

# UNIVERSIDAD NACIONAL DE CÓRDOBA

Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales

Doctorado en Ciencias de la Ingeniería

Tesis Doctoral



Estudio y caracterización del efecto del Cu, del Mn y  
del Si en las transformaciones de fase en estado sólido  
de las fundiciones esferoidales eutécticas

Autora: Ing. Laura Noel García

Director: Dr. Fernando Diego Carazo

Marzo de 2019



Estudio y caracterización del efecto del Cu, del Mn y  
del Si en las transformaciones de fase en estado sólido  
de las fundiciones esferoidales eutécticas

*por*

Ing. Laura Noel García

Dr. Fernando Diego Carazo

Director

Comisión Asesora:

Dr. Fernando Diego CARAZO

FI – UNSJ

Dr. Luis GODOY

FCEFyN – UNC

Dr. Carlos OLDANI

FCEFyN – UNC

*Esta Tesis fue enviada a la Facultad de Ciencias Exactas Físicas y Naturales de la  
Universidad Nacional de Córdoba para cumplimentar los requerimientos de  
obtención del grado académico de Doctor en Ciencias de la Ingeniería.*

Córdoba, Argentina

Marzo de 2019





UNC

UNIVERSIDAD NACIONAL DE CORDOBA

Facultad de Cs. Exactas, Fisicas y Naturales

ACTA DE EXAMENES

Libro: 00001

Acta: 04663

Hoja 01/01

LLAMADO: 1

27/03/2019

CATEDRA - MESA:

DI002 TESIS DOCTORADO EN CIENCIAS DE LA INGENIERIA

NUMERO	APELLIDO Y NOMBRE	DOCUMENTO INGRESO COND.	NOTA	FIRMA
35122301	GARCIA, Laura Noel	DNI: 35122301 2017 T	APROBADA	<i>[Signature]</i>

*[Signature]* *[Signature]*

BOERI, Roberto Enrique - GREGORUTTI, Roberto - BUSO, Esteban - OLDANI, Carlos - SCHNEITER, Matias -

Observaciones:

Córdoba, \_\_\_/\_\_\_/\_\_\_-

Certifico que la/s firma/s que ha/n sido puesta/s en la presente Acta pertenece/n a: Roberto E. Boeri

Inscriptos   
 Ausentes   
 Examinados   
 Reprobados   
 Aprobados  
21/03/2019 11:00:28

Libro/Acta: 0000104663

Hoja: 01/01



*A Cristian.*

*Por los proyectos emprendidos juntos.*

*Y por los que vendrán.*



# Agradecimientos

El mundo es más difícil para los idealistas, pero más fácil cuando nos encontramos en el camino con otro de ellos. Fernando, no tengo más que infinitas palabras de agradecimiento para vos, que me recibiste y guiaste exhaustivamente durante este período que transitamos juntos. Gracias por la inspiración, por los consejos, por las discusiones académicas -y también personales-, que me hicieron crecer como profesional -y como persona-. Ojalá que sigamos transitando juntos hacia el equilibrio, y lo hagamos como equipo, junto con Juan, Leandro y Virginia, mi ingeniera favorita. Sin ella tampoco podríamos haber convergido. Gracias Virginia por sumarme a este tren.

Gracias a Luis Godoy y a Luis Oldani, miembros de mi comisión asesora de tesis.

A Verónica Gargiulo y Francisco Garces, que hicieron todo lo que estuvo a su alcance para que pudiera seguir en el camino de la investigación.

A CONICET, por la beca doctoral brindada. A mis directores de beca, Patricia Dardati y a Manuel Sánchez. A la SECITI, por el apoyo económico para mi viaje al INP en Toulouse, Francia, y al congreso de CALPHAD en Querétaro, México.

A Francisco Alba Juez, por aceptarme en el Instituto de Mecánica Aplicada y por las grandes enseñanzas. A Jacques Lacaze, por guiarme en el uso de Thermo-Calc.

A Alfredo Tolley, por su gran paciencia y horas de dedicación para capturar interfaces y laminillas. A Marcos Sade, por las palabras de motivación y por la transferencia única de conocimientos.

A Adrián Boccardo, por su paciencia infinita y actitud siempre servicial.

A Marcela Saavedra, Edwin Barragán y David Rondón, tres grandes amigos que me dejó el Instituto Balseiro.



# Resumen

En esta tesis se organizaron una serie de estudios que fueron abordados experimentalmente y mediante cálculos termodinámicos con el fin de explicar el modo en que los aleantes actúan sobre las transformaciones en estado sólido, y, consecuentemente en los porcentajes de microconstituyentes presentes en la matriz de las fundiciones nodulares en condiciones *as-cast*. En lo que concierne al primer aspecto, se efectuaron microanálisis sobre muestras de tres composiciones distintas mediante el uso de diversas técnicas experimentales -microsonda de electrones, microscopía electrónica de barrido y de transmisión- en razón de la resolución requerida en cada caso. Estos se concretaron sobre muestras *as-cast* y sobre otras sometidas a enfriamientos continuos a diferentes velocidades -calorimetría diferencial de barrido- y a enfriamientos interrumpidos -dilatometría-. En el segundo, se calcularon distintos diagramas multicomponentes bajo condiciones de equilibrio (equilibrio local con y sin partición) y de paraequilibrio, utilizando el software Thermocalc y la base de datos TCFE8. Los resultados experimentales fueron integrados con los cálculos termodinámicos, para lo cual fue necesario su postproceso y la construcción de diagramas pseudobinarios (isopleetas e isotermas).

Como resultado, pudo avanzarse en la comprensión del efecto de las microsegregaciones de Cu, Mn y Si sobre la transformación de la austenita en las FGE. Particularmente pudo vincularse la transición local entre los sistemas estable y metaestable, y la extensión de los halos de ferrita en la matriz, y explicar las distintas extensiones de los halos en función de la concentración de aleantes. Asimismo, estas microsegregaciones pudieron relacionarse con la posibilidad de que la ferrita pueda nuclear tan pronto se alcanza el límite superior del intercrítico eutectoide estable, favorecida por

las altas concentraciones de Si alrededor de los nódulos, y justificarse la presencia de ferrita creciendo en forma aislada en la matriz de FGE con alto contenido de aleantes. Pudo verificarse que el avance de la transformación ferrítica a velocidades típicas de colada ocurre bajo un modo de paraequilibrio, dejando en claro las limitaciones que conlleva estudiar este fenómeno utilizando diagramas de equilibrio y contemplando la composición nominal de la aleación. Se comprendió el efecto conjunto del Mn y el Cu como elementos perlitizantes, en base a su impacto sobre las temperaturas críticas y a su partición entre las láminas de ferrita y cementita de la perlita. En las FGE con alto contenido de Cu, se hallaron precipitados nanométricos en la ferrita y rodeando a las láminas de cementita, que explican el detrimento en algunas de las propiedades mecánicas de las FGE perlíticas.

La investigación realizada supone un avance en la comprensión del efecto de los aleantes en las transformaciones en estado sólido en las FGE. Se demuestra la importancia de combinar herramientas experimentales y de cálculo termodinámico para explicar el efecto de los aleantes en las microestructuras que resultan de la solidificación de estas fundiciones.

**Palabras clave:** FUNDICIONES DE GRAFITO ESFEROIDAL, MICROSEGREGACIONES DE Cu, Mn Y Si, PRIMERAS Y ÚLTIMAS ZONAS EN SOLIDIFICAR, INTERCRÍTICOS EUTECTOIDE ESTABLE Y METAESTABLE

# Abstract

In this thesis, a series of studies were approached experimentally and by means of thermodynamic calculations in order to explain the way alloying elements act on solid-state transformations, and, consequently, on the final percentages of microconstituents in the matrix of as-cast graphite cast irons. Regarding the first aspect, microanalysis was carried out on samples of three different compositions by using various experimental techniques -EPMA, SEM and TEM- because of the resolution required in each case. These were carried on textit as-cast samples and on others cooled at different rates -DSC- and quenched from different temperatures -dilatometry-. Concerning thermodynamic calculations, different multicomponent diagrams were generated under equilibrium conditions (local equilibrium with and without partitioning of substitutional elements) and para-equilibrium, using the Thermocalc software and the TCFE8 database. The experimental results and thermodynamic calculations were integrated by post-processing and constructing pseudo-binary diagrams (isopleths and isotherms).

As a result, progress could be made in understanding the effect of Cu, Mn and Si microsegregations on the transformation of austenite in SGI. Particularly, the local transition between the stable and metastable systems could be linked to the extension of the bull-eye ferrite, and it was possible to explain the different extensions of ferrite as a function of the alloy concentration. Also, these microsegregations could be related to the stability of ferrite at the upper temperature of the intercritical stable eutectoid and to the presence of ferrite growing in isolation. It could be verified that the progress of the ferritic transformation at typical casting rates occurs under a para-equilibrium mode, evidencing the limitations involved in studying this phenomenon

using equilibrium diagrams with the nominal composition of the alloy. The joint effect of Mn and Cu as pearlite-promoter elements was justified based on their impact on critical temperatures and their partition between the ferrite and pearlite cementite lamellas. In the SGI with high Cu content, nanometric precipitates were found in the ferrite and surrounding the cementite sheets, which explain the detriment in some of the mechanical properties of the perlitic alloys.

The carried out research represents an advance in the understanding of the effect of the alloys in solid-state transformations. The importance of combining experimental and thermodynamic calculation tools to explain the effect of alloying on the microstructures resulting from the solidification of spheroidal graphite castings is demonstrated.

**Keywords:** SPHEROIDAL GRAPHITE CAST IRON, Cu, Mn AND Si MICRO-SEGREGATIONS, FIRST AND LAST TO FREEZE REGIONS, STABLE AND METASTABLE INTERCRITICAL EUTECTOID

# Resumo

Nesta tese, uma série de estudos foi organizada para explicar como as ligas atuam nas transformações do estado sólido e, conseqüentemente, nas percentagens finais de microconstituintes na matriz de ferros fundidos em bruto. Cada uma das experiências que constituem esta tese, foram abordadas experimentalmente e por meio de cálculos termodinâmicos. Em relação ao primeiro aspecto, a microanálise foi realizada em amostras de três diferentes composições, utilizando-se várias técnicas experimentais -EPMA, SEM e TEM-, devido à resolução requerida em cada caso. Estes foram transformados em amostras de *as-cast* e em outros resfriados em diferentes taxas -DSC- e temperados em diferentes temperaturas -dilatometria-. Com relação aos cálculos termodinâmicos, diferentes diagramas multicomponentes foram gerados sob condições de equilíbrio (equilíbrio local com e sem partição de elementos de liga) e para-equilíbrio, utilizando o software Thermocalc e a base de dados TCFE8. Os resultados experimentais e os cálculos termodinâmicos foram integrados por pós-processamento e construção de diagramas pseudo-binários (isopleto e isoterma).

Como resultado, pode-se avançar no entendimento do efeito das microsegregações de Cu, Mn e Si na transformação da austenita em ferros fundidos. Particularmente, a transição local entre os sistemas estável e metaestável poderia estar ligada à extensão da ferrita “olho de boi”, e foi possível explicar as diferentes extensões de ferrita como uma função da concentração da liga. Além disso, essas microsegregações podem estar relacionadas à estabilidade da ferrita na temperatura superior do eutetóide estável intercrítico e à presença de ferrita crescendo isoladamente. Pode-se verificar que o progresso da transformação ferrítica a taxas típicas de fundição ocorre sob um modo

de para-equilíbrio, evidenciando as limitações envolvidas no estudo desse fenômeno e usando diagramas de equilíbrio com a composição nominal da liga. Além disso, o efeito conjunto de Mn e Cu como elementos promotores da perlita foi justificado com base no seu impacto nas temperaturas críticas e sua partição entre as lamelas de cementita, ferrita e perlita. No ferro fundido com alto teor de Cu, precipitados nanométricos foram encontrados na ferrita e ao redor das placas de cementita, o que explica o prejuízo em algumas das propriedades mecânicas das ligas perlíticas.

A pesquisa realizada representa um avanço no entendimento do efeito das ligas nas transformações de estado sólido. É demonstrada a importância da combinação de ferramentas de cálculo experimentais e termodinâmicas para explicar o efeito da liga sobre as microestruturas resultantes da solidificação de ferros fundidos nodulares.

**Palavras chave:** FERRO FUNDIDO NODULAR, MICROEGREGAÇÕES DE Cu, Mn E Si, PRIMEIRA E ÚLTIMA ZONAS PARA SOLIDIFICAR, INTERCRÍTICO EUTECTÓIDE ESTÁVEL E METASTÁVEL

# Índice de símbolos y abreviaturas

$\alpha$	Ferrita
$\alpha + \theta$	Perlita
$\gamma$	Austenita
$\theta$	Cementita
$T_{\alpha}^{\circ}$ y $T_{\alpha}$	Límite superior y límite inferior del intercrítico eutectoide estable
$T_p^{\circ}$ y $T_p$	Límite superior y límite inferior del intercrítico eutectoide metaestable
DSC	Calorimetría diferencial de barrido <i>Differential scanning calorimetry</i>
EDS	Espectrometría de dispersión de energía de rayos X <i>Energy-dispersive X-ray spectroscopy</i>
EL	Equilibrio local
ELCP	Equilibrio local con partición
ELSP	Equilibrio local con partición despreciable
EPMA	Microsonda electrónica de barrido <i>Electron probe micro-analyzer</i>
ES	Electrones secundarios

FGE	Fundiciones de grafito esferoidal
PE	Paraequilibrio
PZS	Primeras zonas en solidificar
SEM	Microscopía electrónica de barrido <i>Scanning electron microscopy</i>
STEM	Microscopía electrónica de transmisión de barrido <i>Scanning transmission electron microscopy</i>
TC	Software Thermo-Calc
TEM	Microscopía electrónica de transmisión <i>Transmission electron microscopy</i>
UZS	Últimas zonas en solidificar
WDS	Espectrometría de dispersión de longitud de onda de rayos X <i>Wavelength-dispersive X-ray spectroscopy</i>
wt %X	Porcentaje en masa del elemento X

# Índice de contenidos

<b>Agradecimientos</b>	<b>3</b>
<b>Resumen</b>	<b>5</b>
<b>Abstract</b>	<b>7</b>
<b>Resumo</b>	<b>9</b>
<b>Índice de contenidos</b>	<b>13</b>
<b>Índice de figuras</b>	<b>17</b>
<b>Índice de tablas</b>	<b>23</b>
<b>1. Introducción</b>	<b>25</b>
1.1. Motivación . . . . .	25
1.2. Objetivos . . . . .	26
1.3. Metodología . . . . .	27
1.4. Contenidos . . . . .	27
<b>2. Transformaciones de fase</b>	<b>29</b>
2.1. Generalidades . . . . .	29
2.2. Transformación de la austenita en ferrita . . . . .	31
2.2.1. Aspectos termodinámicos . . . . .	31
2.2.2. Nucleación . . . . .	33
2.2.3. Cinética de crecimiento . . . . .	35

2.2.4.	Efecto de los aleantes . . . . .	36
2.3.	Transformación de la austenita en perlita . . . . .	44
2.3.1.	Aspectos generales . . . . .	44
2.3.2.	Nucleación . . . . .	45
2.3.3.	Cinética de crecimiento . . . . .	47
2.4.	Transformaciones de fase en las FGE . . . . .	49
2.4.1.	Generalidades . . . . .	49
2.4.2.	Solidificación . . . . .	50
2.4.3.	Transformación de la austenita . . . . .	53
2.4.4.	Transformación ferrítica . . . . .	55
2.4.5.	Transformación perlítica . . . . .	59
2.4.6.	Efecto de los aleantes en la transformación de la austenita . . . . .	63
2.5.	Conclusiones . . . . .	68
<b>3.</b>	<b>Materiales y Métodos</b>	<b>69</b>
3.1.	Composición de las muestras, proceso de obtención y clasificación . . . . .	69
3.1.1.	Análisis metalográfico . . . . .	71
3.2.	Calorimetría diferencial de barrido . . . . .	74
3.3.	Dilatometría . . . . .	76
3.4.	Microsonda electrónica de barrido . . . . .	78
3.5.	Microscopía electrónica de barrido . . . . .	80
3.6.	Microscopía electrónica de transmisión . . . . .	81
3.7.	Software Thermo-Calc . . . . .	86
3.8.	Conclusiones . . . . .	89
<b>4.</b>	<b>Relación entre la extensión de la ferrita en halo y la transición del sistema estable al sistema metaestable</b>	<b>91</b>
4.1.	Introducción . . . . .	91
4.2.	Resultados y discusión . . . . .	93
4.2.1.	Microsegregación de los elementos sustitucionales . . . . .	93

---

4.2.2. Transición del sistema estable al metaestable . . . . .	100
4.2.3. Efecto del conteo nodular . . . . .	105
4.2.4. Efecto de las microsegregaciones sobre las temperaturas críticas	106
4.3. Conclusiones . . . . .	108
<b>5. Partición de los elementos de aleación durante la transformación fe- rrítica</b>	<b>111</b>
5.1. Introducción . . . . .	111
5.2. Resultados y discusión . . . . .	113
5.2.1. Comportamiento del Si en enfriamientos lentos . . . . .	113
5.2.2. Comportamiento del Si en enfriamientos a velocidades típicas de colada . . . . .	117
5.2.3. Fuerza impulsora para la transformación ferrítica bajo condicio- nes de PE . . . . .	123
5.3. Conclusiones . . . . .	125
<b>6. Crecimiento de la ferrita en halo durante el intercrítico eutectoide estable</b>	<b>127</b>
6.1. Introducción . . . . .	127
6.2. Resultados y discusión . . . . .	132
6.2.1. Estabilidad de la ferrita . . . . .	132
6.2.2. Nucleación de la ferrita . . . . .	135
6.2.3. Crecimiento durante el intercrítico eutectoide estable . . . . .	139
6.2.4. Ferrita creciendo en forma aislada en la matriz . . . . .	142
6.3. Conclusiones . . . . .	144
<b>7. Partición de los elementos de aleación en la perlita. El rol del Cu en la estabilización de la perlita</b>	<b>145</b>
7.1. Introducción . . . . .	145
7.2. Resultados y discusión . . . . .	148

7.2.1. Segregación del Si, el Mn y el Cu entre las láminas de ferrita y cementita en la perlita . . . . .	148
7.2.2. Formación de los precipitados ricos en Cu en las FGE perlíticas	152
7.3. Conclusiones . . . . .	157
<b>8. Modelado de la transformación eutectoide metaestable</b>	<b>159</b>
8.1. Introducción . . . . .	159
8.2. Modelado . . . . .	160
8.2.1. Nucleación . . . . .	161
8.2.2. Crecimiento de los nódulos de perlita . . . . .	162
8.2.3. Validación experimental del modelo e implementación en la transformación de la aleación de composición ferrítica . . . . .	164
8.3. Resultados y discusión . . . . .	165
8.4. Conclusiones . . . . .	170
<b>9. Conclusiones generales</b>	<b>171</b>
<b>A. Propiedades mecánicas y caracterización metalográfica</b>	<b>175</b>
A.1. Generalidades . . . . .	175
A.2. Material de partida y extracción de las muestras para los ensayos . . .	179
A.3. Caracterización mecánica . . . . .	179
A.3.1. Ensayo de tracción . . . . .	180
A.3.2. Fractura de las probetas de tracción . . . . .	183
A.3.3. Ensayo de impacto . . . . .	185
A.3.4. Dureza . . . . .	186
A.3.5. Microdureza . . . . .	191
A.3.6. Microconstituyentes . . . . .	193
A.3.7. Nodularidad . . . . .	193
<b>Bibliografía</b>	<b>197</b>
<b>Publicaciones asociadas y presentaciones en Congresos</b>	<b>205</b>

# Índice de figuras

2.1. Diagrama Fe-C . . . . .	31
2.2. Disminución de energía libre en la transformación $\gamma \rightarrow \alpha$ . . . . .	32
2.3. $\Delta G^*$ asociado a la nucleación homogénea de un núcleo de radio $r^*$ . . . . .	34
2.4. Cinética de crecimiento de la ferrita . . . . .	36
2.5. Sistema ternario de componentes A, B y C . . . . .	37
2.6. Crecimiento de ferrita proeutectoide bajo ELCP en el sistema Fe-C-Mn . . . . .	39
2.7. Crecimiento de ferrita proeutectoide bajo ELSP en el sistema Fe-C-Mn . . . . .	39
2.8. Superposición de isotermas de equilibrio y de PE del sistema Fe-C-Mn . . . . .	43
2.9. Imagen óptica de una FGE perlítica . . . . .	45
2.10. Nucleación y crecimiento de la perlita . . . . .	46
2.11. Crecimiento de una colonia de perlita . . . . .	47
2.12. Típica microestructura ‘ojo de buey’ de las FGE . . . . .	49
2.13. Modelo de crecimiento uninodular . . . . .	50
2.14. Modelo de crecimiento multinodular . . . . .	51
2.15. Modelo de solidificación propuesto por Rivera <i>et al.</i> . . . . .	51
2.16. Redistribución de soluto durante la solidificación . . . . .	52
2.17. Nódulo de grafito rodeado de ferrita, inmersos en austenita . . . . .	54
2.18. Isopleta esquemática del sistema estable Fe-C-Si . . . . .	56
2.19. Isopleta esquemática del sistema metaestable Fe-Fe <sub>3</sub> C-Si . . . . .	60
2.20. Isopleta del sistema metaestable Fe-Fe <sub>3</sub> C-X y curva $T_p^\circ$ superpuesta . . . . .	61
2.21. Nódulo de grafito rodeado de un film de Cu . . . . .	67

3.1. Curva de enfriamiento registrada durante la colada . . . . .	70
3.2. Esquema de extracción de las probetas del bloque Y . . . . .	71
3.3. Imágenes ópticas de las FGE ferríticas estudiadas . . . . .	72
3.4. Imágenes ópticas de las FGE perlítico-ferríticas estudiadas . . . . .	73
3.5. Imágenes ópticas de las FGE perlíticas estudiadas . . . . .	74
3.6. Esquema de los tres ciclos ensayados con DSC . . . . .	75
3.7. Curvas de enfriamiento registradas mediante DSC a 20°C/min . . . . .	76
3.8. Esquema de los cuatro ciclos ensayados con dilatometría . . . . .	77
3.9. Ejemplo de una interfaz austenita/ferrita observada con TEM . . . . .	78
3.10. Microanálisis entre nódulos en una muestra ferrítica . . . . .	79
3.11. Microanálisis entre nódulos en una muestra perlítica-ferrítico . . . . .	79
3.12. SEM-FEG FEI Nova Nano . . . . .	80
3.13. Microanálisis realizados sobre la muestra ferrítica enfriada a 1°C/min . . . . .	81
3.14. Microscopios electrónicos de transmisión utilizados . . . . .	83
3.15. Instrumental empleado en la preparación de las muestras para TEM . . . . .	84
3.16. Ejemplo de microestructura perlítica observada con TEM . . . . .	85
3.17. Diagramas estables de composición ferrítica (TC) . . . . .	87
3.18. Diagramas estables de composición perlítico-ferrítica (TC) . . . . .	87
3.19. Diagramas estables de composición perlítica (TC) . . . . .	87
3.20. Diagramas de equilibrio y de PE de composición ferrítica (TC) . . . . .	88
4.1. Muestra de composición ferrítica donde se indican las UZS . . . . .	93
4.2. Ejemplo 1 de microanálisis sobre la muestra ferrítica . . . . .	94
4.3. Ejemplo 2 de microanálisis sobre la muestra ferrítica . . . . .	94
4.4. Ejemplo 3 de microanálisis sobre la muestra ferrítica . . . . .	95
4.5. Ejemplo 1 de microanálisis sobre la muestra perlítico-ferrítica . . . . .	96
4.6. Ejemplo 2 de microanálisis sobre la muestra perlítico-ferrítica . . . . .	96
4.7. Ejemplo 3 de microanálisis sobre la muestra perlítico-ferrítica . . . . .	96
4.8. Ejemplo 1 de microanálisis sobre la muestra perlítica . . . . .	97
4.9. Ejemplo 2 de microanálisis sobre la muestra perlítica . . . . .	98

---

4.10. Ejemplo 3 de microanálisis sobre la muestra perlítica . . . . .	98
4.11. Perfil de temperaturas críticas de una muestra ferrítica . . . . .	101
4.12. Perfil de temperaturas críticas de una muestra perlítico-ferrítica . . . . .	101
4.13. Perfil de temperaturas críticas de una muestra perlítica . . . . .	101
4.14. Posición del cruce entre $T_\alpha$ y $T_p^\circ$ vs. extensión del halo de ferrita . . . . .	102
4.15. Nódulos inmersos en ferrita en una muestra ferrítica . . . . .	104
4.16. Nódulos despojados del halo de ferrita en una muestra perlítica . . . . .	104
4.17. Nódulo despojado del halo de ferrita en una muestra perlítico-ferrítica . . . . .	105
5.1. Distinción de las regiones de ELCP, ELSP y PE en el sistema Fe-C-Si . . . . .	115
5.2. Imágenes de ES de las muestras ferríticas ensayadas con DSC . . . . .	116
5.3. Imágenes de ES de las muestra ferríticas ensayadas con dilatometría . . . . .	118
5.4. Perfil de microsegregación de la muestra enfriada hasta 730°C . . . . .	119
5.5. Perfil de microsegregación de la muestra enfriada hasta 775°C . . . . .	120
5.6. Perfil de microsegregación de la muestra enfriada hasta 760°C . . . . .	120
5.7. Perfil de microsegregación de la muestra enfriada hasta 745°C . . . . .	121
5.8. Mediciones puntuales en la muestra enfriada hasta 730°C . . . . .	121
5.9. Concentración de Si en función del avance de la transformación ferrítica . . . . .	122
5.10. Isopletas Fe-C-Si con 2,8 y 3,2wt %Si . . . . .	123
5.11. Isopletas Fe-C-Si con 2 y 3wt %Si . . . . .	124
6.1. Perfil de concentración de carbono alrededor de los nódulos de grafito . . . . .	128
6.2. Isopleta del sistema estable Fe-C-Si con un 2,8wt %Si . . . . .	129
6.3. Isotermas del sistema estable Fe-C-Si . . . . .	130
6.4. Isoterma calculada con la composición ferrítica nominal . . . . .	133
6.5. Isoterma calculada con la composición perlítico-ferrítica nominal . . . . .	134
6.6. Isoterma calculada con la composición perlítica nominal . . . . .	134
6.7. Isoterma calculada con la concentración de Mn medida en la periferia de los nódulos de grafito en la muestra ferrítica . . . . .	137

6.8.	Isoterma calculada con las concentraciones de Mn y de Cu medidas en la periferia de los nódulos de grafito en la muestra perlítico-ferrítica . . .	138
6.9.	Isoterma calculada con las concentraciones de Mn y de Cu medidas en la periferia de los nódulos de grafito en la muestra perlítico-ferrítica. Se superponen los límites de PE . . . . .	140
6.10.	Imágenes ópticas de casos de ferrita aislada . . . . .	142
6.11.	Imagen óptica de un caso de ferrita aislada en una muestra perlítico-ferrítica . . . . .	143
6.12.	Imagen óptica de un caso de ferrita aislada en una muestra perlítica . . .	143
7.1.	Imágenes de TEM de las muestras perlítico-ferríticas . . . . .	148
7.2.	Imágenes de TEM de las muestras perlíticas . . . . .	149
7.3.	Precipitados ricos en Cu hallados en las muestras perlíticas . . . . .	151
7.4.	Imágenes ópticas de una muestra perlítica . . . . .	152
7.5.	Imágenes de ES de una muestra perlítica . . . . .	153
7.6.	Precipitados ricos en Cu . . . . .	154
7.7.	Espaciado interlaminar perlítico medido en una muestras perlítica . . .	156
8.1.	Modelo de transformación perlítica . . . . .	161
8.2.	Molde utilizado en la colada . . . . .	164
8.3.	Curvas de enfriamiento experimentales y simuladas . . . . .	166
8.4.	Fracciones de perlita y ferrita simuladas . . . . .	167
8.5.	Cantidad simulada de nódulos de perlita por unidad de volumen . . . .	167
8.6.	Fracciones de grafito y ferrita experimentales y simuladas . . . . .	168
8.7.	Espaciado interlaminar simulado . . . . .	168
8.8.	Fracciones de perlita experimentales y simuladas . . . . .	169
8.9.	Micrografía de la parte central de la probeta . . . . .	170
A.1.	Influencia de la morfología del G en las propiedades de las fundiciones .	176
A.2.	Influencia de la nodularidad en las propiedades mecánicas de las FGE .	177
A.3.	Influencia de los microconstituyentes en el ensayo de tracción . . . . .	178

---

A.4. Bloques Y . . . . .	179
A.5. Curvas tensión-deformación de las probetas ferríticas . . . . .	181
A.6. Curvas tensión-deformación de las probetas perlítico-ferríticas . . . . .	182
A.7. Curvas tensión-deformación de las probetas perlíticas . . . . .	183
A.8. Superficie de fractura de las probetas de tracción . . . . .	184
A.9. Superficie de fractura de la probeta 401 ensayada a tracción . . . . .	184
A.10. Superficie de fractura de la probeta 403 ensayada a tracción . . . . .	185
A.11. Superficie de fractura de la probeta 406 ensayada a tracción . . . . .	185
A.12. Durómetro DUROAR RCD-150 . . . . .	187
A.13. Medición de dureza sobre partes <i>as-cast</i> . . . . .	188
A.14. Muestras preparadas para la determinación de la dureza . . . . .	189
A.15. Microdurómetro Shimadzu . . . . .	191
A.16. Distribuciones de nodularidad contemplando 15 clases . . . . .	195



# Índice de tablas

3.1. Composición de las muestras estudiadas . . . . .	69
4.1. Coeficiente de partición efectivo $k_{ef}$ . . . . .	99
4.2. Temperaturas críticas para las composiciones nominales . . . . .	106
4.3. Ponderación de los porcentajes de Mn y Cu en las Expresiones 2.19-2.22	107
6.1. Composiciones de Si y C nominales, y en la periferia de los esferoides .	133
6.2. Temperaturas de comienzo de transformación halladas con DSC . . . .	136
6.3. Temperaturas de comienzo de transformación bajo condiciones de PE .	140
6.4. Concentración de carbono en la austenita en las UZS . . . . .	144
7.1. Concentraciones de Si, Mn y Cu en las láminas de perlita . . . . .	150
A.1. Medidas iniciales de las probetas de tracción . . . . .	180
A.2. Resultados de la tracción de las probetas ferríticas . . . . .	181
A.3. Resultados de la tracción de las probetas ferrítico-perlíticas . . . . .	182
A.4. Resultados de la tracción de las probetas perlíticas . . . . .	183
A.5. Resultados del ensayo Charpy . . . . .	186
A.6. Calibraciones del durómetro en Rockwell B y C . . . . .	187
A.7. Valores obtenidos en la calibración del durómetro . . . . .	188
A.8. Valores de dureza en muestras <i>as-cast</i> . . . . .	189
A.9. Valores de dureza en muestras extraídas de las probetas de tracción . .	190
A.10. Valores de dureza en muestras extraídas de la parte media de los bloques	190
A.11. Calibración del microdurómetro . . . . .	191

A.12. Microdureza en la ferrita de muestras extraídas de las probetas de tracción	192
A.13. Microdureza en la perlita de muestras extraídas de las probetas de tracción	192
A.14. Fracciones de microconstituyentes . . . . .	193

# Capítulo 1

## Introducción

### 1.1. Motivación

En los últimos años se ha suscitado un notable interés por las fundiciones de grafito esferoidal (FGE) como alternativa al uso de aceros en una gran cantidad de componentes ingenieriles [1]. Esto se ha visto especialmente impulsado por las mejoras desarrolladas en materia de tecnología de colada y en las técnicas asociadas al manejo del metal fundido. Sin dudas, para que esta tendencia persista, es necesario tener un conocimiento acabado sobre las transformaciones que estas aleaciones experimentan, de manera tal de poder predecir concluyentemente su microestructura final luego de la colada. En esta línea, la comprensión del efecto de los elementos de aleación es fundamental, particularmente cuando se trata de entender la transformación de la austenita en ferrita y perlita, cuya proporción en la microestructura final determinará las propiedades de la aleación.

Si bien el efecto de los elementos de aleación –principalmente del Mn y Cu, ambos elementos promotores de la perlita–, ha sido ampliamente estudiado en las FGE [2], aún no se ha dado una explicación acabada sobre cómo actúan en las transformaciones en estado sólido que se suscitan en estas aleaciones. Esto es consecuencia de que no se ha profundizado en la influencia que su comportamiento de partición ejerce sobre la termodinámica y la cinética de los cambios de fase en estado sólido en las FGE. Ello no

es menor a la hora de comprender el efecto de los aleantes, pues, como expuso Hillert en uno de sus trabajos más destacados [3], entender el rol de estos elementos implica conocer cómo éstos particionan durante las transformaciones en estado sólido.

## 1.2. Objetivos

El objetivo general de esta tesis se centra en determinar la manera en que el Si, el Mn y el Cu influyen conjuntamente en las principales características de las transformaciones difusionales en estado sólido en las FGE, logrando así cuantificar su efecto sobre los porcentajes de microconstituyentes obtenidos luego de la colada. Para ello es necesario dar respuesta a los siguientes objetivos específicos:

1. Determinar cómo influyen las microsegregaciones de aleantes desarrolladas durante la solidificación sobre la transición del sistema estable al sistema metaestable en las transformaciones en estado sólido.
2. Examinar experimentalmente la partición de los elementos sustitucionales tanto en las FGE enfriadas bajo condiciones de equilibrio como en aquellas obtenidas a las velocidades típicas de colada.
3. Revelar el rol de las microsegregaciones en el potencial crecimiento de la ferrita durante el intercrítico eutectoide estable.
4. Explicar el rol del Mn y el Cu en la estabilización de la perlita, y comprender por qué se detectan velocidades similares de transformación perlítica en FGE aleadas con diferentes contenidos de Mn y Cu, a pesar de que la cementita no puede crecer disolviendo Cu en su microestructura.
5. Incorporar la partición del Si entre la ferrita y la cementita al modelado de la transformación perlítica de una aleación ferrítica.

## 1.3. Metodología

En este trabajo se utilizan una serie de técnicas experimentales para generar resultados que luego se analizan a la luz de cálculos termodinámicos desarrollados con el software Thermo-Calc. Esta combinación se emplea para entender acabadamente el rol del Mn y del Cu, así como del Si, en la transformación de la austenita según los sistemas multicomponentes Fe-C-Si-Mn-Cu estable y metaestable.

El desarrollo del primer pilar implicó la utilización de las siguientes técnicas experimentales:

1. Calorimetría diferencial de barrido
2. Dilatometría
3. Microsonda electrónica de barrido
4. Microscopio electrónico de barrido
5. Microscopio electrónico de transmisión

En última instancia, las conclusiones a las que se arriba del estudio de las microestructuras perlíticas, se incorpora al modelado del crecimiento de este microconstituyente en una FGE de bajo contenido en aleantes. Para ello se emplea como punto de partida un modelo de crecimiento de las FGE previamente desarrollado.

## 1.4. Contenidos

En el **Capítulo II**, se realiza una introducción a las transformaciones de fase en estado sólido, reseñando particularmente la transformación de austenita en ferrita y perlita según el sistema Fe-Fe<sub>3</sub>C, así como la influencia de los elementos de aleación sobre las mismas. Se hace hincapié sobre las posibles variantes en las condiciones de equilibrio local en la interfaz. Además, se revisa la información disponible acerca de las transformaciones en estado sólido en las FGE incluyendo el efecto de los elementos de aleación sobre éstas.

En el **Capítulo III** se detalla la metodología utilizada para el estudio desarrollado, describiendo el uso dado a cada una de las técnicas experimentales empleadas y la información extraída.

En el **Capítulo IV** se explora el rol de las microsegregaciones de Si, Mn y Cu sobre la transición del sistema estable al sistema metaestable durante la transformación de la austenita y cómo ello condiciona la extensión del halo de ferrita.

En el **Capítulo V** se estudia el comportamiento de partición de los elementos de aleación tanto para una muestra enfriada bajo condiciones de equilibrio como en una muestra *as-cast*, para así determinar fehacientemente el modo de equilibrio bajo el cual se desarrolla la transformación ferrítica en cada caso.

En el **Capítulo VI** se analiza la posibilidad de que las microsegregaciones promuevan la estabilidad de la ferrita al alcanzar el límite superior del intercrítico eutectoide estable, posibilitando su crecimiento entre las temperaturas superior e inferior de dicho intercrítico.

En el **Capítulo VII** se investiga el comportamiento de partición del Si, del Mn y del Cu entre la ferrita y la cementita en la microestructura perlítica de las FGE de diversa naturaleza, y la potencial formación de segundas fases en las fundiciones de alto contenido de Cu.

En el **Capítulo VIII** se incorpora el comportamiento de partición del Si entre las láminas de ferrita y cementita en la perlita -el cual había sido desestimado hasta el momento- al modelado de la transformación perlítica.

En el **Capítulo IX** se presentan las conclusiones de esta tesis.

En el **Apéndice A** se brinda la caracterización metalográfica y mecánica de las FGE estudiadas.

# Capítulo 2

## Transformaciones de fase

### 2.1. Generalidades

La mayor parte de las transformaciones de fase en las aleaciones metálicas ocurre por el denominado proceso de nucleación y crecimiento, según el cual una nueva fase ( $\alpha$ ) aparece en ciertos sitios en la fase de origen ( $\gamma$ ) –nucleación–, para luego continuar su crecimiento. En otras palabras, una interfaz se crea en el proceso de nucleación y luego migra durante su crecimiento. La nucleación es de suma importancia y determina numerosas características de la transformación; sin embargo, la mayor parte del producto de este proceso se forma durante el crecimiento de  $\alpha$ , mediante la transferencia de átomos a través de la interfaz  $\gamma/\alpha$  durante su desplazamiento.

Una forma conveniente de clasificar a las transformaciones de nucleación y crecimiento es dividir las de acuerdo a la forma en la cual crece  $\alpha$ . Así, existen las transformaciones militares y las civiles.

En el caso de las transformaciones militares, no hay procesos de difusión involucrados, por lo que  $\alpha$  tendrá la misma composición que  $\gamma$ .

Por otra parte, durante las transformaciones civiles,  $\gamma$  y  $\alpha$  podrían o no tener la misma composición. Si no hay cambios en la composición, la nueva fase será capaz de crecer tan rápido como los átomos sean capaces de cruzar la interfaz; este tipo de transformaciones se denominan, justamente, controladas por la interfaz. Si  $\gamma$  y  $\alpha$

presentan composiciones diferentes, el crecimiento de la nueva fase implicará procesos de difusión. Si la reacción interfacial es rápida, entonces la transferencia de átomos a través de la interfaz será un proceso fácil y la velocidad a la cual la fase  $\alpha$  puede crecer estará gobernada por la velocidad a la cual la difusión es capaz de remover el exceso de átomos del frente de transformación; este tipo de transformación se denomina controlada por la difusión. Sin embargo, si por alguna razón la reacción interfacial fuera lenta, la velocidad de crecimiento será gobernada por la cinética de la interfaz y el crecimiento será nuevamente controlado por esta. Así, un pequeño gradiente de concentración será suficiente para proveer el flujo de átomos necesario hacia y desde la interfaz.

En primera aproximación, parecería que una transformación controlada por la interfaz debería ser poco probable, pues la difusión de largo alcance involucra una gran cantidad de saltos atómicos, mientras que la reacción interfacial esencialmente involucra un único salto. Al mismo tiempo, la energía de activación para la difusión a través de la interfaz no será mayor que la necesaria para la difusión de los átomos a través de la red, más bien todo lo contrario. Sobre estas bases es posible afirmar que todas las reacciones interfaciales deberían ser rápidas en comparación con la difusión atómica necesaria para que los átomos alcancen la interfaz, es decir que las transformaciones de fase, en general, deberían ser controladas por la difusión.

En el caso de que la transformación sea controlada por la difusión, las condiciones que rigen en la interfaz pueden evaluarse asumiendo que, siempre que dos fases se encuentren en la interfaz, sus composiciones en ella serán muy similares a las requeridas bajo condiciones de equilibrio. Esto es lo que se denomina equilibrio local en la interfaz (EL).

En este trabajo se tratará con dos transformaciones de fase difusivas bien conocidas: la transformación de austenita ( $\gamma$ ) en ferrita ( $\alpha$ ) y en perlita ( $\alpha + \theta$ ) según los sistemas Fe-C estable y Fe-Fe<sub>3</sub>C metaestable, respectivamente (Figura 2.1). En las secciones siguientes se reseñan ambas.

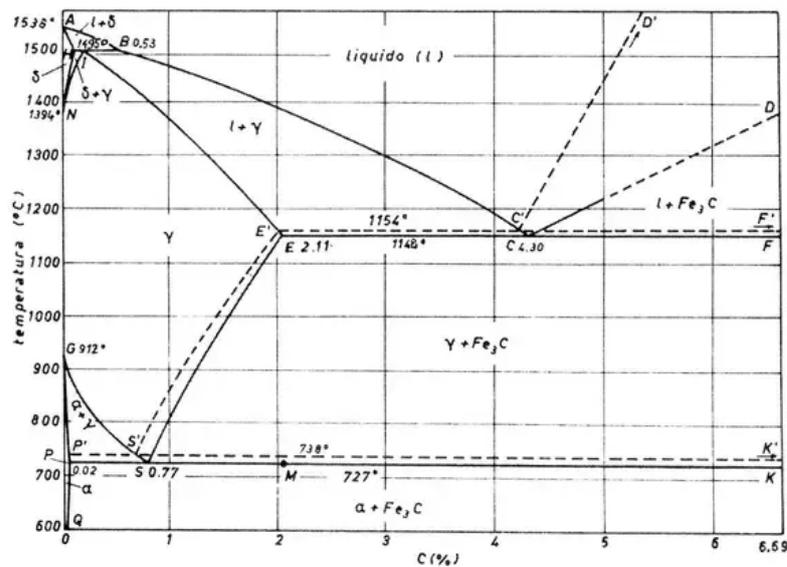


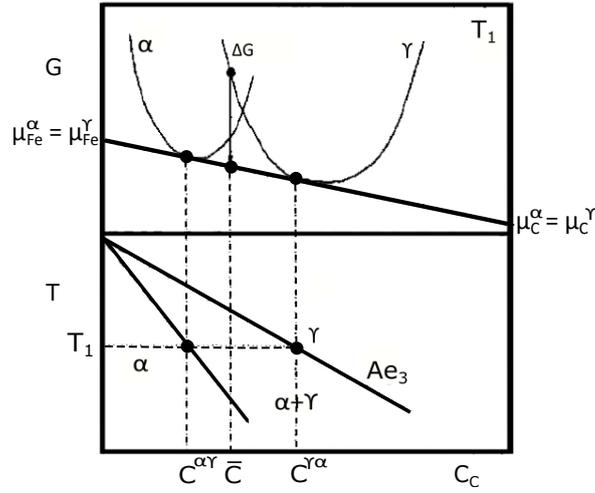
Figura 2.1: Superposición de los diagramas Fe-C estable y metaestable.

## 2.2. Transformación de la austenita en ferrita

### 2.2.1. Aspectos termodinámicos

La transformación de la austenita en ferrita bajo condiciones de equilibrio es consecuencia de la disminución de energía libre cuando la austenita (red cúbica centrada en las caras: FCC) se transforma en una fase más estable, en este caso en ferrita (red cúbica centrada en el cuerpo: BCC).

En la Figura 2.2 se muestran las curvas de energía libre de Gibbs de cada una de las fases a una temperatura  $T_1$ . Sea la austenita de composición  $\bar{C}$ , esta será capaz de reducir su energía libre al formarse ferrita de composición  $C^{\alpha\gamma}$ , siendo la composición de la austenita remanente  $C^{\gamma\alpha}$ . Esta reducción de energía libre  $\Delta G$ , representa la fuerza motriz para la transformación. En la medida que la temperatura de la aleación desciende, la austenita se verá enriquecida en carbono a costa del empobrecimiento requerido para la formación de la ferrita. Su composición deberá seguir la línea de  $Ae_3$  hasta alcanzar la temperatura y la composición del eutectoide, momento en el cual la austenita remanente transformará en perlita.



**Figura 2.2:** Disminución de energía libre asociada a la transformación  $\gamma \rightarrow \alpha$  a una temperatura  $T_1$  y la correspondiente sección del diagrama de equilibrio Fe-C.

La condición de equilibrio para este tipo de sistemas binarios requiere que la tangente a las curvas de energía libre de cada una de las fases se encuentre sobre una misma línea o tangente común, también conocida como *tie-line*, que une a las composiciones en equilibrio; en otras palabras, cada componente debe presentar el mismo potencial químico en las dos fases: <sup>1</sup>

$$\begin{aligned}\mu_{Fe}^\alpha &= \mu_{Fe}^\gamma \\ \mu_C^\alpha &= \mu_C^\gamma\end{aligned}\tag{2.2}$$

O en términos de actividades:

$$\begin{aligned}a_{Fe}^\alpha &= a_{Fe}^\gamma \\ a_C^\alpha &= a_C^\gamma\end{aligned}\tag{2.3}$$

<sup>1</sup>Generalizando, para un sistema cuyos componentes son A, B, C, etc., la condición de equilibrio implicará que:

$$\begin{aligned}\mu_A^\alpha &= \mu_A^\beta = \mu_A^\gamma = \dots \\ \mu_B^\alpha &= \mu_B^\beta = \mu_B^\gamma = \dots \\ \mu_C^\alpha &= \mu_C^\beta = \mu_C^\gamma = \dots\end{aligned}\tag{2.1}$$

### 2.2.2. Nucleación

La fuerza motriz para la nucleación de la ferrita  $\alpha$  en la matriz de la fase  $\gamma$ , es suministrada por la diferencia entre las energías libres del estado inicial y el final de la mezcla. Esta diferencia de energía se emplea en la aparición de un núcleo que ocupa un determinado volumen, lo que trae aparejado la formación de una interfaz, esto es, una zona de desorden atómico, y, por lo tanto, de alta energía libre. Además, se debe contemplar un término correspondiente a la energía de deformación, pues se trata de la nucleación de una fase sólida en otra también en estado sólido, lo que introduce tensiones a la matriz.

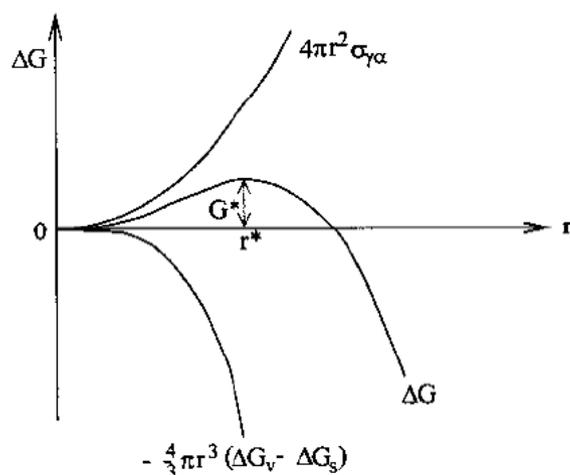
Considerando, como primera aproximación, la nucleación homogénea y suponiendo la formación de núcleos esféricos de ferrita de radio  $r$ , la variación de energía libre vendrá dada por:

$$\Delta G = -\frac{4\pi}{3}r^3\Delta G_V + \frac{4\pi}{3}r^3\Delta G_S + 4\pi r^2\sigma_{\gamma\alpha} \quad (2.4)$$

donde  $\Delta G_V$  es la fuerza motriz por unidad de volumen al formarse  $\alpha$  a partir de la fase  $\gamma$ ,  $\Delta G_S$  es la energía de deformación por unidad de volumen y  $\sigma_{\gamma\alpha}$  representa la energía interfacial por unidad de área entre las dos fases.

Teniendo en cuenta la contribución de cada uno de los términos, la curva de  $\Delta G$  tendrá la forma ilustrada en la Figura 2.3. En ella se representan esquemáticamente los términos de energía que participan en el proceso de nucleación, en función del radio del núcleo.

Para un subenfriamiento dado, existe un radio crítico  $r^*$  que está asociado con el máximo exceso de energía libre. Si  $r < r^*$ , entonces el sistema puede disminuir su energía libre disolviendo el sólido nuevamente en la austenita, mientras que para  $r > r^*$  la energía libre disminuye si el sólido aumenta. Al conjunto de partículas del sólido en formación con un radio menor al crítico, se las denomina clusters o embriones, mientras que las partículas estables con un radio mayor al crítico se conocen como núcleos.



**Figura 2.3:** Cambio de energía libre ( $\Delta G^*$ ) asociado a la nucleación homogénea de un núcleo esférico de radio crítico  $r^*$ .

Derivando la expresión anterior respecto a  $r$  e igualando a cero, puede hallarse la expresión de radio crítico que debe superar un germen para formar un núcleo.

$$\frac{d(\Delta G)}{dr} = -4\pi r^2(\Delta G_V - \Delta G_S) + 8\pi r\sigma_{\gamma\alpha} = 0 \quad (2.5)$$

De donde resulta:

$$r^* = \frac{2\sigma_{\gamma\alpha}}{(\Delta G_V - \Delta G_S)} \quad (2.6)$$

Y reemplazando  $r^*$  en la Ecuación 2.4, puede hallarse la barrera energética a superar para que el conjunto de partículas sólidas se convierta finalmente en un núcleo, la cual deberá ser superada por medio de fluctuaciones térmicas.

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\sigma_{\gamma\alpha}^3}{3(\Delta G_V - \Delta G_S)^2} \quad (2.7)$$

Tal como se expone en el libro *Phase Transformations in Metals and Alloys* [4], la concentración de núcleos de tamaño crítico viene dada por la siguiente expresión:

$$C^* = C_0 \exp(-\Delta G^*/k_B T) \quad (2.8)$$

donde  $C_0$  es el número de átomos por unidad de volumen en la fase y el término exponencial representa la probabilidad de formación de los núcleos. Si cada núcleo puede superar el radio crítico, entonces la velocidad de nucleación homogénea estará dada por:

$$N_{hom} = f C^* \quad (2.9)$$

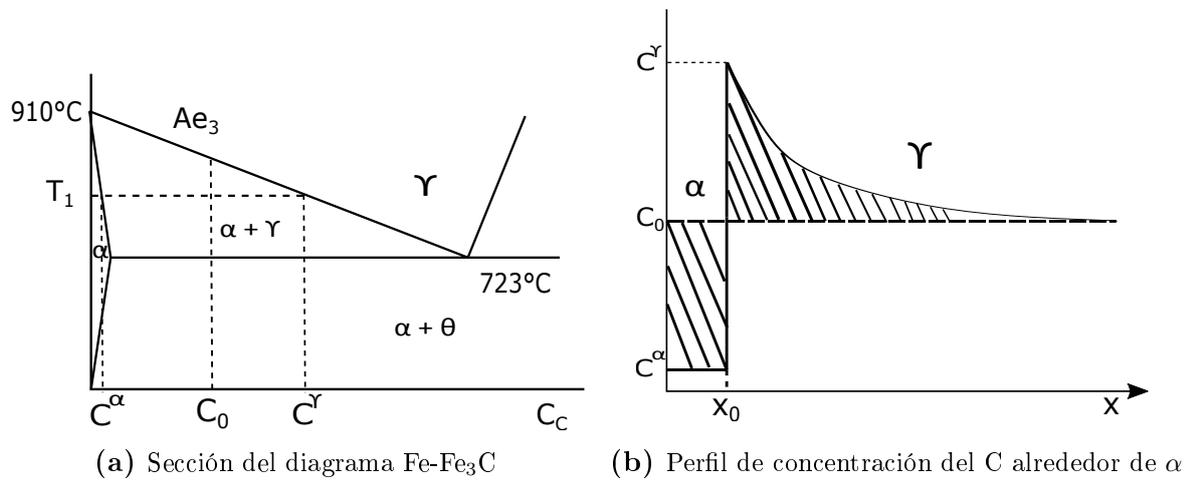
donde  $f$  depende de la frecuencia con la cual un núcleo puede incorporar a un átomo de la matriz. Esto será función de la velocidad a la cual pueden difundir los átomos.

La teoría expuesta en esta sección considera que la nucleación de la ferrita ocurre con igual probabilidad en todas las regiones de la austenita, es decir, se trata de una nucleación homogénea. Sin embargo, la evidencia experimental muestra que la ferrita nuclea preferentemente en los bordes de grano de la austenita. Otros sitios de nucleación heterogénea incluyen defectos en cristales e impurezas, representando todos ellos lugares de alta energía. Consecuentemente, la nucleación en estas regiones conllevará una reducción de la energía libre que debe suministrar la fuerza motriz del proceso.

### 2.2.3. Cinética de crecimiento

En términos generales, en un sistema Fe-C o Fe-Fe<sub>3</sub>C la rapidez de crecimiento de la ferrita queda determinada por la difusión de largo alcance del carbono, más que por la transferencia de átomos de hierro a través de la interfaz, es decir que se asumen condiciones de EL en la interfaz austenita/ferrita. Pues entonces la velocidad de difusión del elemento intersticial, determinará la velocidad de crecimiento de la ferrita.

En la Figura 2.4, se esquematiza una porción del diagrama metaestable Fe-Fe<sub>3</sub>C, de la cual pueden extraerse las concentraciones de carbono que se encuentran en equilibrio en la interfaz  $\gamma/\alpha$  a una temperatura  $T_1$ .



**Figura 2.4:** Cinética de crecimiento de la ferrita.

Para que dicha interfaz avance una distancia  $dx$ , la cantidad de soluto que debe ser removida por difusión está dada por  $dx \cdot (C^\gamma - C^\alpha)$ , la cual debe igualarse a  $J_x \cdot dt$ , donde  $J_x$  representa el flujo de carbono normal a la interfaz. Luego, la velocidad de avance de la misma vendrá dada por:

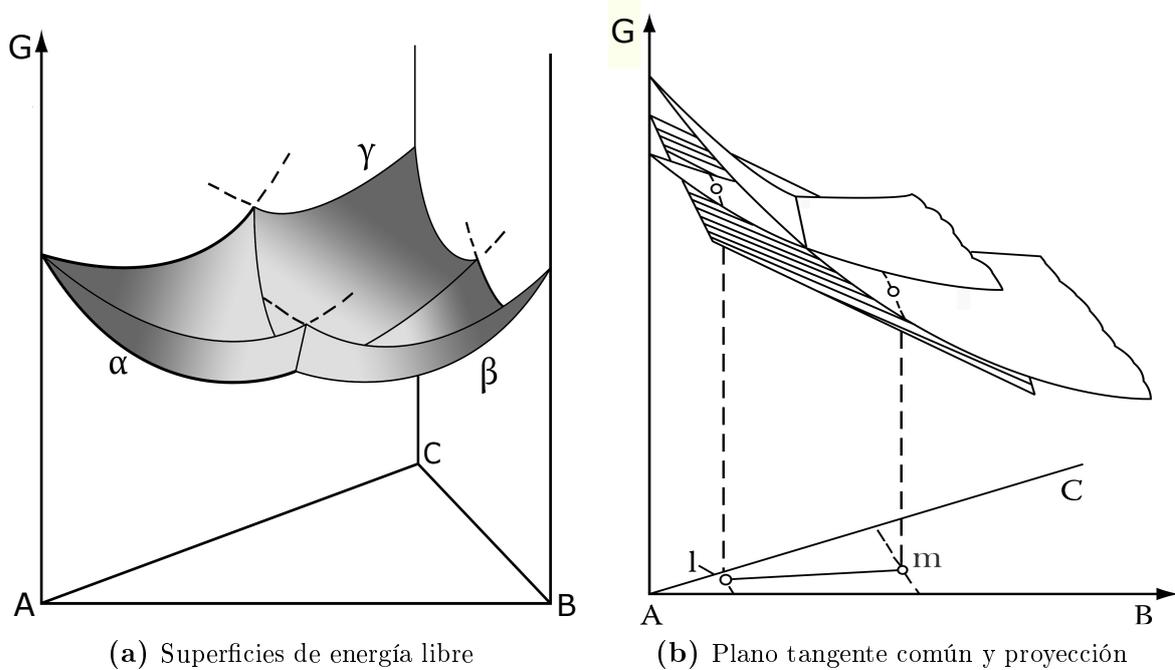
$$\frac{dx}{dt} = v = -\frac{J_x}{C^\gamma - C^\alpha} = \frac{D}{C^\gamma - C^\alpha} \left. \frac{\partial C}{\partial X} \right|_{X=X_0} \quad (2.10)$$

Conforme se forma la ferrita, el carbono debe difundir mayores distancias en la austenita, y va acumulándose en esta fase, por lo que la velocidad de crecimiento va disminuyendo con el tiempo.

#### 2.2.4. Efecto de los aleantes

La adición de aleantes al sistema Fe-Fe<sub>3</sub>C tiene un marcado efecto en la formación de la ferrita. Dependiendo de la naturaleza de estos elementos, será el efecto que ejercen sobre la transformación ferrítica: si son alfégenos, elevarán la temperatura eutéctica, favoreciendo la transformación; si son gammágenos actuarán en dirección opuesta, estabilizando a la austenita.

En un sistema Fe-C-X, donde X es un elemento sustitucional, la energía libre de Gibbs para la austenita y la ferrita forman superficies tridimensionales. En la Figura 2.5 se muestra la representación tridimensional de las superficies de energía libre de un sistema ternario de componentes A, B y C.



**Figura 2.5:** Sistema ternario de componentes A, B y C.

Para que se verifique la condición de equilibrio entre dos fases, las composiciones de ambas deben ser tales que estén dadas por los puntos que se encuentran conectados por un plano tangente común, por ejemplo, los puntos  $l$  y  $m$  de la Figura 2.5. Así, es posible hallar una serie de *tie-lines*, una de las cuales se representa en la misma figura. Una aleación de una composición intermedia entre  $l$  y  $m$ , logrará minimizar su energía separándose en una fase sólida  $\alpha$  de composición  $l$  y una fase sólida  $\beta$  de composición  $m$ .

