

MODELADO MULTI-ESCALA DE LA MICRO-SEGREGACIÓN DEL COBRE Y DEL MANGANESO DURANTE LA SOLIDIFICACIÓN DE UNA FUNDICIÓN NODULAR

Fernando D. Carazo^a, Marcelo Valentini^b, Patricia M. Dardati^c, Diego J. Celentano^d y Luis A. Godoy^e

^aIMA-IDIA, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de San Juan, Av. Lib. San Martín (Oeste) 1109 CPA: J5400ARL, San Juan, Argentina, fcarazo@unsj.edu.ar, <http://www.unsj.edu.ar>

^bDpto. de Metalurgia, Facultad Regional San Nicolás, Universidad Tecnológica Nacional, Colón 332, San Nicolás, Buenos Aires, Argentina, mvalentini@frsn.utn.edu.ar, <http://www.frsn.utn.edu.ar>

^cGIDMA, Universidad Tecnológica Nacional, FRC, Maestro M. López s/n, Ciudad Universitaria, Córdoba, Argentina, pdardati@industrial.frc.utn.edu.ar, <http://www.frc.utn.edu.ar>

^dDpto. Ingeniería Mecánica y Metalúrgica, Pontificia Universidad Católica de Chile, Av. Vicuña Mackena 4860, Macul, Santiago, Chile, dcelentano@ing.puc.cl, <http://www.puc.cl>

^eDpto. Estructuras, Facultad de Ciencias Exactas Físicas y Naturales, Universidad Nacional de Córdoba, Avda. Vélez Sarsfield 1601, Córdoba, Argentina - CONICET, lgodoy@com.uncor.edu, <http://www.efn.unc.edu.ar>

Palabras Clave: micro-segregación, cobre, manganeso, multi-escala, fundición nodular, elemento finito.

Resumen. En este artículo se presenta un análisis numérico multi-escala del efecto del cobre y del manganeso en la solidificación de una fundición nodular. La micro-segregación de los elementos mencionados es modelada con la ley de Gulliver-Scheil e implementada en un modelo micro-estructural de la solidificación basado en la teoría pluri-nodular. A nivel macro-estructural el problema de transferencia de calor es resuelto en el contexto del método de los elementos finitos. El modelo es empleado en la simulación termo-metalúrgica del enfriamiento de tres fundiciones nodulares levemente hiper-eutécticas coladas en probeteros cilíndricos para determinación del carbono equivalente con cantidades variables de cobre y manganeso. Los resultados correspondientes a la evolución de la temperatura, las fracciones de grafito, ferrita y perlita, la distribución de tamaños y el total de nódulos de grafito por unidad de volumen para las tres composiciones son presentados y comparados.

Las fundiciones de hierro son aleaciones cuyas características micro-estructurales varían en un amplio espectro en función de su composición química y de la velocidad de los cambios de fase durante la solidificación y en estado sólido.

En el caso de la fundición estudiada en este trabajo (fundición gris nodular), las principales características micro-estructurales al final de la solidificación son: el tamaño de los granos de austenita (vinculado a la velocidad de crecimiento de las ramas primarias de las dendritas de austenita: macro-estructura de solidificación), el tamaño de las células eutécticas (vinculado con el espaciado entre las ramas secundarias y terciarias de las dendritas de austenita al final de la solidificación: micro-estructura de solidificación), las características de las primeras y las últimas zonas en solidificar y la forma y el conteo de los nódulos de grafito (Emerson y Simmons, 1976; Fuller, 1977; Pirs y Shabaik, 1977; Fuller, 1980; Fuller et al., 1980; Sumimoto y Nakamura, 1983; Lee y Suen, 1989; Pundale et al., 1998; Imasogie et al., 2000; Al-Ghonamy et al., 2010). A temperatura ambiente, algunos de los aspectos más importantes son la forma y el conteo de los nódulos de grafito, el tamaño y la distribución de tamaños de los granos de ferrita y perlita y el espaciado de las láminas en las colonias de perlita.

En lo referido a la influencia de la composición química en las características listadas en el párrafo precedente, dos de los aleantes de las fundiciones grises laminares y nodulares más usados son el cobre (Cu) y el manganeso (Mn). Según el conocimiento de los autores de este trabajo, ninguno de los artículos que estudian el efecto que ambos componentes ejercen en las fundiciones grises nodulares, tratan su influencia en las características de las curvas de enfriamiento, en el conteo nodular y en las fracciones de fase a temperatura ambiente. En cambio, si existen trabajos que estudian la influencia ambos componentes en los porcentajes de fase de la matriz metálica a temperatura ambiente, algunos de ellos son Boudot et al. (1997); Cisneros et al. (1999); Guo y Stefanescu (1999); Hazotte et al. (2003); Takumi et al. (2003).

En este trabajo se ha incorporado el efecto de la partición del Cu y del Mn en un modelo termo-metalúrgico multi-escala desarrollado por Dardati et al. (2006), de manera tal de poder modelar, simular y analizar el efecto de ambos componentes durante y al final del enfriamiento de tres aleaciones con cantidades variables de Cu y Mn coladas en probeteros para determinación del carbono equivalente de sección circular.

2. MODELO TERMO-METALÚRGICO

No obstante el análisis y estudio de los procesos que ocurren durante el enfriamiento de una aleación fundida o tratada térmicamente, pueden formularse en una o en múltiples escalas espaciales y temporales, existen una serie de fenómenos imposibles de contemplar y estudiar sin considerar un tipo de escala en particular, o en su defecto más de un nivel de análisis, este es el caso de los fenómenos que ocurren a nivel micro-estructural durante el enfriamiento de una pieza colada.

Actualmente, los modelos computacionales empleados en el modelado de la evolución termo-metalúrgica de una pieza colada o tratada térmicamente, resuelven el problema en dos escalas diferentes e interrelacionadas. A nivel macro-estructural, las leyes matemáticas de conservación de masa, energía, cantidad de movimiento y componentes, permiten calcular los campos de temperatura, velocidad, presión y composición. En tanto modelos formulados a nivel micro-estructural, permiten calcular valores de variables propias de esta escala, imposibles de obtener con modelos que contemplen únicamente los fenómenos que ocurren en el nivel macro-estructural, tales como: fracciones de fase, espaciado entre las ramas primarias y secundarias de las estructuras de solidificación del tipo columnar, espaciado entre las ra-

mas secundarias y el tamaño de grano de las estructuras de solidificación equiaxial, micro-segregaciones, micro-porosidades, distribución y tamaño de los granos de precipitados en disolución sólida y espaciamiento interlaminar entre otras.

Un ejemplo de la importancia de la incorporación de los fenómenos metalúrgicos debidos a los cambios de fase a nivel micro-estructural en las formulaciones macro-estructurales, es la influencia que la evolución de las fracciones de fase tiene durante el enfriamiento de una pieza colada o tratada térmicamente en los cambios de fase líquido-sólido y sólido-sólido (a partir del registro y estudio de las curvas de enfriamiento pueden determinarse algunas de las principales características de una fundición esferoidal como son el grado de inoculación, la presencia de carburos, el tipo de matriz metálica, si es hipoeutéctica, hipereutéctica o eutéctica entre otros) (Fredriksson y Rogberg, 1979; Chen y Stefanescu, 1984; Zhu y Smith Zhang, 1994; Zhu y Smith, 1995; Castro et al., 1999; Malheiros y Silva Ribeiro, 1999; Silva Ribeiro et al., 2003; Tinoco et al., 2003).

2.1. Modelo térmico

Las principales hipótesis tenidas en cuenta en la formulación macro-estructural del enfriamiento de la aleación fundida en un molde en este trabajo son:

- la pieza y el molde se consideran medios isótropos,
- la energía generada o absorbida debido al trabajo mecánico es despreciable,
- la energía generada o absorbida por el movimiento del fluido es tenida en cuenta a través de la convección ficticia,
- los efectos de la separación entre el molde y el metal son considerados mediante coeficientes de transferencia de calor apropiados en la interfaz molde/metal,
- la energía generada durante los cambios de fase se deben a las transformaciones de fase que ocurren durante el enfriamiento continuo de la aleación.

