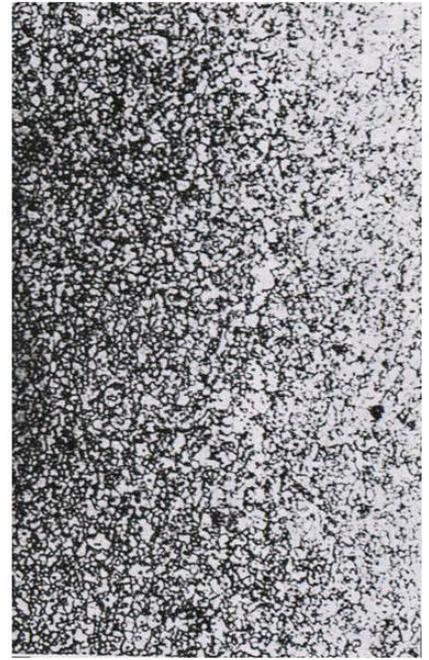
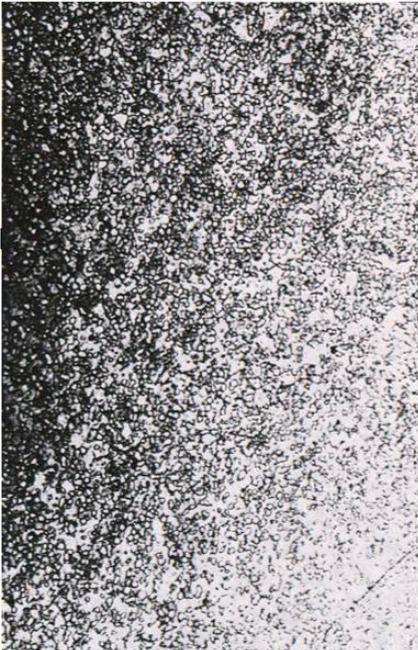


20 horas



50 horas



100 horas



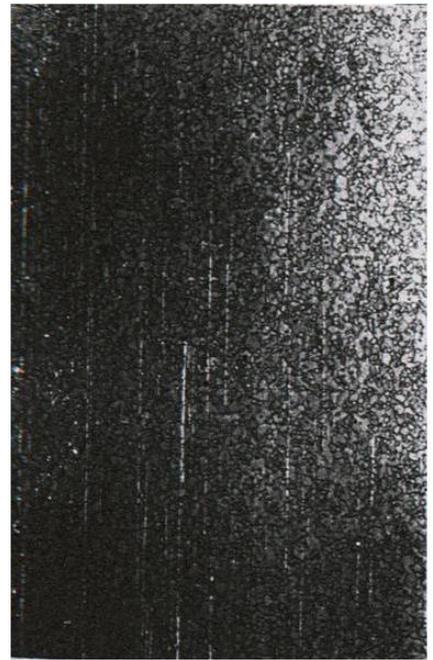
200 horas

Figura 5.6.3.- Crecimiento de los nódulos de grafito en la muestra # 11 de acero 1095 deformada en frío 44% y grafitizada a 620 °C.

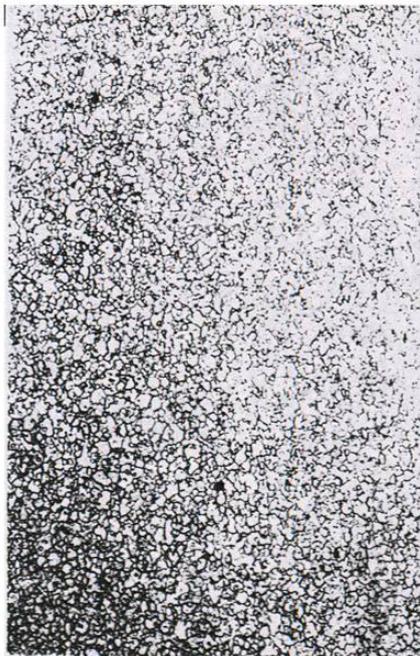
100 μm



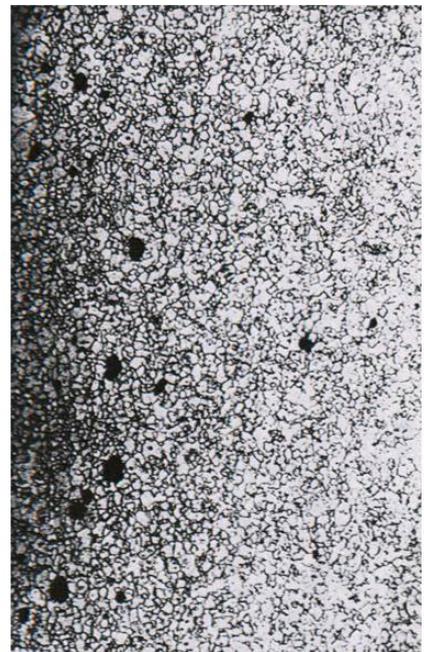
20 horas



50 horas



100 horas



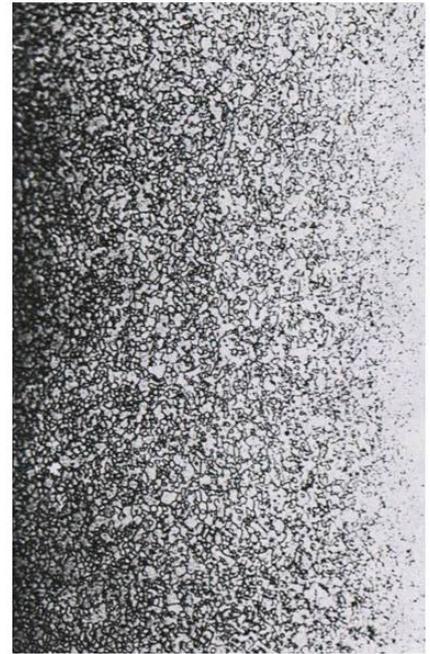
200 horas

Figura 5.6.4.- Crecimiento de los nódulos de grafito en la muestra # 11 de acero 1095 deformada en frío 44% y grafitizada a 590 °C.

100 μm



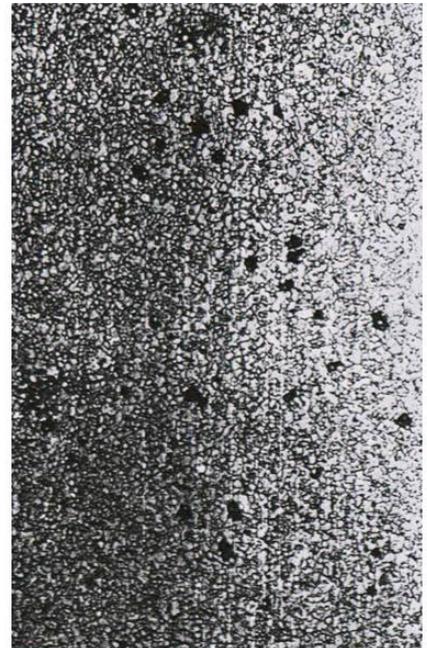
50 horas



100 horas



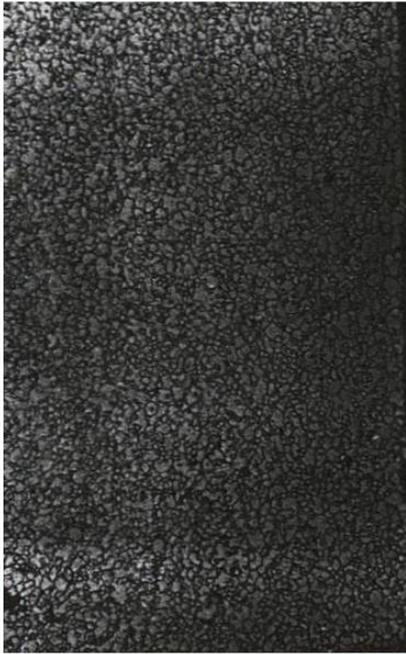
200 horas



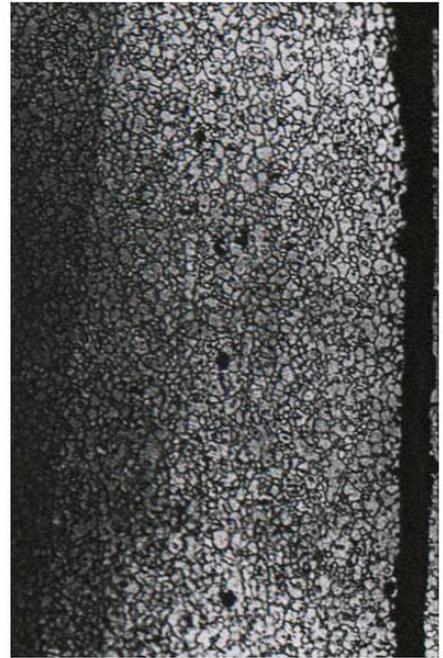
500 horas

Figura 5.6.5.- Crecimiento de los nódulos de grafito en la muestra # 11 de acero 1095 deformada en frío 44% y grafitizada a 560 °C.

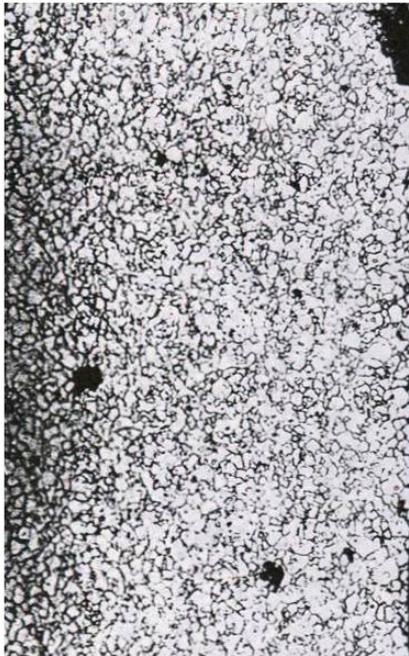
100 μm



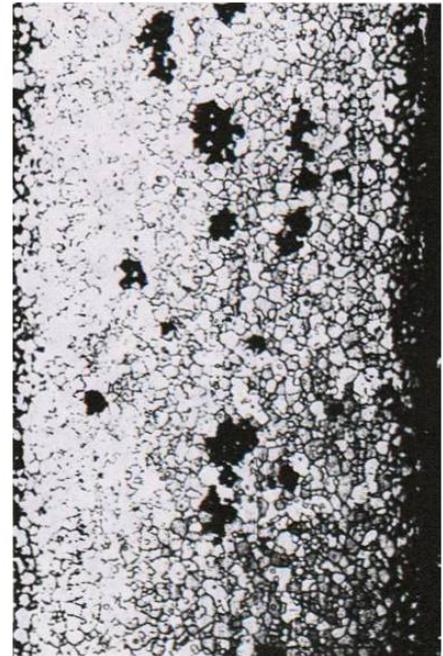
20 horas



50 horas



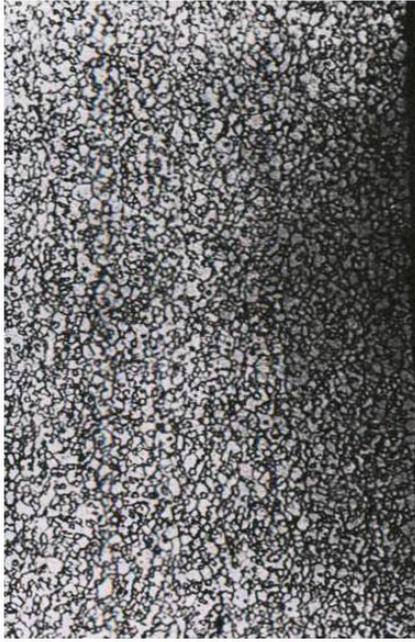
100 horas



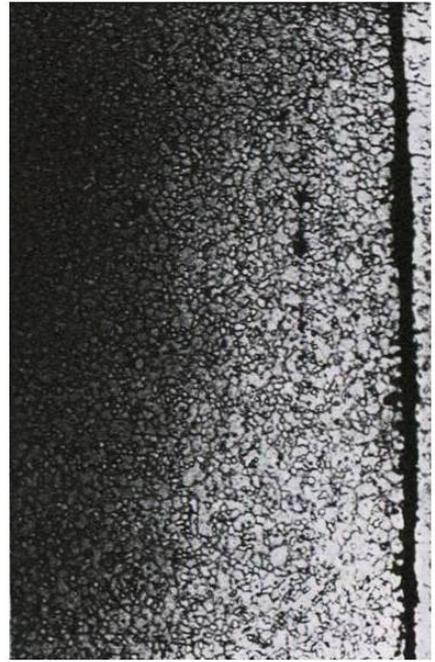
200 horas

Figura 5.7.1.- Crecimiento de los nódulos de grafito en la muestra # 13 de acero 1095 deformada en frío 42.81% y grafitizada a 680 °C.

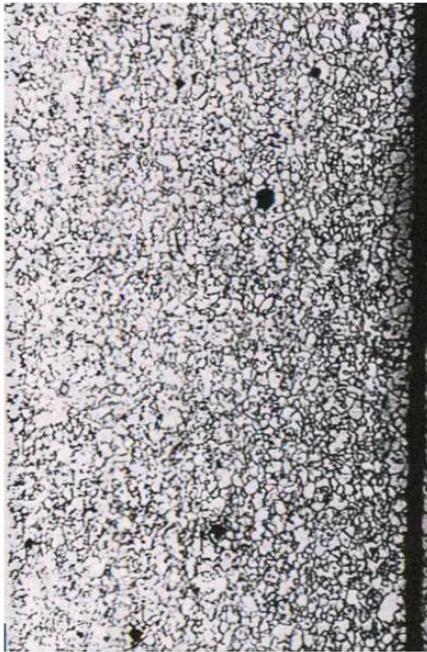
100 μm



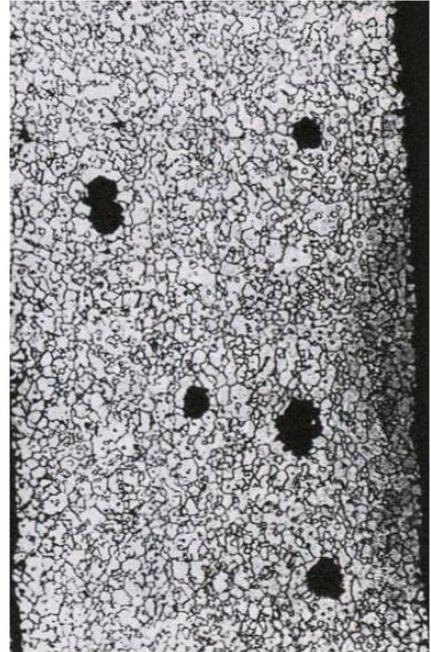
20 horas



50 horas



100 horas



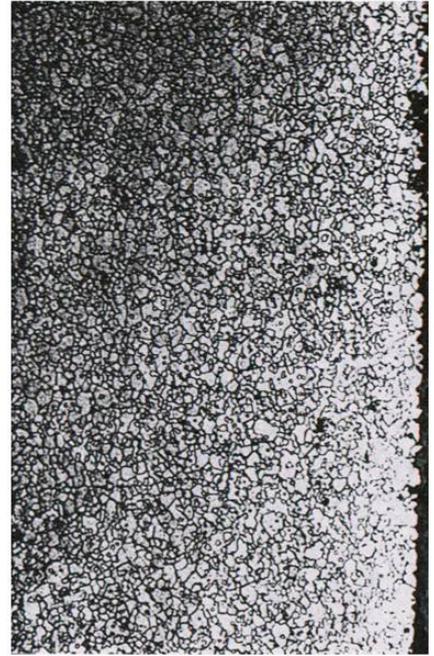
200 horas

Figura 5.7.2.- Crecimiento de los nódulos de grafito en la muestra # 13 de acero 1095 deformada en frío 42.81% y grafitizada a 650 °C.

100 μm



20 horas



50 horas



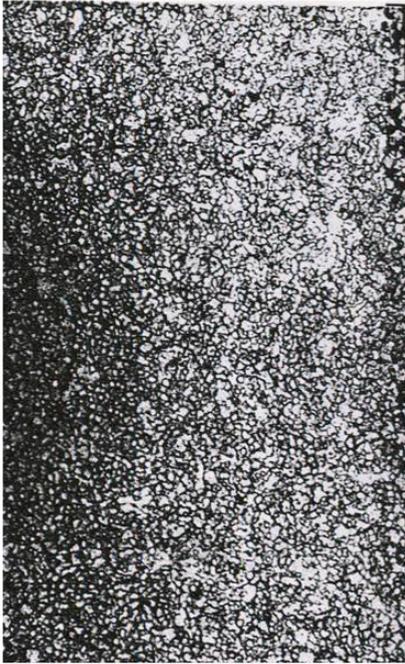
100 horas



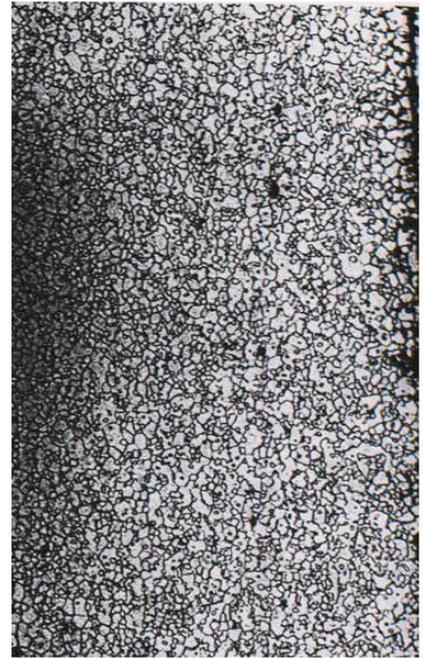
200 horas

Figura 5.7.3.- Crecimiento de los nódulos de grafito en la muestra # 13 de acero 1095 deformada en frío 42.81% y grafitizada a 620 °C.

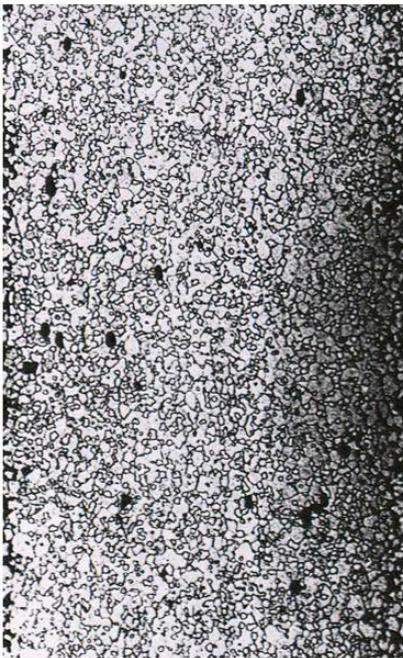
100 μm



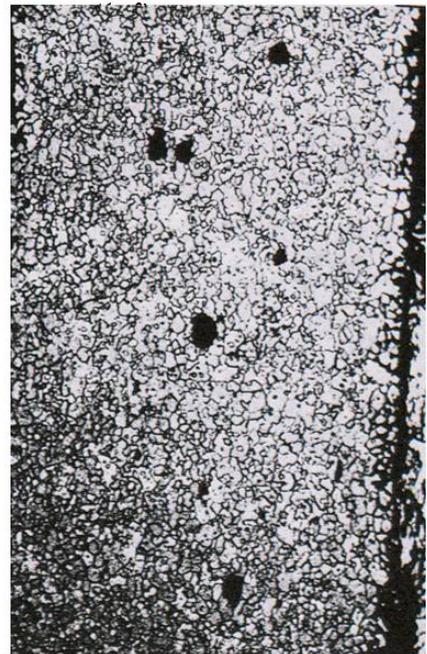
20 horas



50 horas



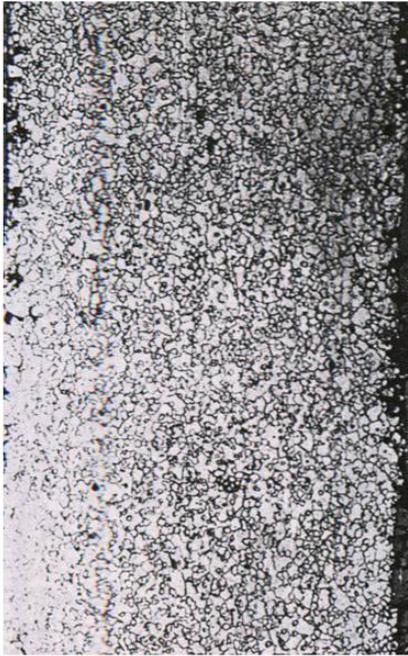
100 horas



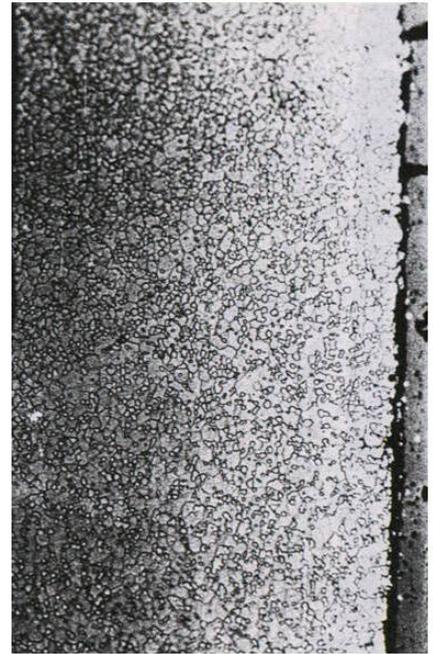
200 horas

Figura 5.7.4.- Crecimiento de los nódulos de grafito en la muestra # 13 de acero 1095 deformada en frío 42.81% y grafitizada a 590 °C.

