

1.- Introducción.

La descomposición de la cementita en ferrita y grafito, conocida como grafitización, puede ocasionar fallas o agrietamiento en los aceros de alto carbono laminados en frío, así como el deterioro de las propiedades mecánicas del mismo, principalmente en su resistencia y ductilidad.

Durante el procesado de cintas delgadas de acero de alto carbono se ha encontrado la precipitación de carbono o grafitización al someterlas a recocidos intermedios de ablandamiento.

FISACERO S.A. es una empresa mexicana con desarrollo de nuevos productos, uno de los cuales es la lámina de acero de alto carbono rolada en caliente, para ser laminada en frío a espesores muy pequeños, involucrando grandes reducciones y varios recocidos intermedios. Esta compañía encontró dificultades para producir lámina rolada en frío a espesores de 0.14 mm, debido al fenómeno de grafitización.

En el presente trabajo de Tesis Doctoral, se investiga la cinética de dicho fenómeno, estableciendo las principales variables que afectan al mismo, para poder controlarlas de tal forma que se reduzca al máximo la grafitización, ya que ésta perjudica enormemente las propiedades mecánicas de las cintas.

Con el desarrollo de la Tesis Doctoral, primeramente se resuelve el problema de la empresa, determinando las condiciones óptimas del proceso que eliminen la grafitización, disminuyendo la cantidad de material rechazado, y a la vez se establece un plan sistemático para investigar los efectos de las diferentes variables que intervienen en dicho proceso.

El material rechazado alcanzaba el 100 % al momento de realizar el corte de las cintas, lo que representaba un rechazo de 12 toneladas/mes de cinta terminada de 0.14 mm de espesor por 19, 12.7 y 9.52 mm de ancho. La metodología que se estableció fué la de identificar primeramente el defecto de la grafitización de las cintas, y después relacionar el defecto con las variables del proceso que eran la cantidad de deformación en frío, y la temperatura y el tiempo de recocido.

Con el presente trabajo se redujo el rechazo debido a grafitización al 0 %.

2.- Grafitización.

2.1.- Diagrama Fe - C.

Cualquier estudio sobre la constitución y estructura de aceros y fundiciones debe partir del diagrama de equilibrio hierro-carbono. Muchas de las características básicas de este sistema influyen en el comportamiento de los aceros. El diagrama Fe - C provee las bases para construir el conocimiento tanto en aceros al carbono, como en la inmensa variedad de aceros aleados.

Primeramente debe ser señalado que el diagrama de equilibrio normal realmente representa el equilibrio metaestable entre el hierro y el carburo de hierro (cementita). La cementita es metaestable, y el verdadero equilibrio debe estar entre el hierro y el grafito.

El grafito está presente en las fundiciones de hierro (2 - 4 %C en peso), usualmente es difícil de obtener este equilibrio de fases en los aceros (0.03 - 1.5 %C en peso). Por lo tanto, el equilibrio metaestable entre el hierro y el carburo de hierro debe ser estudiado por su relevancia en el comportamiento de la mayoría de los aceros ⁽¹⁾.

El mayor campo de la fase de hierro γ (austenita), comparado con el de hierro α (ferrita), refleja la mayor solubilidad del carbono en el hierro γ , con un valor máximo alrededor del 2 %C en peso a 1147°C. Esta alta solubilidad del carbono en el hierro γ es de extrema importancia en el tratamiento térmico, ya que mediante el tratamiento de disolución en la región γ seguido por un enfriamiento rápido a temperatura ambiente, permite que se forme una solución sólida sobresaturada de hierro y carbono.

El campo de la fase de hierro α está severamente restringido, con una máxima solubilidad de carbono de 0.02 % a 723 °C, así en el intervalo de carbono encontrado en los aceros de 0.05 a 1.5 %, el hierro α está normalmente asociado con el carburo de hierro de una u otra forma. Similarmente el campo de la fase δ está muy restringido entre 1390 y 1534°C, y desaparece completamente cuando el contenido de carbono alcanza el 0.5 % (Figura 2.1).

Existen varios puntos críticos en el diagrama que son importantes desde los puntos de vista básico y práctico. Primeramente se tiene la temperatura A_1 a la cuál se presenta la reacción eutécticoide a 723°C en el diagrama binario. En segundo lugar está la temperatura A_3 , donde la ferrita se transforma a

austenita, en el hierro puro esto sucede a 910°C , pero la temperatura de transformación va disminuyendo a medida que aumenta el contenido de carbono. El tercer punto es A_4 donde la austenita se transforma a ferrita δ siendo 1390°C para el hierro puro, misma que se incrementa a medida que aumenta el contenido de carbono. El punto A_2 es el punto de Curie, donde el hierro cambia de la condición ferromagnética a la paramagnética. Esta temperatura es de 769°C para el hierro puro, sin involucrar cambio en la estructura cristalina.

Los puntos A_1, A_3 y A_4 son detectados fácilmente por análisis térmico o dilatometría durante los ciclos de enfriamiento y calentamiento, observándose algo de histéresis. Consecuentemente pueden obtenerse tres valores para cada punto, A_c para calentamiento del francés *chauffage*, A_r para enfriamiento del francés *refroidissement* y A_e para *equilibrio*. Debe hacerse notar que los valores de A_c y A_r son sensibles a las velocidades de calentamiento y enfriamiento, así como a la presencia de elementos aleantes.

La gran diferencia en la solubilidad del carbono entre la austenita y la ferrita conduce al rechazo del carbono como carburo de hierro en las fronteras del campo de la fase γ . La transformación del hierro γ a hierro α ocurre por medio de una reacción eutectoide, en aceros con $0.8\% \text{ C}$, la cuál desempeña un papel primordial en el tratamiento térmico⁽¹⁾.

La temperatura eutectoide es de 723°C y la composición es de $0.80\% \text{ C}$. Durante el enfriamiento lento de aleaciones que contienen menos de $0.80\% \text{ C}$, se forma ferrita hipoeutectoide a partir de la austenita en el intervalo de 910 a 723°C con enriquecimiento de carbono de la austenita residual, a 723°C la austenita remanente conteniendo ahora $0.8\% \text{ C}$, se transforma a perlita, que es una mezcla laminar de ferrita y carburo de hierro (cementita).

En austenita con 0.8 a $2.06\% \text{ C}$ enfriada lentamente en el intervalo de temperaturas de 1147 a 723°C se forma primeramente la cementita disminuyendo el contenido de carbono en la austenita hasta llegar a 723°C , aquí la austenita que contiene $0.8\% \text{ C}$ se transforma a perlita.

Los aceros con menos de $0.8\% \text{ C}$ son aleaciones hipoeutectoides con ferrita y perlita como los principales constituyentes. Las fracciones relativas de volumen son determinadas por la regla de la palanca, la cual establece que a medida que se incrementa el contenido de carbono, el porcentaje en volumen de la perlita se incrementa, hasta llegar al 100% a la composición eutectoide. Por arriba de $0.8\% \text{ C}$ la cementita llega a ser la fase hipereutectoide, precipitando en las fronteras de grano de la matriz austenítica.

Las fases de ferrita, cementita y perlita son entonces los principales constituyentes de la microestructura de los aceros al carbono que han sido sujetos a velocidades de enfriamiento relativamente lentas para evitar la formación de fases metaestables.

En el presente trabajo se realiza un estudio de la cinética de precipitación de grafito o grafitización en aceros de alto contenido de carbono AISI 1095 y 1075, cuya microestructura inicial es de perlita laminar en la materia prima, y de carburos esferoidizados en una matriz de ferrita en las muestras que fueron sometidas a una deformación en frío y un recocido subsecuentes. Por lo tanto es importante describir en ésta sección la transformación de perlita laminar, a carburos esferoidizados en una matriz ferrítica.

Una estructura esferoidizada, que consta de partículas de cementita aproximadamente esféricas, en una matriz de ferrita, puede ser obtenida por diversas rutas en las que se involucra como etapa final, al calentamiento a temperaturas por debajo de A_1 , pero cercanas a ella.

Los tratamientos térmicos de esferoidización son importantes en la práctica porque sus estructuras son deseadas frecuentemente en los aceros de medio y alto carbono para dar maquinabilidad, formabilidad, o para desarrollar una estructura adecuada para tratamientos de endurecimiento subsecuentes. También la esferoidización de la perlita puede acontecer inadvertidamente en aceros que operan por largos períodos de tiempo a temperaturas elevadas ⁽²⁾.

La grafitización secundaria o formación de grafito por tratamiento térmico, se presenta algunas veces junto con la esferoidización, cuando los aceros son sometidos a un recocido subcrítico. Esto sucede debido a que la cementita es una fase metaestable, mientras que el grafito es la forma termodinámicamente estable del carbono.

2.2.- Esferoidización de la perlita laminar.

En estructuras laminares de perlita, la gran área interfacial entre la ferrita y la cementita sugiere, a primera vista, que una estructura con una menor área, como las esferas de cementita en una matriz de

ferrita, deberán ser más estables. En base a esto, debe esperarse que la esferoidización de las láminas de cementita suceda durante el recocido subcrítico. De hecho las laminas esferoidizan como se esperaba, pero a una velocidad extremadamente lenta, aún a temperaturas cercanas a A_1 ⁽²⁾.

La principal desventaja de recocer los aceros a temperaturas subcríticas es que toma tiempos muy largos para esferoidizar los carburos por completo⁽³⁻⁴⁾. Esto también fué señalado por Chattopadhyay⁽⁵⁾, el cuál encontró que se toma 700 horas el tener una estructura completamente esferoidizada, en un acero al carbono cercano al eutectoide con un espaciado interlaminar de $1 \mu\text{m}$. Sin embargo, han sido desarrollados procedimientos especiales de tratamientos térmicos para acelerar el proceso de esferoidización, calentando y enfriando lentamente el acero a través de la temperatura de transformación⁽⁶⁾.

Miura⁽⁷⁾ aplicó el método del ciclo térmico y concluyó que la esferoidización rápida obtenida por ésta técnica, es debida a la descomposición de la cementita de la perlita en varias posiciones, y a la precipitación de esferas finas de cementita en la ferrita proeutectoide. El también señaló que la velocidad de esferoidización puede ser incrementada al decrecer el espaciado interlaminar de la perlita, pero esto no parece ser muy alentador como lo señala Chattopadhyay⁽⁸⁾ en otro trabajo, concluyendo que el espaciado interlaminar, aún cuando difiera por un factor de del orden de 10, tiene poco efecto en la rapidez de esferoidización.

Chattopadhyay y Sellars⁽⁹⁾ encontraron que en las primeras etapas de la esferoidización se involucra la siguiente secuencia de eventos:

- 1.- Las placas de Cementita se rompen en intervalos más o menos regulares por el crecimiento de los canales en las placas, hasta que placas pequeñas con una relación de forma (largo/ancho) de alrededor de 8 son producidas.
- 2.- La relación de forma de los fragmentos de las placas se reduce progresivamente a un valor de uno, así los fragmentos de las placas se transforman en esferas.
- 3.- El diámetro promedio de las esferas se incrementa por la eliminación de las esferas más pequeñas y por el crecimiento de las más grandes (coalescencia).

La secuencia de estos eventos a temperaturas menores y mayores es la misma, pero el tiempo requerido para alcanzar un grado de esferoidización determinado, se relaciona logarítmicamente con la temperatura como lo muestra la Figura 2.2 ⁽²⁾.

La rapidez de esferoidización está relacionada inversamente con el espaciamiento interlaminar de la perlita, pero éste efecto es pequeño, resultando una variación por un factor de 2 para el intervalo del espaciamiento interlaminar encontrado en la práctica (Figura 2.3)⁽²⁾.

La presencia de cualquier constituyente proeutectoide no afecta la velocidad de esferoidización, esto es que el contenido de carbono no tiene efecto. Sin embargo, otros elementos aleantes tienen efectos menores como es la práctica de desoxidación, por ejemplo los aceros calmados al aluminio esferoidizan a velocidades más rápidas a comparación de los aceros calmados al silicio⁽²⁾.

Muchas de las partículas de cementita esferoidizada están localizadas en las fronteras de grano ferrítico, lo que detiene la migración y crecimiento de las fronteras de grano.

Una inspección minuciosa de las partículas de cementita localizadas en las fronteras de grano⁽⁹⁾ muestra que algunas tienen forma angular, y sólo las partículas localizadas dentro de los granos son razonablemente circulares en sección, lo cual indica una verdadera forma esférica.

Las partículas que están dentro de los granos son esféricas, porque esta forma tiene la mínima área superficial y, por lo tanto, la mínima energía de superficie. Sin embargo, la forma de una partícula localizada en las fronteras de grano es modificada por las fuerzas de tensión superficial en las fronteras entre las dos fases diferentes, cementita y ferrita.⁽¹⁰⁾

La esferoidización de la perlita afecta las propiedades mecánicas, generalmente reduciendo la resistencia e incrementando la ductilidad. La dureza no comienza a disminuir hasta que la primera etapa de la esferoidización ha sucedido en una gran proporción de las colonias de perlita, pero después crece progresivamente con la secuencia de esferoidización, hasta que se haya desarrollado un sistema de esferas uniformes, después de esto permanece constante. En aceros de 0.1 %C Samuels⁽²⁾ obtuvo una dureza mínima de 140 HV, mientras que la dureza mínima en aceros de 0.8 %C fué de 180 HV.

La dureza de aceros con éste tipo de estructura está determinada principalmente por la matriz ferrítica, la cuál es afectada ligeramente por la velocidad de enfriamiento desde la temperatura A_1 , ya que ésta velocidad determina la cantidad de carbono retenido en solución sólida en la ferrita.

Sin embargo la presencia de las esferas de cementita aumenta la dureza ligeramente, en proporción a la fracción en volumen presente ⁽²⁾.

La velocidad de esferoidización es afectada grandemente por la deformación, ya sea previa o durante el calentamiento⁽²⁾. La deformación plástica previa al calentamiento, tiene un efecto significante tanto en el mecanismo, como en la cinética de esferoidización. En este caso la primera etapa se elimina, ya que las placas de cementita tienden a romperse inmediatamente en partículas con relación de forma (largo/ancho) cercana a uno⁽²⁾. La deformación previa también afecta la cinética, acelerando el proceso por ordenes de magnitud como se ilustra en la figura 2.2.

Samuels⁽²⁾ encontró que la dureza de materiales deformados en frío, sometidos a tratamientos de esferoidización a 650 °C a diferentes intervalos de tiempo, se incrementó al aumentar el porcentaje de reducción en el proceso de laminado, pero en todos los casos la dureza cayó a un valor próximo al del material normalizado, después de un corto tiempo a 650°C. Esta caída en la dureza se debe a la recristalización de la matriz ferrítica, la cuál determina la dureza del material.

Algunas veces se ha encontrado que la cementita no solamente es esferoidizada cuando los aceros son calentados por largos períodos de tiempo a temperaturas subcríticas, sino que también es reemplazada por nódulos de grafito de forma irregular. Este fenómeno es conocido como grafitización secundaria⁽²⁾, el cuál será descrito a continuación.

2.3.- Grafítización en aleaciones hierro-carbono.

El grafito es la forma termodinámicamente más estable del carbono en el sistema hierro-carbono, por estar en un equilibrio estable en cambio la cementita se encuentra en equilibrio metaestable⁽⁴⁷⁾. Sin embargo, la cinética y factores mecánicos favorecen la formación de compuestos, como la cementita, durante la solidificación y el enfriamiento subsecuentes. Sólo en aleaciones que tengan altas concentraciones de carbono (fundiciones), particularmente en presencia de silicio, y enfriadas lentamente desde el estado líquido, o en aleaciones sujetas a un tratamiento térmico apropiado (recocido subcrítico), estará presente el carbono libre en forma de grafito. En estas aleaciones usualmente se especifica la forma del grafito por medio de un adjetivo, así los términos de grafito primario y grafito secundario indican el origen de la fase, mientras que su morfología se define como hojuelas de grafito, rosetas de grafito, grafito explotado, grafito vermicular, grafito nodular, grafito esferoidal y grafito interdendrítico⁽²⁾.

Además, la especificación A 247-67 de la A.S.T.M.⁽¹¹⁾ reconoce 5 diferentes distribuciones (A a E), 7 diferentes formas (I a VII), y 8 tamaños diferentes de grafito en las fundiciones. De acuerdo al Metals Handbook⁽¹²⁾, el grafito tipo "A" tiene forma de hojuelas, el tipo "B" hojuelas en forma de roseta, el tipo "C" hojuelas de diferentes tamaños, el tipo "D" hojuelas interdendríticas y el tipo "E" hojuelas interdendríticas con orientación preferencial.

Generalmente en las aleaciones hierro-carbono, particularmente en los aceros, el carbono forma carburos metaestables. El estado estable de grafito y ferrita es raro en aceros, y está usualmente restringido a las fundiciones de hierro, ya que el estado estable requiere de un cierto potencial para la descomposición de los carburos (soluciones saturadas).

Cuando el grafito proviene de la descomposición de los carburos al someter la aleación a un tratamiento térmico subcrítico, por largos períodos de tiempo, se le conoce con el nombre de grafito secundario⁽²⁾.

La formación del grafito secundario se presenta en 3 etapas:⁽¹³⁾

- 1.- Descomposición de la cementita.
- 2.- Difusión del carbono libre dentro de la ferrita.
- 3.- Precipitación del grafito de acuerdo a un proceso de nucleación y crecimiento en sitios privilegiados.

La nucleación se lleva a cabo sobre la interfase ferrita-cementita, y en carburos pequeños en las fronteras de grano; la velocidad de crecimiento de los nódulos está controlada por la velocidad de difusión del carbono, desde el carburo hacia el grafito, y la velocidad de disolución del carburo.

Durante el proceso de grafitización la dureza decrece progresivamente hasta un valor considerablemente menor, en comparación del que se tiene en las muestras sin grafitizar (Fig. 2.4)⁽²⁾.

En distintos aceros al carbono la cementita se revierte hacia su forma termodinámicamente más estable, sin embargo la cinética de la reacción varía en algunos ordenes de magnitud para los diferentes aceros, debido a que es afectada por muchos factores, siendo los más importantes los siguientes:⁽²⁾

1.- *Práctica de desoxidación del acero.* Los aceros no desoxidados son altamente resistentes a la grafitización. Los aceros desoxidados, especialmente los tratados con aluminio, son susceptibles a la grafitización, siendo éste el factor de mayor importancia.

2.- *Temperatura de calentamiento.* La grafitización aparece a una velocidad máxima en el intervalo de temperaturas de 600 a 700°C, y no se presenta por arriba de la temperatura A_1 , a menos que estén presentes núcleos previos de grafito.

3.- *Tratamiento térmico previo.* Los aceros endurecidos por tratamiento térmico son considerablemente más susceptibles a la grafitización que los aceros en condición de normalizado, y los aceros endurecidos tienden a ser más susceptibles al aumentar la temperatura de austenización utilizada en el tratamiento térmico. Sin embargo algunas veces la susceptibilidad aumenta sólo hasta una cierta temperatura de austenización y después decrece.

4.- *Atmósfera de calentamiento.* Se ha reportado que la grafitización es más rápida en atmósferas ligeramente oxidantes, que en atmósferas neutras o fuertemente oxidantes. Es común encontrar que las capas superficiales de materiales calentados en una atmósfera fuertemente oxidante, grafitizan mucho menos que en el interior de las muestras. Esto no se debe a la decarburización porque las capas superficiales eventualmente grafitizan. Los factores que controlan la profundidad de la capa resistente a la grafitización son complejos, e incluyen la historia térmica previa de las muestras. En la sección 2.4 se describe el efecto de la atmósfera sobre la grafitización.

5.- *Composición.* Todos los aceros al carbono son susceptibles a la grafitización. Aparte del efecto que tienen el aluminio y el silicio, como se mencionó en la práctica de desoxidación, el nitrógeno, el fósforo y el molibdeno tienen un efecto ligero al estabilizar los carburos, haciéndolos más resistentes a la grafitización. El manganeso y el cromo tienen efectos fuertemente estabilizantes. El fenómeno es muy sutil, ya que en aceros de composición aparentemente similar se pueden mostrar diferencias marcadas en el comportamiento de grafitización⁽²⁾.

6.- *Deformación plástica.* Una deformación previa de un acero recocido puede promover la grafitización, este efecto también es bastante complejo⁽²⁾, por lo que su efecto se describe en la sección 2.4.4.

7.- *Espesor de la muestra.* Las muestras delgadas grafitizan más rápidamente que las muestras gruesas.

En algunas ocasiones, por razones no conocidas aún, el grafito precipita en forma de cadenas en vez de nódulos. El grafito con ésta forma tiene un efecto mucho más severo en las propiedades mecánicas, que el grafito nodular. Samuels⁽²⁾ presenta un caso en el que se forman cadenas de grafito adyacentes a grietas de temple en una muestra que ha sido calentada en vacío a 2 Pa (0.015mm de Hg). En las regiones lejanas a las grietas, se forman nódulos normales. Los arreglos de cadenas de grafito se han encontrado también en zonas adyacentes a la soldadura de tubos de líneas de vapor de alta presión. Cuando se forman las cadenas de grafito adyacentes a la soldadura, tienden a concentrarse en una zona correspondiente a la isoterma de A_1 de la zona afectada por el calor de la soldadura, constituyendo un plano de debilidad en el material⁽²⁾.

La grafitización a temperaturas subcríticas involucra la secuencia de solución de la cementita, difusión del carbono y precipitación del grafito. Supuestamente algún tipo especial de núcleo debe estar presente en la etapa crítica de precipitación del grafito, pero la naturaleza de estos núcleos aún no es conocida⁽²⁾.

Existe una disputa por definir donde están localizados los núcleos, si en las interfases de ferrita-cementita, o en las fronteras de grano ferrítico. Al parecer esta última es la más probable, ya que un exceso de aluminio añadido en la desoxidación, es segregado preferencialmente a las fronteras de grano de la ferrita, y el oxígeno remanente en el acero puede entonces difundir más rápidamente a lo largo de las fronteras de grano, oxidando así al aluminio para formar partículas de alúmina. Esta fina dispersión de alúmina

puede entonces proveer los sitios de nucleación heterogénea del grafito, particularmente en las fronteras de grano.⁽¹⁴⁾

Anteriormente se mencionó que la grafitización no se presenta a temperaturas por arriba de A_1 en los aceros con contenido normal de silicio (0.1 a 0.2%). Sin embargo en aceros hipereutectoides que contienen más de 0.3% de silicio existe grafitización en los recocidos prolongados a temperaturas mayores de A_1 , alrededor de 850°C. La tendencia a que suceda la grafitización está entonces también determinada por el contenido de silicio⁽¹⁵⁾.

2.3.1.- Grafitización en fundiciones de hierro.

El fenómeno de la grafitización comenzó a estudiarse primeramente en las fundiciones de hierro blancas, ya que al someterlas a un tratamiento térmico la cementita se descomponía en ferrita y grafito, obteniéndose las fundiciones maleables. La cinética de grafitización se estudió desde 1926 con la construcción de curvas del porcentaje de grafito vs. tiempo a temperatura constante, teniendo una forma sigmoideal⁽¹⁶⁾. La grafitización comenzaba lentamente y su velocidad se iba incrementando con el tiempo en un intervalo y, cuando la grafitización alcanzaba un valor del 50 % de transformación, la velocidad decrecía al aumentar el grado de transformación con el tiempo hasta completarse la conversión de la cementita en ferrita y grafito.

A partir de aquí diversos autores estudiaron el proceso de grafitización en cuanto a:

- I.- Modelos teóricos de grafitización.
- II.- Ecuaciones aplicables al modelo de grafitización.
- III.- Determinación de los mecanismos que controlan la grafitización.
- IV.- Desviaciones de los modelos de nucleación y crecimiento por diferentes mecanismos (Difusión del carbono en la austenita, difusión del silicio y del hierro en la austenita, y solución de los carburos).
- V.- Sitios preferenciales de nucleación del grafito y tipos de grafito encontrados.

I.- Modelos teóricos de grafitización.

El modelo de grafitización más completo fué desarrollado por Schwarts⁽⁶⁾ desde 1926, quien describió en forma empírica las curvas que correlacionan el contenido de grafito con el tiempo, las cuales estaban determinadas por la velocidad de migración del carbono en el hierro, 15 años después determinó por procedimientos matemáticos que la grafitización involucraba 4 reacciones diferentes:

- 1.- La disociación de la cementita.
- 2.- La solución del carbono que resultaba de la disociación de la cementita en la matriz de hierro.
- 3.- La migración del carbono que se encuentra en solución hacia sitios de nucleación o cristalización.
- 4.- La cristalización del carbono (nucleación y crecimiento).