Retornando al sistema de interés, y con el fin de analizar la influencia del agregado de un aleante en el sistema Fe-Fe<sub>3</sub>C, considérese el ternario Fe-Fe<sub>3</sub>C-Mn, siendo el Mn un elemento estabilizador de la austenita. Si se asume que las condiciones de EL son válidas durante el crecimiento de la ferrita, entonces las composiciones de las fases en la interfaz estarán conectadas por la correspondiente *tie-line* del campo bifásico. Luego, para mantener las condiciones de EL en la interfaz, la velocidad a la cual se absorbe el

soluto (o es rechazado) por la fase en crecimiento deberá ser igual a la velocidad a la cual llega por difusión (o se difunde) desde la interfaz. Esto requiere que los siguientes balances de masas, uno para cada soluto, se satisfagan simultáneamente:

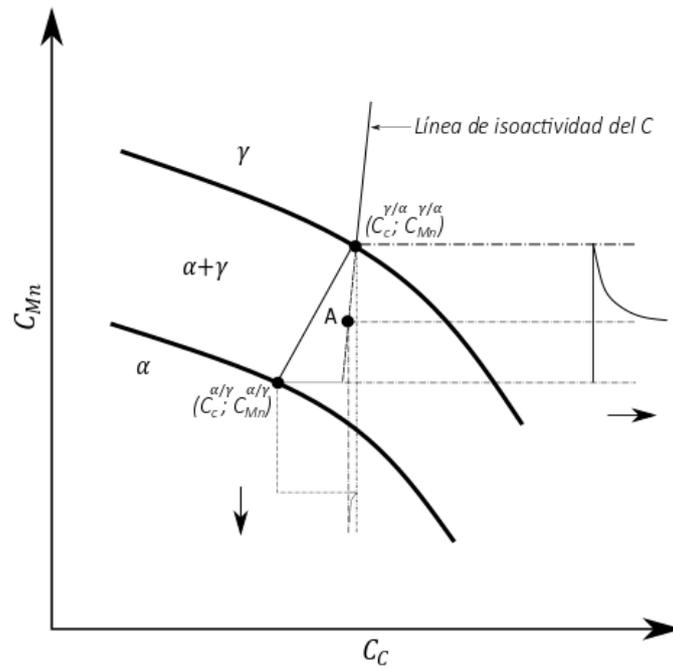
$$\begin{aligned} (C_C^{\gamma/\alpha} - C_C^{\alpha/\gamma})v &= -D_C \nabla C_C \\ (C_{Mn}^{\gamma/\alpha} - C_{Mn}^{\alpha/\gamma})v &= -D_{Mn} \nabla C_{Mn} \end{aligned} \quad (2.11)$$

donde  $v$  representa la velocidad del frente de transformación y  $C_C^{\gamma/\alpha}$  la concentración de carbono en la austenita en equilibrio con la ferrita; los términos restantes se interpretan de manera similar, mientras que  $D_X$  representa el coeficiente de difusión del soluto identificado por el subíndice.

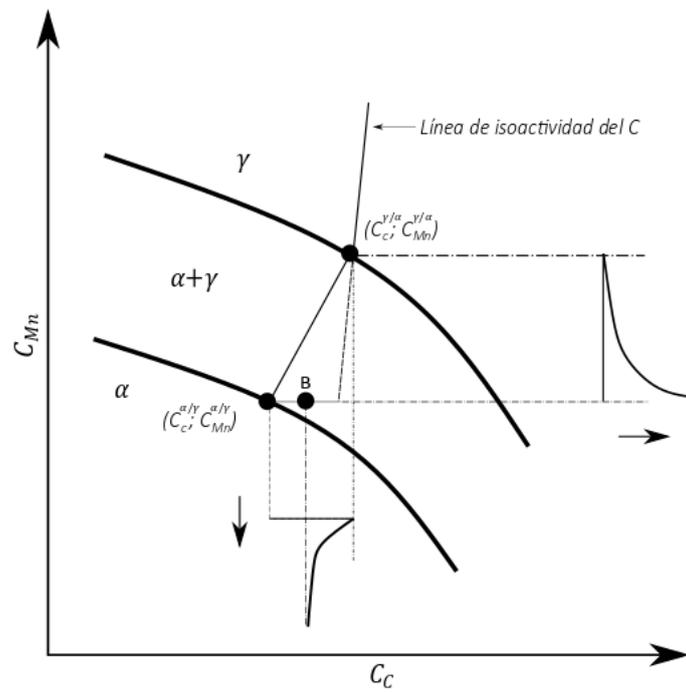
La pregunta es ahora cómo un sistema ternario puede acomodar dos balances de masa independientes, siendo que el carbono –alojado en los intersticios de la red de hierro–, se desplaza varios órdenes de magnitud (entre  $10^4$  y  $10^6$ ) más rápido que cualquier elemento sustitucional [5]. La respuesta a esta pregunta fue respondida por primera vez por Hillert [3], quien concluyó que:

- o bien el difusor rápido es forzado a moverse al ritmo del difusor lento, reduciéndose la fuerza impulsora para la difusión del primer elemento hasta valores prácticamente nulos –minimizar  $\nabla C_C$ –;
- o se empuja al difusor lento a mantener el ritmo con el difusor rápido al aumentar la fuerza impulsora para el transporte del elemento sustitucional hasta valores infinitos –maximizar  $\nabla C_{Mn}$ –.

En términos sencillos, en el primer caso se seleccionará una *tie-line* tal que el gradiente de carbono se vea minimizado (Figura 2.6); mientras que, en el segundo, la difusión lenta del Mn se verá compensada por la selección de una *tie-line* que maximice el gradiente de este elemento (Figura 2.7).



**Figura 2.6:** Esquema de una isoterma del sistema Fe-C-Mn de un acero hipoeutectoide y del crecimiento de la ferrita proeutectoide bajo condiciones de ELCP. Adaptado de Coates [5].



**Figura 2.7:** Esquema de una isoterma del sistema Fe-C-Mn de un acero hipoeutectoide y del crecimiento de la ferrita proeutectoide bajo condiciones de ELSP. Adaptado de Coates [5].

Coates [5] enfrentó este interrogante desde otro punto de vista: en lugar de determinar qué *tie-line* corresponde a una composición dada, invirtió el problema y buscó aquellas composiciones que utilizan la misma *tie-line*. Así, consideró la *tie-line* señalada en la Figura 2.6 y adelantó que para bajas sobresaturaciones de Mn (punto A en la Figura 2.6), la velocidad de transformación es lenta ya que  $\nabla C_C$  es bajo, lo cual significa que la transformación será controlada por la partición de Mn, dando lugar al denominado equilibrio local con partición (ELCP).

Para lograr que la fuerza impulsora para la difusión de carbono sea despreciable, es necesario que la actividad de este elemento en la interfaz  $\gamma/\alpha$  y en el *bulk*<sup>2</sup> sean prácticamente iguales (ver punto A en la Figura 2.6). Si se asume que la actividad del carbono es sólo función de su concentración, entonces las líneas de isoactividad son prácticamente verticales y paralelas al eje de concentración del Mn, y la diferencia entre la concentración de carbono en la interfaz  $\gamma/\alpha$  y en el *bulk* será despreciable, lo que corresponderá a una fuerza impulsora prácticamente nula. Todas aquellas composiciones ubicadas sobre la línea de isoactividad del carbono que pasa por el extremo de la *tie-line* que indica la composición de equilibrio en la interfaz  $\gamma/\alpha$ , cumplirán con esta condición. Además, de la diferencia entre la concentración de Mn en la interfaz  $\gamma/\alpha$  y en el *bulk*, es evidente que el Mn habrá particionado entre la austenita y la ferrita.

Siguiendo el mismo razonamiento, Coates [5] sugirió que, para grandes sobresaturaciones de Mn (punto B en la Figura 2.7), la velocidad de crecimiento de la ferrita será alta y por lo tanto controlada por la difusión de carbono.

De las ecuaciones de difusión, es bien sabido que la distribución del Mn influye sobre el flujo de carbono y es por ello necesario considerar la actividad del carbono cuando se estudia la fuerza impulsora para su difusión. Una fuerza infinita para la difusión del Mn corresponderá a la situación en la cual no existe partición de este elemento entre la ferrita y la austenita de origen. Aquellas composiciones para las cuales se satisface esta condición, se encontrarán sobre la línea horizontal que pasa por el extremo de la *tie-line* que indica la composición de equilibrio en la interfaz  $\alpha/\gamma$ , dando lugar a

---

<sup>2</sup>*Bulk* de austenita refiere a la austenita alejada de la interfaz  $\gamma/\alpha$ .

un crecimiento con partición despreciable del sustitucional, mal traducido en español como equilibrio local sin partición (ELSP), pues para mantener las condiciones de EL es necesaria la partición de aleantes, de manera tal de formar un pequeño pico o *spike* en el frente de la interfaz  $\alpha/\gamma$ . Esta pequeña zona permite lograr un equilibrio en el potencial químico del elemento considerado entre ambos constituyentes, y puede ser:

- de enriquecimiento, para el caso de los elementos gammágenos o estabilizadores de la austenita;
- o de depleción, cuando se trata de elementos alfégenos o elementos estabilizadores de la ferrita.

En resumen, la lógica de Coates permitió hallar aquellas aleaciones cuyas composiciones emplean la misma tie-line, pero crecen bajo condiciones de EL diferentes. Claramente, la intersección de la línea de isoactividad y la línea horizontal señalada en la Figura 2.7, que pasa por la concentración de equilibrio de carbono y de Mn en la ferrita en la interfaz austenita/ferrita, definirán la transición entre un modo de crecimiento controlado por la partición del Mn y un modo de crecimiento controlado por la difusión de carbono. La localización de estas intersecciones para varias tie-lines en un campo de dos fases da lugar a lo que se conoce como línea de transición ELCP/ELSP, delimitando dos regiones donde la formación de la ferrita será gobernada por uno de estos dos modos de transformación.

En la medida que se registran transformaciones a temperaturas cada vez más bajas, la movilidad de los átomos sustitucionales se torna cada vez menor en comparación con la velocidad a la cual se desplaza la interfaz. Como resultado, el ancho del *spike* necesario para mantener las condiciones de EL se torna de dimensiones atómicas, por lo que su significado físico comienza a ser cuestionable. Es así que surge el concepto de *paraequilibrio* (PE) de la mano de Hultgren [6].

En el modo de PE, las condiciones de EL ya no pueden darse con respecto al elemento sustitucional, sino que ambas fases se encuentran en equilibrio respecto al elemento difusor rápido, mientras que el elemento sustitucional participa únicamente en

el cambio de microestructura cristalina. Por lo tanto el potencial químico del carbono deberá ser igual a ambos lados de la interfaz y la relación Fe/X deberá mantenerse constante a través de la interfaz  $\alpha/\gamma$ .

Dicho esto, tal y como ocurre en el modo de ELSP, la microestructura final heredará la composición en sustitucionales de la fase de origen. De esta manera, las condiciones para que el crecimiento de una fase se desarrolle bajo PE están representadas por las siguientes ecuaciones:

$$\begin{aligned} \mu_C^\alpha &= \mu_C^\gamma \\ u_{Fe}^\alpha \mu_{Fe}^\alpha + u_X^\alpha \mu_X^\alpha &= u_{Fe}^\gamma \mu_{Fe}^\gamma + u_X^\gamma \mu_X^\gamma \end{aligned} \quad (2.12)$$

donde  $u_{Fe} = \frac{C_{Fe}}{C_{Fe}-C_C}$  y  $u_X = \frac{C_X}{C_X-C_C}$

La Expresión 2.12 impone condiciones de EL para el carbono, mientras la segunda ecuación da cuenta de que este equilibrio tiene que darse en una sección con una fracción constante del elemento sustitucional X.

El diagrama de equilibrio debe ahora reemplazarse por un diagrama de PE, como el de la Figura 2.8 cuya construcción ha sido reseñada por varios autores, entre ellos Gilmour *et al.* [7]. En este nuevo diagrama las *tie-lines* resultan líneas rectas.



Considerando  $\bar{x}$  del orden de unas pocas celdas unidad, puede hallarse la velocidad crítica como:

$$v_{critica} = \frac{\bar{x}^2}{2D_X} \quad (2.13)$$

donde  $D_X$  representa el coeficiente de difusión del elemento X en la fase que corresponda según el potencial químico del elemento considerado. En el caso del Mn, su potencial químico es mayor en la ferrita que en la austenita para la misma composición, por lo que este *spike* se desarrollará por difusión desde la ferrita hacia la austenita.

Y para que se establezca un modo de ELCP:

$$v < v_{critica} \quad (2.14)$$

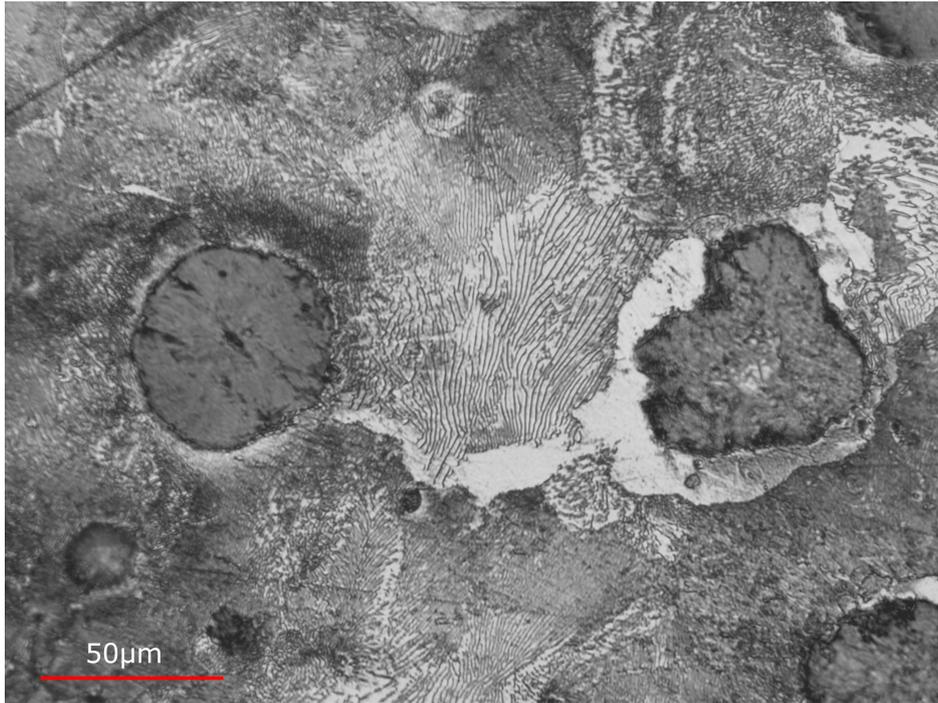
De lo contrario, la transformación se desarrollará bajo PE.

## 2.3. Transformación de la austenita en perlita

### 2.3.1. Aspectos generales

La perlita es el producto de descomposición de la austenita de composición eutéctica (ver diagrama Fe-C metaestable de la Figura 2.1). La fase estable a alta temperatura transforma por un mecanismo de origen difusional, en el cual el carbono y los aleantes sustitucionales se redistribuyen entre la ferrita y la cementita, resultando en la formación de este nuevo microconstituyente.

Un nódulo de perlita está compuesto de múltiples colonias; cada colonia tiene láminas paralelas de ferrita y cementita, orientadas de forma diferente con respecto a las láminas de la colonia adyacente, como se muestra en la Figura 2.9 para una FGE perlítica.



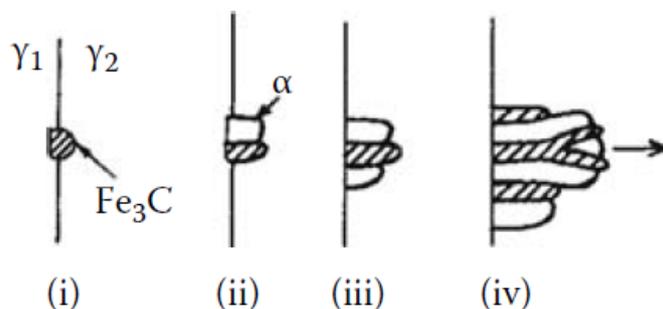
**Figura 2.9:** Imagen óptica de una FGE perlítica.

### 2.3.2. Nucleación

Los lugares de nucleación de la perlita pueden encontrarse tanto en la ferrita (composiciones hipoeutectoides), en la cementita (composiciones hipereutectoides), así como en los bordes de grano de la austenita (composiciones eutectoides). En todos los casos, la nucleación tiene como objetivo la aparición de un microconstituyente más estable -perlita- a temperaturas por debajo de la correspondiente al eutectoide a través de la reducción de la energía interfacial y la energía de deformación elástica que posee almacenada la austenita.

Los nódulos de perlita crecen con una velocidad radial constante hacia el interior de los granos de austenita. Cuando el subenfriamiento es bajo, la cantidad de nódulos de perlita que nuclean es relativamente bajo y estos podrán crecer como semiesferas o esferas sin interferir entre ellos. Cuando el subenfriamiento aumenta, la velocidad de nucleación es mucho más alta y ocurre una saturación de los sitios de nucleación, es decir que los bordes de grano son rápidamente abarcados por los núcleos de perlita, formando capas de perlita delineando los granos de austenita previos.

La teoría más aceptada para la formación de perlita es la propuesta por Hull y Mehl [9] donde se considera que el crecimiento de perlita tiene lugar mediante un mecanismo de nucleación repetitiva y posterior crecimiento lateral, como se esquematiza en la Figura 2.10.

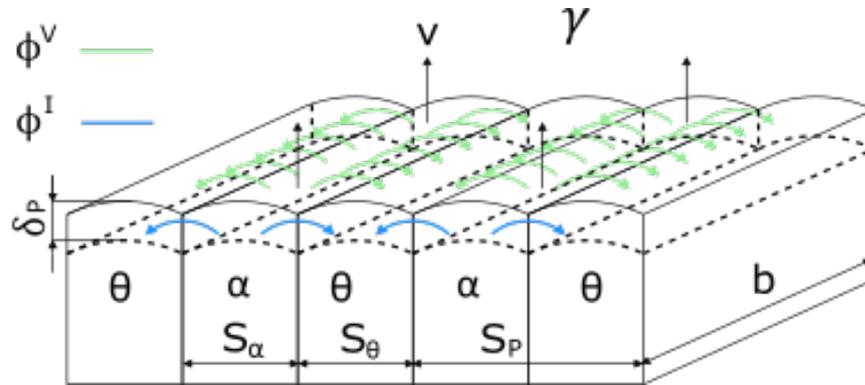


**Figura 2.10:** Nucleación y crecimiento de la perlita: (i) la cementita nuclea en un borde de grano como una interfaz coherente con una relación de orientación con  $\gamma_1$  y una interfaz incoherente con  $\gamma_2$ ; (ii)  $\alpha$  nuclea adyacentemente a la cementita también como una interfaz coherente con una relación de orientación con  $\gamma_1$ ; (iii) el proceso de nucleación se repite lateralmente, mientras que las interfazs incoherentes crecen hacia el interior de  $\gamma_2$ ; (iv) nuevas láminas pueden también formarse mediante un proceso de ramificación. Adaptado de *Phase Transformations in Metals and Alloys et al.* [4].

El primer paso en la formación de la perlita es la nucleación ya sea de la cementita o de la ferrita en los bordes de grano de la austenita. Qué fase será la primera en nuclear, depende de la estructura de los bordes de grano y de la composición. Suponiendo que fuera cementita, la aparición de esta fase intentará minimizar la energía de activación para la nucleación al formarse con una relación de orientación cristalográfica con uno de los granos de austenita  $\gamma_1$ . Por lo tanto, el núcleo tendrá una interfaz semicoherente y de baja movilidad con  $\gamma_1$  y una interfaz incoherente con  $\gamma_2$ . La austenita rodeando a este núcleo se empobrecerá en carbono, aumentando la fuerza impulsora para la precipitación de la ferrita, la cual nucleará adyacentemente a la cementita, también con una relación de orientación con  $\gamma_1$ . Este proceso se puede repetir haciendo que la colonia se extienda lateralmente a lo largo del límite del grano. Después de la nucleación de ambas fases, la colonia puede crecer en el borde por el movimiento de las interfaces incoherentes. El carbono eyectado desde la ferrita, difunde a través de la austenita hacia el frente de cementita. Nuevas laminillas de cementita pueden formarse por ramificación (Figura 2.10).

### 2.3.3. Cinética de crecimiento

Dos parámetros son determinantes para el estudio del crecimiento de la perlita: la velocidad de crecimiento  $V_P$  (dentro de la austenita) y el espaciado interlaminar  $S_P$ . Este último se asume constante para una temperatura dada [4]. Durante el crecimiento de la perlita, la redistribución de soluto puede tener lugar de forma perpendicular al frente de crecimiento, por medio de la difusión del mismo en el volumen de austenita, o bien, a través de la interfaz  $\gamma/(\alpha + \theta)$ . Todo esto se esquematiza en la Figura 2.11.



**Figura 2.11:** Representación esquemática del crecimiento de una colonia de perlita, donde se indican: difusión en volumen y en interfaz ( $\phi^V$  y  $\phi^I$ ); dirección de crecimiento ( $v$ ); ancho de las láminas de ferrita y de cementita ( $S_\alpha$  y  $S_\theta$ ) y espaciado interlaminar ( $S_P$ ); ancho de la colonia de perlita ( $b$ ); ancho de la interfaz ( $\delta_P$ ).

Si la velocidad está controlada por la difusión en volumen, entonces la difusión del carbono determinará la velocidad de transformación, pues los elementos de aleación difunden lentamente a través del *bulk* de austenita.

Aplicando el modelo de crecimiento de Zener–Hillert [10] se puede deducir la siguiente expresión para la velocidad de crecimiento de la perlita, controlada por la difusión de carbono en el volumen de austenita desde los bordes de grano hacia el interior de estos:

$$V_P^c = \frac{D_C^\gamma S_P^2}{g S_\alpha S_\theta} \frac{C^{\gamma\alpha} - C^{\theta\gamma}}{C^{\theta\gamma} - C^{\alpha\gamma}} \frac{1}{S_P} \left( 1 - \frac{S_C}{S_P} \right) \quad (2.15)$$

donde  $V_P^c$  es la velocidad de crecimiento de la perlita controlada por la difusión de carbono en volumen,  $g$  es un factor geométrico (igual a 0,72 en un acero eutectoide),  $S_C$  es el espaciado interlaminar crítico para el cual su crecimiento llega a anularse o se

maximiza su velocidad de crecimiento,  $S_\alpha$  y  $S_\theta$  son los anchos de las láminas de ferrita y cementita respectivamente,  $S_P$  es el espaciado interlaminar,  $D_C^\gamma$  es el coeficiente de difusión del carbono en la austenita,  $C^{\gamma\alpha}$ ,  $C^{\gamma\theta}$ ,  $C^{\alpha\gamma}$  y  $C^{\theta\gamma}$  son las concentraciones de equilibrio de carbono en las interfazs indicadas en cada supraíndice.

Cuando la transformación está controlada por la difusión en la interfaz, entonces entra en juego el rol de los elementos de aleación, pues su velocidad de difusión a través de la interfaz  $\gamma/(\alpha + \theta)$  es comparable con la del carbono en la austenita. La velocidad de crecimiento de la perlita en este caso está expresada de la forma siguiente [11]:

$$V_P^a = 12kD_X^\gamma\delta\frac{C_X^{\gamma\alpha} - C_X^{\gamma\theta}}{\bar{C}_X}\frac{1}{S_P}\left(1 - \frac{S_C}{S_P}\right) \quad (2.16)$$

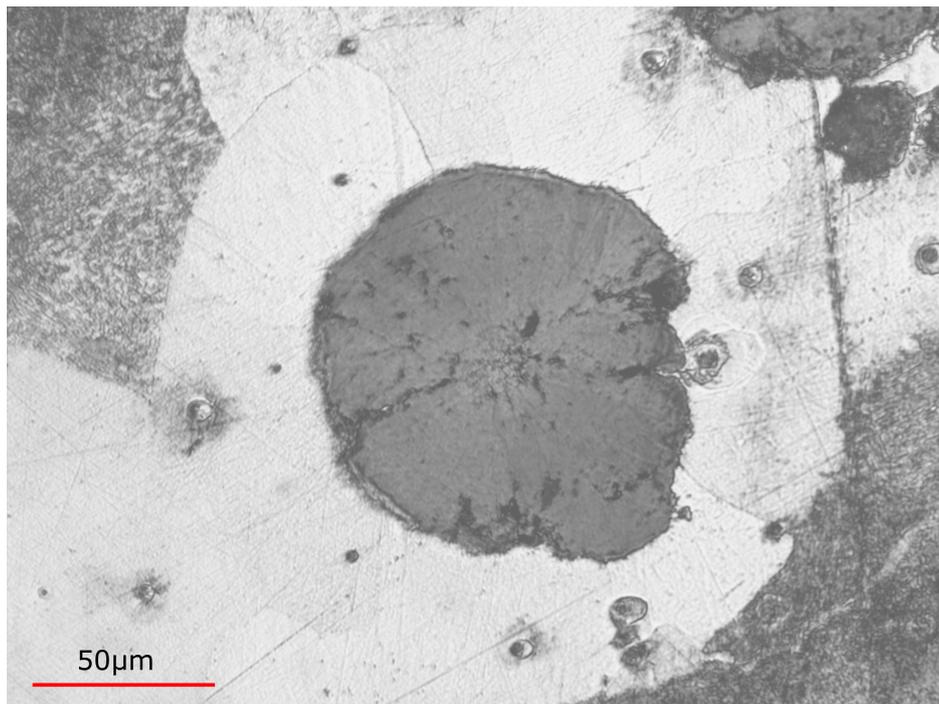
donde  $V_P^a$  es la velocidad de crecimiento de la perlita controlada por la difusión de aleantes a través de la interfaz  $\gamma/(\alpha + \theta)$ ,  $k$  es el coeficiente de segregación del elemento sustitucional en la interfaz (relación entre la concentración de dicho elemento en la austenita cerca de la interfaz y en la interfaz misma),  $D_X^\gamma$  es el coeficiente de difusión del aleante en la interfaz,  $\delta$  es el ancho de la interfaz,  $\bar{C}_X$  es la concentración de equilibrio promedio en la aleación del elemento sustitucional,  $C_X^{\gamma\alpha}$  es la concentración de equilibrio del aleante considerado en la interfaz  $\gamma/\alpha$  y  $C_X^{\gamma\theta}$  es la concentración de equilibrio del aleante en la intercara  $\gamma/\theta$ .

La velocidad de crecimiento de la perlita, tanto para el caso de difusión en volumen (Ecuación 2.15), como para el de difusión a través de la interfaz  $\gamma/(\alpha + \theta)$  (Ecuación 2.16), se verá afectada por la concentración de carbono y de elementos de aleación en las tres fases que conviven durante la transformación.

## 2.4. Transformaciones de fase en las FGE

### 2.4.1. Generalidades

Las FGE son aleaciones principalmente compuestas por Fe, C y Si. Este último elemento está presente en una concentración variando entre 2 y 3,4wt %, y es el encargado de evitar la formación de cementita en razón de su rol como estabilizador del grafito. Dicha fase se encuentra formando pequeños esferoides o nódulos rodeados por halos de ferrita, denominándose a la microestructura resultante ‘ojo de buey’ por su apariencia típica, la que se muestra en la Figura 2.12. El resto de la microestructura consiste en cantidades variables de perlita. Ambos microconstituyentes son el producto de la transformación de la austenita luego del proceso de solidificación.



**Figura 2.12:** Imagen óptica de una FGE ferrítica donde se distingue la típica microestructura de las FGE: nódulo de grafito rodeado de ferrita (‘ojo de buey’) con cantidades variables de perlita.

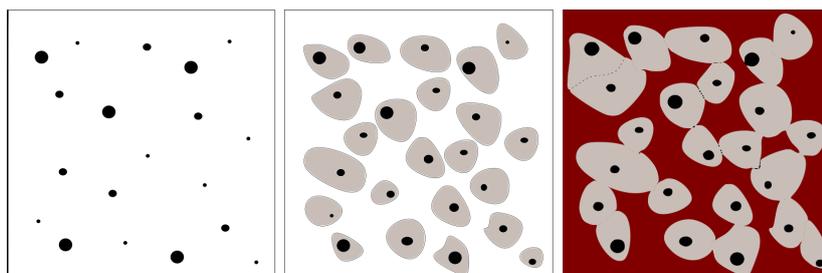
Por su parte, algunos elementos de aleación son adicionados con el fin de modificar los porcentajes de las fases presentes en la microestructura final y, por lo tanto, las propiedades mecánicas de la aleación. Entre ellos, el Mn y el Cu son de especial interés en la industria debido a su bajo costo para lograr microestructuras perlíticas.

Se ha reportado que los niveles de Mn normalmente empleados (entre 0,2 y 0,4wt %) combinados con niveles de Cu superiores a 0,6wt %, favorecen la reacción perlítica [12].

### 2.4.2. Solidificación

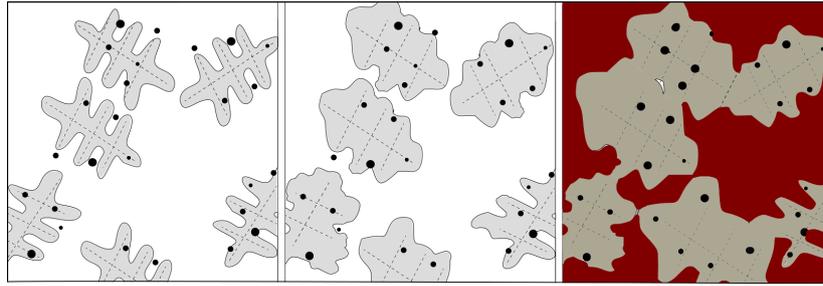
En líneas generales, y como reseñaran Rivera *et al.* [13], existen tres modelos que permiten explicar la solidificación de las FGE:

1. El modelo clásico es el de crecimiento uninodular [13], según el cual la solidificación comienza con la nucleación y el crecimiento de los nódulos de grafito en el líquido, seguidos por la encapsulación temprana de los mismos por parte de la austenita que nuclea sobre ellos. Encapsulado el nódulo, el crecimiento subsiguiente se desarrolla por difusión de carbono desde el líquido a través de la envoltura de austenita (Figura 2.13). En este caso, la unidad de solidificación está formada por un nódulo de grafito rodeado de austenita. Estas unidades crecen hasta entrar en contacto, generándose entre ellas zonas donde el líquido solidifica en última instancia. Estas se conocen como últimas zonas en solidificar (UZS).



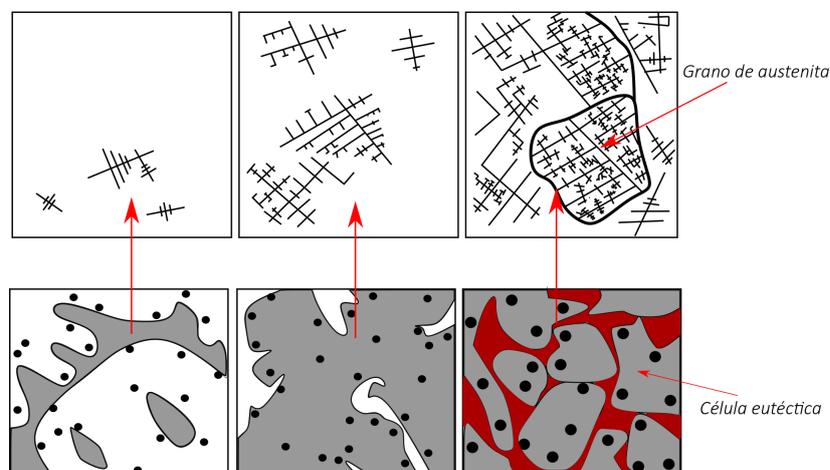
**Figura 2.13:** Modelo de crecimiento uninodular. Adaptado de Rivera *et al.* [13].

2. El modelo de crecimiento multinodular [13], en el cual los nódulos de grafito y las dendritas de austenita nuclean en forma independiente (Figura 2.14). La interacción de estos dos microconstituyentes da lugar a las unidades de solidificación, las cuales contienen numerosos nódulos de grafito. El posterior crecimiento de los nódulos sobreviene por difusión de carbono en estado sólido. En las zonas de encuentro entre dendritas se presentan las UZS.



**Figura 2.14:** Modelo de crecimiento multinodular. Adaptado de Rivera *et al.* [13].

3. El modelo propuesto por Rivera *et al.* [13]. De acuerdo con los autores, la solidificación de las FGE comienza con la nucleación y el crecimiento de la austenita y el grafito en el líquido, siendo el crecimiento de la austenita dendrítico. En la medida que la solidificación avanza, las dendritas de austenita crecen y se ponen en contacto con los nódulos de grafito, envolviendo a la mayoría de ellos. El crecimiento posterior de los nódulos de grafito es controlado por la difusión de carbono desde el líquido hacia los nódulos, a través de la austenita. El avance de las dendritas de austenita deja cantidades significativas de líquido entre sus brazos secundarios. Estas porciones de líquido sin solidificar son retenidas inclusive luego de la interacción entre las dendritas, la cual define el tamaño de los granos de austenita. Ahora las unidades de solidificación están representadas por los granos eutéticos de austenita que tienen una morfología dendrítica y contienen una gran cantidad de nódulos y células eutéticas (Figura 2.15).



**Figura 2.15:** Esquema de la secuencia de solidificación según el modelo de crecimiento propuesto por Rivera *et al.* [13]. Adaptado de Rivera *et al.* [13].

Durante la solidificación de las FGE -y de las aleaciones en general-, tiene lugar una redistribución no uniforme de los elementos de aleación entre la austenita (sólido formado) y el líquido. Para el estudio de estas microsegregaciones, es conveniente definir el coeficiente  $k_0$  de partición de soluto entre el sólido y el líquido:

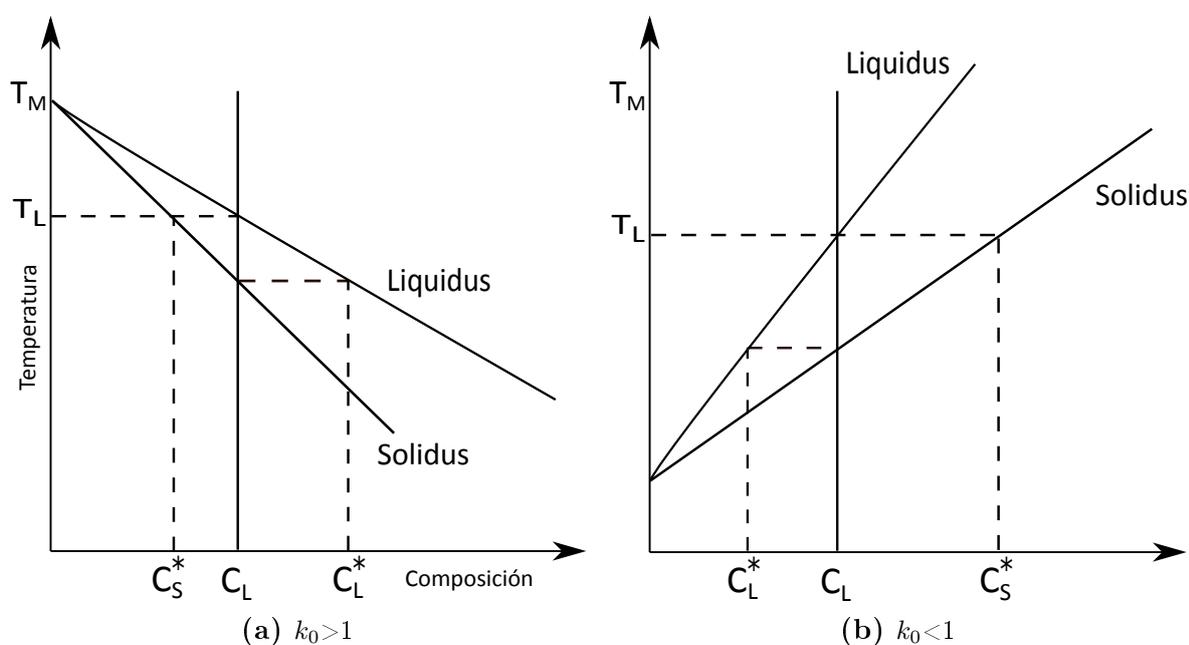
$$k_0 = \frac{C_S^*}{C_L^*} \quad (2.17)$$

donde  $C_S^*$  es la composición instantánea del sólido y  $C_L^*$  la del líquido.

Dado que la composición inicial de la FGE es  $C_0$ , la composición del primer sólido en formarse será  $k_0 \cdot C_0$ .

- Si  $k_0 < 1$ , el líquido se verá enriquecido en soluto, denominándose a la segregación positiva o directa.
- Si  $k_0 > 1$ , el soluto se concentrará en la fase sólida y se denomina segregación negativa o indirecta.

Ambos casos se esquematizan en la Figura 2.16.



**Figura 2.16:** Isopletas esquemáticas donde se muestra la redistribución de soluto durante la solidificación de una aleación de composición inicial  $C_0$ .

En referencia al comportamiento de los elementos sustitucionales de interés en este trabajo, el Si y el Cu –elementos que promueven la aparición de carbono libre en forma de grafito– tienden a segregarse hacia las primeras zonas en solidificar (PZS) y hacia el líquido perinodular, mientras que el Mn –estabilizador de carburos– tiende a concentrarse en el líquido residual, en las UZS, tal y como lo estudiara Boeri en su tesis doctoral [14].

Boeri cuantificó las microsegregaciones en aleaciones templadas desde la solidificación y las cotejó con las registradas en aquellas obtenidas directamente desde la colada. Halló perfiles de microsegregación de la misma magnitud en ambos casos, lo que le permitió concluir que éstos son heredados por la austenita y que, durante su posterior transformación, no existe difusión de elementos sustitucionales –al menos de largo alcance– para el caso de enfriamientos continuos.

### 2.4.3. Transformación de la austenita

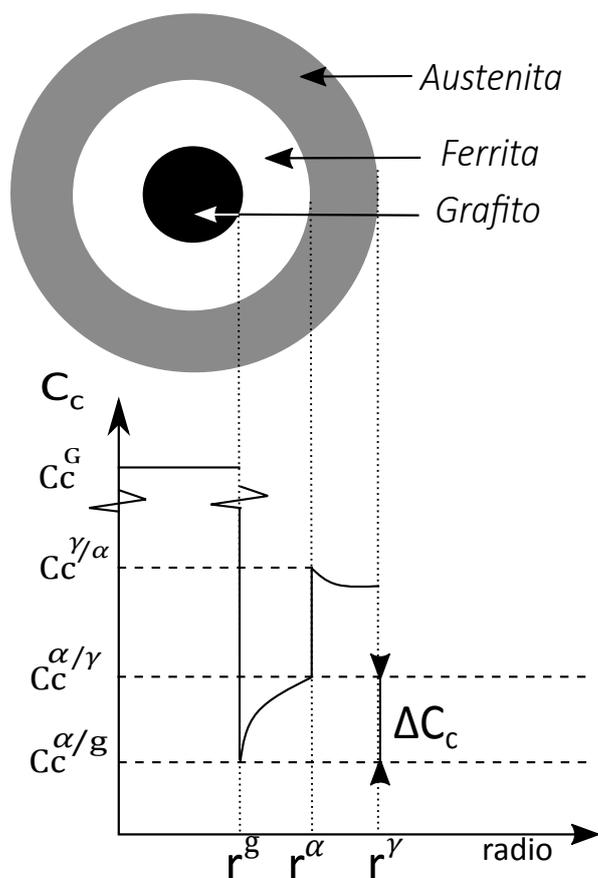
A entender de la autora, Roviglione [15], ha confeccionado una de las revisiones más acabadas acerca de la transformación de la austenita en las FGE en lo que se refiere a los procesos involucrados.

Partiendo de la microestructura resultante del proceso de solidificación, es decir, nódulos de grafito rodeados de austenita, esta última fase se sobresaturará en carbono a medida que desciende la temperatura, siguiendo la línea E'S' del diagrama Fe-C estable de la Figura 2.1. Asumiendo que la nucleación del grafito es sólo posible en el líquido, no así en la austenita, el exceso de carbono en la austenita deberá difundir hacia los nódulos a través de ésta, aumentando su tamaño. Roviglione cuestiona que este crecimiento pueda ser significativo, pues la energía de activación necesaria para que difundiera el carbono sería muy elevada, en razón de los esfuerzos que se generarían entre estas dos fases.

Posteriormente, el cambio alotrópico del Fe en fase  $\gamma$  al Fe en fase  $\alpha$ , obliga a la austenita a expulsar una gran cantidad de carbono. En este punto es interesante lo que destaca Roviglione: al no ser posible establecer un frente de transformación bifásico

$\alpha/G$ , que crezca de manera cooperativa y acoplada –como en el caso de la transformación perlítica–, entonces el carbono no tiene otra opción que seguir difundiendo hacia los nódulos de grafito.

Luego, la ferrita nuclea a partir de la austenita empobrecida en carbono. Una vez que la ferrita rodea a los nódulos de grafito, la difusión de carbono deberá proseguir desde la austenita a través de la ferrita, siendo la fuerza impulsora para ello la diferencia en la concentración de carbono entre las interfaces  $\alpha/\gamma$  y  $\alpha/G$  (Figura 2.17).



**Figura 2.17:** Representación esquemática de un nódulo de grafito rodeado de ferrita, inmerso en austenita.

Por último nuclea la perlita en la interfaz  $\alpha/\gamma$  [16], favorecida por un crecimiento cooperativo y acoplado entre la ferrita y la cementita. Gou y Stefanescu [17] concluyeron que ello es válido para la mayor parte de las FGE ferríticas, a diferencia de las FGE perlíticas, donde la perlita nuclea en los bordes de grano de la austenita.

Johnson y Kovacs [16], dejaron en claro, además, que la perlita crece como colonias esféricas dentro de la austenita remanente, por lo que la ferrita aún podría crecer una vez que la reacción perlítica ha comenzado, pero la velocidad de crecimiento de la perlita es tal que en general se completa rápidamente, interrumpiendo su crecimiento.

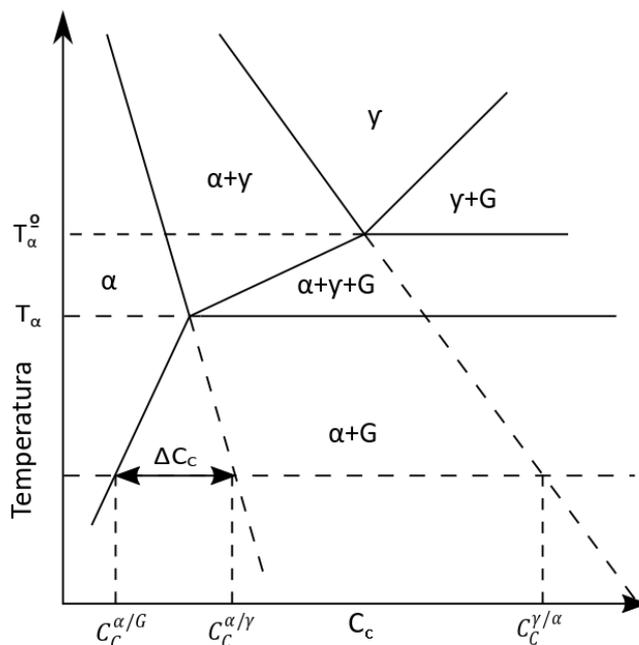
Entre los factores que afectan a la transformación de la austenita en las FGE, se encuentran los siguientes:

1. El conteo nodular: un conteo pobre puede llevar al decrecimiento de la fracción de ferrita, pues incrementa las distancias a través de las cuales debe difundir el carbono, desalentando su crecimiento en halo.
2. La velocidad de enfriamiento: altas velocidades de enfriamiento favorecen que la transformación en estado sólido se desarrolle según el sistema metaestable, alentando la aparición de perlita.
3. Las microsegregaciones heredadas de la solidificación: estas juegan un papel fundamental en la microestructura final de las aleaciones, pues el Si favorece la transformación según el sistema estable –transformación ferrítica–, mientras que el Mn y el Cu (en cantidades superiores a 0,6wt %Cu [12]) favorecen la transformación según el sistema metaestable –transformación perlítica–.

#### 2.4.4. Transformación ferrítica

En la Figura 2.18 se representa una isopleta Fe-C (corte a una composición constante) del sistema estable Fe-C-Si con una cantidad fija de Si. La aplicación de la regla de las fases de Gibbs para un sistema de tres componentes predice que ya no existirá un punto eutectoide invariante, sino que tendrá lugar un campo de tres fases ( $G + \gamma + \alpha$ ) localizado a temperaturas más altas que la del eutectoide correspondiente al sistema Fe-C. Este hecho condice con el papel del Si como promotor de la ferrita.

Los límites superior e inferior del eutectoide estable se identifican con las temperaturas  $T_{\alpha}^{\circ}$  y  $T_{\alpha}$ , y son de suma importancia en el estudio de la transformación ferrítica.



**Figura 2.18:** Isopleta esquemática del sistema estable Fe-C con una concentración particular de Si.

Wessen y Svensson [18] modelaron la transformación ferrítica delimitando tres etapas:

1. Nucleación de un pequeño volumen de ferrita sobre los nódulos de grafito a la temperatura  $T_\alpha^o$ . Por debajo de esta temperatura, no existe fuerza impulsora para el flujo de carbono hacia los nódulos de grafito a través de la ferrita, por lo que se asume que la ferrita crece por difusión de carbono hacia el *bulk* de austenita.
2. Crecimiento subsiguiente por difusión de carbono a través de la ferrita, cuya velocidad encuentra una cota superior en la velocidad de difusión de carbono a través de la ferrita.

En una etapa temprana el grosor de la capa de ferrita, que representa un factor restrictivo para la difusión de carbono, es pequeño y, por lo tanto, la tasa de crecimiento calculada suponiendo que la transformación es controlada por la difusión, es mayor que la obtenida en los experimentos. Como consecuencia, se supone que el crecimiento de la ferrita, durante esta segunda etapa, está controlado por una reacción interfacial en la interfaz  $\alpha/G$ .

La reacción interfacial controlará el crecimiento de la ferrita hasta que el halo alcance el 80 % de su crecimiento.

3. Crecimiento controlado por la difusión de carbono a través de la ferrita hacia los esferoides.

Lacaze *et al.* [19] afirmaron que la ferrita en halo puede nuclear una vez que la aleación alcanza  $T_\alpha^\circ$ , pero sólo puede proceder con su crecimiento a temperaturas inferiores a  $T_\alpha$ . De lo contrario, sería necesaria la difusión de largo alcance de los elementos de aleación (ELCP), lo que se descarta en base a la evidencia de que los perfiles de solidificación son heredados por la microestructura final [14].

Con el fin de dar sustento a sus conclusiones, Lacaze *et al.* emplearon herramientas de cálculo termodinámico para generar los correspondientes diagramas de equilibrio del sistema estable Fe-C-Si. Así, lograron demostrar que la cantidad de Si en equilibrio en la ferrita a  $T_\alpha^\circ$  supera a la concentración de este elemento en la austenita, igualándola sólo a  $T_\alpha$ . Como resultado, el crecimiento de la ferrita en halo sería, en principio, sólo controlado por la difusión de carbono, y es por ello que pudieron estudiar la transformación directamente sobre una isopleta Fe-C con el porcentaje en peso de Si correspondiente a la aleación en estudio, y asumiendo una matriz químicamente homogénea.

Si bien se descarta la posibilidad de un crecimiento gobernado por un modo de ELCP, aún sería posible mantener las condiciones de EL en la interfaz  $\alpha/\gamma$  si la transformación estuviera gobernada por un modo de ELSP. Para ello, como se dijo en la Sección 2.2.4, es necesaria la formación de un pico del elemento sustitucional en el frente de transformación. El orden del ancho de este pico puede estimarse como  $\frac{D_i^\gamma}{v}$  [20], donde  $D_i^\gamma$  es el coeficiente de difusión de cada elemento sustitucional en la austenita y  $v$  representa la velocidad de avance de la interfaz. Wessen y Svensson [18] calcularon el ancho de este pico empleando el coeficiente de difusión del Si en la austenita -ignorando la presencia de otros elementos sustitucionales- y la velocidad de avance de la interfaz como la velocidad de transformación ferrítica registrada mediante DSC. Hallaron que su ancho ronda  $10^{-18}m$ , valor menor a una distancia interatómica. Consiguientemente

podría afirmarse que la dimensión del pico de Si que debe darse para que la transformación ferrítica ocurra bajo un modo de ELSP, carece de sentido físico, y por lo tanto la transformación tiene lugar bajo condiciones de PE.

Los únicos investigadores que han afirmado la posibilidad de algún tipo de partición de aleantes durante la transformación ferrítica, son Guo y Stefanescu [17], los cuales realizaron enfriamientos interrumpidos a distintas temperaturas durante la transformación de la austenita, y midieron las concentraciones de Si, Mn y Cu en líneas transversales a la austenita (martensita a temperatura ambiente) y a la ferrita, así como a la martensita y a la perlita, utilizando WDS-EPMA. Dichos autores detectaron cambios abruptos en la concentración de estos elementos al cruzar de un microconstituyente al otro, afirmando que estos elementos particionan durante las transformaciones en estado sólido, dando lugar a esos saltos en composición. Sin embargo, Lacaze [21] ha refutado sus dichos apoyándose en el hecho de que las variaciones detectadas por los autores en la concentración de sustitucionales fueron del orden de la desviación estadística que presentan las mediciones logradas mediante el uso de WDS-EPMA, descartando cualquier posibilidad de partición durante la transformación de la austenita.

En resumen, la ferrita creciendo en halo bajo condiciones de enfriamiento continuo, hereda el contenido en elementos sustitucionales de la austenita y crece impulsada por la diferencia de carbono registrada entre las interfaces  $\alpha/\gamma$  y  $\alpha/G$  a temperaturas inferiores a  $T_\alpha$ .

Partiendo de una extensa revisión bibliográfica sobre los registros de comienzo de la transformación ferrítica para FGE con distintos contenidos de aleantes, Gerval y Lacaze [22] calcularon el subenfriamiento en cada uno de los casos respecto a la temperatura  $T_\alpha$ . Mostraron que, por debajo de una velocidad de enfriamiento de  $1,2^\circ\text{C}/\text{min}$ , el subenfriamiento respecto de esta temperatura es nulo, por lo que en estos casos ya no debería medirse desde  $T_\alpha$  sino desde  $T_\alpha^\circ$ . Esto último indica que la transformación se desarrollaría bajo condiciones de equilibrio y la difusión de carbono dejaría de regir la velocidad de transformación, para dar lugar a la partición de los sustitucionales.

Gerval y Lacaze concluyeron que la velocidad de  $1,2^\circ\text{C}/\text{min}$  sería la tasa de en-

friamiento más baja para la cual es válido el modelo de crecimiento de la ferrita en halo. A velocidades de enfriamiento inferiores a este valor crítico, la reacción eutectoide ya no sería controlada por la difusión del carbono sino por la redistribución de largo alcance de los elementos sustitucionales en la austenita (ELCP), y la ferrita se forma preferentemente en los bordes de grano de la austenita en lugar de hacerlo como halos alrededor de los nódulos de grafito [23].

Los resultados registrados para velocidades de enfriamiento menores a  $1,2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , deben estar sin dudas relacionados con los de Brown y Hawkes, y Ekpoom y Heine [24, 25] para el caso de transformaciones isotérmicas. Estos últimos autores notaron que, en la medida que aumentaba la temperatura de transformación (menores subenfriamientos), la ferrita se formaba cada vez más en los bordes de grano de la austenita, mientras que a menores temperaturas de transformación (mayores subenfriamientos), la ferrita crecía en halo.

Asimismo, en el caso de tratamientos isotérmicos entre los límites del intercrítico eutectoide estable, Basso *et al.* [26] hallaron resultados coherentes: la ferrita ya no crece únicamente alrededor de los nódulos de grafito, sino que lo hace mayoritariamente en los bordes de grano de la austenita. Según los autores, los bordes de grano de la austenita son sitios preferentes para la nucleación de la ferrita, debido a la alta difusividad del carbono en estas zonas. Sin embargo, remarcan que las interfaces  $\gamma/G$  operan de la misma manera, pues la distancia que debe difundir el carbono también es mínima.

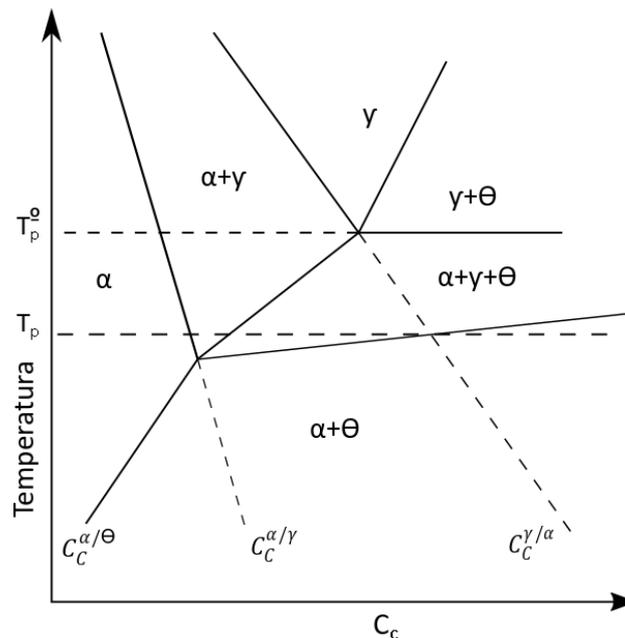
Por otra parte, Samuel [1] reportó la presencia de ferrita proeutectoide creciendo en forma aislada en la matriz de FGE con altos contenidos de Cu. Las aleaciones ensayadas fueron enfriadas en forma continua hasta temperatura ambiente.

### 2.4.5. Transformación perlítica

Como en la sección anterior, en la Figura 2.19 se presenta una isopleta Fe-Fe<sub>3</sub>C del sistema metaestable Fe-Fe<sub>3</sub>C-Si con una cantidad dada de Si. Los límites del campo eutectoide trifásico son ahora referidos como  $T_p^{\circ}$  y  $T_p$ . Nuevamente, Lacaze *et al.* [19] propusieron que la transformación perlítica sólo puede proceder por debajo de  $T_p$ , pues

de lo contrario sería necesaria la partición de los elementos de aleación.

A diferencia de lo que ocurre en el sistema estable, la temperatura correspondiente al límite inferior no se mantiene constante para todas las concentraciones de carbono, sino que se incrementa con el contenido de este elemento intersticial. Se ha propuesto que, en este caso, el límite inferior se obtenga como la intersección de la extrapolación de la línea de equilibrio  $\gamma/\alpha$  con el límite inferior del intercrítico eutectoide metaestable [19].

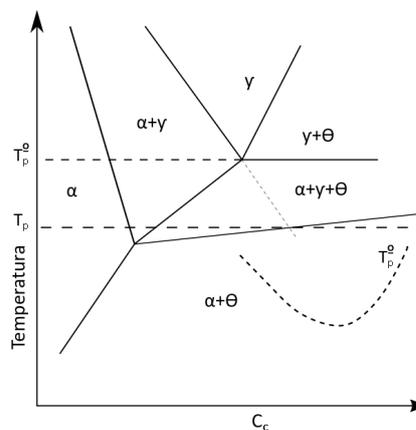


**Figura 2.19:** Isopleta esquemática del sistema metaestable Fe-Fe<sub>3</sub>C-Si con una concentración particular de Si.

Una de las revisiones más completas acerca del crecimiento de la perlita en las FGE es la elaborada por Lacaze [27] hace poco más de 20 años, la cual parte del supuesto de que la transformación de la austenita en perlita en las FGE procede de la misma forma que lo hace en los aceros aleados con Si. En ella, el autor hace referencia a las características principales de la reacción perlítica tal y como fueran resumidas por Hillert [3]. Según este último autor, es posible hallar cuatro tipos de microestructuras perlíticas: (a) paraperlita (sin partición de aleantes entre la ferrita y la cementita); (b) ortoperlita constante y (c) divergente (con partición de aleantes entre la ferrita y la cementita); (d) meta-perlita. Esta última crece con difusión de largo alcance de

los elementos sustitucionales en la austenita y las transformaciones bajo este régimen toman tanto tiempo en completarse que pueden ignorarse para cualquier caso práctico de transformaciones en aceros, lo que también debería regir para el caso de las FGE. Por otro lado, la formación de ortoperlita divergente es sólo posible a altas temperaturas (por encima del límite inferior de campo trifásico) y cuando la actividad del carbono en la austenita es muy alta; por ello este tipo de perlita tampoco podría darse en FGE, pues la actividad del carbono en la austenita para estas aleaciones debería ser cercana a la unidad, consecuencia de la presencia de los nódulos de grafito. Por lo tanto, sólo la paraperlita y la ortoperlita constante, serían casos de estudio en las FGE.

En la Figura 2.20 se muestra una sección de un diagrama Fe-Fe<sub>3</sub>C-X, con un contenido constante del elemento sustitucional X. Sobre este diagrama se esquematiza una curva rotulada como  $T_p^o$ , la cual indica la temperatura a partir de la cual, para una composición dada de carbono, la perlita puede formarse sin partición del aleante entre la ferrita y la cementita, dando lugar a la paraperlita. Por encima de  $T_p^o$  y por debajo del límite inferior del campo de tres fases, están dadas las condiciones termodinámicas para que la perlita crezca con partición de aleantes entre la ferrita y la cementita, sin redistribución en la austenita, es decir que la perlita hereda el contenido en aleantes de la austenita. En ambos casos, Hillert [3] demostró que el crecimiento de la perlita se da bajo condiciones de EL en la interfaz  $(\alpha + \theta)/\gamma$ .



**Figura 2.20:** Esquematización de una isopleta del sistema metaestable Fe-C con cierta concentración de aleante X. Sobre ella se representa la curva  $T_p^o$  (ver texto). Adaptado de Lacaze [27].

