

# Implementación y estudio de ensayos de corrosión en fundiciones ADI previamente rectificadas

**EVELIN ROMINA BELLOCQ**

**Director: Daniel Sosa**

**Co-directora: Silvia Simison**



RINFI se desarrolla en forma conjunta entre el INTEMA y la Biblioteca de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de Mar del Plata.

Tiene como objetivo recopilar, organizar, gestionar, difundir y preservar documentos digitales en Ingeniería, Ciencia y Tecnología de Materiales y Ciencias Afines.

A través del Acceso Abierto, se pretende aumentar la visibilidad y el impacto de los resultados de la investigación, asumiendo las políticas y cumpliendo con los protocolos y estándares internacionales para la interoperabilidad entre repositorios



Esta obra está bajo una [Licencia Creative Commons Atribución-  
NoComercial-CompartirIgual 4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/).

## Agradecimientos

*A mis padres por ser siempre mi apoyo incondicional desde el comienzo.*

*A mis amigos y compañeros de facultad con los cuales he transitado este camino e hicieron que el mismo sea una experiencia llena de historias y anécdotas.*

*A mi co-directora Silvia Simison por compartir su tiempo de manera generosa y por su guía para hacer y aprender con este trabajo final y, en especial, a mi director Daniel Sosa, por su paciencia infinita y motivación.*

# Contenido

Agradecimientos .....	1
<b>1. Resumen.....</b>	<b>4</b>
<b>2. Problemática .....</b>	<b>5</b>
<b>3. Introducción .....</b>	<b>6</b>
3.1. Fundición de hierro .....	6
3.2. Fundición de hierro con grafito esferoidal (FE) .....	9
3.2.1. Fusión y tratamiento del metal base .....	9
3.2.2. Microsegregación .....	10
3.2.3. Transformación en estado solido .....	12
3.3. Fundición esferoidal austemperada (ADI).....	13
3.3.1. Transformación ausferrítica .....	14
3.3.2. Variables que influyen en el austemperado.....	15
3.4. Acabado e integridad superficial.....	16
3.4.1. Mecanizado abrasivo: rectificado.....	17
3.4.2. Rugosidad.....	21
3.4.3. Alteraciones en las propiedades .....	22
3.5. Estudio de la corrosión .....	24
3.5.1. Corrosión electroquímica.....	25
3.5.2. Medición de la corrosión.....	28
<b>4. Objetivos.....</b>	<b>31</b>
<b>5. Desarrollo experimental.....</b>	<b>32</b>
5.1. Obtención del material y caracterización.....	32
5.1.1. Colada .....	32
5.1.2. Obtención de muestras .....	32
5.1.3. Tratamiento térmico .....	33

5.1.4.	Técnicas de caracterización utilizadas.....	34
5.2.	Mecanizado de muestras. Preparación de superficies .....	41
5.3.	Celda de Inmersión .....	42
5.4.	Ensayos de resistencia a la corrosión .....	44
5.4.1.	Ensayo de pérdida de espesor por inmersión .....	44
5.3.2.	Ensayos electroquímicos.....	46
<b>6.</b>	<b>Presentación de resultados.....</b>	<b>48</b>
6.1.	Caracterización de muestras .....	48
6.2.	Ensayo de inmersión.....	52
6.3.	Ensayos electroquímicos .....	57
6.3.1.	Potencial de circuito abierto (OCP) .....	59
6.3.2.	Polarización lineal .....	62
6.4.	Modificaciones introducidas por el mecanizado.....	64
6.4.1.	Rugosidad.....	64
6.4.2.	Microdeformaciones y tensiones residuales.....	65
<b>7.</b>	<b>Discusión de resultados .....</b>	<b>70</b>
7.1.	Efecto del mecanizado .....	70
7.2.	Efecto de la matriz metálica .....	72
<b>8.</b>	<b>Conclusiones .....</b>	<b>74</b>
<b>9.</b>	<b>Trabajos futuros.....</b>	<b>75</b>
<b>10.</b>	<b>Referencias .....</b>	<b>76</b>

## 1. Resumen

Las fundiciones de hierro con grafito esferoidal (FE) son empleadas en muchas aplicaciones debido a su bajo costo y amplia gama de propiedades mecánicas que pueden ser modificadas con tratamientos térmicos. Reemplazan a materiales como aceros forjados u otras fundiciones debido a su mayor relación resistencia/peso, mejor maquinabilidad y capacidad de colada.

Dentro de las FE, las fundiciones de hierro con grafito esferoidal austemperadas (ADI), han tenido una creciente demanda ya que ofrecen una buena combinación de resistencia, ductilidad y dureza, pudiendo también contener carburos lo que le confiere una resistencia al desgaste apreciablemente más alta que la de otras fundiciones. Las propiedades alcanzables dependen principalmente de la microestructura obtenida en el tratamiento térmico de austenizado y austemperado. Las ADI son fundiciones nodulares aleadas y tratadas térmicamente, lo cual le otorga una microestructura ausferrítica característica.

Cuando se requieren piezas con tolerancias dimensionales restrictivas o precisión de forma, se utiliza comúnmente el rectificado como proceso de mecanizado final. En este proceso se produce una gran cantidad de calor y conduce a deformaciones plásticas localizadas que modifican las propiedades superficiales del material, entre ellas: reducción de la capacidad de carga y de la resistencia al desgaste, la fatiga y la corrosión.

A pesar del crecimiento de las aplicaciones de ADI, hay poca información sobre su comportamiento en medios corrosivos y ésta es limitada y contradictoria. El objetivo del presente trabajo es desarrollar conocimientos científicos que contribuyan a avanzar en la comprensión del mecanismo de ataque corrosivo particular de las ADI en solución de NaCl y analizar la influencia de la microestructura y las modificaciones superficiales producidas durante el rectificado.

Para ello se emplearon muestras de ADI tratadas térmicamente a dos temperaturas diferentes pulidas y rectificadas. Se realizaron ensayos de 2, 4, 6 y 8 días de inmersión en solución de 3,5% p/p NaCl. La reactividad superficial se evaluó mediante pérdida de espesor y ensayos electroquímicos de potencial de circuito abierto, de resistencia a la polarización lineal y de impedancia electroquímica. En la caracterización superficial de las muestras se utilizaron diversas técnicas, tales como DRX, FIB/SEM, EDX, a la vez que se midieron las tensiones residuales y las microdeformaciones introducidas en el material por el rectificado mediante DRX.

Los resultados arrojaron que la corrosión en fundiciones ADI presenta una morfología particular de ataque con la formación de capas porosas provenientes de la disolución selectiva de la ferrita

y es dependiente de la microestructura. Cuando se aplica el mecanizado las superficies se vuelven más reactivas. Por último, los ensayos electroquímicos subestiman la severidad del daño causado por la corrosión.

## 2. Problemática

El uso de fundiciones nodulares austemperadas (ADI) en componentes estructurales y de máquinas está ampliamente difundido debido a las ventajas económicas y tecnológicas que presentan. Entre las ventajas económicas se encuentra que las fundiciones ADI son más baratas que el acero, y además son materiales que pueden ser colados y moldeados con un costo significativamente menor que el proceso de manufactura del acero convencional.

