

UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS

DEPARTAMENTO DE FISICA

Tema de Tesis:

**Modificación de Superficies de
Láminas de Hierro por
Electroerosión**

Autor: Edgardo Domingo Cabanillas

**Tesis presentada para
obtener el título
de Doctor en Física**

**Director de Tesis:
Dr. Roberto C. Mercader**

**Codirector:
Dra. Judith Desimoni.**

1997

Jurado:

**Dr. Aníbal G. Bibiloni
Dr. Miguel Ipohorski
Dr. Luis Mendoza Zelis
Dr. Roberto C. Mercader
Dr. Francisco H. Sánchez**

Desocupado lector: sin juramento me podrás creer que quisiera que este libro, como hijo del entendimiento, fuera el más hermoso, el más gallardo y más discreto que pudiera imaginarse. Pero no he podido yo contravenir a la orden de la naturaleza, que en ella cada cosa engendra su semejante.....

El Quijote de la Mancha, Don Miguel de Cervantes Saavedra.

A los soñadores.

RESUMEN

Esta tesis presenta un estudio sobre la generación de carburos, la formación de fases y cambios en la forma de la superficie de láminas de Fe puro provocados por electroerosión plana en kerosene. Las técnicas experimentales de análisis utilizadas fueron: Espectroscopía Mössbauer de Electrones de Conversión, Difracción de Rayos X, Microscopía Óptica y Microscopía Electrónica de Barrido. Se realizaron además mediciones de rugosidad.

Se encontró que el proceso de electroerosión provoca la formación de los siguientes tipos de carburos de Fe: (ϵ) Fe_2C ; (χ) Hägg $CFe_{2,5}$ (θ) Cohenita o Cementita Fe_3C y el carburo de Eckstrom-Adcock Fe_7C_3 y además la formación de austenita (γ). Se relacionaron las dimensiones y formas de los cráteres y el espesor de la zona resolidificada con la intensidad y duración de las descargas y con el tipo de dieléctrico empleado durante la electroerosión. Se comparan las transformaciones de fase aludidas con las originadas por otros procesos tales como la deformación plástica, tratamientos térmicos e implantación iónica. Se utilizaron modelos teóricos aplicados en los tratamientos superficiales de metales por láser y en procesos de soldadura por arco. Existen semejanzas entre los procesos de electroerosión y los que modifican superficies por láser como así también con los procesos de soldadura por arco en cuanto a la forma fundir material. Los modelos que explican la formación de las zonas resolidificadas en los procesos láser y de soldadura no son suficientes para explicar los fenómenos relacionados con la electroerosión por lo que se proponen nuevas experiencias y modelados para profundizar en el entendimiento de estos fenómenos.

Trabajos Publicados y Presentaciones a Distintas Reuniones Científicas Referidos a este Trabajo de Tesis.

"Phase transformations caused by spark planing of α -Fe surfaces"
E. D. Cabanillas, J. Desimoni, G. Punte, and R. C. Mercader. Journal of Applied Physics, 78 (1995) 2372.

1994 LACAME, Santiago de Chile, "CEMS Study of Phases Produced by Spark Erosion on α -Fe"; E. D. Cabanillas, J. Desimoni, G. Punte, and R. C. Mercader.

1995. La Plata. International Workshop: 25th Anniversary of Hyperfine Interactions at La Plata, "Surface Modifications by Spark-planing of Iron Alloys."

1995. AFA, Bariloche, "Transformaciones Superficiales en alfa-Fe Producidas por Electroerosión" E. D. Cabanillas, J. Desimoni, R. C. Mercader y G. Punte.

1996. SAM, Jujuy, "Tensiones Residuales en Hierro Cortado por Electroerosión"; M. Ortíz y E. D. Cabanillas.

1996. LACAME 96, Cusco, Perú "Carbide Formation by Electroerosion on Iron Surfaces"; E. D. Cabanillas, R. Viña, G. Punte, J. Desimoni, and R. C. Mercader.

Indice Temático.

Capítulo 1.	1-1
Introducción.	1-1
Bibliografía	1-2
Capítulo 2.	2-1
Técnicas Experimentales.	2-1
Material Estudiado	2-2
I Electroerosionado.	2-2
Equipo empleado	2-2
Preparación de las Muestras.	2-4
II Técnicas de Análisis Empleadas.	2-5
Espectroscopía Mössbauer.	2-5
Difracción de Rayos X.	2-5
Microscopía Electrónica de Barrido.	2-7
Espectrometría de Fotoelectrones Inducidos por Rayos x. (XPS).	2-8
Metalografía Optica Convencional.	2-9
Rugosidad.	2-9
Bibliografía:	2-10
Capítulo 3.	3-1
El Sistema Hierro Carbono	3-1
1) Sistema estable Fe-C(Grafito).	3-3
La Fase Gaseosa.	3-4
La Fase Líquida.	3-4
2) El sistema metaestable Fe-Fe ₃ C (Cementita).	3-5
3) Fases Metaestables Provenientes de Tratamientos Térmicos.	3-6
Martensita; (α').	3-7
Fase γ a temperatura ambiente.	3-7
Fe ₄ C.	3-7
Fe ₅ C ₂ (Carburo de Hägg o carburo χ).	3-7
Fe ₇ C ₃ o carburo de Eckstrom-Adcock.	3-8
Fe ₂ C(ϵ o η).	3-8
Fe ₂₀ C ₉	3-8
FeC	3-9
(C) (Diamante).	3-9
Formaciones de Fases no Tradicionales.	3-9
Diagramas a altas presiones	3-9
Sistema Fe-Fe ₃ C.	3-10
Sistema Fe-C(Diamante)	3-10
Estructuras Cristalinas y Parámetros de Red.	3-13
Fe γ :	3-15
Fe α :	3-16
Martensita	3-16
Magnetismo:	3-17
Estructuras de Equilibrio.	3-17
Recocido y Normalizado.	3-18
Globulización:	3-18
Recocidos Intermedios:	3-18
Estructuras Martensíticas.	3-19
Transformación de la Austenita en Martensita.	3-19
Estructuras Intermedias.	3-20
Transformación Durante el Enfriamiento Continuo.	3-23

Indice Temático

Revenido de la Martensita (tempering).	3-24
Etapas del Revenido de la Martensita.	3-25
Métodos para la Fabricación de Carburos.	3-28
Resultados de Investigaciones de Carburos Utilizando la Espectroscopía Mössbauer.	3-29
Carburos de Hierro de dfla Base de Datos de JCPDS	3-31
Carburos de Hierro que Figuran en la Obra de Pearson.	3-31
Bibliografía:	3-32
Capítulo 4.	4-1
Resultados..	4-1
Modificaciones morfológicas	4-1
Resultados aportados por la microscopía electrónica de barrido (MEB).	4-1
Material de partida.	4-2
Bordes inclinados	4-4
Estudio del cordón	4-6
Forma del cordón resolidificado y separación del borde de grano debajo del cordón.	4-8
Fisuras en el Cordón	4-9
Protuberancias en el cordón	4-10
Espesor del cordón resolidificado.	4-11
Estudio Morfológico de la Superficie Electroerosionada	4-13
Superficie Erosionada por Muchas Descargas	4-14
Forma de Cráteres.	4-14
Fisuras Superficiales	4-19
Protuberancias.	4-20
Cascarones.	4-23
Microcráteres	4-25
Análisis de las Descargas Aisladas	4-26
Medición de Cráteres.	4-33
Profundidad de cráteres	4-34
Estudio de la Herramienta.	4-35
Rugosidad	4-37
Espectrometría de Fotoelectrones Inducidos por Rayos X, (XPS).	4-39
Resultados de Difracción de Rayos X.	4-41
El material de partida.	4-41
Grupo A.	4-42
Grupo B	4-44
Grupo C.	4-46
Resultados Numéricos.	4-49
Resultados de Espectroscopía Mössbauer de Electrones de Conversión.	4-52
Material de partida	4-52
Grupo A	4-53
Grupo B	4-54
Grupo C	4-55
Representaciones de la fase Paramagnética.	4-60
Bibliografía.	4-62
Capítulo 5.	5-1
Discusión.	5-1
Definición de Capas y Estructuras de Solidificación	5-2
Formación de Carburos	5-16
Consideraciones Generales Acerca de la Difracción de Rayos X.	5-16
Consideraciones Generales Acerca de los Espectros Mössbauer.	5-16

Discusión de los Resultados de Fases por Agrupamiento de Muestras.	5-17
Grupo A	5-17
El carburo ϵ en el grupo A.	5-19
Grupos B y C.	5-20
El carburo χ o carburo de Hägg	5-21
El carburo Fe_7C_3 , o carburo de Eckstrom-Adcock.	5-21
Cementita y Agujas.	5-27
Carburización en superficies delgadas.	5-29
Incorporación de Cobre a las Muestras	5-29
Bibliografía	5-30
Capítulo 6.	6-1
Conclusiones.	6-1

Capítulo 1.

Introducción.

En la Física de la Materia Condensada, los temas relacionados con las superficies guardan un lugar destacado. La modificación de fases y propiedades superficiales, juntamente con la formación de compuestos en aleaciones metálicas, tienen incógnitas aún no resueltas desde el punto de vista académico que conllevan una gran riqueza de procesos físicos y presentan interesantes aplicaciones tecnológicas.

Desde el punto de vista de las modificaciones de las propiedades superficiales de los sólidos se pueden destacar la nitruración y la carburización, de amplias aplicaciones tecnológicas. Se conocen además las modificaciones logradas por plasma o por pulsos de plasma [1], el tratamiento superficial con láseres de alta potencia [2,3,4,5] la implantación iónica [6,7,8,9] y la deformación plástica en general y por pulido [10][11]. En ellos aparece la superficie metálica interactuando con: atmósferas gaseosas a temperaturas elevadas; con iones; con ondas electromagnéticas y/o con deformaciones externamente producidas; o con combinaciones de éstas. Estos procesos podrían servir para interpretar aspectos parciales que ocurren en la electroerosión.

La electroerosión, desarrollada por B. R. Lazarenko y N. I. Lazarenko, [12][13], consiste en la súbita transferencia de energía mediante una descarga eléctrica entre dos electrodos sumergidos en un dieléctrico. Es un proceso electro-térmico que produce modificaciones superficiales, crea compuestos, induce nuevas fases y modifica las propiedades tanto superficiales como de las capas por debajo de las superficies de los electrodos, Cabanillas, Desimoni, Mercader y otros, [14] ¿Cómo y por qué suceden estos hechos con la electroerosión?, son las preguntas que se tratarán de responder en este trabajo.

No existen en la literatura estudios sistemáticos acerca de la modificación de fases y formación de compuestos por el proceso de electroerosión, como así tampoco se conoce cabalmente cómo es el proceso de la electroerosión. Se encaró por ello un trabajo de investigación para estudiar la influencia de la electroerosión en la formación de carburos y fases en un metal puro. Se eligió un metal puro (Hierro) para evitar la incidencia de aleantes en la posible formación de

compuestos. Se usó como dieléctrico a un líquido rico en carbono como el kerosene. Fijado el sistema de estudio, se seleccionaron los parámetros que pudieran ser las variables de las transformaciones: la corriente y el tiempo de la descarga eléctrica usando una máquina comercial: CT C-102.

Las técnicas experimentales empleadas fueron: Espectroscopía Mössbauer de electrones de conversión; difracción de rayos X; microscopía electrónica de barrido; la espectroscopía de fotones inducidos por rayos X; rugosidad y microscopía óptica.

Como resultado de este trabajo se han encontrado distintos carburos de Fe, y austenita. También se dan expresiones que vinculan parámetros morfológicos con los de la electroerosión. Se discuten modelos que intentan explicar los resultados obtenidos en función de las variables físicas empleadas.

Bibliografía.

- [1] G. Sánchez, G. Grigioni, and J. Feugeas. "Thermal Effect of Ion-implanting with Ultra short ion Beams", *Surface and Coatings Technology*, **70**, 181 (1995).
- [2] M. Carbuichio and G. Palombarini, "Surface Modifications for Mechanical Applications", *Hyperfine Interactions*, **83**, 91 (1994).
- [3] T. DebRoy, S. Basu, and K. Mundra, *J. Appl. Phys.*, **70**, 1313 (1991).
- [4] S. Basu, and T. DebRoy, *J. Appl. Phys.*, **72**, 3317 (1992).
- [5] W. Hartmann, and M. A. Gundersen, *Phys. Rev. Lett.* **60**, 2371 (1988).
- [6] E. D. Cabanillas, R. C. Mercader y A. Filevich. "Phase Transformation Induced by Implantation of $^{12}\text{C}^-$ Ions into $\alpha\text{-Fe}$ and AISI 304 and 316 Stainless Steels Studied by CEMS and SEM", *Hyperfine Interactions*, **83**, 225 (1994).
- [7] F. A. Smidt, and G. K. Hubler, "Recent advances in ion beam modifications of metals", *Nucl. Inst. Meth. B*, **80/81**, 207 (1993).
- [8] C. E. Foerster, L. Amaral, N. Moncoffre, and M. Behar; "Modification of the thermal behaviour of the iron-carbonitrides induced by Kr bombardment on nitrogen-implanted low carbon steel", *Nucl. Instr. Meth. B*, **80/81**, 313 (1991).
- [9] E. Johnson, "Defects and Diffusion Forum" **57/58**, 241 (1988).
- [10] E. D. Cabanillas, R. C. Mercader, P. Alvarez. "CEMS Study of Strain Induced Phase Transformation in Manganese Hadfield Steel", *Hyperfine Interactions* **66**, 295 (1991).
- [11] F. Gauzzi, G. Principi, and B. Verdini, "Microstructural features of Hadfield steel work-hardening", *Z. Metal.*, **81**, 293 (1990).

- [12] B. R. Lazarenko and N. I. Lazarenko, *Physics of the Spark Method of Machining Metals*, Moscú, TsBTI MÉP, 1946.
- [13] B. R. Lazarenko and N. I. Lazarenko, *Machine Tools Cutt. Tools*, Moscow, 17, 8, (1946); and 18, 4, (1947).
- [14] E. D. Cabanillas, J. Desimoni, G. Punte, and R. C. Mercader. "Phase transformations caused by spark planing of α -Fe surfaces" *Journal of Applied Physics*, 78 (1995) 2372.

Capítulo 2.

Técnicas Experimentales.

En este capítulo se presentan las tareas experimentales realizadas en este trabajo. Teniendo en cuenta el material estudiado y previendo los efectos que las descargas eléctricas pueden ocasionar sobre aquél, se seleccionaron en primer lugar las variables de electroerosionado, luego las técnicas experimentales de análisis apropiadas para medir los cambios generados en los distintos procesos. Estos cambios tienen que ver con características topológicas y estructurales. Las técnicas de análisis a su vez requieren de la preparación adecuada de muestras en cuanto a sus dimensiones y también a los aspectos de las mismas que se desean revelar.

La parte experimental de este trabajo se dividió en dos etapas.

- I) La primera consistió en el electroerosionado de las muestras de hierro puro con un equipo comercial.

- II) La segunda etapa contempló el estudio del material electroerosionado por medio de diversas técnicas de análisis, a saber:
 - 1 Microscopía electrónica de barrido (MEB) con un microscopio Philips modelo PSEM 500.
 - 2 Análisis dispersivo en energía de rayos X, (EDS), utilizando un analizador marca EDAX.
 - 3 Metalografía óptica.
 - 4 Medición de rugosidad con rugosímetro "C. E. Johansson".
 - 5 Espectrometría de fotoelectrones inducidos por rayos X. (XPS).
 - 6 Difracción de rayos X (DRX) utilizando un difractómetro marca Philips modelo PW1710.
 - 7 Espectroscopía Mössbauer de electrones retrodispersados, (EMER).

Material Estudiado

El material estudiado en este trabajo ha sido hierro con una pureza del 99,95% en peso; adquirido a la empresa Goodfellow bajo el número de catálogo del año 1995: FE000450; en forma de chapas de $100 \times 100 \times 1,5 \text{ mm}^3$ con un endurecimiento superficial provocado por laminado y posterior recocido.

La composición química, según el catálogo del fabricante, [1], tiene los valores indicados en la Tabla I,31.

Mn	Si	C	P	S
3000	1000	<800	<400	<500

Tabla II,1 Composición química del material empleado en ppm. Resto Fe.

I Electroerosionado.

Para tener información detallada acerca de los usos tecnológicos de la electroerosión véase el artículo de Fuller, [2].

Equipo empleado

Se usó una máquina de electroerosión de industria nacional producido por: CT Electromecánica, [3], modelo C-102 DI 25. La característica principal de esta máquina reside en la forma rectangular de los pulsos de corriente y de tensión, ver Fig. 2,1. Permite, además, elegir distintas velocidades de acercamiento de la herramienta a la pieza, distintos tiempos de descanso, filtra el dieléctrico y permite arrojarlo en la región que queda entre la pieza y la herramienta para evitar la acumulación de detritos.

Al ser las descargas rectangulares tanto en corriente y en tiempo, se asegura que la energía de la descarga sea siempre la misma, los antiguos equipos empleaban dispositivos de descarga basados en circuitos RC en los que la energía se acumulaba en capacitores. Estos circuitos tenían la desventaja de producir descargas de distintas energías. La diferencia entre los dos

equipos ha sido estudiada y si bien para muchas aplicaciones de la electroerosión la forma de las descargas no tiene importancia, para poder estudiar científicamente el proceso, la rectangularidad de la corriente y la constancia de la diferencia de potencial entre la herramienta y la pieza permite reducir las variables puestas en juego.

La energía entregada por el equipo es fácilmente calculable por la expresión:

$$E = \int_0^{t_0} I(t) V(t) dt = I V t_0$$

La tensión de descarga V fue fijada por diseño en 80V. La corriente se varió entre 3,3A y 25A. La duración de la descarga t_0 se eligió entre $2\mu s$ y $3072\mu s$. El tiempo de descanso t_1 puede seleccionarse en porcentajes del tiempo de trabajo t_0 . En este estudio se utilizó como tiempo de descanso al máximo permitido, 90% del ciclo total (t_0+t_1), o sea $t_1=8,33t_0$. El dieléctrico empleado fue AWS662 de ESSO consistente de un 99% de kerosene y el resto de aditivos. La polaridad de la pieza fue negativa y la herramienta positiva, ésta puede variarse según sea el material de los electrodos.

La herramienta usada para el electroerosionado tuvo la forma de un plato llamado dispositivo de aplanado, ver Fig. 2,2, diseñado por M. Cole [4]. El material de la herramienta fue de cobre puro.

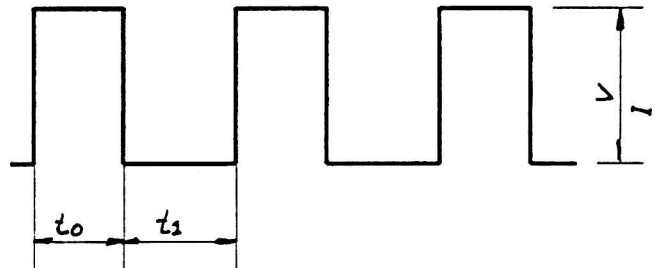
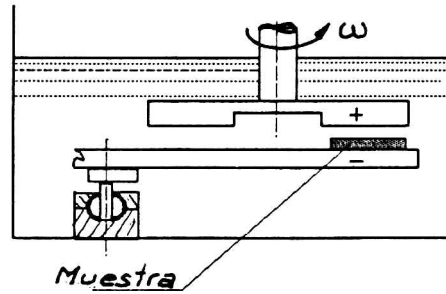


Fig. 2,1 pulso rectangular,

Durante el proceso de electroerosión el plato gira alrededor de su eje vertical mientras avanza paralelamente al mismo sin tocar a la muestra. Su desgaste resulta planarmente parejo dentro de la corona circular que se va generando. Dispone de tres zanjas diametrales equidistantes que colectan y despiden durante el giro al material fundido desprendido y condensado, como

experimental

así también al hidrocarburo quemado. De permanecer éstos atrapados en la zona entre el plato y la muestra provocarían modificaciones en las condiciones de ruptura del dieléctrico. Las probetas se adhirieron a un disco inferior con una pintura conductora de grafito para cerrar el circuito eléctrico. Se recomienda las uniones mecánicas. Se montó el disco inferior a un soporte rotular que permitió ajustar el paralelismo entre la muestra y el plato de Cu.



Con los parámetros elegidos adecuadamente para el posterior estudio de las muestras, se procedió a realizar el electroerosionado siguiendo los procedimientos normales indicados en el manual del equipo, [5]. La operación se modificó para el caso de la preparación de las muestras destinadas a la medición de cráteres. Para este objetivo se necesitó obtener un solo cráter aislado de los demás para evitar efectos cooperativos. El método usado consistió en encender el equipo hasta que se produjera la primer descarga y desconectarlo abriendo el circuito principal.

Las muestras electroerosionadas se despegaron del disco y se limpiaron repetidas veces en alcohol etílico y finalmente en acetona dentro de un equipo de ultrasonido cuidándose de no alterar la superficie. La temperatura del dieléctrico nunca superó los 37°C. El dieléctrico fluye continuamente desde la cuba de electroerosionado y el depósito de 0,5m³ pasando por dos filtros de partículas, lo que permite trabajar con un fluido límpido. No son necesarios dispositivos de enfriado del dieléctrico.

Preparación de las Muestras.

Las muestras de Fe a electroerosionar se cortaron de las chapas con una guillotina en cuadrados de $25 \times 25 \text{mm}^2$ para su análisis por espectroscopía Mössbauer y DRX y en rectángulos de $6 \times 10 \text{mm}^2$ para poder ser analizadas posteriormente por MEB. Las chapas no fueron tratadas superficialmente previamente al erosionado.

Para el estudio de los espesores, las muestras ya electroerosionadas fueron incluidas en acrílico colocando la cara tratada en forma perpendicular a la superficie a observar. Esta última fue pulida con sucesivos papeles de esmeril de granulometría decreciente y finalmente con diamante de $2 \mu\text{m}$ de tamaño. Para el revelado de la estructura metalográfica se atacó la superficie pulida con Nital 2 (ácido nítrico 2%, alcohol etílico 98% en volumen).

Para mejorar la observación con el microscopio de barrido se recubrieron las muestras con una delgada capa de oro, no mayor que 160Å , por evaporación en un equipo de "sputtering" marca Balzers. Las condiciones de evaporación empleadas fueron: 1500V en una atmósfera de Ar a una presión de 1 Torr.

II Técnicas de Análisis Empleadas.

Espectroscopía Mössbauer.

Los espectros Mössbauer fueron tomados en un espectrómetro convencional de aceleración constante de 512 canales. Como fuente radioactiva se usó $^{57}\text{CoRh}$ con una actividad nominal de 15 Mci. El detector de electrones fue del tipo de flujo constante (mezcla de He 94% y metano 6%). Se utilizó una rutina de cuadrados mínimos que emplea líneas Lorentzianas para simular las interacciones hiperfinas observadas en los espectros, obteniéndose así los campos magnéticos internos ΔQ (H) y el corrimiento cuadrupolar (δ_{QS}). Los corrimientos isoméricos (δ_{IS}) han sido referidos al α -Fe a temperatura ambiente.

Difracción de Rayos X.

Las muestras fueron también estudiadas por medio de DRX en un difractómetro marca Philips modelo PW1710 utilizando radiación monocromática K_α proveniente de un anticátodo de Cu monocromatizada con grafito y con geometría de enfoque convencional de Bragg-Brentano. Los datos difractométricos fueron tomados en el rango de θ desde 20 a 125°, con pasos de 0.015°, durante 8s en cada paso.

Los difractogramas fueron analizados con el método Rietveld, [6], y con los modelos de la base de datos cristalográficos Crystmet, [7], y datos aportados por las fichas difractométricas de la base PDF-2, [8]. Las constantes cristalinas de las fases mayoritarias se tomaron de la literatura, las posiciones de los átomos se consideraron fijas dentro de la red y las constantes de celda unitaria fueron refinadas. Los porcentajes de las fases fueron calculados respecto a un total de fases presente que se manifestó por las líneas encontradas y verificadas en la base de datos.

Respecto a la penetración de los rayos X.

Cuando los rayos X inciden sobre una muestra sólida, cristalina o amorfa, o amorfa son parcialmente transmitidos y parcialmente absorbidos. La fracción de la intensidad de la radiación que atraviesa una porción de materia es, ver Cullity, [9]:

$$-\frac{dI}{I} = \mu dx$$

donde μ es el llamado coeficiente de absorción lineal,

Luego se tiene:

$$I_x = I_0 e^{-\mu x}$$

μ es proporcional a la densidad ρ , lo cual significa que la cantidad μ/ρ es constante del material sin importar el estado físico en el cual se encuentra el material (sólido, líquido o gaseoso). Esta cantidad es la que se encuentra tabulada y se llama coeficiente de absorción másico. Así:

$$I_x = I_0 e^{-(\mu/\rho)\rho x}$$

Cuando se tiene una sustancia que es el resultado de una mezcla mecánica, una solución, un compuesto químico en cualquier estado físico el coeficiente másico de absorción es:

$$\frac{\mu}{\rho} = \sum_{i=1}^N w_i \left(\frac{\mu_i}{\rho_i} \right) \text{ donde } w_i \text{ es la fracción en peso de cada elemento en la}$$

sustancia considerada.

En nuestro caso, dado que partimos de hierro puro y luego de las descargas se obtuvo un acero con sólo carbono en las fases encontradas. También se dan los valores de los coeficientes correspondientes a el oxígeno y el cobre, elementos éstos que se detectaron en el análisis de XPS.

Utilizando la λ de la línea K_{α} del Cu: 1,542Å
 En el caso del hierro se tiene que $\mu/\rho=324\text{cm}^2/\text{g}$
 En el caso del carbono $\mu/\rho= 5,5\text{cm}^2/\text{g}$ $\rho_c=2,2\text{g}/\text{cm}^3$
 En el caso del oxígeno $\mu/\rho= 11,4\text{cm}^2/\text{g}$ $\rho_o=1,33 \times 10^{-3}\text{g}/\text{cm}^3$
 En el caso del cobre $\mu/\rho= 52,7\text{cm}^2/\text{g}$ $\rho_{Cu}=8,96\text{g}/\text{cm}^3$.

Considerando una incidencia normal de los rayos X y calculando una atenuación del 50% de la intensidad incidente en los rayos reflejados se obtiene para el hierro puro una penetración de 1,35µm y para el carbono: 572µm.

En el caso de $2\theta=40^\circ$ el espesor de la muestra de hierro analizada es de aproximadamente de 0,5µm. El porcentaje de atenuación dado como ejemplo varía según los distintos criterios experimentales empleados.

Y para $2\theta=120^\circ$ el espesor es 1,17µm.

Cabe aclarar que en las muestras estudiadas por rayos X la composición de las primeras capas no ha sido uniforme, ya que el estudio XPS ha demostrado que el contenido de carbono es considerable por lo menos hasta los 12nm. Esta aseveración permite afirmar que la profundidad estudiada ha sido mayor que la calculada. Se puede tener una idea primaria de cómo afecta a la penetración de los rayos en el caso de las aleaciones con carbono con óxidos y cobre:

$$\frac{\mu}{\rho}(x) = w_{Fe}(x) \frac{324}{7,86} + w_C(x) \frac{5,5}{2,2} + w_{Cu}(x) \frac{52,7}{8,96} + w_O(x) \frac{12,7}{1,33 \times 10^{-3}}$$

experimental

Se ve que prepondera en dos órdenes de magnitud el hierro, y éste se encuentra en forma ascendente con la profundidad de la muestra.

Consideraciones morfológicas para el análisis de rayos X.

Tal como se presentará en el capítulo de resultados, la superficie de la muestra no ha sido plana ya que dependiendo de

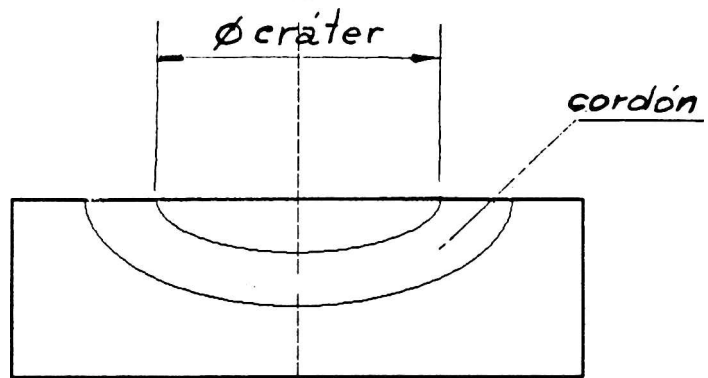


Fig. 2,3 Esquema de los cráteres

los parámetros eléctricos de las descargas, los cráteres son de distintas profundidades y diámetros, además de formarse promontorios sobre la superficie. El método de Rietveld no considera este tipo de alteraciones de la superficie, por lo que los datos aportados por este tiene un error producido por el corrimiento de la muestra del centro del círculo difractométrico. Normalmente las muestras sólidas que se difractan tienen una superficie lisa y plana. La forma de los cráteres y la absorción dispar por interferencia con el borde de los cráteres son detalles que deben tenerse en consideración, ver Fig. 2,3 Sin embargo los datos obtenidos son los que en primera aproximación se disponen.

Microscopía Electrónica de Barrido.

Se utilizó un microscopio electrónico de barrido marca Philips modelo PSEM 500 provisto de un equipo EDAX para la determinación de elementos químicos por análisis dispersivo en energía de rayos X.

Con el microscopio electrónico de barrido se obtuvieron las micrografías con las que se realizaron las mediciones del espesor de la zona resolidificada y de los cráteres. Además se sacaron las micrografías de probetas inclinadas para mostrar al mismo tiempo la superficie electroerosionada y la que no lo fue.

La medición de los espesores se realizó sobre las micrografías aludidas en el párrafo anterior. Debido a que el espesor de la zona fundida es variable se eligió un aumento tal que minimizara los errores de medición. De cada una de las 17 muestras se tomó una cantidad de micrografías suficiente como para realizar las medidas con una estadística confiable y calcular los promedios de los espesores. Debido a los distintos aumentos con los que se sacaron las micrografías se determinó un paso de medición de manera que cada muestra dispusiera del mismo peso de medición. La longitud de muestra observada fue semejante en cada una de las mismas.

La medición de los cráteres y el análisis visual de las superficies de las muestras electroerosionadas se realizó a partir de micrografías tomadas en el microscopio de barrido.

Espectrometría de Fotoelectrones Inducidos por Rayos x. (XPS).

Esta es una técnica de análisis de superficies, que permite estudiar los fenómenos que ocurren en las primeras capas de los materiales, llamados fenómenos superficiales que llevan, en general, un comportamiento distinto al que se producen en el interior de las muestras. La sigla XPS proviene de la denominación en inglés de "X-ray Photoelectron Spectroscopy". Esta técnica se conoce también como ESCA (Electron Spectroscopy for Technical Analysis). Se basa en el efecto fotoeléctrico, sobre la muestra se hace incidir un haz de fotones monoenergéticos de rayos X de longitud de onda conocida. En este caso se utilizó radiación K_{α} del aluminio, la energía del fotón resulta: $h\nu=1486,6\text{eV}$, energía suficiente para arrancar electrones de algún nivel de los elementos de la tabla periódica. Estos fotones son absorbidos por la muestra, su energía se pierde en arrancar un electrón del material de la muestra y el resto queda como energía cinética E_c de ese electrón. La E_c se mide y se calcula la energía de ligadura E_b a partir de la expresión: $h\nu= E_c+E_b$. Las muestras electroerosionadas fueron de $10\times 6\text{mm}^2$ con un orificio de diámetro 1,5mm para su fijado al portamuestra. Se las limpió con acetona para eliminar vestigios de kerosene. El vacío con el que se trabaja es de 10^{-9} a 10^{-10} Torr.

Los electrones emitidos son analizados en energías mediante analizadores de tipo electrostático, dispersivo en energías.

Para poder medir en profundidad a la muestra se la barre con iones de gases inertes, con ello se logra remover material de la superficie para obtener perfiles de concentración de los elementos presentes. Se usó en este estudio Ar^+ con energías de 3 a 4keV. Estos iones al interactuar con la muestra desplazan átomos que a su vez pueden desplazar a otros átomos provocando cascadas y la eyección de materia, "sputtering".

Metalografía Optica Convencional.

Se usaron microscopios y bancos metalográficos convencionales en especial en todas las tareas previas a las observaciones con microscopía electrónica de barrido.

Rugosidad.

Se han medido los valores de rugosidad conocidos como: R_a y R_z con un rugosímetro marca C. E. Johansson.

R_a está definido por la norma DIN 4762 y los datos brindados se calculan de acuerdo con la ecuación (1):

$$R_a = \frac{1}{l} \int_0^l |y| dx = \frac{1}{n} \sum_1^n |y| \quad (1)$$

Donde l es la llamada longitud de base definida como la longitud donde se realiza la medición, que no es la longitud de la pieza, ver la ?. La ecuación anterior se aproxima a la sumatoria que figura en el término de la derecha cuando se toma un número finito n de medidas. Se trata de un valor de la media aritmética de los valores absolutos de ordenadas y medidos desde un nivel previamente definido por una primer pasada del instrumento.

Por otra parte el valor R_z se calcula según un criterio que tiene en cuenta extremales. Es el normalizado según la norma IRAM 5065 y se define con la relación dada por (2).

$$R_z = \frac{\sum y_{i_{\text{máx}}} - \sum y_{i_{\text{mín}}}}{5} \quad (2)$$

Es conocido como el método de los diez puntos ya que, dentro de una longitud previamente definida también por una pasada de la punta de inspección, se toman las cinco ordenadas máximas y las cinco mínimas.

Bibliografía:

- [1] Catálogo Goodfellow, 1994-1995, pág. 120; artículo FE000450.
- [2] J. E. Fuller. Metals Handbook 9th edition, Vol.16, (1989) 556.
- [3] CT Electromecánica S.R.L. Llerena 2941 (1427) Buenos Aires, Argentina.
- [4] M. Cole, I. A. Bucklow and C. W. B. Grigson, Brit. J. Appl. Physics. 12, 296 (1961).
- [5] Manual del equipo CT C-102 DI 25.
- [6] R. A. Young, A. Skthiver, T. S. Moss and C. O. Paiva-Santos, DBWS-9411, PC. Programa para el análisis de Rietveld de difractogramas de rayos x de muestras policristalinas, Georgia Institute of Technology, Atlanta (1994), USA.
- [7] NRCC Metals Crystallographic Data File (1995). Ottawa, Canada.
- [8] ICDD, Powder Diffraction file sets 1-45 (1995). Neston Square Corporated Campus, PA, USA.
- [9] B. D. Cullity; "Elements of X Ray Diffraction", Adison Wesley, (1959).

Capítulo 3.

El Sistema Hierro Carbono

Los resultados de la electroerosión de láminas de hierro realizados en kerosene forman compuestos de hierro y carbono. Si bien la sustancia de partida fue el hierro, éste al alearse con el carbono se modificó debido a todo el proceso dando lugar a distintas fases que pertenecen al sistema Fe-C, esto ha sido comprobado por un estudio previo, Cabanillas et al., [1]. Es por ello que este capítulo tiene como objetivo enumerar las propiedades sobresalientes del sistema y especialmente aquéllas no frecuentemente mencionadas y que además estén relacionadas con los resultados de este trabajo.

La mayor parte de la información recogida en este capítulo proviene del trabajo de H. Okamoto, [2]. Esta cuasi revisión del sistema se presenta dividida en las siguientes partes:

- 1) Sistema estable Fe-C(Grafito).
- 2) Sistema metaestable Fe-C(Cementita)
- 3) Fases transitorias provenientes de tratamientos térmicos.

Los dos primeros puntos son representados por los diagramas de equilibrio hierro carbono: el estable Fe-C(Grafito) y el metaestable Fe-C(Cementita). La zona comprendida entre 0 y 2,5%at de C, es la que más se conoce, porque es el rango en el que se encuentran los aceros. El error en las temperatura es del $\pm 2^{\circ}\text{C}$ y en las concentraciones es de: $\pm 0,1\%$ at. En otras composiciones de carbono y a presiones diferentes a la atmosférica los diagramas tienen mayor incerteza.

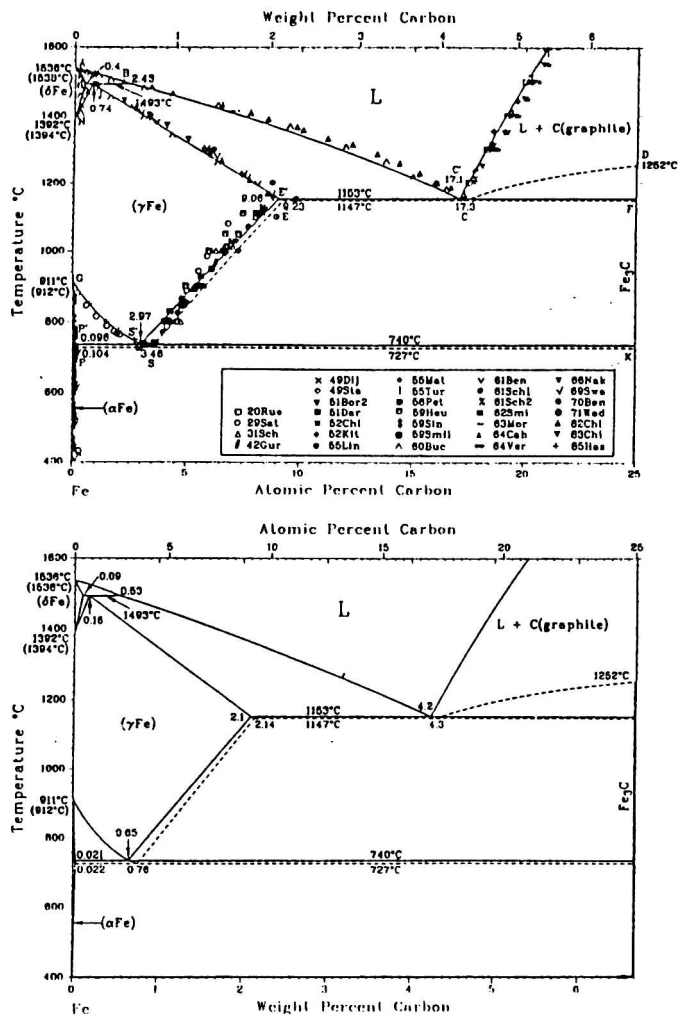
El punto 3 mencionado arriba son las fases que aparecen en el enfriado rápido desde la zona líquida o desde la zona austenítica.

Las fases estables de equilibrio en el diagrama del sistema Fe-C a presión normal son: (1) el gas (G); (2) el líquido (L); (3) el hierro delta ($\text{Fe}\delta$), cuya estructura cristalina es cúbica de cuerpo centrado (bcc); (4) el hierro gama ($\text{Fe}\gamma$) o austenita, que es de estructura cúbica de caras centradas (fcc); (5) el hierro alfa ($\text{Fe}\alpha$) o ferrita (bcc); (6) el carbono hexagonal o grafito.

Sistema Fe-C.

El sistema Fe-Fe₃C es metaestable y en él aparece la fase cementita que es ortorrómbica de composición: 25%at de carbono (6,3% peso), se la conoce también con el nombre de Cohenita o carburo θ . (el nombre de cohenita se encuentra en los trabajos de espectroscopía Mössbauer, Ron [3], y como fase de algunos meteoritos, J. Goldschmidt, [4].

El primer diagrama del sistema Fe-Carbono fue propuesto en 1899 por W. C. Roberts-Austen, [5]. En 1932 el diagrama alcanzó el aspecto tal como el ahora conocido, [6].



Assessed Fe-C phase diagram from 0 to 25 at.% Fe. Stable Fe-C (graphite) and metastable Fe-Fe₃C (cementite) equilibria. Temperatures in parentheses are recommended by [Massalski2].

Fig. 3,1 Diagrama de fases de equilibrio estable: Fe-C y metaestable: Fe-Fe₃C, [2].

En la Fig. 3,1 se muestran los dos diagramas convencionales de Fe-C y Fe-Fe₃C sin que aparezca el campo gaseoso; en la Tabla I se resumen las reacciones típicas y las coordenadas de los puntos más importantes.

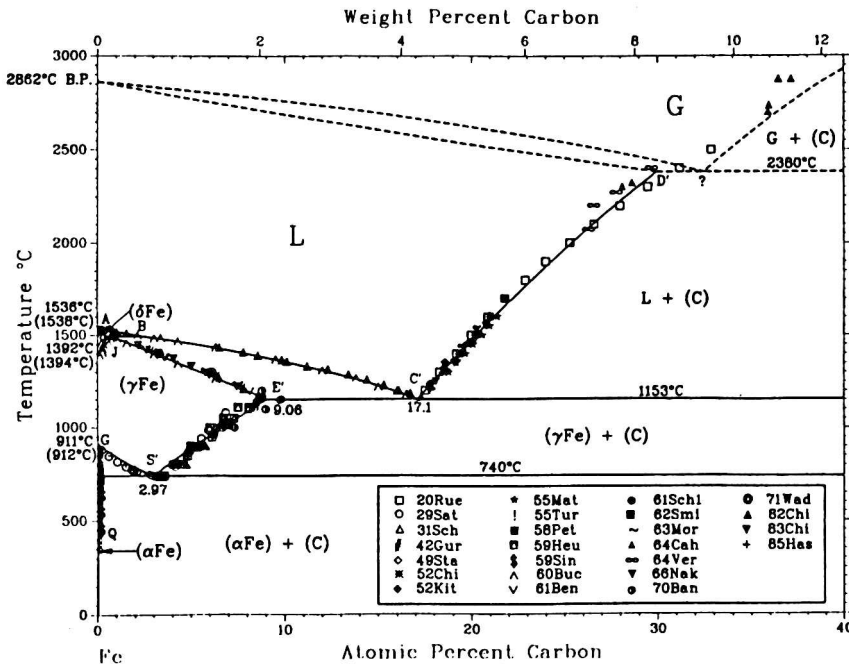
Tabla I

Reacción	Composición de las respectivas fases. (%at.C)			Temperatura (°C)	Tipo de Reacción
Sistema estable Fe-C (grafito).					
g↔L		0		2862	Ebullición
L↔Fe δ		0		1536	Fusión
Fe δ ↔Fe γ		0		1392	Alotrópica
γ Fe↔Fe α		0		911	Alotrópica
L↔Fe δ ↔Fe γ	2,43	0,40	0,74	1493	Peritética
Fe γ ↔Fe α +C	2,97	0,096	100	740	Eutectoide
L↔Fe γ +C	17,1	9,06	100	1153	Eutética
g↔C(grafito)		100		3826	Sublimación
Sistema metaestable. Fe-Fe₃C (cementita).					
Fe γ ↔Fe α +Fe ₃ C	3,46	0,104	25	727	Eutectoide
L↔Fe γ +Fe ₃ C	17,3	9,23	25	1147	Eutética
L↔Fe ₃ C			25	1252	Congruente

La aleación de composición eutética se la llama ledeburita. La aleación de composición eutectoide se la llama perlita, y se las puede distinguir en forma metalográfica. Si se analiza aleaciones con dichas composiciones por difracción de rayos X sólo se verá ferrita y cementita, que son los constituyentes de la perlita y la ledeburita.

1) Sistema estable Fe-C(Grafito).

El diagrama completo Fe-C(Grafito) se puede apreciar en la siguiente Fig. 3,2:



Assessed Fe-C (graphite) phase diagram. Temperatures in parentheses are recommended by [Massalski2].

Fig. 3,2 Diagrama Fe-C(Grafito). Fig.2 de [2].

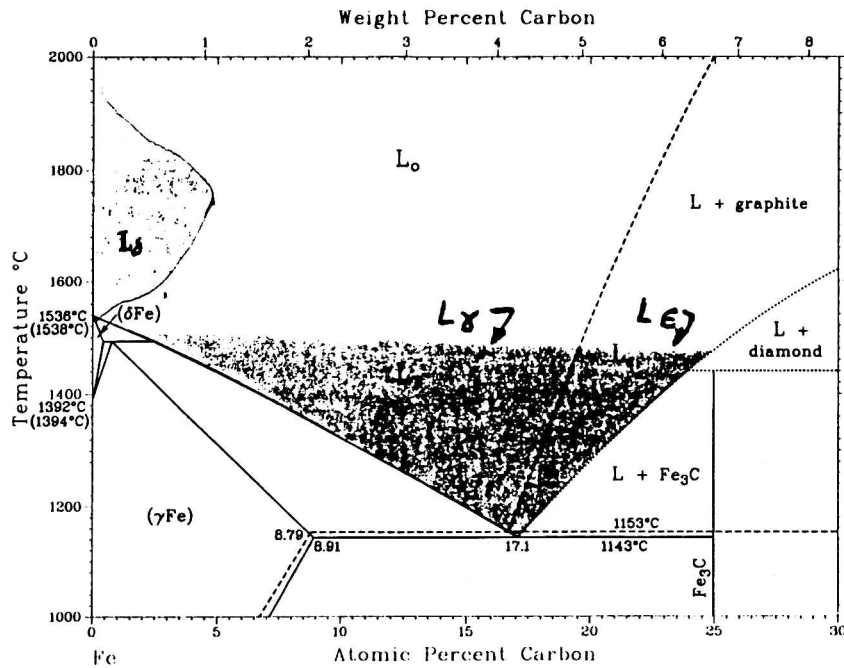
Las fases que en él se ven son:

La Fase Gaseosa.

La temperatura de la transición $g \rightarrow L + (C)$ es de 2380°C.

La Fase Líquida.

La Fig. 3,3, muestra regiones de fase líquida que presentan ordenamiento de corto alcance, [7]. Se hace hincapié en los campos de fase líquida porque durante la electroerosión el material se encuentra en en esta forma y si bien el proceso no es de equilibrio, es oportuno mencionar este comportamiento de la aleación que en la discusión se lo mencionará.



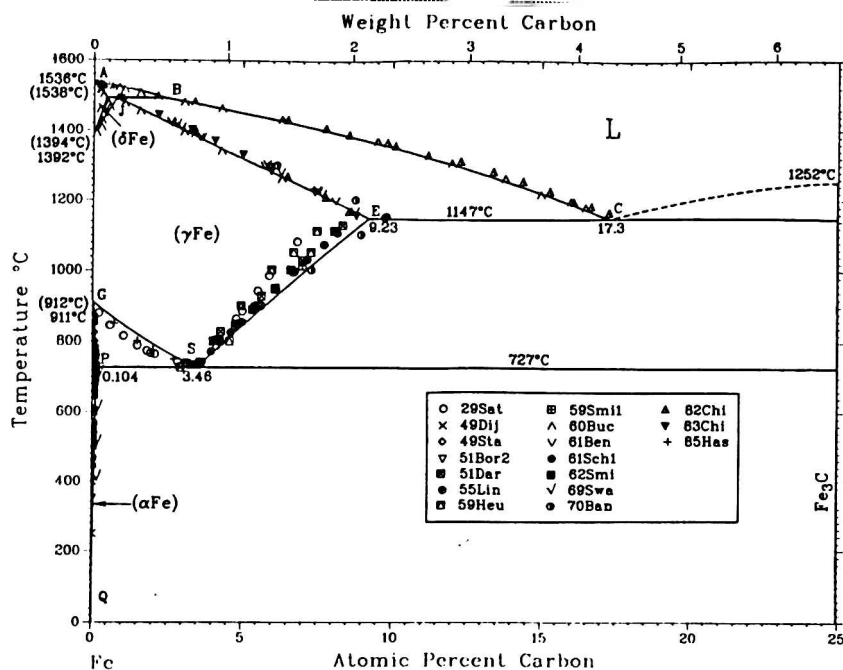
Regions of short-range order in the Fe-C liquid phase. From [69Gri]. Temperatures in parentheses are recommended by [Massalski2].

Fig. 3,3 Regiones de orden de corto alcance en la fase Fe-C líquida. Fig. 3, [2].

El campo de fase líquida L_0 es desordenado, L_δ como región con ordenamiento basado en la bcc del Fe_δ ; la L_γ , es una región con ordenamiento basado en la fcc del Fe_γ y una hcp basada en el Fe_ϵ , La fase Fe_ϵ es una fase que no aparece a presión atmosférica, ver más adelante. Se señalan las zonas L+Grafito, L+Diamante, y L+ θ como así también las fases Fe_δ , Fe_γ , y la fase Fe_ϵ . Finalmente la fase Carbono cuya temperatura de sublimación es de 3826°C.