Para responder si en el caso de las FGE la perlita crece con o sin partición de aleantes entre la ferrita y la cementita, es necesario remontarse a los estudios desarrollados por Al-Salman *et al.* [28]. Estos autores estudiaron la partición de Si entre las láminas de ferrita y cementita en el frente de transformación  $(\alpha + \theta)/\gamma$  durante el enfriamiento de una aleación de un acero eutectoide aleado con un 2wt %Si. Para ello realizaron enfriamientos isotérmicos a temperaturas por debajo del límite inferior del campo trifásico, lo que les permitió concluir que el Si particiona preferentemente hacia la ferrita a temperaturas en el rango de 600 a 750°C. Aunque no pudieron registrar la temperatura precisa a la cual el Si detiene su partición, afirmaron que a temperaturas por debajo de 600°C este elemento ya no particiona. Actualmente, parece estar bien establecido que el Si particiona a altas temperaturas y deja de hacerlo a temperaturas lo suficientemente bajas, pues en el primer caso se deben formar microestructuras con composiciones cercanas a las de equilibrio, para lo cual es necesario que se dé la partición de aleantes entre la ferrita y la cementita.

Basándose en esta revisión, y considerando las temperaturas típicas de transformación perlítica en las FGE, es que Lacaze propuso que la perlita en este tipo de aleaciones se clasificara como perlita constante y designó al límite inferior del campo trifásico como aquella temperatura a partir de la cual la perlita puede crecer en las FGE durante un proceso de enfriamiento continuo. A los fines del modelado, esta se determina directamente como la temperatura  $T_p$ , cuyo proceso de obtención por extrapolación ya fue citado. Por su parte, Tewari y Sharma [29] fueron capaces de reproducir los datos experimentales de velocidad de crecimiento de la perlita en distintos sistemas ternarios por medio del modelo desarrollado por Sharma *et al.* [30] para el crecimiento de la perlita. En el caso de los aceros aleados con Si, asumieron que la cementita no admite Si en solución sólida y que este elemento particiona entre la ferrita y la cementita a través de la interfaz  $(\alpha + \theta)/\gamma$ .

A pesar de toda la evidencia presentada, el modelado del crecimiento de la perlita en FGE ha sido atacado mediante el uso de expresiones que ignoran (al menos en forma directa) la partición de Si entre la ferrita y la cementita. Al respecto, Gerval

*et al.* [31] consideraron más oportuno proponer una fórmula para el crecimiento de la perlita en función del subenfriamiento. Para ello emplearon los datos de la velocidad de crecimiento de la perlita para cada una de las temperaturas ensayadas por Al-Salman *et al.* [28] calculando el subenfriamiento respecto de la temperatura  $T_p$  correspondiente a la aleación estudiada. Esta última temperatura fue hallada a través de la Expresión 2.22. La relación empírica propuesta -válida para subenfriamientos hasta 100K- fue la siguiente:

$$V_p = 1,63 \cdot 10^{-5} (\Delta T_p)^3 \frac{\mu m}{s} \quad (2.18)$$

Además, partiendo de experimentos previos, Lacaze [27] pudo concluir que la velocidad de crecimiento de la perlita no se ve afectada por las variaciones de Si dentro del rango de interés de las FGE (2 a 3,4wt %), ni por la presencia de aleantes (Cu, Mn, As, Sn). Es por esto que, según el autor, debería ser posible estudiar directamente la velocidad de crecimiento por medio de la relación planteada en la Expresión 2.18.

#### 2.4.6. Efecto de los aleantes en la transformación de la austenita

Gerval y Lacaze [22] estimaron las temperaturas correspondientes a los límites superior e inferior de los sistemas estable y metaestable realizando un ajuste sobre los datos obtenidos mediante el uso del software Thermo-Calc (TC) [32], empleando la base de datos de Uhrenius [33]. Así, derivaron las siguientes expresiones de cálculo en función de la concentración de aleantes:

$$T_{\alpha}^{\circ} = 739 + 31,5C_{Si} - 7,7C_{Cu} - 18,7C_{Mn} + 3,3C_{Mo} - 10,7C_{Cr} - 26,0C_{Ni} \quad (2.19)$$

$$T_{\alpha} = 739 + 18,4C_{Si} + 2,0C_{Si}^2 - 14,0C_{Cu} - 45,0C_{Mn} + 2,0C_{Mo} - 24,0C_{Cr} - 27,5C_{Ni} \quad (2.20)$$

$$T_p^{\circ} = 727 + 30,07C_{Si} - 1,98C_{Si}^2 - 10,70C_{Cu} - 13,7C_{Mn} + 9,3C_{Mo} + 24,3C_{Cr} - 12,0C_{Ni} \quad (2.21)$$

$$T_p = 727 + 21,6C_{Si} + 0,023C_{Si}^2 - 21,0C_{Cu} - 25,0C_{Mn} + 8,0C_{Mo} + 13,0C_{Cr} - 33,0C_{Ni} \quad (2.22)$$

donde  $C_i$  representa la concentración del elemento sustitucional en wt %.

En estas expresiones, los términos asociados a cada elemento están relacionados con su acción promotora de la ferrita o de la perlita. De su análisis puede inferirse el efecto de cada uno de estos sobre las temperaturas eutéctoides de los sistemas pseudobinarios Fe-C y Fe-Fe<sub>3</sub>C.

En primera instancia es posible dilucidar que el Si desplaza hacia temperaturas mayores la correspondiente al límite superior del intercrítico eutéctico estable ( $T_{\alpha}^{\circ}$ ), estabilizando a la ferrita, así como lo hace con el comienzo de transformación ferrítica ( $T_{\alpha}$ ) en términos relativos al comienzo de transformación perlítica ( $T_p$ ), favoreciendo la primera.

Por el contrario, el Mn y el Cu -aleantes de interés en este trabajo- son estabilizadores de la austenita y desplazan ambos campos hacia temperaturas menores [34]. Estos elementos son los principales componentes utilizados para aumentar la resistencia y la dureza de las FGE en condiciones *as-cast*, pues ambos son elementos promotores de la

perlita [2]. El Mn segrega hacia las UZS y tiende a formar carburos interdendríticos, motivo por el cual se añade en porcentajes inferiores a 0,5wt %. Los carburos disminuyen la tenacidad, la ductilidad y la maquinabilidad de estas aleaciones. El Cu segrega hacia las PZS, correspondientes a los brazos primarios de las dendritas de austenita. Presenta la ventaja de aumentar la resistencia y la dureza sin fragilizar la aleación, ya que no es un elemento formador de carburos. Sin embargo, en elevadas cantidades (superiores al 6wt %Cu) puede precipitar como una segunda fase en forma de precipitados nanométricos [35]. Se espera que esto tenga un efecto negativo en las propiedades de impacto de las FGE perlíticas, pues estas zonas serán sitios propicios para el inicio del fenómeno de fractura y podrían, a su vez, actuar como cátodos microgalvánicos, acelerando la corrosión de la aleación [36].

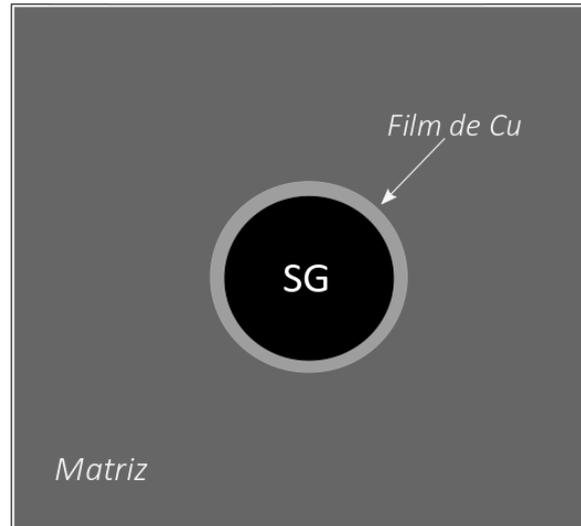
Existen variadas explicaciones acerca del efecto del Mn y del Cu en las transformaciones en estado sólido que se suscitan en las FGE. Desde un punto de vista termodinámico, examinando las Expresiones 2.19 a 2.22, es claro que tanto el Mn como el Cu disminuyen  $T_\alpha$  y  $T_p$  -temperaturas que se declaran como comienzo de las transformaciones ferrítica y perlítica, respectivamente-; sin embargo, el Cu disminuye  $T_\alpha$  mucho menos que  $T_p$ , lo que en principio favorecería la transformación según el sistema estable. Por su parte, el efecto del Mn es el opuesto. Esto justifica el hecho de que Lacaze *et al.* [12] encontraran que pequeñas cantidades de Cu contrarrestan el efecto promotor de la perlita del Mn, cuando este último elemento está presente en adiciones típicas entre 0,2 y 0,4wt %Mn, y no explica por qué las altas adiciones de Cu definitivamente tienen un efecto promotor de la perlita. Dichos autores, afirmaron que las adiciones de más de 0,6wt %Cu, combinadas con adiciones de entre 0,1 y 0,2wt %Mn, permiten la obtención de una matriz casi totalmente perlítica.

Otro aporte sobre el efecto de los dos aleantes de interés, fue el reportado por Sertucha *et al.* [37], quienes propusieron que el Cu arroja la temperatura de transformación ferrítica por debajo de la temperatura de Curie de la ferrita, lo que disminuye marcadamente el coeficiente de difusión de carbono, desfavoreciendo al crecimiento de la ferrita.

Lacaze *et al.* [12] expusieron que el efecto del Mn durante la transformación eutectoide estable se explica en términos de una declinación en la fuerza motriz para la difusión del carbono a través del halo de austenita, resultado de un corrimiento del límite  $\alpha/\gamma$  hacia contenidos de carbono menores. En cuanto al papel del Cu, los autores demostraron que tiene un efecto similar, pero menos marcado.

En relación con lo recién reseñado, es interesante destacar el trabajo realizado por Samuel [1], quien generó diagramas multicomponentes Fe-C-Si-Mn-Cu considerando, por un lado, la cantidad de Cu nominal en la aleación y, por otro lado, la cantidad segregada alrededor de los nódulos. Seguidamente calculó, para ambos casos, la fuerza impulsora para la transformación ferrítica, y simuló su crecimiento. Así logró reproducir la fracción de ferrita medida experimentalmente al considerar la fuerza impulsora calculada con la cantidad de Cu presente alrededor de los nódulos, demostrando la influencia de las microsegregaciones de Cu en la transformación ferrítica y, por lo tanto, en la fracción final de los microconstituyentes.

Concerniente al efecto del Cu, varios autores han hecho reiterados esfuerzos, algunos con éxito [38], para demostrar que su efecto reside en su capacidad para formar una película delgada en la superficie del grafito esferoidal, creando así una barrera para la difusión del carbono desde la matriz hacia los nódulos, lo que favorece la concentración de este elemento en la austenita para la formación de perlita. Zou *et al.* [39] comprobaron la ausencia de este film en las FGE ferríticas (bajo contenido de Cu) y concluyeron que en estos casos la superficie de los esferoides está cubierta con un tipo de grafito especial, formando una capa de grafito secundario alrededor de los nódulos de grafito originales. Sumado a lo anterior, calcularon el límite de solubilidad del Cu en la austenita en el sistema ternario Fe-C-Cu, mostrando que éste precipita como una segunda fase a 750°C en el caso de que la concentración de Cu ascienda a 1wt % y a 710°C para 0,5wt %.



**Figura 2.21:** Esquematización de un nódulo de grafito rodeado de un film de Cu y del halo de ferrita.

La precipitación de compuestos de Cu como una segunda fase también ha sido demostrada para el caso de la perlita [40]. En fundiciones con alto contenido de Cu, se formaría un film de este elemento entre las láminas de ferrita y cementita, el cual resultaría poco permeable a los átomos de carbono, promoviendo la estabilidad cinética de la cementita y, por lo tanto, la estabilidad de la perlita. Esta conclusión se basó en el estudio de diagramas de fase Fe-C-Cu a las temperaturas de interés. También logró comprobarse su presencia luego de disolver electrolíticamente a la ferrita, lo que dio como resultado una mezcla de cementita libre de Cu y una segunda fase rica en este elemento.

Como alternativa a los planteos anteriores, Kawano *et al.* [41] concluyeron que el Cu promueve la estabilidad de la perlita de manera indirecta, ya que, mayores concentraciones de Cu en la aleación suscitan mayores concentraciones de Mn en la cementita presente en la perlita. Este efecto es el resultado de la baja solubilidad del Cu en la cementita, por lo que se concentra en la ferrita, desplazando al Mn de esta microestructura y aumentando su concentración en la cementita. Los autores afirmaron que una concentración de 0,4wt %Mn en la cementita estabiliza esta microestructura, causando, a su vez, la estabilidad de la perlita.

Jalel y Slima [42] estudiaron la descomposición isotérmica de la cementita en FGE con distintos contenidos de Mn (entre 0,9 y 2,4wt %), demostrando que la cinética de grafitización ( $Fe_3C \rightarrow 3Fe + C$ ) es más lenta en la medida que aumenta el contenido de este aleante. Concluyeron que el efecto estabilizador del Mn reside en su capacidad para disminuir la energía libre de Gibbs de la cementita al reemplazar átomos de Fe en este microconstituyente.

## 2.5. Conclusiones

En este capítulo se sentaron las bases teóricas sobre las que se apoyarán los estudios de esta tesis. Ello implicó describir la transformación ferrítica bajo condiciones de ELCP y ELSP, y de PE, y la transformación perlítica regida por la difusión de carbono y aleantes. Además la revisión bibliográfica realizada sobre las FGE, da un panorama sobre las limitaciones que presentan algunos supuestos propuestos por otros investigadores, sobre los cuales se volverá en cada uno de los capítulos siguientes.

# Capítulo 3

## Materiales y Métodos

### 3.1. Composición de las muestras, proceso de obtención y clasificación

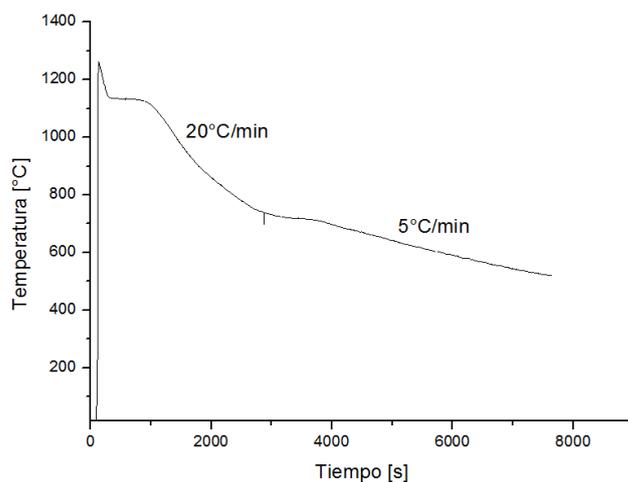
Para la realización de este estudio se optó por trabajar con tres composiciones diferentes de FGE, las cuales se indican en la Tabla 3.1. Los porcentajes de los aleantes en estudio, es decir, de Mn y de Cu, fueron seleccionados de forma tal que permitieran evaluar su efecto promotor de la perlita [12].

X	C	Si	Mn	P	S	Cr	Cu	Sn	Mg	Al	CE
F	3,67	2,8	0,21	0,038	0,01	0,025	0,01	0,009	0,041	0,012	4,6
PF	3,55	2,8	0,36	0,034	0,025	0,029	0,31	0,012	0,048	0,008	4,49
P	3,58	2,72	0,5	0,02	0,01	0,031	0,82	0,017	0,049	0,013	4,49

**Tabla 3.1:** Composición de las muestras estudiadas [wt %]. F refiere a FGE de composición ferrítica, PF a FGE perlítico-ferrítica y P a FGE perlítica.

La fundición del material fue realizada por la empresa Sanchez y Piccioni S.A. localizada en Almafuerde, provincia de Córdoba, para lo cual se empleó un horno de inducción de alta frecuencia con una capacidad de 1500kg. Como alimentación se utilizaron diferentes cantidades de SAE 1010, fundición recuperada, arrabio y carbón vegetal. Se añadió grafito molido para lograr el contenido de carbono necesario, mientras que se

utilizaron  $\text{Si}_2\text{Ca}$  y  $\text{FeSi}$  para ajustar la composición de Si del metal. Seguidamente, el metal base se llevó hasta  $1650^\circ\text{C}$  durante 20min para luego utilizar aproximadamente 1,5wt % de  $\text{Fe-Si-Mg-Ce}$  como agente nodulizante. Los procesos de grafitación e inoculación se realizaron utilizando el método sándwich. En la cuchara de reacción se añadió 0,7wt % de  $\text{FeSi}$  fino (75wt %Si).



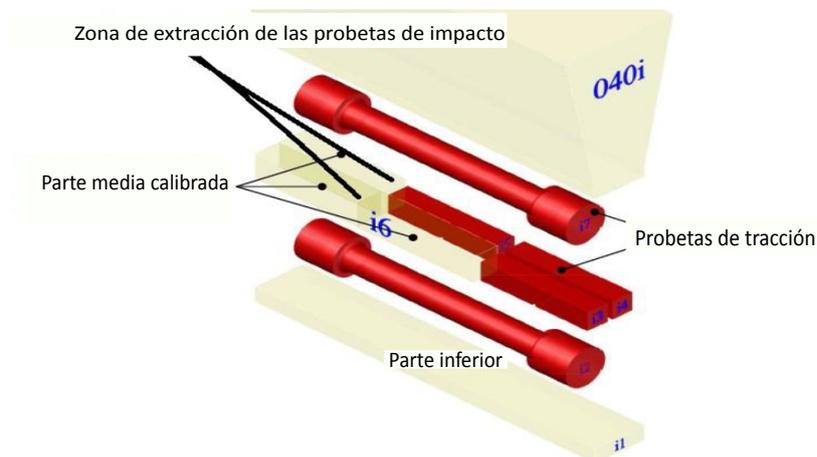
**Figura 3.1:** Curva de enfriamiento registrada durante la colada.

El metal fundido se vertió en el cucharón para rellenar moldes de arena verde en forma de bloque Y de 1". En todos los casos se colocó una termocupla para el registro de la velocidad de enfriamiento durante la colada. En la Figura 3.1 se muestra una de las curvas de enfriamiento registradas, donde se distinguen dos velocidades distintas; es en el primer tramo de esta curva donde suscitan las transformaciones en estado sólido de las FGE y allí la velocidad promedió los  $20^\circ\text{C}/\text{min}$ . La composición química global de cada aleación se midió a partir de una coquilla blanqueada obtenida de cada colada, analizada mediante el espectrómetro de masas disponible en el laboratorio de la empresa.

A partir de cada bloque se extrajeron dos probetas para el ensayo de tracción, las cuales fueron mecanizadas siguiendo la norma ASTM E8/E8M [43]. El esquema de extracción de estas probetas se muestra en la Figura 3.2: se extrajo una de la parte superior del bloque y otra de la parte inferior.

Los resultados de este ensayo -que incluyen la inspección de las superficies de fractura- pueden encontrarse en el Apéndice A, los cuales permitieron clasificar ca-

da una de las composiciones en ferrítica, perlítico-ferrítica y perlítica (Tabla 3.1) según la norma ASTM A536 [44].



**Figura 3.2:** Esquema de extracción de las probetas del bloque Y.

Además, en la Figura 3.2 se muestran las zonas de las que se obtuvieron las probetas de impacto, las que fueron sometidas al ensayo correspondiente y cuyos resultados también son reportados en el Apéndice A.

### 3.1.1. Análisis metalográfico

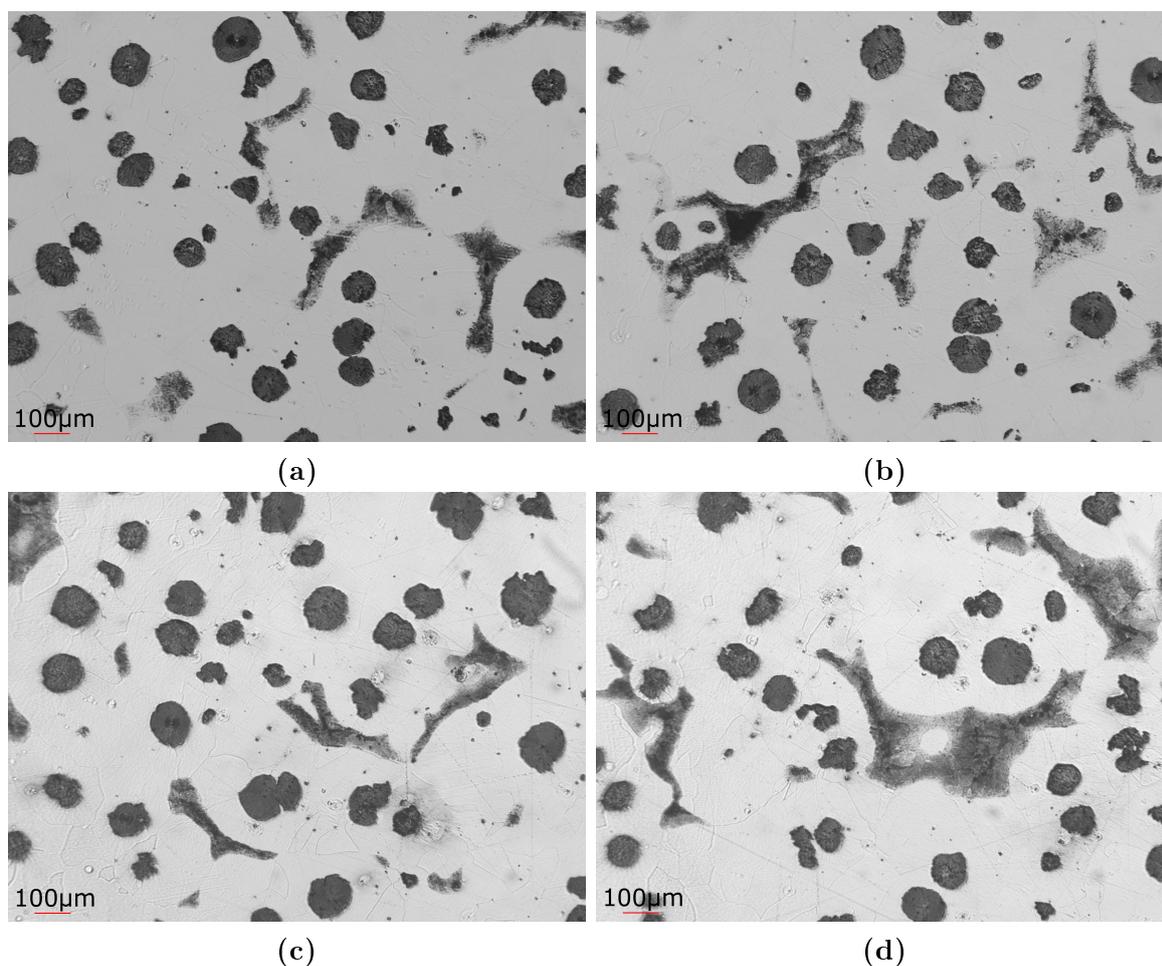
Con el fin de cuantificar los microconstituyentes presentes, se procedió a la obtención de una serie de probetas metalográficas por cada bloque colado, empleando en cada caso la probeta de tracción de la parte inferior de éstos, en la zona libre de estricción. La metodología seguida fue la típica para la preparación de muestras metalográficas:

1. Corte: las probetas se seccionaron con una cortadora metalográfica Prazis.
2. Inclusión: las partes obtenidas en el proceso de corte fueron incluidas en resina fenólica (baquelita en este caso) mediante una incluidora metalográfica Prazis.
3. Desbaste: las muestras ya incluidas fueron desbastadas manualmente sobre una placa de vidrio con pliegos de granulometría variable: 180, 220, 400, 600, 800 y 1000.

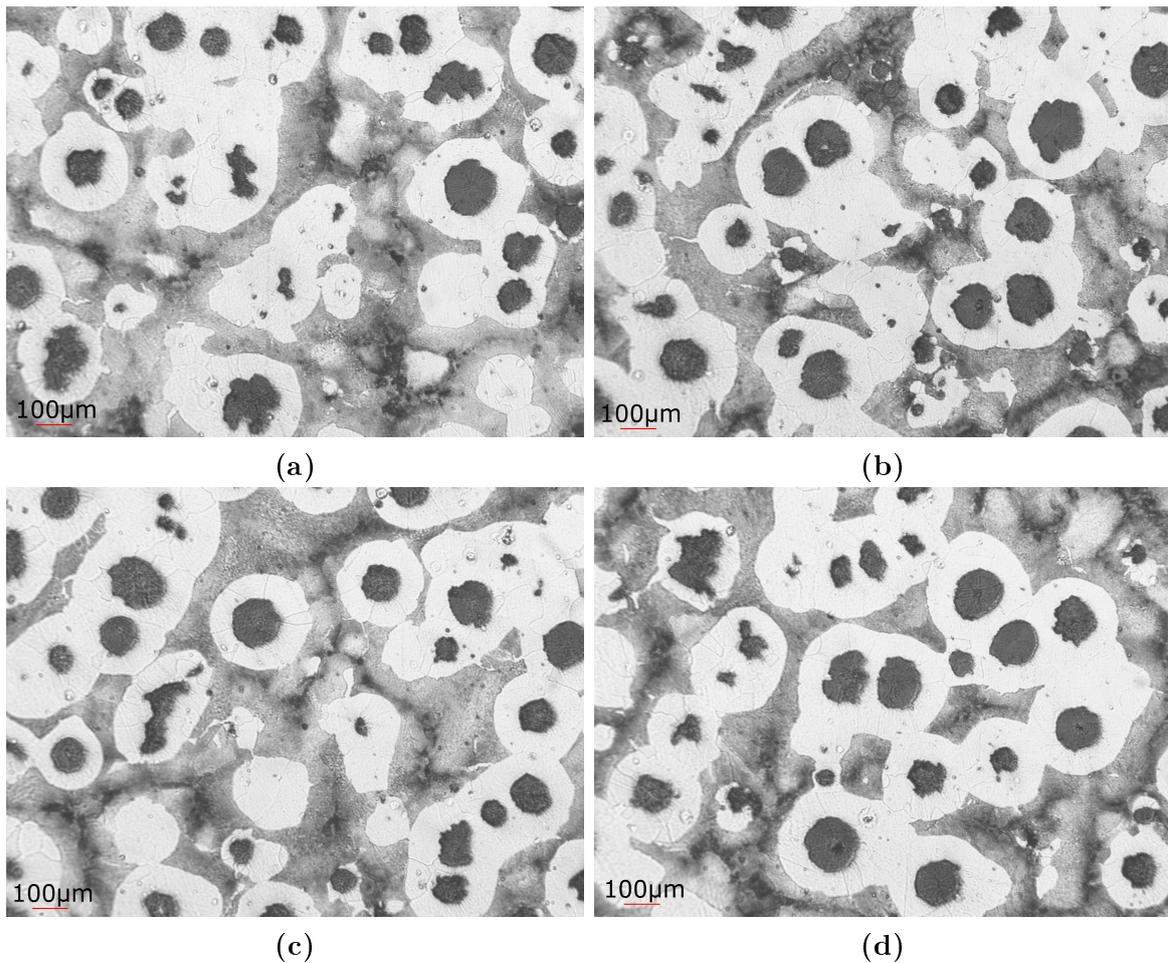
4. Pulido: las muestras incluidas y desbastadas se pulieron en una pulidora metalográfica marca Prazis empleando alúmina de  $1\mu m$ .
5. Ataque: se utilizó Nital al 4% de manera tal de poder distinguir los microconstituyentes presentes. El tiempo de ataque promedió los 4s.

El estudio metalográfico se concretó mediante el uso de un microscopio óptico Olympus, una cámara Mikoba de 5MPx y dos softwares: ToupView, para el registro de las imágenes; y Material Plus 4.2, para el análisis de las fracciones de microconstituyentes. Los registros fotográficos fueron hechos a 50X, 100X y 400X, siendo el tamaño de las imágenes de 2592x1944px. Las escalas se graduaron con una regla calibrada y certificada.

En las micrografías de las Figuras 3.3 a 3.5, se ejemplifican las imágenes ópticas obtenidas mediante microscopía óptica luego de atacar las probetas.

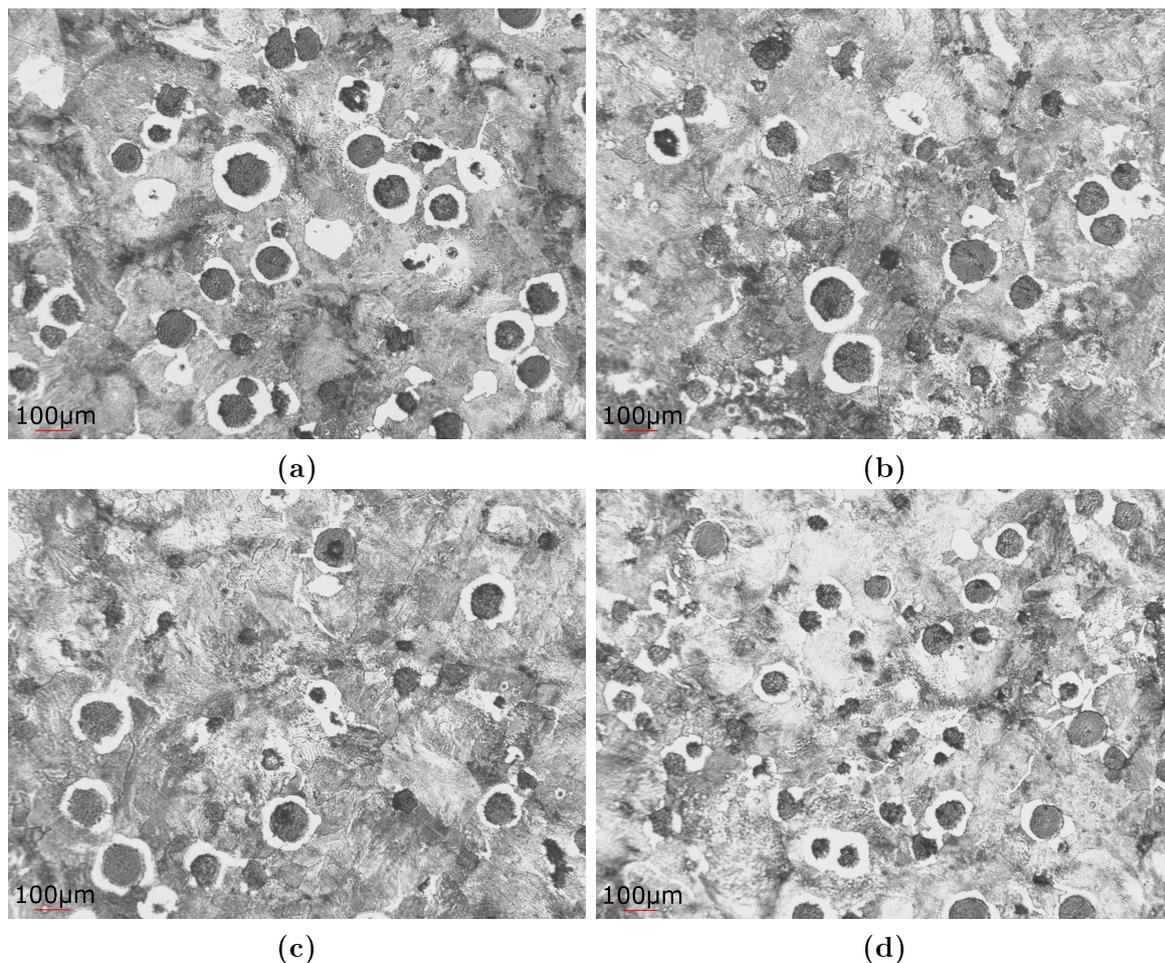


**Figura 3.3:** Imágenes ópticas de las FGE ferríticas estudiadas con un aumento de 100X.



**Figura 3.4:** Imágenes ópticas de las FGE perlítico-ferríticas estudiadas con un aumento de 100X.

Los porcentajes de microconstituyentes obtenidos en cada caso, permitieron corroborar la clasificación de cada colada de acuerdo a los resultados del ensayo de tracción. Estos porcentajes se detallan en el Apéndice A para cada uno de los bloques colados. Además, allí mismo se analizan las distribuciones de nodularidad para cada aleación.



**Figura 3.5:** Imágenes ópticas de las FGE perlíticas estudiadas con un aumento de 100X.

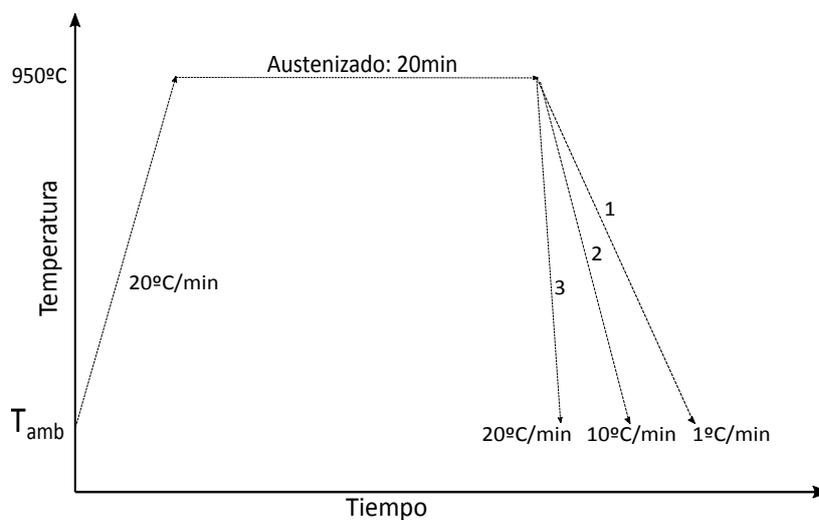
## 3.2. Calorimetría diferencial de barrido

Tres muestras de cada composición fueron ensayadas utilizando un calorímetro diferencial de barrido con el fin de registrar la temperatura de comienzo de transformación ferrítica y perlítica para tres velocidades de enfriamiento diferentes.

El calorímetro empleado en este estudio fue el instalado en el Centro Atómico Constituyentes (CAC): un equipo de la línea LabSys Evo de la marca SETARAM. Este equipo fue previamente calibrado en temperatura y flujo de calor empleando las temperaturas y entalpías de fusión de los siguientes elementos: In, Sn, Al y Ar. Durante las pruebas hechas se registraron las temperaturas de la muestra y del equipo, así como el flujo de calor en función del tiempo. Se empleó atmósfera de Ar con un caudal de 30ml/min, manteniendo la presión constante a 1atm.

Los ciclos a los cuales se vieron sometidas las tres muestras se esquematizan en la Figura 3.6, estando conformados por las siguientes etapas:

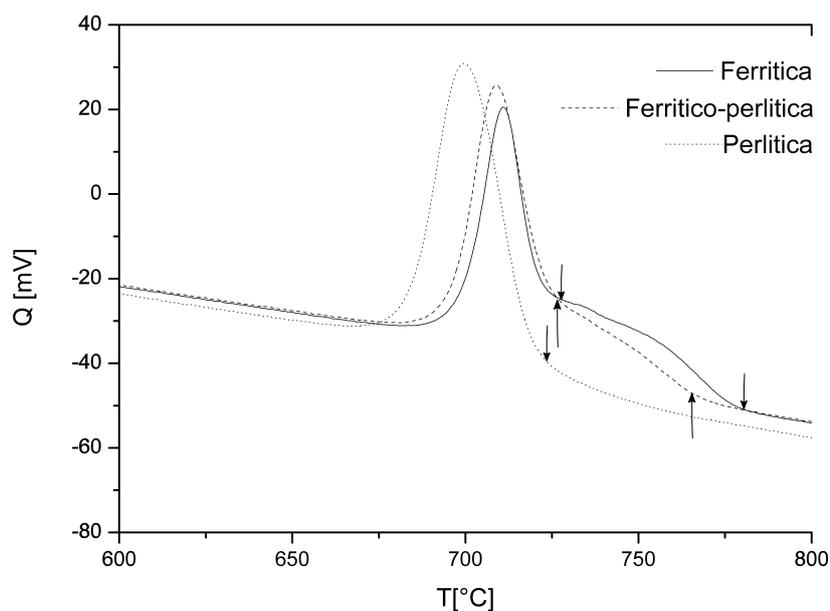
1. Calentamiento a una velocidad de  $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$  hasta alcanzar  $950^{\circ}\text{C}$ .
2. Mantenimiento a  $950^{\circ}\text{C}$  durante 20min.
3. Enfriamiento hasta temperatura ambiente a tres velocidades distintas:  $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ,  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  y  $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .



**Figura 3.6:** Esquema de los tres ciclos ensayados con DSC.

La velocidad de calentamiento de  $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$  fue elegida teniendo en cuenta que se ha demostrado que esta variable tiene un efecto poco significativo sobre la forma de las curvas de enfriamiento obtenidas [45]. Por otra parte, la temperatura de austenizado y el tiempo de mantenimiento isotérmico fueron seleccionados de manera tal que permitieran la redistribución del carbono, evitando alteración en las microsegregaciones de elementos sustitucionales [22]. Por último, las velocidades de enfriamiento se escogieron con el fin de lograr inferencias respecto de distintas situaciones: la velocidad de  $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$  es lo suficientemente lenta para que la transformación ferrítica se dé bajo condiciones de equilibrio, es decir, con redistribución de largo alcance de los elementos de aleación [22]; la velocidad de  $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$  coincide con la registrada durante la colada (Sección 3.1); por último, la velocidad de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  es prudente para contar con una referencia intermedia entre los extremos elegidos.

En las curvas de DSC registradas durante el enfriamiento de una muestra de FGE, pueden distinguirse claramente dos fenómenos térmicos: a altas temperaturas, la aparición de ferrita, y a temperaturas menores, la formación de perlita [46]. Para la identificación de los comienzos de transformación, debieron hallarse los puntos de inflexión sobre estas curvas, como se indican sobre la Figura 3.7.



**Figura 3.7:** Curvas de enfriamiento registradas mediante DSC a 20°C/min.

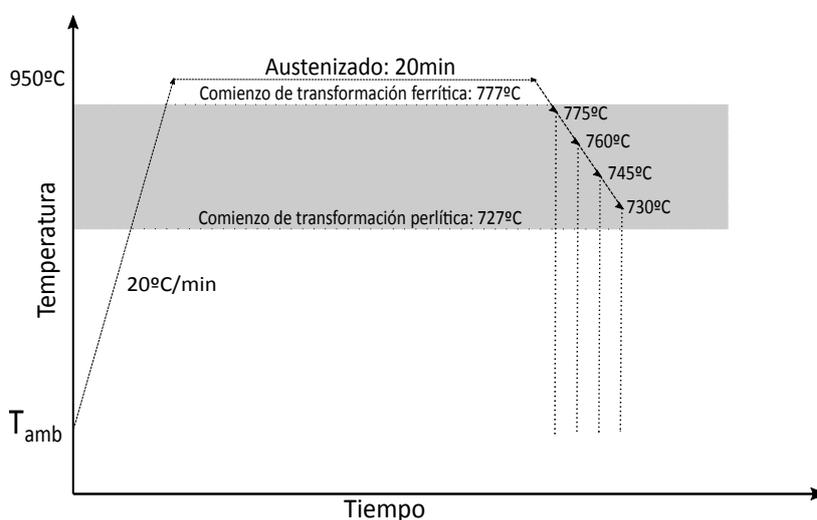
En aquellos casos en los que no fue posible hallar puntos de inflexión sobre las curvas de flujo de calor en función de la temperatura de la muestra, se asumió que la transformación, o bien no se produjo, o bien en el registro se vio solapada con la transformación subsiguiente; este fue el caso de la transformación ferrítica para la muestra de composición perlítica enfriada a esta velocidad. El posterior estudio de estas muestras mediante electrones secundarios (ES) permitió decidir cuál fue el caso en cada ocasión.

### 3.3. Dilatometría

Las temperaturas de comienzo de transformación ferrítica y perlítica halladas en el enfriamiento de la aleación de composición ferrítica a 20°C/min (Sección 3.2), se emplearon para diseñar un experimento de enfriamiento interrumpido. Esto con el fin

de investigar el comportamiento de los elementos de aleación en la interfaz austenita/ferrita durante la transformación ferrítica. Cuatro muestras de composición ferrítica se sometieron a enfriamientos interrumpidos a distintas temperaturas entre las dos señaladas, según los siguientes ciclos térmicos (Figura 3.8):

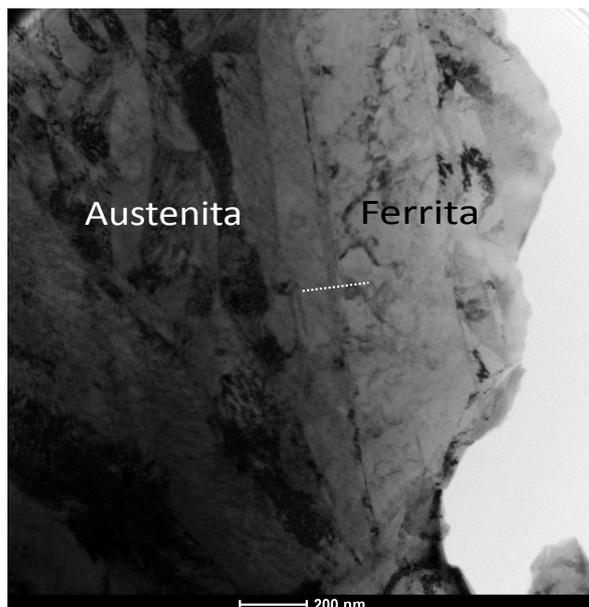
1. Calentamiento a una velocidad de  $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$  hasta alcanzar  $950^{\circ}\text{C}$ .
2. Mantenimiento a  $950^{\circ}\text{C}$  durante 20min.
3. Enfriamiento a una velocidad de  $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$  hasta cuatro temperaturas diferentes:  $775^{\circ}\text{C}$ ,  $760^{\circ}\text{C}$ ,  $745^{\circ}\text{C}$  y  $730^{\circ}\text{C}$ .



**Figura 3.8:** Esquema de los cuatro ciclos ensayados con dilatometría.

El equipo utilizado fue un dilatómetro de la marca TA Instruments, modelo DIL805A (CAC). Mientras el temple se realizó empleando He, el resto del ciclo se concretó con el dilatómetro en vacío.

Las muestras tratadas fueron pulidas y atacadas para su posterior observación mediante ES. Finalmente se prepararon muestras para microanálisis utilizando microscopía electrónica de transmisión (TEM). Una de las zonas analizadas se indica en la Figura 3.9 donde pueden reconocerse las fases presentes, esto es, austenita -martensita a temperatura ambiente- y ferrita, y la línea a lo largo de la cual se realizaron los microanálisis con un espaciado de  $2\mu\text{m}$  empleando espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS). Es claro que esta línea atraviesa la interfaz.



**Figura 3.9:** Ejemplo de una interfaz austenita/ferrita a la temperatura de 730°C observada con TEM. Se indica la línea seguida para los microanálisis.

### 3.4. Microsonda electrónica de barrido

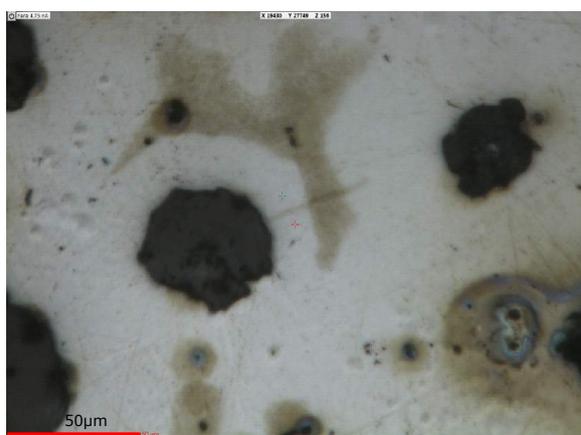
En esta oportunidad, dos muestras de cada composición fueron examinadas en numerosas posiciones mediante una microsonda electrónica de barrido de la marca CAMECA, modelo SX FIVE (CAC). Las condiciones del haz de electrones durante todo el estudio fueron las siguientes:

- Aceleración: 20kV
- Corriente: 5nA
- Ancho: 0,2 a 0,5 $\mu$ m

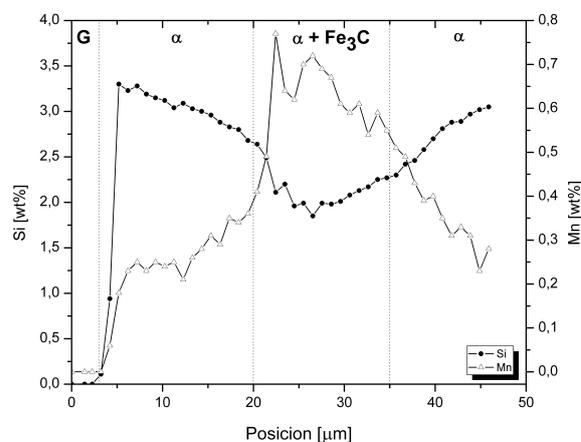
Previamente, las muestras fueron pulidas empleando pasta de diamante, y atacadas durante 4s utilizando Nital al 2%, de manera tal de revelar la microestructura para facilitar su estudio, sin que el haz de electrones se viera desviado por la topografía generada.

Mediante espectrometría de dispersión de longitud de onda de rayos X (WDS), se realizaron mediciones de concentración de Si, Mn, Cu y Fe empleando el denominado

‘método de diferencia por carbono’<sup>1</sup>. El objeto fue el de registrar cuantitativamente el perfil de composición química entre nódulos adyacentes de variada naturaleza, es decir, separados por una porción de perlita (Figura 3.10), o inmersos ambos en la misma microestructura (Figura 3.11). En los ejemplos mostrados se distingue el camino seguido por el haz. Por otra parte, se estudiaron las concentraciones a lo largo de microestructuras ferríticas creciendo en forma aislada en las muestras de composición perlítica.



(a) Imagen óptica

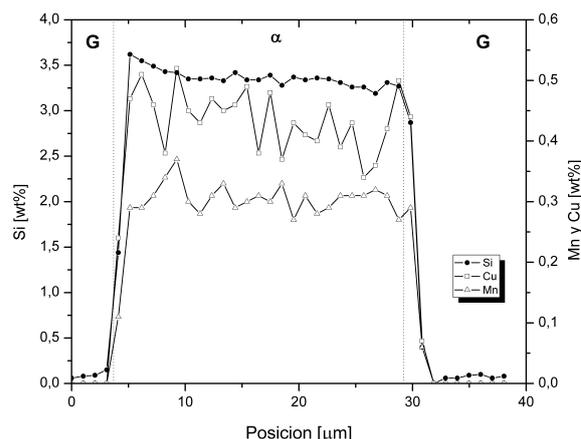


(b) Microanálisis

**Figura 3.10:** Nódulos separados por una porción de perlita en una muestra ferrítica.



(a) Imagen óptica



(b) Microanálisis

**Figura 3.11:** Nódulos inmersos en ferrita en una muestra perlítica-ferrítico.

Se registraron 60 perfiles constituidos por análisis puntuales separados por  $1\mu m$ .

<sup>1</sup>En el caso de las muestras ferríticas, no pudo registrarse concentración alguna de Cu, ya que el porcentaje nominal de este elemento en la muestra no superó el límite de detección de 500ppm del equipo.

La información recabada a partir de este estudio se empleó en distintos puntos de este trabajo, entre los que se destacan el Capítulo 4, donde los perfiles de microsegregación se tradujeron en variaciones locales de temperaturas críticas para estudiar el efecto de los aleantes en la transición del sistema estable al metaestable; y el Capítulo 6, en el cual estas concentraciones se emplearon para estudiar la estabilidad de la ferrita al alcanzar el intercrítico superior estable y la posibilidad de que esta crezca entre las temperaturas límites de dicho intercrítico.

### 3.5. Microscopía electrónica de barrido

Empleando la técnica de microscopía electrónica de barrido, se estudió la composición promedio entre nódulos adyacentes en las muestras tratadas térmicamente mediante DSC y enfriadas a una velocidad de  $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . El fin de estas mediciones fue el de registrar la potencial redistribución de elementos sustitucionales, particularmente del Si, luego de un enfriamiento a una velocidad tal que la transformación se desarrollara bajo condiciones de equilibrio.

Para efectuar las mediciones a las que se hizo alusión en el párrafo anterior, se utilizó el SEM-FEG FEI Nova Nano instalado en el Centro Atómico Bariloche (CAB), el que puede verse en la Figura 3.12. Particularmente se usó el cabezal EDS para la realización de microanálisis de alta resolución. El voltaje de aceleración del haz fue de 20kV.

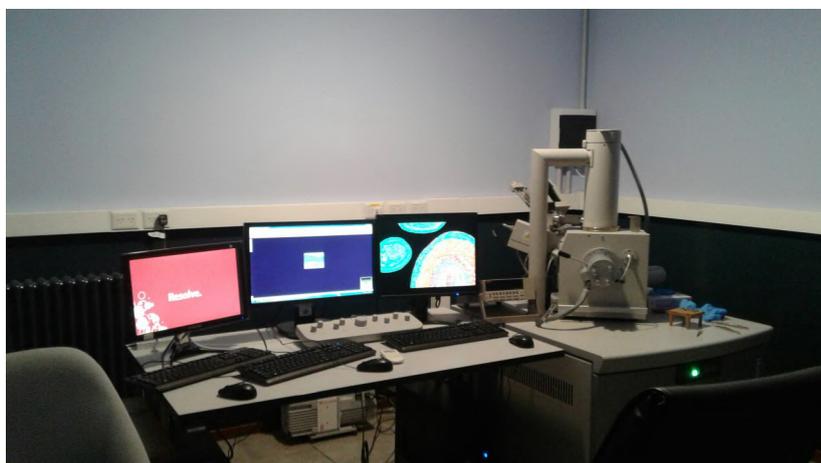
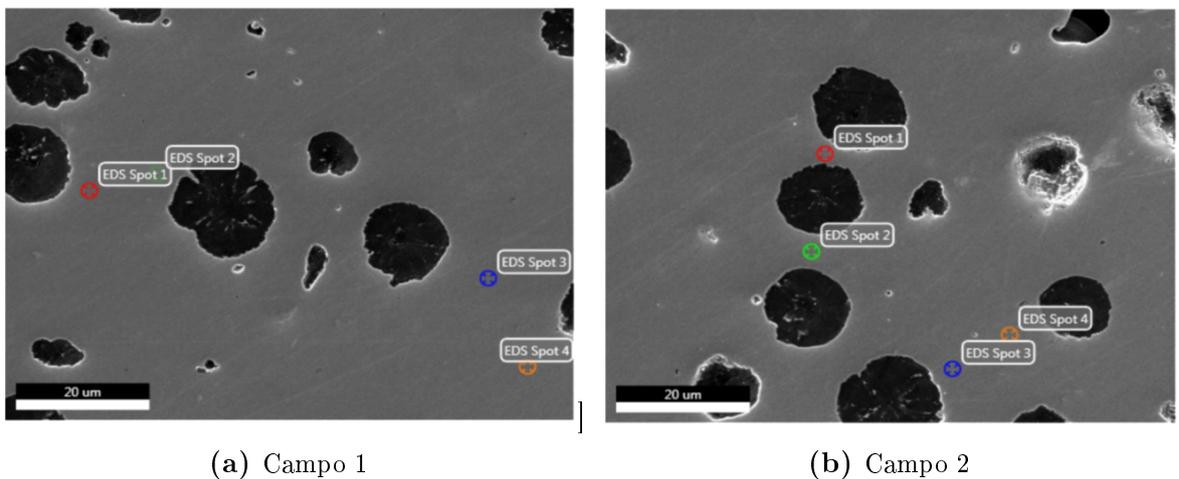


Figura 3.12: SEM-FEG FEI Nova Nano.

Una desventaja bien conocida del uso de esta técnica para la cuantificación de elementos químicos, es que sólo es capaz de detectar concentraciones mayores al 1wt %. Además, en el caso del SEM, la resolución es menor a los  $3\mu\text{m}$ . Sin embargo, a los fines prácticos para los cuales se utilizó este equipo, dicha resolución fue suficiente.

Los puntos estudiados se eligieron aleatoriamente en la matriz, como se muestra en las imágenes de ES en la Figura 3.13. En esta se exponen dos de los campos estudiados, y, sobre ellos, los puntos en los cuales se midieron las concentraciones de Si. La elección de realizar los análisis dispersamente en la matriz -y no midiendo perfiles de microsegregación entre nódulos-, se debió a que, en las primeras mediciones, se hallaron concentraciones uniformes en distintas localizaciones de la matriz, tendencia que se repitió a lo largo del estudio.

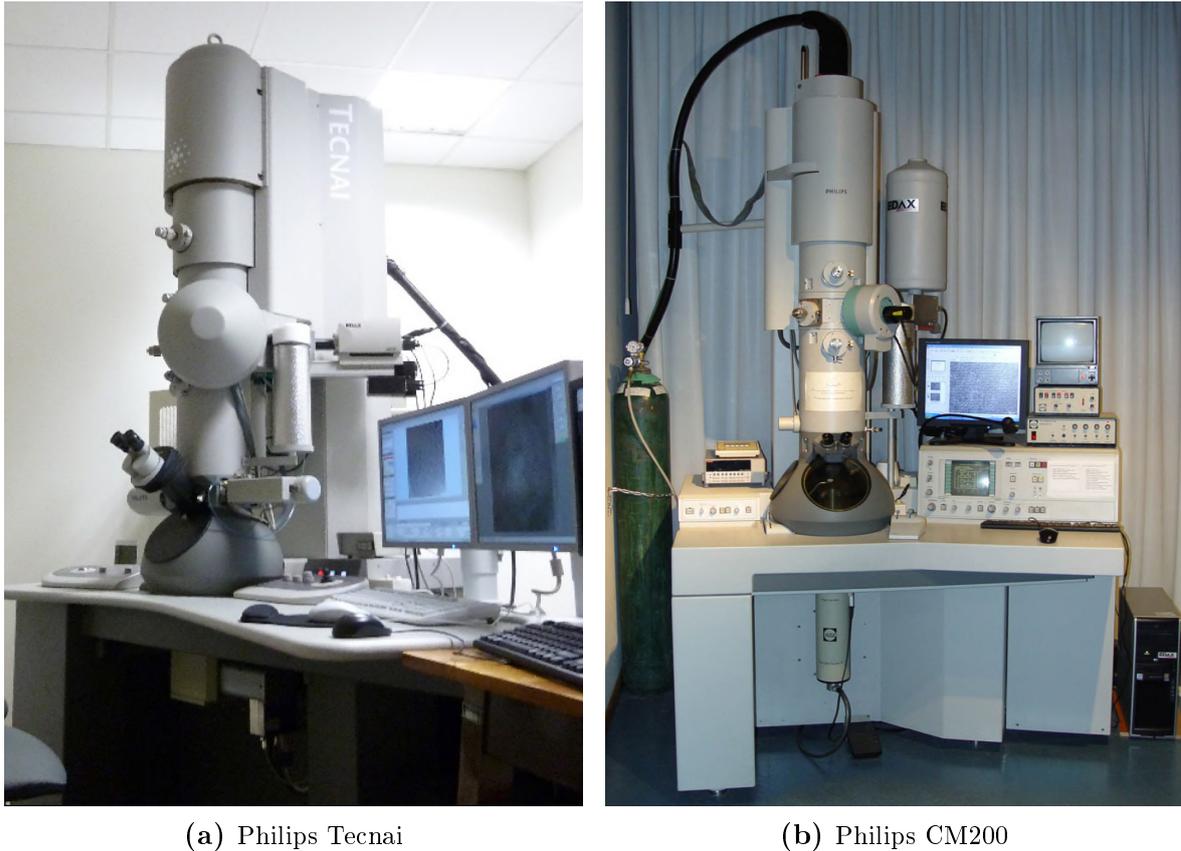


**Figura 3.13:** Puntos sobre los cuales se midió la concentración de Si de la muestra ferrítica enfriada a  $1^\circ\text{C}/\text{min}$ .

### 3.6. Microscopía electrónica de transmisión

En esta tesis se trabajó con dos microscopios electrónicos de transmisión, los que se presentan en la Figura 3.15, ambos ubicados en el CAB, y de acuerdo a la disponibilidad de los mismos:

- Microscopio Philips Tecnai de 200 kV, con cañón de emisión de campo tipo Schottky (FEG), lente de alta resolución con resolución puntual de 0,2nm, y límite de información de 0,12nm, con aplicaciones de barrido. Tiene dos cámaras para la captura de imágenes digitales de 2k·2k pixeles: una de ellas se ubica por encima de la pantalla fluorescente y la otra, con un rango dinámico de 16bits, se ubica debajo de la pantalla fluorescente, y con la cual es posible obtener imágenes de alta resolución de muy elevada calidad. Permite operar en modo de barrido (STEM) y capturar una señal en transmisión con un detector anular de campo oscuro de alto ángulo (HAADF). Esta combinación resulta en imágenes con contraste de número atómico. El equipo también tiene una unidad de microanálisis EDAX Apollo, con detector de RX de tipo Silicon Drift, con enfriamiento Peltier. En combinación con la unidad de barrido, es posible obtener perfiles o mapeos de composición con una resolución de alrededor de 1nm.
- Microscopio Philips CM200 de 200 kV con filamento de emisión termoiónica de LaB6, lente de alta resolución con resolución puntual de 0,2nm. Se pueden capturar imágenes digitales con una cámara KeenView de 1,3k·1k pixeles. Con este instrumento se pueden obtener imágenes de alta resolución, imágenes con contraste de difracción y patrones de difracción. Tiene una unidad de microanálisis EDAX Génesis, que permite adquirir información de la composición con una resolución espacial de alrededor de 10nm.



