T.	GEORG FISCHER DISA AG, PECHINEY ELECTROMETALLURGIE	Method for producing spheroidal cast iron Procedimiento para la fabricación de hierro fundido con grafito esferoidal
US6293988 B1	2005	Naro, R. L.		Inoculant and inoculant method for gray and ductile cast irons
EP1126037 A1, EP1126037 B1, US2001024622A1	2001	Van Eldijk, P. C.; Lietaert, F. B.	CORUS TECHNOLOGY BV	Production of nodular cast iron involving a preliminary inoculation in the casting ladle

Núm. de patente	Año	Inventor/es	Titular/es	Título
WO2001055458 A1, US2002036033A1	2001	Subramanian, S. V.		Process for producing gray cast iron for use in high speed machining with cubic boron nitride and silicon nitride tools and the grey cast iron so produced
JP2001003134 A2, DE10029062 A1, JP2003103346 A	2000	Natsume, T.	HONDA GIKEN KOGYO KK	Hypoeutektisches Gusseisen mit Kugelgraphit
WO2000075387 A1, EP1225239A1, US6866726B1	2002	Suzuki, K.; Nakajima, N.; Ohba, Y.; Ono, T.	ASAHI TEC CORPORATION	Non-austempered spheroidal graphite cast iron
WO 1999045156 A1	1999	Kemeny, L.	SINTERCAST AB	Method of making Mg treated iron with improved machinability
DE19755803 A1	1999	Lampic- Opländer, M.	FRITZ WINTER EISENGIESSEREI GMBH & Co. KG	Verfahren zum Impfen einer desoxidierten Gusseisenschmelze
WO1999029911 A1	1999	Skaland, T.	ELKEM ASA	Cast iron inoculant and method for production of cast iron inoculant
EP816522 A1, ES2155976TT3, US5733502A1	1998	Margaria, T.; Herold, R.	PECHINEY ELECTROMETALLURGIE SA	Ferroaleación para la inoculación de las fundiciones de grafito esferoidal
JP9296215 A, US5876523A1	1999	Nagayoshi, H.; Ueda, S.; Imanishi, K.	HITACHI METALS LTD	Method of producing spheroidal graphite cast iron article
EP805216 A1, ES2194131TT3	1997	Cattaneo, R.	METAL TRADING International SRL	Preconditioning of cast iron smelted in electric furnace to produce safety part castings
JP4308018 A, US5186233A1	1993	Obata, F.; Tanaka, T.; Nagayoshi, H.	HITACHI METALS LTD	Method of producing spheroidal graphite cast iron article
DE4124159 C1, EP0524444A1, US5209901A1	1992	Reifferscheid, K. J.; Gumbinger, D. H.	SKW TROSTBERG AG	Vorlegierung zur Behandlung von Gusseisenschmelzen

Núm. de patente	Año	Inventor/es	Titular/es	Título
EP357521 A1, ES2055140TT3, FR2635534A1	1990	Percheron, J. C.; Defrancq, C.; Dumont, C.	PECHINEY ELECTROMETALLURGIE	Procedimiento de obtención de fundición con grafito esferoidal
EP325810 A1, DE3801917A1, US4874576	1988	Reifferscheid, K. J.	METALLGESELLSCHAFT AG	Verfahren zur Herstellung von Gusseisen mit Kugelgraphit
EP317366 A1, US4889688A1	1989	Suenaga, M.; Obata, F.; Sakai, J.; Natsume, T.	HITACHI METALS LTD, HONDA GIKEN KOGYO KABUSHIKI KAISHA	Process for producing nodular cast iron
DE3433610 A1, EP0175934A1, US4643768A1	1986	Bruckmann, H.; Wolfsgruber, F.; Weiser, E. A.	SKW Trostberg AG, SUDDEUTSCHE KALKSTICKST	Impflegierung auf Basis von Ferrosilicium oder Silicium und Verfahren zu ihrer Herstellung
DE3409550 C1, EP0162194A1	1985	Heyer, H.; Ableidinger, K.; Rabus, D.; Niemann, U.	Ingenieurbüro Dr. Ing. Karl ABLEIDINGER & Dr. Ing. Hans HEYER	Impflegierung zur Herstellung von Sphärolithischem Gusseisen
FR2511044 A1, DE3229153A1, US4432793A1	1983	Hilaire, P.; Schumacher, W.	NOBEL BOZEL SA	Ferrolegierung für die vorangehende Impbehandlung von gegossenen und vergütet zu verwendenden Kugelgraphitgüssen sowie Verfahren für die Behandlung des flüssigen Roheisens mit dieser Ferrolegierung

8.3. Publicaciones realizadas

El trabajo realizado hasta la fecha se ha presentado en los siguientes congresos y foros:

- “Problemática y tendencias en la obtención de componentes de fundición de altas prestaciones”

E. Ochoa de Zabalegui, Z. Azpilgain, I. Hurtado (Mondragon Goi Eskola Politeknikoa), J. A. Goñi, J. Izaga (Azterlan)

VIII Congreso Nacional de Materiales, Universidad Politécnica de Valencia, Valencia, 15 – 17 de Junio de 2004

- “Piezas para el sector de automoción. Mejora de las propiedades mecánicas, vida a fatiga y maquinabilidad”

J. Izaga (Azterlan), E. Ochoa de Zabalegui (Mondragon Goi Eskola Politeknikoa)

II Forum técnico de fundición, AZTERLAN, Bilbao, 28 y 29 de Septiembre de 2005

- “Inclusiones de dross y malformaciones grafiticas en piezas de fundición esferoidal de grandes dimensiones para el sector eólico”

E. Ochoa de Zabalegui, I. Hurtado (Mondragon Goi Eskola Politeknikoa), A. Niklas, J. Goñi, J. Izaga (Azterlan), B. Alonso (Furesa S. Coop.)

IX Congreso Nacional de Materiales, Universidad de Vigo, Vigo, 20 – 22 de Junio de 2006

- “Mejora de la calidad metalúrgica en V. L. Usurbil”

Eduarne Otxoa de Zabalegi (Edertek S. Coop)

IV Plenario de Mejora e Innovación, Compartiendo proyectos para un tiempo nuevo, Fagor Ederlan, Mondragón, 8-9 de Noviembre 2007

- “Mejora de la calidad metalúrgica de piezas de fundición con grafito esferoidal mediante el uso de acondicionadores”

E. Ochoa de Zabalegui, J. Arriaran (Edertek S. Coop), I. Hurtado (Mondragon Goi Eskola Politeknikoa), J. C. Bicandi (VLU), D. Ferrer (FOSECO)

X Congreso Nacional de Materiales, Mondragón Unibertsitatea, Donostia, 18 – 20 de Junio de 2008