2) El sistema metaestable Fe- Fe_3C (Cementita).

En la Fig. 3,1, se presentó al diagrama de Fe-Cementita metaestable. Este diagrama se puede ver en la Fig. 3,4 donde aparecen los campos de la fase θ o cementita. En la bibliografía aparecen otros diagramas del sistema Fe- Fe_3C , por ejemplo el dado por la revisión de J. Chipman, [8], ver Fig. 3,5, en éste se menciona como fase metaestable a la χ que en otros trabajos se reconoce como carburo de Hägg.



Assessed Fe-Fe₃C (cementite) phase diagram. Temperatures in parentheses are recommended by [Massalski2].

Fig. 3,4 Diagrama de Fe-Fe₃C(θ), [2].

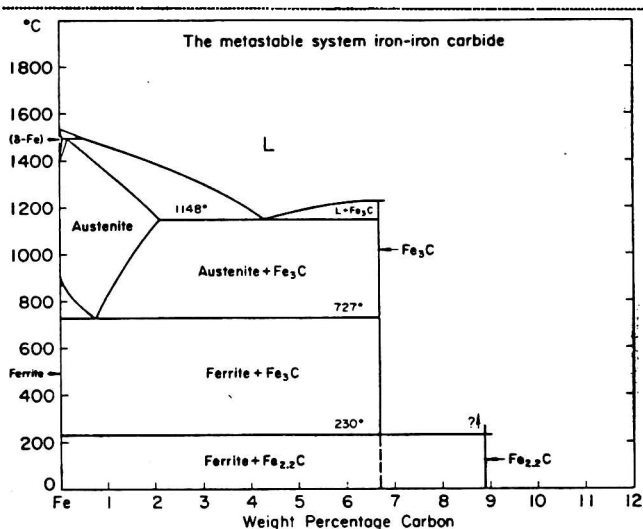


Fig. 3,5 Sistema metaestable Fe-Carburo de Hierro, según [8]

3) Fases Metaestables Provenientes de Tratamientos Térmicos.

Además de la fase θ o cementita que ya se ha mencionado, se han reportado numerosos compuestos Fe-C:

FeC; Fe₂C; Fe₃C₂; Fe₄C; Fe₅C₂; Fe₆C; Fe₇C₃; Fe₈C; Fe₂₀C₉; Fe₂₃C y Fe₁₃C₆.

Muchas de ellas son fases de transición o estabilizadas por otros aleantes. En la revisión de Okamoto se analizan con detalle a las fases metaestables que según este autor se encuentran definidas con más claridad. El detalle de las mismas se preseta a continuación:

Martensita; (α').

La martensita es una fase tetragonal que se forma a partir de la fase gama Fe γ por un enfriado rápido. La transformación martensítica en el sistema Fe-C es difusiva, como todas las transformaciones martensíticas.

Fase γ a temperatura ambiente.

Además de la formación de la llamada austenita retenida por los procesos considerados en las curvas de la S, ver tratamientos térmicos en la pág. ?, la fase γ , puede ser retenida a temperatura ambiente en algunas aleaciones de más de dos constituyentes, por la supresión de la temperatura de la transformación martensítica, [9] y [10]. Algunos aceros juegan con la cantidad de austenita para modificarla a martensita por deformación plástica, Cabanillas et al., [11], [12].

Fe $_7$ C $_3$.

Se reportó como hexagonal y como cúbica, se la considera una fase de transición.

Fe $_5$ C $_2$ (Carburo de Hägg o carburo χ).

Este carburo fue descubierto en 1934 por G. Hägg, [13]. Su estructura monoclinica fue determinada por J. P. Senateur, [14]. Según el estudio del sistema Fe-C de Chipman, [8]. Los carburos abarcan el rango desde FeC al Fe $_7$ C $_3$, pero sólo se estudiaron dos bajo condiciones de equilibrio metaestables y sólo para éstos se conocen datos termodinámicos: son el θ y el χ .

Aparentemente a temperaturas bajas existe mayor afinidad para formar carburos χ y otros que para formar cementita, pero la cementita es más estable. Es así que la cementita es la fase a la que tienden estos carburos cuando se produce algún tratamiento posterior.

En el trabajo de J. Chipman, se mencionan los tratamientos térmicos que vinculan al carburo χ y la cementita:

Fe carburizado a $T < 400^\circ\text{C}$ produce los dos carburos χ y θ .

Fe carburizado a $T > 400^\circ\text{C}$ sólo θ . cita de Glud: [18] W. Glud et. al en 1929, Ber Ges Kohlentechn 3 (1929) p. 40. no se menciona la sustancia carburizante

Fe carburizado en CO a $T = 225^\circ\text{C}$ produce carburo χ .

Fe carburizado en CO con $225 < T < 400^\circ\text{C}$ produce los dos carburos χ y θ .

Trabajo de Hägg: Fe carburizado a 225°C da el χ con la estructura ortorrómbica.

Fe carburizado a $T > 400^\circ\text{C}$ produce sólo el carburo θ .

Fe carburizado a $T = 275^\circ\text{C}$ en butano produce el carburo χ .

La temperatura a la cual el carburo χ se transforma en carburo θ es de 500°C .

La temperatura de Curie del carburo χ es de: 247°C .

Fe_7C_3 o carburo de Eckstrom-Adcock.

Según el autor puede ser hexagonal (según Jack y Jack es hexagonal, [15]), u ortorrómbico y se lo encuentra en los diagramas de Fe-C a alta presión, la ortorrómbica se obtiene distorsionando levemente la estructura hexagonal. Yakel, [16], menciona al carburo Fe_7C_3 , o carburo de Eckstrom-Adcock como metaestable, descubierto por Eckstrom y Adcock en 1950, [17], en los restos catalíticos de los lechos fluidizados de sintetizadores de hidrocarburos.

$\text{Fe}_2\text{C}(\epsilon \text{ o } \eta)$.

Se han reportado las fases de transición Fe_7C con estructura hexagonal (ϵ) y la fase ortorrómbica (η) El carburo Fe_7C fue sugerido por W. Glud et. al en 1929, [18], por medio de estudios de difracción de rayos X de Fe carburizado. Carburizando por debajo de los 673K obtuvo Fe_7C y cementita. Por encima de esa temperatura, Hofmann y Grall, [19], sólo θ . Chipman, [8], dice que su composición es variable y situada alrededor de la siguiente: $\text{Fe}_{7,4}\text{C}$, que es una fase de transición que surge en el revenido y envejecido de los aceros, que es hexagonal compacto y que tiene una $T_c = 370^\circ\text{C}$. En el capítulo de discusión se referirán más datos bibliográficos.

Fe_{20}C_9 .

A este carburo se lo propuso en 1948 en vez del Fe_7C pero no pudo ser encontrado por difracción de electrones.

FeC

Este carburo encontrado en 1950, es hexagonal u ortorrómbico y se lo conoce también como: Fe_7C_3 .

(C) (Diamante).

La existencia de este estado alotrópico del carbono en los diagramas de equilibrio hierro carbono es curioso. Ver sección de diagramas a altas presiones.

Formaciones de Fases no Tradicionales.

La formación de fases estables y metaestables se observan también en los procesos de enfriado por golpe o por implantación de C en Fe. Acerca de las fases encontradas por "splat quenching", (enfriado por golpe) mencionadas en el artículo de Dubois y Le Caer [20]. Existe una fase metaestable, llamada fase ϵ , que se retiene en el enfriado por aplastamiento y que fue mostrada por primera vez por Ruhl y Cohen [21]. Es una fase distinta al carburo ϵ y distinta también a la fase de alta presión del hierro que es igualmente llamada ϵ . La diferencia entre la fase ϵ y el carburo del mismo nombre reside en la relación entre las constantes c/a que en esta fase se mantiene en la cercano a $\sqrt{8/3}$. La composición de la fase varía en su contenido de carbono entre 3,8 a 4,85 en peso. Los mismo autores informan que luego de calentarse durante 1hr en el rango de temperaturas comprendidas entre 140 y 200°C la fase se descompone en martensita y carburo ϵ , y luego en ferrita y cementita si se la somete durante 1hr a un calentamiento entre 330 y 460°C. Esta fase se verificó por espectroscopía Mössbauer difracción de rayos X y microscopía electrónica de transmisión. Las velocidades de enfriamiento durante el aplastado de las aleaciones fundidas variaron desde 10^6 a $10^5 \text{ }^\circ\text{Cs}^{-1}$.

Transformaciones de fase $\gamma \rightarrow \alpha'$ se dan también por golpeado en aceros Hadfield, Cabanillas et al. [22].

Y por implantación iónica también se pueden modificar inducir la modificación de fase. Filevich, Cabanillas et al., [23], [24], [25].

Diagramas a altas presiones

El hierro puro presenta los estados alotrópicos a presión normal ya conocidos, y a alta presión la fase $\text{Fe}\epsilon$, hcp. Resulta interesante el diagrama presión temperatura del hierro puro que se puede ver en la Fig. 3,6, allí se

Sistema Fe-C.

muestran las regiones de existencia de las fases sólidas conocidas del hierro puro, obsérvese que la fase ϵ -Fe existe a temperatura ambiente pero a una presión de 130 kbar, (≈ 130000 atmósferas), Porter y Easterling [26].

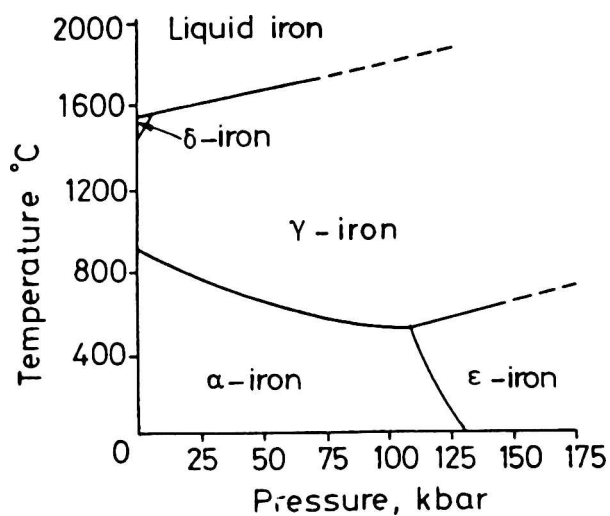
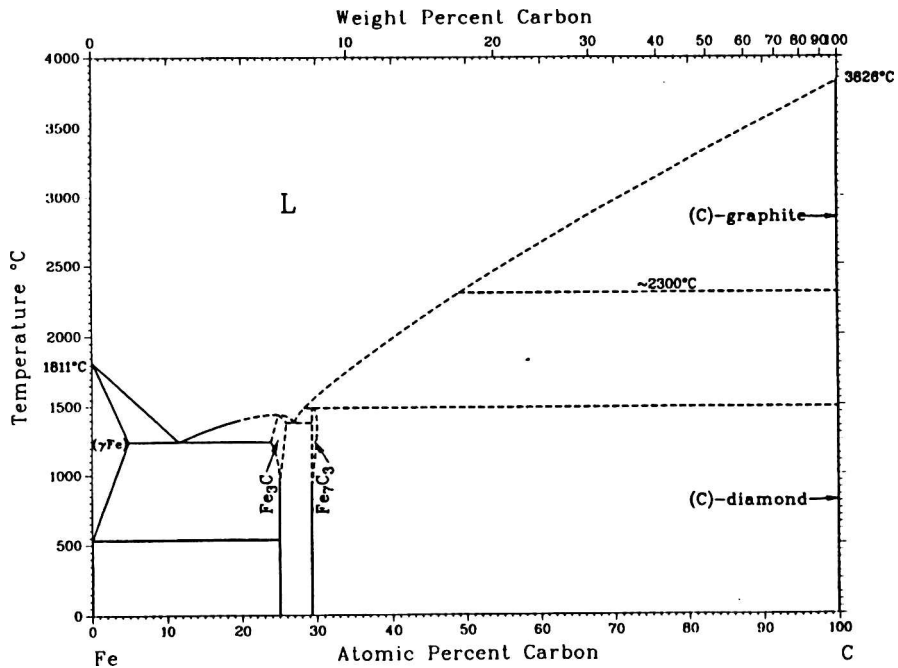


Fig. 3,6 Diagrama de equilibrio presión-temperatura del hierro puro.

Sistema Fe-Fe₃C.

J. E. Hillard, [27], estudió el efecto que provoca la presión en región eutectoide en la reacción: $Fe\gamma \leftrightarrow Fe\alpha + Fe_3C$ para presiones de: 35, 50 y 65 kbar. (1 bar \approx 1 atm, 1 atm = 1,013 bar, 1 bar = 10^6 din cm^{-2} ; 1 Torr = 1 mm Hg). En el trabajo de H. Okamoto [2], se muestra la curva de equilibrio de esta reacción presión-temperatura.

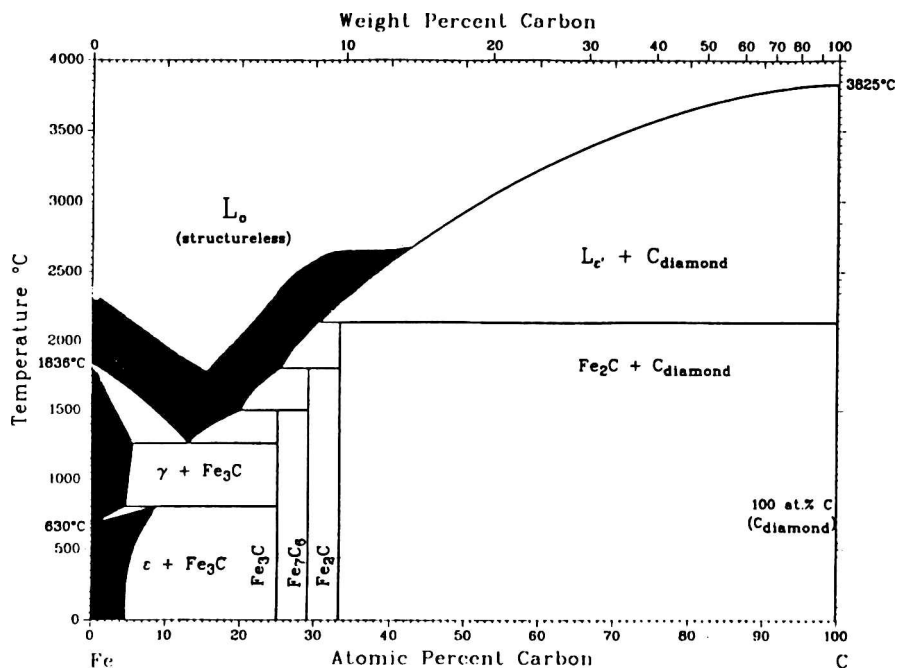
Sistema Fe-C(Diamante)



Assessed Fe-C(diamond) phase diagram at 80 kbar.

Fig. 3,7 Sistema Fe-C(Diamante), a 80 kbar, fig. 11 de [2].

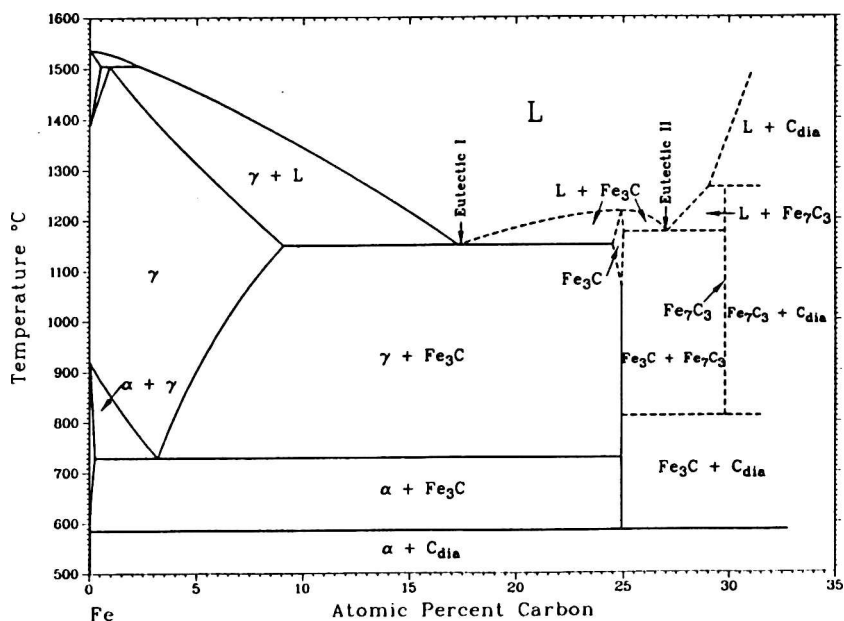
En las Fig. 3,7 y en la Fig. 3,8, reportadas por Zhukov, [28], se muestran los diagramas de fase a 80 kbar y a 130 kbar respectivamente. Las fases estables a estas presiones son: $Fe\gamma$, $Fe\epsilon$, Fe_3C , Fe_7C_3 , Fe_7C y C(grafito) a 80 kbar y $Fe\gamma$, $Fe\epsilon$, Fe_3C , Fe_7C_3 , Fe_7C y C(Diamante) a 130 kbar, Grigorovich, [29].



Assessed Fe-C(diamond) phase diagram at 130 kbar. From [69Gri].

Fig. 3,8 Diagrama de fase a 130 kbar, [29].

A presión ambiente se tienen diagramas de equilibrio Fe-C(Diamante), ver Fig. 3,9, [28].



Fe-C(diamond) phase diagram at ambient pressure. From [73Zhu1].

Fig. 3,9 Diagrama de fase Fe-C(Diamante), según [28].

Estructuras Cristalinas y Parámetros de Red.

Las tablas 3,4 y 5 de [2] que figuran en este capítulo como tablas 2, 3 y 4, muestran respectivamente, los datos de las estructuras cristalinas del sistema Fe-C, ver Tabla IV.

Tabla IV Estructuras Cristalinas del Sistema Fe-C.

Fe-C Crystal Structure Data						
Phase	Composition, at. % C	Pearson symbol	Space group	Strukturbericht designation	Prototype	Reference
(δ Fe).....	0 to 0.4	<i>cI2</i>	<i>Im\bar{3}m</i>	A2	W	[King2]
(γ Fe).....	0 to 9.06	<i>cF4</i>	<i>Fm\bar{3}m</i>	A1	Cu	[King2]
(α Fe).....	0 to 0.096	<i>cI2</i>	<i>Im\bar{3}m</i>	A2	W	[King1]
(C).....	100	<i>hP4</i>	<i>P6₃/mmc</i>	A9	C (graphite)	[King1]
Metastable/high-pressure phases						
(ϵ Fe).....	0	<i>hP2</i>	<i>P6₃/mmc</i>	A3	Mg	[82Swa]
Martensite.....	< 9	<i>I4</i>	<i>I4/mnm</i>	L'2	...	[43Pet]
Fe ₄ C.....	20	<i>cP5</i>	<i>P\bar{4}3m</i>	[56Pin]
Fe ₃ C(θ).....	25	<i>oP16</i>	<i>Pnma</i>	D0 ₁₁	Fe ₃ C	[28Wes]
Fe ₃ C ₂ (χ , Hägg).....	28.6	<i>mC28</i>	<i>C2/c</i>	[66Jac]
Fe ₇ C ₃	30	<i>hP20</i>	<i>P6₃mc</i>	D10 ₂	Fe ₃ Th ₇	[64Her2]
Fe ₇ C ₃	30	<i>oP40</i>	<i>Pnma</i>	[69Fru]
Fe ₂ C(η).....	33.3	<i>oP6</i>	<i>Pnmm</i>	[72Hir]
Fe ₂ C(ϵ).....	33.3	<i>hP*</i>	<i>P6₃22</i>	[50Jac]
Fe ₂ C.....	33.3	<i>hP*</i>	<i>P\bar{3}m1</i>	[68Dug]
(C).....	100	<i>cF8</i>	<i>Fd\bar{3}m</i>	A4	C (diamond)	[King2]

Sistema Fe-C.

Tabla V

Phase	Composition, at. % C	Lattice parameters, nm			Comment	Reference
		a	b	c		
δFe.....	0	0.29315	At 1394 °C	[Massalski2]
(γFe).....	0	0.36467	At 915 °C	[King2]
	0	0.3574	From graph	[70Rid]
	1.47	0.3582	From graph	[70Rid]
	2.03	0.35750	[49Wra]
	2.06	0.35752	[50Maz]
	2.28	0.35777	[49Wra]
	2.73	0.35822	[49Wra]
	2.82	0.3595	From graph	[70Rid]
	3.17	0.35867	[49Wra]
	3.22	0.3588	[31Ohm]
	3.39	0.35888	[50Maz]
	3.61	0.3591	[31Ohm]
	3.61	0.35912	[49Wra]
	3.66	0.3592	[32Hon1]
	3.88	0.3602	From graph	[70Rid]
	4.01	0.35951	[50Maz]
	4.05	0.35957	[49Wra]
	4.05	0.35956	[50Maz]
	4.18	0.3595	[32Hon1]
	4.49	0.36003	[49Wra]
	4.5	0.3593	[52Fal]
	4.57	0.3604	From graph	[70Rid]
	4.66	0.3599	[31Ohm]
	4.92	0.36048	[49Wra]
	4.96	0.3605	[32Hon1]
	5.05	0.36094	[69Ruh]
	5.22	0.3612	From graph	[70Rid]
	5.35	0.3607	[31Ohm]
	5.35	0.36093	[49Wra]
	5.56	0.36116	[50Maz]
	5.69	0.3614	[32Hon1]
	5.77	0.36138	[49Wra]
	5.90	0.3616	[31Ohm]
	6.19	0.3623	[31Ohm]
	6.19	0.36183	[49Wra]
	6.36	0.3619	From graph	[70Rid]
	6.61	0.36228	[49Wra]
	6.9	0.3642	[52Fal]
	7.03	0.36273	[49Wra]
	7.3	0.3634	[52Fal]
	7.32	0.36270	[69Ruh]
	7.44	0.36318	[49Wra]
	7.61	0.3630	[32Hon1]
	7.76	0.36354	[49Wra]
	8	0.363	[85Tak]
	8.18	0.36338	[69Ruh]
αFe.....	0	0.28655	[King1]
C.....	100	0.24612	[King1]

Los parámetros de red de las fases estables, Tabla V y los parámetros de red de las fases metaestables y de alta presión del sistema Fe-C, Tabla VI,

Tabla VI

Phase	Composition, at. % C	Lattice parameters, nm			Comment	Reference
		a	b	c		
ϵ Fe	0	0.2468	At 13 GPa	[Massalski2]
Martensite	2.69	0.2858	...	0.2935	...	[32Hon1]
	3.22	0.2853	...	0.2947	...	[31Olm]
	3.39	0.2856	...	0.2945	...	[50Maz]
	3.44	0.2855	...	0.2949	...	[28Kur]
	3.61	0.2858	...	0.2962	...	[31Olm]
	3.66	0.2853	...	0.2962	...	[32Hon1]
	4.01	0.2855	...	0.2968	...	[50Maz]
	4.05	0.2853	...	0.2969	...	[50Maz]
	4.10	0.2853	...	0.2953	...	[28Kur]
	4.18	0.2850	...	0.2975	...	[32Hon1]
	4.62	0.2851	...	0.2973	...	[28Kur]
	4.66	0.2854	...	0.2985	...	[31Olm]
	4.96	0.2852	...	0.2993	...	[32Hon1]
	5.26	0.2849	...	0.2985	...	[28Kur]
	5.35	0.2852	...	0.3005	...	[31Olm]
	5.35	0.2849	...	0.3011	...	[50Maz]
	5.56	0.2848	...	0.3014	...	[50Maz]
	5.69	0.2852	...	0.3019	...	[32Hon1]
	5.90	0.2849	...	0.3020	...	[31Olm]
	6.07	0.2847	...	0.3003	...	[28Kur]
6.19	0.2846	...	0.3040	...	[31Olm]	
6.2	0.2852	...	0.303	...	[46Kur]	
6.36	0.2846	...	0.3011	...	[28Kur]	
Fe_4C	20	0.3878	[56Pin]
$Fe_3C(\theta)$	25	0.4526	0.5089	0.6744	...	[22Wes2]
		0.4527	0.5079	0.6750	...	[30Hcn]
		0.45235	0.50890	0.67433	At 21 °C	[40Lip]
		0.45246	0.50876	0.67401	At 25 °C	[42Hum]
		0.45230	0.50890	0.67428	At 18.9 °C	[44Pct]
		0.45244	0.50885	0.67431	...	[48Jac]
		0.4514	0.5084	0.6746	...	[49Gol]
		0.451	0.5079	0.6730	...	[56Pop]
		0.4526	0.5087	0.6744	...	[57Fru]
		0.4525	0.5087	0.6741	...	[59Nag]
		0.45255	0.5089	0.6744	...	[61Stu]
		0.4516	0.5077	0.6727	...	[62Oke]
		0.4523	0.5090	0.6748	...	[64Her1]
		0.4573	0.4573	0.5058	$\beta = 97.73$ (a)	[63Sen]
		0.456	0.456	0.503	$\beta = 98.05$	[66Dug]
0.45727	0.45727	0.50595	$\beta = 97.74$	[66Jac]		
Fe_7C_3	30	0.6882	...	0.4540	...	[64Her2]
		0.4540	0.6879	1.1942	...	[69Fru]
$Fe_2C(\eta)$	33.3	0.4704	0.4318	0.2830	...	[72Hir]
		0.470	0.429	0.285	...	[81Tan]
$Fe_2C(\epsilon)$ (b)	33.3	0.274	...	0.434	...	[50Jac]
		0.2754	...	0.4349	...	[53Coh]
		0.2756	...	0.4362	...	[59Nag]
		0.2752	...	0.4354	...	[62Oke]
		0.2794	...	0.4360	(c)	[64Bar]
		0.2750	...	0.4353	...	[68Dug]
C(diamond)	100	0.35669	[Massalski2]

(a) Slightly different values were reported by the same author [62Sen, 67Sen]. (b) Actual structure is orthorhombic. (c) Monoclinic distortion.

Fe_γ:

La Dependencia del parámetro de red de la austenita se encuentra graficada en la Fig. 3,10.

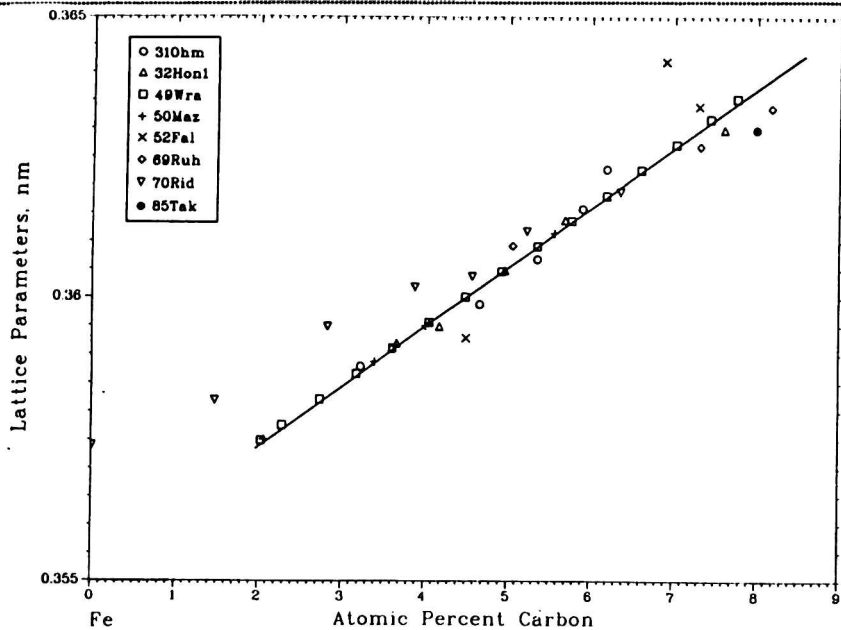


Fig. 3,10 Parámetro de red de Fe γ : su dependencia con la temperatura, [2].

Fe α :

No hay variación con el contenido de C que ocupa sitios intersticiales.

Martensita

En la Fig. 3,11 se graficaron los parámetros de red de la martensita en función de su concentración de C.

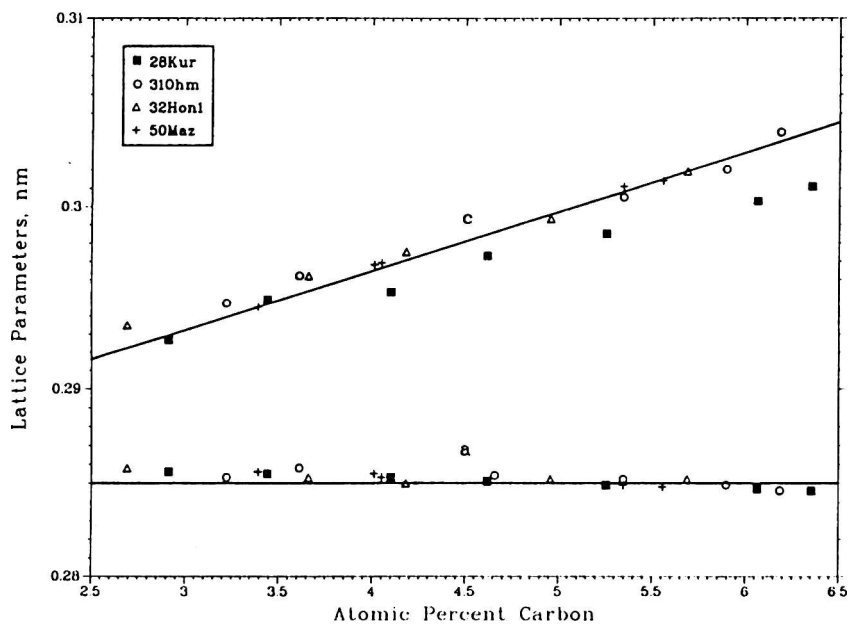


Fig. 3,11 Dependencia con la composición de los parámetros de la martensita, Fig 16 de [2].

Los cambios estructurales de la martensita con las temperaturas de revenido depende de la concentración y las temperaturas, pero ellas ocurren en siguiente orden:

formación del "cluster2 $\rightarrow \epsilon$ o $\eta\text{Fe}_7\text{C}$ $\rightarrow \chi\text{Fe}_5\text{C}_2$ $\rightarrow \text{hFe}_3\text{C}$.

Magnetismo:

La temperatura de Curie (T_c) de la ferrita es de 770°C, de la cementita es de 210°C o 215°C, según los autores.

La temperatura de Curie del carburo $\epsilon\text{Fe}_7\text{C}$ es de 370°C.

La Fase Fe_5C_2 , carburo χ , tiene una T_c de: 247°C.

El carburo Fe_7C_3 por su parte tiene una T_c de 250°C, ver las referencias en el artículo de Okamoto, [2].

Fase	α Ferrita	θ Cementita Fe_3C	χ Hägg Fe_5C_2	ϵ epsilon Fe_7C	Ekstrom- Adcock Fe_7C_3
T de Curie (°C)	770	210-215	247	370	250

Los tratamientos térmicos y las fases metaestables.

Las propiedades de los aceros por los que son tan útiles tecnológicamente se logran por sus tratamientos térmicos.

De acuerdo a la cantidad de C las aleaciones reciben distintos nombres que varían según los autores:

- a) Hierros: $C \ll 1$
- b) Aceros: $0.1\% < C < 2\%$.
- c) Fundiciones: $C > 2\%$.

Estructuras de Equilibrio.

En la mayoría de los tratamientos térmicos la primera etapa es llegar a la fase de equilibrio: *austenita* y ello se logra calentando a unos 28 a 50K por encima de la definida línea A_1 que cada tipo de acero tiene definida y es la señalada en el diagrama de equilibrio, como se aprecia en la Fig. 3,12. El tiempo de calentamiento de los tratamientos térmicos está dado por reglas empíricas. Los tratamientos más comunes son los siguientes.

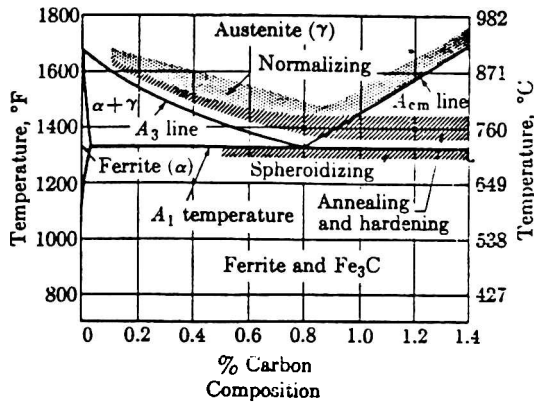


Fig. 3,12 Porción del Diagrama Fe-C utilizada en los tratamientos térmicos de los aceros.

Recocido y Normalizado.

Estos dos tratamientos consisten en una austenización seguida de un enfriamiento relativamente lento, de manera de conseguir microestructuras cercanas a las de equilibrio. En el recocido el enfriamiento se produce dentro de un horno. Se consiguen: ferrita y perlita gruesa en los hipoeutectoides y en los hipereutectoides cementita y perlita, las cantidades se calculan directamente de los diagramas en la forma usual.

La temperatura de recocido en los aceros hipereutectoides es algo mayor que la temperatura eutectoide, de otra forma se formaría cementita frágil. En el normalizado en cambio el enfriado se realiza en aire con una velocidad de enfriamiento mayor que en el recocido y que dependerá de la masa de la pieza y de la temperatura ambiente y la circulación de aire. Para los aceros hiperutectoides la temperatura está por encima de la de recocido para evitar la martensificación también se forma menor cantidad de ferrita proeutectoide y mayor cantidad de perlita que la correspondiente al equilibrio y es de grano más fino. Los aceros normalizados tiene mayor resistencia y menor ductilidad que los recocidos.

Globulización:

Produce en los aceros con cantidades apreciables de C mínima dureza y máxima ductilidad, esta estructura es necesaria para su maquinabilidad y prevención de grietas en el forjado. Se consiguen estas estructuras calentando por encima de la temperatura A₁ durante tiempos prolongados. La idea es formar esferas de cementita. Como el tamaño pequeño de los carburos acelera la globulización antes de realizar la globulización al acero se lo normaliza.

Recocidos Intermedios:

En los procesos de reducción química en frío es necesario restablecer la ductilidad y ello se logra calentando casi por debajo de la línea A₁ en atmósfera controlada y enfriando en horno, la ferrita recristaliza y la cementita de cualquier zona de la perlita se esferodiza.

Estructuras Martensíticas.

El endurecido de los aceros por el templeado es uno de los procesos tecnológicos más importantes. Si a un acero se lo enfría desde la zona austenítica en forma rápida de manera tal de no dar tiempo a los cambios difusivos de las fases se forma una nueva fase fuera del equilibrio que se llama martensita. La transformación martensítica no es privativa de los aceros, en todas las modificaciones donde el movimiento atómico sea menor que un espaciado atómico es no difusiva. La transformación martensítica o *militar* aparece en muchos cristales metálicos y no metálicos y en minerales. En la literatura se tienen interesantísimas recopilaciones de la transformación martensítica y las más completas son las de Christian, [30], la de Nishiyama, [31] y la de Turbiner, [32]. En algunos casos además de martensita se retiene, aún a temperatura ambiente, austenita. Los aceros que la contienen son los martensíticos y logran resistencias a la tracción de hasta 200kg/mm^2 . La presencia de aleantes favorecen en distinto grado la formación de la martensita. Algunos elementos aleantes retardan la transformación de la austenita, con lo cual ésta no pasa por perlita, haciéndose casi totalmente martensita. Por ejemplo el cromo y el níquel en cantidades apreciables retardan la transformación de la austenita en martensita incluso en enfriamientos rápidos en aire. Los átomos de hierro en la austenita, fcc, cizallan coordinadamente unos con respecto a otros en una fracción de una distancia atómica, de tal manera que forman una red tetragonal centrada.

La estructura cristalográfica de la martensita se diferencia con la red del hierro puro en una pequeña distorsión en la red, los átomos de carbono, que están en *solución sólida intersticial* en la austenita no pueden difundir y mientras se está modificando la temperatura de la aleación se producen las deformaciones internas por las contracciones térmicas, esos átomos de C de la austenita quedan atrapados a lo largo del eje c y así se deforma como un hinchamiento la red cúbica. La martensita aumenta de volumen hasta un 4%, con lo cual provoca distorsión, aparición de tensiones y grietas en los productos sometidos a tratamientos térmicos posteriores.

Transformación de la Austenita en Martensita.

Durante el enfriado rápido de la austenita el tiempo disponible puede llegar a ser insuficiente para que la misma transforme en perlita siguiendo procesos difusivos, es decir que la difusión no tiene lugar en forma completa y aparecerá

una austenita que será metaestable hasta que la temperatura llegue a bajar hasta el intervalo entre los 366K y los 700K (93 a 427°C) que es donde se

forma la nueva fase que es llamada *martensita*. Con el descenso de la

temperatura la *martensita* continúa formándose como se ve en la curva experimental de la Fig. 3,13, [34], que corresponde a un acero de 0,75% de C. Las temperaturas M_s , (start), es la temperatura en la cual comienza la formación de *martensita* y M_f es la temperatura de finalización (finish). La formación de *martensita* se interrumpe si cesa el enfriamiento y se necesitará otro enfriamiento adicional para completarla. En la misma Fig. 3,13 b) se graficó la variación en las temperaturas M_s y M_f con el contenido de carbono.

La temperatura M_s y el intervalo de temperatura de formación de la *martensita* dependen de la composición del acero. Empíricamente se han obtenido expresiones que dependen de la concentraciones de los aleantes y que permiten el cálculo de la temperatura M_s : Las cantidades de austenita que no han tenido tiempo de transformarse en perlita ni en *martensita* reciben el nombre de austenita retenida [33].

La dureza de la *martensita* en los aceros depende de la cantidad de carbono y no supera las 65 unidades Rockwell-C, que es el valor máximo alcanzable en los aceros por medio de tratamientos térmicos.

Estructuras Intermedias.

Se forman distintas estructuras cuando a un acero se lo enfría desde la zona austenítica pero con distintas velocidades de enfriamiento. Una gran velocidad de enfriamiento nos debería dar siempre *martensita* y austenita retenida. Las velocidades lentas producen los productos señalados en los diagramas de equilibrio, pero qué sucede con las velocidades intermedias?. El estudio de los productos de estas transformaciones por tratamientos a temperaturas intermedias permite entender la transformación de la austenita en perlita que es un agregado de cristales de ferrita y cementita. Además de un producto intermedio de la transformación de la

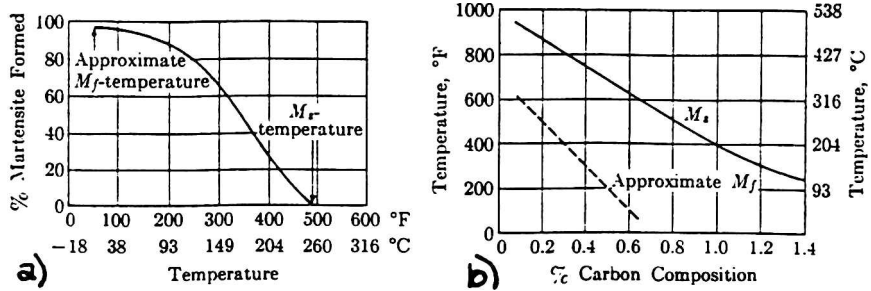


Fig. 3,13 a) Formación de la *martensita* durante el enfriamiento desde la temperatura de austenización. b) Efecto del contenido de carbono sobre la temperatura M_s y M_f

austenita: la bainita que es otra forma de agregado de cristales de ferrita y cementita, ver Fig. 3,17. Con estos estudios se conoce mejor las condiciones de producción de la martensita.

La transformación de la austenita a temperatura constante fue estudiada por primera vez por Bain y Davenport en 1930. Los resultados de sus observaciones se esquematan en diagramas en los que en ordenadas se coloca la cantidad de perlita proveniente de la austenita en función de la duración de los tiempos de transformación a temperaturas constantes dadas. En la Fig. 3,14, se esquemata al proceso por el cual se puede obtener las curvas de las reacciones isotérmicas. Se inicia con la austenización a temperatura por arriba de la línea A_1 de varias muestras, la introducción en un baño

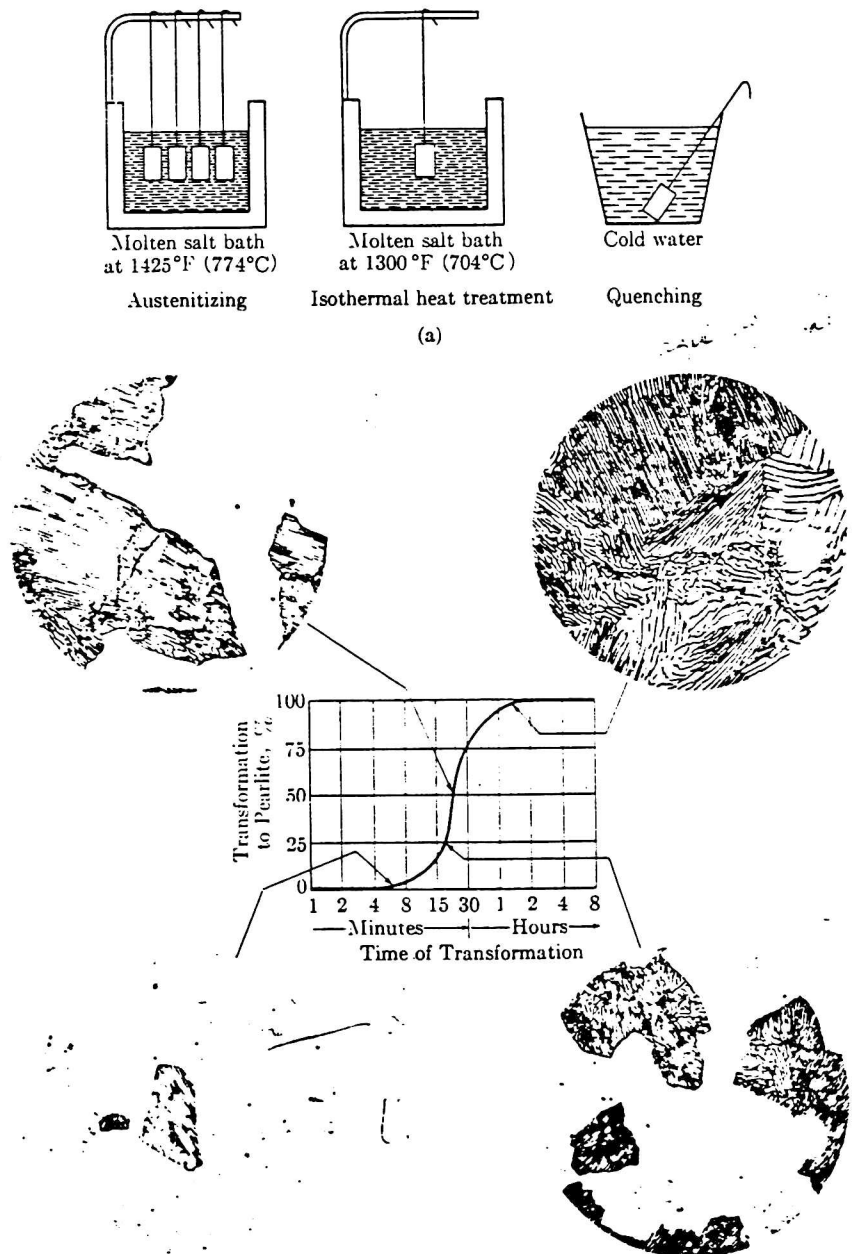


Fig. 3,14 Método de obtener la curva de las reacciones isotérmicas, a) pasos de obtención de las muestras, b) Graficado de las observaciones de perlita, Guy, [34].

Sistema Fe-C.

de sales¹ mantenido a temperatura por debajo de A_1 . Al ser las probetas de tamaño reducido alcanzan rápidamente la temperatura del baño. Se las mantiene sumergidas durante diferentes tiempos y finalmente se las temple en agua. Con el temple se detiene la transformación que iba produciéndose a $T=cte.$ e induce a la austenita remanente que no se perlizó a su transformación en martensita. Cuando a las muestras templadas se las ve al microscopio se puede distinguir la austenita que transformó isotérmicamente de la austenita que reaccionó en martensita durante el enfriamiento brusco.

Estos resultados pueden resumirse en un solo diagrama como el dibujado en la Fig. 3,15. La T_1 puede ser la temperatura del tratamiento térmico y t_1, t_2, \dots, t_n los períodos de tiempo durante los cuales se mantuvo las muestras en el baño. Las probetas luego de transcurrir los períodos citados son templadas en agua. Antes de t_1 no se produjo perlita a la temperatura T_1 porque el tiempo para que se active por difusión la austenita para transformarse en perlita es escaso. Pero la muestra mantenida a T_1 por el tiempo t_1 da los primeros vestigios de perlita. Y para tiempos entre t_1 y t_2 , las distintas probetas muestran cantidades cada vez mayores de perlita. Las muestras mantenidas a la temperatura T_1 por más del tiempo t_2 transformaron totalmente en perlita. Se repiten los ensayos para distintas temperaturas y se grafica el par temperatura tiempo donde comienza la aparición de perlita y los pares correspondientes a donde se ha finalizado su formación y así se obtienen las dos curvas en la Fig.9: la curva de iniciación y de finalización de la transformación; conocidas como curvas de la S o curvas de la C. A mayor temperatura T_1 la perlita será gruesa y a menor, fina. Por debajo de la nariz aparece la bainita plumosa, para estos detalles ver la Fig. 10.13 de Guy, [34] representada en la Fig. 10.

La utilidad de estos diagramas se ve cuando a una pieza se la enfría desde la temperatura A_1 , a medida que va pasando el tiempo su temperatura desciende siguiendo una trayectoria en el plano T vs. t ; sea el camino de enfriamiento el señalado por la curva A de la Fig.9 la cual señala una región donde la austenita comienza a transformarse en martensita es la llamada temperatura M_s al llegar a M_f se ha completado la transformación martensítica irreversible. Si no se llega a la temperatura M_f , se logran cantidades intermedias de martensita. La curva A mencionada representaría lo que le podría suceder a la superficie de una pieza al

¹ El baño de sales consiste en calentar sales que tienen puntos de fusión determinados, en general altos, y usarlos como reservorios de calor donde se sumergen las probetas adquiriendo su temperatura durante el tiempo deseado.

ser enfriada, las curvas B y C pueden representar la variación de la temperatura a distintas profundidades de la pieza y evidentemente los resultados serán distintos. La estructura final será martensita si la curva evita la nariz, curva A. Pero si es como la B por ejemplo que no ha cortado la línea de finalización y por lo tanto le queda austenita ésta transformará en martensita y en el caso de la Fig.9 toda la austenita será martensita porque la temperatura M_f no es tan baja siendo la estructura final martensita y perlita. La curva C tendrá un

final diferente: como corta la línea de finalización de la transformación toda la austenita se convirtió en perlita y nada queda para estructurarse a martensita, así que finalmente lo que se tiene es perlita. Grandes piezas de acero tienen distintas fases según la profundidad, martensita en la superficie y adentro martensita más perlita o sólo perlita.

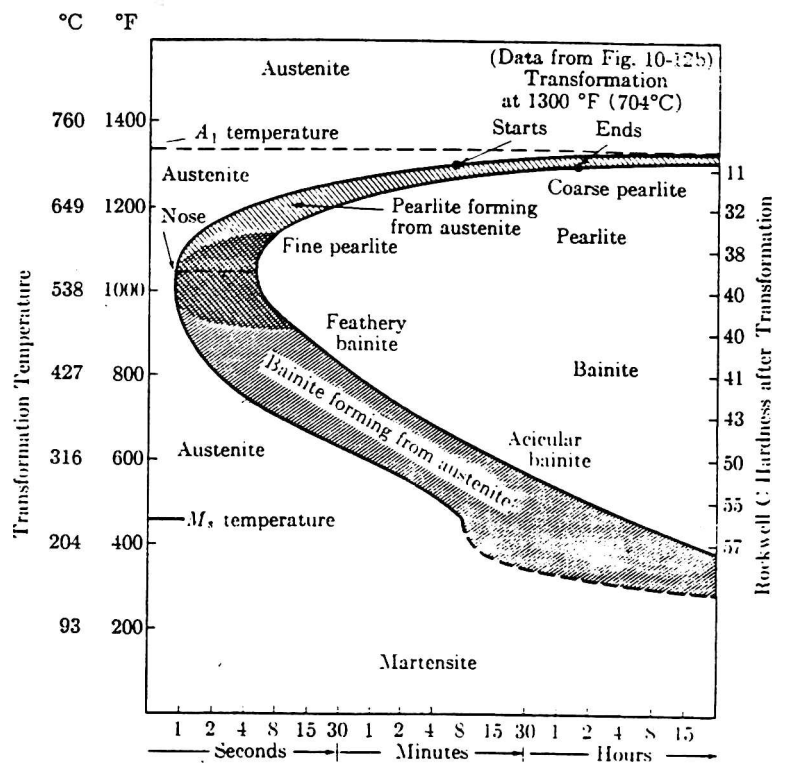


Fig. 3,15 Diagrama de transformación isotérmica para la descomposición de la austenita en un acero eutectoide. Curva de la S, o TTT, Guy, cap.10, [34].