Teniendo en cuenta las hipótesis mencionadas, resolver el problema de cambio de fase consiste en encontrar una temperatura absoluta $T : \bar{\Omega} \times \Upsilon \rightarrow \mathbb{R}^+$, ($\Omega \subset \mathbb{R}^{n_{dim}}$, con $1 \leq n_{dim} \leq 3$, un dominio abierto y acotado cuya frontera suave $\Gamma = \partial\Omega$, es una porción del espacio que delimita los puntos de un cuerpo conductor de calor \mathcal{B}_1 cuyas partículas ocupan una posición del espacio definidas por su vector posición $\mathbf{x} \in \bar{\Omega}$ con respecto a un sistema de coordenadas cartesianas, donde $\bar{\Omega} = \Omega \cup \Gamma$ y $\Upsilon \subset \mathbb{R}^+$ representa el intervalo de análisis con $t \in \Upsilon$) de forma tal que se verifique:

$$\rho_0 \dot{e} + \rho_0 \nabla \cdot (\mathbf{v}e) = \boldsymbol{\sigma} : \dot{\boldsymbol{\epsilon}} - \nabla \cdot \mathbf{q} + \rho_0 r \quad \text{en } \Omega \times \Upsilon \quad (1)$$

donde $\rho_0 : \Omega \rightarrow \mathbb{R}^+$ es la densidad para la configuración inicial de referencia del cuerpo \mathcal{B}_1 , $e : \Omega \times \Upsilon \rightarrow \mathbb{R}^+$ es la energía interna específica, \mathbf{v} es el campo de velocidades del fluido, $\boldsymbol{\sigma}$ y $\dot{\boldsymbol{\epsilon}}$ son los tensores de tensión de Cauchy y la velocidad de deformación respectivamente, $\mathbf{q} : \bar{\Omega} \times \Upsilon \rightarrow \mathbb{R}^{n_{dim}}$ es el flujo de calor, $r : \Omega \times \Upsilon \rightarrow \mathbb{R}$ es una fuente/sumidero interna de calor específico. Los puntos sobre las letras implican la derivada temporal y $\nabla(\cdot) = \partial(\cdot)/\partial\mathbf{x}$ es el operador gradiente relativo a un sistema de referencia en coordenadas cartesianas.

Adoptando como energía interna específica la entalpía (Shamsundar y Sparrow, 1975), no teniendo en cuenta fuentes de generación y absorción de calor interna y empleando para el flujo

3136 de calor a través del cuerpo B_1 y en el contorno del tipo Γ_{c_1} de la Eq. (1) puede reescribirse como:

$$\rho_0 c_p \dot{T} + \rho_0 L \dot{f}_{pc} = \nabla \cdot (\mathbf{k} \cdot \nabla T) \quad \forall \mathbf{x} \in \Omega \wedge t \geq 0 \quad (2)$$

La Eq. (2) deberá satisfacer las restricciones impuestas sobre el contorno $\partial\Omega$ dadas por:

$$T = \bar{T} \quad \text{en } \Gamma_T \times \Upsilon \quad (3)$$

$$\mathbf{q} \cdot \mathbf{n} = -\bar{q} - q^* \quad \text{en } \Gamma_q \times \Upsilon \quad (4)$$

Y la condición inicial:

$$T(\mathbf{x}, t) \Big|_{t=0} = T_0(\mathbf{x}) \quad \text{en } \Omega \quad (5)$$

donde Γ_T (Eq. (3)) y Γ_q (Eq. (4)) corresponden a las partes del contorno de Ω ($\partial\Omega$) donde la temperatura \bar{T} y el flujo \bar{q} son prescritos respectivamente, cumpliéndose que $\bar{\Gamma}_T \cup \bar{\Gamma}_q = \partial\bar{\Omega}$ y $\Gamma_T \cap \Gamma_q = \emptyset$.

El flujo q^* que interviene en la condición de contorno correspondiente a la Eq. (4), se evalúa a partir del modelo de contacto térmico propuesto por [Celentano \(1994\)](#) de donde se obtiene:

$$q^* = \begin{cases} q_{conv} & ; \forall \mathbf{x} \in \Gamma_c \times \Upsilon \\ q_g & ; \forall \mathbf{x} \in \Gamma_g \times \Upsilon \end{cases} \quad (6)$$

donde q_{conv} y q_g son los flujos de calor debidos a la convección y a la radiación con el ambiente y entre dos cuerpos respectivamente como se muestra en la Figura 1.

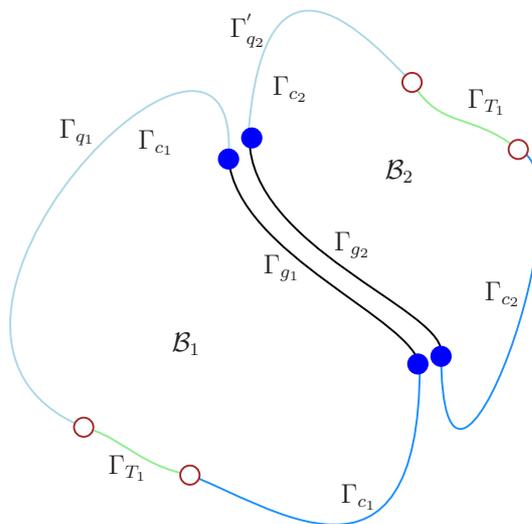


Figura 1: Esquema geométrico de dos medios continuos conductores B_1 y B_2 que interactúan térmicamente entre sí en un problema de cambio de fase generalizado.

La Eq. (2) correspondiente al balance de energía obtenido a partir del primer principio de la termodinámica, está escrita teniendo en cuenta las hipótesis mencionadas al inicio de esta subsección; y junto con las restricciones 3, 4 y 5, permiten calcular $T \forall \mathbf{x} \in \Omega \times \Upsilon$ y constituyen la formulación fuerte del problema de valores iniciales y de contorno que modela la transferencia de energía en un medio continuo con cambio de fase.

La formulación integral de la formulación fuerte generalizada (basada en la temperatura) de un problema térmico con cambio de fase (Eq. (2, 3, 4 y 5)), se expresa como:

$$-\int_{\Omega} \nabla^T \eta \mathbf{k} \nabla T d\Omega - \int_{\Omega} \eta \rho_0 L \dot{f}_{pc} d\Omega - \int_{\Omega} \eta \rho_0 c_p \dot{T} d\Omega - \int_{\Gamma_q} q^* d\Gamma_q - \int_{\Gamma_q} \eta h (T - T_{amb}) d\Gamma_q, \quad \forall \eta \in \mathcal{V} \quad (7)$$

η pertenece al espacio de variaciones admisibles \mathcal{V} de forma tal que $\eta = 0 \forall \mathbf{x} \in \Gamma_T$.

Finalmente y basándonos en el método de los elementos finitos (Reddy, 2004), la interpolación espacial del campo de temperaturas (para un tiempo fijo $t \in \Upsilon$) puede escribirse como:

$${}^t_h T(\mathbf{x}) = \mathbf{N}(\mathbf{x}) {}^t_h \mathbf{T}^e(\mathbf{x}) \quad \forall \mathbf{x} \in \Omega \quad (8)$$

donde $\mathbf{N} = [N_1, N_2, N_3, \dots, N_i]$ con $N_i \in {}_h\mathcal{V}$ para $i = 1, \dots, n_{node}$ (${}_h\mathcal{V}$ es un sub-espacio del espacio de variaciones admisibles \mathcal{V}) y n_{node} es el número de nodos de la malla de elementos finitos con que se discretiza el continuo Ω ; ${}^t_h \mathbf{T}^e(\mathbf{x})$ es el vector de temperaturas nodales de un elemento finito e , para $e = 1, \dots, n_{elem}$, siendo n_{elem} el número de elementos de la malla de elementos finitos con que se discretiza el continuo Ω .

Reemplazando la Eq. (8) en la Eq. (7) y siguiendo los procedimientos clásicos del método de los elementos finitos, la ecuación de equilibrio térmico global semi-discretizada para un instante de tiempo $t + \Delta t$ resulta:

$${}^{t+\Delta t} \mathbf{R} = {}^{t+\Delta t} \mathbf{F} - {}^{t+\Delta t} \mathbf{C} {}^{t+\Delta t} \dot{\mathbf{T}} - {}^{t+\Delta t} \mathbf{K} {}^{t+\Delta t} \mathbf{T} - {}^{t+\Delta t} \dot{\mathbf{L}}_{pc} \quad (9)$$

donde \mathbf{F} es el vector de flujo de calor externo, \mathbf{C} es la matriz de capacidad, \mathbf{K} es la matriz de conductividad, $\dot{\mathbf{L}}_{pc}$ es la tasa de cambio del vector de cambio de fase \mathbf{L}_{pc} y \mathbf{R} es el vector de residuos.

De los vectores y matrices elementales presentes en la Eq. (9), el que interesa es el que contiene el efecto derivado del cambio de fase ($\dot{\mathbf{L}}_{pc}$), el cual en su forma expandida se expresa como:

$$\dot{\mathbf{L}}_{pc}^{(e)} = \int_{\Omega^e} \mathbf{N}^T \rho_0 L \dot{f}_{pc} d\Omega \quad (10)$$

el superíndice \mathcal{T} simboliza la operación de transposición.

2.2. Modelo metalúrgico

A nivel micro-estructural y desde un punto de vista metalúrgico, la presencia de morfologías, interfaces, micro-rechupes, micro-poros, dislocaciones y diversos tipos de defectos puntuales, lineales, superficiales y volumétricos característicos a esta escala, hacen que resulte prácticamente imposible resolver las ecuaciones de conservación de masa, de energía, de componentes y de cantidad de movimiento ya sea de forma exacta o aproximada (numérica). Debido a esto, se formulan modelos que basados en los principios de la metalurgia física y de la ciencia de materiales, permiten plantear leyes fenomenológicas a partir de las cuales pueden calcularse la velocidad de nucleación, crecimiento y las principales características de las fases durante el enfriamiento o el calentamiento de una aleación fundida o tratada térmicamente.