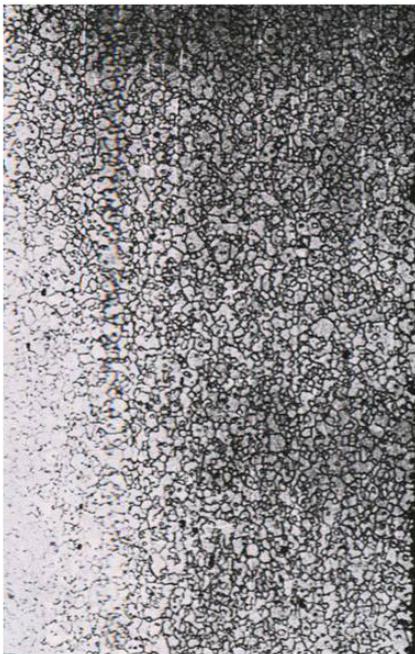
100 μm



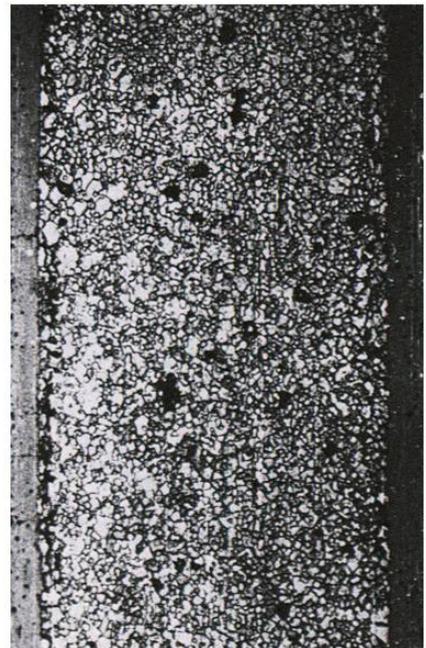
50 horas



100 horas



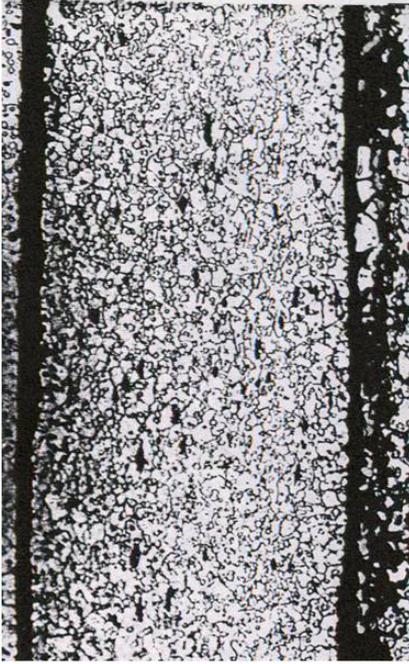
200 horas



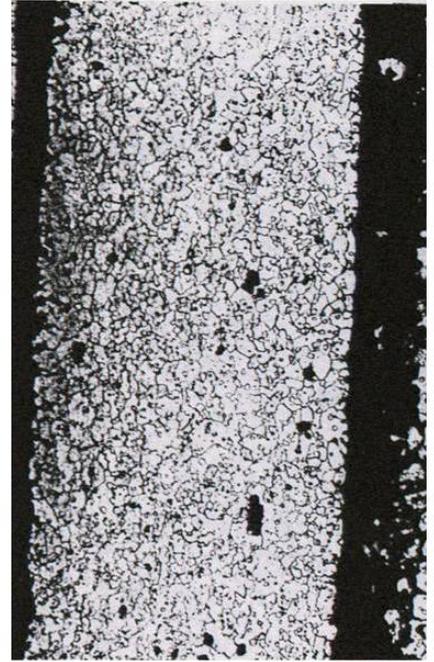
500 horas

Figura 5.7.5.- Crecimiento de los nódulos de grafito en la muestra # 13 de acero 1095 deformada en frío 42.81% y grafitizada a 560 °C.

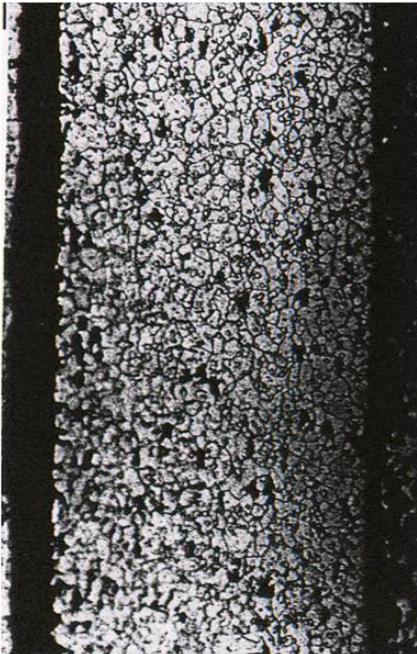
100 μm



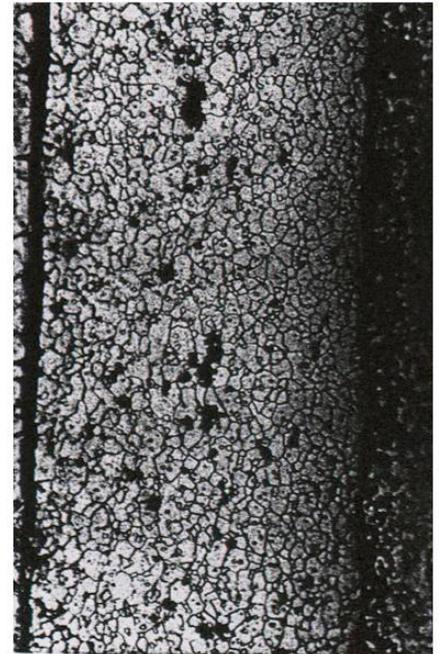
20 horas



50 horas



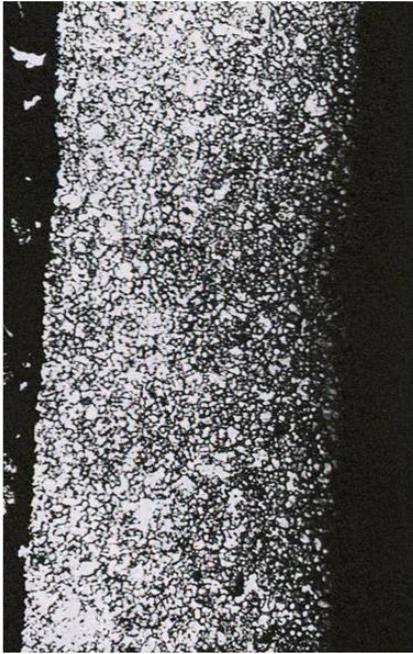
100 horas



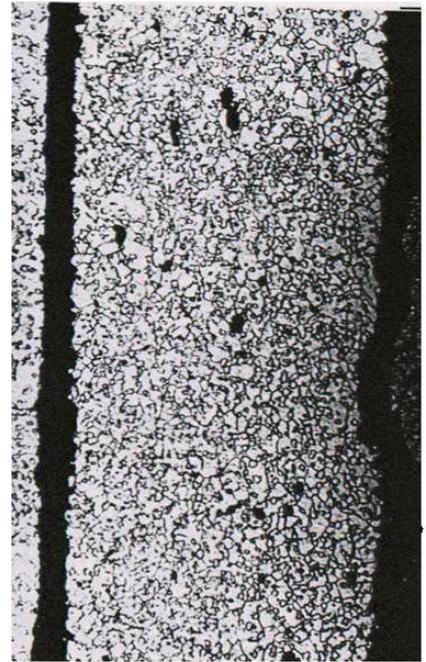
200 horas

Figura 5.8.1.- Crecimiento de los nódulos de grafito en la muestra # 15 de acero 1095 deformada en frío 32.51% y grafitizada a 680 °C.

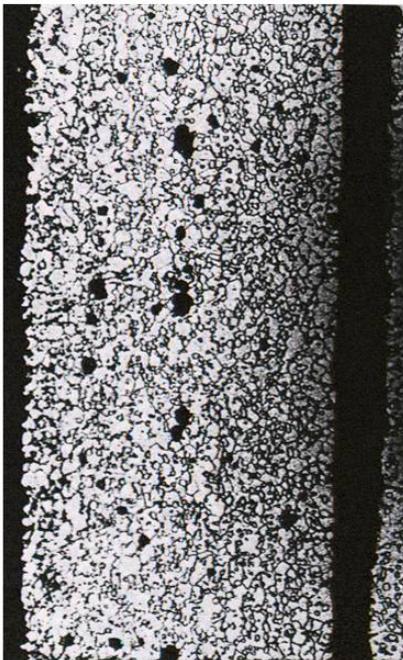
100 μm



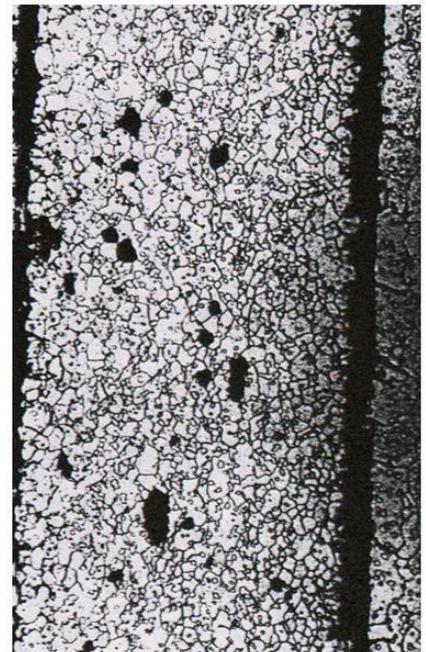
20 horas



50 horas



100 horas



200 horas

Figura 5.8.2.- Crecimiento de los nódulos de grafito en la muestra # 15 de acero 1095 deformada en frío 32.51% y grafitizada a 650 °C.

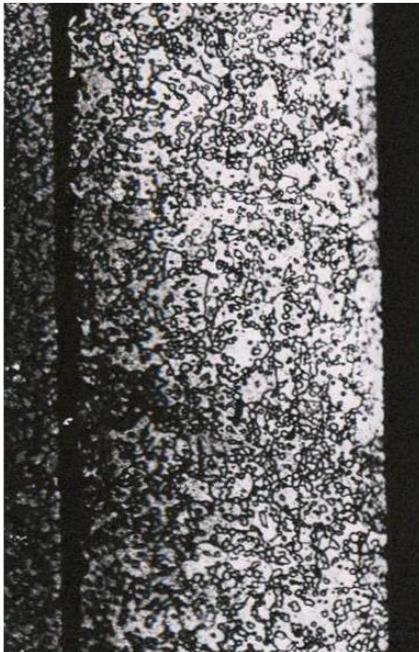
100 μm



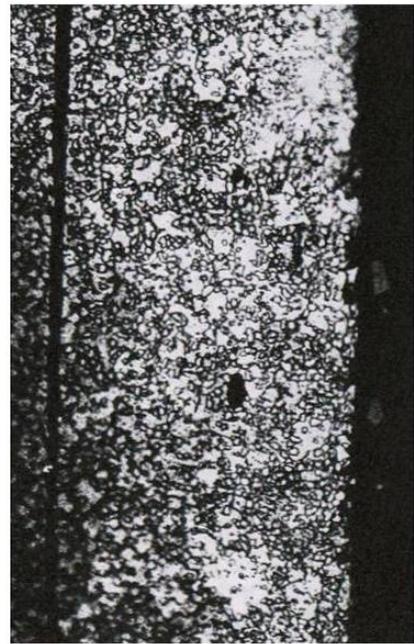
20 horas



50 horas



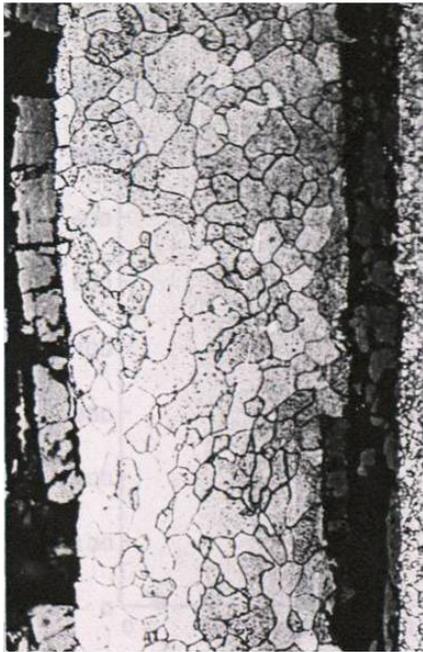
100 horas



200 horas

Figura 5.9.3.- Crecimiento de los nódulos de grafito en la muestra # 16 de acero 1095 recocida, y grafitizada a 620 °C.

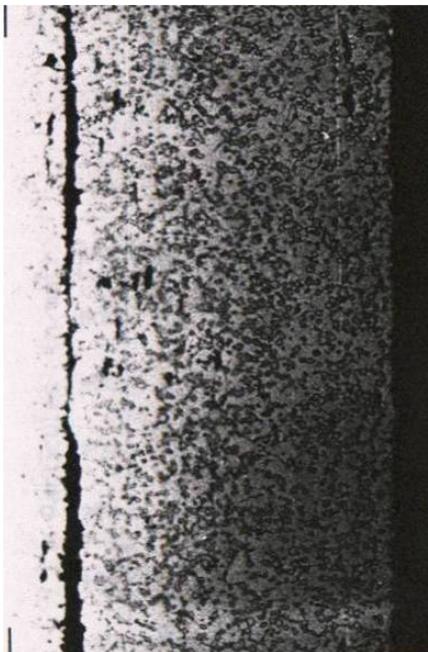
100 μm



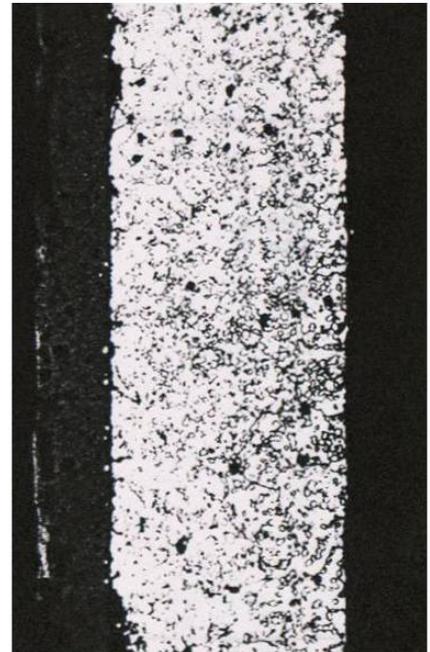
50 horas



100 horas



200 horas



500 horas

Figura 5.9.5.- Crecimiento de los nódulos de grafito en la muestra # 16 de acero 1095 recocida, y grafitizada a 560 °C.

100 μm

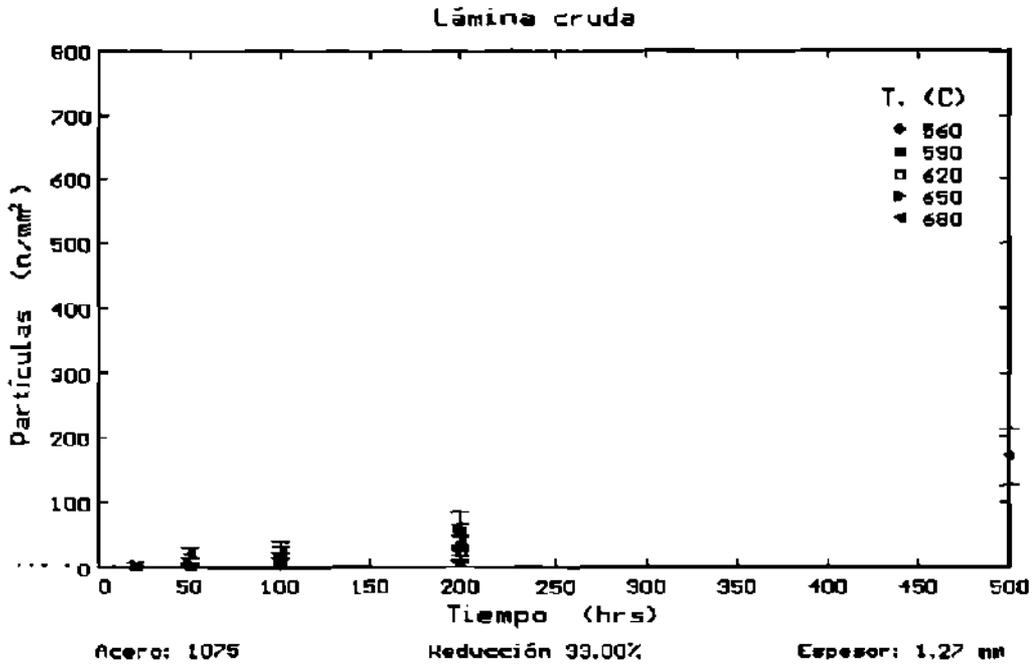


Figura 5.10.- Velocidad de nucleación en la muestra # 5 a diferentes temperaturas.

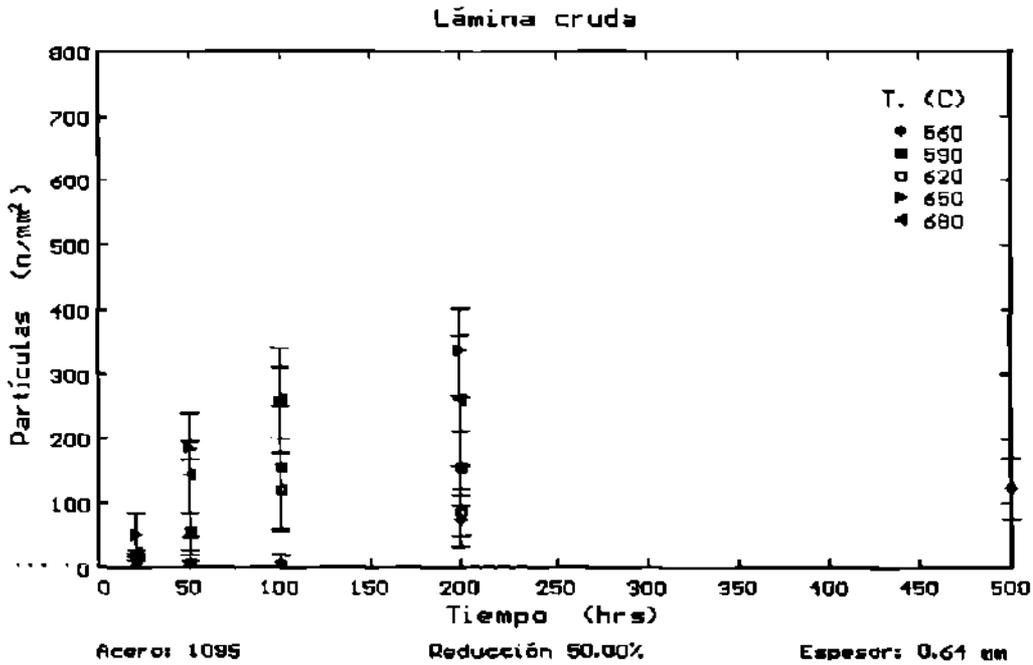


Figura 5.11.- Velocidad de nucleación en la muestra # 7 a diferentes temperaturas.

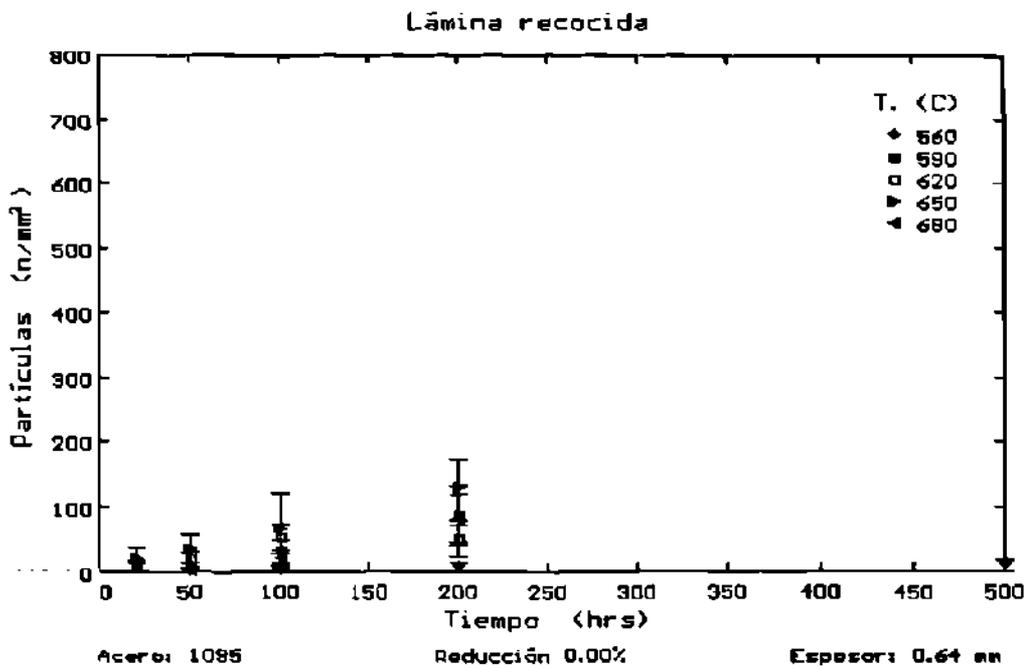


Figura 5.12.- Velocidad de nucleación en la muestra # 8 a diferentes temperaturas.