Es habitual encontrar piezas de ADI en motores, sistemas de bombeo, y soportes de equipos, que requieren al menos una superficie con elevada exactitud dimensional o de forma, por lo que se aplica un mecanizado de precisión como el rectificado. Las características superficiales obtenidas por rectificado pueden variar considerablemente en función del material empleado y la selección de las variables de proceso. Estas alteraciones en las características de la superficie y capas sub-superficiales conducen a diferencias en el comportamiento en servicio.

En general, los fabricantes de piezas de ADI sufren importantes inconvenientes relacionados con los procesos de corrosión en las piezas que fabrican, siendo la corrosión atmosférica el principal problema al que se encuentran sometidas las piezas fabricadas en ADI. La diversidad de atmósferas en las que deben operar este tipo de piezas hace todavía más difícil predecir su comportamiento ya que éstas pueden ser de baja corrosividad, ambientes rurales principalmente, o en medios en los que el contenido en cloruros es elevado por su proximidad a la costa, todo ello con diferentes grados de humedad. Como resultado de su exposición al ambiente, este tipo de materiales desarrollan sobre su superficie una serie de óxidos e hidróxidos de hierro que la recubren de manera homogénea. Dependiendo de la adherencia de esta capa, se dificultará o acelerará el avance de la corrosión.

Es de suma importancia conocer la influencia de la corrosión sobre la integridad estructural y el comportamiento en servicio de componentes ADI en ambientes corrosivos, y más aún cuando las secciones son delgadas. Sumado a ello, es necesario caracterizar cómo influyen las condiciones de mecanizado en la resistencia a la corrosión del ADI.

## 3. Introducción

### 3.1. Fundición de hierro

El hierro (Fe) es el más conocido y extensamente usado de los metales. En estado puro tiene muy pocas aplicaciones ya que sus propiedades mecánicas son bajas. Usualmente se lo combina con carbono (C) y de esa forma se generan los aceros y las fundiciones. La cantidad de C presente en la aleación determina el tipo de material:

- Hierro comercial (dulce), con contenidos de C menores a 0,25 %.
- Aceros, con contenidos de C mayores a 0,25 % y menores a 1,7 %.
- Fundiciones, con contenidos de C mayores a 1,8 % y hasta 4,7 %.

Las fundiciones base hierro (FE) son uno de los materiales más empleados debido principalmente a sus altas prestaciones mecánicas, bajo costo y fácil maquinabilidad. Además de Fe y C, otro elemento principal es el silicio (Si) y, con la finalidad de favorecer el tratamiento del metal base y mejorar las propiedades de las fundiciones es común agregarle otros aleantes, como manganeso (Mn), fósforo (P) y azufre (S).

En las FE el contenido de C varía, generalmente, entre 2.75 a 3.5%, el Si entre 0.5 a 3.5%, el Mn hasta 1% pudiendo haber bajas cantidades de P y S. El diagrama de fases Fe-C, como el presentado en la **Figura 1-a**, permite describir gráficamente la influencia que el C ejerce sobre el estado de la aleación de Fe, las fases que se forman, como afectan los cambios de temperatura sobre los constituyentes y la forma en que solidifican las diferentes aleaciones. Sin embargo, es más acertado valerse de un diagrama de equilibrio Fe-C-Si (**Figura 1-b**). Tanto el contenido de C como de Si influyen en la naturaleza de la aleación y se puede aproximar con el carbono equivalente calculado como  $CE = \%C + \%Si/3$ , que corresponde al eje de abscisa. Las aleaciones se pueden clasificar en hipoeutécticas ( $\%CE < 4.3$ ), eutécticas ( $\%CE = 4.3$ ) e hipereutécticas ( $\%CE > 4.3$ ).

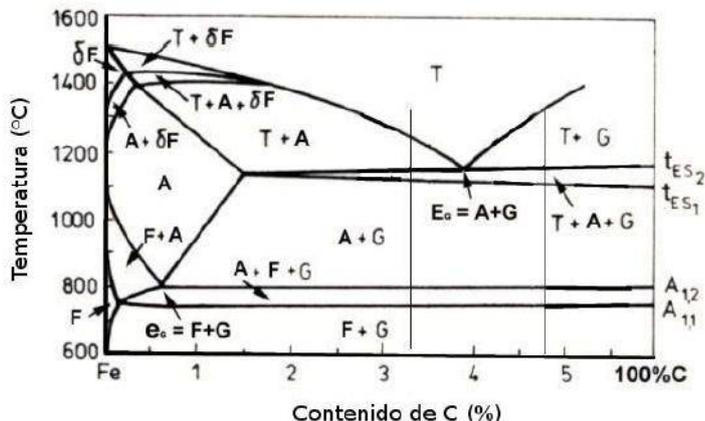
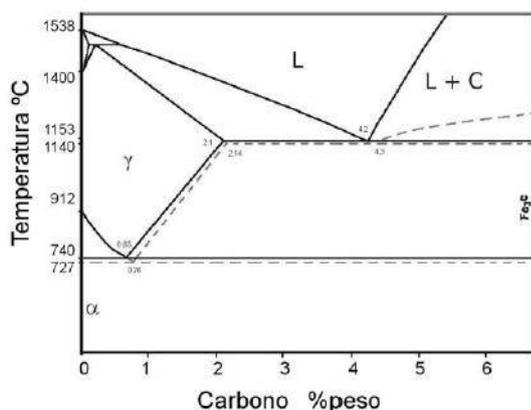


Figura 1. a) Diagrama de fases Fe-C: — Estable, - - - - - Metaestable, ASM Handbook Vol.3 (2008)

b) Diagrama de fases Fe-C-Si, Rudman (1998).

Dependiendo de la composición química y de la velocidad de enfriamiento durante la colada, las aleaciones pueden solidificar de acuerdo al diagrama de equilibrio estable o metaestable. Si la tasa de extracción de calor es alta la solidificación ocurre según el diagrama metaestable. En este caso, el eutético que se forma es de austenita + cementita y el material resultante se conoce como “fundición blanca”. La cementita es un carburo de hierro ( $Fe_3C$ ) el cual es un compuesto duro y frágil.

Si el enfriamiento se lleva a cabo con un régimen de extracción de calor bajo, la solidificación se produce según el diagrama estable, cuyo eutético está formado por austenita + grafito. Este último es C libre en su estado de mínima energía, y el material se denomina “fundición con grafito libre”. En cuanto a su composición química, el Si está por encima del 2% y, debido a la alta cantidad de C presente, éste no alcanza a disolverse completamente en la matriz, y el exceso forma precipitados con diferentes morfologías y tamaños (Figura 2). El grafito puede estar en forma laminar (fundición gris), vermicular o nucleado en forma de nódulos (Figura 3). Además, están las fundiciones maleables, donde mediante un tratamiento térmico precipita C libre desde una matriz blanca, es decir con la totalidad del C combinado, denominado grafito flocular (nódulos irregulares).

