



**Fundiciones Vermiculares y Esferoidales Austemperizadas:
Estudio Fisicoquímico de la Cinética de la Transformación
y Estabilidad de la Microestructura a Muy Bajas
Temperaturas**

Ing. Ricardo Gregorutti

Director: Ing. Jorge Sikora

Co-Director: Ing. José Luis Sarutti

Tesis presentada para el grado de: Doctor en Ingeniería

**Departamento de Mecánica, Facultad de Ingeniería, U.N.L.P.
2004**



Indice

Capítulo 1. Introducción General	7
1.1 Las Fundiciones de Hierro	7
1.2 Importancia tecnológica de las Fundiciones de Hierro con grafito libre	9
1.3 Consideraciones termodinámicas y cinéticas del sistema Fe-C	10
1.3.1 Influencia de los elementos de aleación	14
1.4 Solidificación de las FV y FE	16
1.5 Características morfológicas del grafito en las fundiciones de hierro	17
1.6 Transformaciones de fase en estado sólido en fundiciones de hierro con grafito libre	20
1.7 Tratamientos térmicos	21
1.7.1 Recocido de ferritización	21
1.7.2 Normalizado	22
1.7.3 Temple y revenido	22
1.7.4 Relevado de tensiones	22
1.7.5 Tratamiento térmico de austemperizado	23
1.8 Importancia del austemperizado en las FE y FV	24
Capítulo 2: Revisión bibliográfica sobre el tratamiento de austemperizado y la estabilidad de la estructura ausferrítica a temperaturas sub-cero	25
2.1 Generalidades sobre las transformaciones de fase en el tratamiento térmico de austemperizado	25
2.1.1 Mecanismo y termodinámica de la transformación	27
2.1.2 Influencia de los elementos de aleación en la cinética del austemperizado	30
2.1.3 Influencia de la morfología del grafito en la cinética de austemperizado	32
2.2 Cinética de austemperizado	33
2.3 Estabilidad de la estructura a temperaturas sub-cero	35
Capítulo 3: Motivación y Objetivos del presente trabajo	37
3.1 Motivación	37
3.2 Objetivos generales	38
3.3 Objetivos particulares	39
Capítulo 4: Metodología experimental	40
4.1 Materiales y equipos	40

4.2 Descripción de las técnicas experimentales empleadas	41
4.2.1 Espectroscopía Mössbauer	41
4.2.1.1 Interacción del núcleo atómico con el entorno. (Monopolo eléctrico)	44
4.2.1.2 Interacciones cuadrupolar eléctrica y dipolar magnética	44
4.2.1.3 Dipolo magnético ó efecto Zeeman	45
4.2.1.4 Aplicación de la espectroscopía Mössbauer a la metalurgia, en particular a aleaciones ferrosas	45
4.2.2 Difracción de Rayos X. Método de Rietvelt	46
Capítulo 5: Estudios sobre la cinética de la Etapa I del austemperizado en Fundiciones Vermiculares: Influencias de la morfología del grafito, del contenido de Mn y del ciclo térmico	49
5.1 Introducción	49
5.2 Desarrollo experimental	51
5.3 Resultados y discusión	52
5.3.1 Caracterización de la fase grafito	52
5.3.2 Estudio de la cinética de austemperizado	52
5.3.3 Dependencia de la velocidad de transformación con la temperatura	62
5.3.4 Determinación de la concentración de carbono en la austenita. Evaluación de la fuerza impulsora de la transformación	63
5.3.5 Influencia de la morfología del grafito en la cinética de la transformación	67
5.4 Conclusiones	70
Capítulo 6: Estudios sobre la estabilidad de la estructura ausferrítica a temperaturas sub-cero	71
6.1 Introducción	71
6.2 Desarrollo experimental	72
6.3 Resultados	73
6.3.1 Análisis metalográfico	73
6.3.2 Análisis mediante microdureza	78
6.3.3 Análisis por DRX	79
6.3.4 Determinación de la temperatura de inicio de la transformación martensítica	80
6.4 Propiedades mecánicas	82
6.5 Discusión e hipótesis	83
6.6 Tratamiento sub-cero realizado desde la temperatura de austemperizado	86
6.7 Importancia tecnológica de los resultados	88
6.8 Conclusiones	88

Capítulo 7: Síntesis del trabajo	91
Líneas futuras de investigación	92
Referencias	94
Anexo I: Intensidades relativas de las componentes magnéticas de los espectros Mössbauer	98
Anexo II: Difractogramas	99
Anexo III: Trabajos publicados en relación con la presente Tesis	100

Agradecimientos

Al Ing. Jorge Sikora por la orientación y las valiosas discusiones de los temas tratados, y por la dedicación prestada para la culminación de este trabajo.

Al Ing. José L. Sarutti por su colaboración y constante apoyo brindado.

Al Dr. Heraldo Biloni por haber incentivado y alentado la realización de esta tesis.

A la Dra. Karina Laneri, a la Dra. Judith Desimoni y al Dr. Roberto Mercader del Dto. de Física de la Facultad de Ciencias Exactas de la UNLP con quienes, además de haber trabajado en forma conjunta, he compartido muy gratos momentos.

A la Dra. Alicia Roviglione y al Lic. Daniel Hermida por la colaboración prestada.

A mis compañeros de trabajo.

Al L.E.M.I.T., por facilitarme su infraestructura para el desarrollo de los trabajos.

A la Comisión de Investigaciones Científicas de la Pcia. de Buenos Aires, por solventar los estudios realizados.

A mi familia.

1.1 Las Fundiciones de Hierro

Las primeras evidencias respecto del uso de la fundición de hierro con **grafito laminar**, comúnmente llamada “fundición gris”, datan aproximadamente del año 600 A.C. y son fundamentalmente piezas de orfebrería y partes de armas encontradas en China [Goodway, (1988)]. Si bien existen controversias respecto de la época en que este material comenzó a utilizarse en Europa, se supone que fue antes del Siglo XV. La producción industrial se inició en el Siglo XVIII en Inglaterra, donde fue usado como material estructural, considerándose el principal material ingenieril hasta aproximadamente el año 1850. En 1948, K. D. Millis, A. P. Gagnebin y N. B. Pilling inscribieron la patente sobre la producción de la **fundición con grafito esferoidal**, o “**fundición nodular**”, y un año más tarde hicieron lo propio con la **fundición de grafito compacto** o “**fundición vermicular**”.

En la actualidad, gracias a la investigación básica y al desarrollo de técnicas de producción y control de la estructura, las fundiciones de hierro siguen siendo materiales de uso masivo que compiten exitosamente con otras aleaciones coladas de más reciente desarrollo.

Las fundiciones de hierro pueden ser clasificadas según el esquema de la figura 1.1.

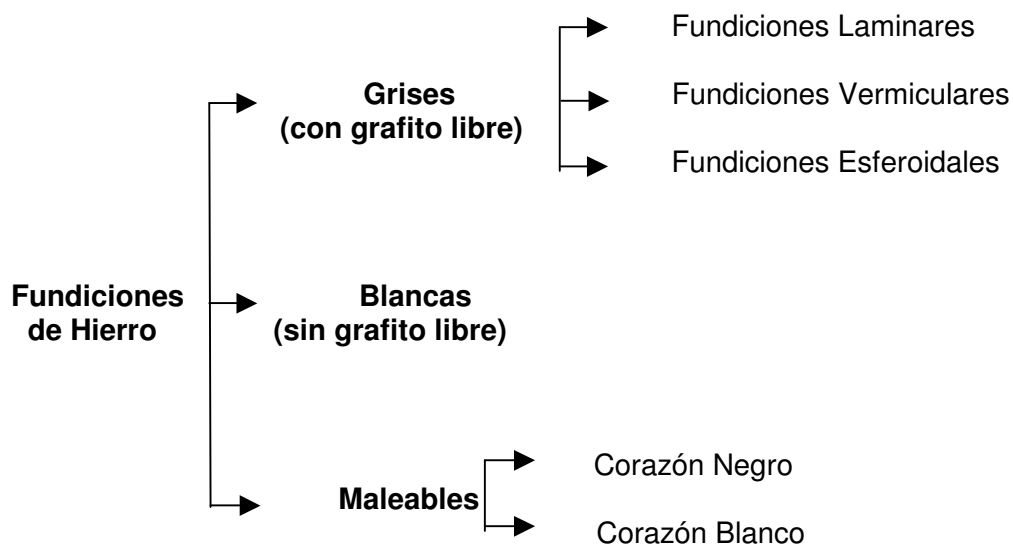


Figura 1.1. Clasificación de las Fundiciones de Hierro.

Dentro de esta clasificación, se destacan por su valor tecnológico las **fundiciones grises**, en las que gran parte del carbono se encuentra en forma de grafito de diversas

morfologías, como se ilustra en la figura 1.2 (a, b y c). En cambio, en las **fundiciones blancas**, el carbono se encuentra combinado formando carburos, fundamentalmente cementita (Fe_3C), como se observa en la figura 1.2 (d). Las fundiciones grises son aptas para el mecanizado, mientras que las blancas, no son mecanizables por ser muy duras y frágiles. Sin embargo, estas últimas pueden ser sometidas un tratamiento térmico de recocido dando lugar a las llamadas **fundiciones maleables**.

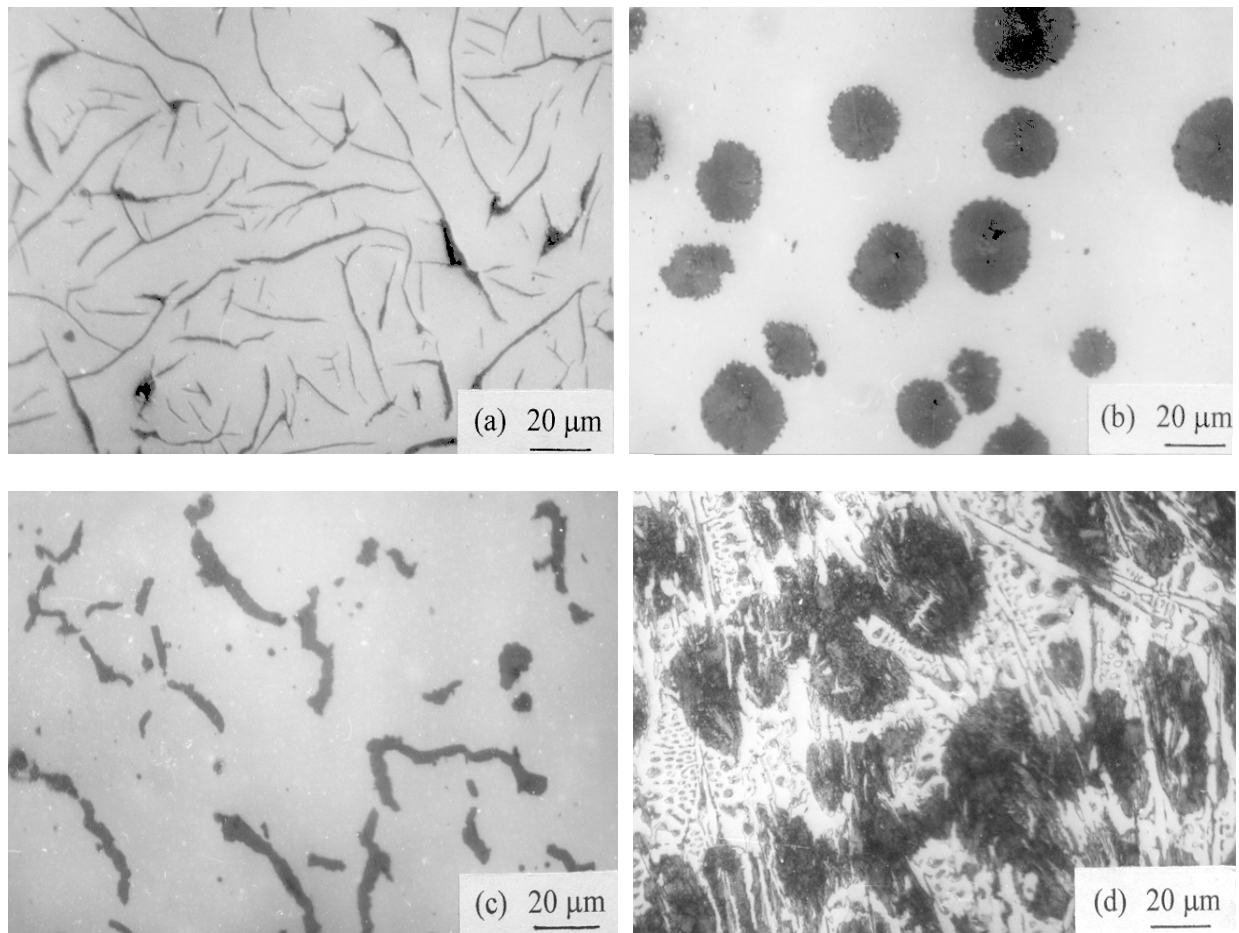


Figura 1.2. (a) Fundición Laminar, (b) Fundición Esferoidal, (c) Fundición Vermicular y (d) Fundición Blanca.

En determinadas condiciones de solidificación, es posible encontrar estructuras consistentes en una mezcla de fundición gris y fundición blanca, denominada **fundición atruchada**. Esta fundición tiene poco valor tecnológico y se origina generalmente cuando la velocidad de enfriamiento no ha sido lo suficientemente lenta como para que la solidificación ocurra totalmente en el sistema estable. (Como se detallará en la sección 1.3).

1.2 Importancia tecnológica de las Fundiciones de Hierro con grafito libre

Las fundiciones de hierro con grafito libre poseen una amplia gama de propiedades, dependientes de la morfología del grafito y la microestructura de la matriz metálica, las que sumadas a su bajo costo de producción, hacen que estos materiales sean usados en una gran variedad de aplicaciones industriales.

La **fundición laminar (FL)**, también conocida como fundición gris, presenta el grafito en forma de láminas interconectadas, lo que le confiere importantes propiedades físicas, tales como una alta conductividad térmica, además de buena colabilidad, excelente maquinabilidad y una buena capacidad para absorber vibraciones (“damping capacity”). Por otro lado, debido al efecto de entalla que provocan las láminas de grafito en la matriz metálica, esta fundición posee bajas propiedades mecánicas.

En la **fundición esferoidal (FE)**, el grafito se encuentra en forma de nódulos o esferoides aislados, por lo que la continuidad de la matriz metálica es mayor respecto de la FL. Por este motivo, esta fundición posee una alta tenacidad, comparable con la de algunos aceros, hecho que ha promovido su empleo en aplicaciones de alto compromiso, reemplazando a aceros aleados, fundidos y forjados. Su aplicación se extiende a una amplia gama de industrias como la automotriz, ferroviaria, agrícola, minera y metalmecánica en general. En contrapartida, el aislamiento de los esferoides de grafito hace que su conductividad térmica sea baja, comparable con la de los aceros [Monroe y Bates, (1982)]. La FE se obtiene a través de la modificación morfológica del grafito mediante el agregado al baño metálico de elementos de aleación, tales como magnesio (Mg) en forma de ferroaleación, [Heine et. al, (1976), Hughes, (1988), Karsay, (1976)].

En los últimos años, como producto de la investigación básica en la solidificación de los eutécticos irregulares, se ha promovido el empleo de estructuras intermedias, estudiándose en profundidad su correlación con las propiedades físicas, químicas y mecánicas [Stefanescu, (1988)]. La más novedosa de estas estructuras es la del grafito con morfología vermicular ó compacta, que ha dado lugar a la llamada **fundición vermicular (FV)** ó de **grafito compacto**. Esta morfología, se obtiene mediante el agregado de productos aleados con contenidos de Mg, o combinaciones de cerio-calcio (Ce-Ca) [Simmons y Briggs, (1982), Cornell y Loper Jr., (1984), Chisamera et. al, (1996)]. La FV se caracteriza por poseer un grado de interconexión del grafito análogo al de la FL, lo que determina su elevada conductividad térmica. Por otra parte, la morfología compacta disminuye notablemente el efecto de entalla que la fase grafito produce en la matriz metálica, lo cual se traduce en un considerable incremento de su resistencia mecánica respecto de la FL, colocándola en niveles cercanos a los de las FE. Estos factores hacen que la FV presente una óptima combinación de resistencia, ductilidad y propiedades térmicas que se conjugan para conferirle su propiedad más importante, que es su elevada resistencia a la fatiga térmica [Subramanian et. al, (1982), Park et. al, (1985)].

El desarrollo de la FV para la fabricación de piezas sometidas a ciclado térmico ha sido creciente a partir de la década del '80 [Altstetter y Nowicki, (1982), Nechtelberger et. al, (1982)]. Su buena capacidad para conducir calor, sumada a la mayor resistencia mecánica, ha abierto la perspectiva de fabricar piezas, anteriormente confeccionadas con FL, con menor espesor de pared, y consecuentemente, con una importante reducción en el peso de las mismas. Esto ha dado lugar a que en la industria automotriz, por ejemplo, se fabriquen blocks de motores diesel un 20% más livianos que los de FL [Fuente: Ford Motor Co, Peugeot-Citroen Group]. En el país se han realizado experiencias en conjunto con pequeñas y medianas empresas para elaborar diversas piezas, tales como lingoteras para acería, campanas y discos de freno y matrices para vidriería, comprobándose que las piezas fabricadas en FV superaron considerablemente la vida útil de piezas idénticas producidas en FL [Gregorutti et. al, (1992), Percudani et. al, (1993)].

1.3 Consideraciones termodinámicas y cinéticas del sistema Fe-C

Las fundiciones de hierro son básicamente aleaciones Fe-C, enmarcadas dentro de los sistemas eutécticos irregulares [Biloni, (1983)]. De acuerdo a las condiciones de solidificación, pueden ser estudiadas según dos tipos de diagramas de equilibrio, como se observa en la figura 1.3.

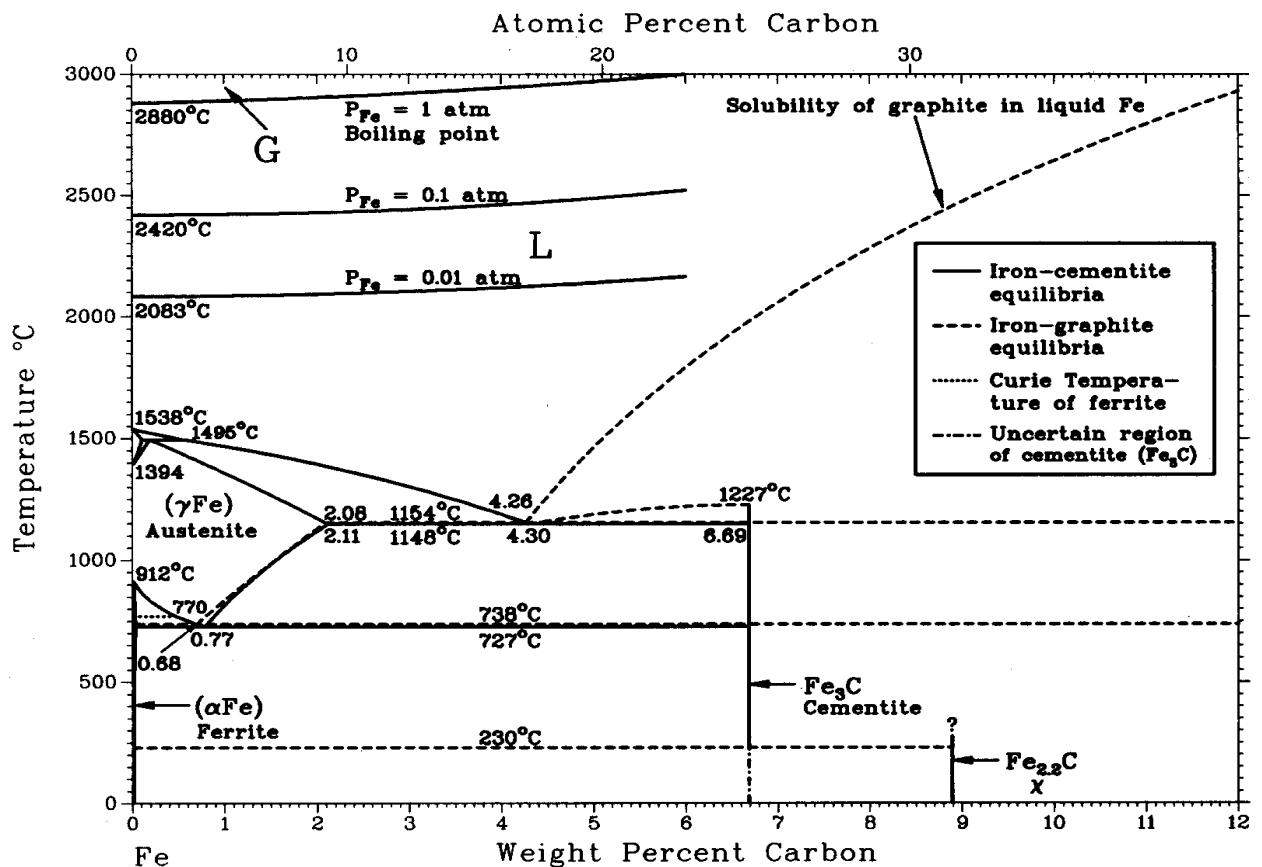


Figura 1.3. Diagrama Fe – C. (Fuente: Binary alloys phase diagrams, vol. I)

i) Diagrama de **equilibrio metaestable Hierro - Cementita (Fe - Fe₃C)**: sobre este diagrama pueden estudiarse las fundiciones blancas, en las que todo el C se encuentra combinado, formando importantes cantidades de cementita. La temperatura eutéctica es de 1148°C, por debajo de la cual, un líquido homogéneo con 4,3% de C solidificará formando la mezcla eutéctica consistente en austenita, con una concentración de C de 2,11% y cementita, con una concentración de C de 6,67%. Esta mezcla eutéctica es llamada **ledeburita**.

ii) Diagrama de **equilibrio estable Hierro - Grafito**: sobre este diagrama pueden estudiarse las fundiciones con grafito libre. En este caso, la temperatura eutéctica es de 1154°C y la solidificación de un líquido homogéneo con 4,3% de C formará la mezcla eutéctica consistente en austenita, con una concentración de C de 2,08% y grafito (100% de C).

Desde el punto de vista termodinámico, el sistema austenita-grafito posee mayor estabilidad dada su menor energía libre, como se esquematiza cualitativamente en la figura 1.4.

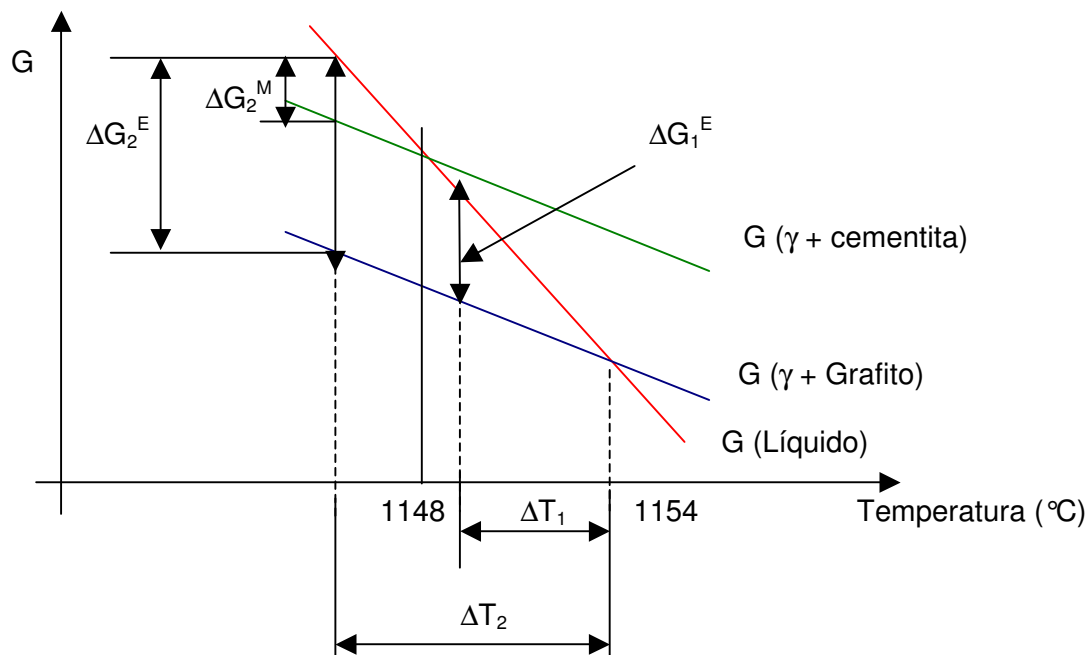


Figura 1.4. Energía libre de los sistemas austenita-grafito y austenita-cementita para aleaciones de composición eutéctica del sistema binario Fe - C.

Además de considerar los aspectos termodinámicos, el análisis de las estructuras de solidificación de las distintas fases del sistema binario Fe-C, también debe contemplar los factores cinéticos, que están directamente relacionados con los subenfriamientos generados durante la solidificación.

En condiciones de equilibrio, esto es, a velocidades de enfriamiento suficientemente lentas, la solidificación de una aleación de composición eutéctica se producirá a 1154 °C en el sistema estable, ya que como se esquematizó en la figura 1.4, corresponde al estado de menor energía. Sin embargo, las velocidades de enfriamiento en la práctica tecnológica distan mucho de producirse bajo las condiciones de equilibrio, produciéndose la solidificación a temperaturas inferiores. La diferencia entre la temperatura de solidificación de equilibrio y la temperatura de solidificación efectiva, se denomina subenfriamiento ($\Delta T = T_{eq} - T_{ef}$). Para subenfriamientos menores que los 6 °C que separan las temperaturas de ambos eutécticos (ΔT_1 en la figura 1.4), se promoverá la solidificación según el sistema estable, siendo la variación de energía libre representada por ΔG_1^E . En cambio, para subenfriamientos mayores de 6 °C, como el representado por ΔT_2 , la solidificación ocurrirá según el sistema metaestable, a pesar de que la diferencia de energía libre ΔG_2^M sea menor que la correspondiente al sistema estable ΔG_2^E . Esto se debe a que las condiciones cinéticas favorecen la formación de la mezcla ledeburítica, ya que la austenita y la cementita poseen las menores barreras cinéticas para su crecimiento, como se indica en la figura 1.5 [Subramanian et. al, (1982)].

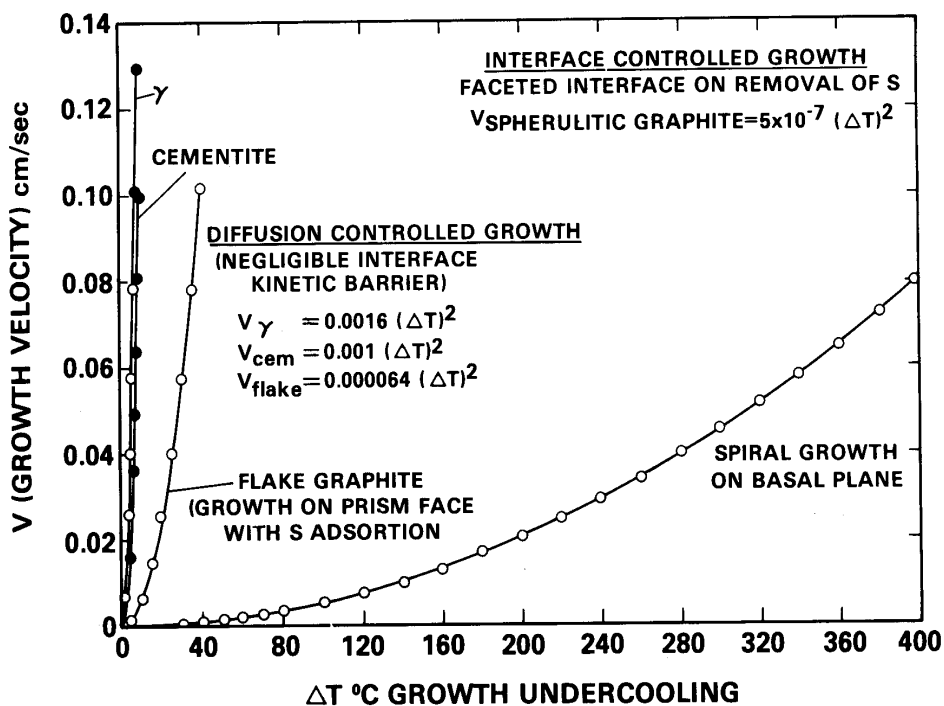


Figura 1.5. Velocidad de crecimiento de las distintas fases del sistema Fe-C. (Fuente: Subramanian, 1982)

De acuerdo a estas curvas, la velocidad de crecimiento de la cementita está dada por la expresión $V = 0,001(\Delta T)^2$, mientras que para el grafito laminar la velocidad de crecimiento está

representada por la ecuación $V = 0,000064 (\Delta T)^2$. Esto implica que para un subenfriamiento (ΔT) de 7°C por debajo de la línea del eutéctico estable, el límite superior para la velocidad de crecimiento del grafito laminar es de 0,003 cm/s. Toda velocidad superior a 0,003 cm/s, como ocurre en el caso de la solidificación en secciones finas, provocará la formación de ledeburita del sistema metaestable.

El efecto de los distintos ΔT puede también visualizarse mediante las curvas de enfriamiento ilustradas en la figura 1.6.

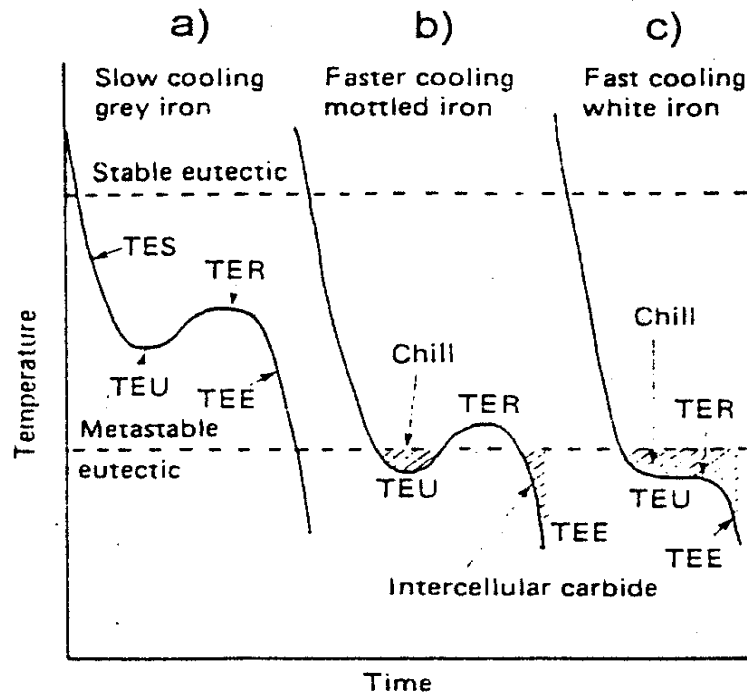


Figura 1.6. Análisis térmicos correspondientes a: (a) Fundición Gris, (b) Fundición Atruchada y (c) Fundición Blanca. (Fuente: Elliott, 1988)

Enfriamientos lentos [curva (a)], dan como resultado temperaturas de subenfriamientos eutécticos (TEU) y recalcencia eutéctica (TER) superiores a la temperatura del eutéctico metaestable, dando lugar a la formación de fundiciones con grafito libre y sin carburos.

Al aumentar la velocidad de enfriamiento [curva (b)] se tiende a aumentar el ΔT , lo que puede ocasionar que la TEU quede por debajo de la temperatura eutéctica metaestable, generando ledeburita. Si el calor latente asociado a esta transformación hace que la TER esté por encima de la temperatura del eutéctico metaestable, la estructura resultante estará formada por grafito libre y ledeburita, dando lugar a la fundición denominada atruchada.

Si la velocidad de enfriamiento es tal que, tanto la TEU como la TER se encuentren debajo de la temperatura del eutéctico metaestable [curva (c)], se obtendrá la llamada fundición blanca, sin grafito libre.

Por lo general, las velocidades de enfriamiento en las prácticas tecnológicas generan subenfriamientos importantes, por lo que la solidificación de aleaciones binarias Fe-C ocurrirá en el sistema metaestable [curva (c)]. Sin embargo, como se explicará en la sección 1.3.1, los elementos de aleación pueden ampliar o estrechar el intervalo entre las temperaturas eutécticas.

1.3.1 Influencia de los elementos de aleación

La microestructura de solidificación de las fundiciones de hierro, además de estar influenciada por la velocidad de enfriamiento, también lo está por la composición química, en particular por el contenido de carbono y de silicio (Si). Este último elemento es considerado el aleante más importante, debido a que eleva la temperatura del eutéctico estable y baja la del metaestable, como se ilustra en la figura 1.7, ampliando el intervalo entre las temperaturas eutécticas, y por ende, permitiendo subenfriamientos más grandes. Una adición de Si del 2% incrementa la separación de las temperaturas eutécticas de 6 a 39°C. Todas las fundiciones con grafito libre son consideradas aleaciones Fe-C-Si, y el estudio de la solidificación debe realizarse en base a diagramas de fase que contemplen estos tres elementos [Heine, (1986)].

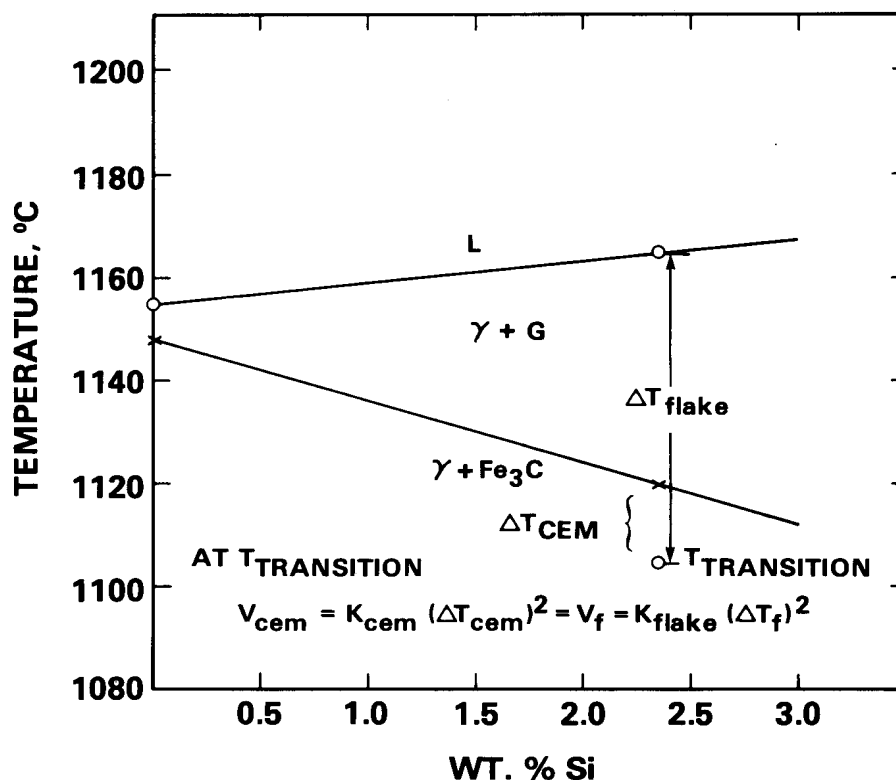


Figura 1.7. Influencia del Si sobre las temperaturas eutécticas. (Fuente: Subramanian, 1982).

El efecto de Si sobre la microestructura de solidificación se cuantifica a través del parámetro llamado **carbono equivalente**, que también contempla el efecto del C, y se define de acuerdo a la siguiente ecuación:

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

Si bien la ecuación contempla el porcentaje de fósforo (P), la baja concentración de este elemento en la mayoría de las fundiciones actuales (0,01 a 0,02% en peso) hace que su influencia sea despreciable.