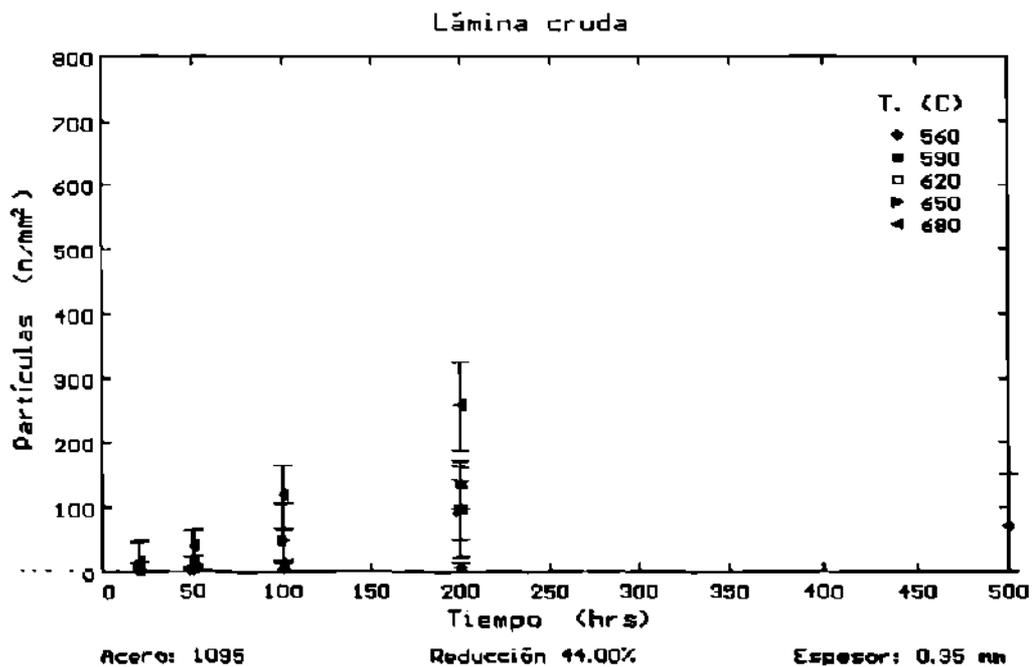


Figura 5.13.- Velocidad de nucleación en la muestra # 11 a diferentes temperaturas.

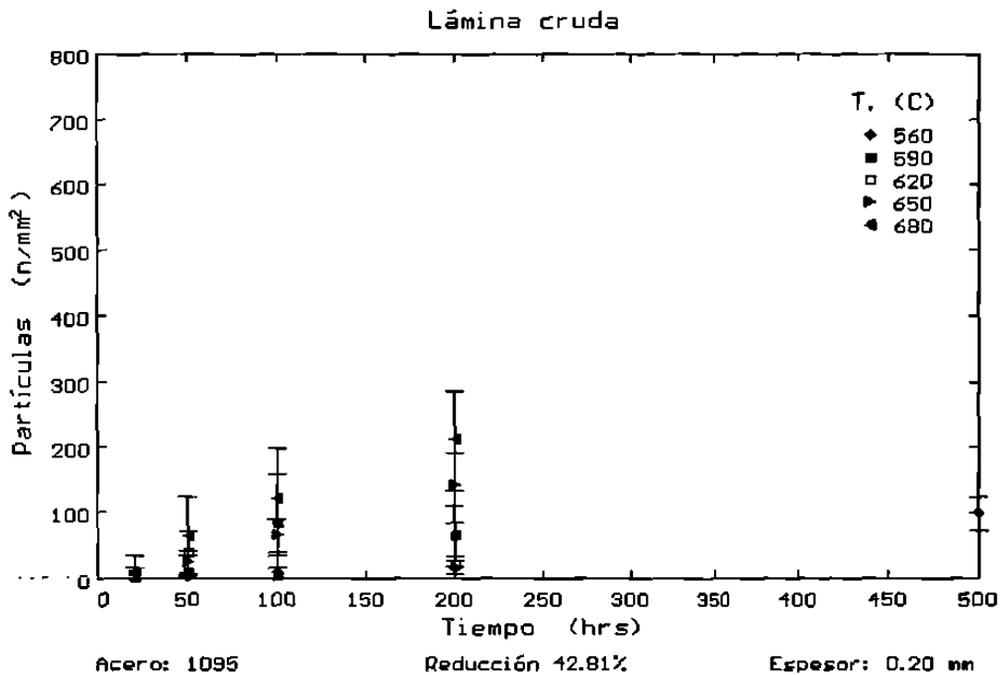


Figura 5.14.- Velocidad de nucleación en la muestra # 13 a diferentes temperaturas.

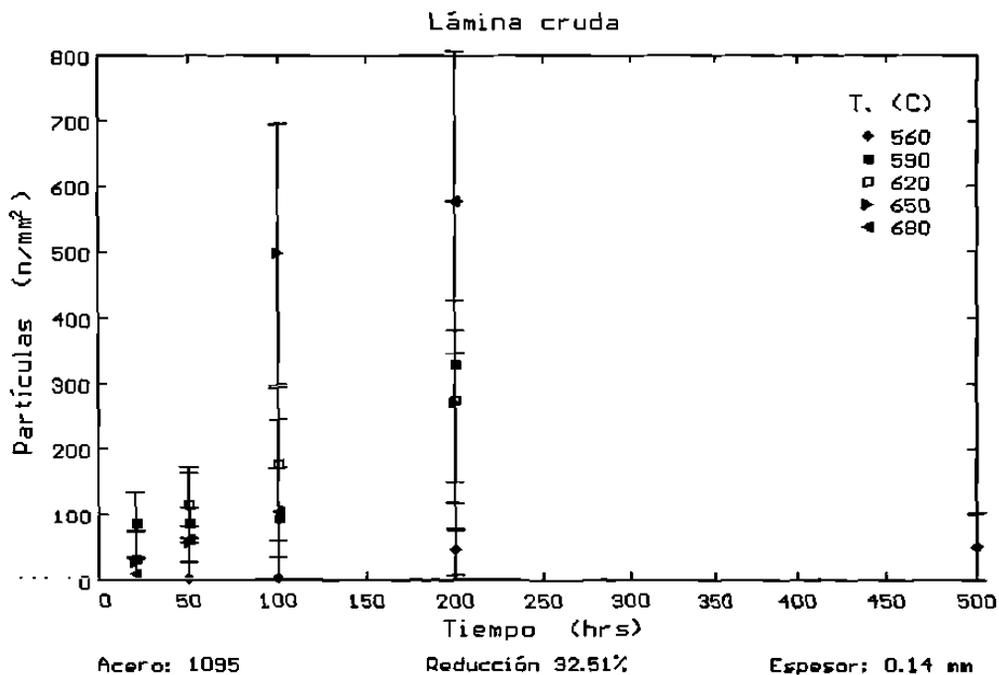


Figura 5.15.- Velocidad de nucleación en la muestra # 15 a diferentes temperaturas.

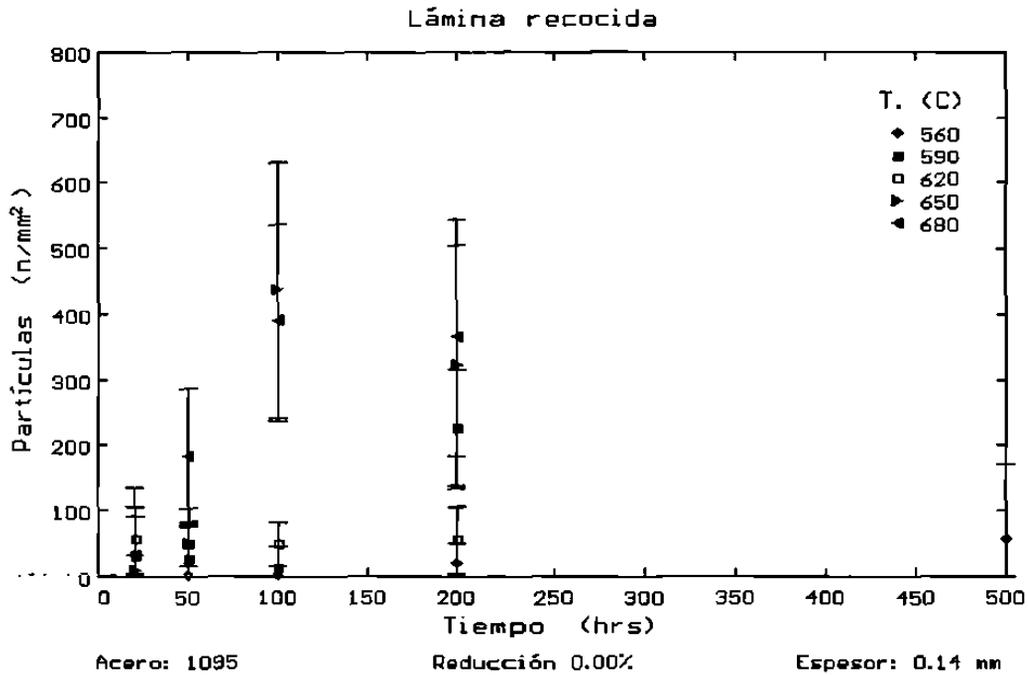


Figura 5.16.- Velocidad de nucleación en la muestra # 16 a diferentes temperaturas.

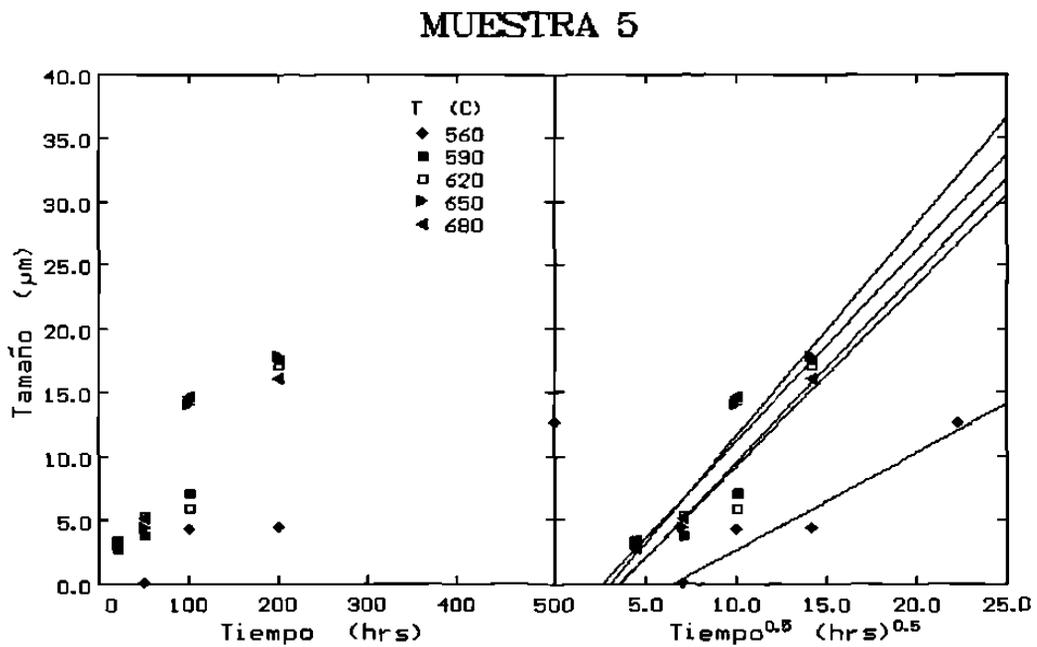


Figura 5.17.- Gráficas de crecimiento de nódulos de grafito en muestra # 5 de acero 1075, con espesor de 1.27 mm y deformada en frío 33 %.

MUESTRA 7

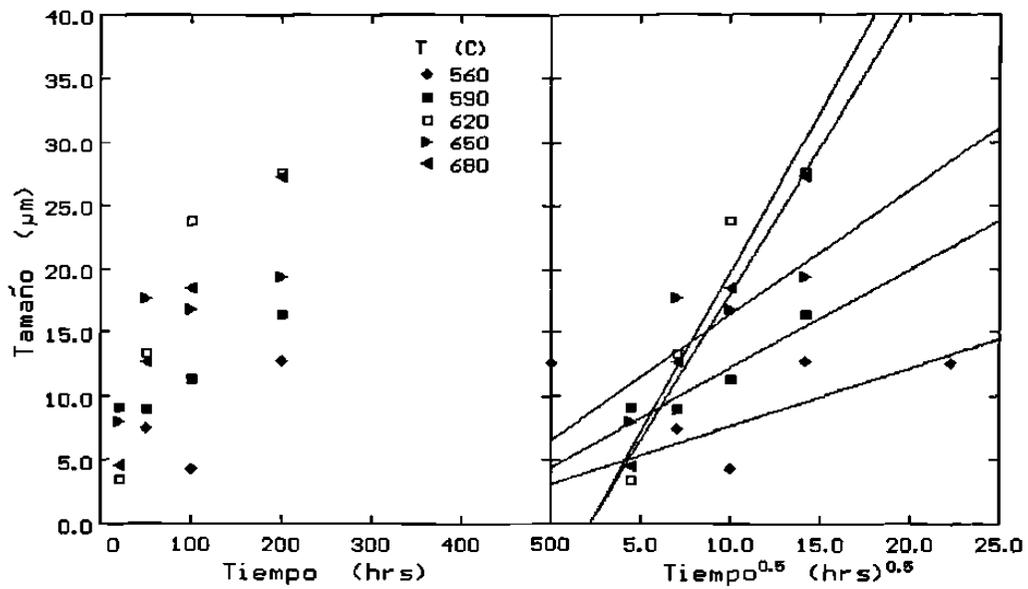


Figura 5.18.- Gráficas de crecimiento de nódulos de grafito en muestra #7 de acero 1095, con espesor de 0.635 mm y deformada en frío 50%.

MUESTRA 8

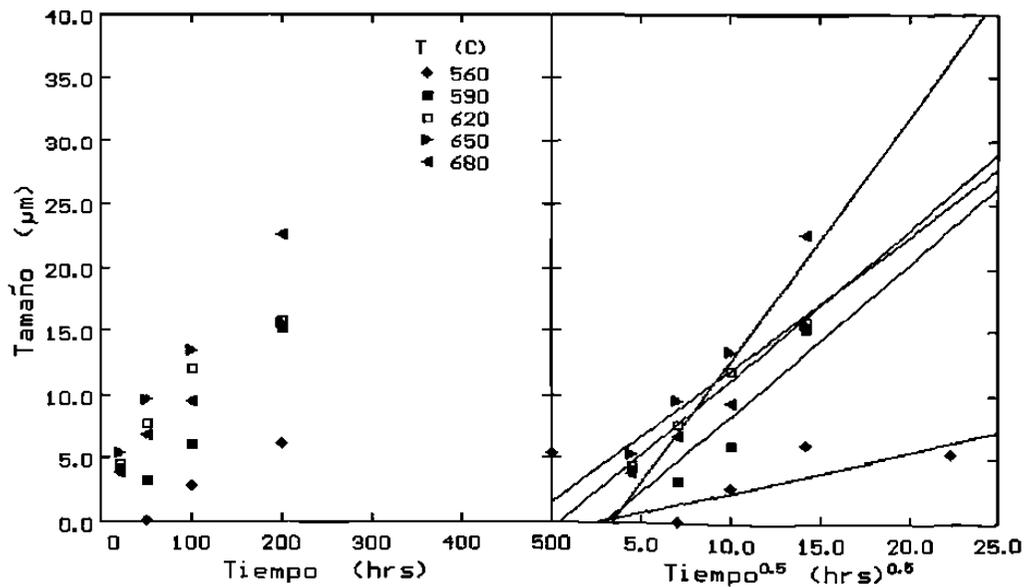


Figura 5.19.- Gráficas de crecimiento de nódulos de grafito en muestra #8 de acero 1095, con espesor de 0.635 mm, recocida.

MUESTRA 11

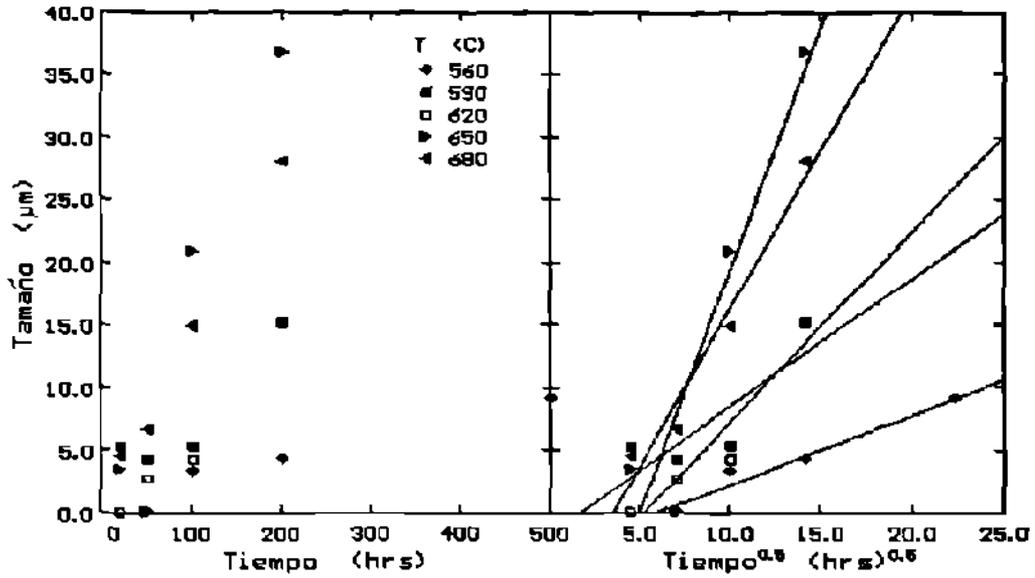


Figura 5.20.- Gráficas de crecimiento de nódulos de grafito en muestra #11 de acero 1095, con espesor de 0.355 mm y deformada en frío 44%.

MUESTRA 13

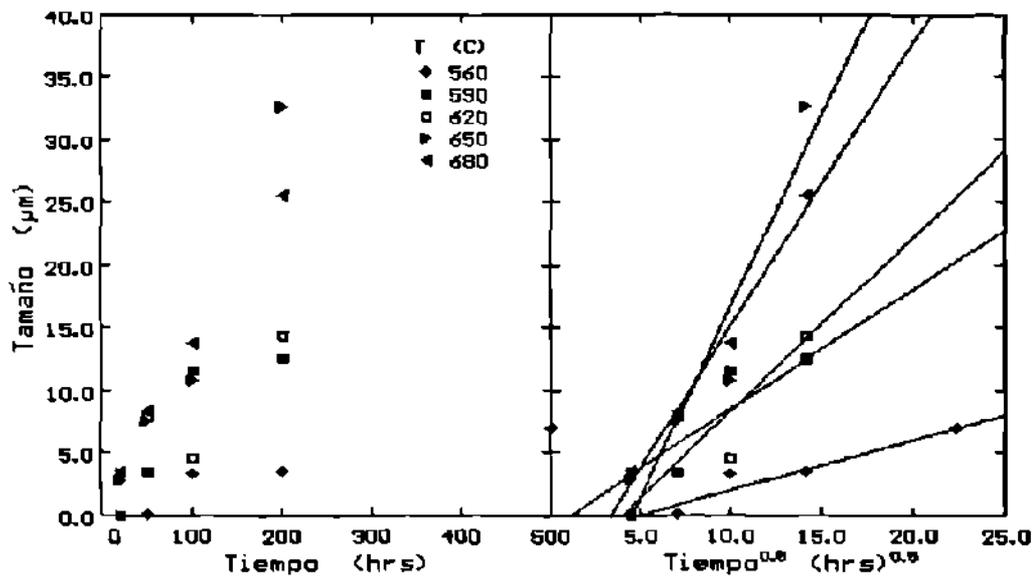


Figura 5.21.- Gráficas de crecimiento de nódulos de grafito en muestra #13 de acero 1095, con espesor de 0.203 mm y deformada en frío 42.81%.

MUESTRA 15

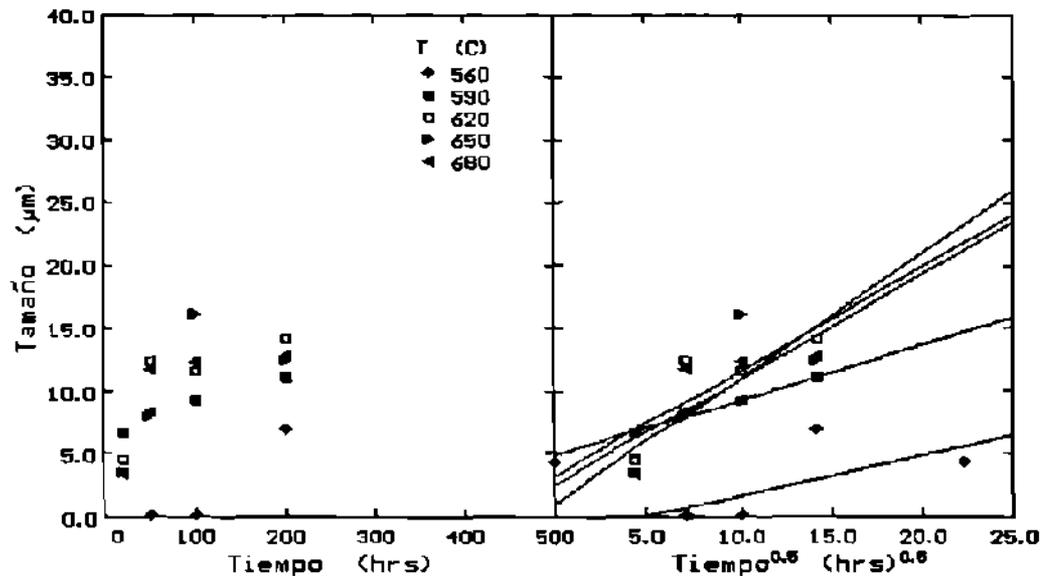


Figura 5.22.- Gráficas de crecimiento de nódulos de grafito en muestra #15 de acero 1095, con espesor de 0.137 mm y deformada en frío 32.51%.