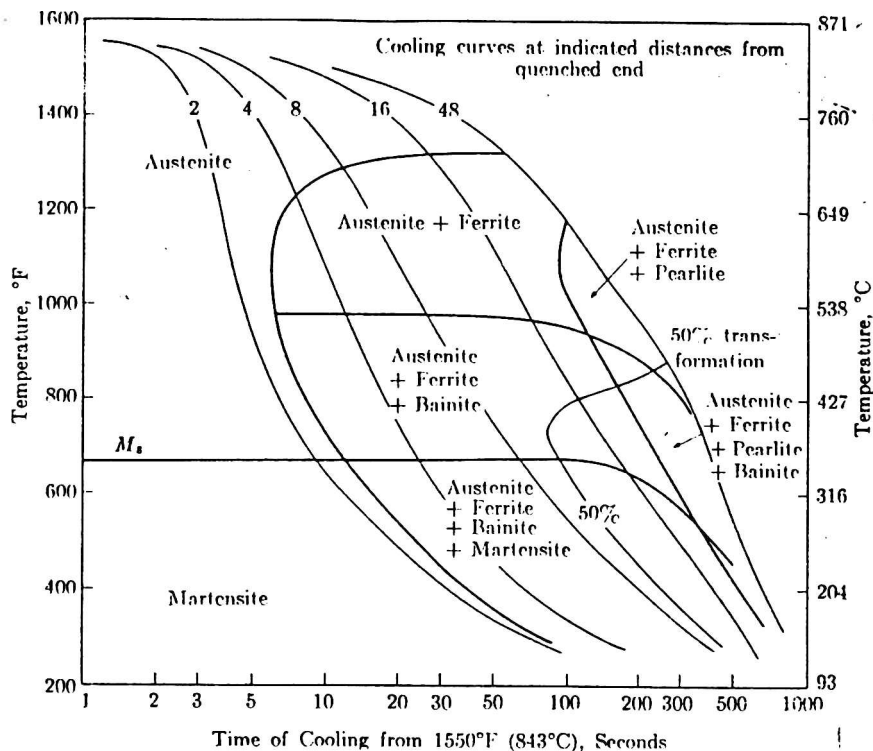
Transformación Durante el Enfriamiento Continuo.

La mayoría de los tratamientos de temple, se realizan transformando la austenita en forma continua, es decir no se detiene el enfriamiento a la temperatura del segundo baño de sales ver Fig. 3,14, (tratamiento térmico isotérmico). La determinación experimental de las curvas conocidas como curvas CCT (continuous cooling transformation) se realiza en forma similar a las curvas de la S. en lugar de determinar el grado de transformación templando las probetas luego de que han permanecido a una temperatura dadas durante tiempos distintos, dichas probetas se templean después de enfriarlas durante diferentes tiempos con lo cual se obtienen distintas velocidades de enfriamiento. De este modo, la transformación se interrumpe a temperaturas sucesivamente más bajas y el examen metalográfico

revela el grado de transformación y la identidad de los productos de ésta. En la Fig. 3,16, se muestra el diagrama de enfriamiento continuo para un acero 4140, (0,44%at de C; 1,13% de Cr 0,15% de Mo; 1,04% de Mn). Este diagrama se lo debe leer desde la parte superior izquierda a la parte inferior derecha, siguiendo las curvas de enfriamiento dibujadas.

Las líneas dibujadas en trazo más grueso

indican, como en el caso de las curvas de la S, el principio y el fin de la transformación y también se hace figurar una línea correspondiente al 50% de la transformación. La ferrita comienza a formarse, a partir de la austenita inestable, sobre la curva de enfriamiento número 8 cuando la temperatura de aproximadamente de 704°C y la bainita comienza a unos 527°C. Cuando se alcanza la temperatura M_s se ha formado un 25% de ferrita y de bainita. La austenita remanente se transforma en martensita. El punto M_s varía para velocidades de enfriamiento lentas, porque al formarse la ferrita, se enriquece de carbono la austenita y por lo que se vio en la Fig. 3,13, las temperaturas M_s dependen de la concentración de carbono, así disminuye la M_s de la austenita remanente.



Revenido de la Martensita (tempering).

Dureza y resistencia (hardness and strength) va de la mano con fragilidad (brittleness). Con el tratamiento térmico de revenido se pueden conseguir combinaciones adecuadas de resistencia y de ductilidad. El revenido se realiza por debajo de la línea A_1 para no invadir la zona austenítica por lo tanto las fases estables serán ferrita y carburo de hierro. Pero lo que se recalienta es martensita es por eso que se complica el análisis de el proceso en cuestión. El proceso de revenido trae aparejado un efecto beneficioso sobre la austenita retenida, y vale la pena resaltar que se debe a la inestabilidad de la martensita en los aceros que

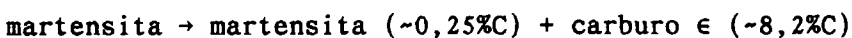
tienden a volver a las fases estables cuando son calentados. Todo el proceso puede dividirse en cuatro etapas las que se cumplen en forma sucesiva o simultánea.

Según la cita de Long, [35]. El revenido es un tratamiento por el cual se produce un decremento en la dureza de la martensita. La selección de tiempo y temperatura provoca distintas propiedades del acero. El revenido es un proceso cinético que depende del tiempo de tratamiento y de su temperatura. El primer estadio provoca el cambio de la estructura bct de la martensita a una cúbica. Seguidamente el carburo de hierro comienza a formarse (recordar que en los aceros templados no hay cementita) debido a que el carbono comienza a precipitar desde la red supersaturada. Si la temperatura y el tiempo de revenido aumentan el tamaño del carburo se incrementa y consecuentemente la cantidad de los carburos disminuye, es como si las tensiones debido a las diferencias de coeficiente de dilatación disminuyeran de valor.

Etapas del Revenido de la Martensita.

Primera etapa.

La martensita con alto contenido de carbono se descompone en un carburo hexagonal intermedio (carburo ϵ) y en martensita intermedia de bajo carbono según la reacción:



Las partículas de carburo ϵ precipitan dentro de las placas de martensita finamente dispersas, esto sucede rápidamente a los 481K (204°C) y en forma lenta a temperaturas más bajas. Se eliminan parcialmente tensiones residuales y fragilidad.

Segunda etapa.

Durante el revenido, pero desde unos pocos a cientos de grados, siempre por debajo de la línea A_1 , y dependiendo del tipo de acero la austenita retenida presente puede transformarse en *bainita*, la que tiene una estructura metalográfica parecida a la perlita pero con la cementita formando apilamientos en vez de láminas, ver Fig. 3,17. La bainita tiene una dureza semejante a la martensita. También tiene un volumen mayor. Cuando finalizado el revenido queda austenita retenida en la pieza tratada por acción de tensiones mecánicas, ésta puede

Sistema Fe-C.

transformarse en bainita o martensita, y si la pieza fuera un rodillo de laminación, ésta al entrar en servicio aumenta su volumen porque se transforma a martensita o bainita trayendo como consecuencia el estallido periférico del cilindro por el incremento volumétrico.

Tercera etapa.

La ferrita y la cementita se forman durante el revenido a temperaturas superiores a algunos cientos de grados F siguiendo la reacción:

martensita ($\sim 0,25\%C$) + carburo $\epsilon \rightarrow$ ferrita + cementita.

La cementita se forma inicialmente como finísimas láminas. A mayores temperaturas y tiempos se inicia la globulización de la cementita adquiriendo tamaños que permiten su observación al microscopio óptico. El acero se ductiliza.

Cuarta etapa.

Los elementos aleantes presentes en los aceros forman carburos estables a las temperaturas de revenido, a temperaturas inferiores estos carburos no se forman porque tiene lugar la difusión de elementos aleantes sustitucionales así como del carbono intersticial. Estos carburos se dispersan finamente y provocan un endurecimiento.

Es importante lo que se dicen en el trabajo de H. J. Goldschmidt acerca de las aleaciones sustitucionales donde los carburos son tratado extensamente, [4]. Las citas marcadas sin corchetes son del trabajo de Goldschmidt.

Al carbono lo considera como un elemento intersticial, luego de haber realizado una introducción del carbono como elemento que puede ubicarse intersticialmente en distintos metales pertenecientes a distintos grupos de la tabla periódica, se centra en el grupo VIII (Fe, Ru, Os, Pu, Co, Ni, Pt).

Los siguientes carburos aparecen con explicaciones y terminología confusa: carburo ϵ como hexagonal con $a=2,73$ y $c=4,33$. Dice que es el χ - Fe_3C metaestable. Otro dado es el Fe_7C o $Fe_{20}C_9$, ortorrómbico, este según Hägg y posteriores debería ser el χ . En la pág. 112, menciona la fuerte dependencia que tiene la formación de carburos de Fe con el tratamiento térmico y éste con la difusión del C. Hay una buena intervención acerca de entender el papel que le cabe a la austenita por su estructura fcc al ser reemplazada por un carburo isomorfo con los carburos de la familia cúbica. La relación se muestra claramente por la descomposición eutectoide en el diagrama hierro-carbono. La fase γ nuclea a la cementita y a la martensita

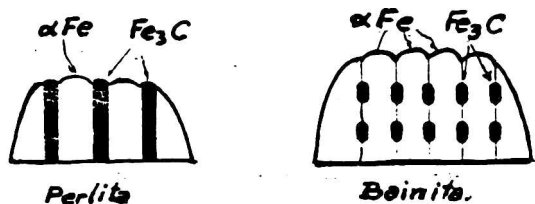


Fig. 3,17 Esquema de la bainita y la perlita.

simultáneamente. Estas relaciones entre γ , α' y θ se pueden ver en las microestructuras de los aceros tales como en la perlita y la bainita. Variando el tratamiento térmico y la difusividad del C en el Fe a temperaturas dadas se pueden producir un interdesarrollo de las tres estructuras en diferentes estadios. Esto se puede ver después de un templado fuera de la región austenítica por una variedad de microensambles de Fe_3C , α , α' y γ residual los cuales dependen de la variación de factores tales como el contenido de C, la velocidad de enfriamiento, el tiempo de permanencia a ciertas temperaturas, cada estructura resultante tiene propiedades físicas distintivas.

Una especial mención a la estructura de la cementita y su relación con la austenita ferrita y otros carburos se puede ver de la ubicación de los átomos en la celda unitaria. Los átomos de C con sus 6 hierros vecinos son colocados en el centro de un prisma ligeramente distorsionado como la dada en la fig. 4.9, la celda unitaria ortorrómbica se ve en la fig. 4.5b, según Lipson y Petch, y de la misma se puede inferir una relación entre la γ y la cementita. Se puede concluir que la estructura del Fe en la cementita está más relacionada con la de la fase γ que con la del $Fe\alpha$, lo que se verificaría con la mayor solubilidad de la cementita en la γ . Esto está cercanamente relacionado con la martensita como un estadio intermedio y la deformación de la red desarrollada a través de la supresión de la nucleación de la real Fe_3C .

La metaestabilidad del carburo Fe_3C se puede considerar cinéticamente teniendo en cuenta como un estado transicional hacia el sistema Fe-grafito, la difusión del C hacia el grafito necesita alcanzar una segregación completa en la matriz γ o en la α y ello no ocurre rápidamente por la ligadura atómica entre el C y el Fe que es bastante fuerte para el Fe, en el caso del Co y el Ni ésta es más débil por lo que ocurre la grafitización.

Otros datos aportados en la obra de Goldschmidt se refieren al carburo Fe_7C como un precarburo que está relacionado con el Fe_3C en lo que concierne a los parámetros de la celda unitaria. Éste sería el estudiado por Hägg en 1934, es ortorrómbico, y la fórmula se reformuló por Jack en 1946, 29b

$$\begin{array}{l} a_{Fe_7C} \approx 2 \times a_{Fe_3C} \\ b_{Fe_7C} \approx 3 \times b_{Fe_3C} \\ c_{Fe_7C} \approx 1 \times c_{Fe_3C} \end{array} \quad \text{lo que da: } 6 \text{ celdas de } Fe_7C = 1 \text{ celda de } Fe_3C$$

Un dato interesante es la temperatura de Curie del carburo Fe_3C que es de $210^\circ C$ cuando para la α es de $770^\circ C$, la temperatura de Curie depende de su

composición. La cementita al someterse a deformación plástica incorpora estructura de defectos tales como dislocaciones y fallas de apilamiento, la presión es otro de los factores que afecta a la transformación isotérmica: $\gamma \rightarrow \alpha + \theta$ en otros carburos, 35 y 36.

En cuanto al carburo ϵ se lo menciona como un estadio intermedio entre la fase γ la α' y la θ . Se explica como nucleándose en una zona de fallas de apilamiento de una región de la γ fcc. El carburo ϵ se forma coherentemente de la α' , guarda heterogeneidades en su composición y tensiones internas causantes de los ensanchamientos de las líneas de difracción de rayos X correspondientes a sus planos cristalográficos. Este carburo tiene los mismos parámetros cristalinos que el Fe_3N . Se transforma en cementita finamente dispersada.

El Fe_3C de los meteoritos o "cohenita" es una fase capaz de nuclear diamantes, en este sentido y para ampliar estas ideas se pueden ver los diagramas de presión temperatura del grafito sin Fe y del grafito con Fe.

Métodos para la Fabricación de Carburos.

Se destacan en la obra de Goldschmidt las siguientes reacciones químicas que generan carburos. Son muchas las formas de preparación de carburos los que se describen en trabajos anteriores. En principio se conocen dos métodos de síntesis:

- a) a partir de los elementos.
- b) a partir de compuestos portadores *conveyor compounds*. Además existe el método de extraerlos de las aleaciones con cierto contenido de carbono. Por ejemplo se transcribe la tabla 4.7 de Gosldschmidt, "Reacciones básicas que conllevan a métodos de preparación de carburos":

1 $\text{C} + \text{M} \rightarrow \text{MC}$, no se respetó la estequiometría por simplicidad.

2 $2\text{C} + \text{MO} \rightarrow \text{MC} + \text{CO}'$

3 $\text{C} + \text{MO} + \text{M}'$ (Metal auxiliar de mayor afinidad con el O) $\rightarrow \text{MC} + \text{M}'\text{O}$

4 $\begin{cases} 2\text{CO} + \text{M} \rightarrow \text{MC} + \text{CO}_2 \\ \text{CO} + \text{MO} \rightarrow \text{MC} + \text{CO}_2 \\ \text{CO}_2 + \text{M} \rightarrow \text{MC} + \text{O}_2 \end{cases}$

5 Hidrocarburo $\text{A} + \text{H}_2 + \text{M} \rightarrow \text{MC} + \text{H}_2 + \text{Hidrocarburo B}$

6 $\text{CaC}_2 + 2\text{MO} \rightarrow \text{MC} + \text{CaO}$

7 Hidrocarburo $+ \text{H}_2 + \text{sal gaseosa de M} \rightarrow \text{MC} + \text{ácido}$

Estos dependen también de sus estabilidades relativas y rangos de fusión de los reactantes a las altas temperaturas en las cuales se produce la síntesis, y en esos rangos algunos carburos mas bien se descomponen que se forman.

Se puede lograr la carburización en estado sólido, por ejemplo con el mezclado del metal con polvos de C, lo que puede tener la ventaja de poder usar menores temperaturas. El mezclado puede ayudarse por procesos de sinterizado. Exponiendo polvos de metales calientes o filamentos al paso de un hidrocarburo gaseoso dan origen a la formación de carburos. El gas puede ser metano benceno o vapores de C.

La reacción tipo 7 es la deposición de carburos desde una fase gaseosa de una sal metálica, *gaseous metal salt phase*: una mezcla gaseosa de un haluro metálico *metal halide* con CO, n hidrocarburo o H₂ es el origen de una descomposición sobre la superficie caliente de un filamento de el hidrocarburo y la formación del carburo, el filamento no necesita ser del metal que se desea carburizar, puede ser alguno de los pertenecientes al grupo del Pt, tales como el W, Ta, etc.

Resultados de Investigaciones de Carburos Utilizando la Espectroscopía Mössbauer.

En el libro editado por Ron, [3], en el artículo de Cohen se puede observar la tabla VI, que se reproduce en la Tabla VIII, donde se resumen los datos de los carburos de hierro estudiados por la espectroscopía Mössbauer. Entre esta tabla y los datos que se brindan en la obra de Pearson, [36], hay coincidencias en cuanto a los nombres de los carburos y sus composiciones químicas. Según Cohen se tiene conocimiento de la existencia de los siguientes carburos de hierro:

Sistema Fe-C.

ϵ -Fe₂C; ϵ' -Fe₂C; χ -Fe₃C; η -Fe₃C y Fe₇C.

Tabla VIII Parámetros Mössbauer de carburos de hierro.

Carbide	Preparation method	Structure method	Isomer shift ^b			Comments	Reference
			H (kOe)	(mm/s)	(mm/s)		
ϵ -Fe ₂ C	Extracted from Fe-C-Si alloy tempered at 300°C for 1 hr	Hex.—x-ray and electron diffraction	0	0.36(2)	0.76(2)	Superparamagnetic	LeCaer <i>et al.</i> (1971)
ϵ -Fe ₂ C	Extracted from Fe-C-Si alloy tempered at 300°C for 1 hr	Hex.—x-ray and electron diffraction	230(4) 174(5)	0.24(4) 0.22(4)	0.10		
ϵ -Fe ₂ C	Extracted from Fe-C-Si-Mn alloy tempered at 300°C for 2 hr	Hex.—x-ray	162(5)	0.18(2)			Mathalone <i>et al.</i> (1971b)
ϵ -Fe ₂ C	Splat-quenched Fe-1.86°C alloy tempered at 82°C for 62 h	Not identified	240(5)	0(05)	0.03(5)		Choo and Kaplow (1973)
ϵ -Fe ₂ C	Carburized and quenched Fe-C alloy tempered at 140°C for 1 hr	Not identified	- 265			ϵ -carbide persists up to temps at 340°C	DeCristofaro and Kaplow (1978)
ϵ -Fe ₂ C	Synthesized in catalysis reaction at 160°C	Hex.—x-ray thermo-magnetic analysis	237(5) 170(3) 130(6)	0.35(5) 0.20(5) 0.30(5)		Suggests alternate structure similar to χ -carbide	Maksimov <i>et al.</i> (1974b)
ϵ' -Fe ₂ C	Synthesized in catalysis reaction at 115°C	Not identified	- 170			T_c clearly different from that of ϵ -Fe ₂ C	
			0	0.25(10)	0.9(1)	Superparamagnetic component	
ϵ' -Fe ₂ C	Synthesized in catalysis reaction at 255°C	Hex.—x-ray	173(1)	0.22(1)	- 0.13(1)		Amelse <i>et al.</i> (1978)
				0.23(1)	0.96(1)	Superparamagnetic component	
ϵ' -Fe ₂ C	Synthesized in catalysis reaction at 400°C	Hex.—x-ray	173(1)	0.25(1)	- 0.29(1)		
				0.23(1)	0.90(1)	Superparamagnetic component	
χ -Fe ₃ C	Extracted from Fe-C-Si-Mn alloy tempered at 400°C for 2 hr	Monoclinic—x-ray	179(5)	0.28(2)			Mathalone <i>et al.</i> (1971b)
χ -Fe ₃ C	Carburized and quenched Fe-C alloys tempered at 220°C for 1 hr	Not identified	194(5)	0.28(2)			Ino <i>et al.</i> (1968)
χ -Fe ₃ C	Synthesized		218(2) 186(2) 111(3)	0.26(2) 0.23(2) 0.17(2)			Genin <i>et al.</i> (1975) Bernas <i>et al.</i> (1967)
χ -Fe ₃ C	Synthesized		222(3) 184(3) 110(6)	0.35(4) 0.30(4) 0.30(8)			LeCaer <i>et al.</i> (1976)
χ -Fe ₃ C	Synthesized		216(2) 185(2) 185(2) 124(4)	0.23(2) 0.20(2) - 0.24(4)	0.08(4) 0.10(2)		Genin <i>et al.</i> (1975)
θ -Fe ₃ C	Extracted from Fe-C-Si alloy after tempering at 580°C	Orthorhombic—x-ray	208(1)	0.19(1)			
θ -Fe ₃ C	Extracted from Fe-C-Si alloy after tempering at 400°C	"Highly faulted" cementite (θ)—TEM	215(1) 204(1) 192(3)	0.23(2) 0.21(2) 0.20(2)		Suggested structure intermediate between χ - and θ -carbides	
θ -Fe ₃ C	Extracted from Fe-C-Si-Mn alloy after tempering at 500°C for 2 hr	Orthorhombic—x-ray	179(3)	0.19(1)	0.04(2)	Suggested H low because of presence of Mn	Mathalone <i>et al.</i> (1971b)
θ -Fe ₃ C	Extracted from Fe-C-Si-Mn-Cr alloy after tempering from 250 to 500°C for 1 and 5 hr		195-201	0.17(3)			Ron <i>et al.</i> (1968)
θ -Fe ₃ C	Carburized and quenched Fe-C alloys tempered at 520°C for 1 hr	Not identified	208(2)	0.18(5)	0.01(3)		Ino <i>et al.</i> (1968)
θ -Fe ₃ C	Synthesized		208(2)	0.29(2)			Bernas <i>et al.</i> (1967)
θ -Fe ₃ C	Extracted from Fe-C alloy	Orthorhombic—x-ray	207 205	0.17(2) 0.17(2)	- 0.58 0.32		Ron and Mathalone (1971)
θ -Fe ₃ C	Synthesized		208(2) 206(2)	0.18(1) 0.18(1)	0.02(1)		LeCaer <i>et al.</i> (1976)

* Taken from Williamson *et al.* (1979); all values obtained at room temperature; significant figure in parentheses—uncertain. See also Shinjo *et al.* (1964).

^b With respect to α -Fe.

Para cada uno de los carburos mencionados se dan su campo magnético, su corrimiento isomérico, su desdoblamiento cuadrupolar, el método de su obtención y su estructura cristalina. En éste resumen se mencionan carburos ϵ de estructura hexagonal y también desconocida, y que están bien podrían ser las monoclinicas u ortorrómbicas que figuran en Pearson [36] o las templadas por aplastamiento.

Carburos de Hierro de dfla Base de Datos de JCPDS-ICDD (1996). [37]:

Se resumen a continuación los carburos de hierro que figuran en la base de datos de JCPDS-ICDD (1996).

Fe_2C : hexagonal, en la referencia figura como carburo ϵ .

Fe_7C_3 : ortorrómbico, aparecen iguales referencias en Pearson, [36]

Fe_2C : monoclinico.

Fe_5C_2 : (χ) monoclinico. Figura igual referencia que en Pearson y se lo menciona como carburo de Hägg.

Fe_3C_3 : mencionado como cohenita y como cementita es ortorrómbico.

Fe_7C_3 : hexagonal, sin nombre propio. no aparece en la obra de Cohen.

FeC : ortorrómbico.

Carburos de Hierro que Figuran en la Obra de Pearson. [36]:

Fe_2C : hexagonal.

Fe_3C : hexagonal.

Fe_3C : ortorrómbico.

Fe_4C : cúbico.

Fe_{11}C : cúbico.

Fe_5C_2 : monoclinico.

Fe_7C_3 : hexagonal.

Fe_{20}C_9 : ortorrómbico.

Propiedades térmicas del hierro:

A 20°C

Densidad ρ : 7897kgm⁻³.

Calor específico: $C_p=0,452\text{kJ/kg}^\circ\text{C}$.

Conductividad Térmica $K= 73\text{W/m}^\circ\text{C}$

Dilatación térmica $\alpha= 1,1\times 10^{-5}^\circ\text{C}^{-1}$.

Tabla IX Conductividad Térmica (W/m°C) del Hierro en Función de la Temperatura (°C).

	-100	0	100	200	300	400	600	800	1000	1200
K	87	73	67	62	55	48	40	36	35	36

Constantes Físicas del kerosene:

Densidad a 18°C: $\rho=0,8\text{g/cm}^3$.

Calor específico: $C_p=0,51\text{ cal/g}^\circ\text{C}$.

Coefficiente de capilaridad $\alpha= 26\text{ dina/cm}$.

Dilatación cúbica $\alpha=0,00092^\circ\text{C}^{-1}$.

En este capítulo se dieron datos referentes a los distintos tipos de carburos de hierro que aparecen en la bibliografía. La idea ha sido establecer un resumen de estas fases indicando sus nombres y citas para ser consultadas. Además se dieron las características de su obtención para comparar y justificar los resultados de esta tesis. Se agregaron constantes térmicas del hierro y constantes generales del kerosene.

Bibliografía:

- [1] E. D. Cabanillas, J. Desimoni, G. Punte, and R. C. Mercader. "Phase transformations caused by spark planing of α -Fe surfaces" Journal of Applied Physics, 78 (1995) 2372.
- [2] H. Okamoto, ASM International; J. of Phase Equilibria 13 5 (1992) 543-565.
- [3] M. Ron; Applications of Mössbauer Spectroscopy. pg. 360. Vol II. Edited by R. Cohen, Academic Press (1980).
- [4] H. J. Goldschmidt, "Interstitial Alloys", London, Butterworths, 1967.
- [5] W. C. Roberts-Austen, Proc. Inst. Mech. Eng., 35-102(1899).
- [6] P. Goerens, "Introduction to Metallography", in german, (Equi Diagram; review(1932)).
- [7] V. K. Grigorovich, Izv. Akad. Nauk, SSSR, Met., (1),53-68(1969) en ruso; traducción: Russ. Metall.,(1), 17-29(1969).
- [8] J. Chipman, Metal Handbook, Metal Handbook edición 8a tomo 8.

- [9] I. Schmidt and E. Hornbogen, Z. Metallkd., 69(4), 221-227(1978).
- [10] M. Takahashi, K. Nushiro, and S. Ishio, Phys. Status Solidi(a), 89, K27-K29(1985).
- [11] L. Terminiello, E. D. Cabanillas, A. Pontini, E. P. Alvarez and R. C. Mercader, "Mössbauer and Magnetic Response Studies of Phase Transformation in Stainless Steel". First Latin American Conference on Applications of the Mössbauer Effect, ed. E. Baggio-Saitovich et al. (World Scientific, Singapore, 1988) 274.
- [12] E. D. Cabanillas, N. Cantalejos, L. Terminiello, R. Versaci y R. C. Mercader; "Mössbauer Studies of Strain Induced Transformations of Retained Austenite in Dual Phase Steels", Materials Science and Engineering A 150(1992)113.
- [13] G. Hägg, Z. Kristallogr., 89, 92-94 (1934).
- [14] J. P. Senateur, R. Fruchart. y A. Michel. Compt. Rend., 255(14), 1615-1616 81962).
- [15] D. H. Jack y K. H. Jack; "Carbides and Nitrides in Steel", Mat. Sci. Engr. 11(1973)1-27.
- [16] H. L. Yakel; "Crystal Structures of Stable and Metastable Iron-containing Carbides"; Int. Metals Rev. 30(1)17-39(1985).
- [17] H. C. Eckstrom y W. A. Adcock; J. Am. Chem. Soc. 72 1042 (1950).
- [18] W. Glud et. al en 1929, Ber Ges Kohlentech 3 (1929) p. 40
- [19] Hofmann y Grall Z. Anor. Allgem. Chem. 191 924 (1930).
- [20] J. M. Dubois y G. Le Caer, Acta Met. 25, 609-618 (1977).
- [21] R. C. Ruhl y M. Cohen, Trans. Metall. Soc. AIME 245, 241 (1969).
- [22] E. D. Cabanillas, P. Alvarez, A. Hey y R. C. Mercader. "CEMS Study of Strain Induced Phase Transformation in Manganese Hadfield Steel", Hyperfine Interactions 66(1991)295.
- [23] A. Filevich, E. D. Cabanillas, R. Versaci y R. C. Mercader; "Estudio de Superficie de α -Fe y Aceros Inoxidables Implantados con $^{12}\text{C}^-$ ", Anales AFA Vol 1, 194-197 (1989).
- [24] A. Filevich, E. D. Cabanillas, y R. C. Mercader; "Estudio Mössbauer de Transformaciones de Fase en α -Fe y Aceros Inoxidables Implantados con $^{12}\text{C}^-$ ", Anales AFA Vol 1, 198-199 (1989).
- [25] E. D. Cabanillas, R. C. Mercader y A. Filevich"; Phases Transformation Induced by Implantation of $^{12}\text{C}^-$ Ions into α -fe and AISI 304 and 316 Stainless Steels Studied by CEMS and SEM", . Hyperfine Interactions 83(1994)225-230.
- [26] D. A. Porter y K. E. Easterling, "Phase Transformations in Metals and Alloys". p. 152. Chapman & Hall, 2ª edición, 1992.

Sistema Fe-C.

- [27] J. E. Hillard, Trans. Metall. Soc. AIME, 227(4), 429-438(1963).
- [28] A. A. Zhukov, et. al. Sov. Phys. Chem., 24, 548-550(1973).
- [29] V. K. Grigorovich, Russ., Metall.(1), 17-29 (1969).
- [30] J. W. Christian, "Theory o Transformations in Metals and Alloys", Pergamon, Oxford, 1965.
- [31] Z. Nishiyama, "Martensitic Transformation", Academic Press, 1978.
- [32] A. V. Turbiner, "Evolution and modern ideas of Martensitic Reversibility", Sov. Sci. Rev. A. Phys 10. 133-165(1989).
- [33] "Mössbauer Studies of Strain Induced Transformations of Retained Austenite in Dual Phase Steels", E. D. Cabanillas, N. Cantalejos, L. Terminiello, R. Versaci y R. C. Mercader; Materials Science and Engineering, A150(1992)113.
- [34] A. G. Guy; "Physical Metallurgy for Enginners"; Fondo Educativo Interamericano, (1970).
- [35] G. J. Long y H. P. Leighly; Journal of Chemical Education, 59, 948 (1982).
- [36] Pearson's Handbook of Crystallographic Data, 2nd Edition, ASM Vol 2, (1996).
- [37] ICDD, Powder Diffraction file sets 1-45 (1995). Neston Square Corporated Campus, PA, USA.

Capítulo 4. Resultados.

Las descargas eléctricas, producidas entre el electrodo de Cobre y la muestra de hierro puro utilizando kerosene como dieléctrico, provocan sobre la superficie del material modificaciones morfológicas, composicionales y estructurales. El complejo proceso interactivo entre las descargas y la muestra contempla un calentamiento que lleva a la fusión y evaporación de una cantidad de materia. La porción fundida se llama pileta líquida. La salida de material en forma líquida y gaseosa provoca la aparición de cráteres. La incorporación de carbono proveniente del dieléctrico, tanto en el líquido como en la base de la pileta, motiva la aparición de un material distinto al inicial. Este material a su vez se transforma térmicamente durante el enfriamiento. El líquido remanente que se enfría en la base de la pileta da lugar a una zona del material distinto al resto, que se ha denominado cordón resolidificado o zona blanca. Cada modificación ha sido estudiada con distintas técnicas de análisis tales como microscopía electrónica de barrido, análisis dispersivo en energía (EDS), microscopía óptica, rugosimetría, espectroscopía Mössbauer de electrones de conversión, espectrometría de fotones inducidos por rayos x (XPS) y difracción de rayos x. La herramienta fue también analizada: se comprobó que era de cobre y que presentaba en las primeras capas picos provenientes de partículas de hierro, la observación se realizó en distintos lugares del plato los que previamente fueron pulidos suavemente con papel esmerilado.

1 Modificaciones morfológicas.

1.1 Resultados aportados por la microscopía electrónica de barrido (MEB).

La microscopía electrónica de barrido es una técnica de análisis que brinda información visual del toporama¹ observado. En este trabajo se la utilizó para analizar y medir el espesor de la zona (o cordón) resolidificada y estudiar la forma de las superficies electroerosionadas. En este último caso se la empleó atendiendo a dos objetivos principales: primero para analizar cómo la acción de

¹ *Toporama*: panorama de un lugar particular.

numerosas descargas altera la superficie, y segundo efectuar la medición del diámetro del cráter producido por una descarga aislada.

1.1.1 Material de partida.

Para comparar y notar los cambios introducidos por el proceso de electroerosión, se observó mediante MEB al material antes de electroerosionarlo. Para ello se realizaron metalografías tanto de la superficie a ser sometida a las descargas eléctricas como de la sección transversal a la muestra, que es donde posteriormente se observará al cordón resolidificado.

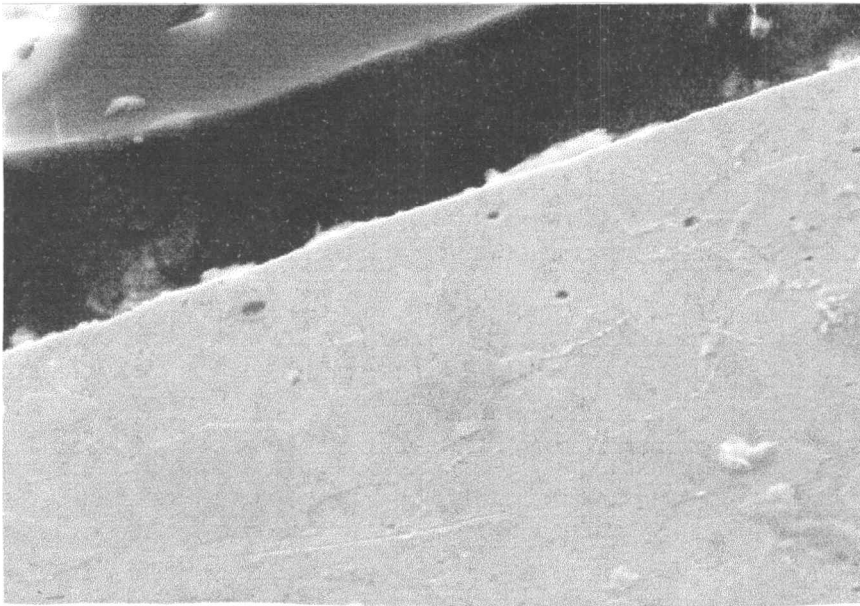


Fig.1 Metalografía de un corte transversal de la muestra sin electroerosionar 6858/3 1522x.

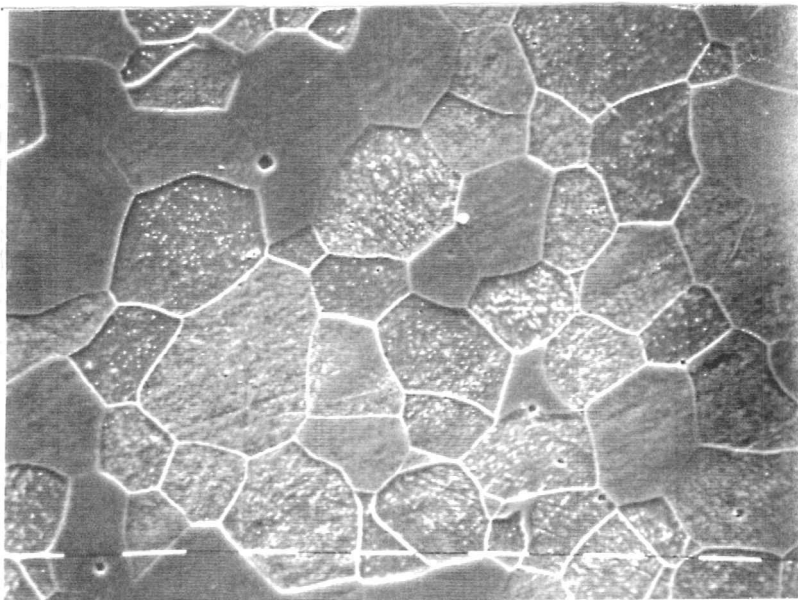


Fig.2 Metalografía de la superficie sin electroerosionar, 6858/2, 1522x.

En la Fig.1 y en la Fig.2 pueden observarse la estructura típica del Fe puro después del tratamiento realizado por el fabricante: se trata de un endurecido a un cuarto de la máxima dureza alcanzable, conseguido a posteriori de un recocido de corta duración. Esto dio como resultado grandes granos equiaxiales en cercanías de la superficie de la chapa y granos más pequeños en el interior de la misma, [1]. Conocida de antemano la composición del material, de la observación de las micrografías se desprende que la microestructura corresponde a la fase ferrita, siendo ésta la fase inicial de las muestras.

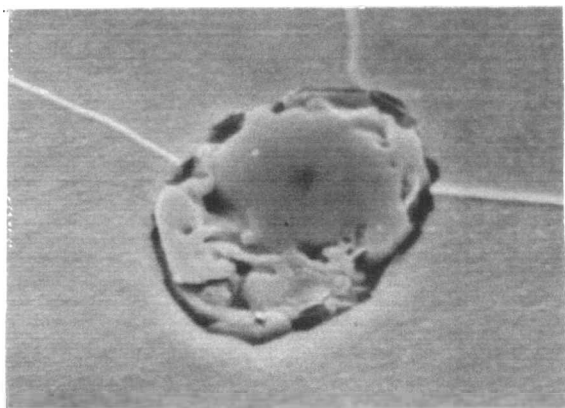


Fig.3 Inclusión de Mn, Al y S, 1600x.

La inspección metalográfica reveló la presencia de inclusiones y precipitados, ver Fig.3.

Las inclusiones se analizaron utilizando análisis dispersivo en energía de rayos X, (EDS). Los componentes de esta inclusión son: Mn, Al y S, ver Fig.4, (la línea del azufre no está indicada), resultando ser éstas las impurezas típicas del material usado en este estudio. El aluminio no ha sido mencionado por el fabricante de la aleación, véase la Tabla I del Capítulo Experimental.

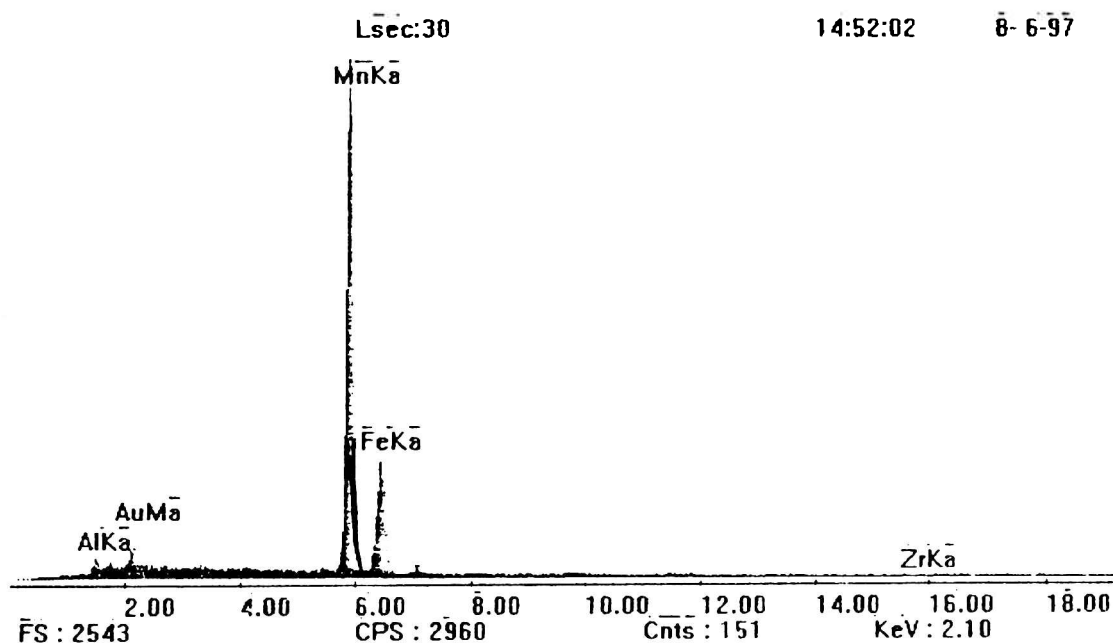


Fig.4 EDAX de inclusión de S Al y Mn

1.1.2 Observación de Bordos inclinados

Para tener una perspectiva de la superficie de las muestras y con la intención de iniciar el estudio del toporama superficial, se obtuvieron micrografías en el microscopio de barrido posicionando a las muestras en forma inclinada al haz de electrones de tal forma que se puedan apreciar al mismo tiempo el borde y la superficie. Esto es lo que se muestra en las cuatro micrografías siguientes, en las que se consiguió el efecto buscado variando las condiciones de enfoque.

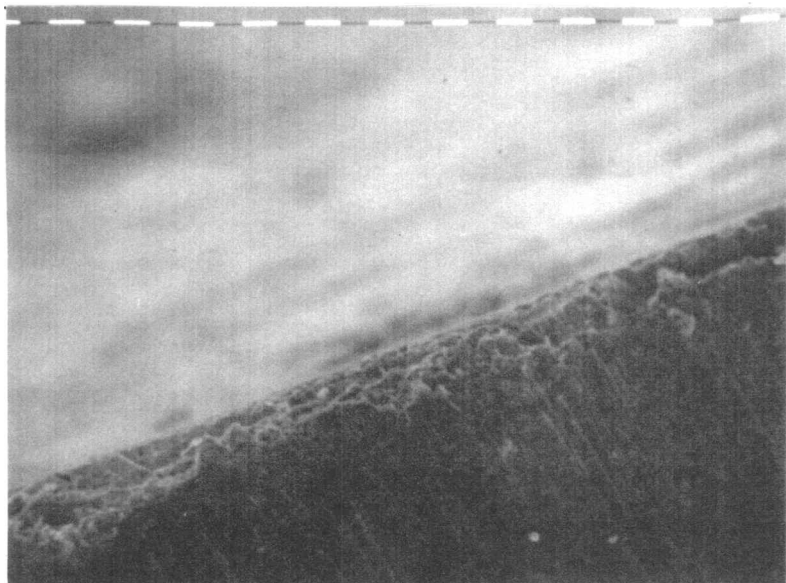


Fig.5 S1, micrografía: 6461/9, aumento: 512x.

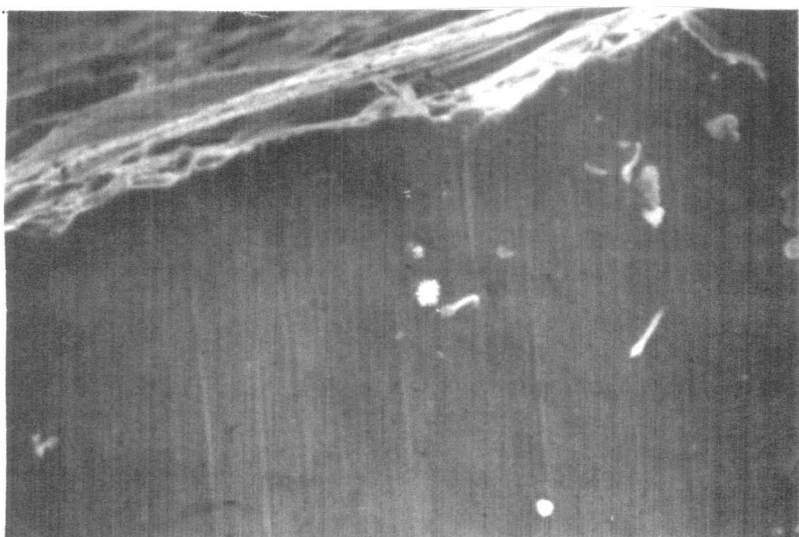


Fig.6 S2, micrografía: 6463/8, aumento: 1088x.

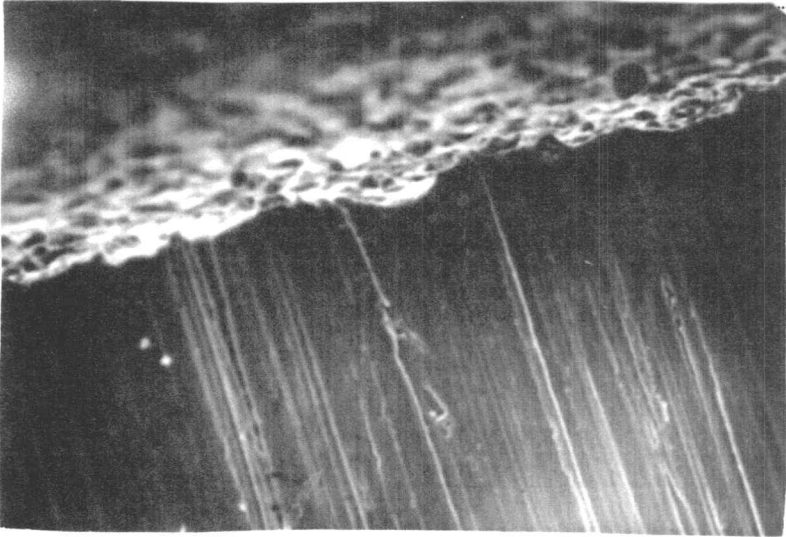


Fig.7 S3, micrografía: 6462/8, aumento: 576x.



Fig.8 S4, micrografía: 6464/5, aumento: 544x.

Estas micrografías tienen la virtud de mostrar la acción colectiva y azarosa que realizan las descargas eléctricas sobre las superficies del hierro. Que no se ven reflejadas totalmente al observarse las muestras desde el borde o la superficie solamente.

1.1.3 Estudio del cordón resolidificado.

Debido al proceso de electroerosión, sobre las muestras queda una capa de material que, habiéndose fundido por acción de una o más descargas eléctricas, se solidifica rápidamente al cesar el pulso de corriente. Esta zona al observarse perpendicularmente al plano electroerosionado, se asemeja en algunos casos al cordón que deja una soldadura de arco. Esta porción de material remanente es la que ha soportado los mayores cambios térmicos durante las etapas de calentamiento y

posterior enfriamiento. Según Samuels, [2], esta parte presenta la característica particular de no tener bordes de grano, y ha sido llamada por algunos autores "zona blanca" [3]. El cordón guarda información de los procesos térmicos a los que ha sido sometido, cambia su espesor con la variación de los parámetros de la electroerosión y presenta modificaciones en su forma. Las modificaciones morfológicas en el cordón fueron registradas en distintas micrografías tomadas al conjunto de muestras que se estudian en las siguientes secciones de este capítulo y que se resumen en la tabla de aspectos del cordón resolidificado.

Esquemáticamente puede verse en la Fig.9 a un cráter aislado ideal, se indican en ella al diámetro ϕ_i , la profundidad y el espesor de la zona resolidificada.

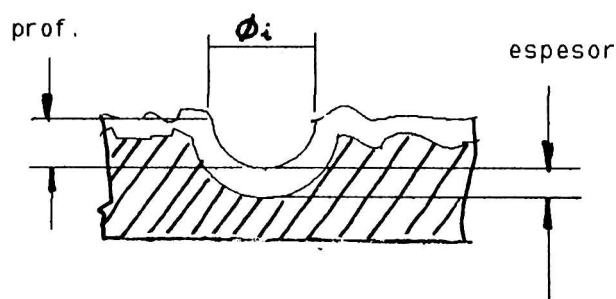


Fig.9 Esquema de cráter.

Tabla I Aspectos del cordón resolidificado.