Altas velocidades de enfriamiento y bajos carbonos equivalentes promueven la formación de fundición blanca, mientras que bajas velocidades de enfriamiento y altos carbonos equivalentes favorecen la formación de fundiciones grises.

La influencia de los elementos aleantes en las temperaturas eutécticas estable y metaestable, se resume en la figura 1.8.

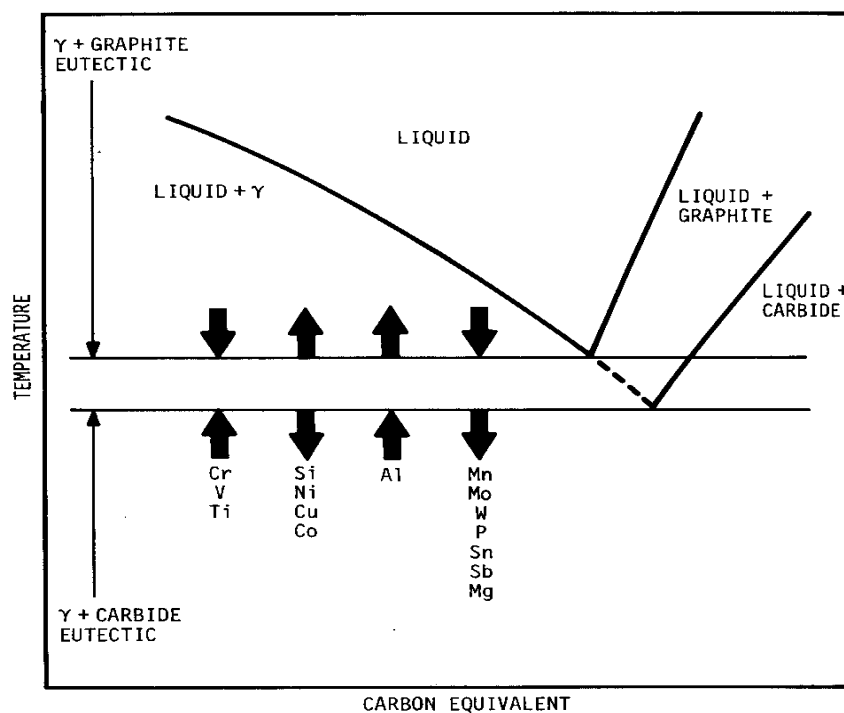


Figura 1.8. Influencia de elementos aleantes en las temperaturas eutécticas. (Fuente: Janowak, 1982)

En ella puede observarse que tanto el cromo (Cr) como el titanio (Ti) y el vanadio (V), reducen el rango de separación entre ambos eutécticos, mientras que el silicio (Si), níquel (Ni), cobre (Cu) y el cobalto (Co) lo incrementan.

El aluminio (Al) provoca un aumento en ambas temperaturas, en tanto que el manganeso (Mn), molibdeno (Mo), tungsteno (W), fósforo (P), estaño (Sn), antimonio (Sb) y magnesio (Mg) promueven un efecto contrario.

1.4 Solidificación de las FV y FE

La FV es considerada una estructura intermedia entre la FL y la FE, por lo que en la bibliografía se han reportado trabajos donde se refiere que la solidificación del grafito vermicular procede, tanto a partir de láminas [Pan et. al, (1982)] como a partir de nódulos [Su et. al, (1982)]. Con respecto al crecimiento del eutéctico, Riposan [Riposan et. al (1985)], ha señalado que durante el mismo la austenita forma sólo un halo parcial sobre el grafito en la dirección de mínimo crecimiento (eje "a"), de modo que sólo existe un contacto parcial con los laterales de la partícula de grafito, mientras que las extremidades del mismo permanecen en contacto con el líquido, produciéndose así un eutéctico parcialmente acoplado. Al mismo tiempo, sugiere que las extremidades crecientes son rodeadas por la austenita terminando en un extremo redondeado.

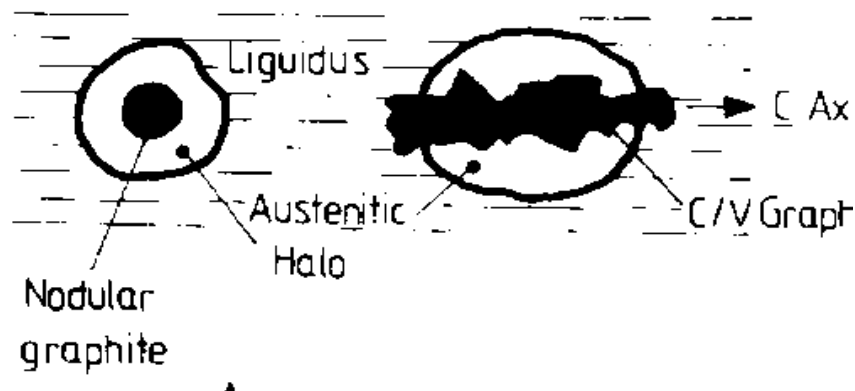


Figura 1.9. Crecimiento del eutéctico en FV. (Fuente: Riposan, 1985).

Más recientemente, se ha propuesto una nueva teoría sobre la modificación morfológica del eutéctico que explica cómo se produce la transición de grafito laminar a vermicular y cómo es el modo de solidificación de esta última variedad [Roviglione, (1998)]. Según la misma, los elementos constituyentes de las aleaciones que se agregan para producir la modificación morfológica actúan removiendo elementos superficialmente activos, como oxígeno (O) y azufre (S), que se hallan alojados en la interfaz grafito/líquido. La remoción de estos elementos produce un aumento tal de las energías interfaciales que hace inviable la existencia de una interfaz común austenita-grafito, como sucede en la solidificación de la FL. De modo que el eutéctico vermicular sería producto de un crecimiento divorciado del grafito y la austenita.

Simultáneamente, la desorción de los elementos superficialmente activos induce una transición no-facetada → facetada en el modo de crecimiento cristalino del grafito. En la variedad vermicular se ha observado que el grafito crece libre en el seno del líquido, bajo la forma de delgadas laminillas facetadas, llamadas dendritas foliadas. Como la austenita crece independientemente, puede evolucionar con cualquier grado de inestabilidad morfológica (dendritas, células, etc.) a medida que la solidificación progresa. Las dendritas foliadas son entonces compactadas dentro de los canales líquidos existentes entre ramas dendríticas o entre células, dando un compactado de cristales facetados que se vea como un cuerpo de formas redondeadas, dado que su forma final copia las formas de las paredes de la austenita. De allí el aspecto microscópico del verme.

En el caso de la FE, se han realizado numerosos estudios sobre el proceso de solidificación que desembocaron en la postulación de varios modelos. Varios autores han propuesto el modelo llamado “uninodular” [Fras E. et. al, (1997), Charbon y Rappaz, (1997), Liu y Elliott, (1998), Liu y Elliott, (1999), Liu, (1999)], que consideraba que la solidificación del eutéctico se producía a partir de la nucleación y crecimiento de nódulos de grafito en el seno del líquido, los que posteriormente eran encapsulados por la austenita. Esto conducía a que cada unidad de solidificación estaba formada por un solo nódulo en su interior. Por otro lado, el modelo “multinodular” [Boeri y Weinberg, (1989), Sikora et.al, (1990), Banerjee y Stefanescu, (1991)] propone que la interacción entre las dendritas de austenita y los nódulos de grafito dan origen a unidades de solidificación con variada cantidad de nódulos en su interior.

La constante revisión de los modelos de solidificación y microsegregación, acompañada con el desarrollo de novedosas técnicas para revelar las micro y macroestructuras de solidificación [Rivera et. al, (2002)], condujeron a una nueva explicación sobre el mecanismo de solidificación de la FE. Esta nueva teoría, propone que la solidificación se inicia con la nucleación independiente de las fases austenita y grafito, y durante su crecimiento, las dendritas de austenita atrapan y envuelven a los nódulos de grafito, cuyo crecimiento requerirá de la difusión de carbono a través de la austenita circundante. Mediante técnicas macrográficas, se reveló que cada unidad de solidificación está formada por una dendrita de austenita de gran tamaño, que contiene numerosos nódulos de grafito.

1.5 Características morfológicas del grafito en las fundiciones de hierro

De acuerdo a los postulados enunciados por Minkhoff [Minkhoff, (1983)], los cambios en la morfología del grafito están asociados con progresivos aumentos del subenfriamiento.

En la FL, el crecimiento del grafito procede a partir de la inestabilidad de sus planos prismáticos ($10\bar{1}0$), conduciendo a estructuras ramificadas de carácter planar (figura 1.10). Elementos como el S y el O promueven el facetado de los planos prismáticos, y por lo tanto activan su movilidad favoreciendo la formación del grafito laminar. Esto se debe a que los

mencionados elementos, en especial el S, permiten el crecimiento del grafito ante menores subenfriamientos.

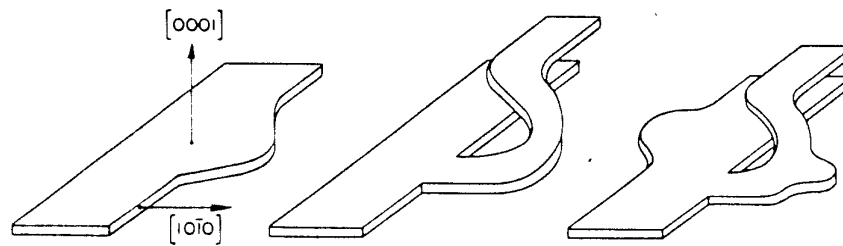


Figura 1.10. Inestabilidad de los planos prismáticos. (Fuente: Minkoff, 1983).

Según Minkoff, en la FE el crecimiento del grafito por mecanismos de inestabilidad está determinado por los subenfriamientos cinético y constitucional. El primero está asociado a la adición de elementos reactivos como el Mg y el Ce, mientras que el Si afecta al subenfriamiento constitucional. El crecimiento del esferoide está originado en la inestabilidad de los planos (0001); a medida que el subenfriamiento constitucional se incrementa, las superficies (0001) se vuelven inestables formando una especie de colina piramidal, como se ilustra en la figura 1.11.

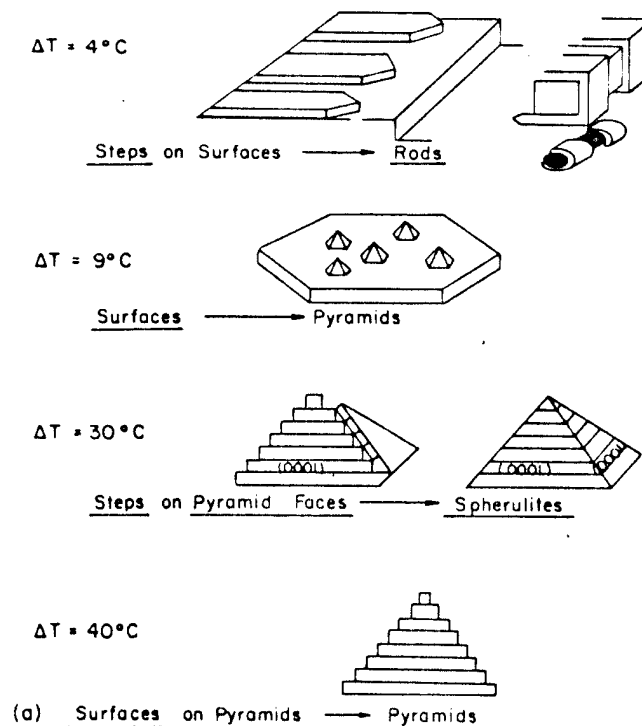


Figura 1.11. Crecimiento del grafito esferoidal en función del subenfriamiento. (Fuente: Minkoff, 1983).

La FV es un tipo de aleación, en la que la morfología del grafito difiere de las clásicas fundiciones anteriormente mencionadas. El grafito vermicular crece con subenfriamientos intermedios entre los laminares y esferoidales, por lo que se puede decir que esta morfología de grafito requiere de un balance entre los elementos promotores de láminas (S y O), y elementos esferoidizantes (Mg y Ce). En la producción de grafito vermicular, tanto el Mg como el Ce contribuyen al subenfriamiento cinético.

Minkhoff [Minkhoff, (1983)] ha propuesto las siguientes características morfológicas para el grafito vermicular, las que se ilustran en la figura 1.12:

- a) El grafito vermicular está formado mayoritariamente por laminillas y ramificaciones que crecen en la dirección "a".
- b) Los cuerpos de las laminillas se ramifican durante su crecimiento, principalmente por sus extremidades, las que se curvan y cambian de dirección de crecimiento hacia la dirección "c". La mayoría de estas ramas crece con el plano (0001) como interfaz de crecimiento. Algunas ramificaciones pueden formarse sobre las superficies laterales de las laminillas y crecer en la dirección "c", mientras que otras pueden crecer a partir de sus extremidades no curvadas y continuar el crecimiento en la dirección "a".

Por consiguiente, según esta teoría, se podría decir que el grafito vermicular está caracterizado tanto por el crecimiento sobre los planos prismáticos (dirección "a"), como sobre los planos basales (dirección "c").

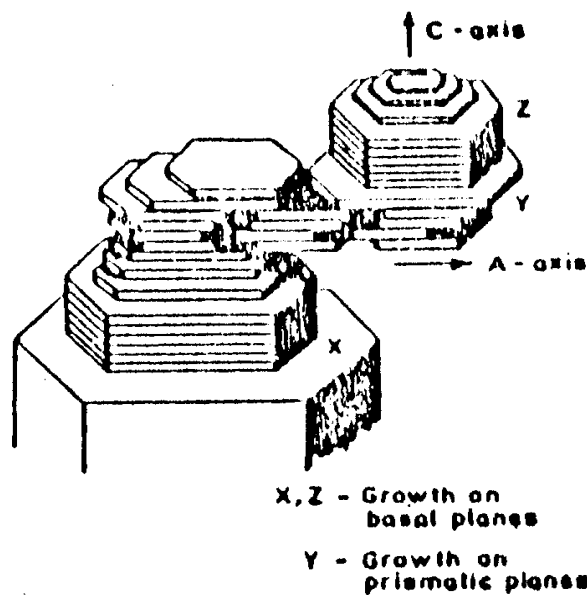


Figura 1.12. Crecimiento del grafito vermicular en direcciones "a" y "c". (Fuente: Minkoff, 1983).

1.6 Transformaciones de fase en estado sólido en fundiciones de hierro con grafito libre

Las transformaciones de fase en estado sólido de las fundiciones de hierro pueden ser interpretadas a partir del diagrama de equilibrio Fe-C binario esquematizado en la figura 1.13.

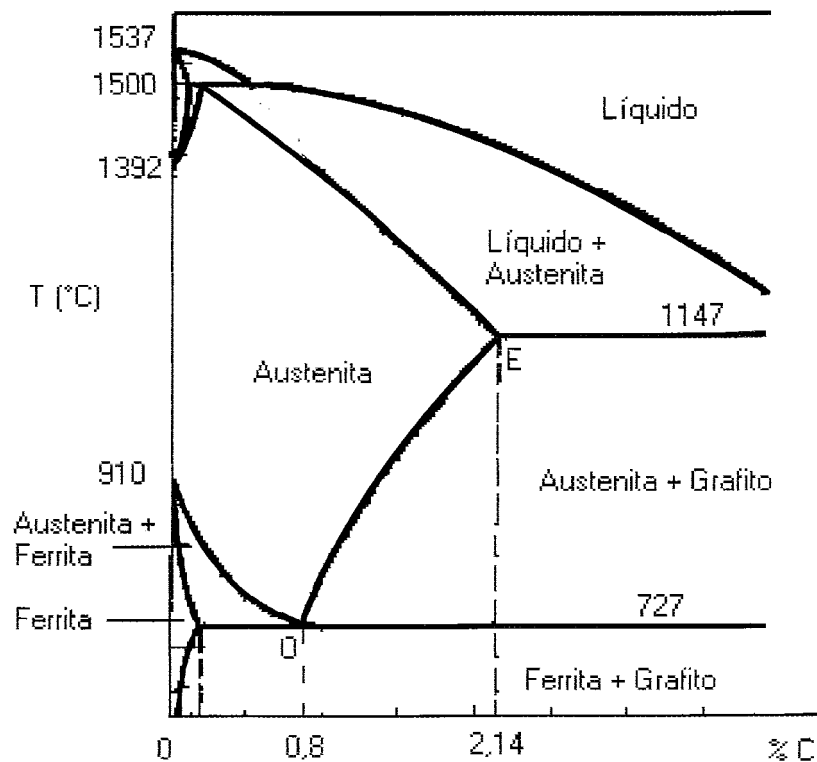


Figura 1.13. Esquema del diagrama Fe-C.

Del mismo se desprende que teóricamente, en un instante inmediatamente posterior a la solidificación, la concentración de carbono en la austenita, representada por el punto E, es de 2,14 % en peso. En condiciones de equilibrio, a medida que la temperatura desciende la solubilidad del carbono en la austenita disminuye, de modo que el exceso difundirá hacia las partículas de grafito, produciéndose una grafitización secundaria. Este proceso continúa hasta que se alcanza la temperatura correspondiente a la transformación eutéctica, 727°C, donde la concentración de carbono en la austenita es de 0,8%, representada por el punto O. A esta temperatura, la austenita se descompone totalmente en ferrita y grafito.

En la práctica tecnológica, las velocidades de enfriamiento son mayores que las de equilibrio, lo que provoca que la austenita no alcance a reyectar todo el carbono, y que el mismo no tenga tiempo suficiente para difundir hacia las partículas de grafito. Como resultado de estos procesos, existirán zonas alejadas de las partículas de grafito enriquecidas en carbono, las que al enfriarse por debajo de la temperatura eutéctica darán lugar a la formación

de perlita (fase constituida por láminas de ferrita y cementita), en tanto que en las regiones cercanas a las partículas de grafito, se tendrá la presencia de ferrita.

De igual forma que durante la solidificación, los elementos aleantes influyen sobre la estructura de la matriz. El C y el Si son elementos que aumentan la grafitización y estabilizan la ferrita, mientras que el Cu, Ni, Mo y Mn, promueven la formación de perlita, ya sea a través de la disminución de la difusividad del C en la matriz o a través de la disminución de la temperatura de transformación eutectoide [Pan et. al, (1988), Yu y Loper Jr. (1988)].

Asimismo, las distintas estructuras de la matriz, obtenidas en bruto de colada, pueden ser modificadas mediante tratamientos térmicos.

1.7 Tratamientos térmicos

Los tratamientos térmicos son procesos que generan cambios en la estructura de la matriz mediante transformaciones de fase, permitiendo en consecuencia variar las propiedades mecánicas del material. Los tratamientos térmicos a los que son sometidas las fundiciones de hierro con grafito libre, son similares a los empleados en los aceros. Sin embargo, existen diferencias importantes, ya que en las fundiciones el porcentaje de carbono en la matriz varía con la temperatura de austenizado, debido a que las partículas de grafito actúan como fuentes o sumideros de carbono. En cambio, en los aceros el porcentaje de carbono está fijado por la composición química. Otra diferencia destacable es que en los aceros al carbono la temperatura de austenizado se define sólo en base a la concentración de carbono, mientras que en las fundiciones, además del carbono, también debe tenerse en cuenta el porcentaje de Si.

Los tratamientos térmicos más comúnmente aplicados a las fundiciones de hierro son: el recocido de ferritización, el normalizado, el temple y revenido y el relevado de tensiones. En los últimos años, ha cobrado creciente importancia tecnológica el austemperizado, particularmente de las FE.

1.7.1 Recocido de ferritización

El objetivo principal de este tratamiento es generar una estructura ferrítica y remover la perlita y carburos que puedan existir en la matriz, de modo de lograr máxima ductilidad. En contrapartida, se reducen la resistencia mecánica y la dureza. El tratamiento consiste en un calentamiento hasta una temperatura comprendida entre 870 y 900°C, para que se produzca la austenización total de la estructura, a fin de disolver los carburos y homogeneizar el contenido de carbono de la matriz. Como la máxima dilución está determinada por la temperatura de austenización, el excedente de carbono difundirá hacia las partículas de grafito. Después de un determinado tiempo de mantenimiento a esta temperatura, que es función del espesor de la

pieza (por lo general 1 hora por pulgada de espesor), se realiza el enfriamiento lento, cuya velocidad no debe exceder de 100 °C/h para facilitar la grafitización y para evitar que el carbono vuelva a formar carburos.

1.7.2 Normalizado

Al igual que en el recocido de ferritización, el normalizado consiste en calentar la pieza a altas temperaturas para lograr austenizar la matriz, pero en este caso, el enfriamiento se produce en el aire de modo de alcanzar velocidades que produzcan una estructura perlítica fina. Con este tratamiento se logra aumentar la resistencia mecánica y la dureza, en detrimento de la ductilidad.

1.7.3 Temple y revenido

El temple se aplica a las fundiciones de hierro fundamentalmente cuando se requieren altas durezas superficiales, de modo de aumentar la resistencia al desgaste. Esto se logra con la generación de una estructura llamada martensita. El tratamiento consiste en un austenizado a temperaturas entre 850 y 920 °C, seguido de un enfriamiento rápido en un medio (agua o aceite) cuya severidad depende de la geometría de la pieza. En el caso de piezas con geometrías complicadas, es preferible que el temple se realice en aceite mantenido a temperaturas entre 80 y 100 °C para minimizar las tensiones residuales generadas por la expansión volumétrica producida por la transformación martensítica, que puede provocar la fisuración del material. La dureza alcanzada con este tratamiento depende fuertemente de la temperatura de austenizado. Por ejemplo, en el caso de las FE se ha reportado que el mayor rango de durezas (entre 55 y 57 HRC) se obtiene con temperaturas de austenizado entre 850 y 870 °C, mientras que con un temple desde 920 °C se logra una dureza menor, 47 HRC, debido a la presencia de austenita retenida [Metals Handbook, (1981)]. Debido a la fragilidad de la estructura martensítica, posteriormente al temple se realiza habitualmente un revenido a temperaturas del orden de los 400 °C, con el que se reducen la resistencia mecánica y la dureza, aumentando la ductilidad y la tenacidad.

1.7.4 Relevado de tensiones

El objetivo de este tratamiento es eliminar las tensiones residuales que se generan durante el enfriamiento posterior a la solidificación, particularmente en piezas de espesores variables, sin provocar cambios en la estructura y propiedades del material. El mismo se aplica a piezas que deben trabajar a temperaturas superiores a la del ambiente, y a piezas que deben ser sometidas a procesos de mecanizado. En el primer caso, el tratamiento consiste en un

calentamiento hasta una temperatura levemente superior a la temperatura de trabajo de la pieza, mientras que en el caso de piezas que serán mecanizadas, la temperatura del tratamiento no debe ser mayor que 600°C, debiéndose controlar además el tiempo de permanencia. El objetivo del calentamiento es lograr que las tensiones residuales sean mayores que la tensión de fluencia del material a la temperatura del tratamiento, de modo que el mismo se distensione a través de una deformación plástica. Debe tenerse especial cuidado en que las velocidades de calentamiento y enfriamiento sean lo suficientemente lentas como para evitar choques térmicos que generen nuevas tensiones, a través de la formación de gradientes de temperatura en la pieza. Estas velocidades no deben exceder los 50°C/h.

1.7.5 Tratamiento térmico de austemperizado

El tratamiento térmico de austemperizado consiste en un calentamiento y mantenimiento a una dada temperatura de austenizado, para lograr una estructura austenítica en la matriz, seguido de un enfriamiento rápido en un medio mantenido a una temperatura constante, entre 250°C y 450°C. En este medio, la pieza debe ser mantenida el tiempo suficiente para que se obtenga una estructura consistente en ferrita y austenita retenida. Una vez culminada la transformación, se realiza el enfriamiento en aire. Por lo tanto, el ciclo térmico de este tratamiento involucra cinco períodos, tal como se ilustra en la figura 1.14.

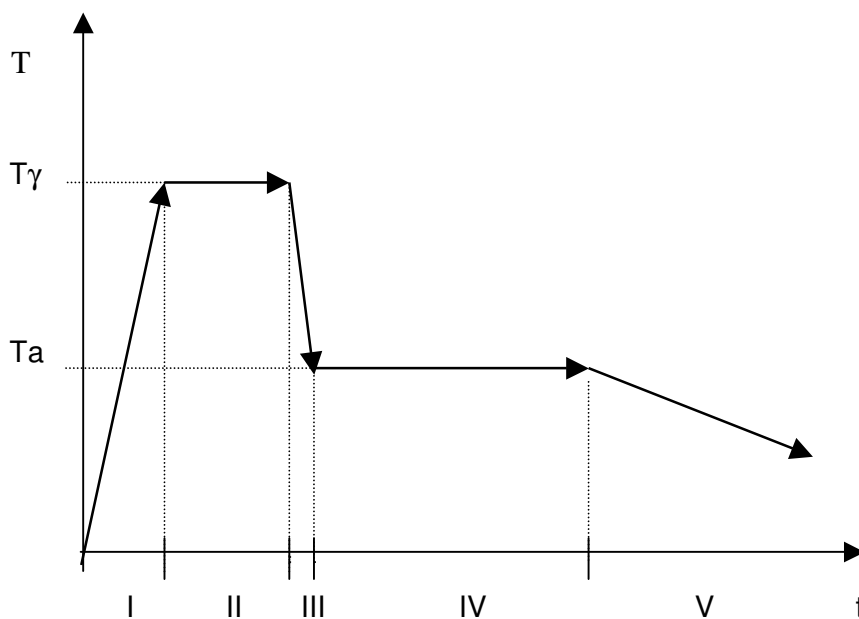


Figura 1.14. Ciclo térmico del austemperizado.

I: Calentamiento hasta una temperatura de austenizado (T_γ) entre 850 y 950 °C.

II: Mantenimiento en T_γ el tiempo suficiente para austenizar toda la matriz.

III: Enfriamiento rápido desde T_γ hasta la temperatura de austemperizado (T_a), en el rango de 250 a 450 °C.

IV: Mantenimiento en T_a el tiempo adecuado para lograr la estructura ausferrítica deseada.

V: Enfriamiento al aire.

1.8 Importancia del austemperizado en las FE y FV

La Investigación y Desarrollo en el campo de los tratamientos térmicos de austemperizado aplicado a las FE, conocidas como ADI (del inglés, Austempered Ductile Iron) ha dado origen a estructuras de alta resistencia mecánica, con valores normalizados entre 850 y 1600 MPa de resistencia a la rotura, combinados con excelente ductilidad y resistencia al desgaste. Estas propiedades, sumadas al menor costo de producción han hecho que las ADI sean una valiosa alternativa para reemplazar a aceros aleados, templados y revenidos, ya sea forjados o mecanizados, en numerosas aplicaciones industriales [Rossi y Gupta, (1981), Harding, (1985), Defoirdt, (1991), Panansiewicz et. al, (1991), Chang et. al, (1991), Okazaki et. al, (1991), Sikora et. al, (1991)].

En el caso de las FV, su buena conductividad térmica, combinada con un mejoramiento en propiedades tales como resistencia mecánica y resistencia al desgaste, que se lograría con el austemperizado, puede ampliar el espectro de aplicaciones industriales.

2.1 Generalidades sobre las transformaciones de fase en el tratamiento térmico de austemperizado

Las transformaciones de fase que se producen en este tratamiento durante el mantenimiento a la temperatura de austemperizado (período IV de la figura 1.14) pueden ser descriptas en tres etapas, tal como se ilustra en la figura 2.1

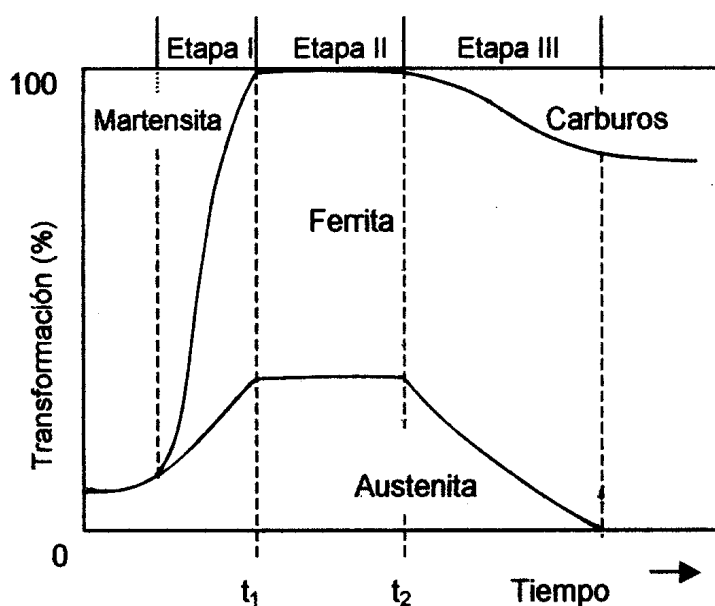
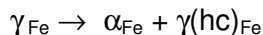


Figura 2.1. Etapas del austemperizado

Etapa I: En esta etapa se produce la transformación de austemperizado, representada por la siguiente reacción:



La transformación se inicia con la precipitación de agujas de ferrita (α_{Fe}), las que durante su crecimiento reyectan átomos de carbono hacia la austenita (γ_{Fe}) circundante. La austenita al enriquecerse en este elemento se estabiliza, generándose así una mezcla de ferrita y austenita sobresaturada en carbono [$\gamma(hc)_{Fe}$] (llamada habitualmente austenita reactada). Esta mezcla de fases es habitualmente denominada ausferrita.

El rango de temperaturas donde se produce la transformación, puede ser dividida en dos regiones: entre 450°C y 340°C, donde se obtiene la típica estructura ausferrítica, y entre 340°C y 250°C, donde se produce una estructura acicular de tipo bainítica. En este último caso,

especialmente a temperaturas inferiores a los 300 °C, es posible encontrar cantidades variables de carburos durante la Etapa I, en razón de que las condiciones cinéticas dificultan la difusión del carbono.

Etapa II: En esta etapa, se alcanza un período de estabilidad relativa, en el cual el crecimiento de la ferrita se detiene en forma temporaria y la cantidad de austenita retenida alcanza una meseta o “plateau”. Este período estacionario se denomina “ventana de trabajo”, ya que es en el cual se obtienen estructuras con la mayor cantidad de austenita reactada, que junto a la ferrita promueven las mejores propiedades mecánicas.

La figura 2.2 ilustra la estructura ausferrítica obtenida en una FV austemperizada a 360 °C.

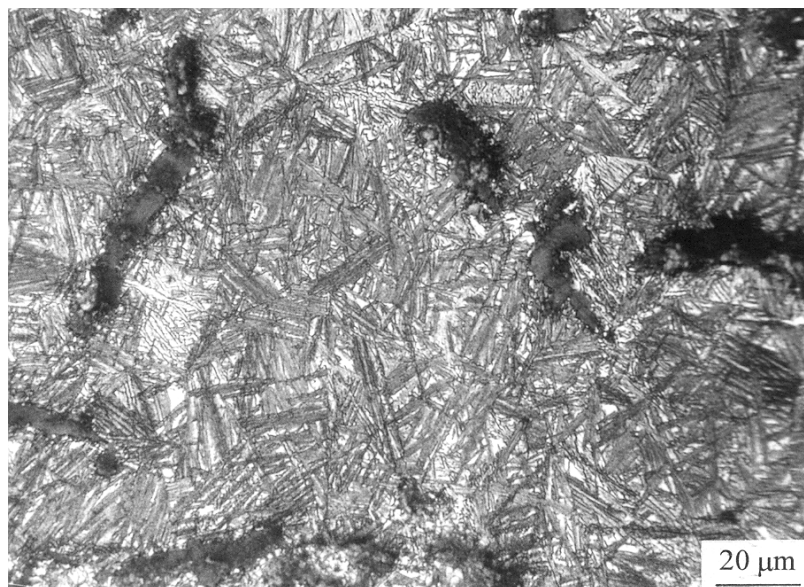


Figura 2.2. Estructura ausferrítica de una FV austemperizada a 360 °C.

Bayati [Bayati et. al, (1994)], ha determinado los tiempos de inicio (t_1) y final (t_2) de la “ventana de trabajo” a través de un criterio microestructural, basado en limitar las cantidades de microconstituyentes que pueden formarse en las Etapas I (martensita) y III (carburos), y que deterioran las propiedades mecánicas, en particular la ductilidad y tenacidad.

El tiempo t_1 , se establece cuando la cantidad de martensita residual, después del enfriamiento al aire posterior al austemperizado, es del 1%. Mientras que el descenso de la fracción volumétrica de austenita, como consecuencia de la formación de carburos, es indicativo del final de la “ventana de trabajo” (tiempo t_2), dando lugar al inicio de la Etapa III.

Etapa III: Se inicia cuando la austenita reactada, que se hallaba en equilibrio metaestable, comienza a descomponerse en ferrita y carburos de acuerdo a la ecuación: $[\gamma(\text{hc})_{\text{Fe}} \rightarrow \alpha_{\text{Fe}} + \text{carburos}]$. La precipitación de carburos, provoca la disminución de las propiedades mecánicas.

El austemperizado en fundiciones de hierro difiere en dos aspectos fundamentales respecto del tratamiento que se realiza en aceros. En primer lugar, las partículas de grafito presentes en las fundiciones actúan como “fuentes” de carbono y permiten variar el contenido de este elemento en la austenita en función de la temperatura de austenizado. Por otro lado, el alto contenido de Si (mayor a 2% en peso), evita la formación de carburos.

2.1.1 Mecanismo y termodinámica de la transformación

La nucleación de ferrita durante la Etapa I tiene lugar preferentemente en la interfaz austenita/grafito, y en los límites de grano austeníticos. Guilemany y Llorca [Guilemany y Llorca, (1990)], propusieron un mecanismo para la transformación, basado en dos efectos: el subenfriamiento desde la temperatura de austenizado (T_γ) hasta la temperatura de austemperizado (T_a), que promueve la nucleación de las agujas de ferrita, y el posterior crecimiento de esta fase, promovido por el gradiente de concentración de carbono entre las interfaces ferrita/austenita y austenita/grafito. En trabajos previos, Rouns y Rundman [Rouns y Rundman, (1987)], postularon que la velocidad de crecimiento de las agujas de ferrita, durante la Etapa I, está gobernada por la velocidad de difusión de los átomos de carbono desde la interfase ferrita/austenita, hacia la austenita. De acuerdo a la ley de Fick, el flujo de carbono desde la interfase, está determinado por el gradiente $\delta c/\delta x$, y por el coeficiente de difusión del carbono en la austenita. Estos autores hacen mención a que dicho gradiente es proporcional a la diferencia $(C_\gamma - C^{\circ\gamma})$, donde C_γ es la concentración de carbono en la austenita durante la transformación, y $C^{\circ\gamma}$ es la concentración de carbono en la austenita a la T_γ . Finalmente, de acuerdo a consideraciones termodinámicas, proponen que $(C_\gamma - C^{\circ\gamma})$ es proporcional a la fuerza impulsora de la transformación.

El estudio termodinámico de la transformación y el análisis de la influencia que ejercen las variables operativas del tratamiento térmico sobre la misma, pueden realizarse mediante el esquema ilustrado en la figura 2.3 [Sikora et. al, (1991)], donde se representan las curvas de energía libre de las fases ferrita y austenita a una dada temperatura de austemperizado.

