

ANÁLISIS DE OXIDACIÓN DE FUNDICIONES DÚCTILES MODIFICADAS

Análisis del comportamiento electroquímico y a alta temperatura de fundiciones
nodulares con alto contenido en silicio y con adición de antimonio

Sylvia Nathalie Orduz Pérez

Trabajo de Grado para Optar al Título de Ingeniera Metalúrgica

Director

Sandra Judith García Vergara

PhD en Ciencia e Ingeniería de Corrosión

Codirector

María Ángeles Arenas Vara

PhD en Ciencia e Ingeniería de Corrosión

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingenierías Físicoquímicas

Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales

Bucaramanga

2020

ANÁLISIS DE OXIDACIÓN DE FUNDICIONES DÚCTILES MODIFICADAS

Dedicatoria

A Dios porque su gracia hacia mí es inmensurable, ha cumplido a lo largo del tiempo los deseos de mi corazón, es mi fortaleza en momentos de reflexión, es mi protector y es mi completo proveedor.

A mis papás: Roberto y María Rosa, por invertir tiempo, esfuerzo y recursos en pro de mi formación personal, por ser mi apoyo en el cumplimiento de mis sueños, por animarme en días difíciles y reprenderme en momentos necesarios con amor.

A mi abuela o como yo la llamo, la mamá Adelina por mostrarme su respaldo incesante orando cada día por mí, y por retarme a recordar la importancia de la “independencia femenina”.

A mi hermano, Roberto Carlos por ser mi compañero de lucha, e impulsarme constantemente a amar lo que hago.

ANÁLISIS DE OXIDACIÓN DE FUNDICIONES DÚCTILES MODIFICADAS

Agradecimientos

Al grupo COPROMAT-CENIM-CSIC conformado por Juan, Geles, Ana, Iñaqi, Mar y Pedro por el conocimiento compartido, además de las experiencias vividas en el laboratorio durante mi pasantía de investigación en Madrid, siendo un ejemplo para mí de disciplina, compañerismo y sencillez.

A mis directoras de proyecto, las profesoras: Sandra García y María Ángeles Arenas por la gestión en el proceso de la pasantía, el tiempo invertido, y la orientación realizada en pro de los datos obtenidos.

Al profe Cristian Viáfara por direccionarme a reconocer la necesidad de ser versátil y animarme a ver el tema de “investigar” como una labor digna de admirar.

A mis amigos: Efraín Sandoval, por su acompañamiento, y apoyo incondicional, a Sandra Vega y Heiner Rincón por hacerme pensar en sueños grandes, y en metodologías para cumplirlos recordando que se puede “un día a la vez” y que “yo puedo ser, lo que quiera ser”.

Finalmente, a mis compañeros que se convirtieron casi que en mi familia: Juanjo, Edgardo, Nico, Mayra, Juanpa y Cristian por alegrar mis días estando en la UIS.

Tabla de Contenido

Introducción	11
1. Antecedentes	12
1.1. ¿Qué son las fundiciones dúctiles?	12
1.3. Corrosión en metales.....	15
1.3.1. Corrosión a alta temperatura de las fundiciones dúctiles.....	15
1.3.2. Corrosión electroquímica.....	16
2. Objetivos	17
2.1. Objetivo General	17
2.2. Objetivos Específicos.....	17
3. Descripción experimental	18
3.1. Identificación de materiales de estudio.....	18
3.3. Evaluación metalográfica.....	19
3.4. Estimación de resistencia a la oxidación a alta temperatura.....	20
3.5. Evaluación de resistencia a corrosión electroquímica	21
4. Resultados y discusión.....	21
4.1. Caracterización microestructural	21
4.2. Determinación de la resistencia a la oxidación de las fundiciones	26
4.3. Evaluación de comportamiento electroquímico.....	34

ANÁLISIS DE OXIDACIÓN DE FUNDICIONES DÚCTILES MODIFICADAS

5. Conclusiones.....	37
Referencias bibliográficas.....	38
Apéndices.....	42

Lista de tablas

Tabla 1.Composición química (%en peso) y cálculo de CE de las fundiciones dúctiles de estudio en estado de suministro.....	18
Tabla 2. Resumen de intervalos de tiempo para ataque de fundiciones nodulares con alto contenido de silicio.....	19
Tabla 3.Estimación porcentual de nodularidad de fundiciones esferoidales evaluadas de acuerdo a las normas ASTM E2567-16A y A247.....	23
Tabla 4.Resumen de datos obtenidos de las curvas polarización potenciodinámica de las fundiciones altas en silicio evaluadas.....	35

ANÁLISIS DE OXIDACIÓN DE FUNDICIONES DÚCTILES MODIFICADAS

Lista de figuras

Figura 1. Diagrama de fases sobrepuesto de Fe-Fe ₃ C (equilibrio metaestable) y Fe-C (equilibrio estable) (T.B., Massalsky Okamoto H., Subramanian P.R., 1990).....	13
Figura 2. Proceso de crecimiento de CHG. 1.) esferoidal; 2.) intermedio; 3.) Chunky. (Baer, 2019).....	Error! Bookmark not defined.
Figura 3. Esquema de oxidación de aleación ferrosa a temperaturas de operación superiores a 570°C. (Khanna & Khanna, 2016).....	16
Figura 4. Micrografía óptica de fundición con alto contenido de Silicio HSi-4 en estado de suministro. 100X.....	22
Figura 5. Precipitados de Molibdeno de fundiciones SiMo-1.0. (a) Imagen SEM de electrones retrodispersados, (b) Espectros de EDS.....	24
Figura 6. Carburos en límites de grano en la fundición HSi-4Sb. (a) Imagen SEM con electrones retrodispersados, (b) Microanálisis con EDS de las diferentes zonas marcadas en la imagen.	25
Figura 7. Evolución de ganancia de masa de fundiciones dúctiles estudiadas HSi, HSi-Sb y SiMo a 800 °C con atmósfera de aire por 720 h.	26
Figura 8. Corte transversal de la capa de óxido generada en una fundición SiMo-1.0 tras 120 h a 800 °C. (a) Imagen SEM con electrones retrodispersados (b) Microanálisis con EDS de zonas marcas en la figura 8a	27
Figura 9. Evidencia fotográfica de pérdidas de capa oxidada en la superficie de HSi-5Sb (a) 168 h (b) 216 h (c) 456 h (d) 552 h.....	28
Figura 10. Micrografías obtenidas por microscopía óptica de cortes transversales de la capa oxidada en una fundición HSi-5Sb a 800 °C al aire.....	28

ANÁLISIS DE OXIDACIÓN DE FUNDICIONES DÚCTILES MODIFICADAS

Figura 11. Evolución de ganancia de espesor en corte transversal de las fundiciones dúctiles HSi y SiMo expuestas a 800 °C durante 720 h.	29
Figura 12. Imágenes SEM. Aspecto superficial de óxido generado pasadas 24 h. (a,b)HSi-5, (c)SiMo-1.0. (d) HSi-4Sb.	29
Figura 13. Carburo de Molibdeno precipitado en fundición SiMo-1.0. (a)Imagen SEM. (b) Espectro EDS.....	31
Figura 14. Micrografías obtenidas por microscopía óptica de cortes transversales de la capa oxidada en una fundición SiMo-1.0 a 800 °C al aire.	32
Figura 15. Análisis de intercara matriz-óxido interno de fundición HSi-5(a) Imagen SEM (b)Microanálisis EDS.....	33
Figura 16. Micrografías obtenidas por microscopía óptica de cortes transversales de la capa oxidada en una fundición HSi-5 a 800 °C al aire.....	33
Figura 17. Curvas de polarización potenciodinámica de las fundiciones altas en silicio.	34
Figura 18. Estado superficial de fundiciones altas en Silicio posterior a ensayos de polarización potenciodinámica (a)SiMo-1.0, (b) SiMo-0.5, (c) HSi-5, (d)HSi-5Sb, (e) HSi-4 y (f)HSi-4Sb. .	36

ANÁLISIS DE OXIDACIÓN DE FUNDICIONES DÚCTILES MODIFICADAS

Lista de apéndices

Apéndice A. Estado de suministro de fundiciones esferoidales posterior a colada con nodularización por “método sándwich” (1) Vista superior de probetas en estado de recepción real, (2) Cortes realizados en probetas evaluadas.	42
Apéndice B. Ecuaciones relacionadas con el cálculo de nodularidad	43
Apéndice C. Resumen de micrografías ópticas de fundiciones dúctiles estudiadas en zona interna (ZI) y zona externa (ZE) con aumento de 50X. (a)SiMo-0.5, (b)SiMo-1.0, (c)HSi-5, (d)HSi-5Sb, (e)HSi-4, (f)HSi-4Sb.....	44

ANÁLISIS DE OXIDACIÓN DE FUNDICIONES DÚCTILES MODIFICADAS

Resumen

Título	Análisis del comportamiento electroquímico y a alta temperatura de fundiciones nodulares con alto contenido en silicio y con adición de antimonio*
Autores	Sylvia Nathalie Orduz Pérez**
Palabras clave	Corrosión electroquímica, Fundición dúctil, Grafito Chunky, Oxidación

Descripción

La creciente aplicación de las fundiciones dúctiles en la industria de materiales avanzados se debe a sus buenas prestaciones mecánicas lo que han motivado el estudio de su resistencia a la oxidación. En el presente estudio se ha realizado la caracterización microestructural de fundiciones con alto contenido en silicio-HSi (superior a 3,5% en peso) y con adiciones de antimonio como sustitutas a las fundiciones SiMo (con 0.5 y 1% en peso de Mo) convencionalmente utilizadas. Las fundiciones presentan una microestructura hipereutéctica con precipitados en los límites de grano de carburos de molibdeno en las fundiciones SiMo y de carburos ricos en silicio en el caso de las demás fundiciones evaluadas.

La evaluación de la resistencia a la oxidación de las fundiciones se ha llevado a cabo en un horno tubular a 800°C en una atmósfera de aire. Los resultados revelan que tras 720 horas de ensayo, las fundiciones con el 5% en peso de silicio presentan la menor ganancia de masa. Se observa el crecimiento de una capa de óxido compacta a partir de la formación de islas que coalescen cubriendo finalmente toda la superficie ensayada. Finalmente, la caracterización electroquímica mediante curvas de polarización potenciodinámica se realizó en una solución de NaCl al 0,06M. Todas las fundiciones presentan un control por difusión y velocidades de corrosión similares.

*Trabajo de grado

**Facultad de ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de materiales.
Directora: PhD Sandra Judith García Vergara. Codirectora: PhD María Ángeles Arenas Vara

ANÁLISIS DE OXIDACIÓN DE FUNDICIONES DÚCTILES MODIFICADAS

Abstract

Title Analysis of electrochemical behavior and high temperature oxidation of ductile cast irons with high Silicon contents and Antimony addition*

Authors Sylvia Nathalie Orduz Pérez**

Keywords Chunky graphite, Corrosion, Nodularity, Spheroidal Cast Iron.