Por último, las fundiciones atruchadas, donde la solidificación ocurre en parte de acuerdo al diagrama de equilibrio estable y en parte de acuerdo al diagrama metaestable.

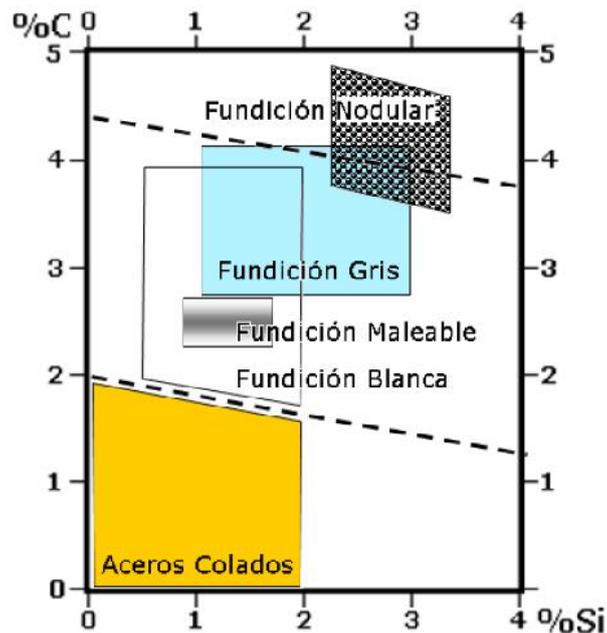


Figura 2. Distintas fundiciones en función del % de C y Si.

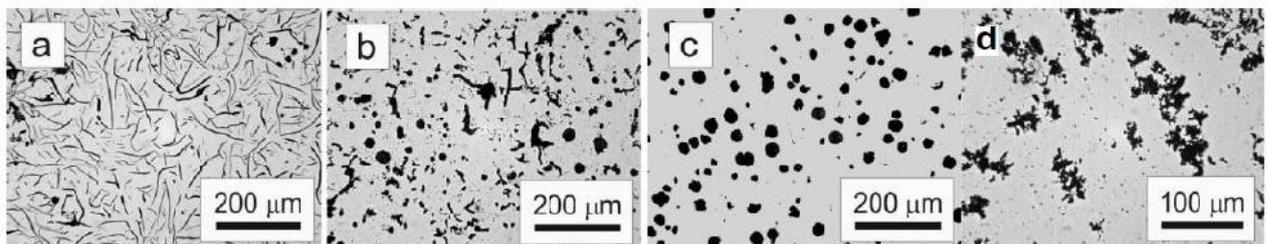


Figura 3. Morfología del grafito. a) Laminar, b) Vermicular, c) Nodular o Esferoidal d) Flocular. Fuente: Norma ASTM A247.

Las propiedades físicas y mecánicas varían entre las fundiciones blancas y las de grafito libre. Las fundiciones blancas, al tener presencia de cementita, son más resistentes al desgaste, pero más frágiles. Las fundiciones de grafito libre presentan buenas características de maquinabilidad, colabilidad y atenuación de vibraciones. A su vez, el grafito en forma de láminas actúa como concentrador de tensiones disminuyendo la resistencia mecánica y la ductilidad. Las fundiciones vermicular y nodular presentan una resistencia a la tracción, ductilidad, resistencia a la fatiga, resistencia al impacto y propiedades térmicas superiores al resto.

## 3.2. Fundición de hierro con grafito esferoidal (FE)

### 3.2.1. Fusión y tratamiento del metal base

El metal base (MB) está constituido en un comienzo por diferentes proporciones de arrabio, chatarra de acero y fundentes. Luego se agregan elementos de aleación y se le realizan dos tratamientos sucesivos con ferro aleantes, nodulizado e inoculado.

En la nodulización, se incorporan al MB elementos que promueven el crecimiento esferoidal del grafito. En la etapa de inoculación, se intenta incrementar los puntos de nucleación y por lo tanto aumentar el conteo nodular. El proceso de inoculación es esencial para minimizar la presencia de carburos eutécticos y para controlar el tamaño, distribución y morfología de la fase grafito. La velocidad de nucleación desde líquido será mayor cuanto mayor sea la heterogeneidad, es decir la cantidad de puntos de nucleación. Es por eso que, para ir desde una fundición laminar a una nodular, al MB se le deberá adicionar elementos de tal manera de buscar la morfología de grafito deseada.

La adición de elementos de aleación puede permitir: obtener valores de tenacidad y ductilidad adecuados, aumentar la austemperabilidad retrasando el inicio de la transformación perlítica y ferrítica, permitir que la transformación ausferrítica ocurra en toda la pieza y evitar el inicio de la segunda etapa, ampliando la ventana del proceso. Estos efectos se obtienen actuando sobre la solubilidad del C en la matriz metálica o retrasando la cinética de la reacción, según el efecto que cada tipo de aleante ejerza individualmente o como conjunto.

Una fundición nodular, desde el punto de vista morfológico del grafito, se puede caracterizar según tres parámetros:

- Conteo nodular: se determina por la cantidad de nódulos por  $\text{mm}^2$ , y que puede ir desde 120 hasta 3.000 nod/ $\text{mm}^2$ .
- Nodularidad: define la forma de dichos nódulos, y que cuando es mayor a 90 % se la puede considerar esferoidal, entre 60 - 90 % nodular y menor a 60% vermicular.
- Tamaño de nódulos: van desde 5 a 150  $\mu\text{m}$  de diámetro.

Cuanto más delgadas las piezas, aumenta el conteo nodular y el tamaño de los nódulos es menor. Esto se debe a que las secciones pequeñas están sometidas a mayor velocidad de enfriamiento, por lo que aumenta la fuerza impulsora para la nucleación heterogénea. A su vez, la difusión del C se ve limitada y para mantener constante el volumen de grafito libre, al aumentar el número de nódulos deberá disminuir su tamaño.

Estas particularidades conducen a diferencias significativas en las transformaciones de fase en estado sólido, ya que modifican las distancias para la migración de C, desde y hacia las partículas de grafito, según el ciclo térmico que ocurra como reportaron Massone, Boeri y Sikora (2003). De esta manera, el número de sitios preferenciales para la nucleación de los microconstituyentes, como lo son las interfaces grafito-matriz, aumenta significativamente. Por su parte, el afinamiento de la estructura de solidificación minimiza la microsegregación y sus efectos perjudiciales sobre la composición química y propiedades mecánicas.

### 3.2.2. Microsegregación

Los elementos de soluto son distribuidos durante la solidificación tal que el potencial químico entre las fases sólido y líquido se iguala. Como la solidificación ocurre bajo la condición de equilibrio, las concentraciones de soluto en sólido ( $C_s$ ) y de soluto en líquido ( $C_L$ ) varían a lo largo de las líneas de solidus y líquidus (**Figura 4**). La relación  $C_s/C_L$  se conoce como coeficiente de partición,  $k$ .