Desde un punto de vista macro-estructural, f_{pc} es una función explícita de la temperatura. Siendo esta última la única variable de estado independiente del problema termo-metalúrgico de una aleación con cambio fase, la Eq. (10) se escribe como:

$$\dot{\mathbf{L}}_{pc}^{(e)} = \int_{\Omega^e} \mathbf{N}^T \rho_0 L \frac{\partial f_{pc}}{\partial T} \dot{T} d\Omega \quad (11)$$

3138 Sin embargo, el problema de conservación de masa a nivel micro-estructural, la función de cambio de fase (f_{pc}) se obtiene a partir de los modelos planteados en dicha escala. Siendo ahora la temperatura y las variables de estado micro-estructurales las variables de estado independientes del problema, la formulación fuerte del problema deberá mantenerse en su forma generalizada (Eq. (2)) y teniendo en cuenta que:

- los cambios de fase modelados en este trabajo son de naturaleza difusional, se caracterizarán por una primer etapa de nucleación y otra posterior de crecimiento,
- y asumiendo como válida la hipótesis de que un campo en un punto del continuo $\forall \mathbf{x} \in \Omega$, puede considerarse como la media volumétrica de su contraparte en un dominio planteado a nivel micro-estructural que sea estadísticamente representativo de la muestra del material a nivel macro-estructural (al cual se lo designa como elemento de volumen representativo, EVR),

la variación de la función de cambio de fase con respecto al tiempo puede expresarse en función de la variables de estado independientes, de esta manera la Eq. (10) se escribe como:

$$\dot{\mathbf{L}}_{pc}^{(e)} = \int_{\Omega^e} \mathbf{N}^T \rho_0 L \frac{\partial(A_{\alpha m_i} \alpha_{m_i})}{\partial T} \dot{T} d\Omega \quad (12)$$

donde α_{m_i} ($i = 1, \dots, n_m$ con $n_m \geq 1$) y $A_{\alpha m_i}$ son el conjunto de variables de estado y de constantes del modelo micro-estructural respectivamente.

La micro-segregación del Cu y del Mn durante la solidificación es modelada mediante la Ley de *Gulliver-Scheil* (Kurz y Fisher, 1989), la cual considera difusión nula de soluto en el sólido y difusión o mezcla total en el líquido (considerando un caso de solidificación). De esta manera, la difusión del Cu y del Mn se calcula a partir de la expresión:

$$C_S = kC_0(1 - f_S)^{k-1} \quad (13)$$

donde C_0 y C_S son las composiciones inicial y en el sólido de soluto (Cu y Mn), f_S es la fracción transformada (en el caso de la solidificación es la fracción sólida) y k es el coeficiente de partición (del Cu y del Mn).

La Eq. (13) fue implementada en el modelo micro-estructural de la solidificación de una fundición nodular esferoidal desarrollado por Dardati et al. (2006).

2.3. Acoplamiento termo-metalúrgico

El modelo termo-metalúrgico del enfriamiento y de los cambios de fase implementado en este trabajo, se plantea en dos escalas diferentes y relacionadas. A nivel macro-estructural se resuelve el problema de conservación de masa y de transferencia de energía, y a nivel micro-estructural el problema de los cambios de fase. Además y teniendo presente que ambos problemas son dependientes, la temperatura calculada a nivel macro-estructural es la variable de entrada del modelo de la evolución de las fracciones de fase que se resuelve a nivel micro-estructural (Figura 2), y el valor de las fracciones de fase por unidad de volumen es una de las variables de entrada para la resolución del problema de conservación de la energía resuelto a nivel macro-estructural (Figura 2).

Teniendo presente, a partir de lo expuesto en el párrafo precedente y al inicio de esta subsección, que el problema del enfriamiento de una aleación con cambio de fase puede formularse desdoblado el problema en dos problemas diferentes y dependientes: por un lado el problema macro-estructural gobernado por la ecuación de la energía (Eq. (2)) junto a las condiciones de

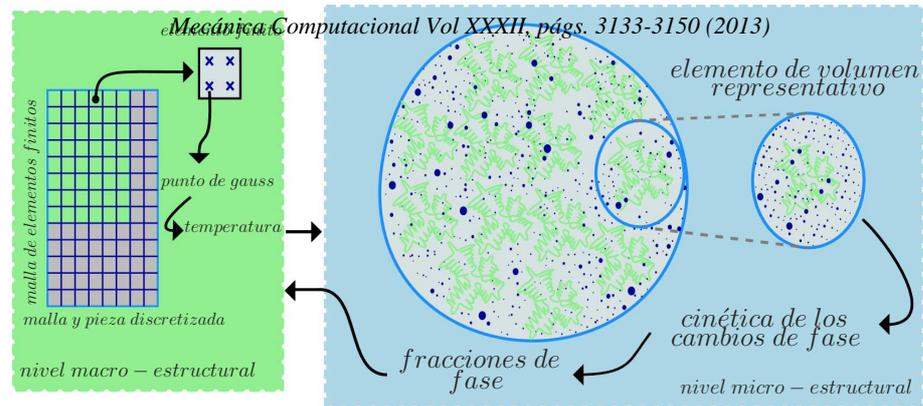


Figura 2: Diagrama esquemático de la relación entre el campo térmico y el metalúrgico de un problema con cambio de fase resuelto por el método de los elementos finitos (MEF) de manera secuencial.

contorno (Eq. (3y 4)) e inicial (Eq. (5)), cuya solución se obtiene mediante el método de los elementos finitos; y por otro lado el problema micro-estructural formulado a partir de los modelos planteados en dicha escala desarrollados por Dardati (2005) y Carazo (2012), en la Figura 2 se esquematizan las escalas de análisis y los problemas asociados a cada una; además, en la misma figura se muestra un EVR asociado a cada punto de Gauss, en los cuales la fracción volumétrica de cada fase junto a sus características son promediadas. La ventaja en los tiempos y requerimientos de cálculo hacen que la técnica del EVR resulte útil aún cuando en el promediado de las propiedades exista pérdida de información propia de la escala de menor longitud (Stefanescu, 2005, 2009).

La inclusión del modelo metalúrgico en la formulación termodinámica restringida del problema de cambio de fase presentada en la Sub-Sección 2.1, y el algoritmo de solución propuesto basado en un acoplamiento termo-metalúrgico fuerte se muestran en el algoritmo 1.

Algorithm 1 Formulación algorítmica del problema de cambio de fase con acoplamiento fuerte.

```

1: while ( $time \leq n_{time}$ ) do
2:    $t \leftarrow t + \Delta t$ 
3:    $j \leftarrow 0$ 
4:   while ( $j \leq n_{iter}$ ) do
5:      $j \leftarrow j + 1$ 
6:      ${}^{t+\Delta t} \mathbf{J}^{j-1} \Delta \mathbf{T}^j \leftarrow {}^{t+\Delta t} \mathbf{R}^{j-1}$ 
7:      ${}^{t+\Delta t} \mathbf{T}^j \leftarrow {}^{t+\Delta t} \mathbf{T}^{j-1} + \Delta \mathbf{T}^j$ 
8:   end while
9:   if ( ${}^{t+\Delta t} f_{pc}^j > 0 \ \& \ {}^{t+\Delta t} T^j < T_{liquidus}$ ) then
10:     ${}^{t+\Delta t} \dot{f}_{pc}^j$ 
11:   else
12:     ${}^{t+\Delta t} \dot{f}_{pc}^j \leftarrow 0$ 
13:   end if
14:   if ( $\frac{\|{}^{t+\Delta t} \mathbf{R}^j\|_2}{\|{}^{t+\Delta t} \mathbf{K}^j \ {}^{t+\Delta t} \mathbf{T}^j\|_2} \leq \epsilon_R$ ) then
15:     goto 1
16:   else
17:     goto 4
18:   end if
19: end while

```

3140 Cabe aclarar que en este trabajo, los modelos de los análisis de la solidificación y de las transformaciones de fase en estado sólido, se desarrollan en el contexto de teorías fenomenológicas extrapolando a nivel macro-estructural las fracciones volumétricas de fase mediante un modelo de *Taylor* también conocido como regla de las mezclas. Una descripción detallada de ambos modelos puede verse en [Dardati \(2005\)](#) y [Carazo \(2012\)](#).