Estas 4 reacciones constituyen a lo que el llamó la grafitización compuesta. En la figura 2.5 se muestra la velocidad de grafitización, involucrando a las 4 reacciones antes mencionadas, como una función de la relación grafito/carbono disponible, también se observan las 3 etapas de la grafitización siendo la primera de 0.00 a 0.524, la segunda de 0.524 a 0.972 y la tercera de 0.972 a 1.0 de la relación de grafito/carbono disponible.

Por medio de razonamiento matemático mostró que al principio de la primera etapa de la grafitización, la curva de porcentaje de grafito contra tiempo estaba determinada por la velocidad de cristalización del grafito o por la velocidad de solución de la cementita; en la segunda etapa estaba determinada por la velocidad de migración o por la velocidad de disociación, siendo la velocidad más lenta la que controla el proceso de grafitización (figuras 2.5 y 2.6). Supuso que el grafito crecía en forma de esferas, rodeado de una zona libre de cementita.

Burke y Owen⁽⁷⁾ propusieron un modelo en el que el crecimiento de nódulos de grafito, en la primera etapa de la grafitización, se llevaba a cabo por la difusión del carbono a través de la austenita. En el modelo supusieron que los nódulos de grafito en crecimiento eran esféricos, que la velocidad de nucleación por unidad de volumen era constante a medida que la grafitización avanzaba, la cementita se disolvía y mantenía una concentración constante de carbono en la austenita, y la distancia de difusión "L"

permanecía constante. Estudiaron la cinética de la primera etapa de grafitización en aleaciones hierro-carbono-silicio, obteniendo las curvas de grafitización en el intervalo austenítico, por medio de dilatometría en muestras calentadas al vacío. Ellos encontraron que el período de incubación y el tiempo total para la primera etapa de grafitización, decrecían logarítmicamente al incrementarse la temperatura, siendo paralelas las curvas obtenidas (Figura 2.7). También encontraron una relación lineal entre el logaritmo del tiempo de grafitización y el logaritmo del contenido de silicio.

Birchenall y Mead⁽¹⁸⁾ estudiaron la velocidad de crecimiento del grafito en fundiciones de hierro en el intervalo de temperaturas de 811 a 1004°C. Calcularon las velocidades de crecimiento de los nódulos de grafito en las fundiciones de hierro por medio de un modelo de crecimiento de esferas de grafito rodeadas por una capa de austenita, a través de la cuál el carbono y el hierro difundían. El carbono era suministrado por una mezcla de cementita-austenita en el borde externo de la capa. Las velocidades de crecimiento calculadas a partir de la difusión del carbono se ajustaron con los valores medidos, pero las velocidades basadas en la autodifusión del hierro eran muy bajas en comparación con los valores experimentales, por lo que fué evidente que la reacción no esperaba por la creación de huecos para el crecimiento del grafito, por lo que se sugirió un mecanismo de deformación plástica.

Burke⁽¹⁹⁾ presentó para aleaciones Fe-C-Si de alta pureza, las ecuaciones que relacionaban el radio de un nódulo de carbono con el tiempo de recocido durante la primera etapa de la grafitización, para cada uno de los posibles mecanismos que controlaban la grafitización, mismas que fueron comparadas con las curvas experimentales de crecimiento. Encontró evidencia metalográfica que mostraba a los nódulos de grafito creciendo dentro de una capa de austenita, y en el interior de ella existía una mezcla de cementita y austenita, por lo que las etapas involucradas fueron:

- 1).- Solución de la cementita.
- 2).- Transporte de los átomos de carbono a través de la austenita.
- 3).- Transferencia de los átomos de carbono de la austenita hacia la red de grafito.
- 4).- Difusión de los átomos de hierro y silicio, alejándose del nódulo en crecimiento.

Para determinar cuál era el proceso más lento, se calcularon las velocidades de crecimiento suponiendo que cada uno de los mecanismos era el que controlaba el proceso, y se compararon los resultados con los datos experimentales. Se discutió la relación entre las curvas experimentales de crecimiento, y las que daban la fracción de grafitización como función del tiempo.

Burke y Almond⁽²¹⁾ confirmaron experimentalmente la hipótesis planteada en un trabajo anterior de Burke⁽²⁰⁾ en donde se sugirió que la forma y distribución de la cementita y el grafito eran factores importantes en la determinación del proceso que controlaba la grafitización, ya sea la solución de la cementita, o bien la difusión del carbono en la austenita.

La distribución de la cementita eutéctica en una fundición blanca podía ser variada por la velocidad de solidificación, en tanto que el número de nódulos de grafito podía ser incrementado por medio de tratamientos térmicos anteriores a la grafitización, en los que el templado desde la austenita era particularmente efectivo.

II.- Ecuaciones aplicables a los modelos de grafitización.

Schwartz⁽¹⁶⁾ mostró por razonamiento matemático que cerca del origen (1ª etapa), la curva de porcentaje de grafito vs. tiempo, en las fundiciones blancas, estaba determinada por la velocidad de nucleación del grafito o por la velocidad de solución de la cementita. En la zona intermedia (2ª etapa) la velocidad de migración o la velocidad de solución podían llegar a ser efectivas, y en la 3ª etapa, estaba determinada por la disociación de los carburos. Desarrolló las ecuaciones para construir las curvas de porcentaje de grafito transformado vs. tiempo en las diferentes etapas de la grafitización, para las reacciones de solución, disociación, migración y cristalización (nucleación).

De acuerdo a Christian⁽²²⁾ las transformaciones con leyes de crecimiento parabólico obedecen la curva del tipo Avrami: $X = 1 - \exp(-Kt^n)$ en donde X es la fracción transformada, t es el tiempo y el coeficiente K varía con la temperatura en la forma: $K = K_0 \exp(-Q/RT)$ siendo Q la energía de activación del proceso. El valor del exponente n de la ecuación de Avrami dependerá del mecanismo que esté controlando la reacción total.

Burke y Owen⁽¹⁷⁾ encontraron que la grafitización isotérmica en aleaciones Fe-C-Si de alta pureza, se lleva a cabo de acuerdo con la ecuación:

$$Y = 1 - \exp\left(-\frac{t}{K}\right)^n \quad (2.1)$$

donde Y es la fracción transformada, t es el tiempo y el valor de n es de 4 en promedio e independiente de la temperatura y composición, Figura 2.8.

Además, las curvas isotérmicas obtenidas sobre un intervalo de temperaturas y composiciones, pueden ser sobrepuestas desplazando el origen de la escala del tiempo. La constante K tenía una relación exponencial con la temperatura de la forma:

$$\frac{1}{K} = C_2 \exp\left(-\frac{Q_k}{RT}\right) \quad (2.2)$$

Graficando los datos experimentales obtenidos de log(K) vs (1/T), se calcularon los valores de las energías para la grafitización $Q_k = 284.64$ KJ/mol (68 Kcal/mol), para la nucleación $Q_N = 330.69$ KJ/mol (79 Kcal/mol) y para el crecimiento $Q_G = 263.71$ KJ/mol (63 Kcal/mol).

Birchenall y Mead⁽¹⁸⁾ encontraron que el crecimiento de los nódulos de grafito en fundiciones de hierro, en el intervalo de 811 a 1004°C, seguía una ley parabólica del tipo:

$$R_1^2 = t \frac{2 D (C_2 - C_1)}{(C_0 - C_1) \left(1 - \sqrt[3]{\frac{C_\infty - C_2}{C_0 - C_1}}\right)} \quad (2.3)$$

donde: R_1 = diámetro interno de la capa

C_1 = Concentración de carbono en la austenita en R_1

C_2 = Concentración de carbono en la austenita en R_2

C_∞ = Concentración de carbono en la matriz

C_0 = Concentración de carbono en la partícula de grafito

D = Coeficiente de difusión.

t = tiempo.

Burke⁽¹⁹⁾ presentó las ecuaciones que relacionaban el radio de un nódulo de grafito con el tiempo de recocido durante la primera etapa de la grafitización, para cada uno de los mecanismos que controlaban la misma y fueron comparadas con las curvas experimentales de crecimiento para aleaciones Fe-C-Si de alta pureza. Encontró la ecuación general de crecimiento:

donde $b = (n-1)/3$, y n es el exponente de la ecuación 2.1.

$$R_1 = k_R t^b \quad (2.4)$$

Para el caso en que la velocidad de crecimiento radial de un nódulo aislado fuera controlada por la velocidad de solución de la cementita, utilizó la ecuación del tipo lineal:

$$\frac{dR_1}{dt} = \left(\frac{R_2}{R_1} \right)^2 \frac{S}{\rho - C_1} = \beta \quad (2.5)$$

donde β es una constante.

En éste caso los valores de b y n fueron de 0.5 y 2.5 respectivamente.

Sin embargo en las primeras etapas de la grafitización, el proceso de crecimiento era controlado por la difusión siguiendo una ley parabólica en la que los valores de b y n fueron de 1 y 4 respectivamente.

Burke⁽²⁰⁾ estudió la cinética de la 1ª etapa de la grafitización en fundiciones blancas comerciales, comparando la ecuación (2.1) aplicable en fundiciones blancas de alta pureza donde $n = 4$, y la ecuación:

$$\frac{Y}{1 - Y} = K_1 t^m \quad (2.6)$$

la cuál tomaba en cuenta el contacto entre nódulos de grafito adyacentes durante su crecimiento. Comparó los valores obtenidos de n y m , los cuáles fueron muy parecidos, estando en los intervalos de 1.2 a 1.7 y de 1.5 a 2.9, por lo que se observó que el considerar el factor de contacto entre los nódulos, casi no afectaba a los exponentes n y m .

Comparó los resultados obtenidos en fundiciones comerciales y en aleaciones Fe-C-Si de alta pureza, encontrando valores de n de 1.2 a 2.9 en fundiciones blancas comerciales, y 4 en aleaciones Fe-C-Si de alta pureza.

Burke y Almond⁽²¹⁾ utilizaron la ecuación (2.1) para confirmar experimentalmente la hipótesis planteada en un trabajo anterior de Burke⁽²⁰⁾ en donde se sugirió que la forma y distribución de la cementita y el grafito eran factores importantes en la determinación del proceso que controlaba la grafitización, ya sea la solución de la cementita, o bien la difusión del carbono en la austenita.

Se partió de 4 diferentes microestructuras, variando la velocidad de enfriamiento de la colada y aplicando un tratamiento térmico posterior, así se obtuvieron inicialmente 4 muestras diferentes:

A = Muestra colada en molde permanente, con un pretemplado

B = Muestra colada en molde permanente

C = Muestra colada en molde de arena, con un pretemplado

D = Muestra colada en molde de arena

Los valores obtenidos de n se presentan en la tabla 2.1.

Temperatura °C	Muestra A	Muestra B	Muestra C	Muestra D
893	4.93	3.77	3.48	3.22
925	5.68	4.98	3.32	2.97
940	5.32	4.18	3.48	2.89

Tabla 2.1.- Valores de n obtenidos por Burke y Almond⁽²¹⁾.

El efecto del pretemplado y el de aumentar la velocidad de enfriamiento, fué el de incrementar el valor de n , ya que se incrementaba el número de nódulos, sin cambiar el área interfacial en la cementita eutéctica.

III.- Determinación de los mecanismos que controlan la grafitización.

Schwartz⁽¹⁶⁾ mostró por razonamiento matemático que cerca del origen (1ª etapa), la curva de porcentaje de grafito vs. tiempo, en las fundiciones blancas, estaba determinada por la velocidad de nucleación del grafito o por la velocidad de solución de la cementita. En la zona intermedia (2ª etapa) la velocidad de migración o difusión del carbono a través de la austenita, controlaba el proceso, y en la 3ª etapa, la curva estaba determinada por la disociación de los carburos.

Christian⁽³²⁾ resume en la tabla 2.2 los valores de n que pueden ser obtenidos en varias situaciones experimentales y puede observarse que el valor de n depende del mecanismo que esté controlando la reacción, tanto para procesos controlados por la interfase, como los controlados por difusión.

a) Cambios polimórficos, precipitación discontinua, reacciones eutectoides, crecimiento controlado por la interfase, etc.

Condiciones	valor de n
Velocidad de nucleación en aumento	mayor de 4
Velocidad de nucleación constante	4
Velocidad de nucleación decreciente	3 - 4
Velocidad de nucleación cero	3
Nucleación en los bordes de grano después de saturación	2
Nucleación en las fronteras de grano después de saturación	1

b) Crecimiento controlado por difusión.

Condiciones	valores de n
Todas las formas creciendo desde dimensiones pequeñas, velocidad de nucleación en aumento	mayor de 2.5
Todas las formas creciendo desde dimensiones pequeñas, velocidad de nucleación constante	2.5
Todas las formas creciendo desde dimensiones pequeñas, velocidad de nucleación decreciendo	1.5 a 2.5
Todas las formas creciendo desde dimensiones pequeñas, velocidad de nucleación cero	1.5
Crecimiento de partículas de volumen inicial apreciable	1 a 1.5
Ahujas y placas de dimensiones finitas, pequeñas en comparación con su separación	1
Engrosamiento de cilindros largos (Ahujas)	1
Engrosamiento de placas muy grandes	0.5
Precipitación en dislocaciones	0.66

Tabla 2.2- Valores de n en la ley cinética de crecimiento parabólico de Avrami.

Burke y Owen⁽¹⁷⁾ encontraron que la velocidad de crecimiento disminuía continuamente con el tiempo (Figuras 2.9 Y 2.10), supusieron una velocidad de crecimiento y una distancia de difusión constantes, por lo que su modelo fué una aproximación. Pensaron que la difusión del silicio o del hierro alejándose desde los nódulos de grafito era el proceso que controlaba la primera etapa de la grafitización en aleaciones Fe-C-Si de alta pureza, basados en los valores obtenidos de la energía de activación de la grafitización de 284.64 KJ/mol, y del exponente $n = 4$, ya que la energía de autodifusión del hierro era de 309.76 KJ/mol, y la del silicio de 322.32 KJ/mol. Esto no lo afirmaron en forma categórica, ya que en ese tiempo no se contaba con los suficientes datos de difusión exactos.

Birchenall y Mead⁽¹⁸⁾ propusieron una ecuación del tipo parabólico que describía el radio de un nódulo de grafito en función del tiempo, suponiendo que el crecimiento estaba controlado por un mecanismo de difusión. Compararon los valores calculados de las constantes de crecimiento de la ecuación, con los valores medidos, y en el caso de la difusión del carbono ambos fueron muy similares, en cambio en el caso de la autodifusión del hierro los valores obtenidos fueron muy bajos por lo que desecharon el mecanismo de la autodifusión del hierro. Concluyeron que la velocidad de difusión del carbono en austenita controlaba el proceso de grafitización.

Burke⁽¹⁹⁾ presentó las ecuaciones que relacionaban el radio de un nódulo de grafito con el tiempo de recocido, durante la primera etapa de la grafitización, considerando los posibles mecanismos que controlaban la grafitización, y las comparó con las curvas experimentales de crecimiento.

Discutió la relación entre las curvas experimentales de crecimiento, y las que dan la fracción de grafitización como función del tiempo. A partir de éstas consideraciones concluyó que en las aleaciones Fe-C-Si de alta pureza, la velocidad de disolución de la cementita determinaba la velocidad de crecimiento del grafito, excepto en el inicio de la primera etapa de la reacción donde la difusión del carbono controlaba el crecimiento del nódulo. En el primer caso se tiene un crecimiento lineal en el que $n = 4$, mientras que en el segundo se tiene un crecimiento parabólico en el que $n = 2.5$.

Burke⁽²⁰⁾ estudió la cinética de la 1ª etapa de la grafitización en fundiciones blancas comerciales, y encontró que el valor de n en ellas iba de 1.2 a 2.9, mientras que el valor de n para aleaciones Fe-C-Si

de alta pureza fué de 4. Concluyó que en las fundiciones blancas comerciales, la velocidad de crecimiento del grafito durante la 1ª etapa de grafitización estaba controlada por un proceso de difusión, en contraste con las aleaciones de alta pureza en las que la solución de la cementita era el proceso dominante.

Burke y Almond⁽²¹⁾ confirmaron experimentalmente la hipótesis planteada en un trabajo anterior de Burke⁽²⁰⁾ en donde se sugirió que la forma y distribución de la cementita y el grafito, eran factores importantes en la determinación del proceso que controlaba la grafitización, ya sea la solución de la cementita, o bien la difusión del carbono en la austenita. Los resultados fueron consistentes con el crecimiento controlado por la solución de la cementita ($n = 4$, crecimiento lineal), cuando el número de nódulos de grafito era alto y el área interfacial de la cementita era pequeña. También fueron consistentes con el crecimiento controlado por difusión, cuando el número de nódulos era reducido y el área interfacial de la cementita era grande.

IV.- Desviaciones de los modelos de nucleación y crecimiento por diferentes mecanismos.

(Difusión del carbono en la austenita, difusión del silicio y del hierro en la austenita, y solución de los carburos).

En los modelos de grafitización propuestos, algunas veces los resultados experimentales no estaban de acuerdo con los valores calculados, por lo que los autores proponían desviaciones de los mecanismos que controlaban el proceso de grafitización.

Burke y Owen⁽¹⁷⁾ encontraron que en las curvas de nucleación experimentales, el número de nódulos aumentaba con el tiempo en forma lineal, alcanzaba un máximo y después decrecía (Figura 2.11), lo cuál indicaba que había una redisolución de los carburos más pequeños después de un cierto tiempo, también encontraron que la velocidad de nucleación aumentaba con el contenido de silicio y con la temperatura de recocido. Estas consideraciones no se plantearon en el modelo inicialmente, ya que se consideraban constantes las velocidades de nucleación y crecimiento. Detectaron que la velocidad de crecimiento no permanecía constante, sino que decrecía continuamente con el tiempo y aumentaba al aumentar la temperatura del recocido y el contenido de silicio.

En el modelo propuesto se consideró que los precipitados de grafito deberían ser esferas distribuidas al azar y de tamaños discretos, lo cuál no se cumplió al observar que los nódulos observados no eran completamente esféricos, y que la distribución no era al azar sino que había sitios preferenciales de nucleación en la interfase austenita-grafito. Tampoco se consideró el efecto de contacto entre los nódulos vecinos que crecían. Todos estos factores provocaron discrepancias entre los valores calculados y los medidos. Al calcular la energía de activación de grafitización, y compararla con la energía de activación de la difusión del carbono en la austenita, concluyeron que éste último mecanismo no podía controlar la grafitización y supusieron que la difusión del silicio y el hierro alejándose de la interfase de grafito controlaban el proceso. En cuanto al valor de n de la ecuación (2.1) utilizada en su modelo, encontraron que los valores teórico y experimental eran casi idénticos ($n = 4$) siguiendo un crecimiento lineal.

Birchennall y Mead⁽¹⁸⁾ calcularon la velocidad de crecimiento de nódulos de grafito en fundiciones de hierro, basados en un modelo en el que las esferas de grafito estaban rodeadas por una capa de austenita a través de la cuál difundían el carbono y el hierro. El carbono era suministrado por una mezcla de austenita-cementita en la zona externa de la capa. Las velocidades calculadas para la difusión del carbono eran muy parecidas a los valores medidos experimentalmente, pero las velocidades basadas en la autodifusión del hierro fueron muy bajas, por lo que éste último mecanismo fué excluido. Para que los nódulos de grafito crecieran, los átomos de hierro deberían de difundir hacia otros lugares, lo cuál no se encontró, por lo que propusieron un mecanismo de deformación plástica en el que una presión hidrostática, originada por el cambio de volumen de la grafitización, tendía a disminuir el transporte del carbono y a incrementar el del hierro. Concluyeron que el mecanismo que controlaba la grafitización en el intervalo austenítico era la difusión del carbono a través de la capa de austenita que rodeaba al nódulo de grafito.

Burke⁽¹⁹⁾ determinó experimentalmente en aleaciones Fe-C-Si de alta pureza el valor de n de la ecuación (2.1) siendo éste de 4. De aquí concluyó que la velocidad de solución de la cementita controlaba la velocidad de crecimiento del grafito, excepto en las etapas muy tempranas de la reacción, donde controlaba la difusión. Después explicó que esta desviación en las etapas muy tempranas de la grafitización podría deberse a que la velocidad de nucleación se incrementaba muy rápidamente en estas

etapas (Figura 2.12), o a que hubiera una desviación en la geometría de los precipitados esféricos.

Después el mismo Burke⁽²⁰⁾ encontró que en las fundiciones comerciales estudiadas la grafitización estaba controlada por un proceso de difusión del carbono, mientras que en las aleaciones Fe-C-Si de alta pureza estaba controlada por la solución de los carburos. Para explicar esta diferencia de comportamiento propuso que la cantidad de carbono provista por la solución de la cementita dependía de su área superficial, la cuál estaba gobernada por su forma y distribución, y por el contenido de carbono de la aleación y del carburo. También planteó que el flujo difusional era función de la distancia de difusión, que en el caso de la grafitización dependía del número y tamaño de los nódulos presentes.

Posteriormente Burke y Almond⁽²¹⁾ confirmaron el planteamiento hecho por Burke⁽²⁰⁾ en un trabajo anterior, encontrando que el exponente n en la ecuación de la grafitización isotérmica dependía de la forma y distribución de la cementita, y del número de nódulos de grafito, los cuales estaban determinados por la historia térmica de la aleación en cuanto a velocidad de enfriamiento de la fundición y temple previo. Los resultados fueron consistentes con el crecimiento controlado por la solución de la cementita ($n = 4$; crecimiento lineal), cuando el número de nódulos era alto y el área interfacial de la cementita era pequeña, y fue consistente con el crecimiento controlado por difusión cuando el número de nódulos era reducido y el área interfacial era grande ($n = 5$; crecimiento parabólico).

V.- Sitios preferenciales de nucleación del grafito y tipos de grafito encontrados.

La mayoría de los autores que estudiaron la grafitización en fundiciones de hierro encontraron que los sitios preferenciales de nucleación eran la interfase austenita-cementita^(16,17,21), las inclusiones como el sulfuro de manganeso⁽¹⁶⁾ y las de óxido de silicio⁽¹⁷⁾, y algunos defectos como grietas y poros que estuvieran presentes desde el inicio de la grafitización. En cuanto a la forma del grafito precipitado la mayoría encontró que eran nódulos casi esféricos^(16,17), mientras que otros autores encontraron que tenían forma irregular.

2.3.2.- Grafitización en aceros.

El tema de grafitización en aceros ha sido estudiado por diversos autores con el fin de describir la fenomenología que se presenta en aceros que han sido expuestos a temperaturas subcríticas en el intervalo de 500 a 700 °C, durante tiempos que van desde pocas horas hasta días y meses. En estas condiciones algunos aceros presentan una precipitación de grafito, la cuál puede deteriorar las propiedades mecánicas del acero, y llegar a ocasionar fallas catastróficas⁽¹³⁾.

En los aceros la grafitización se presenta a temperaturas comprendidas dentro del intervalo de la ferrita, en cambio en las fundiciones se presenta en el intervalo de la austenita, siguiendo un proceso térmicamente activado de nucleación y crecimiento similar al de las fundiciones.

Los principales puntos de estudio en el fenómeno de la grafitización que la literatura reporta son:

- I.- Modelos teóricos de grafitización.
- II.- Ecuaciones aplicables al modelo de grafitización.
- III.- Determinación de los mecanismos que controlan la grafitización.
- IV.- Desviaciones de los modelos de nucleación y crecimiento por diferentes mecanismos.
- V.- Sitios preferenciales de nucleación del grafito y tipos de grafito encontrados.

I.- Modelos teóricos de grafitización.

Brown⁽²⁴⁾ mencionó que la grafitización subcrítica de la cementita que se presentaba en los aceros de alto carbono, seguía los mismos principios de la grafitización en fundiciones, a pesar de la diferencia en el contenido de carbono y silicio entre ellos.

Rosen y Taub⁽²⁷⁾ describieron a la grafitización en aceros como una reacción de nucleación y crecimiento en la cuál se formaba un núcleo estable de grafito que crecía a expensas de los carburos que lo rodeaban, a temperatura constante. Estos carburos se disolvían para suministrar el carbono a los núcleos de grafito en crecimiento.

Harris, Whiteman y Quarrell⁽²⁸⁾ encontraron en aleaciones Fe-C-Si que los nódulos de grafito estaban envueltos por ferrita, y éstos crecían por la disolución de la cementita en la superficie externa de la capa de ferrita, y por la difusión del carbono hacia los nódulos. Así dividieron a la grafitización en diferentes etapas, las cuales podían controlar la velocidad del proceso en alguna parte de la reacción o a lo largo de toda ella.