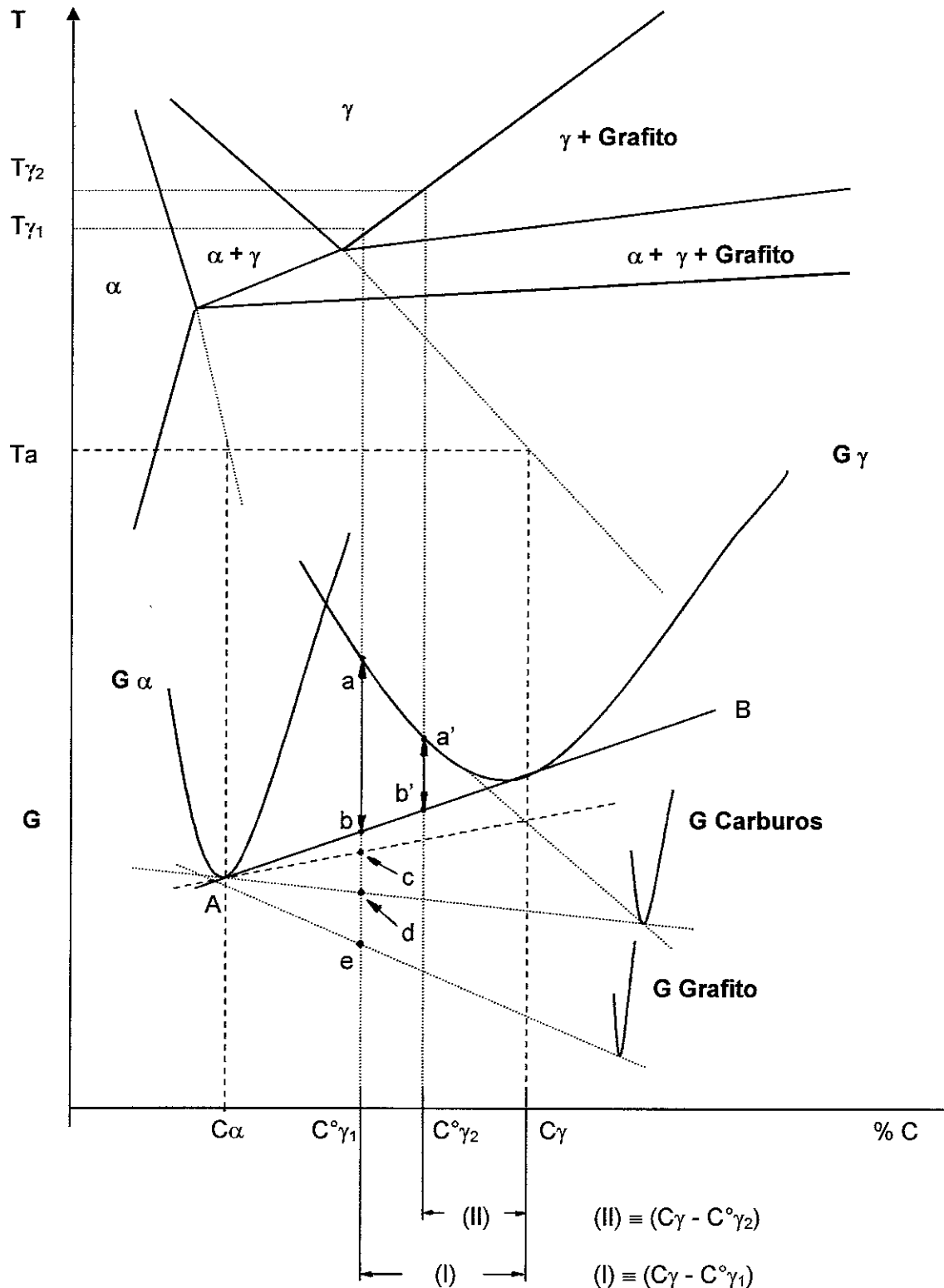


Figura 2.3. Diagrama de energía libre vs concentración de carbono. [Fuente: Sikora, (1991)]

Como ya se mencionara, la Etapa I del austemperizado comienza con la precipitación de ferrita, la cual durante su crecimiento rechaza átomos de carbono hacia la austenita que la

circunda. De este modo, a medida que transcurren los procesos de nucleación y crecimiento de la ferrita, la austenita se enriquece en carbono e incrementa su estabilidad disminuyendo su temperatura crítica superior de transformación martensítica (M_s), evitándose así la transformación austenita \rightarrow martensita, durante el enfriamiento al aire. Este proceso se desarrolla hasta un punto en el cual, para un determinado contenido de carbono, la ferrita y la austenita igualan sus respectivos potenciales químicos, alcanzándose un equilibrio metaestable. Este equilibrio es representado por la recta AB, tangente a ambas curvas de energía libre, en la figura 2.3. La recta tangente, también define las concentraciones de carbono correspondientes al equilibrio, siendo C_α para la ferrita y C_γ para la austenita. Una vez alcanzado el equilibrio metaestable, comienza el período estacionario correspondiente a la Etapa II. La formación de ferrita sólo puede continuar a partir de la precipitación de carburos como consecuencia de la descomposición de la austenita reactada, lo que da origen a la Etapa III del austemperizado

Influencia de la temperatura de austenizado (T_γ): como puede observarse en la figura 2.3, la temperatura de austenizado T_γ determina el contenido de carbono en la matriz austenítica (C^γ) y por lo tanto, ejerce una gran influencia sobre la fuerza impulsora para la transformación. En la figura, se aprecia que a la temperatura T_{γ_1} , la concentración de carbono en la matriz austenítica es C^{γ_1} , siendo la fuerza impulsora directamente proporcional a la diferencia de energía libre representada por el segmento ab. Para una temperatura T_{γ_2} mayor que T_{γ_1} , la concentración de carbono en la matriz es C^{γ_2} , mayor que C^{γ_1} , obteniéndose una menor diferencia de energía libre (segmento a'b'), y por lo tanto una menor fuerza impulsora. El mismo análisis puede realizarse a través de la diferencia ($C_\gamma - C^\gamma$), observándose que para T_{γ_1} esta diferencia es mayor [segmento (I)] que para T_{γ_2} [segmento (II)]. De modo que cuando T_γ aumenta, también lo hace C^γ , lo cual implica un descenso de la fuerza impulsora para la transformación.

Influencia de la temperatura de austemperizado (T_a): esta temperatura es la variable más importante del austemperizado, ya que define la microestructura y por lo tanto, las propiedades mecánicas resultantes.

Los constituyentes microestructurales obtenidos a altas temperaturas de austemperizado ($T_a > 340^\circ\text{C}$), son ferrita y austenita reactada. La energía libre de esta microestructura está representada por el punto "b" de la figura 2.3. Si la T_a es lo suficientemente baja ($T_a < 300^\circ\text{C}$) como para dificultar la "reyección" del carbono desde la ferrita, se formarán carburos dentro de ella, de modo que la microestructura estará compuesta por ferrita, austenita reactada y carburos, siendo "c" el punto representativo de la energía libre de este sistema.

Influencia del tiempo de austemperizado (t_a): como se mencionara en el punto 2.1, esta variable es muy importante, a punto tal que se ha definido el concepto de “ventana de trabajo”, que determina los rangos de tiempos apropiados para lograr la estructura requerida a una dada T_a [Janowak y Gundlach, (1983), Moore et. al, (1984)]. Un correcto tiempo de austemperizado debe conducir a estructuras libres de martensita, características de tiempos de tratamiento insuficientes, y libres de carburos, característicos de tiempos de tratamiento excesivos.

La precipitación de carburos ocurre debido a que la austenita reactivada, rica en carbono, tiene la chance de decrecer su energía libre expulsando este elemento que formará carburos de transición. Esto puede apreciarse en la figura 2.3, donde se ilustra que la microestructura formada por ferrita, austenita reactivada y carburos tiene una energía libre (punto “c”) menor que la estructura ausferrítica original (punto “b”). Si t_a es extremadamente largo, la austenita tenderá a desaparecer, resultando la microestructura final compuesta por ferrita y carburos, cuya energía libre se representa por el punto “d”.

El estado de mínima energía del sistema se obtiene cuando los carburos se redisuelven para formar grafito, con lo que la estructura estaría conformada por ferrita y grafito, cuya energía libre está representada por el punto “e”.

2.1.2 Influencia de los elementos de aleación en la cinética del austemperizado

La influencia que los elementos aleantes ejercen sobre la cinética del austemperizado radica principalmente en su efecto sobre la solubilidad del carbono en la austenita, afectando de esta manera a la fuerza impulsora y la velocidad de la transformación [Kovacs, (1991)]. Es sabido que elementos como el Ni y el Mn son estabilizadores de la austenita, o sea expanden el campo austenítico en el diagrama Fe-C, mientras que por el contrario, elementos como el Si y el Mo estabilizan la fase ferrita. El Si disminuye la solubilidad del carbono en la austenita, como se observa en la figura 2.4, donde se representan los bordes de los campos de austenita y austenita + grafito para distintos contenidos de Si [Sim y Elliott, (1998)].

Otro dato importante es que los aleantes no se encuentran homogéneamente distribuidos en la austenita, sino que muestran perfiles de segregación, por lo que también es de esperar una distribución no homogénea de carbono a lo largo de la matriz austenítica. El Si y el Ni segregan inversamente, es decir, hacia las primeras zonas que comienzan a solidificar, encontrándoselos concentrados preferentemente en los volúmenes de las denominadas “células o celdas eutécticas”. El Mn y el Mo, en cambio, segregan directamente hacia las últimas regiones en solidificar, denominadas LTF (Last to Freeze) o también “contornos celulares”. La variación de la concentración de aleantes de un punto a otro de la matriz austenítica implica que los valores de C^γ y C_γ también deben variar para satisfacer el criterio de equilibrio local, lo que implica que afectará a la cinética de la transformación. Como se ha

mencionado anteriormente, la velocidad de crecimiento de las agujas de ferrita, durante la Etapa I, está gobernada por la velocidad de difusión de los átomos de carbono desde la interfase ferrita/austenita hacia la austenita circundante, siendo dicha velocidad de difusión dependiente del coeficiente de difusión de carbono en austenita y de la diferencia ($C_\gamma - C^{\circ}\gamma$).

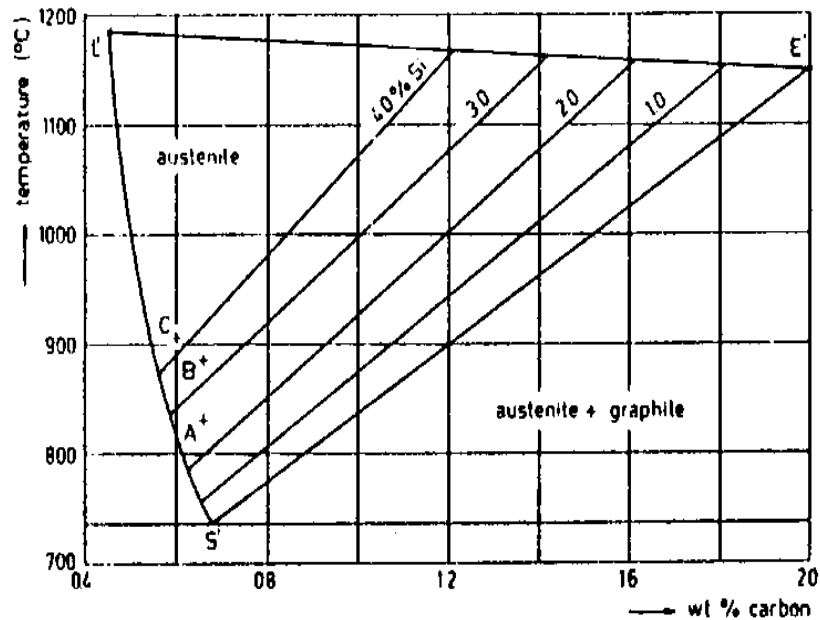


Figura 2.4. Efecto del Si en la solubilidad del C en la austenita. (Fuente: Sim, 1998).

El Si y el Ni, concentrados dentro de los volúmenes de las celdas eutécticas, disminuyen la solubilidad del carbono, esto es, reducen el valor de $C^{\circ}\gamma$, aumentando la fuerza impulsora para la transformación en estas regiones. Por el contrario, el Mn concentrado en las regiones intercelulares aumenta la solubilidad del carbono, al mismo tiempo que reduce la velocidad de difusión de los átomos de carbono en la austenita, provocando un retardo de la transformación en estas áreas [Kovack, (1991)]. Por consiguiente, puede deducirse que los tiempos de austemperizado adecuados para la transformación en los volúmenes de las celdas eutécticas, pueden no ser suficientes en las regiones intercelulares. Es decir, la austenita en estas regiones puede no ser suficientemente enriquecida en carbono (austenita “no reactivada”) como para evitar la transformación martensítica durante el enfriamiento posterior hasta la temperatura ambiente. La martensita que pudiera generarse, reducirá la tenacidad del material.

En síntesis, se puede concluir que los elementos aleantes influyen de la siguiente forma [Rouns y Rundman, (1987)]:

Incrementando el Mn, se incrementa $C^{\circ}\gamma$.

Incrementando el Si y/o el Ni, se reduce $C^{\circ}\gamma$.

Incrementando el Mo, se observan efectos combinados.

2.1.3 Influencia de la morfología del grafito en la cinética de austemperizado

Como ya se ha mencionado, la estructura final del austemperizado, y por lo tanto las propiedades mecánicas, dependen fundamentalmente de la composición química y de los parámetros del tratamiento térmico (temperaturas y tiempos de austenizado y austemperizado). En el caso de las fundiciones de hierro se suma una nueva variable, la **morfología del grafito**. La morfología del grafito tiene un efecto importante en la cinética de la transformación, ya que la interfaz grafito/matriz es un sitio apto para la nucleación de la nueva fase (ferrita). Riposan y Chisamera [Riposan y Chisamera, (1990) y (1991)], han realizado estudios de caracterización del grado de compactación de las distintas morfologías de grafito, sobre la base de una serie de factores que se definen a continuación:

$$F = L / d \quad (1)$$

$$Q = 4\pi A_G / P_G^2 \quad (2)$$

$$K = 4A_G / \pi D^2 \quad (3)$$

F, Q y K : factores de caracterización

L : longitud de partícula de grafito

A_G : área de partícula

d : ancho de partícula

P_G : perímetro de partícula

D : diámetro del círculo circunscrito.

Los valores resultantes para las morfologías esferoidal y vermicular, ilustradas en la figura 2.5, son los siguientes:

$F = 2 - 3$; $Q = 0,6 - 0,7$; $K = 0,25 - 0,75$; para estructuras esferoidales (figura 2.5a).

$F = 4 - 6$; $Q = 0,3 - 0,5$; $K = 0,2 - 0,4$; para estructuras vermiculares (figura 2.5c).

De todos estos parámetros, el de mayor importancia es el factor Q, que relaciona el área de la partícula de grafito con el perímetro, cuantificando así la interfaz grafito/matriz. En las FV, el factor Q es menor que en las FE, indicando un mayor perímetro de partícula, y por lo tanto una mayor interfaz. La superficie específica de contacto grafito/matriz, ha sido estimada como la suma de los perímetros de todas las partículas de grafito presentes por unidad de área (P_{GM}), determinándose que este valor es 2 a 3 veces mayor en el caso de las FV ($P_{GM} = 75,2 - 211,2$ cm/cm²) en comparación con las FE ($P_{GM} = 34,8 - 74$ cm/cm²). Teniendo en cuenta que las partículas de grafito actúan como fuente y sumidero de átomos de carbono, de las diferencias

morfológicas descriptas, se deduce que la mayor interfaz grafito/matriz favorece la velocidad de nucleación de la ferrita acicular y la difusión del carbono desde y hacia las partículas de grafito en las FV.

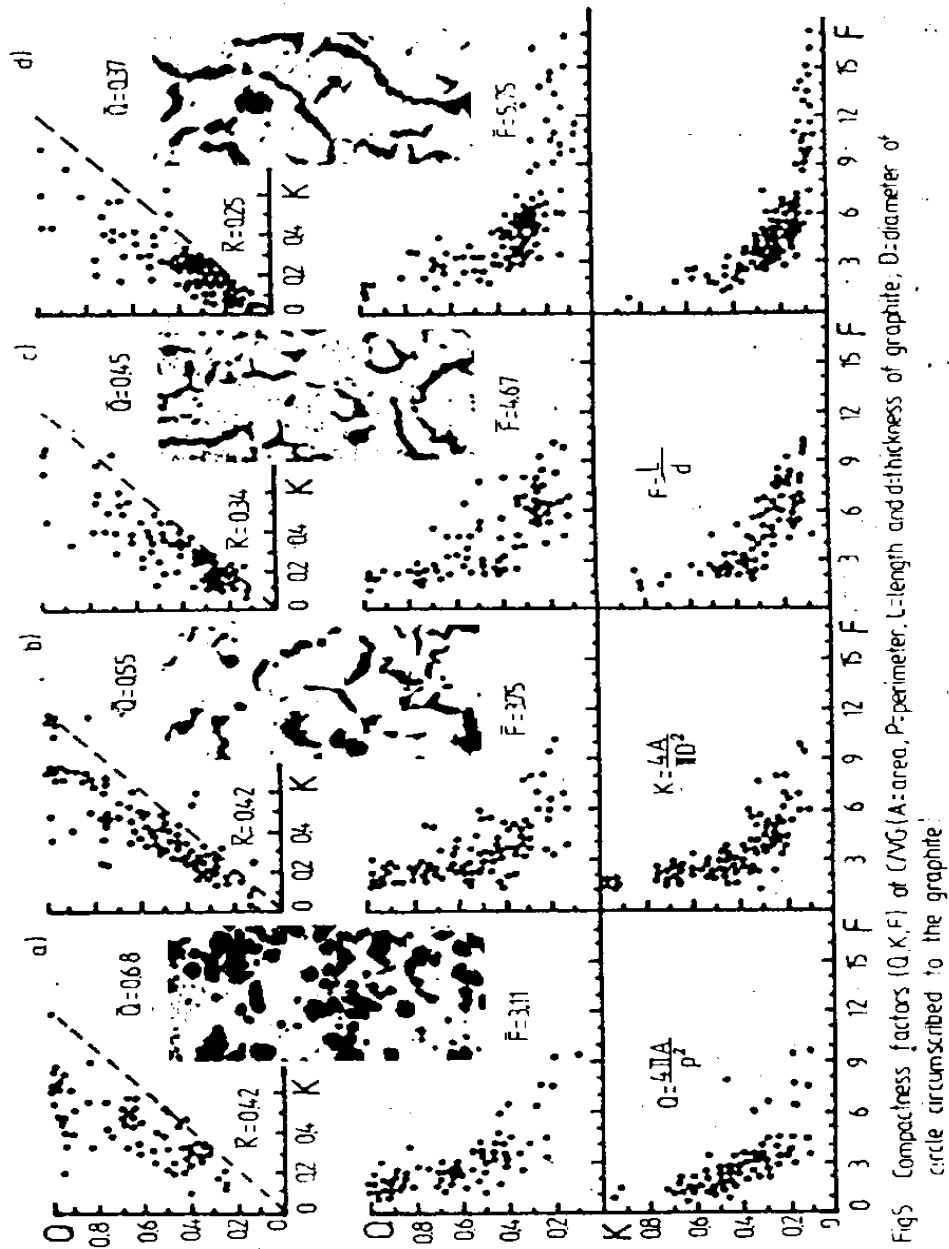


Figura 2.5. Factores de compactación de las morfologías esferoidal y vermicular. (Fuente: Riposan, 1990)

2.2 Cinética de austemperizado

Las cinéticas de austemperizado en FE y FV han sido evaluadas por distintos investigadores en función de la evolución de la fracción de austenita retenida, el contenido de

carbono en la austenita y la fracción de austenita no transformada con el tiempo de austemperizado, conjuntamente con mediciones de dureza.

En trabajos realizados sobre ADI, Rouns y coautores [Rouns et. al, (1984)], estudiaron la influencia de los elementos aleantes en la cinética de la Etapa I, midiendo el tiempo para el cual la dureza alcanza un valor de 100 puntos por encima del valor del “plateau” (que es cuando la transformación se completa totalmente), tal como se ilustra en el esquema de la figura 2.6. Ese tiempo se estima que corresponde a un avance de la transformación del orden del 60 al 80%. Los resultados indicaron que los aleantes retrasan el inicio de la transformación, y que el tiempo para completar la Etapa I, aumenta a medida que la temperatura de austemperizado disminuye.

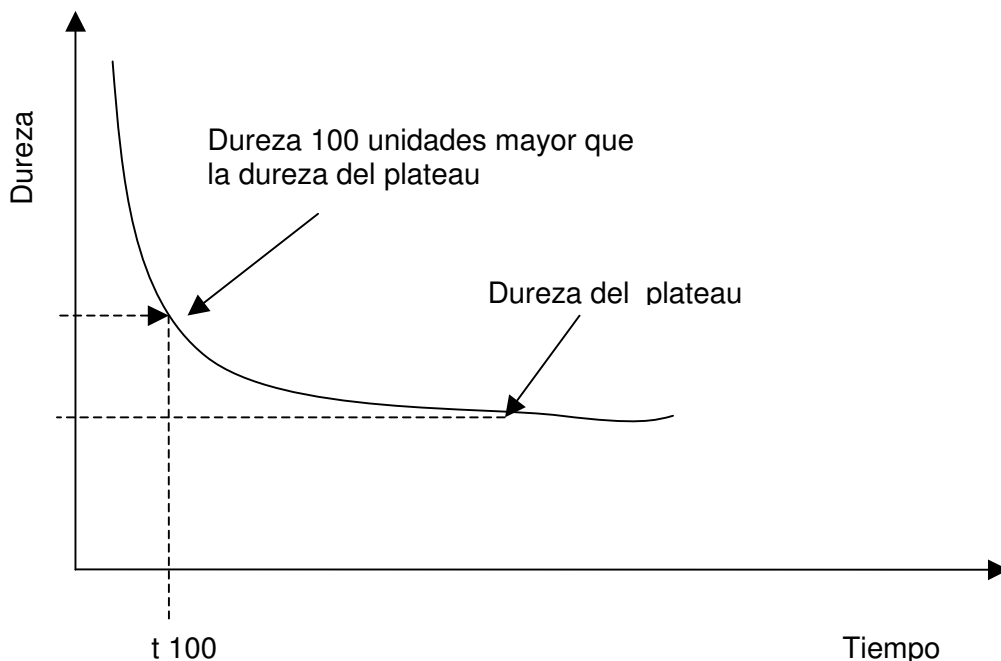


Figura 2.6. Determinación del tiempo correspondiente a una dureza 100 unidades mayor que la dureza del plateau. [Según Rouns (1984)]

Profundizando los estudios sobre el efecto de los aleantes, Rouns y Rundman [Rouns y Rundman, (1987)] analizaron también el avance de la transformación en el estadio inicial de la Etapa I, a través del decrecimiento de la fracción volumétrica de martensita. El tiempo para el que dicha fracción es 0,5%, se ha usado para estimar la velocidad de crecimiento de las agujas de ferrita en la matriz austenítica, considerándose que el mismo es fuertemente dependiente de la fuerza impulsora para la Etapa I, expresada por el gradiente de concentración ($C_{\gamma} - C^{\alpha}$) de la figura 2.3. Los estudios se realizaron sobre FE con contenidos de Mn, Mo y Ni, llegándose a

concluir que la velocidad de crecimiento de las agujas de ferrita depende de la concentración de carbono en la austenita, y que los aleantes no afectan la parte inicial de la Etapa I, más allá de su influencia sobre C_{γ} y C°_{γ} . Posteriormente, Darwish [Darwish N. y Elliott R., (1993)] y Bayati [Bayati. y Elliott, (1995)], siguiendo el mismo procedimiento, estudiaron la cinética de austemperizado en ADI de bajo y alto Mn, respectivamente.

Por otro lado, los primeros estudios sobre el austemperizado de FV (AVI: Austempered Vermicular Iron) han sido reportados por Riposan y Chisamera [Riposan y Chisamera, (1991)], donde se establece una comparación estructural con respecto a las ADI, basadas en las diferencias morfológicas del grafito. Los autores han postulado que la transición morfológica de esferoidal a vermicular promueve el incremento del perímetro y número de partículas de grafito, lo que implica una mayor interfaz austenita/grafito y una menor distancia entre partículas, favoreciéndose así la nucleación de ferrita acicular y la difusión de carbono entre la austenita y el grafito durante el tratamiento térmico, tal como se indicara en el punto 2.1.3. En los estudios se han utilizado técnicas metalográficas basadas en el teñido de fases por calentamiento, de modo de distinguir la austenita reactada de la no-reactada por diferencia de coloración. Los resultados indican que en las AVI la cantidad de austenita reactada es menor que en el caso de las ADI, y que el enriquecimiento en carbono de la misma sería menor debido a que una parte del carbono resultante de la reacción de austemperizado difundiría hacia las partículas de grafito en mayor grado que en el caso de las ADI.

Posteriormente, Bayati [Bayati et. al, (1994)] y Sim [Sim y Elliot, (1998)] evaluaron el efecto de los aleantes en la cinética de austemperizado de FV, basándose en las mediciones de dureza anteriormente expuestas. Comparando los resultados obtenidos en ambos tipos de fundiciones se concluye que en las FV la Etapa I se desarrolla en un tiempo menor como consecuencia de una cinética más rápida.

En la mayor parte de la bibliografía aludida, se utilizó la difracción de Rayos X para la medición de la fracción volumétrica de austenita retenida y su contenido promedio de carbono. Sin embargo, Liu y colaboradores [Liu et. al, (1994)] estudiaron la cinética de austemperizado en ADI de varias composiciones químicas, detectando los tiempos de incubación de la transformación mediante técnicas dilatométricas y medición de características magnéticas

2.3 Estabilidad de la estructura a temperaturas sub-cero

Como ya se indicara, la microestructura obtenida mediante el austemperizado está compuesta por ferrita y austenita. La austenita es una fase estable a altas temperaturas, tal como lo indica el diagrama Fe-C de la figura 1.2. Sin embargo, elementos tales como el C y el Ni permiten retener esta fase a temperatura ambiente, tal como ocurre con los aceros de alto carbono templados, o en los aceros inoxidable austeníticos. En estos casos, la austenita se encuentra en un equilibrio metaestable, por lo que es posible de sufrir transformaciones a fases

más estables. Esto ocurrirá cuando las condiciones de servicio provean la energía de activación necesaria, ya sea a través de cambios en la temperatura o debido a tensiones y/o deformaciones, provocando el consecuente cambio en las propiedades mecánicas del material [Zackay et. al, (1967), Massone et. al, (1996)].

La estabilidad de la austenita bajo condiciones de tensión (SATRAM: Stress Assisted Transformation of Retained Austenite into Martensite) y deformación plástica (SITRAM: Strain Induced Transformation of Retained Austenite into Martensite) ha sido extensamente estudiada en aceros [Averbach et. al, (1952), Reisner et. al, (1972), Richman y Landgraf, (1975), Neu y Sehitoglu, (1992)], encontrándose que la transformación austenita → martensita es promovida por la energía producida por los esfuerzos de corte generados.

En referencia a las fundiciones esferoidales austemperizadas, se ha determinado que bajo condiciones de servicio de desgaste abrasivo dicha transformación provoca un descenso de hasta un 50% de la austenita retenida [Karsay, (1990)], mientras que también se ha demostrado la existencia de transformación martensítica en probetas de ADI sometidas a ensayos de impacto y tenacidad a la fractura a temperatura ambiente [Aranzabal et. al, (1992) y (1997)].

En el caso de establecerse condiciones de temperaturas sub-cero, la austenita también es susceptible de transformarse a martensita, encontrándose en la literatura estudios realizados en ADI enfriados a -196°C que indican un descenso del contenido de esta fase del orden del 7-8%, aproximadamente [Takita y Ueda, (1988)].

3.1 Motivación

Como se mencionara anteriormente, la amplia variedad de propiedades físicas y mecánicas de las Fundiciones de Hierro han hecho que estos materiales sean usados en una gran variedad de aplicaciones industriales. La más destacada ha sido la FE, ya que debido a sus interesantes propiedades mecánicas, sumadas a su bajo costo de producción comparado con algunos aceros, ha promovido el crecimiento sostenido de su producción en el mundo. En este contexto, el interés tecnológico por las ADI ha sido creciente, lo que ha impulsado la fabricación de piezas para diversas industrias, tal como se ilustra en el gráfico de la figura 3.1.

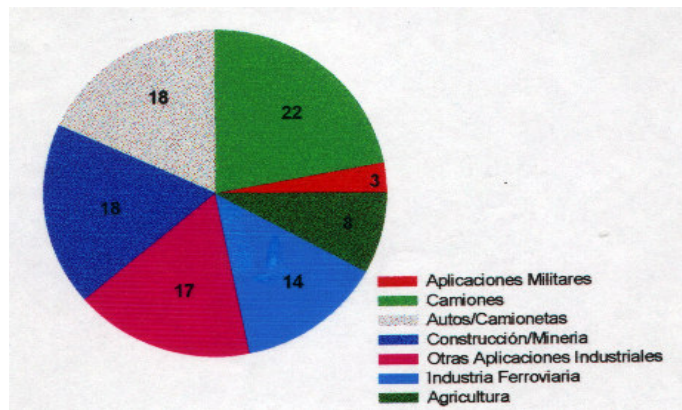


Figura 3.1. Aplicaciones industriales de piezas ADI. [Fuente: Foundry Management and Technology, 1996)

La creciente demanda de piezas ADI, ha conducido a realizar estimaciones sobre la producción mundial de este material para los próximos años, que se ilustran en la figura 3.2.

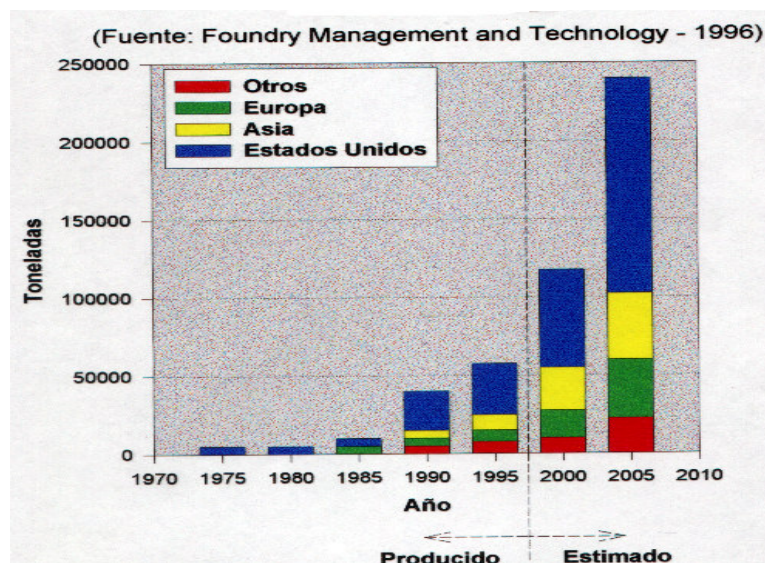


Figura 3.2. Estimación de la producción de ADI para los próximos años.

En el caso de las FV, en los últimos años ha existido un marcado interés en este material para la producción de piezas destinadas a la industria automotriz, abriéndose de este modo un importante campo para el empleo de piezas austemperizadas. En la actualidad la producción mundial de esta fundición es de alrededor de 70.000 tn/año, proyectándose hacia el 2005 una producción de 300.000 tn/año [Fuente: CTI Newscast, octubre 2001].

Dada la importancia que ha cobrado el austemperizado a nivel mundial, se ha considerado que el estudio de la influencia que ejercen las variables operativas de este tratamiento térmico (composición química, temperaturas y tiempos de austenizado y austemperizado) sobre la cinética de la transformación, posee una relevante importancia tecnológica, ya que conduce a establecer los parámetros operativos más adecuados para obtener microestructuras que permitan lograr las mejores propiedades mecánicas en una determinada pieza.

Como se ha descrito en el capítulo anterior, la cinética de las transformaciones en el austemperizado, así como la influencia que los distintos aleantes ejercen sobre ella, han sido estudiadas sobre la base de mediciones experimentales de la evolución del porcentaje de austenita retenida, la concentración de carbono y la variación de dureza. Sin embargo son muy escasos los estudios realizados tendientes a determinar valores de parámetros cinéticos, tales como la constante de velocidad de reacción.

Por otra parte, los procesos de producción actuales de las fundiciones de hierro contemplan el uso de chatarra de acero y retornos de fundición, por lo que el Mn se encuentra siempre presente en variados porcentajes. Por este motivo, resulta de interés determinar la influencia que este elemento ejerce sobre la cinética de la transformación.

Al mismo tiempo, los efectos de la morfología del grafito sobre la cinética del austemperizado no han sido estudiados exhaustivamente, encontrándose en la bibliografía consultada escasos datos referidos a los parámetros cinéticos que gobiernan la transformación.

También es importante destacar que la ampliación del campo de aplicaciones de las ADI, ha abierto la necesidad de estudiar la estabilidad de la estructura ausferrítica a temperaturas sub-cero, ya que la información disponible es insuficiente y contradictoria. Esto obedece a que en muchas aplicaciones industriales es necesario combinar alta resistencia mecánica con alta ductilidad y tenacidad, y la eventual transformación de la austenita retenida a martensita puede producir un notable cambio en las propiedades mecánicas del material.

3.2 Objetivos generales

Los objetivos de la presente tesis se han planteado teniendo en cuenta los motivos antes mencionados y contemplando dos aspectos principales:

- 1) Contribuir al entendimiento de la fisicoquímica de la transformación de austemperizado, a través de la determinación de los parámetros cinéticos propios de la misma,

evaluando al mismo tiempo la influencia de factores tales como temperatura de austemperizado, morfología de grafito y tenor de aleantes, en particular Mn.

2) Estudiar la estabilidad de la estructura ausferrítica a temperaturas sub-cero, dada la importancia tecnológica que en los últimos años ha cobrado el desarrollo de piezas fabricadas en FE, y posteriormente austemperizadas (ADI).

3.3 Objetivos particulares

El plan trazado contempla los siguientes objetivos particulares:

- Estudiar la cinética de la Etapa I del austemperizado en FV de alto y bajo Mn, determinando la constante de velocidad de la transformación y cuantificando el efecto que dicho elemento ejerce sobre la misma.
- Determinar la variación de la cinética de austemperizado con la temperatura de tratamiento.
- Analizar la influencia que ejerce la morfología del grafito vermicular, aún poco utilizado, sobre la cinética de austemperizado, en comparación con el grafito esferoidal, de amplia aplicación.
- Estudiar cualitativa y cuantitativamente la estabilidad de la austenita retenida y su posible transformación a martensita hasta temperaturas de -196°C .
- Estudiar la incidencia de las posibles transformaciones de la austenita retenida sobre las propiedades mecánicas.

4.1 Materiales y equipos

Las coladas de FV y FE fueron producidas empleando un horno de inducción de media frecuencia (4 KHz, 40 KVA) con crisol de alúmina, utilizándose las siguientes materias primas:

- ✓ Chapa de acero de composición C = 0,06%, Si = 0,2%, Mn = 0,1%, P = 0,01% y S = 0,02%,
- ✓ Grafito para ajustar la composición de carbono.
- ✓ FeSi (75% en peso de Si) y FeMn (60% en peso de Mn) para ajustar las composiciones de Si y Mn, respectivamente.
- ✓ FeSiMgCeCa [Spheroalloy N° 2 (MR)] para producir la modificación morfológica del grafito.

La modificación para obtener grafito esferoidal se realizó mediante el tratamiento del metal líquido en cuchara, utilizando 1,2% de Spheroalloy N° 2 (MR).

La producción de la FV se realizó mediante el método de hipoesferoidización [Stefanescu, 1988], consistente en el agregado de aleaciones de Mg a fin de lograr un Mg residual comprendido entre 0,015 y 0,025%. El tenor de la adición es función del contenido de S en el líquido. En este caso se empleó 0,45% de Spheroalloy N°2, para un porcentaje de S de 0,02%. En ambos tipos de fundiciones, la temperatura de tratamiento del baño para lograr la modificación morfológica del grafito fue de 1450°C. Posteriormente, en ambos casos el líquido fue inoculado con 0,4% de FeSi.