3. DESCRIPCIÓN DEL CASO DE ESTUDIO, RESULTADOS Y DISCUSIÓN

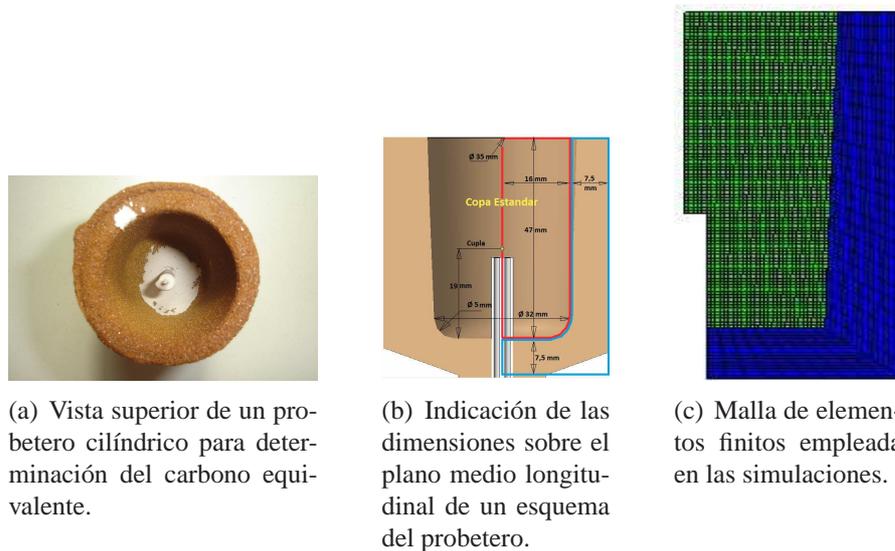
3.1. Descripción del caso de estudio

En la Tabla 1 se indican las composiciones químicas junto a los coeficientes de partición del Si, Mn y Cu de las fundiciones cuyos enfriamientos en los probeteros para determinación del carbono equivalente mostrados en la Figura 3(a) son simulados.

Tabla 1: Composiciones químicas de las aleaciones simuladas (expresados en porcentaje en peso) y coeficientes de partición del Si, Mn y Cu.

Colada	%C	%Si	%Mn	%P	%S	%Cr	%Cu	%Sn	%Mg	CE
1	3.67	2.8	0.21	0.038	0.01	0.025	0.01	0.0009	0.052	4.616
2	3.62	2.8	0.32	0.034	0.025	0.029	0.3	0.012	0.05	4.4847
3	3.58	2.72	0.5	0.02	0.01	0.031	0.82	0.017	0.049	4.4933
k	-	1.09	0.7	-	-	-	1.37	-		

En la Figura 3(b) se muestra un esquema de la geometría con las cotas de los probeteros y en la Figura 3(c) la malla de elementos finitos (conjunto pieza molde) empleada en las simulaciones.



(a) Vista superior de un probetero cilíndrico para determinación del carbono equivalente.

(b) Indicación de las dimensiones sobre el plano medio longitudinal de un esquema del probetero.

(c) Malla de elementos finitos empleada en las simulaciones.

Figura 3: Vista de un probetero considerado para llevar a cabo las simulaciones, esquema con sus dimensiones y malla de elementos finitos empleada en las simulaciones.

En la Figura 4 se indica, sobre una franja de la malla mostrada en la Figura 3(c), los números y las posiciones de los nodos empleados en el análisis y en la discusión de los resultados planteadas en las Sub-secciones 3.2 y 3.3 respectivamente.

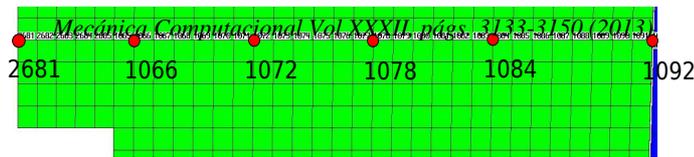


Figura 4: Franja de la malla mostrada en la Figura 3(c) con los números de los nodos asociados.

El valor de la temperatura eutéctica y las concentraciones de equilibrio de carbono en las interfaces durante la solidificación fueron extraídos de Liu et al. (1999) y Heine (1986). Los límites superiores e inferiores de los intercríticos eutectoide estable y metaestable y las concentraciones de equilibrio de carbono en las interfaces correspondientes a ambas transformaciones fueron extraídos de Lacaze y Gerval (1998). En las Tablas 2 y 3 se indican los valores de los coeficientes y de las propiedades termo-físicas de la fundición y de la arena utilizadas en las simulaciones. La temperatura inicial de la pieza fue 1200°C y la del molde 23.45°C. El valor de la conductancia de los elementos de contacto entre la pieza y el molde fue 1000 [J/sm²]. El valor de la conductancia entre la pieza y la termocupla, de los coeficientes de convección entre la pieza y el aire y entre el molde y el aire fue 70 [J/sm²]. La distribución de tamaños de los nódulos de grafito se calculó dividiendo en dieciocho sub-intervalos (Saltykov, 1958; Underwood, 1970; Vander Voort, 2004) el intervalo definido por los diámetros máximos y mínimos contemplados en la norma ASTM A247.

3.2. Resultados

En las Figuras 5, 6 y 7 se muestran las curvas y las velocidades de enfriamiento correspondientes a los nodos indicados en la Figura 4 para las tres composiciones analizadas (Tabla 1). En las Figuras 5(a), 6(a) y 7(a) se observa que las curvas de enfriamiento para las tres composiciones entre los nodos correspondientes son similares, y las velocidades de enfriamiento aumentan a medida que el punto de la pieza (nodo en la malla de elementos finitos) más se aproxima al molde (Figuras 5(b), 6(b) y 7(b)). A medida que el porcentaje de Cu y Mn aumenta, los tiempos locales de solidificación se mantienen invariables (yendo desde el nodo 2681 al 1092 en la Figura 4, los tiempos locales de solidificación para las tres composiciones fueron: 120 s, 100 s, 100 s, 100 s, 80 s y 60 s); los tiempos de las transformaciones eutectoides estable y meta-estable disminuyen y la transformación eutectoide estable comienza antes (Figuras 5(b), 6(b) y 7(b)). Durante las transformaciones eutectoides la recalescencia aumenta a medida que la cantidad de Cu y Mn también lo hace (Figuras 5(b), 6(b) y 7(b)).

En la Figura 8 se han superpuesto las curvas y velocidades de enfriamiento correspondientes al nodo 2681 para las tres composiciones analizadas. Durante la solidificación no se aprecian

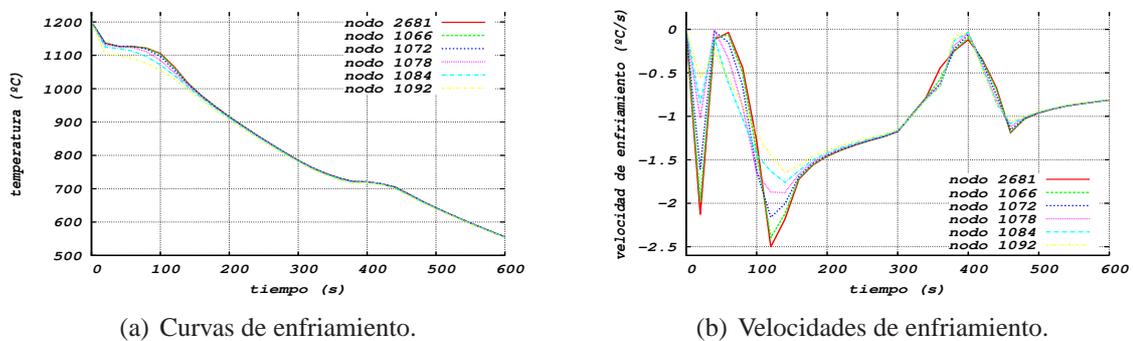


Figura 5: Curvas y velocidades de enfriamiento correspondientes a los nodos indicados en la Figura 4 y la composición uno de la Tabla 1.

temperatura °C	conductividad [$J/sm^{\circ}C$]	calor específico [kJ/kgK]
20	-	500
280	44.1	-
420	40.9	-
560	37.1	-
600	-	750
700	33.6	-
800	-	750
840	28.1	-
980	22.5	-
1020	18.8	-
1145	-	820
1155	-	840
1400	65	840
densidad [kg/m^3] : 7300		

TRANSFORMACIONES DE FASE DURANTE LA SOLIDIFICACIÓN

calor latente eutéctico [kJ/kg] : $L_{eutéctico} = 200$
coeficiente de difusión del carbono en el líquido y en la austenita [m^2/s] : $D_C^l = 5 \times 10^{-10}$, $D_C^\gamma = 9 \times 10^{-11}$
coeficientes de nucleación del grafito: $b^M = 1 \times 10^{13}$ [$n^{\circ}grano/m^3^{\circ}Cs$] y $c^M = 340$ [$^{\circ}C$]
radio inicial de los nódulos de grafito [m] : $R_{gr}^0 = 6 \times 10^{-6}$
coeficiente de nucleación de la austenita [$n^{\circ}grs/m^3^{\circ}C$] : $A_\gamma = 1 \times 10^7$
coeficiente de Gibbs-Thompson [Km] : $\Gamma_{GT} = 2 \times 10^{-7}$
densidad del grafito y de la austenita [kg/m^3]: $\rho_{gr} = 2000$, $\rho_\gamma = 7000$