MUESTRA 16

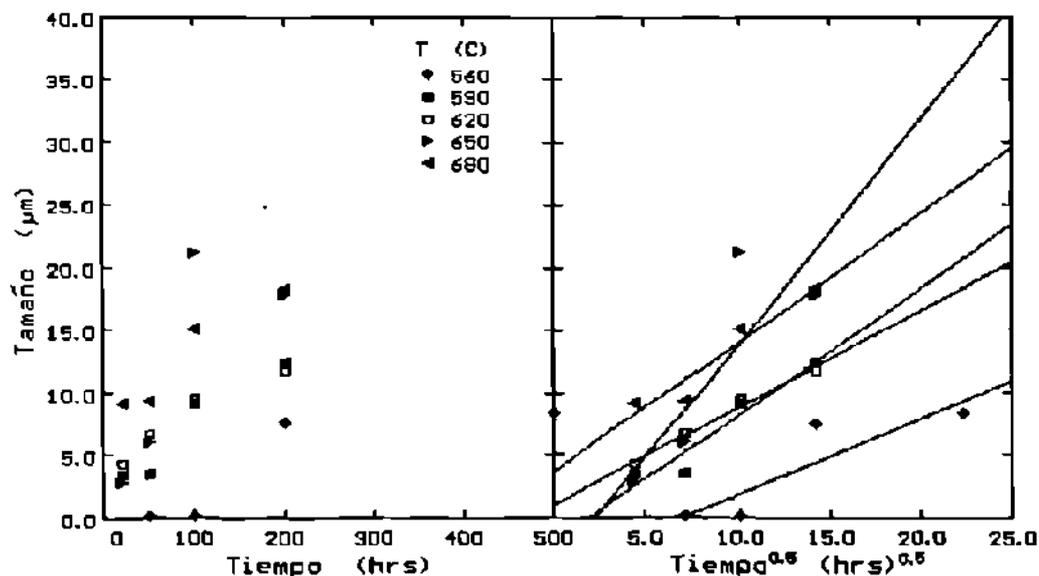


Figura 5.23.- Gráficas de crecimiento de nódulos de grafito en muestra #16 de acero 1095, con espesor de 0.137 mm, recocida.

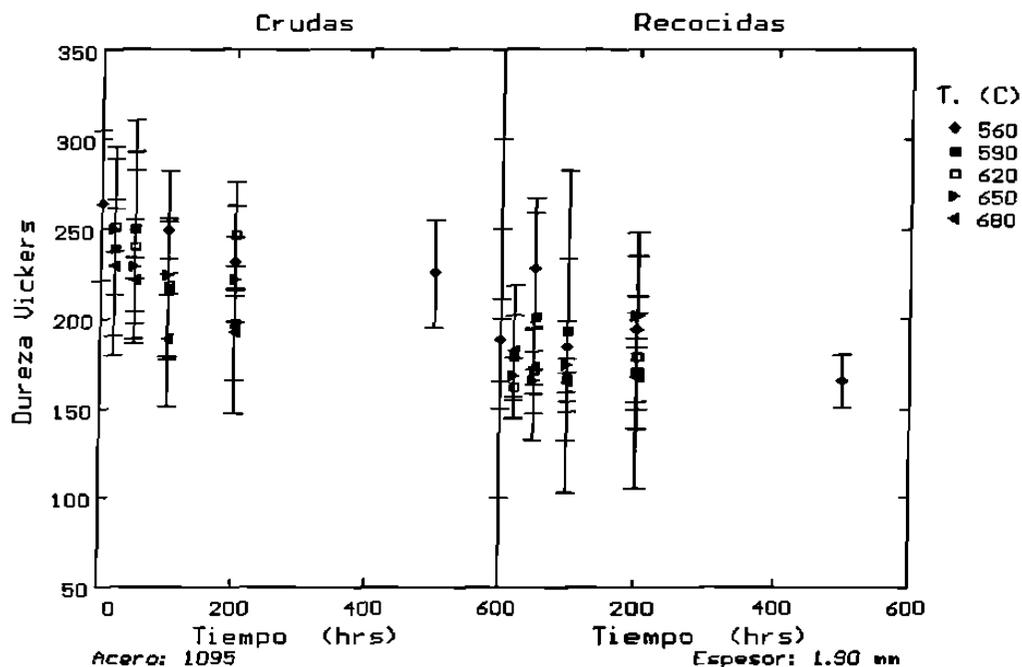


Figura 5.24.- Dureza Vickers de muestras 1 y 2 sometidas a diferentes tiempos y temperaturas de grafitización.

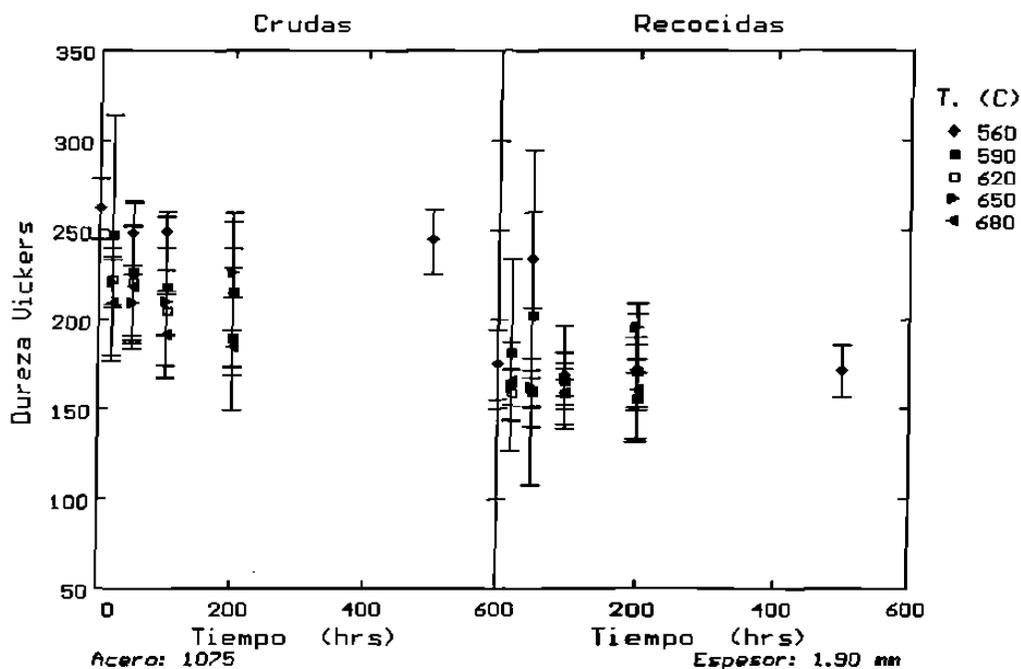


Figura 5.25.- Dureza Vickers de muestras 3 y 4 sometidas a diferentes tiempos y temperaturas de grafitización.

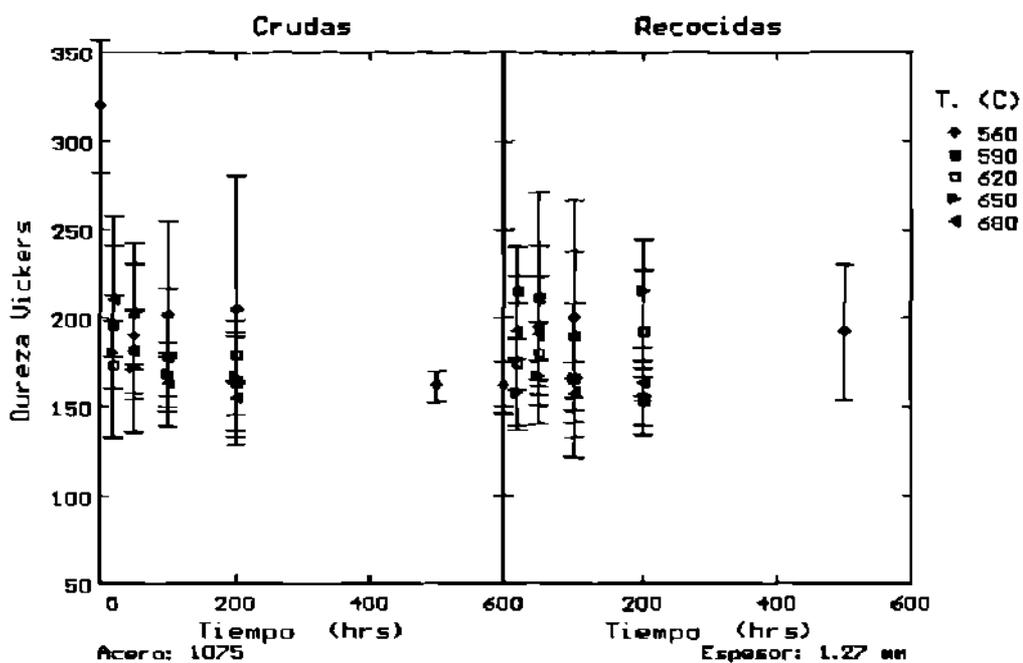


Figura 5.26.- Dureza Vickers de muestras 5 y 6 sometidas a diferentes tiempos y temperaturas de grafitización.

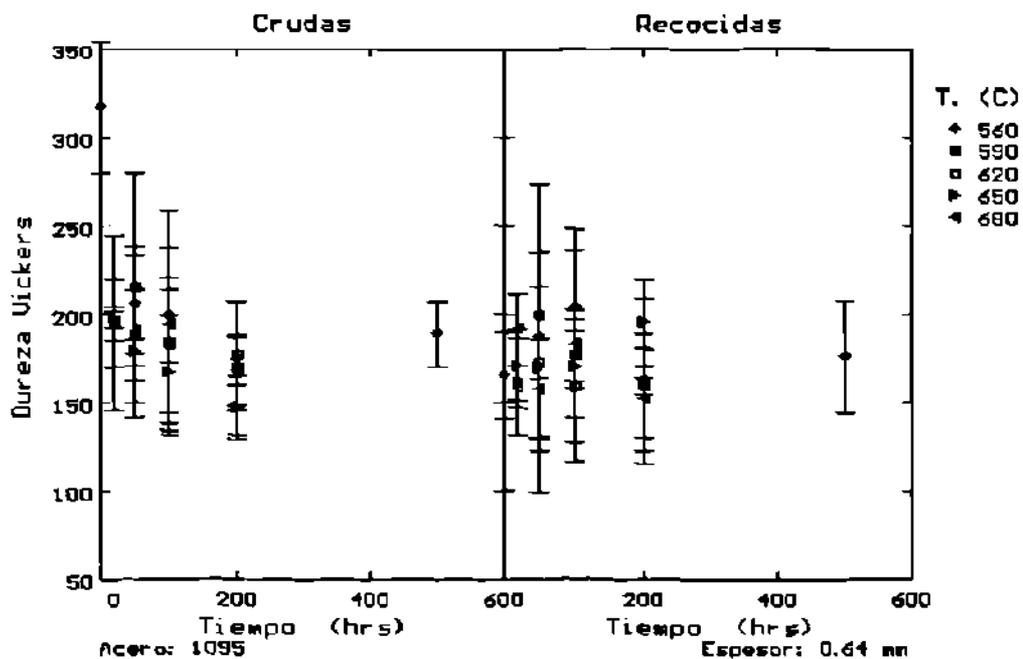


Figura 5.27.- Dureza Vickers de muestras 7 y 8 a diferentes tiempos y temperaturas de grafitización.

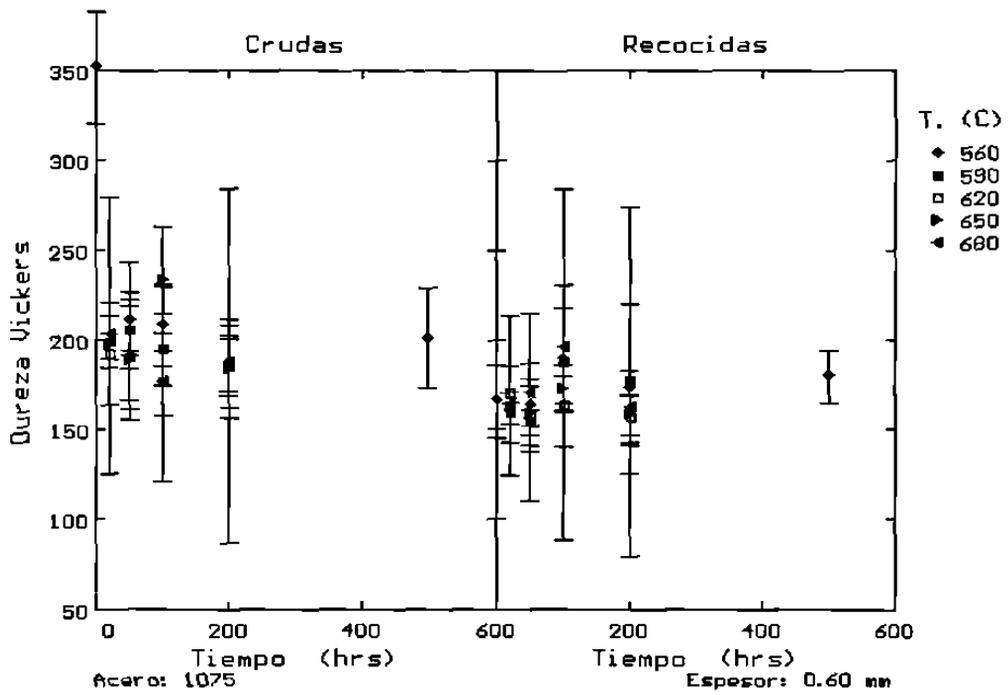


Figura 5.28.- Dureza Vickers de muestras 9 y 10 sometidas a diferentes tiempos y temperaturas de grafitización.

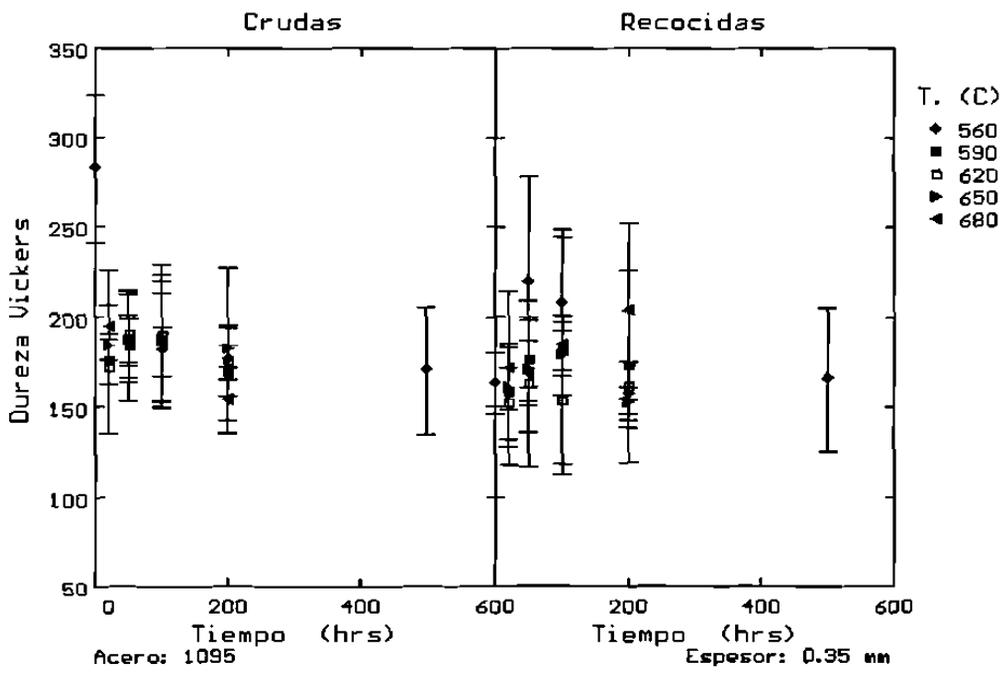


Figura 5.29.- Dureza Vickers de muestras 11 y 12 sometidas a diferentes tiempos y temperaturas de grafitización.

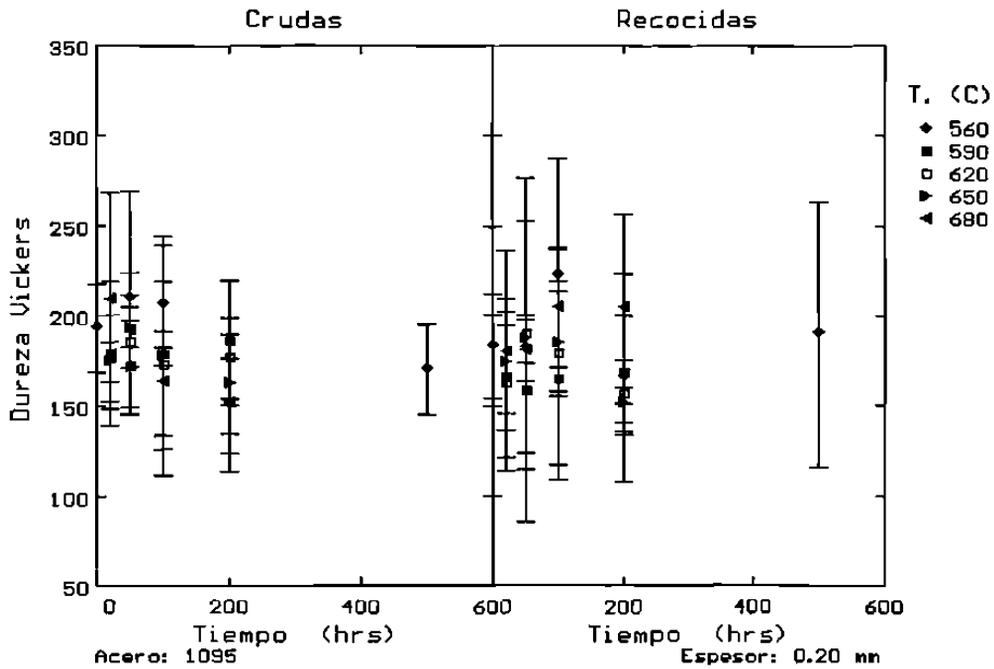


Figura 5.30.- Dureza Vickers de muestras 13 y 14 sometidas a diferentes tiempos y temperaturas de grafitización.

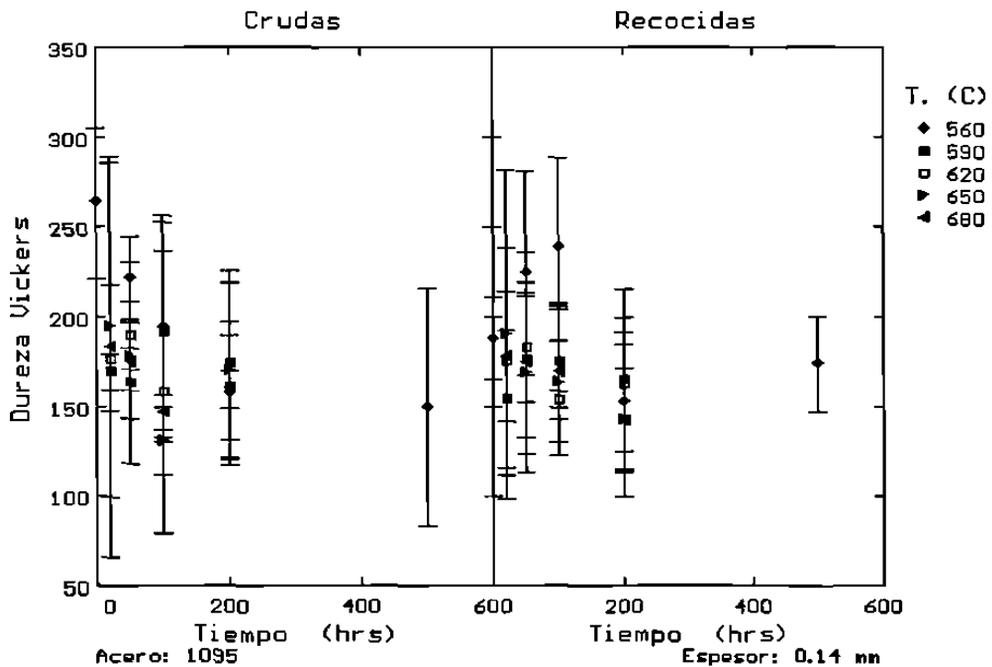


Figura 5.31.- Dureza Vickers de muestras 15 y 16 sometidas a diferentes tiempos y temperaturas.

6.- Discusión.

6.1.- Grafitización.

El estudio del fenómeno de grafitización se dividió en las etapas de nucleación y crecimiento, con el fin de observar el comportamiento global en las diferentes muestras sometidas a recocidos subcríticos. La cinética de este proceso se realizó mediante la medición de la fracción transformada de grafito en función del tiempo y temperatura.

6.1.1.- Nucleación.

6.1.1.1.- Sitios de nucleación.

Los resultados muestran como los nódulos de grafito se encuentran situados en los puntos triples de las fronteras de grano y en las fronteras de grano de la ferrita, tanto en las muestras deformadas en frío como en las recocidas, observándose en algunos casos la presencia de carburos junto a los nódulos de grafito (Figuras 5.4.1 a 5.4.4 y 5.5.1 a 5.5.4). Estos sitios de nucleación concuerdan con los reportados por Brown⁽²⁴⁾, Bidash y Prikhod'ko⁽³⁶⁾ y de Porter y Easterling⁽⁴⁷⁾; estos últimos señalan que la nucleación en sólidos es heterogénea, siendo los sitios más adecuados para ella los lugares que incrementan la energía libre del material, por lo que puede concluirse que el nódulo de grafito se nuclea en la interfase cementita-ferrita en aquellos carburos localizados en los puntos triples antes mencionados.

6.1.1.2.- Velocidad de nucleación.