Dividieron a la grafitización en las siguientes etapas:

- 1).- Disolución de la cementita.
- 2).- Difusión del carbono a través de la ferrita.
- 3).- Nucleación del grafito.
- 4).- Autodifusión del hierro, para dar espacio para el crecimiento del grafito.
- 5).- Difusión de los elementos sustitucionales como el silicio, alejándose del nódulo de grafito en crecimiento.
- 6).- Cuando las etapas 4 y 5 no son lo suficientemente rápidas, la matriz puede deformarse plásticamente para dar espacio para el crecimiento de los nódulos de grafito.

Higgins y Jeminson⁽²⁹⁾ compararon los resultados obtenidos en el crecimiento con los calculados por un modelo teórico de una capa de ferrita libre de carburos alrededor del nódulo de grafito en crecimiento, limitado por un agregado de ferrita y carburos, encontrando una representación razonable de la grafitización en un acero con 0.78 %C, mientras que en el acero con 0.17 %C hubo una mayor discrepancia entre los valores experimentales y los teóricos.

II.- Ecuaciones aplicables al modelo de grafitización.

Rosen y Taub⁽²⁷⁾ encontraron que la cantidad de grafito producido a temperatura constante seguía una curva sigmoideal del tipo:

$$Y = 1 - \exp(-K t^n) \quad (2.7)$$

donde n es el exponente de la reacción y K es una constante.

Determinaron las curvas de nucleación y crecimiento del grafito en muestras sometidas a diferentes tratamientos térmicos previos a la grafitización. Todas las muestras fueron templadas inicialmente desde 830 °C y se dividieron en tres grupos:

- 1.- Muestras con estructura de martensita inicial, las cuales fueron recocidas entre 575 y 700°C en el dilatómetro a diferentes tiempos, hasta obtener una grafitización completa.
- 2.- Muestras templadas con tratamiento previo en vacío a 650 °C por 6, 12, 18, 24 y 30 horas, para obtener una estructura libre de nódulos de grafito. Después fué grafitizada a 650°C el tiempo suficiente hasta obtener una grafitización completa.
- 3.- Muestras templadas con tratamiento previo a 500 °C durante 20,47,70 y 93 horas para producir núcleos de grafito previos al recocido de grafitización final a 650°C.

Establecieron que el exponente n de la ecuación dependía del mecanismo que estuviera controlando el proceso, y variaba de 1.5 a 3 en el intervalo de temperaturas de 575 a 700 °C. En las muestras del grupo 1 se obtuvo un valor de $n = 2$ a todas las temperaturas, en las muestras del grupo 2 el valor de n cambió y se incrementó al aumentar el tiempo del recocido previo en vacío. En las muestras del grupo 3 el valor de n disminuyó al aumentar los tiempos de permanencia en el tratamiento previo de nucleación de grafito.

Harris, Whiteman y Quarrell⁽²⁹⁾ estudiaron la grafitización en aleaciones Fe-C-Si (0.62 a 2.55 %C y 1.73 a 2 %Si) en el intervalo de temperaturas subcríticas de 550 a 725 °C y el efecto de núcleos de grafito preexistentes sobre la forma del diagrama de transformación isotérmica (T.T.T.) de la grafitización, midiendo en forma separada las velocidades de nucleación y crecimiento. Los diagramas T.T.T. construidos mostraron un comportamiento de curva en forma de C en las muestras centrales del lingote, mientras que en las de superficie se eliminó la nariz de la curva debido a la existencia de núcleos previos de grafito o de otros elementos extraños, como es el caso en aceros sucios.

Encontraron que la reacción de grafitización obedecía la ecuación (2.1) con un valor de n cercano a 3. La ecuación encontrada para el crecimiento fué del tipo parabólico:

$$\frac{R_1^2}{t} = A \exp\left(-\frac{Q_G^*}{RT}\right) \quad (2.8)$$

y calcularon la energía de activación del crecimiento siendo ésta $Q_G^* = 129.76$ KJ/mol (31 Kcal/mol). Como el valor de A variaba con la solubilidad y ésta con la temperatura, tuvieron que corregir la ecuación de crecimiento quedando de la forma:

$$\frac{R_1^2}{t} = B (C_2 - C_1) \exp\left(-\frac{Q_G'}{RT}\right) \quad (2.9)$$

siendo $Q_G' = 146.51$ KJ/mol (35 Kcal/mol) en las muestras del borde del lingote.

Higgins y Jeminson⁽²⁹⁾ estudiaron el papel del Al, Si y Ni en la grafitización de aceros con 0.15 %C previamente normalizados en el intervalo de temperaturas de 300 a 700 °C y compararon sus resultados con un acero de alto carbono (0.78 %C). Las mediciones de la velocidad de crecimiento indicaron que seguían una ecuación parabólica del tipo:

$$d_n^2 = K t \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (2.10)$$

donde d_n es el diámetro del nódulo de grafito, t es el tiempo de recocido, Q es la energía de activación aparente, R es la constante de los gases, T es la temperatura absoluta y K es una constante independiente de la temperatura.

Para el acero con 0.78 %C encontraron una buena relación entre los valores experimentales y los teóricos, aunque hubo una diferencia en las energías de activación experimental 117.20 KJ/mol (28 Kcal/mol) y teórica 146.51 KJ/mol (35 kcal/mol). En el caso de los aceros con con 0.17 %C hubo una mayor discrepancia entre los valores experimentales y teóricos siendo éstos de 67 a 134 KJ/mol (16 a 22 Kcal/mol) para la energía de activación experimental y de 134 KJ/mol (32 Kcal/mol) para la energía de activación teórica.

Sueyoshi y Suenaga⁽³³⁾ estudiaron la reacción de grafitización a temperaturas subcríticas en una aleación Fe-C producida por la carburización de hierro puro hasta 0.50 %C, y un número de aceros aleados hipoeutectoides.

La grafitización en aceros hipoeutectoides aleados obedeció la ecuación (2.1) de Johnson-Mehl, donde el exponente de reacción n tuvo un valor cercano a 2.5. Las energías de activación obtenidas por el método de cruce y corte fueron de 166 a 193 KJ/mol (39.64 a 46.09 Kcal/mol) considerando la dependencia de la temperatura del número de nódulos de grafito. Las ecuaciones utilizadas en éste método fueron:

$$\frac{dY}{dt} = k_G f(Y) \quad (2.11)$$

donde:

$$k_G = AN \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (2.12)$$

y la ecuación:

$$\ln(t_Y N) = C + \frac{Q}{RT} \quad (2.13)$$

Graficando $\ln(t_{0.5} N)$ vs. $1/T$ se obtuvo el valor de Q a partir de la pendiente de la recta obtenida, siendo $t_{0.5}$ el tiempo de recocido para obtener una grafitización del 50 % y N el número de nódulos de grafito por mm^3 .

III.- Determinación de los mecanismos que controlan la grafitización.

Brown⁽²⁴⁾ obtuvo las curvas de crecimiento en aceros con 1 %C, para 5 temperaturas siendo éstas casi parabólicas lo que parecía indicar que el proceso era controlado por difusión, sin embargo, la velocidad de difusión del carbono desde el carburo hacia el grafito y la velocidad de solución del carburo estaban involucradas en el control de la velocidad de crecimiento de los nódulos individuales. Construyó un diagrama T.T.T. de la grafitización encontrando un máximo en la velocidad de grafitización a 640 °C, tanto en la de nucleación como en la de crecimiento debido a la competencia entre las velocidades de disolución de los carburos y la de difusión del carbono, por un lado, y la velocidad de esferoidización por el otro. Ambos fenómenos se incrementaban con la temperatura, pero a bajas temperaturas las bajas

velocidades de disolución y difusión controlaban la grafitización, mientras que a altas temperaturas predominaba la velocidad de esferoidización resultando en ambos casos una menor velocidad de grafitización que a temperaturas intermedias.

Rosen y Taub⁽²⁷⁾ encontraron que el valor de n , y por lo tanto el mecanismo que controlaba a la grafitización, dependía de las características de nucleación y crecimiento. En muestras de un acero eutectoide, con estructura martensítica inicial, sometidas posteriormente a un recocido de grafitización entre 575 y 700 °C, se tenía que la velocidad de nucleación por unidad de volumen decrecía con el tiempo, y el crecimiento radial de los nódulos de grafito era proporcional a la raíz cuadrada del tiempo. En este caso n tenía un valor promedio de 2 (crecimiento parabólico), y el crecimiento de los nódulos era controlado por la difusión del carbono.

En muestras templadas, sometidas a un tratamiento térmico previo en vacío con el fin de obtener una estructura libre de nódulos de grafito, y sometidas posteriormente a un recocido de grafitización final a 650 °C, encontraron que la velocidad de nucleación por unidad de volumen decrecía con el tiempo, y que el crecimiento radial de los nódulos de grafito era directamente proporcional al tiempo (crecimiento lineal), entonces $n = 3$. En éste caso, el crecimiento de los nódulos de grafito fué controlado por la descomposición de los carburos, ya que éstos crecieron con el tiempo durante el tratamiento térmico previo y, a mayor tamaño de los carburos, más difícil su descomposición; por lo que al alcanzar un tamaño crítico ya no había difusión del carbono, cambiando así el mecanismo que controlaba a la reacción.

En muestras templadas con tratamiento térmico previo, realizado a 500 °C para producir núcleos de grafito anteriores al recocido de grafitización final a 650 °C, encontraron que el crecimiento radial era proporcional a la raíz cuadrada del tiempo, en éste caso la velocidad de nucleación por unidad de volumen era cero y no se presentaba nucleación durante la reacción. Los valores obtenidos de n disminuían al aumentar el tiempo de recocido a 650 °C , aproximándose en forma asintótica a 1.5, por lo que el proceso de grafitización era controlado por difusión.

Harris Whiteman y Quarrell⁽²⁶⁾ encontraron que la reacción de grafitización obedecía la ecuación (2.1) con un valor de n cercano a 3, por lo que sugirieron que el proceso que controlaba la velocidad de reacción era la difusión del carbono a través de la ferrita. Sin embargo, los valores obtenidos de las energías de activación corregidas fueron del orden de la mitad de la energía de autodifusión de la ferrita 251 KJ/mol(60 Kcal/mol) y, comparadas con la energía de activación para la difusión del carbono en la ferrita 83.72 KJ/mol(20 Kcal/mol), fueron demasiado altas. Se cree que la adición de silicio ocasione un incremento en la energía de activación para la difusión del carbono. En cuanto al valor promedio de n (2.9 ± 0.4), fué cercano al valor de 2.5 predicho teóricamente por Burke⁽¹⁹⁾ para crecimiento controlado por difusión de una partícula esférica, donde la velocidad de nucleación era lineal. Estos valores también fueron cercanos a los obtenidos experimentalmente en los primeros instantes de la segunda etapa de la grafitización de un hierro fundido nodular. En contraste con Rosen y Taub⁽²⁷⁾ se encontró que los núcleos de grafito preexistentes no causaban una disminución en el valor de n .

Las mediciones de la velocidad de crecimiento realizadas por Higgins y Jemison⁽²⁹⁾ en aceros con 0.15 % C, indicaron que se seguía una ecuación parabólica por lo que el crecimiento era controlado por la difusión del carbono. Encontraron evidencia de que la difusión del carbono era dominante sobre la autodifusión del hierro, al comparar las curvas de crecimiento de un acero con 0.78 %C y uno de bajo carbono (0.17 %C), ya que las velocidades más altas de crecimiento en el acero de alto carbono indican la importancia de la disponibilidad del carbono para la difusión.

Sueyoshi y Suenaga⁽³³⁾ encontraron que la reacción de grafitización en aceros hipoeutectoides aleados el grafito crecía a lo largo de las fronteras de grano de la ferrita, a partir de estas observaciones y de los valores obtenidos de la energía de activación y del exponente n , sugirieron que el proceso que controlaba la velocidad de crecimiento del grafito era la difusión del hierro a lo largo de las fronteras de grano de la ferrita.

IV.- Desviaciones de los modelos de nucleación y crecimiento por diferentes mecanismos.

En algunas ocasiones los modelos planteados teóricamente difieren de los resultados obtenidos experimentalmente. En ésta sección se explican dichas diferencias o desviaciones de los modelos teóricos.

Harris Whiteman y Quarrell⁽²⁸⁾ encontraron que la reacción de grafitización obedecía la ecuación (2.1) con un valor de n cercano a 3, por lo que sugirieron que el proceso que controlaba la velocidad de la reacción era la difusión del carbono a través de la ferrita y no la autodifusión del hierro. Sin embargo, los valores teóricos de las constantes de crecimiento en el proceso controlado por la difusión del carbono, fueron en general de 1 a 2 ordenes de magnitud más grandes que los valores deducidos a partir de las mediciones experimentales de la velocidad de crecimiento. Es probable que haya errores en la derivación de la ecuación de crecimiento, y errores en los valores dados a los diferentes parámetros de ella, lo que ocasiona errores en los valores de las constantes de crecimiento teóricas. También son fuente de error el despreciar los grandes cambios de volumen que acompañan a la grafitización, y las inexactitudes en los valores de la solubilidad de la cementita, y en el cambio de energía libre de la reacción. Ellos obtuvieron las energías de activación sin corregir Q_G^* en las cuales no se tomó en cuenta que la solubilidad de la cementita variaba con la temperatura, y las energías de activación corregidas Q_G' , en donde sí se tomaba en cuenta esta variación de la solubilidad. Los valores de las energías de activación corregidas fueron del orden de la mitad de la energía de autodifusión del hierro α aproximadamente 251 KJ/mol (60 Kcal/mol), y comparadas con la energía de activación para la difusión del carbono en hierro α alrededor de 83.72 KJ/mol (20 Kcal/mol), fueron demasiado altas. Se cree que la diferencia se debió a que los datos de difusión fueron tomados a 200 °C, lo que origina un incremento en la energía de activación al trabajar a temperaturas más altas. También se cree que la adición de silicio ocasione un incremento en la energía de activación para la difusión del carbono, por ejemplo al aumentar de 0 a 3.8 %Si, se encuentra un aumento en la energía de activación para la difusión del carbono de 103 a 122.64 KJ/mol (24.6 a 29.3 Kcal/mol).

Higgins y Jeminson⁽²⁹⁾ compararon los resultados obtenidos experimentalmente, con los calculados por un modelo teórico de una capa de ferrita libre de carburos alrededor del nódulo de grafito en crecimiento, limitada por un agregado de ferrita y carburos. Para el acero de 0.78 %C se encontró una buena relación entre los valores de crecimiento experimentales y teóricos, aunque hubo una diferencia entre la energía de activación experimental 117.2 KJ/mol (28 Kcal/mol) y la teórica 146.51 KJ/mol (35 Kcal/mol). En el caso del acero con 0.17 %C hubo una mayor discrepancia entre los valores experimentales y los teóricos, siendo la energía de activación experimental de 67 a 92 KJ/mol (16 a 22 Kcal/mol), y la teórica

de 134 KJ/mol(32 Kcal/mol). Las energías de activación teóricas para los aceros de alto y bajo carbono, difieren de la energía de activación de la difusión del carbono en ferrita, siendo esta última de 96.27 KJ/mol (23 Kcal/mol)⁽³⁰⁻³¹⁾. Esto se debió al carácter dependiente de la temperatura de $C_{\alpha/g}$ que es la concentración en volumen del carbono en la ferrita en equilibrio con el grafito, y de C_{α/Fe_3C} que es la concentración en volumen del carbono en la ferrita en equilibrio con la cementita. Una posible explicación de estos efectos es sugerida por la observación realizada en los aceros de bajo carbono, en los que los carburos que se encuentran alejados de los nódulos de grafito comienzan a disolverse antes de la desaparición de los carburos adyacentes a los nódulos. Así, la condición a la frontera del carbono en equilibrio con la ferrita supuesta en el modelo teórico ya no es operativa. Además es de esperarse que el efecto sea más pronunciado a temperaturas más altas, donde la esferoidización y la coalescencia de carburos reducen progresivamente el área interfacial carburo/ferrita. En estas circunstancias el verdadero valor en equilibrio de C_{α/Fe_3C} no es mantenido en la frontera de la capa de ferrita, ocasionando que el gradiente de concentración del carbono llegue a ser más superficial a las temperaturas más altas que lo predicho en las bases del modelo teórico. Por lo anterior las energías de activación obtenidas experimentalmente son más bajas que las derivadas teóricamente. Por otro lado, las observaciones metalográficas mostraron redes de subgranos alrededor de los nódulos de grafito y erupciones de la superficie en nódulos cercanos a la misma, indicando que la deformación plástica de la ferrita juega un papel importante acomodando el volumen incrementado asociado con el crecimiento del grafito.

Kirkwood⁽³⁴⁾ midió la presión hidrostática en nódulos de grafito durante la grafitización en fase α de aceros de alto carbono, usando la técnica de difracción de neutrones, para explicar la discrepancia entre la cinética de grafitización observada y los cálculos basados en un modelo simple de difusión del carbono, desde la cementita hacia el grafito, a través de una zona de ferrita libre de cementita. En otros trabajos realizados los valores calculados de la velocidad de crecimiento fueron mayores que los medidos experimentalmente por arriba de un orden de magnitud⁽²⁸⁾.

En el crecimiento de cualquier precipitado en un sistema sólido, los flujos relativos de átomos en la matriz deben estar balanceados de tal forma que se genere el volumen suficiente para la partícula que está en crecimiento. Desde este punto de vista la reacción de grafitización es de particular interés, ya que el volumen a ser creado en la matriz es grande, y al mismo tiempo el flujo normal de difusión del carbono

es extremadamente alto comparado con el contraflujo de la difusión del hierro bajo el mismo gradiente. Como consecuencia se produce una gran presión hidrostática en los nódulos de grafito que ocasiona una reducción en el flujo de carbono. Kirkwood⁽³⁰⁾ midió el espaciado en la dirección c de la estructura hexagonal compacta de los nódulos de grafito por medio de difracción de neutrones, y estimó la presión en los nódulos en crecimiento siendo ésta de $4.1 \times 10^8 \text{ N/m}^2$, y concluyó que esta presión no explicaba completamente la discrepancia entre la cinética de grafitización observada, y los cálculos basados en un modelo simple de difusión del carbono. Propuso que en el modelo de difusión del carbono había un campo de esfuerzos remanentes en la ferrita cercana al grafito, el cuál podía modificar el mecanismo de difusión del carbono, disminuyendo el flujo de difusión del mismo.

V.- Sitios preferenciales de nucleación del grafito y tipos de grafito encontrados.

Los sitios preferenciales de nucleación del grafito en los diferentes tipos de aceros son las inclusiones, principalmente los óxidos de aluminio y silicio^(13,14,22,25,29,32,37), los silicatos⁽³²⁾ y los nitruros de aluminio^(23,13).

El aluminio y el silicio solubles que se encuentran en la matriz, se combinan con el oxígeno que viaja por las fronteras de grano formándose internamente las inclusiones. Al combinarse el aluminio con el nitrógeno forma nitruros de aluminio los cuales favorecen la grafitización al disminuir el contenido de nitrógeno libre a menos de 0.001 %, en aceros eutectoides. Generalmente estas inclusiones se encuentran sobre las fronteras de grano, nucleándose en estos sitios los precipitados de grafito^(14,24,29,32,33).

Brown⁽²⁴⁾ establece que el grafito nuclea en la interfase ferrita-cementita, y en los carburos pequeños que están en las fronteras de grano de aceros con 1 %C.

Bidash y Prikhod'ko⁽³⁶⁾ encontraron que el grafito precipitaba en las fronteras de grano de la austenita primaria y en las fronteras de granos recristalizados de ferrita. También encontraron que precipitaba en los defectos cristalinos inducidos por la deformación en frío, como el apilamiento de dislocaciones, y en las microdiscontinuidades en la ferrita y la cementita en aceros de bajo carbono.

En cuanto a la forma del grafito la mayoría de los autores encontraron que ésta era de nódulos distribuidos al azar^(13-15,23,24,26,29,33,34,37). Otros autores^(13,14,24,35) encontraron que el grafito precipitaba en forma de cadenas en muestras soldadas, preferencialmente en las isoterms de A_c de la zona afectada por el calor y a lo largo de las fronteras de grano.

Ternon⁽¹³⁾ encontró que la forma y distribución del grafito dependían del tratamiento térmico previo que se les daba a los aceros de bajo carbono y baja aleación.

En cuanto a la forma encontró que en materiales normalizados el grafito crecía en la dirección c de la estructura hexagonal compacta, a partir de las fronteras de granos de ferrita hacia el interior de los granos, dando origen a un grafito monocristalino en forma de nódulos, en cambio en materiales templados o normalizados y laminados en frío, el grafito crecía en la dirección c de la estructura hexagonal compacta y se acompañaba de un gran número de defectos cristalinos como las maclas que conducen a la cristalización dendrítica alrededor del eje c , así los nódulos de grafito obtenidos eran policristalinos⁽³²⁾.

En cuanto a la distribución encontró que en materiales normalizados se formaban nódulos gruesos de grafito distribuidos al azar en la matriz, en materiales templados los nódulos fueron más pequeños al haber mayor número de sitios de nucleación, y en materiales con deformación plástica aumentaba el número de sitios de nucleación, por lo que aumentaba el número de nódulos pequeños distribuidos en forma homogénea al azar. Cuando la deformación es muy grande se producen bandas de deformación, precipitando el grafito en la dirección de éstas.

2.4.- Parámetros que afectan a la grafitización.

Los principales parámetros que afectan a la grafitización son:

Composición química, elementos aleantes, inclusiones, microestructura previa a tratamientos de grafitización, tratamiento de grafitización, atmósfera utilizada, temperatura y tiempo del tratamiento, esfuerzos internos y deformación remanente, espesor de la muestra, y acabado superficial.

2.4.1.- Composición química.

2.4.1.1.- Elementos aleantes.

Los elementos aleantes pueden modificar significativamente la velocidad del proceso de grafitización en diferentes formas:

- A.- Afectando la estabilidad de la cementita, al sustituir parcialmente al hierro y formar carburos aleados más estables que la cementita.
- B.- Afectando la difusión del carbono en la ferrita, al formar soluciones sólidas.
- C.- Creando sitios de nucleación del grafito.

A.- Elementos que afectan la estabilidad de la cementita.

Entre los elementos que estabilizan la cementita se puede citar al Manganeso, que contribuye a la formación de una cementita aleada $(Fe,Mn)_3C$ retardando la grafitización. Este elemento también disminuirá la velocidad de esferoidización de la cementita según Farrow⁽³⁹⁾.

De acuerdo a Brown⁽²⁴⁾ el manganeso y el azufre son fuertes estabilizadores de carburos, pero interactúan entre sí; al añadir manganeso a una aleación para rodamientos sulfurada, el primer efecto es neutralizar al azufre y acelerar la grafitización, mientras que a mayores niveles de manganeso el efecto es revertido y la adición de manganeso incrementa la estabilidad del carburo.

El nitrógeno también juega un papel importante, no se ha observado grafitización alguna dentro de un acero conteniendo 0.03% de nitrógeno, pero con contenidos del orden de 0.001 % N la transformación es muy rápida de acuerdo a Dulis y Smith⁽²³⁾, y a Smith y Royle⁽²⁶⁾. Este efecto se atribuye a la cantidad de nitrógeno en solución sólida, y no al nitrógeno precipitado en forma de nitruros. Dos mecanismos son propuestos: el nitrógeno puede estabilizar a la cementita⁽²⁶⁾ o disminuir la difusión del carbono al ocupar sitios intersticiales⁽⁴⁰⁾.

Según Sueyoshi y Suenaga⁽³³⁾ el níquel y el cobalto son catalizadores de la grafitización, ellos interpretan y esquematizan el papel de los elementos aleantes sobre la estabilización de la cementita utilizando el concepto de partición, definido por el coeficiente de partición p , que es igual a la razón de concentración del elemento dentro de la cementita entre la concentración del mismo elemento dentro de la ferrita en equilibrio. Así, un elemento con un coeficiente de partición mayor a 1 estabilizará la cementita, como el caso del manganeso en el que $p = 10.5$, mientras que los elementos con coeficientes de partición menor que 1 favorecerán la descomposición de la cementita en grafito, como en el caso del silicio con $p = 0.03$, cobalto con $p = 0.23$ y níquel con $p = 0.34$. Brown⁽²⁴⁾ también analizó el concepto del coeficiente de partición en los elementos aleantes, pero concluyó que debido a las interacciones entre los elementos no se podía establecer una correlación entre la composición y la susceptibilidad a la grafitización.