**Figura 3.14:** Microscopios electrónicos de transmisión utilizados en este trabajo.

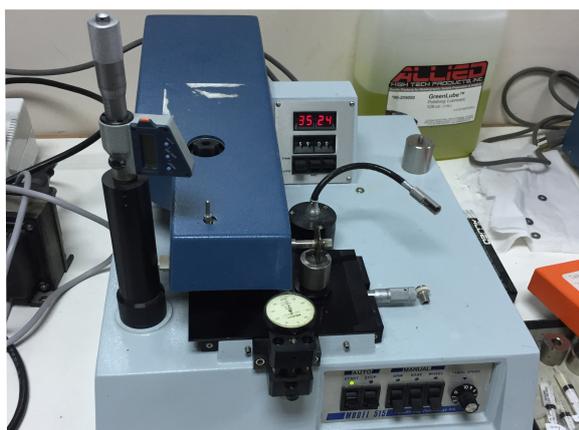
La preparación de las muestras fue especialmente dificultosa ya que no pudo emplearse un medio químico para el adelgazamiento de la muestra (electro-pulido), por encontrarse el carbono en concentraciones muy diferentes en cada una de las fases presentes. Es por ello que fue necesario realizar un procedimiento más complejo de adelgazamiento, cuyos pasos fueron los siguientes:

1. Desbaste: partiendo de discos de 3mm de diámetro, se procedió al desbaste manual utilizando lijas de distinta granulometría, hasta lograr adelgazar las muestras hasta unos  $200\mu m$ . Para esta tarea se utilizó un soporte de bronce, equipado con un micrómetro, donde se colocó el disco para su pulido.
2. Adelgazamiento con equipo Dimpler: empleando velocidades de entre 7 y 10 (escala propia del equipo), se colocaron las muestras en lapsos de 40min hasta lograr un espesor de  $6\mu m$  en la región central de la muestra. El pulido en este caso se llevó a cabo con pastas de distinta granulometría: partiendo de  $15\mu m$ , se pasó

por pastas de 9, 6 y  $3\mu\text{m}$ , finalizando con un pulido con pasta de  $1\mu\text{m}$ .

3. Adelgazamiento iónico: se empleó un Sistema de Adelgazamiento Iónico de Precisión (Precision Ion Polishing System, PIPS). Este medio logra el adelgazamiento mediante el bombardeo de la muestra con iones de  $\text{Ar}^+$ , que se hacen incidir sobre la misma con un determinado ángulo y voltaje de aceleración. El proceso finaliza cuando se logra hacer un orificio en el centro de la muestra.

Los voltajes empleados variaron entre 2 y  $5\text{keV}$ , los ángulos de los haces entre  $\pm 5^\circ$  y  $\pm 10^\circ$ , y el tiempo en cada repetición fue de entre 15 y 30min. En total debieron hacerse más de 10 repeticiones por muestra y luego de finalizada cada una de ellas, debió examinarse en un microscopio óptico la muestra para distinguir si se había logrado o no el adelgazamiento esperado.



(a) Dimpler



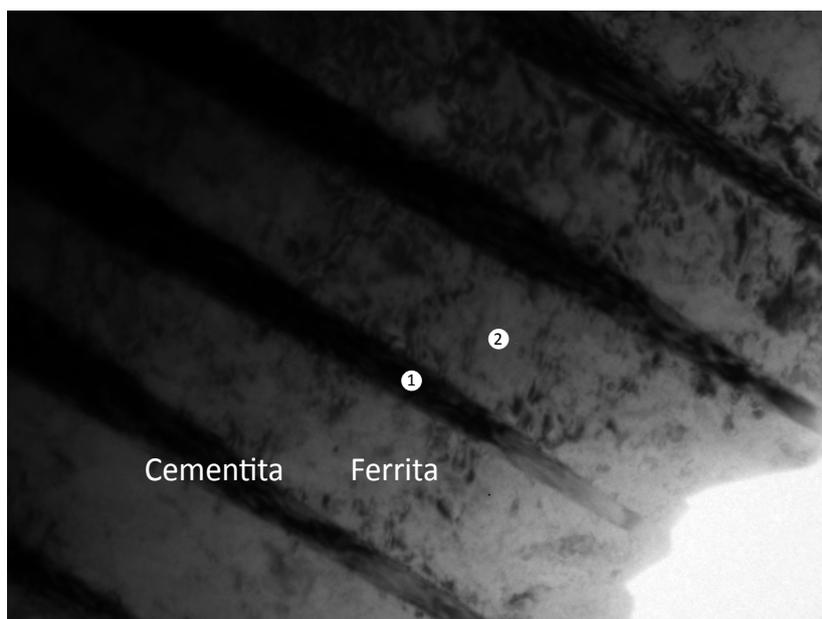
(b) Adelgazador iónico

**Figura 3.15:** Instrumental empleado en la preparación de las muestras para TEM.

Por tratarse de muestras magnéticas, debió hacerse uso de un portamuestras de bajo fondo. Este se colocó con especial cuidado para evitar la absorción del haz antes de llegar a la muestra y favoreciendo su posición frente al detector.

Las muestras ferríticas ensayadas con el dilatómetro fueron examinadas con los fines especificados en la Sección 3.3. Por otro lado, se midieron las concentraciones de Si, Mn y Cu en la cementita y en la ferrita, constituyentes de la perlita en muestras *as-cast*, para comprobar si efectivamente estos elementos particionan o no durante el enfriamiento continuo de las FGE, condicionando la transformación perlítica. La

microestructura perlítica de una muestra de composición perlítica se ejemplifica en la Figura 3.16. En ella pueden distinguirse las dos fases que conforman a la perlita: la cementita y la ferrita; asimismo se indica con el número 1 la posición de un típico microanálisis realizado sobre una lámina de cementita y con el número 2 la localización de un análisis típico sobre una lámina de ferrita.



**Figura 3.16:** Ejemplo de microestructura perlítica observada con TEM en una muestra perlítica. Se indica con 1 la posición de un microanálisis sobre una lámina de cementita y con 2 sobre una lámina de ferrita.

Para ambas actividades se requirió estudiar la microestructura con una resolución puntual superior, por lo que se utilizaron los microscopios en los modos STEM en el Tecnai o *nanoprobe*, su equivalente en el CM200. El ancho del primer haz fue de 2nm (spot size 3) y la posición del portamuestras de 10°, trabajando con una magnificación de 72000X. En el segundo microscopio se trabajó con un haz de 10nm, resolución suficiente para estudiar la concentración de elementos en las láminas de ferrita y cementita; el ángulo fue de 7° y la magnificación del mismo orden.

Se colectó la cantidad de cuentas necesaria para minimizar el error en las cuantificaciones (el error viene dado por  $\sqrt{n}/n$ , donde  $n$  representa el número de cuentas en el pico del elemento considerado), llevándolo a 1% en cuentas en cada caso, siempre poniendo especial atención en las cuentas colectadas en el fondo. Las mediciones EDS se hicieron con los respectivos softwares de los módulos EDAX.

### 3.7. Software Thermo-Calc

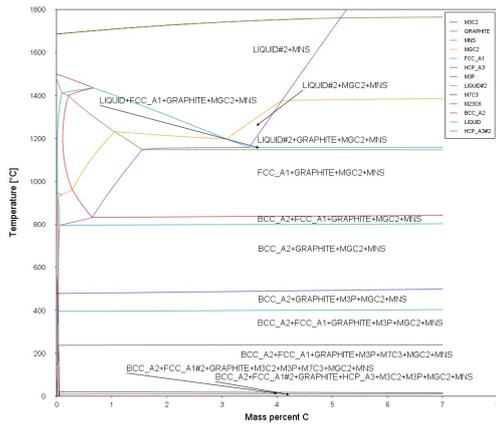
Para hallar los diagramas de equilibrio y de paraequilibrio de los sistemas multi-componentes Fe-C-Si-Mn-Cu, tanto estables como metaestables, se recurrió al software Thermo-Calc [32], el cual es uno de los tantos paquetes de cálculo termodinámico disponibles comercialmente. Entre otros también reconocidos, se encuentran FactSage, MTDATA, PANDAT, MatCalc y JMatPro.

Thermo-Calc se destaca, particularmente, por la robustez de sus bases de datos, las cuales son constantemente actualizadas y testeadas. Sumado a ello, no sólo permite realizar cálculos bajo condiciones de equilibrio local, sino también bajo condiciones de paraequilibrio.

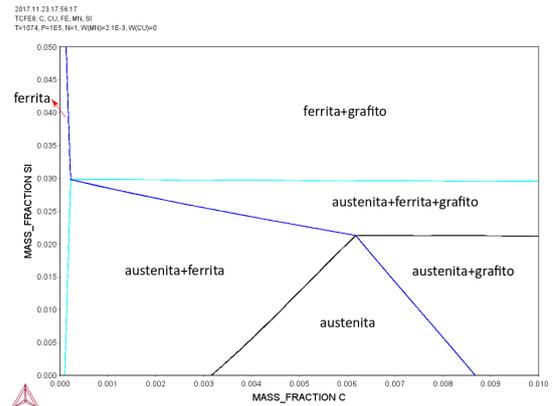
Todos estos softwares están basados en el método CALPHAD [47], el cual parte del concepto de que los diagramas de fases son una manifestación del estado de equilibrio de un sistema. De la termodinámica, se sabe que un sistema se encuentra en equilibrio cuando la configuración de sus fases es tal que se minimiza la energía libre de Gibbs del mismo. Si es posible calcular la energía libre de Gibbs para cada una de las fases presentes, entonces es posible hallar el diagrama de equilibrio correspondiente.

En el presente trabajo, se empleó la licencia de TC disponible en el laboratorio CIRIMAT del Instituto Politécnico Nacional de Toulouse, Francia. La base de datos utilizada fue la TCFE8, que contempla aleaciones ferrosas multicomponentes.

En las Figuras 3.17 a 3.19 se exponen las isopletras de cada una de las tres composiciones investigadas. Se trata de cortes del sistema estable Fe-C-Si-Mn-Cu (en el caso de la muestra de composición ferrítica no se consideró concentración alguna de Cu) para concentraciones definidas de Si, Mn y Cu, dando como resultado un sistema pseudobinario Fe-C. Estas isopletras se encuentran acompañadas de un corte a una temperatura localizada entre los límites superior e inferior del intercrítico eutectoide estable.

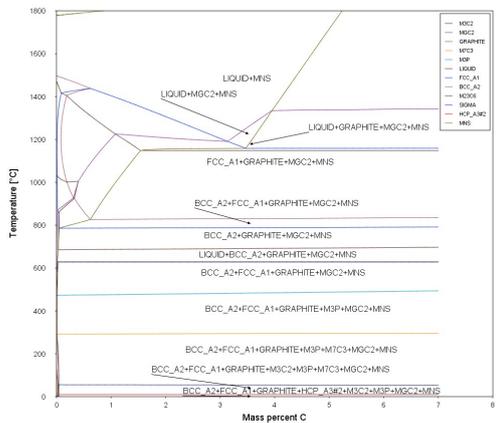


(a) Isolepta

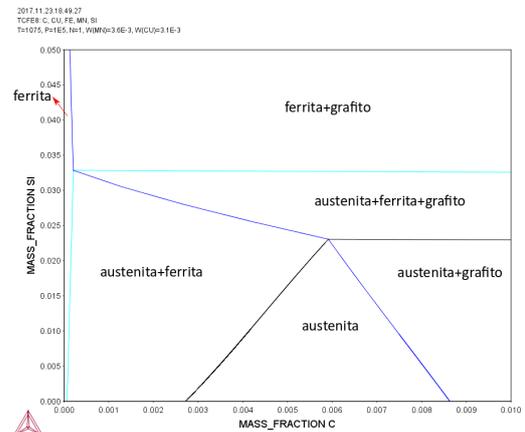


(b) Isoterma

Figura 3.17: Diagramas estables obtenidos con TC para la composición ferrítica.

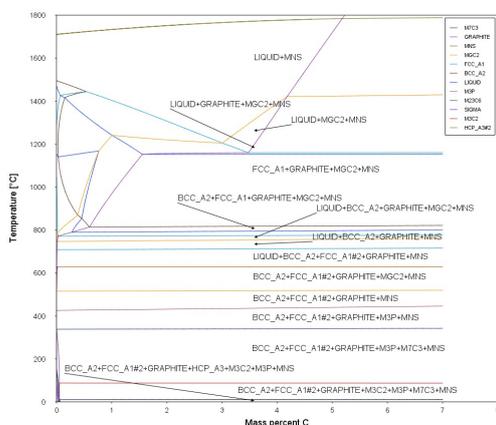


(a) Isolepta

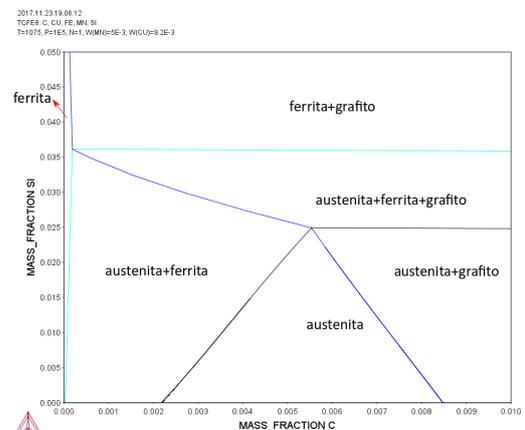


(b) Isoterma

Figura 3.18: Diagramas estables obtenidos con TC para la composición perlítico-ferrítica.



(a) Isolepta

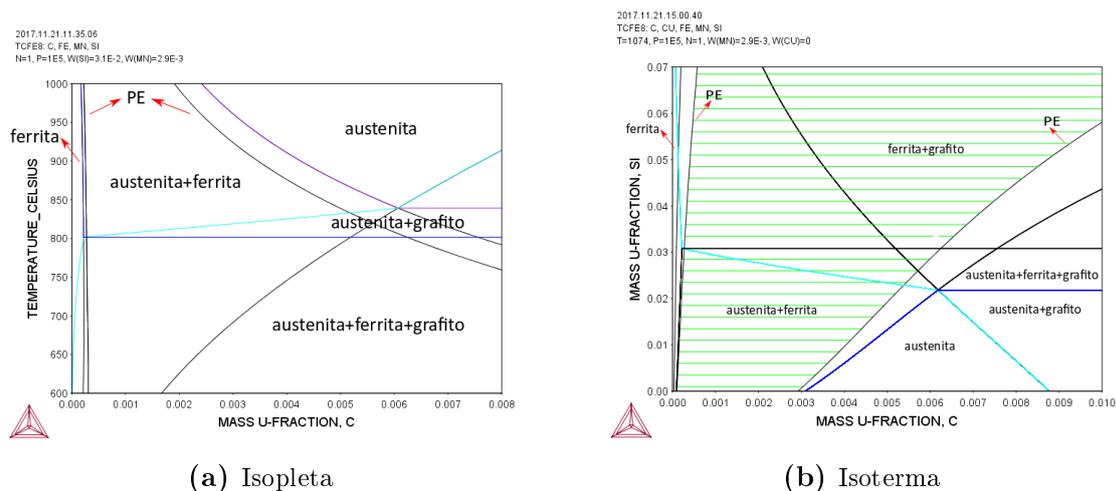


(b) Isoterma

Figura 3.19: Diagramas estables obtenidos con TC para la composición perlítica.

De la inspección de las isotermas, surge una diferencia entre las fases allí reportadas y las presentes en las isopletas a la temperatura concerniente. Esto se debe a que, en el cálculo de los cortes a composición constante, se incluyeron todos los elementos señalados en la Tabla 3.1, entre los que se encuentran, no sólo el Si, el Mn y el Cu, sino también todos aquellos elementos adicionados durante la solidificación (Sección 3.1), dando lugar al estudio de sistemas multicomponentes. Luego de confeccionadas las isopletas, y de verificar las fases presentes, debieron seleccionarse aquellas de interés para restringir el cálculo de los cortes a diversas temperaturas.

No sólo se calcularon diagramas para las composiciones nominales, sino también para las concentraciones registradas mediante microanálisis, así como bajo condiciones de PE. En la Figura 3.20 se reporta la isopleta del sistema estable para la concentración promedio de aleantes alrededor de los nódulos de grafito de las muestras de composición ferrítica, y una isoterma a una temperatura localizada en el campo trifásico. Se señalan los límites de solubilidad  $\alpha/\gamma$  bajo condiciones de PE. Además se extrapolaron los límites de solubilidad en cada uno de los casos, para lo cual debieron repetirse los cálculos generadores de los diagramas, pero esta vez restringiendo las fases presentes sólo a aquellas presentes en los campos separados por los límites en cuestión.



**Figura 3.20:** Diagramas estables obtenidos con TC para la composición ferrítica donde se superponen los límites de solubilidad  $\alpha/\gamma$  para la condición de PE.

En este punto es interesante hacer la salvedad que, consecuencia de la solubilidad nula de elementos sustitucionales en el grafito, los límites de solubilidad que separan

campos en los cuales esta fase rica en carbono es estable, son válidos tanto para las transformaciones regidas por condiciones de equilibrio local como para aquellas gobernadas por un modo de PE.

En base al uso de estos diagramas, que sirvieron como complemento de los resultados experimentales, pudo arribarse a conclusiones válidas que contribuyan a entender las transformaciones en estado sólido en las FGE.

### 3.8. Conclusiones

En este capítulo se describió la aplicación dada a cada una de las técnicas experimentales consideradas, así como los cálculos desarrollados con TC. Estos dos aspectos serán combinados en cada uno de los capítulos subsiguientes con el fin de arribar a conclusiones válidas que permitan entender el efecto del Cu, el Mn y el Si en las transformaciones de fase en estado sólido en las FGE.



# Capítulo 4

## Relación entre la extensión de la ferrita en halo y la transición del sistema estable al sistema metaestable

### 4.1. Introducción

En uno de sus trabajos más destacados, Roviglione [15] advirtió la relación existente entre la acumulación de Si alrededor de los nódulos de grafito durante la solidificación –estando ésta directamente ligada con la razón entre el coeficiente de difusión del Si en el líquido y la velocidad de avance de la interfaz sólido/líquido–, y la extensión de los halos de ferrita. Ello no es menor, pues esta extensión condicionará el porcentaje de microconstituyentes presentes en la microestructura final y, sin dudas, las propiedades de la aleación.

Asumiendo que la solidificación de las FGE comienza con la nucleación del grafito y de la austenita en el líquido en forma independiente (eutéctico divorciado), Roviglione halló la acumulación de Si en la periferia de los nódulos inmersos en el líquido al ir incorporando éstos carbono y desplazando al Si, consecuencia de la solubilidad nula de este elemento sustitucional -y de cualquier otro- en el grafito. Este proceso resulta en la formación de perfiles de Si alrededor de los esferoides de grafito. Bajo condiciones de

PE, estos perfiles son heredados por la austenita y condicionan las concentraciones de carbono en equilibrio durante la solidificación, resultando en la estabilidad de ciertas fases a alta temperatura, particularmente de la ferrita  $\delta$  para aleaciones hipereutécticas.

Finalmente, Roviglione justificó la presencia de los nódulos despojados de ferrita en halo, proponiendo que se trata de esferoides que se mantienen más tiempo en contacto con el líquido, pudiendo ver eliminado el perfil de concentración de Si a su alrededor como resultado de distintos fenómenos de transporte convectivo que tienen lugar en esta fase.

De acuerdo con lo dicho, si bien Roviglione destacó la estrecha relación existente entre la extensión del halo y la de la acumulación de Si, no dio una explicación que validara tal observación. Por otra parte, autores como Gerval y Lacaze [31], desestimaron la importancia de estas microsegregaciones al afirmar que las temperaturas críticas calculadas localmente en la matriz de diversas muestras analizadas, se mantuvieron invariantes en el 80 % de los puntos registrados; por lo dicho concluyeron que podrían directamente considerar las temperaturas críticas calculadas para la composición nominal de la aleación en el estudio de la transformación de la austenita.

En este capítulo se estudia la relación existente entre la presencia de las microsegregaciones de Si, Mn y Cu desarrolladas durante la solidificación, la transición del sistema estable al metaestable durante la transformación de la austenita y cómo se ve afectada, en consecuencia, la extensión del halo de ferrita. Con este fin, los perfiles composicionales registrados entre nódulos adyacentes y en la periferia de éstos mediante el uso de WDS – EPMA, fueron traducidos en perfiles de temperaturas críticas. Para ello, utilizando TC, se generó una isopleta Fe-C-Si-Mn-Cu del sistema estable y una del sistema metaestable para cada una de las composiciones registradas cada  $1\mu m$ , de manera tal de poder extraer de las mismas las temperaturas superior e inferior de los intercríticos eutectoide estable y metaestable. Siguiendo esta serie de pasos, pudo evaluarse el comportamiento local de las temperaturas críticas.

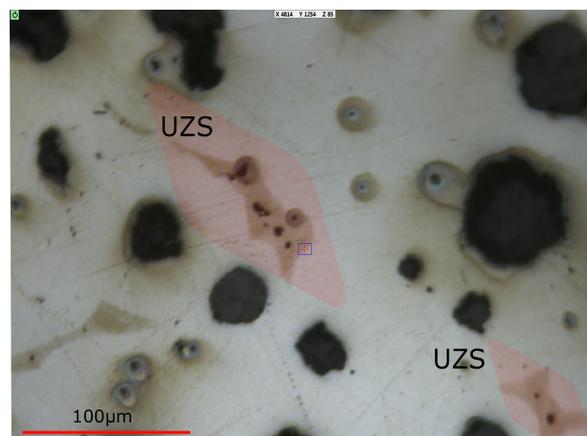
La extensión de los halos de ferrita se midió directamente sobre las imágenes ópticas registradas con EPMA utilizando el software ImageJ [48], estableciéndose una

correlación entre esta variable y el comportamiento local de las temperaturas críticas. Así, fue posible concluir que la extensión de los halos de ferrita, y, por lo tanto, el porcentaje de microconstituyentes en la microestructura final, se ven condicionados por las microsegregaciones directamente a través de la variación local de las temperaturas críticas. Aquella posición para la cual la curva de temperaturas locales  $T_\alpha$  intercepta a la curva de  $T_p^\circ$ , representa el límite para el crecimiento del halo de ferrita, asumiendo condiciones de EL.

## 4.2. Resultados y discusión

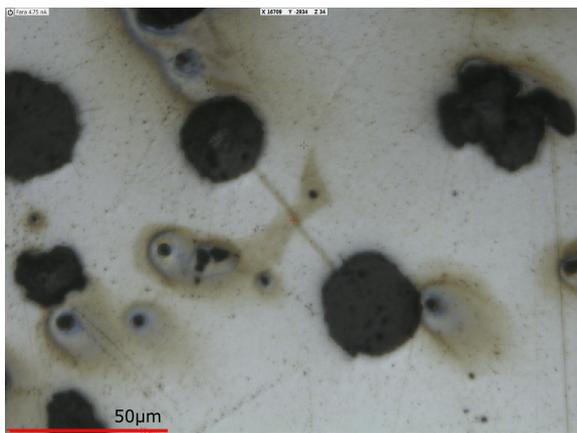
### 4.2.1. Microsegregación de los elementos sustitucionales

En la Figura 4.1 se presenta la imagen óptica de una muestra ferrítica. Al compararla con la Figura 2.15 (representación del tercer modelo de solidificación referenciado en la Sección 2.4.2), es posible reconocer la localización de las UZS, al menos para este tipo de FGE y para las de composición perlítico-ferrítica. Éstas se encuentran entre nódulos aledaños separados por una porción de perlita y delimitan las células eutécticas que forman parte de los granos de austenita. Es allí donde se acumulan los elementos formadores de carburos, en este caso, el Mn. En contraparte, el Si y el Cu se concentran en las PZS, ubicadas alrededor de los esferoides de grafito. Dicho esto, el siguiente paso es detenerse en los perfiles de microsegregación medidos (Sección 3.4).

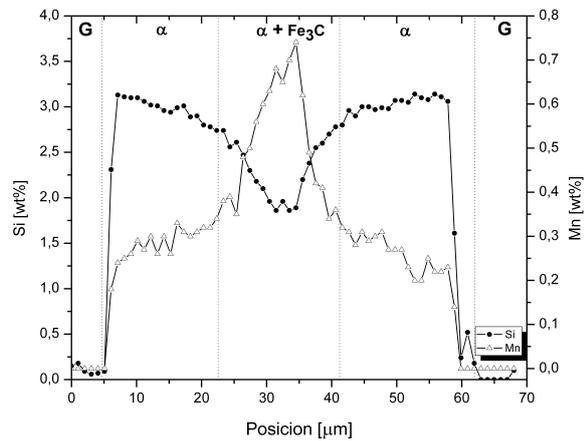


**Figura 4.1:** Imagen óptica de una muestra de composición ferrítica donde se indican las UZS.

Comenzando con la información recabada del estudio de las probetas de composición ferrítica, en las micrografías de las Figuras 4.2 a 4.4 se muestran las imágenes ópticas de algunas de las zonas muestreadas, sobre las que se distingue el camino recorrido por el haz de electrones.

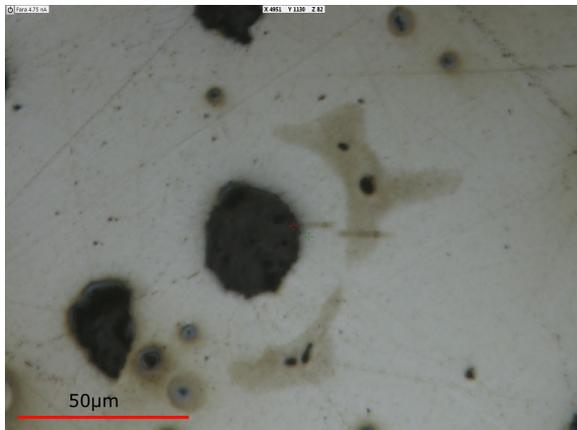


(a) Imagen óptica

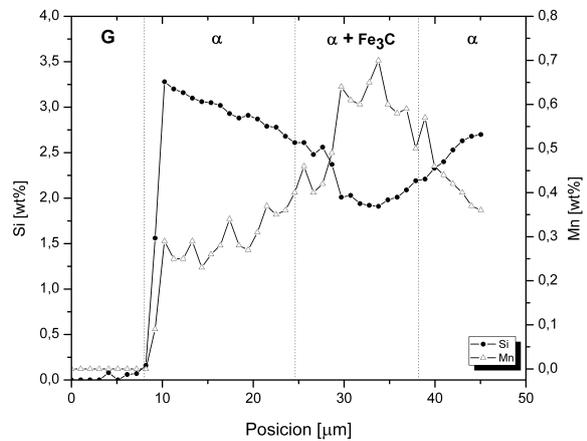


(b) Perfil de microsegregación

**Figura 4.2:** Ejemplo 1 de microanálisis sobre la muestra ferrítica.

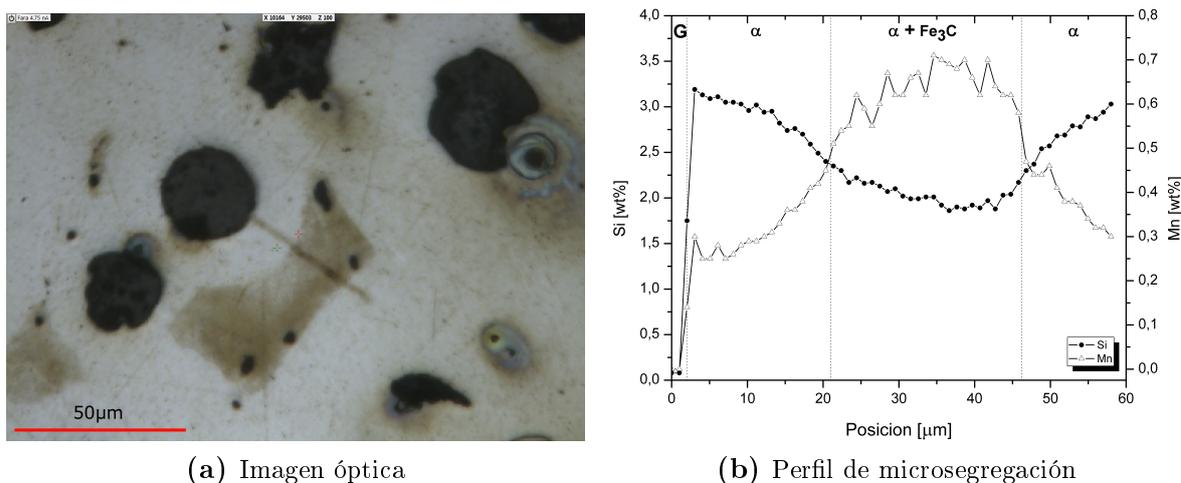


(a) Imagen óptica



(b) Perfil de microsegregación

**Figura 4.3:** Ejemplo 2 de microanálisis sobre la muestra ferrítica.



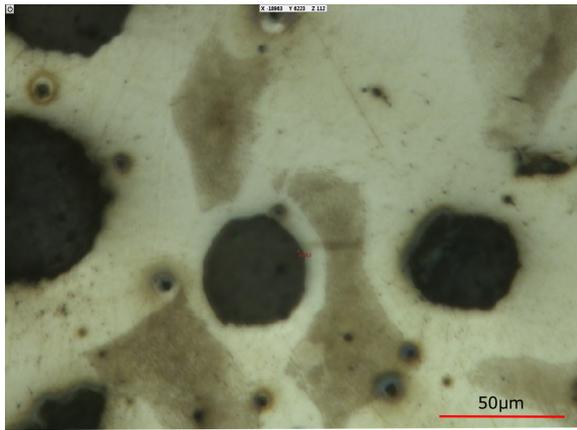
(a) Imagen óptica

(b) Perfil de microsegregación

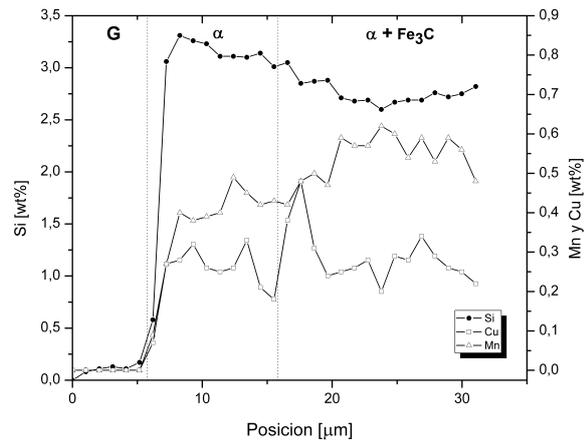
**Figura 4.4:** Ejemplo 3 de microanálisis sobre la muestra ferrítica.

Estos ejemplos reflejan claramente las tendencias halladas de la sucesión de análisis realizados sobre las muestras ferríticas: los valores de concentración de Si promediaron un 3,2wt % en torno a los nódulos, cayendo hasta un 2wt % en las UZS. Contrariamente, el Mn se concentró en forma preferencial en las UZS, trepando hasta valores de 0,7wt % y mermando su concentración hasta 0,2wt % en la periferia de los esferoides. No pudo detectarse concentración alguna de Cu debido a su baja concentración nominal.

Parte de los casos muestreados para las probetas de composición perlítico-ferrítica, son presentados en las Figuras 4.5 a 4.7. Las mediciones de Cu mostraron valores muy dispares a lo largo de los puntos muestreados, lo que las hizo poco confiables para el cálculo de composiciones promedio; sin embargo, sí pudo observarse su comportamiento de segregación, el cual se evidencia en la Figura 4.7; este elemento sigue la misma tendencia que el Si, en línea con su efecto promotor de la ferrita.

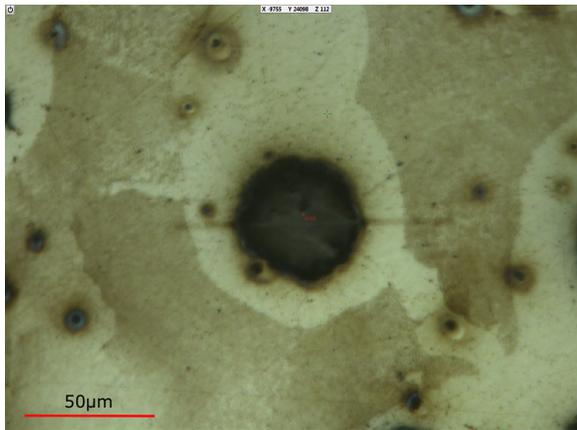


(a) Imagen óptica

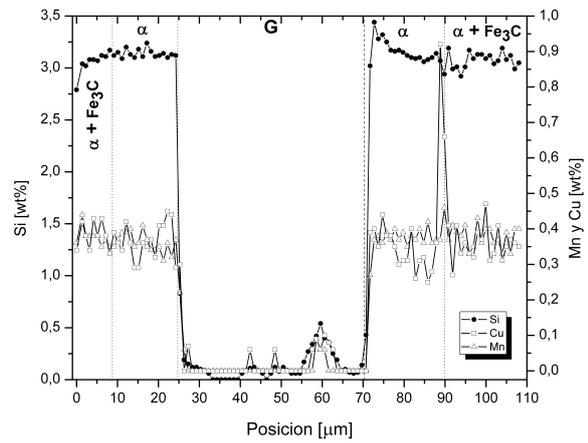


(b) Perfil de microsegregación

Figura 4.5: Ejemplo 1 de microanálisis sobre la muestra perlítico-ferrítica.

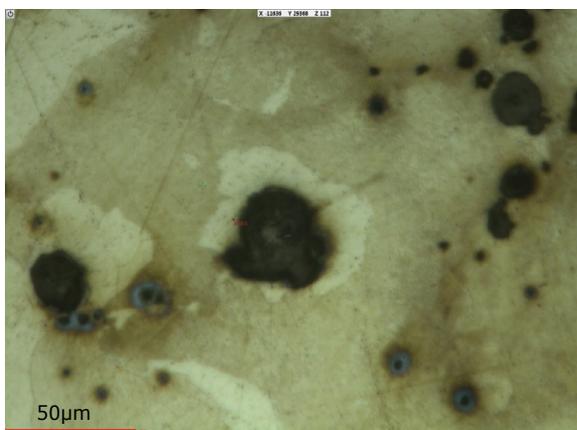


(a) Imagen óptica

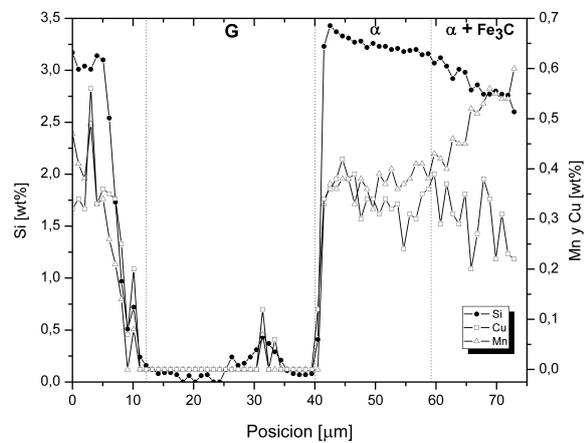


(b) Perfil de microsegregación

Figura 4.6: Ejemplo 2 de microanálisis sobre la muestra perlítico-ferrítica.



(a) Imagen óptica

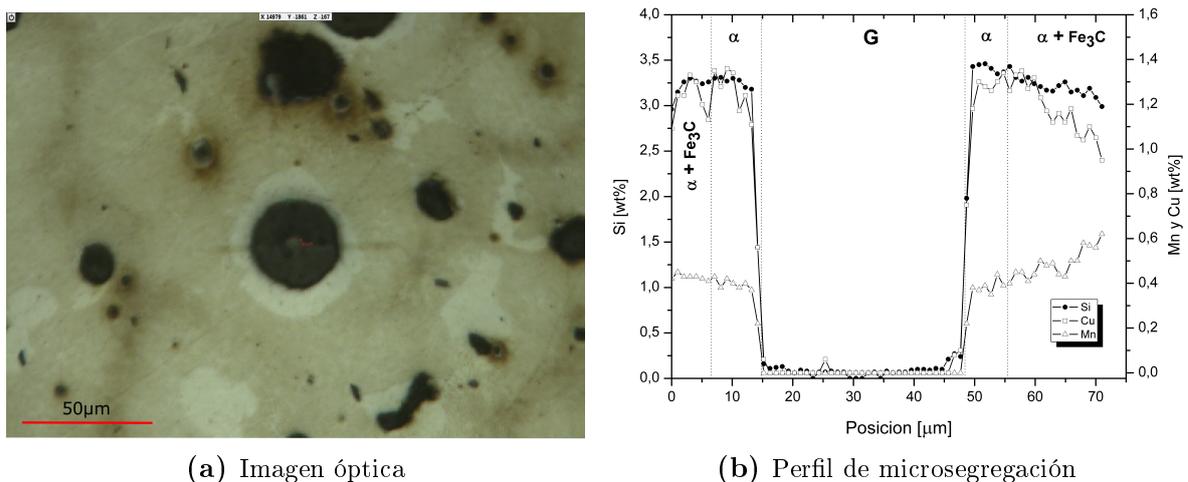


(b) Perfil de microsegregación

Figura 4.7: Ejemplo 3 de microanálisis sobre la muestra perlítico-ferrítica.

La segregación promedio de Si alrededor de los nódulos fue de 3,3wt %, apenas superior a la anterior, siendo los valores de Mn allí medidos también similares a los de las muestras de composición ferrítica. No obstante, en las UZS el empobrecimiento en Si no fue tan marcado como en el caso ferrítico, sino que descendió hasta un mínimo de 2,5wt % y las concentraciones de Mn alcanzaron valores algo menores al caso anterior, de alrededor del 0,6wt %. El primer perfil en la Figura 4.6 presenta una medición de Mn con una tendencia distinta al resto de los puntos, lo que podría deberse a la presencia de carburos [21].

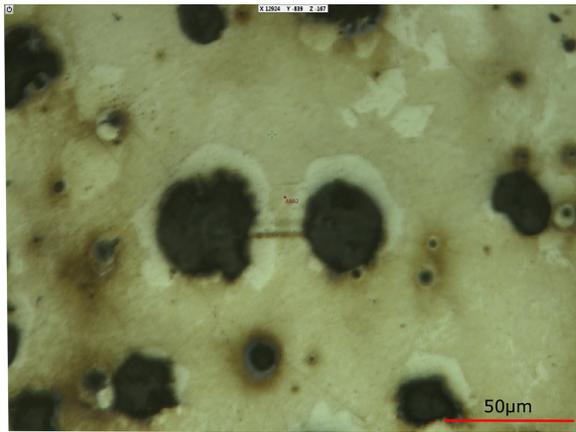
En las Figuras 4.8 a 4.10, se exhiben las imágenes ópticas de algunas de las zonas exploradas en las muestras perlíticas. El análisis del comportamiento de las fundiciones perlíticas no es tan sencillo como el de las ferríticas y perlítico-ferríticas, ya que las UZS no pueden identificarse a través de la mera inspección de las micrografías ópticas levemente atacadas –el ataque fue leve para no alterar la trayectoria del haz de electrones en el estudio con EPMA–, sino que sería necesario un ataque más severo o un revelado empleando técnicas avanzadas, como las desarrolladas por Rivera [13]. Es por ello que el análisis aquí se limitará a apreciar el comportamiento de los aleantes alrededor de los nódulos de grafito y en puntos más alejados de estos.



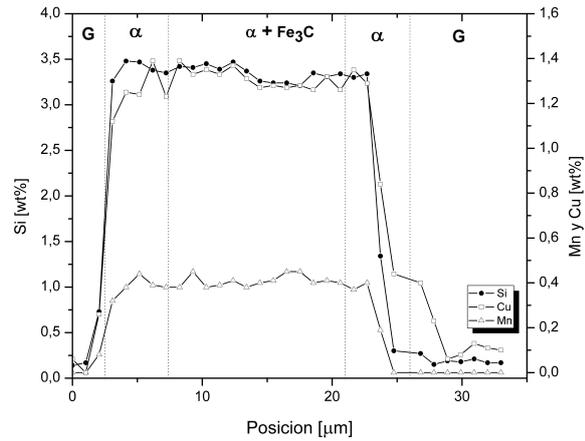
(a) Imagen óptica

(b) Perfil de microsegregación

**Figura 4.8:** Ejemplo 1 de microanálisis sobre la muestra perlítica.



(a) Imagen óptica

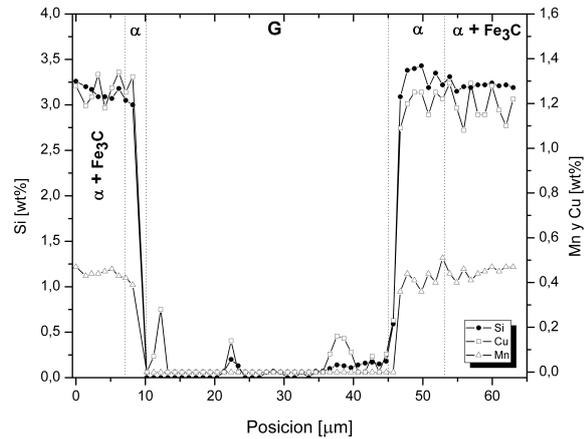


(b) Perfil de microsegregación

**Figura 4.9:** Ejemplo 2 de microanálisis sobre la muestra perlítica.



(a) Imagen óptica



(b) Perfil de microsegregación

**Figura 4.10:** Ejemplo 3 de microanálisis sobre la muestra perlítica.

Las concentraciones de Si en el contorno de los nódulos, ascendieron a valores algo superiores a los registrados en los dos casos anteriores, en torno al 3,5wt %, manteniéndose por encima del 3wt % en zonas alejadas de los esferoides. El Mn siguió comportándose como venía haciéndolo, promediando valores de 0,4wt % en torno a la fase rica en carbono y ascendiendo hasta 0,6wt % en los puntos muestreados más alejados. Ahora, los porcentajes de Cu detectados son notorios: entre 1,2 y 1,4wt %, y 0,9wt % en las PZS y en zonas más alejadas de los esferoides, respectivamente.

A modo de resumen, en la Tabla 4.1, se muestran los resultados del cálculo del coeficiente de partición efectivo ( $k_{ef}$ ) que propusieran Aguilar y Boeri [49]. Este viene dado por el cociente entre la concentración del primer sólido en solidificar, medida en

zonas cercanas a los nódulos de grafito de mayor tamaño en el interior de una célula, y la concentración nominal del mismo elemento en la aleación (ver Tabla 3.1). Dichos valores ponen de manifiesto los resultados de esta sección:

- Los tres elementos siguieron las tendencias de partición esperadas (Sección 2.4.2), lo que significa valores de  $k_{ef}$  mayores a la unidad para el Si y el Cu, y menores para el Mn.
- El Si fue aumentando su concentración en las PZS en la medida que se incrementó el porcentaje de Cu en la composición nominal, alcanzando picos superiores a 3,5wt % en la FGE perlítica. Así el  $k_{ef}$  del Si incrementó su valor en las aleaciones perlítico-ferríticas y en las perlíticas respecto al hallado en las ferríticas.

Estas observaciones conciben con las conclusiones a las que arribaron Aguilar y Boeri [49], quienes estudiaron muestras de bajo contenido de Mn (alrededor del 0,4wt %) con distintas cantidades de Cu, y detectaron un incremento en la concentración de Si en presencia de Cu, aunque no pudieron dar una explicación de los resultados. Aún así, se trata de un hecho singular si se tiene en cuenta que ambos elementos segregan preferencialmente hacia las PZS, por lo que debería disminuir la concentración de uno de ellos en razón de la acumulación del otro.

- El Cu segregó fuertemente en las PZS en la FGE perlítica.

$k_{ef}$	Si	Mn	Cu
<b>Ferrítica</b>	1,1	0,95	-
<b>Perlítico-ferrítica</b>	1,2	0,8	1,1
<b>Perlítica</b>	1,3	0,8	1,8

**Tabla 4.1:** Coeficiente de partición efectivo  $k_{ef}$ .

Como comentario final, es interesante detenerse en el cambio de pendiente que exhiben las microsegregaciones al avanzar desde la ferrita en halo hacia la perlita, el

cual podría ser el resultado de la segregación de aleantes durante las transformaciones en estado sólido, como sugirieron Guo y Stefanescu [17]. Estos hechos contradicen lo manifestado por otros investigadores [14, 50].

Es destacable que Boeri [14] hallara la misma magnitud de microsegregación al comparar los perfiles medidos sobre muestras templadas desde la solidificación y aquellos medidos sobre muestras obtenidas luego de la colada. Por otro lado, Freulon *et al.* [50] han afirmado que estas variaciones de composiciones entre estructuras son despreciables y no pueden, en ningún caso, ser consecuencia de la partición de elementos de aleación durante la descomposición de la austenita. Además, varios autores [1, 51], han logrado simular los perfiles generados durante la solidificación -y heredados por la austenita- empleando la ecuación de Gulliver-Scheil con coeficientes de partición determinados experimentalmente a partir de muestras templadas desde la solidificación.

#### **4.2.2. Transición del sistema estable al metaestable**

En las Figuras 4.11 a 4.13, se repiten los ejemplos designados como 'Ejemplo 1' en las Figuras 4.2 a 4.10, pero esta vez exponiendo las imágenes de ES generadas y los perfiles de temperaturas críticas superpuestos sobre los perfiles de microsegregación mostrados anteriormente. Sobre estas nuevas imágenes y gráficas se indica con un círculo la posición hasta la cual se extienden los halos de ferrita en cada caso.

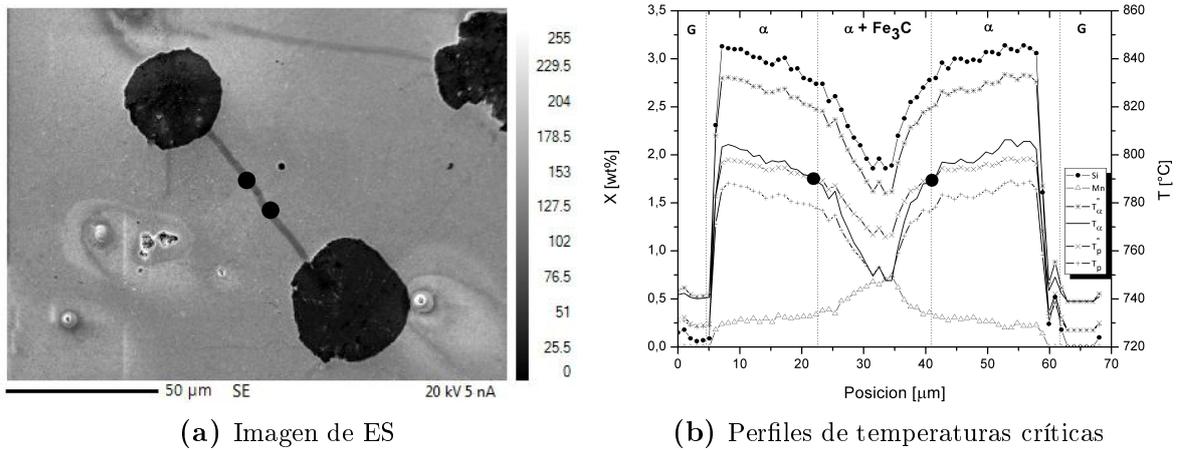


Figura 4.11: Perfil de temperaturas críticas del Ejemplo 1 de las muestras ferríticas.

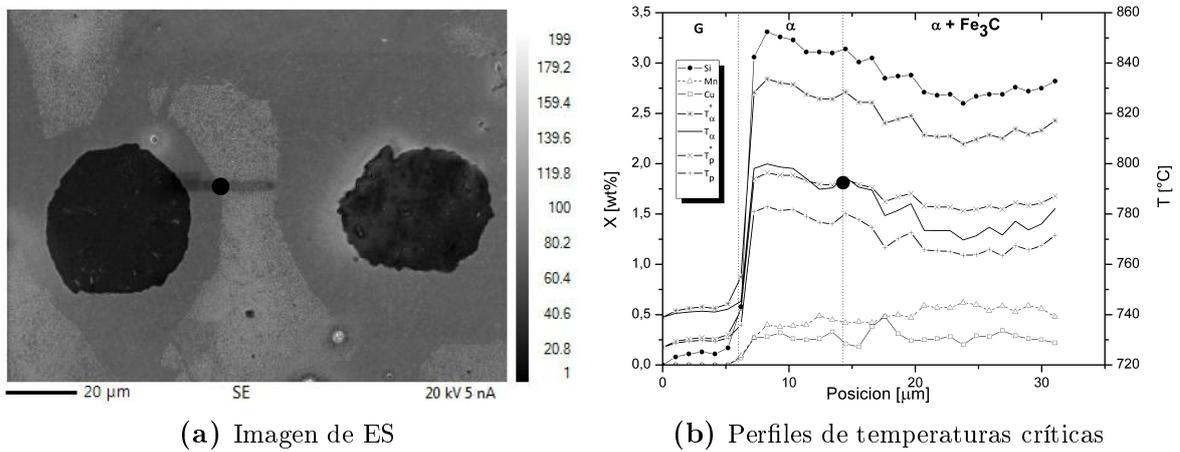


Figura 4.12: Perfil de temperaturas críticas del Ejemplo 1 de las muestras perlítico-ferríticas.

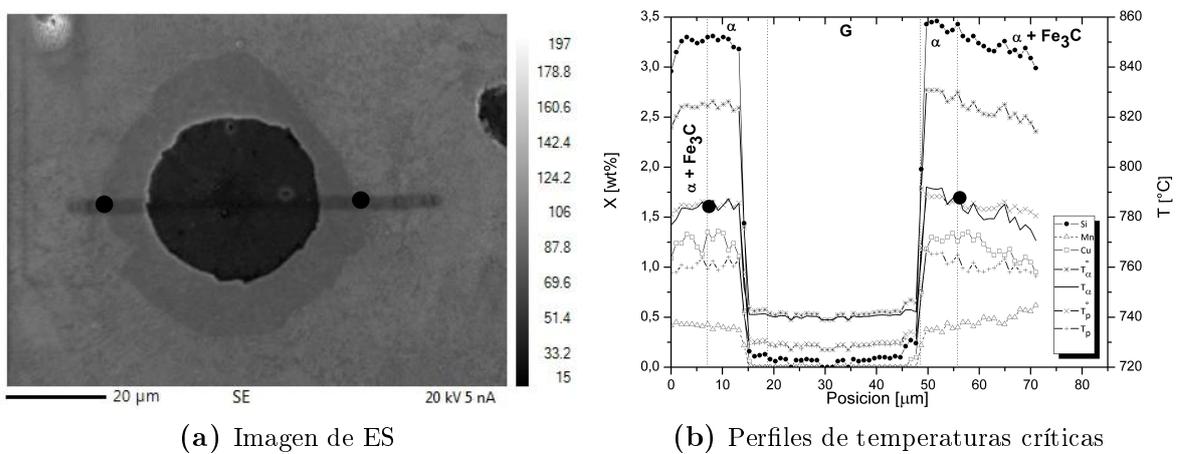
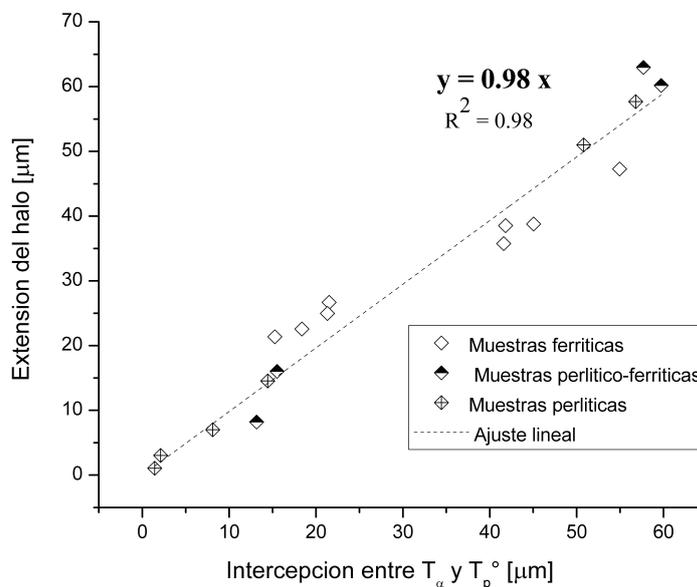


Figura 4.13: Perfil de temperaturas críticas del Ejemplo 1 de las muestras perlíticas.

En estos tres ejemplos se distingue una característica común: el único cruce entre los perfiles de temperaturas críticas implica a  $T_\alpha$  y  $T_p^\circ$ , y éste coincide con la posición hasta la cual la ferrita se extendió en cada uno de los casos. Obsérvese que nunca se da un cruce entre  $T_\alpha$  y  $T_p$  -temperaturas de comienzo de transformación ferrítica y perlítica, respectivamente [19]-, por ende es lógico preguntarse por qué puede suprimirse el crecimiento ferrítico en las posiciones en las cuales ha crecido la perlita. La respuesta se encuentra en la observación anterior: las concentraciones son de tal magnitud que obligan a la transformación a desarrollarse según el sistema metaestable, con lo que la perlita puede nuclear, interrumpiendo el crecimiento de la ferrita.

En el Gráfico 4.14, la posición de los halos de ferrita se correlacionó con aquella en la cual se interceptan  $T_\alpha$  y  $T_p^\circ$  para todas las muestras en las que fue posible obtener dichos datos. Es claro que existe una correlación lineal entre el punto de convergencia de estas temperaturas a nivel local y la posición final del halo de ferrita, lo cual se refleja en el alto valor del coeficiente de correlación conseguido mediante el ajuste lineal de los datos:  $R^2 = 0,98$ .



**Figura 4.14:** Correlación entre la posición del cruce de temperaturas  $T_\alpha$  y  $T_p^\circ$ , y la extensión del halo de ferrita para cada una de las muestras estudiadas.

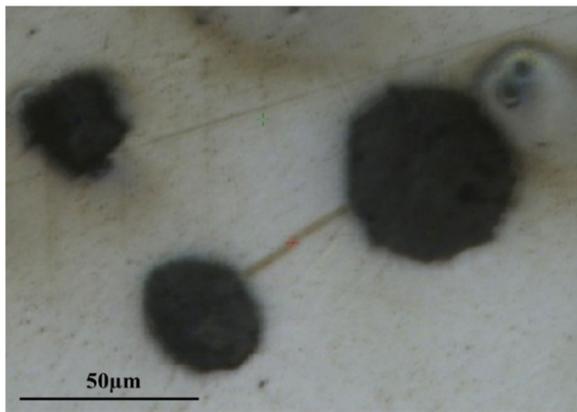
Teniendo en mente que las tres composiciones estudiadas fueron enfriadas hasta temperatura ambiente a la misma velocidad, y en miras de la información brindada en el Gráfico 4.14, puede inferirse que, para condiciones de enfriamiento continuo a

una velocidad de enfriamiento baja -velocidad que permite la formación de ambos microconstituyentes de equilibrio-, el tiempo disponible para la difusión de carbono no determina la extensión de los halos. En cambio, la magnitud de su extensión se ve condicionada meramente por aspectos termodinámicos, esto es, por la intersección entre las temperaturas  $T_\alpha$  y  $T_p^\circ$ , y es claro que las microsegregaciones presentes en la matriz son las responsables de los cambios locales en estas temperaturas críticas. En resumidas cuentas, la extensión del halo estaría condicionada por la transición local del sistema estable al metaestable.

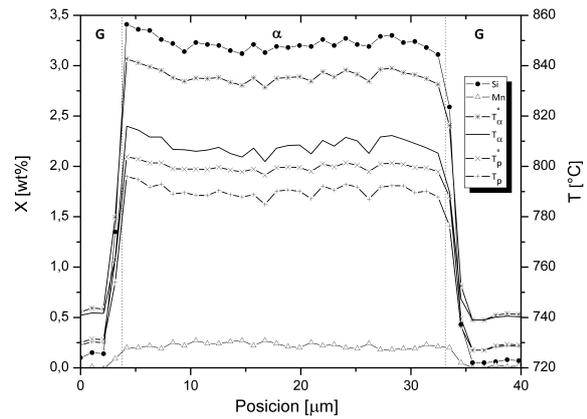
Es entonces evidente que el rango de temperaturas disponible entre los límites superior e inferior del intercrítico eutectoide estable, representa aquel en el cual la ferrita puede crecer sin el riesgo de que la perlita aparezca e interrumpa su crecimiento. Consiguientemente, una vez que ocurre la transición entre sistemas, la perlita podrá aparecer -nuclear- en la austenita en la interfaz con la ferrita y deberá crecer regida por el sistema metaestable, por lo que no habrá competencia entre los crecimientos de las dos fases, como propusieron Johnson y Kovacs [16], sino que la austenita deberá continuar su transformación según el sistema metaestable.

Los resultados mostrados marcan una diferencia con lo afirmado por Gerval y Lacaze [12] en cuanto a la uniformidad de los valores de las temperaturas críticas calculadas en razón de las microsegregaciones presentes en la matriz: estas no sólo deben ser tenidas en cuenta, sino que determinan la transición entre los sistemas que rigen la transformación de la austenita y condicionan la extensión de los halos de ferrita.

Finalmente se muestran dos ejemplos en los cuales los nódulos de grafito se encuentran totalmente inmersos en ferrita (Figura 4.15) y en perlita (Figura 4.16), respectivamente. En ambos casos, los nódulos deben haber sido envueltos por una dendrita de austenita al comienzo de la solidificación, de lo contrario hubieran apilado Si -y Cu-, desarrollando perfiles de microsegregación típicos.