Los resultados de las muestras 7, 11, 13, 15 y 16, tal y como puede observarse en las figuras 5.11, 5.13, 5.15 y 5.16 respectivamente, indican que al aumentar el tiempo del tratamiento de grafitización, a temperatura constante, aumenta el número de nódulos formados por unidad de área hasta llegar a un valor máximo y después disminuye teniendo una velocidad de nucleación decreciente, esto debido a que los nódulos más pequeños se disuelven y los más grandes crecen a expensas de ellos, tal y como lo observó Burke⁽⁴⁹⁾.

También se observó que a bajas temperaturas (560 y 590 °C) la transformación se lleva a cabo a altas velocidades de nucleación, caracterizada por el gran número de nódulos de tamaño pequeño, mientras que a altas temperaturas se observa una baja velocidad de nucleación, dada la presencia de pocos nódulos de gran tamaño. Estos resultados concuerdan con los de Harris, Whiteman y Quarrell⁽²⁸⁾ que describen como el número de nódulos por unidad de área, al completarse la transformación del grafito, disminuye al aumentar la temperatura. En la muestra 5 figura 5.10 se observa una baja velocidad de nucleación en el intervalo de temperaturas de 560 a 680°C, y tiempos de grafitización de 20, 50, 100 y 200 horas, mientras que en el tratamiento realizado a 560°C durante 500 horas, hay un incremento en la velocidad de nucleación. En la muestra 8, figura 5.12, se observa una baja velocidad de nucleación en el mismo intervalo de temperaturas de la muestra anterior pero a 200 horas de tratamiento, la velocidad de nucleación se incrementa. En ambas muestras, al haber una baja velocidad de nucleación, se tiene un periodo de incubación más largo, a comparación de las muestras 7, 11, 13, 15 y 16 las cuales tienen un periodo de incubación más corto y grafitizan más rápidamente. En las figuras 5.3 a 5.9 puede observarse que en las muestras grafitizadas a 560°C durante 500 horas, aparece una cantidad mayor de nódulos por unidad de área, pero de tamaño más pequeño, en comparación con las demás temperaturas, también se observa que al aumentar la temperatura de grafitización, disminuye el número de nódulos por unidad de área pero aumenta su tamaño, como lo establecieron Harris, Whiteman y Quarrell⁽²⁸⁾.

Es importante señalar que se tiene una velocidad de nucleación que primero aumenta a temperaturas bajas y después disminuye a temperaturas altas en la muestra # 7 que fué la que más grafitizó, ya que de acuerdo con Christian⁽³²⁾ en éstas condiciones se tiene un valor del exponente n de la ecuación de Avrami entre 1.5 y 2.5, sin embargo solamente el establecer el valor de n no es suficiente para deducir el mecanismo que esté controlando el proceso de grafitización, ya que se requiere también determinar el valor de la energía de activación del crecimiento lo cuál se discutirá más adelante.

6.1.2.- Velocidad de crecimiento.

En la etapa de crecimiento de los nódulos de grafito se observó que al aumentar el tiempo y la temperatura de los tratamientos de grafitización, el tamaño de los nódulos aumentaba, siguiendo una ley parabólica de crecimiento de acuerdo a la ecuación (2.8).

Al graficar el tamaño máximo de los nódulos de grafito contra la raíz cuadrada del tiempo, se obtuvieron líneas rectas a temperatura constante, cuya pendiente aumenta al aumentar la temperatura y el período de incubación disminuye (Figuras 5.17 a 5.23).

En estas figuras se observa que al aumentar la temperatura de grafitización, la velocidad de crecimiento de los nódulos aumenta. Estos resultados están de acuerdo con lo planteado por Harris Whiteman y Quarrell⁽²⁸⁾, ya que a altas temperaturas se favorece su crecimiento en tanto que a bajas temperaturas el crecimiento es más lento por ser un fenómeno controlado por la difusión del carbono en la ferrita.

Las gráficas de crecimiento de los nódulos contra la raíz cuadrada del tiempo figuras 5.17 a 5.23, se emplean para calcular la energía de activación del proceso, para esto se construye una gráfica del logaritmo de las pendientes de las rectas obtenidas pero elevadas al cuadrado, contra el inverso de la temperatura absoluta tal y como se presenta en la figura 6.1, en la que se representa una energía de activación de 120 KJ/mol en el intervalo de 590 a 680 °C, entre 560 y 590 °C se observa una pendiente diferente. En esta última figura no puede observarse una variación sistemática del valor de la pendiente para cada muestra, por lo que se puede concluir que el porcentaje de deformación en frío no afecta la energía de activación para la grafitización. En la figura 6.2 se compara el valor obtenido de la energía de activación de la figura 6.1 (120 KJ/mol) con los valores obtenidos por otros autores^(28,29,33,45 y 46) en función de la composición química del acero, representada por el carbono equivalente⁽⁴⁸⁾ en la ecuación (6.1), observándose que la energía de activación aumenta con el incremento del contenido de carbono equivalente.

$$\%C.E. = C + \frac{Mn}{6} + \frac{Si}{24} + \frac{Ni + Cu}{15} + \frac{Cr + Mo}{10} \quad (6.1)$$

En la figura 6.2 se acotan los valores correspondientes al carbono equivalente de las muestras de acero 1095 (1.06 a 1.11 %), lo que permite observar que al trazar una banda que incluya los valores obtenidos por Bokshstein⁽⁴⁴⁾, Higgins y Jeminson⁽²⁹⁾, Rozen⁽²⁷⁾ y Harris Whiteman y Quarrell⁽²⁸⁾, el valor obtenido en el presente trabajo se encuentra también dentro de esta banda.

De acuerdo a los valores obtenidos del coeficiente *n* de la ecuación de Avrami y al de la energía de activación *Q*, puede deducirse que el mecanismo que controla la grafitización en los aceros estudiados es la difusión del carbono a través de la matriz de ferrita, por observarse una ley de crecimiento parabólico que exhibe una energía de activación cercana a la del proceso mencionado.

6.1.3.- Fracción transformada

Con los valores obtenidos en las mediciones de fracción transformada "X" se construyeron las gráficas de $\log\{\ln[1/(1-X)]\}$ contra tiempo de transformación a temperatura constante, para poder determinar los valores de **n** y **K** de la ecuación (2.7), y así determinar la cinética de grafitización de las diferentes muestras tratadas. En el modelo utilizado por Rozen⁽⁴⁶⁾ se encontró que cuando el crecimiento es controlado por la difusión del carbono en la ferrita, el valor del exponente **n** de la ecuación 2.7 es igual a 2, y de acuerdo a Christian ⁽⁵²⁾ cuando hay crecimiento controlado por difusión y velocidad de nucleación decreciente, el valor de **n** debe estar entre 1.5 y 2.5, por lo que los valores experimentales obtenidos se ajustaron a un valor de 2.

Los valores de la constante **K**, ecuación (2.7) se determinaron haciendo que la recta pasara por el espacio comprendido por el 95% de confiabilidad de las mediciones para cada temperatura de recocido, figuras 6.3 a 6.9. Una vez conocidos los valores de **K** y **n** se procedió a ajustar las curvas generadas por la ecuación (2.7) por el método de Montante⁽⁴⁹⁾, obteniéndose los valores de los coeficientes de ajuste de la ecuación:

$$K = a + bT + cT^2 \quad (6.2)$$

Con los valores obtenidos de **K** se procedió a graficar la fracción transformada en función del tiempo y temperatura de tratamiento, obteniéndose las gráficas de las figuras 6.10 a 6.16, con ellas se puede predecir cuanto grafito precipitará para cualquier valor de tiempo y temperatura del tratamiento de grafitización especificado.

En estas gráficas se comparan los valores experimentales con los valores ajustados por medio de la ecuación (2.7), puede observarse que los puntos experimentales están cercanos o sobre las superficies generadas por esta ecuación lo que implica una buena concordancia. También se observa que a tiempos largos y temperaturas elevadas los valores experimentales se alejan de los calculados por la ecuación (2.7), siendo los valores experimentales mayores que los ajustados, ésto se debe a que en las condiciones del tratamiento la coalescencia de los precipitados de grafito se presenta, ocasionando que éstos crezcan más rápidamente⁽¹⁹⁾.

El comportamiento combinado de las velocidades de nucleación y crecimiento da como resultado que las curvas de transformación tengan una forma de "C". Así, a bajas temperaturas la velocidad de grafitización es lenta al haber una baja velocidad de nucleación; al aumentar la temperatura, la velocidad de nucleación disminuye pero la de crecimiento aumenta, ocasionando que la velocidad de transformación aumente hasta llegar a un máximo; al seguir aumentando la temperatura, la velocidad de grafitización disminuye al disminuir la tasa de nucleación de los nódulos.

Alimentando a un programa los valores obtenidos de los coeficientes a, b y c de la ecuación (6.2) para determinar "K", y con la ecuación (2.7) donde n es constante e igual a 2, se calcularon los tiempos y temperaturas requeridos para alcanzar una fracción transformada del 5, 50 y 95% en cada muestra y con estos valores se construyeron los diagramas de grafitización isotérmica para las diferentes muestras, figuras 6.17 a 6.23. En ellas puede observarse que en las muestras 5, 8 y 16 la nariz de las curvas se ve desplazada hacia la derecha, es decir el periodo de incubación de sus curvas de transformación es mayor que el de las muestras 7, 11, 13 y 15 deformadas en frío, retrasando su cinética de grafitización.

6.2.- Evolución de la microdureza.

La microdureza en las muestras de materia prima de acero 1095 y 1075 disminuyó ligeramente al aumentar el tiempo y la temperatura del tratamiento de grafitización. En la figura 5.24 se observa la disminución de la dureza en las muestras de materia prima de acero 1095 crudas y recocidas, desde una dureza inicial de 263 hasta 188 HVN en las crudas, y desde 187 hasta 162 HVN en las recocidas. En la figura 5.25 se aprecia la disminución de la dureza en función del tiempo y temperatura de grafitización en las muestras de materia prima de acero 1075. En las muestras crudas la dureza inicial fué de 262 HVN y disminuyó hasta 183 HVN a 680 °C y 200 horas de tratamiento, mientras que la muestra recocida tenía un dureza inicial de 175 HVN y disminuyó hasta 159 HVN a 680 °C y 200 horas de tratamiento.

En las muestras de material en proceso se aprecia una disminución considerable en la dureza de las muestras deformadas en frío, en comparación con la dureza de las muestras grafitizadas. En las figuras 5.26 a 5.31 puede apreciarse esta disminución de dureza en la muestra # 7 deformada en frío, que fué la que más grafitizó, su dureza disminuye desde 376 hasta 147 HVN, después de ser sometida a un

tratamiento de grafitización a 650 °C durante 200 horas, en cambio en la muestra # 8 recocida la disminución de dureza fué menor, desde 165 hasta 151 HVN, después de ser sometida al tratamiento a 680 °C durante 200 horas.

En las demás muestras se observa una disminución similar en durezas, al aumentar el tiempo y la temperatura del tratamiento de grafitización, la dureza disminuye. En algunos casos al aumentar el tiempo del tratamiento de grafitización a temperaturas bajas (560 y 590 °C), la dureza aumenta ligeramente y después disminuye a niveles más bajos que los iniciales, ésto se debe a la gran dispersión de los puntos experimentales, ya que en la microdureza se mide solamente en un área muy localizada de la muestra, por lo que las variaciones en las lecturas de la dureza están asociadas con la presencia de las fases presentes, en éste caso grafito, carburos y ferrita.

Por lo anterior la microdureza no proporciona la información adecuada para monitorear la grafitización en la muestras tratadas, únicamente se observa que la microdureza disminuye al aumentar el tiempo de recocido a una misma temperatura, y para un mismo tiempo de grafitización la dureza disminuye al aumentar la temperatura del tratamiento en las muestras crudas.

6.3.- Variables que afectan a la grafitización.

De acuerdo a los resultados obtenidos las principales variables que afectaron la grafitización de las muestras de acero 1075 y 1095, deformadas en frío y recocidas fueron:

Composición química.

Microestructura.

Temperatura y tiempo del tratamiento.

6.3.1.- Composición química.

De acuerdo a los resultados obtenidos, el efecto del contenido de carbono es el de desplazar la nariz de las curvas de transformación isotérmica hacia la izquierda tal y como puede observarse en la figura 6.24 en donde las curvas correspondientes al acero 1095 muestra # 15 se encuentran hacia la izquierda de las curvas del acero 1075 muestra # 5, ambas deformadas en frío 33 %. En la muestra # 15 la nariz de la

curva al 5 % de transformación se sitúa en 32.15 horas a una temperatura de 650 °C, mientras que la nariz de la curva del acero 1075, al mismo porcentaje de transformación se sitúa en 83.35 horas.

Este aumento en la velocidad de grafitización en los aceros con mayor contenido de carbono también puede observarse en las micrografías de las figuras 5.3.1 a 5.3.5 y 5.8.1 a 5.8.5. En la muestra # 15 de acero 1095 recocida a 650°C durante 50 horas se observan precipitados de grafito, mientras que en la muestra # 5 de acero 1075 sometida al mismo tratamiento no se observa ningún nódulo de grafito en su microestructura.

En las figuras 6.10 y 6.15 puede observarse que la cinética de grafitización en la muestra # 15 es más rápida que la de la muestra # 5. A las 100 horas de tratamiento en la muestra # 5 apenas empiezan a formarse pequeños precipitados de grafito, mientras que en la muestra # 15 a 650°C y 100 horas existe una fracción transformada del 35.8%. En general la superficie generada por la ecuación 2.7 se ve desplazada en el tiempo hacia la derecha en la muestra # 5, en cambio en la muestra # 15 se ve un menor período de incubación al inicio de la superficie.

Por medio de un análisis de espectroscopía de energía dispersiva (EDS) se detectó la presencia de precipitados de grafito en las muestras # 13 y 15 antes de ser sometidos a los tratamientos de grafitización, lo que ocasiona que el período de incubación de dichas muestras se acorte en las curvas de fracción transformada contra tiempo y temperatura. En la muestra # 15 a bajas temperaturas (560 y 590°C) todavía existe un período de incubación corto, pero a temperaturas mayores, 620, 650 y 680°C el período de incubación ha desaparecido Figura (6.15).

El efecto de la composición química también se aprecia en la muestra # 7 de acero 1095 y la # 9 de acero 1075, deformadas en frío 50 y 53% respectivamente. La muestra # 7 presenta un 5% de grafitización a las 22 horas de tratamiento, un 50% a las 80 horas, y un 95% a las 108 horas de tratamiento como puede deducirse de la figura 6.18, mientras que la muestra # 9 no presentó grafitización al someterla a 650°C durante 200 horas, esto indica que el período de incubación en la muestra de acero 1075 es más largo que la del acero 1095, puesto que aún teniendo un 52% de deformación en frío no se presenta la grafitización. Estos resultados obtenidos concuerdan con los de Andrew y Lee⁽³⁸⁾ quienes encontraron que la grafitización en aceros deformados en frío sometidos a recocidos subcríticos aumentaba directamente con el contenido de carbono del acero.

6.3.2.- Microestructura inicial.

El efecto de la microestructura inicial puede dividirse en 2 secciones:

1.- Fases presentes.

2.- Porcentaje de deformación en frío.

El efecto de las fases presentes se observó al someter las muestras de materia prima y las de material en proceso a los diferentes recocidos de grafitización. Las muestras de materia prima tenían una microestructura constituida por perlita gruesa y fina en una matriz de ferrita, mientras que las muestras de material en proceso tenían carburos esferoidizados en una matriz de ferrita, ya sea deformada en frío o recocida.

Las muestras de materia prima no grafitizaron mientras que las de material en proceso si lo hicieron, esto se debió a la diferencia de morfología de la cementita, ya que las muestras de materia prima tenían una *microestructura inicial de normalizado, constituida por una mezcla de perlita laminar gruesa y fina en una matriz de ferrita*. Estos resultados concuerdan con los de Harris, Whiteman y Quarrell⁽²⁸⁾, Sueyoshi y Suenaga⁽³²⁾ y Ternon⁽¹³⁾, quienes encontraron que en un acero con estructura normalizada la grafitización se ve retardada debido a la diferencia de morfología de la cementita, ya que en la estructura del tipo ferrita-perlita, la cementita precipita en forma de láminas, mismas que deberán ser globulizadas antes de poder ser disueltas.

Además, debido a la presencia de perlita laminar gruesa en las muestras de materia prima sin recocer, la grafitización se ve retardada por el espaciado de las láminas de cementita, como lo establece indirectamente Samuels⁽²⁾ al afirmar que a mayor espaciado de las láminas se requiere un mayor tiempo para su esferoidización y, por lo tanto, se requiere mayor tiempo para que se presente la grafitización tal y como lo establece Ternon⁽¹³⁾.

Las muestras de materia prima recocidas no grafitizaron al ser sometidas a recocidos isotérmicos en el intervalo de temperaturas de 560 a 680°C durante 20, 50, 100, y 200 horas, ni a 560°C durante 500 horas, tampoco se observó un cambio significativo en la dureza de estas muestras sólo hubo una ligera disminución en la misma al aumentar el tiempo del recocido debido a la recristalización de los granos ferríticos y no a la formación de nódulos de grafito.

El efecto del porcentaje de deformación en frío se observa al comparar las muestras # 7 y 8 y las muestras 15 y 16 de acero 1095. Las muestras impares fueron deformadas en frío, mientras que las muestras pares fueron sometidas a un recocido con 6 horas de calentamiento y 14 horas de permanencia a 710°C. En la figura 6.25 se muestran los diagramas de transformación isotérmica de las muestras 7 y 8, observándose un corrimiento de las curvas hacia la izquierda en la muestra # 7, deformada en frío 50%, con respecto de la muestra # 8, recocida.

Las muestras deformadas en frío presentan un período de incubación más corto que las muestras recocidas, acelerando la cinética de grafitización de acuerdo a lo observado por Hughes y Cutton⁽³⁷⁾ en aceros hipoeutectoides sometidos a un recocido a 650°C por 72 horas. Ellos observaron que en muestras sin deformación no había grafitización, pero en aceros con 10, 20 y 30 % de reducción se formaban grandes cantidades de grafito.

En la figura 6.26 se muestran los diagramas de transformación isotérmica al 5% y 95% de fracción transformada de las muestras 15 y 16, observándose que la muestra deformada en frío grafitiza más rápidamente que la muestra recocida, ocasionando un corrimiento hacia la izquierda de las curvas de la muestra # 15, sin embargo, este desplazamiento no es tan apreciable como el que se aprecia en la Figura 6.25. En la figura 6.27 se muestran los diagramas de transformación isotérmica al 5% y 95% de fracción transformada, de las muestras de acero 1095 con 0%, 44% y 50% de deformación en frío, de las muestras # 8, 11 y 7 respectivamente. Se observa que la grafitización se ve favorecida al aumentar el porcentaje de deformación en frío, presentándose más rápidamente en la muestra con mayor deformación. Estos resultados están de acuerdo con los encontrados por Hughes y Cutton⁽³⁷⁾ en muestras con 0, 10, 20 y 30 % de deformación, pero no así con la de 50 % de deformación en frío.

6.3.3.- Temperatura y tiempo del tratamiento de grafitización.

Todas las muestras grafitizadas presentaron curvas de transformación isotérmica en forma de "C", en las que la nariz de éstas se situó entre 650 y 660 °C, variando el tiempo de la nariz de la curva al 5 % de la fracción transformada para cada muestra.

En la tabla 6.1 se muestran los tiempos y temperaturas de la nariz de las muestras grafitizadas, calculados a partir de las ecuaciones (2.7) y (6.2).

Tipo de acero	Muestra #	Deformación (%)	Temperatura (°C)	Tiempo (horas)
1075	5	33	653.8	83.35
1095	7	50	657.7	21.62
1095	8	0	653.3	61.01
1095	11	44	660.3	57.12
1095	13	43	663.1	58.3
1095	15	33	656.2	32.15
1095	16	0	657.0	45.8

Tabla 6.1.- Temperatura y tiempo de la nariz de los diagramas isotérmicos al 5% de transformación de las muestras grafitizadas.

Comparando la posición de la nariz de las muestras 5 y 15 deformadas en frío 33%, se observa el efecto del contenido de carbono en los diagramas isotérmicos ya que en la muestra con menor contenido de carbono el tiempo de la nariz se alarga y la temperatura de ésta disminuye.

Al comparar la nariz de las muestras 8, 11 y 7 deformadas en frío 0, 44 y 50% respectivamente, se observa que el tiempo de la nariz disminuye al aumentar el porcentaje de deformación, mientras que la temperatura de la nariz aumenta ligeramente al aumentar la deformación. Las muestras # 11 y 13 al tener un porcentaje de reducción semejante y siendo del mismo tipo de acero, presentan una posición de la nariz muy parecida como puede observarse en la tabla 6.1.

Por arriba de 650 °C la velocidad de grafitización disminuye hasta llegar a la temperatura eutectoide, y por debajo de ésta la velocidad de grafitización se ve retardada al ir disminuyendo la temperatura de grafitización. Estos resultados están de acuerdo con los encontrados por Brown⁽²⁴⁾, Harris Whiteman y Quarrell⁽²⁵⁾ y por Higgins y Jeminson⁽²⁶⁾ al obtener curvas de transformación en forma de "C" para la grafitización.