Entre los elementos que inhiben la grafitización al estabilizar el carbono en forma de carburos aleados, el más eficaz es el cromo, el cuál se combina con el carbono para formar carburos complejos del tipo M_7C_3 o M_4C , estables en el intervalo de temperatura de 500 - 650 °C^(35,37). El molibdeno si bien menos eficaz que el cromo, juega un papel análogo, ya que permite retardar la aparición del grafito gracias a la precipitación de carburos del tipo M_7C . El titanio y el vanadio también estabilizan los carburos, sin embargo no previenen completamente la grafitización sino que sólo la retardan⁽³⁹⁾.

Las impurezas también juegan un papel importante, el boro y el cobre aceleran la cinética de grafitización, mientras que el hidrógeno, el oxígeno, el azufre y el fósforo, elementos que estabilizan los carburos, la retardan⁽³⁹⁾.

Según Samuels⁽²⁾ los aceros de cualquier contenido de carbono son susceptibles a la grafitización. Aparte de los efectos del aluminio y silicio mencionados en la práctica de desoxidación, el nitrógeno, fósforo, y molibdeno tienen un ligero efecto en estabilizar los carburos haciendo los aceros más resistentes a la grafitización; el manganeso, y cromo tienen fuerte efecto estabilizante de los carburos.

B.- Elementos que intervienen en solución sólida sobre la difusión del carbono dentro de la ferrita.

Brown⁽²⁴⁾ menciona que algunos elementos aleantes alteran de algún modo la velocidad de difusión del carbono a través de la austenita y posiblemente también en la ferrita, pero esto todavía no había sido medido en ese tiempo.

Harris, Whiteman y Quarrell⁽²⁵⁾ mencionan que se han realizado experimentos que muestran que la adición de silicio aumenta la energía de activación para la difusión del carbono, así al aumentar de 0 a 3.8 %Si, hay un aumento en la energía de activación para la difusión del carbono desde 103 hasta 122.64 KJ/mol.

Higgins y Jeminson⁽²⁶⁾ estudiaron el efecto del aluminio, silicio, y níquel sobre la grafitización en aceros de alta pureza con 0.15 %C, concluyendo que el silicio y el níquel afectan la nucleación del grafito debido a su presencia en solución sólida, y no a la formación de cualquier fase distinta que pudiera actuar como núcleo heterogéneo en la formación del grafito.

C.- Elementos que forman sitios de nucleación del grafito.

Los principales elementos que actúan como sitios de nucleación heterogénea del grafito son el aluminio^(13,14,22,23,27,29,32,37) y el silicio^(13,22,25,27,28,29,32,33), ya que se combinan con el oxígeno para formar óxidos que actúan como sitios de nucleación preferencial del grafito. Ambos elementos se incorporan al acero al momento de la desoxidación, formando inclusiones. También los nitruros de aluminio actúan como sitios preferenciales de nucleación del grafito, de acuerdo a Dulis y Smith⁽²³⁾.

2.4.1.2.- Inclusiones.

C.R. Austin y M.C. Fetzer⁽²²⁾ establecieron que la adición de aluminio en el molde promovía la grafitización de aceros de alto carbono, cuando el óxido de aluminio está presente en la forma y grado de dispersión adecuados.

Hugges y Cutton⁽³⁷⁾ encontraron que la práctica de la desoxidación era un factor importante para determinar la susceptibilidad de los aceros a la grafitización. En aceros obtenidos con un tamaño de grano grueso se tenían contenidos de 0.002 %Al, mientras que en aceros obtenidos con grano fino el contenido era mayor. Al someter a aceros de grano fino y grueso a pruebas de grafitización se encontró que los de grano grueso no grafitizaban, mientras que los de grano fino con mayor contenido de aluminio si grafitizaban después de ser sometidos a un laminado en frío y un recocido subsecuentes.

Dennis⁽¹⁴⁾ afirma que la grafitización acelerada en aceros de bajo carbono, desoxidados con cantidades excesivas de aluminio (0.227 kg/ton), resulta de la nucleación heterogénea del grafito sobre las inclusiones de alúmina. La dispersión secundaria formada por la oxidación del acero durante la grafitización, es aproximadamente 30 veces más efectiva que la dispersión primaria formada durante el enfriamiento del mismo.

Dulis y Smith⁽²³⁾ encontraron que el papel del aluminio al promover la grafitización en los aceros, era el de actuar como colector de nitrógeno disminuyendo su contenido en el acero, el cuál, por algún medio, podía estabilizar o inhibir la descomposición de la cementita.

Ellos encontraron que una aleación purificada de hierro-carbono baja en nitrógeno (<0.001 %), y que no contenía aluminio en forma significativa grafitizaba rápidamente, mientras que en la misma aleación conteniendo 0.03 % N no formaba grafito alguno después del mismo tratamiento de 10 días a 650 °C.

Harry⁽²⁵⁾ consideró que, en los aceros al silicio de bajo carbono, el silicio debía ser oxidado internamente para formar SiO₂, y que la dispersión de SiO₂ era la que nucleaba al grafito.

Harris, Whiteman y Quarrell⁽²⁸⁾ estudiaron la grafitización en aleaciones Fe-C-Si en el intervalo de temperaturas de 550 a 725 °C. El contenido de silicio en estas aleaciones fué de 2 % ocasionando un incremento en la velocidad de crecimiento del grafito por un factor de sólo 2 ó 3, de aquí que el silicio acelera la velocidad de grafitización al incrementar la nucleación del grafito, permaneciendo el crecimiento casi sin afectar.

Higgins y Jeminson⁽²⁹⁾ estudiaron el efecto del aluminio y el silicio en la grafitización de aceros de alta pureza con 0.15 %C, los contenidos de estos elementos fueron de 0.009 a 0.078 %Al y 0.04 a 0.36 %Si. Encontraron que el aluminio promovía la grafitización en presencia de oxígeno pero no en vacío. El efecto fué atribuido a la nucleación heterogénea del grafito por la alúmina. También encontraron que el silicio y el níquel promovían la grafitización aumentando la velocidad de nucleación del grafito. El efecto fué atribuido a la presencia de éstos elementos en solución sólida, y en particular a su efecto sobre la velocidad de autodifusión del hierro.

Sueyoshi y Suenaga⁽³²⁾ encontraron que el grafito nucleaba en las interfases preferenciales de las inclusiones, las cuales fueron identificadas como Al_2O_3 , SiO_2 o silicatos en aceros hipoeutectoides de baja aleación.

Sueyoshi y Suenaga⁽³³⁾ documentaron en otro trabajo que los elementos como el silicio, cobalto y níquel, los cuales tienen un coeficiente de partición de la cementita entre la ferrita menor que la unidad, acortaban el tiempo de incubación de la grafitización.

Samuels⁽²⁾ indica que los aceros no desoxidados son altamente resistentes a la grafitización, mientras que los aceros desoxidados son susceptibles, particularmente aquellos tratados con aluminio.

De acuerdo a F. TERNON⁽¹³⁾, los aceros calmados al aluminio son muy sensibles a la grafitización mientras que los calmados al silicio manifiestan una ligera tendencia a la aparición de grafito. El aluminio soluble forma alúmina que actúa como sitio privilegiado para la nucleación del grafito. En el caso de la presencia simultánea de aluminio y nitrógeno, se forman nitruros de aluminio los cuales actúan como sitios de

nucleación del grafito. Las inclusiones de Silicio en forma de SiO_2 favorecen la grafitización de una manera menos eficaz.

2.4.2.- Microestructura previa a tratamientos de grafitización.

Austin y Fetzer⁽²²⁾ establecieron que un tratamiento a 715 °C previo a la grafitización promueve la estabilidad de los carburos, mientras que un tratamiento inicial a 670 °C acarrea la posterior disociación de carburos al aumentar la temperatura del tratamiento a 715 °C.

Ellos también estudiaron el efecto que tiene la microestructura inicial en aceros estables e inestables frente a la grafitización, con 1 %C, antes de someterlos a un tratamiento de grafitización a 670 °C a diferentes tiempos. Las microestructuras estudiadas fueron: perlítica y esferoidizada, ambas presentando una grafitización ligera; perlítica gruesa (recocido a 1000 °C), presentando en algunos aceros una grafitización profunda y en otros aceros una mejor resistencia a la formación de grafito; perlítica fina (normalizado a 1000 °C), presentando un mayor efecto estabilizador en los carburos, en comparación con los aceros enfriados en el horno (recocidos); estructura martensítica, siendo ésta la que más aceleraba la grafitización.

Hughes y Cutton⁽³⁷⁾ encontraron que un recocido completo efectuado en aceros laminados en caliente, previo a un laminado en frío y a un recocido subcrítico, aumentaba enormemente la grafitización en aceros con contenidos de carbono de 0.08 a 0.67 %.

Dennis⁽⁴⁹⁾ encontró que un tratamiento de normalizado a 1250 °C en aceros hipoeutectoides, previo a la grafitización, retardaba la formación de grafito al promover la difusión del aluminio desde regiones de alta concentración, reduciendo así la velocidad de nucleación de la dispersión de alúmina que se formaba por oxidación interna durante la grafitización.

Dulis y Smith⁽²³⁾ determinaron los tipos de aceros más susceptibles a la grafitización templando en salmuera 8 aceros desde 870 °C (temperatura de austenización a la cuál era más efectiva la formación subsecuente de grafito), seguido de un tratamiento de grafitización a 650 °C durante 10 días. Se encontró

que los aceros con bajo contenido de aluminio no exhibían cantidades apreciables de grafito.

En estudios previos de estos autores⁽⁴¹⁾ se encontró que la grafitización era influenciada por la temperatura de austenización previa y que se formaba un máximo número de nódulos de grafito después de austenizar a 870 °C; éste número decrecía al aumentar la temperatura de austenización. La cantidad de grafito formado en aceros comerciales estaba controlada en alguna medida por el tratamiento previo de austenización, el cuál determinaba la cantidad de aluminio y nitrógeno en solución.

Brown⁽²⁴⁾ mencionó que los aceros con estructura martensítica o con perlita muy fina, grafitizaban mucho más rápido que esos mismos aceros con estructura esferoidizada.

Smith y Royle⁽²⁶⁾ encontraron que la estructura que grafitiza más fácilmente es la martensita, obtenida por temple en salmuera de aceros de alto carbono (1% C).

Rosen y Taub⁽²⁷⁾ estudiaron la grafitización en un acero eutectoide sujeto a 3 diferentes conjuntos de tratamientos térmicos:

- 1).- Temple previo para producir una estructura martensítica y grafitización entre 575 y 700 °C.
- 2).- Temple, seguido de un tratamiento previo en vacío a 650 °C para obtener una estructura libre de nódulos de grafito, y grafitización final a 650 °C.
- 3).- Temple, seguido de un tratamiento a 500 °C para producir núcleos de grafito previos al recocido final de grafitización a 650 °C.

En el primer caso encontraron que la velocidad de nucleación por unidad de volumen decrecía con el tiempo, figura 2.13, y que el crecimiento radial de los nódulos de grafito era proporcional a la raíz cuadrada del tiempo, figura 2.14. En éste caso el crecimiento de los nódulos de grafito era controlado por difusión solamente, y el exponente n de la ecuación (2.7) tenía un valor de 2.

En el segundo caso, cuando la velocidad de nucleación por unidad de volumen decrecía con el tiempo y el crecimiento radial de los nódulos de grafito era directamente proporcional al tiempo, en éste caso el crecimiento de los nódulos se atribuyó a la disociación de los carburos, y el exponente n de la ecuación (2.7) tenía un valor de 3.

En el tercer caso cuando la velocidad de nucleación por unidad de volumen era cero, (cuando los núcleos de grafito ya existían) y el crecimiento radial era proporcional a la raíz cuadrada del tiempo, entonces el valor del exponente n de la ecuación (2.7) tenía un valor de 1.5.

Harris, Whiteman y Quarrell⁽²⁸⁾ estudiaron la grafitización en aleaciones Fe-C-Si preparando 3 lingotes conteniendo cada uno 2 %Si, y 0.6, 1.4 y 2.6 %C respectivamente, designándolos con el nombre de SD1, SD2 y SD3. La microestructura del lingote SD1 fué de perlita y ferrita, la superficie del lingote SD2 a una profundidad de 1.5 cm consistía en perlita con cementita hipereutectoide en las fronteras de grano de la austenita inicial. El centro de este lingote fué similar sólo que contenía un gran número de partículas muy pequeñas de grafito. El lingote SD3 tenía una estructura de hojuelas de grafito en una matriz ferrítica, por lo que se desechó para el estudio. En la figura 2.15 se muestran los diagramas de transformación isotérmica (T.T.T.) en forma de C para los lingotes SD2 en la superficie (SD2E), SD2 en el centro (SD2C) y para el lingote SD1. Se observa que la cinética de precipitación en el lingote SD2C es más rápida que en el SD2E y el SD1, ésto se debe a la existencia previa de esferas pequeñas de grafito que se formaron durante el enfriamiento del lingote en su parte central. También se observa que en la muestra SD2C desaparece la nariz de la curva. En cuanto al lingote SD1 se observa que al disminuir el contenido de carbono en la muestra, no sólo se desplaza la curva T.T.T. hacia la derecha, sino que también disminuye la temperatura de la nariz.

Sueyoshi y Suenaga⁽³²⁾ encontraron que la grafitización es promovida fuertemente por un tratamiento previo de temple, o por laminación en frío, comparados con un tratamiento de normalizado. En las muestras normalizadas, grafitizadas a 680 °C durante 109 horas, se obtuvo una estructura de ferrita y grafito, en las muestras templadas se obtuvo ésta estructura después del mismo tratamiento de grafitización pero en un tiempo de 36.45 horas, mientras que en la muestra deformada en frío se obtuvo la misma grafitización en un tiempo de 12.15 horas, figura 2.16.

De acuerdo a Samuels⁽³⁾ los aceros templados inicialmente, son más susceptibles a la grafitización que aquellos que han sido normalizados inicialmente, además los aceros templados tienden a ser más susceptibles al aumentar la temperatura de austenización utilizada en el tratamiento de temple. Sin

embargo algunas veces la susceptibilidad se incrementa solamente por arriba de una cierta temperatura de austenización, para después decrecer.

Ternon⁽¹³⁾ establece que los aceros templados son más sensibles a la grafitización que los aceros normalizados. Esta diferencia de comportamiento es interpretada en términos de la diferencia de morfología de la cementita. En el estado normalizado la estructura es del tipo ferrita-perlita donde la cementita tiene forma de láminas, la cual deberá ser globulizada antes de ser puesta en solución. En el estado templado la estructura es martensítica y la cementita precipita durante el recocido directamente en forma de glóbulos. Además existe un gran número de defectos cristalinos susceptibles de servir como sitios de nucleación en el estado templado, a comparación del estado normalizado. Por otra parte, la temperatura de normalización o de austenización desempeña un papel importante en la grafitización, entre más elevada sea ésta el material es menos grafitizable.

En cuanto a las soldaduras, la austenita se transforma en martensita durante su enfriamiento, introduciendo fuertes deformaciones particularmente en las uniones de ferrita-austenita las cuales actúan como sitios privilegiados de nucleación del grafito. Ningún tratamiento térmico es susceptible de evitar la grafitización que se efectúa en las zonas afectadas por el calor, a excepción de una reaustenización completa en la pieza, en donde el grafito se disuelva nuevamente en la matriz.

2.4.3.- Tratamiento de grafitización.

Las principales variables que afectan al tratamiento de grafitización son la atmósfera utilizada en el mismo, y la temperatura y tiempo del tratamiento.

2.4.3.1.- Atmósfera utilizada.

Austin y Fetzer⁽²²⁾ establecen que algunos aceros de alto carbono pueden ser grafitizados por oxidación interna durante el revenido en baños oxidantes presumiblemente la oxidación es de ciertos componentes metálicos del acero como el aluminio y el silicio para formar sitios nucleantes. Esta atmósfera oxidante también acelera la grafitización de otros aceros inestables.

Dennis⁽¹⁴⁾ encontró que en pruebas al vacío y en nitrógeno la velocidad de grafitización se aproximaba asintóticamente a un valor comparativamente más pequeño que las pruebas realizadas al aire, en las primeras etapas de la grafitización, y que el número de nódulos formados también era reducido grandemente debido a la exclusión del oxígeno, figura 2.17. También encontró que los nódulos eran varias veces más grandes en tamaño que aquellos encontrados en las muestras grafitizadas en aire, por lo que pensó que la exclusión de oxígeno durante la grafitización de aceros hipoeutectoides reducía el número de núcleos donde el grafito podía precipitar, figura 2.18, y así incrementar la velocidad de crecimiento de éstos nódulos.

Harry⁽²⁵⁾ encontró que la atmósfera del recocido de grafitización tenía un efecto importante en la formación de grafito en muestras de acero de bajo carbono laminadas en frío conteniendo 3 %Si. Determinó que la grafitización se presentaba en atmósferas ligeramente oxidantes de cilindros comerciales de nitrógeno, también encontró que había una grafitización completa después de 15.5 horas de recocido a 600 °C, mientras que al recocer en hidrógeno o al vacío a la misma temperatura no se producía una descomposición de la cementita en ferrita y grafito.

Smith y Royle⁽²⁶⁾ estudiaron la grafitización en 3 lotes de 8 muestras de acero de alto carbono laminadas en frío. El primer lote se calentó en helio purificado y el segundo lote en nitrógeno purificado, ambas por 6 horas a 1038 °C, después fueron templadas en salmuera. El tercer lote se calentó en hidrógeno purificado por 2 horas a 1038 °C y se templó en salmuera. En los tres lotes se obtuvo una estructura martensítica, la cuál grafitizaba con mayor facilidad, después se les dió a los 3 lotes un tratamiento de grafitización por 10 días a 649 °C en cápsulas selladas al vacío. Encontraron que todas las muestras calentadas en helio grafitizaron, excepto la No 5. Ninguna de las muestras calentadas en nitrógeno grafitizó excepto la No 1, la cuál presentaba sólo trazas de grafito, en este lote el contenido de nitrógeno de las muestras aumentó de 0.005 % a 0.013 %, lo que inhibió la grafitización. En las muestras calentadas en hidrógeno se presentó una grafitización apreciable, por lo que se sugirió que la susceptibilidad a la grafitización aumentaba debido a que el contenido de nitrógeno disminuía de 0.005 a 0.003 %.

Rosen y Taub⁽²⁷⁾ afirmaron que las atmósferas oxidantes jugaban un papel importante en la grafitización ya que los aceros estables en nitrógeno, vacío o atmósferas neutras podían grafitizar rápidamente cuando eran calentados al aire.

Harris, Whiteman y Quarrell⁽²⁸⁾ encontraron que en lingote SD1 con 2 %Si y 0.6 %C la velocidad de grafitización era muy baja, y que por arriba de 625 °C las muestras se decarburizaban completamente antes de presentarse la grafitización, ésto podía deberse a que los recocidos de grafitización se realizaron al aire entre 550 y 725 °C.

Higgins y Jeminson⁽²⁹⁾ encontraron que el silicio y el níquel aceleraban la grafitización, ya sea en una atmósfera de argón-oxígeno en una proporción de 4 a 1, o en vacío, mientras que las adiciones de aluminio solamente eran efectivas en la presencia de oxígeno. Los resultados obtenidos reforzaron las conclusiones de otros autores en el sentido de que el aluminio ejercía su influencia por la formación de alúmina, mientras que el silicio y el níquel ejercían su efecto al estar en solución sólida en el acero.

De acuerdo a Samuels⁽²⁾ la grafitización en aceros de alto carbono (1 %C), es más rápida en atmósferas medianamente oxidantes que en atmósferas neutras o fuertemente oxidantes, sin embargo, es frecuente encontrar que las capas superficiales de materiales calentados en una atmósfera fuertemente oxidante, sean grafitizadas con menor severidad que el interior de las muestras. Esto no se debe a la decarburización, ya que la capa superficial grafitiza eventualmente. Los factores que controlan la profundidad de la capa resistente a la grafitización son complejos e incluyen la historia térmica previa de la muestra.

2.4.3.2.- Temperatura y tiempo del tratamiento.

Austin y Fetzer⁽²²⁾ establecieron que la velocidad de disociación de la cementita es máxima a 670 °C en aceros con 1 %C susceptibles a la grafitización.

Hugges y Cutton⁽³⁷⁾ encontraron que el intervalo óptimo de temperatura para el recocido de grafitización en aceros de 0.08 a 0.67 %C laminados en frío, era de 620 a 675 °C. Cualquier variación de este

intervalo de temperatura disminuye la velocidad de formación del grafito. También encontraron que los tiempos requeridos para grafitizar los aceros laminados en frío deberían de ser más largos que los utilizados generalmente para el recocido comercial de los mismos.

Brown⁽²⁴⁾ encontró en aceros con 1 %C, 0.44 %Mn y 0.23 %Si, una velocidad máxima de nucleación del grafito a 640 °C, este máximo en las velocidades de nucleación, de crecimiento figura 2.19, y de reacción se explica por la competencia entre la velocidad de disolución de los carburos y la difusión del carbono por un lado, y por la velocidad de esferoidización por el otro.

Ambos procesos se incrementan al aumentar la temperatura, pero a bajas temperaturas las bajas velocidades de disolución y difusión predominan, mientras que a altas temperaturas la velocidad de esferoidización es la predominante, ocasionando en ambos casos una menor velocidad de grafitización a comparación de las temperaturas intermedias. Esto explica la forma de C de la curva de grafitización isotérmica obtenida, figura 2.20.

Dulis y Smith⁽²³⁾ realizaron tratamientos de recocido a 650 °C para determinar el papel que jugaban el aluminio y el nitrógeno en la grafitización, asegurando una grafitización completa.

Harry⁽²⁵⁾ encontró que en aceros de bajo carbono-alto silicio se presentaba una grafitización completa a 600 °C, bajo una atmósfera oxidante en 3 horas para aceros con 3 %Si, en 8 horas para aceros con 2.3 %Si y en 30 horas en aceros con 1.8 %Si.

Rosen y Taub⁽²⁷⁾ estudiaron la grafitización en 3 casos diferentes, cuando se tenía una estructura martensítica inicial, una estructura revenida libre de nódulos de grafito y una estructura con núcleos de grafito previos al tratamiento de grafitización. En el primer caso se tenía un 90 % de transformación a 575 °C en 63 horas, a 600 °C en 32 horas, a 625 °C en 20 horas, a 650 °C en 17 horas, en 675 °C en 42 horas y a 700 °C en 69 horas, en este caso la grafitización más rápida se presentó a 650 °C, figura 2.21. En el segundo caso se construyeron las curvas de transformación vs. tiempo a un temperatura de 650°C, variando el tiempo del tratamiento previo en vacío a 650 °C desde 0 a 30 horas, encontrándose que a mayor tiempo del tratamiento en vacío la grafitización se retardaba más.

Así a 650 °C sin tratamiento previo en vacío se obtenía un 90 % de grafitización en 20 horas, mientras que con 30 horas de tratamiento previo en vacío se tardaba 53 horas en obtenerse el mismo porcentaje de grafitización. En el tercer caso se construyeron las curvas de grafitización a 650 °C en muestras con un tratamiento térmico previo a 500 °C, con el fin de generar núcleos de grafito previos al tratamiento de grafitización a 650 °C. En este caso al aumentar el tiempo del tratamiento a 500 °C, el tiempo para alcanzar un 90 % de grafitización se reducía. Así las muestras sin tratamiento previo a 500 °C se tardaban 19 horas, mientras que las muestras tratadas 70 horas a 500 °C se tardaban 10 horas en grafitizar un 90%.

Harris, Whiteman y Quarrell⁽²⁸⁾ contruyeron las curvas de transformación isotérmica (T.T.T.) para la grafitización de muestras de los lingotes SD2 borde, SD2 centro con 2 %Si y 1.4 %C, y el SD1 con 2 %Si y 0.6 %C. El tratamiento de grafitización se efectuó en el intervalo de 550 a 725 °C en aire. En las muestras SD2 borde se exhibe una curva en forma de C, mientras que las muestras SD2 centro grafitizan a velocidades más rápidas a medida que la temperatura del tratamiento aumenta, desapareciendo la nariz de la curva (Figura 2.15). Esto se atribuye a la existencia previa de pequeñas esferas de grafito que se formaron durante el enfriamiento continuo. En las muestras SD1 la grafitización fué más lenta a comparación de las dos anteriores, y por arriba de 650 °C éstas se decarburizaban completamente antes de alcanzar a grafitizar. En la figura 2.15 se observa que la grafitización se presenta más rápidamente a la temperatura menor, esto muestra que al decrecer el contenido de carbono no sólo desplaza la curva T.T.T. hacia la derecha, sino que también disminuye la temperatura de la nariz de la curva. También encontraron la dependencia de la temperatura sobre la nucleación y el crecimiento de los nódulos, figura 2.22, y la compararon con la transformación total de la grafitización. En la aleación SD2E encontraron que el crecimiento de los nódulos seguía una ley parabólica, figura 2.23, y con esos datos calcularon la energía de activación de crecimiento figura 2.24.