Muestra	corriente (A)	Tiempo t_0 (μ s)	Potencia	Energía	Características morfológicas del cordón	Cuerpos encima del cordón
S1	3.3	2	264	0.00053	delgado sin roturas	
S14	6.6	2	528	0.00106	delgado sin roturas	
S12	13	2	1040	0.00208	delgado sin roturas	
S3	25	2	2000	0.004	delgado sin roturas	
S11	3.3	1024	264	0.27	delgado sin roturas	
S15	6.6	1024	528	0.541	fisuras	
S13	3.3	2048	264	0.541	fisuras	
S2	3.3	3072	264	0.811	fisuras	
S16	6.6	2048	528	1.081	fisuras	
S7	6.6	3072	528	1.622	fisuras	
S5	13	2048	1040	2.130	fisuras	esferas
S17	25	1536	2000	3.072	fisuras	
S8	13	3072	1040	3.195	fisuras	
S6	25	2048	2000	4.096	s/grtas, cord. irreg	esferas

Muestra	corriente (A)	Tiempo t_0 (μ s)	Potencia	Energía	Características morfológicas del cordón	Cuerpos encima del cordón
S4	25	3072	2000	6.144	s/fisuras cord. irr.	esferas
S10	13	1024	1040	1.065	sin fisuras	
S9	25	1024	2000	2.048	sin fisuras	

1.1.3.1 Forma del cordón resolidificado y separación del borde de grano debajo del cordón.

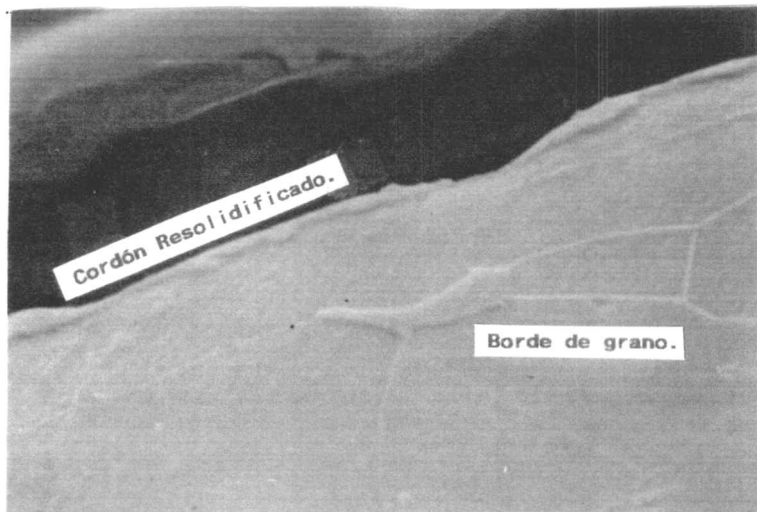


Fig.10 S1, micrografía: 6473/9, aumento: 2918x

La Fig.10 muestra el cordón más delgado observado que corresponde a la muestra sometida a descargas de menor corriente: ($I=3,3A$), y menor duración del pulso ($t_0=2\mu$ s). En la micrografía mencionada, el borde de grano por debajo del cordón aparece nítido y sin alteraciones, compárese con la Fig.1 donde se puede apreciar la metalografía del borde sin electroerosionar.

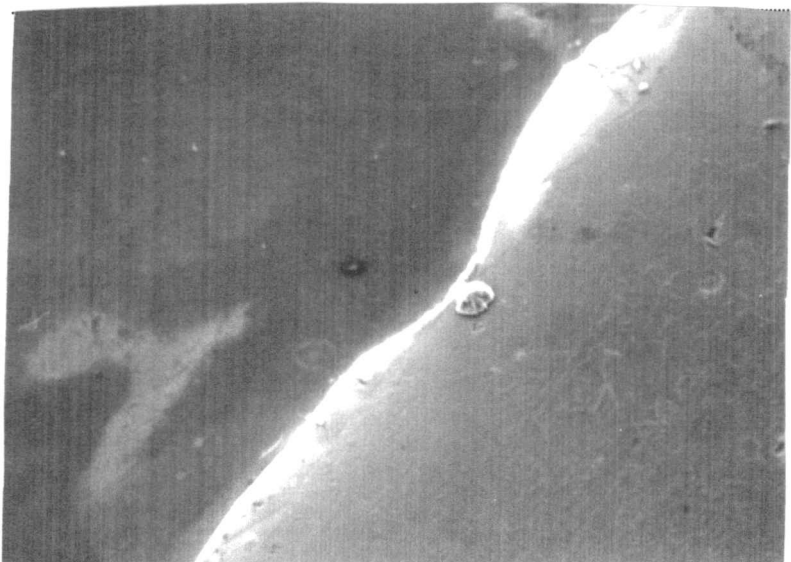


Fig.11 S15, micrografía: 6649/7, aumento: 468x

A modo ilustrativo, y para destacar otras formas que adquieren los bordes, se muestra en la Fig.11, un borde cuyo espesor no es uniforme que se obtuvo con descargas de $I=6,6A$ y $t_0=1024\mu s$. Pueden asimismo constatarse los bordes de grano sin separaciones que aparecen por debajo del cordón o zona resolidificada.

1.1.3.2 Fisuras en el Cordón

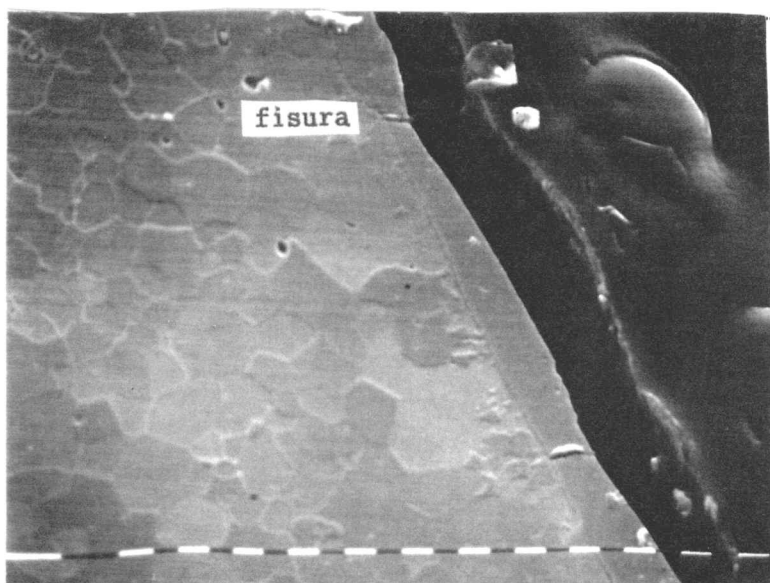


Fig.12 S2, micrografía: 6473/4, aumento: 785x

Una característica del cordón fue la formación de fisuras en la zona resolidificada de algunas muestras. Aparecen como discontinuidades del cordón ubicadas perpendicularmente a la superficie de la muestra. En la Fig.12 se muestra un cordón resolidificado con fisuras.

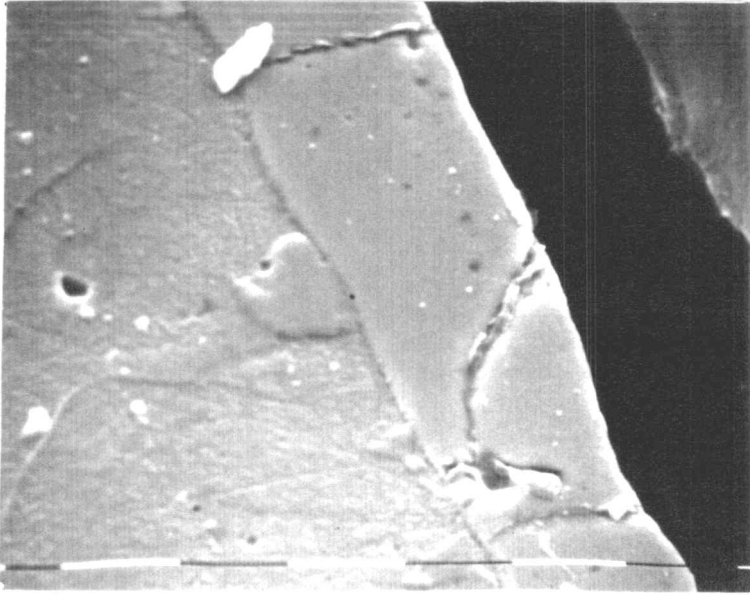


Fig.13 S2, micrografía: 6473/5, aumento: 3140x

Y en la Fig.13 una ampliación tomada de la misma muestra pero en otro lugar. Las micrografías recién aludidas corresponden a una muestra que fue electroerosionada con descargas cuya corrientes fueron de $I=3,3A$ y de $3072\mu s$ de duración. Un análisis global de las muestras indica que estas fisuras se encuentran en muestras electroerosionadas con energías mayores a $0,27 J$. Ver tabla de los Aspectos del cordón resolidificado, en la sección 1.1.3

1.1.3.3 Protuberancias en el cordón

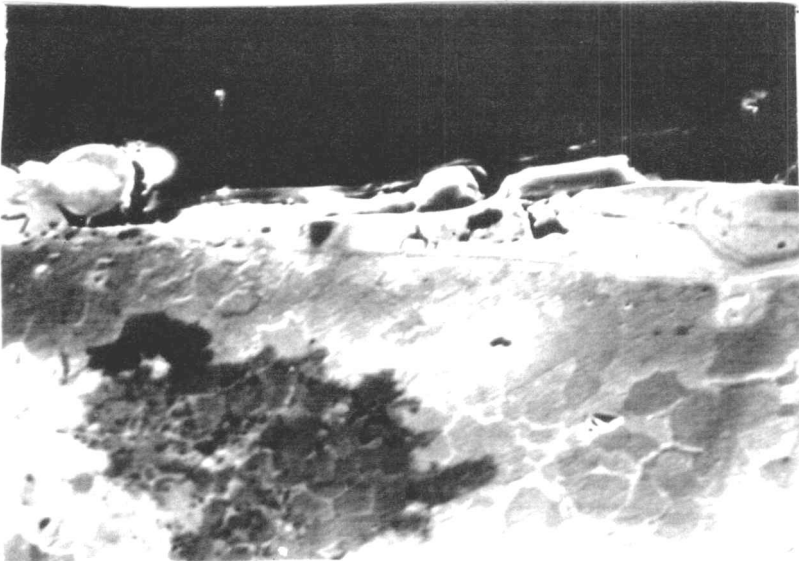


Fig.14 S5, micrografía: 6517/9, aumento: 692x.

Las muestras cuyas micrografías fueron mostradas hasta ahora, evidencian superficies parejas bien definidas. Sin embargo, en un conjunto de muestras electroerosionadas bajo algunas condiciones eléctricas particulares, se verificó la formación de protuberancias sobre la superficie. Las Fig.14 y la Fig.15 muestran estos promontorios. Se trata de restos de material que sobresalen de la superficie del cordón, probablemente parte

de material fundido que en el momento de su expulsión se ha solidificado y vuelto a depositar. Estos restos tienen forma de esferas y en las muestras donde aparecen, el cordón presenta una gran irregularidad en su espesor. El conjunto de muestras donde se observaron estos cuerpos tiene como parámetros eléctricos: corrientes altas de 13 a 25 A y tiempos también altos de 2048 a 3072 μ s, pero no todas las muestras con estas dos condiciones presentaron protuberancias.

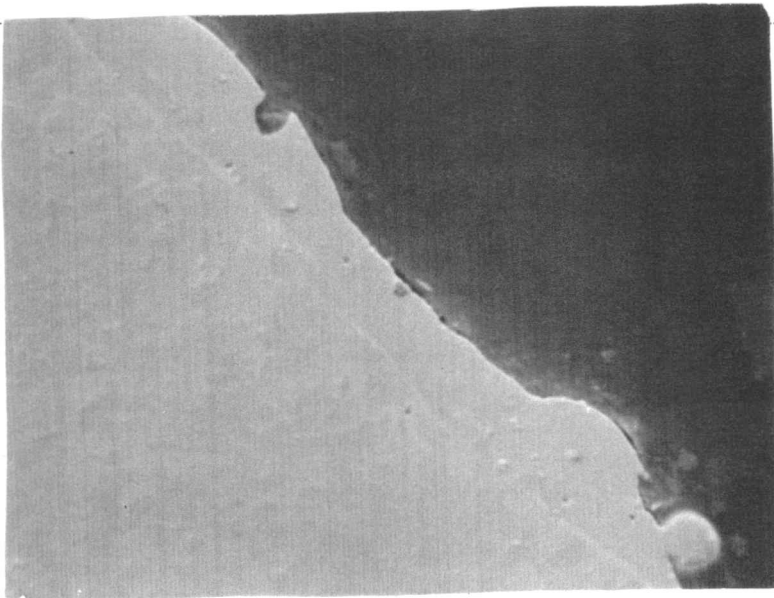


Fig.15 S4, micrografía: 6469/1, aumento: 304x.

1.1.3.4 Espesor del cordón resolidificado.

Para determinar cuáles son los parámetros de las descargas que gobiernan los procesos electroerosivos se han variado el tiempo t_0 y la corriente i en forma sistemática dentro de los siguientes rangos:

$$2\mu\text{s} \leq t_0 \leq 3072\mu\text{s};$$

$$3,3\text{A} \leq i \leq 25\text{A}.$$

Dando lugar a los intervalos de potencia P y de energía E :

$$264\text{W} \leq P \leq 2000\text{W};$$

$$5,3 \times 10^{-4}\text{J} \leq E \leq 6,14\text{J}$$

La diferencia de potencial entre el electrodo y la pieza fue en todos los casos de 80V.

resultados

El análisis cuantitativo de la evolución del espesor del cordón en función de los parámetros de las descargas eléctricas se puede realizar con los valores resumidos en la Tabla II.

Tabla II Tabla de Espesores.

Muestra	Corriente (A)	Tiempo (μ s)	Espesor (μ m)
S1	3,3	2	0,62 \pm 0,06
S11	3,3	1024	3,10 \pm 0,20
S13	3,3	2048	6,30 \pm 0,40
S2	3,3	3072	6,60 \pm 0,30
S14	6,6	2	1,00 \pm 0,10
S15	6,6	1024	6,80 \pm 0,20
S16	6,6	2048	9,50 \pm 0,30
S7	6,6	3072	9,20 \pm 0,50
S12	13	2	1,90 \pm 0,20
S10	13	1024	7,40 \pm 0,90
S5	13	2048	10,9 \pm 0,50
S8	13	3072	13,4 \pm 0,70
S3	25	2	2,25 \pm 0,20
S9	25	1024	10,8 \pm 1,00
S17	25	1536	12,4 \pm 0,60
S6	25	2048	15,9 \pm 0,60
S4	25	3072	19,0 \pm 1,00

Los datos de la Tabla II se han representado gráficamente en función de la corriente de descarga y del tiempo del pulso t_0 , ver Fig.16, parametrizados con sus variables cruzadas.

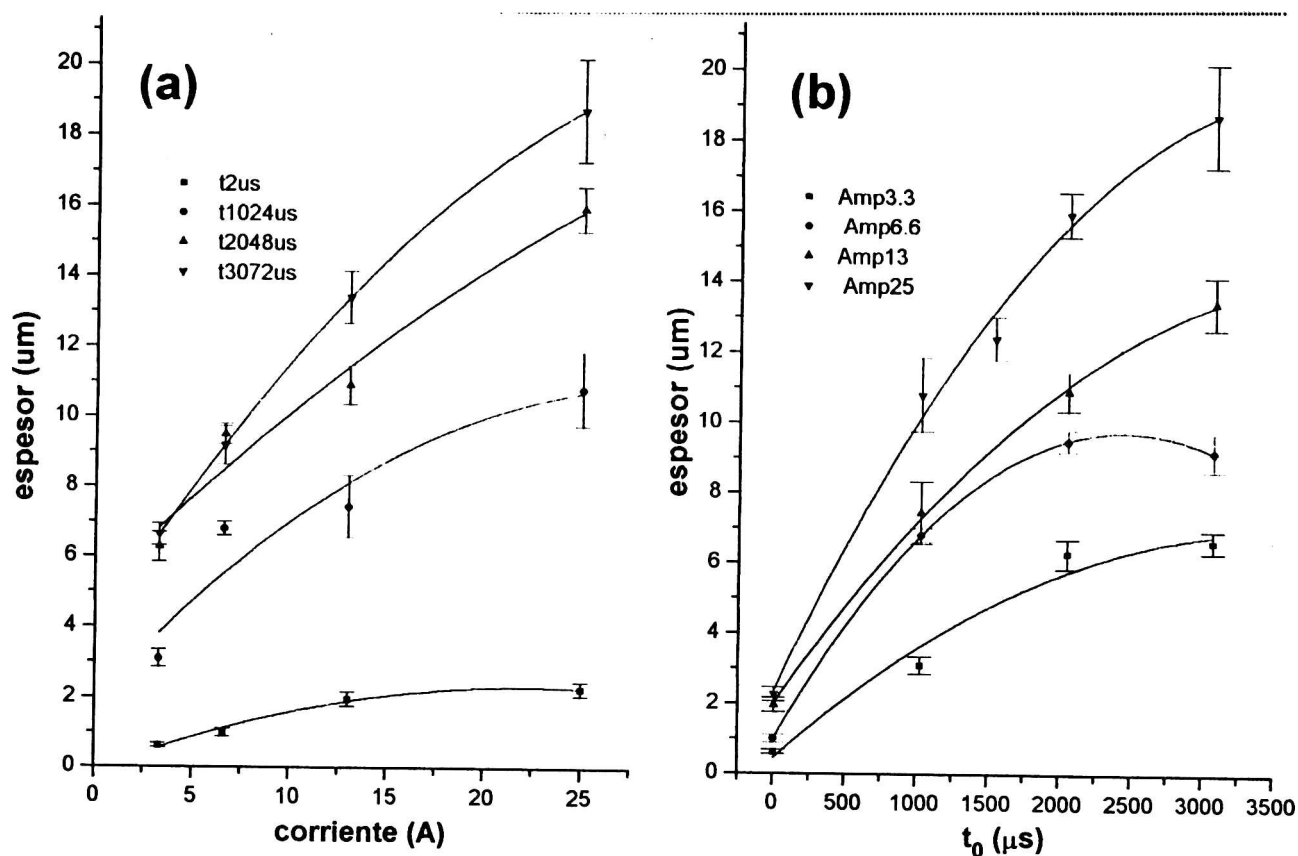


Fig.16 Espesores en función de: a) la corriente parametrizado con el tiempo; b) del tiempo, parametrizados con la corriente de descarga.

Como puede observarse, el espesor de la zona resolidificada depende simultáneamente de ambos parámetros. Para una corriente dada el espesor crece con la duración de las descargas y a mayores corrientes, para el mismo tiempo el espesor resultante es mayor.

1.1.4 Estudio Morfológico de la Superficie Electroerosionada.

El hecho que salga material fundido y/o evaporado desde la pileta líquida, provoca la formación de cráteres sobre la superficie. El fondo y el borde de los cráteres constituye el cordón resolidificado que ya fue descrito en los párrafos anteriores de este capítulo. La morfología de la superficie de las muestras sufre importantes variaciones que dependen de la corriente y de la duración de las descargas.

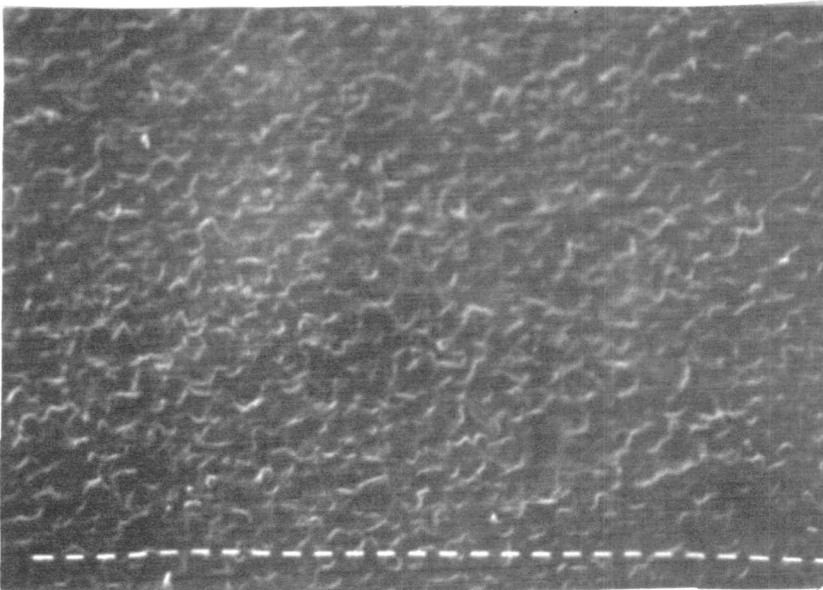
El análisis morfológico de las superficies ha sido dividido en dos partes: la **primera** estudia los efectos originados por muchas descargas, las que al ir actuando en forma contigua, sucesivamente o no, modifican la superficie tal como sucede en general en cualquier pieza electroerosionada. En la **segunda** parte se estudia la forma de la región electroerosionada producida sobre la muestra por descargas aisladas. Se midieron también los diámetros de los cráteres. Las micrografías, obtenidas con el microscopio electrónico de barrido, que se presentan en las siguientes secciones, tienden a destacar:

- 1) La forma de los cráteres.
- 2) Las fisuras superficiales.
- 3) La formación de protuberancias sobre la superficie.
- 4) La aparición de cascarones.
- 5) La formación de estructuras aciculares y
- 6) Microcráteres.

1.1.4.1 Superficie Erosionada por Muchas Descargas.

La superficie de la muestra se ve, luego de un tiempo de maquinado mucho mayor que la duración de una descarga aislada cubierta por una cantidad tal de cráteres que abarcan la totalidad del area expuesta a la acción de la herramienta. La forma de toda la superficie es el producto asociativo de todas las chispas.

1.1.4.1.1 Forma de Cráteres.



Se presenta en la Fig.17, a bajo aumento, la superficie correspondiente a la muestra electroerosionada con la corriente y tiempo de descarga más bajos.

Fig.17 S1: 6461/4x246, superficie típica a bajo aumento y baja energía

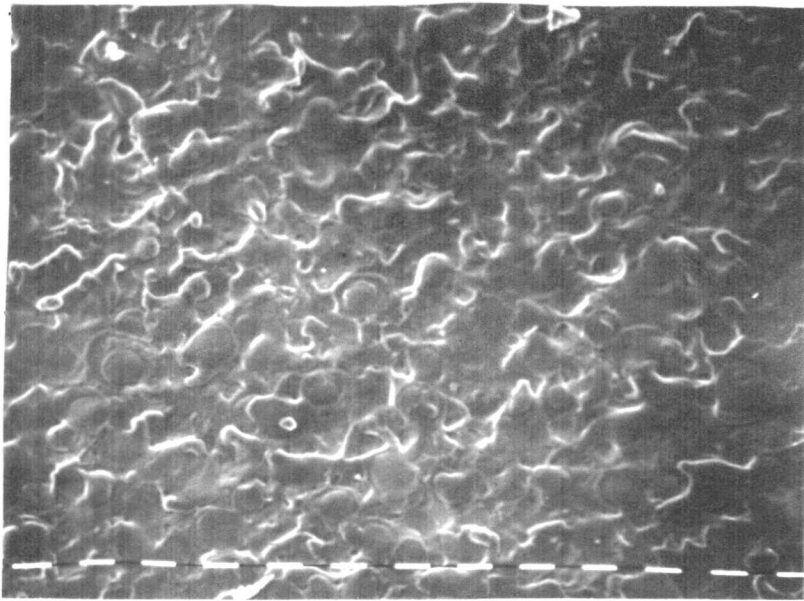


Fig.18 S1 micrografía: 6461/8x493.

La Fig.18, que corresponde a la misma muestra pero tomada a mayor aumento, se destacan agujeros, promontorios cuasi planos y algunos de ellos con una corona alrededor, ver detalles en la Fig.19. Obsérvense las esferas en los cráteres en la Fig.20.

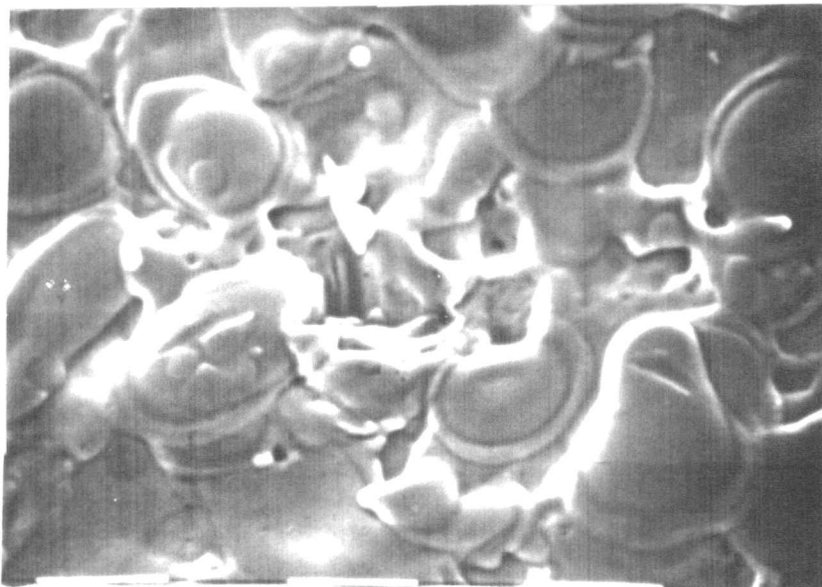


Fig.19 S1 micrografía: 6461/6x1971

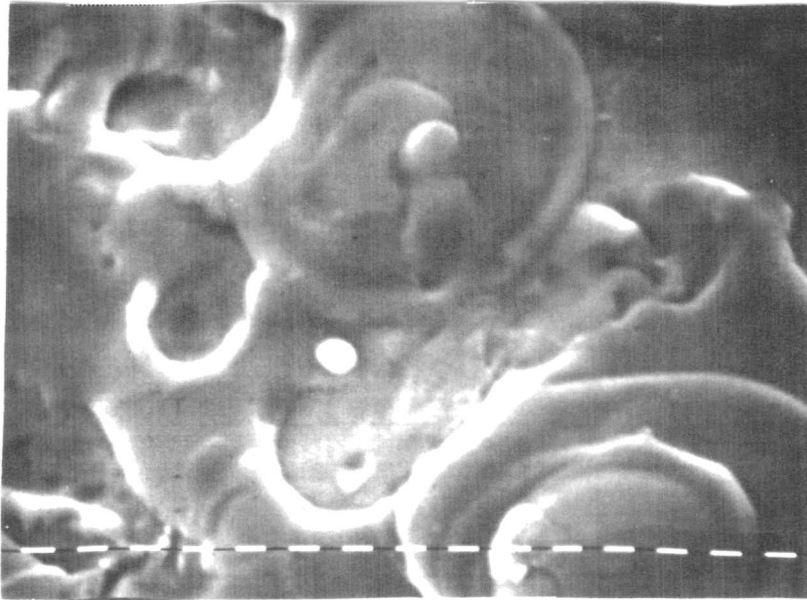


Fig.20 S1 micrografía: 6461/7, 3696x.

Por otra parte en las micrografías de las Fig.18 y Fig.19 además pueden apreciarse la existencia de una característica que no ha verificado en otras muestras: se trata de la aparición de conos.

Otro conjunto de formas superficiales destacables se observa en las muestras denominadas S2, S7, S5, y S8 que comparten el t_0 más elevado: 3072 μ s, excepto la S5 que es de 2048 μ s. Las corrientes fueron: 3,3; 6,6; 13 y 13A, respectivamente. En estas muestras los cráteres tienen la forma de un agujero circular con un borde de forma toroidal, ver Fig.21.

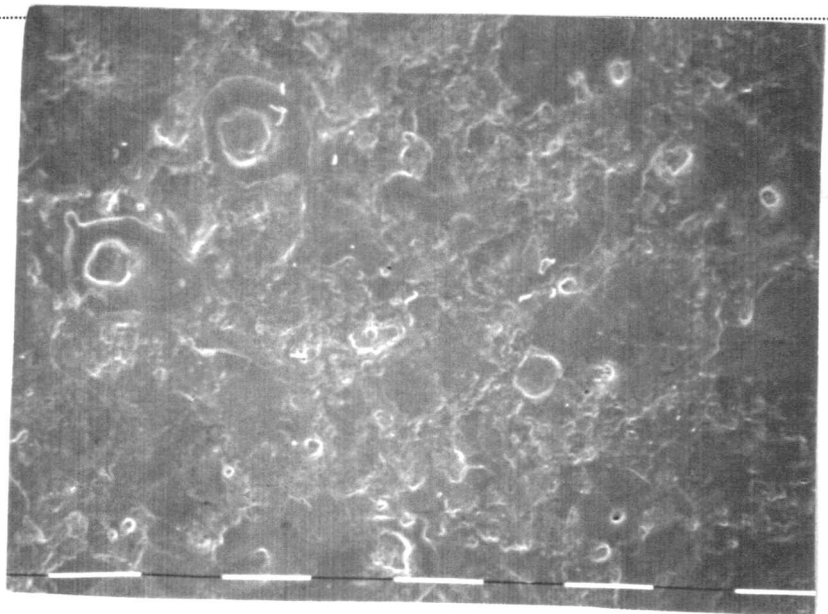


Fig.21 S2: 6463/1, 120x.

Para apreciar más detalles de lo recién mencionado se muestra en la Fig.22 una ampliación de la Fig.21.

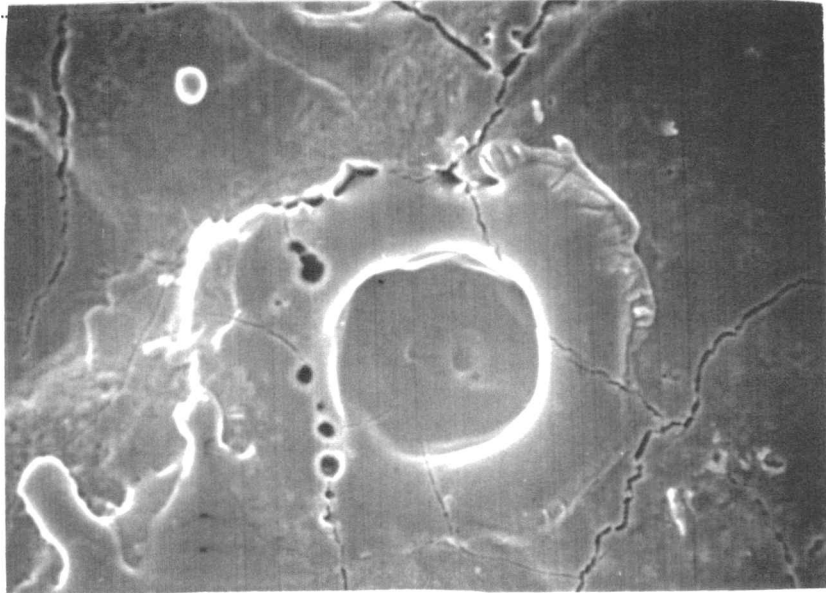


Fig.22 S2, micrografía: 6463/3, 962x.

Finalmente se presentan los efectos que aparecen en la superficie de las muestras electroerosionadas con corrientes de 25A y con tiempos de descarga de 2048 μ s. Tienen cráteres distintos a la descripción que se hizo del resto de las probetas, en ellas el efecto de las descargas produce cráteres irregulares, ver desde la Fig.23 a la Fig.25. La Fig.24 y la Fig.26 son, respectivamente, micrografías ampliadas de las demás. En ellas se puede observar profusas esferas de gran tamaño.

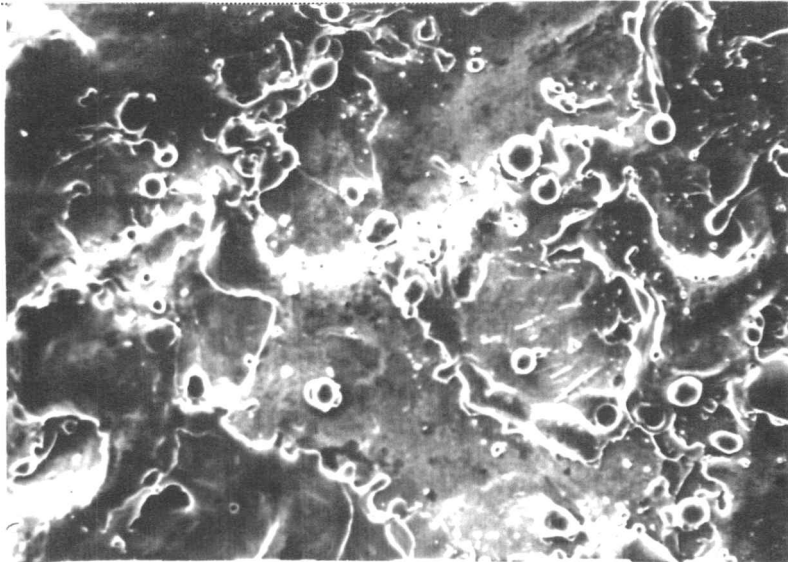


Fig.23 S6, micrografía: 6527/1, 66x.

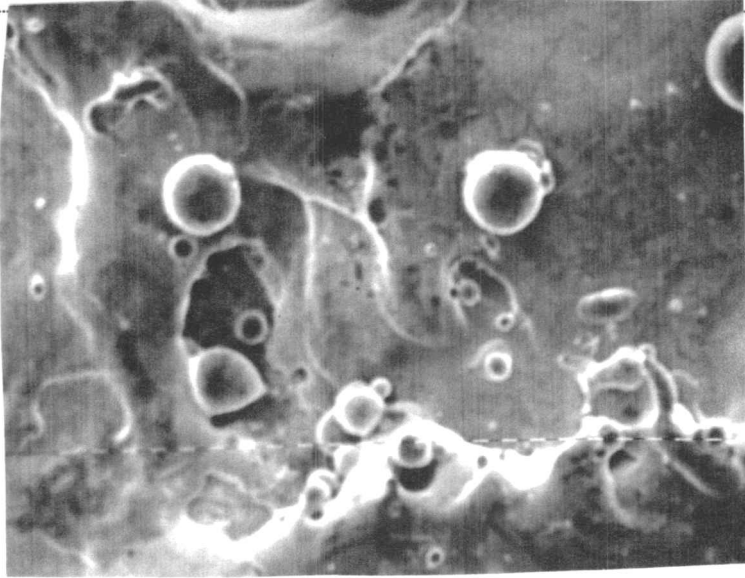


Fig.24 S6, micrografía: 6527/2, 144x.

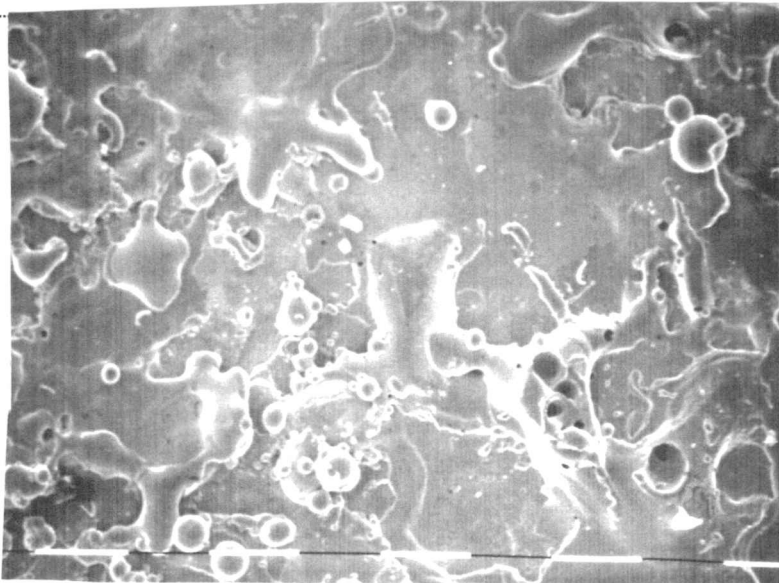


Fig.25 S4 micrografía: 6463/9, 112x.

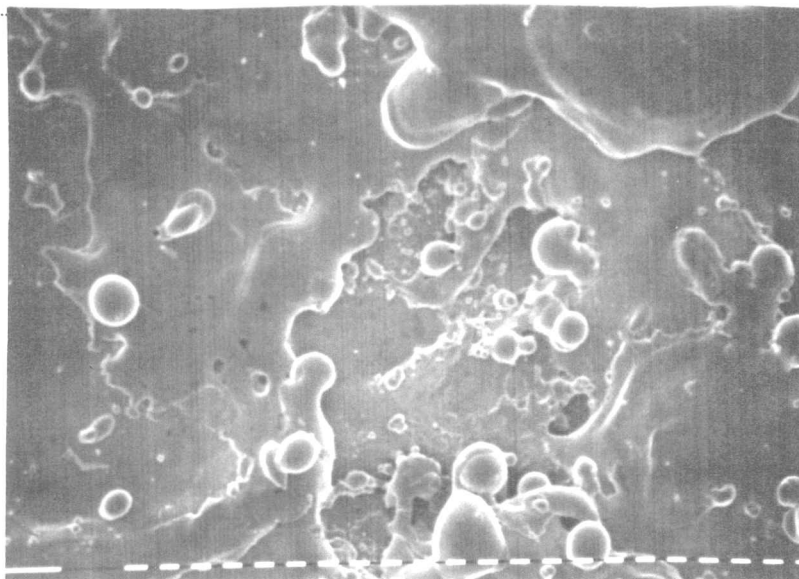


Fig.26 S4, micrografía: 6463/10, 225x.

1.1.4.1.2 Fisuras Superficiales.

Las fisuras superficiales son separaciones producidas durante la electroerosión y no se diferencian de las observadas en el cordón, en general estas fisuras se continúan en la zona resolidificada. Las muestras que presentan fisuras en el cordón, ver 1.1.3.2, también las tienen superficialmente, siguiendo quizás los mismos mecanismos térmicos de su formación. Las muestras en las que se han observado fisuras superficiales forman un conjunto que además posee cráteres con coronas circulares o toroides, ver Fig.27.

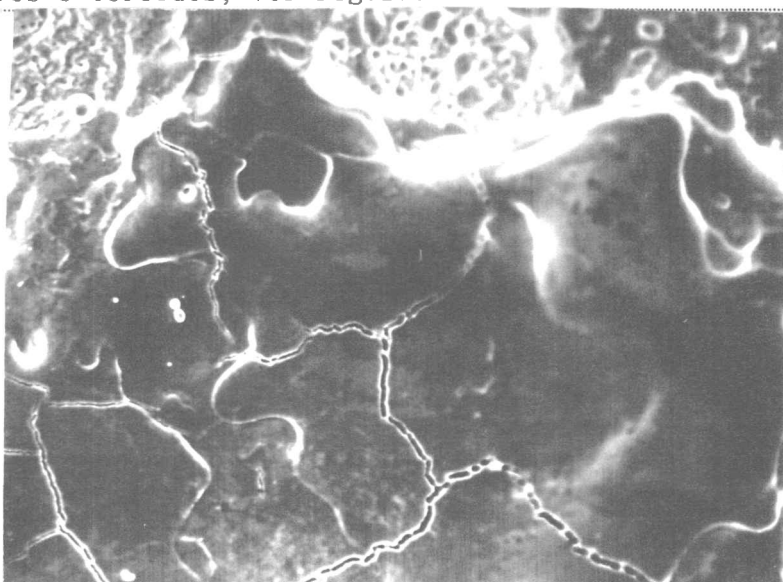


Fig.27 S8, micrografía: 6528/6, 538x.

Estas fisuras en algunos casos siguen una forma semejante a bordes de grano, pero que no coincide con la forma que éstos tienen por debajo de la zona resolidificada. En la muestra electroerosionada con $I=3,3$ A y $t_0=3072$ μ s son concéntricas a los agujeros, en otros casos no siguen patrón alguno.

1.1.4.1.3 Protuberancias.

La observación de las superficies en el estudio colectivo de los cráteres marca otra característica: la aparición de cuerpos esféricos, que aparentemente parecen ser sólidos. Estos cuerpos son los que aparecen también en el cordón, párrafo 1.1.3.3. Aquí se los puede ver desde otra perspectiva. Para tener una noción de sus formas se muestra un conjunto representativo de seis micrografías, desde la Fig.28 a la Fig.33. Las muestras correspondientes tiene en común los tiempos t_0 que son muy elevados y abarcan todo el espectro de corrientes desde los 3,3 a los 25A.



Fig.28 S5, micrografía: 6526/8, 2246x.



Fig.29 S2, micrografía: 6463/5, 1680x.

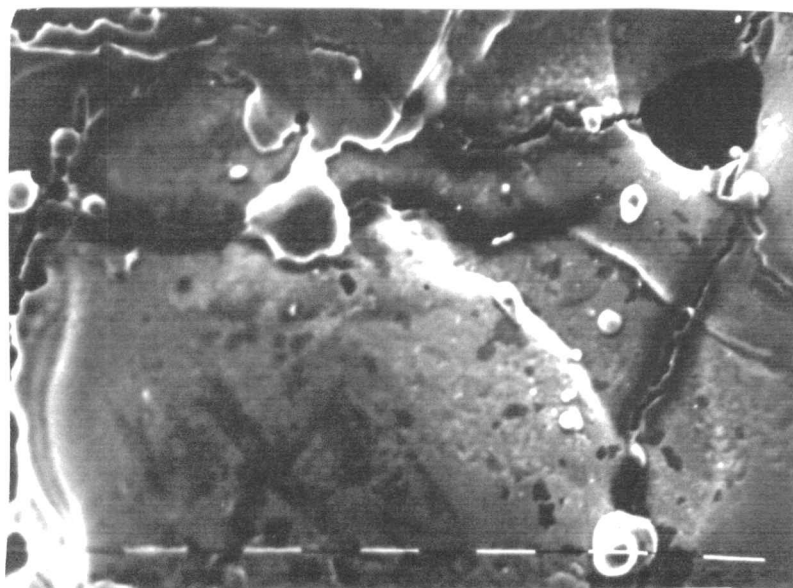


Fig.30 S5, micrografía: 6526/7, 1130x.

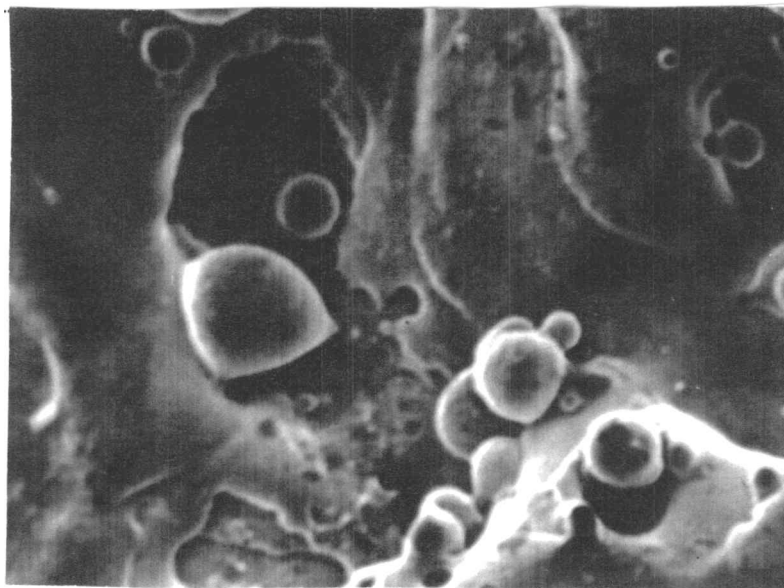


Fig.31 S6, micrografía: 6527/3, 284x

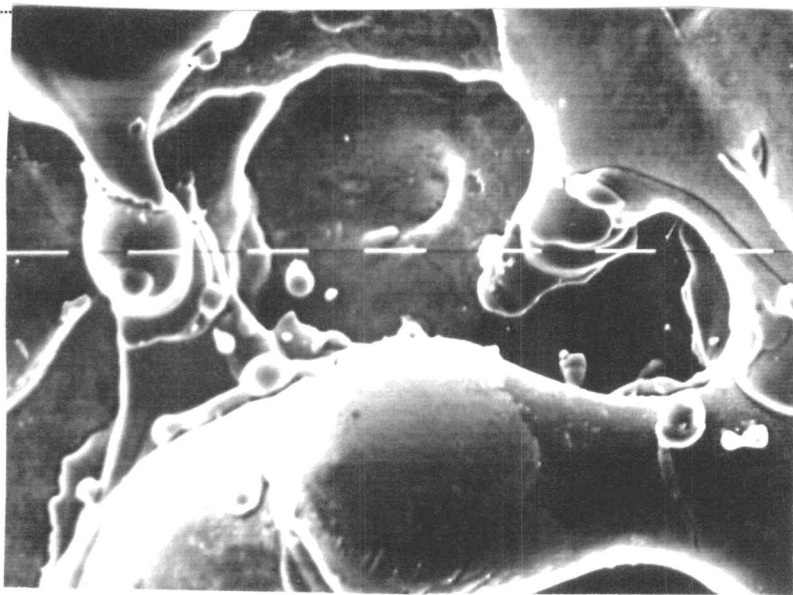


Fig.32 S6, micrografía: 6527/4, 568x.

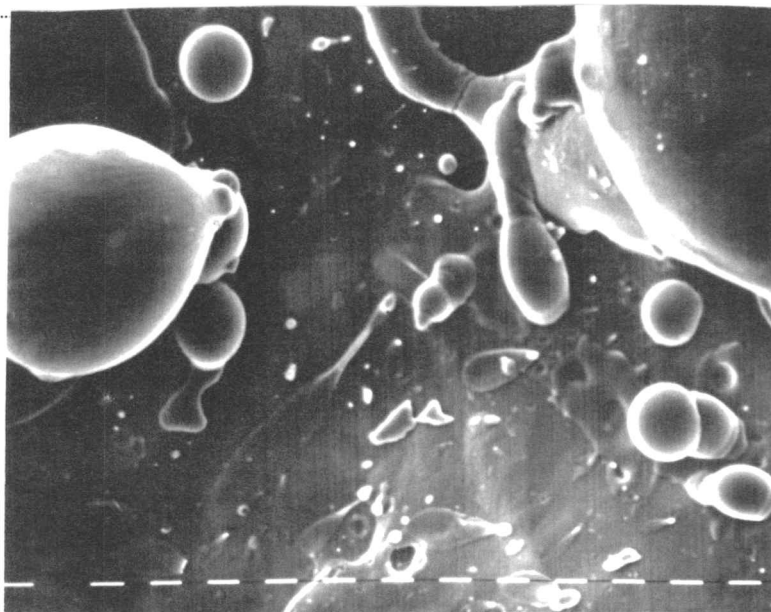


Fig.33 S17, micrografía: 6623/2, 896x.

1.1.4.1.4 Cascarones.



Fig.34 S17, micrografía: 6623/4, 896x.

Otro elemento a destacar es la formación, en ciertas muestras, de superficies de formas que darían indicación de que las esferas mencionadas anteriormente no son macizas y además de cómo fue expulsado el material fundido. Estas formas se pueden apreciar en las micrografías que se presentan desde la Fig.34 a la Fig.37.

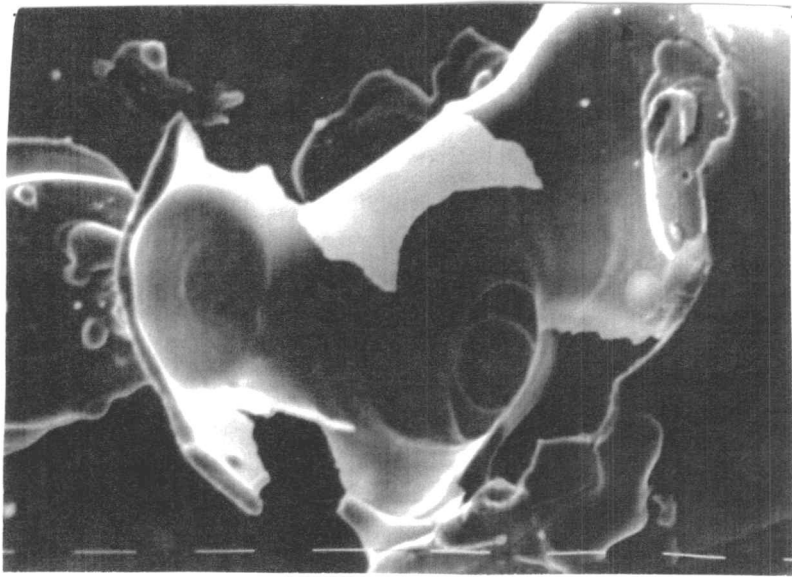


Fig.35 S6, micrografía: 6527/5, 1152x.