Los materiales usados en los distintos ensayos fueron extraídos de bloques “Y” (Norma ASTM A-395) colados en moldes de arena.

Las observaciones metalográficas y los estudios mediante espectroscopia Mössbauer, se realizaron a partir de muestras cilíndricas mecanizadas a tamaños de 20 mm de diámetro y 3 mm de espesor.

Para los ensayos de tracción se emplearon probetas estandarizadas según la norma ASTM E-8 de 6.25 mm de diámetro.

Los procesos de austenizado correspondientes a los tratamientos térmicos se realizaron en un horno mufla de 3,3 KW de potencia y temperatura máxima de trabajo de 1200°C.

Los tratamientos isotérmicos de austemperizado se llevaron a cabo en un horno de sales, a base de nitritos y nitratos de potasio y sodio, de 1,9 KW de potencia y 33,5 litros de capacidad, con un sistema calefactor consistente en una resistencia eléctrica externa y control de temperatura proporcional.

Las observaciones metalográficas se realizaron empleando un banco metalográfico Reichter Met II.

4.2 Descripción de las técnicas experimentales empleadas

4.2.1 Espectroscopía Mössbauer

La espectroscopía Mössbauer es una técnica que permite caracterizar fases cristalinas, basada en la absorción resonante de rayos gamma por parte de los núcleos atómicos.

La generación de rayos gamma puede ser explicada considerando que aún los núcleos estables presentan estados excitados, esto es, configuraciones en las que los mismos tienen alguna energía discreta adicionada. Estos núcleos excitados, para alcanzar el estado estable, pueden emitir la energía extra en forma de rayos gamma. Estos rayos son radiaciones electromagnéticas con propiedades idénticas a las de los rayos X; no tienen carga eléctrica y no pueden ser desviados por campos eléctricos y magnéticos. Cuando los rayos gamma atraviesan la materia, son absorbidos o dispersados primariamente por las colisiones ocasionales con electrones. Aquellos rayos gamma que no son absorbidos o dispersados fuera del haz, continúan propagándose con su energía original.

La base del efecto Mössbauer consiste en la emisión de rayos gamma por los núcleos radioactivos de la fuente, y la subsiguiente reabsorción de los mismos por otros núcleos del mismo tipo situados en el absorbente. Los niveles nucleares son afectados por la distribución de carga y por campos magnéticos extranucleares. Midiendo estos pequeños cambios se puede deducir información respecto del entorno de los núcleos sonda, tales como el ^{57}Fe .

La figura 4.1 esquematiza los procesos de emisión y absorción nuclear. A la izquierda se representa el núcleo emisor, pasando de su estado excitado al fundamental emitiendo rayos gamma, los que son absorbidos por otro núcleo que pasa a un estado excitado.

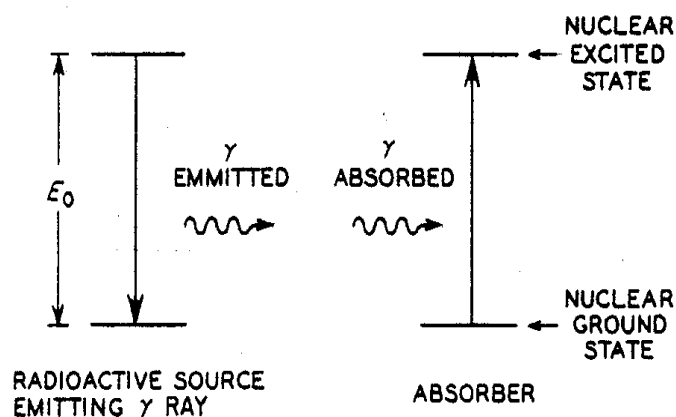


Figura 4.1. Esquema de los eventos producidos durante la espectroscopía Mössbauer. [Fuente: Ron, (1976)].

Las características más salientes del proceso de absorción resonante de rayos gamma pueden resumirse en lo siguiente:

1) Debido a que los anchos de banda de los niveles de energía involucrados son muy estrechos ($\Delta E \cdot \tau \cong h$), los rayos gamma emitidos por un dado núcleo pueden ser absorbidos sólo por núcleos del mismo tipo, ya que cualquier otro isótopo tendrá una energía de absorción (correspondiente a sus estados excitados) diferente. De este modo, las experiencias son absolutamente específicas a un isótopo en particular, sin que se produzcan interferencias de otros isótopos o elementos.

2) Dado que esta absorción resonante es un proceso puramente nuclear, su existencia es inherentemente independiente de características tales como simetría o carácter metálico, las que algunas veces interfieren cuando se usan otras técnicas resonantes.

3) Las perturbaciones de los niveles de energía nuclear observables por el efecto Mössbauer surgen de las capas de los primeros vecinos de un ión. Así, la información obtenida proviene de una zona del orden de 10 a 15 Å alrededor de la sonda.

Estos pequeños cambios en la posición de los niveles nucleares hace que las diferentes transiciones deban ser "sintonizadas". Esto se logra moviendo la fuente de rayos gamma en forma controlada, y así por efecto Doppler, se aumenta o disminuye la energía de los fotones. La figura 4.2 ilustra este proceso, donde la línea de absorción es obtenida por el barrido a distintas velocidades de la fuente.

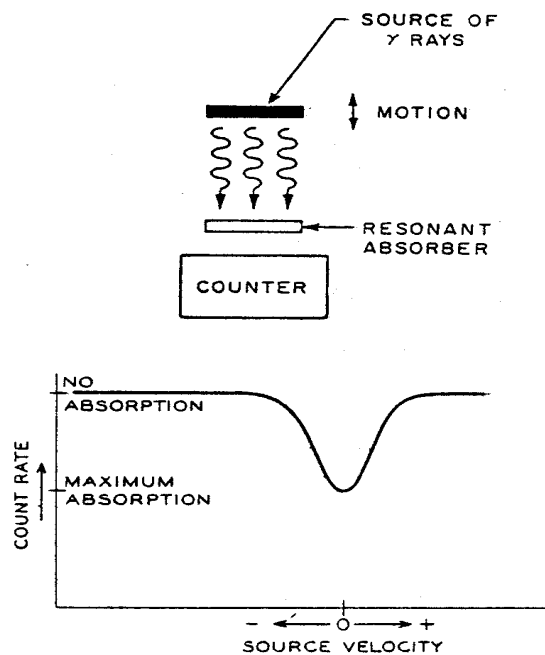


Figura 4.2. Esquema del sistema de medición de un espectro Mössbauer en geometría de transmisión. [Fuente: Ron, (1976)].

Cuando el fotón tiene la energía adecuada para ser absorbido, la creciente absorción produce un descenso en el número de rayos gamma transmitidos a través del absorbente, por lo que el nivel de conteo decrece produciéndose una depresión que representa el efecto Mössbauer.

Existen dos tipos de información que se obtiene del espectro Mössbauer: las líneas de energía absoluta y relativa que son determinadas por los efectos electrónicos sobre los niveles de energía nuclear. Estos efectos son tomados en conjunto como "parámetros hiperfinos", y son el corrimiento isomérico, la interacción hiperfina cuadrupolar (interacción eléctrica) y la interacción dipolar magnética (interacción magnética).

La figura 4.3 muestran cómo estos efectos desdoblan los niveles nucleares del ^{57}Fe , el isótopo más comúnmente usado para obtener el efecto Mössbauer.

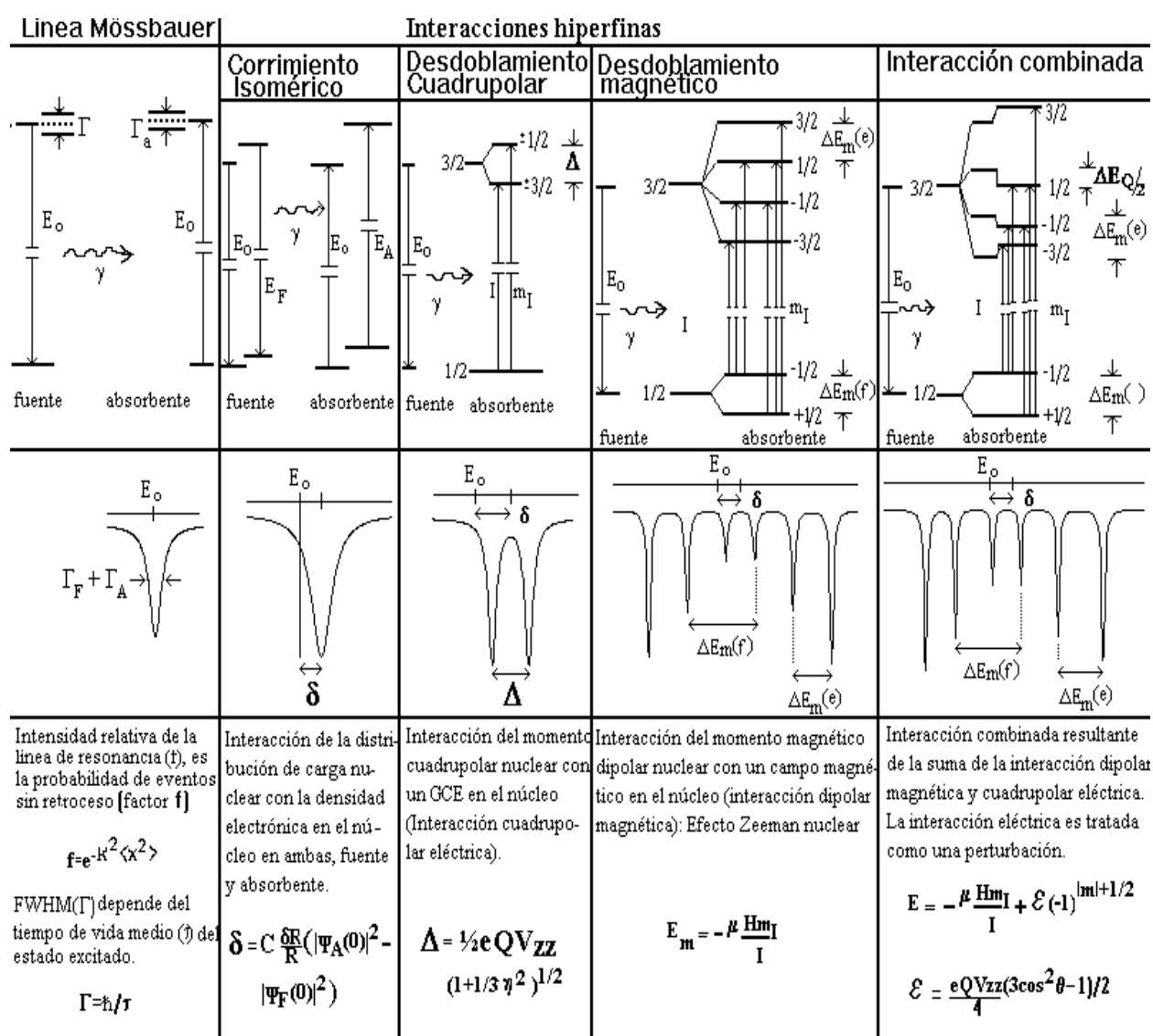


Figura 4.3. Niveles de energía del ^{57}Fe para los distintos efectos Mössbauer. [Fuente: Gonser, (1975)]

4.2.1.1 Interacción del núcleo atómico con el entorno (Monopolo eléctrico)

La presencia de electrones dentro del volumen nuclear produce el corrimiento de los niveles nucleares. Este efecto se cuantifica mediante el **corrimiento isomérico (δ)**. Este parámetro provee información sobre la densidad electrónica, y por lo tanto sobre el estado de oxidación del ión estudiado.

Para un núcleo esférico uniformemente cargado, de radio R , la energía de interacción es proporcional a la diferencia de la densidad electrónica total entre el núcleo activo Mössbauer en la fuente (ρ_s) y en el absorbente (ρ_a). Por lo que el corrimiento isomérico se expresa de la siguiente forma:

$$\delta = \frac{2}{5} \pi Z e^2 (R_e^2 - R_g^2) (\rho_a - \rho_s) \quad (4.1)$$

En la ecuación (4.1), Z es el número atómico, e la carga del electrón, R_e el radio nuclear en el estado excitado y R_g el radio nuclear en el estado fundamental.

En casos en los que no es real considerar al núcleo como una esfera uniformemente cargada, el corrimiento isomérico se establece como:

$$\delta = \frac{4}{3} \pi Z e^2 (\langle r^2 \rangle_e - \langle r^2 \rangle_g) (\rho_a - \rho_s) \quad (4.2)$$

donde $\langle r^2 \rangle$ es el radio cuadrado medio.

4.2.1.2 Interacciones cuadrupolar eléctrica y dipolar magnética

Conjuntamente con los cambios en los niveles energéticos nucleares, producidos por la presencia de electrones en el sitio del núcleo, los niveles pueden ser desdoblados por la presencia de gradientes de campo eléctrico extra-nucleares. Estos desdoblamientos conducen a un número de posibles energías de absorción, asociadas a un número de líneas en el espectro absorbente.

La figura 4.3 muestra cómo para el ^{57}Fe , el estado excitado ($I = 3/2$) y el estado estable ($I = 1/2$) se desdoblan para producir dos líneas de absorción (doblete) debido a la interacción entre el momento cuadrupolar nuclear y el gradiente de campo eléctrico.

El acoplamiento cuadrupolar se origina a partir del hecho de que el núcleo no es perfectamente esférico, sino que puede ser de forma elipsoidal, ya sea alargado, o aplanado por los polos, como se ilustra en la figura 4.4. Entonces se produce un acoplamiento entre el momento cuadrupolar y el gradiente de campo eléctrico. La separación entre los niveles desdoblados es proporcional a ambos parámetros.

4.2.1.3 Dipolo magnético ó efecto Zeeman

Esta interacción hiperfina se produce a partir del acoplamiento del momento magnético nuclear con los campos magnéticos externos al núcleo, resultando un desdoblamiento de los estados nucleares base y excitado si poseen un spin nuclear $I > 0$. Como en el caso del acoplamiento cuadrupolar, la interacción magnética resulta del producto de un término nuclear y un término proveniente del entorno atómico.

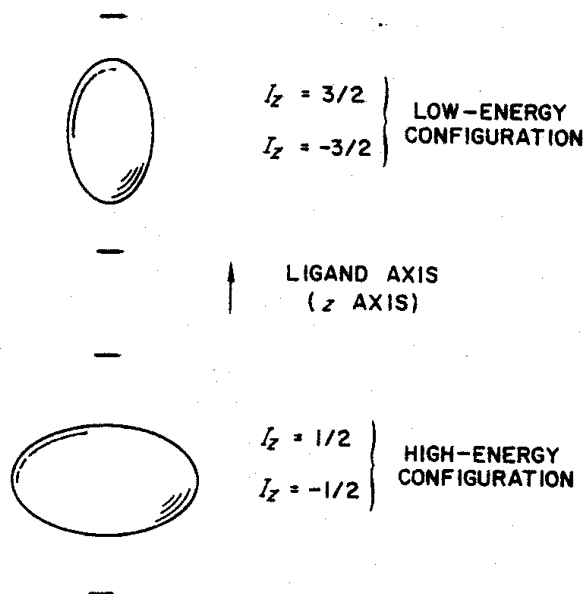


Figura 4.4. Acoplamiento del momento cuadrupolar nuclear con las cargas vecinas. [Fuente: Ron, (1976)].

4.2.1.4 Aplicación de la espectroscopía Mössbauer a la metalurgia, en particular a aleaciones ferrosas

La espectroscopía Mössbauer, utilizada en metalurgia desde 1966 [Rohn, (1976)], es una técnica no destructiva aplicable en general a muestras en estado sólido con apropiado contenido de ^{57}Fe . La alta sensibilidad de esta técnica permite detectar la influencia de los átomos que rodean a un átomo de Fe sobre los niveles nucleares de dicho elemento. A partir de las interacciones hiperfinas antes descritas, es posible identificar las distintas fases que se encuentran presentes en la muestra. Es por ello que esta técnica resulta apropiada para identificar fases como ferrita, austenita, martensita y fases intermetálicas que puedan encontrarse en aleaciones ferrosas. Dichas fases, además de ser identificadas por los parámetros hiperfinos, también pueden distinguirse por sus propiedades magnéticas, siendo que las fases del Fe cambian su magnetismo de acuerdo a las distancias Fe-Fe. Por consiguiente, la austenita es fácilmente distinguible por su comportamiento paramagnético a temperatura ambiente, mientras que la ferrita y la martensita presentan un comportamiento magnético.

La información obtenida de los espectros Mössbauer, se deduce de la interacción de los momentos nucleares y el potencial externo, detectándose seis señales, a saber:

Tres señales correspondientes a la fase no magnética (austenita):

- 1) Átomos de Fe sin átomos de C primeros vecinos (F_{R00}).
- 2) Átomos de Fe con un átomo de C como primer vecino (F_{R10}).
- 3) Átomos de Fe con n átomos de C como segundos vecinos (F_{R0n}).

Tres señales correspondientes a una fase magnética (ferrita y/o martensita):

- 4) F^M_1 , sitios de ferrita ó martensita sin átomos de carbonos primeros vecinos.
- 5 y 6) F^M_2 y F^M_3 , átomos de Fe en sitios de martensita con uno ó más átomos de carbonos como vecinos.

4.2.2 Difracción de Rayos X. Método de Rietvelt

Este método, desarrollado por Hugo Rietveld [Rietveld., (1969)], fue pensado para refinar estructuras cristalinas usando datos de difracción de neutrones. Actualmente se ha extendido su uso para realizar análisis sobre estructuras, defectos cristalinos, medición de parámetros reticulares y análisis cuantitativo en difracción de polvos por Rayos X.

El método consiste en comparar, punto a punto, las intensidades experimentales correspondientes a todo el espectro, con las intensidades calculadas en base a un determinado modelo de estructura cristalina, efectos ópticos de difracción, factores instrumentales y otras características de la muestra. Los parámetros incluidos en el modelo utilizado son refinados hasta obtener el mejor ajuste de cuadrados mínimos de los miles de intensidades pertenecientes al difractograma.

La cantidad minimizada es el residual R_y :

$$R_y = \sum_i w_i (y_i^{obs} - y_i^{cal})^2 \quad (4.3)$$

donde $w_i = 1/y_i^{obs}$ es el peso estadístico, y_i^{obs} la intensidad experimental correspondiente a la estructura analizada y y_i^{cal} la intensidad calculada de acuerdo a un modelo de estructura cristalina.

La sumatoria es sobre todos los puntos del diagrama de rayos X, con las intensidades calculadas según la siguiente expresión:

$$y_i^{cal} = \sum_p S_p \sum_K L_K |F_K|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_K) P_K A + y_{bi} \quad (4.4)$$

donde S_p es el factor de escala de la fase p , K representa los índices de Miller para una reflexión de Bragg, L_K contiene los factores de Lorentz, polarización y multiplicidad, ϕ es la función del perfil de la reflexión, P_K es la función de orientación preferencial, A es un factor de absorción, F_K es el factor de estructura de la K -ésima reflexión de Bragg, mientras que y_{bi} es la intensidad del fondo en el punto i .

La secuencia de refinamiento comienza con el ajuste del corrimiento en 2θ por desplazamiento vertical de la muestra y el fondo.

Posteriormente se refinan secuencialmente, para cada fase, los factores de escala, las constantes de celda, los parámetros para el cálculo del ancho a la mitad de la altura (FWHM), los coeficientes de la función de pico (pseudo Voight), y la orientación preferencial con la función de March.

El análisis cuantitativo se realiza a partir de los factores de escala refinados para cada fase (S_i) de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$W_i = \frac{S_i (ZMV)_i / \tau_i}{\sum_p S_p (ZMV)_p / \tau_p} \quad (4.5)$$

donde W es la fracción en peso, S el factor de estructura, Z el número de moléculas por celda unidad, M el peso molecular V el volumen de la celda y τ el factor de corrección por absorción másica de las partículas, siendo todos los parámetros correspondientes a la fase i .

Debido a que las muestras analizadas en el presente trabajo no eran en polvo, no se pudo introducir un patrón interno de constante de red conocida, para realizar el ajuste del corrimiento en 2θ por desplazamiento vertical de la muestra con exactitud. Por tal motivo, las muestras se analizaron con un paso de 0.04° .

El parámetro más significativo utilizado para controlar el ajuste es el residual del perfil pesado R_{wp} , el cual se expresa como:

$$R_{wp} = 100 \sqrt{\frac{\sum_i w_i (y_i^{obs} - y_i^{cal})^2}{\sum_i w_i (y_i^{obs})^2}} \quad (4.6)$$

Para un buen refinamiento, el R_{wp} final debe ser similar al residual esperado R_{exp} , expresado como:

$$R_{exp} = 100 \sqrt{\frac{(N - P + C)}{\sum_i w_i (y_i^{obs})^2}} \quad (4.7)$$

donde N es el número total de puntos utilizados, P el número de parámetros refinados y C el número de restricciones.

Los valores típicos de R_{wp} van desde un bajo porcentaje para refinamientos de perfiles de difracción de neutrones, hasta un 15 a 30% para refinamientos por Rayos X, dependiendo del tiempo de conteo usado al coleccionar los datos, del grado de orientación preferencial y del número de parámetros refinados.

El error estadístico del método para la cuantificación del porcentaje de fase está estimado en $\pm 5\%$ en peso.

CAPÍTULO 5: ESTUDIOS SOBRE LA CINÉTICA DE LA ETAPA I DEL AUSTEMPERIZADO EN FUNDICIONES VERMICULARES: INFLUENCIAS DE LA MORFOLOGÍA DEL GRAFITO, DEL CONTENIDO DE Mn Y DEL CICLO TÉRMICO

5.1 Introducción

Como ya se anticipara en la sección 2.1, las transformaciones de fases que se producen durante el austemperizado se desarrollan en tres etapas. En la Etapa I, la austenita se transforma en ferrita, de morfología acicular, y en austenita enriquecida en carbono, en una reacción que se puede sintetizar de la siguiente forma: $\gamma_{Fe} \rightarrow \alpha_{Fe} + \gamma_{Fe}(hc)$

La precipitación de las agujas de ferrita genera la “reyección” de los átomos de carbono hacia la austenita circundante, que al enriquecerse en este elemento incrementa su estabilidad debido al descenso de la temperatura de transformación martensítica (M_s). La transformación progresa hasta que ambas fases alcanzan un equilibrio metaestable, a partir del cual, se inicia un período de estabilidad estacionaria (Etapa II), llamado “meseta” o “plateau”, caracterizado metalográficamente por una estructura comúnmente llamada “ausferrita” constituida precisamente por ferrita, de morfología acicular, y austenita de alto contenido de carbono. Interrumpiendo el tratamiento en esta zona, se obtienen las mejores propiedades mecánicas, esto es, alta resistencia mecánica y buena ductilidad. Si en cambio se mantiene la pieza a la temperatura del tratamiento isotérmico por tiempos más largos, puede observarse que la Etapa II finaliza cuando la austenita de alto carbono comienza a descomponerse en ferrita y carburos, fases termodinámicamente más estables, pero cuya presencia produce una disminución de la tenacidad y la ductilidad. Este proceso tiene lugar a lo largo de la etapa identificada como Etapa III. Para ejemplificar los efectos de las distintas etapas del austemperizado sobre las propiedades mecánicas, la figura 5.1 ilustra la evolución de la ductilidad a lo largo de las mismas.

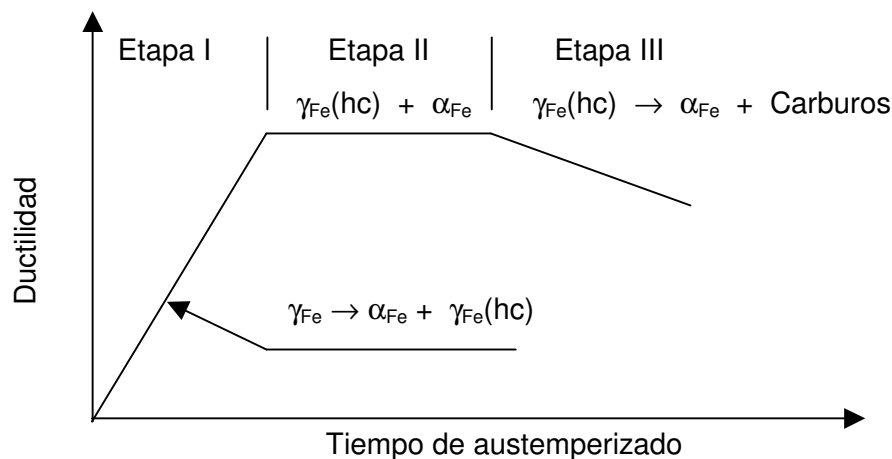


Figura 5.1. Evolución de la ductilidad con el tiempo de austemperizado.

De acuerdo a la teoría de nucleación sólido-sólido [Aaronson y Lee, (1975)] la fuerza impulsora para la nucleación de una nueva fase es proporcional al cambio de energía libre volumétrica y a la energía de deformación volumétrica, mientras que la energía libre interfacial de los “clusters” actúa como barrera para este proceso. Expresiones reportadas por Doherty [Doherty, (1996)] dan cuenta de la influencia de la temperatura sobre el proceso de nucleación, indicando que a medida que el subenfriamiento crece, la energía libre volumétrica se incrementa, promoviendo una mayor velocidad de nucleación.

Por otro lado, varios autores han estudiado el crecimiento de las agujas de ferrita a partir de una matriz austenítica desde un punto de vista teórico, proponiendo que la velocidad de crecimiento de dichas agujas es proporcional a la velocidad de difusión de los átomos de carbono en la austenita [Zener, (1949), Aarón, (1970), Kaufman y Radcliffe, (1962)].

Experimentalmente, la cinética de una transformación se analiza en función de la fracción de fase transformada $[X(t)]$, según expresiones del siguiente tipo:

$$X(t) = 1 - \exp(-k.t)^n \quad (5.1)$$

donde k es una constante cinética que involucra a la velocidad de la transformación, t el tiempo de transformación y n el exponencial de tiempo. Esta fórmula se denomina de Johnson-Mehl-Avrami (JMA), y es frecuentemente usada para representar datos experimentales y analizar la cinética de precipitación desde una fase subenfriada, donde la transformación presenta una curva sigmoideal [Christian, (1970)]. En el caso del austemperizado de fundiciones de hierro, el estudio de la cinética de la transformación contribuye a la determinación de los tiempos necesarios para alcanzar óptimas propiedades mecánicas.

En el presente capítulo se estudiará la influencia que la morfología del grafito, el contenido de Mn y el ciclo térmico ejercen sobre la cinética de la Etapa I de la transformación.

La morfología del grafito tiene una considerable importancia en la cinética del austemperizado ya que las intercaras grafito/matriz actúan como centros para la nucleación de las agujas de ferrita. Por otro lado, el Mn es uno de los elementos que siempre se encuentra presente en las fundiciones de hierro, ya sea porque se incorpora con la materia prima (chatarra de acero, arrabio, retornos de fundición) en porcentajes variables, o bien porque en ciertos casos se adiciona como elemento aleante. Sabiendo que el Mn retrasa la cinética del austemperizado [Kovacs, (1991)], se propone cuantificar su efecto sobre los parámetros cinéticos “ k ” y “ n ” de la ecuación 5.1. Al mismo tiempo se determinará la dependencia térmica de estos parámetros estudiando muestras austemperizadas a distintas temperaturas.

Los resultados obtenidos en FV serán comparados con los obtenidos en FE por otros autores [Liu et. al, (1994)], a fin de evaluar la influencia de la morfología de grafito.

La reacción de austemperizado se analizará midiendo la evolución de la fracción de austenita enriquecida en carbono $[\gamma_{Fe}(hc)]$ mediante espectroscopía Mössbauer, técnica

analítica considerada apropiada para realizar estudios cuantitativos de transformaciones de fase [Ron, (1976)].

5.2 Desarrollo experimental

El estudio de la cinética de la Etapa I del austemperizado y la influencia que el Mn ejerce sobre ella, se realizó empleando probetas de FV obtenidas a partir de dos coladas cuyas composiciones químicas se detallan en la Tabla 1.

Tabla 5.1. Composición química de las FV estudiadas en % en peso.

Identificación	C	Si	Mn	P	S
FV (Alto Mn)	3,40	2,35	0,58	0,012	0,02
FV (Bajo Mn)	3,52	2,10	0,11	0,010	0,03

La caracterización de la fase grafito, se realizó a través del conteo de partículas por unidad de área y se midió el perímetro de la interfaz grafito/matriz mediante un analizador de imágenes (Anali SYS .DOCU) adosado a un microscopio óptico Reichter modelo Mef 2.

Los tratamientos térmicos de austemperizado se realizaron a temperaturas de 300, 325, 350 y 400°C, previo austenizado a 900°C, durante una hora. Los tiempos de austemperizado analizados fueron de 1, 2, 4, 5, 10, 20 y 30 minutos, a fin de poder determinar la cinética de la Etapa I de la transformación.

Posteriormente al tratamiento térmico, las probetas fueron preparadas para ser analizadas mediante espectroscopía Mössbauer, reduciéndose su espesor hasta 60 μm mediante técnicas convencionales de desbaste, siendo finalmente pulidas con pasta de diamante con granulometrías variables entre 6 y 1 μm , progresivamente.

Los espectros Mössbauer se obtuvieron por transmisión, usando una fuente de $^{57}\text{CoRh}$ de aproximadamente 5 mCi (milicurie) de intensidad, siendo registrados en un espectrómetro estándar de aceleración constante de 512 canales. Para analizar en detalle las diferentes fases presentes en las muestras, se registraron dos sets de espectros, uno obtenido con velocidades comprendidas entre -8 y +8 mm/s y el otro con velocidades comprendidas entre -2 y +2 mm/s. En los espectros correspondientes a las mayores velocidades, los subespectros magnéticos fueron medidos usando tres diferentes interacciones hiperfinas, F^M_1 , F^M_2 y F^M_3 , cuyos parámetros promedio fueron los siguientes: $H_1 = 33 \text{ T}$, $\delta_1 = 0,01 \text{ mm/s}$; $H_2 = 31 \text{ T}$, $\delta_2 = 0,04 \text{ mm/s}$ y $H_3 = 27 \text{ T}$, $\delta_3 = 0,1 \text{ mm/s}$. La evolución de las mencionadas interacciones, para las dos fundiciones estudiadas, se ilustra en el Anexo I.

Los subespectros no-magnéticos, fueron analizados mediante un doblete cuadrupolar y una línea simple, ya que la complejidad de la fase austenita hace que la misma no pueda resolverse en este rango de velocidades, por lo que el estudio de esta fase se realizó con los espectros de menor rango de velocidades. Todos los corrimientos isoméricos se refirieron a los

estándar correspondientes a 298 K. Los espectros fueron analizados usando el perfil de Voigt [Rancourt et. al, (1993)] y ajustados con líneas de forma Lorentzianas, mediante un programa de cuadrados mínimos no lineales.

Las mediciones de dureza se realizaron mediante el procedimiento Vickers, empleando una carga de 30 Kg.

5.3 Resultados y discusión

5.3.1 Caracterización de la fase grafito

La microestructura de las FV estudiadas fue caracterizada midiendo la cantidad de partículas de grafito por unidad de área (N), el perímetro promedio (P) y la interfaz grafito/matriz (L) estimada como el producto (N x P). Los resultados que se detallan en la Tabla 5.2 son el promedio de las mediciones efectuadas en cinco campos distintos.

Tabla 5.2. Parámetros estructurales del grafito.

Identificación	N (partículas/mm ²)	P (mm)	L (mm/mm ²)
Alto Mn	104	0,20	19,7
Bajo Mn	82	0,20	15,9

Si bien los perímetros promedio de las partículas de grafito resultaron similares en ambas fundiciones, el mayor número de partículas de grafito en la FV de alto Mn, atribuible probablemente a un mayor rendimiento de la inoculación, determinó que esta fundición posea una mayor cantidad de interfaz grafito/matriz (L) con respecto a la de bajo Mn.

5.3.2 Estudio de la cinética de austemperizado

La cinética de la Etapa I del austemperizado en ambas FV, se analizó midiendo la variación de la fracción de austenita retenida en función de los tiempos de austemperizado, usando espectroscopía Mössbauer.

En la figura 5.2, se presentan los espectros obtenidos en el rango de velocidades comprendido entre -8 y +8 mm/s correspondientes a las muestras austemperizadas a 350 °C, a tiempos de 1, 10 y 30 minutos. A partir de estos espectros se obtuvieron los parámetros hiperfinos de cada una de las fases presentes en la muestra y las fracciones relativas de las mismas, deducidas en función del área encerrada bajo los picos correspondientes a cada interacción. Los picos centrales corresponden a la fase no-magnética que caracteriza a la austenita, mientras que los restantes seis picos corresponden a las componentes magnéticas atribuidas a las fases ferrita y/o martensita.

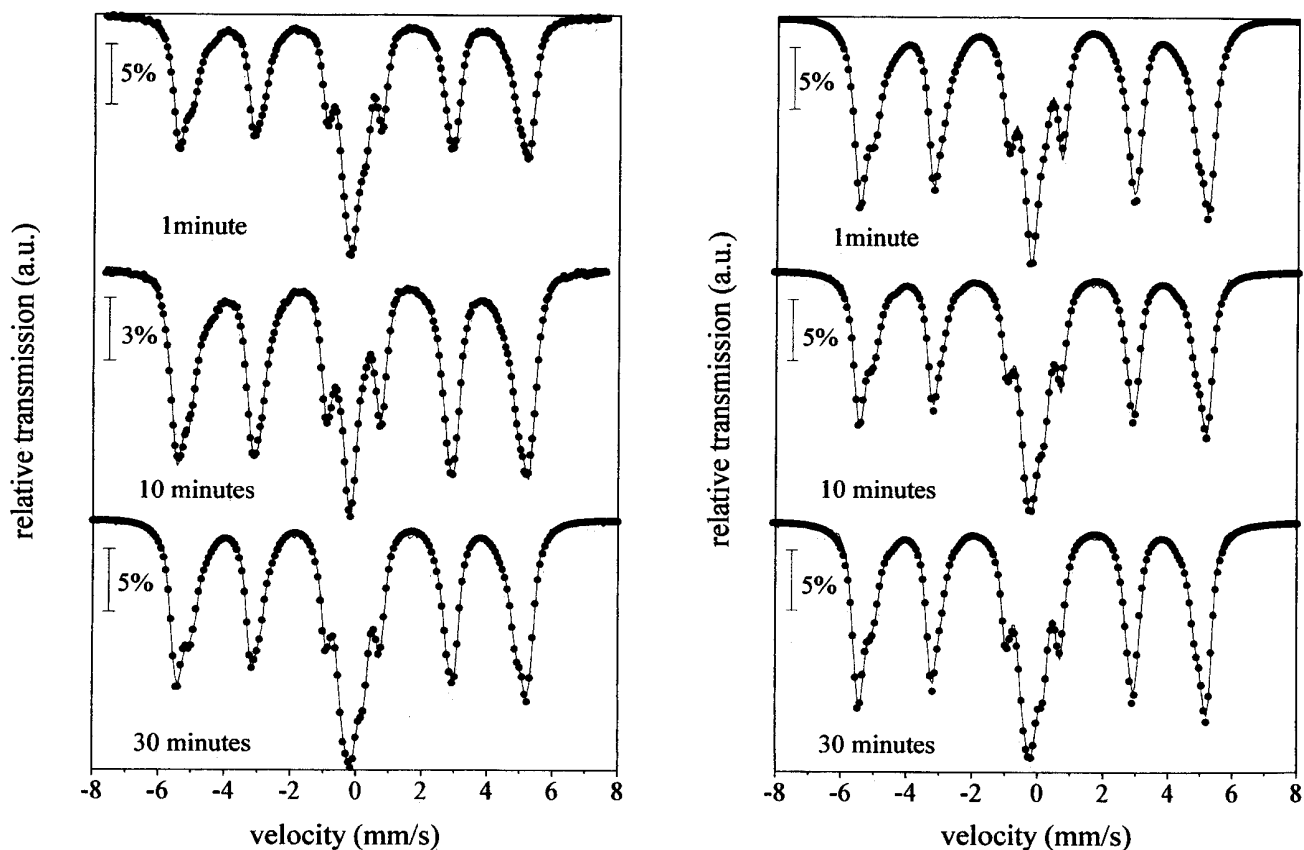


Figura 5.2. Espectros Mössbauer de alta calibración correspondientes a la FV de alto Mn (izquierda) y a la de bajo Mn (derecha).