Description

Due to good mechanical resistance performance under high temperature conditions of ductile cast iron in advanced material industry, it has been developed a study of its oxidation resistance. The present study has started from microestructural characterization of irons with high silicon contents-HSi (up to 3.5% wt Si) and with antimony additions in order to replace SiMo cast iron conventional used. The cast iron tested in this study has a hypereutectic microstructure as well as precipitates of molybdenum and silicon carbides in grain boundaries in SiMo and high silicon iron respectively.

Following with oxidation resistance testing, it was carried out in a tubular open-air furnace at 800°C. After applying the gravimetric method throughout 720 h was found the minimum mass gain from HSi-5 iron (5%wt) as a resulted of a more compact dual oxide layer with growth from “oxide islands” after graphite combustion. Finally, as a complementary method, the evaluation of electrochemical corrosion resistance was done through potenciodynamic polarization curves in 0.06 M NaCl showing a diffusional control of all alloys studied.

*Degree Project Research

**Facultad de ingenierías Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de materiales.
Adviser: PhD Sandra Judith García Vergara. Coadviser: PhD María Ángeles Arenas Vara

Introducción

Debido al continuo desarrollo de la industria se ha favorecido que, en las aplicaciones ingenieriles los materiales utilizados sean expuestos a temperaturas operacionales mayores (superiores a 300°C) y a condiciones de exposición más severas. Algunos ejemplos que se consideran son el diseño de calderas, reactores nucleares, intercambiadores de calor en plantas de energía(Choi et al., 2019), motores de automóviles (Khameneh & Azadi, 2018; Milosan, 2014) y distintos componentes requeridos en el desarrollo de energía eólica (Checchi et al., 2018; Nagode et al., 2011). Dichos componentes se fabrican con aleaciones de alta resistencia de níquel y fundiciones dúctiles SiMo, porque presentan propiedades mecánicas y fisicoquímicas muy estables.

En el caso de las fundiciones dúctiles SiMo, cuando se incrementa el contenido de silicio en la fundición, se tiende a favorecer la degeneración del grafito esferoidal típico de las fundiciones dúctiles a grafito Chunky. Para disminuir la formación del grafito Chunky se adiciona, contenidos de antimonio inferiores al 0,1% en peso, el cual actúa como inoculante, promueve la esferoidización del grafito en solución sólida y facilita el subenfriamiento a temperaturas menores del punto eutéctico, influyendo en el diámetro medio de los grafitos generados , la precipitación de compuestos intermetálicos en los límites de grano y por ende en el comportamiento de estas fundiciones bajo condiciones operacionales a alta temperatura (Aborn, 1977; Dekker et al., 2020).

En el presente estudio, se pretende evaluar el efecto de la variación del contenido de silicio y la adición de antimonio en la microestructura, resistencia a la oxidación y a la corrosión electroquímica de seis fundiciones dúctiles, para reemplazar a las comercialmente utilizadas (fundiciones SiMo) disminuyendo los costes de producción.

1. Antecedentes

1.1. ¿Qué son las fundiciones dúctiles?

Las fundiciones dúctiles, esferoidales o nodulares son aleaciones ternarias Fe-C-Si con contenidos de carbono y silicio entre 3,5 a 3,9% y 1,8 a 2,8% en peso, respectivamente (Labrecque & Gagné, 1998). Dado que en el presente estudio se evalúa el efecto de la variación composicional, el concepto de carbono equivalente (CE), es un parámetro determinante para predecir el tipo de microestructura. Como referencia se considera la composición eutéctica con un CE de 4,2, así un $CE < 4,2$ sería para una fundición de tipo hipoeutéctica que incluye la presencia de dendritas y un $CE > 4,2$ para una fundición hipereutéctica con grafito primario en la estructura, característica de las fundiciones dúctiles (Suárez Sanabria, 2015).

$$CE = C + \frac{1}{3}Si \quad (1)$$

Puesto que, la ilustración del proceso de solidificación de las aleaciones ternarias requiere ser representado en diagramas de fases tridimensionales y en la práctica resulta difícil, se emplean secciones de diagramas de fase binarios para la descripción cualitativa de los procesos de enfriamiento de las fundiciones. Para este proyecto, se estudia el diagrama de fases Fe-C(grafito) bajo condiciones de equilibrio estable (línea continua) descrito en la Figura 1, con $CE > 4,2$.

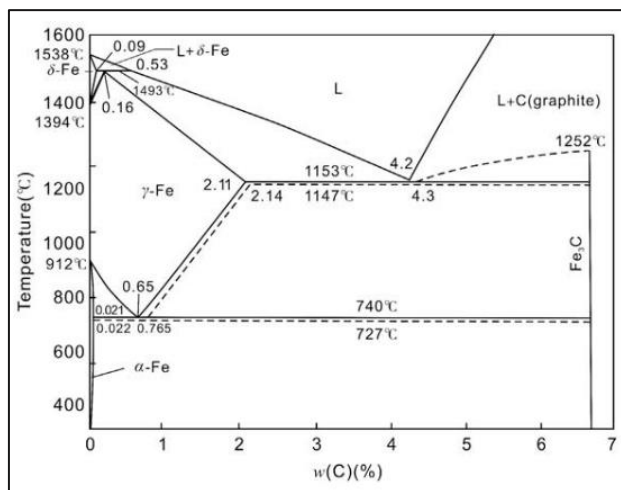
A partir de la reacción eutéctica: $L \rightarrow$ austenita (γ) + grafito(C) a 1153 °C, se favorece la difusión total del carbono retenido en la austenita hacia el grafito preexistente en solución sólida hasta alcanzar A_1 , donde se da la reacción eutectoide: $\gamma \rightarrow$ ferrita (α) + C (Giraldo, 2009; Suárez Sanabria, 2015; Zhai et al., 2019). La microestructura resultante corresponde a una matriz perlítica y/o ferrítica con grafito precipitado en forma de esferas, resultante de controlar la velocidad de enfriamiento y adicionar elementos aleantes tales como aluminio, cromo, molibdeno, níquel,

ANÁLISIS DE OXIDACIÓN DE FUNDICIONES DÚCTILES MODIFICADAS

silicio y vanadio (Méndez et al., 2019). Mediante la disminución de la solubilidad del carbono en la austenita, el carbono se difunde y a partir de una nucleación heterogénea se precipitan partículas de grafito, restringiéndose así la formación de cementita (Suárez Sanabria, 2015).

Figura 1.

Diagrama de fases sobrepuesto de Fe-Fe₃C (equilibrio metaestable) y Fe-C (equilibrio estable)



Nota. Tomado de “*Binary Alloy Phase Diagrams*”(p 8-9), por A. Suárez Sanabria, 2015.

Las fundiciones dúctiles se caracterizan por su buen desempeño bajo condiciones de fatiga térmica, facilidad de mecanizado, y alta tenacidad (Ebel et al., 2018), que las hace aptas para aplicaciones en la industria automovilística (sistema de inyección y frenado) (Qizhou & Bokang, 2008), de refinación (en tuberías de calderas), de energía eólica (diseño de hélices), entre otras (Checchi et al., 2018; Khameneh & Azadi, 2018; Milosan, 2014; Nagode et al., 2011).

Respecto a los posibles factores de riesgo bajo condiciones operacionales, se tiene la corrosión por picadura y grafitización, los cuales causan sobrecostos en la reparación y el mantenimiento de estructuras (Arenas et al., 2014; Meneses et al., 2007).

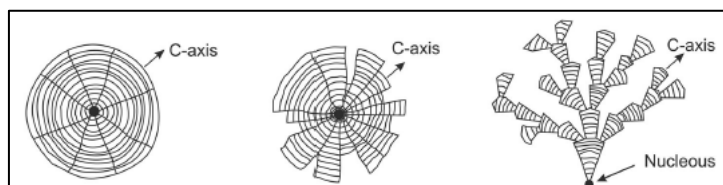
ANÁLISIS DE OXIDACIÓN DE FUNDICIONES DÚCTILES MODIFICADAS

1.2. Grafito Chunky

En inglés, Chunky graphite (CHG) o “Chunk”, es considerado el defecto estructural más crítico de las fundiciones dúctiles. Puede ser identificado mediante microscopía óptica en forma de partículas aisladas de grafito que forman colonias y tienen una tendencia de crecimiento de tipo espiral, similar a la dislocación de tornillo alrededor de un eje central de plano basal mediante capas cristalizadas sobrepuestas (Itofuji & Masutani, 2001). Se debe, al efecto de elementos aleantes tales como cerio, estroncio, calcio y a la distribución no uniforme del silicio y níquel que disminuyen el punto de fusión de la austenita y aumentan el rango de reacción eutéctica, generando tiempos de solidificación más largos (Suárez-Sanabria & Fernández-Carrasquilla, 2006). Así, a bajas velocidades de enfriamiento, los nódulos de grafito precipitados se degeneran a partículas de grafitos ramificados como el que se muestra en la Figura 2, que favorece la resistencia a la corrosión, perjudica el comportamiento bajo fatiga, y deteriora la resistencia a la tracción e impacto (Méndez et al., 2019).

Figura 2.

Proceso de crecimiento de CHG. 1.) esferoidal; 2.) intermedio; 3.) Chunky. (Baer, 2019)



Nota. Tomado de “*Chunky Graphite in Ferritic Spheroidal Graphite Cast Iron: Formation, Prevention, Characterization, Impact on Properties: An Overview*”, por W. Baer, 2019, International Journal of Metalcasting.

1.3. Corrosión en metales

Debido a que las fundiciones dúctiles son expuestas a altas temperaturas (superiores a 300°C) o trabajan en contacto con medios agresivos, a continuación, se explican algunos principios relacionados con la oxidación y la corrosión electroquímica.

1.3.1. Corrosión a alta temperatura de las fundiciones dúctiles

El fenómeno de corrosión a alta temperatura u oxidación tiene una gran importancia tecnológica, dado que los materiales son capaces de soportar condiciones más extremas en términos de temperatura de funcionamiento.

La corrosión a alta temperatura se debe a la reacción directa entre los átomos metálicos y el gas agresivo a temperatura elevada (2).



Este proceso se debe a la termodinámica del sistema, que indica la tendencia a la formación de la especie combinada, y está controlada por la cinética de la reacción, siendo la velocidad mayor cuanto más alta sea la temperatura de exposición. Las reacciones entre los átomos metálicos y el oxidante a alta temperatura dependen de la energía libre de Gibbs. Para que se produzca la corrosión, la variación de la energía libre de Gibbs (ΔG) (3) bajo condiciones isotérmicas e isobáricas debe ser negativa.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (3)$$

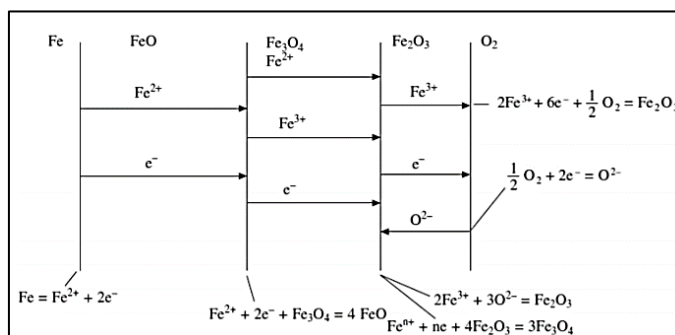
No obstante, ΔG es prácticamente negativa para la formación de la mayoría de los óxidos metálicos en un amplio rango de temperaturas. Por esta razón, la estabilidad de los materiales a alta temperatura se estudia mediante el diagrama de Ellingham, que corresponde a la representación de la energía libre para la formación de un óxido en función de la temperatura.