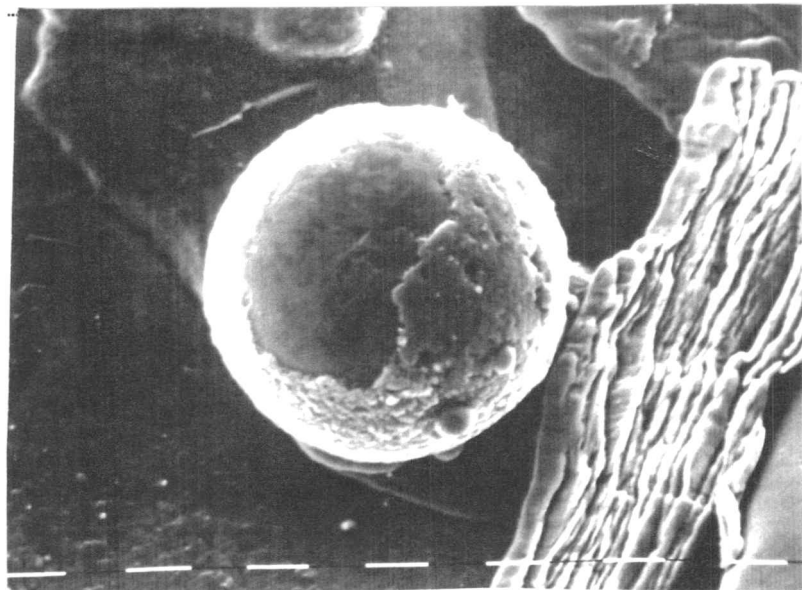


Fig.36 S6, micrografía 6607/3, 1555x.

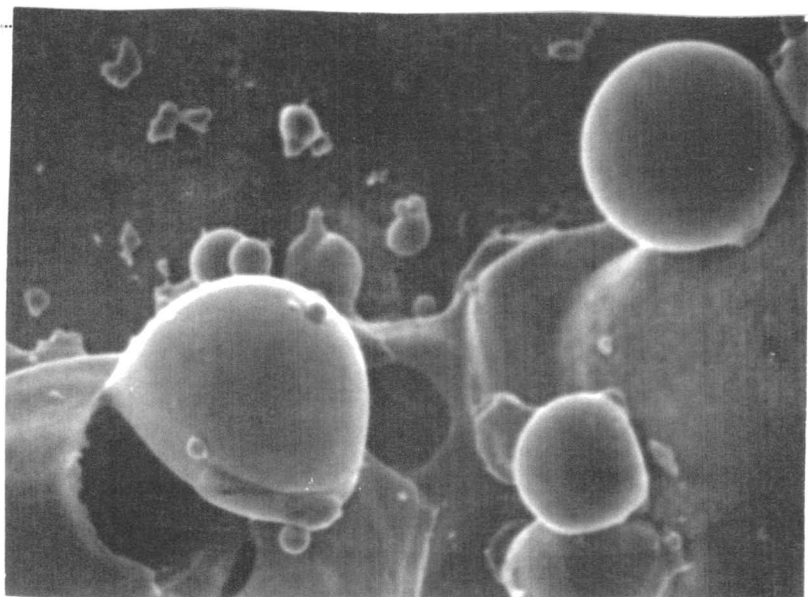


Fig.37 S4, micrografía: 6464/4, 900x.

1.1.4.1.5 Microcráteres.

Por último se observaron, durante el análisis con la microscopía electrónica de barrido, microcráteres dentro de los cráteres de las muestras denominadas S8 (13A 3072 μ); S17 (25A,1536 μ s) y S4 (25A, 3072 μ s), que pertenecen al grupo de mayor corriente y tiempo, véanse las Fig.38 y Fig.39. Los microcráteres también se pueden ver alrededor de los cráteres.

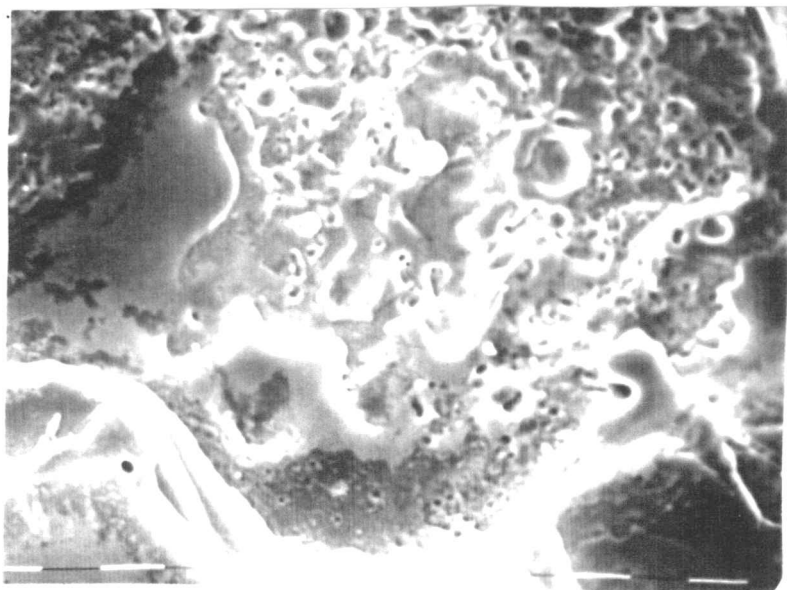


Fig.38 Microcráteres en S8, micrografía 6528-
/7, 1088x.

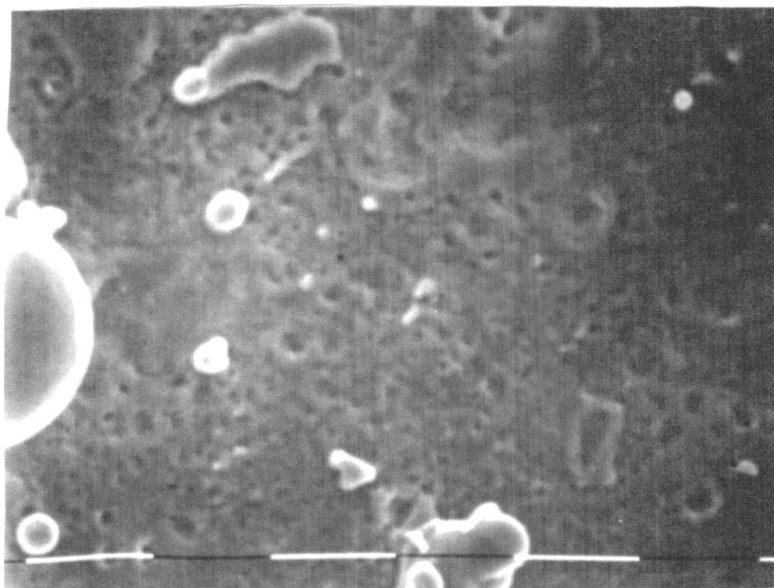


Fig.39 S4 Micrografía 6464/3, 1600x.

1.1.4.2 Análisis de las Descargas Aisladas.

La acción de una descarga aislada no es igual a la efectuada por muchas de ellas, la idea de presentar esta sección ha sido la de remarcar los efectos que se consiguen con una o pocas descargas. La forma de obtenerlas ha sido posicionando las muestras con un pequeño ángulo entre la herramienta y la pieza y además con un tiempo de trabajo muy corto, se produjeron escasas descargas. Éstas fueron a las que, luego de micrografarse en el microscopio electrónico de barrido, se les midió el diámetro del cráter. Con el procedimiento mencionado se evita, en parte, la

superposición de cráteres que se produce al ser dejadas durante mayor cantidad de tiempo de trabajo.

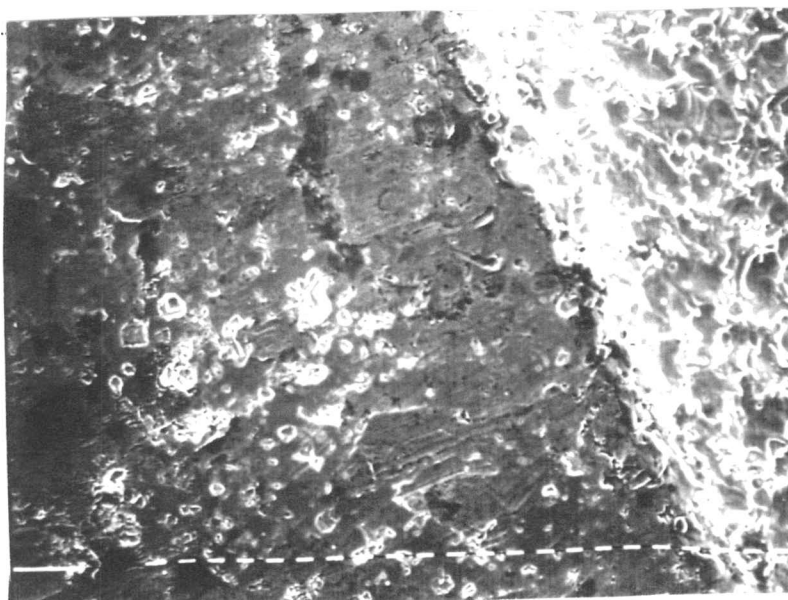


Fig.40 Descargas aisladas y colectivas, S14, micrografía 6607/4, 330x.

La Fig.40, muestra dos regiones de la muestra electroerosionada con $i = 6,6A$ y $t_0 = 2\mu s$, la primera, donde se produjeron descargas aisladas (porción izquierda de la micrografía) y la otra donde se indujo la producción de profusas descargas, (porción derecha, separada por un escalón). Esta última se logró dejando que la herramienta pudiera permanecer mayor tiempo trabajando.

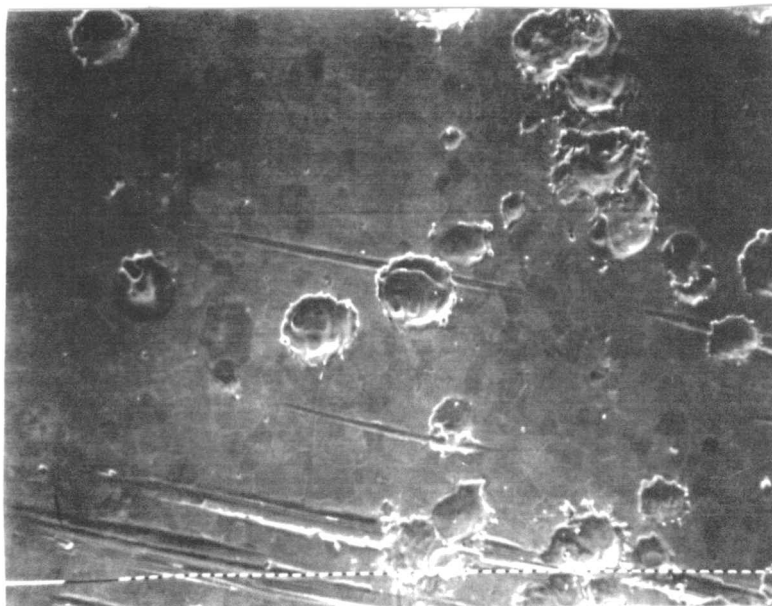


Fig.41 Cráteres de S3, micrografía 6543/6, 206x.

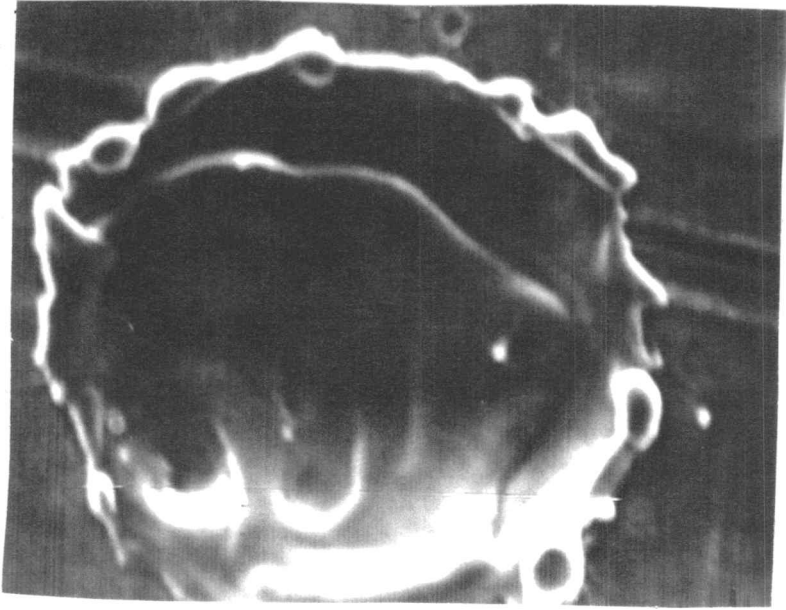


Fig.42 Cráter ampliado de S3, micrografía 6543/7, 1752x.

La micrografía de la Fig.41 es de la probeta S3, que fue electroerosionada con una corriente $i=25a$ y un tiempo $t_0=2\mu s$.

La Fig.42 es una micrografía muy ampliada del cráter central que aparece en la anterior figura, ver flecha en ésta. Se la incorpora a esta sección para destacar los detalles de un cráter obtenido a baja energía: $4 \times 10^{-3} J$. Con una corriente de 3,3A y un t_0 de 1024 μs lo que da una mayor energía (0,54J) que en el caso recién descrito, se ve un cambio en la forma de los cráteres.

En la muestra correspondiente a los valores mencionados y micrografiada en la Fig.43 los cráteres tienen un borde de forma toroidal, que ya se mencionó en secciones anteriores, pág. 4-16.

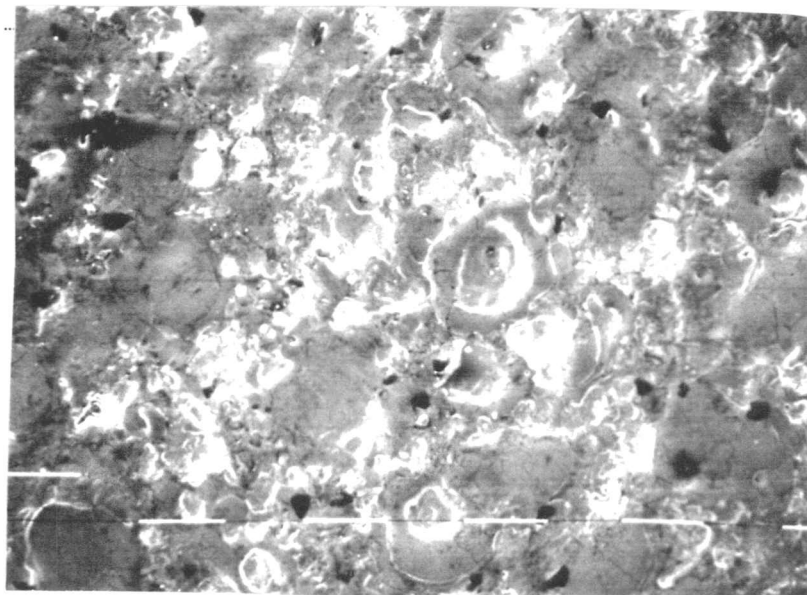


Fig.43 Cráter aislado con fisuras concéntricas, S11, micrografía 6608/9, 163x.

Otra de las modificaciones morfológicas destacables que suceden se pueden apreciar en las micrografías que corresponden a la muestra S16, ($i=6,6A$ $t_0=2048\mu s$, ver desde la Fig.44 a la ?) en ellas aparecen: fisuras, cráteres con borde toroidal pero más achatado. Este conjunto seriado de micrografías va incrementando su aumento con el número de figura y se sacó de un mismo lugar de la muestra, ver flecha inclinada en la Fig.44.



Fig.44 Cráteres aplanados en S16, micrografía 6622/4, 57x.

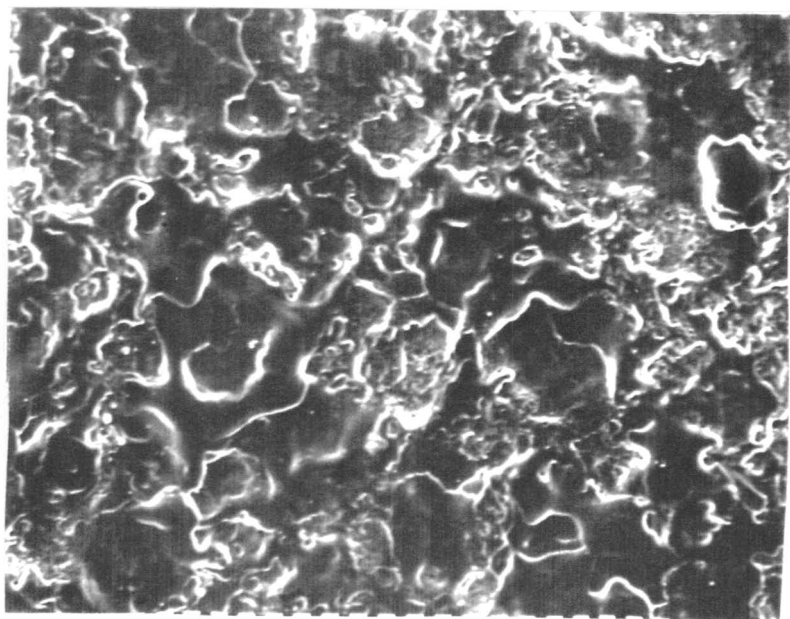


Fig.45 S7, 6546/7, 211x.

Las micrografías que se presentan a continuación muestran los cráteres aislados, generados por descargas de alta energía, se trata de las muestras electroerosionadas con 13 y 25A y tiempos de descarga t_0 de 2048 μ s y de 3072 μ s, ver desde la Fig.46 a la ?. Estos casos de descargas aisladas presentan interesantes detalles. En la última micrografía por ejemplo se puede observar la forma compleja de la marca dejada,

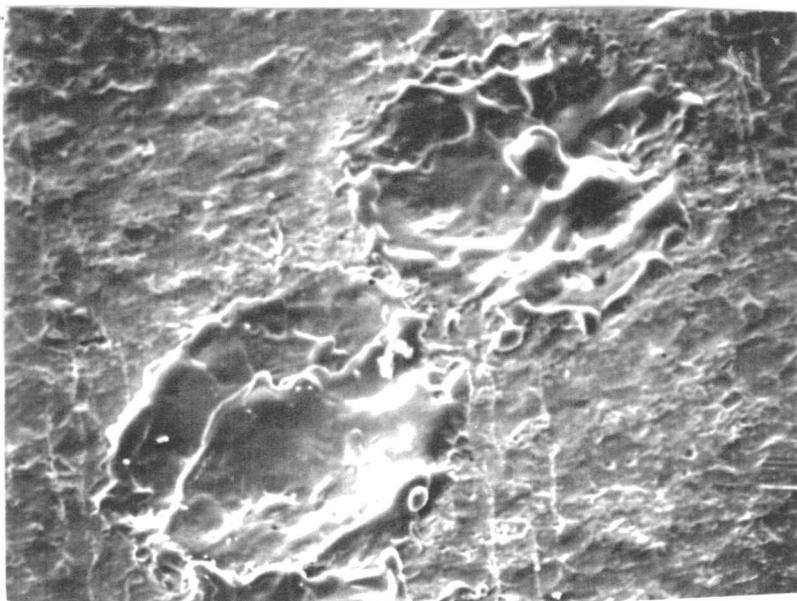


Fig.46 S9 micrografía 6601/5, 115x

si bien cuando se mira la probeta a simple vista aparece como única, se trata de un conjunto de minidescargas que conforman la totalidad del flujo de partículas que erosionan la superficie de la muestra.

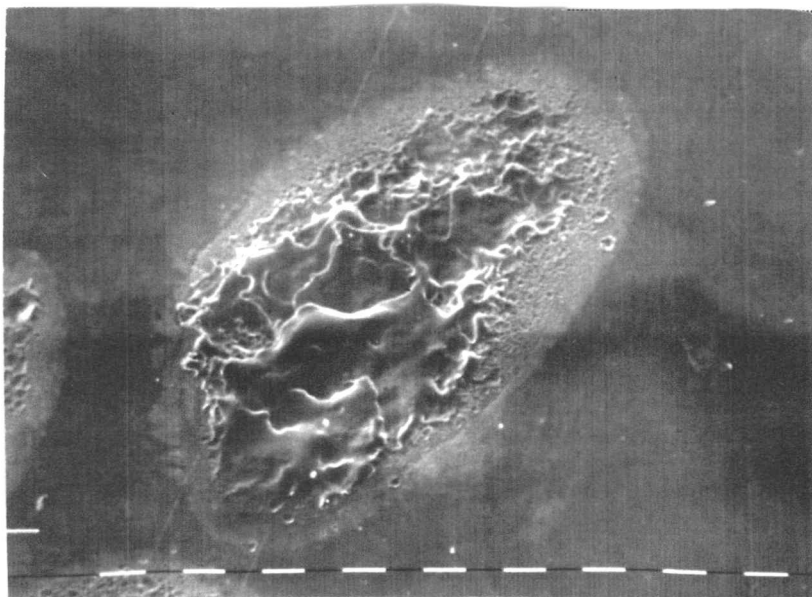


Fig.47 S5, micrografía 6601/1, 107x.



Fig.48 S6, micrografía 6607/2, 98x.

La tabla siguiente resume los rasgos más importantes que se han podido observar en las superficies electroerosionadas:

Tabla de los Aspectos Morfológicos de las Superficies Electroerosionadas.

Muestra	corriente (A)	Tiempo t_0 (μ s)	Potencia	Energía	Características morfológicas de la superficie	cuerpos sobre la superficie
S6	25	2048	2000	4.096	cráteres grandes desparejos	esferas; cascarones
S4	25	3072	2000	6.144	cráteres grandes desparejos	cascarones
S1	3.3	2	264	0.00053	chimeneas, cráteres suaves, s/fisuras.	
S11	3.3	1024	264	0.27034	fisuras	
S5	13	2048	1040	2.12992	fisuras radiales; cráteres bien definidos	esferas,
S13	3.3	2048	264	0.54067	fisuras	
S2	3.3	3072	264	0.81101	fisuras, cráteres bien definidos	esferas
S7	6.6	3072	528	1.62202	fisuras concent. cráteres bien definidos	
S8	13	3072	1040	3.19488	fisuras; cráteres bien definidos	
S14	6.6	2	528	0.00106	s/fisuras, cráteres suaves	
S10	13	1024	1040	1.06496	sin fisuras	
S9	25	1024	2000	2.048	sin fisuras	
S15	6.6	1024	528	0.54067	sin fisuras	

Muestra	corriente (A)	Tiempo t_0 (μ s)	Potencia	Energía	Características morfológicas de la superficie	cuerpos sobre la superficie
S17	25	1536	2000	3.072	sin fisuras	esferas cascarones
S12	13	2	1040	0.00208	sin fisuras	
S3	25	2	2000	0.004	sin fisuras, cráteres suaves	
S16	6.6	2048	528	1.08134	sin fisuras	

1.1.4.3 Medición de Cráteres.

Los diámetros de los cráteres aislados se midieron de las microfotografías de cada muestra, se promediaron y se volcaron a la Tabla IV. Con los datos de esta tabla se graficaron las siguientes representaciones: diámetro de cráteres vs. tiempo y diámetro de cráteres vs. corriente.

MUESTRA	i (A)	t_0 (μ s)	diam. (μ m)
S1	3,3	2	12 \pm 1
S19	3,3	16	--
S11	3,3	1024	13 \pm 1
S13	3,3	2048	12 \pm 1
S2	3,3	3072	21 \pm 2
S14	6,6	2	4,1 \pm 0,3
S15	6,6	1024	24 \pm 2
S16	6,6	2048	33 \pm 2
S7	6,6	3072	37 \pm 1
S12	13	2	13,1 \pm 0,4
S10	13	1024	66 \pm 2
S5	13	2048	32 \pm 1
S8	13	3072	72 \pm 9
S3	25	2	18,2 \pm 0,7
S18	25	16	--
S9	25	1024	73 \pm 0
S17	25	1536	66 \pm 4
S6	25	2048	88 \pm 7
S4	25	3072	100 \pm 22

Tabla IV tabla de diámetros de cráteres.

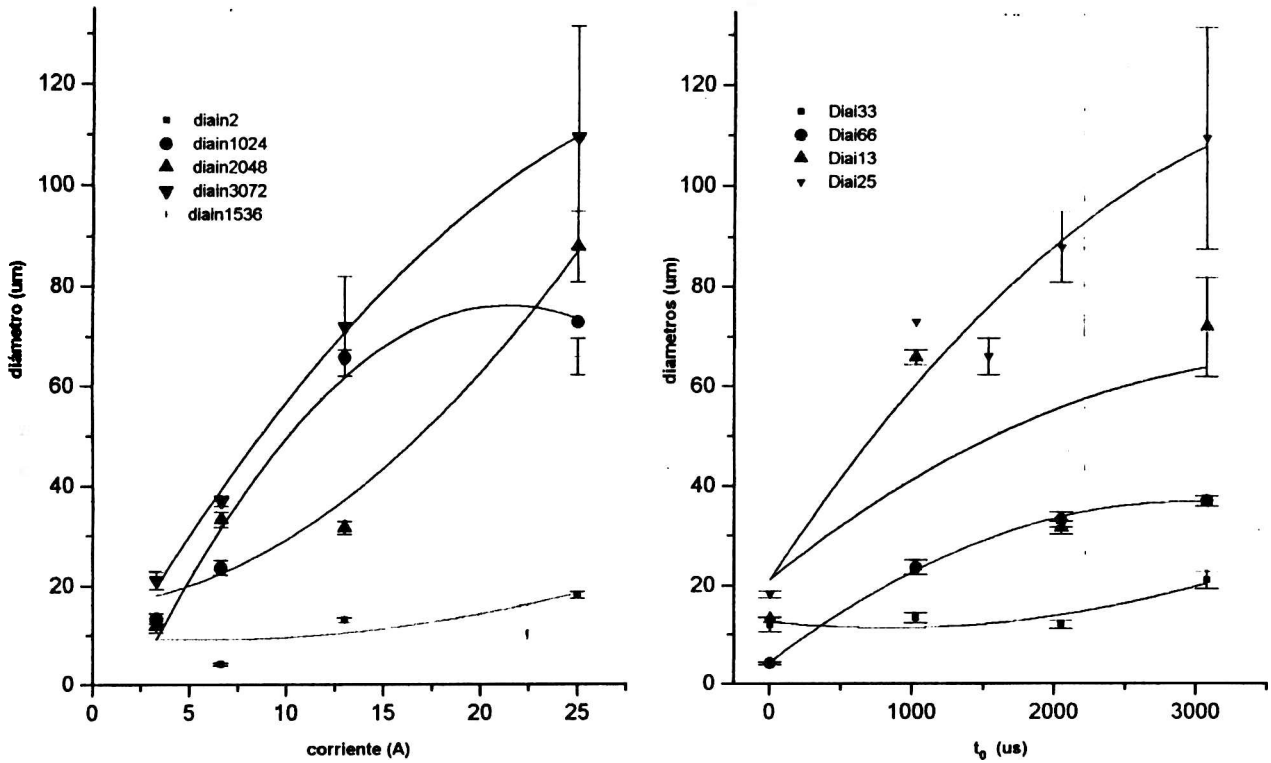


Fig.49 Diámetros en función: a) de la corriente parametrizados con el tiempo y b) del tiempo parametrizados con la corriente.

1.1.4.4 Profundidad de cráteres

Los datos numéricos que se presentan a continuación más las mediciones de los diámetros sirven para tener información cuantitativa de la morfología de las superficies que se ha modificado por las descargas. La medida de la profundidad de los cráteres y de la rugosidad de las muestras electroerosionadas, es una información que ayuda a entender los efectos que sobre las muestras de hierro puro efectúan la electroerosión.

El promedio de las medidas de las profundidades de los pozos creados por los distintos tipos de descargas eléctricas se presentan en la Tabla V.

MUES TRA	i A	t ₀ μs	Profund. μm
S1	3,3	2	0,99±0,07
S19	3,3	16	-----
S11	3,3	1024	2,9±0,4
S13	3,3	2048	3,1±0,3
S2	3,3	3072	2,8±0,5
S14	6,6	2	1,3±0,1
S15	6,6	1024	5,9±0,9
S16	6,6	2048	1,2±0,3
S7	6,6	3072	5,3±0,9
S12	13	2	1,8±0,2
S10	13	1024	11±4
S5	13	2048	7±2
S8	13	3072	11±5
S3	25	2	2,3±0,2
S18	25	16	-----
S9	25	1024	17±4
S17	25	1536	5,7±0,8
S6	25	2048	9±2
S4	25	3072	35±9

Tabla V tabla de profundidad de cráteres.

1.1.5 Estudio de la Herramienta.

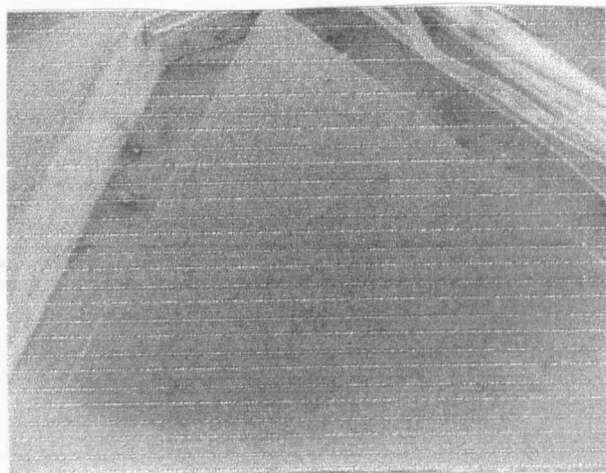


Fig.50 Micrografía de la Superficie de la Herramienta, x25.

La herramienta utilizada se analizó en primer lugar para conocer la calidad de sus componentes y también tener una idea acerca de la incidencia del proceso electroerosivo con el electrodo opuesto a la pieza. La herramienta hizo de ánodo, es decir que fue conectada al potencial positivo por lo que en primer instancia se vio impactada por iones negativos. Fijarse en la Fig.50, los surcos concéntricos del plato y el vértice del sector circular donde se realizaron las mediciones con EDAX, este vértice fue pulido con papel esmeril para remover las capas superiores. Un detalle de la

superficie puede verse en la Fig.51, donde se ve observa la morfología de la superficie de la herramienta.

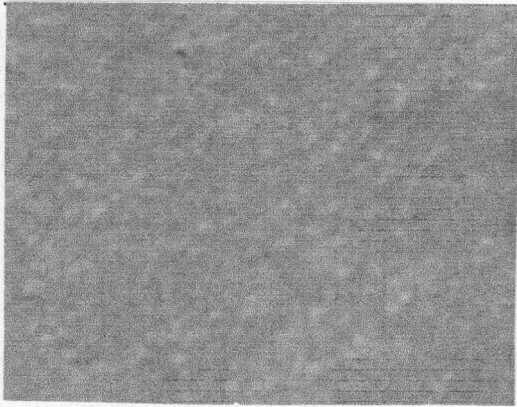


Fig. 2 Micrografía de la superficie de la herramienta a aproximadamente 100x.

Se intento mostrar los cráteres producidos durante la electroerosion, el estudio fue realizado luego de haberse realizado numerosas electroerosiones sobre las muestras de hierro con distintas condiciones de descarga.

El primer análisis EDAX, corresponde a una observación sobre la superficie de la herramienta, se pueden apreciar los picos de cobre y fuertes indicaciones de presencia de hierro, ver la Fig.52.

En la figura siguiente se colocó al espectrograma de energía de rayos x dispersados tomado en la parte pulida de la herramienta, se estima que la profundidad donde se analizo es del orden del micrón.

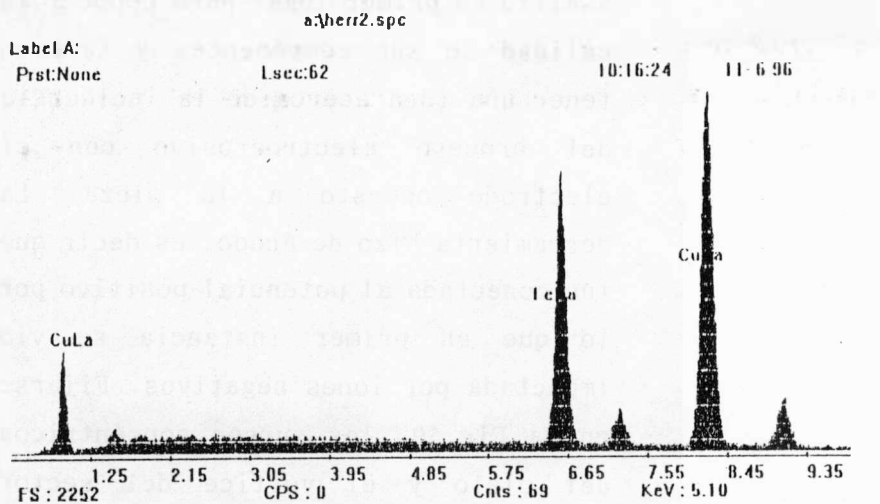


Fig. 3 EDAX, de superficie de la herramienta, sin pulir.

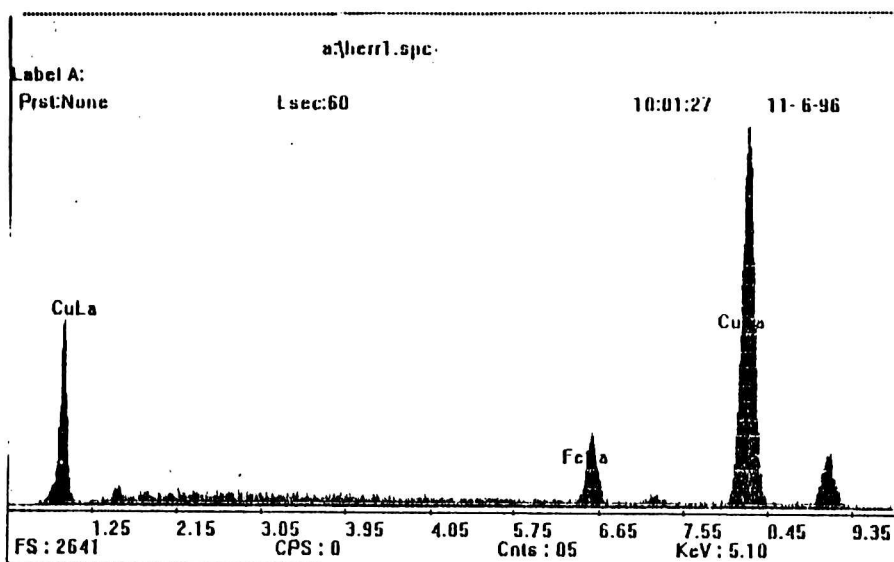


Fig. 4 EDAX tomado en la zona pulida de la herramienta.

La última Fig.53, muestra sin duda la presencia de cobre de la herramienta y una menor señal de hierro, con lo cual se verifica que este proviene en principio de la pieza.

1.2 Rugosidad.

Los datos de rugosidad se escribieron en la Tabla VI. Se incluyeron ambas rugosidades, R_a y R_z , si se comparan los valores de la profundidad y los de rugosidad R_a se ve una relación directa entre ambas no así con el valor R_z . Las medidas de rugosidad constituyen una información sencilla de obtener y que rápidamente puede informar el tipo de textura superficial que adquiere una pieza electroerosionada. Se graficaron en la Fig.54 las rugosidades en función de los tiempo y de las corrientes, para poder apreciar su dependencia con los parámetros de trabajo.

MUES TRA	i A	t ₀ μs	Ra μm	Rz μm
S1	3,3	2	0,7	5,3
S19	3,3	16	--	--
S11	3,3	1024	1,9	10,4
S13	3,3	2048	2,7	15
S2	3,3	3072	2,5	14,4
S14	6,6	2	0,9	5,80
S15	6,6	1024	2,7	14,4
S16	6,6	2048	3,4	17,3
S7	6,6	3072	3,4	19,4
S12	13	2	1,1	7,60
S10	13	1024	9,6	43,2
S5	13	2048	9,3	38,2
S8	13	3072	7,2	32,3
S3	25	2	1,6	11,4
S18	25	16	--	--
S9	25	1024	--	--
S17	25	1536	--	--
S6	25	2048	14,4	54,7
S4	25	3072	11,9	47,5

Tabla VI Tabla de Rugosidades, R_a y R_z

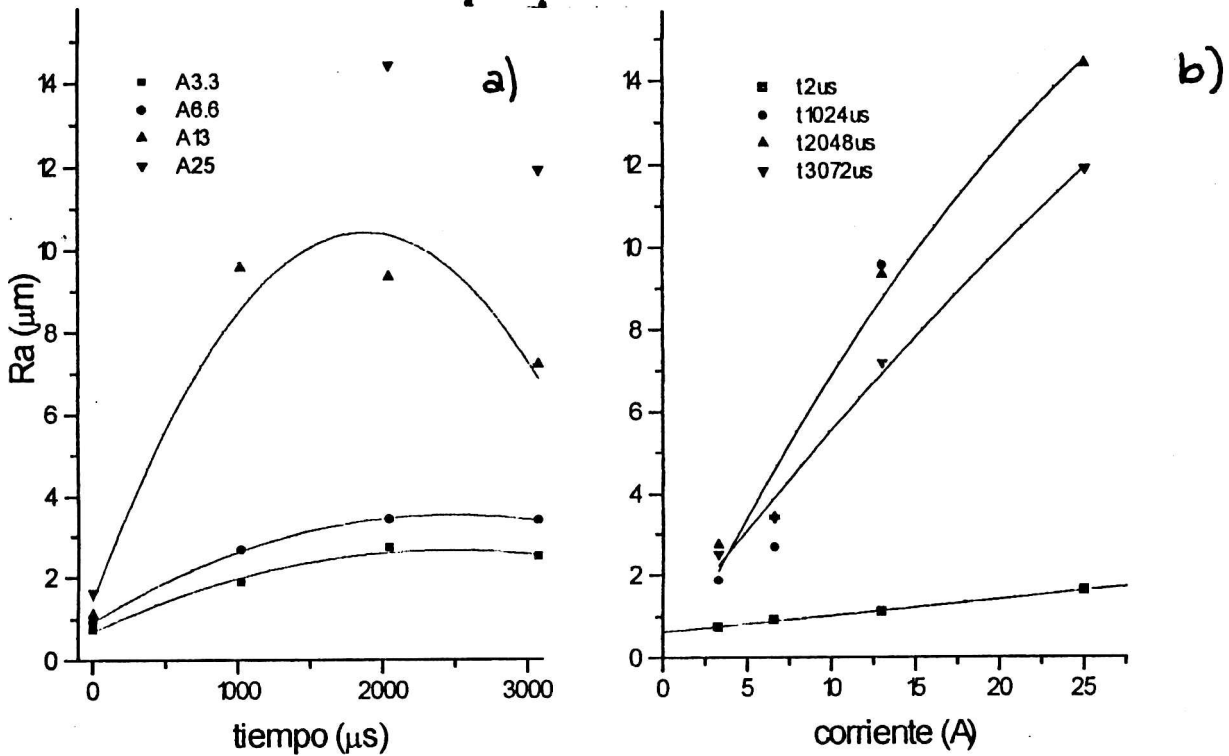


Fig.54 a): Rugosidad Ra en función del tiempo, parametrizada con la corriente; b) Rugosidad Ra en función de la corriente, parametrizada con el tiempo.

2.1 Espectrometría de Fotoelectrones Inducidos por Rayos X, (XPS).

El estudio con XPS de las muestras electroerosionadas tuvo como objeto determinar la cantidad de carbono incorporado a las superficies. Las muestras fueron seleccionadas de acuerdo a las cantidades de carburos medidos por espectroscopía Mössbauer. Las mediciones fueron realizadas sobre la superficie real de las piezas electroerosionadas y a profundidades de 20, 50 y 120Å. Las concentraciones se midieron en porcentajes atómicos. Se observó en los espectros que aparecían líneas que hicieron suponer la existencia de otros componentes además del carbono y del hierro, y para corroborar resultados de la literatura, que se analizarán en el capítulo de la discusión, se determinó el porcentaje de oxígeno y de cobre. Estos datos corroboran la incorporación de carbono en las muestras proveniente del kerosene usado como dieléctrico. Y la cantidad de oxígeno proviene de la oxidación superficial que sufrieron las muestras desde el momento en el que se electroerosionaron hasta su estudio por XPS. Los resultados de este estudio están resumidos en la tabla I.

Tabla I; resultados de XPS

Muestra	Corriente (A)	Tiempo (μ s)	Prof. Å	C	Fe	Oxido de Fe	Cu	C/Fe
S1	3,3	2	0	67,68	3,01	25,57	3,74	22,5
			20	44,25	16,69	32,77	6,29	2,7
			50	40,32	23,44	30,08	6,16	1,7
S2	3,3	3072	0	65,14	5,78	29,08	0	11,3
			20	47,79	22,31	29,91	0	2,1
			50	46,54	34,82	18,64	0	1,3
S3	25	2	0	64,15	1,84	30,61	3,4	34,9
			20	45,08	12,97	25,25	16,7	3,5
			50	41,41	23,68	18,64	16,27	1,7
S4	25	3072	0	66,59	4,07	29,34	0	16,4
			20	56,4	16,15	27,46	0	3,5
			50	48,96	28,21	22,83	0	1,7
			120	44,1	38,8	17,1	0	1,1
S5	13	2048	0	65,91	3,7	30,39	0	17,8
			20	45,79	21,68	32,52	0	2,1
			50	41,3	35,73	22,97	0	1,1

En la Fig.55 se han dibujado las concentraciones de Fe, C, óxidos de Fe y Cu en función de la profundidad, como así también el cociente entre la cantidad de C y de Fe.

resultados

De acuerdo a estas mediciones se ha incorporado Cu, proveniente de la herramienta, en dos muestras pertenecientes al grupo de menor energía de descarga.

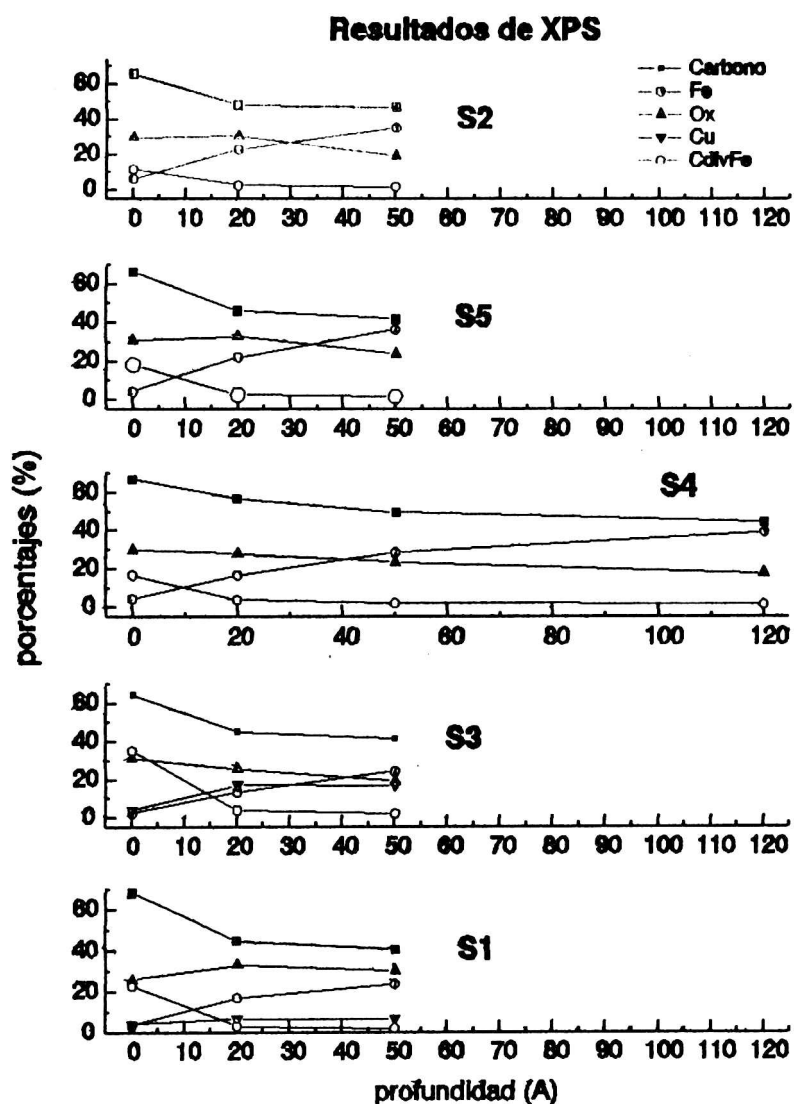


Fig.55 Curvas de concentración atómica de algunos elementos en función de la profundidad, en muestras electroerosionadas.

2.2 Resultados de Difraccion de Rayos X.

Durante el electroerosionado se formaron fases que no se encontraban inicialmente en el hierro, éstas se determinaron analizando los difractogramas de rayos x. La cuantificación, en los casos en los que la complejidad de los difractogramas lo permitió, se realizó con el método de Rietveld, [4], y con los modelos de la base de datos cristalográficos Crystmet, [5], y datos aportados por las fichas difractométricas de la base PDF-2, [6]. Se consultó además la obra de Pearson [7] para la confirmación de los resultados de Rietveld que fueron volcados en la Tabla I, ver 2.2.5,

En las siguientes secciones se presenta en primer lugar al difractograma de una muestra de hierro puro no electroerosionada, luego los difractogramas agrupados según sus formas y según los resultados del análisis de Rietveld.

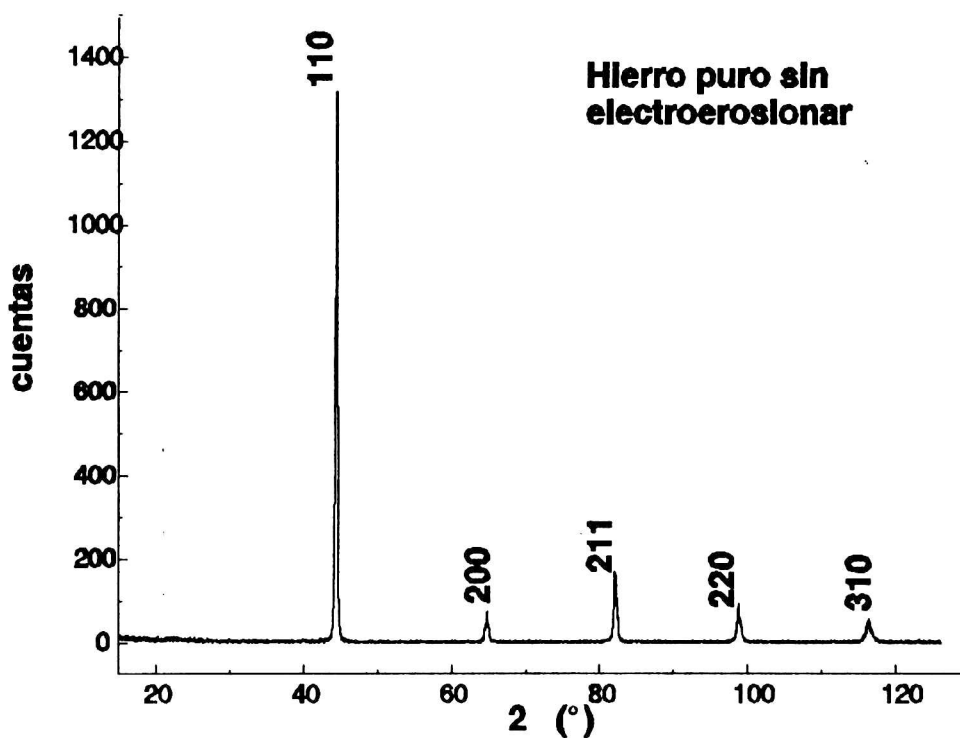


Fig.56 Difractograma del hierro sin electroerosionar obtenido con la radiación K_{α} del Cobre. Se muestran las líneas de la ferrita.

2.2.1 El material de partida.

En primer lugar, y para comparar las transformaciones acaecidas al material, se enseña en la Fig.54, al difractograma del hierro puro sin electroerosionar. En él se muestran los líneas típicas de la ferrita. El ancho de las líneas de algunos

planos dan evidencias del tratamiento al que se vio sometido el material antes de los procesos de electroerosión: un endurecido por laminación para obtener una dureza de un cuarto del máximo alcanzable.