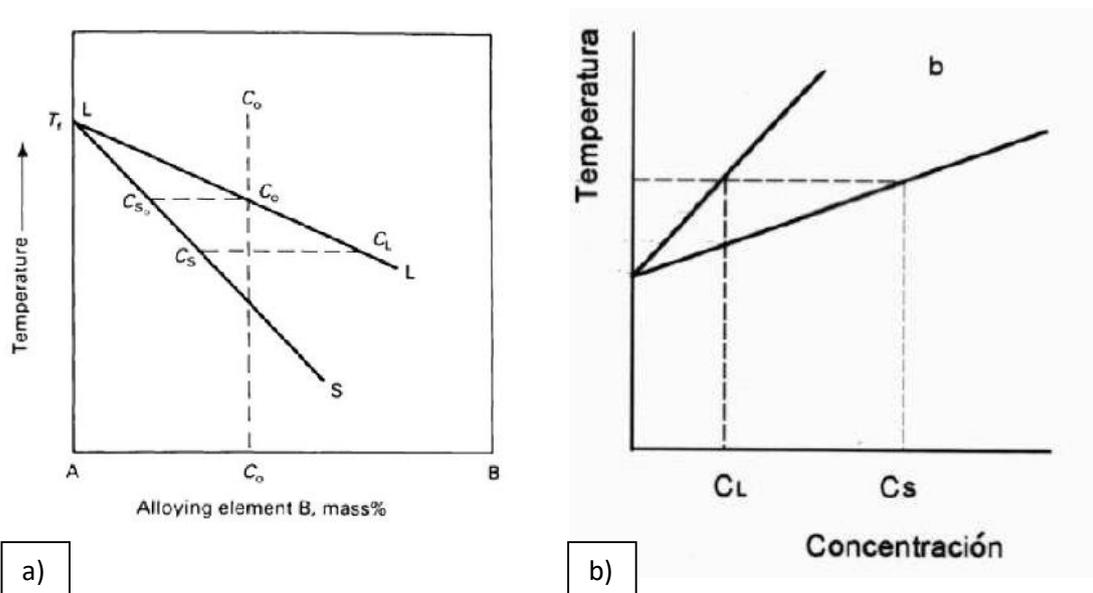


Figura 4. Diagrama de fase en equilibrio de una aleación binaria. La línea de líquidus es representada por la línea LL y la de solidus por la línea SS a) directa b) inversa .

Como se observa, los elementos se pueden dividir en dos tipos según sus características de segregación: a) los que segregan directa o normalmente, y poseen un  $k < 1$  (lo que significa que la última porción en solidificar es más rica en soluto), y b) los que segregan en forma inversa, presentando un  $k > 1$  (el último líquido en solidificar es más pobre en soluto).

Después de la solidificación, la concentración de soluto es designada  $C_0$ . Sin embargo, la solidificación en equilibrio rara vez ocurre porque la difusión de soluto no es tan rápida. La

microsegregación se origina, como consecuencia de la partición de los elementos de la aleación entre el sólido que se forma y el líquido que le da origen.

Todos los elementos de aleación van a segregarse, en mayor o menor grado, durante la solidificación. De esto resultará que la composición del líquido, a medida que la solidificación progresa, puede ser muy distinta a la composición inicial. De esta manera, la distribución final de los elementos de aleación será heterogénea, y como consecuencia también lo será la microestructura final afectando a las propiedades mecánicas, (Rivera et al. (1995), Rivera (2000)).

Los aleantes pueden ser divididos en dos grupos:

- Elementos de segregación directa: Segregan hacia las zonas últimas en solidificar (Last to Freeze, LTF) y son formadores de carburos, pero incrementan la solubilidad del C, estabilizan la austenita y retrasan el crecimiento de la ferrita acicular. En este grupo se encuentran el Mn, Cr, V y Mo.
- Elementos de segregación inversa: Son grafitizantes y por lo tanto no forman carburos. Se caracterizan por segregarse hacia las primeras zonas en solidificar y en general aumentan el tiempo de transformación y demoran el inicio de la última etapa. Pertenecen a este grupo el Cu, Ni, y Si.

Cuando se logra el equilibrio termodinámico heterogéneo entre líquido y sólido, la mayoría de las soluciones sólidas cristalinas contienen una cantidad menor de cada soluto que la relacionada a las soluciones líquidas. La diferencia de concentración, combinada con la difusión lenta en estado sólido, da como resultado varios patrones de segregación en fundiciones (ASM Handbook Vol. 15).

Los elementos de aleación modifican la solubilidad y difusión del C en las dos fases (austenita y ferrita), influyendo localmente en la estabilidad de la austenita y el grado de transformación ausferrítica. Por lo tanto, como consecuencia de la heterogeneidad composicional y las diferencias en las velocidades de enfriamiento podría presentarse el caso en el que la transformación ausferrítica se iniciara y finalizara en diferentes tiempos para sitios distintos de una misma pieza.

Diversos autores, J. Zhou et al. (1993) y S. Vazehrad et al. (2014), establecieron que el Si tiene una segregación inversa por lo que tiende a segregarse en austenita. En las FE se observan dos tipos de nódulos de grafito: unos rodeados por ferrita seguido por la fase perlita con un alto contenido de Si, en cambio otros no tienen ferrita en los bordes y se observa un contenido de Si relativamente más bajo (idéntico al contenido de Si de la última región solidificada). Sugirieron

que los nódulos de grafito rodeados por ferrita se forman en las primeras etapas de solidificación, por lo tanto, han tenido tiempo suficiente para crecer e interactuar con la austenita primaria. Mientras que los otros nódulos, precipitan hacia el final de la solidificación y pueden formarse en las regiones interdendríticas, como resultado de la reyección de carbono a la matriz metálica, contrariamente a lo que sucede con el Si que se incorpora continuamente a la matriz y, por lo tanto, se segrega en la austenita. B. V. Kovacs (1987) observó que en fundiciones con una concentración promedio de Si de 4.2% hubo hasta 2% de diferencia en la concentración de Si entre las regiones dendríticas e interdendríticas.

Los tratamientos térmicos posteriores permiten ajustar la microestructura de la matriz, pero no modifican aspectos inherentes a la colada, como son la microsegregación y la distribución de la fase grafito. Por esta razón, se considera que la microsegregación es una de las principales causantes de las heterogeneidades en la microestructura final que disminuya las propiedades mecánicas y/o afecte los procesos de fabricación posteriores.

### 3.2.3. Transformación en estado sólido

La solidificación de las FE se desarrolla con interacción de una fase facetada (grafito) y una no facetada (austenita), obteniéndose un eutéctico irregular. La evidencia experimental reportada por Boeri and Weinberg (1989) y Sikora et al. (1990), indica que la austenita primaria nuclea y crece siempre de forma dendrítica, atrapando varios nódulos entre sus brazos.