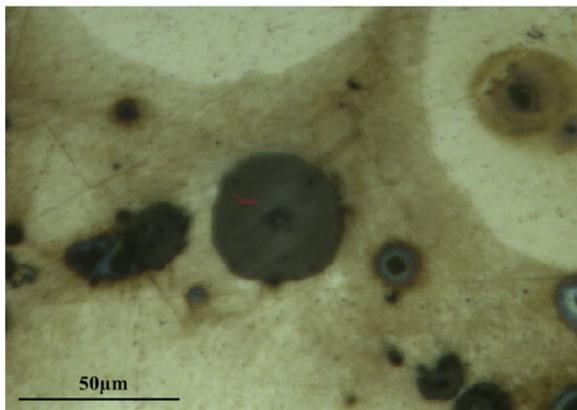


(a) Imagen óptica

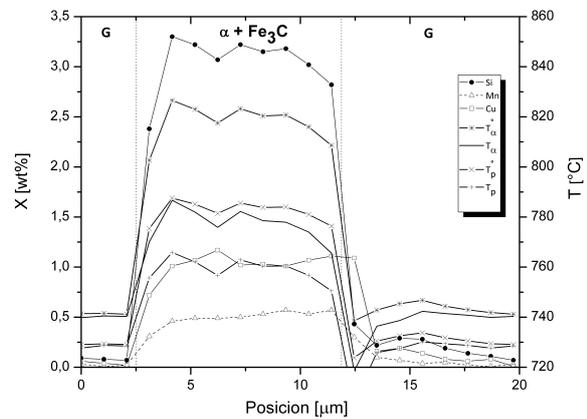


(b) Perfiles de temperaturas críticas

**Figura 4.15:** Nódulos inmersos en ferrita en una muestra ferrítica.



(a) Imagen óptica



(b) Perfiles de temperaturas críticas

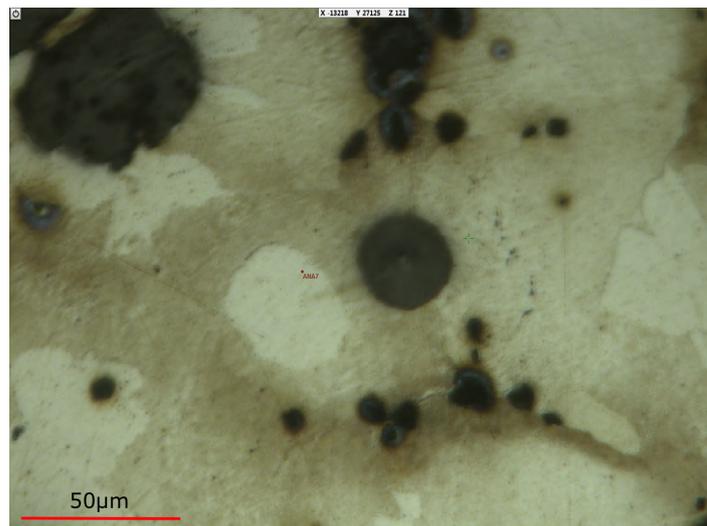
**Figura 4.16:** Nódulos despojados del halo de ferrita en una muestra perlítica.

El hecho de que la segregación de los aleantes entre nódulos separados por una misma microestructura se mantenga constante, tiene claras derivaciones en el comportamiento local de las temperaturas críticas: en nódulos completamente envueltos por ferrita, los registros locales de  $T_\alpha$  superaron siempre a los de  $T_p^\circ$ ; por el contrario, en los nódulos rodeados por perlita,  $T_p^\circ$  se mantuvo por encima de  $T_\alpha$  a lo largo del recorrido del haz.

Aquellos casos en los cuales los nódulos están inmersos en una única microestructura, no resultan más que una derivación de lo ya concluido: cuando las microsegregaciones son tales que no se registran cambios de pendiente en el recorrido entre nódulos, no tiene lugar la intersección entre  $T_\alpha$  y  $T_p^\circ$ , y la ferrita crecerá a lo largo de la trayectoria completa entre los esferoides –cuando  $T_\alpha$  supere a  $T_p^\circ$ –; o bien no podrá crecer –cuando

$T_p^\circ$  supere a  $T_{\alpha^-}$ , dando lugar a que la perlita envuelva totalmente a los nódulos de grafito.

A modo de corolario, la información disponible en la Figura 4.16, descartaría lo dicho por Roviglione [15] acerca de los nódulos despojados del halo de ferrita; estos nódulos no han perdido el perfil de Si a su alrededor sino que la segregación de aleantes en las zonas circundantes es tal que  $T_p^\circ$  supera siempre a  $T_{\alpha^-}$ , de manera que la transformación ferrítica no será posible en la zona perinodular. Más aún, si las hipótesis de Roviglione fueran certeras, entonces no podría explicarse la presencia de nódulos despojados del halo de ferrita localizados a cortas distancias de otros que sí han sido envueltos por esta fase empobrecida en carbono, como en se observa en la Figura 4.17.



**Figura 4.17:** Muestra perlítico-ferrítica en la cual el nódulo de grafito ha crecido despojando del halo de ferrita.

### 4.2.3. Efecto del conteo nodular

Ya se dijo que el conteo nodular juega un rol esencial en las fracciones finales de microconstituyentes; un conteo nodular alto favorece la transformación ferrítica, pues, en principio, acortaría las distancias de difusión para el movimiento del carbono. Un conteo nodular alto reduce las microsegregaciones, particularmente aquellas detectadas en las UZS. Ello además coincide con lo revelado por Basso *et al.* [26] en el estudio de la segregación del Si y del Mn.

Ahora, en razón de los resultados hallados, microsegregaciones más acentuadas –situación correspondiente a un conteo nodular bajo; largas distancias entre nódulos– darán lugar a pendientes más empinadas en las proximidades de las UZS, por lo que el cruce entre las temperaturas críticas de interés sin dudas deberá ocurrir a distancias más cercanas a los nódulos, favoreciendo la aparición de perlita. Contraponiéndose a esta situación, un conteo nodular alto está asociado a microsegregaciones menos acentuadas, lo que resultaría en un cruce entre temperaturas más tardío o en la ausencia de este, beneficiando la aparición de ferrita.

#### 4.2.4. Efecto de las microsegregaciones sobre las temperaturas críticas

Las temperaturas críticas calculadas con TC para cada una de las composiciones nominales estudiadas, se exponen en la Tabla 4.2. Indiscutiblemente, la presencia de las microsegregaciones desarrolladas durante la solidificación subordina al sistema a comenzar la transformación a temperaturas diferentes a las calculadas empleando la composición nominal de la aleación.

Temperatura (°C)	$T_{\alpha}^{\circ}$	$T_{\alpha}$	$T_p^{\circ}$	$T_p$
<b>Ferrítica</b>	823	796	793	782
<b>Perlítico-ferrítica</b>	818	785	788	772
<b>Perlítica</b>	809	769	778	756

**Tabla 4.2:** Temperaturas críticas para las composiciones nominales calculadas con TC.

En las Figuras 4.2 a 4.10, las concentraciones medidas en la periferia de los nódulos empujan al sistema a iniciar la transformación ferrítica a temperaturas superiores a las calculadas con la composición nominal. Por su parte, la transformación perlítica, también se ve influenciada por las microsegregaciones, no sólo a nivel local, en razón de la transición entre sistemas, sino que también a nivel global la temperatura de comienzo de transformación ( $T_p$ ) se ve afectada por la acumulación de Si y Cu en las zonas de

fin de la extensión de los halos, donde comienza la transformación perlítica.

Es importante analizar cuál fue el impacto de los elementos de aleación en cada una de estas temperaturas, de manera tal de echar luz sobre su rol en la termodinámica de la transformación. En la Sección 2.4.6 se revisó la información disponible en la bibliografía acerca del impacto de cada uno de los coeficientes en las Ecuaciones 2.19 a 2.22, los cuales están relacionados con el efecto de los elementos de aleación. Estos coeficientes se muestran en la Tabla 4.3 para los elementos de aleación de interés: Mn y Cu.

Coeficientes	$Coef_{Mn}(wt\%)$	$Coef_{Cu}(wt\%)$
$T_{\alpha}^{\circ}$	-18,7	-7,7
$T_{\alpha}$	-45	-14
$T_p^{\circ}$	-13,7	-10,7
$T_p$	-25	-21

**Tabla 4.3:** Coeficientes acompañando las concentraciones de Mn y Cu [wt %] en las ecuaciones 2.19 a 2.22.

Desde un punto de vista netamente termodinámico, siendo que el Cu disminuye  $T_{\alpha}$  mucho menos que  $T_p$ , mientras que el efecto del Mn es el opuesto (Tabla 4.3), es razonable que el agregado de Cu en la FGE de composición perlítico-ferrítica no se traduzca en la formación de una cantidad de perlita significativa. Por otro lado, cantidades superiores de Cu, tienen un efecto promotor de la perlita, el cual debe tener un origen distinto al termodinámico, pues de la inspección de la Tabla 4.2, si bien  $T_{\alpha}$  sufrió una disminución, lo que desfavorece la transformación ferrítica frente a la perlítica,  $T_p$  también disminuyó, por lo que el intervalo disponible entre estos dos extremos prácticamente no cambió frente al correspondiente a las otras dos FGE.

De la Tabla 4.3 es claro que, en ausencia de Mn, la merma en  $T_{\alpha}$  al agregar Cu no es significativa, por lo que el Cu no podría actuar solo, sino que necesita del Mn para promover su efecto perlitizante. Este concepto se retomará en el Capítulo 7.

### 4.3. Conclusiones

Los resultados de este capítulo confirman el comportamiento esperado de las microsegregaciones en las FGE. Los cambios de pendiente en los perfiles de microsegregación al pasar de la microestructura ferrítica a la perlítica, se condicen con los reportados como propios de la microsegregación de los elementos de aleación durante la solidificación, lo que, en primera instancia, confirma que no hay difusión de aleantes –al menos de largo alcance– durante la transformación de la austenita. Esto deberá validarse frente a las microsegregaciones medidas en muestras enfriadas a velocidades que permitan que la transformación ferrítica se desarrolle bajo condiciones de equilibrio total (Capítulo 5).

A pesar de que el condicionamiento del comienzo de transformación de la austenita a raíz de la presencia de microsegregaciones, no es una observación nueva, el vincular estas con la transición local entre los sistemas estable y metaestable, y la porción de microconstituyentes obtenida, representa un aporte original al estudio de las transformaciones difusivas en estado sólido de las FGE.

Además, de la información extraída del comportamiento de microsegregación de los elementos sustitucionales, aparentemente, altas concentraciones de Cu, en presencia de concentraciones de Mn típicas, acentúan la concentración de Si alrededor de los nódulos de grafito. Esto lleva al sistema, localmente, a transicionar del sistema estable al metaestable a distancias próximas a los nódulos grafito, condicionando el crecimiento del halo de ferrita y favoreciendo la transformación perlítica. Dicha transición se ve determinada por la intersección a nivel local entre dos de las temperaturas críticas:  $T_\alpha$  y  $T_p^\circ$ . Aquellos puntos para los cuales  $T_p^\circ$  supera a  $T_\alpha$ , verán regido su crecimiento por el sistema metaestable, por lo que, una vez alcanzada la temperatura superior del intercrítico eutectoide metaestable, la nucleación de perlita podría tener lugar. Aunque se trata de dos transformaciones de carácter competitivo, la velocidad de crecimiento de la perlita (difusión en interfaz) supera a la velocidad de crecimiento de la ferrita (difusión en volumen).

Si bien los resultados no pueden ser concluyentes, pues debe considerarse el aspecto

cinético de la transformación, claramente se demuestra una tendencia entre la extensión de los halos y los porcentajes locales de los aleantes, junto a las temperaturas críticas calculadas con estas concentraciones. Por lo tanto, considerar la composición nominal de la aleación, y en consiguiente, las temperaturas superior e inferior del intercrítico eutectoide estable pertinentes, implicaría ignorar las variaciones locales de microsegregaciones y temperaturas, y por lo tanto los cruces que determinan la extensión del halo, la proporción de microconstituyentes, y, finalmente, las propiedades de las FGE.

Por último, a nivel global, se analizó el impacto de cada uno de los elementos sobre las temperaturas críticas, concluyendo que el Mn cumple un mero rol de apoyo al efecto del Cu como elemento perlitizante, ya que deprime la temperatura inferior del intercrítico eutectoide estable más fuertemente que el Cu, desfavoreciendo la transformación ferrítica. De aquí que el Cu ha de estar favoreciendo la transformación perlítica mediante otro mecanismo. Se volverá sobre su efecto perlitizante en el Capítulo 6.



# Capítulo 5

## Partición de los elementos de aleación durante la transformación ferrítica

### 5.1. Introducción

En el capítulo anterior se planteó como interrogante si podría existir segregación de los elementos de aleación a través de la interfaz austenita/ferrita durante la transformación en estado sólido (ELCP), que dé explicación a los cambios de concentración detectados al desplazar el análisis composicional de un microconstituyente a otro (Sección 4.2.1). Se contrapuso a esto la coherencia evidenciada entre los perfiles de solidificación simulados y los medidos a temperatura ambiente [1], y entre éstos y los perfiles de solidificación de muestras templadas [14].

No obstante, no se han reportado en la bibliografía microanálisis en muestras enfriadas a velocidades que permitan alcanzar en todo momento las concentraciones de equilibrio de carbono y de los elementos de aleación. En este capítulo se brindan los resultados de las mediciones de Si con EDS en SEM de las muestras ferríticas enfriadas a una velocidad de  $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Al oponer estos frente a los perfiles medidos en las muestras *as-cast*, se evidenció una redistribución de largo alcance del Si, válida para descartar un modo de ELCP en las muestras obtenidas del enfriamiento continuo a las velocidades de colada.

Luego, es válido preguntarse si, aún cuando la transformación ferrítica no se desarrolle bajo un modo ELCP, es o no posible la formación de picos o *spikes* de los elementos de aleación en el frente de transformación, de manera tal que sigan manteniéndose las condiciones de EL en la interfaz.

Para explorar la formación de un *spike* en el frente de transformación, pueden seguirse dos vías: la empleada por Wessen y Svensson [18], y también por Lacaze [2], quienes calcularon analíticamente el ancho de un potencial *spike* de Si, descartando su existencia; o puede también estudiarse experimentalmente la interfaz que separa la fase de origen y la fase en crecimiento –en este caso la austenita y la ferrita, respectivamente–, como lo hicieron Guo y Stefanescu [17]. No obstante, estos últimos autores utilizaron una técnica experimental inadecuada –EDS–, si el objetivo del estudio era el de explorar la existencia de saltos composicionales en las interfaces  $\gamma/\alpha$  y  $\gamma/(\alpha + \theta)$ , pues la resolución espacial de esta técnica no es suficiente para el estudio de esta región nanométrica de alta energía libre.

En esta oportunidad, se reportan los resultados de la distribución del Si durante el avance de la interfaz  $\gamma/\alpha$  en la transformación ferrítica de las muestras de composición ferrítica templadas desde cuatro temperaturas diferentes (ver Sección 3.3). Esto con el fin de hallar potenciales saltos en la concentración de Si debido a la presencia de un pico de este elemento en distintas etapas de la transformación ferrítica. Para ello debió tenerse en cuenta que el ancho potencial del *spike* sería de unas pocas celdillas unidad del tipo BCC, aproximadamente 2nm [8]. Los múltiples análisis químicos de alta resolución se realizaron mediante microscopía electrónica de transmisión en modo STEM (de barrido), buscando saltos composicionales en distancia de ese orden.

Tanto en el ensayo a una velocidad de 1°C/min, como en los de enfriamiento interrumpido, se estudió la partición del Si en la muestra ferrítica, pues de la Sección 4.2.1 puede decirse que:

1. La diferencia en la concentración de este elemento entre las PZS y UZS fue más notable, en comparación con los resultados hallados en las muestras de composición perlítico-ferrítica y perlítica, alcanzando más de 1wt % en algunos casos (ver

Figura 4.2). Esta diferencia facilitó la comparación con las mediciones hechas sobre la muestra enfriada lentamente; de lo contrario hubiera sido dificultoso llegar a una conclusión válida.

Más aún, siendo la diferencia de concentraciones para los dos elementos restantes muy estrecha, prácticamente la fuerza impulsora para la difusión de estos sería nula, pues no existirían grandes requerimientos de partición [5].

2. La extensión de los halos de ferrita fue la mayor, lo que simplificó el seguimiento del avance de la transformación en un intervalo de temperaturas más amplio.

## 5.2. Resultados y discusión

### 5.2.1. Comportamiento del Si en enfriamientos lentos

Las concentraciones de Si medidas mediante EDS-SEM aleatoriamente en distintas posiciones localizadas en el interior de los granos de austenita (ver Sección 3.5), promediaron un 2,5wt %, con una desviación estándar de 0,2wt %, es decir que se detectó una distribución prácticamente uniforme en la matriz. Habiendo partido de una aleación con un 2,8wt %Si, y con concentraciones de este elemento variando de 2 a 3wt % entre las USZ y las PZS, respectivamente, es indudable que el Si debió difundir largas distancias para lograr una variación de concentración de una magnitud tal.

Se infiere que la distribución de aleantes hallada en el halo de ferrita de las muestras *as-cast* no puede haber sido el resultado de una transformación bajo condiciones de ELCP, sino que efectivamente la diferencia de concentraciones entre la ferrita y la perlita debe ser consecuencia de las segregaciones de sustitucionales que tuvieron lugar durante la solidificación.

Un sencillo cálculo del ancho del perfil de Si establecido en el frente de avance de la transformación ferrítica, confirma la partición de aleantes para velocidades suficien-

temente lentas. Para concretarlo se utilizó la siguiente expresión:

$$x = (D_{Si}^{\gamma} t)^{1/2} [m] \quad (5.1)$$

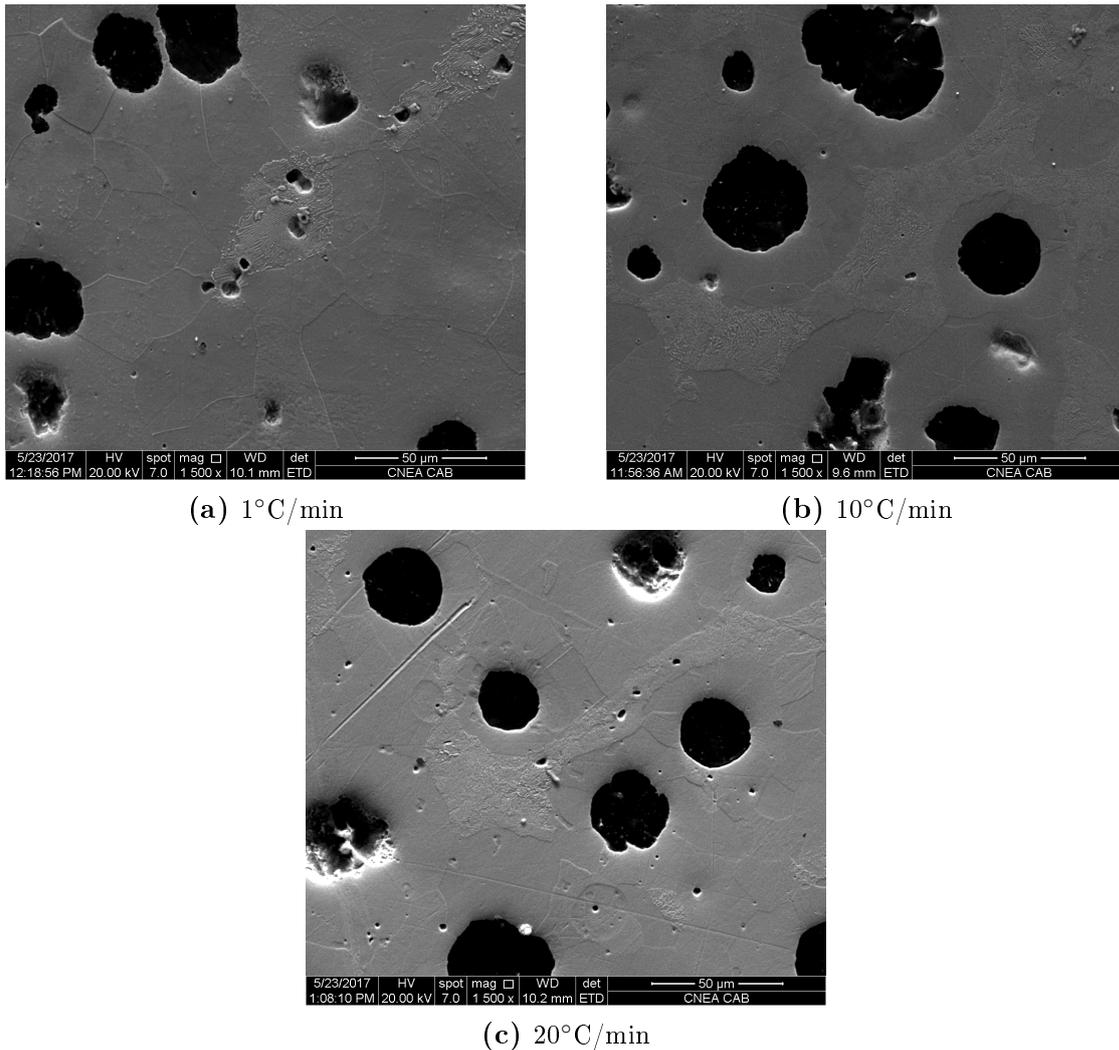
donde  $x$ ,  $D$  y  $t$  representan, respectivamente, la distancia de difusión, el tiempo y el coeficiente de difusión del Si en volumen de austenita.

Se consideraron los límites superior e inferior del intercrítico eutectoide estable y del metaestable calculados con TC para la composición ferrítica: 823 y 793°C, respectivamente (ver Tabla 4.2). Para una velocidad de enfriamiento de 1°C/min, el tiempo disponible para la transformación sería entonces de 1800s. El coeficiente de difusión del Si en la austenita fue calculado a partir de la información compilada por Fridberg *et al.* [52], el que asume un valor de  $2,3 \cdot 10^{-18} m^2/s$  a 823°C. En este resultado se ha obviado el efecto de la presencia de otros aleantes sobre el coeficiente de difusión, así como su variación con la temperatura.

De la Ecuación 5.1, la extensión del perfil de dicho elemento alcanzaría los  $60 \mu m$ , magnitud del orden del tamaño de los granos de austenita. Sin embargo, en este cálculo se ha obviado el hecho de que, en un enfriamiento continuo a una velocidad lo suficientemente lenta tal que permita la formación -al menos inicial- de los perfiles de sustitucionales en el frente de transformación, la aleación no se mantendrá en un modo de ELCP durante todo el intervalo recorrido, sino que registrarán distintos modos de transformación en la medida que la temperatura descienda (ver Sección 2.2.4).

En la Figura 5.1 se esquematiza una isoterma del sistema Fe-C-Si a 820°C en la cual se demarcan tres regiones de interés: en la primera la aleación se ubica en una zona de ELCP, para luego localizarse en una región donde el ELCP compite con el modo de PE, adentrándose finalmente en una zona en la cual la transformación podría ser regida tanto por un modo de PE como por condiciones de ELSP (2.2.4). Recuérdese de la Sección 2.2.4 que en los casos de PE y ELCP, la fuerza impulsora para la difusión de aleantes se torna despreciable frente a la de difusión del carbono, por lo que el crecimiento de la ferrita recién tomaría dimensiones mensurables cuando la transformación





**Figura 5.2:** Imágenes de ES de las muestras ferríticas ensayadas con DSC. Se indican las velocidades de enfriamiento.

Esta observación es particularmente llamativa, pues de la Sección 4.2.1, en función de la concentración de aleantes en las PZS y en las UZS, primero se alcanza la temperatura de comienzo de transformación  $T_\alpha$  en las PZS, favorecida por la alta concentración de elementos alógenos, mientras que a la temperatura que se alcanza  $T_\alpha$  en las UZS, en las PZS ya existe un subenfriamiento. La pregunta es entonces por qué aparece la ferrita en los bordes de grano de la austenita para enfriamientos lentos.

Basso *et al.* [26], afirmaron que los bordes de grano de la austenita constituyen sitios preferentes para la nucleación de la ferrita, debido a la alta difusividad del carbono en estas zonas. Remarcaron que las interfaces  $\gamma/G$  operan de la misma manera para la difusión hacia los nódulos de grafito, pues la distancia de difusión es mínima.

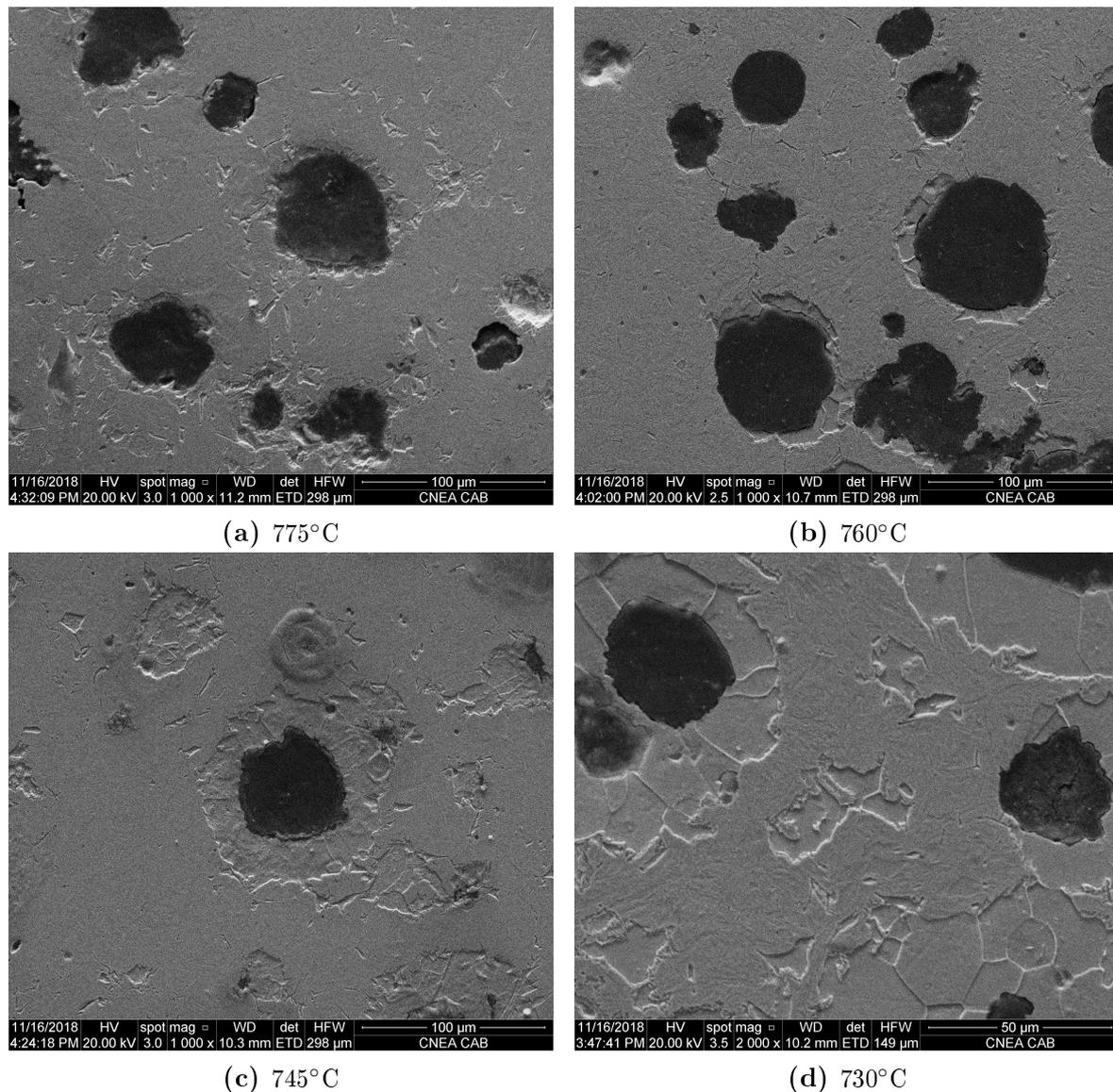
Para los sustitucionales, los bordes de grano de la austenita también deberían resaltar una vía rápida para la difusión necesaria al comenzar la transformación ferrítica bajo un modo de EL, la que procederá luego por difusión en volumen de aleantes. De lo contrario no habría ventaja alguna frente a la difusión de los aleantes localizados alrededor de los nódulos de grafito, por lo que la ferrita creciendo en equilibrio debería aparecer tanto en los bordes de grano de la austenita, como en la interfaz  $\gamma/G$ . Estos últimos no tendrán otra vía de difusión más que el volumen de austenita, pues no podrían difundir hacia los nódulos de grafito, fase que no acepta otro elemento más que el carbono.

Superada la etapa de ELCP, la transformación procederá con partición despreciable de aleantes (ELSP) o sin partición (PE), por difusión de carbono hacia el *bulk* de austenita.

Estas afirmaciones también son válidas para los tratamientos isotérmicos a temperaturas ubicadas entre los límites superior e inferior del intercrítico eutectoide estable. Sin embargo, en este último caso, la transición entre los modos de transformación se desarrollaría como consecuencia de la disminución en la fuerza impulsora para la difusión de aleantes, producto de una disminución en la diferencia de concentraciones entre la interfaz austenita/ferrita y la austenita en la medida que avanza la transformación; luego el perfil de aleante deviene un *spike* que fuerza al sistema a transitar a un modo de ELSP [39].

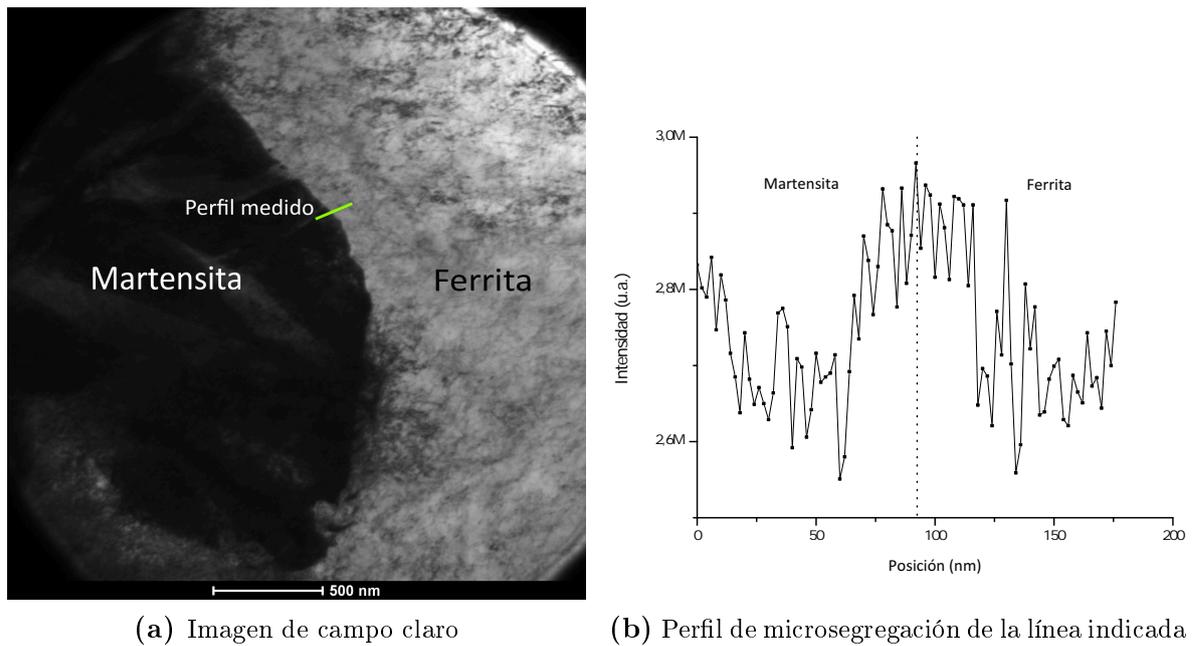
### 5.2.2. Comportamiento del Si en enfriamientos a velocidades típicas de colada

Las imágenes de ES de las muestras obtenidas luego de los cuatro enfriamientos interrumpidos, se muestran en la Figura 5.3. En estas se ve claramente el avance de la transformación ferrítica entre las temperaturas de comienzo de las transformaciones ferrítica y perlítica registradas para una velocidad de enfriamiento de 20°C/min. Sin dudas, a estas temperaturas es factible hallar interfaces  $\alpha/\gamma$  (martensita a temperatura ambiente), que puedan estudiarse para evaluar el comportamiento de partición del Si.



**Figura 5.3:** Imágenes de ES de las muestras ferríticas ensayadas con dilatometría. Se indican las temperaturas de interrupción del enfriamiento.

Naturalmente, la facilidad para hallar una interfaz adecuada para su estudio, fue mayor para las muestras tratadas a bajas temperaturas. En la Figura 5.4 se muestra la interfaz  $\alpha/\gamma$  para uno de los campos estudiados en la muestra cuyo enfriamiento fue interrumpido a una temperatura de 730°C. Pueden identificarse claramente las agujas de martensita entrelazadas formando la microestructura resultante del temple de la austenita desde la temperatura señalada. La ferrita, por su parte, se distingue como una microestructura única, con numerosas dislocaciones, probablemente introducidas durante el proceso de preparación de la muestra (ver Sección 3.6).



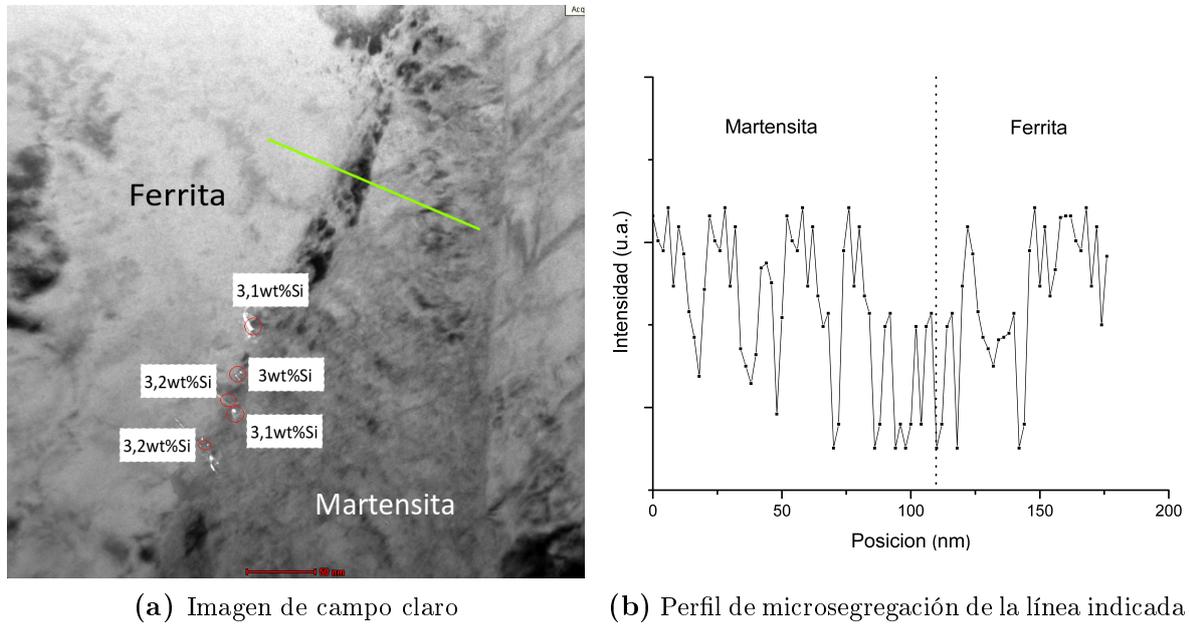
**Figura 5.4:** Muestra enfriada hasta 730°C y luego templada.

Como se explicó en el Capítulo 3, los estudios efectuados mediante microscopía electrónica de transmisión se desarrollaron en modo STEM en el caso del Tecnai, y en modo *nanoprobe* en el caso del CM200. En esta ocasión se empleó el primero, logrando una resolución espacial de  $2\mu m$ . En la Figura 5.4, el haz ha atravesado la interfaz  $\alpha/\gamma$ . En esta misma figura se presentan las intensidades registradas para el perfil de microanálisis trazado, dadas en unidades arbitrarias.

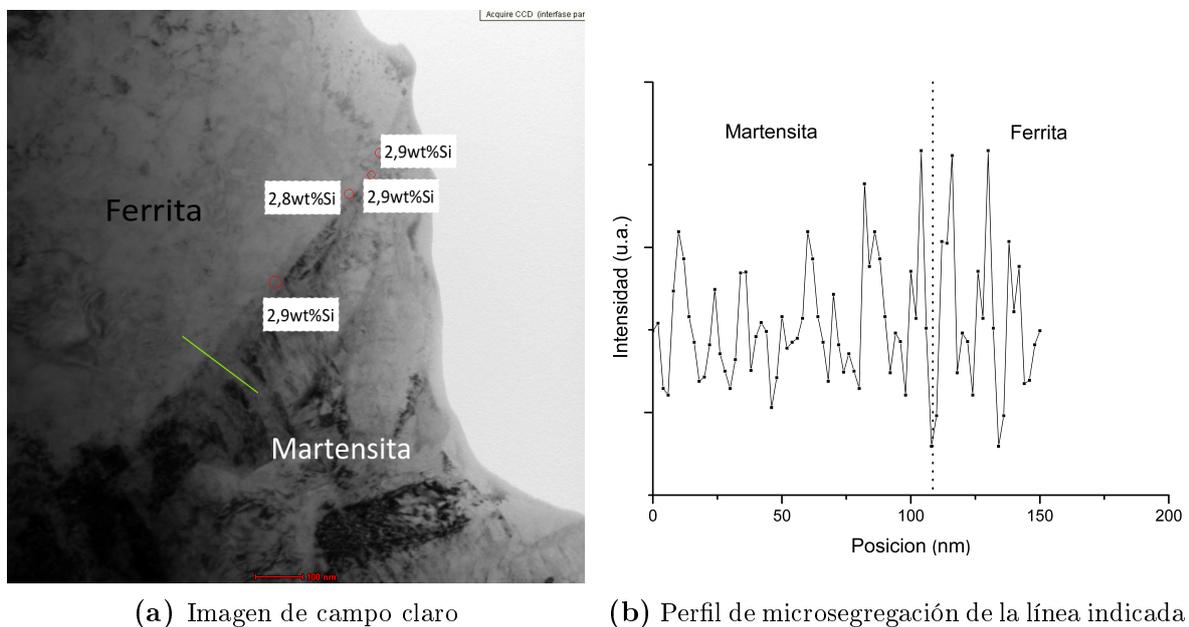
Del análisis del perfil expuesto, podría pensarse que existe algún tipo de partición de este elemento a través de la interfaz. Sin embargo, esta variación no es acentuada, por lo que podría ser mera consecuencia de la diferencia de espesores entre las zonas en las que se desarrolló la ferrita y aquella en la cual la austenita no transformó. Además, podría discutirse si el ancho de  $2\mu m$  del *spot* fue o no suficiente para resolver un potencial pico de Si. No obstante, el promedio medido en un área de este orden debería verse influenciado por la presencia de una alta concentración de este elemento en el caso de que efectivamente el *spike* se haya formado, lo que claramente no ocurrió.

En las Figuras 5.5 a 5.7 se muestra un perfil de intensidades para cada uno de los casos restantes; se señala el camino seguido por el haz con una línea transversal a la interfaz. Sobre estas se superponen los análisis puntuales de concentración en distintos

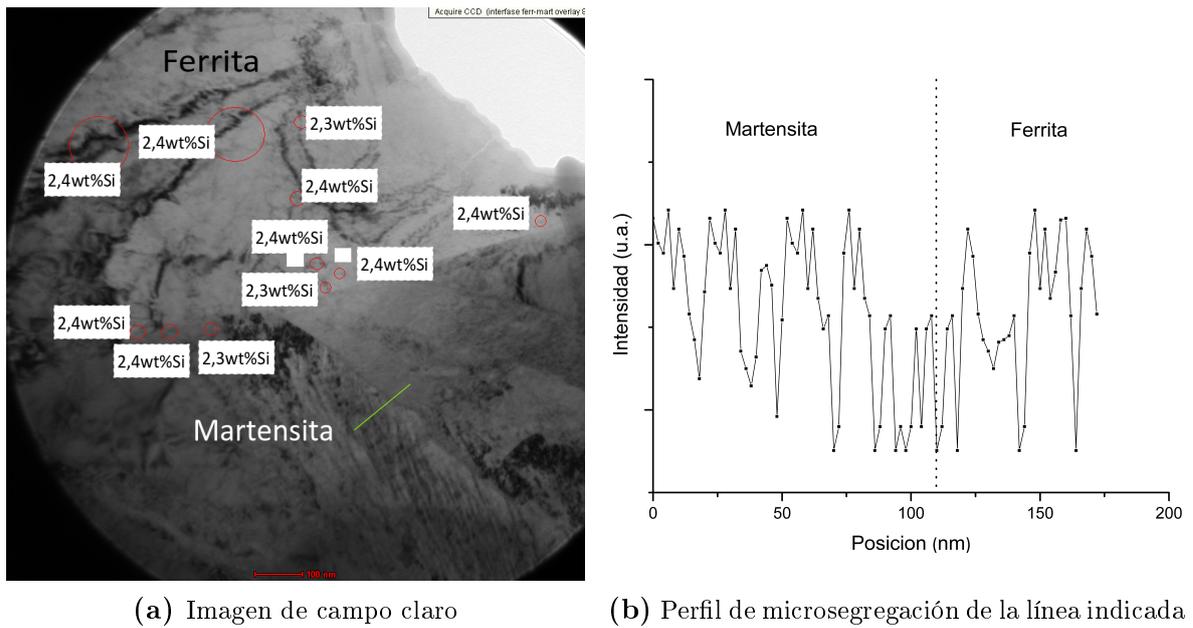
puntos de la matriz y en zonas cercanas, y sobre la interfaz misma. Nuevamente existe uniformidad entre las concentraciones de los puntos muestreados.



**Figura 5.5:** Muestra enfriada hasta 775°C y luego templada.

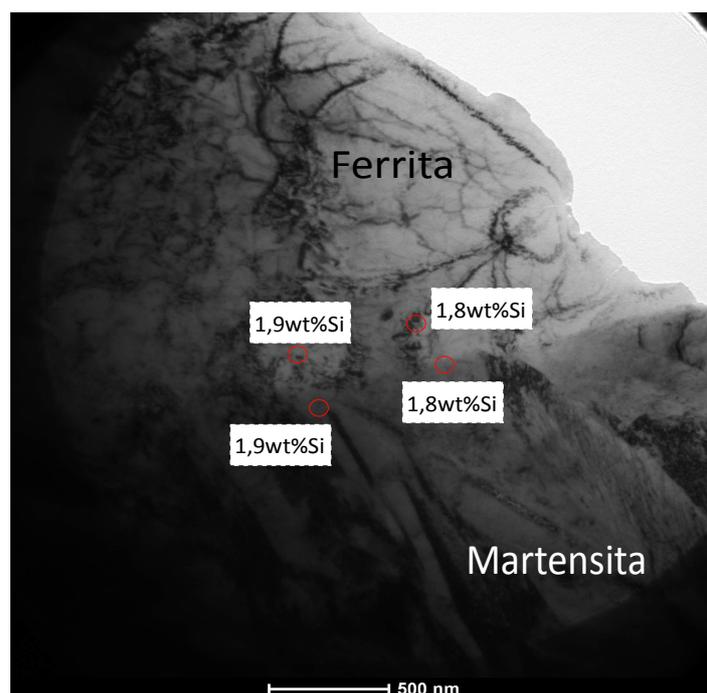


**Figura 5.6:** Muestra enfriada hasta 760°C y luego templada.



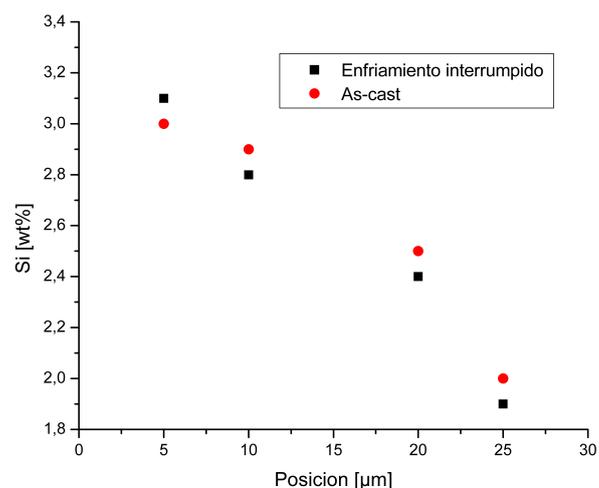
**Figura 5.7:** Muestra enfriada hasta 745°C y luego templada.

En la Figura 5.8 se señalan mediciones puntuales sobre la muestra templada a 730°. Como en el primer ejemplo, estos nuevos resultados indican que no hay gran variabilidad en el perfil de Si, por lo que no hay indicios de formación de un *spike* de este elemento para que se establezca un modo de ELSP durante la transformación ferrítica.



**Figura 5.8:** Mediciones puntuales en muestra enfriada hasta 730°C.

El promedio de concentraciones de Si medidas para cada una de las temperaturas es coherente con el grado de avance de la transformación ferrítica, es decir, a elevadas temperaturas la extensión del halo es reducida, por lo que las mediciones deberían corresponderse con las halladas a unos pocos micrones de los nódulos de grafito en las muestras ferríticas *as-cast*. En la medida que la transformación avanza, es lógico que la interfaz  $\gamma/\alpha$  vaya trasladándose hacia las UZS, empobreciéndose en Si. Así el perfil de Si desarrollado en la Figura 5.9 en razón de las concentraciones registradas a cada temperatura, coincide con el promedio de microsegregación en las muestras *as-cast* en cada posición. Ello sumado a la ausencia de un *spike* del sustitucional, reafirma el hecho de que la transformación ferrítica se desarrolla sin partición de elementos de aleación, es decir, bajo un modo de PE.

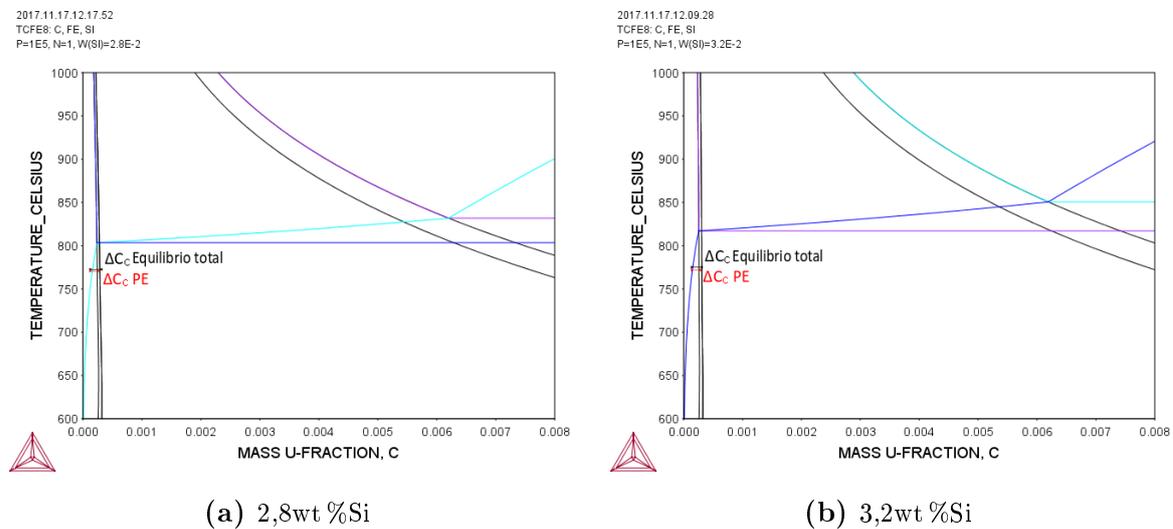


**Figura 5.9:** Concentración de Si en función del avance de la transformación ferrítica.

En resumen, durante la transformación ferrítica, la interfaz ferrita/austenita avanzará mientras los elementos de aleación se encuentran inmóviles. Por tanto, no es necesario asumir una matriz químicamente homogénea [19] para poder describir la transformación ferrítica sobre una isopleta; en cambio al heredar la austenita -y el producto de su transformación, la ferrita- las microsegregaciones desarrolladas durante la solidificación, hacen necesario su estudio empleando una isopleta diferente para cada composición. Esto toma especial importancia en las PZS, donde se localiza el comienzo de la transformación ferrítica.

### 5.2.3. Fuerza impulsora para la transformación ferrítica bajo condiciones de PE

En la Figura 5.10 se muestran las isopletras del sistema Fe-C-Si, tanto de equilibrio como de PE. En esta oportunidad se escogieron dos concentraciones: la nominal y la medida en la periferia de un nódulo cualquiera de una muestra ferrítica. Además se señala la fuerza impulsora para la transformación a la temperatura de comienzo de transformación medida mediante DSC para la velocidad de enfriamiento de  $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .



**Figura 5.10:** Isopletras Fe-C-Si. Se indica la fuerza impulsora para la transformación a la temperatura de comienzo de transformación para la muestra ferrítica:  $777^{\circ}\text{C}$ .

Es claro que la fuerza impulsora para la transformación ferrítica varía con el porcentaje de aleantes considerado: en este caso se contempló la cantidad de Si nominal y la medida en la periferia de los nódulos, donde comienza la transformación ferrítica para velocidades de enfriamiento típicas de colada, tal y como lo hizo Samuel [1] en su explicación del condicionamiento del Cu en la cinética de transformación ferrítica. Por ello considerar una composición igual a la nominal en el cálculo de la fuerza impulsora disponible para la transformación ferrítica, sería erróneo. En cambio, se deben considerar múltiples isopletras, una por cada punto de la matriz, barriendo los perfiles de microsegregación resultantes de la solidificación.

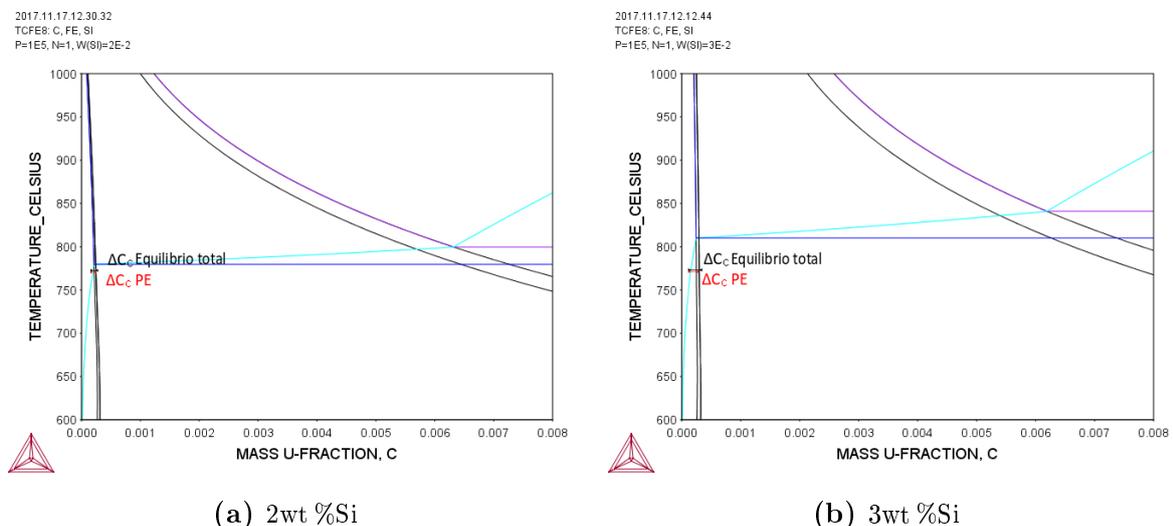
No sólo la fuerza impulsora para la difusión de carbono hacia los nódulos de grafito se ve alterada frente a la presencia de elementos sustitucionales [12], sino que se

ve mermada al considerar la transformación bajo un modo de PE. Por lo tanto, las fracciones finales de ferrita no pueden ser las mismas que las obtenidas al estudiar la transformación bajo condiciones de equilibrio local.

Esta disminución en la velocidad de difusión resultante de considerar la transformación bajo un modo de PE, podría explicar por qué Wessen y Svensson [18] precisaron suponer que la transformación ferrítica es controlada en un principio por una reacción interfacial, pues de lo contrario, es decir, de considerar la reacción como controlada por la difusión, la velocidad se veía sobrestimada al contrarestarla con los resultados experimentales.

En el avance del frente de transformación, las concentraciones de Si irán disminuyendo, y con ello la fuerza impulsora para la difusión de carbono desde la austenita hacia el grafito a través de la ferrita. Es por ello que la velocidad de transformación irá mermando en la medida que esta transcurre, lo que Wessen y Svensson explicaron fundamentando una transición entre la transformación controlada por la interfaz y controlada por la difusión.

En las Figuras 5.11 se indican las fuerzas impulsoras para dos extremos de concentración de Si: 3 y 2wt %, correspondientes a las PZS y UZS de las muestras ferríticas, respectivamente. La fuerza impulsora para la transformación en las UZS es prácticamente nula.



**Figura 5.11:** Isopletas Fe-C-Si. Se indica la fuerza impulsora para la transformación a la temperatura de comienzo de transformación para la muestra ferrítica: 777°C.

### 5.3. Conclusiones

Los resultados reportados en este capítulo dan claridad a la aún disputa sobre la posibilidad de que los elementos de aleación particionen durante la transformación ferrítica a velocidades típicas de colada. Se concluyó que dicha transformación se desarrolla sin partición de los elementos de aleación en la interfaz en avance, tanto de largo (ELCP) como de corto alcance (ELSP). Esto corrobora el supuesto de un modo de PE como gobernante de la transformación austenítica bajo el sistema estable, con lo cual ya no es válido estudiar la transformación empleando diagramas de equilibrio sino que debe hacerse uso de los diagramas de paraequilibrio.

El emplear diagramas de PE en lugar de diagramas de equilibrio total, implica un cambio en la fuerza impulsora para la transformación ferrítica, la que además varía en función de la concentración de aleantes que se considere. Por ello, en el modelado de la transformación ferrítica no sólo deben considerarse diagramas de PE sino que estos deben ajustarse en la medida que el frente de transformación avanza, y se encuentra con variaciones composicionales consecuencia de los perfiles de microsegregación heredados de la solidificación. En el comienzo de la transformación deberá contemplarse la concentración de aleantes hallada en la periferia de los nódulos, la cual varía en razón de la composición nominal de la aleación, especialmente en presencia de altos contenidos de Cu.



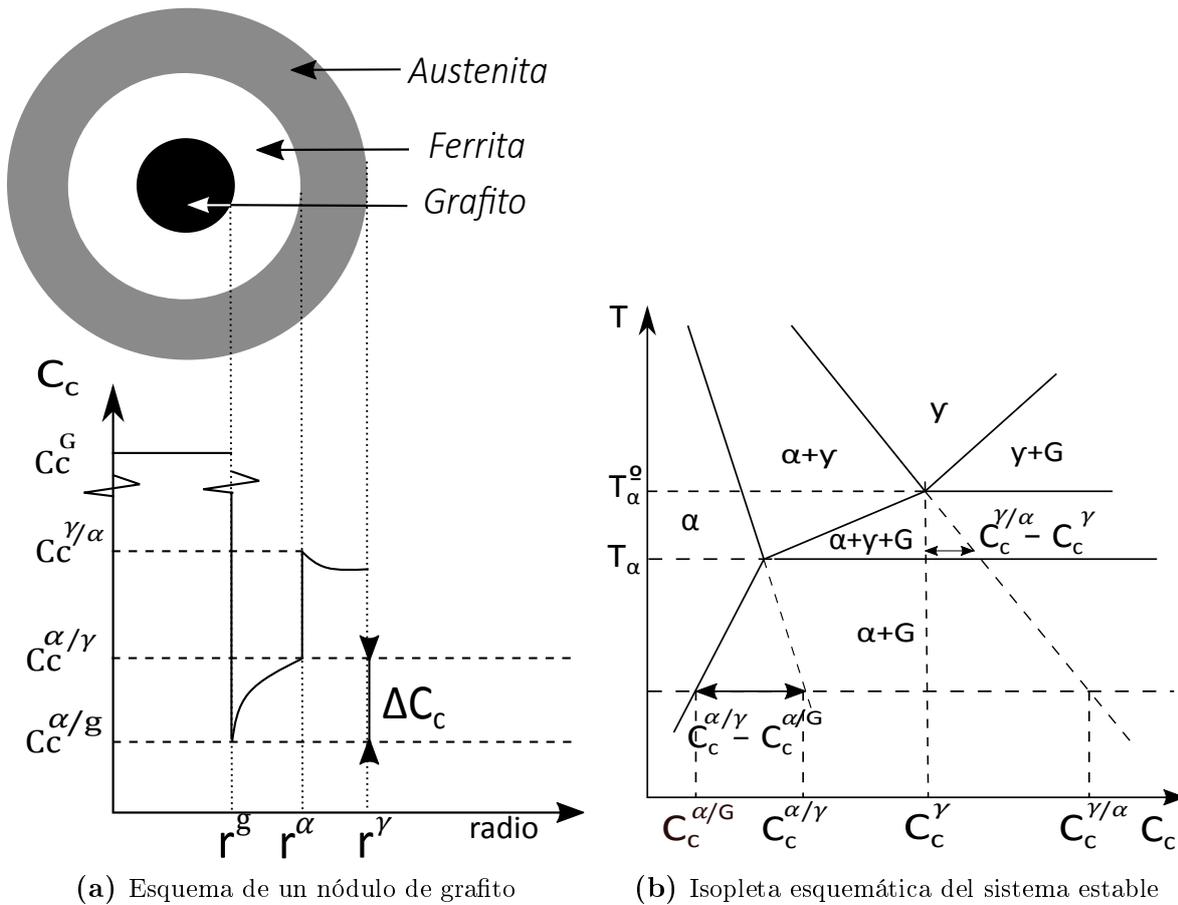
# Capítulo 6

## Crecimiento de la ferrita en halo durante el intercrítico eutectoide estable

### 6.1. Introducción

En lo que concierne al crecimiento de la ferrita por debajo del límite inferior del intercrítico eutectoide estable, al analizar la Figura 6.1 es posible distinguir dos fuerzas impulsoras para la difusión de carbono:

1.  $C_C^{\alpha/\gamma} - C_C^{\alpha/G}$ : diferencia entre la concentración de carbono de equilibrio en las interfaces  $\alpha/\gamma$  y  $\alpha/G$ ; es positiva sólo a temperaturas menores que  $T_\alpha$ .
2.  $C_C^{\gamma/\alpha} - C_C^\gamma$ : diferencia entre la concentración de carbono de equilibrio en la interfaz  $\gamma/\alpha$  y la concentración de este elemento en la austenita alejada de dicha interfaz o *bulk*; es positiva tan pronto se alcanza  $T_\alpha^\circ$ .