2.2.2 Grupo A.

Este grupo, está representado en la Fig.55. Está constituido por las muestras cuyos tiempos de descarga han sido muy cortos: 2 μ s y 16 μ s. Se ha incluido al material de partida en la parte inferior de las figuras para tener una referencia comparativa, también se indicaron las líneas de los planos de la ferrita. Los difractogramas correspondientes a las muestras de este grupo, a primera vista, sugieren la existencia de la fase austenita y de un carburo: el ϵ . Ver el pequeño pico a la izquierda del plano gama (111). La altura de las líneas de la ferrita no han variado respecto del material inicial, pero la cantidad de fase α ha disminuido, ver Tabla I de resultados del análisis de Rietveld en el apartado 2.2.5

Grupo A

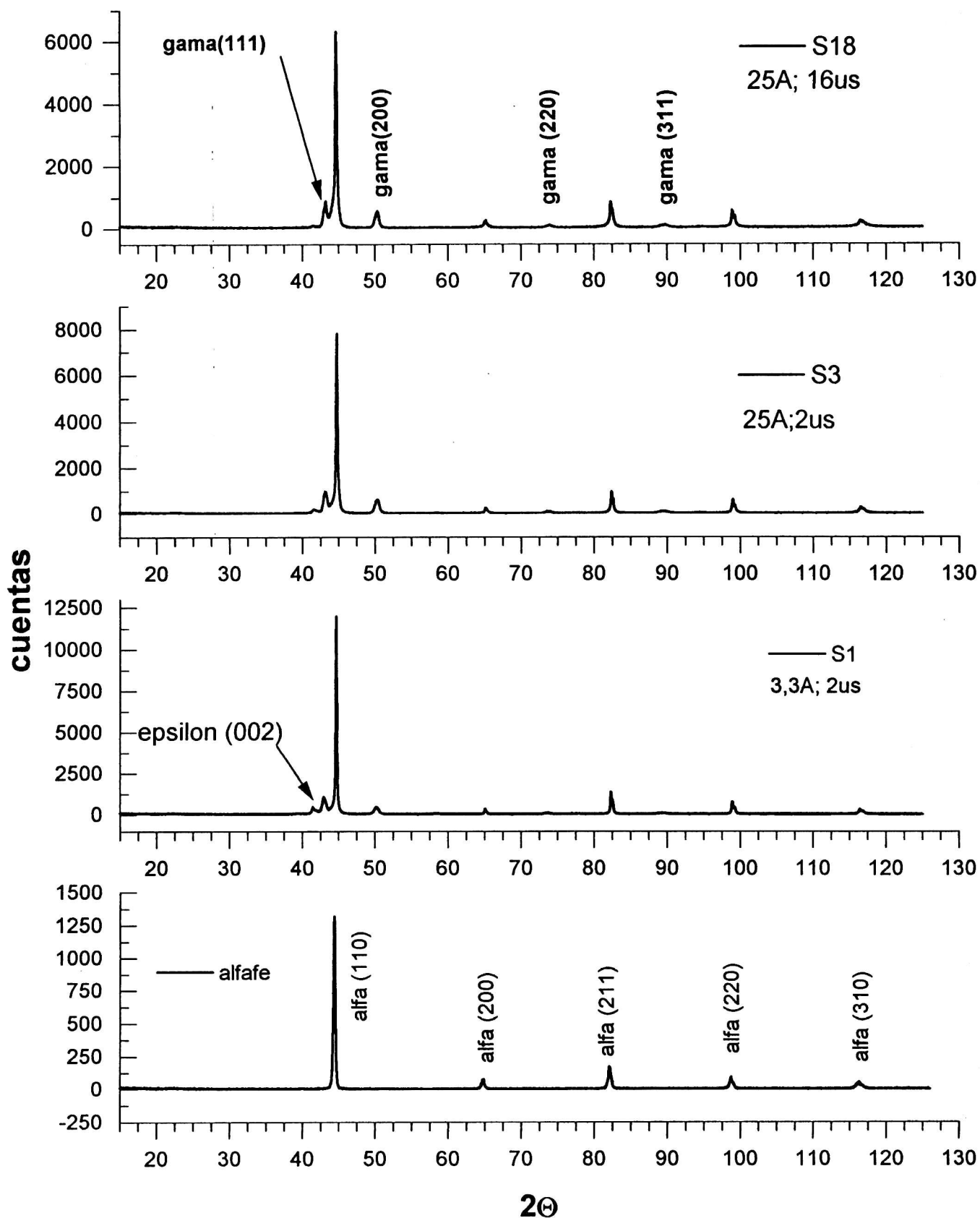


Fig.57 Difractogramas de las muestras del grupo A.

2.2.3 Grupo B

Las difractogramas de las muestras de este grupo se pueden ver en la Fig.56, sus tiempos de descarga son grandes, t_0 : 2048 y 3072 μ s. Lo destacable es la gran altura de las líneas de la austenita y la menor altura de las de la ferrita. Se ven además otras que no aparecieron en el grupo A lo que lo hace muy diferente a éste. Véase la zona anterior a $2\theta \approx 40^\circ$ y la modificación de la zona correspondiente al plano 110 de la ferrita. La cantidad de otras líneas es significativamente mayor en este grupo que en el anterior, el carburo ϵ ha dejado de aparecer, dando lugar especialmente a las numerosas líneas de cementita. La altura de las líneas de ferrita es menor que en la muestra no electroerosionada.

Grupo B

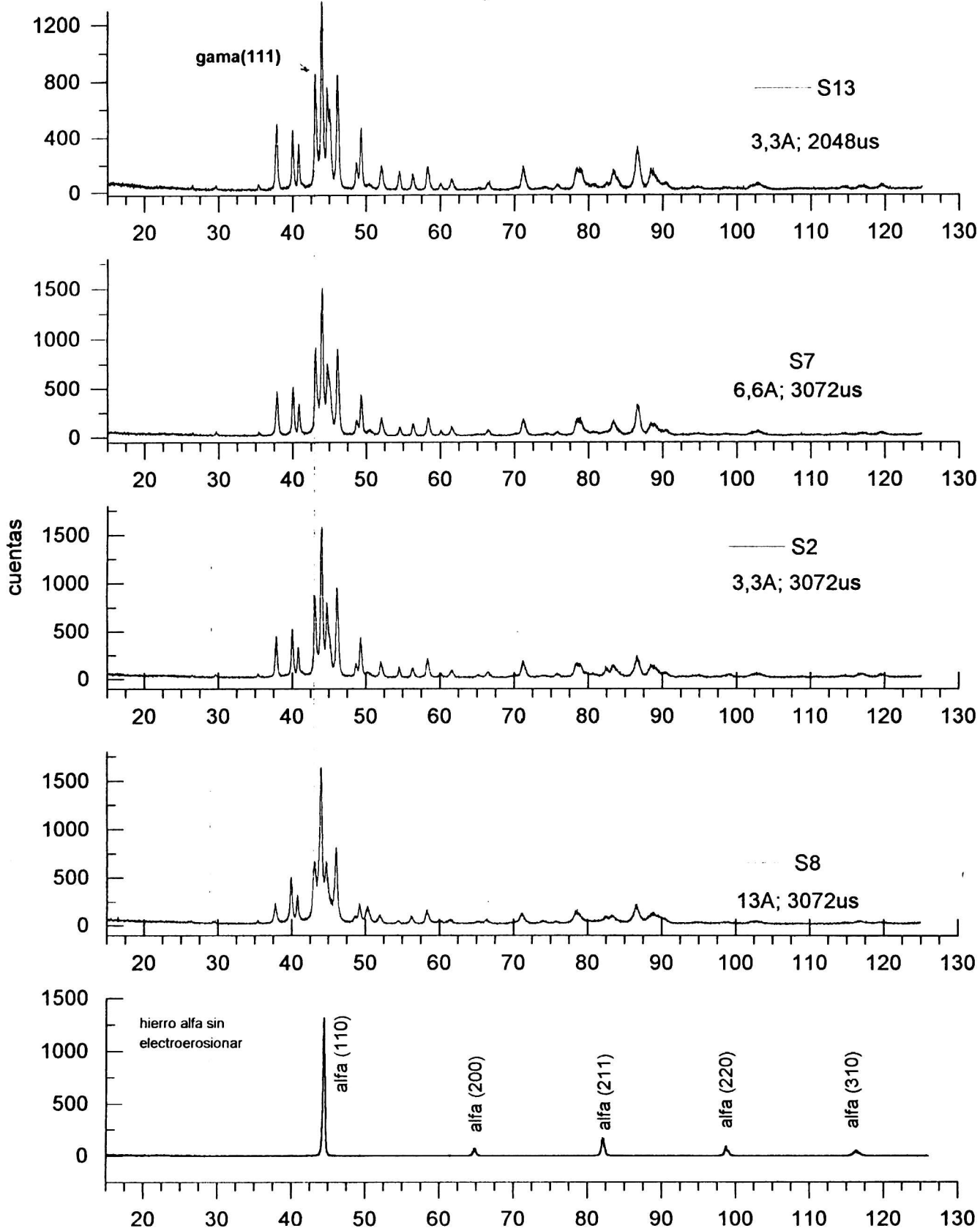


Fig.58 Difractogramas pertenecientes al Grupo B.

2.2.4 Grupo C.

Los difractogramas que constituyen este grupo, se presentan en la Fig.57, son muestras electroerosionadas con altas corrientes. La característica común que presentan son las líneas de austenita, y de carburos en especial la cementita. El pico más alto de estos difractogramas corresponde al plano (200) de la austenita, y los de la ferrita no tienen la relevancia que aparece en el grupo A ni en la muestra inicial. Se ve en los picos de la ferrita cierto aporte de líneas que provienen de la martensita α' . Esta fase es difícil de determinar por la dependencia de los parámetros de red con la cantidad de carbono, téngase en cuenta que esta cantidad es posiblemente variable con la profundidad y con los parámetros de electroerosionado. Atendiendo a similitudes en sus formas, corroborados con los resultados de Rietveld a este grupo a su vez se lo ha subdividido en dos, a los que se los llamó C1 y C2. En primer lugar se presenta al subgrupo C1, Fig.58 formado por las muestras S4 de $i=25a$ y $t_0=3072\mu s$ y S5 de $i=13A$ y $t_0=2048\mu s$. Hay un comportamiento destacable en el plano (110) de la ferrita, en ambas muestras pareciera estar acompañado por la influencia de martensita de bajo contenido de carbono.

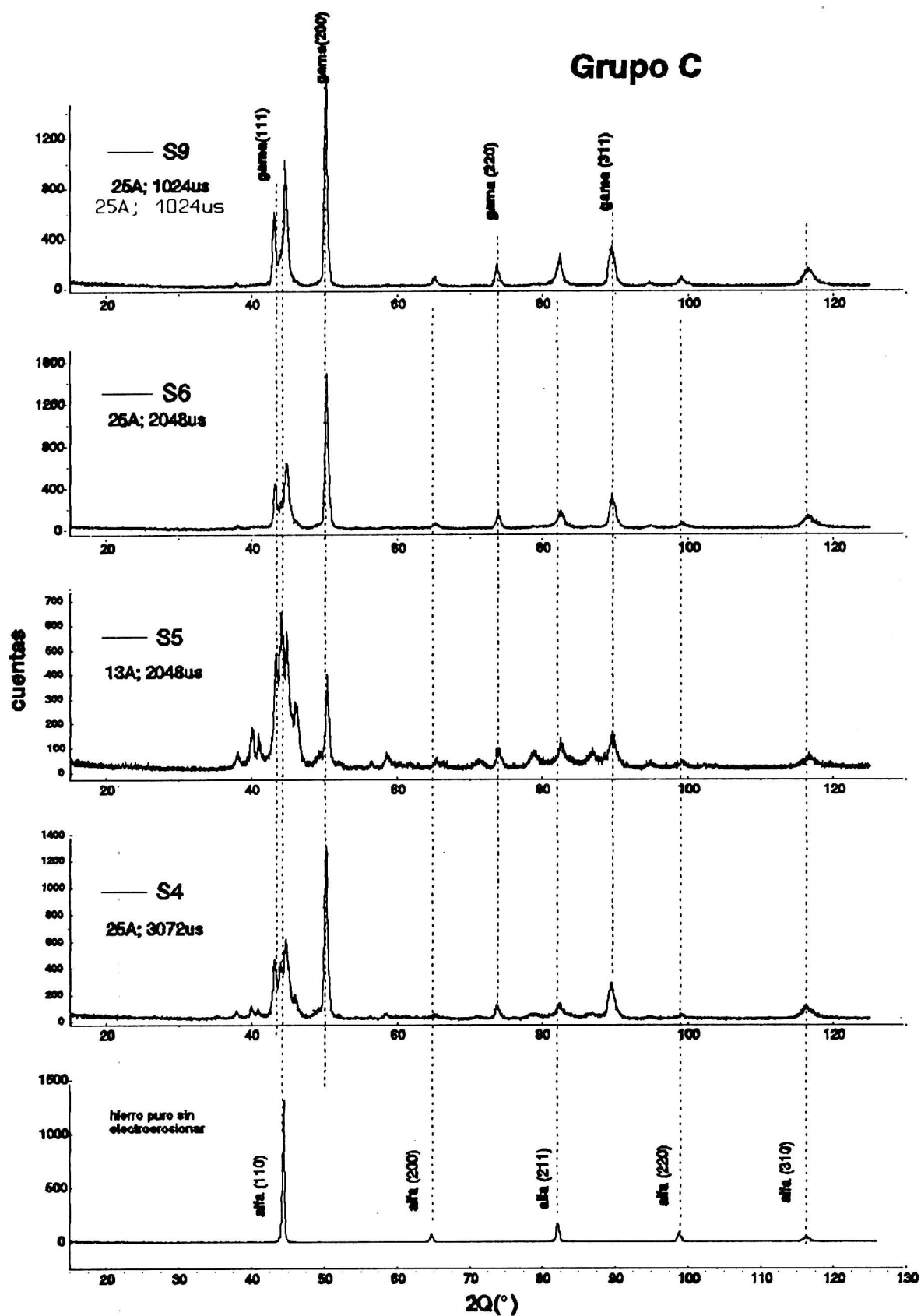


Fig.59 Difractogramas pertenecientes al grupo C.

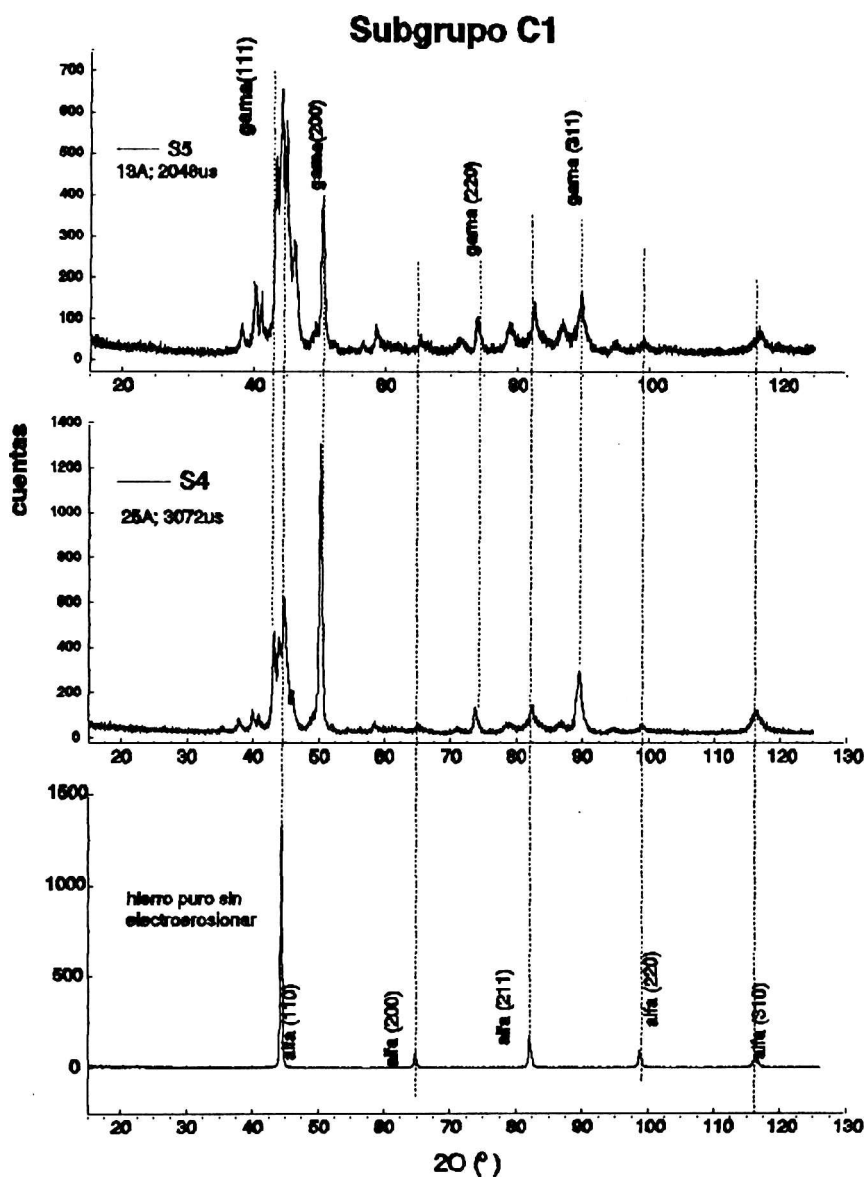


Fig.60 Difractogramas de las muestras del grupo C1.

Al subgrupo C2 se lo muestra en la Fig.59, en este subgrupo la línea de la ferrita (110) es de menor intensidad que en el anterior subgrupo. Los picos de la austenita tiene mayores alturas que los del grupo C1, y también aquí se ven posibles aportes de martensita. Son probetas electroerosionadas con pulsos de 2048µs con 25A y de 1024µs con 25A.

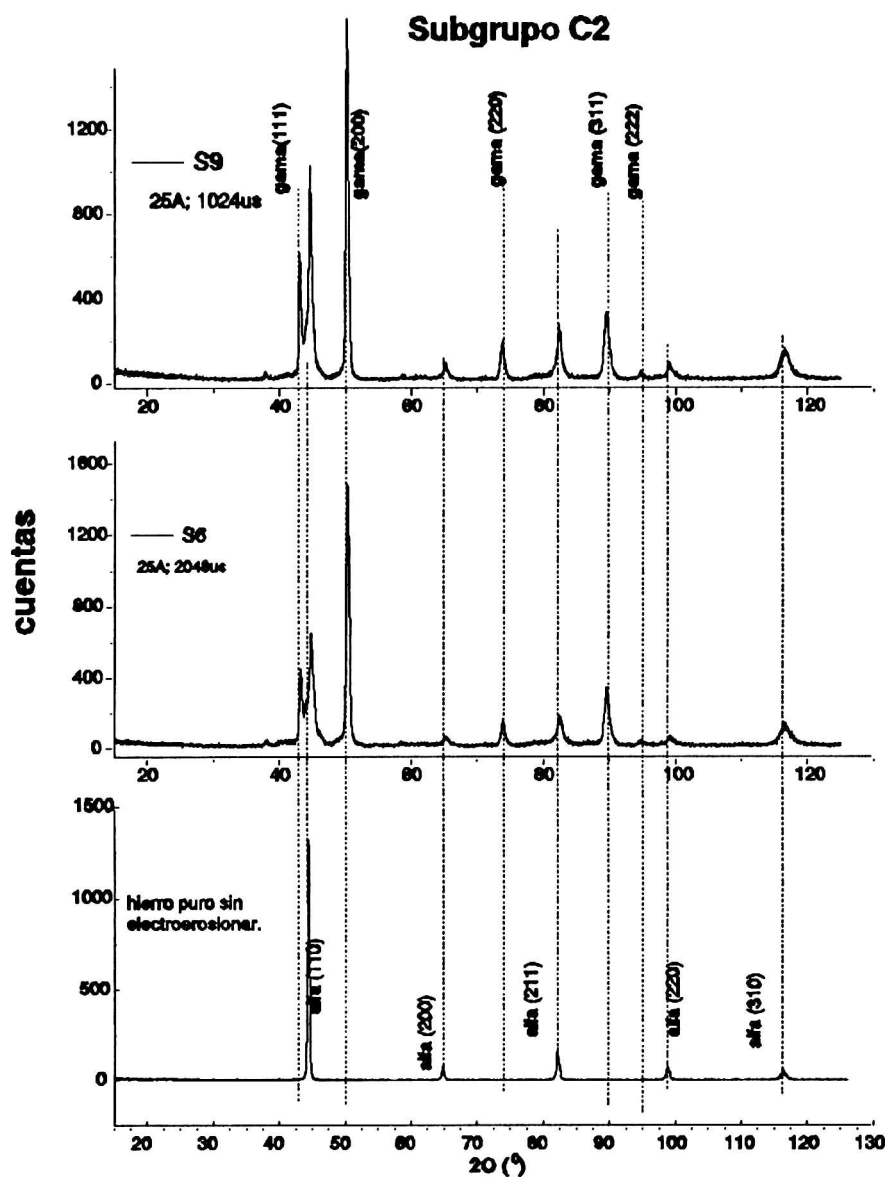


Fig.61 Subgrupo C2.

2.2.5 Resultados Numéricos.

En la siguiente Tabla I se resumen las fases identificadas, los parámetros de celda refinados en Å mediante análisis de Rietveld y la cuantificación de las mismas, en las que se pudo realizar estos cálculos.

Tabla I. Resultados del análisis de Rietveld.

Muestra	α -Fe Ferrita	γ -Fe Austenita	ϵ -Fe ₃ C hexagonal	θ , Fe ₃ C Cohenita	Fe ₇ C ₃	α' Marten sita	χ . Fe ₃ C ₂ (Hägg)
S1 3, 3A; 2 μ s	2,8664 ₁ 61%	3,6405 ₁ 34%	2,7539 ₂ 4,3489 ₆ 5%	---	tra zas	trazas	---
S3 25A; 2 μ s	2,8663 ₁ 61,5%	3,6333 ₂ 34%	2,6891 ₃ 4,345 ₁ 4,5%	---	---	trazas	---
S18 25A; 16 μ s	2,8667 ₁ 63,7%	3,6282 ₃ 34%	2,689 ₃ 4,357 ₂ 2,3%	---	---	trazas	---
S5 13A; 2048 μ s	2,8599 ₃	3,6215 ₃	-----	5,042 ₃ 6,720 ₆ 4,401 ₈	---	trazas	---
S9 25A; 1024 μ s	2,8675 ₃	3,6298 ₁	-----	5,063 ₂ 6,749 ₂ 4,508 ₁	---	trazas	---
S2 3, 3A 3072 μ s	2,8679 ₄	3,6271 ₁	trazas	5,0708 ₃ 6,7453 ₄ 4,5056 ₁	tra zas	---	trazas
S7 6, 6A; 3072 μ s	2,8652 ₅	3,6167 ₈	trazas	5,0668 ₄ 6,7452 ₆ 4,5026 ₂	traza s	---	trazas
S8 13A; 3072 μ s	2,8697 ₁	3,6211 ₇	trazas	5,0725 ₄ 6,7504 ₆ 4,5117 ₂	traza s	---	trazas
S6 25A; 2048 μ s	2,8617 ₂	3,6268 ₁	-----	5,066 ₁ 6,739 ₅ 4,508 ₁	-----	trazas	-----
S4 25A; 3072 μ s	2,8656 ₃	3,6205 ₁	-----	5,053 ₃ 6,729 ₅ 4,511 ₁	---	trazas	---

2.2.6 Presencia de cobre, grafito y diamante y otros carburos

En los difractogramas de las muestras electroerosionadas se realizó una búsqueda de líneas de difracción de Cu, del grafito, del diamante y de otros carburos que figuran en la base de datos [6] y la obra de Pearson, [7],

Con respecto a las líneas correspondientes al Cu y su compuesto con el carbono, coinciden con las de la fase austenita. Respecto al grafito y al diamante

hay indicios de su presencia en la muestra S13 y en la S9, pero estas observaciones realizadas con esta técnica de difracción de rayos x, por sí solas no alcanzan para poder afirmar su existencia. Se puede observar también que debido a la forma cantidad de los picos muchos de ellos se podrían deber a otros carburos como los ϵ monoclinico y ortorrómbico.

2.3 Resultados de Espectroscopía Mössbauer de Electrones de Conversión.

La espectroscopía Mössbauer de electrones de conversión aporta a este trabajo un conjunto de datos que se corroboran y amplían con la difracción de rayos X. Los resultados aquí mostrados revelan la formación de distintas fases y carburos que tuvieron lugar en el proceso de electroerosión de las muestras de hierro puro. Es de hacer notar que la información dada por la espectroscopía Mössbauer de electrones de conversión proviene de una capa de material que abarca desde la superficie de la muestra hasta aproximadamente los 1500Å de profundidad.

2.3.1 Material de partida

En la Fig.56 se muestra al espectro obtenido del material de partida caracterizado por el sexteto correspondiente a la fase α del hierro. En los espectros medidos después de electroerosionar con distintas condiciones de corriente y duración de las descargas eléctricas, ver desde la Fig.57 a la Fig.67, se pueden distinguir los efectos que el procesos de electroerosión ha realizado. La comparación visual de los espectros lleva a detectar diferencias notorias en el ensanchamiento de las líneas, la aparición de nuevos sextetos y sobre todo aparece una nueva línea en la parte central de los mismos correspondiente a fases paramagnéticas. La Tabla de la página 4-46 resume los resultados del análisis de cada uno de los espectros.

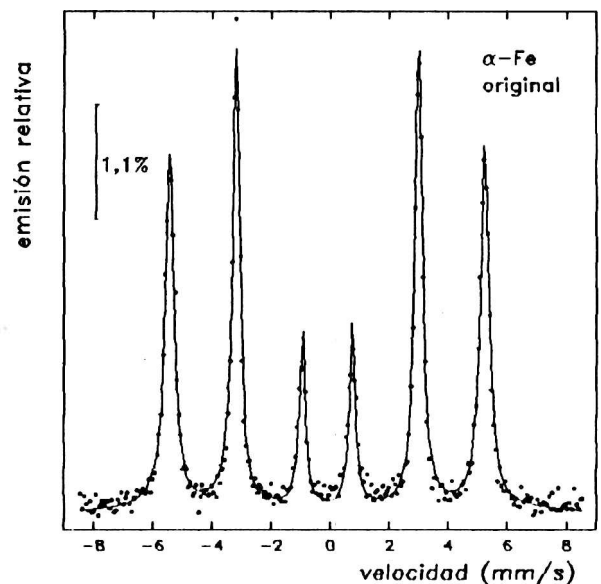


Fig.62 Espectro Mössbauer de electrones de conversión del hierro puro a TN.

El análisis de los espectros brindados por la espectroscopía Mössbauer de electrones de conversión es una tarea por demás interesante, ya que la explicación

de sus resultados provienen de la ubicación en el micromundo de átomos de distinta naturaleza que van brindando aportes a los parámetros de los espectros. Es así que se van considerando vecinos cuyos aportes a campo magnético, al gradiente del campo eléctrico y quizás lo más sorprendente el significado que los electrones con número cuántico orbital $l=0$, electrones s, provocan el corrimiento isómerico. todos estos detalles se analizan pormenorizadamente considerando aportes de lorentzianas correspondientes a distintos elementos coexistentes con el núcleo del ^{57}Fe presente en un 2,56% en el hierro de las muestras analizadas. A continuación se presentan los espectros de las muestras agrupados según los resultados volcados en la Tabla de la 4-46.

2.3.2 Grupo A

2

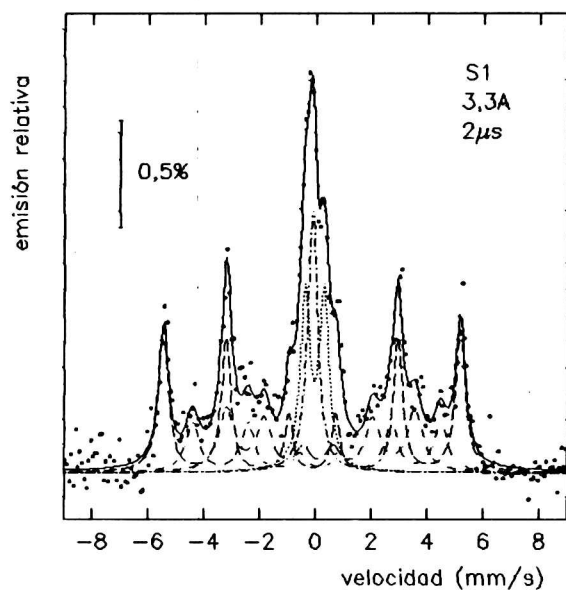


Fig.63 Muestra S1, 3,3A; 2 μ s.

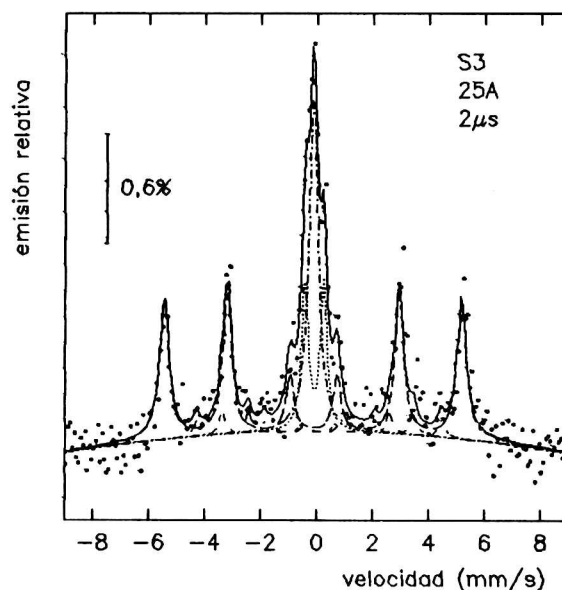


Fig.64 Muestra S3, 25A, 2 μ s.

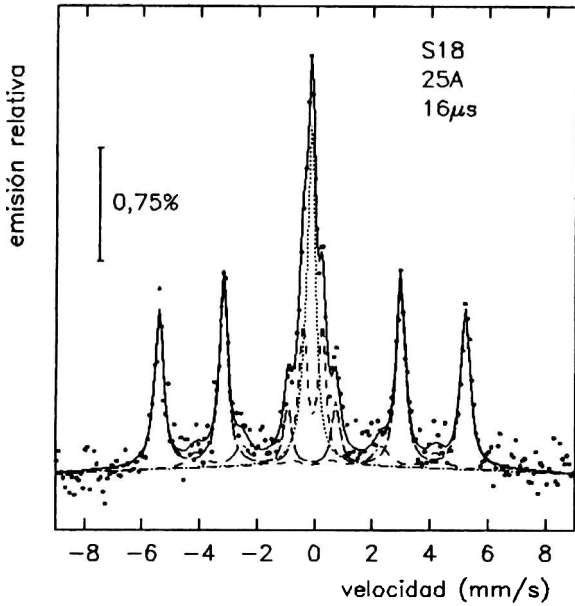


Fig.65 Muestra S18, 25A; 16 μ s.

Los espectrogramas indican un crecimiento notable de la fase paramagnética y la aparición de otros sextupletes provenientes de carburos.

2.3.3 Grupo B

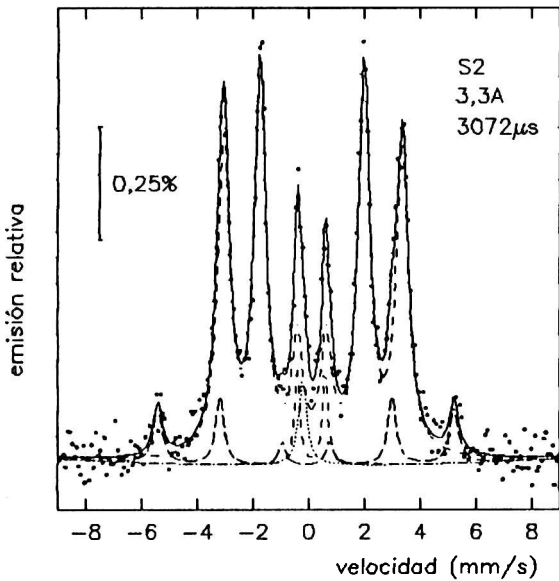


Fig.66 Muestra S2, 3,3A; 3072 μ s.

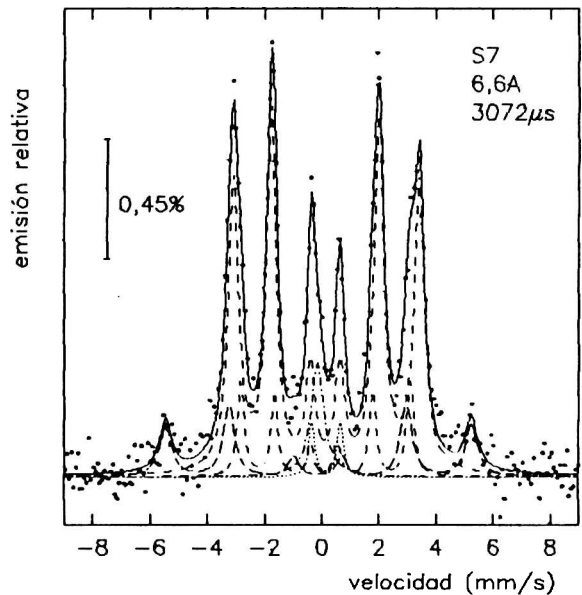


Fig.67 Muestra S7, 6,6A; 3072 μ s.

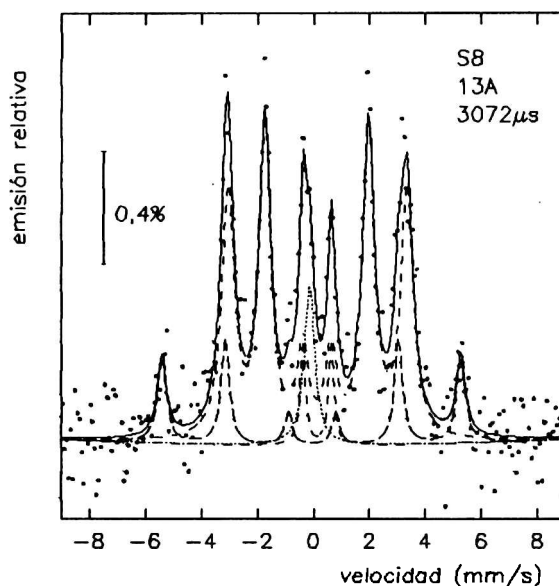
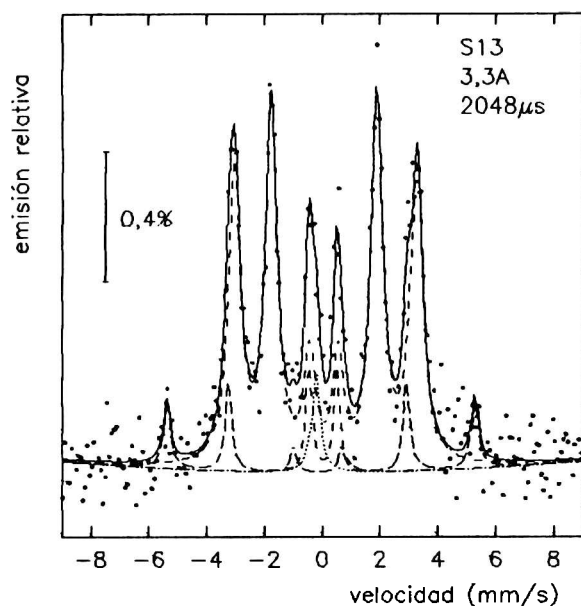


Fig.68 Muestra S13, 3,3A; 2048 μ s.

Fig.69 Muestra S8,13A; 3072 μ s

Este grupo muestra una caída muy marcada de la señal paramagnética si se la compara con el anterior grupo, aparecen también aportes de otras fases.

2.3.4 Grupo C

Este grupo tiene en todas sus cuatro espectros una señal paramagnética importante pero se pueden ver que las demás líneas juegan de distinta forma, es así que a este grupo se lo dividió en subgrupos:

Subgrupo C1

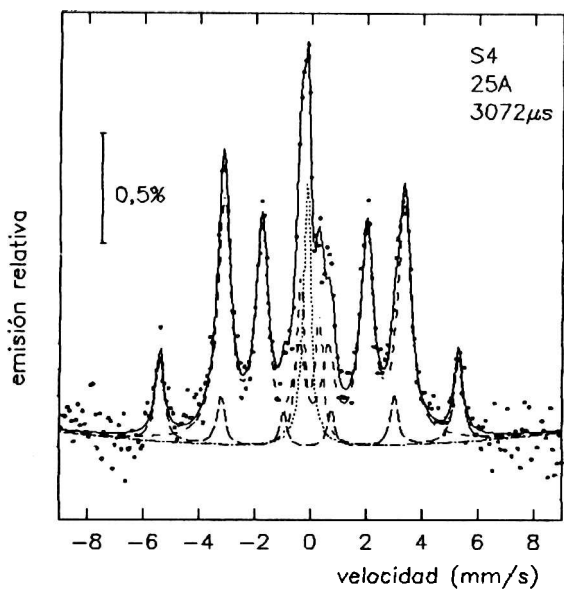


Fig.70 Muestra S4, 25A; 3072µs.

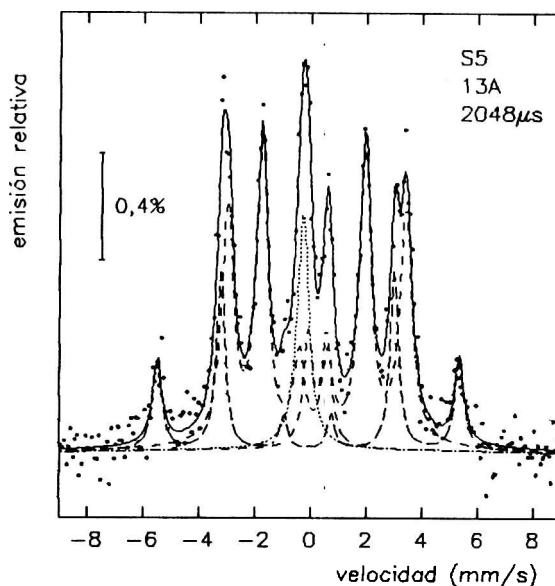


Fig.71 Muestra S5, 13A, 2048ms.

Subgrupo: C2

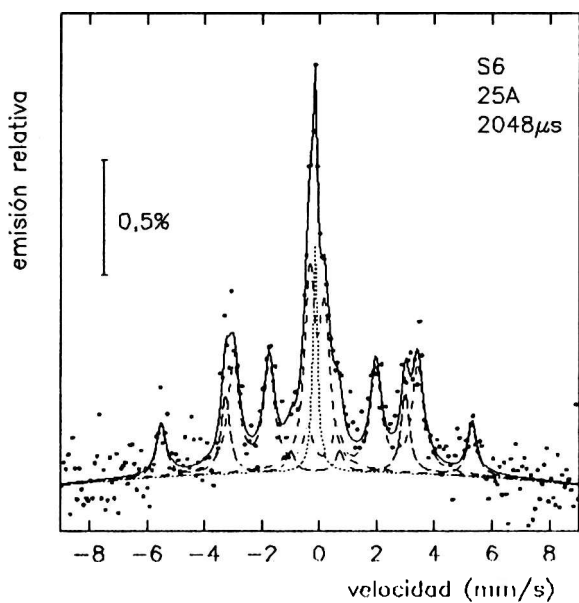


Fig.72 Muestra S6, 25A, 2048µs.

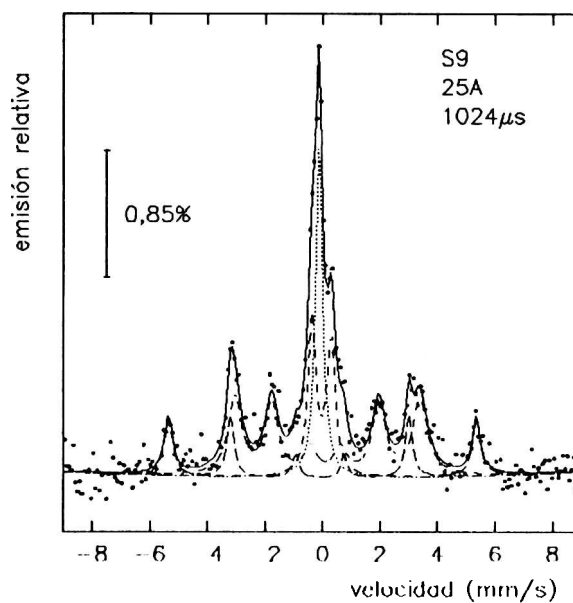


Fig.73 Muestra S9, 25A, 1024µs.

Tabla de Parámetros Mössbauer

#	Tipo de Interacción.	H	IS(Fe)	2ε(Fe) epsilo	L2/L3	L2/L1	Γ	Δ	%	
		KG	mmS ⁻¹	mmS ⁻¹			mmS ⁻¹	mmS ⁻¹	%	
S1 3,3A 2ms 0,4Ws ^{1/2}	1aMag.	330,67	0,0009	0,002	2,62		0,333		32,5	
	2aMag.	2102	0,273	0,096	2,44	-	0,61	-	215	3710
	3aMag.	2762	0,223	-0,096	2,96	-	0,51	-	165	
	1aCuadr.	-	0,072	-	-	1,03	0,407	0,686	175	3111
	1a no desdobl.	-	0,003			-	0,41		146	
S3 25A 2ms 2,83Ws ^{1/2}	1aMag.	3308	0,001	0,002	2,83	-	0,313	-	499	
	2aMag.	2125	0,203	-0,1	11	-	0,22	-	45	910
	3aMag.	2715	0,226	0,1	42	-	0,22	-	55	
	1aCuadr.	-	0,021	-	-	1,02	0,267	0,674	166	4213
	1a no desdob.		-0,011				0,388		267	
S18 25A 16ms 8Ws ^{1/2}	1aMag.	330,6	0,007	0,001	32		0,312		517	
	2aMag.	2004	0,174	0,068	32		0,21		54	128
	3aMag.	2654	0,115	0,069	41		0,32		74	
	1aCuadr.		0,0509			1,01	0,255	0,662	154	378
	1a no desdob.		0,001				0,366		224	
S13 3,3A 2048ms 11,95Ws ^{1/2}	1aMag.	3306	0,09	0,02	34		0,32		56	
	2aMag.	2041	0,191	0,042	2,84		0,304		3910	8822
	3aMag.	1872	0,171	0,02	2,84		0,364		4912	
	1aCuadr.		0,06			1,07	0,33	0,72	46	812
	1a no desdob.		0,017				0,46		46	
S2 3,3A 3072ms 15,63Ws ^{1/2}	1aMag.	3302	0,002	0,004	3,58		0,296		113	
	2aMag.	198,64	0,2415	0,051	3,61		0,461		836	
	1aCuadr.		0,052			1,03	0,21	0,675	42	74
	1a no desdob.		0,05				0,43		32	
S7 6,6A 3072ms 29,26Ws ^{1/2}	1aMag.	3302	0,002	0,004	3,28		0,337		123	
	2aMag.	198,64	0,2335	0,051	3,41		0,431		806	
	1aCuadr.		0,053			1,04	0,31	0,71	42	74
	1a no desdob.		0,003				0,32		32	

resultados

#	Tipo de Interacción.	H	IS(Fe)	2ε(Fe) epsilon	L2/L3	L2/L1	Γ	Δ	%	
		KG	ms ⁻¹	ms ⁻¹			ms ⁻¹	ms ⁻¹		
S8 13A 3072ps 57,64Ws ^{1/2}	1ªMag.	3303	0,003	0,06	41		0,31		147	
	2ªMag.	198,69	0,171	0,012	3,64		0,463		7514	
	1ªCuadr.		0,054			1,07	0,32	0,71	44	119
	1ªno desdobl.		0,004				0,42		75	
S5 13A 2048ps 47,07Ws ^{1/2}	1ªMag.	3300	0,000	0,000	2,45		0,306		144	
	2ªMag.	200,45	0,2357	0,010	2,91		0,52		706	
	1ªCuadr.		0,0050			10	0,41	0,670	62	154
	1ªno desdobl.		0,000				0,399		92	
S4 25A 3072ps 111Ws ^{1/2}	1ªMag.	3301	0,002	0,004	2,56		0,336		154	
	2ªMag.	200,76	0,2238	-0,002	2,72		0,472		636	
	1ªCuadr.		0,072			1,02	0,307	0,654	103	216
	1ªno desdobl.		0,002				0,338		113	
S6 25A 2048ps 90,51Ws ^{1/2}	1ªMag.	3303	0,003	0,007	41		0,41		238	
	2ªMag.	1991	0,262	0,084	2,94		0,475		4410	
	1ªCuadr.		0,052			1,04	0,31	0,687	116	3411
	1ªno desdobl.		0,002				0,41		239	
S9 25A 1048ps 64Ws ^{1/2}	1ªMag.	3301	0,002	0,004	2,66		0,286		175	
	2ªMag.	2001	0,232	0,043	2,53		0,534		447	
	1ªCuadr.		0,051			1,01	0,284	0,673	174	408
	1ªnodesdob		0,0038				0,324		234	

El porcentaje proporcionado por la primera interacción magnética corresponde a la ferrita, por otro parte los porcentajes dados por las siguientes interacciones magnéticas, que en algunas muestras pueden ser una o dos más, son las que en este estudio se han asignado a todos los carburos de fase magnética, y finalmente los porcentajes que dan la primera interacción cuadrupolar y la primera no desdoblada corresponde a toda fase paramagnética, mayoritariamente austenita en todo este estudio.

Las siguientes figuras son representativas de los porcentajes de carburos detectados por la espectroscopía Mössbauer. En primer lugar en la ? se tiene la

representación gráfica de todos los carburos en función del tiempo de descarga t_0 , en este caso no se ha encontrado relación con la corriente.

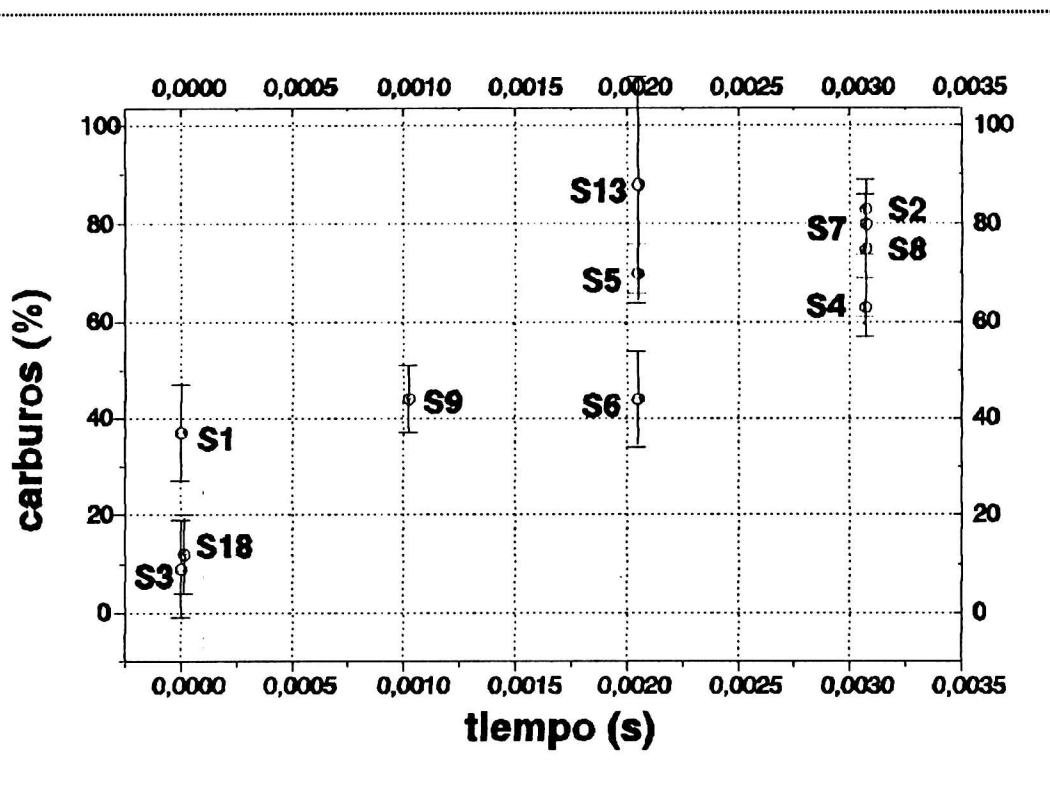


Fig.74 Porcentajes de carburos en función del tiempo de descarga, medidos por espectroscopía Mössbauer de electrones de conversión.