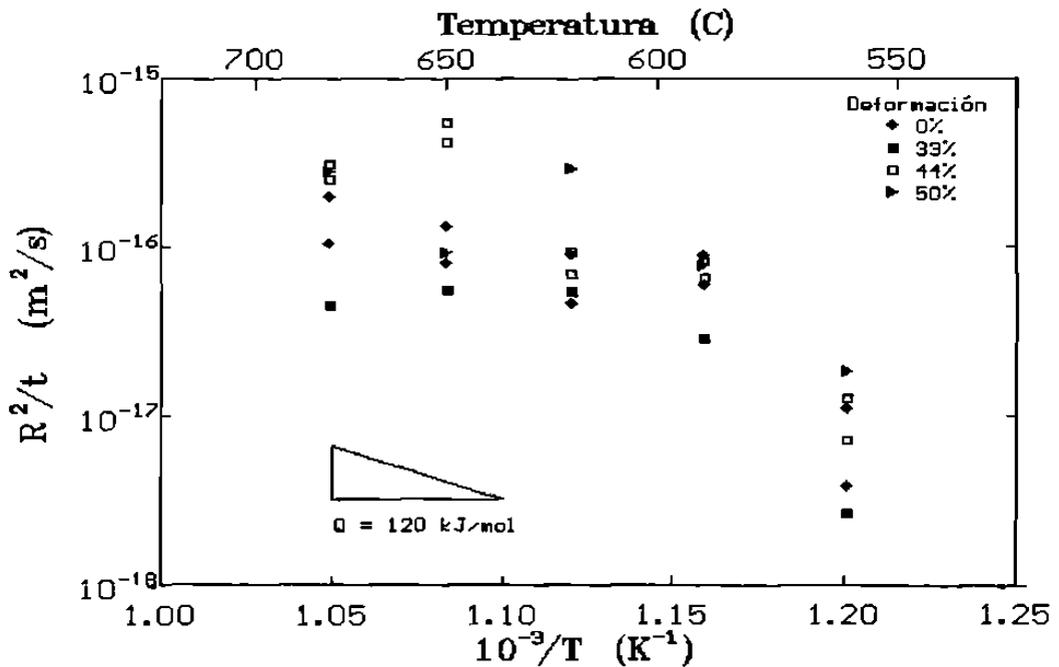


Figura 6.1.- Gráfica de $\log(R^2/t)$ contra $(1/T)$ para calcular el valor de la energía de activación de crecimiento "Q".

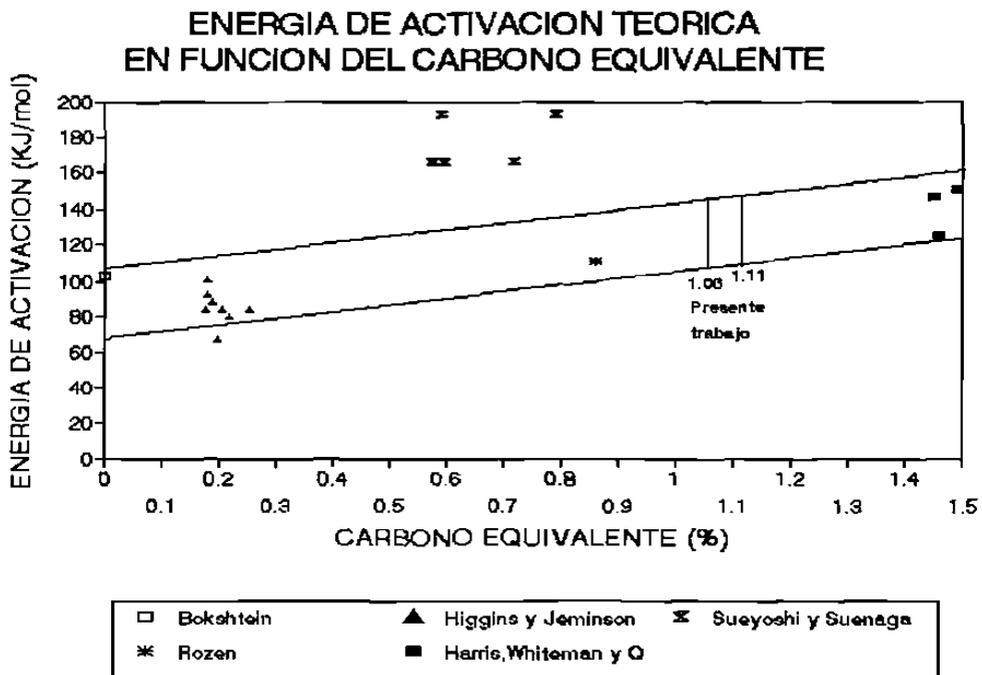


Figura 6.2.- Energía de activación de crecimiento "Q" en función del carbono equivalente (C.E.) en las muestras grafitizadas con 1.06 a 1.11 de C.E. ($Q = 120 \text{ KJ/mol}$).

GRAF_5

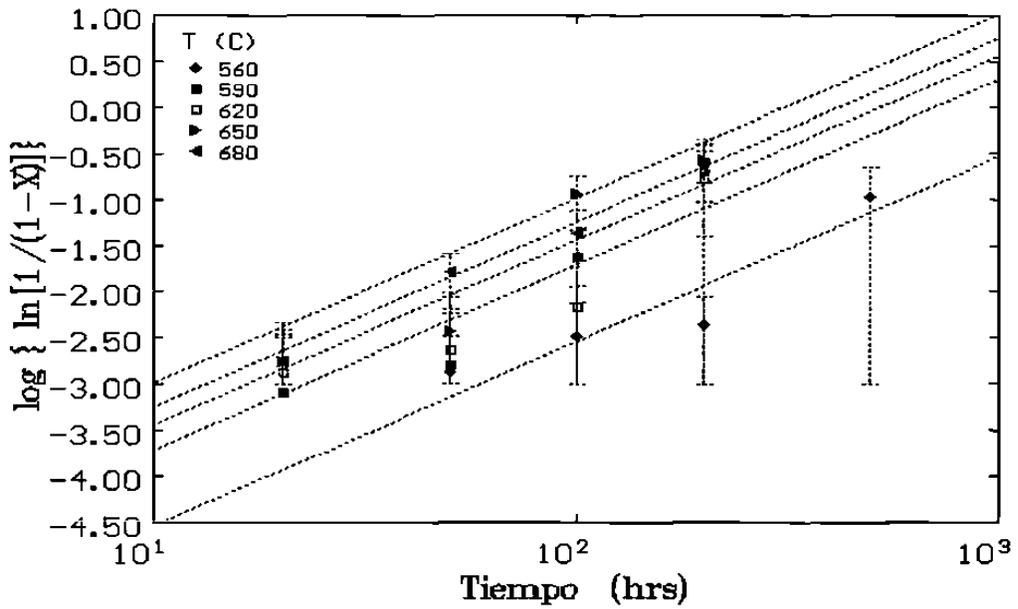


Figura 6.3.- Determinación de los valores de n y K de la ecuación (2.7) en la muestra # 5 de acero 1075.

GRAF_7

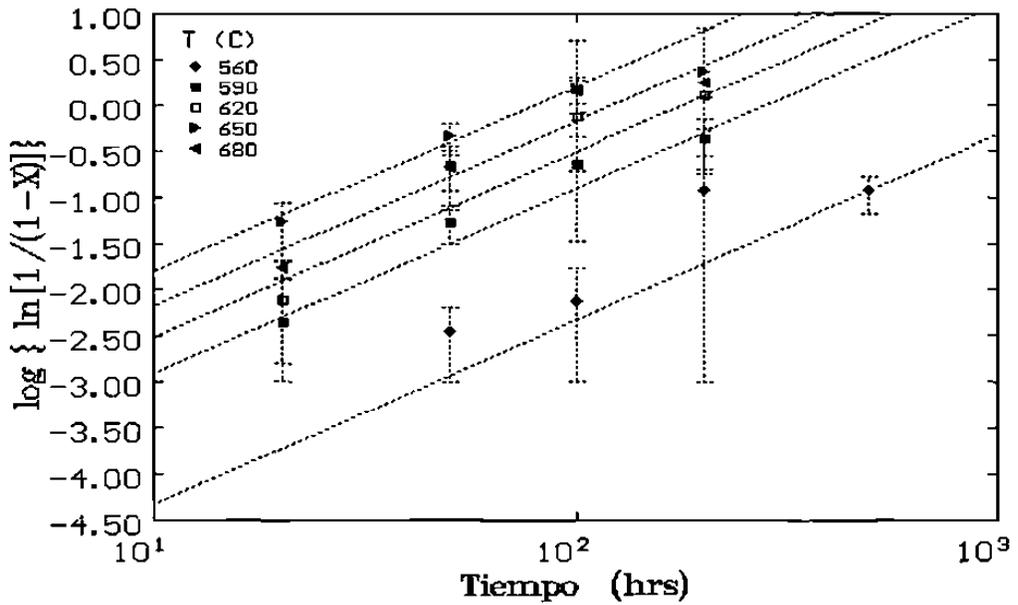


Figura 6.4.- Determinación de los valores de n y K de la ecuación (2.7) en la muestra # 7.

GRAF_8

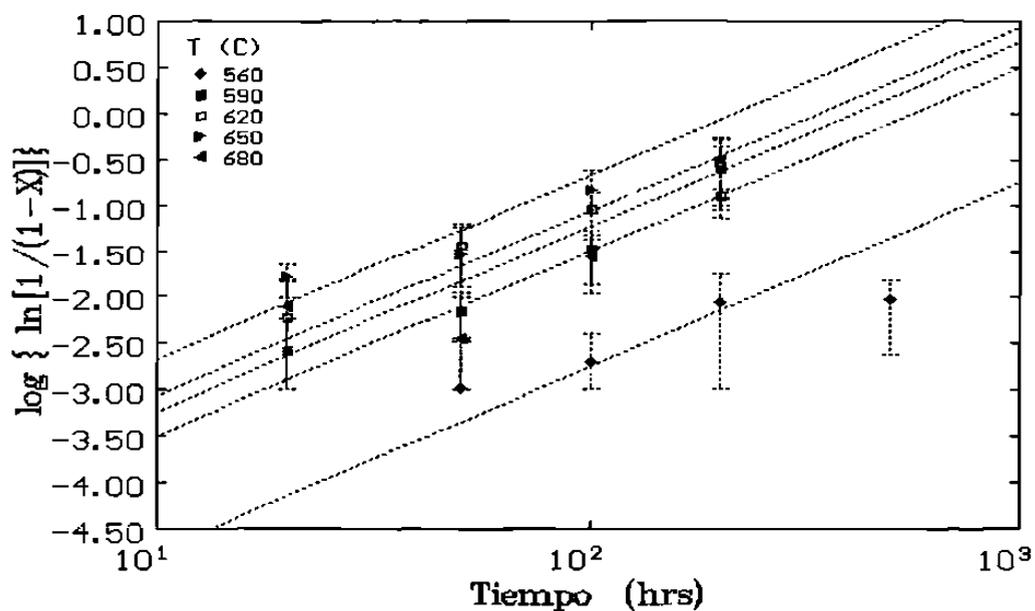


Figura 6.5.- Determinación de los valores de n y K de la ecuación (2.7) en la muestra # 8.

GRAF_11

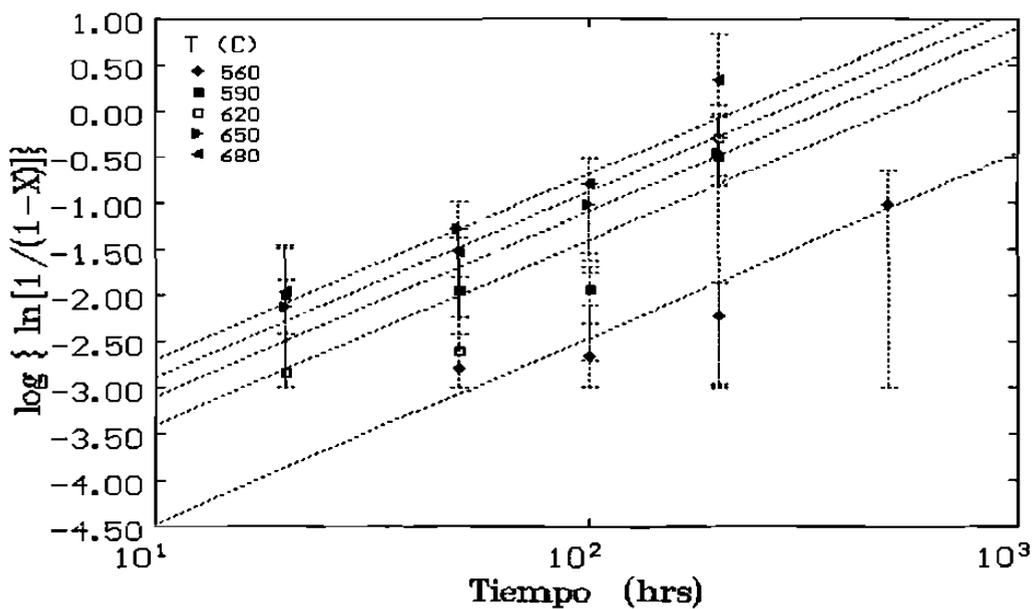


Figura 6.6.- Determinación de los valores de n y K de la ecuación (2.7) en la muestra # 11.

GRAF_13

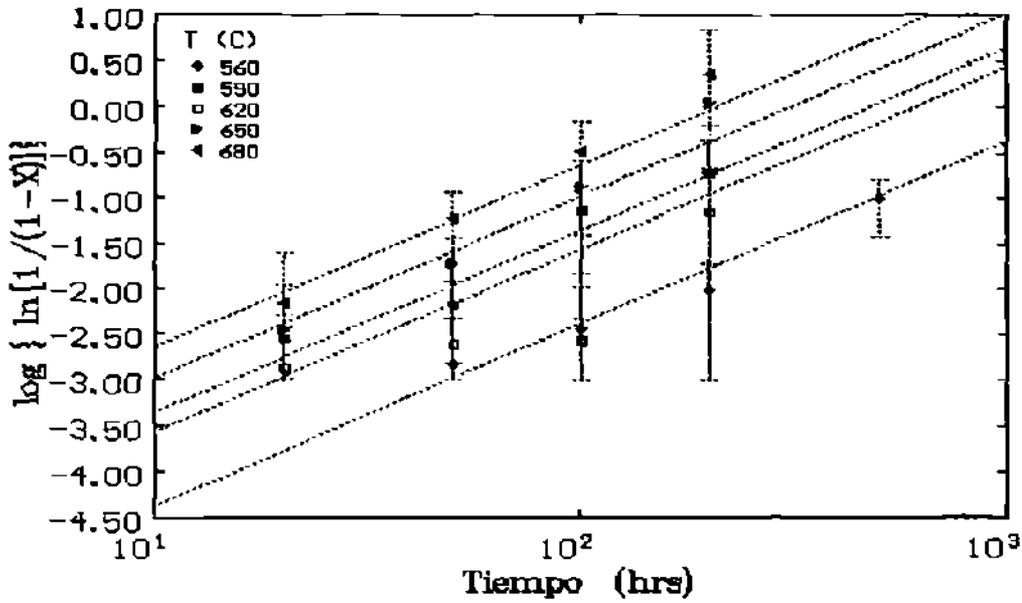


Figura 6.7.- Determinación de los valores de n y K de la ecuación (2.7) en la muestra # 13 de acero 1095.

GRAF_15

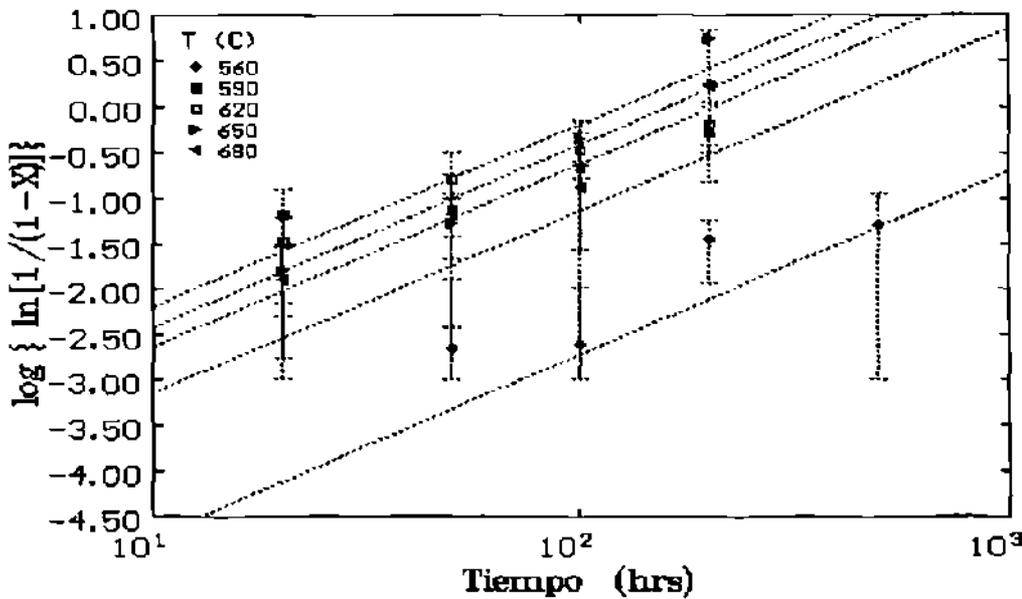


Figura 6.8.- Determinación de los valores de n y K de la ecuación (2.7) en la muestra # 15 de acero 1095.

GRAF_16

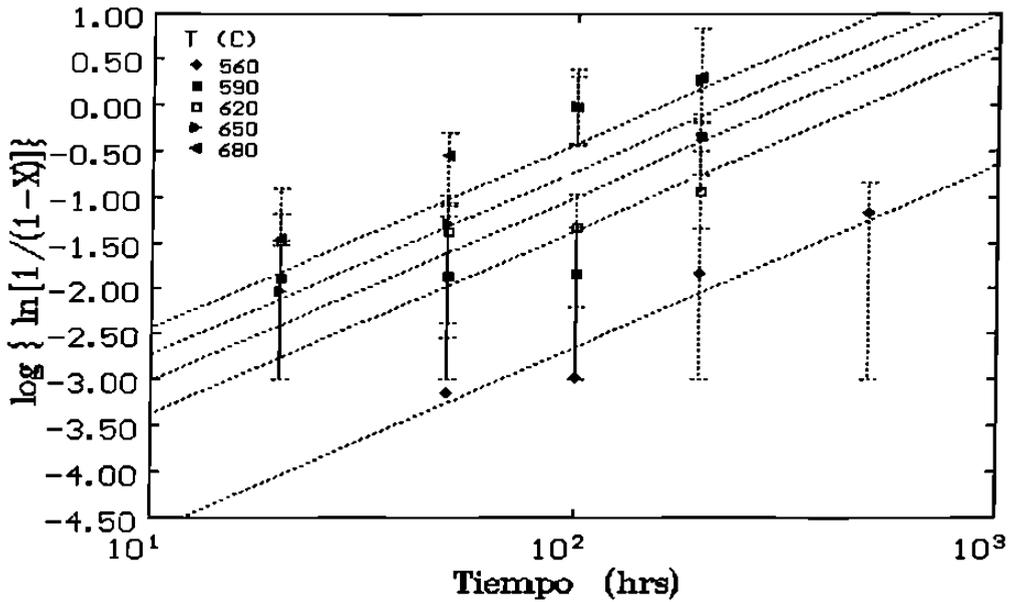


Figura 6.9.- Determinación de los valores de n y K de la ecuación (2.7) en la muestra # 16 de acero 1095.

GRAF_5

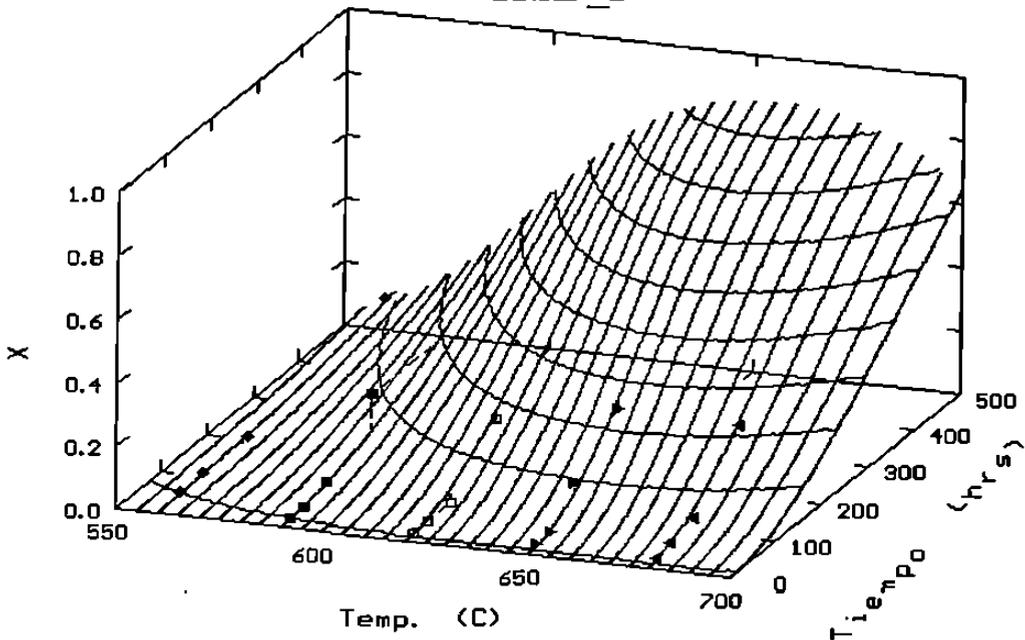


Figura 6.10.- Fracción transformada de grafito en función del tiempo y temperatura de grafitización en la muestra # 5.