TRANSFORMACIONES DE FASE EN ESTADO SÓLIDO

espesor inicial de la capa límite en la austenita en contacto con la ferrita (Stefanescu, 2009) [m] : $\delta = 5 \times 10^{-10}$
calor latente ferrita [kJ/kg] : $L_\alpha = 40$
cantidad inicial de granos de ferrita [$granos$] : $n_\alpha = 4$
radio inicial de los granos de ferrita [m] : $R_\alpha^0 = 1 \times 10^{-7}$
calor latente de la perlita [kJ/kg] : $L_P = 90$
coeficiente de nucleación de las colonias de perlita [$n^{\circ}grs/m^3^{\circ}C$] : $\mu_P = 1 \times 10^{12}$
energía interfacial en la intercara ferrita/cementita (Capdevilla et al., 2005) [J/m^2] : $\sigma^{\alpha/\theta} = 9,4 \times 10^{-1}$
cambio de entalpía debido a la descomposición eutécticoide (Zener, 1946) [J/m^3] : $\Delta H_V^P = 4,19 \times 10^6$
temperatura eutécticoide metaestable (Kapturkiewicz et al., 2005) [$^{\circ}C$] : $T_{eM} = 731,7$

Tabla 2: Propiedades termo-físicas y valores de los coeficientes y de los parámetros de los modelos metalúrgicos de los cambios de fase.

temperatura [°C]	conductividad [$J/m \cdot s \cdot (K)^{-1}$]
20	0.54
300	0.57
500	0.65
700	0.79
900	1.00
1100	1.26
1300	1.59
1400	1.59
densidad [kg/m^3]: 1550	
calor específico [kJ/kgK]: 1000	

Tabla 3: Propiedades termo-físicas de la arena.

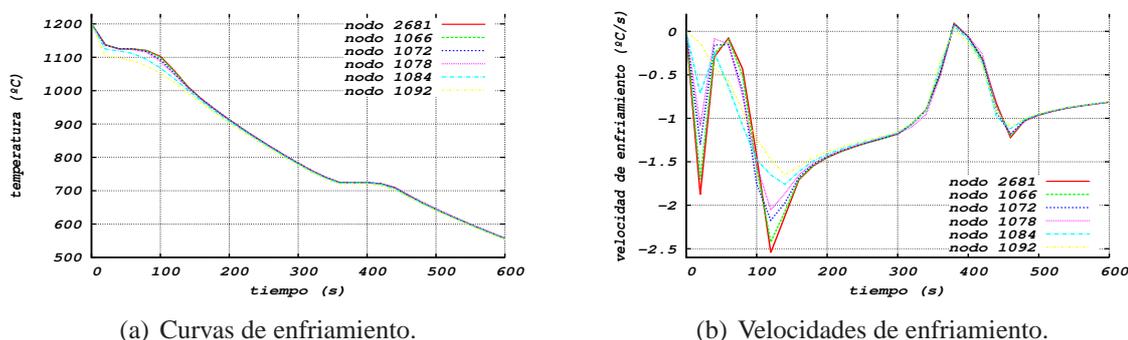


Figura 6: Curvas y velocidades de enfriamiento correspondientes a los nodos indicados en la Figura 4 y la composición dos de la Tabla 1.

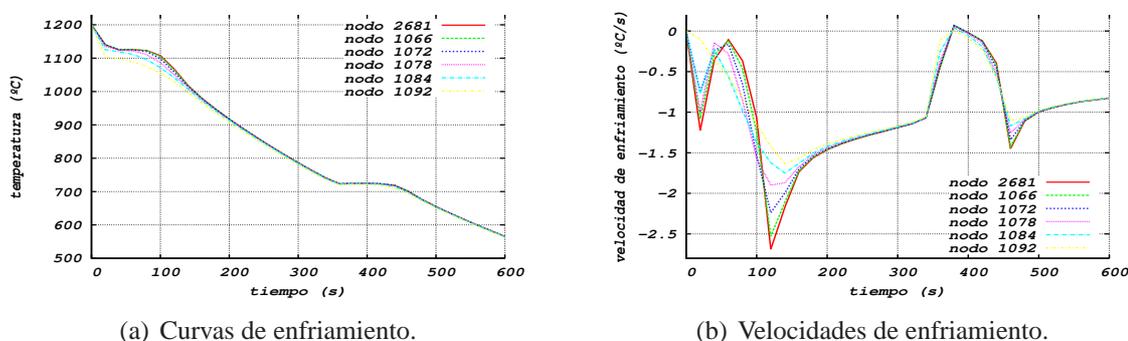


Figura 7: Curvas y velocidades de enfriamiento correspondientes a los nodos indicados en la Figura 4 y la composición tres de la Tabla 1.

diferencias considerables al variar las cantidades de Cu y Mn, tanto en las curvas como en las velocidades de enfriamiento (Figuras 8(a) y 8(b)). Durante las transformaciones eutéctoides estable y metaestable, se observa que al aumentar el contenido de Cu y Mn, ambas comienzan más tarde y se prolongan por más tiempo en los casos en que los porcentajes de Cu y Mn son menores; presentando recalcencias las curvas correspondientes a las composiciones dos y tres únicamente (Figura 8(b)).

En la Figura 9 se muestra la evolución de los porcentajes en peso de Cu y Mn en la interfase de cambio de fase para el nodo 2681 durante la solidificación. Un aspecto interesante de observar en la Figura 9(a), es que el porcentaje de Cu en la interfase de cambio de fase disminuye a

314 medida que la solidificación avanza (fracción sólida ≤ 0.9) y el Mn hace lo opuesto, aumentando su porcentaje en las últimas zonas en solidificar (Figura 9(b)). Un segundo aspecto a resaltar de las gráficas correspondientes a las Figuras 9(a) y 9(b), es que el porcentaje de Cu en las últimas zonas en solidificar aumenta a medida que la cantidad inicial de dicho elemento aumenta; ocurriendo lo contrario con el Mn, es decir, a medida que el porcentaje inicial de este componente aumenta, su cantidad en las últimas zonas en solidificar disminuye (ambas cantidades, Cu y Mn, referidas a los porcentajes iniciales).

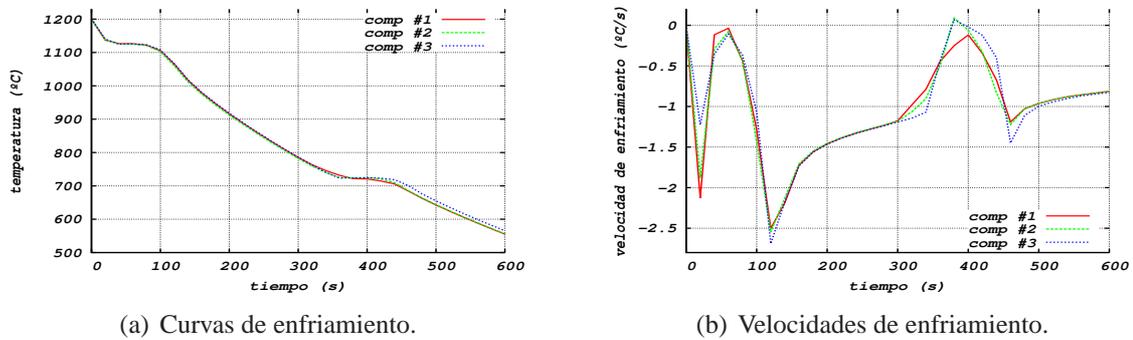


Figura 8: Comparación de las curvas y velocidades de enfriamiento correspondientes al nodo 2681 para las tres composiciones indicadas en la Tabla 1.