En segundo lugar se representó el porcentaje de carburos en función de la energía, ver Fig.69.

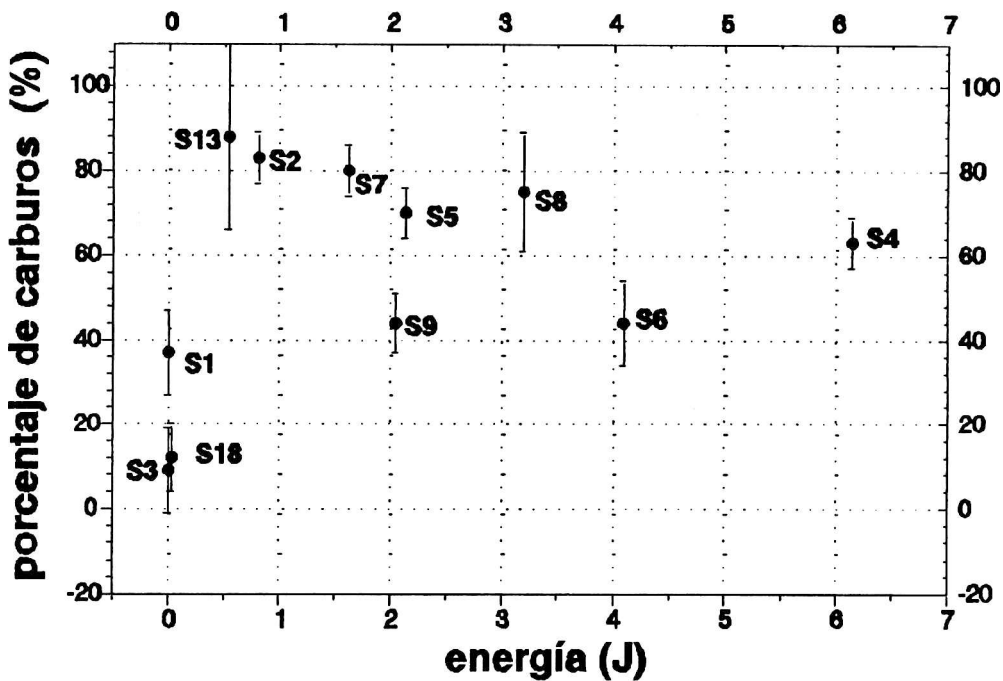


Fig.75 Porcentajes de carburos en función de la energía descargada, medidos por espectroscopía Mössbauer de electrones de conversión.

2.3.5 Representaciones de la fase Paramagnética.

En las siguientes figuras se pueden ver con más claridad la evolución de los la fase paramagnética. De acuerdo a los resultados proporcionados por la difracción de rayos x, la señal paramagnética detectada por la espectroscopía Mössbauer, sólo tendría como origen a la fase austenita de los aceros porque las demás fases son ferromagnéticas. De los ajustes realizados a los datos Mössbauer no surge la existencia de carburos super-paramagnéticos cosa que debería asegurarse con microscopía electrónica de transmisión. En principio en la figura Fig.70 se tienen graficadas la dependencia de la austenita con el tiempo:

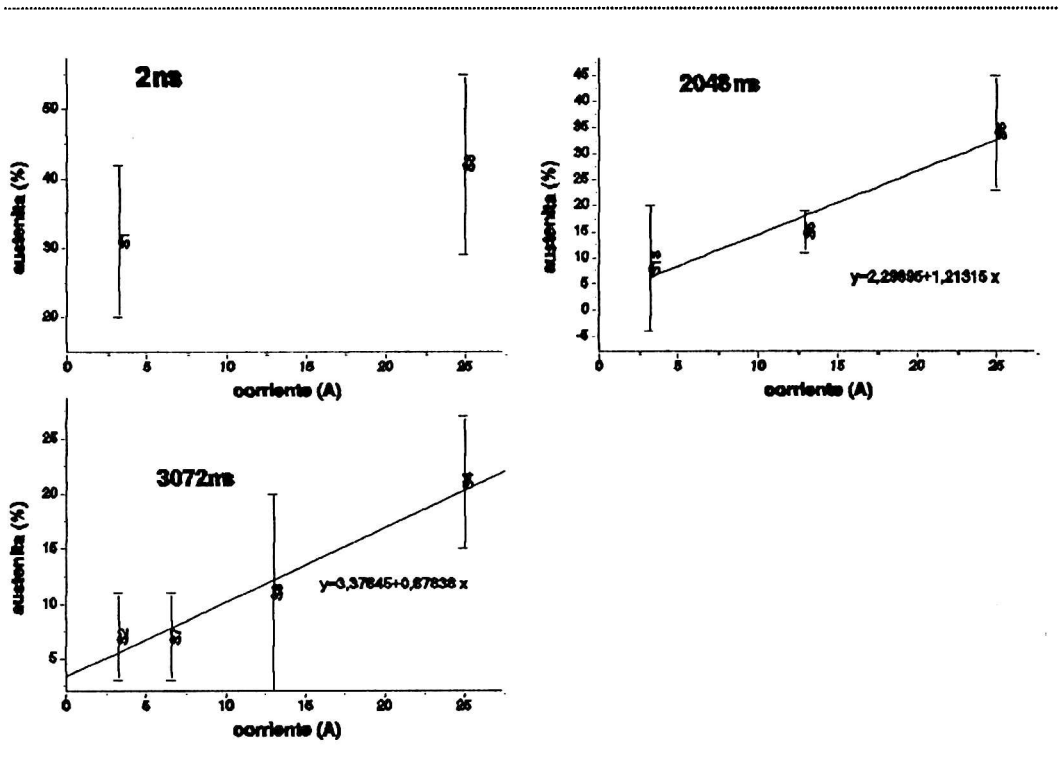


Fig.76 Porcentaje de la cantidad de fase paramagnética en función de la corriente, parametrizada con el tiempo de descarga.

En segundo lugar se graficó el porcentaje de austenita cambiando la dependencia de las variables tiempo y corriente ver Fig.71

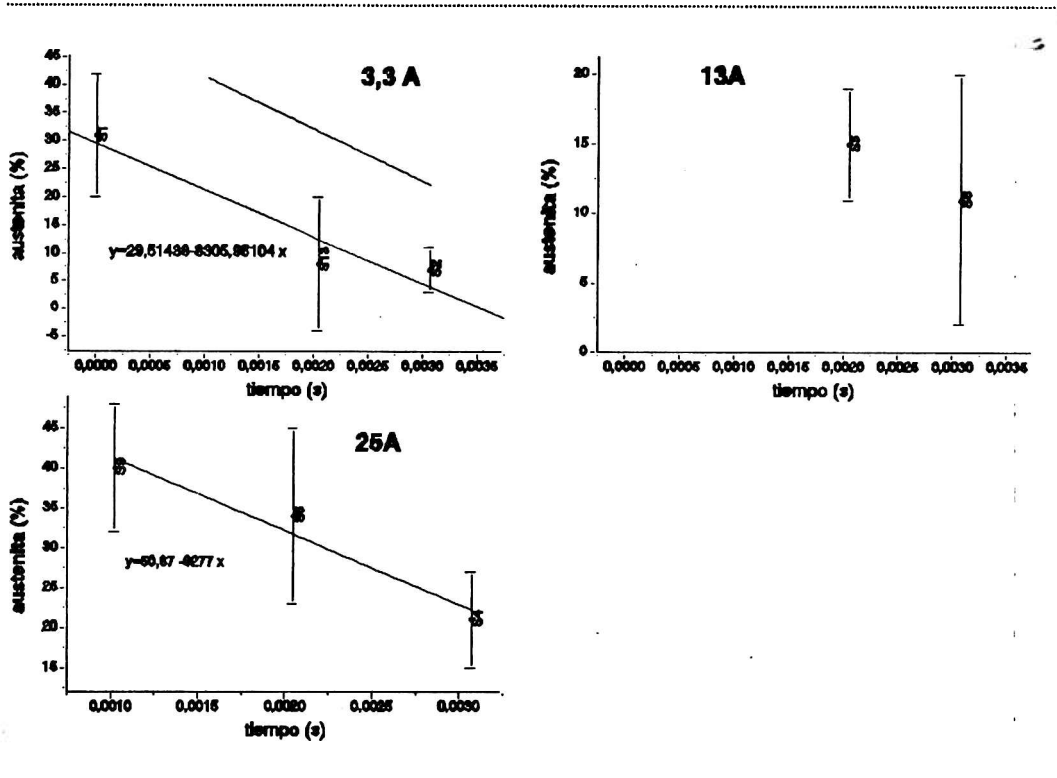


Fig.77 Porcentaje de fase paramagnética en función del tiempo parametrizada con la corriente de descarga.

Bibliografía.

- [1] Catálogo Goodfellow, 1994-1995, pág. 120; artículo FE000450.
- [2] L. E. Samuels. J. Inst. Metals 91, 191(1963).
- [3] L. Hassvik y C. Engström. Uddeholm Research Centre. Dirección: P.O. Box 413. S-101 25. Stockholm 1, Suecia.
- [4]. R. A. Young, A. Skthiver, T. S. Moss and C. O. Paiva-Santos, DBWS-9411, PC. Programa para el análisis de Rietveld de difractogramas de rayos x de muestras policristalinas, Georgia Institute of Technology, Atlanta (1994), USA.
- [5]. NRCC Metals Crystallographic Data File (1995). Ottawa, Canada.
- [6]. ICDD, Powder Diffraction file sets 1-45 (1995). Neston Square Corporated Campus, PA, USA.
- [7]. Pearson's Handbook of Crystallographic Data, 2nd Edition, ASM Vol 2, (1996).

Capítulo 5.

Discusión.

En el presente capítulo se discuten los resultados de este trabajo comparándolos con otros referidos a la electroerosión en general y a la electroerosión de hierro en particular, Cabanillas, Desimoni, Mercader y otros, [1]. Se compara con investigaciones vinculados al tratamiento superficial de metales con láser y a la soldadura por arco.

Se inicia este capítulo con la discusión de los resultados morfológicos del cordón y de la superficie: diámetros y rugosidad. Finalmente se discuten las modificaciones estructurales y composicionales producidas por la electroerosión.

Fenómeno de la Electroerosión.

B. R. Lazarenko y N. I. Lazarenko, [2],[3], sugirieron que el fenómeno erosivo en los contactos eléctricos se podría utilizar en el tallado controlado de aleaciones metálicas. J. A. James y C. J. Milner, [4], presentan un circuito eléctrico usado en el corte por electroerosión que se muestra en la Fig. 5,1. Explican que la electroerosión se obtiene por la conversión de la energía eléctrica almacenada en un capacitor en chispas. Durante el electroerosionado los electrodos, uno de ellos la herramienta y el otro la muestra, se mantienen a una diferencia de potencial constante. Al aproximarse entre sí, el creciente campo eléctrico provoca la ruptura del dieléctrico. Se genera de esta forma una corriente de corta duración que al impactar contra la muestra provoca el calentamiento superficial a temperaturas por encima del punto de fusión y aún de evaporación del material. Las pérdidas por radiación y conducción de calor hacia el interior del material son insuficientes para evitar que las temperaturas superficiales lleguen a varios miles de grados Kelvin. El metal fundido forma una pileta líquida de donde el material se evapora. En la pileta se produce una cantidad de fenómenos físicos complejos. La expulsión y/o la vaporización la resolidificación de la porción de metal líquido remanente y el enfriamiento de la matriz. Las dimensiones

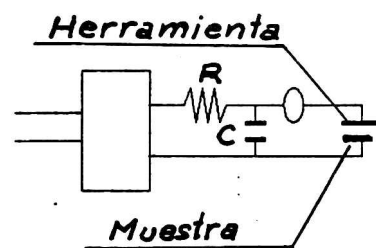


Fig. 5,1 Circuito elemental usado en el corte por electroerosión. $C=16\text{mF}$, $R=90\Omega$, V =voltímetro. Según [3].

discusión

de los cráteres formados y de las zonas resolidificadas dependen de la corriente, la duración de la descarga, el tipo de dieléctrico y el material de los electrodos empleados.

El material puede salir expulsado como líquido o vapor considerando fuerzas hidráulicas en la pileta líquida. Teoría sustentada por trabajos provenientes de investigaciones de soldadura por arco Debroy y David, [5], y por tratamientos térmicos producidos por láser Debroy y otros, [6].

Explotar por cambios de presión en las burbujas de gas originadas por la descarga sobre el líquido, ver por ejemplo Rebelo [17] y en particular el trabajo de Zolotykh, [7].

En las máquinas comerciales los tiempos de electroerosionado son cortos, por ejemplo entre $2\mu\text{s}$ y $3072\mu\text{s}$. Por consiguiente los procesos involucrados están lejos de poderse considerar en equilibrio pues las velocidades de calentamiento y de enfriamiento son muy elevadas comparadas, por ejemplo, con las velocidades de los tratamientos térmicos de los aceros. A pesar de esto existen en la literatura varios modelos que tomando condiciones de cuasiequilibrio intentan reproducir los resultados observados, Rajukar y Pandit, [8], R. Snoeys y F. Van Dyck, [9].

Definición de Capas y Estructuras de Solidificación

L. Massarelli y M. Marchionni, [10], recopilaron estudios de las distintas capas que se forman durante el proceso de electroerosión en distintos materiales y con distintas condiciones de trabajo. Las definiciones de las capas se resume en la Fig. 5,2. Los autores que aparecen mencionados en dicha Figura llegan a resultados que sirven para tener idea de los cambios que se producen en diversos materiales.

Así H. Opitz, [11], define tres zonas en aceros tratados térmicamente y luego electroerosionados. 1) Borde exterior no atacable con reactivos metalográficos comunes, conteniendo ledeburita como resultado de la difusión del C proveniente de la pirólisis del kerosene 2) Zona Intermedia que sufre cambios estructurales por el calentamiento por las chispas y el enfriamiento provocado por el flujo del dieléctrico. 3) Zona de conversión que se caracteriza por una dureza menor que la del material de partida.

P. A. Jacquet y otros, [12], estudiando aceros con cantidad media de carbono define tres zonas: 1) La "perturbada" donde encuentran cementita en forma globular dentro de una matriz austenítica, con presencia probable de cementita en forma de agujas o plaquetas. 2) Una zona sin plaquetas pero de estructura eutectoide o sea perlítica. Estos autores estudiaron también capas afectadas por electroerosionado usando dieléctricos siliconados, donde la cantidad de carburos formados es menor. No cuantifican a las fases, ni reportan los parámetros usados durante la electroerosión.

H. K. Lloyd y R. H. Warren, [13] electroerosionaron hierro puro y describen las zonas: 1) Electroerosionando con electrodo de grafito y en kerosene se forma una capa exterior o resolidificada consistente en austenita dendriticular y ledeburita 2) Usando electrodo de cobre, la capa es totalmente de austenita y aparece una capa intermedia de cementita y austenita por arriba del material base. 3) La zona intermedia donde hay un gradiente en la cantidad de carbono y del material del electrodo. 4) Zona térmicamente afectada. No se informa sobre las condiciones en que se efectuó el tratamiento.

Bucklow y Cole, [14] proponen cuatro zonas producidas por la electroerosión en distintos materiales 1) La capa fundida, que en cualquier material depende de la energía y duración del pulso de la descarga. 2) La zona químicamente

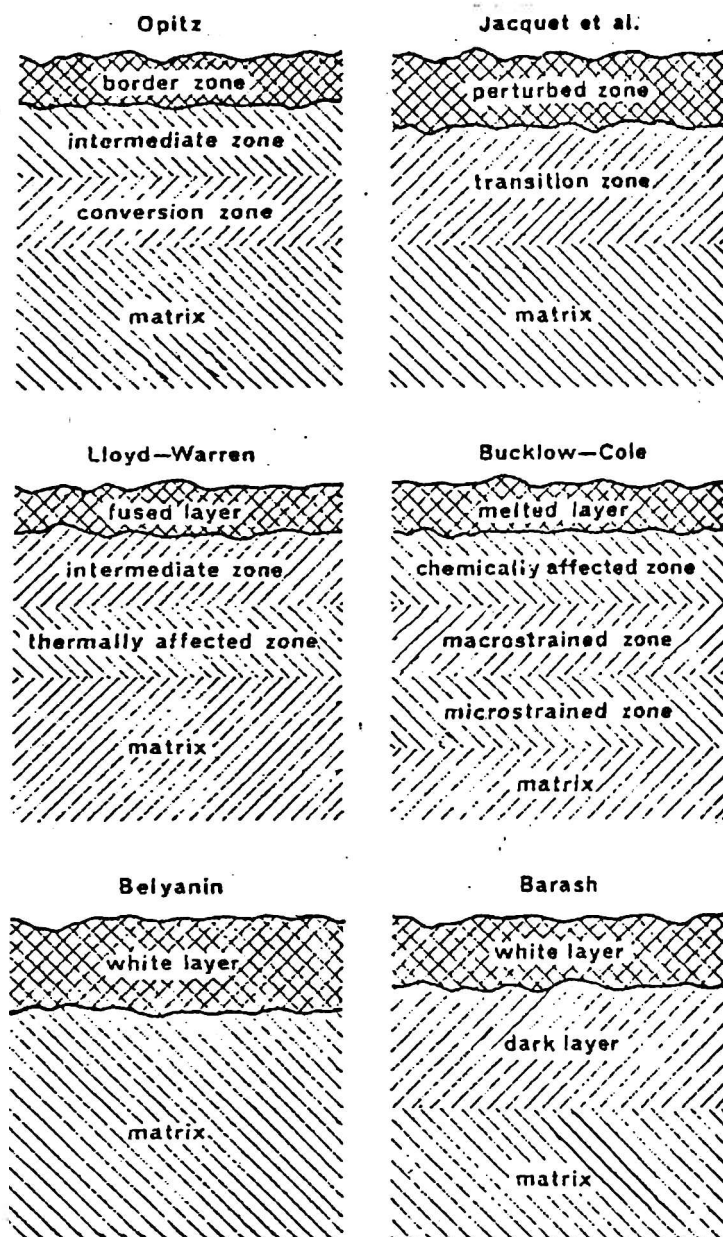


Fig. 5,2 Esquemas de las distintas capas o zonas alteradas por electroerosión definidas por distintos autores, recopilada por [9].

afectada con cambios en la composición promedio y posibles cambios de fase; esta zona incluye a la fundida más una región por debajo de ésta donde ha ocurrido difusión de carbono. 3) Zona macrodeformada, se encuentra por debajo de la fundida sujeta a fuerzas compresivas y caracterizada por la presencia de maclas, planos de deslizamiento y cambios de fase. 4) Zona microdeformada sin planos de deslizamiento, sin maclas y sin fisuras pero con una cantidad muy grande de dislocaciones, originadas por el electroerosionado.

Belyanin, [15], primer autor que ha definido la capa blanca, afirma que ésta cristaliza a partir de la fase líquida enfriada a alta velocidad, con una estructura que depende del material del electrodo y de las condiciones eléctricas de las descargas.

Por último Barash, [16] estudiando aceros para herramientas y para matrices, encontró que la zona blanca se forma en todas circunstancias, aún electroerosionando con agua como dieléctrico. Encuentra además que la zona blanca luego de ser tratada térmicamente se transforma en fases similares a las del metal base. Identificó dos zonas: 1) Denominada "blanca" saturada con carbono y con carburos de hierro y de cromo 2) La "oscura", más blanda que la anterior debido a la acción del revenido de las chispas o a la migración de carbono hacia la zona blanca.

En trabajos recientes, se confirma lo anterior, Mamalis, [17] también observó la capa blanca en aceros y Rebelo [18], muestra que la superficie que queda luego de electroerosionar aceros para herramientas es despareja y no atacable por reactivos químicos.

Lim y otros, [19], presentan distintos reactivos capaces de revelar estructuras dentro de la zona resolidificada. La estructura que ven es de solidificación con sus dendritas características. Massarelli y Marchioni, [9], observaron estructuras eutécticas a la largo de formaciones dendríticas y aciculares en los aceros. Particularmente para el hierro muestran una micrografía de un borde atacado con picral al 6% (ácido pícrico 6% en volumen y alcohol etílico) donde no se alcanzan a ver estructuras de solidificación.

En esta tesis se han determinado dos zonas: la fundida y la matriz, con lo cual se estaría de acuerdo al esquema de Belyanin, [14] y al igual que Lim [18], no habría estructuras de resolidificación en el hierro puro electroerosionado.

En todos los procesos de electroerosión considerados en este estudio aparece el borde de grano sin separaciones debajo del cordón. Las separaciones en borde de grano son mencionadas por Samuels, [20], Wilms y Wade, [21], y otros autores, quienes afirman que los bordes de grano se separan por efectos térmicos. Este detalle es importante ya que la formación de fisuras en el cordón y su continuación en la región por debajo de éste, provoca su propagación cuando se las somete a acciones mecánicas.

Rebello, [18], señala otro rasgo que aparece en las superficies electroerosionadas: son las fisuras que parten de la zona blanca o resolidificada y se extienden más allá de ésta en profundidades que dependen de la energía del pulso.

Las fisuras, tanto en el cordón como en la superficie se asocian al desarrollo de altas tensiones de origen térmico que exceden la resistencia a la tracción del material y su deformación plástica. Lloyd y Warren [13], mencionan que las tensiones de origen térmico son muy marcadas y producen maclado y clivaje dependiendo ello de la estructura cristalina de la pieza electroerosionada y son encontradas en materiales dúctiles. En la publicación de Lloyd y Warren [13], muestran ejemplos que ilustran el vínculo entre el borde de grano y los planos de deslizamiento y clivajes en bronce 70/30 y en muestras de cromo. Reportan la aparición de fisuras en la superficie de la austenita formada en hierro puro luego de la electroerosión.

Las fisuras detectadas en esta tesis se encontraron solamente en el cordón resolidificado.

En algunas micrografías, en particular las correspondientes a las corrientes más elevadas, se observaron restos de material sobresaliendo de la superficie del cordón. Se trata de material fundido que en el momento de su expulsión se hubiese solidificado y vuelto a depositar sobre la superficie del cordón. Estos restos tienen en general formas esféricas y en las muestras donde aparecen, producen irregularidad en el espesor de la zona resolidificada. Estas formaciones fueron observadas por Thomson, [22], como partículas con forma esférica que se adhirieron a la superficie.

Lim y otros, [19], muestran en distintos tipos de aceros la formación de cuerpos sobre el borde tales como aparecen en esta tesis.

discusión

Los resultados presentados en este trabajo permiten afirmar que hasta una energía $E=0,27J$ el cordón no presenta roturas. Esto sugiere que hay una energía umbral en la cual el material no pasa de sus límites elásticos.

En cuanto al cordón resolidificado los resultados expuestos aquí indican que su espesor depende tanto de la corriente como de la duración de las descargas.

Bucklow y Cole [13], sin precisar materiales ni condiciones, aseguran que el espesor de la zona resolidificada depende de la energía del pulso individual. Lee y otros, [23], estudiando aceros, establecen otra dependencia empírica del espesor con la energía. Afirman que el espesor se puede expresar como:

$$espesor=3,57E^{1/3} \quad (1)$$

Confirman también que el espesor no tiene una dependencia significativa con el pulso de corriente ni con la duración de la descarga y que lo importante es el area del pulso y no la forma del mismo. En este sentido esto estaría en contradicción con los resultados recién expuestos de esta tesis acerca de la vinculación del espesor con t_0 y con la corriente como se vio en las curvas del espesor vs. corriente y vs. tiempo. De acuerdo con lo expuesto por Lee en [22], Rebelo [17] analizó los espesores de la capa blanca de muestras de acero templado y revenido dando para la misma una dependencia del espesor con la energía.

$$espesor=148(it_0)^{0,34} \quad (2)$$

no aclaran cuál ha sido la diferencia de potencial usada.

Los exponentes cercanos a $1/3$ se pueden basar en el siguiente análisis:

Aceptando que los cráteres son semiesferas la energía que llega a la muestra por el canal de descarga se debe utilizar en los siguientes pasos, ver Fig. 5,4:

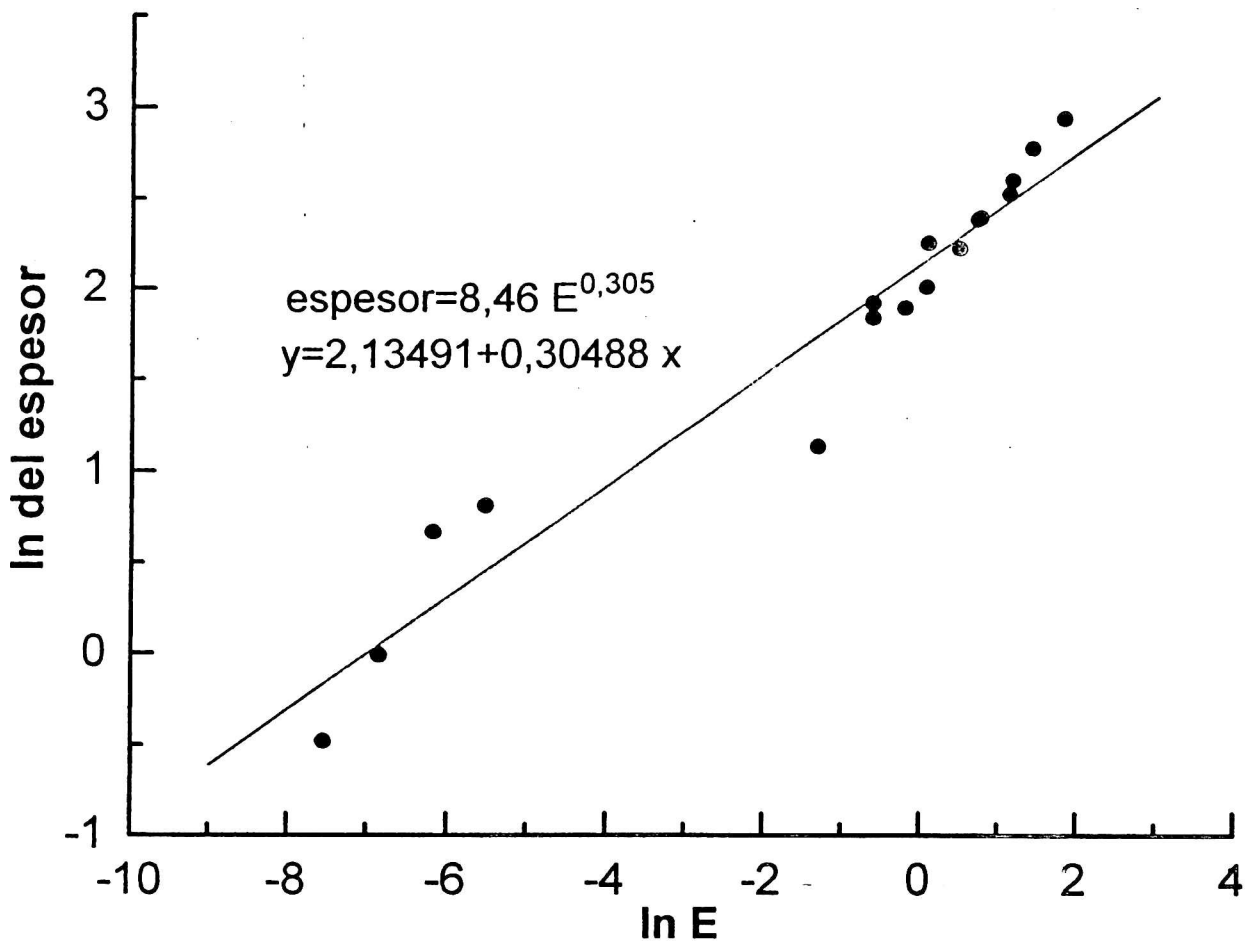
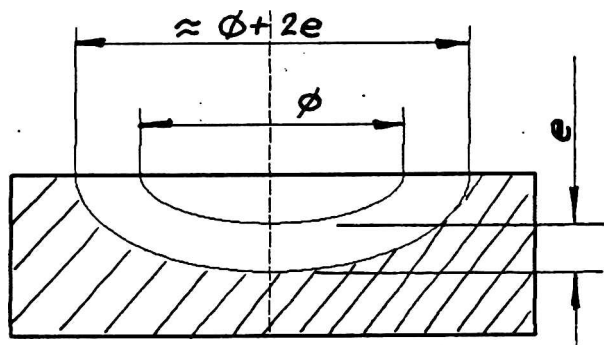


Fig. 5,3 Representación del logaritmo natural del espesor en función del logaritmo natural de la energía.



- 1 Extracción de la semiesfera de hierro, por evaporación.
- 2 Fusión de la pileta líquida remanente.
- 3 Calentamiento de la porción de material por debajo de la pileta.

Fig. 5,4 Esquema de cráter.

$$\begin{aligned}
 & C_{Fe} \rho_{Fe} \frac{2}{3} \pi \left(\frac{\Phi}{2} \right)^3 (T_f - T_a) + \rho_{Fe} \frac{2}{3} \pi \left(\frac{\Phi}{2} \right)^3 L_f + \\
 & C_{Fe_{liq}} \rho_{liq} \frac{2}{3} \pi \left(\frac{\Phi}{2} \right)^3 (T_v - T_f) + \rho_{liq} \frac{2}{3} \pi \left(\frac{\Phi}{2} \right)^3 L_v = \quad (3) \\
 & \frac{\pi \Phi^3}{12} [C_{Fe} \rho_{Fe} (T_f - T_a) + \rho_{Fe} L_f + C_{liq} \rho_{liq} (T_v - T_f) + \rho_v L_v]
 \end{aligned}$$

Se ve que si se deseara despejar el diámetro de esta ecuación éste sería función de la energía elevada a la 1/3, si es que toda la energía que llegase a la muestra fuera usada en la evaporación. Por lo tanto en primera aproximación el diámetro debería ser una función de la energía a la 1/3.

Nuestros resultados no concuerdan con este cálculo, como se verá más adelante.

Energía necesaria para fundir la pileta:

El segundo punto en el que se usa la energía es en fundir la zona resolidificada y llevarla hasta la temperatura de fusión. Ésta también debería estar vinculada con la energía elevada a la 1/3:

$$E_{fusión} = \frac{1}{12} \pi \rho (\Phi_e^3 - \Phi^3) [C_{Fe} (T_f - T_a) + L_f + C_{liq} (T_v - T_L)]$$

Si se despeja de la última ecuación el diámetro exterior se puede calcular el espesor ya que el $\Phi_e = \Phi + 2e$ y daría una ecuación de grado tres.

Energía de calentamiento:

Está vinculado con la cantidad de calor acumulada por debajo del cascarón resolidificado:

$$Q = \rho C_{Fe} \int_{r(T_a)}^{r(T_f)} T(r) dr \quad (4)$$

Este término es más difícil de calcular por no conocerse la dependencia de la temperatura con el radio, pero no es despreciable porque es una energía que se va a emplear en los tratamientos térmicos durante el enfriado. Faltando considerar al vapor sobrecalentado y al líquido sobrecalentado a las que agrupamos en $E_{sobrecalentado}$. Este razonamiento se ha realizado utilizando condiciones ideales, y aún

con éste el inconveniente por el cual la dependencia del diámetro y el espesor del cordón resolidificado no se puede calcular con la energía a la 1/3 es que a hay que considerar la energía de calentamiento. Al calcularse el diámetro y considerando todos los términos energéticos debería ser:

$$\phi = [E - E_{\text{calentamiento}} - E_{\text{fusión}} - E_{\text{sobrecalentamiento}}]^{1/3} \quad (5)$$

y en las expresiones empíricas mostradas sólo se considera a la energía E de la descarga.

Para determinar la dependencia funcional del espesor con la corriente y el tiempo se usaron gráficos doble logarítmicos para linealizar las expresiones y se supuso que la dependencia es del tipo:

$$\text{espesor} = \text{cte} \ln t_0^B$$

En la siguiente tabla se dan los coeficientes A y B de la regresión lineal del espesor como función del tiempo:

$$\ln \text{espesor} = A + B \ln t_0$$

corriente (A)	A	error	B	error	R
3,3	-0,73	0,28	0,314	0,04	0,98
6,6	-0,23	0,09	0,31	0,04	0,998
13	0,47	0,18	0,25	0,03	0,988
25	0,60	0,14	0,275	0,02	0,99

Se calculó el promedio de los coeficientes B, dando: $\bar{B}_1 = 0,29 \pm 0,04$

Tiempo (μs)	A	error	B	error	R
2	-1,24	0,24	0,67	0,11	0,98
1024	0,59	0,32	0,57	0,13	0,95
2048	1,34	0,13	0,43	0,05	0,98
3072	1,26	0,03	0,52	0,01	0,99

discusión

Se calculó el promedio de los coeficientes B, dando: $\bar{B}_i = 0,54 \pm 0,08$. con lo cual: $n=0,3$ y $m=0,5$

Estos valores de B darían como resultado que el espesor sería proporcional a:

$$\text{espesor} = I^{0,3} t_0^{0,5}$$

La proporcionalidad encontrada fue graficada dando como resultado lo que se ve en la Fig. 5,5:

Se ve un acuerdo aceptable entre los datos experimentales y la expresión propuesta, con:

$$\text{espesor} = 0,24 t_0^{0,55} i^{0,29} \quad (6)$$

Esta expresión no es como la propuesta por Lee [22] ni por Rebelo [17] ya que el espesor depende por separado de la corriente y el tiempo.

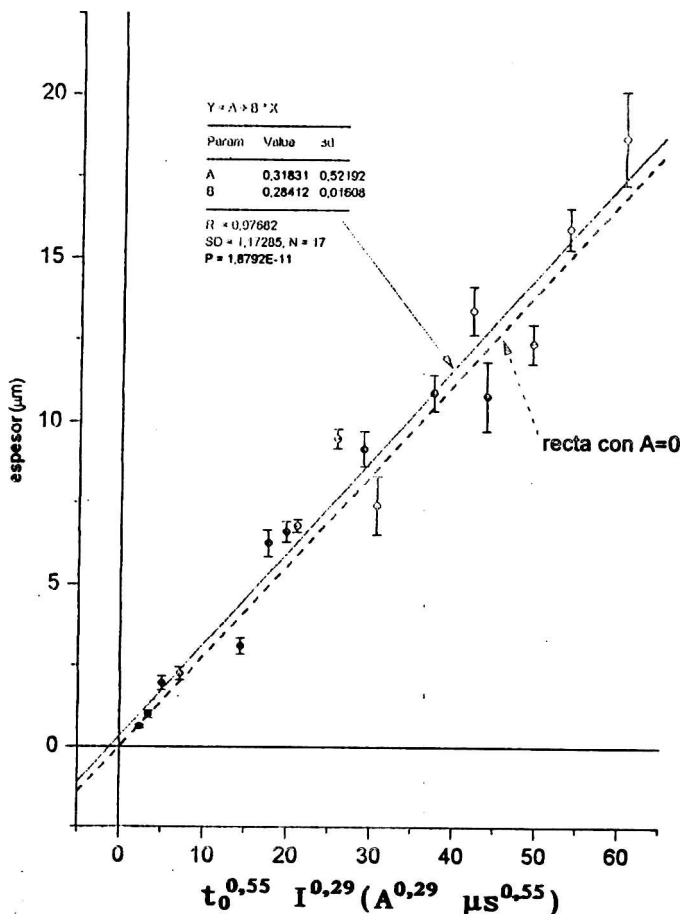


Fig. 5,5 Espesor en función de $t_0^{0,55} i^{0,29}$.

Los resultados se los puede resumir en la siguiente tabla:

Lee, [22]	$3,57 E^{1/3}$
Rebelo, [17]	$148 (it_0)^{0,34}$
Esta tesis (6)	$0,24 t_0^{0,55} i^{0,29}$

Se compara a continuación la expresión ((6)) con un modelo que tiene en cuenta a la naturaleza aleatoria de la electroerosión desarrollado por Rajukar y Pandit, [8]. El aspecto azaroso está tomado en cuenta en la definición de un cráter característico que tiene un diámetro y profundidad corregidos. El cráter característico se obtiene modelando los datos del perfil superficial por medio de un método matemático aproximativo llamado " Sistema dependiente de los datos" desarrollado por Pandit y Wu, [24]. Con este cráter característico calculan la distribución de temperaturas transitorias tomando en cuenta la ecuación de difusión del calor y la función de Green con condiciones de borde tomadas de condiciones reales. Esta distribución de temperaturas se verificó experimentalmente [25], [26] considerando la isoterma de fusión. Con la expresión matemática de la distribución de temperaturas calculan la profundidad de la zona dañada definida en función de las propiedades del material y de los parámetros de maquinado, empleando consideraciones de mecánica de fractura de origen térmico, llegan a la siguiente expresión para la capa dañada:

$$\delta_m = 3,71^{0.28} t_0^{0.40} \quad (7)$$

donde δ_m es el valor teórico de la profundidad de la capa dañada medido en μm , I es la corriente medida en A y t_0 es la duración del pulso de descarga. Esta expresión fue comprobada, [8] electroerosionando un acero D2 con una herramienta de cobre.

Tomando esta teoría como válida y considerando que la capa dañada es aquella que tiene fisuras, entonces se la puede emplear en nuestro caso para explicar el espesor de la capa resolidificada. Existe coincidencia entre las expresiones de Rajukar y la expresión a variable separada encontrada en este trabajo. Numéricamente se ha encontrado que la expresión (6) tiene la forma dada por la (7). Las constantes no coinciden debido a las condiciones del electroerosionado y al material del electrodo y de la pieza. El apartamiento de los exponentes se debe a que en la expresión (7) las constantes del material son de un acero.

La forma de las superficies electroerosionadas es la proporcionada por la superposición de cráteres formados por las descargas eléctricas.

Bucklow y Cole, [14], observaron superficies electroerosionadas de aluminio, germanio, hierro y wolframio encontraron que todas ellas tenían cráteres de $50\mu\text{m}$

discusión

de diámetro y $15\mu\text{m}$ de profundidad producidas por descargas eléctricas que funden el metal y pueden llegar a vaporizarlo.

La aparición de chimeneas es una característica es propia de la muestra S1, (3,3A; $2\mu\text{s}$), que tiene la menor potencia y energía. Esta muestra también adquiere una forma delicada de gota achatada en sus cráteres. Este último detalle podría deberse a la forma que adquirió la piletta líquida en el momento de las descargas, se trataría de material fundido con forma de gota, a quien el corto tiempo no le alcanzó para absorber suficiente energía para estallar o evaporar y durante el enfriado se contrae sobre el metal sólido achatándose. Los anillos que rodean a las gotas achatadas podrían deberse a la alta viscosidad del borde de la piletta donde se formó la gota. Las chimeneas han sido reportadas por Rebelo [17] como formadas por gases que escapan del metal. Bucklow, [13], también encuentra chimeneas. Pero es Zolotykh, [6], quien explica su formación. La existencia de burbujas confirman la observación de Krasnyuk [27], acerca de la formación de esferas metálicas huecas en los desechos de la electroerosión. En suma la explicación de la salida de metal dejando un cráter en la muestra puede ocurrir por:

evaporación: Zolotykh, [6] y Debroy, [4], quien confirma los cambios de composición por evaporación en láser;

la explosión de burbujas de gas metálico Zolotykh, [6];

el estallido de la piletta debido a fuerzas internas dentro de la misma, Debroy, [5].

Respecto a generalidades acerca de la topología superficial, Mamalis y colaboradores [16], confirman que la superficie electroerosionada tiene peculiaridades determinadas por varios factores asociados a mecanismos complejos de erosión. La superficie se ve cubierta por un conjunto al azar de cráteres superpuestos cuyas dimensiones varían con la energía del pulso. Dan a conocer dos micrografías donde muestran la diferencia en las formas de los cráteres que se producen al electroerosionar dos aceros con energías de 234mJ y 117mJ, indican que en el caso de alta energía la forma del cráter es de apariencia turbulenta. Que sería el caso de los cráteres correspondientes a las muestras S4 y S6 ya mencionadas.

Lloyd y Warren, [12], citando a Palatnik y Levchenko, [28] al referirse a la morfología de los cráteres, señalan que éstos toman la forma de una depresión circular independiente de la orientación cristalina y que están caracterizados por un labio circunferencial producto de la elevación de metal durante el período de

dispersión del líquido, Kimoto, [29]. Afirman además que mientras el diámetro del cráter se mantenga constante para las mismas condiciones de descarga, la profundidad y por lo tanto el volumen del cráter, varía con el tipo de material. En la Fig. 5,6 se reproducen simplificadaamente la forma del perfil de los cráteres formados por la electroerosión de distintos materiales entre ellos el hierro, según Bruma [30]. No se estudian sistemáticamente los diámetros con los parámetros de electroerosión.

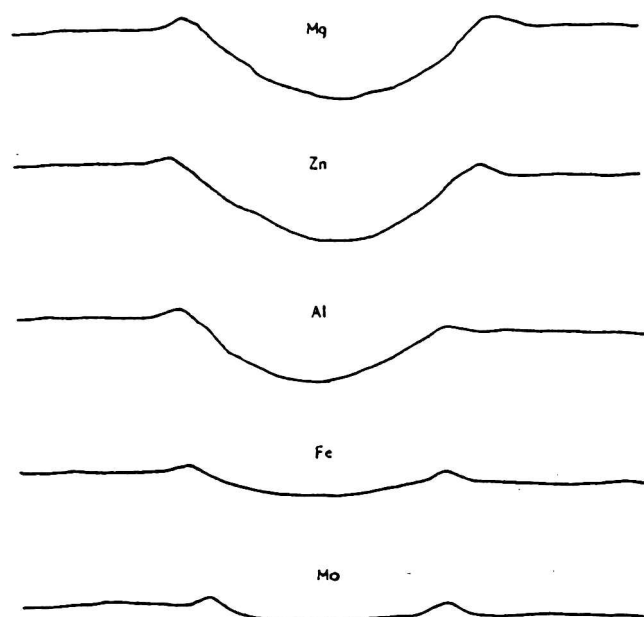


Fig. 5,6 Formas típicas de perfiles de cráteres para idénticas condiciones, según [30].

Estudio Numérico.

Los diámetros de nuestros cráteres se han tratado numéricamente con el objeto de encontrar una expresión que los vincule a la energía por un lado y también a las corrientes con los tiempos de descarga, por otro.

Se graficaron los logaritmos naturales de los diámetros en función del logaritmo natural del tiempo, parametrizando con las corrientes. Dando los siguientes coeficientes para el ajuste lineal propuesto:

$$\ln d = A + B \ln t_0$$

$$A \text{ promedio} = 2.12$$

$$B \text{ promedio} = 0,253$$

lo cual implica que el diámetro (d) es: $d = 8,33t^{0,25}$.

Realizando lo mismo, pero esta vez graficando el logaritmo natural del diámetro en función del logaritmo natural de la corriente con el tiempo como parámetro, se obtuvieron los coeficientes promedio:

$$A \text{ promedio} = 1,76$$

$$B \text{ promedio} = 0,87$$

Con lo que: el diámetro (d) es: $d = 5,81i^{0,87}$.

Finalmente se graficó el diámetro de los cráteres en función de una variable $c = i^{0,25} t^{0,87}$ dando la siguiente recta de la cual se extrajo su pendiente para poder expresar a:

$d = 0,86i^{0,25} t^{0,87}$. Ver Fig. 5,7.

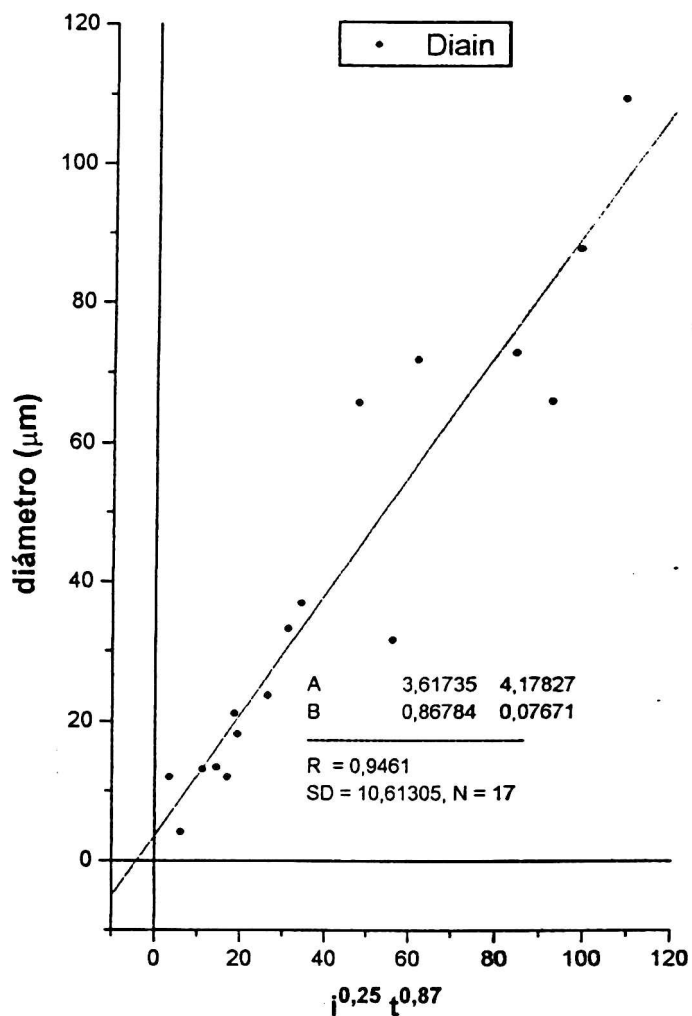


Fig. 5,7 Diámetros de cráteres en función de $i^{0,25} t^{0,87}$

La última expresión tiene nuevamente la forma de la ec. de Rajurkar (11) con lo cual la dependencia de los diámetros con la corriente queda confirmado pero también se confirma la presunción de que tanto los diámetros como los espesores se pueden explicar con los criterios que sustentan la teoría de Rajurkar.

Otro de los elementos morfológicos señalado por la bibliografía en la electroerosión de distintos materiales es la rugosidad. Es sin duda una forma rápida de caracterizar las superficies sin tener que realizar estudio microscópicos. En esta tesis se ha confirmado la relación entre las mediciones de las profundidades de los cráteres y el valor de rugosidad R_z , lo que se puede ver en la tabla VI del capítulo de resultados.

En el transcurso de esta discusión se vieron dos comportamientos para cada uno de los aspectos medidos: a bajas y a altas energías. Este hecho está vinculado

a lo afirmado en la discusión de las fisuras, donde se puso el énfasis en las propiedades elásticas del hierro y que las bajas energías aportadas por las descargas no superan el límite elástico del hierro. Los cuatro parámetros medidos están relacionados entre sí, no hay fisuras donde el cordón es delgado, donde los diámetros son pequeños y donde la profundidad de los cráteres es escasa y todo ello sucede a bajas energías.