El progreso de la transformación para dicha temperatura de austemperizado, está representado mediante la evolución de la fracción de austenita retenida, graficada en la figura 5.3.

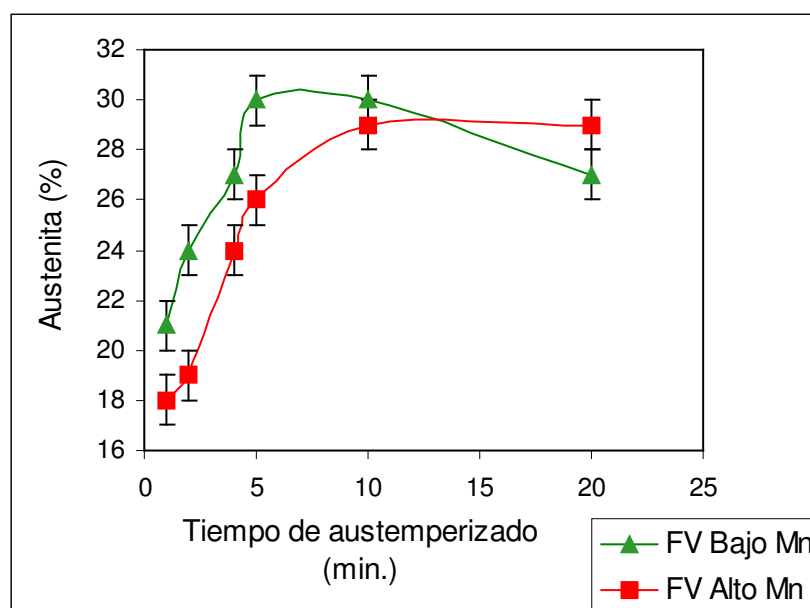


Figura 5.3. Evolución de austenita retenida en las muestras austemperizadas a 350°C.

En esta figura se aprecia una primera evidencia del efecto del Mn, ya que si bien los porcentajes de austenita retenida correspondientes al plateau fueron aproximadamente iguales en ambas fundiciones, la evolución de esta fase fue más rápida en la FV de bajo Mn, a pesar de tener una menor cantidad de interfaz grafito/matriz, como se indicara en la Tabla 5.2, y por ello, menor cantidad de centros potenciales de nucleación. Por lo tanto, se podría deducir que en esta fundición la cinética fue más rápida como consecuencia del menor contenido de Mn, lo que implicaría que este elemento de aleación prolonga el tiempo necesario para completar la Etapa I. Esta conducta se repite para el resto de las temperaturas analizadas, que se ilustran en la figura 5.4.

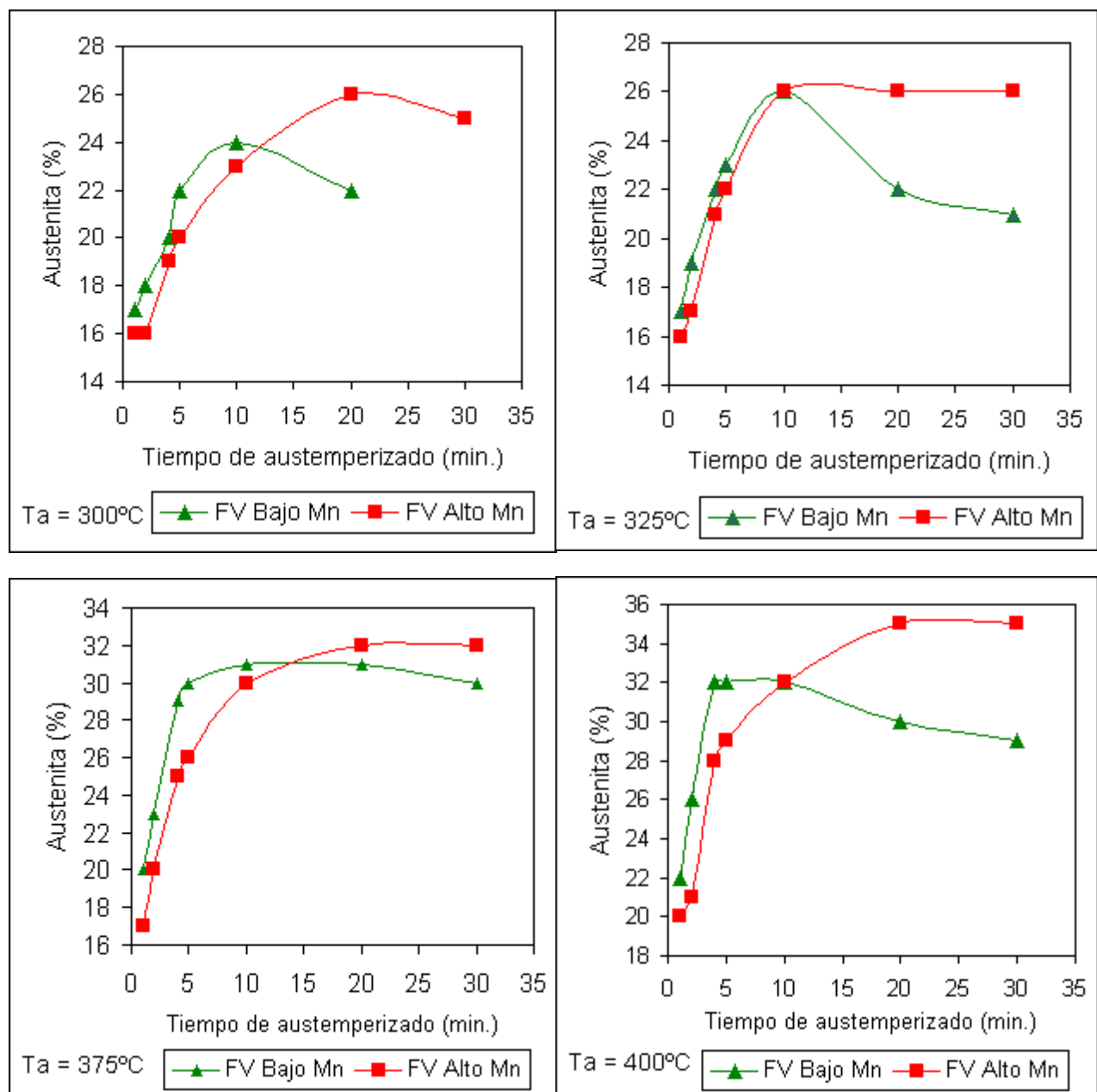


Figura 5.4. Evolución de austenita retenida para cada una de las Ta analizadas.

Un hecho muy importante de destacar, que también se desprende de las mencionadas figuras es que la extensión de la Etapa II, donde se obtienen las mejores propiedades mecánicas, fue muy reducida en la FV de bajo Mn, observándose para los tiempos de austemperizado analizados, el descenso del porcentaje de austenita retenida. Esto marcaría la descomposición de la austenita de alto carbono en ferrita y carburos, lo que sería señal del inicio de la Etapa III. El estrecho período de tiempo de la ventana de trabajo indicaría que la austemperabilidad de las fundiciones sin aleantes sería muy baja. En la bibliografía consultada se han encontrado escasos datos sobre la extensión de la Etapa II en fundiciones sin alear. Bayati y co-autores [Bayati et al., (1994)], han estudiado los tiempos de duración de la misma en FV y FE de bajo Mn (0,06%), pero aleadas con Cu y Cu – Ni, en el rango de temperaturas entre 300 y 400°C, encontrando para las FV que los tiempos de la ventana de trabajo disminuyeron a medida que aumentaba la temperatura de austemperizado. Como también queda reflejado en las figuras 5.3 y 5.4, el incremento de la fracción de austenita presentó una conducta sigmoïdal, típica de las reacciones que involucran procesos de nucleación y crecimiento, lo cual hace factible el estudio de la cinética de la transformación mediante el formalismo de JMA, representada en la ecuación (5.1) [Christian, (1965) y Liu et. al, (1994)]. La fracción transformada X(t) de dicha ecuación puede ser definida como:

$$X(t) = \frac{f_{\gamma}(t) - f_{\gamma}(0)}{f_{\gamma}(f) - f_{\gamma}(0)} \quad (5.2)$$

siendo $f_{\gamma}(0)$ la fracción de austenita a tiempo cero, $f_{\gamma}(t)$ la fracción de austenita a tiempo t y $f_{\gamma}(f)$ la fracción de austenita al final de la transformación.

Como ya se indicara, el parámetro n es el exponencial del tiempo y determina las condiciones de nucleación y crecimiento, mientras que k es la constante de velocidad de la reacción y está asociada con las velocidades de nucleación y crecimiento.

El cálculo de estos parámetros puede realizarse linealizando la ecuación (5.1), de lo que resulta la siguiente expresión:

$$\lg \lg [1 - X(t)]^{-1} = (n \cdot \lg k + \lg \lg e) + n \cdot \lg t \quad (5.3)$$

De la ecuación (5.3) surge que n representa la pendiente de la recta, mientras que k se encuentra dentro del término correspondiente a la ordenada al origen. De modo que graficando el doble logaritmo en función del $\lg t$, tal como se ilustra en la figura 5.5, se obtendrán los valores de k y n .

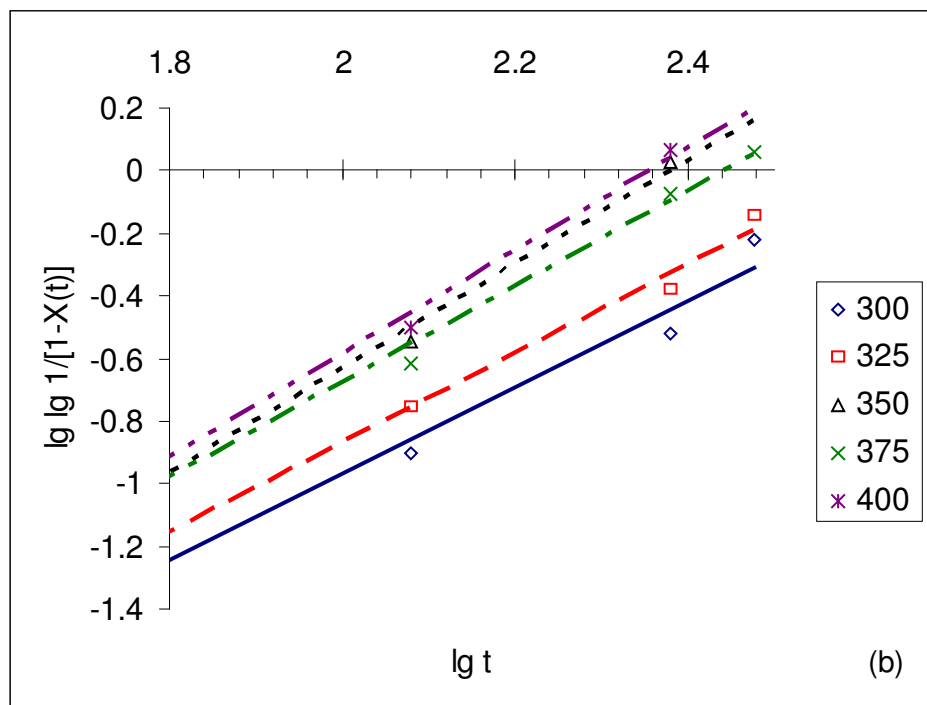
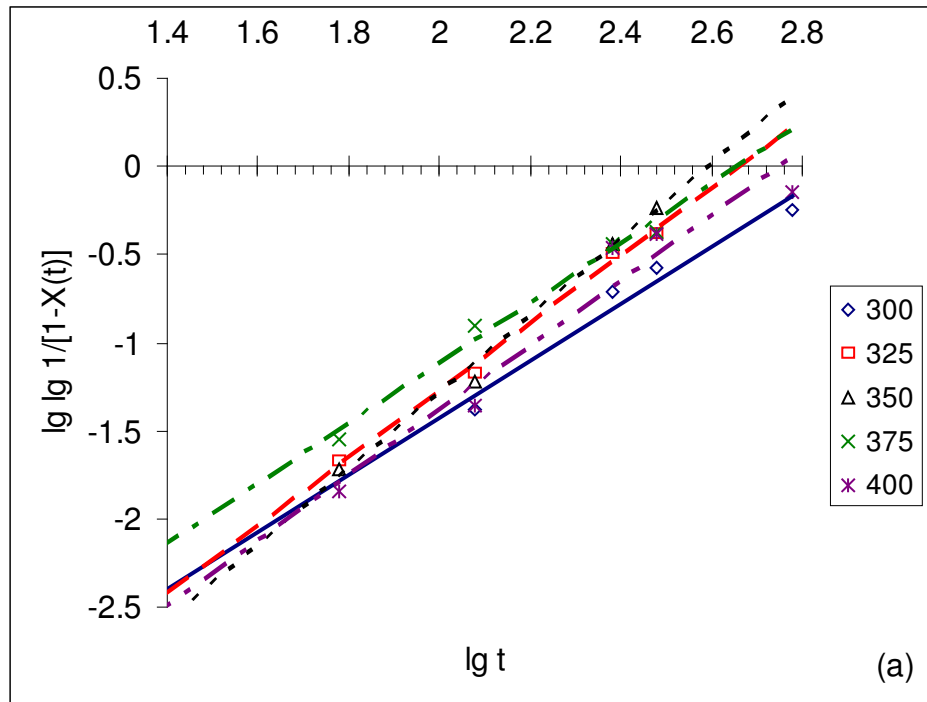


Figura 5.5. Linealización de (JMA), (a) FV de alto Mn y (b) FV de bajo Mn.

Los valores de k y n hallados a partir de la figura 5.5 se detallan en la Tabla 5.3.

Tabla 5.3. Valores de k y n .

Ta (°C)	FV Alto Mn		FV Bajo Mn	
	k (1/s)	n	k (1/s)	n
300	$2,4_4 \times 10^{-3}$	1,2 ₂	$3,4_2 \times 10^{-3}$	1,2 ₁
325	$3,1_7 \times 10^{-3}$	1,5 ₂	$4,2_2 \times 10^{-3}$	1,6 ₁
350	$4,9_4 \times 10^{-3}$	2,4 ₂	$5,5_1 \times 10^{-3}$	1,8 ₂
375	$3,4_2 \times 10^{-3}$	1,7 ₁	$5,0_6 \times 10^{-3}$	1,6 ₁
400	$2,9_2 \times 10^{-3}$	1,6 ₃	$6,3_{10} \times 10^{-3}$	1,6 ₂

De acuerdo a Christian [Christian, (1970)], valores de n comprendidos entre 1,5 y 2,5 implican un crecimiento controlado por difusión (en las etapas iniciales del proceso) y velocidad de nucleación decreciente. Los valores de n hallados para las dos fundiciones estuvieron comprendidos entre 1,40 y 2,2, por lo que no se observa ninguna influencia del contenido de Mn sobre este parámetro, deduciéndose que las condiciones bajo las que se desarrolló la transformación fueron similares en ambas fundiciones, y corresponden a procesos de transformación con difusión de corto alcance.

El efecto del Mn sobre la cinética puede ser evidenciado mediante la constante de velocidad de reacción k . En efecto, los datos de la Tabla 5.3, muestran que los valores de k son sensiblemente mayores en la FV de bajo Mn, lo que corresponde a una cinética más rápida. Por lo tanto, se puede suponer que esto se debe a que el Mn produce dos efectos: a) retarda la nucleación de las agujas de ferrita y (b) disminuye la velocidad de difusión del carbono en la austenita [Kovacs, (1991)]. Este último efecto provoca la disminución en la velocidad de crecimiento de las agujas de ferrita, ya que la misma está gobernada, precisamente, por la velocidad a la que los átomos de carbono, expulsados de ellas, difunden en la austenita circundante [Rouns y Rundman, (1987)]. Otro dato importante de destacar, es que en la FV de alto Mn el parámetro k presentó un valor máximo a 350°C, mientras que en la de bajo Mn presentó dos valores máximos, a 350°C y a 400°C, respectivamente.

De acuerdo a la bibliografía [Doherty, (1996), Cahn y Greer, (1996)], la ecuación de JMA brinda sólo una información general de la cinética de una transformación y los análisis pueden estar sujetos a errores de interpretación, por lo que se recomienda que los mismos sean complementados con estudios microscópicos. Las figuras 5.6 a 5.8 ilustran los análisis microestructurales realizados, tendientes a verificar los resultados obtenidos mediante la mencionada ecuación. La primera de estas figuras ilustra la diferencia de cinéticas en ambas fundiciones, representadas por las muestras austemperizadas a 350°C, durante 2 minutos. En

ellas resalta la mayor cantidad de agujas de ferrita en la FV de bajo Mn (figura 5.6 b), como consecuencia del mayor nivel de nucleación y avance de la transformación, hecho que se corresponde con los mayores valores de k obtenidos para esta fundición. Por otro lado, se observa que la nucleación de agujas de ferrita se produjo mayoritariamente en la interfaz austenita/grafito, y en menor medida en los bordes de grano austeníticos.

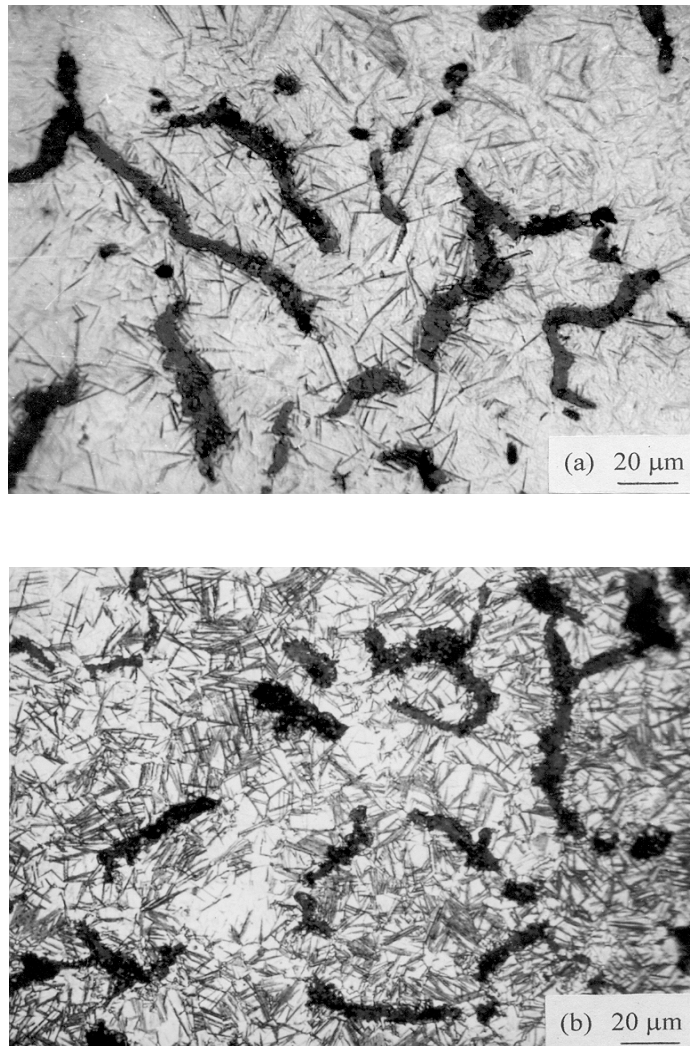


Figura 5.6. Micrografías correspondientes a: (a) FV de alto Mn y (b) FV de bajo Mn, austemperizadas a 350°C, durante 2 minutos.

Las figura 5.7 muestra las microestructuras correspondientes a la FV de alto Mn obtenidas para un tiempo de austemperizado de 10 minutos, a distintas temperaturas de austemperizado.

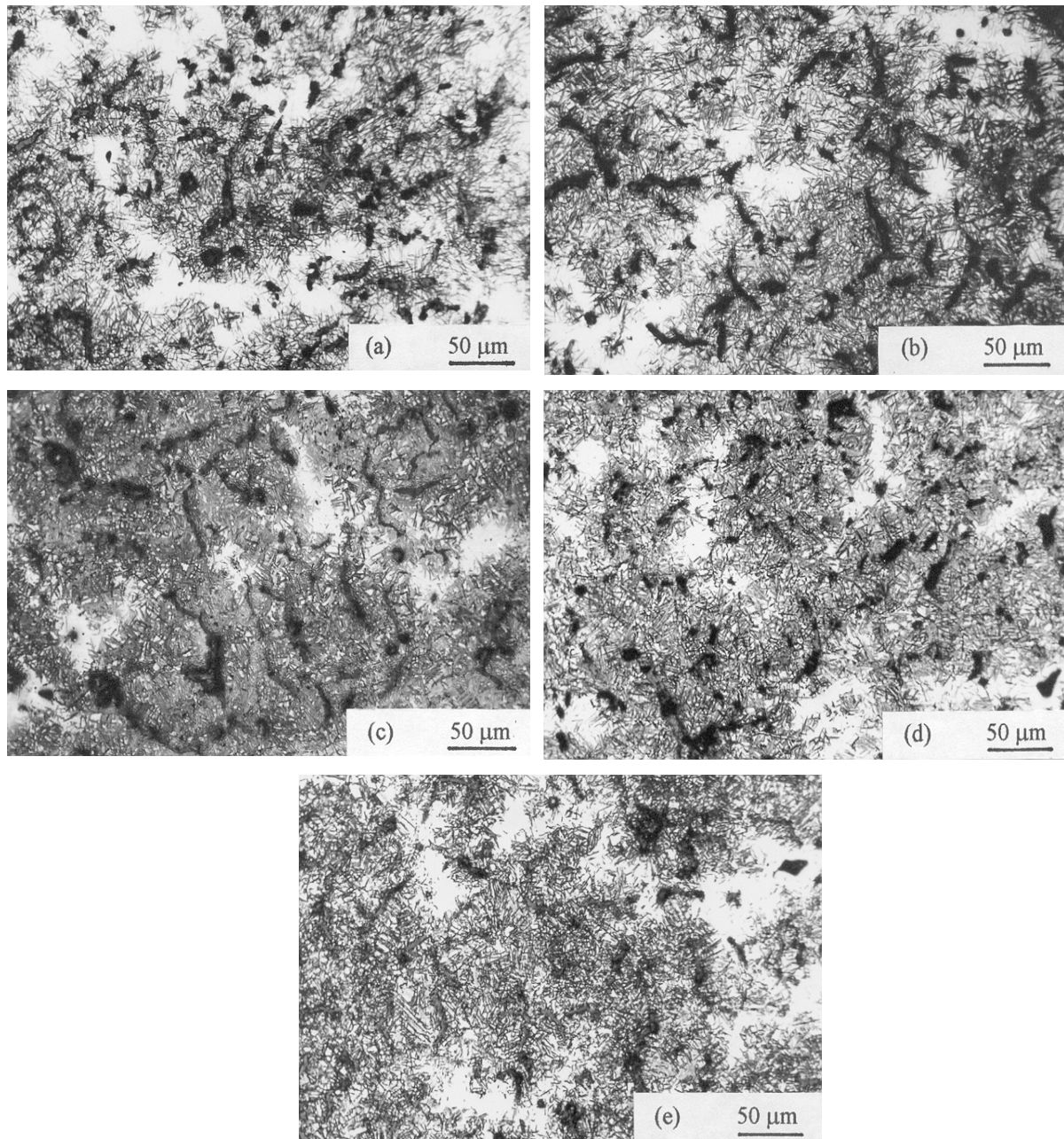


Figura 5.7. Micrografías correspondientes a la FV de alto Mn, austemperizadas durante 10 minutos a: (a) 300 °C, (b) 325 °C, (c) 350 °C, (d) 375 °C y (e) 400 °C.

La figura (c), correspondiente a la muestra austemperizada a 350 °C, denota claramente el mayor avance de la transformación, en coincidencia con el máximo valor de k reportado en la Tabla 5.3, mientras que en las muestras austemperizadas a 300 °C y 400 °C [figuras (a) y (e), respectivamente], el grado de avance de la transformación ha sido significativamente menor.

De igual modo, en la figura 5.8 se muestran las microestructuras propias de la FV de bajo Mn, austemperizadas durante 5 minutos, apreciándose un mayor avance de la transformación a 350 °C y 400 °C, figuras (c) y (e) respectivamente, tal como lo indicaran los respectivos valores de la constante de velocidad de reacción.

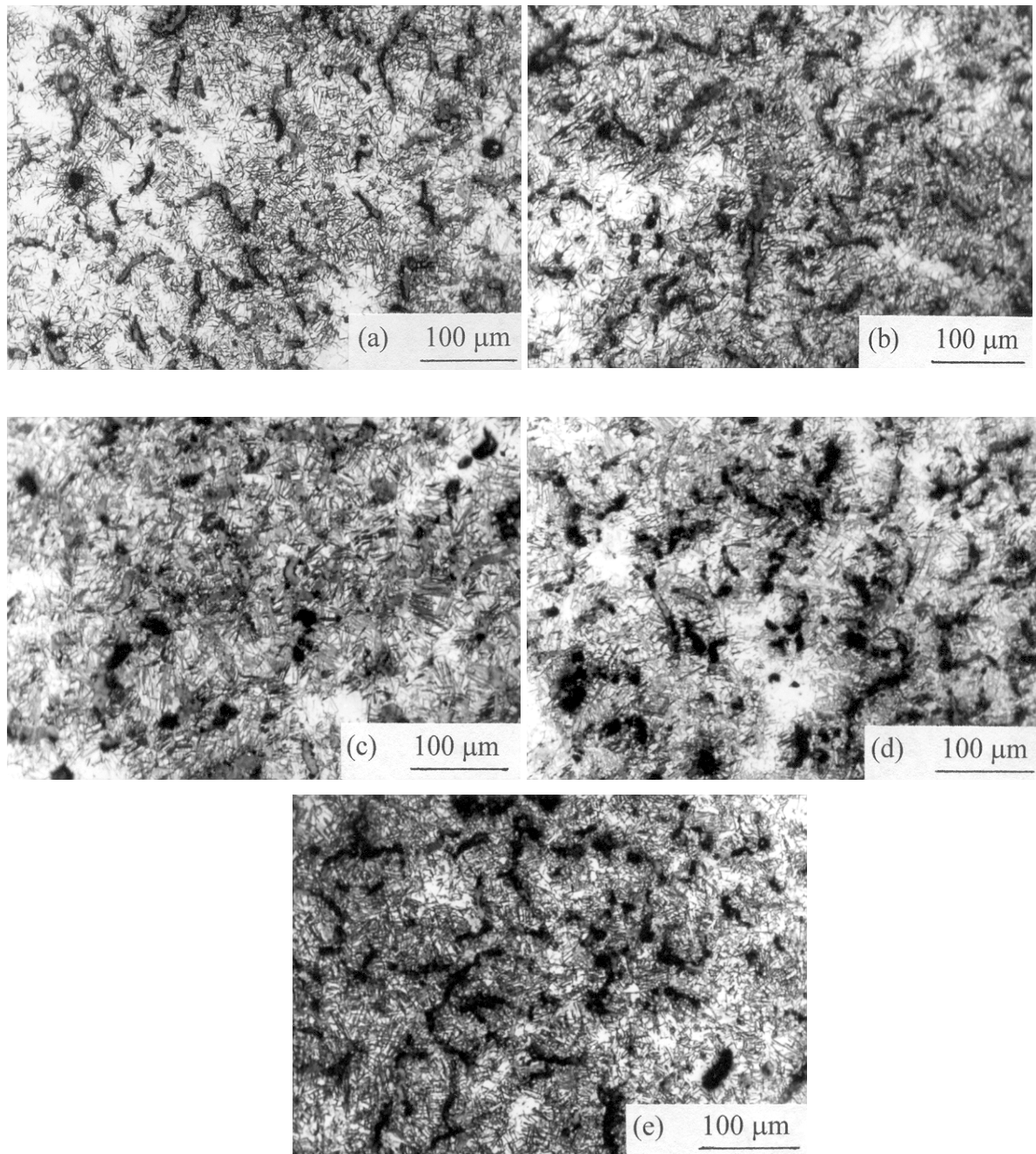


Figura 5.8. Micrografías correspondientes a la FV de bajo Mn, austemperizadas durante 5 minutos a: (a) 300 °C, (b) 325 °C, (c) 350 °C, (d) 375 °C y (e) 400 °C.

La cinética de la Etapa I del austemperizado también ha sido evaluada midiendo la disminución de la dureza como consecuencia del aumento de la cantidad de ausferrita, y por ende, la disminución de la cantidad de martensita con el tiempo de tratamiento. Como ya se expresara en la sección 2.2, el método está basado en la determinación del tiempo para el cual la dureza es cien unidades mayor que el valor de dureza correspondiente al “plateau”, cuando se ha alcanzado el total de la transformación, estimándose que dicho tiempo corresponde a un avance del 60 al 80% de la misma.

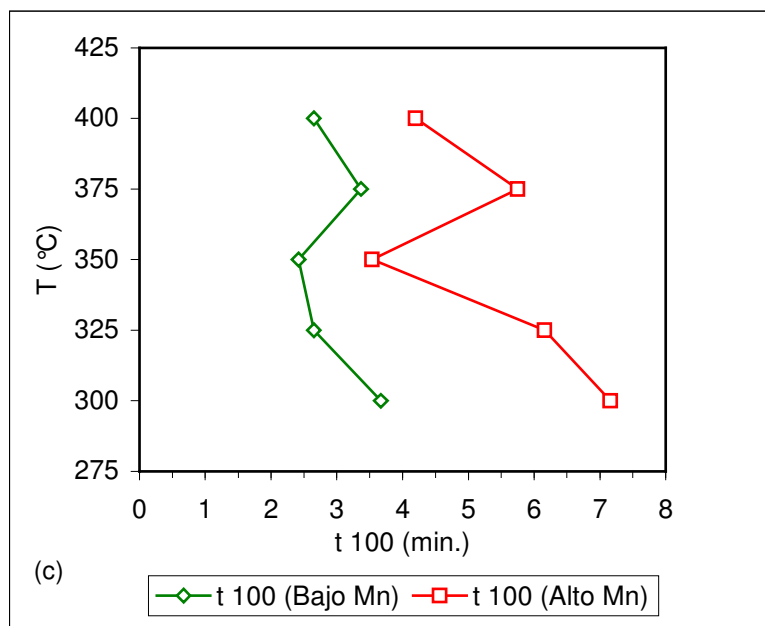
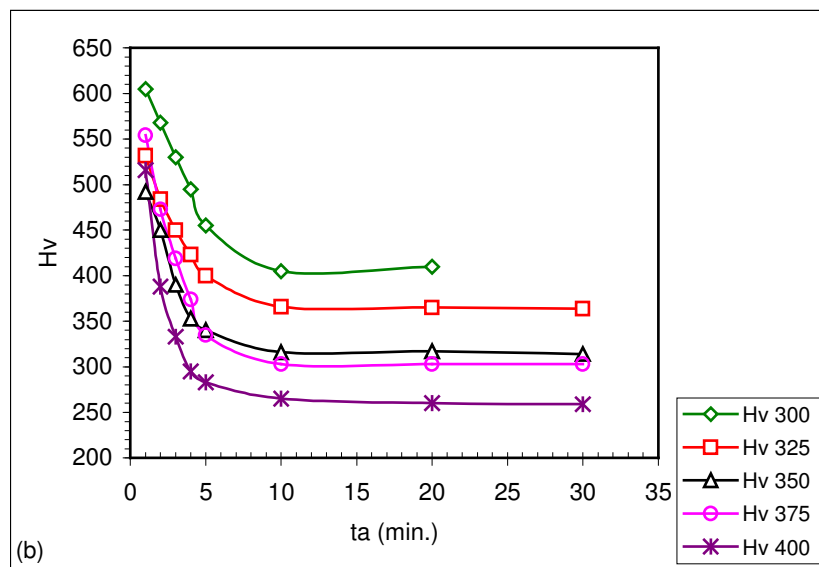
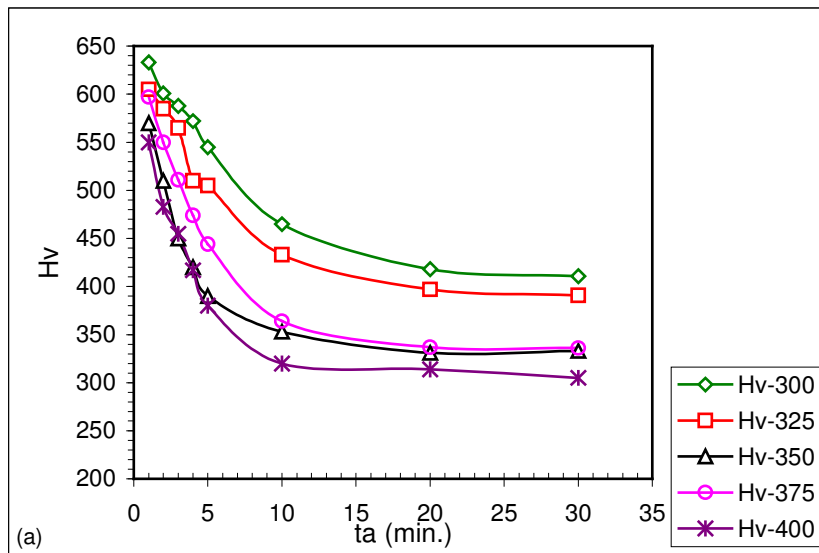


Figura 5.9. (a) Evolución de la dureza con en tiempo de austemperizado en la FV de alto Mn, (b) Idem FV bajo Mn y (c) Tiempo estimado para alcanzar el 60 – 80% de la transformación.

En la figura 5.9 (a) y (b) se muestra la evolución de la dureza con el tiempo de austemperizado para cada una de las temperaturas estudiadas en ambas fundiciones, mientras que en la figura (c) se representan los tiempos t_{100} para los cuales se obtuvo la mencionada dureza. El resultado de las mediciones indica que en la FV de bajo Mn, los tiempos más cortos en lograr que la transformación avance entre el 60 y 80% se obtuvieron en las muestras austemperizadas a 350 °C y 400 °C, mientras que en la FV de alto Mn lo propio ocurrió a 350 °C.

La figura 5.9 (c) también ratifica la influencia del Mn sobre la cinética, notándose que los tiempos para alcanzar el mencionado porcentaje de avance de la transformación fueron menores en la FV de bajo Mn, en todo el rango de temperaturas estudiado.

Estos resultados coinciden con los análisis metalográficos y reafirman los valores de las constantes k calculadas mediante la ecuación de JMA.

5.3.3 Dependencia de la velocidad de transformación con la temperatura

La dependencia térmica de la velocidad de la transformación puede evaluarse graficando los valores de k registrados en la Tabla 5.3 en función de la temperatura, como se observa en la figura 5.10.