Rivera et al. (2002, 2008) reportan que se ha logrado revelar la macro y la micro estructura de solidificación de las FE. Las muestras coladas en moldes de arena mostraron que la austenita eutéctica crece como dendritas de gran tamaño, dando origen a una estructura de grano (macroestructura de solidificación) y a un patrón de microsegregación, que caracterizan a la microestructura de solidificación. La estructura de solidificación resulta formada por granos de austenita eutéctica. Las regiones microsegregadas, y por lo tanto las inhomogeneidades microestructurales asociadas a ellas, se presentan entre los brazos de la austenita dendrítica dentro de cada grano.

Al terminar la solidificación, la austenita contiene un 1.5% de C en solución sólida. A medida que la aleación se enfría, disminuye la solubilidad del C en la austenita y el carbono reyectado se deposita sobre los nódulos de grafito existentes. Por debajo de 730°C la austenita no es termodinámicamente estable. Por lo cual, dependiendo de la dispersión de la fase grafito, la composición química, la microsegregación y la velocidad de enfriamiento, la austenita puede transformarse en ferrita, perlita, bainita, martensita, etc., definiendo el tipo de matriz.

### 3.3. Fundición esferoidal austemperada (ADI)

Las ADI constituyen una variante de las FE con una microestructura característica que les confiere excelentes propiedades, entre las que destacan: una buena resistencia a tracción, elevada ductilidad y tenacidad, baja densidad (10% menor al acero) y buena resistencia al desgaste, todo ello a un precio más reducido en comparación con los aceros convencionales y aluminios. Estas fundiciones han reemplazado en muchas aplicaciones al acero forjado, debido a su flexibilidad de diseño, sus propiedades de colabilidad, y a una alta relación resistencia-peso por su baja densidad. Entre sus principales campos de aplicación se encuentra la industria automovilística (cigüeñales para motores, engranajes, partes, etc.).

Estas propiedades son consecuencia de su microestructura característica, que consiste en nódulos de grafito embebidos en una matriz metálica de ferrita acicular y austenita sobresaturada de carbono (reactada)(Ductile iron Handbook, 1992), a lo que comúnmente se refiere como microestructura “ausferrítica”, pudiendo quedar también austenita (no reactada) (Figura 5). Para conseguir esa microestructura particular, las fundiciones son sometidas a un tratamiento isotérmico a temperaturas comprendidas entre el rango del comienzo de la precipitación de bainita y el comienzo de la formación de martensita.

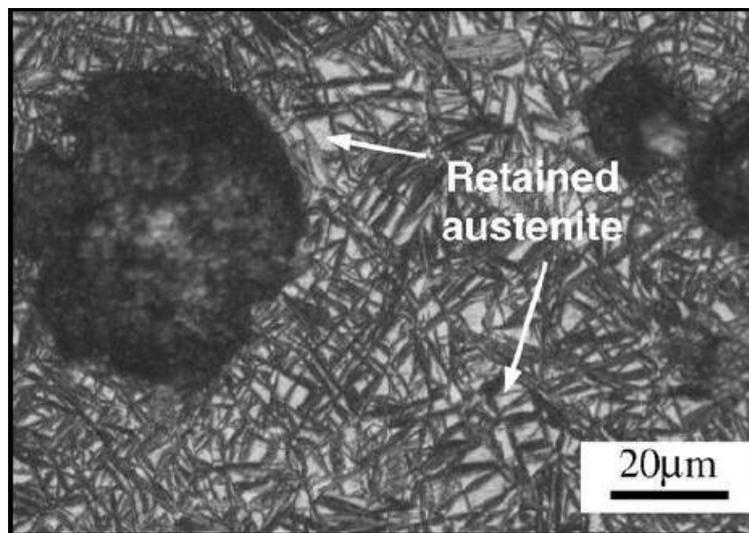


Figura 5. Microestructura ausferrítica característica de las ADI, J. Yang, K.S. Putatunda (2004).

La obtención de ADI consiste en someter a una FE a un ciclo térmico que involucra tres etapas (Figura 6):

1. **Austenizado:** consiste en un calentamiento hasta temperaturas comprendidas en el rango de 815-925°C, manteniendo a esa temperatura para obtener una matriz metálica de austenita con un contenido de C controlado y homogéneo.

2. **Enfriamiento:** hasta la temperatura de austemperado comprendida entre 230-400°C, con suficiente rapidez para evitar la formación de microconstituyentes a temperaturas intermedias.
3. **Austemperado:** mantenimiento isotérmico a la temperatura indicada, generalmente en el rango de 250 a 400°C, durante un tiempo suficiente para producir una matriz de ausferrita.

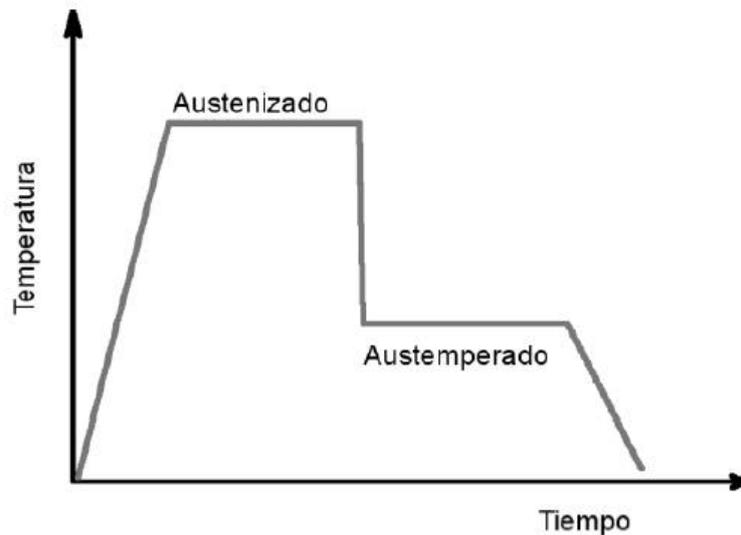


Figura 6. Diagrama esquemático del ciclo térmico para obtener ADI.

### 3.3.1. Transformación ausferrítica

La nucleación de la ausferrita ocurre principalmente en la interfaz entre los nódulos y la matriz metálica, y en los bordes de grano austeníticos. El crecimiento prosigue dentro de la matriz terminando en las LTF. La transformación se produce en dos etapas:

**Etapa 1:** durante el mantenimiento isotérmico a la temperatura de austemperado, en la austenita nuclea y crece ferrita en forma de agujas (fase pobre en C) ya que la difusión del Fe no ha sido inhibida completamente. El excedente de C es reyectado desde la ferrita que crece hacia la austenita circundante. El contenido de Si (1 a 3%) de estas fundiciones evita o retarda la formación de carburos. La austenita continúa enriqueciéndose en C mientras progresa la transformación, hasta que el crecimiento de las agujas de ferrita se inhibe. A causa del aumento del %C en la austenita circundante, que puede alcanzar el 2%, las curvas de avance de transformación TTT (Temperatura–Tiempo–Transformación) se corren hacia tiempos mayores. A su vez la austenita enriquecida se hace más estable, deprimiendo la temperatura de inicio de la transformación martensítica hasta valores bajo cero.