ANÁLISIS DE OXIDACIÓN DE FUNDICIONES DÚCTILES MODIFICADAS

En el caso de la oxidación de aleaciones ferrosas (ver Figura 3) se identifica la formación preferencial de FeO , Fe_3O_4 y Fe_2O_3 como resultado de la difusión de iones Fe^{2+} a través de la interfase Fe-FeO y posteriormente en la interfase $FeO-Fe_3O_4$. El mecanismo se produce mediante una oxidación interna y externa, tras una nucleación selectiva y crecimiento de capas oxidadas en diferentes direcciones de tipo uniforme, poroso y/o continuo (Bastid et al., 1997).

Figura 3.

Esquema de oxidación de aleación ferrosa a temperaturas de operación superiores a 570°C. (Khanna & Khanna, 2016)



Nota. Tomado de “*Fundamentals of High Temperature Oxidation/Corrosion*” (p.9), por A. Khanna, 2016, World Scientific.

1.3.2. Corrosión electroquímica

La mayor parte de los procesos de corrosión son de naturaleza electroquímica pues la mayoría de los materiales metálicos están expuestos a un electrolito, ya sea una atmósfera corrosiva o en condiciones de inmersión. Un fenómeno de corrosión electroquímica es un proceso redox en el que se dan las siguientes reacciones:

Semirreacción de oxidación del metal

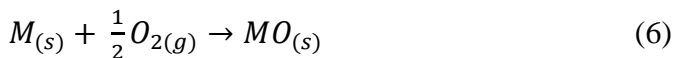


Semirreacción de reducción del oxígeno

ANÁLISIS DE OXIDACIÓN DE FUNDICIONES DÚCTILES MODIFICADAS



Reacción global de oxidación-reducción



La velocidad de corrosión depende de la cinética de ambas reacciones parciales.

En algunas ocasiones, los componentes fabricados con fundiciones dúctiles tienen restricciones en las condiciones de almacenamiento ya que se les expone a alta humedad relativa, alta concentración de iones cloruro y/o otros contaminantes del medio que pueden afectar de manera crítica a sus propiedades. Se requiere, por tanto, estudiar cómo pueden afectar dichas condiciones de exposición para prevenir la formación de óxidos e hidróxidos en la superficie (Arenas et al., 2014; Reynaud, 2010), que pueden disminuir las propiedades mecánicas y deteriorar las características estéticas de los materiales utilizados.

2. Objetivos

2.1. Objetivo General

Evaluar la resistencia a la oxidación y a la corrosión electroquímica de fundiciones nodulares con alto contenido en silicio y con adiciones de antimonio para estudiar su viabilidad como alternativa a las fundiciones Si-Mo convencionales.

2.2. Objetivos Específicos

1. Caracterizar la microestructura de las fundiciones nodulares en estado de recepción para evaluar la influencia del antimonio en la formación de grafito Chunky.

ANÁLISIS DE OXIDACIÓN DE FUNDICIONES DÚCTILES MODIFICADAS

2. Estimar la resistencia a la oxidación mediante ensayos de calentamiento en un horno tubular operado durante 720 h a 800 °C buscando evaluar el efecto de la presencia de grafito Chunky en la formación de las capas de óxido.

3. Evaluar la resistencia frente a la corrosión de fundiciones nodulares mediante ensayos electroquímicos en corriente continua, i.e. curvas de polarización potenciodinámicas.

3. Descripción experimental

3.1. Identificación de materiales de estudio

Las muestras utilizadas en el presente estudio correspondieron a seis fundiciones dúctiles especificadas en la Tabla 1, que fueron suministradas por el centro IK4 Azterlan. Dos fundiciones SiMo (SiMo-0.5, SiMo-1.0), dos fundiciones con altos contenidos de silicio (HSi-4, HSi-5) y dos fundiciones con adición de antimonio (HSi-4Sb, HSi-5Sb) que tenían forma de cupones Y2 de acuerdo a UNE-EN-1563 (Apéndice A). A partir de la composición química descrita en la tabla 1, se calculó el CE de cada aleación (1).

Tabla 1.

Composición química (%en peso) y cálculo de CE de las fundiciones dúctiles de estudio en estado de suministro

Aleación	C	Si	Mn	P	S	Mo	Ti	Mg	Al	Cr	Ni	Sb	CE
SiMo-0.5	3,140	4,370	0,210	0,019	0,005	0,480	0,014	0,036	0,008	0,034	0,021	<0,001	4,597
SiMo-1.0	3,130	4,400	0,200	0,019	0,005	0,960	0,014	0,037	0,008	0,028	<0,020	<0,001	4,597
HSi5	2,840	4,820	0,220	0,019	0,007	<0,020	0,015	0,041	0,008	0,042	0,027	0,001	4,447
HSi5-Sb	2,990	4,910	0,230	0,017	0,006	<0,020	0,015	0,041	0,007	0,035	0,022	0,004	4,627
HSi4	3,210	3,830	0,200	0,020	0,005	<0,020	0,014	0,052	0,008	0,035	0,022	<0,001	4,487
HSi4-Sb	3,130	3,760	0,200	0,019	0,006	<0,020	0,019	0,041	0,008	0,032	0,020	0,003	4,383

ANÁLISIS DE OXIDACIÓN DE FUNDICIONES DÚCTILES MODIFICADAS

3.2. Preparación de muestras

El presente estudio se llevó a cabo en la zona interna (ZI) de los cupones en estado de suministro (ver apéndice A), las muestras fueron cortadas con un disco Labotom-5 dentro de una cabina para garantizar la lubricación del sistema con taladrina. Obteniéndose prismas rectangulares con dimensiones aproximadas de 15x15x20mm³.

3.3. Evaluación metalográfica

Las probetas preparadas para análisis metalográfico y cálculo de nodularidad fueron inicialmente embutidas en baquelita a 90 MPa. Para el desbaste, se empleó el papel lija de carburo de silicio (SiC) pasando por el grano P320, P600, P1200 y P2000. Se continuó con un pulido a espejo hasta un acabado de 3µm a 1µm con pasta de diamante y lubricado con DP azul. El reactivo utilizado para el ataque metalográfico fue el Nital al 5%. En la Tabla 2 se muestran los tiempos de ataque recomendados dependiendo del grado de ataque requerido para revelar los límites de grano. No obstante, en este trabajo, se atacaron las superficies durante 8 s con limpieza posterior con etanol y aire caliente.

Las muestras fueron caracterizadas metalográficamente por microscopía electrónica de barrido en un microscopio modelo Hitachi S4800J equipado con una microsonda de espectroscopía de dispersión de energía de rayos X(EDS) y por microscopía óptica en un microscopio modelo Olympus GX51.

Tabla 2.

Resumen de intervalos de tiempo para ataque de fundiciones nodulares con alto contenido de silicio.

Aleación	SiMo-0.5	SiMo-1.0	HSi-5	HSi-5Sb	HSi-4	HSi-4Sb	SiMo-0.5
Tiempo estimado[s]	8-10	8-19	7-10	10-13	7-10	10-12	8-10

ANÁLISIS DE OXIDACIÓN DE FUNDICIONES DÚCTILES MODIFICADAS

La evaluación de la nodularidad, la estimación del diámetro medio (Φ_{medio}), el cálculo de la densidad de nódulos por mm^2 y la determinación de la distancia media (λ_G) del precipitado (Apéndice B) se realizó de acuerdo a las normas ASTM E2561-16A y A247 mediante el análisis de micrografías ópticas obtenidas a 100X. En este estudio se ha usado el software Image J para analizar imágenes, considerando el factor de esferoidicidad entre 0,6 y 1 recomendado por la bibliografía (González-Martínez et al., 2018; Suárez-Sanabria & Fernández-Carrasquilla, 2006), y un área de partícula entre 100 y 4000 μm^2 buscando eliminar posibles suciedades asociadas al pulido, inclusiones o precipitados en los límites de grano.

3.4. Estimación de resistencia a la oxidación a alta temperatura

Para los ensayos de oxidación se tomaron muestras, las cuales fueron preparadas siguiendo lo descrito en el apartado 3.3, se calculó el área superficial de las probetas y seguidamente fueron pesadas en una balanza de precisión. Las muestras se introdujeron en un horno tubular con atmósfera de aire a 800°C y se expusieron durante 720 h. Se seleccionaron diferentes tiempos intermedios de ensayo para retirar las probetas del horno y una vez enfriadas al aire, se pesaron y algunas de ellas fueron seleccionadas para ser observadas por microscopía electrónica en su superficie y su sección transversal.

En el caso de los cortes transversales, se requirió una preparación más cuidadosa, donde a partir de una embutición en frío de una resina epoxi con posterior secado de 24 h, se buscó evitar la fragilización y rotura de las capas oxidadas resultantes. El desbaste aplicado se hizo en SiC desde P240 para eliminar la resina epoxi y las posibles huellas de corte, finalizando este proceso en lija P1200 como preparación previa al pulido. La etapa de pulido se hizo de manera manual, siendo crucial en toda la preparación metalográfica la selección de una velocidad angular del plato

ANÁLISIS DE OXIDACIÓN DE FUNDICIONES DÚCTILES MODIFICADAS

adecuada y la buena lubricación del paño. Para este caso solo se aplicó pulido con acabado de 3 μm durante 4 a 8 min con un posterior ataque, de acuerdo a lo especificado en la Tabla 2.

3.5. Evaluación de resistencia a corrosión electroquímica

Tras una preparación superficial a espejo, se evaluó la velocidad de corrosión y el potencial de corrosión E_{corr} mediante la realización de curvas de polarización potenciodinámica en un potenciostato Gamry modelo Reference 600. Se utilizó una celda electroquímica de tres electrodos formada por: un electrodo de referencia Ag/AgCl (3M KCl), un contraelectrodo de platino y el electrodo de trabajo que correspondió a las fundiciones nodulares de estudio en una solución 0,06 M de NaCl. El área evaluada fue de 0,49 cm^2 . La curva de polarización se inició en un potencial de -0,3V respecto E_{corr} , con un barrido en sentido anódico a 160 μVs^{-1} .