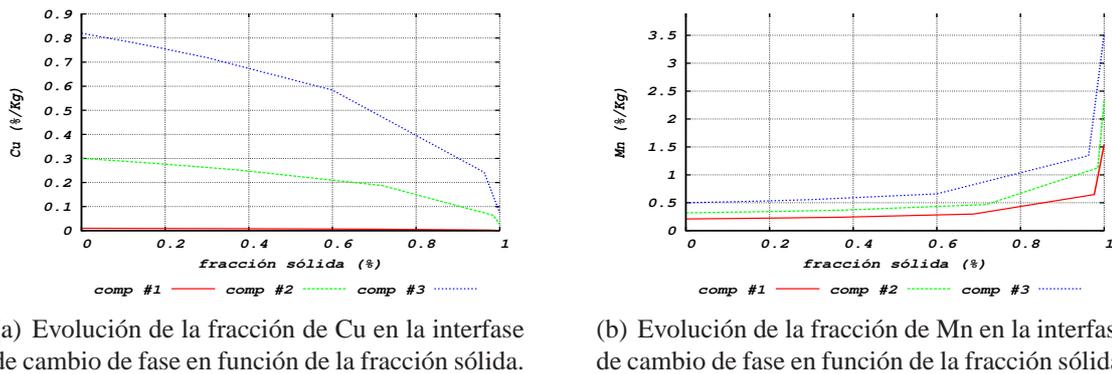
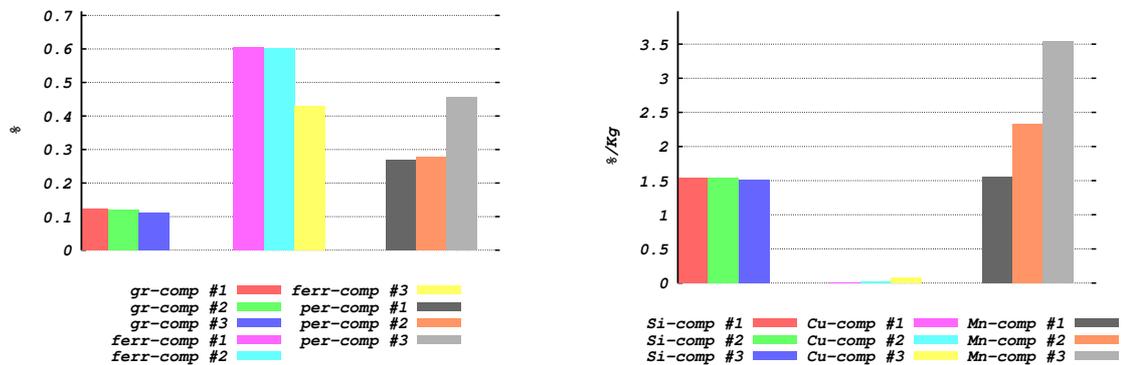


Figura 9: Comparación de la evolución de los porcentajes de Cu y Mn en la interfase de cambio de fase de acuerdo a la Ley de Guliver-Scheil (Kurz y Fisher, 1989) para el nodo 2681 y las tres composiciones indicadas en la Tabla 1.

En las Figuras 10-12 se presentan los valores de las fracciones de fase, los porcentajes de Si, Cu y Mn en las últimas zonas en solidificar (fracción sólida igual a uno), la distribución de tamaños de los nódulos (según el criterio descrito al final de la Sub-sección 3.1) en los nodos 2681 (sobre el eje central de la pieza), 1078 (parte media entre la parte central de la pieza y el molde) y 1092 (en contacto con el molde) (ver Figura 4).

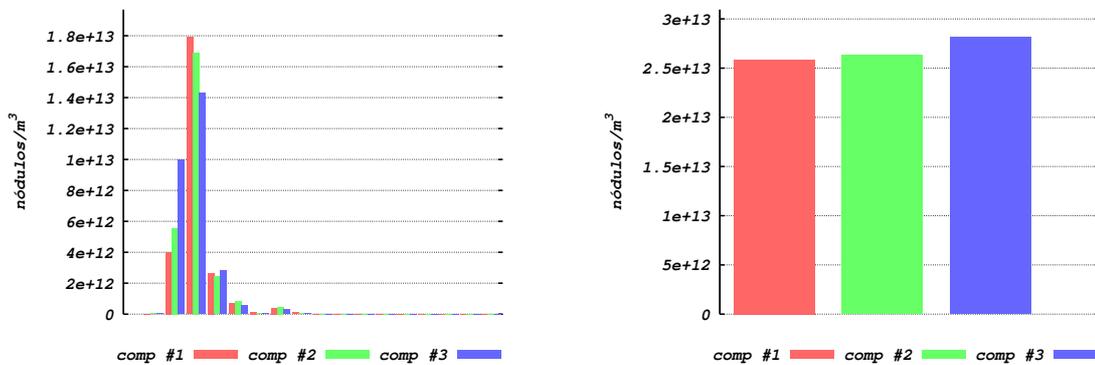
En la Figura 10(a) se muestran los valores de las fracciones volumétricas de grafito, ferrita y perlita para las tres composiciones indicadas en la Tabla 1 correspondientes al nodo 2681. En la Figura 10(a) se observa que a medida que las cantidades de Cu y Mn aumentan, las cantidades de fase correspondientes al eutectoide estable (grafito y ferrita) disminuyen y el micro-constituyente perlita aumenta. En la Figura 10(b) se ve que al aumentar las cantidades de Cu y Mn, los porcentajes en peso de los componentes mencionados en las últimas zonas en solidificar aumentan de manera proporcional en cada caso a las relaciones entre los porcentajes de ambos elementos al inicio de la colada. En la Figura 10(c) se grafica la distribución de tamaños de los nódulos de grafito, las tres composiciones presentan una distribución normal

comprendida entre las clases uno (no se observa por ser considerablemente menor que el número de nódulos de las clases dos y tres) y ocho. Por último, en la Figura 10(d) se grafican la cantidad total de nódulos de grafito por unidad de volumen para las tres composiciones; claramente, al aumentar la cantidad de los dos componentes mencionados la cantidad de nódulos aumenta.



(a) Fracciones de grafito (gr), ferrita (ferr) y perlita (per).

(b) Porcentajes en peso de Si, Cu y Mn en las últimas zonas en solidificar.



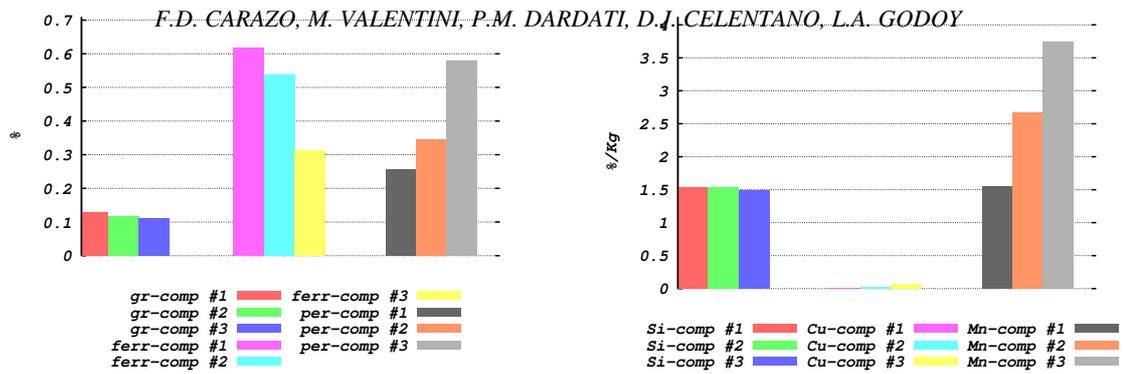
(c) Clases de nódulos por metro cúbico de acuerdo a dieciocho clases.

(d) Cantidad total de nódulos por metro cúbico.

Figura 10: Valores comparados para las tres composiciones indicadas en las Tabla 1 correspondientes al nodo 2681.

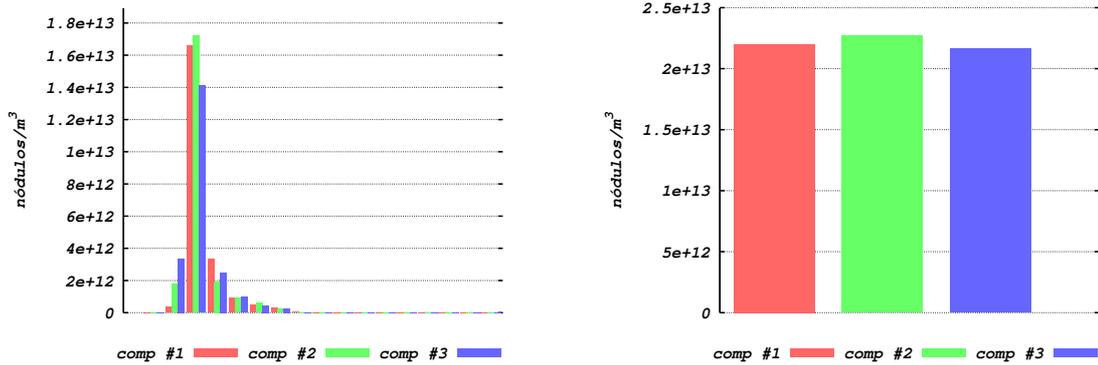
En la Figura 11(a) se grafican las fracciones de grafito, ferrita y perlita para las tres composiciones indicadas en la Tabla 1 correspondientes al nodo 1078. En la mencionada figura se observa como a medida que las cantidades de Cu y Mn aumentan, los porcentajes de grafito y ferrita disminuyen en una proporción mayor que para el nodo 2681 (Figura 10(a)), y el porcentaje del micro-constituyente perlita aumenta en una proporción mayor que para el nodo 2681. En la Figura 11(b) se ve que al aumentar la cantidad de Cu y Mn los porcentajes en peso de ambos elementos en las últimas zonas en solidificar tienden a aumentar. En la Figura 11(c) se grafica la distribución de tamaños de los nódulos de grafito, y al igual que para el nodo 2681, las tres composiciones presentan una distribución normal comprendida entre las clases uno (al igual que para el nodo 2681 no se observa por ser considerablemente menor que el número de nódulos correspondientes a las clases dos y tres) y ocho. La Figura 11(d) muestra el total de nódulos de grafito por unidad de volumen para las tres composiciones, y a diferencia del nodo 2681, al aumentar la cantidad de Cu y Mn el total de los nódulos aumenta en la composición dos con respecto a la uno y se mantiene en el mismo orden en la composición tres con respecto a la uno.