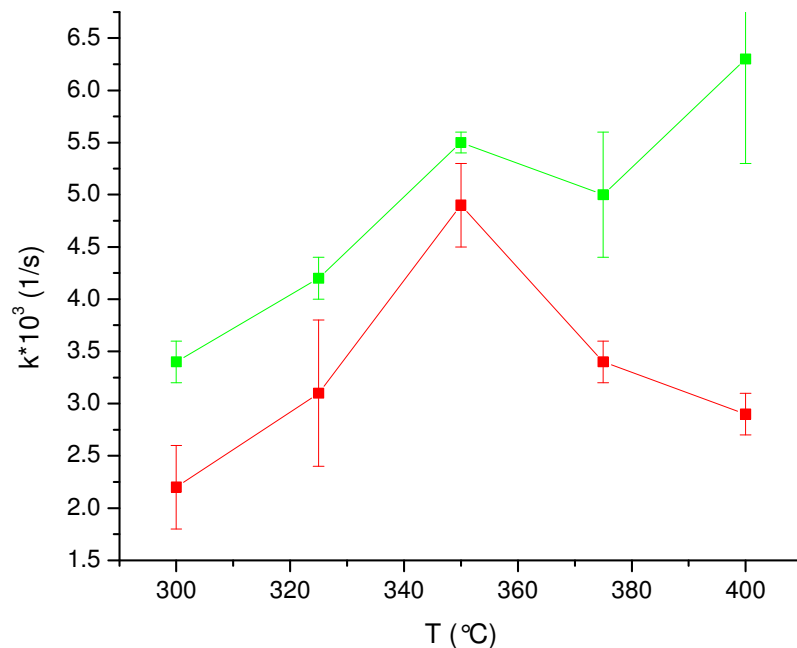


Figura 5.10. Variación del k vs. T (Verde: FV Bajo Mn, Rojo: FV Alto Mn)

Como ya se ha mencionado, los valores de k correspondientes a la FV de alto Mn presentaron un pico a 350 °C, lo que implica una mayor velocidad de transformación a esa temperatura, mientras que los correspondientes a la FV de bajo Mn, además de un pico a

350 °C, presentaron la tendencia hacia otro pico similar por encima de 400 °C. De acuerdo a estos resultados, podría afirmarse que en ambos casos, la constante de velocidad de la transformación no sigue una ley lineal del tipo de la ecuación de Arrhenius, respecto de la temperatura. La explicación de este comportamiento puede encontrarse en la dependencia de los procesos de nucleación y crecimiento con la temperatura. La velocidad de nucleación es directamente proporcional al sub-enfriamiento térmico (ΔT) [Doherty, (1996)], mientras que la velocidad de crecimiento es proporcional a la velocidad de difusión de los átomos de carbono en la austenita [Zener, (1949), Kaufman y Radcliffe, (1962), Aarón, (1970), Rouns y Rundman, (1987)]. A altas temperaturas, los procesos difusivos se aceleran promoviendo altas velocidades de crecimiento. Sin embargo, los bajos valores de ΔT hacen que las velocidades de nucleación sean lentas, por lo que será este último proceso quien controle la velocidad de la transformación. Un análisis similar de lo que ocurre a bajas temperaturas, conducirá a establecer que el mayor ΔT generará altas velocidades de nucleación. No obstante, la baja velocidad de crecimiento, debido a la menor difusividad de los átomos de carbono será la que controle la reacción. En consecuencia, es posible formular la hipótesis de que tanto a altas como a bajas temperaturas se tendrán las menores velocidades de transformación. El balance entre estas dos situaciones implica que la constante k experimentará un máximo a alguna temperatura intermedia, conducta que está manifestada en las curvas "C" de los diagramas Transformación-Temperatura-Tiempo (TTT) [Christian, (1970)].

5.3.4 Determinación de la concentración de carbono en la austenita. Evaluación de la fuerza impulsora de la transformación

La medición de la concentración de carbono en la austenita se realizó mediante espectros Mössbauer tomados en el rango de velocidades de -2 a $+2$ mm/s, donde el pico correspondiente a la austenita puede ser observado con mayor detalle. A modo de ejemplo, la figura 5.11 muestra los espectros correspondientes a las muestras austemperizadas a 350 °C, durante 1, 10 y 20 minutos, respectivamente. El pico central corresponde a la fase austenita, mientras que los picos externos están asociados a la fase ferrita y/o martensita.

Los análisis se realizaron usando el modelo de Genin [Uwakweh et. al, (1990)] para describir las diferentes configuraciones Fe-C en la red de austenita, asumiendo una solución sólida de tipo Fe_8C_{1-y} ($0 < y < 1$) e interacciones repulsivas entre átomos de carbono.

Los sub-espectros de austenita fueron reproducidos mediante tres interacciones hiperfinas asociadas a:

- a) Átomos de Fe sin átomos de carbono como primeros ni segundos vecinos (F_{T00}).
- b) Átomos de Fe con un sólo átomo de carbono como primer vecino (F_{T10}).

- c) Átomos de Fe sin átomos de carbono como primeros vecinos, pero con n átomos de carbono como segundos vecinos ($F_{\Gamma_{0n}}$), con $1 < n < 4$.

La notación $F_{\Gamma_{ij}}$ indica la fracción de austenita normalizada, siendo i, j los primeros y segundos átomos de carbono vecinos, respectivamente.

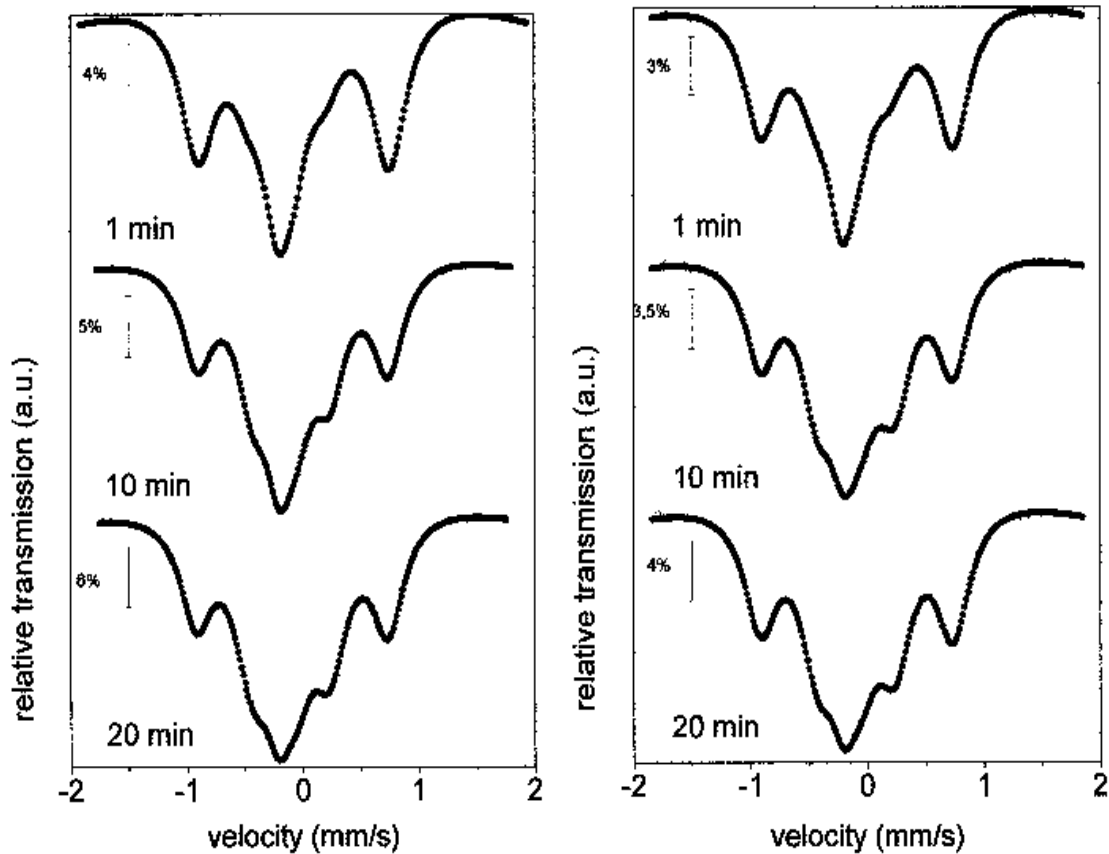


Figura 5.11. Espectros Mössbauer de baja velocidad. Izquierda FV de alto Mn, derecha FV de bajo Mn.

En los espectros de la figura 5.11, se observa que a medida que aumenta el tiempo de austemperizado, el área encerrada por el pico central se va incrementando, como consecuencia del aumento concentración de carbono en la austenita. Esta conducta se ve reflejada en el incremento en la interacción $F_{\Gamma_{10}}$ y en el descenso de la interacción $F_{\Gamma_{00}}$. La evolución de estos parámetros con el tiempo de austemperizado se detalla en la Tabla 5.4, que registra los resultados de las mediciones correspondientes a las series austemperizadas a 350 °C.

Tabla 5.4. Interacciones hiperfinas correspondientes a los espectros de baja velocidad.

FV de alto Mn

Tiempo (min.)	δ_{IS} (mm/s)	Δ (mm/s)	Γ (mm/s)	$F_{\Gamma 10}$ (%)	δ_{IS} (mm/s)	Γ (mm/s)	$F_{\Gamma 0n}$ (%)	δ_{IS} (mm/s)	Γ (mm/s)	$F_{\Gamma 00}$ (%)	F_{γ} (%)
1	- 0,03 ₁	0,65 ₁	0,40 ₁	39 ₁	0,04 ₁	0,26 ₂	17 ₁	- 0,1	0,33 ₁	44 ₁	18 ₁
2	- 0,02 ₁	0,64 ₁	0,40 ₁	46 ₁	0,05 ₁	0,27 ₂	17 ₁	- 0,1	0,32 ₁	37 ₁	18 ₁
3	0,00 ₁	0,66 ₁	0,38	44 ₂	0,06 ₁	0,32 ₄	18 ₁	- 0,1	0,31 ₁	38 ₁	23 ₂
4	0,00 ₁	0,67 ₁	0,35	44 ₁	0,06 ₁	0,37 ₄	21 ₁	- 0,1	0,33 ₁	35 ₁	24 ₁
5	0,00 ₁	0,67 ₁	0,34 ₁	44 ₁	0,06 ₁	0,39 ₃	23 ₁	- 0,1	0,33 ₁	33 ₁	26 ₁
10	0,01 ₁	0,67 ₁	0,35 ₁	48 ₁	0,05 ₁	0,38 ₂	23 ₁	- 0,1	0,32 ₁	29 ₁	29 ₁
20	0,00 ₁	0,67 ₁	0,33 ₁	58 ₁	0,07 ₁	0,33 ₂	17 ₁	- 0,1	0,33 ₁	25 ₁	29 ₁
30	0,01 ₁	0,66 ₁	0,38 ₁	61 ₂	0,06 ₁	0,37 ₄	19 ₁	- 0,1	0,31 ₁	20 ₁	28 ₂

FV de bajo Mn

Tiempo (min.)	δ_{IS} (mm/s)	Δ (mm/s)	Γ (mm/s)	$F_{\Gamma 10}$ (%)	δ_{IS} (mm/s)	Γ (mm/s)	$F_{\Gamma 0n}$ (%)	δ_{IS} (mm/s)	Γ (mm/s)	$F_{\Gamma 00}$ (%)	F_{γ} (%)
1	0,01 ₁	0,66 ₁	0,39 ₂	41 ₂	0,05 ₁	0,30 ₃	16 ₁	- 0,1	0,31 ₁	43 ₁	21 ₁
2	0,01 ₁	0,67 ₁	0,34 ₁	44 ₂	0,05 ₁	0,40 ₄	23 ₁	- 0,1	0,33 ₁	33 ₁	24 ₁
4	0,01 ₁	0,67 ₁	0,35	48 ₃	0,06 ₁	0,43 ₅	23 ₁	- 0,1	0,33 ₂	29 ₁	29 ₁
5	0,01 ₁	0,66 ₁	0,36 ₁	52 ₁	0,05 ₁	0,39 ₃	21 ₁	- 0,1	0,32 ₁	27 ₁	29 ₁
10	0,01 ₁	0,67 ₁	0,34 ₁	51 ₃	0,05 ₁	0,47 ₆	25 ₂	- 0,1	0,32 ₂	24 ₂	30 ₁
20	0,01 ₁	0,67 ₁	0,37 ₁	58 ₂	0,06 ₁	0,42 ₄	21 ₁	- 0,1	0,31 ₁	21 ₁	27 ₁
30	0,01 ₁	0,67 ₁	0,39 ₁	61 ₂	0,07 ₁	0,44 ₃	25 ₁	- 0,1	0,35 ₂	25 ₁	26 ₁

* Parámetros mantenidos fijos durante las mediciones.

A partir de las fracciones relativas normalizadas ($F_{\Gamma ij}$) y usando la usual suposición de que los factores Mössbauer-Lamb son los mismos para todos los sitios en la austenita, la concentración de carbono se determinó usando las probabilidades de ocupación sugeridos por Aarón [Aarón, (1970)], que establecen que: $f_{00} = 3y/4$; $f_{10} = 6/8(1-y)$; $f_{0n} = 0,25$

Las concentraciones promedio de carbono obtenidas a partir de las intensidades relativas asociadas a $F_{\Gamma 10}$ y $F_{\Gamma 00}$ se detallan en la Tabla 5.5.

Tabla 5.5. Evolución del contenido de carbono en función del tiempo de austemperizado.

ta (min.)	(% C) FV de Alto Mn				
	300 °C	325 °C	350 °C	375 °C	400 °C
1	1,34	0,81	1,23	1,23	1,11
2	-	0,96	-	-	1,39
3	-	-	1,42	1,55	-
4	1,39	1,08	1,48	1,60	1,51
5	-	1,27	1,51	-	-
10	-	1,41	1,65	1,74	1,63
20	1,72	-	1,89	1,86	1,61
30	1,79	1,54	1,92	-	1,58

Tabla 5.5. Continuación

(% C) FV de Bajo Mn					
ta (min.)	300 °C	325 °C	350 °C	375 °C	400 °C
1	1,32	1,16	1,29	1,44	1,70
2	1,46	1,25	1,51	1,48	1,94
4	1,65	1,46	1,65	1,70	-
5	-	1,62	1,75	1,75	2,08
10	-	1,81	1,79	-	-
20	1,97	1,89	1,96	1,94	-
30	1,86	2,01	2,14	-	1,96

La determinación del contenido de carbono permite hacer un análisis de la fuerza impulsora de la transformación, que tal como se analizara a partir de la figura 2.2, está asociada a la diferencia ($C_\gamma - C^{\gamma}$), donde C_γ es el máximo contenido de carbono de la austenita estabilizada durante el austemperizado y C^{γ} el contenido de carbono de la austenita a la temperatura de austenizado (T_γ). Este valor puede ser calculado usando la siguiente ecuación empírica [Neumann, (1965)]:

$$C^{\gamma} = -0,435 + 0,335 \times 10^{-3} T_\gamma + 1,61 \times 10^{-6} T_\gamma^2 + 0,006 (\% \text{ en peso de Mn}) - 0,11 (\% \text{ en peso de Si}) + 0,14 (\% \text{ en peso de Cu}) + \dots \quad (5.4)$$

Los valores de C^{γ} obtenidos fueron 0,92 (% en peso) para la aleación de alto Mn y 0,94 (% en peso) para la de bajo Mn, mientras que los valores de C_γ se tomaron de la Tabla 5.5.

Los valores hallados de ($C_\gamma - C^{\gamma}$) se representan en la figura 5.12, donde se observa una mayor fuerza impulsora para la transformación en la FV de bajo Mn en todo el rango de temperaturas estudiado.

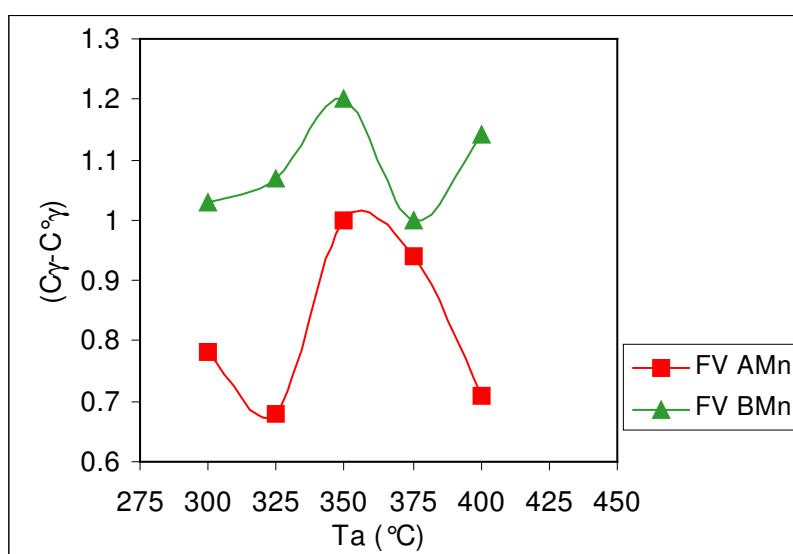


Figura 5.12. Fuerza impulsora expresada a través de la diferencia ($C_\gamma - C^{\gamma}$) para las temperaturas de austemperizado estudiadas.

De la figura 5.12, se desprende otro detalle importante, como es el hecho de que las temperaturas a las que se registraron los mayores valores de fuerza impulsora en ambas fundiciones, coinciden con aquellas donde se observaron los máximos valores de k , reportados en la Tabla 5.3.

5.3.5 Influencia de la morfología del grafito en la cinética de la transformación

A efectos de evaluar la influencia de la morfología del grafito en la cinética del austemperizado, se compararon los parámetros cinéticos obtenidos en las FV estudiadas en la presente tesis con los reportados por Liu [Liu, (1994)] en FE de similar composición química. Los parámetros se cotejaron entre 350°C y 400°C, rango en el cual se encontraron disponibles los datos correspondientes a las FE. En la Tabla 5.6 se registran los valores correspondientes al exponencial de tiempo n hallados para ambas fundiciones. Los mismos se encuentran comprendidos en el rango de valores entre 1 y 2,2, lo que indica que, tanto para la FE como para la FV, el tipo de transformación corresponde a procesos similares de nucleación con difusión de corto alcance.

Tabla 5.6. Valores del exponencial del tiempo n para FV y FE.

Ta (°C)	FV (0,11% Mn)	FE (0,28% Mn)	FV (0,58% Mn)	FE (0,55% Mn)
350	1.8	1.3	2.4	1.2
375	1.6	1.4	1.7	1.2
400	1.6	1.3	1.8	1

Las mayores diferencias se apreciaron en los valores de la constante k , que para las FV fueron sensiblemente mayores respecto de las FE, tal como se aprecia en la figura 5.13.

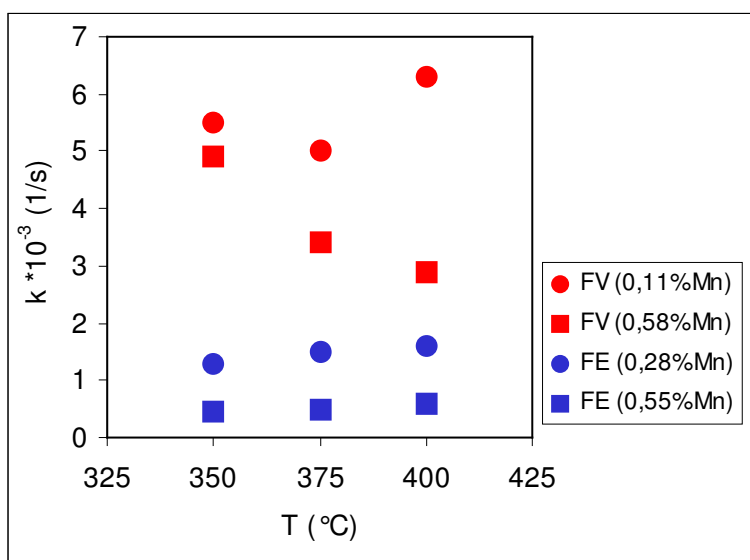


Figura 5.13. Valores de k para FV y FE con distintos contenidos de Mn.

La diferencia en los valores de k puede ser atribuida a las distintas características morfológicas de la fase grafito en una y otra fundición. El factor más importante a tener en cuenta es la interfaz grafito/matriz, ya que la misma actúa como centro de nucleación de la ferrita. Como ya se indicara en la sección 2.2, Riposan y Chisamera [Riposan y Chisamera, (1990 y 1991)] determinaron que dicha interfaz es entre 2 y 3 veces mayor en las FV, por lo que se deduce que la velocidad de nucleación de las agujas de ferrita será mayor en esta fundición. Para corroborar estos resultados, se prepararon muestras de FV y FE de igual composición química (C = 3,4%, Si = 2,4%, Mn = 0,2%), las que fueron austemperizadas a 360°C, durante tiempos comprendidos entre 1 y 10 minutos.

La caracterización de la fase grafito se realizó midiendo el perímetro de la interfaz grafito/matriz en ambas fundiciones. El promedio de las mediciones realizadas en cinco campos distintos indicaron que en la FE el perímetro de la interfaz fue de 10 mm/mm², mientras que en la FV fue de 19 mm/mm², casi dos veces mayor que el de la FE, en concordancia con los datos reportados por Riposan y Chisamera.

La influencia de la interfaz en el proceso de nucleación se analizó en las muestras austemperizadas durante 1 minuto, tiempo para el cual se estima que la transformación se encuentra en su estadio inicial. Las microestructuras obtenidas, ilustradas en la figura 5.14, muestran claramente la mayor cantidad de agujas de ferrita nucleadas en la FV como consecuencia de la mayor cantidad de interfaz.

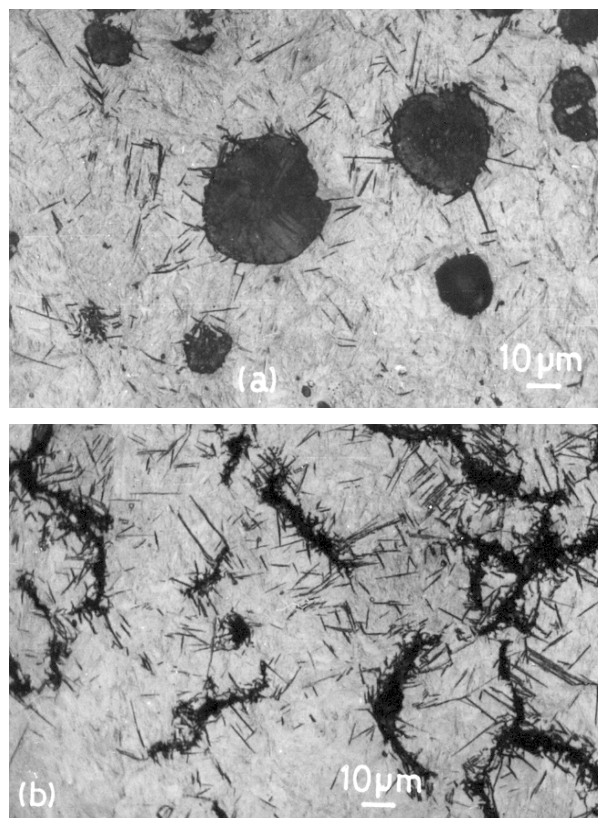


Figura 5.14. (a) FE y (b) FV, austemperizadas durante 1 minuto.

El progreso de la transformación en ambas fundiciones se observa en la figura 5.15, que muestra las microestructuras obtenidas para un tiempo de austemperizado de 10 minutos.

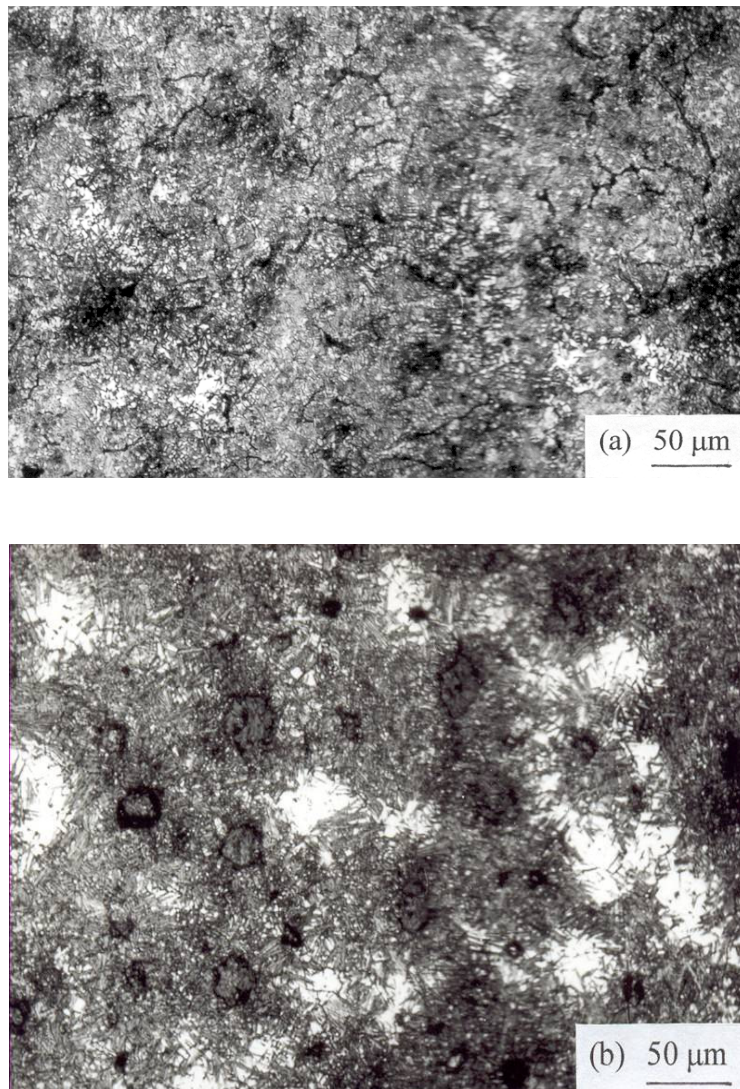


Figura 5.15. (a) FV y (b) FE, austemperizadas durante 10 minutos.

En esta figura se aprecia el mayor grado de avance de la estructura ausferrítica en la FV, ya que para dicho tiempo de austemperizado, la transformación se ha completado casi en su totalidad. En la FE, en cambio se observan zonas aun sin transformar, fundamentalmente en las regiones vecinas a los contornos celulares.

Otro indicio de la mayor nucleación en la FV esta dado en que en esta fundición, la estructura ausferrítica es más fina que en la FE. Esto se debe a que a medida que aumenta el número de agujas de ferrita disminuye la posibilidad de su crecimiento.

Estos resultados permiten concluir que en la FV la cinética de la transformación es más rápida, lo que implica que los tiempos necesarios para completar la Etapa I y lograr la

estructura óptima que permita alcanzar las mejores propiedades mecánicas son menores respecto de la FE.

5.4 Conclusiones

- ❖ La cinética de austemperizado de FV con alto y bajo contenido de Mn, fue estudiada en el rango de temperaturas de 300°C a 400°C, midiendo la evolución de la fracción de austenita retenida, mediante espectroscopía Mössbauer.
- ❖ Los resultados analizados mediante la ecuación de Johnson-Mehl-Avrami indicaron que la constante de velocidad de reacción k es mayor en las FV de bajo Mn, confirmando que este elemento retarda la cinética de austemperizado.
- ❖ Desde el punto de vista termodinámico, se encontró que el Mn disminuye la fuerza impulsora para la transformación, representada por la diferencia ($C_\gamma - C^\alpha_\gamma$).
- ❖ Los análisis fueron complementados mediante mediciones de dureza, determinándose que el tiempo estimado para lograr un avance de la transformación del 60 al 80%, fue menor en la FV de bajo Mn.
- ❖ La variación de los valores de la constante k con la temperatura, ha permitido establecer que no existe una dependencia lineal del tipo Arrhenius. En ambas fundiciones se hallaron valores máximos (a 350°C en la FV de alto Mn, y a 350°C y 400°C en la de bajo Mn), tendencia que obedece a la dependencia de los procesos de nucleación y crecimiento con la temperatura.
- ❖ En la FV de bajo Mn, se observó que el tiempo de duración de la Etapa II fue muy breve, como consecuencia de una rápida desestabilización de la austenita retenida, lo que confirma que la austemperabilidad de las fundiciones no aleadas es muy baja.
- ❖ La influencia de la morfología del grafito en la cinética del austemperizado fue evaluada mediante el parámetro k . Se encontró que para las FV los valores de k resultaron un orden de magnitud mayores respecto de las FE. Esto es atribuido a que las FV presentan una mayor interfaz grafito/matriz, lo cual implica una mayor cantidad de centros de nucleación para las agujas de ferrita. Esta diferencia en las cinéticas de transformación fue también comprobada metalográficamente.

CAPÍTULO 6: ESTUDIOS SOBRE LA ESTABILIDAD DE LA ESTRUCTURA AUSFERRÍTICA A TEMPERATURAS SUB-CERO

6.1 Introducción

Como se indicara anteriormente en la Sección 2.1, la matriz de las fundiciones de hierro austemperizadas está compuesta por ferrita acicular y austenita de alto contenido de carbono. En el caso de las fundiciones esferoidales austemperizadas (ADI), la austenita presente puede superar el 30%, ya que este microconstituyente se va estabilizando durante la Etapa I del austemperizado, a medida que se enriquece con el carbono que “reyectan” las agujas de ferrita durante las instancias de nucleación y crecimiento. El aumento de la concentración de carbono provoca el descenso de la temperatura de transformación martensítica (M_s), haciendo que la austenita se encuentre en equilibrio metaestable a temperatura ambiente, estado en el que puede llegar a permanecer indefinidamente. Sin embargo, dicha austenita puede sufrir transformaciones a fases termodinámicamente más estables, bajo condiciones de servicio que involucren cambios en la temperatura o bajo sistemas de tensiones y deformaciones, provocando cambios en las propiedades mecánicas del material [Zackay et. al, (1967), Massone et. al, (1996)].

Se considera necesario aclarar debidamente que en la estructura ausferrítica se presentan dos tipos de austenita: **a) austenita reactada** y **b) austenita no-reactada**. La austenita reactada se produce a partir de la reacción que tiene lugar durante el austemperizado ($\gamma_{Fe} \rightarrow \alpha_{Fe} + \gamma_{hc}$) y se encuentra finamente dispersa entre las agujas de ferrita, en el interior de las celdas eutécticas (“bulk”), como se observa en la figura 6.1.

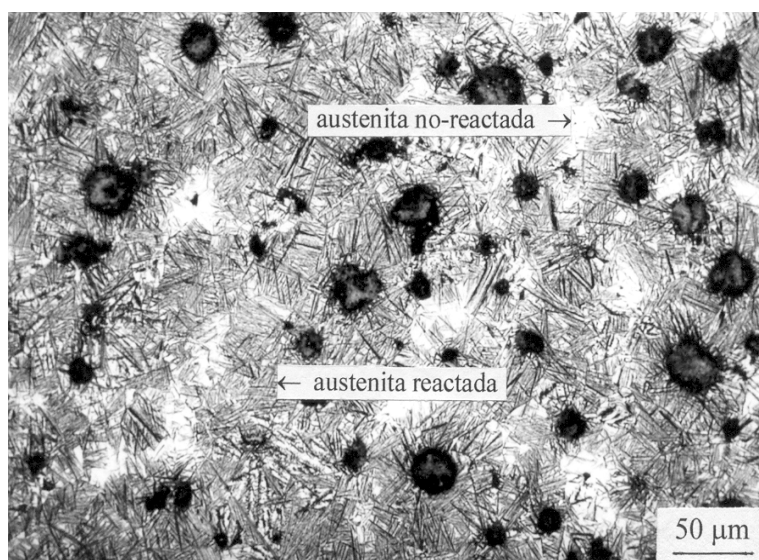


Figura 6.1. Austenita reactada en el “bulk” y austenita no-reactada en las LTF.

Por otro lado, la austenita no-reactada, se presenta en las últimas zonas en solidificar conocidas como zonas LTF (Last To Freeze) (Figura 6.1). Esta austenita se encuentra estabilizada por elementos de aleación que poseen coeficientes de partición $k > 1$, como por ejemplo el Mn, Mo y Cr, y que segregan hacia estas regiones [Boeri y Weinberg, (1989) y Kovacs (1991)].

La cantidad total de austenita retenida alcanzada en el austemperizado, así como su contenido de carbono, dependen de las variables del tratamiento térmico, fundamentalmente de las temperaturas de austenizado (T_γ) y austemperizado (T_a).

El objetivo de este capítulo es estudiar la estabilidad de esta fase en muestras austemperizadas con distintos ciclos de tratamiento térmico, que tengan distintas cantidades de austenita con variados porcentajes de carbono, y por ende, con distintas temperaturas de inicio de la transformación martensítica (M_s). Los estudios se llevarán a cabo en muestras obtenidas de bloques “Y” de 3 pulgadas de espesor, a fin de distinguir claramente la austenita reactada en el “bulk” de la no-reactada presente en las zonas LTF.

6.2 Desarrollo experimental

Las experiencias se realizaron empleando muestras de FE con la siguiente composición química: C = 3,26%, Si = 2,50%, Mn = 0,22%, Mg = 0,043%, S = 0,020% y P = 0,026%.

Los estudios se llevaron a cabo en muestras sometidas a ciclos térmicos que involucraron las temperaturas de austenizado y austemperizado máximas y mínimas comúnmente empleadas en la mayor parte de los procesos industriales, de modo de establecer las condiciones extremas respecto al porcentaje de austenita retenida y su contenido de carbono.

Los ciclos de tratamiento estudiados, caracterizados por la temperatura de austenización (T_γ) y la temperatura de austemperizado (T_a), fueron los siguientes:

1. $T_\gamma = 870^\circ\text{C}$ y $T_a = 260^\circ\text{C}$
2. $T_\gamma = 870^\circ\text{C}$ y $T_a = 400^\circ\text{C}$
3. $T_\gamma = 950^\circ\text{C}$ y $T_a = 260^\circ\text{C}$
4. $T_\gamma = 950^\circ\text{C}$ y $T_a = 400^\circ\text{C}$

En todos los casos, los tiempos de austenizado y austemperizado fueron de una hora.

A fin de facilitar la identificación de los resultados, cada probeta analizada será referida mediante los números correspondientes a las temperaturas de austenizado y austemperizado, por ejemplo 870-260, para el primer tratamiento enumerado.

Posteriormente al austemperizado las muestras fueron sumergidas en un baño de nitrógeno líquido (-196°C).

La cuantificación de la cantidad de austenita retenida, obtenida en cada ciclo térmico, así como también su contenido de carbono, se realizó mediante difracción de Rayos X, usándose un goniómetro Philips3020 y radiación $K\alpha$ del cobre. La divergencia de ranura fue de 1° y las condiciones de barrido fueron pasos de 0.04° con tiempos de conteo de 2.5 seg por paso, registrándose ángulos 2θ entre 20 y 120° . Los difractogramas fueron analizados con el programa FULLPROF a través del método Rietvelt [Rietvelt, (1969)]. Este método ajusta las intensidades experimentales obtenidas en los difractogramas con respecto a intensidades calculadas a partir de un modelo de la estructura cristalina estudiada, siendo el error estimado del método de aproximadamente 4-5%.

Las observaciones metalográficas se realizaron mediante microscopía óptica, con iluminación convencional y también con iluminación oblicua, de modo de identificar a la fase martensita a través del relieve que produce en la superficie. Con el fin de distinguir la austenita reactivada, presente en el "bulk", de la no-reactada situada en las zonas LTF, estas últimas regiones fueron identificadas en algunas zonas de cada probeta, convenientemente atacada con Nital 2%, mediante improntas de microdureza. Posteriormente las probetas fueron repulidas con pasta de diamante de $1\ \mu\text{m}$, a fin de borrar el relieve producido por el ataque químico, y facilitar así la evidencia de la transformación martensítica. De este modo fue posible comparar los cambios ocurridos en las mismas regiones analizadas, antes y después del tratamiento sub-cero.