4. Resultados y discusión

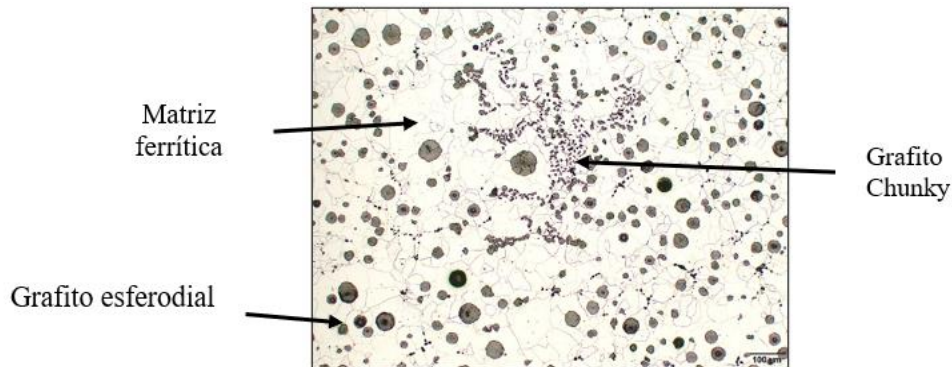
4.1. Caracterización microestructural

A partir de la composición química (Tabla 1), se estimó el carbono equivalente de las fundiciones evaluadas como $\text{CE} > 4,2$ para todos los casos, por lo que la microestructura corresponde a una fundición hipereutéctica. En la Figura 4, se evidencia por microscopía óptica las fases esperadas: una matriz ferrítica (zona clara), grafito precipitado esferoidal tipo I (SG) y grafito degenerado Chunky (CHG) de acuerdo a la ASTM A247, común en todas las fundiciones evaluadas. En el Apéndice C, se presentan las micrografías obtenidas en cada fundición de estudio, distinguiéndose la zona externa de rebaba (ZE) y la zona interna (ZI) de interés para la evaluación de oxidación a alta temperatura y corrosión electroquímica.

ANÁLISIS DE OXIDACIÓN DE FUNDICIONES DÚCTILES MODIFICADAS

Figura 4.

Micrografía óptica de fundición con alto contenido de Silicio HSi-4 en estado de suministro. 100X.



Aunque teóricamente se sigue desconociendo el mecanismo que explica la degeneración del grafito nodular a Chunky (Baer, 2019), algunas hipótesis relacionan la velocidad de enfriamiento y la adición de elementos aleantes que disminuyen la temperatura del subenfriamiento, como causas de la degeneración del grafito nodular evidenciado mediante grafitos con morfología de filigrana interconectados.

En la Tabla 3, se resumen los datos obtenidos del análisis de imagen descrito en la sección 3.3 para el cálculo de nodularidad, y estimación de diámetro medio, densidad superficial de grafitos nodulares y distancias internodular.

ANÁLISIS DE OXIDACIÓN DE FUNDICIONES DÚCTILES MODIFICADAS

Tabla 3.

Estimación porcentual de nodularidad de fundiciones esferoidales evaluadas de acuerdo a las normas ASTM E2567-16A y A247.

Área de evaluación	Aleación	%Nodularidad (7)	Diámetro medio $\phi_{medio}[\mu m]$ (8)	#SG/mm ² (9)	Distancia internodular $\lambda_G[\mu m]$ (10)
Zona interna (ZI)	SiMo-0.5	62,128±2,702	22,242±0,090	211,000±15,000	30,386±0,833
	SiMo-1.0	47,831±23,061	21,091±3,316	180,000±25,000	30,892±5,592
	HSi-5	63,398±12,786	22,124±0,528	216,000±11,000	30,459±0,685
	HSi5-Sb	76,731±13,462	19,255±13,462	242,000±28,000	27,317±2,555
	HSi-4	83,195±7,349	27,207±1,933	177,000±22,000	31,249±2,710
	HSi4-Sb	52,522±13,921	22,347±3,127	170,000±7,000	33,656±0,838
Zona externa(ZE)	SiMo-0.5	66,214±3,393	29,630±0,956	127,000±4,000	36,723±1,056
	SiMo-1.0	70,646±12,786	24,120±0,638	173,000±10,000	32,472±2,614
	HSi-5	81,135±1,673	24,963±0,399	171,000±9,000	31,726±1,426
	HSi5-Sb	81,818±1,707	24,178±0,161	193,000±3,000	29,808±0,244
	HSi-4	89,259±1,685	27,087±1,591	167,000±4,000	31,062±1,035
	HSi4-Sb	89,123±3,598	28,072±0,058	163,000±2,000	31,468±0,636

Nota: Ecuaciones resumidas en el Apéndice B.

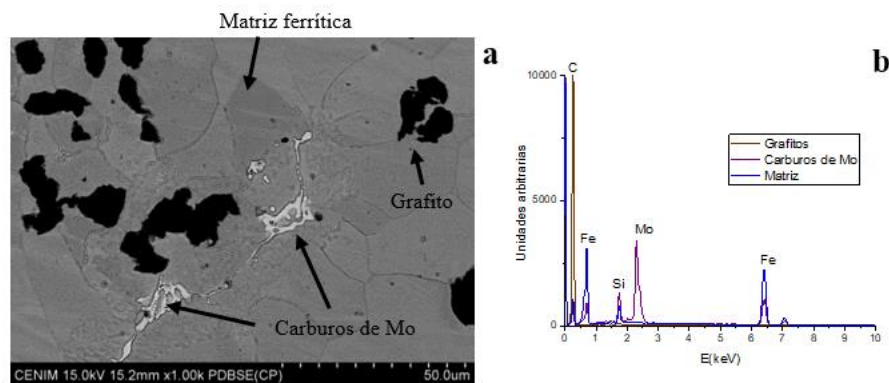
Para todas las fundiciones de estudio la nodularidad es mayor en la zona externa respecto a la interna, lo que corrobora que, en las zonas más próximas al molde al tener mayor velocidad de enfriamiento se favorece la esferoidización, además de que, en dicha zona, el grafito precipitado alcanza un tamaño máximo. En la zona interna, ocurre que la distribución de los nódulos de grafito se da con grafitos precipitados de menor tamaño medio, de ahí que los valores de nódulos esferoidales por mm² sea mayor respecto a ZE.

En el caso de las fundiciones SiMo (Figura 5) se ha evidenciado que la variación del molibdeno de 0,5 a 1% en peso conduce a una disminución en el porcentaje de nodularidad en la fundición, y, por tanto, de la fracción de área ocupada por los nódulos cuantificados. Respecto a la comparación de los datos obtenidos, la nodularidad mínima cuantificada correspondió a la zona interna (ZI) de la fundición SiMo-0.5, en la que se evidencia además grafito Chunky en mayor proporción (Apéndice C).

ANÁLISIS DE OXIDACIÓN DE FUNDICIONES DÚCTILES MODIFICADAS

Figura 5.

Precipitados de Molibdeno de fundiciones SiMo-1.0. (a)Imagen SEM de electrones retrodispersados, (b)Espectros de EDS.



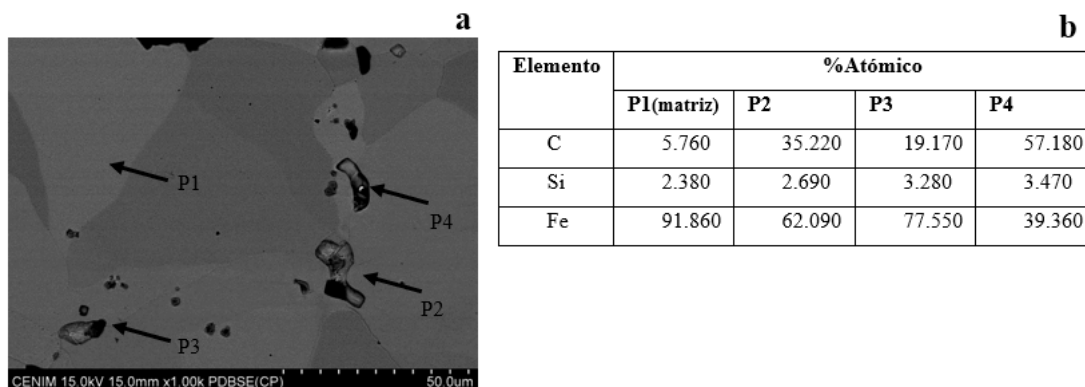
En la Figura 5 se observa la microestructura de una fundición SiMo-1.0, caracterizada por presentar una matriz ferrítica, nódulos de grafito y carburos de molibdeno en los límites de grano (Chen et al., 2020; Li & Sloss, 2015), identificados estequiométricamente como Fe_2MoC - M_6C (donde $M=Mo, Si$ y Fe) (Stawarz, 2018).

El efecto del aumento de contenido de silicio puede describirse a partir de la comparación de las fundiciones HSi y HSi-Sb, con contenidos de silicio de 4 a 5% en peso, respectivamente. Se evidencia que se disminuye la nodularidad y se aumenta el diámetro medio de los grafitos evaluados con geometrías irregulares. Respecto a la microestructura, la Figura 6 que corresponde a una fundición HSi-4Sb evidencia la existencia de carburos enriquecidos en hierro y silicio en los límites de grano, característico también de las fundiciones HSi y HSi-Sb.

ANÁLISIS DE OXIDACIÓN DE FUNDICIONES DÚCTILES MODIFICADAS

Figura 6.

Carburos en límites de grano en la fundición HSi-4Sb. (a) Imagen SEM con electrones retrodispersados, (b) Microanálisis con EDS de las diferentes zonas marcadas en la imagen.



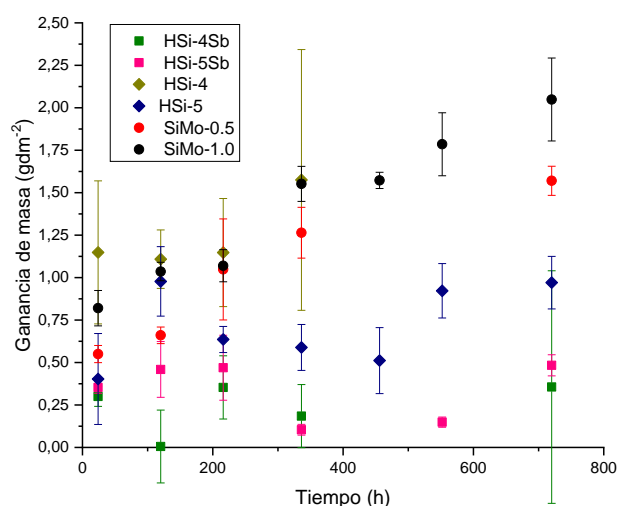
El antimonio en las fundiciones actúa como aleante esferoidizador y ferritizador. En el caso de las fundiciones HSi4-Sb y HSi5-Sb, se obtienen diámetros medios menores en los grafitos precipitados respecto a las fundiciones HSi-4 y HSi-5, aunque el contenido de antimonio añadido sea de aproximadamente de 0,003% en peso. Los resultados concuerdan con lo propuesto en la bibliografía respecto a la refinación de los nódulos de grafito precipitados en una fundición dúctil (Aborn, 1977; Dekker et al., 2020; Diao et al., 2011).

4.2. Determinación de la resistencia a la oxidación de las fundiciones

En la Figura 7 se muestra la ganancia de masa de cada probeta luego de ser expuestas a la atmósfera del horno a 800 °C por 720 h.

Figura 7.

Evolución de ganancia de masa de fundiciones dúctiles estudiadas HSi, HSi-Sb y SiMo a 800 °C con atmósfera de aire por 720 h.