Higgins y Jeminson⁽²⁹⁾ construyeron las curvas de transformación isotérmica (T.T.T.) de grafitización, de muestras de acero de alta pureza con 0.15 %C, y mostraron los efectos del Al, Si y Ni sobre ellos. En todos los casos la grafitización siguió un comportamiento de curvas en forma de C como puede observarse en las figuras 2.25, 2.26 y 2.27. En la figura 2.25 se muestra la influencia del Si y el Ni

sobre la velocidad de grafitización, en la superficie, de los aceros calentados al vacío. En la figura 2.26 se muestra la influencia del Si y el Ni en la velocidad de grafitización, en el centro, de las muestras de los aceros calentados al vacío. En ambos casos al aumentar el contenido de silicio la grafitización fue más rápida, al igual que en el acero con 0.94 %Ni. En la figura 2.27 se muestra la influencia del aluminio en la velocidad de grafitización, en la superficie de los aceros calentados al vacío.

Concluyeron que la máxima velocidad se presentaba en el intervalo de temperaturas de 500 a 600 °C, y que la reducción en la velocidad de grafitización a altas temperaturas estaba asociada con la disminución en la velocidad de nucleación del grafito, figura 2.28.

Sueyoshi y Suenaga⁽³³⁾ estudiaron la grafitización en aceros hipoeutectoides, mostrando el efecto de los elementos aleantes como el Si, Mn, Co y Ni sobre el diagrama T.T.T. de grafitización. Encontraron que ésta seguía una curva en forma de C cuya nariz se localizaba aproximadamente a 60 °C por debajo de la temperatura A_{c1} de cada acero estudiado como lo muestra la figura 2.29. También encontraron que al aumentar el contenido de Si, Co, y Ni, disminuía el período de incubación para la grafitización como lo muestra la figura 2.30.

Según Samuels⁽²⁾ la máxima velocidad de grafitización se presenta en el intervalo de temperaturas de 600 a 700 °C, y no aparece por arriba de la temperatura A_1 a menos que estén presentes núcleos previos de grafito.

De acuerdo a Ternon⁽¹³⁾ la aparición del fenómeno de grafitización en los aceros hipoeutectoides se sitúa entre 550 y 700 °C. Generalmente la grafitización no aparece por debajo del punto A_{c1} , sin embargo es posible que se produzca a temperaturas tan bajas como 450 °C, como lo indican las trazas de grafito encontradas en aceros al carbono después de mantenerlo a 443 °C por 91000 horas. El encontró que la velocidad de grafitización aumentaba con la temperatura, pasaba por un máximo que dependía de la composición química del material, y después disminuía, por lo general el máximo se situaba a 60 °C debajo del punto A_{c1} . La velocidad de grafitización estaba regida por la velocidad de descomposición de la cementita y por la difusión del carbono, el primer proceso demanda un tiempo de incubación mayor ya que la cementita es más estable, mientras que el segundo es un proceso térmicamente activado.

2.4.4.- Esfuerzos internos y deformación remanente.

Austin y Fetzer⁽²³⁾ mencionan que la tendencia de disociación de los carburos en aceros estables, parece no ser afectada por deformaciones tensiles o compresivas. En los aceros inestables se encontró que los esfuerzos compresivos tenían poco efecto sobre la grafitización, mientras que los esfuerzos tensiles tenían una marcada influencia al acelerar la velocidad de grafitización.

Hughes y Cutton⁽³⁷⁾ estudiaron la grafitización en aceros hipoeutectoides laminados en frío y sujetos a dos recocidos subcríticos. Encontraron que cuando las muestras laminadas en frío fueron sujetas a 2 reducciones en frío, totalizando un 50 % de reducción, y a 2 recocidos subcríticos totalizando 144 horas a 650 °C, se observó que las primeras reducciones de 10, 20 y 30 % producían más grafito que las muestras con una primera reducción de 0, 40 y 50%, ésto demostró que el grado de deformación afectaba a la grafitización en las muestras.

Andrew y Lee⁽³⁸⁾ realizaron pruebas para confirmar que la deformación en frío promovía la grafitización en aceros al carbono durante el recocido subcrítico. Aceros que contenían 0.16, 0.27, 0.58 y 0.81 %C respectivamente, fueron recocidos a las temperaturas adecuadas a sus contenidos de carbono, antes de ser estirados en frío. El acero con mayor contenido de carbono se estiró en frío dándole un 16 % de reducción sin romperse, mientras que el acero con 0.58 %C se estiró un 60 %, después a todos los aceros se les recoció en nitrógeno a 650 °C por arriba de 10 días. En las muestras de acero con 0.58 y 0.81 % de carbono se precipitó grafito, mientras que en las muestras sin deformar en frío no se presentó precipitación alguna. Los resultados obtenidos parecían indicar que la grafitización en aceros deformados en frío, sujetos a un recocido subcrítico, se incrementaba directamente con el contenido de carbono del acero.

Brown⁽²⁴⁾ encontró que la grafitización acelerada, vista algunas veces en zonas que presentaban deformación plástica local, quizá pueda deberse a los contornos agudos de grafito que provienen de la fractura de las placas de carburos, o quizá a las microgrietas que provienen de la misma fractura para huecos microscópicos en hierros fundidos, actuando como sitios favorecidos en la formación del grafito.

Harry⁽²⁵⁾ observó en aceros de bajo carbono y alto silicio, que las muestras rodadas en caliente, sin reducción en frío, mostraban una casi nula grafitización después de ser recocidas a 600 °C durante 10 horas, mientras que las muestras reducidas un 10% en espesor grafitizaban extremadamente rápido en 3, 8 y 30 horas en aceros con 3, 2.3 y 1.8 % Si respectivamente. Mayores porcentajes de reducción daban tiempos más largos de grafitización. Con 60 % de reducción se tenían tiempos de grafitización completa a 15 horas en aceros con 3 %Si, para la misma cantidad de reducción en frío se observaron carburos después de 56 horas en aceros con 2.3 %Si , y en aceros con 1.8 % Si se observaron carburos después de 100 horas con el mismo porcentaje de reducción en frío.

Sueyoshi y Suenaga⁽³²⁾ observaron que la grafitización en aceros hipoeutectoides de baja aleación, se presentaba mas rápidamente en muestras deformadas en frío a comparación de muestras templadas y de muestras normalizadas. En muestras deformadas en frío se presentaba un 50 % de grafitización después de un tratamiento a 680 °C durante 4 horas , mientras que en muestras templadas se presentaba un 50 % de grafitización después de un tratamiento a 680 °C durante 12 horas. En las muestras normalizadas para presentar el mismo porcentaje de grafitización se requería de un tratamiento a la misma temperatura durante 36 horas, figura 2.16.

Samuels⁽²⁾ menciona que la deformación previa de un acero recocido puede promover la grafitización, siendo el efecto muy complejo.

Según Ternon⁽¹³⁾ todo tratamiento mecánico que introduzca una deformación plástica en el material, tiende a favorecer la globulización y la descomposición de la cementita, y a multiplicar el número de sitios de nucleación del grafito. El laminado en frío, por ejemplo, favorece la aparición y el crecimiento del grafito sobre los defectos introducidos, especialmente en las interfases de ferrita-cementita y en las fronteras de grano de la ferrita.

Bidash y Prikhod'ko⁽³⁶⁾ encontraron en aceros de bajo carbono, que el grafito precipitaba después del recocido a 680 °C por 6 horas solamente en muestras que tuvieron una deformación plástica previa y una estructura de perlita fuertemente diferenciada. El efecto de la deformación plástica es mayor al haber

mayor grosor en los precipitados de láminas de cementita , y al aumentar el grado de deformación. Afirmaron que el efecto más intenso de la deformación plástica debía estar en la formación de la estructura durante el recocido del acero que tiene una estructura eutectoide fuertemente diferenciada, antes de ser efectuada la deformación, ya que de este modo la estructura cristalina de los granos perlíticos es interrumpida formándose microdiscontinuidades en la ferrita y en la cementita, parte de la cementita se disocia y el carbono es transferido a las dislocaciones y a la acumulación de ellas. Todo ésto junto con un incremento en la heterogeneidad química de la matriz de ferrita , en cuanto al contenido de carbono alrededor de la cementita laminar, será un buen estímulo termodinámico no sólo para acelerar la esferoidización y coalescencia de cementita, sino para la precipitación de carbono en las microdiscontinuidades y el desarrollo de la grafitización de la cementita como resultado de la deformación en frío.

2.4.5.- Espesor de la muestra.

En aceros de bajo carbono y alto silicio Harry⁽²⁵⁾ mostró que el tiempo para grafitización completa aumentaba con el espesor de la muestra. Así en muestras de 1.52 mm, el tiempo para grafitización fué de 12 horas para aceros con 3 %Si y 20 % de reducción en frío, y de 34 horas para aceros con 2.3 %Si y 10 % de reducción en frío, mientras que para muestras de 0.76 mm los tiempos de grafitización fueron de 5.5 y 8 horas para aceros con 3 y 2.3 %Si respectivamente. Samuels⁽²⁾ menciona que las muestras delgadas grafitizan más rápidamente que las de mayor espesor.

2.4.6.- Acabado superficial.

La naturaleza de la superficie de la muestra afecta el tiempo para la descomposición completa del carburo. Harry⁽²⁵⁾ encontró que en muestras de acero de bajo carbono y alto silicio sin decapado superficial el tiempo para grafitización completa fué de 16 horas, mientras que en muestras decapadas en ambas caras la grafitización completa ocurrió después de 12 horas.

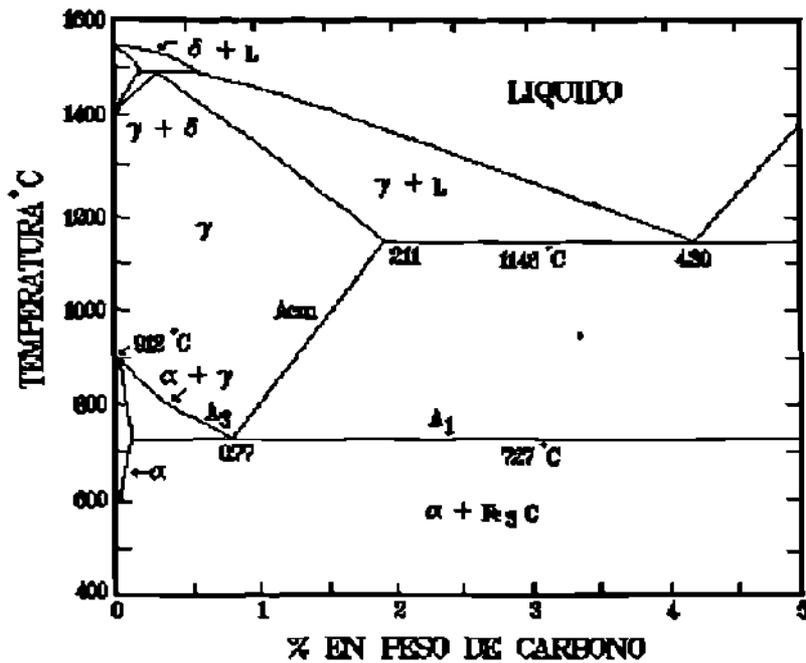


Figura 2.1.- Diagrama Hierro - Carbono⁽²⁾.

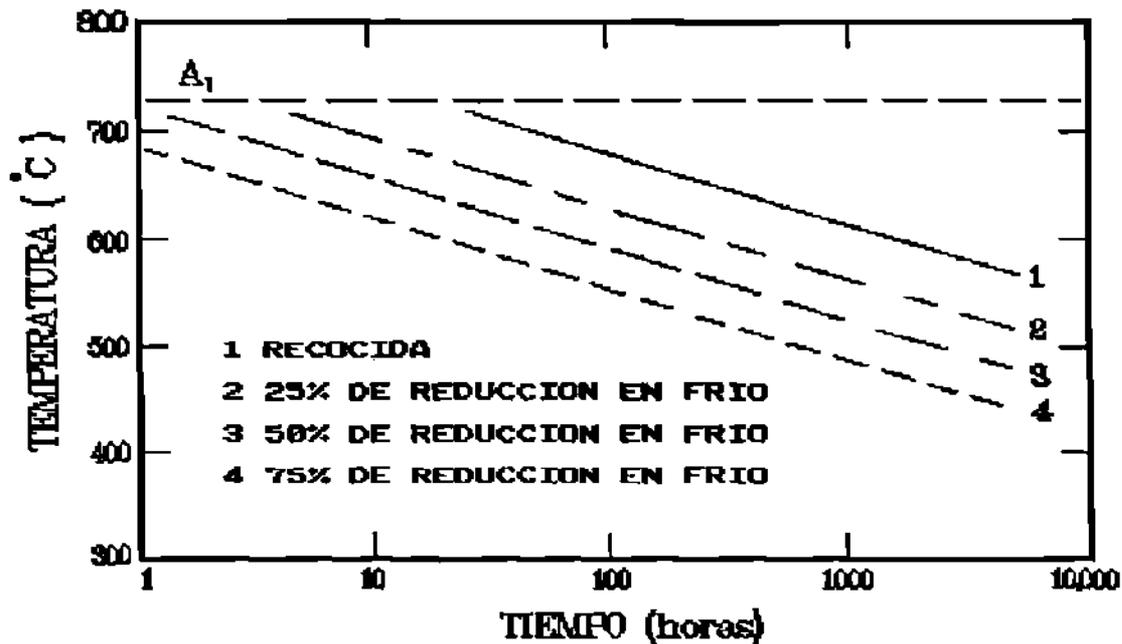


Figura 2.2.- Tiempo para esferoidización completa a diferentes temperaturas y porcentajes de deformación en frío de aceros normalizados con 0.8 y 0.6 %C⁽²⁾.

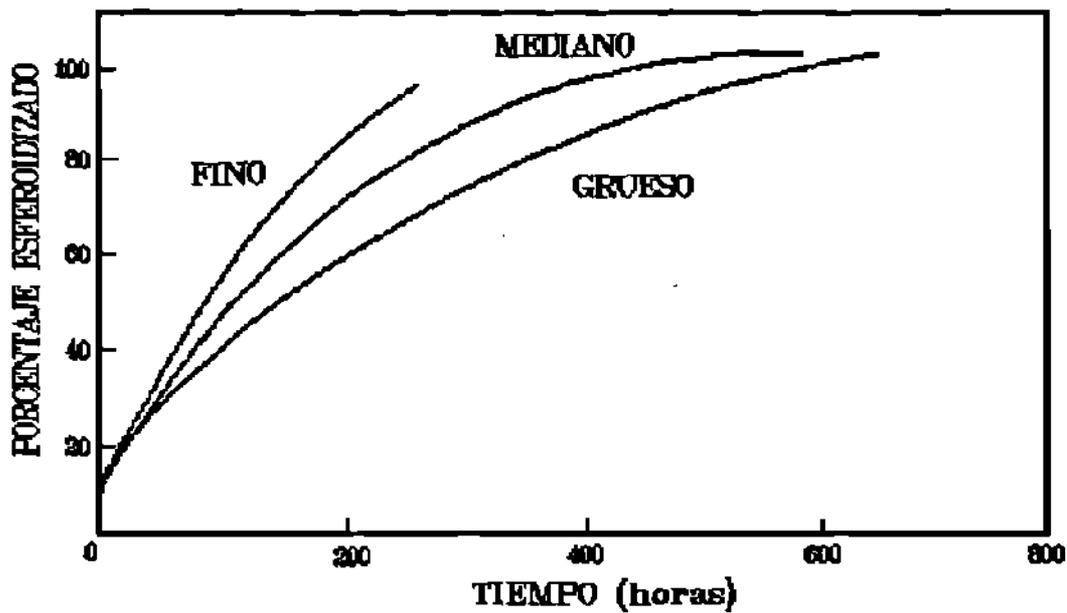


Figura 2.3.- Porcentaje de esferoidización vs. tiempo a diferentes espaciamientos interlaminares de la perlita, durante el recocido a 700 °C⁽²⁾.

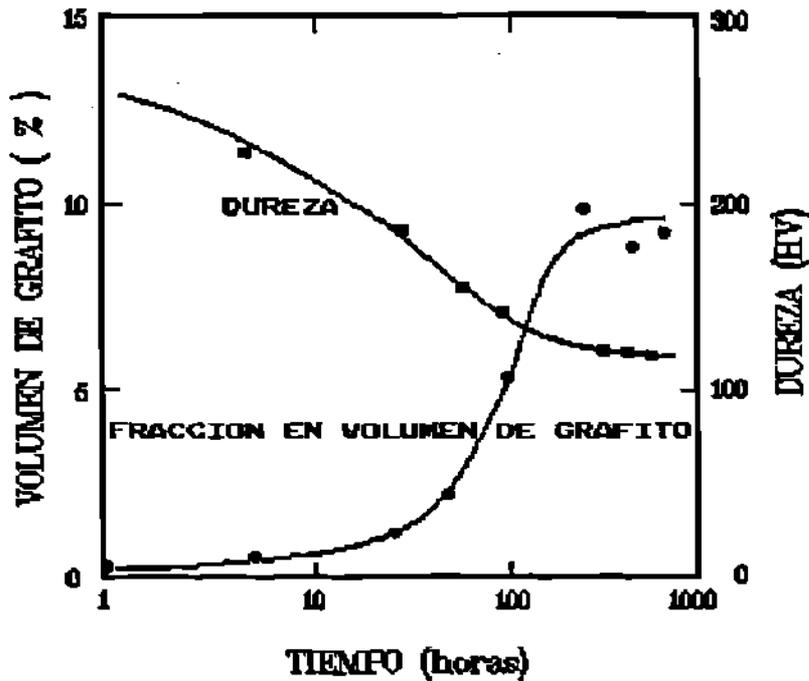


Figura 2.4.- Variación de la fracción en volumen de grafito formado , y de las durezas en función del tiempo en un acero con 1 %C⁽²⁾.

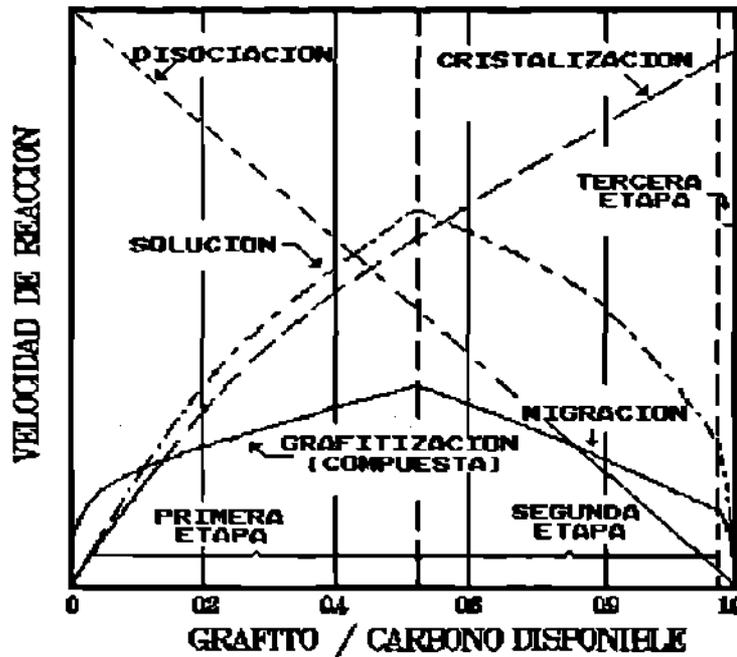


Figura 2.5.- Velocidad de grafitización para varias reacciones en función de la relación grafito carbono disponible⁽¹⁶⁾.

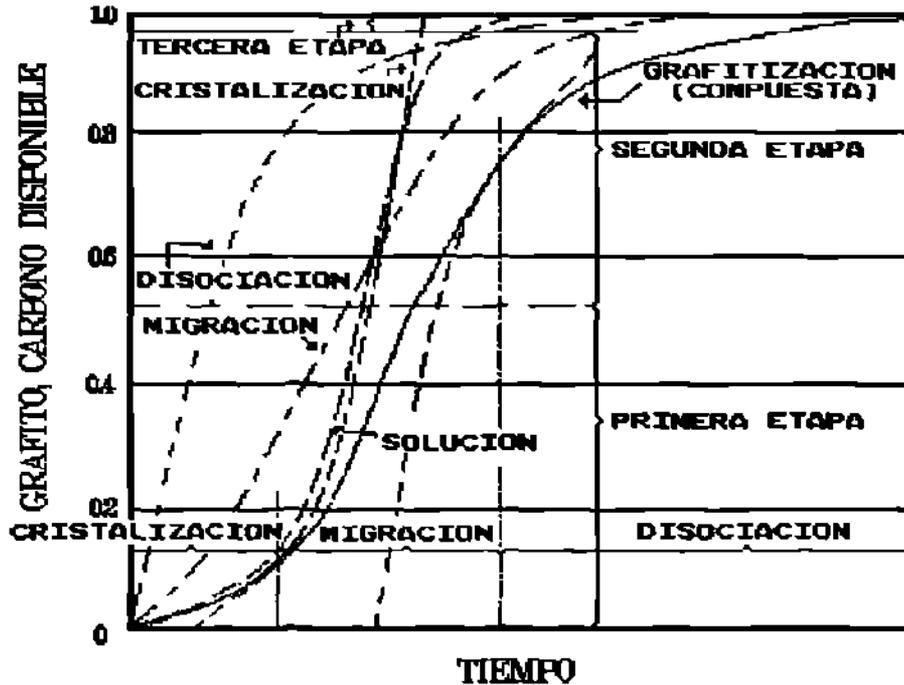


Figura 2.6.- Relación de grafito/carbono disponible en función del tiempo para las 4 reacciones que se presentan en la grafitización⁽¹⁶⁾.

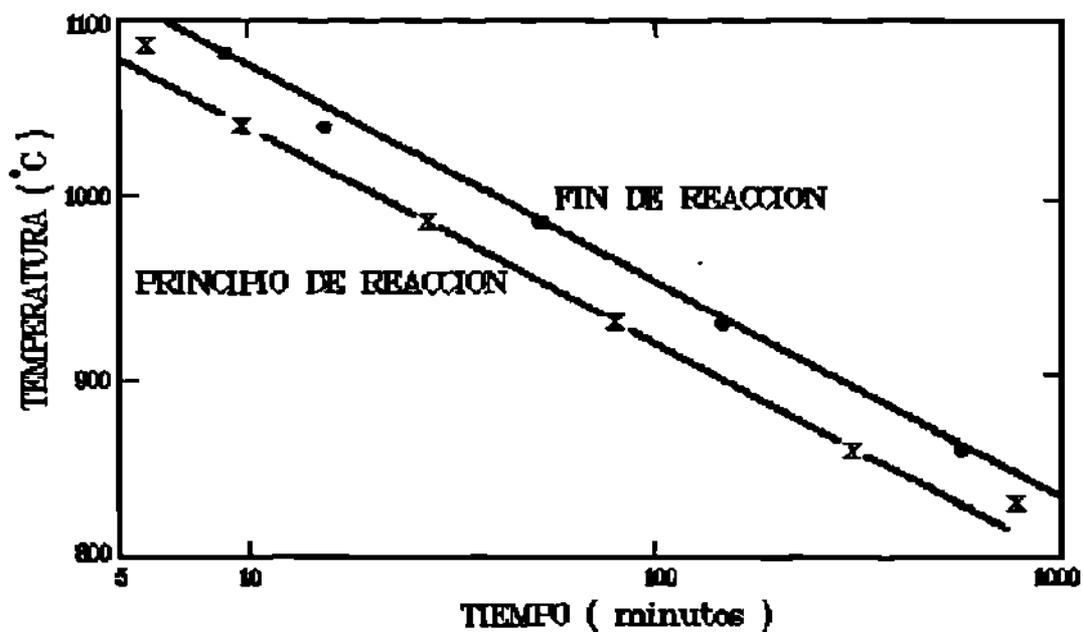


Figura 2.7.- Diagrama de transformación isotérmica de grafitización, para el lingote 19⁰⁷.