Las concentraciones de Mn en el "bulk" y en las zonas LTF se determinaron mediante un sistema de microanálisis dispersivo en energías (EDAX) modelo DX PRIME 10.

Las mediciones de microdureza Vickers se realizaron mediante un microdurómetro Shimadzu, aplicando una carga de 15 gr durante 10 segundos.

Las propiedades mecánicas fueron evaluadas mediante ensayos de tracción, usando una máquina electromecánica INSTRON modelo 4483.

6.3 Resultados

6.3.1 Análisis metalográfico

Las microestructuras representativas de los ciclos térmicos estudiados se ilustran en las figuras 6.2 a 6.5.

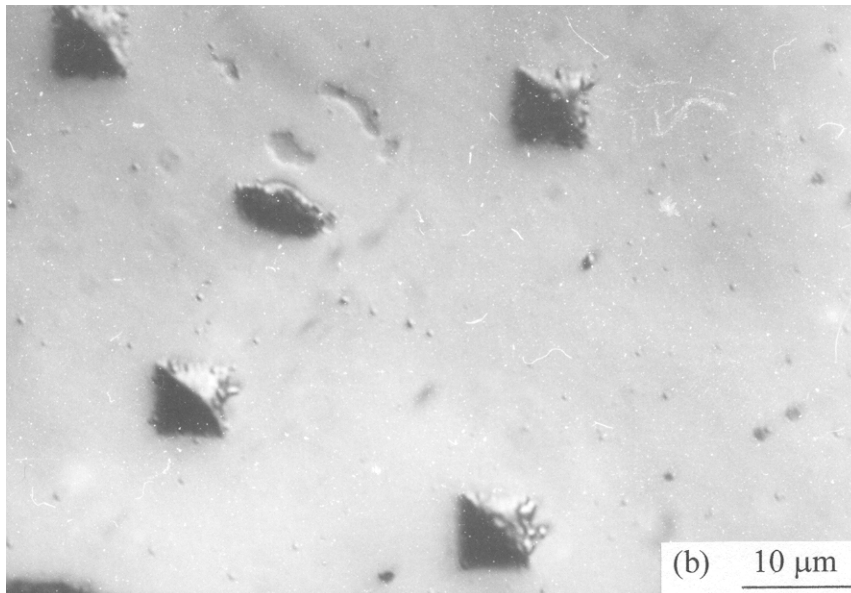
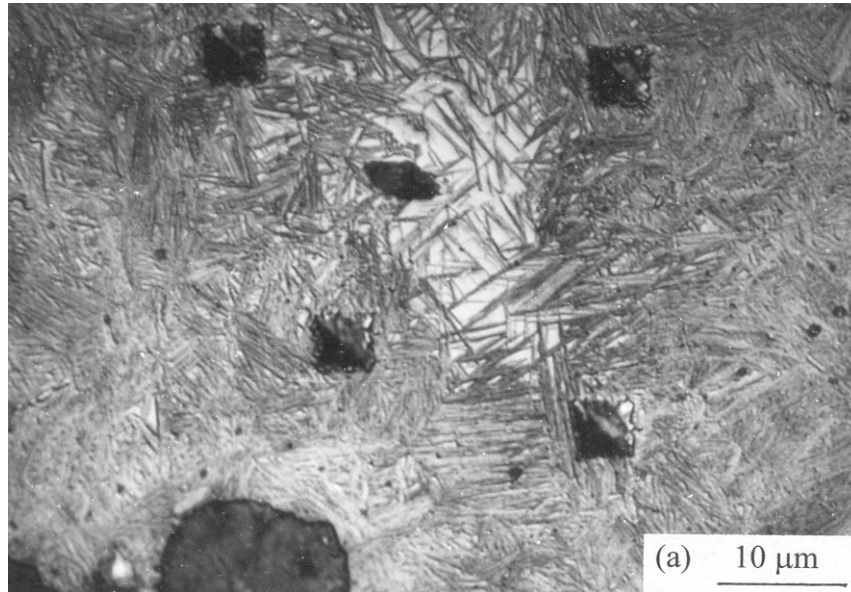


Figura 6.2. (a) Metalografía con iluminación normal de una zona identificada con improntas y atacada con Nital 2%, correspondiente a la probeta del ciclo 870-260. (b) Observación realizada en la misma zona con iluminación oblicua, luego de un repulido con pasta de diamante y posterior enfriamiento a -196°C .

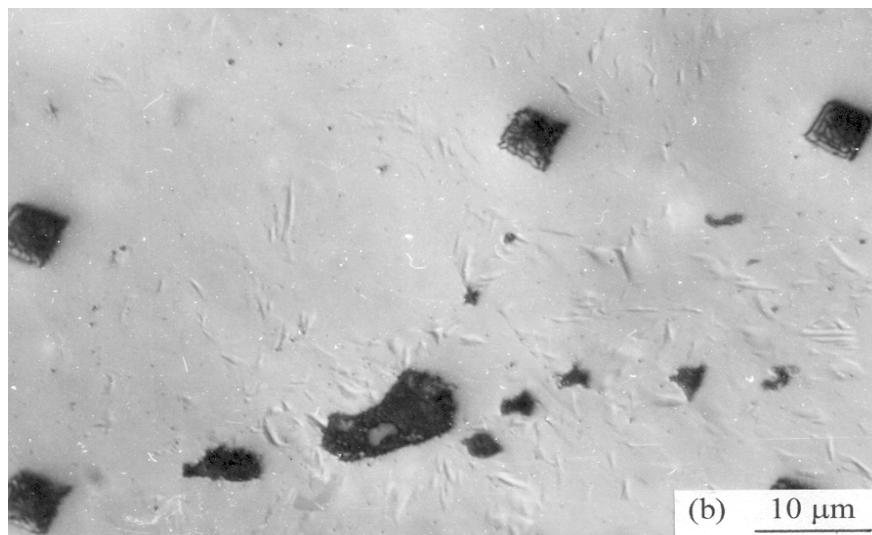
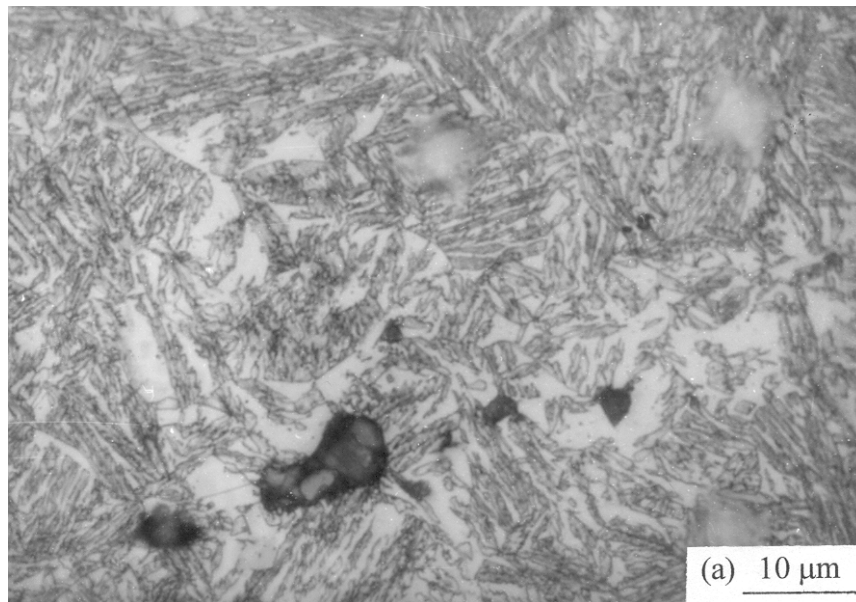


Figura 6.3. (a) Metalografía con iluminación normal de una zona identificada con improntas y atacada con Nital 2%, correspondiente a la probeta del ciclo 870-400. (b) Observación realizada en la misma zona con iluminación oblicua, luego de un repulido con pasta de diamante y posterior enfriamiento a -196°C .

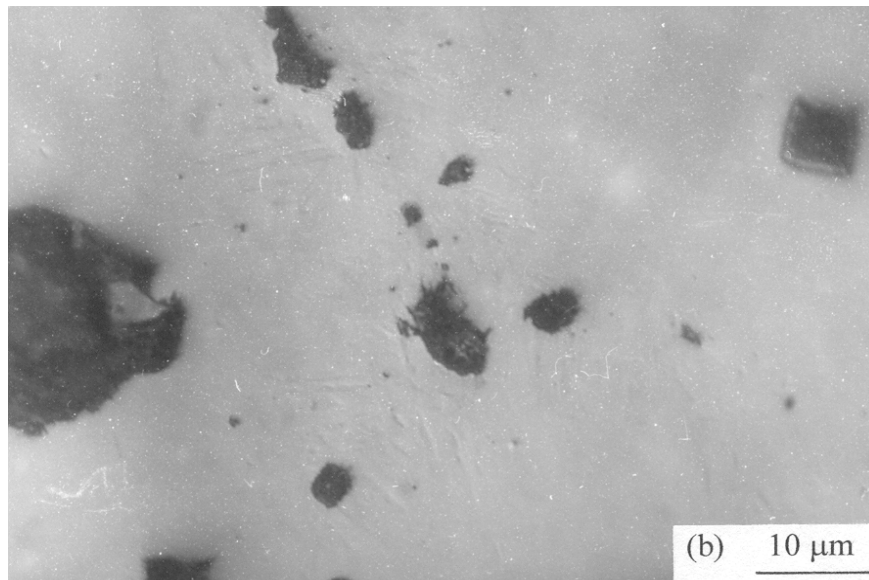
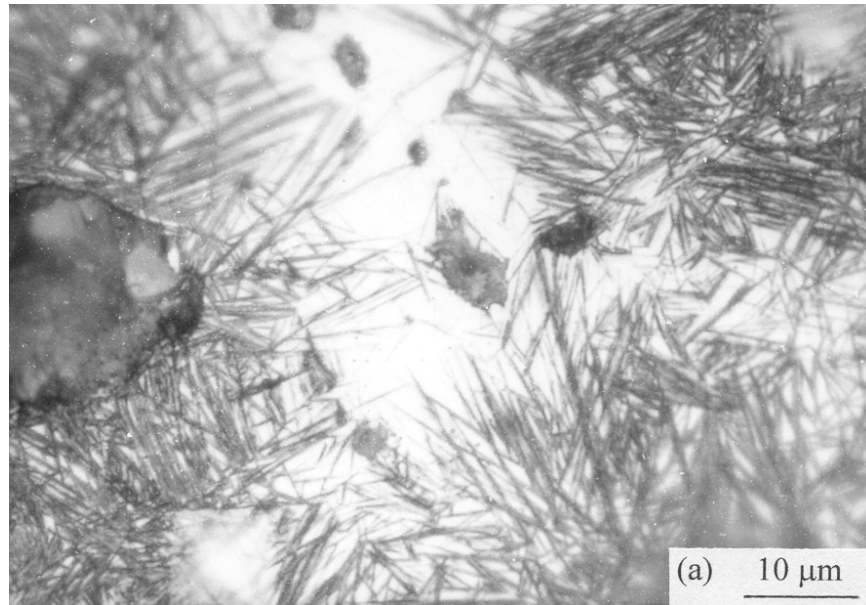


Figura 6.4. (a) Metalografía con iluminación normal de una zona identificada con improntas y atacada con Nital 2%, correspondiente a la probeta del ciclo 950-260. (b) Observación realizada en la misma zona con iluminación oblicua, luego de un repulido con pasta de diamante y posterior enfriamiento a -196°C .

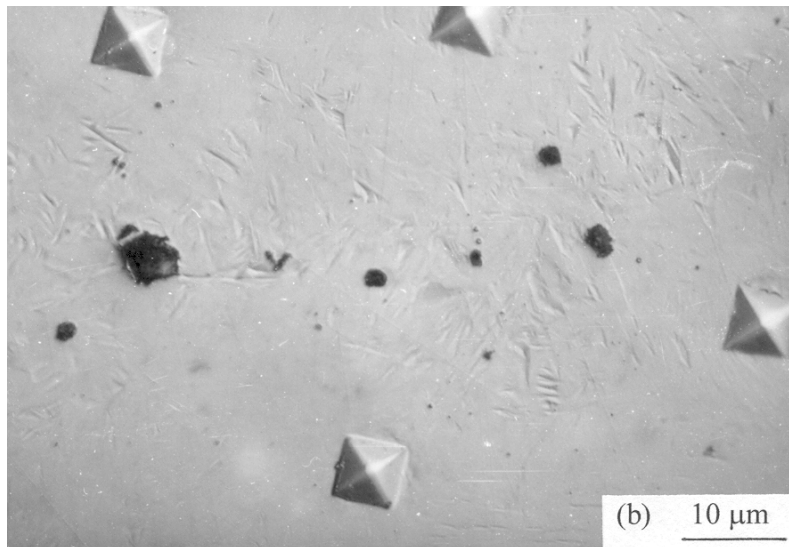
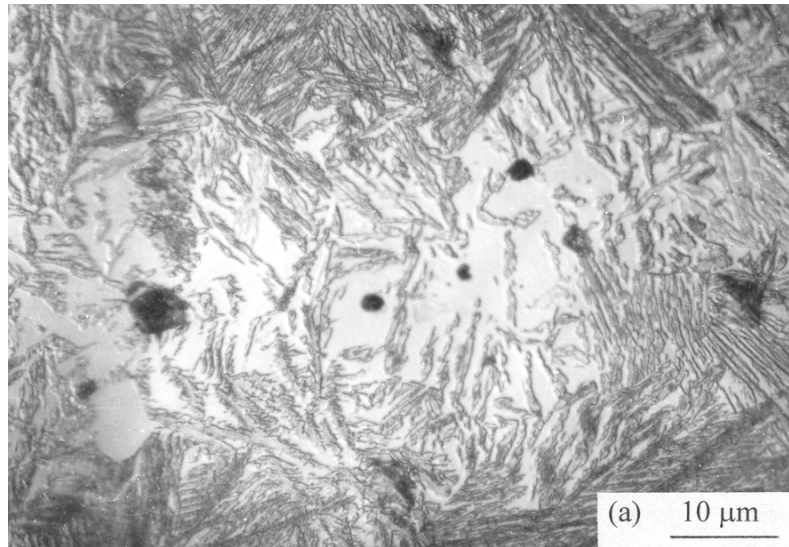


Figura 6.5. (a) Metalografía con iluminación normal de una zona identificada con improntas y atacada con Nital 2%, correspondiente a la probeta del ciclo 950-400. (b) Observación realizada en la misma zona con iluminación oblicua, luego de un repulido con pasta de diamante y posterior enfriamiento a -196°C .

En estas metalografías puede observarse el cambio que experimenta la estructura ausferrítica a distintas temperaturas de austemperizado. Las muestras austemperizadas a 260 °C [figuras 6.2 (a) y 6.4 (a)] presentaron una alta cantidad de agujas de ferrita, como consecuencia de una mayor fuerza impulsora para la nucleación asociada al subenfriamiento ($\Delta T = T_{\gamma} - T_a$). El alto nivel de nucleación restringe el crecimiento de la ferrita, generando agujas aciculares que encierran estrechas áreas de austenita retenida, conformando así una estructura muy fina. En cambio, en las muestras tratadas a 400 °C, el menor ΔT promovió una menor velocidad de nucleación de la ferrita, lo que favoreció su crecimiento en forma de bastones más gruesos en comparación con las agujas observadas a 260 °C. La mayor temperatura de austemperizado también generó una mayor cantidad de austenita retenida en forma de placas encerradas entre los bastones de ferrita, dando lugar a una estructura mucho más vasta, como se observa comparando las figuras 6.3 y 6.5 (a) con las figuras 6.2 y 6.4 (a). En cuanto a las zonas LTF, su extensión resultó ser considerablemente menor para la temperatura de austemperizado de 260 °, lo que se atribuye a un mayor avance de la transformación en estas áreas, mientras que a 400 °C hay amplias regiones de austenita no-reactada.

Las micrográficas de las figuras 6.2 a 6.5 (b), corresponden a las observaciones realizadas sobre las mismas áreas de las figuras (a) empleando ahora iluminación oblicua, después de haber borrado el ataque químico mediante un repulido con pasta de diamante, y luego del enfriamiento a -196 °C. La iluminación oblicua ha permitido revelar la formación de una gran cantidad de agujas en las muestras sometidas a los tratamientos 870-400 y 950-400 [figuras 6.3 y 6.5 (b)], lo que constituye una clara evidencia de la transformación martensítica que tuvo lugar como consecuencia del tratamiento sub-cero. Estas agujas se observan en forma de relieve sobre la superficie debido a la expansión generada por el aumento de volumen que se produce durante esta transformación, que según datos bibliográficos es del orden del 4% [Roberts, (1953)].

En lo que respecta a las muestras austemperizadas a 260 °C, se ha observado que la correspondiente al ciclo 950-260 [figura 6.4 (b)], presenta apenas una leve formación de agujas de martensita, mientras que en la probeta del ciclo 870-260 [figura 6.2 (b)], no se observó transformación.

Es muy importante destacar que la transformación martensítica se localizó únicamente en las regiones de austenita no-reactada situadas en las zonas LTF, no observándose evidencias de la transformación en la austenita reactada presente en el "bulk".

6.3.2 Análisis mediante microdureza

La transformación austenita → martensita también puede ser detectada a través del incremento de dureza que se genera por la formación de la fase martensita, para lo cual se

realizaron mediciones de microdureza en zonas del “bulk” y en las zonas LTF, antes y después del tratamiento sub-cero. Los resultados que se detallan en la Tabla 6.1, muestran un significativo incremento de la dureza en las regiones LTF de las muestras austemperizadas a 400 °C, lo cual corrobora que parte de la austenita no-reactada transformó a martensita. En el caso de las probetas austemperizadas a 260 °C, sólo se registró un ligero aumento en la muestra austenizada a 950 °C, indicando un bajo nivel de transformación, mientras que en la muestra austenizada a 870 °C, no se observaron cambios significativos, por lo que se podría deducir que la austenita no-reactada permaneció estable durante el enfriamiento. Respecto de las mediciones realizadas en el “bulk”, en ningún caso se registraron variaciones en los valores de microdureza después del enfriamiento, por lo que a través de esta metodología experimental, podría también inferirse que la austenita reactada se mantuvo estable.

Tabla 6.1. Valores de microdureza en bulk y en las zonas LTF, antes y después del tratamiento sub-cero.

Ciclo térmico	Hv en “bulk”		Hv en LTF	
	Antes del enfriamiento	Después del enfriamiento	Antes del enfriamiento	Después del enfriamiento
870-260	636	635	751	772
870-400	355	350	420	565
950-260	661	666	850	904
950-400	377	370	458	620

6.3.3 Análisis por DRX

La estimación del grado de transformación martensítica se realizó mediante difracción de Rayos X, comparando los porcentajes de austenita de las muestras antes y después de ser enfriadas a -196°C . Los resultados se reportan en la Tabla 6.2, donde también se indican los porcentajes de carbono de la austenita calculados a partir de los difractogramas presentados en el Anexo II.

Tabla 6.2. Porcentaje de austenita antes y después del tratamiento sub-cero

Ciclo térmico	Porcentaje de austenita antes del tratamiento sub-cero	Porcentaje de austenita después del tratamiento sub-cero	$a\gamma$ (Å)	C _γ (% en peso)
870-260	13,4	16,0	3,621	1,45
870-400	26,7	25,1	3,632	1,82
950-260	19,4	18,6	3,616	1,33
950-400	34,5	28,4	3,633	1,85

La muestra correspondiente al ciclo 950-400 registró una considerable disminución del porcentaje de austenita retenida, de aproximadamente el 18%, atribuible a la transformación martensítica anteriormente descrita. La variación fue más moderada en la probeta sometida al ciclo 870-400, registrándose un descenso de tan solo un 6%. En el caso de la muestra 950-260, no se notaron variaciones significativas en los niveles de austenita, lo que conduciría a suponer que en caso de existir transformación, el porcentaje sería muy bajo.

El mayor valor en el porcentaje de austenita retenida que presentó la muestra 870-260, después del tratamiento sub-cero, puede atribuirse a los mayores errores experimentales observados en estos difractogramas, por corresponder a las muestras con los menores contenidos de austenita, lo que no permite concluir inequívocamente respecto de la existencia o no de la transformación.

El descenso de la cantidad de austenita retenida, observada en las muestras austemperizadas a 400°C, se encuentran en el mismo orden de magnitud que los valores reportados en la bibliografía por Takita y Ueda [Takita y Ueda, (1988)]. Estos autores, han determinado un descenso de aproximadamente el 8% en el contenido de austenita retenida en muestras de FE sometidas a un ciclo térmico caracterizado por una T_{γ} de 900°C y una T_a de 400°C, y posteriormente enfriadas a -196°C.

Es necesario resaltar que estos resultados corresponden a la suma de la austenita reactada y la no-reactada, ya que con esta técnica no se pueden diferenciar las austenitas entre sí. Lo mismo ocurre con el porcentaje de carbono, el que debe ser considerado como un promedio de ambos tipos de austenita.

6.3.4 Determinación de la temperatura de inicio de la transformación martensítica

Un aspecto importante a tener en cuenta para estudiar la estabilidad de la austenita enfriada a temperaturas sub-cero es la determinación de la temperatura de inicio de la transformación martensítica (M_s), cuyo cálculo se realizó mediante la siguiente ecuación, sugerida por Rouns y Rundman para fundiciones esferoidales [Rouns y Rundman, (1987)]:

$$M_s = 400 - 260 (C_{\gamma}) \quad (6.1)$$

Es importante señalar que en la fundición estudiada también se debe contemplar el efecto del Mn, que es otro elemento estabilizador de la austenita. La influencia de este elemento se estimó a través de la expresión dada por Stevens et. al [Stevens y Haynes, (1956)] quien asigna un coeficiente de 33 al porcentaje en peso de Mn. Por lo tanto, la expresión final empleada resultó ser la siguiente:

$$Ms = 400 - 260 (C\gamma) - 33 (Mn) \quad (6.2)$$

El contenido de carbono de la austenita, reportado en la Tabla 6.2, se calculó a través del parámetro de red ($a\gamma$) de la misma, de acuerdo a la siguiente relación dada por Ruhl y Cohen [Ruhl y Cohen, (1969)]:

$$C\gamma = \frac{a\gamma - 3.572}{0.033} \quad (6.3)$$

La temperatura de finalización de la transformación martensítica (Mf) se calculó empleando la ecuación deducida de los trabajos realizados por Rouns y Rundman [Rouns y Rundman, (1987)]:

$$Mf = 250 - 620 C\gamma \quad (6.4)$$

Los valores de Ms y Mf , calculados para cada ciclo térmico, se reportan en la Tabla 6.3. Estos valores fueron calculados en forma genérica sobre la base de las concentraciones de Mn y de C obtenidas de la composición química general y de los valores reportados en la Tabla 6.2, respectivamente.

Tabla 6.3. Temperaturas de inicio y fin de la transformación martensítica

Ciclo térmico	Ms (°C)	Mf (°C)
870-260	15,7	-649
870-400	-80,5	-878
950-260	46,9	-574
950-400	-88,3	-897

Como consecuencia de su mayor concentración de carbono, tal como se indicara en la Tabla 6.2, las austenitas retenidas durante los tratamientos realizados a 400 °C presentaron los menores valores de Ms . Estos resultados estarían indicando que la estabilidad de las mismas, ante eventuales enfriamientos, sería mayor que las retenidas durante los austemperizados realizados a 260 °C. Por otra parte, los valores de Mf resultaron inferiores a la temperatura correspondiente al cero absoluto (-273 °C, equivalente a 0K), lo que revelaría que la transformación martensítica, en caso de producirse, no podría ser nunca completa.

6.4 Propiedades mecánicas

La influencia de los niveles de transformación martensítica en las propiedades mecánicas fue evaluada mediante ensayos de tracción, comparándose los valores de resistencia máxima, tensión de fluencia y alargamiento obtenidos en probetas con y sin tratamiento sub-cero. Los resultados están representados en las figuras 6.6 (a) y (b), y representan el promedio de tres ensayos.

En la figura 6.6 (a), se observa que la tensión máxima de rotura en las probetas austemperizadas a 260°C, y posteriormente enfriadas a -196°C, no experimentó cambios significativos respecto de las probetas que no fueron sometidas al enfriamiento sub-cero. En cambio, las probetas austemperizadas a 400°C y enfriadas a -196°C, registraron un considerable aumento en las tensiones de rotura y de fluencia, particularmente en las austenizadas a 950°C.

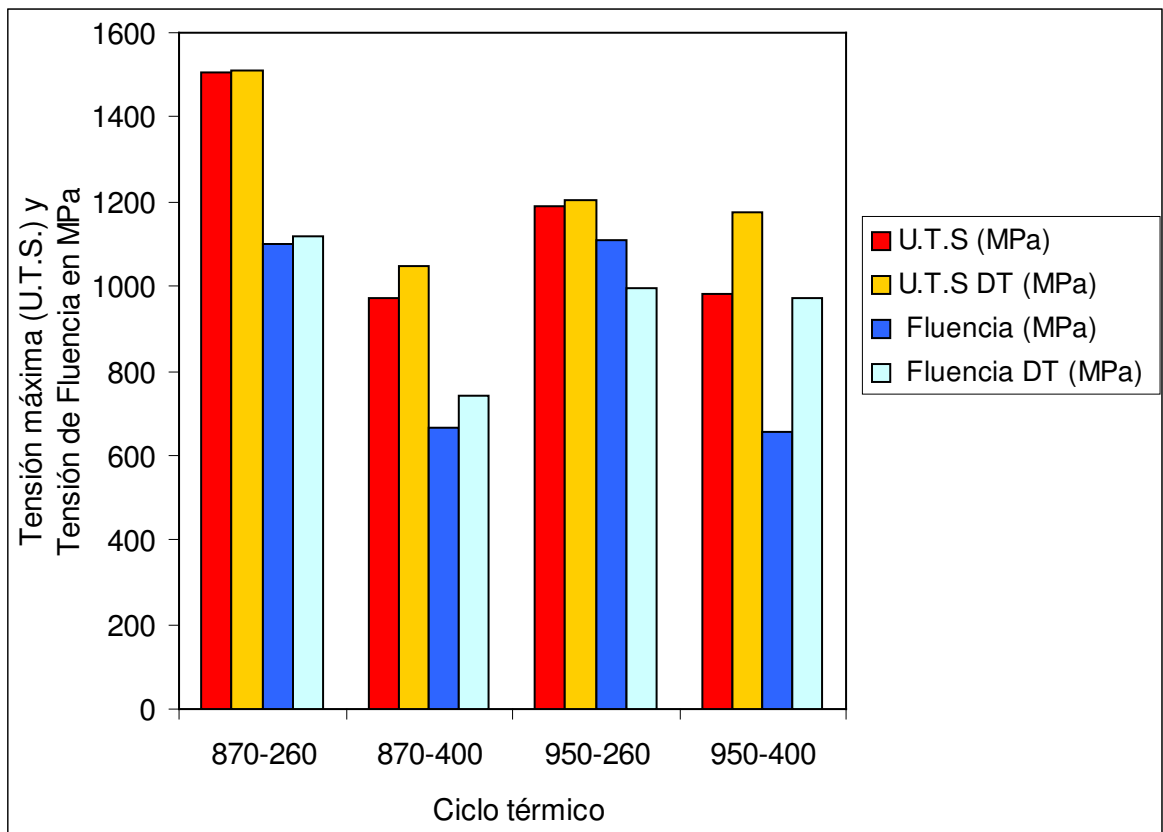


Figura 6.6 (a). Variación de la Tensión máxima y la Tensión de fluencia con el tratamiento sub-cero. (DT indica: Después del tratamiento sub-cero)

Del mismo modo, la figura 6.6 (b) muestra el descenso del alargamiento registrado en las probetas austemperizadas a 400°C y sometidas al tratamiento sub-cero, mientras que en las austemperizadas a 260°C, no se observaron variaciones en este parámetro.

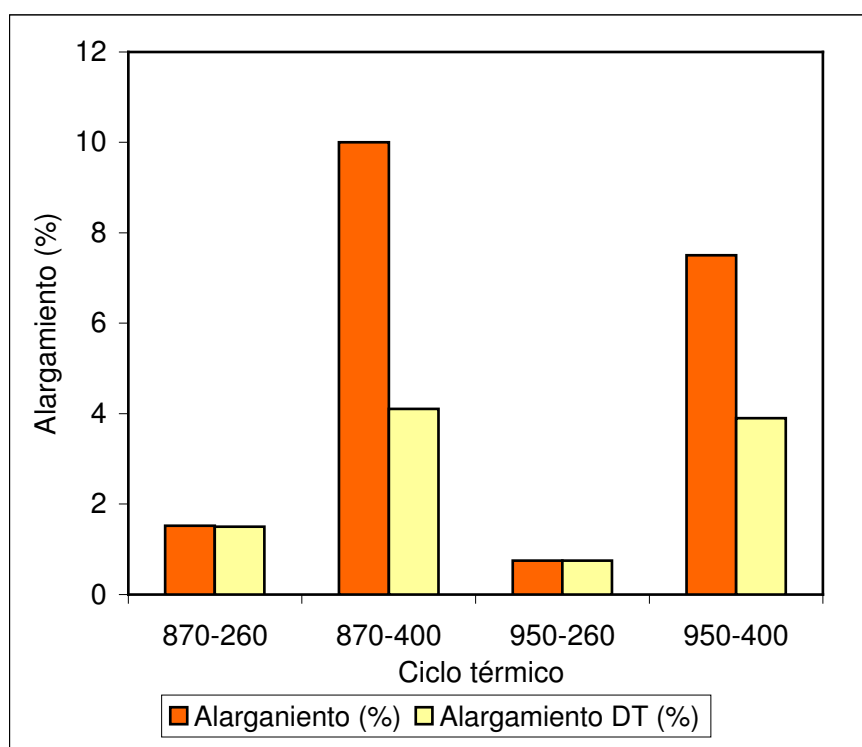


Figura 6.6 (b). Variación del Alargamiento con el tratamiento sub-cero. (DT indica: Después del tratamiento sub-cero)

6.5 Discusión e hipótesis

La estabilidad relativa de la austenita está influenciada marcadamente por la composición química, principalmente por los contenidos de C y Mn. En el caso de las estructuras ausferríticas en las fundiciones de hierro, las distintas variedades de austenita (reactada y no-reactada), tienen distintas cantidades de estos elementos. En efecto, la austenita reactada está enriquecida en C debido a la reacción de austemperizado, pero se encuentra empobrecida en Mn, ya que este elemento se segrega positivamente hacia las regiones LTF durante la solidificación. Por otro lado, en la austenita no-reactada, el contenido de C es bajo, ya que la transformación de austemperizado se encuentra demorada en las zonas LTF, donde el alto contenido de Mn microsegregado contribuye a decrecer su M_s . En vista de estas consideraciones, los valores de M_s deberían reformularse considerando las verdaderas concentraciones de C y Mn en ambas austenitas. Lamentablemente, estos datos no están disponibles de manera precisa en el presente trabajo, ya que si bien el perfil de concentraciones de Mn puede determinarse con relativa precisión mediante EDAX, los porcentajes de C obtenidos por DRX son un promedio de toda la austenita presente en las muestras. En este caso, la concentración de C de la austenita no-reactada queda enmascarada por el de la austenita reactada, ya que ésta se encuentra presente en mayor cantidad.

Por los motivos señalados, se ha intentado realizar una estimación aproximada del contenido de C en la austenita no-reactada analizando muestras de muy bajo tiempo de austemperizado (30 seg), de modo de minimizar la cantidad de austenita reactada. La medición se realizó sobre las muestras correspondientes a los ciclos térmico 950-260 y 950-400, ya que en ambos casos se registró un mayor nivel de transformación austenita → martensita respecto de las muestras austenizadas a 870 °C. Los valores de C hallados se detallan en la Tabla 6.4, donde también se reportan las concentraciones de Mn medidas mediante EDAX. Estos resultados permitieron recalcular los valores de las temperaturas M_s y M_f de la austenita no-reactada, los que son indicados en la misma Tabla 6.4.

Tabla 6.4. Valores de M_s y M_f en la austenita no-reactada

Ciclo Térmico	Austenita no-reactada				
	a_γ (Å)	C_γ (%)	Mn (%)	M_s (°C)	M_f (°C)
950-260	3,5951	0,7	0,5	201,5	-184
950-400	3,5980	0,8	0,5	175,5	-246

Comparando los valores de M_s reportados en las Tablas 6.3 y 6.4, se aprecia que la austenita reactada presentó una temperatura de inicio de transformación martensítica muy inferior respecto a la no-reactada, lo que indicaría que su estabilidad ante los cambios térmicos que involucran enfriamientos sería mayor.

Otros factores que influyen la estabilidad de la austenita son las temperaturas T_γ y T_a . En efecto, T_γ determina la concentración de C de la austenita de partida, mientras que T_a define la microestructura final. Cuanto mayores son T_γ y T_a , mayor es la cantidad de austenita retenida y su concentración de C, siendo la estructura ausferrítica mucho más vasta [figuras 6.3 y 6.5 (a)]. A medida que T_γ y T_a disminuyen, la cantidad de austenita retenida es menor, siendo también menor su contenido de carbono. En este caso, la ferrita se presenta con una morfología más acicular dando lugar a una microestructura más fina [figuras 6.2 y 6.4 (a)].

La variación de la cantidad de austenita retenida con T_γ y T_a puede ser fácilmente visualizada en el esquema de la figura 6.7.

Aplicando la regla de la palanca surge que para una temperatura de austemperizado T_{a_1} , el porcentaje de austenita obtenido a partir de una temperatura de austenizado T_{γ_1} está dado por la relación AC/AB, mientras que para una temperatura T_{γ_2} mayor, dicho porcentaje está indicado por la relación AD/AB. Del esquema surge que el segmento AD es mayor que el AC, determinando que a medida que la T_γ aumenta, mayor será el porcentaje de austenita retenida. Un análisis similar se puede realizar para determinar la influencia de la temperatura de austemperizado. Para una dada temperatura de austenizado T_{γ_1} , el porcentaje de austenita a T_{a_1} estará fijada por la relación AC/AB, mientras que para una T_{a_2} mayor, el mismo estará

dato por la relación $A'C'/A'B'$. Por lo tanto, siendo el segmento $A'C'$ mayor que el AC , se deduce que al aumentar la temperatura de austemperizado el porcentaje de austenita retenida será mayor.