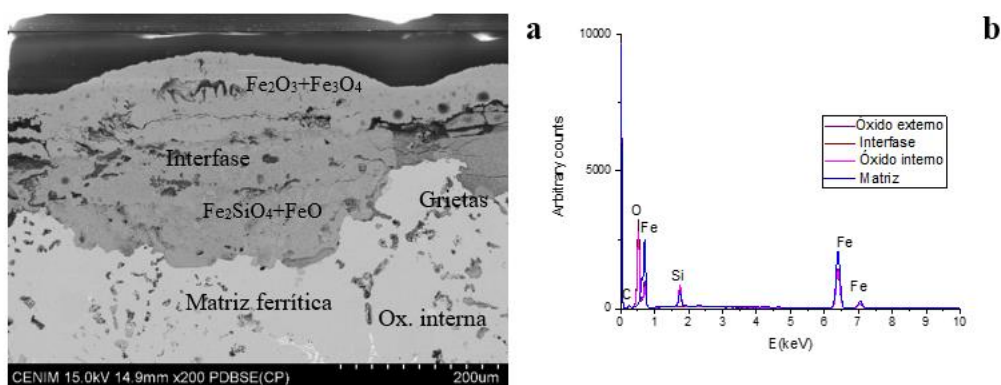
Las fundiciones HSi y SiMo presentan una ganancia de masa con el tiempo de ensayo. De acuerdo a lo propuesto en la bibliografía, el mecanismo de oxidación de las fundiciones expuestas a alta temperatura contempla las etapas de descarburación, oxidación interna y oxidación externa que favorecen la ganancia de masa (Bastid et al., 1997; Ebel et al., 2018; Tholence & Norell, 2002). La descarburación sucede cuando la temperatura de exposición supera los 400 °C, produciéndose las reacciones de combustión $2C+O_2\rightarrow 2CO$ o $C+O_2\rightarrow CO_2$ donde se volatilizan los grafitos, se promueve la formación de poros y la propagación de grietas adyacentes a los límites de grano. En estas circunstancias, se produce una pérdida de masa inicial, que continúa con una nucleación

ANÁLISIS DE OXIDACIÓN DE FUNDICIONES DÚCTILES MODIFICADAS

selectiva de óxidos de hierro-silicio de la matriz en forma de islas y finalmente un crecimiento de los óxidos de hierro en diferentes direcciones que cubren la superficie.

Figura 8.

Corte transversal de la capa de óxido generada en una fundición SiMo-1.0 tras 120 h a 800 °C. (a) Imagen SEM con electrones retrodispersados (b) Microanálisis con EDS de zonas marcadas en la figura 8a



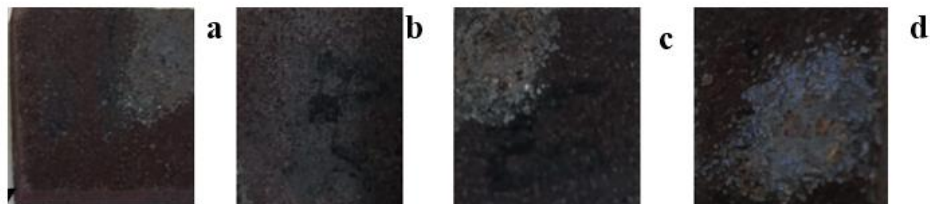
Mediante análisis metalográfico de los cortes transversales de las muestras ensayadas, se identificaron además de posibles defectos relacionados con poros, y grietas, diferentes zonas características del óxido superficial generado (Figura 8). Se forma una capa de óxido dual compuesta de fayalita (Fe_2SiO_4) y wüstita (FeO) en la zona interna o inferior y hematita (Fe_2O_3) y magnetita (Fe_3O_4) en la zona externa o superior para todas las fundiciones estudiadas.

Las fundiciones HSi-Sb evidencian pérdidas de masa por descascarillamientos en los bordes tras 100 h de ensayo (Figura 9). Este hecho explicaría la ganancia de masa negativa para las fundiciones con antimonio presentadas en la Figura 7. Por tanto, los resultados de estas fundiciones no representan de manera precisa la ganancia de masa experimentada. La adición de antimonio como aleante inoculante y esferoidizante conduce a la precipitación de nódulos de grafito de menor tamaño que se descarbonan, ocasionando efectos colaterales que generan una capa de óxido frágil y con defectos como la que se observa en la Figura 10.

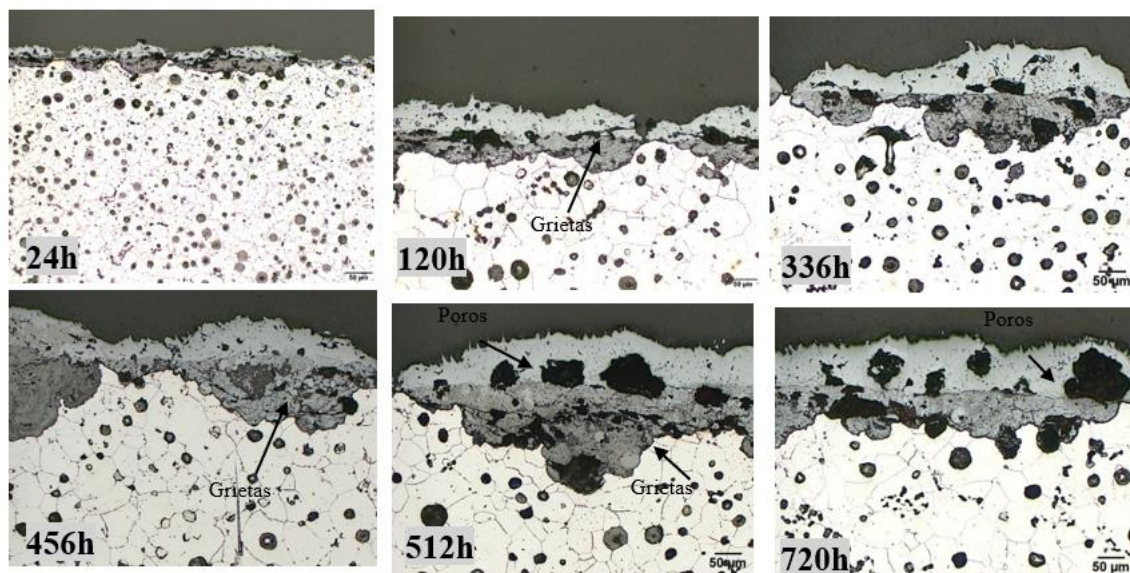
ANÁLISIS DE OXIDACIÓN DE FUNDICIONES DÚCTILES MODIFICADAS

Figura 9.

Evidencia fotográfica de pérdidas de capa oxidada en la superficie de HSi-5Sb (a)168 h (b)216 h (c)456 h (d)552 h

**Figura 10.**

Micrografías obtenidas por microscopía óptica de cortes transversales de la capa oxidada en una fundición HSi-5Sb a 800 °C al aire.

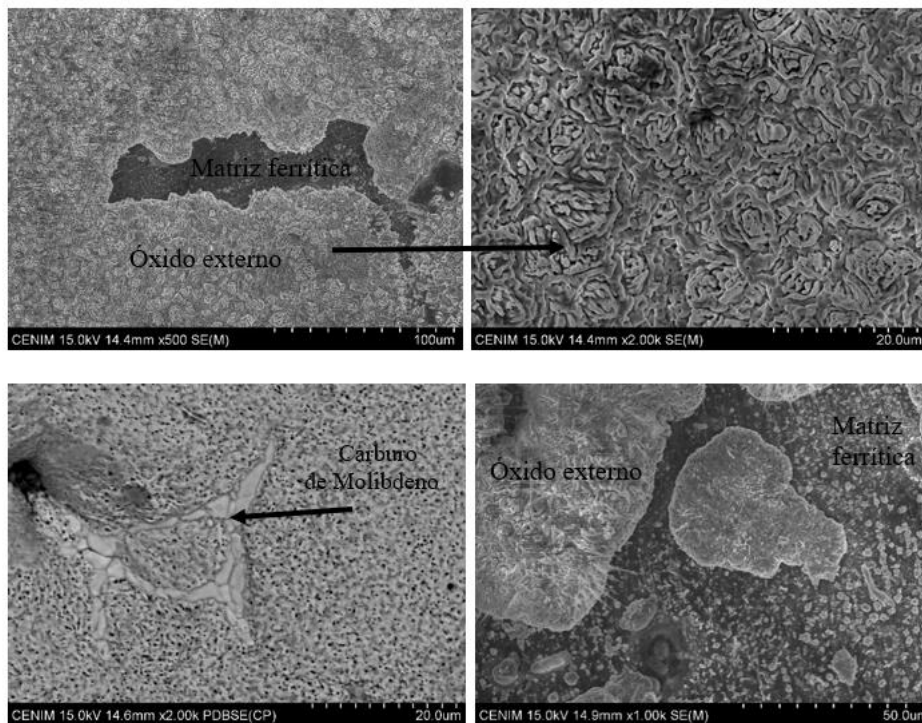


En la Figura se muestra el espesor de la capa oxidada de las fundiciones HSi y SiMo para los diferentes tiempos de exposición estudiados y estimados a partir del análisis de imagen de los cortes transversales. Tras las primeras 24 h de exposición se identifican que la capa de óxido que crece en la fundición HSi-4 presenta un espesor más alto de $\sim 60 \mu\text{m}$ y que a su vez corresponde al valor máximo de ganancia de masa obtenido $\sim 1,15 \text{ gdm}^{-2}$.

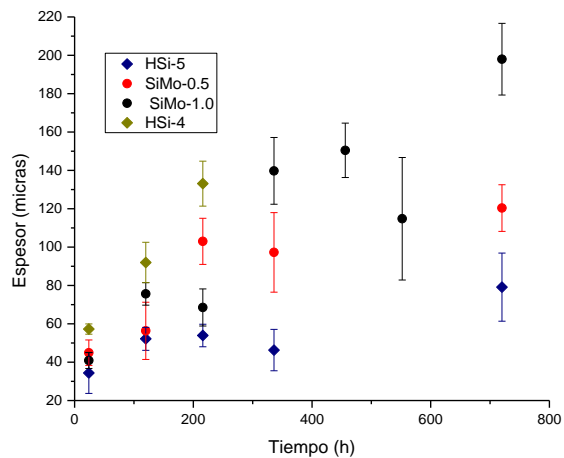
ANÁLISIS DE OXIDACIÓN DE FUNDICIONES DÚCTILES MODIFICADAS

Figura 11.

Evolución de ganancia de espesor en corte transversal de las fundiciones dúctiles HSi y SiMo expuestas a 800 °C durante 720 h.

**Figura 12.**

Imágenes SEM. Aspecto superficial de óxido generado pasadas 24 h. (a,b)HSi-5, (c)SiMo-1.0. (d) HSi-4Sb.



ANÁLISIS DE OXIDACIÓN DE FUNDICIONES DÚCTILES MODIFICADAS

En las micrografías de la Figura 12, se observa la morfología superficial del óxido generado tras 24 h de exposición, donde se pone de manifiesto que la oxidación en las fundiciones HSi y HSi-Sb se inicia en forma de islas. Las fundiciones SiMo en cambio presentan la formación de una capa oxidada continua y uniforme, similar a la obtenida en la investigación hecha por Ekström (Ekström et al., 2013).