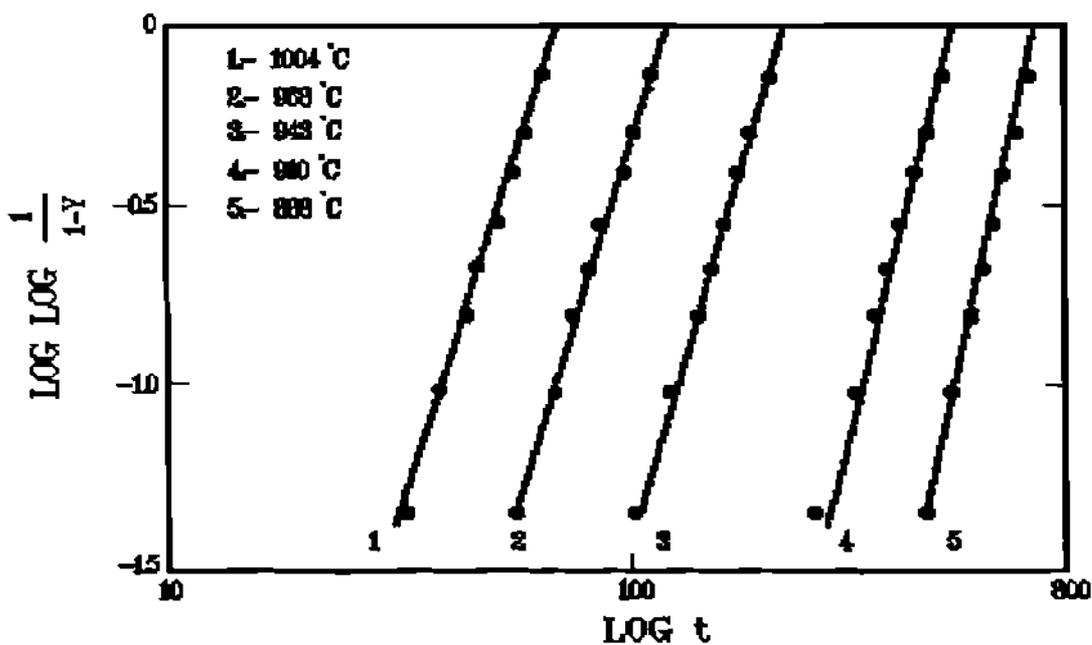


Figura 2.8.- Gráfica de $\text{LogLog}(1/1-y)$ vs. $\text{log } t$ para el lingote 35/1⁰⁷.

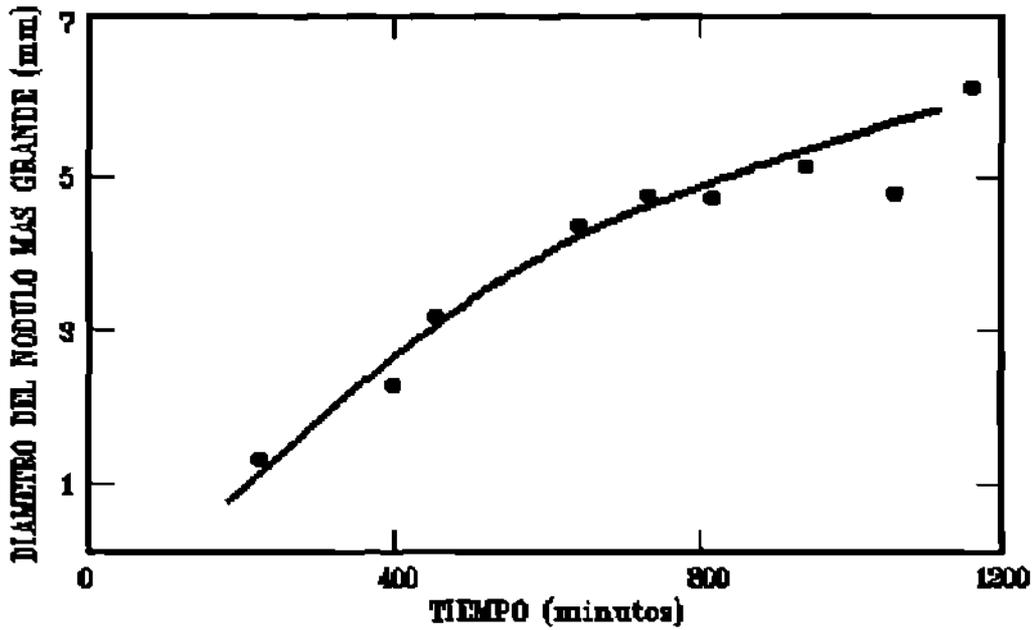


Figura 2.9.- Curva de crecimiento de nódulos de grafito en el lingote 33 a 853°C⁽¹⁷⁾.

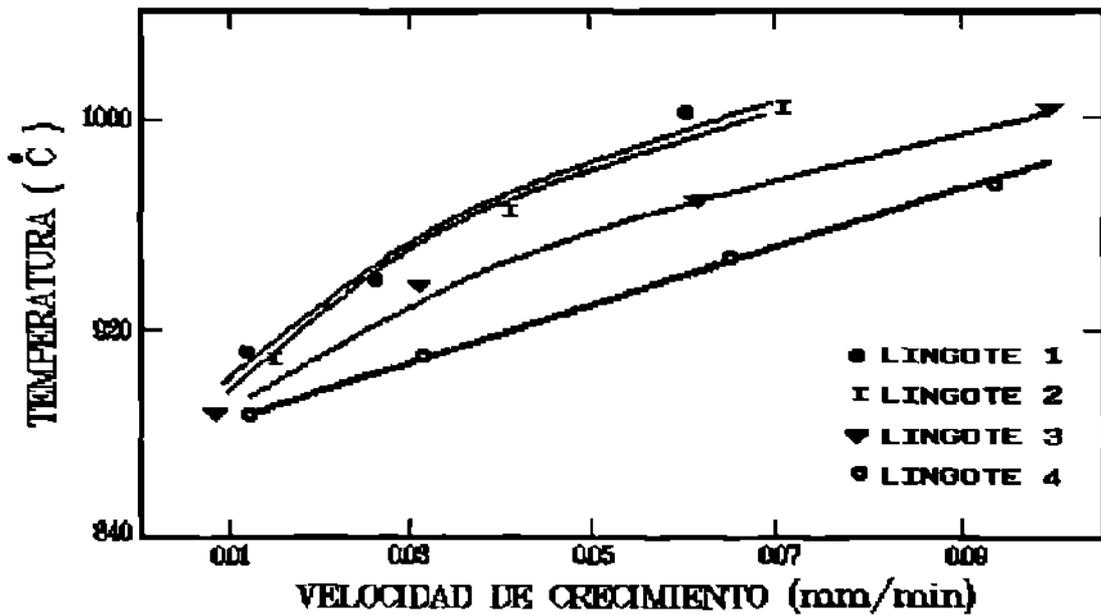


Figura 2.10.- Efecto de la temperatura en la velocidad de crecimiento de nódulos de grafito en el lingote 35⁽¹⁷⁾.

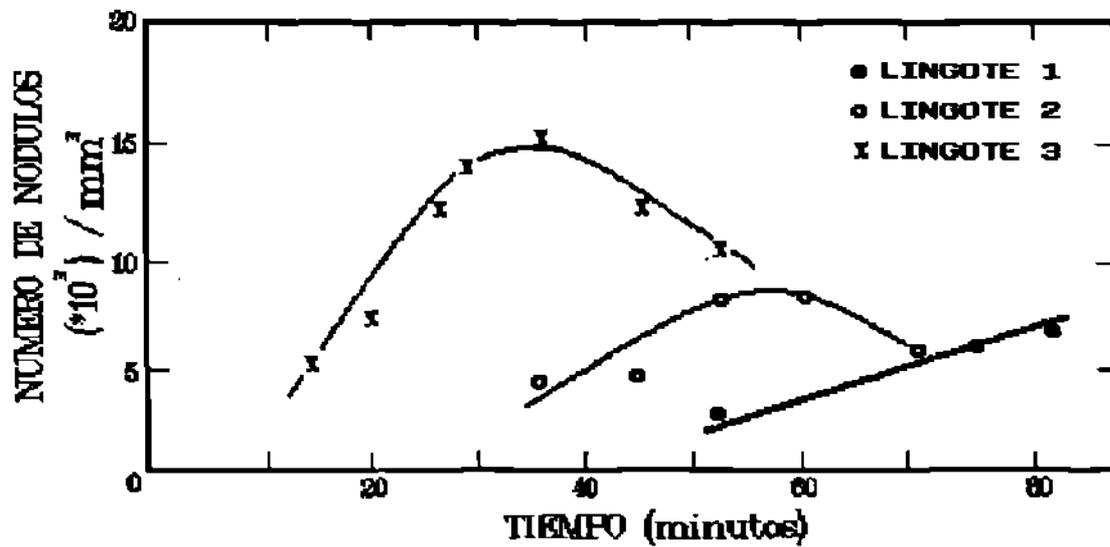


Figura 2.11.- Curvas de nucleación de nódulos de grafito en el lingote 35 a 968 °C, para diferentes contenidos de silicio⁽¹⁷⁾.

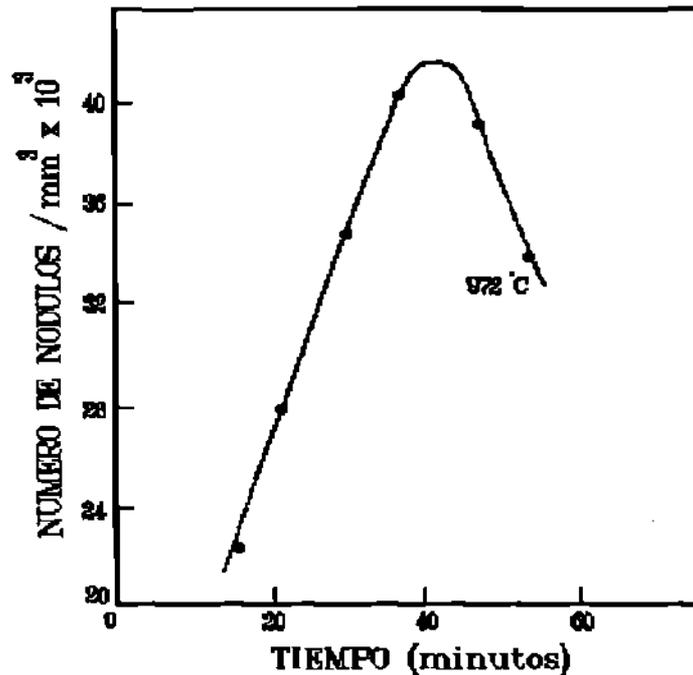


Figura 2.12 Curva de la frecuencia de nucleación para la aleación Fe-C-Si (3.38% C, 1.13% Si)⁽¹⁸⁾.

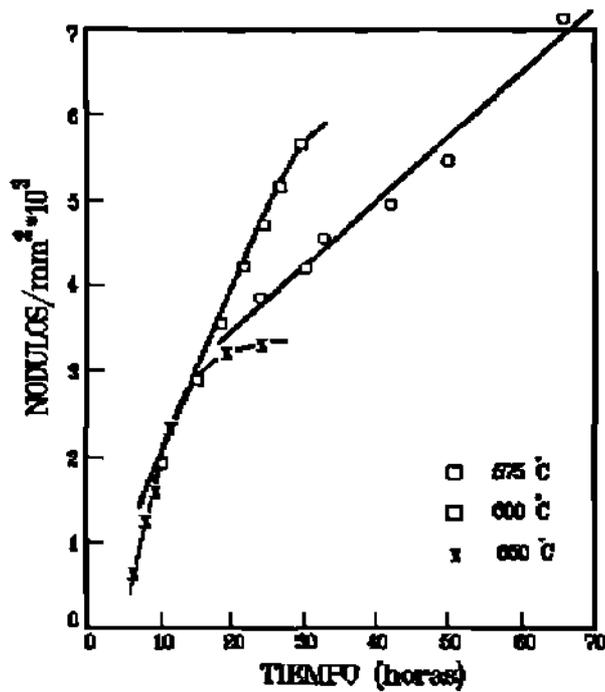


Figura 2.13.- Curvas de nucleación de grafito a varias temperaturas⁽²⁷⁾.

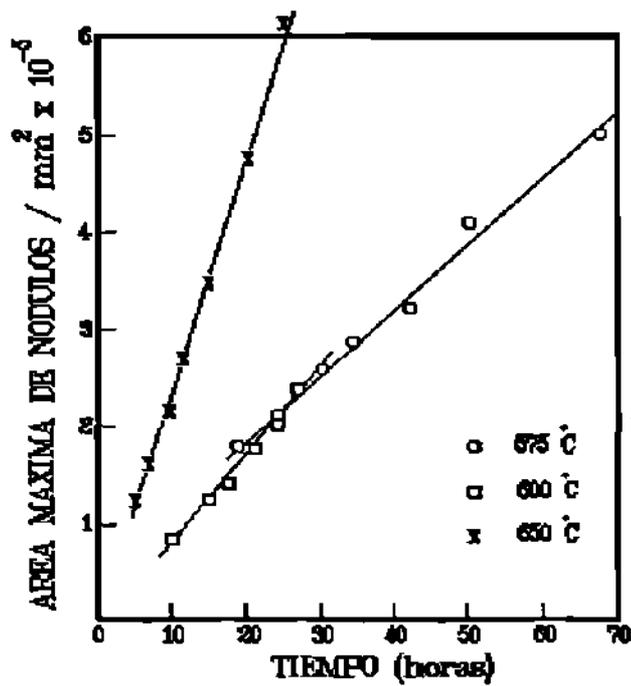


Figura 2.14.- Curvas de crecimiento de grafito a varias temperaturas⁽²⁷⁾.

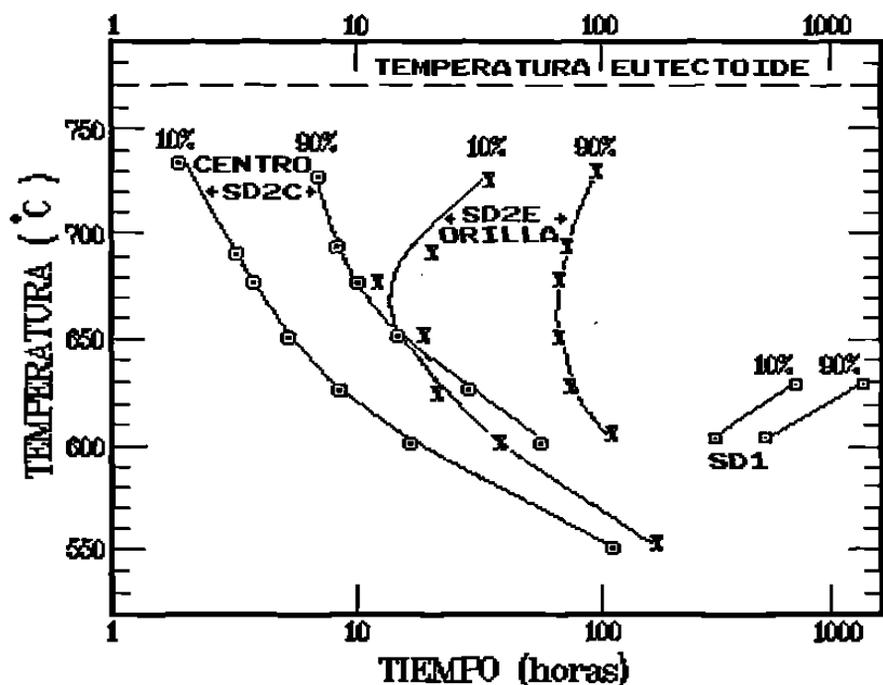


Figura 2.15.- Diagrama T.T.T. de grafitización de las muestras SD2C, SD2E y SD1⁽²⁹⁾.

MUESTRA	TIEMPO DE GRAFITIZACION (minutos)				
	81	243	729	2187	6561
MUESTRA NORMALIZADA					
MUESTRA TEMPLADA					
MUESTRA ROLADA EN FRIO					

Figura 2.16.- Efecto de la microestructura inicial sobre el grado de grafitización a 680°C en muestras normalizadas, templadas y deformadas en frío⁽³²⁾.

● 100% grafitizada ○ sin grafitizar

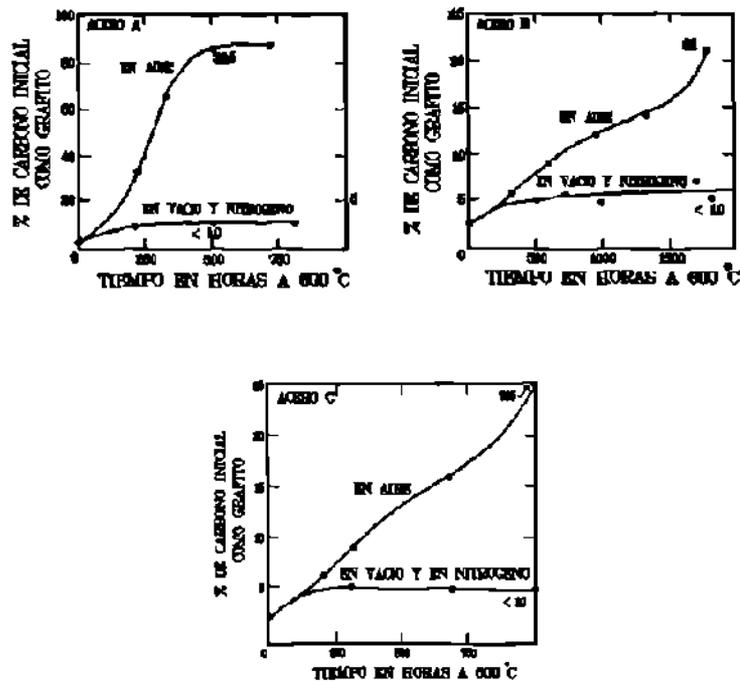


Figura 2.17.- Efecto de la exclusión del oxígeno durante la grafitización sobre las velocidades a las que grafitizan los aceros A, B y C a 600°C⁽¹⁴⁾.

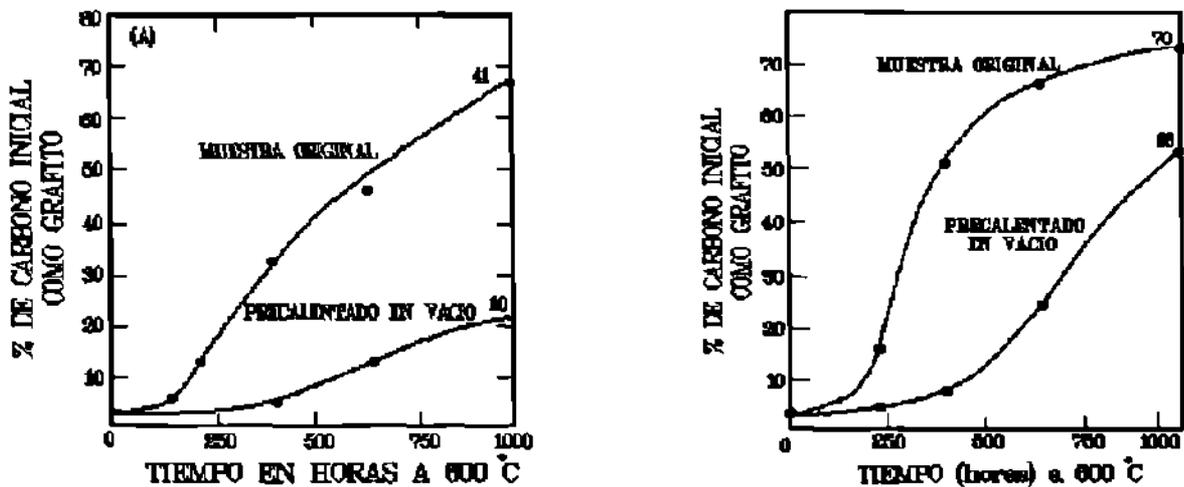


Figura 2.18.- Efecto del tratamiento térmico previo en la velocidad de grafitización y el número de nódulos, después de 1000 horas al aire a 600°C⁽¹⁴⁾.

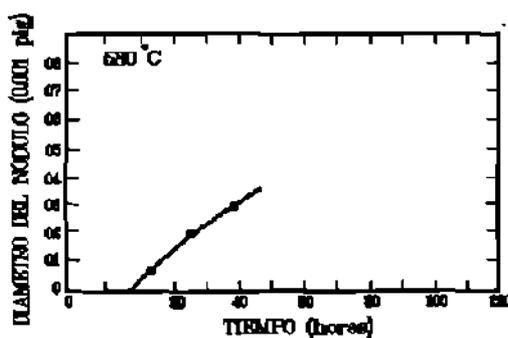
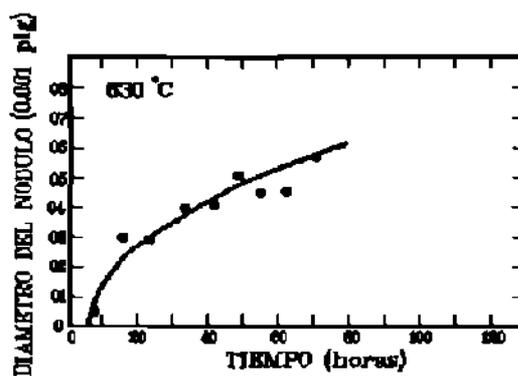
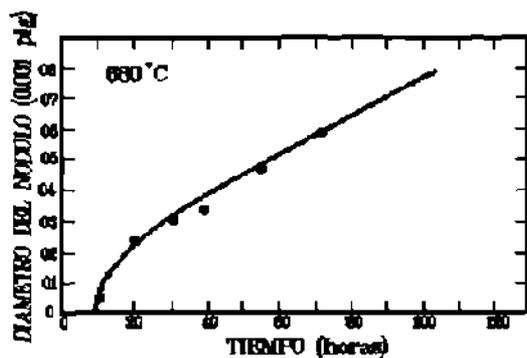
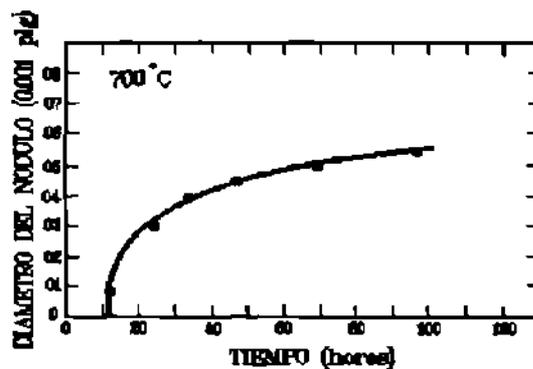
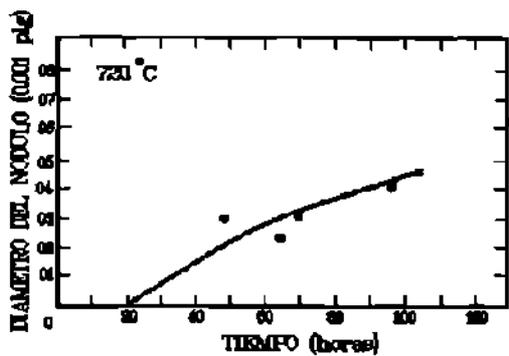


Figura 2.19.- Velocidad de crecimiento del grafito a diferentes temperaturas de grafitización⁽²⁴⁾.

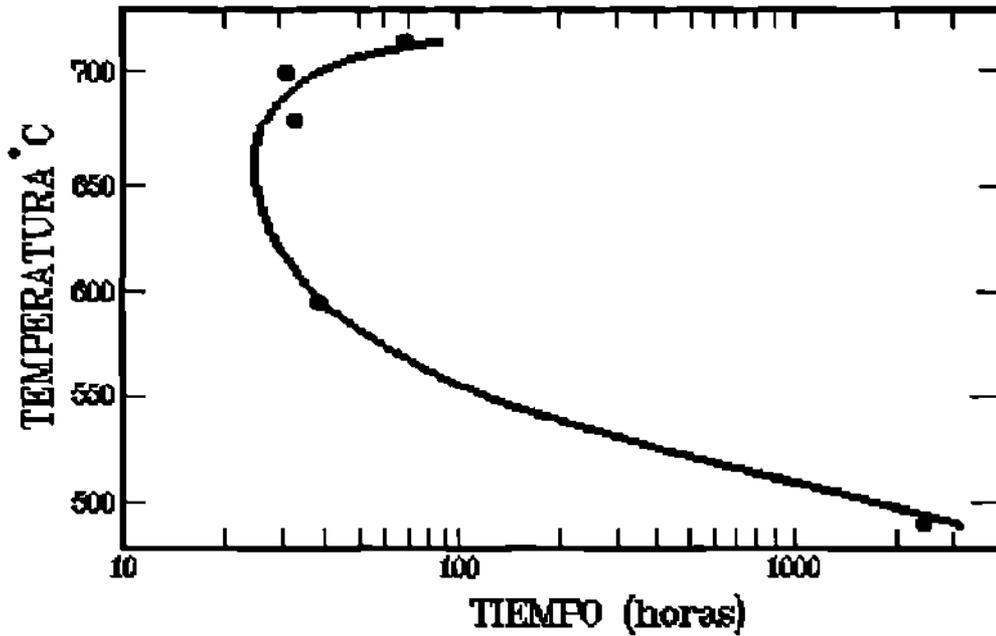


Figura 2.20.- Diagrama T.T.T. de grafitización para un acero con 1%C para una transformación del 28.5%⁽²⁴⁾.