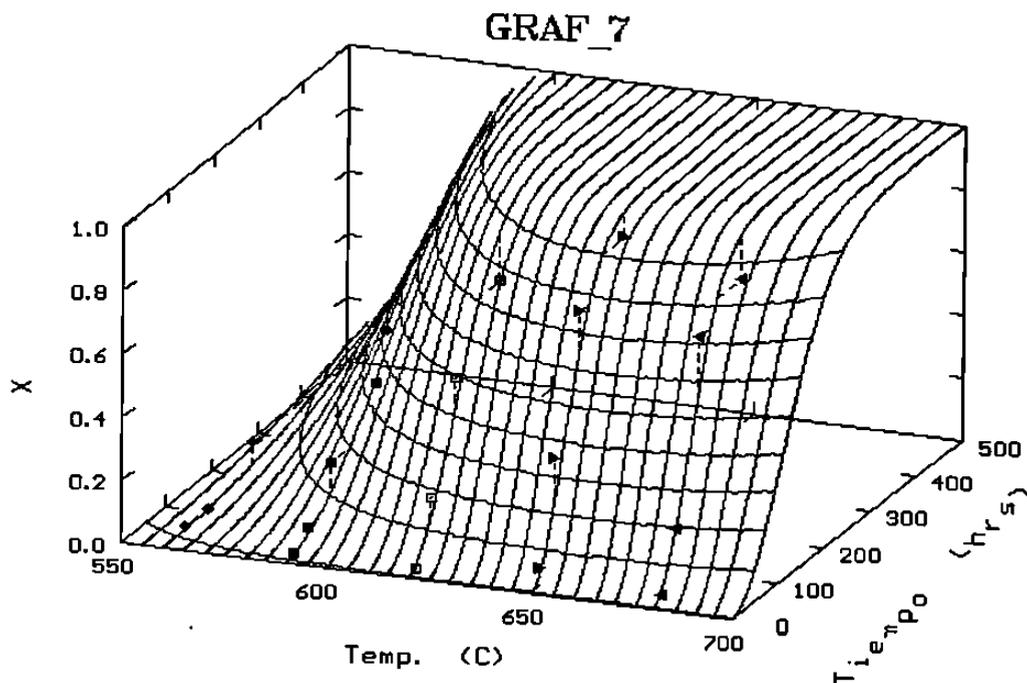


Figura 6.11.- Fracción transformada de grafito en función del tiempo y temperatura de grafitización en la muestra # 7.

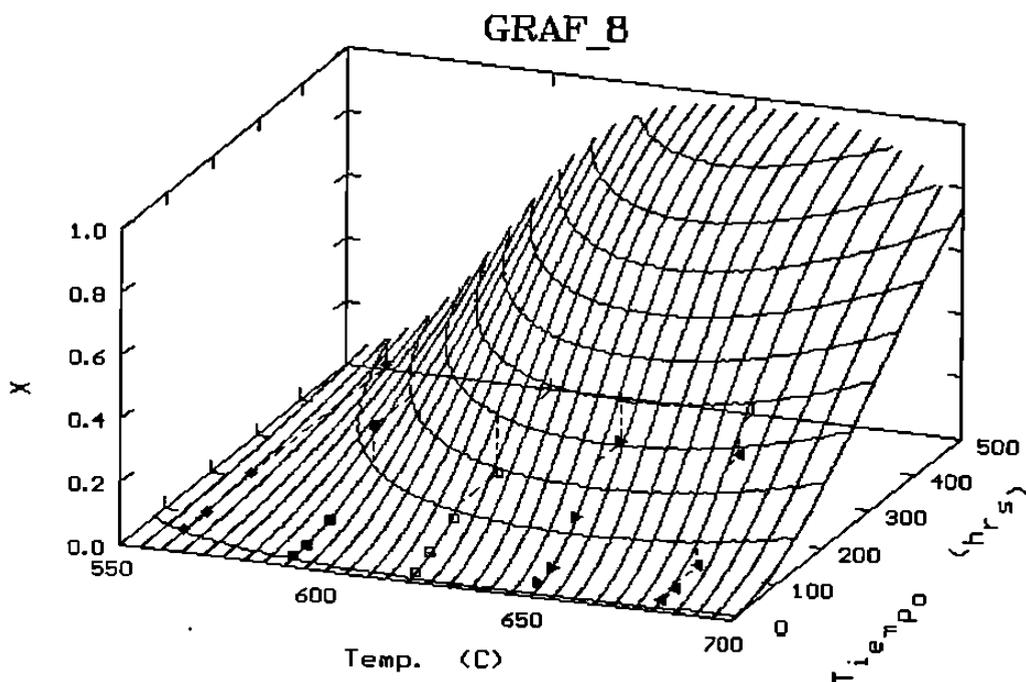


Figura 6.12.- Fracción transformada de grafito en función del tiempo y temperatura de grafitización en la muestra # 8.

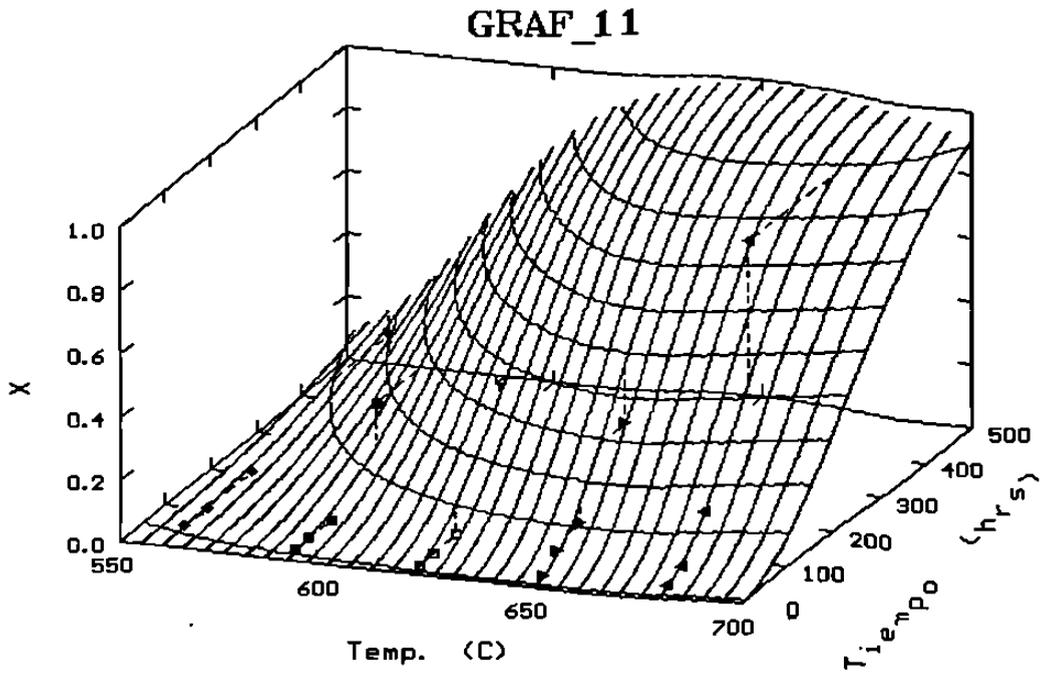


Figura 6.13.- Fracción transformada de grafito en función del tiempo y temperatura de grafitización en la muestra # 11.

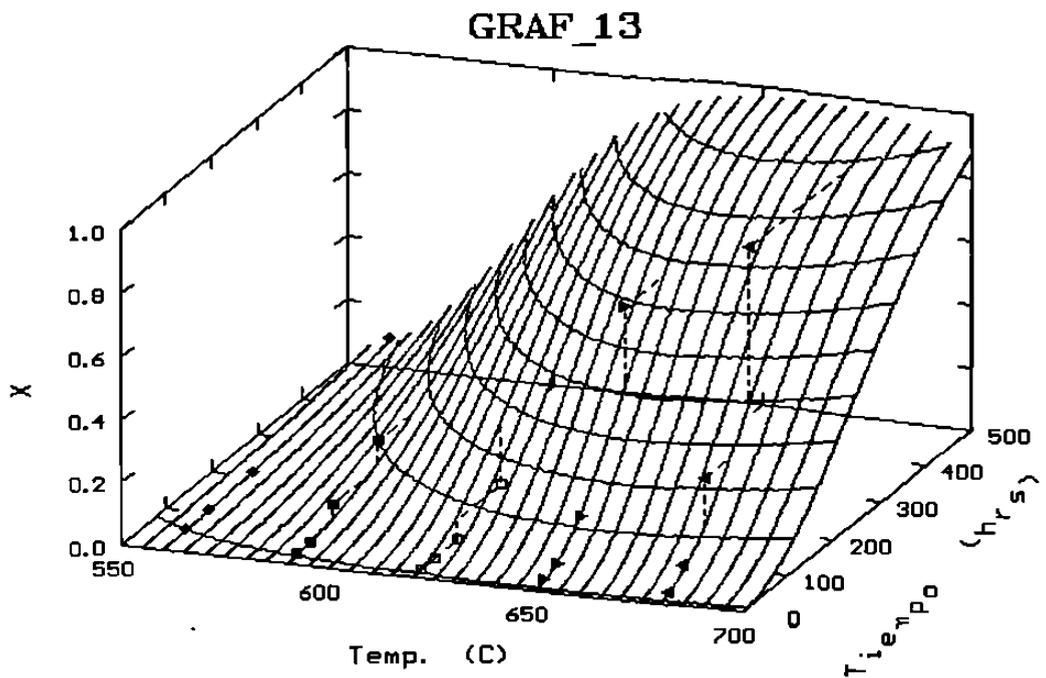


Figura 6.14.- Fracción transformada de grafito en función del tiempo y temperatura de grafitización en la muestra # 13.

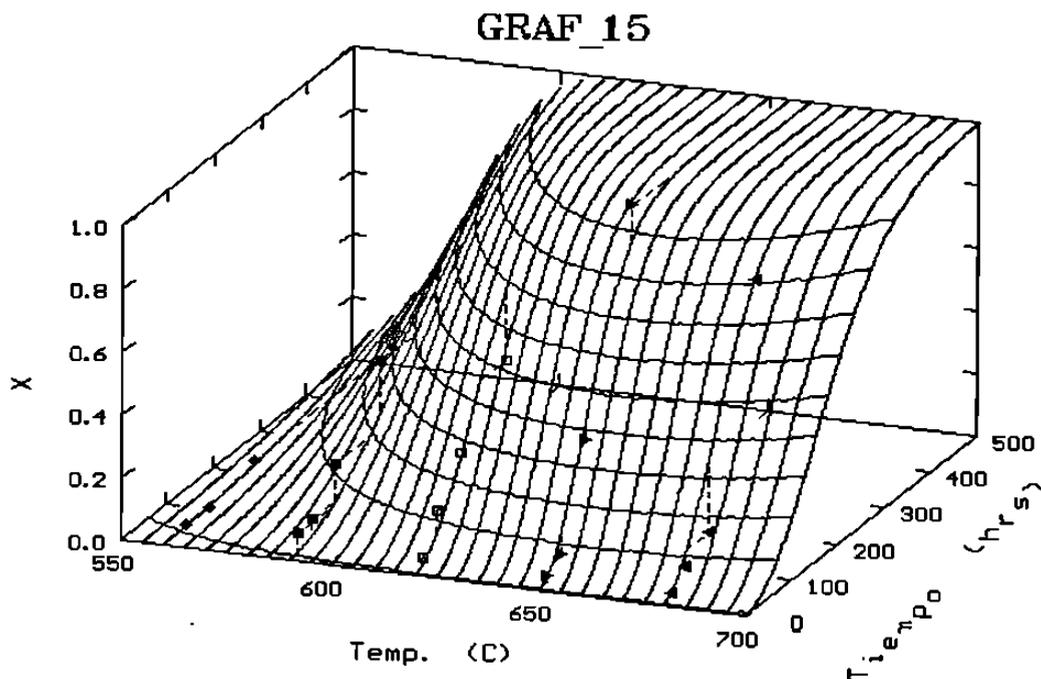


Figura 6.15.- Fracción transformada de grafito en función del tiempo y temperatura de grafitización en la muestra # 15.

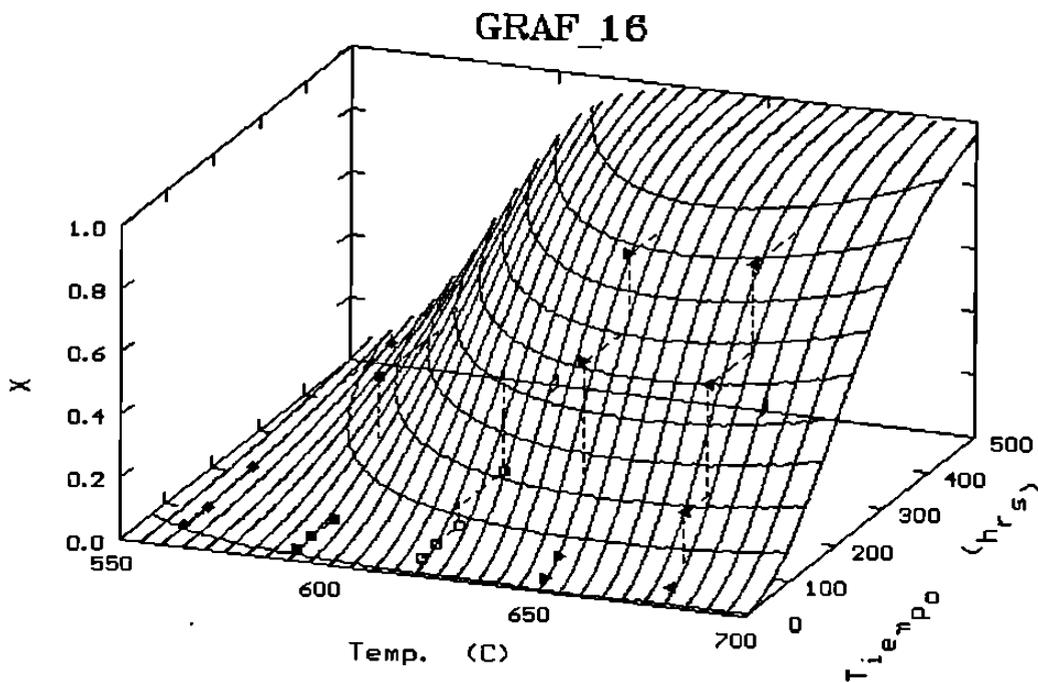


Figura 6.16.- Fracción transformada de grafito en función del tiempo y temperatura de grafitización en la muestra # 16.

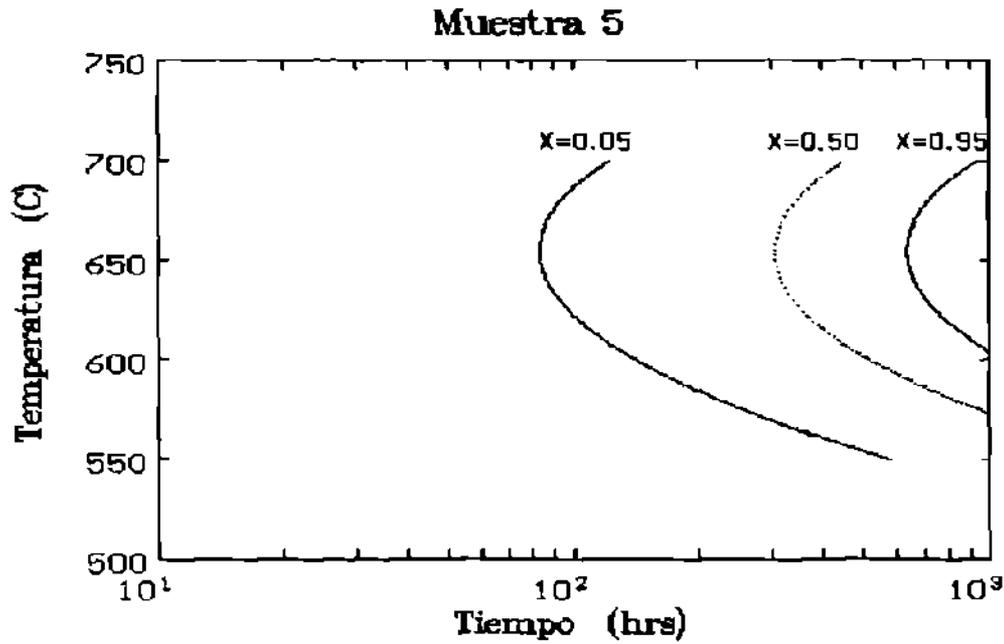


Figura 6.17.- Diagrama de transformación isotérmica (T.T.T.) de la muestra # 5 deformada en frío 33 %.

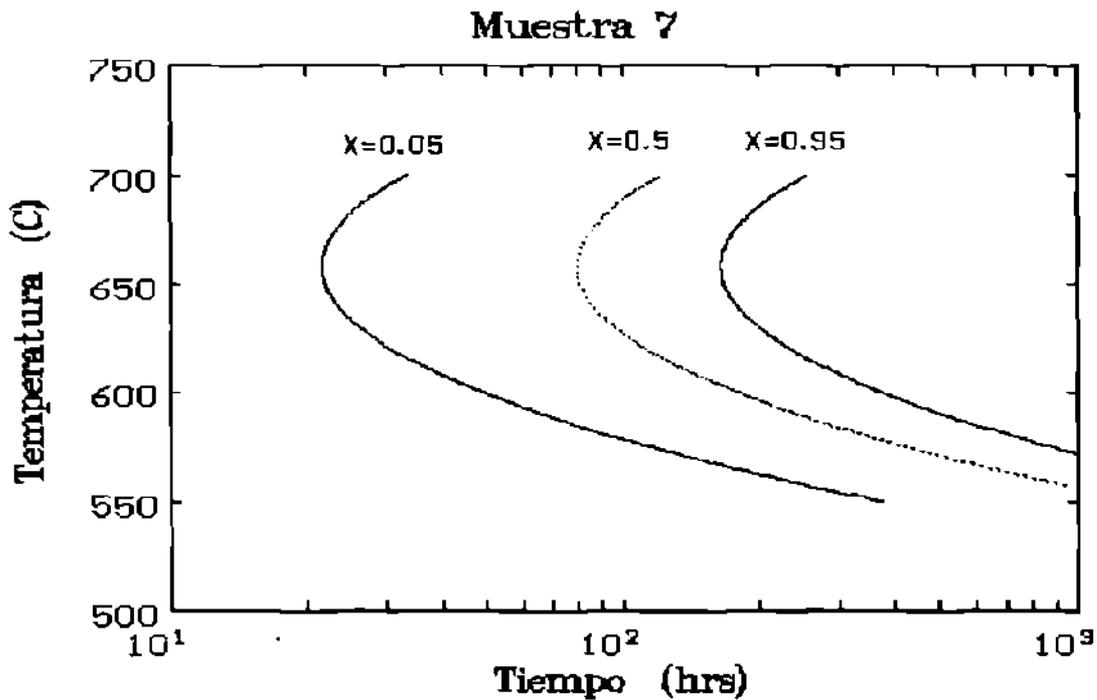


Figura 6.18.- Diagrama de transformación isotérmica (T.T.T.) de la muestra # 7 deformada en frío 50%.

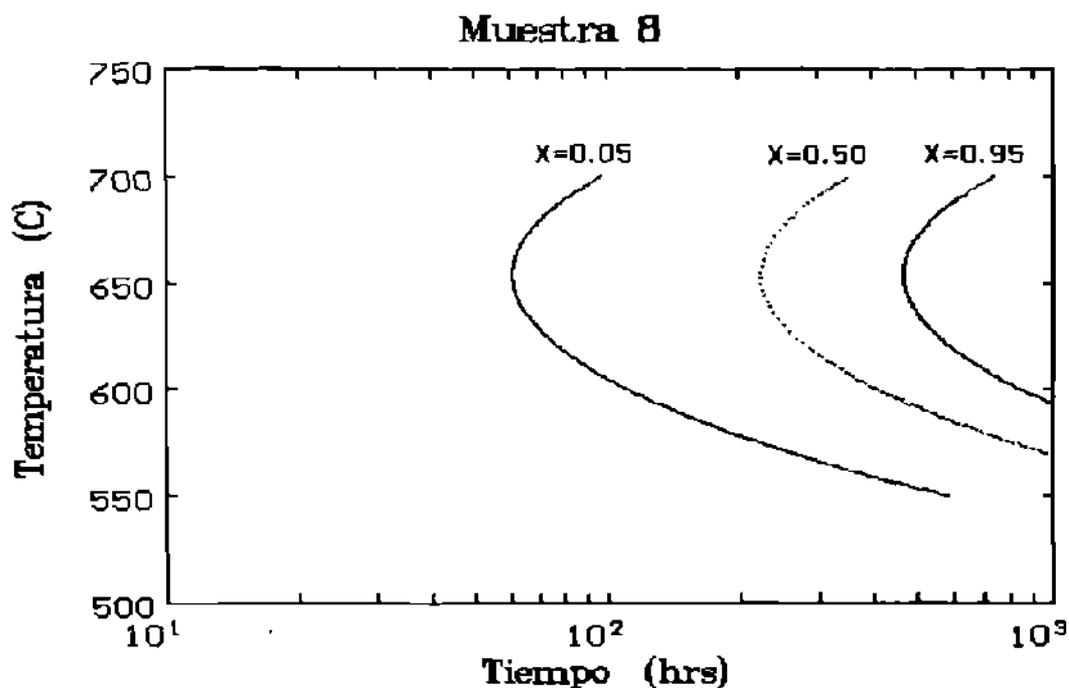


Figura 6.19.- Diagrama de transformación isotérmica (T.T.T.) de la muestra # 8 recocida a 710°C.