A partir de las 100 h, las fundiciones HSi-4 y SiMo presentan un comportamiento análogo hasta las 350 h, obteniéndose una ganancia de masa de $1,15 \text{ gdm}^{-2}$, con espesores del óxido de $\sim 130 \mu\text{m}$ para las HSi-4 y de $\sim 75 \mu\text{m}$ para las SiMo-1.0. De las muestras HSi-4 evaluadas, la desviación estándar correspondió a 0,767, siendo un valor alto respecto al valor de ganancia de masa pasadas las 350 h. Dado que el contenido de silicio de las HSi-4 respecto a la SiMo es menor, supone una magnitud mayor del crecimiento del óxido debido a la descarburación de los grafitos y el crecimiento de wüstita y fayalita a partir de la oxidación interna evidenciado a partir de la medida de los espesores.

A las 720 h se observa que las fundiciones HSi-5 presentan la mejor resistencia a la oxidación a alta temperatura de todas las fundiciones estudiadas, con una ganancia de masa de $\sim 0,97 \text{ gdm}^{-2}$ y espesor de capa de $\sim 80 \mu\text{m}$ que corresponde a menos de la mitad de la masa ganada por la SiMo-1.0 con $2,05 \text{ gdm}^{-2}$ y $\sim 198 \mu\text{m}$ así como $1,57 \text{ gdm}^{-2}$ y $\sim 121 \mu\text{m}$ de las SiMo-0.5 respectivamente.

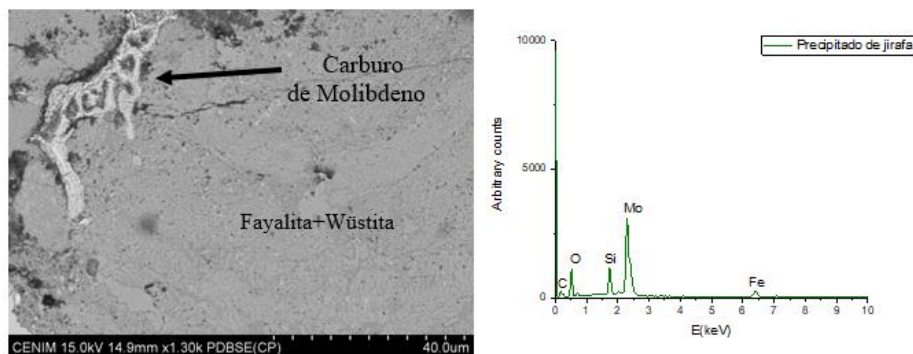
El efecto del aumento de molibdeno de 0,5 a 1% en peso, además de favorecer la precipitación de SG y CHG, promovió la formación de carburos, como se discutió en el capítulo anterior. En la

ANÁLISIS DE OXIDACIÓN DE FUNDICIONES DÚCTILES MODIFICADAS

Figura 13, se observa un carburo de molibdeno con forma de jirafa situado en la zona interna (es decir, en la capa compuesta por fayalita y wüstita) que se mantuvo estable en términos fisicoquímicos, al ser expuesto a alta temperatura.

Figura 13.

Carburo de Molibdeno precipitado en fundición SiMo-1.0. (a) Imagen SEM. (b) Espectro EDS.

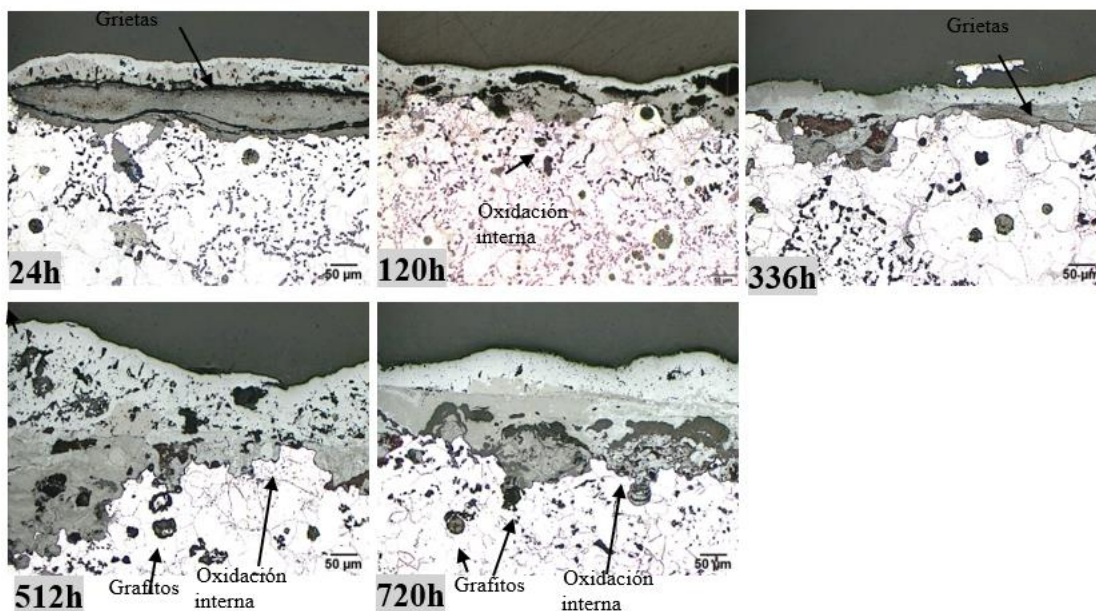


En la Figura 14, se muestra el crecimiento de óxido observado desde el corte transversal de la fundición SiMo-1.0 para los diferentes tiempos de exposición. Es importante destacar, que la intercara óxido-matriz es irregular y que existe una alta concentración de grafitos acumulados en esta área, además que el tipo de porosidad evidenciado especialmente en la zona externa es ramificado como se observó en estudios previos (Brady et al., 2014). Brady afirmó que al no generarse una fayalita continua, influyó en el control de oxidación y cinética de la descarburación. Desde el punto de vista de preparación metalográfica, fue la fundición más compleja de preparar debido a la facilidad de formación y propagación de grietas en el pulido con acabo de 3 μm .

ANÁLISIS DE OXIDACIÓN DE FUNDICIONES DÚCTILES MODIFICADAS

Figura 14.

Micrografías obtenidas por microscopía óptica de cortes transversales de la capa oxidada en una fundición SiMo-1.0 a 800 °C al aire.

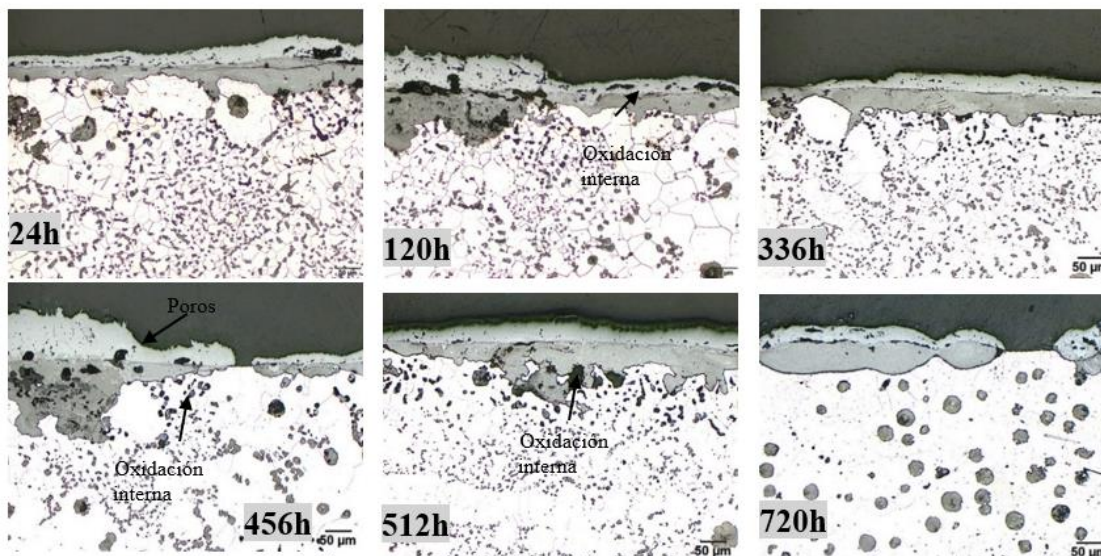


El aumento del contenido de silicio a 5% en peso, aparentemente disminuyó los efectos de la descarburación del grafito, debido a la compleja morfología tridimensional del Chunky precipitado (Lin et al., 2011; Yamaguchi et al., 2003). A su vez, se promovió una barrera de difusión vítrea de fayalita mediante, $\text{Fe} + \text{O}_2 + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{SiO}_4$ tal como se observa en la Figura 15, que dificulta la migración de iones Fe^{2+} y Fe^{3++} a través de sí, ralentizando la oxidación de la matriz. Los óxidos generados cuando la fundición HSi-5 ha sido cortada transversalmente permite evidenciar también, en comparación con la evolución de la oxidación de HSi-5b y SiMo, una apariencia más uniforme, compacta y con menor espesor, descrito en la Figura 16.

ANÁLISIS DE OXIDACIÓN DE FUNDICIONES DÚCTILES MODIFICADAS

Figura 15.

Análisis de intercara matriz-óxido interno de fundición HSi-5(a) Imagen SEM (b) Microanálisis EDS.

**Figura 16.**

Micrografías obtenidas por microscopía óptica de cortes transversales de la capa oxidada en una fundición HSi-5 a 800 °C al aire.

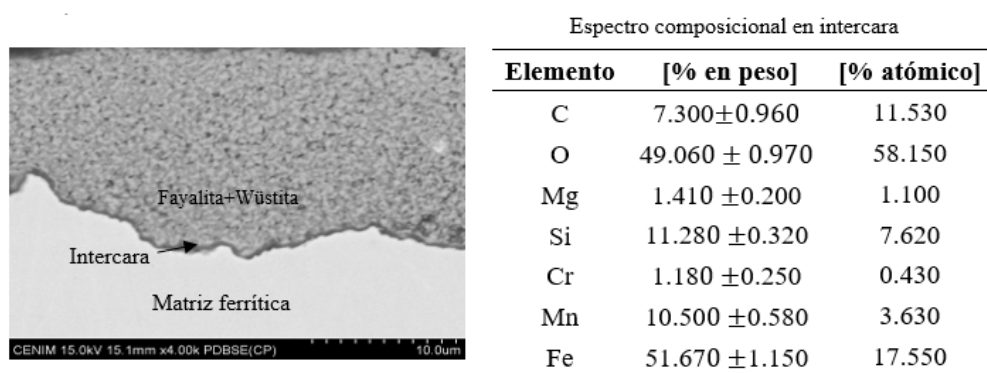


Figura 15. Análisis de intercara matriz-óxido interno de fundición HSi-5(a)Imagen SEM (b)Microanálisis EDS.