**Etapas 2:** si el mantenimiento a la temperatura se prolonga, la austenita enriquecida en C se descompone en ferrita+carburos. Estos carburos son indeseables en la microestructura porque causan considerable reducción de la ductilidad y la tenacidad.

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

Existen otros microconstituyentes que pueden estar presentes en la matriz, los cuales no son deseados porque afectan a las propiedades buscadas en las fundiciones ADI. Entre ellos se encuentra la austenita retenida (no reactivada), la cual es estabilizada por los aleantes segregados y está presente en las zonas microsegregadas. Esta fase es inestable y afecta perjudicialmente a las propiedades mecánicas. Asimismo, puede encontrarse martensita, que puede estar presente como resultado de la transformación de austenita no reactivada, ni estabilizada por elementos de aleación, durante el enfriamiento desde la temperatura de austemperado. Su presencia disminuye la ductilidad y la resistencia al impacto.

Los mayores valores de tenacidad y resistencia mecánica ocurren en los intervalos entre la primera y segunda etapa, por tratarse de un tiempo de austemperado donde se obtiene un máximo de austenita retenida de alto C. Ese intervalo se llama ventana o brecha de proceso.

### 3.3.2. Variables que influyen en el austemperado

- **Temperatura y Tiempo de austenizado:** Si se eleva la T, se incrementa el contenido de C de la austenita generándose así la necesidad de una mayor reyección de C necesaria para la formación de la ferrita durante la etapa de austemperado. Por lo tanto, este aumento en la T produce una disminución de la velocidad de formación de ausferrita. Debido a esto la primera etapa de transformación podría no completarse, resultando en un alto porcentaje de austenita no reactivada, la cual transformará, total o parcialmente, en martensita durante el enfriamiento hasta la temperatura ambiente como lo reportaron Darwish N. and Elliott R (1993). Por otro lado, el tiempo de austenizado debe asegurar una total difusión del carbono para poder obtener una estructura homogénea. El tiempo de permanencia a temperatura de austenizado dependerá del conteo nodular de la estructura de partida de la matriz y de la temperatura a la que se realiza el tratamiento.

- **Velocidad de enfriamiento:** Las condiciones de enfriamiento deben ser tales que permitan evitar la formación de perlita y alcanzar la temperatura de austemperado en todo el volumen de la pieza antes del inicio de la transformación.
- **Temperatura y tiempo de austemperado:** La morfología y las cantidades relativas de ferrita y austenita enriquecida, formadas durante la primera etapa de la transformación, están principalmente determinadas por la temperatura. Los austemperados a temperaturas del rango superior (330-380°C), dan lugar a la producción de una estructura ausferrítica consistente en placas, o agujas de ferrita relativamente gruesas, en una matriz de austenita enriquecida en carbono, confiriendo ductilidad. Algunos autores, R. Gundlach y J. Janowak (1991), han evidenciado que cuando el austemperado se realiza a temperaturas inferiores, la movilidad del carbono se ve restringida, por lo que los productos de reacción se afinan progresivamente, es decir, se obtienen una microestructura con agujas de ferrita más angostas, promoviendo alta resistencia y dureza.

Dado que el propósito del tratamiento es producir una matriz totalmente ausferrítica, el tiempo de austemperado debe ser el suficiente para completar la primera etapa y a la vez no permitir que comience la segunda, dentro del período ventana del proceso.

Si el tiempo de austemperado es muy corto, el grado de avance de la transformación será inferior al 100% y quedará un porcentaje de austenita no transformada ni estabilizada, que eventualmente transformará a martensita durante el enfriamiento final. La austenita retenida podría transformarse en martensita asistida por deformación durante el mecanizado o en servicio.

Si el tiempo empleado es mucho mayor al necesario, podrá iniciarse la segunda etapa, precipitando C en forma de carburos de hierro bainíticos. Moore et al. (1990) reportaron que la fracción en volumen de austenita reactada disminuirá, causando disminución en la tenacidad que caracteriza a las ADI.

### 3.4. Acabado e integridad superficial

Las piezas coladas pueden obtenerse con geometría y dimensiones próximas a las finales, pero con grados de acabado y precisión basta. Dado que en un componente mecánico ciertas partes pueden tener tolerancias exigentes tanto dimensionales como de forma, como también especificaciones de acabado superficial particulares, normalmente no todas las superficies se presentan en bruto de colada. En estos casos es necesaria una operación de mecanizado.

El acabado superficial influye no sólo en la precisión dimensional de las partes maquinadas, sino también en sus propiedades y en su desempeño durante el servicio. El término acabado superficial describe las características geométricas y topográficas de una superficie, en tanto integridad superficial se refiere a las propiedades del material, como dureza, tensión residual, resistencia a la fatiga y a la corrosión, que se ven fuertemente influenciadas por la naturaleza de la superficie producida durante el mecanizado. La integridad superficial también incluye a las capas sub-superficiales, ya que estas se ven afectadas por el proceso de mecanizado (J. Paulo Davim, 2008).

#### 3.4.1. Mecanizado abrasivo: rectificado

Los procesos de mecanizado abrasivo son técnicas de fabricación que utilizan partículas granulares muy duras para modificar la forma y la textura superficial de las piezas mecanizadas. Estos procesos se utilizan para producir piezas de alta calidad y precisión, con tolerancias estrechas. Además, es la mejor opción cuando se trata de materiales duros o de superficies endurecidas.

Caracteriza a este proceso el empleo de una muela como herramienta de corte de múltiples filos, que está formada por partículas de material de alta dureza y un aglutinante que las mantiene unidas. Estas partículas tienen una geometría irregular con filos orientados al azar, y su finalidad es arrancar virutas del componente.

Existen diferentes configuraciones de rectificado, cuyas principales diferencias radican en el tipo de muela y movimientos principales, así como en la geometría de la superficie, el tipo y longitud de contacto entre la pieza y la muela. Entre los procesos de rectificado más comunes se encuentra el plano tangencial (**Figura 7**). El material es fijado a la mesa por medio de un plato magnético. La mesa rectangular está animada solamente de un movimiento rectilíneo alternativo de velocidad variable. La muela está montada sobre un husillo horizontal y el cabezal porta muela tiene dos movimientos: transversal y vertical. Las partículas abrasivas entran en contacto con la superficie del material a remover, a una velocidad relativa dada por el diámetro de la muela y las rpm (velocidad de corte "Vc"). Al mismo tiempo deben combinarse un movimiento transversal continuo (avance "a") y otro lateral intermitente, de manera de completar toda el área mediante franjas hasta cubrir todo el ancho. La cantidad de material a remover depende de la profundidad de pasada "p" seleccionada.

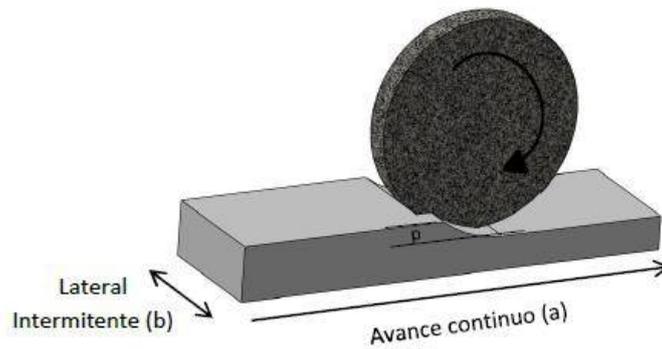


Figura 7. Geometría de corte en rectificado: tangencial plano.