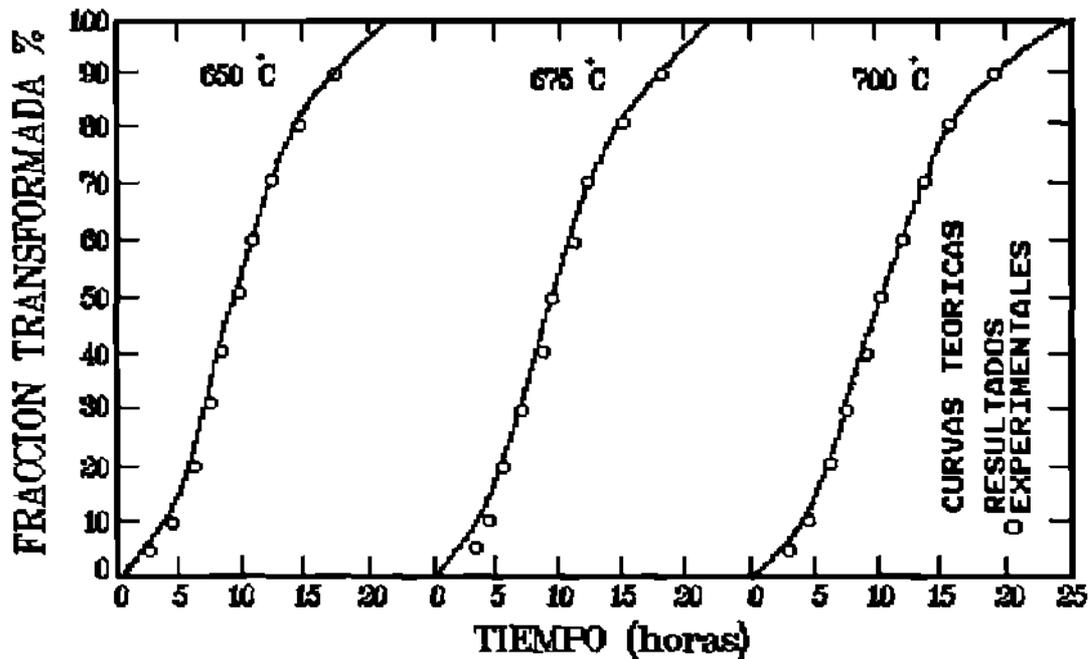


Figura 2.21.- Curva de fracción transformada contra tiempo de grafitización en aceros con 0.8 %C a 650, 675, y 700 °C⁽²⁷⁾.

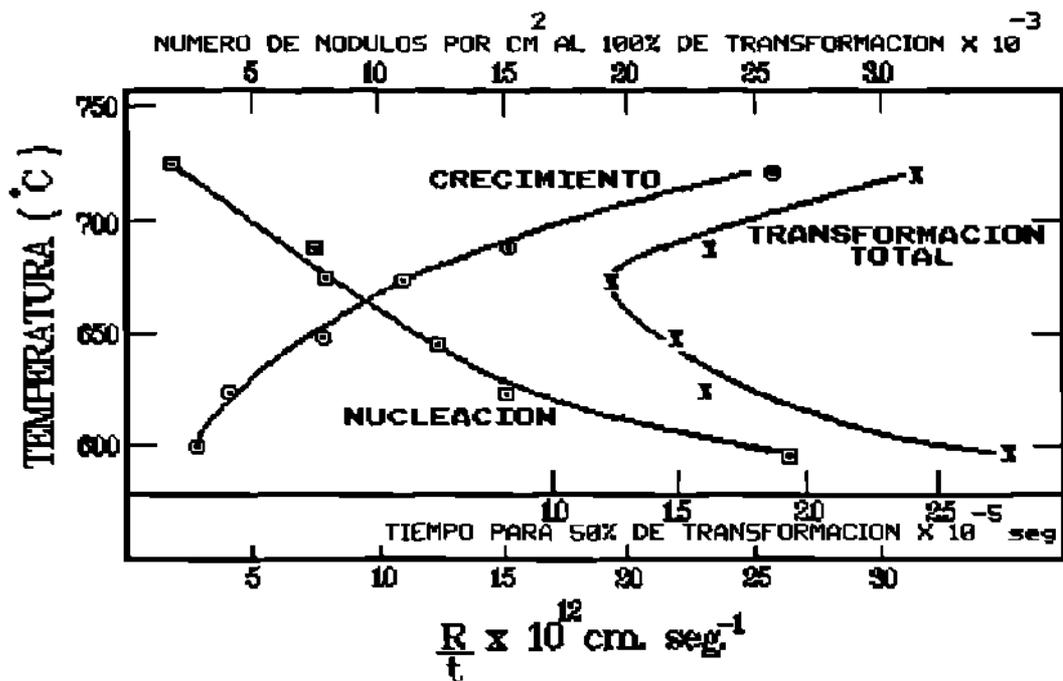


Figura 2.22.- Dependencia de la temperatura en la nucleación y crecimiento, y en la transformación total de grafitización en la aleación SD2E⁽²⁵⁾.

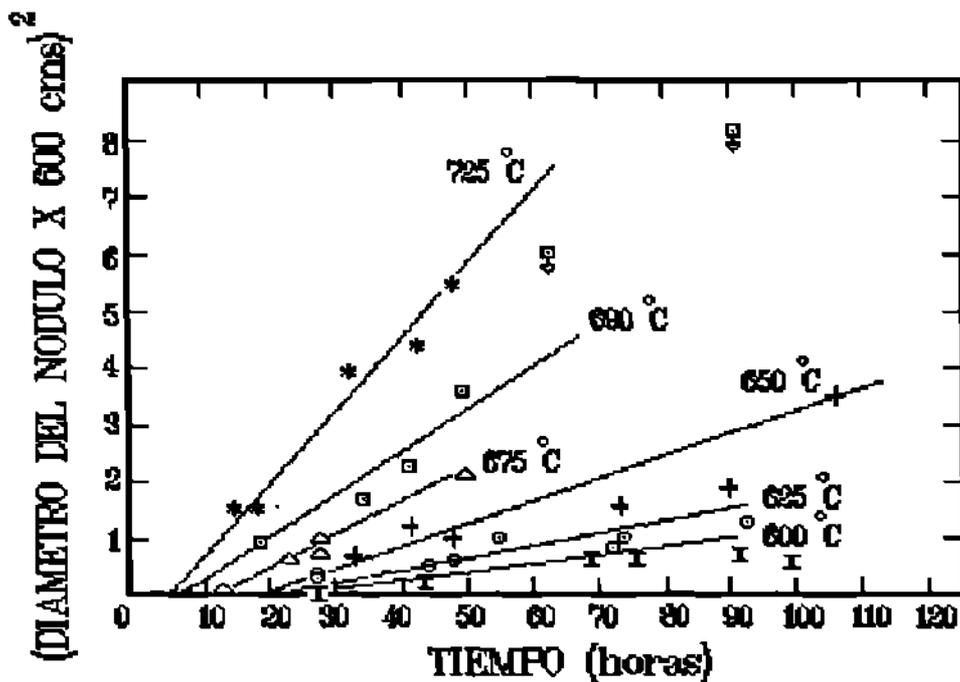


Figura 2.23.- Crecimiento de la aleación SD2E; gráfica del cuadrado del diámetro del nódulo de grafito vs. tiempo⁽²⁵⁾.

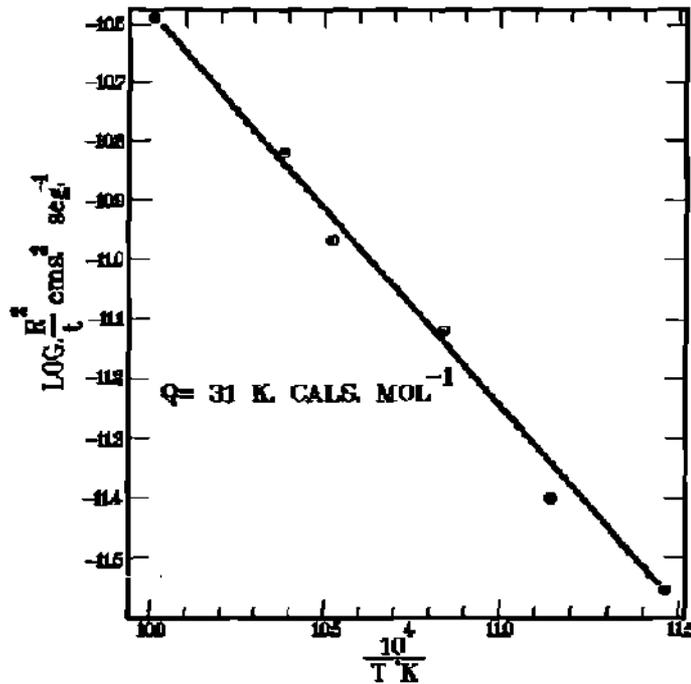


Figura 2.24.- Gráfica para obtener la energía de activación de crecimiento de la aleación SD2E⁽²⁸⁾.

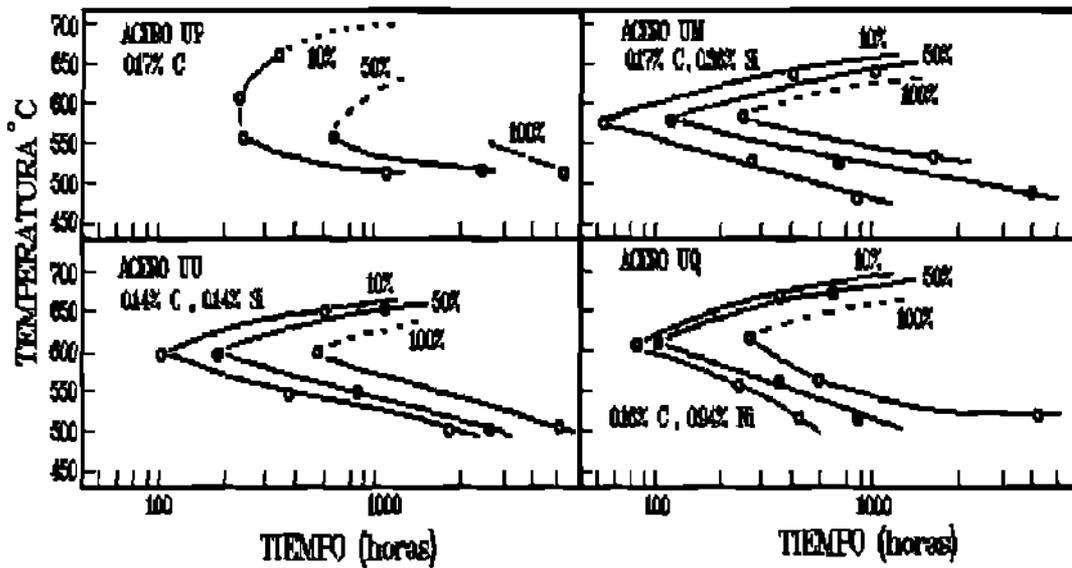


Figura 2.25.- Efecto del silicio y níquel sobre la velocidad de grafitización en la superficie de aceros calentados en vacío⁽²⁹⁾.

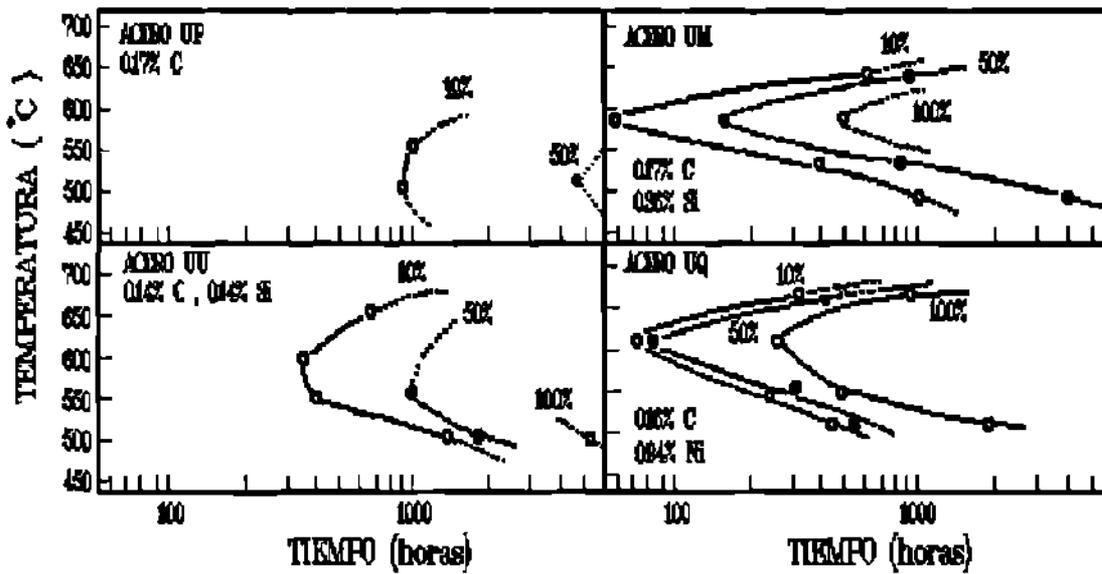


Figura 2.26.- Efecto del silicio y níquel sobre la velocidad de grafitización en la zona central del acero calentandolo en vacío⁽²⁹⁾.

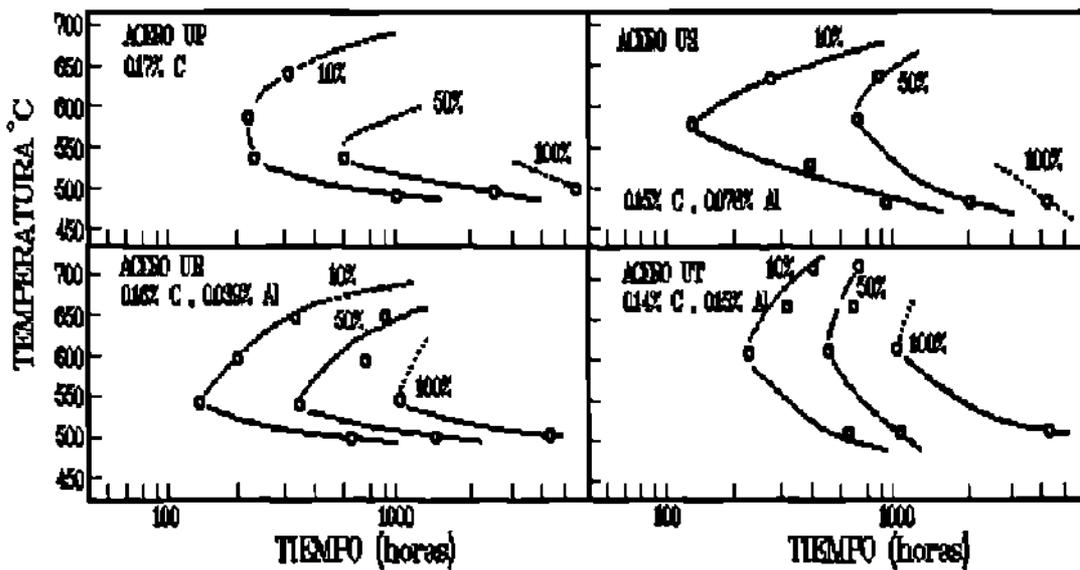


Figura 2.27.- Efecto del aluminio sobre la velocidad de grafitización en la superficie de aceros calentados en vacío⁽²⁹⁾.

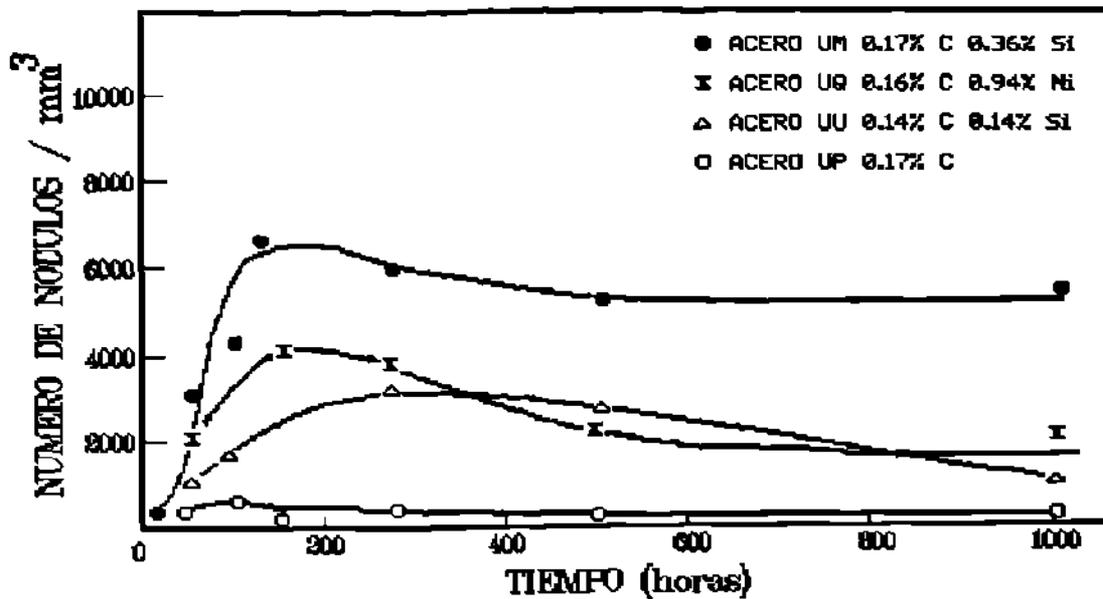


Figura 2.28.- Efecto del silicio y níquel sobre la velocidad de nucleación del grafito en la superficie de aceros recocidos a 600 °C en vacío⁽²⁹⁾.

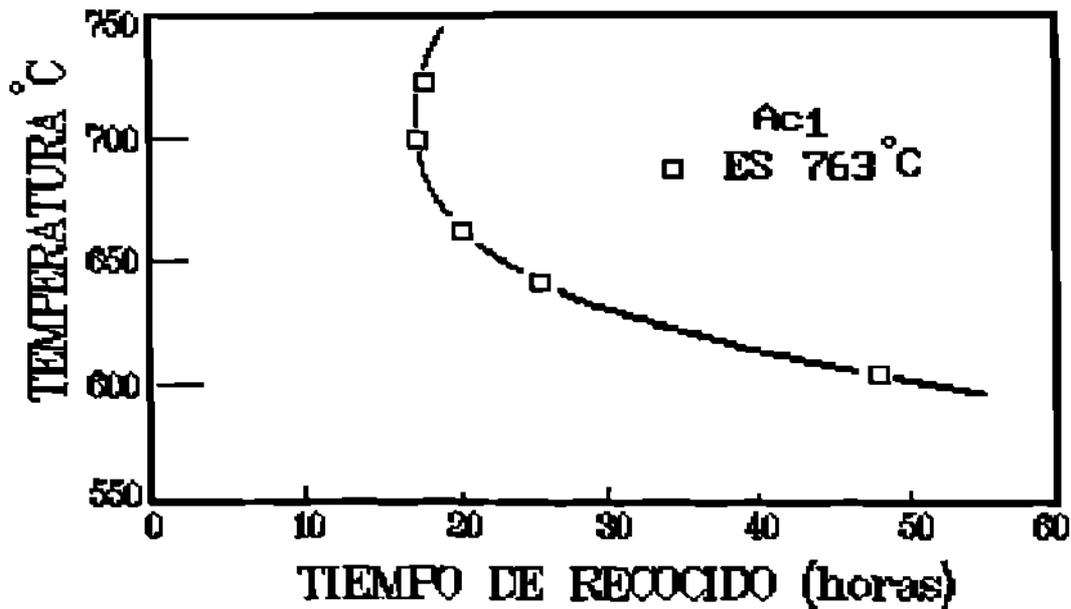


Figura 2.29.- Curva del diagrama T.T.T. de grafitización, para un 50 % de transformación⁽³³⁾.

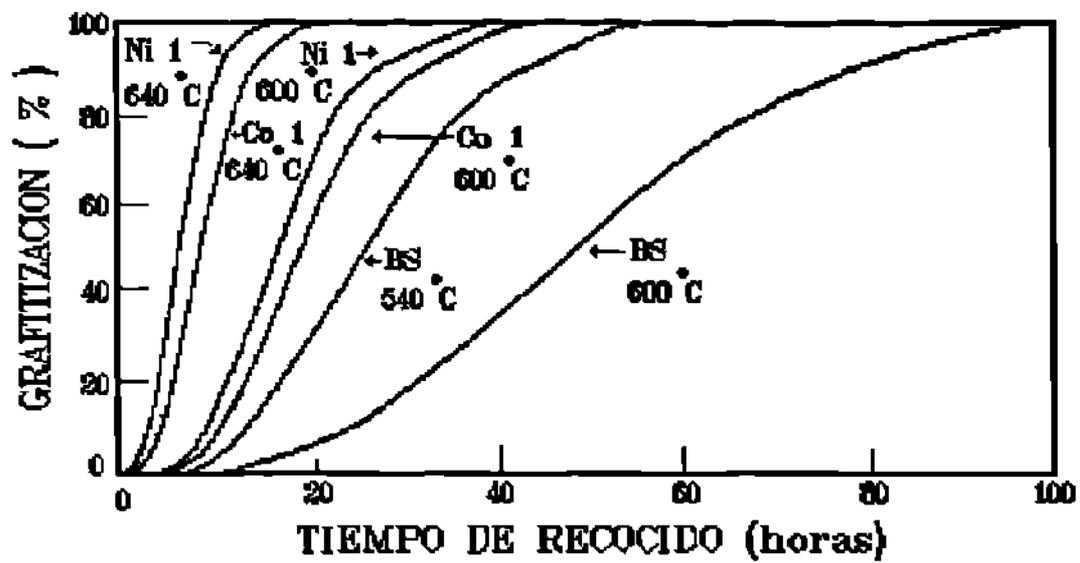


Figura 2.30.- Curvas de grafitización a 600 y 640°C para 3 diferentes aceros⁽³³⁾.

3.- Fabricación industrial de cintas de acero de alto carbono.

3.1.- Proceso de producción de cintas de 0.14mm de espesor.

El proceso de producción de cintas delgadas de acero de alto carbono, que se lleva a cabo en la empresa FISACERO S.A. de C.V. se ilustra en la Figura 3.1. Se parte de materia prima, con rollos de acero tipo AISI 1095 y 1075, cuyas composiciones químicas se muestran en las Tablas 5.1 y 5.2. Estos rollos se reciben laminados en caliente con espesor inicial de 1.91 mm (0.075"). Los rollos son enviados a Fisacero S.A. de C.V. por diferentes proveedores, como son Hoescht de Alemania y Marubeni de Japón. Cada proveedor envía un certificado de calidad con cada rollo, especificando el tipo de acero, peso neto del rollo, número de colada y número de rollo en cada colada. En el certificado se incluye también la composición química del acero, dureza y propiedades mecánicas. El primer paso del procesado de los rollos de acero es el recocido de ablandamiento que se le da a la materia prima, con el fin de disminuir su dureza, transformando la microestructura inicial de perlita laminar, a carburos esferoidizados en una matriz de ferrita. Con esta última microestructura es posible reducir el espesor de los rollos mediante un laminado en frío, aplicando reducciones en varios pasos de hasta un 53% en un molino reversible. La dureza de los rollos de acero AISI 1095 es reducida de 263 HV hasta 187 HV, mientras que la de los aceros AISI 1075 disminuye de 261 HV a 175 HV.

Los cristales de ferrita, en la condición de trabajado en frío, exhiben una alta densidad de dislocaciones (mayor de 10^{11} dislocaciones/cm²), ya sea arregladas al azar o en celdas que contienen una alta densidad de dislocaciones enredadas, dependiendo de la magnitud de la reducción en frío y de la temperatura a la que se llevó a cabo⁽⁵¹⁾.