Por último, en la Figura 12 se grafican las cantidades analizadas en las Figuras 10 y 11 pero para el nodo 1092. Al aumentar el contenido de Cu y Mn, las cantidades de ferrita y grafito



(a) Fracciones de grafito (gr), ferrita (ferr) y perlita (per).

(b) Porcentajes en peso de Si, Cu y Mn en las últimas zonas en solidificar.



(c) Clases de nódulos por metro cúbico de acuerdo a dieciocho clases.

(d) Cantidad total de nódulos por metro cúbico.

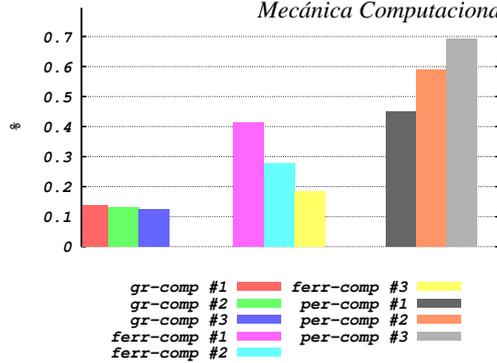
Figura 11: Valores comparados para las tres composiciones indicadas en las Tabla 1 correspondientes al nodo 1078.

disminuyen y la cantidad de perlita aumenta (Figura 12(a)). El porcentaje de Si en las últimas zonas en solidificar no presenta diferencias apreciables para las tres composiciones, la cantidad de Cu en dichas zonas es despreciable y el contenido de Mn por unidad de peso de la aleación varía con la misma tendencia que para los nodos previamente analizados (Figura 12(b)). La distribución de tamaños de los nódulos de grafito se encuentran entre las clases tres y cinco (Figura 12(c)); la campana de la gráfica correspondiente es de menor amplitud y su pico es mayor que los correspondientes a los nodos 2681 y 1078. En la Figura 11(d) se grafica el total de nódulos de grafito por unidad de volumen para las tres composiciones simuladas, entre las composiciones uno y dos se observa la misma tendencia que para el nodo 2681, entre las composiciones dos y tres si bien se mantienen en el mismo orden, disminuye en el caso de la composición tres.

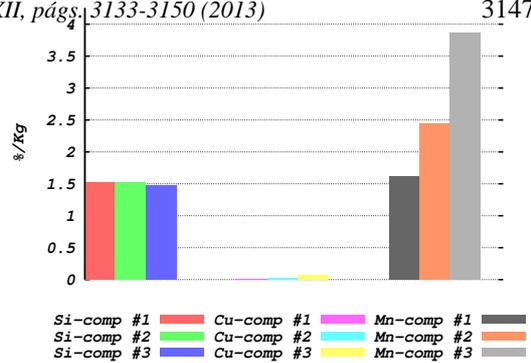
3.3. Discusión de los resultados

Al comparar los valores graficados en las Figuras 10(a), 11(a) y 12(a), se observa que cuanto mayor es la velocidad de enfriamiento (Figuras 5(b), 6(b) y 7(b)) y el contenido de Cu y Mn, aumenta la cantidad de perlita y disminuye las cantidades de grafito y ferrita, poniéndose de manifiesto el efecto perlitizante del Cu y del Mn.

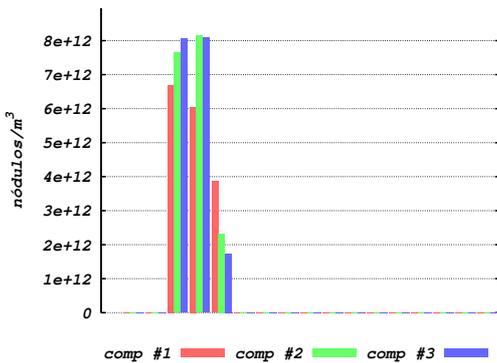
En las Figuras 10(b), 11(b) y 12(b) se observa que el Cu y el Mn aumentan sus porcentajes en las últimas zonas en solidificar junto con el aumento de los porcentajes de ambos componentes por unidad de peso de la aleación. Siendo el Mn el componente que más incrementa su presencia en las zonas mencionadas con respecto a su cantidad inicial, esto se debe al valor del coeficiente



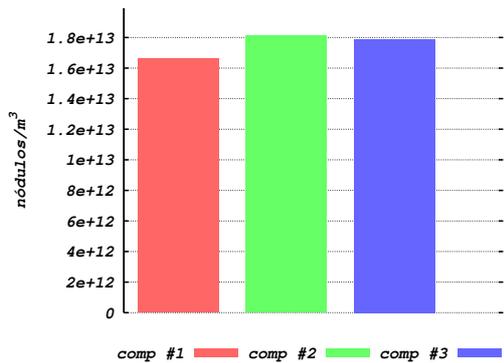
(a) Fracciones de grafito (gr), ferrita (ferr) y perlita (per).



(b) Porcentajes en peso de Si, Cu y Mn en las últimas zonas en solidificar.



(c) Clases de nódulos por metro cúbico de acuerdo a dieciocho clases.



(d) Cantidad total de nódulos por metro cúbico.

Figura 12: Valores comparados para las tres composiciones indicadas en las Tabla 1 correspondientes al nodo 1092.

de partición de dicho elemento en la austenita (Tabla 1), aumentando su porcentaje a medida que la velocidad de enfriamiento aumenta (Figuras 10(b), 11(b) y 12(b)).

En lo que respecta a la distribución de tamaños de los nódulos de grafito, en todos los casos se obtuvo una distribución del tipo normal cuya campana tiende a estar concentrada entre las clases dos y cuatro (Figuras 10(c), 11(c) y 12(c)). Para los nodos analizados en la Subsección 3.2, se observa que la cantidad de esferoides por unidad de volumen correspondientes a la clase dos resultan más a medida que la cantidad de Cu y Mn aumenta, en tanto los nódulos correspondientes a clases mayores (mayor tamaño), aumentan a medida que la composición presenta porcentajes menores de Cu y Mn. Otro aspecto interesante a tener en cuenta al observar las Figuras 10(c), 11(c) y 12(c), es la amplitud de la campana, la cual disminuye a medida que la velocidad de enfriamiento aumenta, lo cual disminuye la variabilidad de la cantidad de nódulos pertenecientes a diferentes clases o tamaños.

En las Figuras 10(d), 11(d) y 12(d) se observa que el total de nódulos por unidad de volumen tiende a aumentar con los porcentajes de Cu y Mn presentes en la aleación. La tendencia mencionada es mayor en el nodo 2681 (Figura 10(d)) que en el nodo 1078, en el cual tiende a mantenerse constante (Figura 11(d)). Por último, en el nodo 1092 la cantidad total de nódulos por unidad de volumen tiende a aumentar a medida que los porcentajes de Cu y Mn aumentan (Figura 10(d)).

En el presente trabajo se presentó un modelo termo-metalúrgico multi-escala mediante el cual resultó posible incorporar, entre otros fenómenos y procesos desarrollados a nivel micro-estructural (Dardati (2005) y Carazo (2012)), la influencia de las micro-segregaciones del Cu y del Mn en la termodinámica y en la cinética de los cambios de fase a nivel micro-estructural y en el enfriamiento de las piezas analizadas a nivel macro-estructural.

A partir de los resultados y del análisis llevado a cabo en las Sub-secciones 3.2 y 3.3 respectivamente, se observa que los resultados obtenidos son acordes a lo reportado en la bibliografía, esto es, al aumentar el contenido de Cu y Mn por unidad de peso de la aleación colada:

- el inicio de la solidificación tiene lugar a menores temperaturas,
- el tiempo local de solidificación se mantiene constante,
- el inicio de la transformación eutectoide estable ocurre a menores temperaturas,
- en las transformaciones eutectoides estable y metaestable la recalescencia aumenta,
- las cantidades de grafito y ferrita disminuyen,
- la cantidad del micro-constituyente perlita aumenta.

Las características mencionadas son algunos de los aspectos que ponen de manifiesto la importancia del modelado termo-metalúrgico multi-escala de piezas y partes coladas o tratadas térmicamente, ya que permiten predecir los principales aspectos de dichos componentes a nivel macro y micro-estructural, con lo cual pueden modificarse los procesos de obtención y las condiciones y naturaleza de las aleaciones coladas, tratadas térmica, mecánica o termomecánicamente con el fin de producir piezas con las formas, características y propiedades que se requieran de manera eficiente y económica.