### 3.4.1.1. La muela y sus componentes

La muela está compuesta por partículas abrasivas, ligante y poros (**Figura 8**). Los granos ubicados en la superficie de la muela son los cortantes o activos, cuyas aristas se van desgastando con el uso. Mientras ocurre el redondeo de las aristas y se reduce su capacidad de corte. Simultáneamente aumenta la fuerza sobre los granos, la que puede ocasionar su desprendimiento o fractura, apareciendo en la superficie nuevos filos. Si esto ocurre, se dice que la muela posee la propiedad de "autoafilado". El ligante cumple la función de mantener unido el cuerpo, mientras que los poros proveen el espacio necesario para que deslicen las virutas y se aloje el refrigerante.

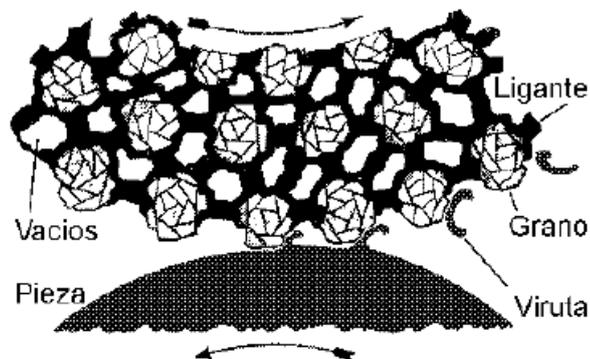


Figura 8. Componente de la muela.

Si los granos son muy tenaces y el ligante muy resistente, el autoafilado no se produce o es solo parcial. Ello aumenta las zonas de desgaste de los granos, se produce fricción excesiva y sobrecalentamiento de la pieza. Así, el rectificado resulta ineficiente y deben eliminarse los granos gastados mediante un reafilado. La necesidad de repasados o reafilados frecuentes en una muela caracteriza a la misma como "dura".

Por el contrario, si los granos se desprenden o fracturan muy fácilmente, se dice que la muela es muy “blanda”. La pérdida excesiva del material de la muela hace que esta pierda su forma y dimensiones, ocasionando rectificadores deficientes, lo cual también requiere un reafilado.

La naturaleza del ligante, más específicamente su tenacidad, es la que determina que la muela sea de grado duro o blando. Cuando se selecciona una muela para un caso específico, el criterio adecuado es el de evitar las situaciones extremas.

Los granos que componen la muela deben poseer la dureza y tenacidad necesaria para poder resistir al desgaste y para no fracturarse al entrar en contacto con la pieza. Por último, es necesario que los granos sean uniformes, a fin de tener un comportamiento lo más parejo posible en los distintos sectores de la muela. Los abrasivos más comunes son la alúmina ( $Al_2O_3$ ) y el carburo de silicio (SiC), siendo éste último el más empleado en FE.

El tamaño de los granos abrasivos influye en la dimensión de las virutas extraídas. Los granos de tamaño grande producen virutas mayores que los granos pequeños. Por lo tanto, dependiendo de si se lleva a cabo un proceso de desbaste o se requieren terminaciones superficiales más lisas, se utilizarán granos gruesos o finos respectivamente. El tamaño de grano está ligado directamente a la rugosidad a obtener.

#### *3.4.1.2. Proceso de rectificado*

El proceso típico de rectificado se aprecia en la **Figura 9**, donde además de la muela y la pieza están involucrados la viruta generada durante el corte, el fluido de corte y la atmósfera circundante. La viruta incluye escamas cortadas de la pieza mezcladas con residuos de corte y partículas desgastadas de los granos abrasivos de la muela.

El fluido de corte cumple tres funciones principales:

- lubricar y reducir la fricción entre los granos, la viruta y la pieza en la zona de contacto.
- refrigerar y reducir las temperaturas alcanzadas dentro y fuera de la zona de contacto.
- facilitar la remoción de virutas y proteger a la máquina contra la corrosión.

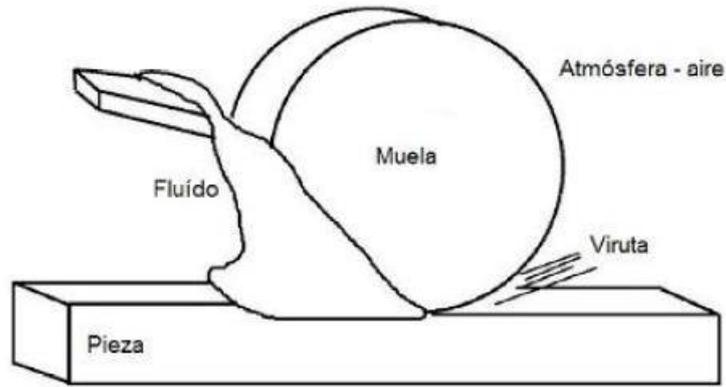


Figura 9. Elementos involucrados en el rectificado.

A medida que ocurre el rectificado se producen diferentes fuerzas en la zona de contacto entre la herramienta y la pieza de trabajo. Estas fuerzas, tangenciales y normales, causan que el grano abrasivo penetre en el material, produciendo una deformación plástica local y generando un gradiente de temperatura a través del espesor. Tanto el grado de deformación como la temperatura que se generan dependen de diversos factores, entre los cuales se encuentran las características de la muela, el material y principalmente las condiciones de corte adoptadas (Velocidad de corte, avance y profundidad). Por ejemplo, si se reduce la velocidad periférica  $V_m$  de la muela, aumenta el tiempo de permanencia de los granos en contacto, aumentando por ello el espesor máximo de la viruta  $e_{m\acute{a}x}$  (Figura 10).

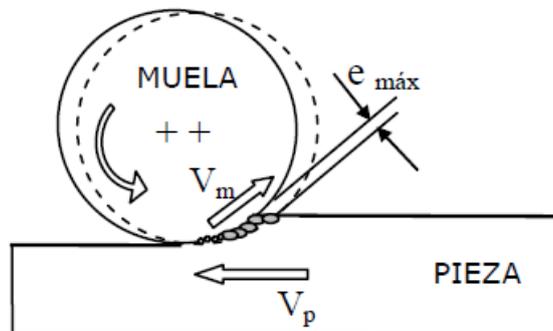


Figura 10. Condiciones de corte.

Al inicio del proceso, el grano roza la superficie, luego la deforma elásticamente y por último la deforma plásticamente. El volumen de material deformado plásticamente por debajo de la superficie es relativamente grande y conlleva un alto gasto de energía. La mayor parte de esta energía se transforma en calor y es transmitida a la pieza. (Ioan D. Marinescu et al., 2004; W. Brian Rowe et al., 2009).