**Figura 6.1:** Perfil de concentración de carbono alrededor de los nódulos de grafito

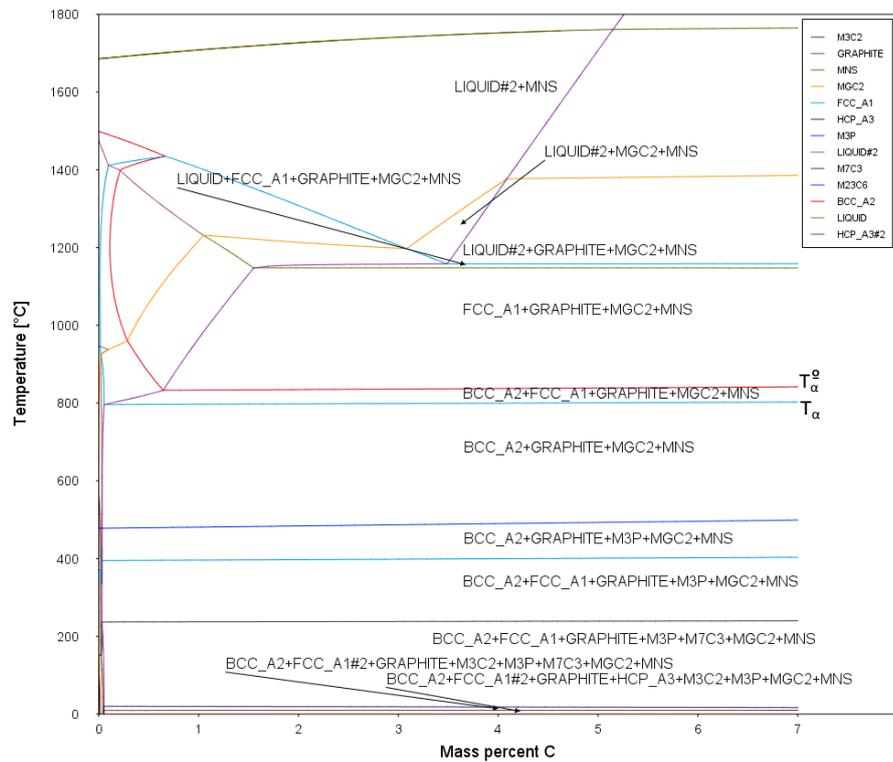
Numerosas discusiones han tenido lugar acerca de si esta segunda diferencia aporta o no al crecimiento de la ferrita en halo [53, 54], al empobrecer la interfaz  $\gamma/\alpha$  por difusión de carbono hacia el *bulk* de austenita. Esto es de suma importancia, pues si la ferrita crece entre las temperaturas del intercrítico eutectoide estable, ha de hacerlo impulsada por esta diferencia.

Carazo *et al.* [54], modelaron la transformación ferrítica contemplando su crecimiento entre  $T_\alpha^o$  y  $T_\alpha$ . Este trabajo fue abiertamente cuestionado por Lacaze [53], quien se apoyó en el siguiente razonamiento:

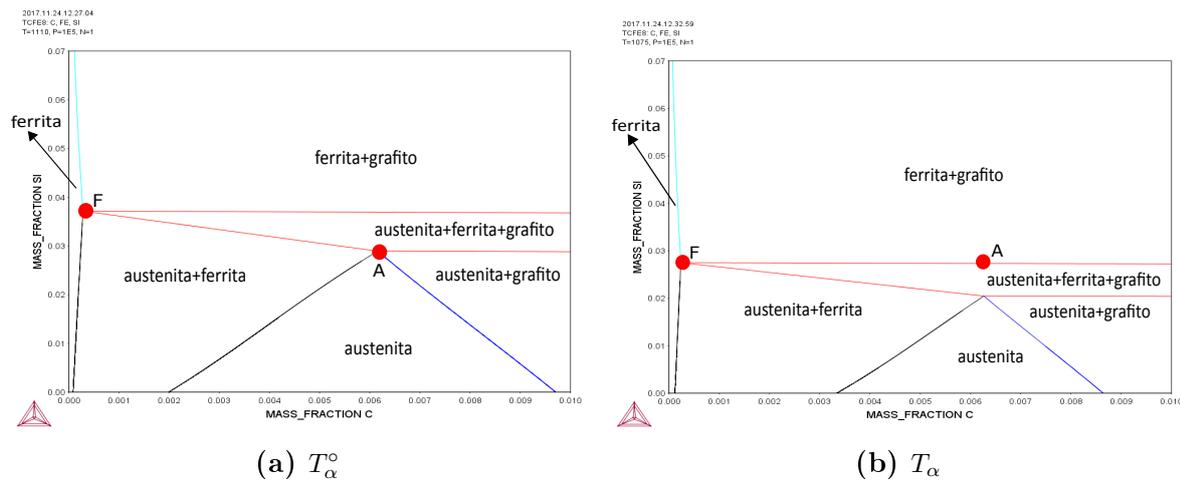
1. Consideró una FGE con cierto porcentaje de Si, por ejemplo, 2,8wt %. Empleando TC, extrajo  $T_\alpha^o$  y  $T_\alpha$  de la isopleta calculada con la cantidad de Si nominal (Figura 6.2) y generó las isotermas correspondientes a estas temperaturas (Figura 6.3).
2. Sobre las isotermas de la Figura 6.3, identificó la concentración de Si en la ferrita creciendo en equilibrio con la austenita y con el grafito (**F**) para ambas tempe-

raturas, así como la correspondiente en la austenita (**A**), asumiendo que hereda el contenido en aleantes de la composición nominal.

3. Comparó ambos porcentajes y observó que estos se igualaron sólo a la temperatura  $T_\alpha$ , por lo que afirmó que la ferrita únicamente puede crecer por debajo de  $T_\alpha$ . En caso contrario, sería necesaria la difusión de Si, de manera tal de alcanzar una concentración mayor a la nominal a la temperatura superior del intercrítico eutectoide estable, lo que va en contra del supuesto de una transformación regida por un modo de PE.



**Figura 6.2:** Isolepta del sistema estable Fe-C-Si con un 2,8wt %Si.



**Figura 6.3:** Isotermas del sistema estable Fe-C-Si a las temperaturas críticas correspondientes a una concentración de 2,8wt %Si. **F** refiere a la composición de la ferrita creciendo en contacto con el grafito y la austenita; **A** representa la composición nominal de la aleación.

Conceptualmente, lo propuesto por Lacaze puede resumirse de la siguiente manera: para el autor la alta concentración de Si a  $T_{\alpha}^{\circ}$  implicaría la redistribución de átomos de Si, lo que no es posible si la transformación se desarrolla bajo un modo de PE. Por lo tanto, el crecimiento de la ferrita ocurriría bajo un modo ELCP donde la velocidad de la transformación estará gobernada por la velocidad de difusión de los átomos sustitucionales entre las dos fases existentes. Esto no sólo traería aparejada la partición del Si, sino también una fuerza impulsora para la difusión de carbono muy baja, es decir que el flujo de carbono hacia el *bulk* sería despreciable. Así, la tasa de transporte de carbono será lo suficientemente baja como para que sea compatible con la velocidad de transporte de los átomos sustitucionales (ver modo de transformación ELCP en la Sección 2.2.4).

En base a los argumentos expuestos por Lacaze [53] y a las mediciones presentadas por García *et. al* [55], Carazo [56] concluyó que las microsegregaciones de Si heredadas de la solidificación serían tales que la concentración de este elemento alrededor de los nódulos de grafito en contacto con la austenita –lugar en que comienza la transformación ferrítica– igualarían a las indicadas en los diagramas de equilibrio Fe-C-Si a la temperatura  $T_{\alpha}^{\circ}$ . Por consiguiente, las condiciones para que crezca la ferrita ya estarían dadas cuando la temperatura de la aleación alcanza  $T_{\alpha}^{\circ}$ . Ergo, la transformación podría proceder sin partición por debajo de dicha temperatura.

Las discrepancias establecidas entre los diferentes investigadores citados, ponen de manifiesto que el crecimiento de la ferrita en halo durante el intercrítico eutectoide estable constituye un tema abierto, siendo este el punto de partida para los estudios llevados a cabo en el presente capítulo, los que se enumeran a continuación:

1. La temperatura  $T_{\alpha}^{\circ}$  calculada con TC para cada una de las composiciones nominales (Tabla 4.2), se utilizó para generar la isoterma correspondiente. Allí se ubicaron los pares de Si y carbono, contemplando la concentración de Si nominal y alrededor de los nódulos de grafito (Capítulo 4), y las cantidades de carbono en equilibrio en la austenita calculadas con TC -también considerando el Mn y el Cu disueltos-. Esto con el fin de evaluar la estabilidad de la ferrita a altas temperaturas.
2. De los registros generados en los ensayos con DSC, se extrajeron las temperaturas de comienzo de transformación ferrítica siguiendo el procedimiento indicado en la Sección 3.3. La temperatura hallada para la velocidad de  $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$  se consideró indicativa del comienzo de la transformación austenítica bajo condiciones de equilibrio [22]. Se generaron las isotermas de equilibrio para estas temperaturas, utilizando TC y contemplando los porcentajes de Mn y Cu medidos alrededor de los nódulos. Sobre estos diagramas se leyeron las concentraciones de Si en la ferrita en equilibrio con la austenita a las temperaturas de comienzo de transformación y se los comparó con las concentraciones en la periferia de los esferoides. Esto permitió concluir si, bajo condiciones de equilibrio, la ferrita puede o no nuclear a  $T_{\alpha}^{\circ}$ .

Se decidió trabajar con la temperatura de comienzo de transformación registrada con DSC y no con la calculada ( $T_{\alpha}^{\circ}$ ), de manera de no limitar el estudio a los resultados de cálculos termodinámicos, y en cambio contemplar los experimentales que son consecuencia, a su vez, de la presencia de microsegregaciones en la matriz.

3. Se hizo foco sobre el flujo de carbono impulsado por la diferencia  $C_C^{\gamma/\alpha} - C_C^{\gamma}$ , partiendo de las conclusiones a las que se arribó en el capítulo anterior, es decir, que la transformación ferrítica se desarrolla bajo condiciones de PE, y descartando la posibilidad de que el crecimiento de esta fase tenga lugar bajo un modo de ELSP. Así, se determinó a qué temperatura comenzaría la difusión de carbono hacia el *bulk* para contraponerla con las temperaturas correspondientes a los límites superior e inferior del intercrítico eutectoide estable.

Es importante aclarar que el crecimiento de la ferrita controlado por el flujo de carbono hacia el *bulk* se estudió ignorando la posibilidad de que el grafito crezca simultáneamente [57], es decir, como lo hace la ferrita proeutectoide en los aceros. Como resultado, fue posible concluir que, efectivamente, la aleación se encuentra en un escenario termodinámicamente favorable para su crecimiento en este intervalo. Pues entonces la falta de evidencia experimental acerca del crecimiento de este microconstituyente a temperaturas superiores a la inferior del intercrítico eutectoide estable, sería consecuencia de restricciones de origen cinético a las velocidades de enfriamiento típicas de colada.

## 6.2. Resultados y discusión

### 6.2.1. Estabilidad de la ferrita

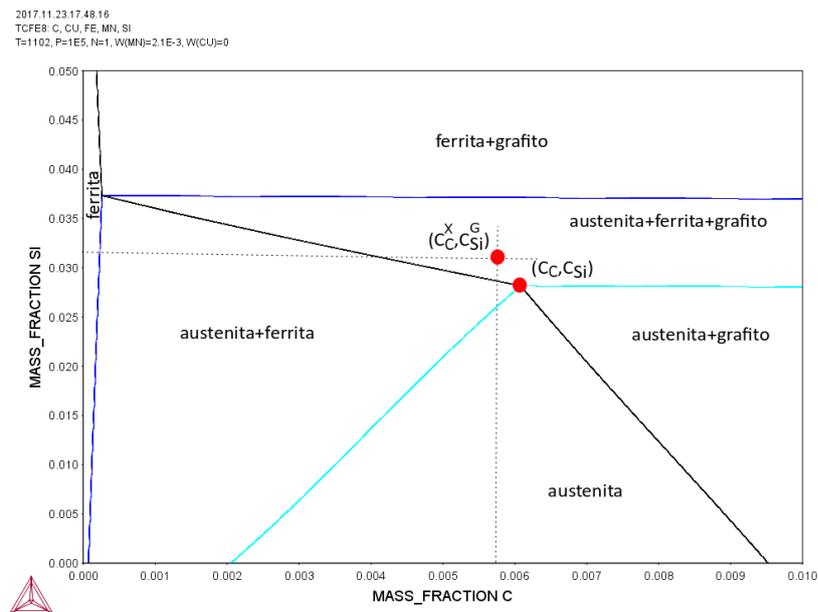
En la Tabla 6.1 se indica la concentración nominal de Si de cada una de las composiciones estudiadas ( $C_{Si}$ ) (ver Tabla 3.1 para las concentraciones de Mn y Cu), la concentración de carbono en la austenita en equilibrio con estas ( $C_C$ ) -TC-, así como la cantidad promedio de Si detectada en la periferia de los nódulos de grafito ( $C_{Si}^G$ ) -EPMA- y la correspondiente concentración de carbono en equilibrio en presencia, también, de las concentraciones de Mn y Cu medidas en la zona perinodular ( $C_C^X$ ) -TC-.

	Nominal		Periferia nódulos	
Concentración (wt %X)	$C_{Si}$	$C_C$	$C_{Si}^G$	$C_C^X$
<b>Ferrítica</b>	2,8	0,6	3,2	0,58
<b>Perlítico-ferrítica</b>	2,8	0,58	3,3	0,56
<b>Perlítica</b>	2,72	0,56	3,5	0,52

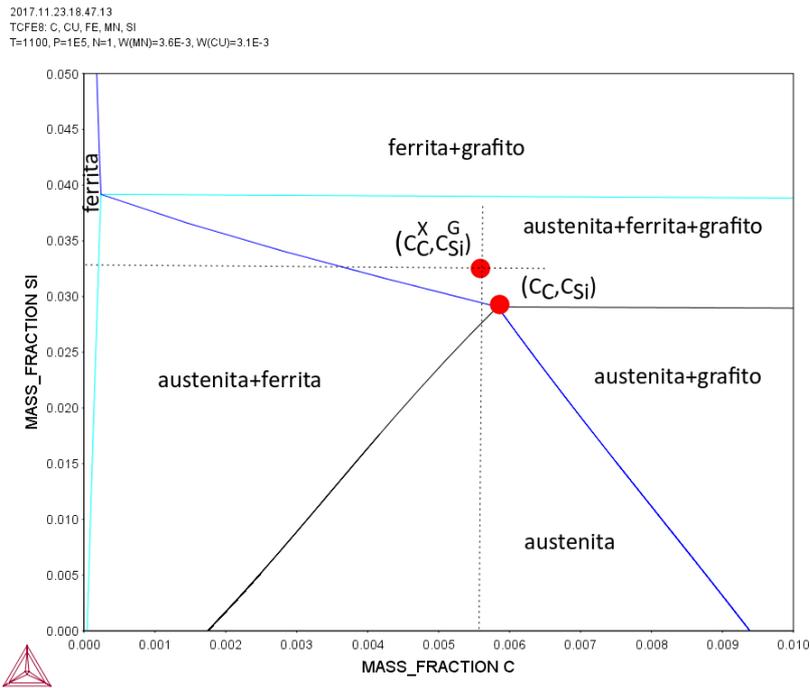
**Tabla 6.1:** Composiciones de Si y carbono nominales, y en la periferia de los nódulos de grafito.

Un aumento en la concentración de Si y de Cu, así como de Mn en las FGE ferríticas y perlítico-ferríticas alrededor de los nódulos, en contraposición con los porcentajes presentes en las composiciones nominales, efectivamente debe disminuir la cantidad de carbono que es capaz de disolver la austenita. Esto se plasma en las cantidades de equilibrio en la austenita en contacto con el grafito de la Tabla 6.1.

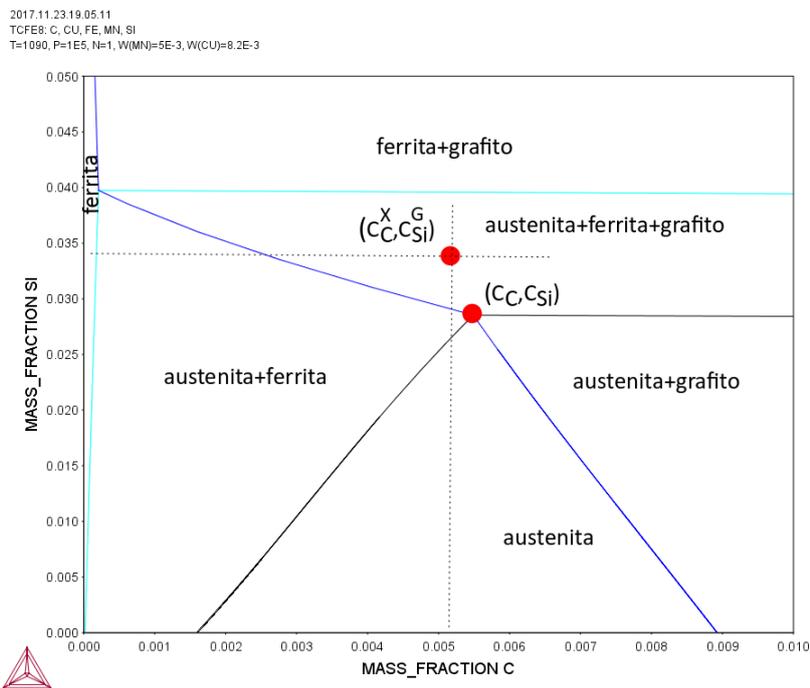
En las Figuras 6.4 a 6.6 se exponen las isotermas de equilibrio C-Si con las cantidades nominales de Mn y Cu de cada colada para las temperaturas  $T_\alpha^\circ$  de cada aleación. Los pares  $(C_C, C_{Si})$  y  $(C_C^X, C_{Si}^G)$  se ubican en ellas.



**Figura 6.4:** Isoterma a  $T_\alpha^\circ$  calculada con la composición ferrítica nominal. Se ubican los pares  $(C_C, C_{Si})$  y  $(C_C^X, C_{Si}^G)$ .



**Figura 6.5:** Isoterma a  $T_{\alpha}^{\circ}$  calculada con la composición perlítico-ferrítica nominal. Se ubican los pares  $(C_C, C_{Si})$  y  $(C_C^X, C_{Si}^G)$ .



**Figura 6.6:** Isoterma a  $T_{\alpha}^{\circ}$  calculada con la composición perlítica nominal. Se ubican los pares  $(C_C, C_{Si})$  y  $(C_C^X, C_{Si}^G)$ .

Evidentemente las composiciones de carbono de equilibrio en la austenita en contacto con el grafito para las composiciones nominales, se encuentran justamente en el punto último de estabilidad de la austenita en cada uno de los diagramas. Entonces

resulta que las composiciones nominales de las aleaciones en estudio, si no hay partición de los elementos de aleación, a cualquier temperatura inferior a  $T_{\alpha}^{\circ}$ , deberán ubicarse en el campo trifásico en el que conviven la austenita, el grafito y la ferrita, de manera que la austenita dejará de ser una fase estable para convertirse en una metaestable y dar paso a la formación de ferrita bajo condiciones de equilibrio.

El punto de importancia en esta instancia está estrechamente relacionado con el rol de las microsegregaciones en la estabilidad de la ferrita. De las Figuras 6.4 a 6.6, a la temperatura  $T_{\alpha}^{\circ}$ , la concentración de Si en la periferia de los nódulos de grafito es tal que la ferrita ya es una fase estable, pues se ubica en el campo trifásico.

Este razonamiento se encuentra en línea con el hilado por Roviglione [15] acerca de la estabilidad de la ferrita a altas temperaturas, al considerar los apilamientos de Si alrededor de los esferoides; no obstante, los recursos con los que contó la autora –diagramas para temperaturas de fusión– limitaron sus conclusiones a temperaturas superiores a las de interés para la transformación de la austenita. Por otro lado, en este trabajo las concentraciones de Si alrededor de los nódulos de grafito fueron medidas utilizando WDS-EPMA, diferenciándose de la estimación hecha por la investigadora, la que aplicó un sencillo balance de masas que la llevó a sobrestimar los apilamientos de este elemento, y a concluir que la ferrita es una fase heredada de temperaturas superiores a las que conciernen a la transformación de la austenita.

### 6.2.2. Nucleación de la ferrita

En la Tabla 6.2 se exponen las temperaturas de comienzo de transformación extraídas de las curvas registradas en los ensayos de DSC. En este punto, sólo son de interés las temperaturas halladas para los enfriamientos a la velocidad de 1°C/min.

Comienzo de transformación (°C)	Ferrítica			Perlítica		
Velocidad de enfriamiento (°C/min)	1	10	20	1	10	20
Ferrítica	800	785	777	-	727	724
Perlítico-ferrítica	795	772	761	-	724	710
Perlítica	-	-	-	732	724	704

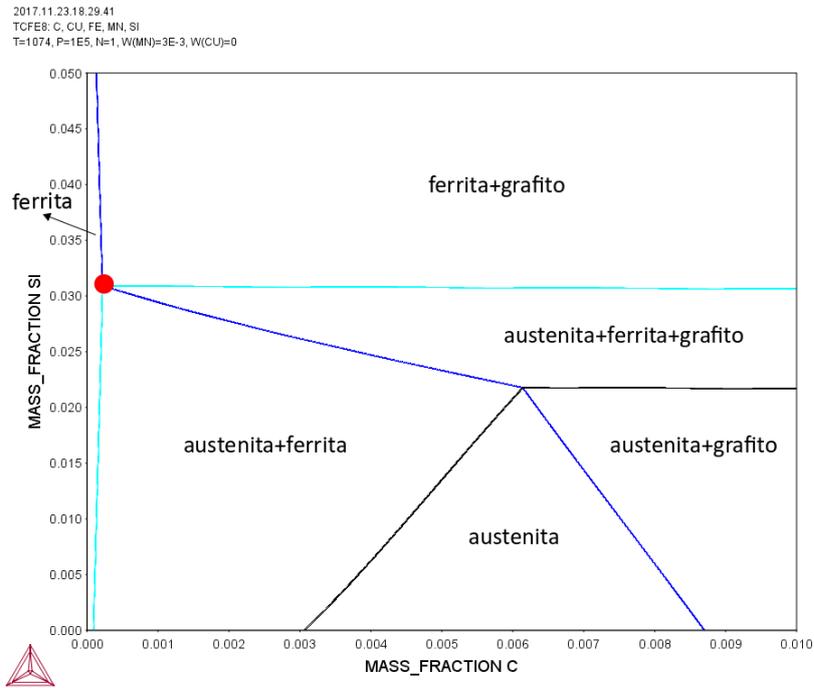
**Tabla 6.2:** Temperaturas de comienzo de transformación halladas con DSC.

Para las aleaciones ferrítica y perlítico-ferrítica, no pudo registrarse un comienzo de transformación perlítica al enfriar bajo condiciones de equilibrio, mientras que en el caso de la aleación perlítica, no pudo detectarse el comienzo de la transformación ferrítica para ninguna de las velocidades de enfriamiento empleadas. Lo primero es entendible, en razón de la evidencia de que velocidades lo suficientemente lentas favorecen la transformación regida por el sistema estable [12]; lo segundo lo es a la luz de la corta extensión de los halos de ferrita en las FGE de alto contenido de Cu. Esto último podría ser consecuencia de un solapamiento entre el comienzo de la transformación ferrítica y el pico representativo de la transformación perlítica [45], o del hecho de que la liberación de calor asociada a una fracción de ferrita muy baja, no imprime un cambio de pendiente en la curva.

En la Figura 6.7, se representa la isoterma del sistema estable Fe-C-Si-Mn para la temperatura de comienzo de la transformación ferrítica bajo condiciones de equilibrio (Tabla 6.2). La cantidad de Mn corresponde a la medida con WDS-EPMA en la periferia de los nódulos de grafito (en realidad es algo menor; ver Sección 4.2.1). Puede comprobarse que la concentración de Si en la ferrita creciendo en contacto con los nódulos de grafito es de poco más de 3wt %, muy cercana al promedio de mediciones de este elemento en la periferia de los esferoides.

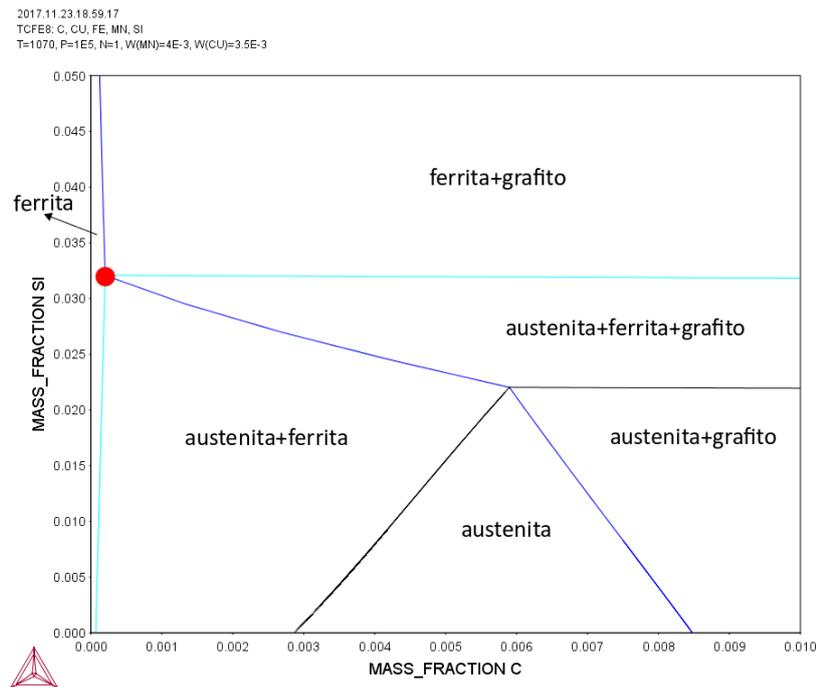
Del párrafo anterior, a la temperatura  $T_{\alpha}^{\circ}$  medida experimentalmente, la cantidad de Si en la austenita en contacto con los nódulos de grafito en la muestra ferrítica es tal que la ferrita puede nuclear sin necesidad de que este elemento particione para alcanzar

tal concentración, como propuso Carazo [56] en respuesta a la carta al editor de Lacaze [53]. Sin embargo estos autores sólo trabajaron con el sistema ternario Fe-C-Si, distinto de este caso, en que además se tuvo en cuenta la presencia de Mn.



**Figura 6.7:** Isoterma del sistema estable Fe-C-Si-Mn calculada con el porcentaje de Mn medido en la periferia de los nódulos de grafito en la muestra ferrítica. La concentración de Si en la ferrita se indica con un círculo rojo.

Asimismo, en la Figura 6.8 se muestra la isoterma para la temperatura de comienzo de transformación de la aleación perlítico-ferrítica en el sistema Fe-C-Si-Mn-Cu. La concentración de Si que debería poseer la ferrita para comenzar su crecimiento a esta temperatura es algo superior al caso anterior y coincidente con las cantidades detectadas con WDS-EPMA en la periferia de los nódulos. Nuevamente, bajo condiciones de equilibrio, las microsegregaciones desarrolladas durante la solidificación, empujan al sistema a alistarse para comenzar la transformación a la temperatura superior de intercrítico eutectoide estable.



**Figura 6.8:** Isoterma del sistema estable Fe-C-Si-Mn calculada con los porcentajes de Mn y de Cu medidos en la periferia de los nódulos de grafito en la muestra perlítico-ferrítica. La concentración de Si en la ferrita se indica con un círculo rojo.

En definitiva, no es necesaria la segregación de largo alcance de los elementos de aleación (modo de transformación ELCP) para lograr las concentraciones de Si de equilibrio en la ferrita a la temperatura  $T_{\alpha}^{\circ}$ , como planteó Lacaze [53]. En cambio, las concentraciones que resultan de la partición de los elementos de aleación durante la solidificación, y que son posteriormente heredadas por la austenita [14], son suficientes para que la ferrita pueda nuclear y disponerse a crecer a la temperatura superior del intercrítico eutectoide estable sin partición.

Este no es el único punto débil en la argumentación de Lacaze. Para comenzar, el investigador calculó una isopleta como la de la Figura 6.2, y extrajo de esta las temperaturas críticas; es evidente que en la isoterma calculada para  $T_{\alpha}$ , no existe otra posibilidad más que la ferrita presente una concentración de Si igual a la de la aleación original, pues la austenita ya no será una fase estable por debajo de esa temperatura y el grafito no es capaz de admitir aleantes en solución sólida.

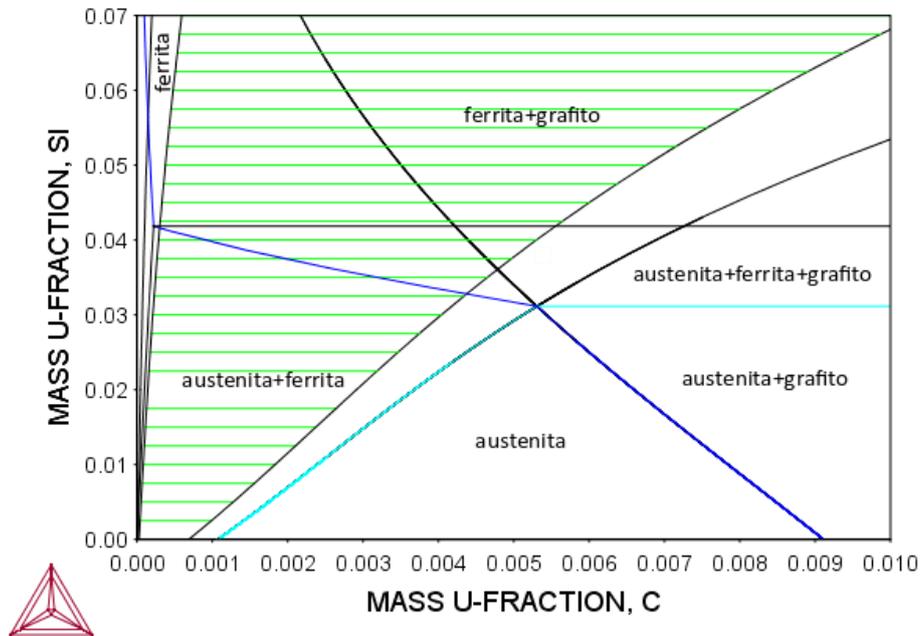
Por otro lado, del Capítulo 5, se concluyó que la transformación ferrítica ocurre sin partición de aleantes, misma conclusión (supuesto en su caso) en la que se apoya

Lacaze, por lo que resulta contradictorio hacer hincapié sobre la segregación de estos para justificar la no aparición de la ferrita en halo durante el intercrítico. Es todavía más contradictorio si se piensa en razón de la transformación ferrítica por debajo de  $T_\alpha$ : si la ferrita puede crecer avanzando hacia la austenita, heredando la concentración de los solutos sustitucionales presentes en la austenita, así como para que crezca la ferrita debe considerarse la redistribución del carbono desde la ferrita en la interfaz con la austenita hacia la ferrita en la interfaz con el grafito, debería considerarse un flujo opuesto de Si en la ferrita -ya que el porcentaje de este elemento es máximo en la ferrita en la interfaz con el grafito y disminuye a medida que nos alejamos del nódulo-. Independientemente del elemento del cual se trate, al avanzar la transformación, las cantidades en equilibrio en la ferrita creciendo en contacto con la austenita variarán, lo que requeriría también la partición para que la transformación prosiga. En resumen, si el argumento de Lacaze fuera válido, entonces la no redistribución de los átomos sustitucionales anclaría el avance de la ferrita hacia la austenita no sólo durante el intercrítico, sino también por debajo de  $T_\alpha$ .

### 6.2.3. Crecimiento durante el intercrítico eutectoide estable

En la Figura 6.9 se exhibe un ejemplo de una isoterma de PE superpuesta sobre una de equilibrio, considerando los porcentajes de Mn y Cu heredados de la solidificación en la periferia de los nódulos de grafito de la FGE perlítica. Las líneas horizontales representan las *tie-lines* para el campo  $\alpha + \theta$  del diagrama de PE; naturalmente, estas indican que no existe partición de aleantes entre la austenita y la ferrita (ver Sección 2.2.4). La temperatura a la cual el par de composiciones  $(C_C^X, C_{Si}^G)$  se sitúa sobre el límite que separa el campo austenítico del campo  $\gamma + \alpha$ , representa el *potencial* comienzo de transformación de la austenita, cuando esta se desarrolla bajo un modo de PE; es decir, la temperatura a la cual la austenita dejará de ser la única fase estable y que la ferrita podrá aparecer (campo bifásico).

2017.11.22.13.04.04  
 TCFE8: C, CU, FE, MN, SI  
 T=1100, P=1E5, N=1, W(MN)=3.8E-3, W(CU)=1.25E-2



**Figura 6.9:** Isoterma del sistema estable Fe-C-Si-Mn calculada con los porcentajes de Mn y de Cu medidos en la periferia de los nódulos de grafito en la muestra perlítico-ferrítica. Se superponen los límites de solubilidad para el caso de PE.

En la Tabla 6.3 se resumen las temperaturas de comienzo de la transformación austenítica impulsada por el flujo  $C_C^{\gamma/\alpha} - C_C^\gamma$  y gobernada por un modo de PE. De la comparación de estas temperaturas con las de la Tabla 6.2, es concluyente que la difusión de carbono hacia el *bulk* de austenita debería comenzar a temperaturas superiores a  $T_\alpha^\circ$ , en la medida que la austenita localizada en la periferia de los nódulos de grafito se enriquece en elementos que segregan hacia las PZS. Es decir, concentraciones de Si más acentuadas favorecen flujos de carbono hacia el *bulk* a más altas temperaturas.

	Ferrítica	Perlítico-ferrítica	Perlítica
Comienzo de transformación (°C) PE	813	827	840

**Tabla 6.3:** Temperaturas de comienzo de transformación bajo condiciones de PE.

En este punto no hay dudas de que las microsegregaciones estabilizan a la ferrita a temperaturas superiores a  $T_\alpha$ , y permiten su nucleación tan pronto se alcanza  $T_\alpha^\circ$  -siempre que se alcance el tiempo de incubación que corresponda-; el flujo de carbono

hacia el *bulk* comenzaría a temperaturas aún superiores a  $T_{\alpha}^{\circ}$ . Estos resultados indicarían que la ferrita puede crecer en el intercrítico eutectoide estable. La pregunta es entonces por qué no existe evidencia experimental del crecimiento de ferrita en este rango de temperaturas en enfriamientos continuos.

Para que el flujo hacia el *bulk* sea posible, no basta con que la temperatura se sitúe por debajo de  $T_{\alpha}$ . En la desigualdad  $C_C^{\gamma/\alpha} - C_C^{\gamma}$ , están involucradas dos concentraciones: una es la concentración de equilibrio de carbono en la austenita en la interfaz con la ferrita (que si se asume PE, se obtiene de la isopleta que corresponda a la concentración local –que varía punto a punto-) y la otra corresponde a la cantidad de carbono disuelta en la austenita. Esta última cantidad depende de los elementos que estén disueltos en la austenita. Si la ferrita ha de crecer durante el intercrítico eutectoide estable, entonces debe hacerlo expulsando carbono hacia la austenita alejada de la interfaz o *bulk*, y ello será posible sólo si esta cantidad es menor que la cantidad de carbono en la austenita en contacto con la ferrita; de lo contrario no será posible generar un gradiente de concentración que empobrezca a la austenita que rodea a los nódulos para formar ferrita.

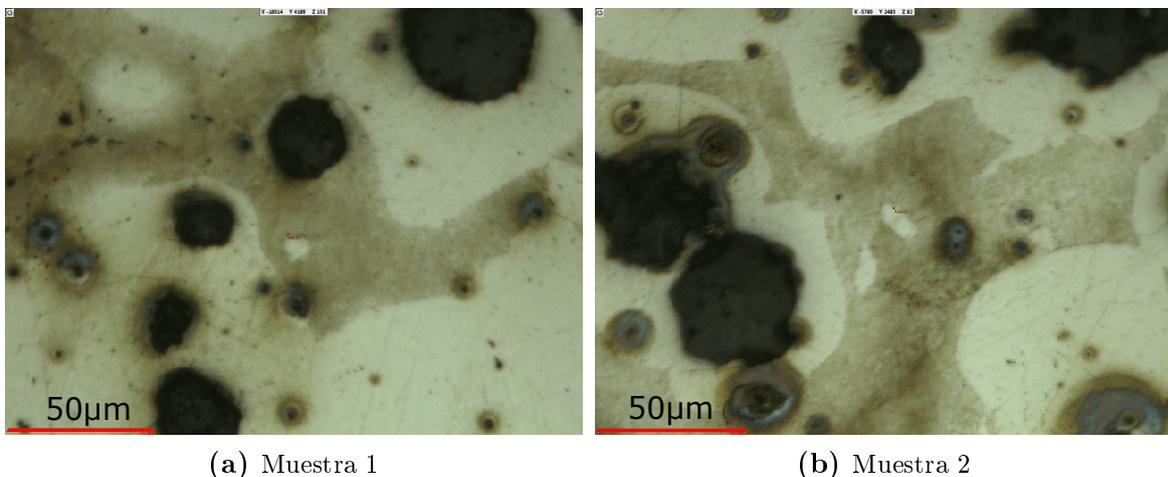
Wenbang *et al.* [58] calcularon las concentraciones de carbono en la austenita a las temperaturas del intercrítico eutectoide estable en FGE sin alear y con contenidos de Si entre 2 y 3wt %. Hallaron concentraciones oscilando entre 0,7 y 0,9wt %C. Estas magnitudes eliminan cualquier posibilidad de que la austenita se empobrezca en carbono alrededor de los nódulos de grafito.

Más aún, aunque termodinámicamente sea posible que una fase nucleee, esta no nucleará si no hay tiempo suficiente para la difusión de los átomos involucrados; Carazo [56] hizo alusión a los diagramas CCT brindados por Gerval y Lacaze [59], para exponer que la falta de evidencia experimental podría deberse al tiempo requerido para la nucleación de la ferrita a las velocidades típicas de colada. De hecho, la velocidad necesaria para que la nucleación de ferrita sea efectiva a la temperatura  $T_{\alpha}^{\circ}$ , es infinitamente lenta, sin ningún sentido práctico.

#### 6.2.4. Ferrita creciendo en forma aislada en la matriz

Si la concentración en carbono en la austenita depende del porcentaje de aleantes disueltos en su red, entonces variará según la zona considerada (PZS, UZS e intermedias). Particularmente las UZS son zonas ricas en elementos formadores de carburos, con lo cual favorecen el empobrecimiento en carbono en la austenita, y podría explicarse la presencia de ferrita creciendo en forma aislada en las muestras de mayor contenido de aleantes.

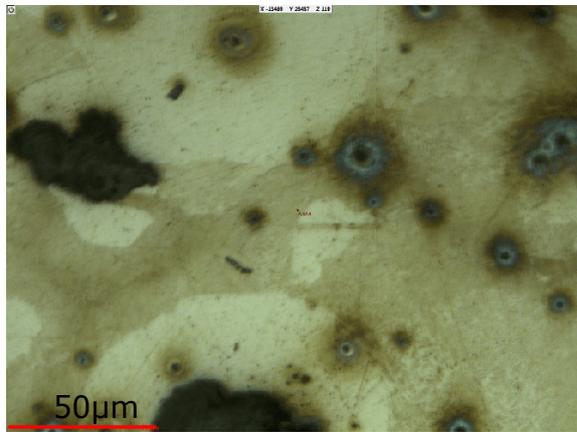
En la Figura 6.10 se muestran micrografías de composición perlítico-ferrítica. Esto pone de manifiesto que el crecimiento de ferrita aislada no es una característica exclusiva de las aleaciones de alto contenido de Cu, como afirmó Samuel [1], sino que también puede darse en aquellas FGE con un contenido de Cu intermedio. Lo interesante es que esta microestructura va haciéndose más presente en la medida que aumenta la cantidad de aleantes en la composición nominal.



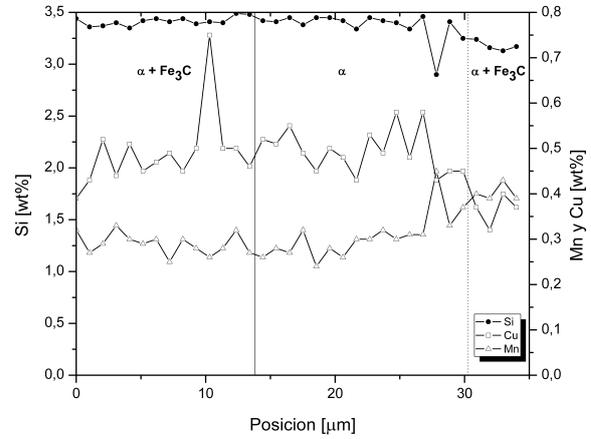
**Figura 6.10:** Imágenes ópticas de casos de casos de ferrita aislada en muestras perlítico-ferríticas.

En las Figuras 6.11 y 6.12, dos zonas en las que se halló ferrita creciendo en forma aislada, se acompañan de los perfiles de microsegregación medidos con WDS-EPMA. Si las conclusiones del Capítulo 4 se aplican en estos casos, no sería posible hallar un cruce de temperaturas entre  $T_\alpha$  y  $T_p^\circ$ , ya que las concentraciones de aleantes se mantienen prácticamente sin variación al atravesar la microestructura. Además, las concentraciones son del orden de las halladas en las PZS (periferia de los nódulos de

grafito).

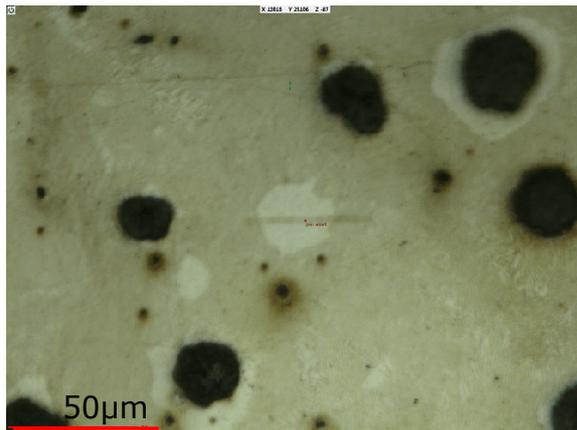


(a) Imagen óptica

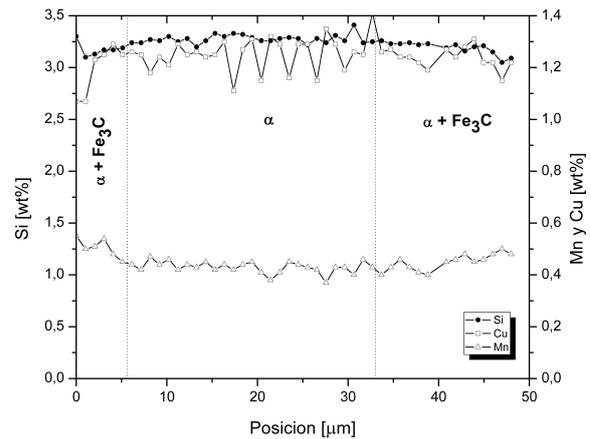


(b) Perfil de microsegregación

**Figura 6.11:** Imagen óptica de un caso de ferrita aislada en una muestra perlítico-ferrítica.



(a) Imagen óptica



(b) Perfil de microsegregación

**Figura 6.12:** Imagen óptica de un caso de ferrita aislada en una muestra perlítica.

En las UZS, las concentraciones de carbono en las muestras perlítico-ferríticas y en las perlíticas, serán las de la Tabla 6.4. El empobrecimiento en carbono en la austenita en las UZS es notorio, y la ferrita aislada puede haber crecido favorecida por una vía rápida para la difusión de carbono hacia las UZS, facilidad que no presentaría la interfaz  $\gamma/G$  para la difusión del carbono hacia *bulk*, siendo más fácil la difusión allí hacia los nódulos, impulsada por la diferencia  $C_C^{\alpha/\gamma} - C_C^{\alpha/G}$ .

	Perlítico-ferrítica	Perlítica
Concentración de carbono (wt %)	0,54	0,50

**Tabla 6.4:** Concentración de carbono en la austenita en las UZS.

### 6.3. Conclusiones

En este capítulo se ha descartado la necesidad de que los elementos sustitucionales deban particionar con el fin de que la ferrita pueda crecer entre los límites superior e inferior del intercrítico eutectoide estable. Ello ha sido posible al contemplar las concentraciones de elementos sustitucionales medidas alrededor de los nódulos de grafito, las que son el producto de la partición de estos elementos durante la etapa de solidificación de las FGE. Las concentraciones son tales que estabilizan termodinámicamente a la ferrita al alcanzar el sistema la temperatura  $T_{\alpha}^{\circ}$ .

Por otra parte, se ha demostrado que la transformación ferrítica entre los límites superior e inferior del intercrítico eutectoide estable es posible bajo condiciones de PE, inclusive a temperaturas superiores a  $T_{\alpha}^{\circ}$ . Dicho esto, sería razonable pensar en la ferrita creciendo en el intercrítico eutectoide estable, en contra de la extensa evidencia experimental de que esto no ocurre; pues entonces las restricciones deben estar relacionadas con la cinética de la transformación, particularmente las altas concentraciones de carbono en la austenita en zonas alejadas de la interfaz  $\gamma/\alpha$  y con los tiempos necesarios para la incubación de esta fase a velocidades prácticas.

Por último, se ha justificado la presencia de ferrita creciendo en forma aislada en la matriz de las FGE de mayor contenido de aleantes (perlítico-ferríticas y perlíticas) como resultado de la alta concentración de estos elementos en las UZS que empobrece a la austenita en carbono y permite que se establezca un frente difusivo del intersticial hacia *bulk* a través de los bordes de las interfaces  $\gamma/\alpha$ .

# Capítulo 7

## Partición de los elementos de aleación en la perlita. El rol del Cu en la estabilización de la perlita

### 7.1. Introducción

La transformación perlítica en las FGE ocurre con partición de los elementos de aleación entre las láminas de ferrita y cementita a través de la interfaz  $(\alpha + \theta)/\gamma$  [12]. Sin embargo, esta partición no ha sido documentada en la bibliografía para las FGE, ni contemplada en el modelado de la transformación perlítica, al menos en forma directa [31]. En cambio, la velocidad de crecimiento de la perlita se ha señalado como condicionada por el subenfriamiento respecto a la temperatura a la cual este microconstituyente puede comenzar su crecimiento ( $T_p$ ), luego de configurarse como una fase estable a  $T_p^\circ$ .

En este capítulo se procura mostrar, a través de la realización de microanálisis empleando TEM en modo STEM, la partición de aleantes entre las láminas de ferrita y cementita, con los siguientes objetivos:

1. Corroborar la fehaciente partición entre las dos fases constituyentes de la perlita en las FGE.

2. Hallar una relación entre el porcentaje de aleantes en cada una de las fases y su potencial efecto en la estabilización de la perlita.

Este segundo objetivo se apoya en la presunción de que el Mn, elemento formador de carburos, podría estar jugando un rol fundamental en la estabilidad de la cementita, e indirectamente en la de la perlita.

Como resultado del estudio de la FGE perlítica (0,82wt %Cu nominal), se hallaron precipitados nanométricos ricos en Cu rodeando las láminas de cementita y dispersos en la ferrita. Estas estructuras ricas en Cu han sido estudiadas en numerosos trabajos relativos al acero, sin embargo no se encuentra en la bibliografía mayor información para el caso de las FGE [35].

Razumakov *et al.* [60] investigaron FGE con contenidos superiores al 3wt %Cu. Según los autores, las bajas adiciones de Cu han sido estudiadas con resultados concluyentes: adiciones de alrededor de 1wt % incrementan la fracción en volumen de grafito, mientras que contenidos superiores en la adición -apenas por encima del 1wt %Cu- inducen la formación de FGE perlíticas, con mayores porcentajes de grafito y nódulos más grandes. Dicho esto, para los investigadores no hay más que agregar acerca del efecto del Cu en bajas proporciones, y es por ello que deciden estudiar FGE con contenidos superiores de Cu, aleadas con 0,5wt %Mn. Como resultado hallaron precipitados de Cu dispersos en las láminas de ferrita y los relacionaron con el incremento en la dureza de estas aleaciones: la dureza Brinell aumentó de 217 a 248HB, y la Vickers de 330 a 368HV en una aleación de 3,35wt %Cu frente a otra con un 0,09wt %Cu.

Bataev *et al.* [35] también reportaron resultados relativos a FGE con un contenido de 0,5wt %Mn y porcentajes de Cu superiores al 3,2wt %. Los autores generaron cortes del sistema Fe-C-Cu para una composición de 3wt %C, empleando un programa de cálculo termodinámico, lo que les permitió seguir los cambios de fases en el enfriamiento desde las temperaturas de fundición hasta temperatura ambiente.

De aquí se desprende que la formación de precipitados nanométricos no ha sido reportada para FGE con contenidos menores al 1wt %. De hecho, Silman *et al.* [61] declararon de interés sólo aquellas FGE con contenidos de Cu superiores a 4,5wt %,

pues estas composiciones derivan en la segregación de una fase rica en Cu durante la solidificación, la cual se deposita sobre las láminas de cementita, confiriéndole estabilidad.

Con contenidos de Cu menores a 4,5wt %, la aleación cristaliza sin la formación de la fase rica en Cu. Sin embargo, esta puede precipitar de la austenita sobresaturada en Cu durante el posterior enfriamiento, dando lugar a estructuras perlíticas con inclusiones de diferente geometría (desde globular a un film).

Previamente, Silman *et al.* [40], determinaron la solubilidad del Cu en los microconstituyentes de equilibrio de las FGE -austenita, ferrita y perlita-, derivando varias conclusiones importantes:

- La solubilidad del Cu en la ferrita es de aproximadamente 2wt % a 850°C y menor al 1wt % a 750°C.
- En la austenita, la solubilidad del Cu es mayor, aproximándose al 2wt % a 850°C.
- En el sistema Fe-Fe<sub>3</sub>C-Cu con contenidos de Cu iguales o superiores al 3wt %, el eutectoide consiste en una mezcla de tres fases: ferrita, cementita y una fase rica en Cu designada como  $\epsilon$ , que consiste en una solución sólida de Fe en la estructura FCC del Cu.
- Determinaron la temperatura del eutectoide del sistema Fe-Fe<sub>3</sub>C-Cu en 726°C, y la composición de la perlita como 0,83wt %C y 1,1wt %Cu.
- Calcularon las fracciones de fase en la perlita: 87,17wt % de ferrita, 12,18wt % de cementita y 0,65wt % de fase  $\epsilon$ .

Además, los autores propusieron un mecanismo de formación del eutectoide trifásico. Según esta propuesta, durante el crecimiento de la cementita, al alcanzarse la temperatura del eutectoide, segrega el Cu antes disuelto en el volumen de austenita como resultado de la baja solubilidad de este aleante en esta fase rica en carbono. Por ello la ferrita se sobresatura en Cu, segregando parte de este elemento y acumulándolo

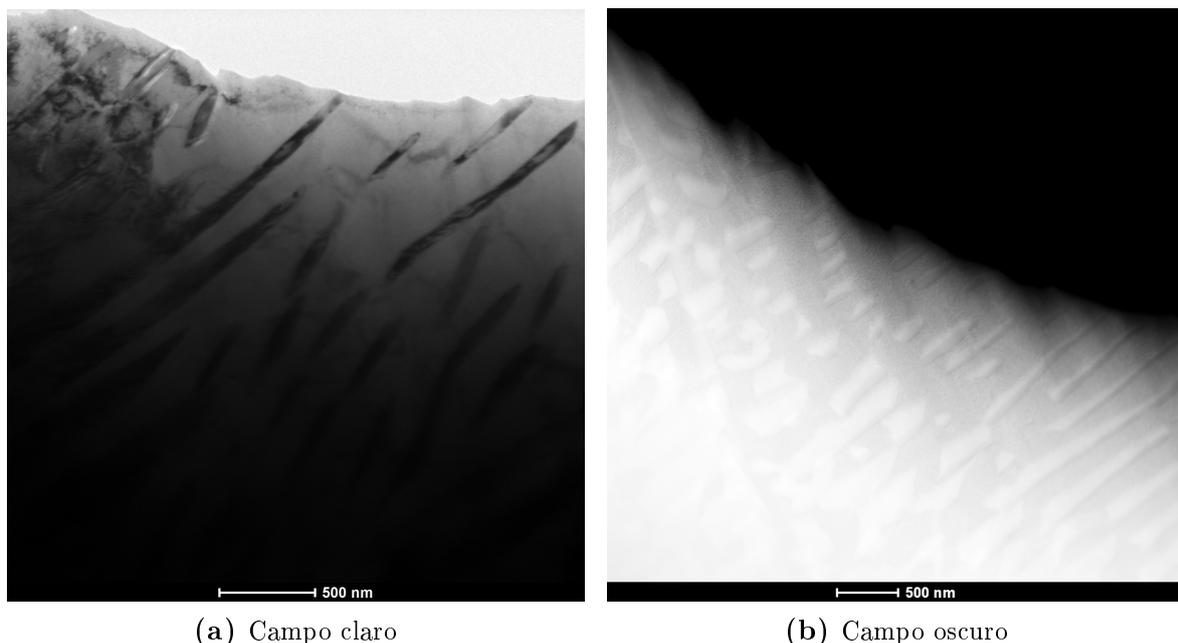
en las interfaces  $\alpha/\theta$  alrededor de las láminas de cementita. Por lo tanto, la ferrita formada en las FGE ricas en Cu consisten en láminas de cementita, un delgado depósito de la fase  $\epsilon$  y láminas de ferrita.

Del estudio desarrollado en el presente capítulo, se deriva que la presencia de dichos precipitados en las FGE perlíticas estudiadas, enriquecerían en Mn a la cementita, estabilizando la perlita y explicando el rol perlitizante del Cu.

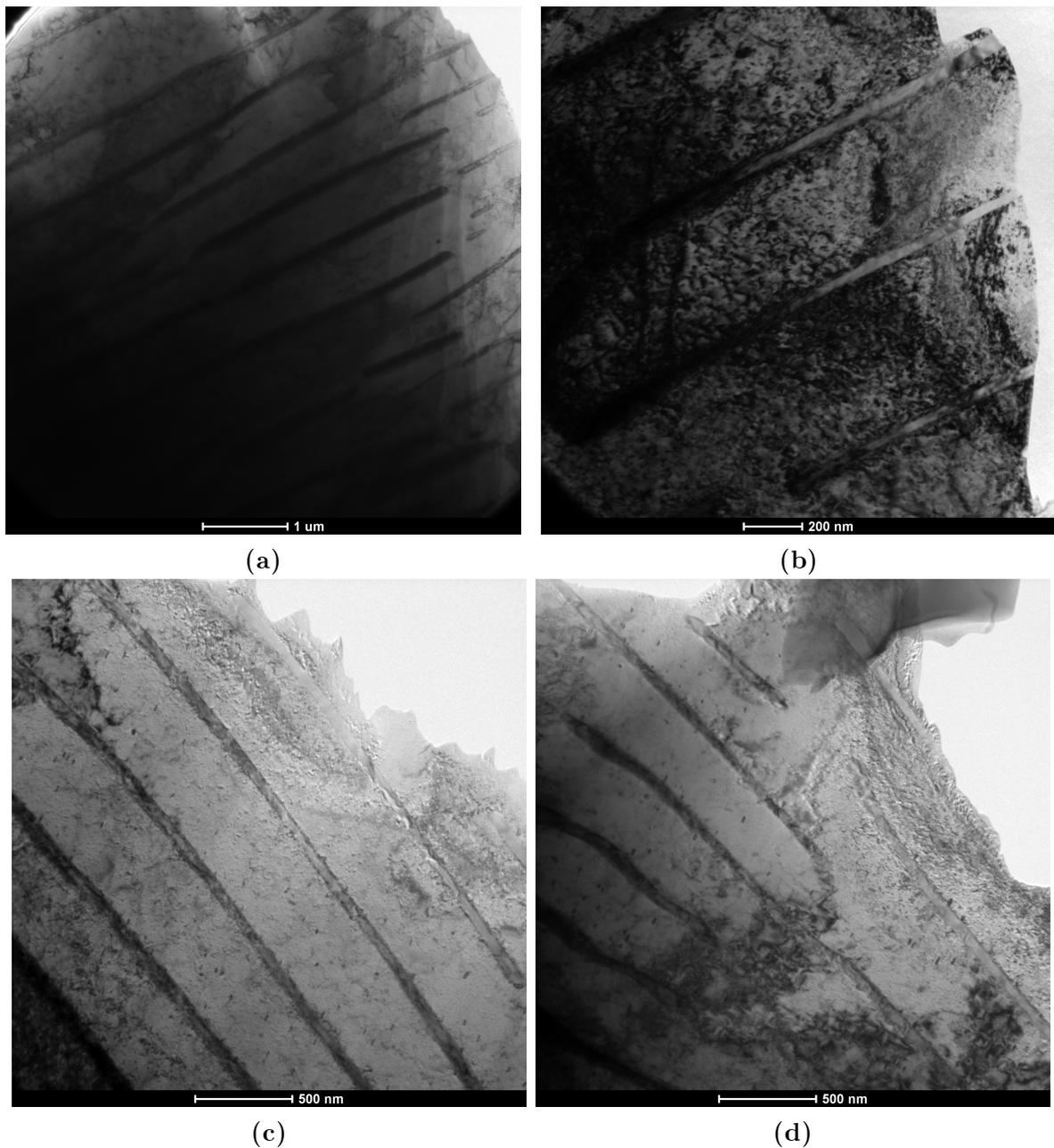
## 7.2. Resultados y discusión

### 7.2.1. Segregación del Si, el Mn y el Cu entre las láminas de ferrita y cementita en la perlita

Entre las muestras de composición ferrítica preparadas, no fue posible hallar una porción de perlita que permitiera su estudio. Sin embargo, ello sí se logró en el caso de las muestras perlítico-ferríticas y perlíticas. Así, en la Figura 7.1 se muestran las microestructuras perlíticas registradas para el caso de las muestras de composición perlítico-ferrítica, mientras que las imágenes de campo claro para el caso de la perlita en las FGE de alto contenido de Cu, se exponen en la Figura 7.2.