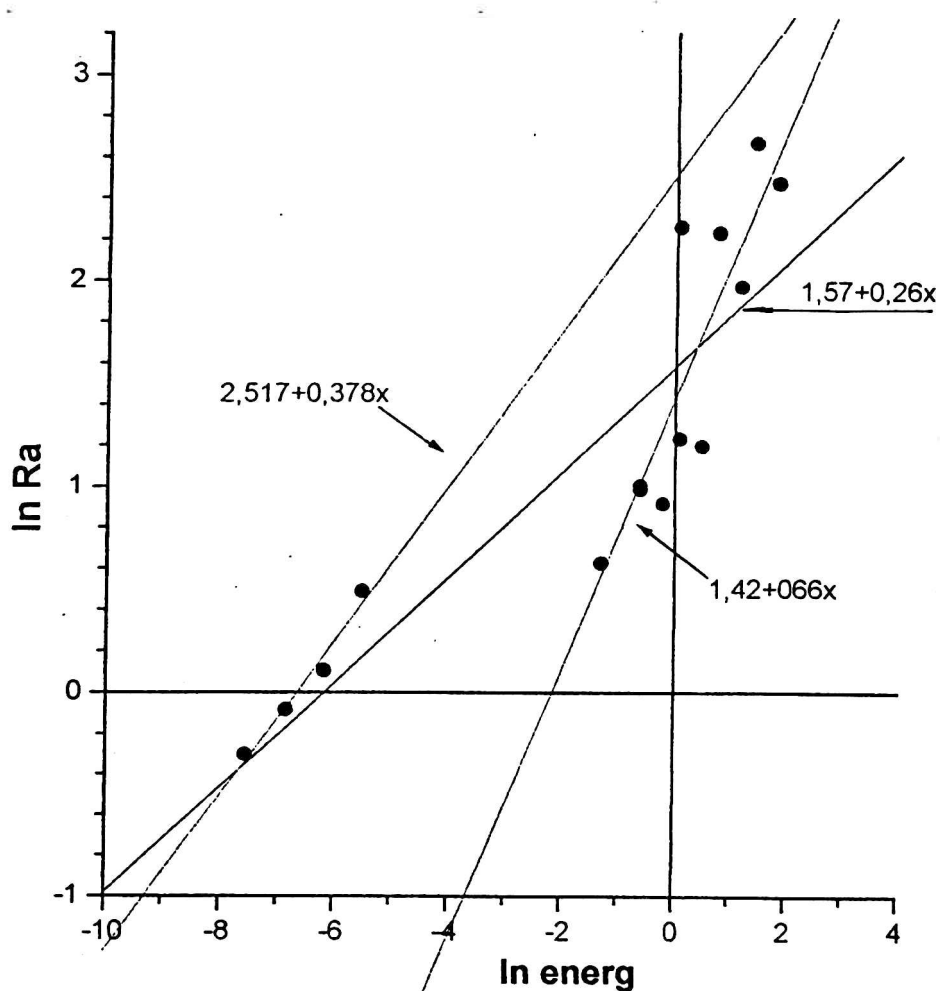


Fig. 5,8 Representación de R_a en ejes logarítmicos.

A bajas energías el cordón es delgado porque el haz de iones muy concentrado en su eje fundió poco material, lo que produce un cordón pequeño, es escasa la cantidad de líquido en la pileta y por ende escaso su movimiento dentro de la misma, ello provoca que los diámetros sean pequeño y ello implica que las profundidades y por lo tanto las rugosidades sean chicas. Y debería haber una energía a partir de la cual se genera mayor cantidad de líquido dando lugar a un mayor movimiento en la pileta provocando el efecto contrario al de las energías bajas. En el caso de las fisuras éstas se forman porque el cordón se quiebra y ello ocurre porque al solidificar el fondo del cráter estira al sólido que lo sustenta y si existe un fuerte gradiente de temperatura entre ambos no puede haber acompañamiento elástico en el enfriado con lo cual las tensiones superan el límite de rotura.

La comprobación de que los exponentes de la corriente y del tiempo no son iguales significa que las dependencias empíricas de los trabajos consultados sobre

otros materiales no se cumplen para el caso particular del electroerosionado de hierro.

Formación de Carburos

En un estudio anterior Cabanillas, Desimoni, Mercader et al., [1], encontraron que electroerosionando hierro puro en kerosene, y con una máquina basada en un circuito de descarga de un capacitor: austenita, martensita y carburos. En este estudio se ha hallado que la electroerosión de hierro puro en un medio dieléctrico como el usado previamente con descargas de forma de pulso rectangular en corriente y tensión, produce austenita, martensita y los carburos: ϵ , χ o de Hägg, el Fe_7C_3 o de Eckstrom-Adcock y la cementita. Ninguno de estos carburos, excepto la cementita, se encuentra en la literatura como producidos por el proceso de electroerosión, en nuestro anterior trabajo [1] los carburos no fueron identificados. En general, algunos autores dicen que electroerosionando aceros se forman carburos, pero sólo reportan a la cementita observada en forma metalográfica. La cementita, como se recordará, es el carburo más común que se encuentra en los procesos de transformación de los aceros, además es el compuesto que aparece en el diagrama de equilibrio Fe-C metaestable. Las técnicas con las cuales se evaluó la existencia de carburos han sido: la difracción de rayos x y la espectroscopía Mössbauer.

Consideraciones Generales Acerca de la Difracción de Rayos X.

Si se observan los difractogramas de las muestras electroerosionadas se verá que en los casos de las muestras que no pertenecen al grupo A, la cantidad de líneas es numerosa. Además existen fases en las que el contenido de carbono modifica los parámetros de red, tal es el caso de la austenita y de la martensita, como así también de algunos carburos, esto produce una incerteza adicional en la detección por difracción de rayos x de las fases aludidas. Por otra parte los haces incidente y emergente de rayos x atraviesan regiones de material donde la composición de carbono no es constante, por lo que es dable pensar que las fases detectadas tienen composiciones distintas. Otro interrogante es que con la cantidad de carbono se modifica el coeficiente de absorción másico con lo cual la profundidad de detección es también dependiente de esa concentración de carbono. Estas características de los perfiles de las líneas del difractograma son los que dificultaron la cuantificación de las fases de las muestras por el método de Rietveld.

Consideraciones Generales Acerca de los Espectros Mössbauer.

Debido a que las señales magnéticas de los diferentes carburos tienen un rango de parámetros hiperfinos que se superponen entre sí y también con las señales provenientes de los átomos de hierro de la martensita con átomos de carbono como primeros y segundos vecinos. Unido a esto la baja estadística de los espectros y al gran número de especies presentes no permitió cuantificar la cantidad de carburos formados por espectroscopía Mössbauer en forma categórica. En cambio las fases con régimen paramagnético a temperatura ambiente, como la austenita, por tener una señal Mössbauer alejada de las fases que dan señales consistentes en sextupletes magnéticos, permite una cuantificación adecuada en relación a la totalidad de la señal Mössbauer. Esta estimación del porcentaje de austenita presente no toma en cuenta la posible presencia de una pequeña cantidad de carburos superparamagnéticos que podrían haberse formado en la muestra. Un recocido de la muestra a no muy alta temperatura fomentaría el crecimiento de estos carburos paramagnéticos, permitiría descontar o descartar esa posible contribución superparamagnética.

La información proporcionada por la espectroscopía Mössbauer proviene de las primeras capas (2000Å), y la dada por difracción de rayos x, es del orden de los 5 µm. Ambas técnicas coinciden en lo que se refiere al contenido de austenita, indicando que no hay gradiente de concentración de austenita desde la superficie hasta la profundidad barrida por los rayos x.

En suma la información recogida en todo este estudio abre un espectro de interrogantes, cuyo origen se encuentra en la dinámica no lineal del fenómeno o fenómenos estudiados. Son sin duda resultados sorprendentes que aportan a la descripción de los fenómenos involucrados en la electroerosión.

Discusión de los Resultados de Fases por Agrupamiento de Muestras.

Grupo A

Cuando se presentaron los resultados de la difracción de rayos x, éstos se agruparon según la información suministrada por el análisis de Rietveld, el grupo A es el formado por las muestras S1, S3 y S18, cuyas energías son las más bajas 5×10^{-4} , 4×10^{-3} y 3×10^{-2} J con corrientes de 3,3 y 25 A y tiempos cortos: 2 y 16µs. Según los datos obtenidos por difracción de rayos x en este grupo se encontró ferrita o fase α en un 61%, austenita 34% y un 5% de carburo ϵ y trazas de martensita. Los difractogramas fueron fácilmente analizables por el método de

Rietveld, por ser los menos complicados, por lo que fueron las únicas muestras a las que se les cuantificó las fases.

En cuanto a los datos encontrados por espectroscopía Mössbauer de electrones de conversión: ferrita 32%, austenita 31% y un 37% de carburos. Este conjunto de muestras tiene una cantidad de carbono que va desde un 67% atómico en superficie, a un 40% a una profundidad de 50Å, son de cordón resolidificado delgado y sin grietas, con un espesor que va desde 0,6 a 3µm, sus diámetros varían desde 12 y 18µm, la rugosidad es también pequeña: de 0,7 a 1,6µm. La información de espectroscopía Mössbauer correspondiente a este grupo contiene tres interacciones magnéticas semejantes.

La austenita y las trazas de martensita en el grupo A.

Que en este conjunto aparezca fase γ significa que la temperatura M_s , a la que la martensita debería comenzar a producirse, es muy baja y ello se confirma por la cantidad de carbono presente en la muestra. Si el carbono hubiese estado en menor cantidad se podría haber formado martensita. Ya que la temperatura de inicio de la formación de la martensita responde a la siguiente expresión empírica, donde los porcentajes de los aleantes del hierro deben darse en peso:

$$M_s (C^\circ) = 500 - 322 (\%C) - 33 (\%Mn) - 22 (\%Cr) - 16,7 (\%Ni) - 11 (\%Si) - 11 (\%Mo) \quad (8)$$

La existencia de austenita se confirmó por espectroscopía Mössbauer, con lo que se verifica que ella también se encuentra en las primeras capas de la muestra. La existencia de trazas de martensita, mostrada por difracción de rayos X, no significa que no la hubiera en cantidad mayor porque la martensita es de difícil detección por estas técnicas, máxime si la cantidad de carbono en la martensita es pequeña.

La ferrita y la austenita en el grupo A.

La existencia de ferrita en este grupo, que no muestra indicios de cementita según los estudios de rayos x, es otro de los interrogantes que surgen de este proceso. Recién se pudo explicar la existencia de la austenita por la baja temperatura M_s , y si se hiciera uso de las curvas de enfriamiento éstas no tocarían la punta de la "nariz" con lo cual todo el material debería ser austenita. Pero este grupo contiene ferrita en cantidades importantes, 61% según lo aportado por

el análisis de Rietveld y corroborado con la espectroscopía Mössbauer de electrones de conversión.

Es esta una contradicción que lleva a pensar que la forma de explicar la formación de las fases por electroerosión se apartan de los tratamientos tradicionales, porque las velocidades de enfriamiento son muy elevadas y que deberían aplicarse otras ramas de la física.

El carburo ϵ en el grupo A.

El 5% de carburo ϵ del grupo A ha sido determinado por difracción de rayos x. Con la cantidad de datos colectados por espectroscopía Mössbauer el carburo ϵ no pudo ser aislado y reconocido por esta técnica. En el capítulo de sistemas se afirmó que la forma de obtener carburos ϵ es por el revenido de la martensita, existe otra que se observa en las fundiciones que consiste en recocer durante mucho tiempo al material. En el revenido, el carburo ϵ proviene de la reacción metaestable: $\alpha' \rightarrow \alpha' + \epsilon$ que puede realizarse en forma rápida a determinada temperatura y lentamente a otras; esta transformación se puede continuar según: $\alpha' + \epsilon \rightarrow \alpha +$ cementita, a una temperatura de $\approx 200^\circ\text{C}$ en forma más lenta, ver pág. ?. Que la formación del carburo ϵ en este trabajo se haya debido al revenido de la martensita no pudo ocurrir porque ésta no se formó por lo que se explicó arriba, además las temperaturas necesarias para producir revenido son mucho más bajas que las obtenidas por electroerosión, a no ser que se trate de calentamientos generados por descargas producidas en otro lugar. Por otra parte los revenidos son tratamientos térmicos basados en la difusión del carbono y ello requiere de tiempos prolongados, del orden de horas. Tampoco puede ser producto de un autorevenido de la martensita. Se puede pensar que hubo una transformación de ϵ hacia θ no completada pero debería haberse observado cementita θ , y este grupo es el único que carece de cementita. Estos carburos se deberían observar por microscopía electrónica de transmisión, y si hubiera martensita los carburos deberían estar dispersos dentro de placas de martensita. Si a estas muestras se las sometiera a un tratamiento térmico de $\approx 200^\circ\text{C}$ este carburo ϵ debería transformarse en $\theta + \alpha$.

Por otra parte Yakel, [31], dice que el carburo ϵ es metaestable y que puede producirse por carburización del hierro a baja temperatura: entre 170 y 250°C , [32] y [33], y por revenido de aceros con alto contenido de carbono, [34]. Según el trabajo de J. Chipman, [35], la existencia de este carburo fue sugerida por primera vez por Glud *et al.*, [36]. Hofmann y Groll, [37],

discusión

carburizando hierro por debajo de los 400°C mostraron, a un carburo desconocido más cementita Fe_3C , y carburizando por arriba de esa temperatura sólo carburo θ .

Carburo ϵ en otros grupos.

Trazas de este carburo se han observado en otras muestras, se trata de las S2, S7 y S8, donde además se vieron trazas de cementita, lo cual podría dar lugar a pensar que el carburo ϵ provino del tratamiento tradicional de revenido de la martensita el que produce ϵ y θ . Curiosamente en estas muestras no ven trazas de martensita, podría uno razonar diciendo que toda la martensita se transformó en carburo ϵ . Pero la reacción no es así, sino: la martensita de alto contenido de carbono se transforma en otra martensita de menor contenido y en carburo ϵ , para dar luego ferrita y carburo θ , si se continúan los tratamientos térmicos a temperaturas de alrededor de 400°C. Se llega nuevamente a la contradicción de los tiempos necesarios para estas transformaciones: deben ser largos y los tiempos de electroerosión no lo son. Por lo que nuevamente surge el interrogante acerca del origen de estas trazas de carburo ϵ .

Hemos observado la formación de carburos ϵ por electroerosión, su formación no puede ser explicada con las teorías ni modelos de formación de fases disponibles en la literatura.

Grupos B y C.

El grupo B es el que tiene la mayor variedad de fases. Este conjunto tiene poca cantidad de austenita y de ferrita con una cantidad muy grande de carburos, según la información obtenida por espectroscopía Mössbauer. Este conjunto se caracteriza por tener tiempos de descarga largos. Al contener cementita y poca cantidad de austenita hace pensar que se podría utilizar alguna curva de enfriamiento continuo en los diagramas CCT donde seguramente se explicarían las estructuras formadas por cementita y ferrita, es decir bainita y perlita. La falta de martensita en este grupo como en todos sugiere una M_s baja debido a la gran cantidad de carbono. En estas muestras se debería realizar un análisis metalográfico superficial seccionando capas para verificar la existencia de bainita y perlita. Estas estructuras no se revelaron cuando se estudió el cordón resolidificado. Puede ocurrir que estas estructuras se encuentren en capas delgadas muy cercanas a la superficie de la muestra.

Grupo C.

El grupo C no tiene carburos épsilon ni de Eckstrom-Adcock (Fe_7C_3) ni carburo χ , tiene trazas de martensita. A este grupo se lo ha subdividido en C1 y C2. El C1 por los resultados de espectroscopía Mössbauer se parece al grupo B, pero se diferencia de éste por el tipo de carburos que tiene. El C2 posee mayor cantidad de austenita que el C1 y que el B y menos carburos. Según los resultados de rayos X el carburo de todo el grupo C es cementita. Si las curvas CCT valieran, la curva de enfriamiento para este grupo debería ser diferente a los demás esta suposición podría sustentarse porque el grupo C, posee menor velocidad de enfriado. Son de tiempos t_0 entre 1024 y 3072 μs lo que corresponde a tiempos de enfriado entre 9800 y 29600 μs .

El carburo χ o carburo de Hägg.

La formación de este carburo no fue reportada por procesos electroerosivos. Según el trabajo de J. Chipman, [35], este carburo fue preparado por Browning *et al.* [38], tratando hierro reducido por hidrógeno con butano a 275°C. Trabajo de Hägg: Fe carburizado a 225°C, da el χ con la estructura ortorrómbica, Hägg [39]. Ambos autores afirman que este carburo χ transforma a θ calentándolo por arriba de los 500°C. La t_c de este carburo es de 247°C. Yakel, [31], también dice que este carburo es metaestable, se forma por carburización.

De acuerdo a estos detalles el carburo χ se debería haber producido, durante la electroerosión, por una carburización en una atmósfera rica en carbono (el kerosene lo es) y a bajas temperaturas. Si este modelo basado en procesos cuasiestáticos pudiera aplicarse en nuestro caso y si el tiempo no fuera tan importante, se estaría ante un carburo que alcanzó a formarse por el calentamiento originado por descargas que se produjeron fuera del lugar en cuestión. O por otro mecanismo desconocido de formación de carburos.

El carburo Fe_7C_3 , o carburo de Eckstrom-Adcock.

Tampoco este carburo se encuentra en la literatura referida a los procesos de electroerosión. Según Okamoto, [40] este carburo puede ser hexagonal (según Jack y Jack es sólo hexagonal, [41]), u ortorrómbico y se lo encuentra en los diagramas de Fe-C a alta presión, ver estos diagramas y sus referencias en el capítulo "sistema" en la pág. 3-11, y en la 3-12. La estructura ortorrómbica se obtiene distorsionando levemente la estructura hexagonal. Yakel, [31], menciona al carburo Fe_7C_3 , o carburo de Eckstrom-Adcock como metaestable, descubierto por

discusión

Eckstrom y Adcock en 1950, [42], en los restos catalíticos de los lechos fluidizados de sintetizadores de hidrocarburos.

En el grupo B se vieron trazas por difracción de rayos x del carburo de Hägg χ y el de Eckstrom-Adcock Fe_7C_3 . Las muestras pertenecientes a este grupo tienen en común el tiempo $t_0=3072\mu\text{s}$ y las corrientes cubren casi todo el espectro usado, excepto $I=25\text{A}$.

Atendiendo a lo informado en la literatura en el proceso de electroerosión de las muestras del grupo B (las mismas en las que se forma el carburo χ) debería haber un proceso en el que la presión fuera superior a la atmosférica, si es que se tomaran en cuenta los diagramas de alta presión mencionados, pero ello no es razonable porque la presión final es la normal, a no ser que durante el proceso de descargas ocurriera un aumento de presión importante y hubiera una transformación "congelada" durante el enfriamiento, hecho no reportado en los estudios del sistema a alta presión. Las variaciones de presión en la electroerosión han sido estudiadas en la formulación del modelo hidrodinámico de la electroerosión por Zolotykh [6], pero las presiones calculadas no son de la magnitud que aparecen en los diagramas.

La otra posibilidad es que en algún momento del proceso, en especial en los ciclos de enfriado se estén dando las mismas condiciones que las establecidas por Eckstrom y Adcock, es decir que exista un catalizador y un lecho fluidizado, que bien podrían ser el mismo material y las corrientes de kerosene lamiendo zonas cercanas a donde están cayendo descargas lo que daría una temperatura adecuada para la formación de estos carburos.

Puede pensarse que exista una dependencia de la formación de carburos con los procesos de enfriamiento que no sigan las reglas normales de su producción, es decir que los mecanismos sean distintos.

La hidrodinámica de la pileta líquida es la que podría explicar la existencia de los carburos y las fase α y γ en el grupo A de las muestras.

Las fases formadas.

El interrogante ante la evidencia de la formación de las fases mencionadas es por qué se han formado y cuáles son los factores físicos que provocan la variación en las cantidades de las fases.

Hubo un cambio en el sistema estudiado, se partió de hierro puro y luego de la electroerosión se obtiene un sistema Fe más carbono. Hay certeza que el carbono provino del kerosene, demostración de ello son los análisis del material de partida del fabricante dados en el capítulo experimental, y los análisis XPS presentados en el capítulo de resultados. El carbono interactuando con el hierro ha producido la austenita y las demás fases. Se hizo una experiencia electroerosionado el mismo hierro en agua y no se obtuvieron fases en los que el carbono tiene ingerencia, por ejemplo no se detectó a la fase γ , Cabanillas y Ortíz [43].

El sistema en estudio ha sido entonces el Fe-C. La metalurgia física utiliza los diagramas de equilibrio y como se ha señalado en el capítulo del "sistema" ?, se pueden barrer en ellos todos los estados conocidos de la materia, siempre y cuando que los procesos sean estables, por lo que no se incluye al plasma. Para comprender a la electroerosión y las modificaciones que en los materiales ella introduce, hay que considerar a todos los estados de la materia, incluido al discutido plasma, Nekrashevich y Bakuto, [44], Eubank, [45].

Teniendo en cuenta el diagrama de equilibrio Fe-C en la zona gaseosa, considerando que el carbono sublima a presión atmosférica a los 3826°C, y que se han encontrado temperaturas superiores a la mencionada en el canal de descarga, uno puede preguntarse si pueden existir reacciones en estado gaseoso entre los componentes del plasma que generen los compuestos observados luego del enfriamiento. El diagrama que presenta la fase gaseosa es el dado en la Fig. 2 del capítulo del Sistema Fe-C. Aparece una temperatura eutéctica de 2380°C que corresponde a una composición del 32% atómico de carbono. No se conocen las reacciones que puedan ocurrir en estos estados como para decir cuáles reacciones tienen lugar en esta etapa y luego cuáles de estos compuestos puedan incorporarse al material en los procesos de enfriamiento o de choque contra la superficie de los electrodos.

Durante su estado líquido el material continúa siendo sometido a una intensa fuente de calor, es de esperar que el comportamiento de este líquido sea alejado del equilibrio. Las propiedades de la piletta se ven fuertemente afectadas por el movimiento del fluido, y por la transferencia de calor. El flujo es impulsado por la tensión superficial, fuerzas de empuje, por fuerzas electromagnéticas y por el impacto del plasma sobre la piletta. La tensión de Marangoni, definida como el gradiente de la tensión superficial, puede llegar a ser la principal fuerza

impulsora de la convección del líquido, las velocidades también pueden ser estimadas por esta tensión de Marangoni, DebRoy David, [4].

Lo que ocurre en las piletas fundidas originadas por tratamiento láser se asemeja a la electroerosión. La vaporización durante la electroerosión ocurre en forma parecida a como sucede en los procesos de tratamientos superficiales con láser, está vinculada estrechamente con la salida del líquido y con los cambios de composición del material remanente Debroy Basu y Mundra [46]. En la soldadura por láser, DebRoy David, [4] y Debroy Basu y Mundra [45], estudian la vaporización durante el proceso de soldadura y combinan funciones de distribución de velocidades moleculares en varios lugares por encima de la superficie de la pileta con la transferencia de calor y con fenómenos de movimiento del fluido para modelar los porcentajes de vaporización de varios aleantes. Emplean un procedimiento de computación de los flujos de vaporización y condensación basados en principios de conservación de la masa, de la cantidad de movimiento y de la energía aplicados a las fases líquida y gaseosa. Principios de la dinámica de gases y fenómenos de transporte en la pileta líquida sirven como base para el cálculo de la vaporización de los aleantes. Sin embargo, la aplicación de este modelo no reproduce adecuadamente nuestros resultados de electroerosión de hierro puro. En este modelo se calcula una temperatura crítica, Basu y Debroy, [47] y cuando el centro de la pileta excede a esta temperatura tiene lugar la expulsión de líquido. Este es un modelo demasiado simplificado para poder explicar la electroerosión por descargas porque no contempla el comportamiento colectivo y azaroso de las descargas, en cambio durante la erosión por láser solamente se ha considera el aporte de una sola entrega de energía.

No conocemos la cantidad de carbono incorporada. En el líquido, constantemente en movimiento, debe haber habido una gran interacción con el carbono. Al finalizar la chispa el líquido empieza a enfriarse pero queda en contacto con un gas formado por carbono e hidrógeno. Acá se plantea la difusión del carbono e hidrógeno en hierro que está transformándose en una nueva aleación en estado líquido. Cuando la pileta solidifica alrededor de los 1500°C el dieléctrico seguirá estando en estado gaseoso rico en carbono lo que da un gradiente de concentración de carbono hacia el material. Al descender la temperatura el dieléctrico se encuentra en estado líquido y en ese estado los coeficientes de difusión pueden jugar un papel importante.

Otra fuente de penetración de carbono se presenta en la parte inferior de la pileta. Ese metal líquido está en contacto con el sólido que lo soporta o está recién solidificado y habría que estimar cuánto carbono puede ir migrando hacia esas capas. Nuevamente aparece un proceso totalmente dinámico para la incorporación de carbono que no se puede seguir con las leyes comunes de Fick. Para éstas las temperaturas de difusión son constantes, cuando se estudian los problemas de difusión se parte de sustancias cuyas composiciones son conocidas y propone una temperatura para promover el transporte de materia. Pero en los procesos difusivos experimentados de este trabajo son variables: la temperatura y las composición de las sustancias durante el proceso. En este sentido hay que tener presente la variación de los coeficientes de difusión con la temperatura y con la composición del material F. Dymont, [48], y resulta interesante desde el punto de vista de la física de la electroerosión pensar cómo pueden migrar los átomos con las temperaturas que ocurre durante la electroerosión, ver curvas de la Fig.5,13, según L. S. Darken [49] citado por H. J. Goldschmidt, [50].

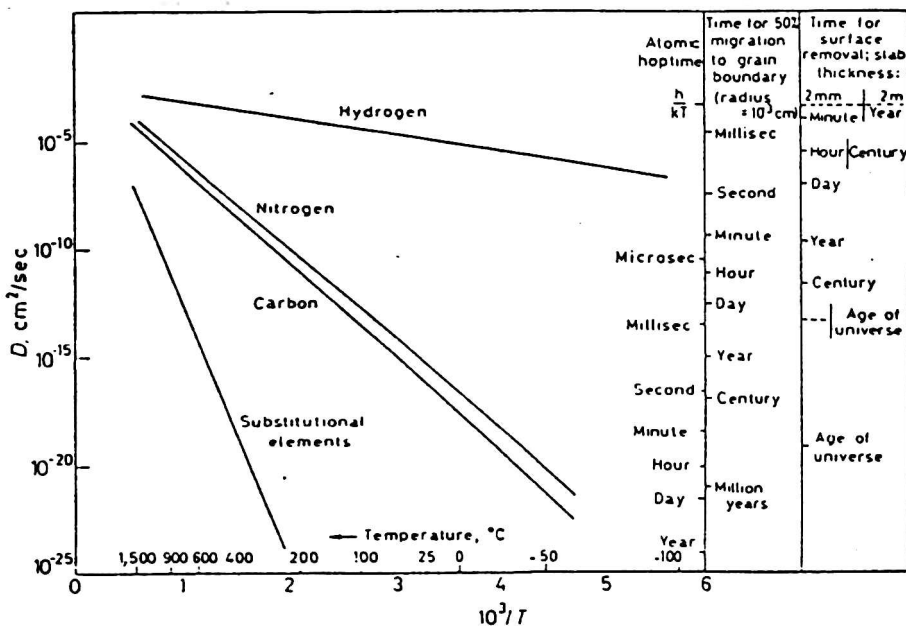


Fig.5,13 Coeficientes de difusión de elementos intersticiales en hierro

Sin embargo hay indicios de lo que puede estar ocurriendo

respecto a la incorporación del carbono: las curvas de Rebelo, [18], obtenidas por microsonda en aceros electroerosionados dan idea de la forma de la incorporación de carbono. La incorporación de carbono también se verificó con nuestros resultados XPS. Se observó una tendencia decreciente en la incorporación de carbono a distintas profundidades pero del orden de los Å ya que no se analizaron capas más profundas como las observadas por Rebelo, [18]. El estudio XPS da un indicio de cuánto carbono provino del dieléctrico y se ve cómo este disminuye con la profundidad ver gráfico en la página 4,40. Se ve también cómo aumenta la cantidad de hierro a medida que se van analizando capas más internas.

Finalmente se llega al estado sólido pero con distintas velocidades de enfriamiento, por lo que los diagramas de equilibrio no se pueden aplicar. Se sabe que los procesos de enfriamiento dan lugar a distintas fases metaestables, y que las fases se pueden predecir con ayuda de los diagramas de la S y de enfriamiento continuo. Si se tomaran esos gráficos para trazar en ellas las distintas curvas de enfriamiento se debería tener presente la composición de la aleación, es decir que en este caso se debería dar las cantidades de hierro y carbono, y nuevamente se introduce un nuevo problema ya que la composición varía en función de la profundidad y no se conoce con exactitud. En este estudio se observó que la cantidad de carbono superficial es bastante elevada, en el orden de 45% atómico a los 20Å de profundidad como promedio de todos los casos analizados.

Estimación de las Velocidades de Enfriamiento.

Teniendo en cuenta un cálculo elemental a partir de la aplicación de la ecuación de difusión del calor, se tiene la siguiente solución para una capa semiinfinita con una fuente de calor tipo escalón:

$$T(0, t) = \begin{cases} \frac{2F_0}{K} \sqrt{\frac{kt}{\pi}} & 0 < t < t_0 \\ \frac{2F_0}{K} \sqrt{\frac{kt}{\pi}} [\sqrt{T} - \sqrt{t-t_0}] & t \geq t_0 \end{cases} \quad (9)$$

con la cual se puede estimar la velocidad de enfriamiento,

La ecuación puede ser aplicada en el centro del cráter en dos tiempos distintos: el primero cuando cesa la descarga, es decir cuando $t=t_0$ y el segundo cuando t es tal que la temperatura del mismo punto ha alcanzado la temperatura ambiente. Realizando el cociente entre las ecuaciones aplicadas en los mencionados tiempos se obtiene:

$$\frac{T(r_f, t_0)}{T(r_f, t-t_0)} = \frac{T_f}{T_a} \quad (10)$$
$$\frac{\sqrt{t_0}}{(\sqrt{t}-\sqrt{t-t_0})} = \frac{1809}{300} \approx 6$$

con su resultado aproximadamente igual a seis.

Graficando la expresión de la última ecuación para los distintos tiempos t_0 de duración de las descargas se determinó el tiempo t al cual se alcanza la temperatura ambiente, es decir cuando se interseca a la recta $y=6$.

Los resultados numéricos obtenidos fueron resumidos en la Tabla IV,

Tabla IV Tiempos y velocidades de enfriado.

t_0 (μs)	t de enfriado (μs)	velocidad de enfriado 10^6 Ks^{-1}
2	20	75,8
16	155	9,78
1024	9810	0,15
2048	19700	0,077
3072	29570	0,051

En la misma tabla se calcularon las velocidades de enfriamiento considerando una variación de temperatura de 1536 K.

La explicación por altas velocidades de enfriamiento.

Ya se ha manifestado que las velocidades de enfriamiento son elevadas por ello se debe considerar lo manifestado por Porter y Easterling, [51], acerca de la supresión del equilibrio entre las fases sólido-líquido, ver capítulo del sistema en pág.3-5. Esta supresión trae a consideración toda una forma de ver las transformaciones que ocurren desde la óptica de los procesos tales como los que consideran solubilidades extendidas en los enfriados por aplastamiento.

Con este tipo de procesos de enfriamientos rápidos, Cohen y Ruhl, [52], obtuvieron una fase hexagonal compacta distinta al carburo ϵ que fue estudiada por difracción de electrones y espectroscopía Mössbauer por Dubois y Le Caer [53]. Aunque esta fase no fue detectada en este trabajo, se cree que los procesos de alta velocidad de enfriamiento, en los que no son válidas las curvas TTT y CCT son el ámbito en el que se deberían explicar la formación de los carburos por electroerosión.

Cementita y Agujas.

Massarelli y Marchioni, [9] afirman que la zona blanca consiste de una matriz austenítica con una fina distribución de carburos, que no identifican, o en una estructura de ledeburita como lo que sucede en algunos aceros. Muestran una micrografía obtenida por SEM donde se ve una distribución de carburos con formas aciculares y globulares dentro de una zona austenítica. No informan qué valores de energía fueron utilizados.

Las formas aciculares son también mencionadas por Mamalis, [16], muestran su aparición en aceros en la micrografía de la Fig. 10 de [16]. Estos investigadores confirma que la zona blanca está formada por un patrón general de austenita y carburos dispersados en ella o en una estructura de ledeburita como lo que sucede en algunos aceros. P. A. Jacquet y otros, [11] estudiando aceros con cantidad media de carbono, también identifican en la zona "perturbada" cementita en forma globular dentro de una matriz austenítica, con presencia probable de cementita con forma de agujas o plaquetas.

Las agujas que se mencionan en el capítulo de resultados bien podrían ser de cementita. Las agujas observadas en este trabajo no se revelaron por ataque químico y sólo se detectaron en la superficie de las muestras S7 (6,6A;3072 μ s); S16 (6,6A;2048 μ s) y S17(25A;1536 μ s). Son muestras electroerosionadas con chispas de alta energía, en la muestra S7 la información proporcionada por difracción de rayos x confirma la existencia de cementita, y se supone que las demás, por el bajo nivel de la energía de descarga deberían también tener cementita. Lo extraño es que la forma acicular no se haya visto en otras muestras en las que la cementita se ha observado por difracción de rayos x. Y la cementita ha sido la fase común a todas las muestras excepto las que constituyen el grupo A (S1, S3 y S18).

Calentamiento alejado y a baja temperatura.

Para poder explicar la permanencia a temperaturas bajas de ciertas zonas de la superficie en proceso de electroerosionado, se puede realizar el siguiente razonamiento:

Suponer que ha habido siete descargas consecutivas o no que han producido siete cráteres como lo señala la Fig.5,14, y que el cráter central haya sido el primero en formarse.

En el cráter central hubo entonces seis oleadas consecutivas de calor. Supóngase también que la próxima serie de descargas se produzca en sólo tres de las seis crestas formadas por la intersección de las paredes de los cráteres, en este caso

el cráter central volvería a recibir seis oleadas de calor, esta vez más intensas y se transformaría en una cresta. Es decir el cráter inicial es ahora una cresta que se ha calentado a temperaturas que para inducir carburizaciones no deberían ser altas. El inconveniente de este modelo es que la producción de descargas es azarosa por lo que resulta difícil imaginarse que las descargas tengan un orden como el propuesto, también pudo haberse propuesto que dada la primer descarga,

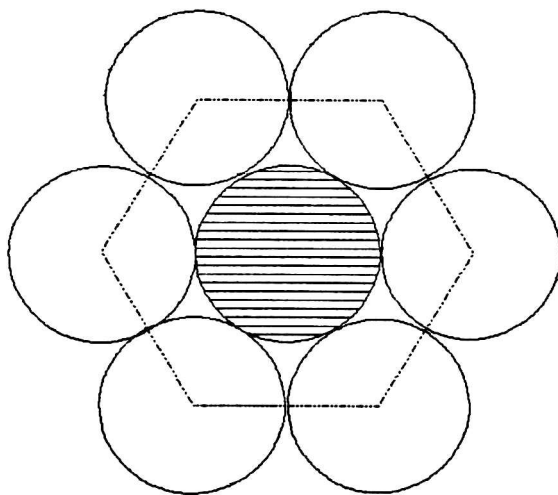


Fig.5,14 Esquema de las Seis Crestas.

las siguientes se produjeran a lo largo de una circunferencia de radio tal que en su centro definido por la primer descarga, la temperatura llegue a valores de carburización.

Carburización en superficies delgadas.

La física de superficies podría ser dar una explicación a la formación de la carburización en capas delgadas, a pesar de que las capas donde se producen los carburos son del orden de los micrones. Evidentemente los argumentos utilizados para la explicación de la formación de carburos no alcanzan. Proviene de ramas del conocimiento de la física del sólido. Los efectos que la electroerosión produce en el sólido tienen lugar en las capas exteriores de las muestras que están en contacto con otros medios: líquido, vapor y plasma a través de su superficie. Esta interfase modifica, al menos localmente, las propiedades cambiantes de la muestra y es a través de ella que interactúa con el exterior. Hay una termodinámica clásica y una termodinámica estadística de las superficies, y aspectos cristalográficos de los átomos que componen las superficies. Las propiedades vibracionales son también modificadas, y fundamentalmente las estructuras electrónicas son influidas por las superficies. Y las superficies que adsorben otras especies alteran las propiedades superficiales, Desjonquères y Spanjaard, [54].

Incorporación de Cobre a las Muestras Electroerosionadas.

La tabla I del artículo de Massarelli y Marchioni [10] resume los porcentajes de cobre y de carbono encontrados en la capa blanca. Los datos correspondientes a la detección de cobre al electroerosionar Fe con herramienta de cobre empleando un tiempo de descarga $t_0=133\mu\text{s}$ y una tensión de 100V van desde 0,64 a 5,4 % en peso.

discusión

Mamalis y otros, [16], también detectaron señales de cobre por medio de difracción de rayos x. El cobre provino de la herramienta y electroerosionaron acero C 45, afirman que la cantidad de cobre fue de 1,6% en peso, pero pudo haberse confundido con la austenita, como en principio sucedió en este trabajo.

La presencia de cobre en este estudio se dio en sólo dos muestras: de baja energía y con poco tiempo de duración de las descargas 2 μ s. Los porcentajes máximos fueron de 16% atómico a 50Å de profundidad, comparado con la duración de las descargas empleada por Massarelli y Marchioni, [9], es relativamente pequeña. No se tienen datos disponibles de otras muestras a otros tiempos del orden de los usados por Massarelli y Marchioni por lo que por ahora se puede decir que la incorporación de cobre se debe a un efecto de electroerosión de la herramienta que ocurre siempre, pero que a cortos tiempos provoca la incorporación de átomos de cobre en la pieza. Llama la atención que no se hayan detectado en otros casos a tiempos mayores lo cual hace pensar que otro efecto debe estar presente. De manera tal que el cobre no llegue a quedarse en la muestra, ya sea porque no alcanza a ésta o porque es expulsado de la pileta líquida por ser de menor punto de fusión y evaporación que el hierro, cuando la duración de la descarga es mayor. La temperatura de fusión y de evaporación del cobre son respectivamente: 1083 y 2595°C siendo las del hierro 1536 y 2862°C. El cobre debería ser bombardeado por electrones porque se electroerosiona menos. Esto coincide con la polaridad de la herramienta que ha sido positiva y la pieza electronegativa.

Bibliografía.

- [1] E. D. Cabanillas, J. Desimoni, G. Punte, and R. C. Mercader. "Phase transformations caused by spark planing of α -Fe surfaces" *Journal of Applied Physics*, 78 (1995) 2372.
- [2] B. R. Lazarenko and N. I. Lazarenko, *Physics of the Spark Method of Machining Metals*, Moscú, TsBTI MÉP, 1946.
- [3] B. R. Lazarenko and N. I. Lazarenko, *Machine Tools Cutt. Tools*, Moscow, 17, 8, (1946); and 18, 4, (1947).
- [4] J. A. James y C. J. Milner *J. of Sci. Instrum.* 30, 386, (1953).
- [5] T. DebRoy y S. A. David; "Physical processes in fusion welding" *Review of Modern Physics*, 67 1 (1995) pg. 85-112.
- [6] T. Debroy; S. Basu and K Mundra; "Probing Laser Induced Metal Vaporization by Gas Dynamics and Liquid Pool Transport Phenomena"; *J. Appl, Phys* 70 (3) (1991) 1313-1319.
- [7] B. N. Zolotykh, *Ixvest. Akad. Nauk, URSS I* 38 (1957).

- [8] K. P. Rajurkar y S. M. Pandit; "Quantitative Expressions for Some Aspects of Surface Integrity of Electro Discharge Machined Components" J. Engn. for Industry. 106 171-177 (1984).
- [9] R. Snoeys and F. Van Dyck. "Investigations of EDM Operations by Means of Thermo-Mathematical Models" Annals of the CIRP 20(1) (1971) 35-36.
- [10] L. Massarelli y M. Marchionni; "Morphology of spark-affected surface on pure iron and steels by electro-discharge machining", Metals Technology, (February 1977), 100-107.
- [11] H. Opitz; Microtecnic 13(1959)147.
- [12] P. A. Jacquet y otros, Mém. Sci. Rev. Mét.. 63(1966)497.
- [13] Lloyd y Warren; "Metallurgy of spark-machined surfaces", Journal of The Iron and Steel Institute, (March 1965), 238-247.
- [14] I. A. Bucklow y M. Cole; "Spark-machining", review, Metallurgical Reviews, 14(135), 103-118, (1969).
- [15] V. A. Belyanin; Metallvedenie i Term. Obrabot. Metallov, 1 (1958) 55
- [16] M. M. Barash;; Met. Eng. Q. 5 4(1965)48.
- [17] A. G. Mamalis, G. C. Vosniakos, N. M. Vaxevanidis y J. Prohászka; "Macroscopic and Microscopic Phenomena of Electro-Discharge Machined Steel Surfaces...; Journal of Mechanical Working Technology, 15 (1987) 335--356.
- [18] J. C. Rebelo, A. Morao Dias, D. Kremer and J. L. Lebrun. "Role of EDM Machining parameters on Surface integrity of Martensitic Steels for Mould Industry" V Intl. Conf. on Residual Stress ICRS Linköpin, Suecia Junio 1997.
- [19] L. C. Lim; L. C. Lee; Y. S. Wong y H. H. Lu, Solidification microstructure of electrodischarge machined surfaces of tool steels"; Mat. Sci. and Tech. 7 (March 1991) 239-248.
- [20] L. E. Samuels. J. Inst. Metals 91, 191(1963).
- [21] G. R. Wilms and J. B. Wade, Metallurgia 54, 263, (1956).
- [22] P. F. Thomson; "Surface Damage in Electrodischarge Machining", Mat. Sci. and Tech. 5 (1989) 1153-1157.
- [23] l. C. Lee; L. C. Lim; V. Narayanan y V. C. Venkatesh. "Quantification of Surface Damage of Tool Steels after EDM"; Int. J. Mach. Tools Manufact. 28(4) 359-372 (1988).
- [24] S. M. Pandit and S. M. Wu; Proc.Int'l Conf. -in Prod. Eng. Part I, Tokyo, Japan pp 82-87.
- [25] S. M Pandit y K. P. Rajurkar; "A Stochastic Approach to Thermal Modeling Applied to Electro-Discharge Machining"; J. Heat Transfer; 105, (1983), 555-562.

- [26] S. M Pandit y K. P. Rajurkar; "Prediction of Metal Removal Rate and Surface Roughness in Electrical Discharge Machining"; Proceedings of the 10th NAMRC, (1982) 444-450.
- [27] B. A. Krasnyuk; Electrosark Machining of Metals, 3(1957)110, Consultants Bureau, N. Y. 1965.
- [28] L. S. Palatnik y A. A. Levchenko; Kristallografiya, 3, 612-616, (1958).
- [29] Y. Kimoto; Inst. Elec. Eng. Japan J. 82, 530-536(1962).
- [30] M. M. Bruma; Bull. Soc. Franc. Elec.; 1, 840-847, (1960).
- [31] H. L. Yakel; "Crystal Structures of Stable and Metastable Iron-containing Carbides"; Int. Metals Rev. 30(1)17-39(1985).
- [32] S. Nagakura; J. Phys. Soc. Jpn. 14 186 (1959).
- [33] P. Lesage-Bourdon y A. Michel; C. R. Hebd. Séances Acad. Ser. Sci. B, Ser. Phys, 249 1675 (1959).
- [34] H. W. King y S. G. Glover; J. Iron Steel Inst. 193 123 (1959).
- [35] J. Chipman, Metal Handbook, ed. N08 (1989).
- [36] W. Glud, K. V. Otto y H. Ritter; Ber GesKohlenttech 3 40(1929).
- [37] U. Hofmann y E. Groll; Z. Anorg. Allegm. Chem. 191 914(1930).
- [38] L. C. Browning, T. W. DeWitt y P. h. Emmeett; J. Am. Chem. Soc. 72 4211-4217(1950).
- [39] G. Hägg; Z. Kristallogr; 89 92(1934).
- [40] H. Okamoto, ASM International; J. of Phase Equilibria 13 5 (1992) 543-565.
- [41] D. H. Jack y K. H. Jack; "Carbides and Nitrides in Steel", Mat. Sci. Engn. 11(1973)1-27.
- [42] H. C. Eckstrom y W. A. Adcock; J. Am. Chem. Soc. 72 1042 (1950).
- [43] M. Ortíz y E. D. Cabanillas. "Tensiones Residuales en Hierro Cortado por Electroerosión"; Jornadas de la Sociedad Argentina de Materiales, Jujuy, (1996).
- [44] I. G. Nekrashevich e I. A. Bakuto, "Present State of the Theoretical Concepts of the Electric Erosion of Metals", Electrosark Machining of Metals, 3 edited by B. A. Krasnyuk; Consultants Bureau, N.Y. pg.17(1965).
- [45] P. T. Eubank; M. K. Patel; M. A. Barrufet and Bozkurt; "Theoretical Models of the Electrical Discharge Machining Process...."; J. App. Phys. 73(11), (1993)7900-7909.
- [46] (K. Mundra and T. DebRoy (Welding Jour. January 1993 pgs.1s-9s.)
- [47] S. Basu y T. DebRoy, J. Appl. Phys. 72, (1992) 3317.

- [48] F. Dymont, conversación privada, (1997).
- [49] L. S. Darken, "The Physical Chemistry of Metallic Solutions and Intermetallic Compounds, Vol. 2, London (H.M. Satioteri Office) 1959.
- [50] H. J. Goldschmidt, "Interstitial Alloys", London, Butterworths, 1967.
- [51] D. A. Porter y K. E. Easterling, "Phase Transformations in Metals and Alloys". p. 152. Chapman & Hall, 2ª edición, 1992.
- [52] R. C. Ruhl y M. Cohen, "Splat Quenching of Iron-Carbon Alloys", Trans. Metall. Soc. AIME, 245(2) (Feb.1969),241.
- [53] J. M. Dubois y G. Le Caer, Acta Met. 25, 609-618 (1977).
- [54] M. C. Desjonquères y D. Spanjaard, "Concepts in Surface Physics"; Springer 2nd Ed. (1995).

Capítulo 6.

Conclusiones.

En este estudio se ha confirmado que la electroerosión de hierro puro, en un medio dieléctrico como el kerosene y con herramienta de cobre, produce una importante incorporación de carbono.

Morfológicamente fue observado que cuando se electroerosiona hierro puro los bordes de grano en la matriz no se modifican, y las fisuras sólo se encuentran en la zona resolidificada sin propagarse a la matriz. Hasta una energía $E = 0,27$ J el cordón no presenta fisuras.

Se ha podido establecer que la medida del espesor de la zona resolidificada depende de la duración de la descarga y de su corriente con distintos exponentes de la siguiente forma:

$$\text{espesor} = 0,24 t_0^{0,55} I^{0,29} \quad (1)$$

Se ha determinado que la expresión de los diámetros responde a una función exponencial de la corriente y la duración de la descarga con distintos exponentes.

$$\phi = 0,86 t_0^{0,87} I^{0,25} \quad (2)$$

Ninguna expresión que contenga una función exponencial con la energía puede dar cuenta de estas observaciones.

Se determinaron dos regímenes de formación de fases: para energías menores que 0,5 J se observó ferrita, austenita y sólo carburo Fe_2C , o ϵ . Por encima de este umbral se observó la aparición de otro carburo: Fe_3C o cementita que en algunos casos fue acompañada por el carburo Fe_5C_2 , χ o de Hägg; el carburo Fe_7C_3 , o de Eckstrom-Adcock y el ϵ .

Agradecimientos.

Al Departamento de Materiales de la Comisión Nacional de Energía Atómica, por haberme dado todas las facilidades materiales para realizar este trabajo.

A mi director de tesis: Roberto, por su enorme ayuda y entusiasmo en la realización de este trabajo de investigación que partió de cero y hoy da lugar a este trabajo.

A mi codirectora Judith, por su estudio meticuloso de los aspectos teóricos de esta tesis.

Al Dto. de Física de la Facultad de Ciencias Exactas de la Universidad Nacional de La Plata, por ser el lugar donde aprendí y por ser también el lugar donde se realizaron las tareas de análisis Mössbauer y de difracción de rayos x.

A la Dra. Graciela Punte por sus horas de análisis de Rietveld y a R. Viña por sus difractogramas.

Al laboratorio de XPS del Dto. de Materiales de la CNEA por realizar las mediciones de XPS.

A la Dra. Fanny Dymont por sus pacientes conversaciones, apoyo en la realización de este trabajo.

Al Ing. Alfredo Hey por sus valiosas indicaciones.

Las microscopistas por ser tan pacientes y soportar largas sesiones de observaciones.

Al personal de metalografía del Departamento de Materiales de la Comisión Nacional de Energía Atómica, por su colaboración y discusión de técnicas de pulido y conservación de bordes de probetas.

A las bibliotecarias por su tolerancia en la búsqueda de tanta bibliografía.

Al ing. Guillermo Anteri, por su interés en la discusión de los resultados acerca de la obtención de carburos.

A Maruja por las tensiones residuales que no llegamos a escribir y analizar.

A los rugosimetristas.

A Ilex paraguayensis, by Saint Hillaire, compañera de tantas soledades.

A la música, domadora de fieras.

A los que sin estar aquí debieran, por mi omisión involuntaria.

A mi familia: Purificación, María Laura, Miriam Eugenia y Mercedes Cecilia por todas las horas no dedicadas. Y por su apoyo.