ANÁLISIS DE OXIDACIÓN DE FUNDICIONES DÚCTILES MODIFICADAS

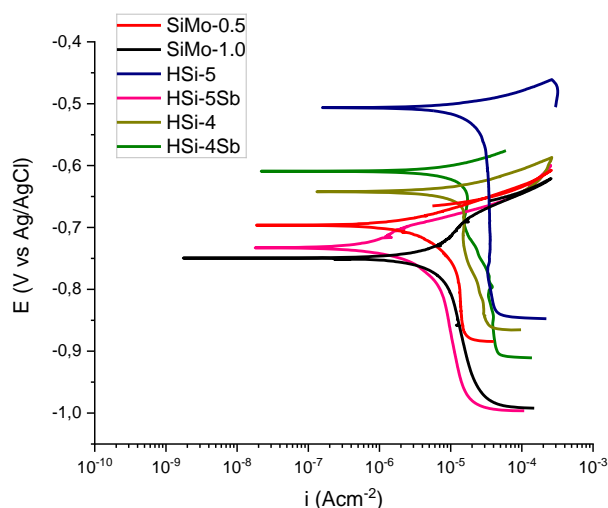
Finalmente, al contrastar investigaciones previas bajo condiciones experimentales similares a las seleccionadas en este proyecto, se evidencia que la oxidación de las fundiciones SiMo (0,7%Mo;4,1%Si;3,13%C) en una atmósfera húmeda al 10% V/V después de 1000 h de exposición se obtuvo una ganancia de masa de 2 gdm^{-2} (Brady et al., 2014), cercana a las alcanzadas por las fundiciones SiMo-0.5 y SiMo-1.0 en el presente estudio.

4.3. Evaluación de comportamiento electroquímico

Las curvas de polarización potenciodinámica de las diferentes fundiciones estudiadas se muestran en la Figura 17. La forma de las curvas revela que la rama catódica de todas las fundiciones evaluadas es prácticamente vertical, lo que permite inferir que el control es por difusión. La rama anódica es casi horizontal, lo que indica también que el material es muy activo en este medio (0,06 M de NaCl).

Figura 17.

Curvas de polarización potenciodinámica de las fundiciones altas en silicio.



ANÁLISIS DE OXIDACIÓN DE FUNDICIONES DÚCTILES MODIFICADAS

Los parámetros electroquímicos extraídos de dichos ensayos, están resumidos en la Tabla 4. El potencial de corrosión E_{corr} de las fundiciones evaluadas, está comprendido entre -0,550V a -0,715 V respecto Ag/AgCl (3M KCl). Cinéticamente, las velocidades de corrosión estimadas se calculan a partir de la intersección de un punto medio de la rama catódica, con el eje de densidad de corriente i_{corr} donde para todos los casos estuvieron en el orden de 10^{-5}Acm^{-2} . Al aplicar la ley de Faraday, por lo que se asume un fenómeno de corrosión uniforme, la pérdida de espesor alcanzada sería en promedio de 0,219 mm/año. Por tanto, los resultados indican que todas las fundiciones evaluadas presentan un comportamiento electroquímico similar.

Tabla 4.

Resumen de datos obtenidos de las curvas polarización potenciodinámica de las fundiciones altas en silicio evaluadas.

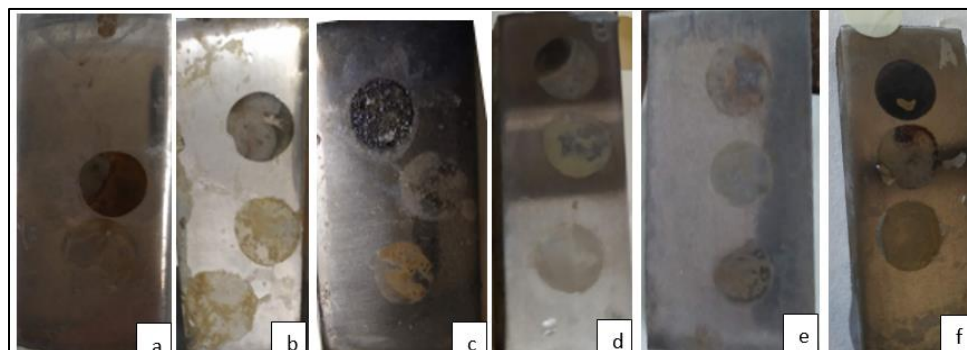
Aleación	E_{corr} [V]	i_{corr}[Acm⁻²]	V[mm/año]
SiMo-0.5	-0.661±0.045	$1.462 \times 10^{-5} \pm 1.662 \times 10^{-6}$	0.152±0.026
SiMo-1.0	-0.640±0.097	$1.497 \times 10^{-5} \pm 2.163 \times 10^{-7}$	0.173±0.024
HSi5	-0.567±0.070	$3.436 \times 10^{-5} \pm 8.278 \times 10^{-6}$	0.398±0.048
HSi5-Sb	-0.713±0.031	$1.125 \times 10^{-5} \pm 6.513 \times 10^{-7}$	0.126±0.006
HSi4	-0.567±0.071	$1.321 \times 10^{-5} \pm 4.067 \times 10^{-6}$	0.153±0.016
HSi4-Sb	-0.570±0.034	$3.225 \times 10^{-5} \pm 4.244 \times 10^{-6}$	0.309±0.102

En la Figura 18 se muestra el aspecto de las diferentes fundiciones tras la realización de los ensayos de corrosión, observándose explícitamente la zona de ensayo (color café y negro), corroborando que todas las fundiciones presentan un comportamiento muy activo.

ANÁLISIS DE OXIDACIÓN DE FUNDICIONES DÚCTILES MODIFICADAS

Figura 18.

Estado superficial de fundiciones altas en Silicio posterior a ensayos de polarización potenciodinámica (a)SiMo-1.0, (b) SiMo-0.5, (c) HSi-5, (d)HSi-5Sb, (e) HSi-4 y (f)HSi-4Sb.



Como indican Arenas et.al (Arenas et al., 2014), el silicio es uno de los elementos más importantes para mejorar la resistencia a la corrosión de las fundiciones base hierro, mejorando ligeramente el comportamiento de la fundición de hierro para contenidos comprendidos entre el 3 y 10%, como es el caso del presente trabajo. Reynaud encontró que dicha mejora se observa sobre todo en fundiciones con contenidos superiores al 14% debido a la formación de una capa pasiva compuesta por óxidos hidratados de silicio como consecuencia de la disolución del hierro de la matriz, que deja expuesto al silicio del medio (Reynaud, 2010).

5. Conclusiones

La variación de la composición química en las fundiciones dúctiles estudiadas en este proyecto, representado en un aumento en peso del silicio superior al 3,5% que promueve la formación de una microestructura hipereutéctica con SG y CHG precipitados. Las fundiciones HSi y SiMo presentan además carburos de silicio y molibdeno en los límites de grano. Mediante la estimación de la nodularidad, se ratifican las variables, de velocidad de enfriamiento y elementos aleantes esferoidizantes como factores influyentes en la precipitación del grafito durante la solidificación.

La evaluación de la resistencia a la oxidación a una temperatura de 800 °C al aire y 720 h de ensayo, revela mediante el corte transversal una composición análoga de la capa de óxido generado en las fundiciones evaluadas. La fundición HSi-5 presenta el mejor comportamiento reflejado en una ganancia de 0,97 gdm⁻² que corresponde a menos de la mitad de la experimentada por las fundiciones SiMo que se pretenden sustituir. Este comportamiento se atribuye a la uniformidad y continuidad del óxido generado y a la presencia de la fayalita, que actúa como una barrera de difusión vítrea retardando la oxidación de la matriz. Además, debido a la compleja morfología tridimensional del Chunky precipitado, parece que se han disminuido los efectos de la descarburación.

Finalmente, la caracterización del comportamiento electroquímico revela que todas las fundiciones evaluadas presentan un control por difusión con valores similares de densidad de corriente de corrosión en el orden de 10⁻⁵ Acm⁻². La importancia del estudio realizado, trasciende a considerar la posibilidad de reemplazar las fundiciones SiMo comercialmente utilizadas en aplicaciones de alta temperatura por las fundiciones altas en silicio con un contenido del 5% en peso.

Referencias bibliográficas

- Aborn, R. H. (1977). What Antimony May Do for You in Gray and Ductile Iron. In *Trans Am Foundrymen's Soc* (Vol. 84).
- Arenas, M. Á., Niklas, A., Conde, A., Méndez, S., Sertucha, J., & De Damborenea, J. J. (2014). Comportamiento frente a la corrosión de fundiciones con grafito laminar y esferoidal parcialmente modificadas con silicio en NaCl 0,03 M. *Revista de Metalurgia*, 50(4), e032. <https://doi.org/10.3989/revmetalm.032>
- Baer, W. (2019). Chunky Graphite in Ferritic Spheroidal Graphite Cast Iron: Formation, Prevention, Characterization, Impact on Properties: An Overview. *International Journal of Metalcasting*, 8(Figure 1). <https://doi.org/10.1007/s40962-019-00363-8>
- Bastid, P., Pilvin, P., Grente, C., & Andrieu, E. (1997). Microstructural Evolution of Spheroidal Graphite Cast Iron at High Temperature: Consequences on Mechanical Behaviour. *Advanced Materials Research*, 4–5, 139–146. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/amr.4-5.139>
- Brady, M. P., Muralidharan, G., Leonard, D. N., Haynes, J. A., Weldon, R. G., & England, R. D. (2014). Long-Term Oxidation of Candidate Cast Iron and Stainless Steel Exhaust System Alloys from 650 to 800 °C in Air with Water Vapor. *Oxidation of Metals*, 82(5–6), 359–381. <https://doi.org/10.1007/s11085-014-9496-1>
- Checchi, A., Bissacco, G., & Hansen, H. N. (2018). A mechanistic model for the prediction of cutting forces in the face-milling of ductile spheroidal cast iron components for wind industry application. *Procedia CIRP*, 77(Hpc), 231–234. <https://doi.org/10.1016/j.procir.2018.09.003>
- Chen, X. R., Zhai, Q. J., Dong, H., Dai, B. H., & Mohrbacher, H. (2020). Molybdenum alloying in cast iron and steel. *Advances in Manufacturing*, 8(1), 3–14. <https://doi.org/10.1007/s40436-019-00282-1>