Durante el calentamiento hasta la temperatura de recocido, se presenta la recuperación, y manteniéndose a esta temperatura es completada la recrystalización. El ablandamiento es debido principalmente a la marcada disminución en la densidad de dislocaciones⁽⁵¹⁾, y parcialmente al crecimiento de grano de la ferrita que sucede a la temperatura de recrystalización. Los granos recrystalizados contienen de 10^7 a 10^8 dislocaciones/cm².

El recocido de los rollos de lámina se realiza en la empresa en hornos de tipo campana, como los que se ilustran en la figura 3.2. Estos hornos calientan la carga en forma indirecta, ya que los quemadores

calientan a la campana de acero inoxidable y ésta a su vez transmite el calor hacia la carga calentando la atmósfera protectora de nitrógeno que se encuentra dentro de la campana. Para tener una mejor distribución de la temperatura en la carga, la atmósfera es circulada por medio de ventiladores de 1118 watts de potencia. Los rollos son estibados unos encima de otros como se ilustra en la Figura 3.2, generalmente hasta 4 rollos, entre ellos se colocan unas placas de convección con el fin de que los gases calienten en forma más uniforme los rollos, en la parte inferior se localiza la base de enfriamiento.

Las campanas interiores que cubren la carga realizan 3 funciones principales:

- 1.- Sirven como intercambiadores de calor, recibiendo el calor de los gases de combustión de los quemadores y lo transmiten a los gases recirculados a alta velocidad dentro del volumen de la campana.
- 2.- Previenen contra la contaminación de la atmósfera que rodea la carga, por los gases de combustión durante el calentamiento y por el aire durante el enfriamiento.
- 3.- Su superficie exterior radia calor durante el ciclo de enfriamiento, extrayendo calor de los gases recirculantes dentro de ella.

Existen varios métodos para aumentar la capacidad efectiva de las bases de enfriamiento, se puede aplicar agua de enfriamiento al exterior de las cubiertas o campanas internas, enfriando los gases de la atmósfera y utilizando campanas de enfriamiento portátiles. Dichas campanas son colocadas sobre las cubiertas interiores, utilizando poderosos ventiladores de gran volumen, estableciéndose fuertes corrientes de convección entre la campana de enfriamiento y la cubierta interior, acelerando la extracción de calor de ésta última. En la figura 3.3 se muestra un diagrama del sistema de enfriamiento externo para el enfriamiento acelerado de rollos recocidos. El ciclo de recocido que se aplica a la materia prima es de 6 horas de calentamiento seguido de 14 horas de permanencia a 710°C, seguido de un enfriamiento normal, el período de enfriamiento dura al menos el tiempo total de calentamiento y empape.

El proceso de recocido en equipos de hornos portátiles se inicia colocando los rollos en las bases formando pilas de 2.4 a 3.6 m de altura, la carga se realiza por medio de grúas viajeras equipadas con ganchos especiales para sujetar y apilar los rollos unos sobre otros, después se colocan los termopares en diferentes sitios de la carga y del horno, en seguida se colocan las campanas interiores cubriendo cada pila de rollos, por medio de grúas viajeras y son asentadas en los sellos de arena de las bases.

Una vez selladas las cubiertas, se colocan los hornos sobre las bases y se conectan las líneas de combustible y los termopares, se purga el aire del interior de las campanas con un gas protector y se encienden los quemadores de los hornos y los ventiladores interiores para acelerar la circulación de la atmósfera protectora en el interior de la campana.

La atmósfera protectora se puede obtener de la combustión parcial de gas y un volumen limitado de aire, la mezcla resultante es de 75 a 85 % de nitrógeno, con porcentajes variables de hidrógeno, monóxido de carbono, bióxido de carbono y metano, la cuál protege las superficies brillantes del acero contra la oxidación a lo largo del ciclo de recocido, sin embargo esta mezcla es tóxica y explosiva y debe utilizarse con cuidado, en la actualidad se usa una mezcla de nitrógeno y 5% de hidrógeno, la cuál no es ni tóxica ni explosiva.

El consumo de combustible es mantenido durante el periodo de calentamiento, a una velocidad constante hasta que la temperatura del horno (determinada por un termopar conectado a un instrumento registrador y controlador de temperatura) alcanza el nivel predeterminado para proteger el equipo contra daños, entonces la alimentación de combustible es controlada automáticamente o manualmente para que ésta temperatura no sea excedida. El siguiente punto de control es alcanzado cuando el termopar que está localizado en la parte más caliente de la carga, alcanza la temperatura preestablecida para prevenir un "sobrecocido" o soldadura de la carga. Finalmente el "empape" comienza cuando el termopar de control, localizado en la zona más fría de la carga, alcanza la temperatura especificada y en ese momento se corta el suministro de combustible, tendiendo la curva de control de temperatura a aplanarse y mantener la temperatura durante el tiempo especificado.

Al final del periodo de empape, se corta el suministro de combustible y el horno es removido por una grúa viajera para comenzar el ciclo en otra base, mientras que la carga es enfriada aún con la atmósfera protectora dentro de la campana hasta llegar a 150°C cuando puede ser expuesta al aire sin que se oxide.

Una vez recocida la materia prima se procede a cortar el rollo a los anchos que especifique el cliente, para pasar posteriormente al molino reversible donde su espesor es reducido de 1.91 mm (0.075") a 1.27 mm (0.050") sufriendo el material una deformación en frío del 33.33%

El molino reversible consta de un sólo castillo a través del cual pasa la lámina, hacia adelante o hacia atrás, un cierto número de pases para obtener el porcentaje de reducción requerido, por un lado del molino se desenredan los rollos y se alimenta la lámina a través del molino, y por el otro se enreda la lámina en los carretes tensionadores. Después del primer pase o reducción, la cola final del rollo de lámina es sujeta por el segundo carrete de tensión en el lado de desenrollado del molino, la lámina es reducida en espesor en pasos sucesivos en direcciones alternadas hasta que se obtiene el espesor deseado, en el último pase, la cola del rollo de lámina es removida del carrete de tensión y el rollo se enreda completamente en el carrete enredador y por último es removido del mandril sujetador. En la figura 3.4 se muestra un diagrama del molino reversible utilizado en Fisacero S.A. de C.V.

En la Tabla 3.1 se muestran las características del molino reversible, marca United, que se utiliza en la empresa para la reducción de rollos de lámina de hasta 4.74 mm (0.187") de espesor y 762 mm (30") de ancho.

Después de la primera reducción en el molino reversible se les da a los rollos un segundo recocido para ablandarlos y poder continuar reduciéndolos en espesor. En el segundo recocido la dureza disminuye de 319 a 160 HV aproximadamente en el acero 1075.

Ancho de banda máximo (mm)	762
Espesor máximo de entrada (mm)	4.74
Espesor mínimo de salida (mm)	0.304
Diámetro de rodillos de apoyo (mm)	787.4
Diámetro de rodillos de trabajo (mm)	279.4
Potencia del motor (Watts)	932,125
Velocidad de avance (m/min)	270
Número de rodillos	2 de apoyo y 2 de trabajo
Peso de rollo (Tons.)	7
Diámetro interior de rollos (mm)	508
Diámetro exterior de rollos (mm)	1473

Tabla 3.1 Características del molino reversible.

Después del segundo recocido los rollos de acero AISI 1095 vuelven a pasar por el molino reversible para darles una segunda reducción en frío de 1.27 mm (0.050") a 0.64 mm (0.025") de espesor, lo que representa un 50 % de reducción en frío.

Los rollos de acero AISI 1075 pasan por el molino reversible para darles una segunda reducción de 1.27 mm (0.050") a 0.599 mm (0.0236"), sufriendo un 52.8 % de reducción en frío. Después se les da un tercer recocido disminuyendo su dureza de 351 a 165 HV y pasan al molino templador para darles el acabado y dureza finales que solicita el cliente.

El endurecimiento por deformación o "temple en frío", se aplica a los productos planos laminados en frío y su objetivo depende del tipo de producto. En algunos productos planos el principal objetivo es dar la rigidez apropiada deformando en frío al acero en cantidades controladas, como es el caso de los productos de lámina para estañado.

También pueden conseguirse las propiedades requeridas de dureza y esfuerzo de fluencia, impartir el acabado superficial deseado para un producto, crear un grado deseado de planeza o forma, conseguir las propiedades deseadas como son bajas pérdidas magnéticas y alta permeabilidad en materiales utilizados para la fabricación de laminaciones para motores eléctricos y para corregir defectos superficiales en productos galvanizados o aluminizados.

Las propiedades mecánicas y la rigidez impartidas al acero por deformación en frío están relacionadas al grado de reducción en espesor, así el material sufre un alargamiento en cada unidad de longitud que pasa a través del molino templador debido a la reducción en espesor, pero conservando el mismo ancho. El incremento en longitud conocido como extensión, es utilizado como criterio para determinar la reducción relativa en espesor, la extensión en un molino templador es fácilmente controlada comparando las longitudes de la lámina antes y después de la reducción.

El acabado de los productos laminados es controlado usando rodillos que tengan una variedad de texturas superficiales, el acabado de los rodillos varía desde rodillos pulidos para dar acabados brillantes, hasta rodillos granallados que producen un acabado opaco en la superficie del acero.

A los rollos de acero AISI 1095 se les dá un tercer recocido disminuyendo su dureza de 316 a 165 HV. Después pasan por el molino reversible para darles una tercera reducción de 0.64 mm (0.025") a 0.36 mm (0.014") de espesor, sufriendo un 44 % de reducción en frío. De aquí los rollos de acero AISI 1095 pasan a un cuarto recocido de ablandamiento, disminuyendo su dureza de 282 a 162 HV. Una parte del material puede pasar al molino templador, para darles el acabado y dureza finales que solicita el cliente, mientras que otra parte de la producción se sigue reduciendo en espesor, mediante pasos por el molino Sendzimir.

Los molinos Sendzimir tienen dos ventajas principales frente a los molinos de 4 rodillos de tamaño comparable: son más económicos en su construcción y tienen una mayor precisión en el espesor de las láminas obtenidas. Esto se debe a que los rodillos de trabajo son más pequeños que los de otros molinos de laminación. La idea fundamental de los molinos Sendzimir es el arreglo de los rodillos de apoyo, caracterizado por una armazón rígida y compacta, la cuál sostiene los rodillos de apoyo y los rodillos de trabajo en su lugar. La fuerza separadora de los rodillos en el molino Sendzimir pasa desde los rodillos de trabajo, a través de los rodillos intermedios, hacia las flechas de apoyo. Estas flechas tienen montados concéntricamente cojinetes del tipo de rodamiento, los cuales están localizados excéntricamente en los asientos de los anillos que están igualmente espaciados entre los rodamientos. Estos transmiten la fuerza separadora del rodillo de trabajo directamente a la armazón rígida a través de todo el ancho del molino. En la figura 3.5 se muestra un diagrama del arreglo de rodillos de un molino Sendzimir del tipo 1-2-3-4. En el molino Sendzimir se da una primera reducción de 0.36 mm (0.014") a 0.20 mm (0.008") sufriendo el material una deformación del 44.44 %. A continuación se le da un recocido de ablandamiento, disminuyendo la dureza del material de 192 a 182 HV.

Después se da una segunda reducción de espesor en el molino Sendzimir de 0.20 mm (0.008") a 0.014 mm (0.0054") sufriendo una deformación del 32.5 %. El espesor final de las cintas para flexómetro utilizadas por la compañía Stanley S.A. de C.V. es de 0.014 mm (0.0054") para las cuerdas de los flexómetros y de 0.114 mm (0.0045") para la cinta métrica graduada. Estas últimas se obtienen mediante una reducción de 0.20 mm (0.008") a 0.114 mm (0.0045") en el último pase por el molino Sendzimir sufriendo una reducción del 43.75%. Por último las cintas son empacadas y embarcadas en tarimas de madera hacia el cliente.

En la Tabla 3.2 se muestran las principales características del molino Sendzimir que utiliza Fisacero S.A. en el procesado de sus cintas.

Ancho de banda máximo (mm)	342.9
Espesor máximo de entrada (mm)	1.52
Espesor mínimo de salida (mm)	0.101
Diámetro de rodillos de apoyo (mm)	50.8 a 101.6
Diámetro de rodillos de trabajo (mm)	22.22
Potencia del motor (Watts)	149,140
Velocidad de avance (m/min)	100
Número de rodillos	18 de apoyo y 2 de trabajo
Peso de rollo (Tons.)	1.2 máx
Diámetro interior de rollos (mm)	304.8
Diámetro exterior de rollos (mm)	609.6

Tabla 3.2 Características del molino Sendzimir.

3.2.- Detección del problema de grafitización, en el proceso de producción.

Dentro del proceso de producción de cintas de acero de alto carbono, de espesores muy delgados (0.14 y 0.11mm), se detectó la presencia de precipitados de grafito visibles al microscopio en muestras sin atacar y en muestras atacadas con picral (Figuras 3.6 y 3.7).

Estos precipitados tenían una forma alargada en la dirección de laminación, siendo su tamaño muy grande para ser inclusiones, por lo que se examinó su composición química con ayuda de una microsonda, encontrándose que el elemento que los constituía era carbono principalmente.

Se procedió a caracterizar metalográficamente diversas muestras de acero tomadas en las diferentes etapas de fabricación, para establecer en que paso del proceso de producción de las cintas se formaban estos precipitados.

En las muestras de acero 1095 con espesores entre 1.91mm y 1.02mm no se detectó la formación de grafito, en tanto que en las muestras del mismo acero, pero de espesores de 0.64, 0.36, 0.20 y 0.14 mm si se detectaron partículas de grafito, lo que permitió concluir que la materia prima no presentaba estos precipitados, sino que se formaban durante el procesamiento del acero.

Para comprobar que los precipitados eran de grafito, se calentaron muestras de acero 1095 grafitizado hasta una temperatura de austenización de 875 °C para disolver el carbono en la matriz. Después se observaron metalográficamente las muestras encontrándose que los precipitados habían desaparecido, lo que confirmó la suposición de que los precipitados eran de grafito.

3.3.- Variables de producción que afectan la grafitización.

Las principales variables del proceso de producción de cintas de acero de alto carbono que afectan a la grafitización son:

Microestructura inicial de la muestra, tratamiento de grafitización (atmósfera utilizada, temperatura y tiempo del tratamiento), esfuerzos internos y deformación remanente, y espesor de la muestra.

3.3.1.- Microestructura inicial de la muestra.

Una de las variables más importantes que afectan la cinética de la grafitización es la microestructura del material al inicio del tratamiento de grafitización. En la empresa se manejan dos tipos de microestructuras, la de la materia prima y la del material en proceso, en la materia prima se tiene una microestructura de perlita laminar, mientras que en el material en proceso se tienen carburos esferoidizados distribuidos en una matriz de ferrita.

El material en proceso puede estar en 2 condiciones, laminado en frío y recocido. En el Capítulo II Sección 2.4.2. se menciona que los materiales templados o deformados en frío grafitizan más rápidamente que un material normalizado⁽³³⁾ con estructura perlítica, por lo que se esperaría tener una mayor grafitización en el material en proceso laminado en frío, que en las muestras de materia prima.

También se mencionó que un material con estructura de carburos esferoidizados sometido a un tratamiento de grafitización, presentaba una grafitización ligera de acuerdo a Austin y Fetzer⁽²²⁾, por lo que se esperaba tener una menor grafitización en el material recocido en comparación con el material deformado en frío.

3.3.2.- Tratamiento de grafitización.

Dentro del tratamiento de grafitización existen 2 variables que afectan a la cinética de la grafitización, la atmósfera utilizada y la temperatura y tiempo del tratamiento. En la empresa los recocidos se realizan en una atmósfera de una mezcla de nitrógeno - 5 % hidrógeno para prevenir la oxidación y la decarburización del acero de alto carbono.

En el Capítulo II Sección 2.4.3.1. se mencionó que una atmósfera ligeramente oxidante propiciará la grafitización del acero⁽²⁾, a comparación de una neutra o de una fuertemente oxidante, también se mencionó que en pruebas al vacío y en nitrógeno, la velocidad de grafitización se aproximaba asintóticamente a un valor comparativamente más pequeño que el de las pruebas realizadas al aire, en las primeras etapas de la grafitización, y que el número de nódulos formados también era reducido grandemente debido a la exclusión del oxígeno⁽¹⁴⁾. Por lo anterior se espera que durante los recocidos de la lámina de acero de alto carbono no aparezca la grafitización propiciada por la presencia de una atmósfera ligeramente oxidante.

En cuanto a la temperatura y tiempo del tratamiento de grafitización se ha encontrado que éste se presenta en el intervalo de temperaturas de 575 a 700 °C en aceros eutectoides⁽²⁷⁾; y el tiempo que tarda en presentarse este fenómeno varía según la condición del acero, la microestructura inicial, el porcentaje de reducción en frío y el contenido de carbono. El diagrama de transformación isotérmica de la grafitización en aceros eutectoides presenta una curva en forma de "C" teniendo una velocidad máxima a 650 °C en aceros previamente templados; por arriba o por abajo de esta temperatura la velocidad de grafitización disminuye.

En la empresa el recocido de los rollos se realiza en el intervalo de temperaturas de 650 a 700 °C, por lo que es posible que se presente la grafitización en tiempos relativamente cortos. Los tiempos del ciclo

de recocido son de 6 horas de calentamiento con 14 horas de permanencia en el intervalo anteriormente mencionado, seguidas de un enfriamiento de 20 horas.

3.3.3.- Esfuerzos internos y deformación remanente.

En el proceso de producción de cintas delgadas de acero de alto carbono el material es sometido a diversas deformaciones en frío, después de cada deformación se aplica al mismo un recocido intermedio de esferoidización para ablandarlo y poder procesarlo hasta obtener el espesor final deseado.

Después de cada deformación en frío el material conserva una deformación remanente antes de ser sometido al recocido de ablandamiento. En el proceso de producción se aplican porcentajes de reducción del 33.33, 50, 44, 42.85 y 32.5 % para obtener un espesor final de 0.1371 mm en las cintas de acero AISI 1095, mientras que para aceros AISI 1075 se aplican reducciones del 33.33 y 52.8 %.

En el capítulo II sección 2.4.4. se mencionó que la deformación en frío aceleraba el fenómeno de grafitización en aceros de bajo carbono^(13,23,32,36,37,38) y en aceros de alto carbono^(2,24,38).

Hughes y Cutton⁽³⁷⁾ encontraron que en muestras sometidas a 2 reducciones en frío y a 2 recocidos subcríticos se producía más grafito conforme aumentaba el porcentaje de deformación en la segunda reducción en frío.

Andrew y Lee⁽³⁸⁾ encontraron que en las muestras de acero con 0.58 %C deformadas 16 %, y en las muestras con 0.81 %C deformadas 60 %, se precipitaba mucho grafito, mientras que en las muestras sin deformar en frío no se presentaba precipitación alguna. También encontraron que la grafitización en aceros deformados en frío sujetos a un recocido subcrítico se incrementaba directamente con el contenido de carbono del acero.

Sueyoshi y Suenaga⁽³²⁾ observaron que la grafitización en aceros hipoeutectoides de baja aleación se presentaba más rápidamente en muestras deformadas en frío en comparación con muestras templadas o normalizadas.

Según Ternon⁽¹³⁾, todo tratamiento mecánico que introduzca una deformación plástica en el material tiende a favorecer la globulización y la descomposición de la cementita, y a multiplicar el número de sitios de nucleación del grafito.

Bidash y Prikhod'ko⁽³⁶⁾ encontraron en aceros de bajo carbono que el grafito precipitaba después del recocido a 680 °C por 6 horas solamente en muestras que tuvieron una deformación plástica previa y una estructura de perlita fuertemente diferenciada. El efecto de la deformación plástica es mayor al haber mayor grosor en los precipitados de láminas de cementita, y al aumentar el grado de deformación.

Por todo lo anterior se espera tener una mayor grafitización al aumentar el porcentaje de reducción en frío en las muestras, y al aumentar el contenido de carbono del acero.

3.3.4.- Espesor de la muestra.

En el proceso de producción de cintas delgadas de acero de alto carbono AISI 1095, se inicia con un espesor de 1.90 mm en la materia prima el cuál se reduce a 1.27, 0.635, 0.355, 0.203 y 0.137 mm en pasos sucesivos, mientras que para el acero AISI 1075 se inicia con 1.90 mm en materia prima y se reduce a 1.27 y 0.599 mm en pasos sucesivos. Estos espesores son los obtenidos al aplicar los porcentajes de reducción utilizados por FISACERO S.A. de C.V. mencionados en la sección 3.3.3.

En el capítulo II sección 2.4.5. se mencionó que el tiempo para grafitización completa aumentaba con el espesor de la muestra^(7,25), así las muestras más delgadas grafitizaban más rápidamente que las de mayor espesor. En cuanto a ésta variable se espera tener mayor grafitización en las muestras más delgadas, ya que a éstas se les aplicó un mayor porcentaje de reducción total durante el proceso de grafitización.

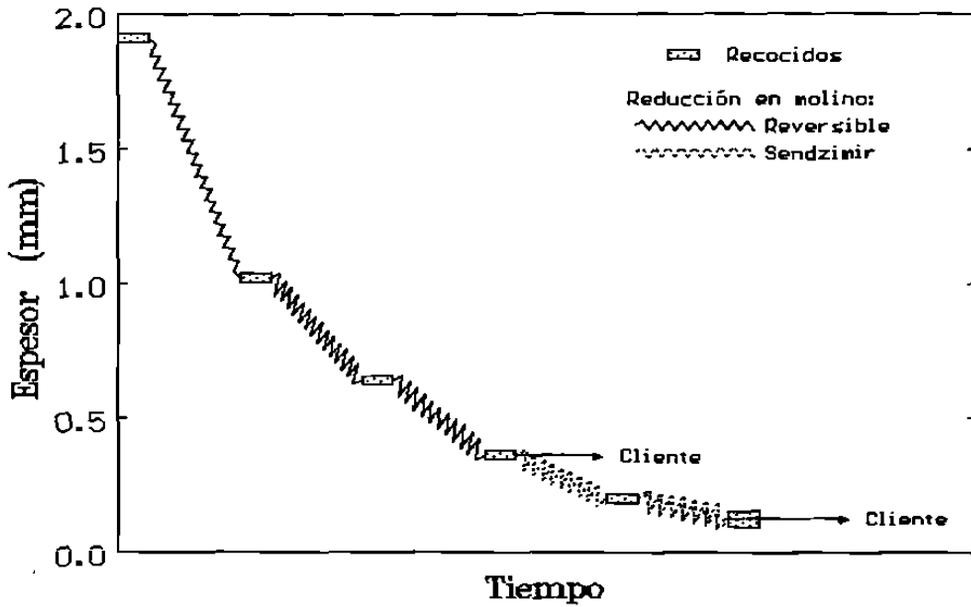


Figura 3.1.- Diagrama del proceso de producción de láminas delgadas en FISACERO S.A.

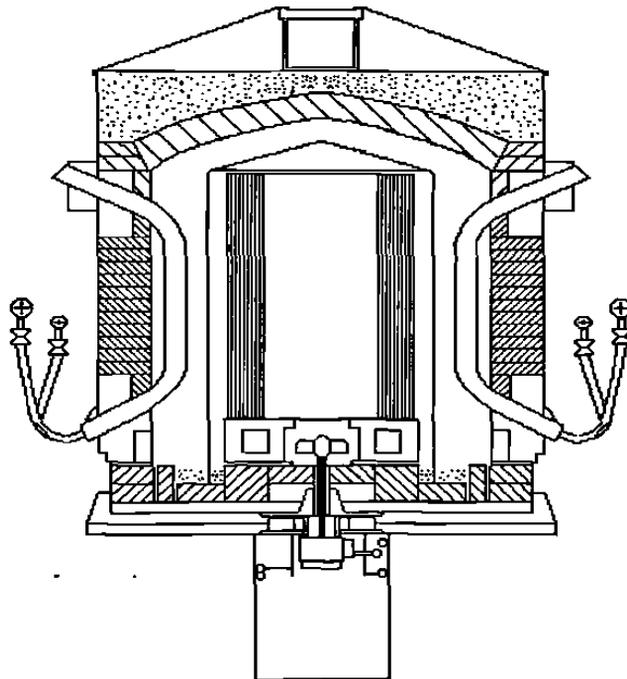


Figura 3.2.- Diagrama de horno tipo campana para recocido de rollos de lámina de acero.