**Figura 7.1:** Imágenes de TEM de las muestras perlítico-ferríticas.



**Figura 7.2:** Imágenes de TEM de campo claro de las muestras perlíticas.

En la tabla 7.1 se indican las concentraciones promedio de Si, Mn y Cu medidas en la ferrita y en la cementita que conforman la microestructura perlítica para ambas muestras<sup>12</sup>.

<sup>1</sup>Dado que los picos registrados en el análisis de EDS no fueron muy intensos, los errores en las concentraciones son considerables y no pueden asegurarse 3 ó 4 cifras significativas en los resultados.

<sup>2</sup>Hubo mediciones en las que la concentración de Cu fue superior al 10wt %. En estos casos se consideró que el haz de electrones había abarcado precipitados de una fase rica en Cu, y, por lo tanto, la medición no era representativa del contenido de Cu en la fase ferrita o cementita.

	Perlítico-ferrítica		Perlítica	
	$\alpha$	$\theta$	$\alpha$	$\theta$
<b>Si</b>	2,5	0,8	2,8	0,1
<b>Mn</b>	0,3	1,6	0,9	2,6
<b>Cu</b>	0,2	0,1	0,9	0,1

**Tabla 7.1:** Concentraciones de Si, Mn y Cu [wt %] medidas en la ferrita y en la cementita constituyentes de la perlita en las muestras perlítico-ferríticas y perlíticas.

De estos resultados, es claro que los elementos de aleación deben haber particionado entre ambas fases. Siendo la difusión de estos elementos varios órdenes de magnitud menor que la del carbono en la austenita, entonces debe considerarse su segregación a través de la interfaz  $(\alpha + \theta)/\gamma$  como determinante de la velocidad de transformación perlítica, de lo contrario estaría sobrestimándose la velocidad de crecimiento de esta microestructura. Esta partición será incorporada al modelado de la transformación perlítica en el Capítulo 8.

Siendo el Si y el Cu elementos alfégenos, y el Mn gamágeno -particularmente se trata de un elemento formador de carburos-, es esperable que los dos primeros tiendan a concentrarse en la ferrita, mientras el segundo lo hará en la cementita.

En razón de los valores presentados en la Tabla 7.1, parece repetirse la evidencia antes detectada de que un aumento en la cantidad de Cu en la ferrita conlleva un aumento en la concentración de Si en esta fase (Sección 4.2.1). Además es notable el empobrecimiento de Cu en la cementita.

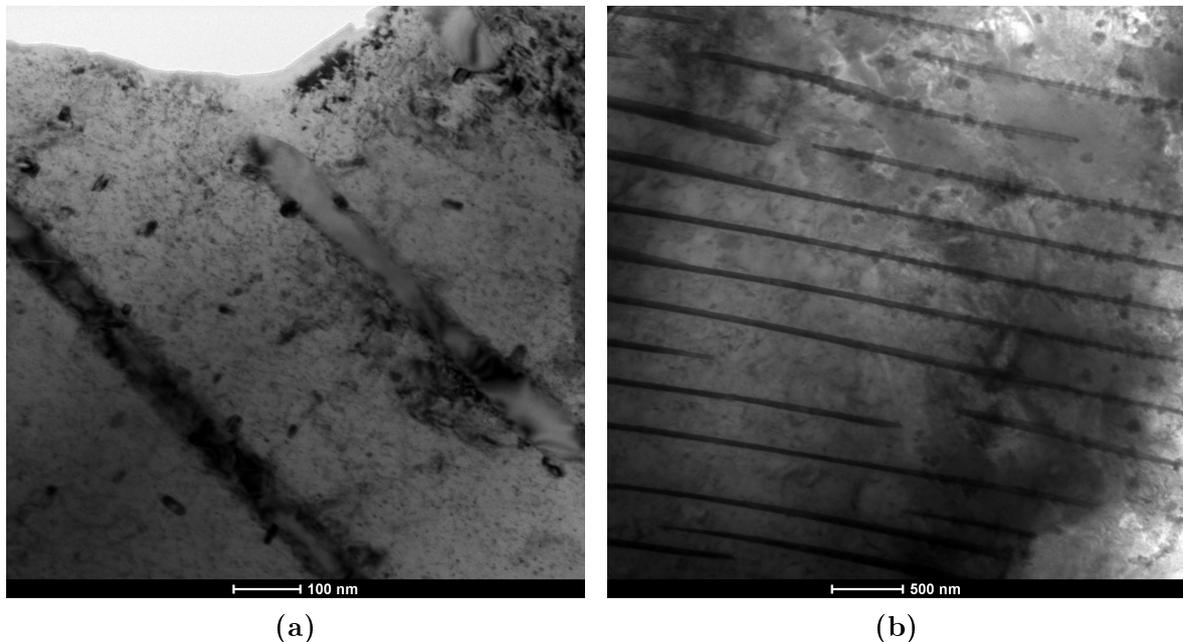
Respecto a las cantidades de Mn halladas, estas son notablemente superiores -tanto en la ferrita como en la cementita- en el caso de las FGE perlíticas. Como concluyeran Kowaro *et al.* [41], concentraciones más altas de Cu en la aleación, promueven mayores concentraciones de Mn en la cementita (recordar las composiciones nominales de Cu: 0,31wt % y 0,82wt %, para las aleaciones perlítico-ferrítica y perlítica, respectivamente).

Esta evidencia indica que el efecto del Cu sería, efectivamente, el de promover mayores concentraciones de Mn en la cementita, favoreciendo la estabilidad de la perlita

en forma indirecta.

Considerando las concentraciones de Mn medidas en las UZS (Sección 4.2.1) -en la cual se localiza la estructura perlítica-, en ambas FGE los valores hallados para este elemento promediaron un 0,6wt %Mn -a pesar de la diferencia del 0,15wt %Mn en las concentraciones nominales-. Dicho esto, los aumentos locales de este elemento deben ser consecuencia de aumentos localizados en la concentración del resto de los elementos de aleación. De lo contrario deberían esperarse valores similares de concentración en ambas FGE.

La razón de dicha diferencia en las concentraciones de Mn puede inferirse de la Figura 7.2: en esta se distinguen pequeñas inclusiones en las láminas de ferrita; se trata de los precipitados nanométricos de fase  $\epsilon$  a los que se refirió en la introducción de este capítulo. En la Figura 7.3 se muestran otras zonas exploradas en las que estos precipitados se diferencian más aún. En este caso, la fase rica en Cu se dispone en forma de precipitados, distinto de lo reportado por otros autores, quienes hallaron la fase  $\epsilon$  como un film alrededor de las láminas de cementita.



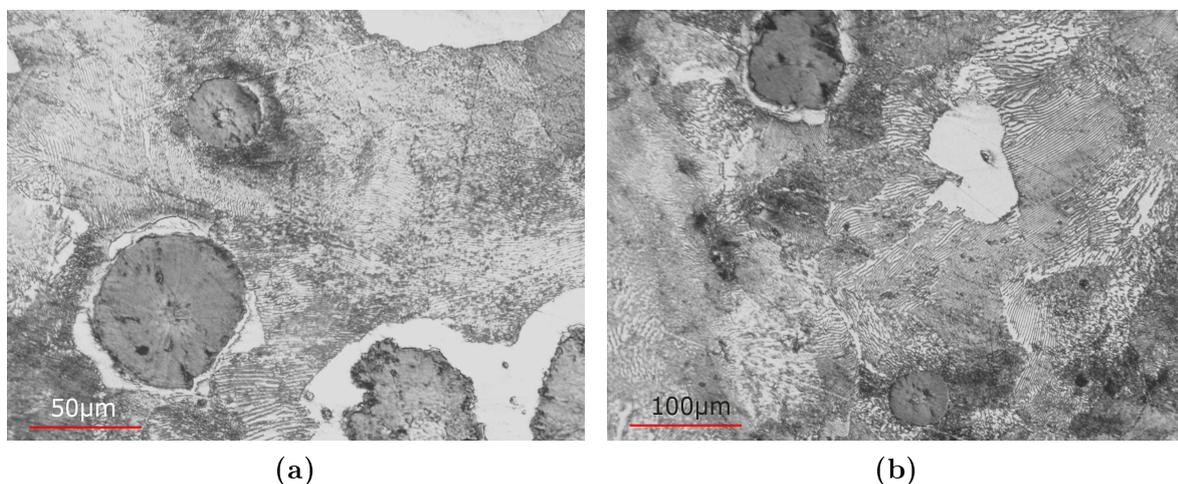
**Figura 7.3:** Precipitados ricos en Cu hallados en las muestras perlíticas.

Los microanálisis localizados sobre los precipitados variaron en contenido de Cu, promediando una concentración del 25wt %Cu. Siendo que el haz de electrones incluye a la matriz que rodea al precipitado tanto por encima como por debajo de esta, el valor cuantitativo señalado no representa una medición de la concentración de Cu en los precipitados, pero sí indica que son ricos en Cu. La formación de estos precipitados debe implicar el desplazamiento del Mn, que se acumulará más marcadamente en la cementita, en comparación con la concentración hallada en la FGE con bajo contenido nominal de Cu.

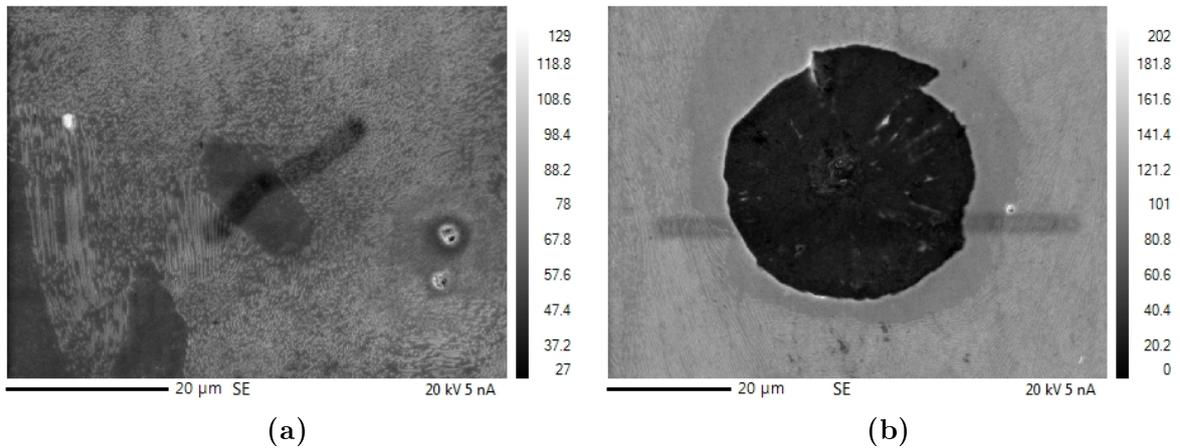
En la próxima sección se analiza en detalle su origen y formación en razón de la información presentada al comenzar este capítulo.

### 7.2.2. Formación de los precipitados ricos en Cu en las FGE perlíticas

En las micrografías ópticas de las FGE perlíticas, no fue posible distinguir la presencia de los precipitados ricos en Cu (Figuras 7.4). Tampoco fue factible en las imágenes de ES generadas con EPMA (Figuras 7.5). Allí se resuelven las láminas de cementita y ferrita, de un espaciado interlaminar del orden de  $1\mu m$ , sin que puedan visualizarse los precipitados de Cu. Ello descarta la posibilidad de que estos precipitados superen el orden de los nanómetros. Sin dudas, infiriendo el tamaño de los precipitados a partir de la Figura 7.3, no sería posible resolverlos con estas técnicas.



**Figura 7.4:** Imágenes ópticas de una muestra perlítica. No se distinguen precipitados.

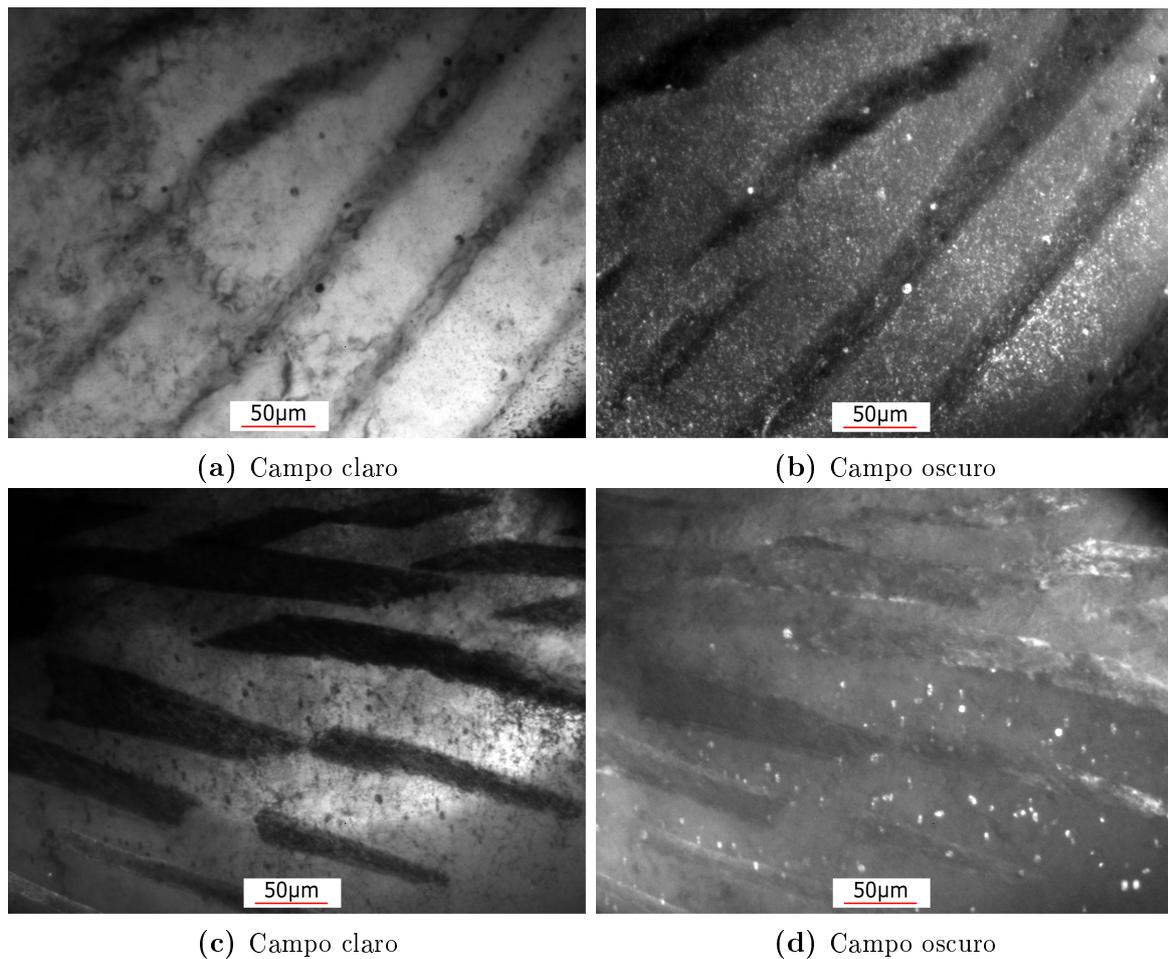


**Figura 7.5:** Imágenes de ES de una muestra perlítica. No se distinguen precipitados.

Además, de las fracciones de fase indicadas para el eutectoide  $\alpha + \theta + \epsilon$ , el porcentaje de la fase rica en Cu es mínima, por lo que no podría detectarse mediante microscopía óptica o electrónica de barrido, pero sí utilizando microscopía electrónica de transmisión. De la Figura 7.6, es claro que éstos se localizan en distintos sitios en la perlita<sup>3</sup>:

- Precipitados contenidos en la fase ferrítica, constituyente de la perlita.
- Precipitación en la interfaz  $\alpha/\theta$ .

<sup>3</sup>Algunos precipitados parecen localizarse en las láminas de cementita, sin embargo es más factible se trate de una superposición de las láminas de ferrita y cementita, pues los casos detectados fueron escasos.



**Figura 7.6:** Precipitados ricos en Cu hallados en las muestra perlíticas.

La formación de precipitados tan finos se explica en razón de la baja solubilidad del Cu en la ferrita a temperatura ambiente [40]. En relación con las aleaciones estudiadas, para el análisis del comportamiento de este elemento en la transformación perlítica, han de considerarse las concentraciones detectadas en la zona de contacto entre la ferrita y la perlita -cerca a las UZS-, donde comenzaría el crecimiento de la perlita:

- En el caso de las FGE perlítico-ferríticas, las concentraciones detectadas en las UZS fueron de alrededor del 0,2wt %Cu, cantidad que no excede la concentración de Cu que admite la ferrita a temperatura ambiente [39]. Esto es coherente con la ausencia de precipitados en estas aleaciones.
- En las FGE perlíticas, la concentración promedio en dichas zonas fue de alrededor del 1,2wt %Cu, correspondiéndole una temperatura de precipitación apenas superior a 750°C [39]. Esta temperatura es coherente con la de comienzo de

transformación perlítica arrojada por TC (Tabla 4.2:  $T_p = 756^\circ C$ ), por lo que el crecimiento de estos precipitados debería tener lugar durante la transformación perlítica [40].

Ahora, ¿por qué distintos contenidos de Cu no han demostrado tener un efecto sobre la velocidad de crecimiento perlítica [27]? Siendo que altas concentraciones de este elemento resultan en la formación de precipitados, su crecimiento debería interferir con el avance de la interfaz, es decir, tener un efecto de 'arrastre' durante su crecimiento.

Asumiendo que la precipitación de Cu no afecta a la capacidad de este elemento para difundir a través de la interfaz  $(\alpha + \theta)/\gamma$ , entonces el tiempo requerido para la redistribución del Cu a través de una distancia  $x$ , puede estimarse como:

$$x = (D_{Cu}^{\gamma} t)^{1/2} [m] \quad (7.1)$$

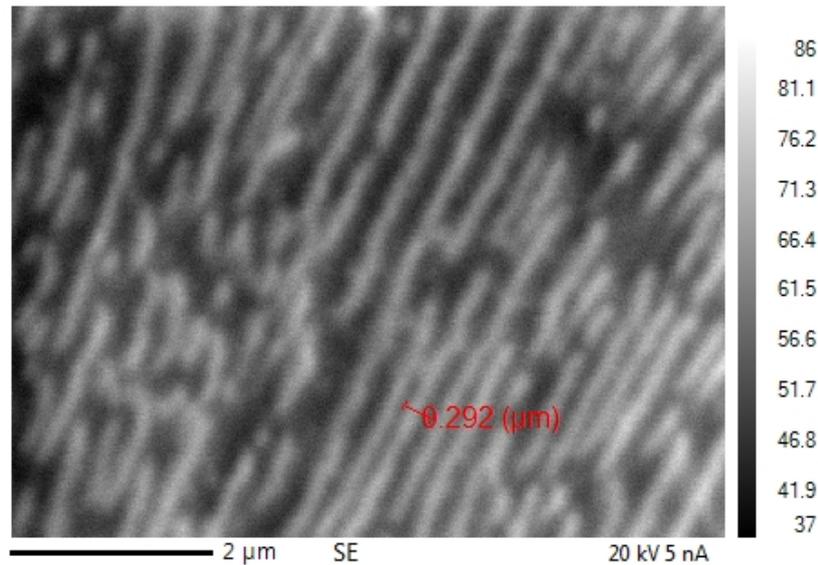
donde  $x$ ,  $D$  y  $t$  representan, respectivamente, la distancia de difusión, el tiempo y el coeficiente de difusión interfacial del Cu a través de la interfaz  $(\alpha + \theta)/\gamma$ .

La energía de activación para la difusión interfacial puede estimarse como la mitad de la energía correspondiente a la difusión intersticial [62], por lo que el coeficiente de difusión interfacial del Cu puede calcularse considerándose el valor de 252.000J/mol correspondiente a la energía de activación para la difusión intersticial del Cu en la austenita [61]:

$$D_{Cu}^{\gamma} = 3 \times 10^{-4} \exp(-252,000/2RT) [m^2/s] \quad (7.2)$$

Sin dudas la triple conjunción entre la cementita, la ferrita y la austenita debe conformar sitios especialmente favorables para la nucleación de estos precipitados, es por ello que los mismos se encuentran principalmente ubicados en la interfaz entre la ferrita y la cementita en la microestructura final. Otros sitios favorables para la nucleación, serían los localizados en la interfaz entre la perlita y austenita, dando lugar a los precipitados dispersos en la fase ferrítica.

De lo anterior, en ambos casos, la distancia de difusión del Cu estaría dada por la mitad del espaciado interlaminar promedio medido ( $200/2$ )nm (Ver Figura 7.7 para ejemplo de medición con ES en EPMA), por lo que el tiempo para la redistribución del Cu puede estimarse en  $8,5 \times 10^{-11}$ s a la temperatura  $T_p = 756^\circ\text{C}$ .



**Figura 7.7:** Espaciado interlaminar perlítico medido en una muestras perlíticas con EPMA.

La velocidad de crecimiento de la perlita puede aproximarse considerando el tiempo de transformación registrado mediante DSC entre el comienzo y el fin de la transformación perlítica a una velocidad típica de enfriamiento de  $20^\circ\text{C}/\text{min}$ , y la distancia promedio entre nódulos en las FGE perlíticas ( $80\mu\text{m}$ ), alcanzándose una velocidad de avance del frente de transformación de  $1,3 \times 10^{-7}\text{m/s}$  aproximadamente. Por lo tanto el desplazamiento de la interfaz en el tiempo que toma la difusión de Cu será de menor que  $1\text{\AA}$ .

Considerando que el tamaño de los precipitados es nanométrico, entonces la interacción entre la interfaz en crecimiento y la precipitación de la fase rica en Cu, será despreciable, lo que explica que el crecimiento de los precipitados no afecte la velocidad de transformación perlítica.

## 7.3. Conclusiones

En este capítulo se ha mostrado que la transformación perlítica se desarrolla con partición de los elementos sustitucionales entre la ferrita y la cementita a través de la interfaz  $(\alpha + \theta)/\gamma$ . Esta segregación es de corto alcance y no implica una redistribución de los elementos de aleación entre la austenita y la perlita, sino que este microconstituyente hereda los perfiles de microsegregación desarrollados durante la solidificación de la aleación.

La partición de elementos entre las dos fases constituyentes de la perlita, debería ser incorporada al modelado del crecimiento de estas aleaciones para dar una descripción más acabada de los fenómenos que tienen lugar en las transformaciones en estado sólido de las FGE.

Además ha sido posible dar una explicación del efecto del Cu en la estabilización de la perlita. Apoyado termodinámicamente por el Mn, elemento que retarda la transformación ferrítica al deprimir el límite inferior del intercrítico eutectoide estable, el Cu se presenta como un elemento de aleación capaz de desplazar al Mn de la ferrita, concentrándolo en la cementita, estabilizándola y promoviendo, indirectamente, la estabilidad de este microconstituyente.

Altos contenidos de Cu conllevan, también, la formación de precipitados que desplazan aún más al Mn. Los mismos se forman apoyados por la difusión de Cu a través de la interfaz  $(\alpha + \theta)/\gamma$ , que representa, a la temperatura de transformación, una vía de difusión lo suficientemente rápida como para evitar la interacción entre la precipitación de estas microestructuras ricas en Cu y el de avance de la transformación.

Sin dudas, la presencia de estos precipitados debe jugar un factor determinante en las propiedades mecánicas de las FGE con alto contenido de Cu pues deben representar una barrera para el movimiento de las dislocaciones.



# Capítulo 8

## Modelado de la transformación eutectoide metaestable

### 8.1. Introducción

El asumir que el crecimiento de la perlita en las FGE se desarrolla tal y como en los aceros aleados con Si [27], implica ignorar características fundamentales de estas aleaciones que condicionan la transformación según el sistema metaestable. Entre ellas son de suma importancia las relacionadas con la microestructura heredada luego de la solidificación –tamaño de grano de la austenita, de las células eutécticas y los perfiles de concentración de elementos sustitucionales– y el tamaño y distribución de los nódulos de grafito.

No se debe perder de vista que en el modelado de la transformación perlítica en las FGE se ha ignorado, al menos en forma directa, la partición de Si entre la ferrita y la cementita a través del frente de transformación  $(\alpha + \theta)/\gamma$ . Siempre que se consideren sistemas ternarios –y de mayor orden–, la partición de los elementos de aleación entre la ferrita y la cementita es un factor de suma importancia. Debido a que el coeficiente de difusión en la interfaz es mucho mayor que el coeficiente de partición en volumen, será la difusión en ésta la que generará el camino para la difusión de aleantes permitiendo su partición [3].

Es evidente que los factores señalados condicionan la capacidad predictiva de cualquier modelo de crecimiento de la perlita, y, hasta el momento, no se ha implementado modelo alguno que los contemple en su totalidad.

El objeto de este capítulo es el de desarrollar un modelo que integre todos estos factores en la transformación perlítica de una FGE de composición ferrítica. Para ello se ha implementado, en un modelo computacional de la solidificación [63] y de las transformaciones de fase en estado sólido [54, 57] de las FGE, la partición de Si entre la ferrita y la cementita a través de la interfaz  $(\alpha+\theta)/\gamma$ . El efecto del resto de los elementos sustitucionales no se consideró, justamente por tratarse de un modelo validable frente al comportamiento de aleaciones de composición ferrítica, que sólo posee como aleantes el Mn en bajas proporciones.

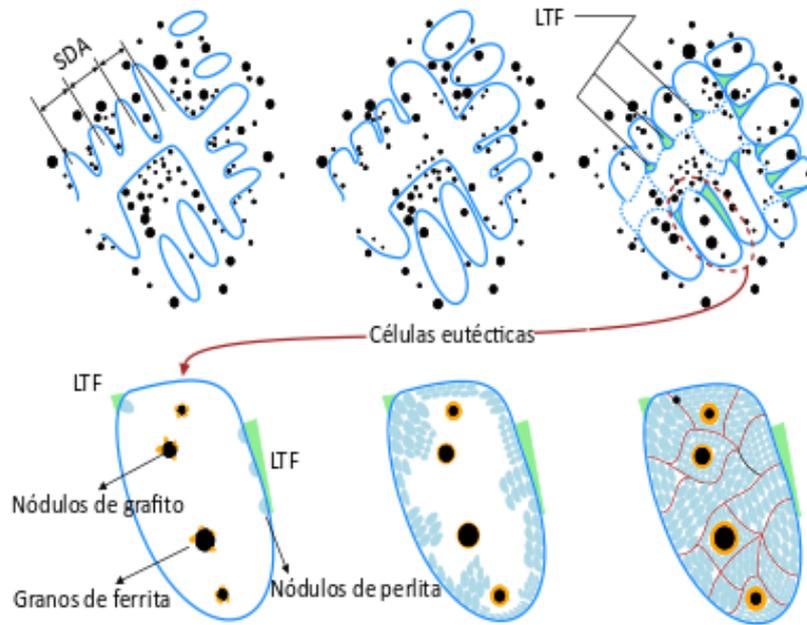
El modelo desarrollado fue contrapuesto con los resultados experimentales obtenidos y demostró una gran capacidad predictiva, logrando acuerdos coherentes en los resultados arrojados acerca del tamaño y la distribución de los nódulos de perlita, el espaciado interlaminar y las fracciones finales de perlita.

## 8.2. Modelado

Este modelo se resolvió en el contexto del método de elementos finitos mediante un código interno ampliamente validado en numerosas aplicaciones de las FGE [54], [57].

En el modelo se asume que la solubilidad del Si en la cementita es nula [29], suposición un tanto cuestionable si se tiene en cuenta lo revelado Al-Salman *et al.* [28], según los cuales la partición de este elemento decrece con la temperatura.

Se asume que la transformación según el sistema metaestable se desarrolla en dos pasos: el primero representado por la nucleación de los nódulos de perlita y el segundo por su crecimiento, como se muestra en la Figura 8.1.



**Figura 8.1:** Representación esquemática de la nucleación y el crecimiento de la transformación perlítica en las FGE como se plantean en este modelo. SDA refiere a los brazos de las dendritas secundarias.

### 8.2.1. Nucleación

Basados en observaciones experimentales, algunos autores han concluido que las colonias de perlita nuclean en las UZS [64], lo que contradice no sólo lo expuesto por otros investigadores, quienes afirman que la perlita aparece en la interfaz  $\alpha/\gamma$ , sino lo expresado en capítulos anteriores acerca de la ferrita creciendo en halo. De hecho, esto representa una gran limitación en el modelo; no obstante, a los fines de tratar con una aleación de composición ferrítica, sería aún posible hacerlo, ya que la diferencia en la concentración de aleantes entre las UZS y las interfaces  $(\alpha + \theta)/\gamma$  (o al menos en las posiciones microscópicas alrededor de las interfaces) es del orden de 0,1wt %Si.

En este modelo se asume que, tan pronto se alcanza  $T_p^\circ$ , los nódulos de perlita nuclean en las UZS. Sin embargo estos pueden crecer sólo por debajo de  $T_p$ . Por otro lado, el área disponible para la nucleación se calcula en base a la cantidad y al diámetro de las células eutécticas. Una estimación de esta área puede obtenerse de las mediciones efectuadas por Rivera [64].

Por otro lado, se consideró a la nucleación como continua y descrita por una ley de nucleación exponencial del tipo Oldfield [65]:

$$N_V^P = \mu_p (\Delta T_p)^n \quad (8.1)$$

La derivada de la Expresión 8.1 con respecto al tiempo, da como resultado la siguiente Expresión:

$$\dot{N}_V^P = n \mu_p (\Delta T_p)^{n-1} \dot{T} \quad (8.2)$$

en la cual los puntos sobre las variables representan la derivada temporal,  $\Delta T_p$  es el subenfriamiento con respecto a  $T_p^\circ$ ,  $n$  es un coeficiente que toma el valor 2 y  $\mu_p$  es otro coeficiente cuyo valor depende de la composición química. En esta oportunidad,  $\mu_p$  fue fijado en un valor tal que la densidad de las colonias de perlita no superara los valores de referencia publicados por Sorby y Mehl [66].  $T_p^\circ$  fue calculada utilizando la Expresión 2.21 y corroborada con TC.

Además, en esta propuesta, los nódulos de perlita interrumpen su nucleación cuando el área que cubren, la cual es representada por semiesferas, iguala a la correspondiente a las células eutécticas obtenidas al final de la solidificación.

### 8.2.2. Crecimiento de los nódulos de perlita

En el modelo propuesto se considera que la partición de Si entre la ferrita y la cementita en el frente de transformación, rige el crecimiento de la perlita. Por lo tanto, la velocidad de crecimiento, como la propusieran Sharma *et al.* [30], estará dada por la siguiente Expresión:

$$\dot{R}_p \approx 54 k D_{Si}^B \delta \frac{C_{Si}^{\gamma/\alpha} - C_{Si}^{\gamma/\theta}}{C_{Si}} \frac{1}{S_p^2} \quad (8.3)$$

donde  $\dot{R}_p$  representa la velocidad de crecimiento de los nódulos de perlita,  $k$  es el coeficiente de segregación del Si en la interfaz,  $D_{Si}^B$  es el coeficiente de difusión interfacial

del Si,  $\delta$  es el espesor de la interfaz y  $C_{Si}^{\gamma/\alpha} - C_{Si}^{\gamma/\theta}$  constituye la diferencia entre las concentraciones de Si bajo condiciones de equilibrio en la austenita en contacto con la ferrita y en la austenita en contacto con la cementita.  $\overline{C_{Si}}$  denota la cantidad promedio de Si en la aleación y  $S_p$  el espaciado interlamilar, como se esquematizó en la Figura 2.11.

Una vez obtenida la variación del radio de los nódulos de perlita para un intervalo de integración  $\Delta t$ , el radio del nódulo  $i$  en el instante  $\Delta t + t$ , estará dado por:

$$\Delta t+t R_{p_i} = {}^t R_{p_i} + \Delta R_{p_i} \quad (8.4)$$

donde  $\Delta R_p$  se calcula por aproximación incremental de la Expresión 8.4.

Una vez calculado el radio de los nódulos de perlita, el volumen de perlita puede calcularse según la siguiente Expresión:

$$f_p = \frac{2}{3} \pi \sum_{i=1}^k N_{p_i}^V (\Delta t+t R_{p_i})^3 \quad (8.5)$$

donde  $k$  es el número de eventos de nucleación de nódulos de perlita y  $N_{p_i}^V$  es el número de nódulos de perlita por unidad de volumen asociados con el  $i$ -ésimo evento de nucleación.

Una vez que la transformación austenítica tiene lugar, la fracción de austenita debería calcularse nuevamente mediante la aplicación de la siguiente ecuación:

$$f_p = 1 - f_\alpha - f_g - f_p \quad (8.6)$$

donde  $k$  es el número de eventos de nucleación de nódulos de perlita y  $N_{p_i}^V$  es el número de nódulos de perlita por unidad de volumen asociados con el  $i$ -ésimo evento de nucleación.

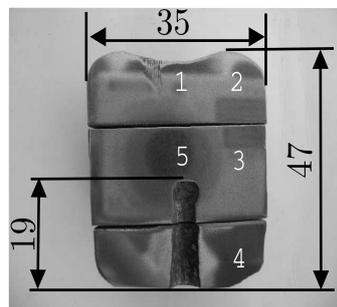
Los detalles del cálculo de cada una de las fracciones de fase indicadas pueden consultarse en los trabajos de Carazo *et al.* [54], [57].

### 8.2.3. Validación experimental del modelo e implementación en la transformación de la aleación de composición ferrítica

Para la validación de los resultados arrojados por este modelo, se empleó la aleación de composición ferrítica, la cual se fundió en un molde con una sección transversal circular del tipo utilizado para evaluar el carbono equivalente. En la Figura 8.2 se muestra una sección longitudinal del plano medio de la probeta, junto con un esquema del molde y de la termocupla empleada para registrar la velocidad de enfriamiento de la muestra, la cual rondó los  $60^{\circ}\text{C}/\text{min}$  en esta oportunidad. Esta velocidad, si bien más rápida que las velocidades típicas de colada, aún brinda el tiempo suficiente para que las transformaciones sean difusionales.



(a) Perspectiva tridimensional de media sección de la copa (b) Vista frontal del molde con la termocupla y el bifilar



(c) Vista longitudinal de la muestra: se indican sus dimensiones (en mm) y se numeran las cinco zonas caracterizadas

**Figura 8.2:** Molde utilizado en la colada. Adaptado de Carazo *et al.* [54].

La historia térmica del proceso de enfriamiento se registró en la zona central de la muestra (zona 5 en la Figura 8.2). Sin embargo, las microestructuras de cada una

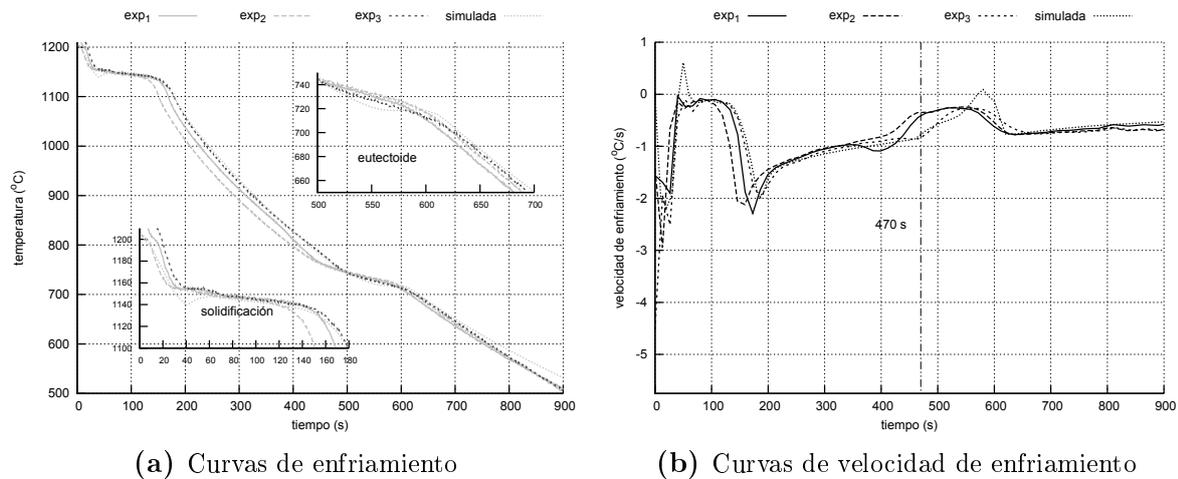
de las zonas indicadas en dicha fueron caracterizadas y todas se consideraron en el estudio metalúrgico de la medición de las fracciones de perlita. El proceso de colada fue repetido tres veces y en cada ocasión se registraron los resultados correspondientes.

Respecto a la resolución de las ecuaciones que rigen la transformación perlítica, para la asignación de un valor razonable para el término  $\overline{C_{Si}}$ , debieron considerarse los perfiles de microsegregación de Si heredados desde la solidificación. En este caso se tomaron como referencia los valores registrados en las UZS para las aleaciones ferríticas, es decir, alrededor del 2wt %Si. Siendo ésta la concentración, la información concerniente a la fuerza impulsora para la transformación ( $C_{Si}^{\gamma/\alpha} - C_{Si}^{\gamma/\theta}$ ) pudo extraerse directamente del trabajo de Tewari y Sharma [29].

Por otro lado, la temperatura a la cual se espera que dé comienzo la transformación perlítica en esta aleación es de 787°C según la Expresión 2.22. Esta temperatura se encuentra cercana al inicio de los experimentos desarrollados por Al-Salman *et al.* [28], por lo que pudieron considerarse directamente los valores registrados por este autor para los espaciados interlaminares en función de la temperatura.

### 8.3. Resultados y discusión

Las curvas de enfriamiento calculadas y las curvas de velocidad de enfriamiento en la región central de la muestra se muestran en las Figuras 8.3a y 8.3b, respectivamente. Las curvas de enfriamiento calculadas y las curvas de velocidad de enfriamiento coinciden cuantitativamente con las correspondientes a los tres experimentos diferentes. En estas figuras, se puede verificar que la transformación eutectoide metaestable comienza aproximadamente al mismo tiempo en una de las pruebas experimentales registradas (*exp*<sub>3</sub>) y en la simulación: 470s.

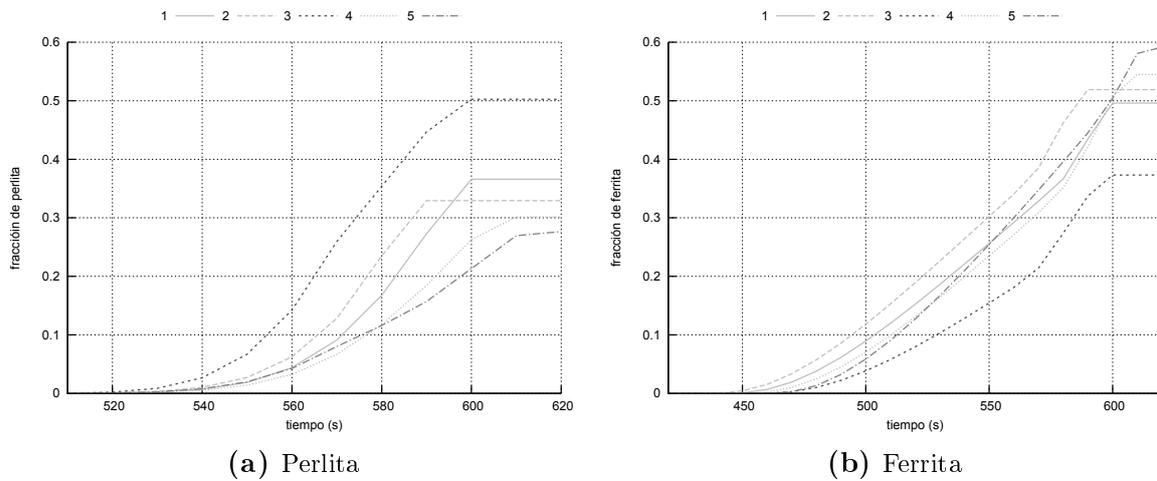


**Figura 8.3:** Comparación de los resultados experimentales y simulados.

Comparando la región de la transformación eutectoide con los resultados reportados en artículos previos [54, 57], en los que se modeló la reacción de perlita contemplando solo la difusión del carbono en el volumen de la austenita y a través de la interfaz, se puede deducir que los resultados del modelado actual se ajustan los registros experimentales con mayor precisión.

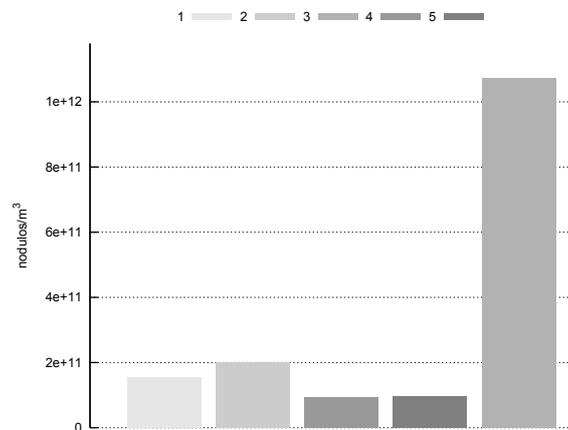
En la Figura 8.4a, se muestra la evolución simulada de la fracción de volumen de perlita para cada una de las zonas estudiadas. En este caso, el tiempo para el comienzo de la transformación eutectoide metaestable en el nodo 3 es el más corto, mientras que la temperatura a la cual comienza la transformación de austenita a perlita es la más alta si se compara con los nodos correspondientes a las otras cuatro áreas, es decir, los nodos 1, 2, 4 y 5. Los últimos presentan fracciones de perlita similares y comienzos de transformación. De hecho, la diferencia en las fracciones de volumen de perlita es insignificante para estas cuatro áreas.

Por otro lado, las fracciones de ferrita calculadas presentadas en la Figura 8.4b, muestran un comportamiento inverso en comparación con las fracciones de perlita.



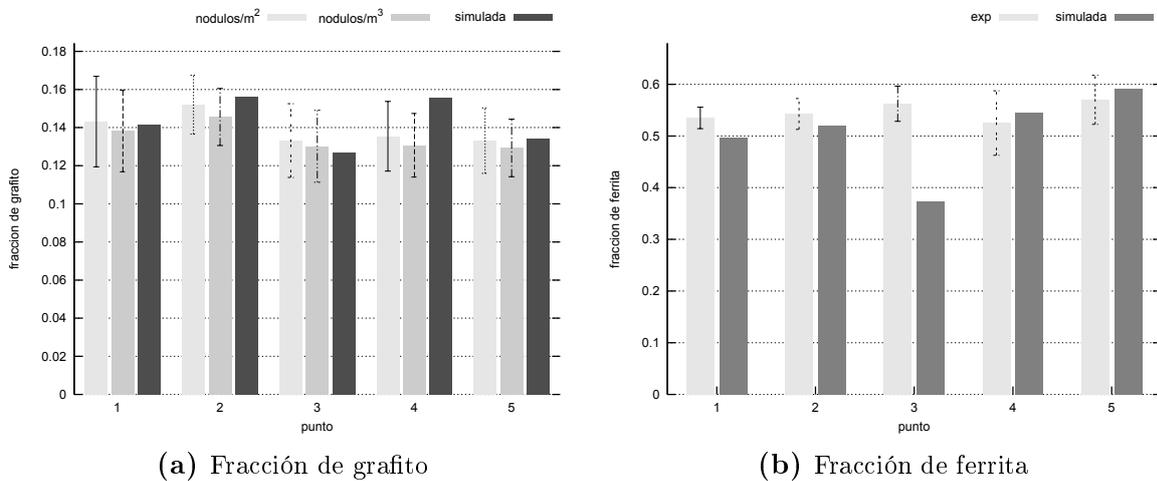
**Figura 8.4:** Fracciones simuladas.

En la Figura 8.5, se representa la densidad de los nódulos de perlita por unidad de volumen. Comparando esta última figura con la Figura 8.6a, está claro que la fracción de perlita obtenida como la salida del proceso de simulación no tiene una relación directa con la densidad total de los nódulos de perlita. En los nodos 1, 2, 3 y 4 las densidades de los nódulos son del mismo orden, mientras que en el nodo 5 (área central de la muestra, junto al termopar), la densidad es considerablemente más alta. Es claro, entonces, que la zona con la fracción de perlita más alta es aquella que tiene el mayor porcentaje de nódulos grandes, mientras que aquella que presenta la fracción de perlita más baja corresponde a la zona de menor porcentaje de nódulos de gran tamaño.



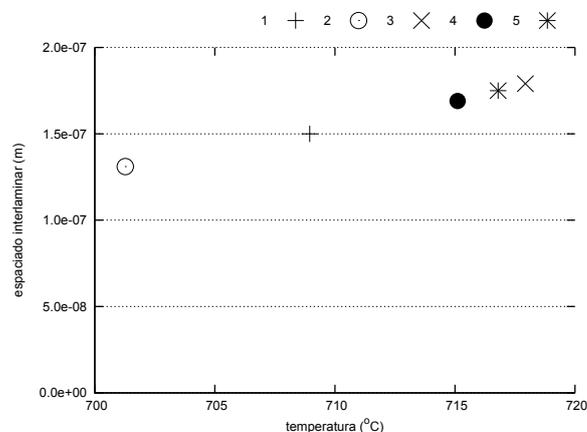
**Figura 8.5:** Cantidad simulada de nódulos de perlita por unidad de volumen en cada una de las cinco regiones.

A diferencia del trabajo de Carazo *et al.* [57], donde sólo se calculó la fracción de grafito en la región central, en este trabajo, las fracciones de grafito se midieron experimentalmente y se compararon con los resultados calculados para los cinco nodos (Figura 8.6a). En la Figura 8.6b, las fracciones de ferrita simuladas confirman que se ajustan a los resultados experimentales en cuatro de las cinco áreas. Las fracciones de ferrita son de vital importancia cuando se simula la transformación de perlita ya que son una indicación de la fracción de austenita que está disponible para la transformación en perlita.



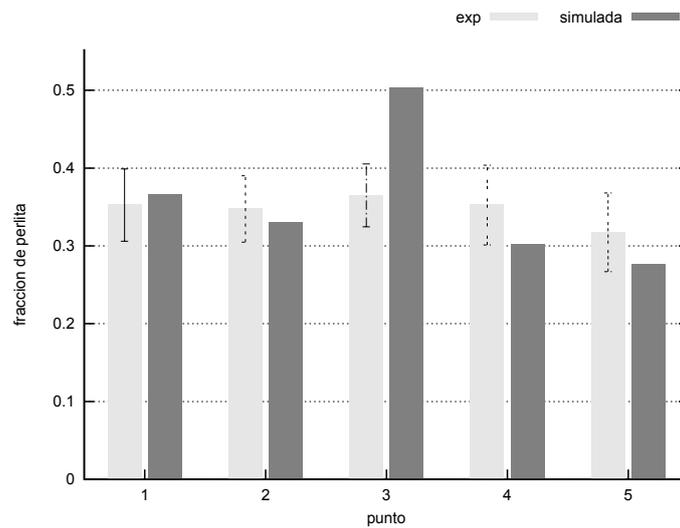
**Figura 8.6:** Comparación de los resultados experimentales y simulados. Se indican las desviaciones estándar para las mediciones experimentales.

El espaciado interlaminar se trazó en la Figura 8.7 al final de la transformación.



**Figura 8.7:** Espaciado interlaminar simulado obtenido al considerar el final de la transformación perlítica en cada una de las cinco regiones.

Finalmente, las fracciones de perlita medidas y calculadas experimentalmente se correlacionaron en la Figura 8.8. Una vez más, muestran un buen acuerdo, pero en el área central. Por otro lado, en cuanto a las fracciones experimentales, la diferencia entre las fracciones de perlita máxima y mínima fue solo del 15,06 %, mientras que en el caso de las fracciones simuladas -sin considerar el nodo central- la diferencia fue del 24 %. De hecho, estas diferencias están dentro de las desviaciones estándar esperadas de los resultados experimentales con respecto a su valor medio. Como ejemplo de las mediciones experimentales desarrolladas, una micrografía de la parte central de la probeta se expone en la Figura 8.9. Las micrografías obtenidas para el resto de las zonas estudiadas no mostraron grandes variaciones.



**Figura 8.8:** Comparación de los resultados experimentales y simulados. Se indican las desviaciones estándar para las mediciones experimentales.

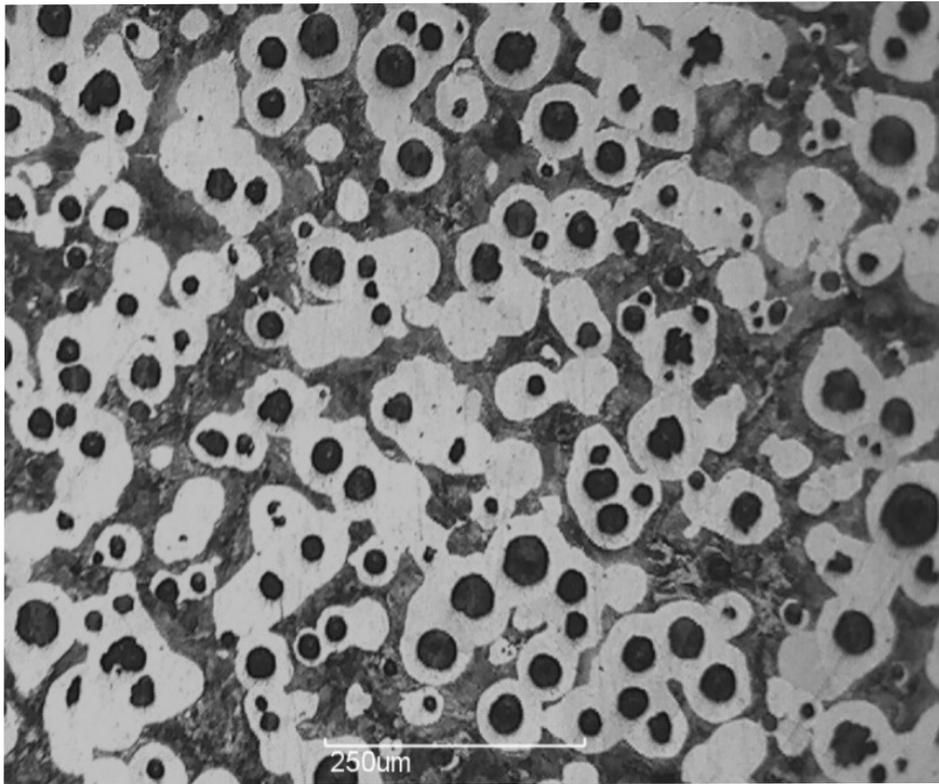


Figura 8.9: Micrografía de la parte central de la probeta.

## 8.4. Conclusiones

En este capítulo se presentó un nuevo modelo termo-metalúrgico para simular la transformación eutectoide metaestable en una FGE ferrítica -baja concentración de elementos de aleación-. En él, la etapa de solidificación, así como el crecimiento del grafito y la transformación eutectoide estable, se han acoplado e introducido como entrada para el modelado de la transformación eutectoide metaestable. Además, se ha asumido la partición de Si entre ferrita y cementita en la interfaz  $(\alpha + \theta)/\gamma$ .

La capacidad predictiva del modelo se evidencia por la precisión entre las fracciones de perlita experimentales y las simuladas para el caso de la FGE ferrítica estudiada en esta ocasión. Sin embargo, presenta ciertas limitaciones, pues considera una cementita totalmente empobrecida en Si, lo cual se ha demostrado en el capítulo anterior que no es cierto, sino que la perlita crece disolviendo distintas cantidades de Si en la cementita. Además, si bien la velocidad de difusión de los elementos de aleación es mayor que la de Si, debería también considerarse la partición de los elementos de aleación en futuras

---

simulaciones. Por último, en aquellas aleaciones de alto contenido de Cu, debería, además, tenerse en cuenta, la formación de los precipitados ricos en Cu en la interfaz  $(\alpha + \theta)/\gamma$ .



# Capítulo 9

## Conclusiones generales

Los resultados de esta investigación significan un avance en el estado del arte actual respecto a cómo el Cu, el Mn y el Si, operan y condicionan las transformaciones difusivas de la austenita en las FGE. Los conceptos termodinámicos y cinéticos, junto a la metodología experimental empleada en los estudios desarrollados, pusieron de manifiesto las limitaciones en la bibliografía de referencia y las consideraciones a contemplar para describir correctamente las transformaciones en estado sólido de las FGE.

A continuación se enumeran y describen los principales aportes que se desprendieron de esta tesis:

1. Lograron vincularse las microsegregaciones heredadas desde la solidificación y la transición local entre los sistemas estable y metaestable. Esto último se refleja en el cruce entre las temperaturas inferior del intercrítico eutectoide estable y la superior del intercrítico eutectoide metaestable.

Aquellos puntos para los cuales  $T_p^o$  supera a  $T_\alpha$ , verán regido su crecimiento por el sistema metaestable, por lo que, una vez alcanzada la temperatura superior del intercrítico eutectoide metaestable, la nucleación de perlita podría tener lugar. Si bien se trata de dos transformaciones de carácter competitivo, la velocidad de crecimiento de la perlita (difusión en interfaz) supera a la velocidad de crecimiento de la ferrita (difusión en volumen).

Altas concentraciones de Cu, en presencia de concentraciones de Mn típicas, acentúan la concentración de Si alrededor de los nódulos de grafito, con lo que la transición local entre sistemas, tiene lugar a distancias próximas a los nódulos de grafito. Ello condiciona el crecimiento del halo de ferrita y favorece la transformación perlítica, limitando la extensión de los halos de ferrita, y por lo tanto, los porcentajes de microconstituyentes presentes en la matriz, que impactan directamente en las propiedades mecánicas de la fundición.

2. Se verificó que efectivamente la transformación ferrítica ocurre bajo un modo de paraequilibrio, descartándose la partición de los aleantes durante su avance y, con ello, la posibilidad de estudiar esta transformación en un diagrama de equilibrio contemplando la composición nominal de la aleación. En cambio debe estudiarse en diagramas de PE considerando la composición punto a punto en la matriz, resultante de las microsegregaciones. Esto hará variar la fuerza impulsora para la difusión de carbono hacia los nódulos de grafito a través de la ferrita, la que mermará en la medida que crece la nueva fase.
3. Se concluyó que las microsegregaciones en las primeras zonas en solidificar son tales que, a la temperatura superior del intercrítico eutectoide estable, la ferrita se encuentra en condiciones termodinámicamente favorables para su nucleación. Sin embargo no puede proceder con su crecimiento pues la diferencia de concentraciones de carbono entre la interfaz austenita/ferrita y las zonas alejadas de esta, son tales que no permiten el empobrecimiento en este elemento. Por ello la ferrita sólo puede crecer una vez que la temperatura desciende por debajo del límite inferior del intercrítico eutectoide estable, por difusión de carbono hacia los nódulos de grafito.

En esta línea, se logró justificar la presencia de ferrita creciendo en forma aislada en la matriz de las FGE de mayor contenido de aleantes (perlítico-ferríticas y perlíticas). Este crecimiento es el resultado de la alta concentración de estos elementos en las UZS que empobrece a la austenita en carbono y permite que se

---

establezca un frente difusivo del intersticial hacia *bulk*.

4. Se estudió la partición del Si, Mn y Cu entre las láminas de ferrita y cementita en la perlita en las muestras *as-cast*, hallando que estos elementos particionan entre ambas estructuras y que el Mn se concentra preferencialmente en la cementita, aumentando su porcentaje más aún al aumentar el porcentaje de Cu.

Se concluyó que el efecto del Cu como promotor de la perlita, no radica en su capacidad de deprimir el límite inferior del intercrítico eutectoide estable - el comienzo de la transformación ferrítica-, pues en este sentido la presencia de Mn tiene mayor impacto sobre la merma de esta temperatura. En resumidas cuentas, apoyado termodinámicamente por el Mn, el Cu se presenta como un elemento de aleación capaz de desplazar al Mn de la ferrita, concentrándolo en la cementita, estabilizándola y promoviendo, indirectamente, la estabilidad de este microconstituyente. En concentraciones tales que las microsegregaciones superan el 1wt %, precipita como una segunda fase, que desplaza aún más al Mn hacia la cementita.

Los precipitados ricos en Cu se forman apoyados por la difusión de este elemento a través de la interfaz  $(\alpha+\theta)/\gamma$ , que representa, a la temperatura de transformación, una vía de difusión lo suficientemente rápida como para evitar la interacción entre la precipitación de estas microestructuras ricas en Cu y el de avance de la transformación.

5. Se modeló la transformación perlítica de una FGE ferrítica, integrando en el modelo la partición de Si entre la ferrita y la cementita a través de la interfaz  $(\alpha + \theta)/\gamma$ , hallando mejores acuerdos con los resultados experimentales frente a los modelos que sólo contemplan la difusión de carbono.