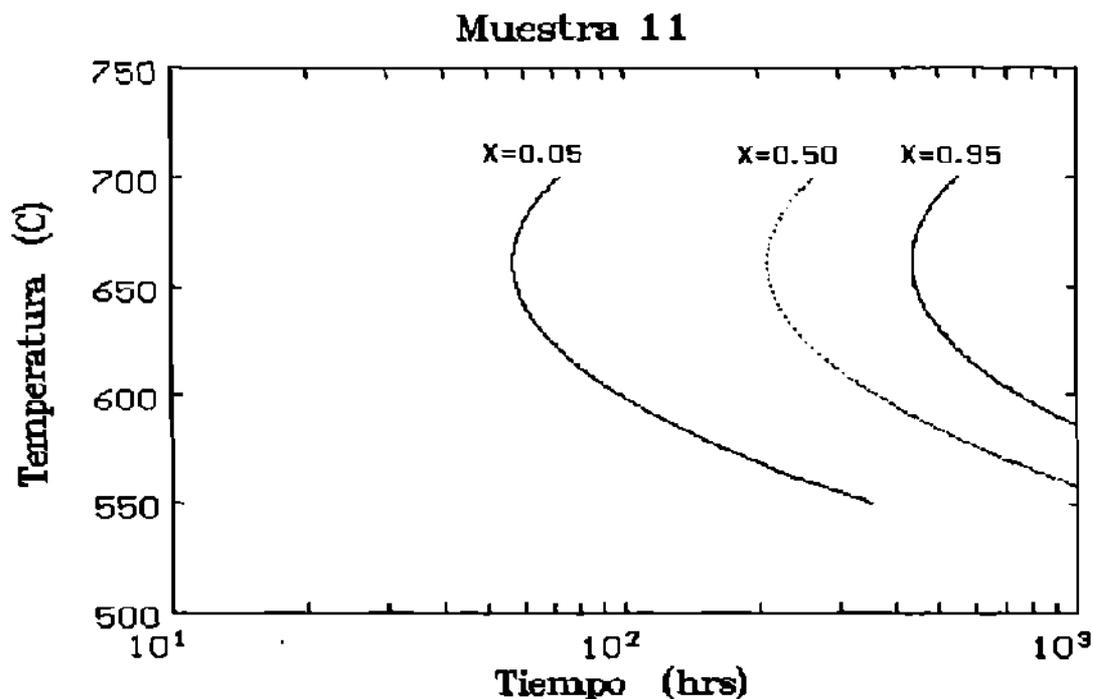


Figura 6.20.- Diagrama de transformación isotérmica (T.T.T.) de la muestra # 11 deformada en frío 44 %.

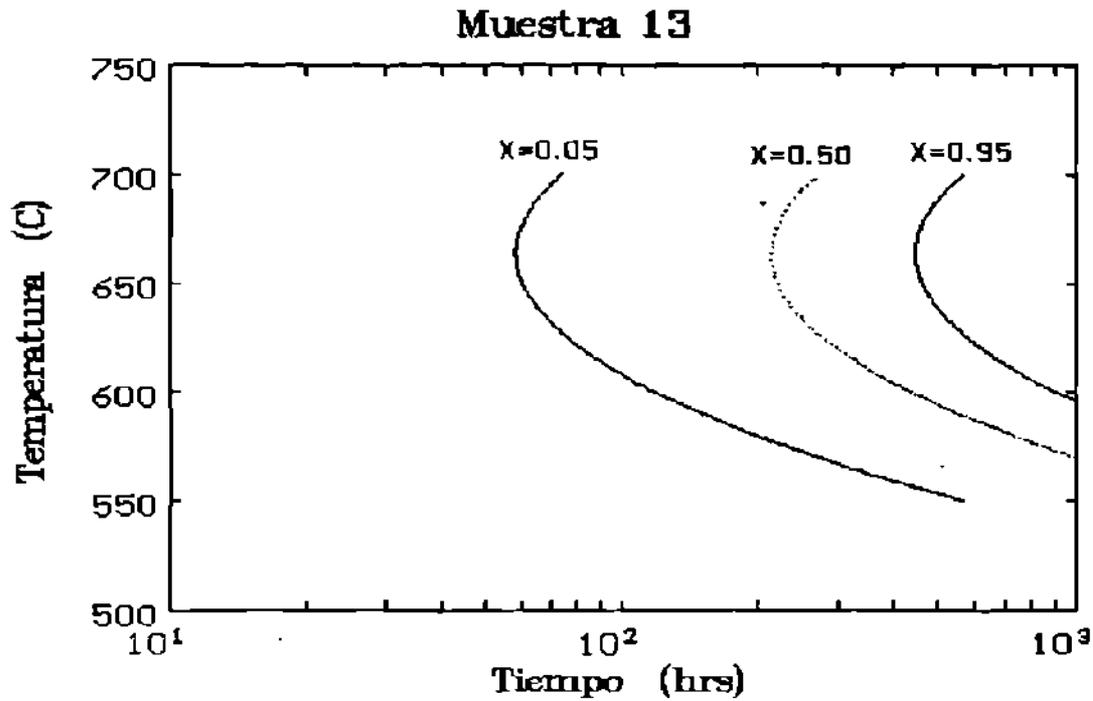


Figura 6.21.- Diagrama de transformación isotérmica (T.T.T.) de la muestra # 13 deformada en frío 43%.

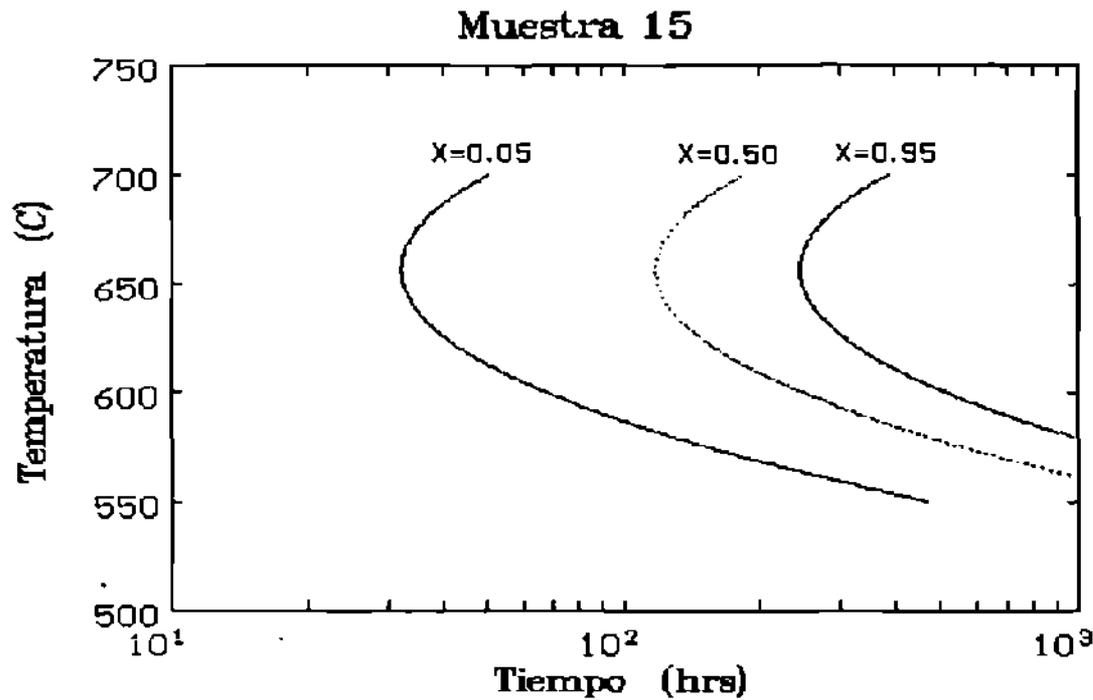


Figura 6.22.- Diagrama de transformación isotérmica (T.T.T.) de la muestra # 15 deformada en frío 33 %.

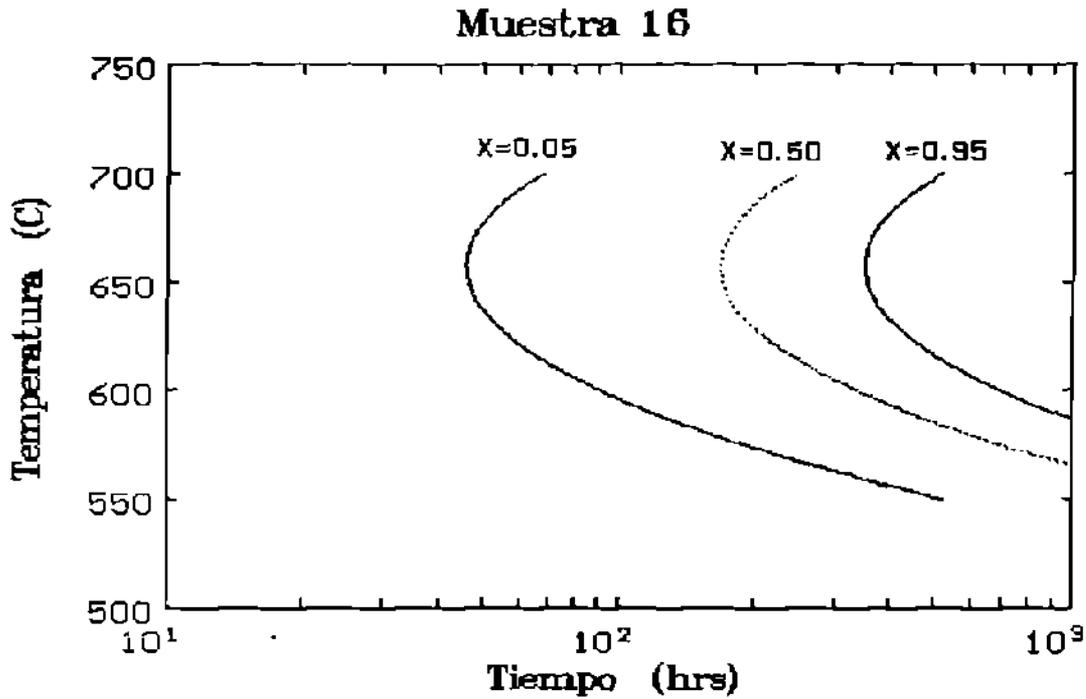


Figura 6.23.- Diagrama de transformación isotérmica (T.T.T.) de la muestra # 16 recocida a 710°C.

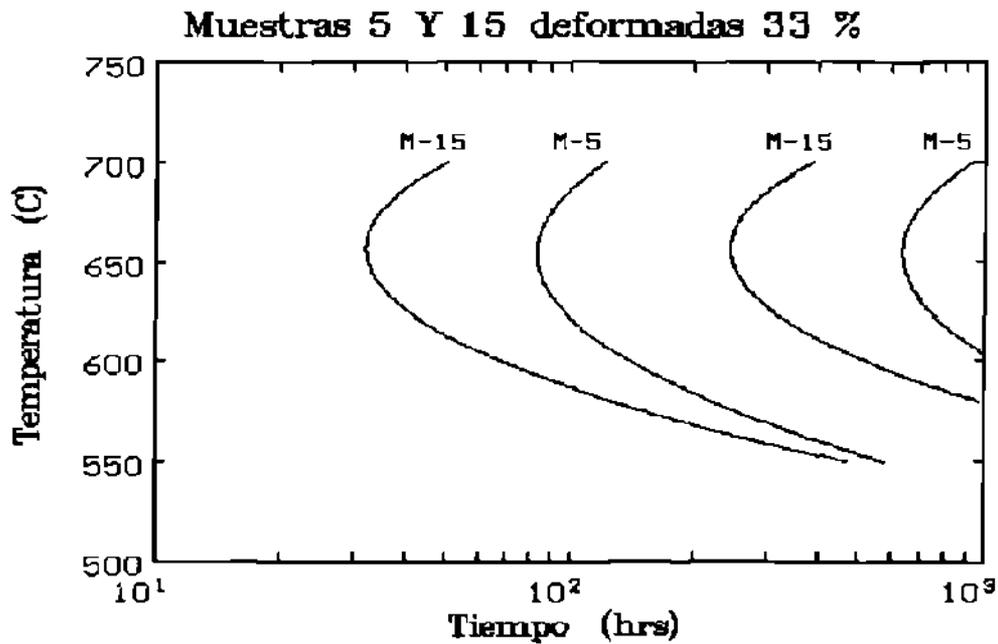


Figura 6.24.- Efecto de la composición química en las grafitización de las muestras 5 y 15 de acero 1075 y 1095 respectivamente, deformadas en frío 33 %.

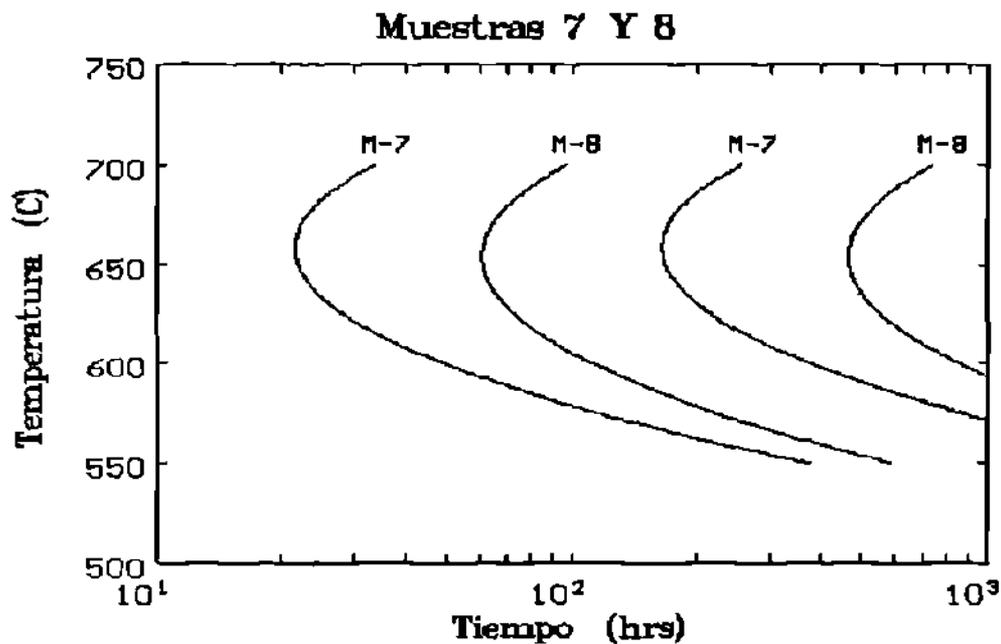


Figura 6.25.- Efecto de la microestructura inicial sobre la grafitización en las muestras # 7 (deformada en frío 50 %) y # 8 (recocida a 710°C) de acero 1095.

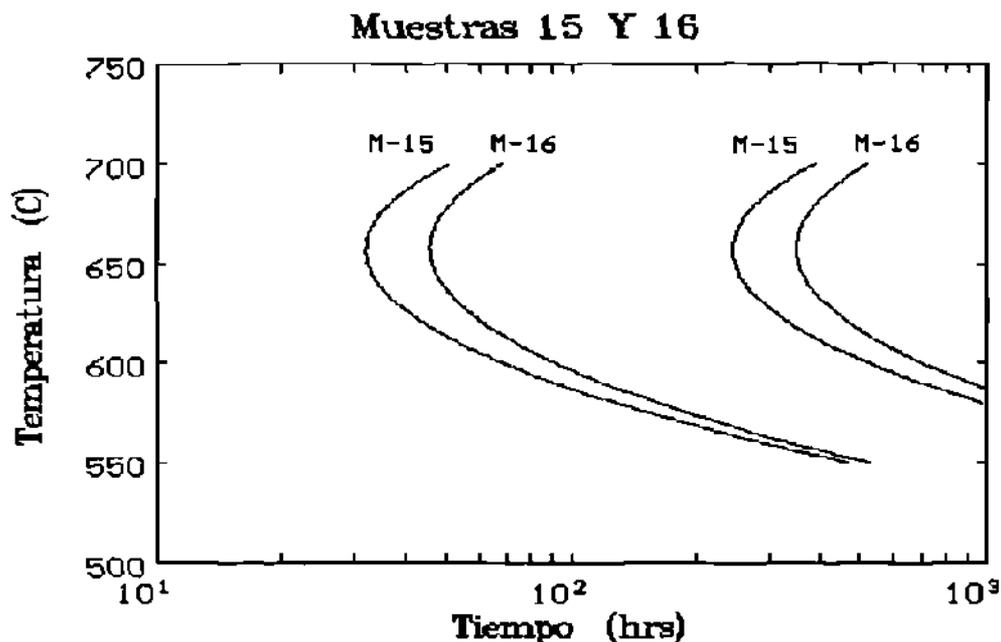


Figura 6.26.- Efecto de la microestructura inicial sobre la grafitización en las muestras # 15 (deformada en frío 33 %) y # 16 (recocida a 710°C) de acero 1095.

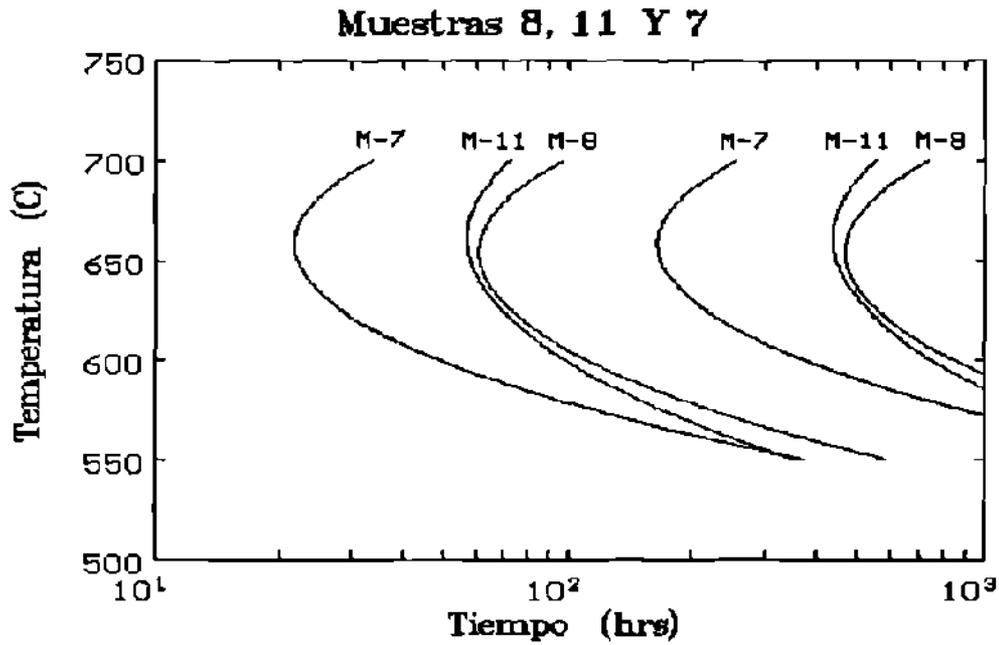


Figura 6.27.- Efecto de la deformación en frío, sobre la grafitización, en las muestras # 8 (recocida a 710°C), # 11 (deformada 44%) y # 7 (deformada 50 %) de acero 1095.

7.- Conclusiones.

Los resultados de la presente investigación permiten obtener las siguientes conclusiones:

1.- La materia prima de los aceros SAE 1095 y 1075 no grafitizó en el intervalo de temperaturas y tiempos ensayados, debido a su microestructura inicial de mezcla de perlita laminar gruesa y fina en una matriz de ferrita.

2.- Se observó en las muestras grafitizadas que a temperaturas bajas y grandes tiempos de recocido, existen muchos nódulos pequeños debido a una alta velocidad de nucleación y una baja velocidad de crecimiento, mientras que a altas temperaturas y grandes tiempos de grafitización se observan pocos nódulos grandes debido a que existe una baja velocidad de nucleación y una alta velocidad de crecimiento.

3.- Se concluye que el proceso de crecimiento de los nódulos de grafito es controlado por la difusión del carbono en la matriz de ferrita, de acuerdo a los valores obtenidos de la energía de activación para el crecimiento (120 KJ/mol) y a la ley parabólica de crecimiento de los nódulos de grafito con el tiempo ajustada a un valor fijo de $n = 2$.

4.- Se concluye que el porcentaje de deformación en frío no afecta la energía de activación del proceso, pero si acorta el periodo de incubación de la grafitización, al incrementarse la energía de distorsión en las muestras.

5.- El porcentaje de fracción transformada en grafito sigue la ecuación de Avrami $X = 1 - \exp(-Kt^n)$, donde K varía con la temperatura en tanto que el valor de n se fija igual a 2 dado el crecimiento parabólico de los nódulos en el intervalo de temperaturas de 560 a 680°C.

6.- El efecto de la composición química sobre la grafitización en aceros de alto carbono AISI 1095 y 1075 deformados en frío, es el de correr las curvas de los diagramas de transformación isotérmica hacia la izquierda, acortando los periodos de incubación del proceso al aumentar el contenido de carbono equivalente en los aceros.

7.- El efecto de la microestructura inicial sobre la grafitización en el acero AISI 1095, es el de correr las curvas de los diagramas de transformación isotérmica hacia la izquierda, dada la disminución del período de incubación, en comparación con las muestras del mismo acero pero en condición de recocido.

8.- Recomendaciones para trabajo futuro.

En base a los resultados encontrados en esta investigación se recomienda continuar el estudio sobre la cinética de grafitización del acero 1075 realizando tratamientos de grafitización a tiempos mayores de 200 horas en muestras deformadas en frío y recocidas, para determinar su cinética de grafitización dada la posible sustitución del acero 1095 por el acero de menor contenido de carbono.

Se recomienda realizar tratamientos de grafitización en los aceros 1095 y 1075 en muestras con diferentes porcentajes de deformación aplicados, para cuantificar el efecto de esta variable y del número de los recocidos sobre la grafitización de estos, mediante la técnica de microscopía electrónica de transmisión registrándose la textura remanente en el material después de cada recocido.

También se recomienda profundizar en el estudio de la primera etapa de la grafitización, a tiempos cortos de tratamiento, mediante la técnica de calorimetría para observar con mayor precisión las diferentes etapas de la grafitización, así como los periodos de incubación e inicio de la nucleación de los nódulos de grafito.

Se recomienda a la empresa realizar los ciclos de recocido del acero 1095 con 6 horas de calentamiento, 14 horas de permanencia y 20 horas de enfriamiento a una temperatura de 710 °C para retardar la cinética de grafitización.

También se recomienda sustituir el acero 1095 por el acero 1075, siempre y cuando se obtengan propiedades mecánicas parecidas en ambos aceros, ya que como se observó en los resultados obtenidos, la cinética de grafitización se ve retardada en el acero con menor contenido de carbono al realizar el mismo ciclo de recocido.