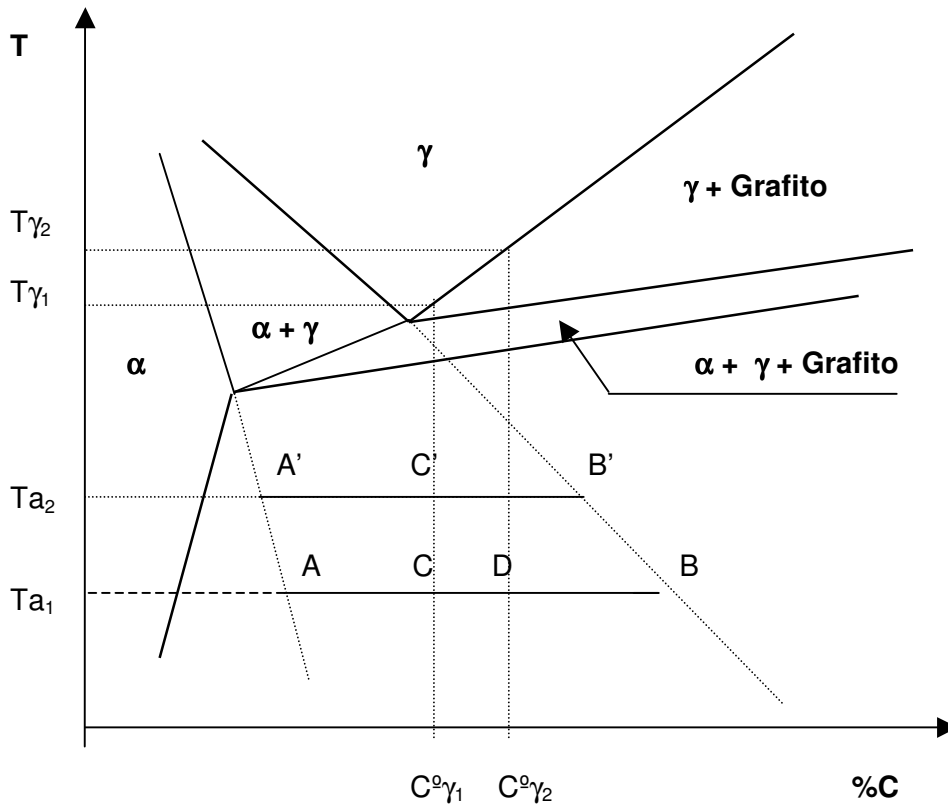


Figura 6.7. Esquema del diagrama Fe – C para deducir la influencia de T_{γ} y T_a sobre la cantidad de austenita retenida.

Las observaciones con iluminación oblicua posteriores al tratamiento sub-cero ilustradas en las figuras 6.2 a 6.5 (b), y las mediciones de microdureza posteriormente realizadas, revelan que a pesar del enfriamiento a una temperatura por debajo de las respectivas M_s , sólo se observó transformación martensítica en la austenita no-reactada presente en las zonas LTF, mientras que la austenita reactada, situada en el interior de la celda eutéctica, permaneció inalterable. Este hecho hace suponer que la estabilidad de la austenita no debería ser atribuida solamente a la composición química, sino que habría que considerar además otros factores estructurales. Como hipótesis para explicar dicha estabilidad, se podría sugerir que la austenita reactada se encuentra bajo un estado de compresión, ejercido por las agujas de ferrita que la encierran. Este estado se generaría debido a que la austenita, a medida que se enriquece en C, aumenta su parámetro de red, tendiendo a expandirse. Sin embargo, esta expansión se verá impedida por la presencia de las placas de ferrita generándose un sistema de tensiones de tracción-compresión, tal como lo muestra la figura 6.8.

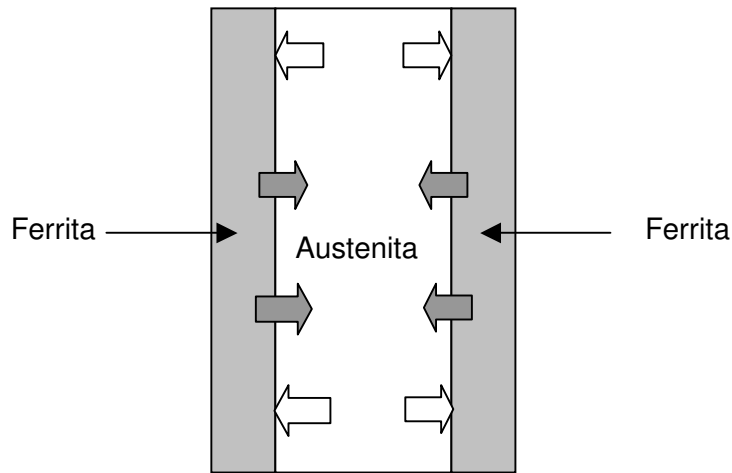


Figura 6.8. Esquema del posible estado de tensiones entre las placas de ferrita y austenita.

Ante este estado de tensiones, la transformación martensítica estaría inhibida, ya que el efecto de compresión en la austenita contrarrestaría la necesaria expansión para que esta transformación ocurra.

Analizando las micrografías de las figuras 6.2 a 6.5 (a), podría sugerirse que a medida que la estructura es más fina, la compresión ejercida por las agujas de ferrita es mayor. Esto explicaría porqué la transformación martensítica es prácticamente inexistente en la austenita no-reactada de las muestras austemperizadas a 260°, en las que se observó además, un mayor avance de la transformación en las zonas LTF. En el caso de las muestras austemperizadas a 400°C, la microestructura más vasta minimizaría el efecto compresivo, lo que favorecería la transformación.

El efecto de la transformación térmica de la austenita sobre las propiedades mecánicas, se ve reflejado en un incremento en las resistencias a la tracción y a la fluencia, con una marcada disminución de la ductilidad en las muestras austemperizadas a 400°C, tal como lo ilustran las figuras 6.6. Este efecto ha sido más notorio en las muestras austemperizadas a 950°C, donde se observó el mayor nivel de transformación. En el caso de las muestras austemperizadas a 260°C, como consecuencia de la mayor estabilidad de la microestructura, no se registraron cambios significativos en la resistencia mecánica ni en el alargamiento.

6.6 Tratamiento sub-cero realizado desde la temperatura de austemperizado

Además de los tratamientos sub-cero realizados luego del enfriamiento al aire hasta temperatura ambiente (después a la etapa de austemperizado), se llevó a cabo una nueva experiencia, idéntica a las anteriores, pero en este caso realizando el enfriamiento directamente desde la temperatura de austemperizado. El objetivo de la misma fue evaluar la

estabilidad de la austenita retenida, enfriándola desde la temperatura a la cual se estabilizó, considerando el hecho de que a dicha temperatura la movilidad atómica es superior que a la temperatura ambiente. La figura 6.9 esquematiza el procedimiento seguido en ambas experiencias, que se identificarán como A y B.

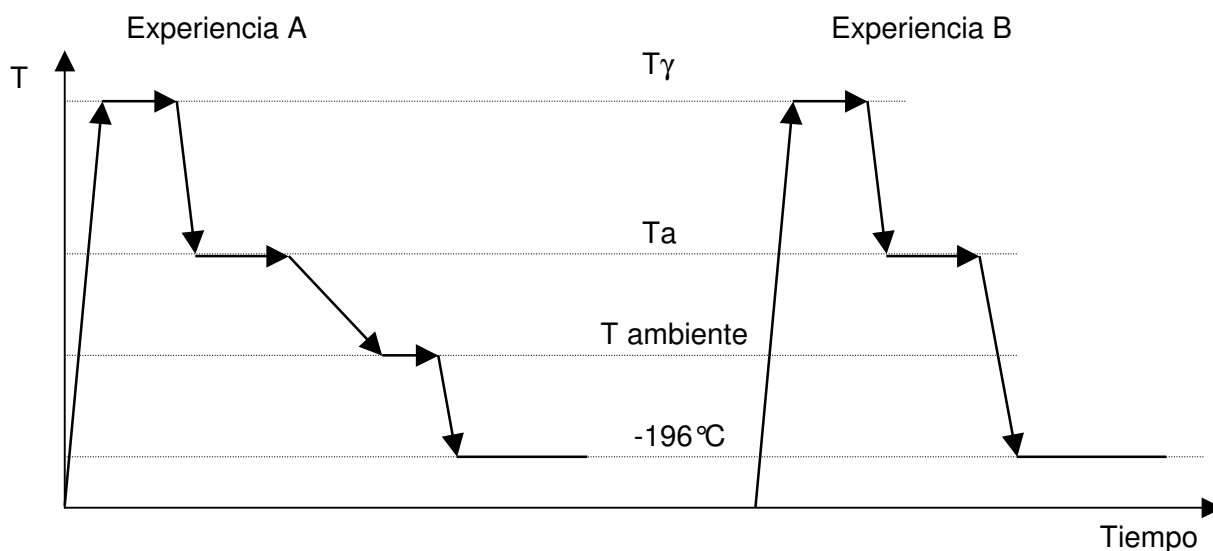


Figura 6.9. Ciclos térmicos correspondientes a las experiencias A y B.

Las muestras sometidas a las experiencias A y B fueron comparadas a través de mediciones de microdureza efectuadas en las regiones LTF, de modo de detectar la eventual transformación austenita → martensita. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 6.5, donde se indican los valores obtenidos en cada experiencia para cada uno de los ciclos térmicos analizados.

Tabla 6.5. Valores de microdureza en las LTF correspondientes a las experiencias A y B

Ciclo Térmico	Microdureza en Experiencia A	Microdureza en Experiencia B
870-260	702	676
870-400	477	460
950-260	642	660
950-400	670	675

Estos resultados muestran que no hubo diferencias significativas en los valores de microdureza, indicando que la estabilidad de la austenita se ve afectada de igual forma por el

enfriamiento sub-cero, ya sea enfriándola desde la temperatura ambiente, o bien directamente desde la temperatura de austemperizado.

6.7 Importancia tecnológica de los resultados

Dado el creciente uso de piezas fabricadas en FE austemperizadas, es necesario resaltar el impacto que tendría la posible transformación martensítica en la vida útil del material cuando fuera sometido en servicio a muy bajas temperaturas, ya que esta fase reduce la ductilidad del material.

Ha quedado demostrado que la transformación térmica de la austenita se produce fundamentalmente en la austenita no-reactada presente en las regiones LTF, y que su incidencia en las propiedades mecánicas se incrementa en la medida que estas regiones representen un volumen significativo en el material. Por lo tanto, se podría sugerir que en el diseño de fabricación de una pieza que tuviera que trabajar a temperaturas sub-cero, deberá minimizarse la cantidad de elementos aleantes que se segreguen en forma positiva (Mn, Cr, Mo), ya que los mismos tienden a estabilizar la austenita no-reactada, aumentando así la proporción relativa de las regiones LTF. Del igual forma, las piezas de gran masividad tenderán a incrementar el volumen de las regiones LTF, con una mayor cantidad de austenita no-reactada, por lo que deberá contemplarse la eventual reducción de la ductilidad del material cuando sean sometidas a temperaturas sub-cero.

6.8 Conclusiones

- ❖ Las observaciones metalográficas realizadas mediante iluminación oblicua en las muestras austemperizadas a 400°C con posterioridad al enfriamiento a -196°C, permitieron apreciar claramente la formación de agujas de martensita. Estas agujas se encuentran fundamentalmente en las zonas de austenita no-reactada presente en las regiones LTF.
- ❖ En las muestras austemperizadas a 260°C, la transformación martensítica es prácticamente imperceptible, lo que podría ser atribuible al mayor avance de la transformación de austemperizado en las regiones LTF.
- ❖ Los análisis por DRX registraron una marcada disminución en el contenido de austenita, como consecuencia de la transformación martensítica, en las muestras sometidas a los tratamientos 870-400 y 950-400.

- ❖ El orden de magnitud de la transformación térmica de la austenita, en las muestras anteriormente citadas, es equivalente a los reportados en la bibliografía consultada.
- ❖ La transformación martensítica en las LTF también fue detectada mediante el incremento de los valores de microdureza, mientras que no se observaron cambios en el “bulk”, por lo que es posible afirmar que la austenita reactivada se mantiene estable.
- ❖ Las temperaturas de inicio de la transformación martensítica (M_s) de la austenitas reactivada y no-activada, correspondientes a los ciclos estudiados, fueron superiores a la temperatura del tratamiento sub-cero (-196°C). Por otra parte, los valores de las temperaturas de finalización de la transformación martensítica (M_f) resultaron inferiores a la temperatura correspondiente al cero absoluto (-273°C , equivalente a 0K), lo que revelaría que la transformación martensítica, en caso de producirse, no podría ser nunca completa.
- ❖ Como hipótesis para explicar la estabilidad de la austenita reactivada, se sugiere que la austenita reactivada se encuentra bajo un estado de elevadas tensiones de compresión, ejercido por las agujas de ferrita que la encierran, lo que inhibiría la transformación martensítica.
- ❖ El estado de compresión se acentuaría en las estructuras austemperizadas a bajas temperaturas, dado que en este caso se obtienen estructuras más finas, a la vez que el progreso de la transformación ausferrítica en las regiones LTF es mayor, lo que explica la escasa o nula transformación martensítica de la austenita no-activada, en las muestras austemperizadas a 260° luego del tratamiento sub-cero.
- ❖ En el caso de las muestras austemperizadas a 400°C , la microestructura más vasta minimiza el efecto compresivo, favoreciéndose así la transformación martensítica.
- ❖ El enfriamiento sub-cero realizado desde la temperatura de austemperizado mostró que la estabilidad de la austenita se vio afectada de igual modo que cuando se la enfrió desde la temperatura ambiente.
- ❖ La transformación martensítica observada en las muestras austemperizadas a 400°C , seguidas de un enfriamiento a temperaturas sub-cero, provocó un incremento en la resistencia a la tracción y el límite de fluencia, y una notable reducción en la ductilidad, mientras que en las muestras austemperizadas a 260°C no se registraron variaciones de estas propiedades después del tratamiento sub-cero.

- ❖ Desde el punto de vista tecnológico, debería tenerse en cuenta que las fundiciones aleadas con elementos que segregan hacia las zonas LTF, o bien las piezas masivas en las que se generen amplias regiones de austenita no-reactada durante el austemperizado, pueden presentar una considerable disminución de la ductilidad si se las somete a temperaturas sub-cero.

CAPÍTULO 7: SÍNTESIS DEL TRABAJO

La presente tesis ha pretendido extender el conocimiento existente sobre el tratamiento térmico de austemperizado en fundiciones de hierro, estudiando la cinética de austemperizado en Fundiciones Vermiculares con alto y bajo contenido de Mn. Se estudió la estabilidad de la estructura ausferrítica a temperaturas sub-cero, en Fundiciones Esferoidales austemperizadas, ampliando el panorama del conocimiento científico y previendo las consecuencias en la práctica tecnológica.

En primer término, se ha analizando la cinética de la transformación de austemperizado desde un punto de vista escasamente tratado en la bibliografía, como lo es el fisicoquímico. Para ello se utilizó la espectroscopia Mössbauer, ya que su alta sensibilidad permite determinar, con gran precisión, la evolución de la austenita retenida con el tiempo de austemperizado.

Los estudios cinéticos se realizaron mediante el formalismo de Johnson-Mehl-Avrami, a partir del cual, se calculó el exponencial del tiempo (n) y la constante de velocidad de reacción (k), en el rango de temperaturas de austemperizado comprendidas entre 300 °C y 400 °C.

La cinética de la transformación está ligada fundamentalmente a la constante de velocidad de reacción, ya que en ella se representan las velocidades de nucleación y crecimiento. Por este motivo, se determinó la influencia que ejercen la temperatura de austemperizado, la morfología del grafito y el Mn (elemento habitualmente presente en las fundiciones), sobre este parámetro.

Se estima que se ha logrado un avance académico en el entendimiento de la reacción, conducente a determinar los parámetros más adecuados (temperaturas y tiempos de austemperizado y austemperizado) para obtener las microestructuras óptimas, en los distintos grados de austemperizado, que permitan lograr las mejores propiedades mecánicas. Por otra parte, en la FV de bajo Mn, se observó que el tiempo de duración de la Etapa II del austemperizado, donde se obtienen las mejores propiedades mecánicas, fue muy breve.

En segundo lugar, y dada la importancia tecnológica que en los últimos años ha cobrado el desarrollo de piezas fabricadas en FE austemperizadas, se ha estudiado la estabilidad de la estructura ausferrítica a temperaturas sub-cero, tema sobre el cual, existen importantes discrepancias en la literatura.

Mediante técnicas metalográficas basadas en microscopía óptica con iluminación oblicua, complementada con DRX y mediciones de microdureza, se determinó que la transformación térmica de la austenita (contenida en la estructura ausferrítica de las ADI) a martensita está relacionada con el contenido de carbono y con factores estructurales, intrínsecamente vinculados a las temperaturas del ciclo de tratamiento.

Se ha determinado que la transformación térmica de la austenita se produce fundamentalmente en la austenita no-reactada presente en las regiones LTF, mientras que la austenita reactada presente en el "bulk" se mantiene estable.

Para explicar la estabilidad de la austenita reactada, se han considerado las diferencias de composición química generadas por la microsegregación y se han estimado las temperaturas M_s y M_f para cada tipo de austenita. Se sugiere que la austenita reactada se encuentra bajo un estado de tensiones de compresión mucho más elevado que la austenita no-reactada, ejercido por las agujas de ferrita que la encierran, lo que inhibiría la transformación martensítica. Este estado de tensiones compresivas está íntimamente ligado a la microestructura, siendo más preponderante en las muestras sometidas a austemperizados de bajas temperaturas (260°C), donde la microestructura es más fina. Se considera que este último aspecto, sumado al hecho de que a bajas temperaturas el avance de la transformación de austemperizado en las regiones LTF es mayor, justifica la relativa estabilidad de la austenita no-reactada. En las estructuras obtenidas a partir de las más altas temperaturas de austemperizado (400°C), donde las placas de austenita son más amplias, disminuye el efecto compresivo de las agujas de ferrita, y por lo tanto, aumenta la probabilidad de que se produzca la transformación martensítica.

Los niveles de disminución del contenido de austenita retenida, que como consecuencia del tratamiento sub-cero se registraron en las muestras austemperizadas a 400°C, son comparables con los valores reportados en la bibliografía.

Por otra parte, la estabilidad de la austenita retenida enfriada directamente desde la temperatura de austemperizado, mostró el mismo comportamiento que cuando se la enfrió desde la temperatura ambiente.

Se estudió la influencia de la transformación sobre las propiedades mecánicas, observándose una marcada disminución de la ductilidad en las muestras correspondientes a los ciclos de mayores temperaturas. Es necesario advertir que en el caso de piezas aleadas con elementos que segregan hacia las zonas LTF, o en piezas de espesores importantes, donde las regiones intercelulares adquieren mayores dimensiones, será más frecuente encontrar amplias zonas de austenita no-reactada, por lo que deberá tenerse en cuenta la incidencia de la eventual disminución de la ductilidad en la performance del material, si éste es utilizado a bajas temperaturas.

Líneas futuras de investigación

Las líneas futuras de investigación estarán centradas en dos aspectos de la transformación de austemperizado.

Por un lado, se realizarán trabajos tendientes a dilucidar el mecanismo de avance de la transformación, ya que en la literatura existen controversias al respecto. Uno de los modelos propuestos sugiere un mecanismo displacivo para el avance de las agujas de ferrita, mientras que, a partir de los estudios cinéticos realizados mediante la ecuación de Johnson-Mehl-Avrami, se propone que el mecanismo de avance estaría controlado por el proceso de difusión.

Paralelamente, debido a la importancia tecnológica que ha alcanzado el tratamiento térmico de austemperizado aplicado a fundiciones esferoidales, como complemento de los estudios sobre la estabilidad de la estructura de austemperizado a temperaturas sub-cero, se estudiará la estabilidad de la austenita retenida ante los diversos esfuerzos mecánicos.

REFERENCIAS

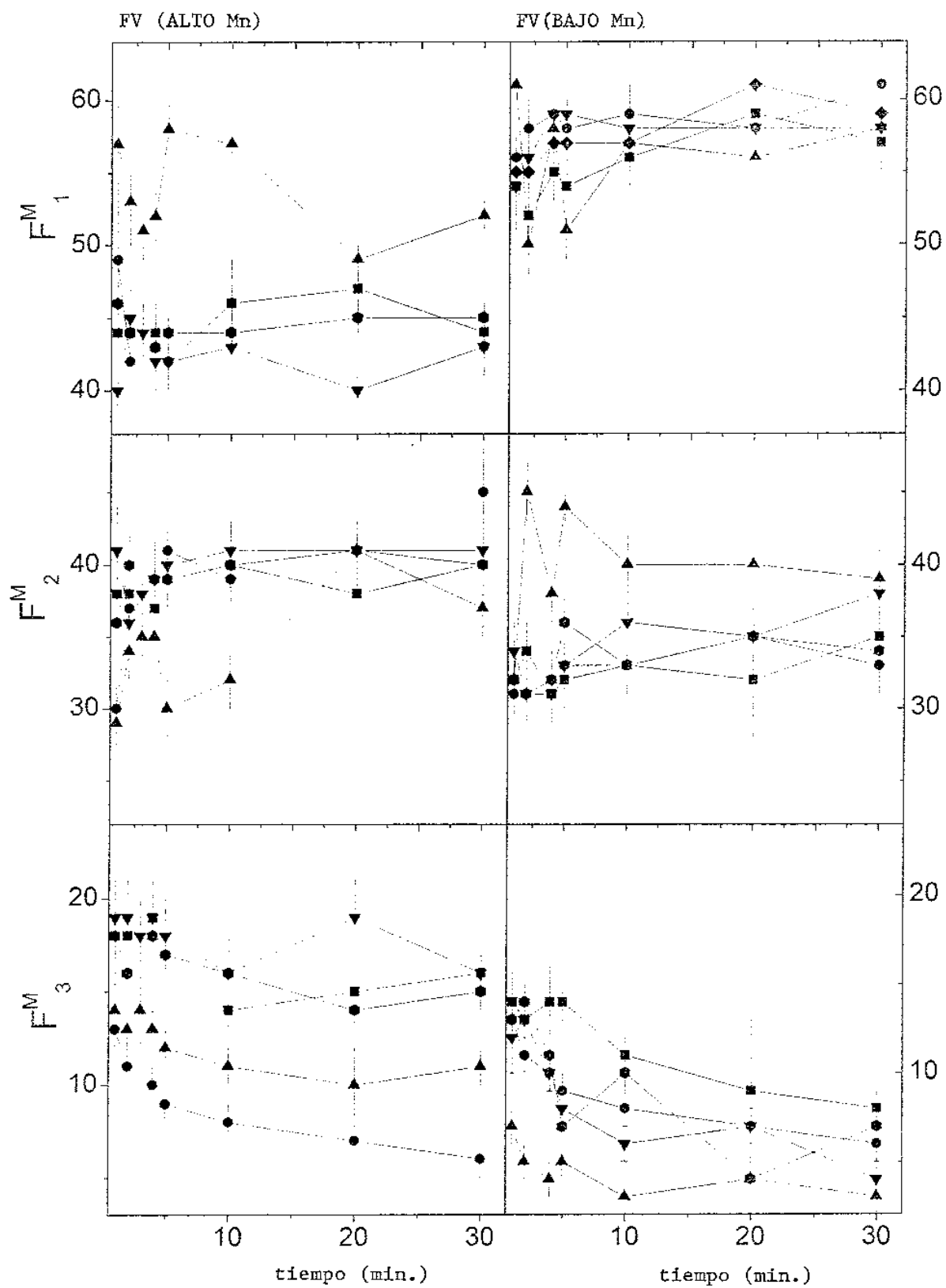
- Aaron H. B., Fainstein D. y Kotler G. R., *Journal of applied Physics*, vol. 41, pp 4404-4410, (1970).
- Aaronson H. I. y Lee J. K., *Lectures on the Theory of Phase Transformation*, H. I. Aaronson, ed, American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, Inc, New York, NY, pp 83-115, (1975).
- Altstetter J. D. y Nowicki R. M., *AFS Trans*, vol. 90 pp 959-970, (1982).
- Aranzabal J., Gutierrez I., Rodriguez-Ibabe J. M. y Urcola J. J, *Mater. Sci. Technol.*, vol. 8, pp 263 - 273. (1992)
- Aranzabal J., Gutierrez I., Rodriguez-Ibabe J. M. y Urcola J. J., *Metall. Trans. A*, vol. 28A, pp 1143 - 1156. (1997)
- Averbach B. L., Lorris S. G. y Cohen M., *Trans. ASM*, vol. 44, 746–757, (1952).
- Banerjee D. y Stefanescu D., *AFS Trans*. Vol. 99, pp 747-759 (1991).
- Bayati H., Rimmer A. L. and Elliott R., *Cast Met.*, vol. 7, pp 11-24, (1994).
- Bayati H. y Elliott R., *Mat Sci and Technol.*, vol. 11, pp 118-129, (1995).
- Biloni H., *Physical Metallurgy*, parte 1, cap. 9, pp 477-579, R. W. Cahn and P. Haansen, ed., (1983).
- Binary Alloy Phase Diagrams*, vol. I, ASM, ed. T. B. Massalski, p 562, (1988).
- Boeri R. y Weinberg F., *AFS Trans*. Vol. 97, pp 179-184, (1989).
- Cahn R. W. y Greer A. L., *Physical Metallurgy*, vol. 2, Cap. 19, R. W. Cahn and P. Haansen editors, North Holland, pp 1723 – 1830, (1996).
- Chang N. S., Grupke C., Tarajos J. M. y Dahl G. M., *Proceedings of the 3th International Conference on "ADI"*, Chicago, USA, American Foundryment's Society, pp 271-287, (1991).
- Charbon Ch y Rappaz M., in "Physicalmetallurgy in cast ironV: advanced materials research", ed. G. Lesoulty J. Lacaze, pp 453-460, Swizerland, Scitec. (1997).
- Chisamera M., Riposan I. y Barstow M., *AFS Trans*, vol. 104 pp 581-588, (1996).
- Christian J. W., *Physical Metallurgy*, R. W. Cahn, ed., (1970), p 471.
D. G. Rancourt, A. M. Mc Donald, A. E. Lalonde and J. Y. Ping: *American Mineralogist*, vol. 78, pp 1 – 7, (1993).
- Cornell H. H. y Loper Jr. C. R., *AFS Trans*, vol. 93 pp 435-442, (1984).
- Darwish N. y Elliot R., *Mat. Sci and Technol.*, vol. 9, pp 572-585 , (1993).
- Darwish N. y Elliot R., *Mat. Sci and Technol.*, vol. 9, pp 586-602, (1993).
- Defoirdt F., *Proceedings of the 3th International Conference on "ADI"*, Chicago, USA, American Foundryment's Society, pp 113-128, (1991).

- Doherty R. D., Physical Metallurgy, vol. 2, Cap. 15, R. W. Cahn and P. Haansen editors, North Holland, pp 1363 – 1505, (1996).
- Goodway M., “History of Casting”, Metals Handbook, 9° Edición, Vol. 15, (1988).
- Elliott, R., Cast Iron Technology, Cap. 3, pp 91-125, (1988).
- Fras E. Kapturkiewicz W. y Burbielko A., in “Physicalmetallurgy in cast ironV: advanced materials research”, ed. G. Lesoulty J. Lacaze, pp 499-504, Swizerland, Scitec. (1997).
- Gonser U., en “Mössbauer Spectroscopy”, ed. Gonser U., Springer-Verlag, Berlin, 1, (1975).
- Gregorutti R., Gotelli R., Sarutti J. y Biloni H., “Tecnología de la Fundición Vermicular. Su utilización para la producción de matrices para vidriería”, XVI Jornadas Metalúrgicas SAM y Encuentro Nacional de Refractarios, Rosario, (1992).
- Guilemany J.M. y Llorca N., Metall. Trans. A, vol. 21A, pp 895 – 899, (1990).
- Harding R. A., Materials & Design, vol.4, pp 177-184, (1985).
- Heine R. W., AFS Trans., vol. 94, pp 391-402, (1986).
- Heine R. W., Loper C. R. y Rosenthal P. C., “Principles of Metal Casting”, TMH Edition,Mac Graw-Hill, (1976).
- Hughes I. C. H., Metals Handbook, 9th Edition, vol. 15, pp 647-666, (1988).
- Janowak J. y Gundlach R., AFS Trans, vol. 91, pp 377-388, (1983).
- Karsay S., “Fundición con grafito esferoidal. Estado actual de su tecnología”, Qit-Fer et Titane Inc., (1976).
- Karsay S., “Ductile Iron Data for Design Engineers”, Qit–Fer et Titane Inc., Chapter 4, pp 4-15. Metropolitho in Canada, (1990).
- Kaufman L. y Radcliffe S. V., Decomposition of Austenite by diffusional processes, V. F. Zackay and H. I Aaronson, eds., Intercience, New York, 1962, pp 313-351.
- Kovacs B. V., Proc. 3th Int. Conf. On ADI, AFS, U.S.A., vol. I, pp 241–270 (1991).
- Liu B., Int. J. Cast Met. Res., vol.11, pp 259-266, (1999).
- Liu L. y Elliott R., Int. J. Cast Met. Res., vol.10, pp 301-305, (1998).
- Liu L. y Elliott R., Int. J. Cast Met. Res., vol.12, pp 75-82, (1999).
- Liu Y. C., Schissler J. M., Munteanu A., La Rev. de Mét., vol. 91, pp 815 - 826, (1994).
- Massone J. M., Boeri R. E. y Sikora J. A., Int. J. Cast Metals Res., vol. 9, 79 - 82, (1996).
- Metals Handbook, 9th ed., vol. 4, “Heat Treating”, pp 523-556, (1981).
- Minkoff I., The Physical Metallurgy of Cast Iron, John Wiley & Sons, ed. (1983).
- Moore D., Rouns T. y Rundman K., AFS Trans. , vol. 92 , pp 815-840, (1984).

- Monroe R. W. y Bates C. E., AFS Trans, vol. 90, pp 615-624, (1982).
- Nechtelberger E., Pühr H., von Nesselrode J. B. y Nakayasu A., 49th International Foundry Congress, Chicago, (1982).
- Neu R. W. y Sehitoglu H., Acta Metall. Mater., vol. 40, 2257-2268, (1992).
- Neumann F., in 'Research in cast iron', H. D. Merchant, , Reading, Gordon and Breach, p 659, (1965).
- Okazaki K., Asai H., Tokuyoshi T., Kusunoki H. y Sakahara S., Proceedings of the 3th International Conference on "ADI", Chicago, USA, American Foundryment's Society, pp 288-299, (1991).
- Pan E. N., Hsu W. S. y Loper Jr. C. R., AFS Trans., vol. 96, pp 645-660, (1988).
- Panansiewicz J., Grupke C. y Huth J., Proceedings of the 3th International Conference on "ADI", Chicago, USA, American Foundryment's Society, pp 176-194, (1991).
- Park Y. J., Gundlach R. B., Thomas R. G. y Janowak J. F., AFS Trans., vol. 93, pp 415-422, (1985).
- Percudani J., Gotelli R., Sarutti J. y Biloni H., "La Fundición Vermicular. Su utilización en la industria automotriz", XVII Jornadas metalúrgicas SAM y Segundo encuentro Argentino de Cerámicos y Refractarios, San carlos de Bariloche, (1993).
- Reisner G., Werner E. A., Kerschbaummayr P., Papst I. y Fisher F. D., JOM, 49, pp 62-65, (1972).
- Richman R. H. y Landgraf R. W., Metall. Trans. A, vol. 6A, pp 955-964, (1975).
- Rietveld H. M., Journal of Applied Crystallography, vol. 2, pp 65-71, (1969).
- Riposan I. y Chisamera M., Conf. Proc., Cast Iron IV, Material Research Society, pp 195 - 202, (1990).
- Riposan I. y Chisamera M., Proc. 3th Int. Conf. On ADI, AFS, U.S.A., pp 437-455, (1991).
- Riposan I., Chisamera M., Sofroni L. y Brabie V., The Physical Metallurgy of Cast Iron, H. Fredriksson y M. Hillert, ed., Materials Research Society, Symposia Proceedings, vol. 34, pp 131-150, (1985).
- Rivera G., Boeri R. y Sikora J., Mat. Sci. Tech., vol. 18, pp 691-697, (2002).
- Roberts C. S., J. Metals Trans. A.I.M.E., 203, (1953).
- Rossi F. S. y Gupta B. K., Metal Progress, pp 25-31, April (1981).
- Ron M., Applications of Mössbauer Spectroscopy, vol. II, R. L. Cohen, Academic Press, New York, pp 329 - 388, (1976).
- Rouns T. N. y Rundman K. B., AFS Trans., vol. 95, pp 851 - 874, (1987).
- Roviglione A. N., Tesis de Doctorado Facultad de Ciencias Exactas, (1998).

- Ruhl R. y Cohen M., Trans. Of the Metall. Soc. of AIME, 245, pp 241-251, (1969).
- Sikora J., Rivera G. y Biloni H., Proc. of the 29th Annual Conference of Metallurgists, vol. I, pp 280-288, Canada, (1990).
- Sikora J., Dall'ó H. A. and Uriburu G., Proc. 3th Int. Conf. On ADI, AFS, U.S.A., pp 75 – 89, (1991).
- Sim B. T. y Elliott R., Mat. Sci. and Tech., vol. 14, pp 89-96, (1998).
- Simmons W. y Briggs J., AFS Trans, vol. 90 pp 367-379, (1982).
- Stefanescu D. M., Metals Handbook, 9th edition, vol. 15, pp 168-181, (1988).
- Stevens W. y Haynes A. G., J. Iron Steel Inst., pp 349 – 359, (1956).
- Subramanian S. V., Kay D. A. R. y Purdy G. R., AFS Trans., vol. 90, pp 589-603, (1982).
- Takita M. y Ueda Y., Cast Met., vol.1, 3, pp 147 – 155, (1988).
- Uwakweh O.N.C., Bauer J.P. y Génin J., Metall. Trans. A, vol. 21A, pp 589-602, (1990).
- Yu S. K. y Loper Jr. C. R., AFS Trans., vol. 96, pp 811-823-660, (1988).
- Zackay V. F., Parker E. R., Fahr D. y Busch R., Trans. ASM, vol. 60, 252-259, (1967).
- Zener C., Journal of Applied Physics, vol. 20, pp 950-953, (1949).

ANEXO I



Interacciones magnéticas: ■ 300°C, ● 325°C, ▲ 350°C, ▼ 375°C, ● 400°C

ANEXO II

1.- Difractogramas correspondientes a las muestras 870-260, 870-400, 950-260 y 950-400 antes y después del tratamiento sub-cero.

2.- Difractogramas correspondientes a las muestras 950-260 y 950-400 austemperizadas durante 30 segundos, tendientes a determinar la concentración de carbono en la austenita no-reactada.

ANEXO III

Trabajos publicados en relación con la presente Tesis.

1.- "Influence of the Mn content on the kinetics of austempering transformation in compacted graphite cast iron".

Autores: J. Desimoni, R. Gregorutti, K. Laneri, J. Sarutti, R. Mercader

Publicado en: Metallurgical and Materials Transactions A, Vol. 30, pp 2745-2752, noviembre de 1999.

2.- "Stability and transformation of retained austenite in ductile and vermicular austempered cast iron".

Autores: R. Gregorutti, J. Sarutti, K. Laneri, J. Desimoni y J. Sikora

Publicado en: 20th ASM Heat Treating Society Conference Proceedings, 9-12 octubre de 2000, St Louis, MO, ASM International.

3.- "Thermal dependence of austempering transformation kinetics of compacted graphite cast iron".

Autores: J K. Laneri, Desimoni, R. Mercader, R. Gregorutti, J. Sarutti.

Publicado en: Metallurgical and Materials Transactions A, Vol. 32, pp 51-58, enero de 2001.

4.- "Austempering transformation in 0.11wt% Mn Vermicular Cast Iron".

Autores: K.Laneri, J.Desimoni, R.C Mercader, R.W Gregorutti, J. L. Sarutti.

Publicado en: Hyperfine Interactions (C), vol. 5, pp 539-542, septiembre de 2001.

5.- "Microstructural Stability of ADI After Sub-Zero Cooling".

Autores: R. Gregorutti, J. L. Sarutti y J. Sikora.

Publicado en: Material Science and Technology, Vol. 19, pp 831-835, junio de 2003.

6.- "Study of the austempering transformation kinetics in compacted graphite cast iron".

Autores: R. Gregorutti, K. Laneri, J. Desimoni y R. C. Mercader.

Publicado en: Metallurgical and Materials Transactions A", Vol. 35, pp 103-110, enero de 2004.