ANÁLISIS DE OXIDACIÓN DE FUNDICIONES DÚCTILES MODIFICADAS

- Choi, J., Seok, C. S., Park, S., & Kim, G. (2019). Effect of higher temperature degradation on microstructure evolution and mechanical properties of austenitic heat-resistant steel. *Journal of Materials Research and Technology*, 8(2), 2011–2020. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2018.11.017>
- Dekker, L., Tonn, B., & Lilienkamp, G. (2020). Effect of Antimony on Graphite Growth in Ductile Iron. *International Journal of Metalcasting*. <https://doi.org/10.1007/s40962-020-00434-1>
- Diao, X. G., Ning, Z. L., Cao, F. Y., Ren, S. Z., & Sun, J. F. (2011). Effects of antimony addition and section size on formation of chunky graphite in ductile iron. 27(4). <https://doi.org/10.1179/026708309X12560332736557>
- Ebel, A., Brou, S. Y., Malard, B., Lacaze, J., Monceau, D., & Vaissière, L. (2018). High-temperature oxidation of a high silicon SIMO spheroidal cast iron in air with in situ change in H₂O content. *Materials Science Forum*, 925, MSF, 353–360. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.925.353>
- Ekström, M., Szakalos, P., & Jonsson, S. (2013). Influence of Cr and Ni on high-temperature corrosion behavior of ferritic ductile cast iron in air and exhaust gases. *Oxidation of Metals*, 80(5–6), 455–466. <https://doi.org/10.1007/s11085-013-9389-8>
- Giraldo, A. V. (2009). Tecnología del tratamiento térmico de los metales. *International Journal of Metalcasting*, 1, 375–400.
- González-Martínez, R., de la Torre, U., Ebel, A., Lacaze, J., & Sertucha, J. (2018). Effects of high silicon contents on graphite morphology and room temperature mechanical properties of as-cast ferritic ductile cast irons. Part II – Mechanical properties. *Materials Science and Engineering A*, 712(November 2017), 803–811. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2017.11.051>

ANÁLISIS DE OXIDACIÓN DE FUNDICIONES DÚCTILES MODIFICADAS

- Itofujii, H., & Masutani, A. (2001). Nucleation and growth behaviour of chunky graphite. *International Journal of Cast Metals Research*, 14(1), 1–14. <https://doi.org/10.1080/13640461.2001.11819419>
- Khameneh, M. J., & Azadi, M. (2018). Evaluation of high-cycle bending fatigue and fracture behaviors in EN-GJS700-2 ductile cast iron of crankshafts. *Engineering Failure Analysis*, 85(September 2017), 189–200. <https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2017.12.017>
- Labrecque, C., & Gagné, M. (1998). Ductile Iron: Fifty years of continuous development. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 37(5), 343–378. <https://doi.org/10.1179/cmqr.1998.37.5.343>
- Li, D., & Sloss, C. (2015). Heat treatment of heat-resistant ferrous cast alloys. *International Journal of Metalcasting*, 9(2), 7–20. <https://doi.org/10.1007/BF03355611>
- Lin, M. Bin, Wang, C. J., & Volinsky, A. A. (2011). High temperature oxidation behavior of flake and spheroidal graphite cast irons. *Oxidation of Metals*, 76(3–4), 161–168. <https://doi.org/10.1007/s11085-011-9244-8>
- Méndez, S., Arenas, M. Á., Niklas, A., González, R., Conde, A., Sertucha, J., & de Damborenea, J. J. (2019). Effect of Silicon and Graphite Degeneration on High-Temperature Oxidation of Ductile Cast Irons in Open Air. *Oxidation of Metals*, 91(1–2), 225–242. <https://doi.org/10.1007/s11085-018-9875-0>
- Meneses, A., Velásquez, E., & Marulanda, J. (2007). Protección contra la corrosión por medio del rociado térmico. *Scientia et Technica*, 34, 237–242. <http://www.doaj.org/doaj?func=abstract&id=301903>
- Milosan, I. (2014). The Manufacturing of a Special Wear-resistant Cast Iron Used in Automotive Industry. *Procedia - Social and Behavioral Sciences*, 109, 610–613. <https://doi.org/10.1016/j.sbspro.2013.12.515>

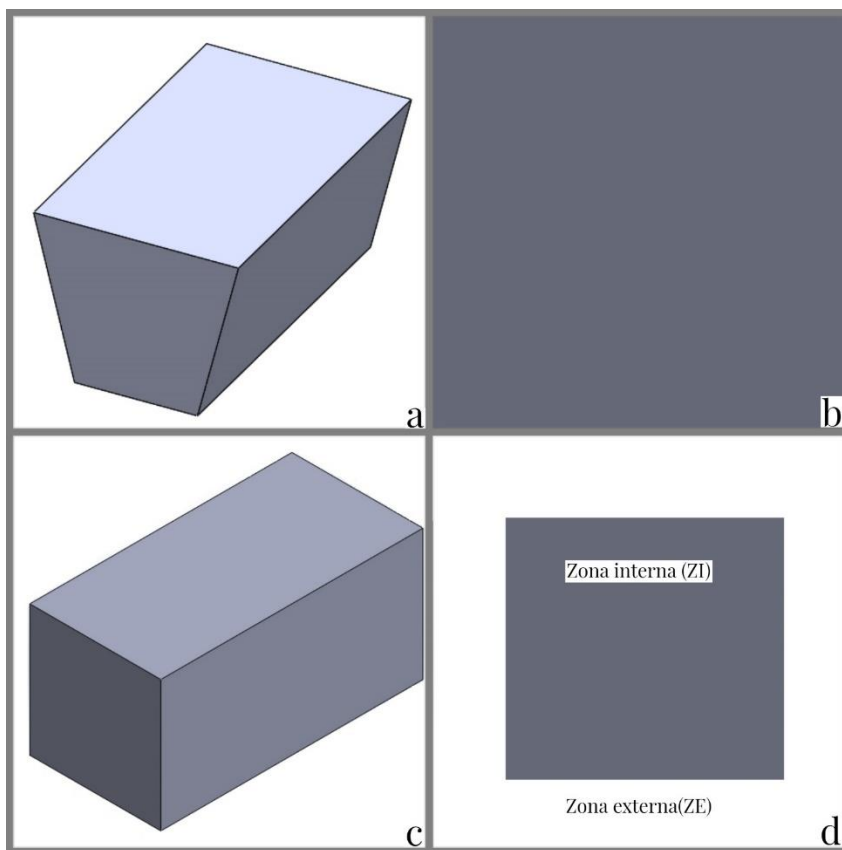
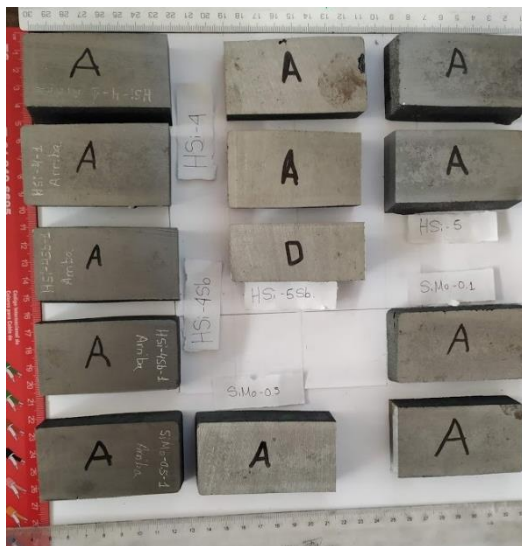
ANÁLISIS DE OXIDACIÓN DE FUNDICIONES DÚCTILES MODIFICADAS

- Nagode, M., Längler, F., & Hack, M. (2011). Damage operator based lifetime calculation under thermo-mechanical fatigue for application on Ni-resist D-5S turbine housing of turbocharger. *Engineering Failure Analysis*, 18(6), 1565–1575. <https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2011.05.018>
- Qizhou, C., & Bokang, W. (2008). Recent development of ductile cast iron production technology in China. *China Foundry*, 5(2), 82–91.
- Reynaud, A. (2010). 3 . 02 Corrosion of Cast Irons. *Ferrous Metals and Alloys*.
- Stawarz, M. (2018). Crystallization process of silicon molybdenum cast iron. *Archives of Foundry Engineering*, 18(2), 100–104. <https://doi.org/10.24425/122509>
- Suárez-Sanabria, A., & Fernández-Carrasquilla, J. (2006). Microestructura y propiedades mecánicas de una fundición esferoidal ferrítica en bruto de colada para su uso en piezas de grandes dimensiones. *Revista de Metalurgia (Madrid)*, 42(1), 18–31. <https://doi.org/10.3989/revmetalm.2006.v42.i1.3>
- Suárez Sanabria, A. (2015). *Caracterización De Fundiciones De Grafito Esferoidal y Matriz Ferrítica, Resistentes Al Impacto a Baja Temperatura*.
- Tholence, F., & Norell, M. (2002). AES characterization of oxide grains formed on ductile cast irons in exhaust environments. 535–539. <https://doi.org/10.1002/sia.1355>
- Yamaguchi, Y., Kiguchi, S., Sumimoto, H., & Nakamura, K. (2003). Effect of graphite morphology on decarburized cast iron. *International Journal of Cast Metals Research*, 16(1–3), 137–142. <https://doi.org/10.1080/13640461.2003.11819572>
- Zhai, X. C. Q., Dong, H., & Hardy, B. D. (2019). Molybdenum alloying in cast iron and steel. *Advances in Manufacturing*, August. <https://doi.org/10.1007/s40436-019-00282-1>

ANÁLISIS DE OXIDACIÓN DE FUNDICIONES DÚCTILES MODIFICADAS

Apéndices

Apéndice A. Estado de suministro de fundiciones esferoidales posterior a colada con nodularización por “método sándwich” (1) Vista superior de probetas en estado de recepción real, (2) Cortes realizados en probetas evaluadas.



ANÁLISIS DE OXIDACIÓN DE FUNDICIONES DÚCTILES MODIFICADAS

Apéndice B. Ecuaciones relacionadas con el cálculo de nodularidad

$$\%Nodularidad = \frac{\sum \text{Área de nódulos aceptados (esf 0.6-1)}}{\sum \text{Área los nódulos evaluados TOTAL (esf 0-1)}} \times 100 \quad (7)$$

$$\Phi_{\text{medio}} = \sqrt{\frac{\sum \text{Área de nódulos aceptados (esf 0.6-1)}}{\text{No.nódulos (esf 0.6-1)}}} \times \frac{4}{\pi} \quad (8)$$

En el caso del cálculo del número de grafitos por milímetro cuadrado, partiendo de la estandarización utilizada por el microscopio óptico Olympus GX51, se obtiene que el área de estudio es de 1.34mm². Con relación al parámetro de factor de esferoidicidad de nódulos aceptados, mediante el software utilizado se cuantifica los nódulos encontrados por área y se aplica la ecuación:

$$\frac{\text{No.nódulos (0.6-1)}}{\text{mm}^2} = \frac{\text{No.nódulos (esf 0.6-1)}}{1.34} \quad (9)$$

De igual forma, para la aproximación de distancia media entre nódulos de grafito precipitados, se implementa la fórmula propuesta por Ruaxnda (Suárez-Sanabria & Fernández-Carrasquilla, 2006)

$$\lambda_G = 55.4 \times \sqrt[3]{\frac{\Phi_{\text{medio}}}{\text{No.nódulos/mm}^2}} \quad (10)$$

ANÁLISIS DE OXIDACIÓN DE FUNDICIONES DÚCTILES MODIFICADAS

Apéndice C. Resumen de micrografías ópticas de fundiciones dúctiles estudiadas en zona interna (ZI) y zona externa (ZE) con aumento de 50X. (a)SiMo-0.5, (b)SiMo-1.0, (c)HSi-5, (d)HSi-5Sb, (e)HSi-4, (f)HSi-4Sb.