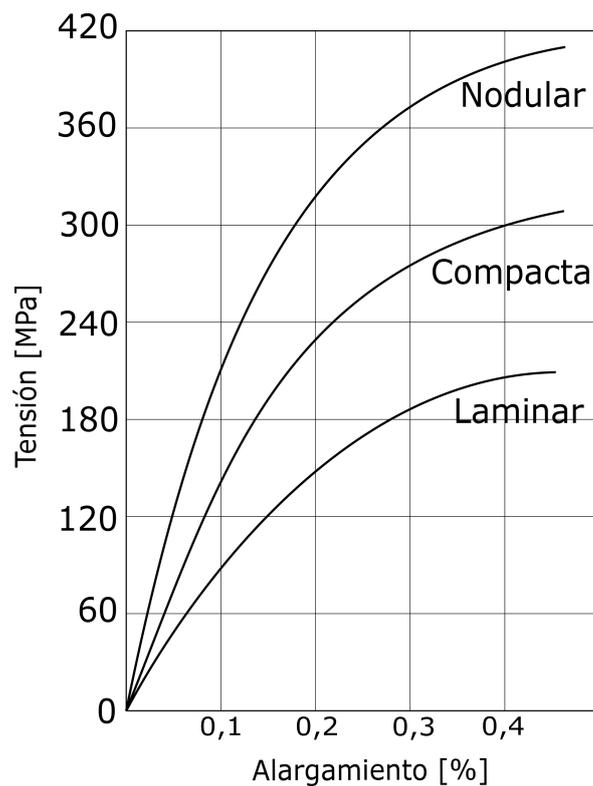
# Apéndice A

## Propiedades mecánicas y caracterización metalográfica

### A.1. Generalidades

La morfología de las partículas de grafito es uno de los principales factores que pueden afectar y condicionar las propiedades mecánicas de las fundiciones esferoidales. La principal ventaja del grafito nodular respecto a las morfologías laminar y vermicular, es que sus bordes son redondos (en comparación con los bordes afilados del grafito laminar principalmente), lo que hace que disminuya la concentración de tensión local durante la sollicitación en estas aleaciones. Esta reducción disminuye los valores máximos de tensión que pueden alcanzarse evitando el inicio del agrietamiento y posterior fisuración. De aquí que las FGE tengan mayor tenacidad, resistencia a la rotura, a la deformación y a la fatiga que las fundiciones de grafito laminar [67].

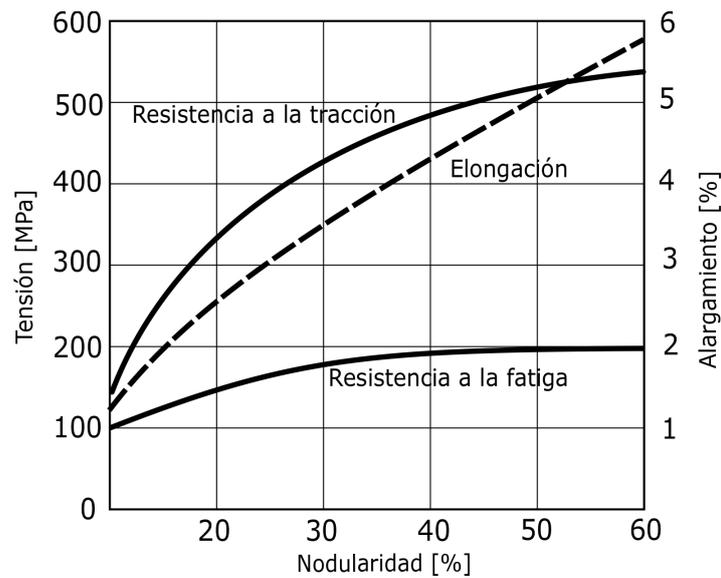
En Figura A.1 se distingue el efecto de la morfología del grafito sobre las propiedades de tracción y fatiga de las fundiciones [68].



**Figura A.1:** Influencia de la morfología del grafito en las propiedades mecánicas de las fundiciones. Adaptado de [67].

El conteo de nódulos es un factor importante para que las FGE tengan buena resistencia al impacto, maquinabilidad y capacidad para absorber vibraciones (estas dos últimas propiedades se basan en el bajo módulo de elasticidad del grafito, lo cual le permite actuar como un lubricante natural y por otro lado deformarse absorbiendo energía de deformación elástica -resiliencia-, ambas propiedades están basadas en los enlaces secundarios de baja energía que vinculan los planos basales de la estructura hexagonal compacta que tiene el grafito). Un alto conteo nodular incrementa las tres propiedades mencionadas.

En general, un aumento en el número de nódulos promueve un mayor porcentaje de ferrita. Por esta razón, a medida que aumenta el conteo nodular, la resistencia a la tracción y la dureza disminuyen, mientras que la ductilidad aumenta. En general puede decirse que un bajo conteo nodular disminuye la ductilidad, la resistencia a la tracción y a la deformación, y la energía de impacto A.2.



**Figura A.2:** Influencia de la nodularidad en las propiedades mecánicas de las FGE. Adaptado de [67].

Otro factor determinante en las propiedades de las fundiciones, es su estructura metálica. Dependiendo de los microconstituyentes presentes en la matriz de las FGE, la ductilidad y la resistencia a la tracción pueden aumentar hasta 18 % y 850MPa, respectivamente. Como el hierro dúctil fundido puede presentar una microestructura ferrítica, ferrítico-perlítica, perlítico-ferrítica o perlítica, sus propiedades mecánicas pueden variar ampliamente.

Las FGE ferríticas se caracterizan por poseer:

- Alta ductilidad y resistencia al impacto.
- Resistencia y dureza relativamente bajas.
- Poca resistencia al desgaste.
- Conductividad térmica relativamente buena.
- Buena maquinabilidad.

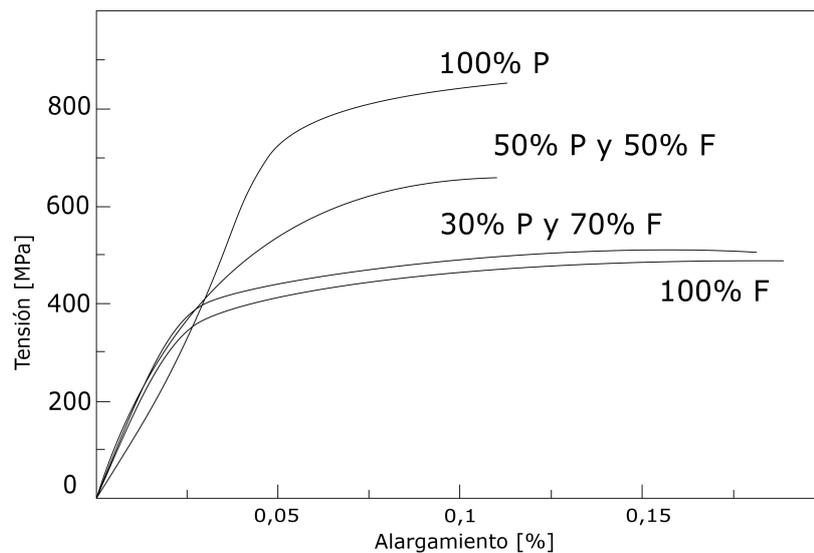
Las FGE perlíticas se destacan por:

- Moderada a baja ductilidad y resistencia al impacto.
- Alta resistencia a la deformación mecánica.

- Elevada dureza.
- Buena resistencia al desgaste.
- Buena maquinabilidad.

Las propiedades de los grados ferrítico-perlíticos o perlítico- ferríticos, que son los más utilizados, generalmente se encuentran entre los grados ferríticos y totalmente perlíticos [67].

A modo de ejemplo en la Figura A.3 se muestran las curvas de tracción típicas de las FGE ferrítica, perlítica y ferrítica-perlítica [69].



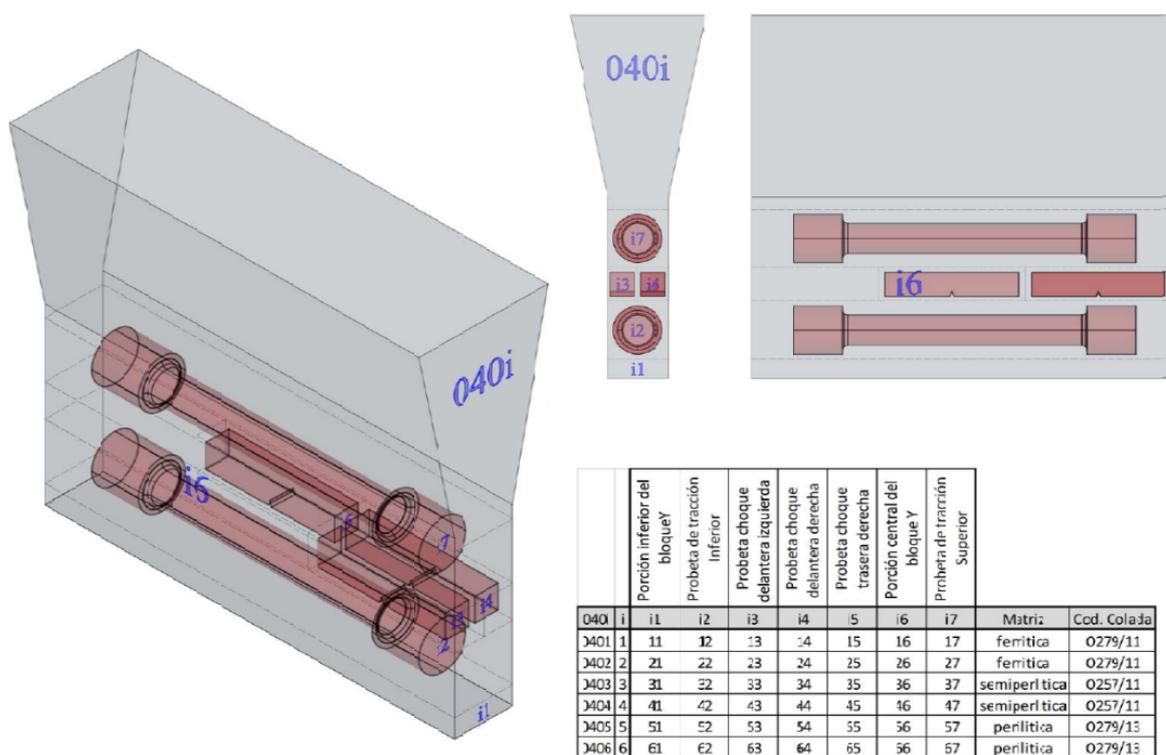
**Figura A.3:** Influencia de los microconstituyentes de las FGE en el ensayo de tracción. Adaptado de [69].

Un aspecto interesante de las FGE es que la adición de pequeñas cantidades de aleantes -como las estudiadas en esta tesis-, logra modificar completamente los microconstituyentes presentes y junto con estos, sus propiedades mecánicas, manteniendo una buena nodularidad.

A continuación, se presentan los resultados de algunos ensayos y pruebas mecánicas junto a la caracterización metalográfica de las FGE estudiadas en este trabajo.

## A.2. Material de partida y extracción de las muestras para los ensayos

Para llevar a cabo este trabajo se emplearon partes de bloques Y de 1" (ver Figura A.4) con tres composiciones diferentes (cantidades variables de Cu y de Mn). Las composiciones de cada una de las coladas se indican en la Tabla 3.1 (ver Capítulo 3). Las zonas de extracción de las muestras para los ensayos mecánicos, de tracción, dureza, microdureza e impacto, y para los ensayos metalográficos se muestran en la Figura A.4.



**Figura A.4:** Bloques Y donde se indica la codificación de cada colada, tipo de matriz y de las zonas de extracción de las probetas de ensayo mecánico y metalográfico.

## A.3. Caracterización mecánica

Los ensayos y pruebas mecánicas llevadas a cabo consistieron en ensayos de tracción, dureza, microdureza e impacto. A continuación, se describen los principales aspectos de cada uno de estos y se muestran los resultados obtenidos.

### A.3.1. Ensayo de tracción

El ensayo fue llevado a cabo en el INTI-Córdoba. La Metodología Empleada corresponde al procedimiento PE-MET.04.01 de acuerdo a la Norma ASTM E8/E8M-13a. Las medidas iniciales de las probetas de tracción se indican en la Tabla A.1. En la Tabla A.1 se muestran los resultados de los ensayos de tracción correspondientes a las probetas extraídas de los seis bloques.

Muestra	Probeta	Diámetro [mm]	Sección inicial [mm <sup>2</sup> ]	Longitud inicial [mm]
Bloque 0401	12	12,54	123,43	60
	17	12,56	123,82	60
Bloque 0402	22	12,52	123,15	60
	27	12,53	123,23	60
Bloque 0403	32	12,53	123,31	60
	37	12,54	123,51	60
Bloque 0404	42	12,54	123,51	60
	47	12,55	123,66	60
Bloque 0405	52	12,55	123,66	60
	57	12,54	123,43	60
Bloque 0406	62	12,57	124,02	60
	67	12,57	124,02	60

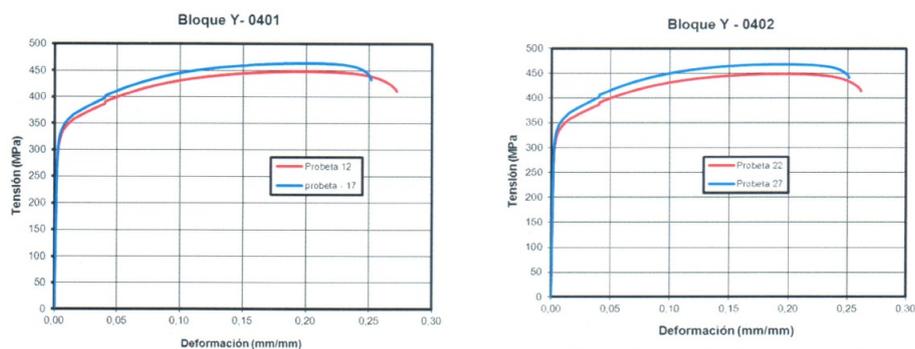
**Tabla A.1:** Medidas iniciales de las probetas de tracción (ver codificación en la Figura A.4).

En las Tablas A.2 a A.4, se indican los resultados de los seis ensayos de tracción. En las Figuras A.5 a A.7 pueden verse las gráficas de tensión-deformación correspondientes.

Muestra	Probeta	R [MPa]	R <sub>0,2</sub> [MPa]	A [%]	Z [%]
Bloque 0401	12	447,9	317,1	23,4	29,3
		3	1,7	0,7	0,5
		2	2	2	2
	17	464,1	324,8	20,4	25,8
		3,1	1,7	0,7	0,5
		2	2	2	2
Bloque 0402	22	448,6	317,2	22,1	29,5
		3	1,7	0,7	0,5
		2	2	2	2
	27	468,6	327,6	21,2	24,0
		3,1	1,7	0,7	0,5
		2	2	2	2

**Tabla A.2:** Resultados de los ensayos de Tracción de las probetas ferríticas. El primer valor es el medido, el segundo la incertidumbre U95 %, el tercero es el factor de cobertura.

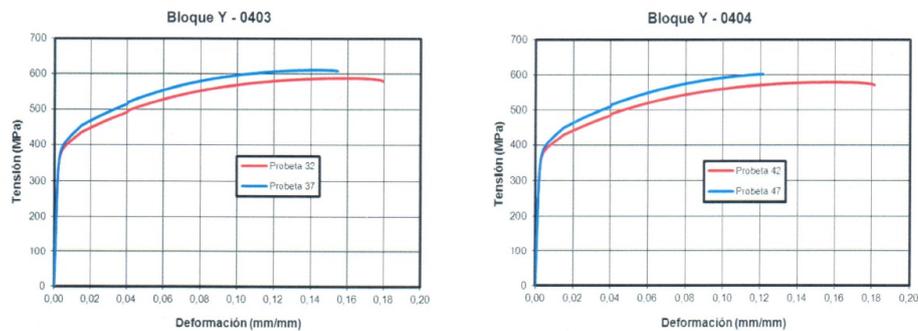
**Referencias:** R: resistencia; R<sub>0,2</sub>: límite convencional de fluencia; A: alargamiento porcentual; Z: reducción de área.



**Figura A.5:** Curvas tensión deformación correspondientes a las probetas ferríticas.

Muestra	Probeta	R [MPa]	R <sub>0,2</sub> [MPa]	A [%]	Z [%]
Bloque 0403	32	587,5	377,1	14,1	14,4
		3,9	2,0	0,7	0,5
		2	2	2	2
	37	611,3	389,3	11,8	8,8
		4	1,7	0,7	0,6
		2	2	2	2
Bloque 0404	42	578,1	378,3	14,6	15,1
		3,8	2	0,7	0,6
		2	2	2	2
	47	601,4	387,6	9,7	6,5
		4	2,1	0,7	0,6
		2	2	2	2

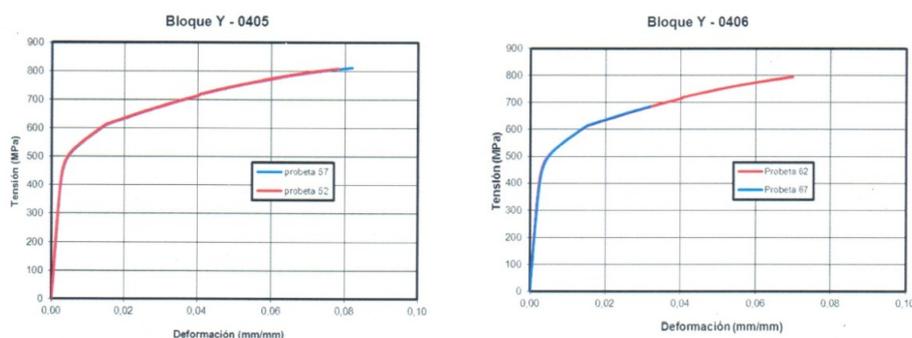
**Tabla A.3:** Resultados de los ensayos de Tracción de las probetas ferrítico-perlíticas.



**Figura A.6:** Curvas tensión deformación correspondientes a las probetas perlítico-ferríticas.

Muestra	Probeta	R [MPa]	R <sub>0,2</sub> [MPa]	A [%]	Z [%]
Bloque 0405	52	808,9	509,6	5,3	3,6
		5,3	2,6	0,6	0,6
		2	2	2	2
	57	812,4	506,9	5,3	3,1
		5,4	2,8	0,6	0,6
		2	2	2	2
Bloque 0406	62	794,5	500,4	4,6	3,8
		5,3	2,6	0,6	0,6
		2	2	2	2
	67	686,6	503,2	2,8	2,6
		4,5	2,7	0,6	0,6
		2	2	2	2

**Tabla A.4:** Resultados de los ensayos de Tracción de las probetas perlíticas.



**Figura A.7:** Curvas tensión-deformación correspondientes a las probetas perlíticas.

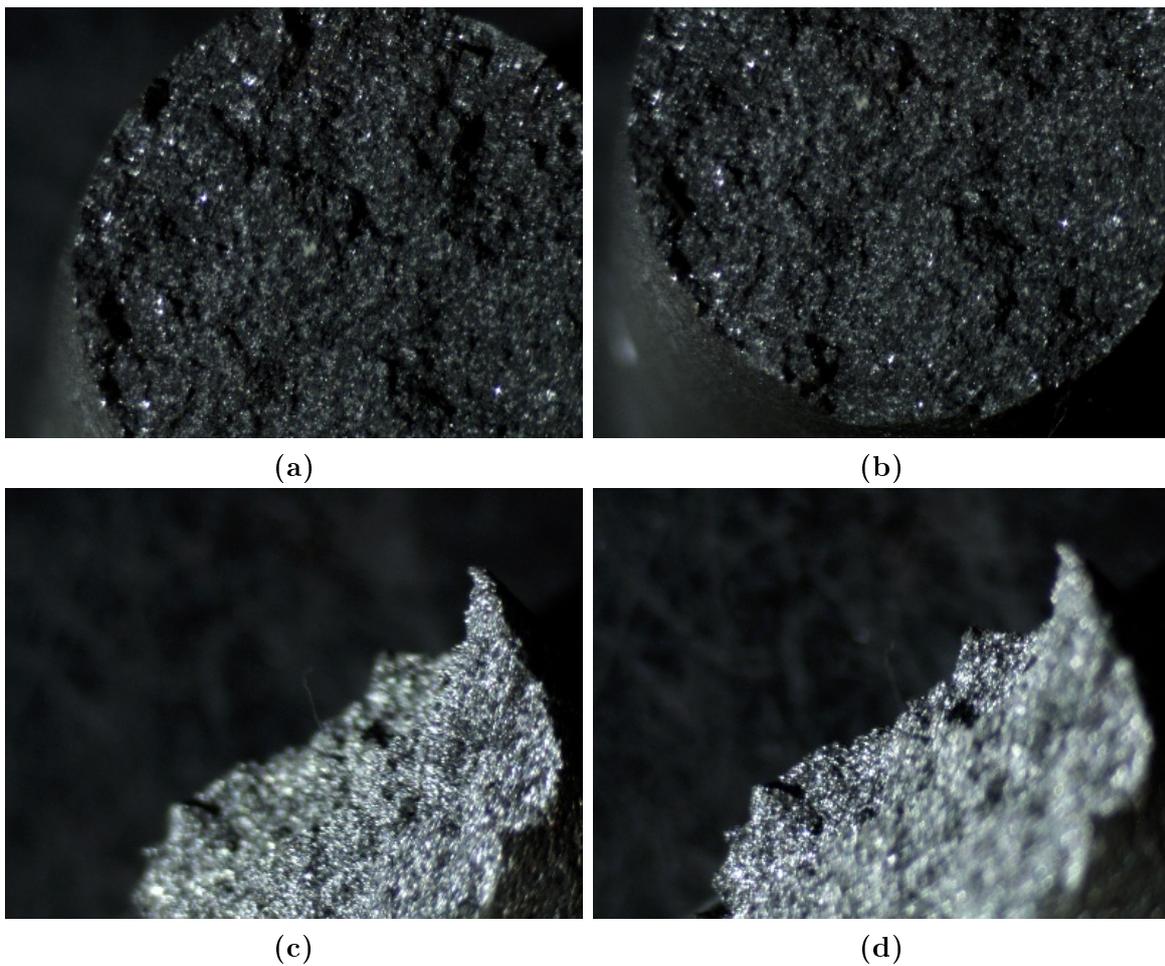
### A.3.2. Fractura de las probetas de tracción

En la Figura A.8 se muestra una fotografía de algunas de las superficies de la zona fracturada de las probetas de tracción. Si bien todas presentan una superficie de fractura cuasi perpendicular a la dirección de aplicación de la fuerza, la estricción aparece más acentuada en las probetas con mayor porcentaje de ferrita.

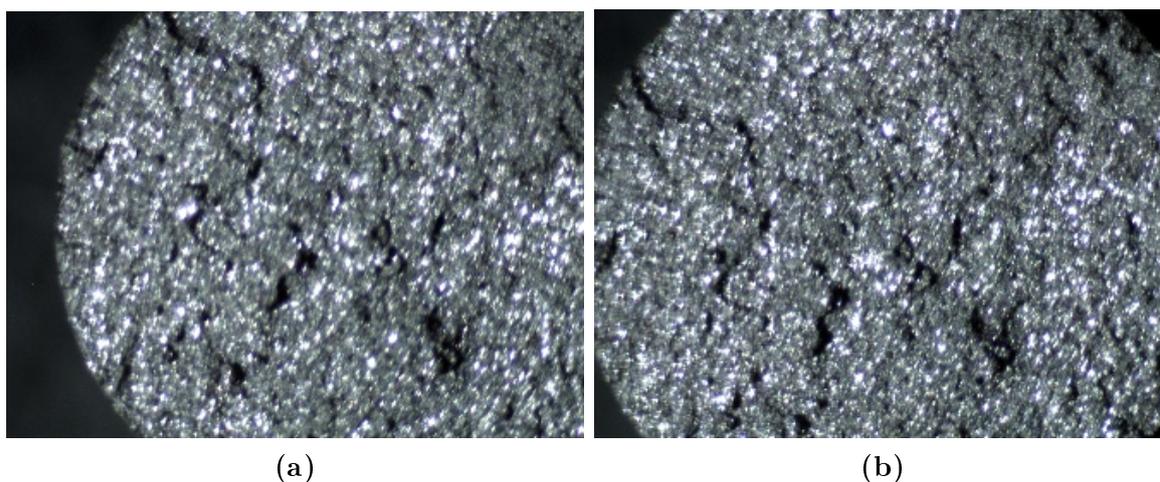


**Figura A.8:** Superficie de fractura de las probetas de tracción.

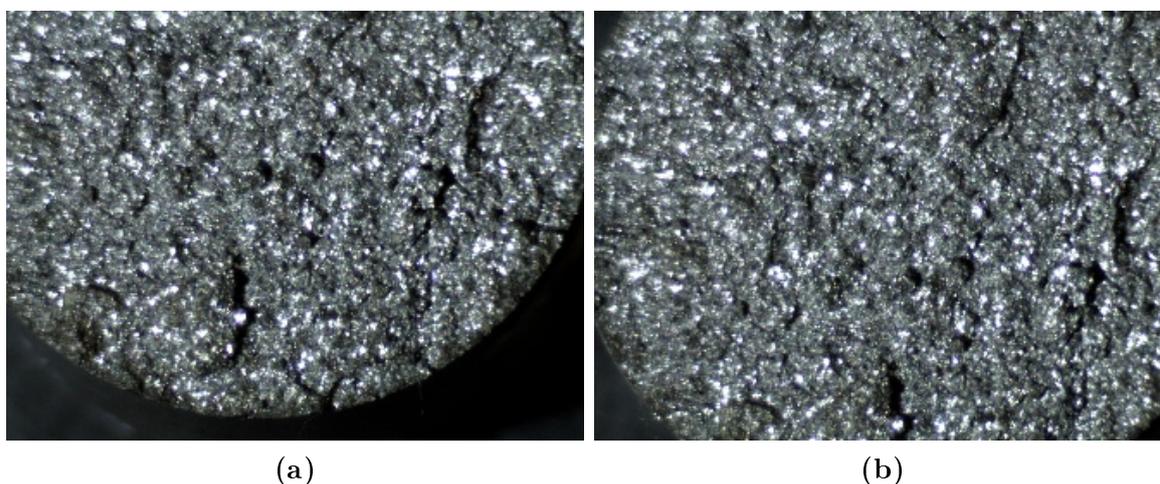
En las Figuras A.9 a A.11 se presentan algunos detalles de las superficies fracturadas obtenidas con una lupa estereoscópica.



**Figura A.9:** Superficie de fractura de la probeta 401 ensayada a tracción.



**Figura A.10:** Superficie de fractura de la probeta 403 ensayada a tracción.



**Figura A.11:** Superficie de fractura de la probeta 406 ensayada a tracción.

### A.3.3. Ensayo de impacto

Al igual que el ensayo de tracción, este ensayo fue llevado a cabo en el INTI-Córdoba. La Metodología Empleada corresponde al procedimiento PE-MET.03.01 redactado según la Norma ASTM E23-12c.

El equipo empleado fue un péndulo de impacto Charpy marca WOLPERT, modelo PW 30/15 K-E número de serie 1968. Este está equipado con péndulos de 300 y 150J. El ensayo se realizó a una temperatura de  $21.6 \pm 0.2^\circ\text{C}$ . Se usó una entalla del tipo A (forma en V) y el tamaño de las probetas fue el estándar (10x10x55mm). El péndulo empleado en los ensayos fue el de 150J. En la Tabla A.5 se muestran los resultados obtenidos.

Muestra	Probeta	Energía absorbida
Bloque 0401	13	9
	14	11
	15	9
Bloque 0402	23	7
	24	10
	25	7
Bloque 0403	33	3
	34	3
	35	3
Bloque 0404	43	3
	44	3
	45	4
Bloque 0405	53	2
	54	3
	55	2
Bloque 0406	63	2
	64	2
	65	2

**Tabla A.5:** Resultados del ensayo Charpy

#### A.3.4. Dureza

Las mediciones se efectuaron en el Laboratorio de Materiales dependiente del IMA-FI-UNSJ según la Norma IRAM-IAS U500-105. El durómetro empleado en las mediciones es el DUROAR RCD-150 (ver Figura A.12).



(a) Equipo

(b) Medición de dureza

**Figura A.12:** Durómetro DUROAR RCD-150.

Las calibraciones del equipo se llevaron a cabo con placas patrón (con certificado de calibración de acuerdo a los procedimientos acreditados en el OAA -Organismo Argentino de Acreditación-) cuyas durezas se indican en la Tabla A.6.

Dureza	Placas patrón	Material	Valor
HRB	Petri	Bronce	$54 \pm 1$
HRC		Acero	$54 \pm 1$

**Tabla A.6:** Dureza de los patrones usados en las calibraciones del durómetro en Rockwell B y C.

Para las coladas 1 y 2 (ferrítica y perlítico-ferrítica) la dureza se determinó en la escala Rockwell B. Para la colada 3 (perlítica) la dureza se midió en la escala Rockwell C. En la Tabla A.7 se muestran los valores obtenidos en la calibración del durómetro.

Escala	Valor	Pesa [kg]	Penetrador	Medición		
				1	2	3
HRC	64,5±1	150	Diamante	63,5	65,5	65
HRB	58,4±1	100	Bolilla 1/8"	58,5	60	59

**Tabla A.7:** Valores obtenidos en la calibración del durómetro DUROAR RCD-150.

Con el fin de determinar si existía influencia en las zonas de extracción de las probetas para la medición de la dureza, se ensayaron muestras extraídas de dos zonas: (i) de la parte calibrada de los bloques Y (indicada en la Figura A.4 entre las zonas i7 e i2); y (ii) de la parte media de los bloques y de las probetas de tracción. A continuación se muestran las probetas junto a los resultados encontrados:

**(i) Probetas extraídas de la parte calibrada de los bloques Y**

La preparación de la superficie de medición se llevó a cabo eliminando los óxidos e impurezas superficiales con un cepillo de cerdas de acero; luego se lavó la superficie a ensayar con agua y detergente y finalmente con alcohol.

En la Figura A.13 se observan dos partes ensayadas; en la misma se ven las im-  
 prontas y se aprecian las condiciones de la superficie sobre las que se llevaron a cabo  
 las mediciones. En la Tabla A.8 se muestran los valores obtenidos.



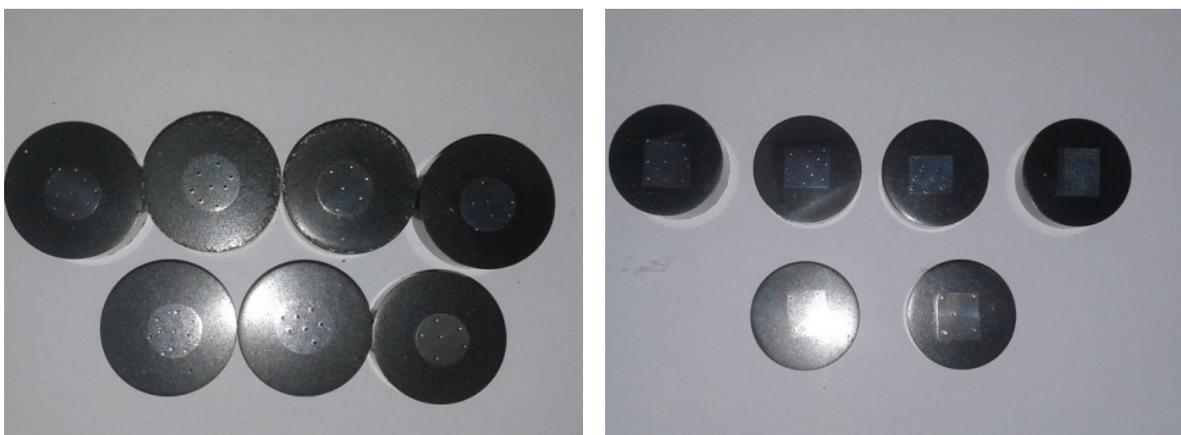
**Figura A.13:** Partes en condiciones *as-cast* para determinación de la dureza.

Bloque	Unidad	Promedio	DesvStd	Unidad	Promedio
401	HRB	86,69	1,25	HB	170
		80,57	2,26		149
402		86,21	3,52		167
		88,05	1,47		174
403		98,61	1,48		235
		97,91	3,13		223
404		96,89	2,86		217
		97,85	1,32		229
405	HRC	22,93	2,57	241	
		22,18	1,89	235	
406		23,77	1,21	248	
		23,28	1,76	248	

**Tabla A.8:** Valores de dureza en muestras *as-cast* (sin preparación metalográfica).

**(ii) Probetas extraídas de la parte media de los bloques y de las probetas de tracción.**

En este caso la dureza se midió sobre muestras incluidas, devastadas y pulidas, como se expone en la Figura A.14.



**(a)** Extraídas de las probetas de tracción

**(b)** Extraídas de la parte media de los bloques Y

**Figura A.14:** Muestras incluidas, devastadas y pulidas para la determinación de la dureza.

Las mediciones en las muestras extraídas de las probetas de tracción corresponden a zonas alejadas de la inestabilidad plástica. Esto se determinó usando un calibre Vernier para verificar que el diámetro de la sección no se encontrara prácticamente modificado con respecto al diámetro de la probeta estándar.

El estado de las muestras ensayadas garantizó una perfecta planitud y una preparación de la superficie acorde a lo recomendado en la Norma ASTM E18-97. Los resultados de este ensayo se indican en las Tablas A.9 y A.10, respectivamente.

Bloque	Parte	Unidad	Promedio	DesvStd	Unidad	Promedio
401	17**	HRB	78,42	11,37	HB	145,41
402	27*		86,28	1,54		169,84
403	37**		91,99	7,35		194,95
404	42*		92,92	1,06		199,6
404	47*		93,08	1,88		205,4
405	52*	HRC	20,80	1,92		230
406	67*		21,5	1,22		234
<i>Resultados de *5 y *10 mediciones</i>						

**Tabla A.9:** Valores de dureza en muestras extraídas de las probetas de tracción.

Bloque	Unidad	Promedio	DesvStd	Unidad	Promedio
401*	HRB	83,48	2,35	HB	160,44
402*		85,43	1,77		166,72
403*		90,51	8,01		187,55
404**		91,04	6,35		190,2
405**	HRC	21,4	1,14		233,44
406*		21,78	0,78		235,68
<i>Resultados de *5 y *10 mediciones</i>					

**Tabla A.10:** Valores de dureza en muestras extraídas de la parte media de los bloques.

### A.3.5. Microdureza

Todas las mediciones se efectuaron según la norma ASTM E92-82. El microdurómetro empleado fue el Shimadzu disponible en el IMA-FI-UNSJ (ver Figura A.15). Las calibraciones se llevaron a cabo con el Bloque Patrón N°739-795 Shimadzu con una carga de 0,2kgf y un tiempo de aplicación de la carga 15s (HMV 689-713), los valores obtenidos se muestran en la Tabla A.11.



**Figura A.15:** Microdurómetro Shimadzu.

Medición	Medición impronta			HV	Media	Repetitividad	Error
	d1	d2	dp				
1	22,75	-	-	716,59	714,19	31,09	13,9
2	22,75	-	-	716,59			13,9
3	22,6	-	-	726,13			22,63
4	23,1	-	-	695,04			8,46
5	22,75	-	-	716,59			13,9

**Tabla A.11:** Calibración del microdurómetro.

En las mediciones en las muestras extraídas de las probetas de tracción, las pesas empleadas en las mediciones fueron de 0,2 y 0,05kgf (la pesa de 0,05kgf se usó para medir la microdureza en la ferrita en la colada 3 y en la perlita en las coladas 1 y 2). Las pesas de 0,05kgf se emplearon para que la impronta fuese pequeña (por el bajo

porcentaje del constituyente presente en cada caso). En todos los casos el tiempo de aplicación de la carga fue de 15s.

A continuación, se presentan los valores de microdureza de la ferrita (Tabla A.12) y de la perlita (Tabla A.13). En ambos casos, los valores presentados corresponden a cinco mediciones.

Número	Bloque	Parte	Promedio		DesvStd	
			Impronta	HV 20	Impronta	HV
1	401	17	42,28	208,50	1,93	18,77
2	402	27	44,33	191,37	3,33	29,46
3	403	37	41,68	219,69	4,86	44,08
4	404	42	41,52	215,76	1,41	15,30
5	404	47	41,94	214,27	3,59	32,98
6	405	52	30,95	253,10	11,22	139,68
7	406	67	31,51	98,38	3,59	31,35

**Tabla A.12:** Microdureza en la ferrita de muestras extraídas de las probetas de tracción.

Número	Bloque	Parte	Promedio		DesvStd	
			Impronta	HV 20	Impronta	HV
1	401	17	33,98	324,18	2,20	37,94
2	402	27	36,21	286,12	2,50	39,48
3	403	37	35,98	289,32	2,39	35,13
4	404	42	32,66	348,41	0,94	20,69
5	404	47	32,65	348,86	1,11	23,07
6	405	52	34,12	319,01	0,80	15,32
7	406	67	16,40	347,74	0,99	41,43

**Tabla A.13:** Microdureza en la perlita de muestras extraídas de las probetas de tracción.

### A.3.6. Microconstituyentes

En la Tabla A.14 se muestran los valores de las fracciones de microconstituyentes medidos en las muestras extraídas de las probetas de tracción. En todos los casos el valor reportado y la desviación estándar asociada corresponde al promedio de cinco mediciones, con excepción de la colada 3 en las probetas de la zona media de las zonas de extracción ya que no existe variabilidad en las fracciones de los constituyentes como puede observarse a partir de un examen macroscópico llevado a cabo a simple vista sobre las imágenes captadas.

Bloque	Parte	Promedio			DesvStd		
		Grafito	Ferrita	Perlita	Grafito	Ferrita	Perlita
401	17	12,29	76,96	10,74	1,9	2,25	3,79
402	27	13,32	76,46	10,20	0,98	1,96	1,71
403	37	12,16	46,52	41,30	1,22	4,01	3,07
404	42	12,58	55,01	32,40	0,87	3,03	3,63
404	47	12,48	38,94	48,56	2,32	5,94	6,51
405	52	10,60	33,57	55,82	1,44	3,23	4,55
405	Parte media	8,7	14,03	77,47	1,39	3,37	3,28
406	67	10,39	16,7	72,81	2,8	5,71	5,14

**Tabla A.14:** Fracciones de microconstituyentes medidos en las muestras extraídas de las probetas de tracción.

### A.3.7. Nodularidad

Se consideraron 10 micrografías extraídas de las probetas de tracción, y se midieron y contabilizaron los nódulos de grafito detectables haciendo uso del software ImageJ, considerando los nódulos con tamaños superiores a  $10\mu m$  -pues partículas de diámetros menores serían inclusiones- y excluyendo aquellos ubicados en los bordes de las micrografías. La salida de estas mediciones consistió en el área y perímetro de cada uno de los nódulos detectados, además del porcentaje de grafito asociado a cada micrografía

analizada.

Se procesaron estos datos aplicando el análisis de áreas de Saltykov, para obtener la distribución de nódulos de grafito por unidad de área y unidad de volumen. Seguidamente se calculó el diámetro promedio y la desviación estándar asociados a la última distribución.

Para la determinación del diámetro máximo empleado en la aplicación del método de Saltykov, se plantearon dos métodos alternativos: asumiendo una esfera de área proyectada y una esfera de perímetro equivalente, siendo el primero el utilizado en los resultados mostrados en este informe, aunque se incluye el valor del diámetro máximo, mínimo y medio para ambos casos, el cual es independiente del número de clases considerado y sólo depende de las mediciones hechas.

Las distribuciones nodulares -similares en todos los casos- se muestran en la Figura A.16 para las probetas de tracción, contemplando quince clases.

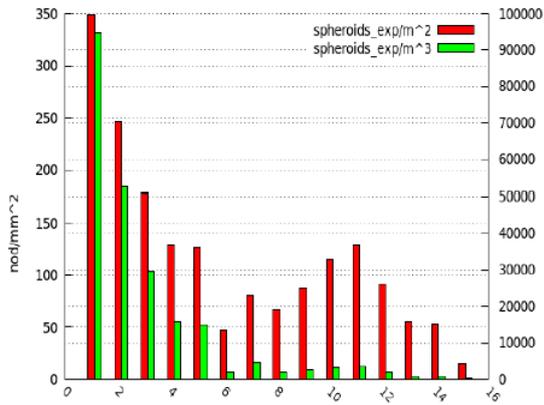


Figura 1: probeta 401-17 - 15 clases

(a)

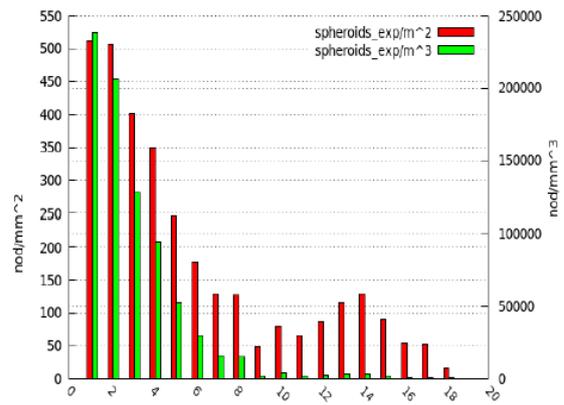


Figura 2: probeta 402-27 - 15 clases

(b)

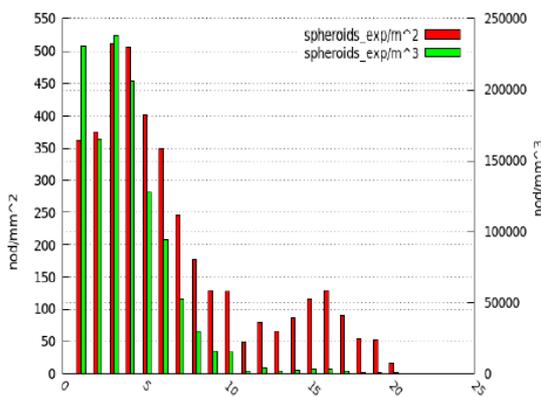


Figura 3: probeta 403-37 - 15 clases

(c)

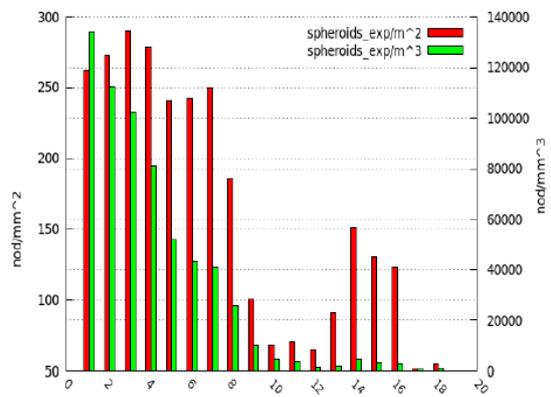


Figura 5: probeta 404-47 - 15 clase

(d)

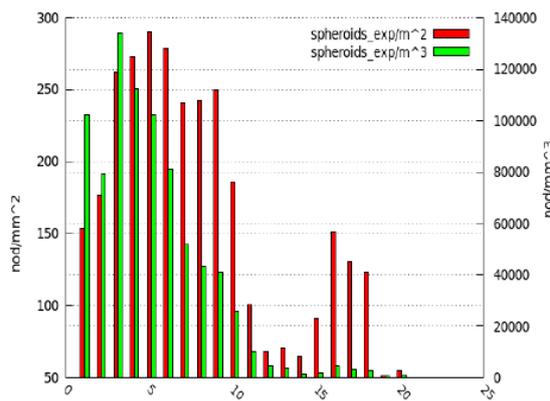


Figura 6: probeta 405-52 - 15 clases

(e)

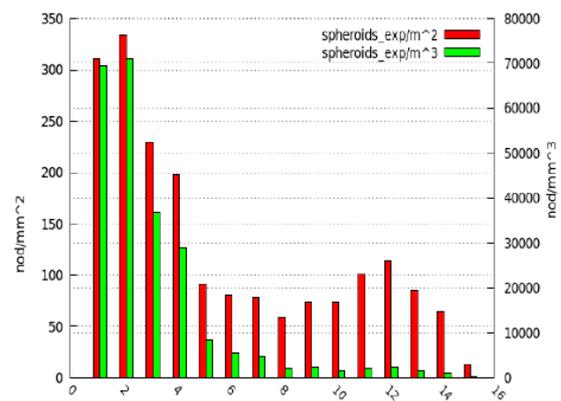


Figura 7: probeta 406-67 - 15 clase

(f)

Figura A.16: Distribuciones de nodularidad contemplando 15 clases.



# Bibliografía

- [1] Samuel, C. J. P. The effect of copper on the eutectoid transformation in ductile iron [tesis doctoral]. *University of Alabama, Tuscaloosa, Estados Unidos*, 2010.
- [2] Lacaze, J., Sertucha, J., Magnusson Åberg, L. Microstructure of as-cast ferritic-pearlitic nodular cast irons. *ISIJ International*, **56**, 1606–1615, 09 2016.
- [3] Hillert, M. The mechanism of phase transformations in crystalline solid. *Inst. Met. Monogr.*, **33**, 231–247, 1969.
- [4] Porter, D. A., Easterling, K. E. Phase Transformations in Metals and Alloys. 2<sup>a</sup> ed<sup>ón</sup>. Chapman & Hall, 1992.
- [5] E. Coates, D. Diffusion controlled precipitate growth in ternary systems: Ii. *Metallurgical and Materials Transactions B-process Metallurgy and Materials Processing Science - METALL MATER TRANS B*, **4**, 1077–1086, 04 1973.
- [6] Zener. *Trans. ASM*, **39**, 915, 1947.
- [7] B. Gilmour, J., Purdy, G., S. Kirkaldy, J. Partition of manganese during the proeutectoid ferrite transformation in steel. *Metallurgical and Materials Transactions B*, **3**, 3213–3222, 12 1972.
- [8] Zhang, G., Heo, Y.-U., Song, E. J., Suh, D.-W. Kinetic transition during the growth of proeutectoid ferrite in fe-c-mn-si quaternary steel. *Metals and Materials International*, **19**, 03 2013.
- [9] F.C. Hull, R. M. The mechanism of phase transformations in crystalline solid. *Trans. ASM*, **30**, 381–421, 1942.

- 
- [10] Zener. The mechanism of phase transformations in crystalline solid. *Trans. AIME*, **167**, 550, 1946.
- [11] Takahashi, M. [tesis doctoral]. *University of Cambridge, Cambridge, UK*, 1989.
- [12] Boudot, A., Gerval, V., Oquab, D., Lacaze, J., Santos, H. The role of manganese and copper in the eutectoid transformation of spheroidal graphite cast iron. *Metallurgical and Materials Transactions A*, **28**, 2015–2025, 01 1997.
- [13] Rivera, G., Boeri, R., A. Sikora, J. Revealing the solidification structure of nodular iron. *Cast Metals*, **8**, 1–5, 03 1995.
- [14] Boeri, R. The solidification of ductile cast iron [tesis doctoral]. *University of British Columbia, Vancouver, Canadá*, 1989.
- [15] A.N., R. Solidificación y gradientes en el líquido i: origen de la ferrita en ojo de buey en hierro dúctil y fundición vermicular. *Suplemento de la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, **S1(3)**, 1379–1388, 2009.
- [16] C. Johnson, W., V. Kovacs, B. The effect of additives on the eutectoid transformation of ductile iron. *Metallurgical Transactions A*, **9**, 219–229, 02 1978.
- [17] Guo, X., Stefanescu, D. Partitioning of alloying elements during the eutectoid transformation of ductile iron. *International Journal of Cast Metals Research*, **11**, 437–442, 03 1999.
- [18] Wessén, M., Svensson, I. Modeling of ferrite growth in nodular cast iron. *Metallurgical and Materials Transactions A*, **27**, 2209–2220, 08 1996.
- [19] Lacaze, J., Wilson, C., Bak, C. Experimental study of the eutectoid transformation in spheroidal graphite cast iron. **23**, 151–163, 08 1994.
- [20] Hillert, M. *Jerkont Ann.*, **141**, 757, 1957.
- [21] Lacaze, J. Reply to the letter to the editor: Regarding the paper “study of the eutectoid transformation in nodular cast irons in relation to solidification micro-

- segregation” a freulon, p de parseval, c josse, j bourdie, j lacaze: Mmta 2016.  
*Metallurgical and Materials Transactions A*, **48**, 02 2017.
- [22] Gerval, V., Lacaze, J. Critical temperature range in spheroidal graphite cast irons.  
*Isij International - ISIJ INT*, **40**, 386–392, 01 2000.
- [23] J.E., R. *AFS Trans.*, **73**, 473–487, 1965.
- [24] Brown, B. F., Hawkes, B. F. *AFS Trans.*, **59**, 381–200, 1951.
- [25] Ekpoom, U., Heine, R. W. *AFS Trans.*, **86**, 281–286, 1978.
- [26] Basso, A., Martinez, R., Antonio Sikora, J. Characteristics of the transformations occurring within the intercritical interval of ductile iron. *Key Engineering Materials*, **457**, 145–150, 12 2010.
- [27] Lacaze, J. Pearlite growth in cast irons : A review of literature data. *International Journal of Cast Metals Research*, **11**, 431–436, 03 1999.
- [28] Al-Salman, S., Lorimer, G., Ridley, N. Partitioning of silicon during pearlite growth in a eutectoid steel. *Acta Metallurgica*, **27**, 1391–1400, 08 1979.
- [29] K. Tewari, S., C. Sharma, R. The effect of alloying elements on pearlite growth.  
*Metallurgical Transactions A*, **16**, 04 1985.
- [30] C. Sharma, R., Purdy, G., S. Kirkaldy, J. Kinetics of the pearlite reaction in fe-c-cr. *Metallurgical Transactions*, **10**, 1129–1139, 08 1979.
- [31] Lacaze, J., Gerval, V. Modelling of the eutectoid reaction in spheroidal graphite fe-c-si alloys. *Isij International - ISIJ INT*, **38**, 714–722, 01 1998.
- [32] Andersson, J.-O., Helander, T., Höglund, L., Shi, P., Sundman, B. Thermo-calc and dictra, computational tools for materials science. *Calphad*, **26**, 273–312, 06 2002.
- [33] B., U. Hardenability concepts with application to steel. *he Met. Soc. of AIME*, **28**, 1977.

- [34] Lacaze, J., Sertucha, J. Effect of cu, mn and sn on pearlite growth kinetics in as-cast ductile irons. **29**, 74–78, 03 2016.
- [35] Bataev, A., V. Stepanova, N., Bataev, I., Kang, Y., A. Razumakov, A. Special features of precipitation of  $\epsilon$ -cu phase in cast irons alloyed with copper and aluminum. *Metal Science and Heat Treatment*, **60**, 09 2018.
- [36] Górný, M., Tyrała, E., Sikora, G., Rogal, L. Identification of mg<sub>2</sub>cu particles in cu-alloyed austempered ductile iron. *Metals and Materials International*, **24**, 95–100, 01 2018.
- [37] Sertucha, J., Larranaga, P., Lacaze, J., Insausti, M. Experimental investigation on the effect of copper upon eutectoid transformation of as-cast and austenitized spheroidal graphite cast iron. *International Journal of Metalcasting*, **4**, 51–58, 12 2010.
- [38] Ishiguro, Y., Ichino, K., Takasugi, H. Copper enrichment around graphite in - added high-strength spheroidal graphite cast iron. *Materia Japan*, **48**, 624–624, 01 2009.
- [39] Zou, Y., Ogawa, M., Nakae, H. Interaction of boron with copper and its influence on matrix of spheroidal graphite cast iron. *ISIJ International*, **52**, 505–509, 01 2012.
- [40] I. Sil'man, G., V. Kamynin, V., A. Tarasov, A. Effect of copper on structure formation in cast iron. *Metal Science and Heat Treatment*, **45**, 254–258, 07 2003.
- [41] Kawano, Y., Yamamoto, K., Inoyama, N. *Imono*, **62**, 510, 1990.
- [42] Briki, J., Ben Slima, S. Influence of manganese content on the dissolution of the fe<sub>3</sub>c iron carbide phase (cementite) during a graphitization anneal of spheroidal graphite cast iron. *Journal of Metallurgy*, **2012**, 05 2012.
- [43] Astm e8 / e8m-16a, standard test methods for tension testing of metallic materials. *West Conshohocken (PA): ASTM International*, **8**, 2016.

- [44] Astm a536-84(2014), standard specification for ductile iron castings. *West Conshohocken (PA): ASTM International*, 2014.
- [45] Ivanova, R., Sha, W., Malinov, S. Differential scanning calorimetry and microscopy study of transformations in ductile cast irons: Part ii. continuous cooling. *Isij International - ISIJ INT*, **44**, 886–895, 01 2004.
- [46] Maria Ghergu, R., Sertucha, J., Thebault, Y., Lacaze, J. Critical temperature range in standard and ni-bearing spheroidal graphite cast irons. *ISIJ International*, **52**, 2036–2041, 01 2012.
- [47] Ohtani, H. The CALPHAD Method, págs. 1061–1090. 2011.
- [48] Schneider, C., Rasband, W., Eliceiri, K. Nih image to imagej: 25 years of image analysis. *Nat Methods*, **9**, 671–675, 2012.
- [49] Maria Ghergu, R., Sertucha, J., Thebault, Y., Lacaze, J. Comportamiento a la segregación de los elementos de aleación usados en fundiciones esferoidales de fabricación comercial. *Jornadas SAM 2000 - IV Coloquio Latinoamericano de Fractura y Fatiga*, págs. 123–130, 08 2000.
- [50] Freulon, A., de Parseval, P., Josse, C., Bourdie, J., Lacaze, J. Study of the eutectoid transformation in nodular cast irons in relation to solidification microsegregation. *Metallurgical and Materials Transactions A*, **47A**, 08 2016.
- [51] Lacaze, J., Torres Camacho, G., Bak, C. Microsegregation in mottled spheroidal graphite cast iron. *International Journal of Cast Metals Research*, **16**, 167–172, 08 2003.
- [52] Friedberg, J., Thornhal, L., Hillert, M. Study of the eutectoid transformation in nodular cast irons in relation to solidification microsegregation. *Jernkontorets Ann.*, **153**, 263–276, 1969.
- [53] Lacaze, J. Discussion on “stable eutectoid transformation in nodular cast iron:

- Modeling and validation". *Metallurgical and Materials Transactions A*, **48**, 07 2017.
- [54] D. Carazo, F., Dardati, P., Celentano, D., Godoy, L. Stable eutectoid transformation in nodular cast iron: Modeling and validation. *Metallurgical and Materials Transactions A*, **48(A)**, 63–75, 01 2017.
- [55] García, L. N., Carazo, F. D., Dardati, P. M. The transition from stable to metastable system and its relation with the ferrite halo extension in sg cast irons. *International Journal of Cast Metals Research*, **31** (4), 209–221, 2018.
- [56] D. Carazo, F. Regarding the paper “stable eutectoid transformation in nodular cast iron: Modeling and validation”\*. *Metallurgical and Materials Transactions A*, **48**, 1–2, 07 2017.
- [57] D. Carazo, F., Dardati, P., Celentano, D., Godoy, L. Stable eutectoid transformation in nodular cast iron: Modeling and validation. *Metallurgical and Materials Transactions A*, **47(A)**, 2625, 2016.
- [58] Wenbang, G., Guodong, C., Gangyu, X. Calculation of carbon content of austenite during heat treatment of cast irons. *China Foundry*, **7**, 02 2010.
- [59] Gerval, V., Siclari, R., Lacaze, J. Modelling continuous cooling transformation diagrams of spheroidal graphite cast irons. *International Journal of Cast Metals Research*, **11**, 477–482, 05 1999.
- [60] A Razumakov, A., V Stepanova, N., Bataev, I., Lenivtseva, O., Iu Riapolova, I., I Emurlaev, K. The structure and properties of cast iron alloyed with copper. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, **124**, 012136, 04 2016.
- [61] I. Silman, G., V. Kamynin, V., V. Goncharov, V. On the mechanisms of copper effect on structure formation in cast iron. *Metal Science and Heat Treatment*, **49**, 387–393, 07 2007.

- [62] Mehl, R. F., Hagel, W. C. On the mechanisms of copper effect on structure formation in cast iron. *Prog. Met. Phys.*, **6**, 74, 1956.
- [63] Dardati, P., A. Godoy, L., Celentano, D. Microstructural simulation of solidification process of spheroidal-graphite cast iron. *Journal of Applied Mechanics-transactions of The Asme - J APPL MECH*, **73**, 11 2006.
- [64] Rivera, G. Estructura de solidificación de fundiciones de hierro con grafito esferoidal [tesis doctoral]. *Univesidad Nacional de Mar del Plata (INTEMA), Mar del Plata, Argentina*, 2000.
- [65] Oldfield, W. A quantitative approach to casting solidification, freezing of cast iron. *Trans. Am. Soc. Met.*, **59**, 945–961, 1966.
- [66] R. Howell, P. The pearlite reaction in steels mechanisms and crystallography. *Materials Characterization - MATER CHARACTER*, **40**, 227–260, 04 1998.
- [67] A Design Engineer's Digest of Ductile Iron. Sorelmetal, 2010.
- [68] Stefanescu, D. Classification and basic metallurgy of cast iron. ASM International, Metals Handbook, 1990.
- [69] Iacoviello, F., Bartolomeo, O. D., Cocco, V. D., Piacente, V. Damaging micromechanisms in ferritic–pearlitic ductile cast irons. *Materials Science and Engineering*, 2008.



# Publicaciones asociadas y presentaciones en Congresos

1. Garcia, L.N., Carazo, F.D., Dardati, P.M. The transition from stable to metastable system and its relation with the ferrite halo extension in SG cast irons. *Int. J. Cast Met. Res.*, 2017, in press.
2. Carazo, F.D., Garcia, L.N., Celentano, D.J. Metastable Eutectoid Transformation in Spheroidal Graphite Cast Iron: Modeling and Validation. *Metals*, 8(7), 550, 2018.
3. Garcia, L.N., Carazo, F.D. Determination of PLE/NPLE transition boundaries for ferrite growth in FeCSi system: application to decomposition of austenite in spheroidal graphite cast irons. CALPHAD XLVII conference, Querétaro, México.