AGRADECIMIENTOS

El Prof. Dr. Diego J. Celentano agradece el financiamiento proporcionado por FONDECYT (Proyecto No. 1130404).

REFERENCIAS

- Al-Ghonamy A.I., Ramadan M., Fathy N., Hafez K.M., y El-Wakil A.A. Effect of graphite nodularity on mechanical properties of ductile iron for waterworks fittings and accessories. *International Journal of Civil and Environmental Engineering*, 10(3):01–05, 2010.
- ASTM A247. Standard test method for evaluating the microstructure of graphite in iron castings. 1998.
- Boudot A., Gerval V., Oquab D., Lacaze J., y Santos H. The role of Mn and Cu in the eutectoid transformation of spheroidal graphite cast iron. *Metallurgical Transactions A*, 28(10):2015–2025, 1997. doi:10.1007/s11661-997-0158-7.
- Capdevilla C., Caballero F.G., y García de Andrés C. Neural network model for isothermal pearlite transformation. part ii: Growth rate. *ISIJ International*, 45(2):238–247, 2005.
- Carazo F.D. *Modelado termo-metalúrgico del enfriamiento de una fundición nodular*. Tesis de Doctorado, Facultad de Ciencias Exactas Físicas y Naturales. Universidad Nacional de Córdoba, Córdoba, Argentina, 2012.

- Castro M., Herrera M., Cisneros M.M., Macías V.L., y Lacaze J. Simulation of thermal analysis applied to the description of the solidification of hypereutectic sg irons. *International Journal of Cast Metals Research*, 11(5):369–374, 1999. Special Issue.
- Celentano D.J. *Un modelo termo-mecánico para problemas de solidificación de metales*. Tesis de Doctorado, Universitat Politècnica de Catalunya, Escola Tècnica Superior d'Enginyers de Camins, Canals i Ports, Barcelona, España, 1994.
- Chen I. y Stefanescu D.M. Computer-aided differential thermal analysis of spheroidal and compacted graphite cast irons. *AFS Transactions*, 92:947–964, 1984.
- Cisneros M.M., Pérez M.J., Campos C. R.E., y Váldez C. E. The role of Cu, Mo and Ni on the kinetics of the bainitic reaction during the austempering of ductile irons. *International Journal of Cast Metals Research*, 11(5):425–430, 1999. Special Issue.
- Dardati P., Godoy L., y Celentano D. Microstructural simulation of solidification process of spheroidal-graphite cast iron. *Journal of Applied Mechanics*, 73(6):977–983, 2006.
- Dardati P.M. *Simulación Micromecánica de la Solidificación de la Fundición Dúctil*. Tesis de Doctorado, Facultad de Ciencias Exactas Físicas y Naturales. Universidad Nacional de Córdoba, Córdoba, Argentina, 2005.
- Emerson P.J. y Simmons W. Final report on the evaluation of the graphite form in ferritic ductile iron by ultrasonic and sonic testing, and the effect of graphite form on mechanical properties. *AFS Transactions*, 76(26):109–128, 1976.
- Fredriksson H. y Rogberg B. Thermal analysis for interpretation of solidification cycle. *Metals Science*, páginas 685–690, 1979.
- Fuller A.G. Evaluation of the graphite form in pearlitic ductile iron by ultrasonic and sonic testing and the effect of graphite form on mechanical properties. *AFS Transactions*, 77(102):509–526, 1977.
- Fuller A.G. Non-destructive assessment of the properties of ductile iron castings. *AFS Transactions*, 80(162):751–768, 1980.
- Fuller A.G., Emerson P.J., y Sergeant G.F. A report on the effect upon mechanical properties of variation in graphite form in irons having varying amounts of ferrite and pearlite in the matrix structure and the use of ND tests in the assessments of mechanical properties of cast irons. *AFS Transactions*, 80(09):21–50, 1980.
- Guo X. y Stefanescu D.M. Partitioning of alloying elements during the eutectoid transformation of ductile iron. *International Journal of Cast Metals Research*, 11(5):437–441, 1999. Special Issue.
- Hazotte A., Santos H., y Lacaze J. Austenite/ferrite isothermal reaction in a 0.4 % Mn spheroidal graphite iron. *International Journal of Cast Metals Research*, 16(1-3):155–160, 2003.
- Heine R.W. The Fe-C-Si solidification diagram for cast irons. *AFS Transactions*, 94:391–402, 1986.
- Imasogie B.I., Afonja A.A., y Ali J.A. Properties of ductile iron nodularised with multiple calcium-magnesium based master alloy. *Materials Science and Technology*, 16(2):194–201, 2000. doi:10.1179/026708300101507541.
- Kapturkiewicz W., Fraś E., y Burbelko A.A. Computer simulation of the austenitizing process in cast iron with pearlitic matrix. *Materials Science and Engineering A*, 413-414:322–333, 2005.
- Kurz W. y Fisher D.J. *Fundamentals of Solidification*. Trans-Tech Publications, 1989.
- Lacaze J. y Gerval V. Modelling of the eutectoid reaction in spheroidal graphite Fe-C-Si alloys. *ISIJ International*, 38(7):714–722, 1998.
- Lee S.C. y Suen J.M. Ultrasonic nd evaluation of matrix structures and nodularity in cast irons. *Metallurgical Transactions A*, 20(11):2399–2407, 1989. doi:10.1007/BF02666675.

- 315 Diu B.C., Zhao H.D., Azizov M.Y., Wang D.M. Study of microstructure simulation of spheroidal graphite cast iron. *International Journal of Cast Metals Research*, 11(5):471–476, 1999. Special Issue.
- Malheiros L.F. y Silva Ribeiro C.A. Potential use of continuous cooling curves for prediction of solidification structure of nodular iron castings sections. *International Journal of Cast Metals Research*, 11(5):375–380, 1999. Special Issue.
- Pirs J. y Shabaik A.H. Fracture behaviour of nodular graphite iron at low temperatures. En D.M.R. Taplin, editor, *Proceedings of International Conference on Fracture*, volumen 3, páginas 819–824. Waterloo, Canada, 1977.
- Pundale S.H., Rogers R.J., y Nadkarni G.R. Finite element modeling of elastic modulus in ductile irons: Effect of graphite morphology. *AFS Transactions*, 98(102):99–105, 1998.
- Reddy J.N. *An Introduction to Nonlinear Finite Element Analysis*. Oxford University Press, 2004.
- Saltykov S.A. *Introduction to Stereometric Metallography*. Metallurgizdat, Moscow, second edición, 1958.
- Shamsundar N. y Sparrow E. Analysis of multidimensional conduction phase change via enthalpy model. *ASME Journal of Heat Transfer*, 97:333–340, 1975.
- Silva Ribeiro C.A., Santos D., Baumgart W., Vilela F., y Henke C. 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*, 16(1-3):47–52, 2003.
- Stefanescu D.M. Solidification and modelling of cast iron - a short history of the defining moments. *Materials Science and Engineering A*, 413-414:322–333, 2005.
- Stefanescu D.M. *Science and Engineering of Casting Solidification*. Springer, 2009.
- Sumimoto H. y Nakamura Jolley K. Effects of spheroidal graphite on low temperature impact properties of spheroidal graphite cast iron. *The Journal of the Japan Foundrymen's Society*, 55(10):609–614, 1983.
- Takumi H., Toshinori K., Hiroshi H., F-J L., Sadato H., y Tooru Y. Effects of manganese and copper on microstructure and mechanical properties of as cast spheroidal graphite cast iron containing rare earth elements. *Journal of Japan Foundry Engineering Society*, 75(5):331–336, 2003.
- Tinoco J., Delvasto P., Quintero O., y Fredriksson H. Thermal analysis of nodular and lamellar eutectic cast iron under different cooling rates. *International Journal of Cast Metals Research*, 16(1-3):53–58, 2003.
- Underwood E.E. *Quantitative Stereology*. Addison-Wesley Educational Publishers Inc., USA, first edición, 1970. ISBN 0201076500/0-201-07650-0.
- Vander Voort G.F. *ASM Handbook Volume 9, Metallography and Microstructure*. ASM International, Ohio, USA, first tenth edición, 2004. ISBN 0871707063.
- Zener C. Kinetics of the decomposition of austenite. *Transactions AIME*, 167:550–595, 1946.
- Zhu P. y Smith R.W. Thermal analysis of nodular graphite cast iron. *AFS Transactions*, 103:601–609, 1995.
- Zhu P. y Smith Zhang R.W. Using thermal analysis to predict the microstructure of cast iron. En G. Lesoult y J. Lacaze, editores, *The Physical Metallurgy of Cast Iron. Proceedings of the Fifth International Symposium on the Physical Metallurgy of Cast Iron*, páginas 439–450. Advanced Materials Research, Nancy, France, 1994.