Algunos autores, como Stuart C. Salmon (1992), establecen tres etapas de remoción de material: fricción, surcado y corte (Figura 11). Algunos granos rozan sin generar surcos. Algunos crean

surcos sin cortar y algunos experimentan los tres estados. La transición de la fricción a la generación de surcos y de este al corte depende del incremento de la penetración del grano en la superficie.

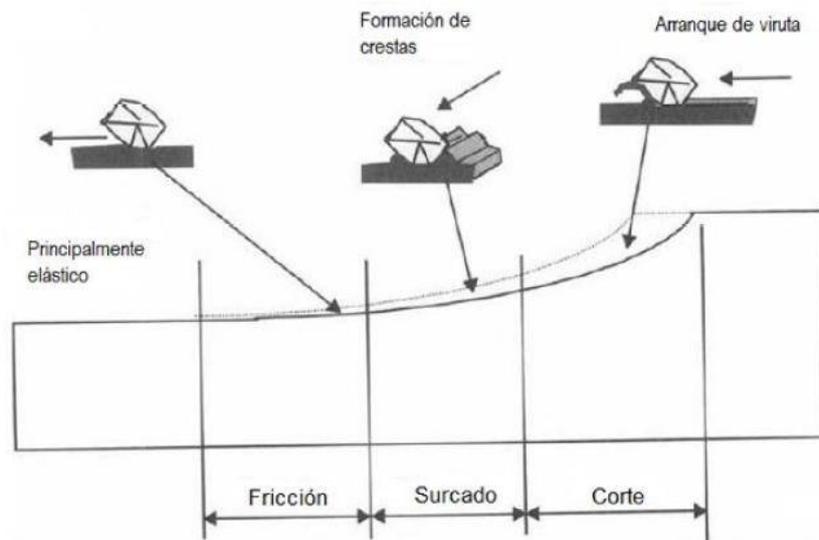


Figura 11. Etapas de remoción de material por el grano abrasivo.

### 3.4.2. Rugosidad

Las operaciones de mecanizado conducen a una topografía superficial con diversos grados de irregularidades. Las mayores o macrogeométricas son errores de forma asociados con la variación de tamaño de una pieza, paralelismo entre superficie y planitud de una superficie o conicidad, redondez y cilindricidad, que pueden medirse con instrumentos convencionales. Las irregularidades menores o microgeométricas son la rugosidad, para su medición son necesarios instrumentos más precisos.

La rugosidad superficial es el conjunto de irregularidades de la superficie real, definidas convencionalmente en una sección donde los errores de forma y las ondulaciones han sido eliminados. Se cuantifica como la distancia entre pico y valle o como rugosidad media aritmética, que representa la distribución de picos y valles respecto de la línea media imaginaria que separa áreas iguales por encima y debajo. Para el estado de las superficies se hace necesario definir previamente diversos conceptos: superficie ideal (sin defectos); perfil ideal resultante del corte de una superficie ideal por un plano perpendicular; superficie real que limita al cuerpo y la separa del medio ambiente; el perfil real es el resultante de cortar una superficie real por un plano definido en relación a la superficie ideal.

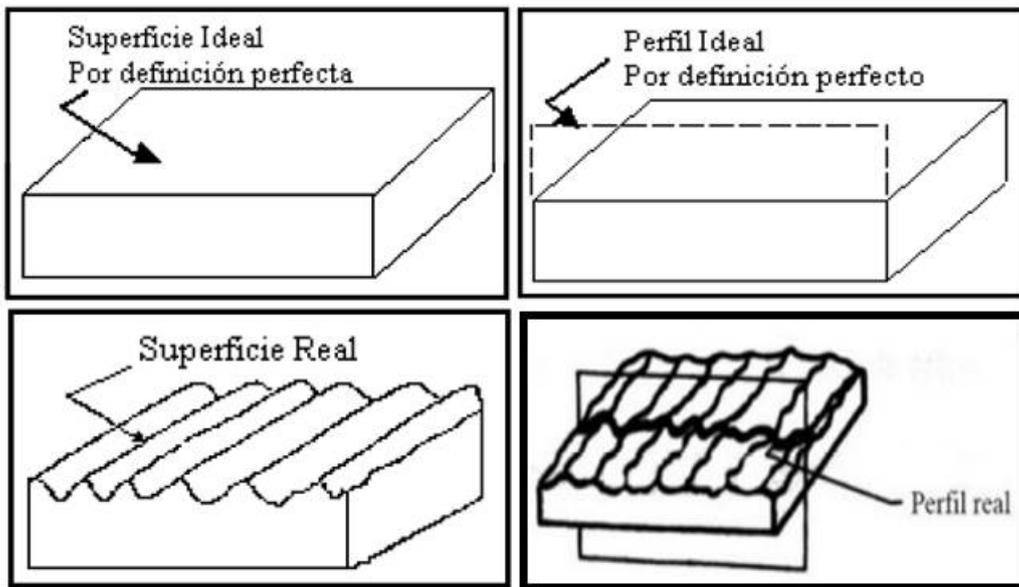


Figura 12. Terminología aplicada para la medición de la rugosidad.

Además, está el perfil efectivo que es una imagen aproximada de un perfil real, es función de las características geométricas y físicas del instrumento de medición y de la técnica utilizada para su evaluación. No es filtrado y su diferencia con el perfil real es una cierta deformación causada por la imprecisión del aparato.

Finalmente, el perfil de rugosidad que se obtiene a partir del perfil efectivo por un instrumento de evaluación con sistema de filtrado (filtrado de ondas) para excluir otras irregularidades, como la ondulación.

### 3.4.3. Alteraciones en las propiedades

Los efectos del mecanizado conducen a diversos cambios en las propiedades de la pieza. La temperatura generada durante el arranque de viruta, por ejemplo, altera la integridad superficial de la pieza. El calentamiento produce:

- *Difusión*: conduce al crecimiento de grano, precipitación y ablandamiento.
- *Transformaciones de fase*: conducen a re-endurecimiento.
- *Efectos térmicos*. produce expansión, contracción y posible agrietamiento del material, e introduce tensiones residuales de tracción.
- *Reacciones químicas*: aumenta la oxidación.

Las temperaturas de rectificado que pueden no ser lo suficientemente altas como para causar daño térmico severo, de todas formas, pueden llevar a la reducción de la dureza y alterar las propiedades de resistencia al desgaste. Las tensiones residuales generadas serán más altas

cuanto menor sea el espesor de viruta removida, es decir con baja profundidad y avance y elevada velocidad de corte, condiciones que aumentan la generación de calor.

George E Dieter Jr. (1961) comprobó que la resistencia mecánica disminuye y la ductilidad aumenta a medida que aumenta la temperatura. Sin embargo, los cambios estructurales tales como precipitación, envejecimiento por deformación, o recristalización pueden ocurrir por encima de ciertos rangos de temperatura para alteran este comportamiento general. Además, una exposición prolongada a temperatura elevada puede causar fluencia lenta (creep).

Por otro lado, hay efectos de tipo mecánico que inciden en las propiedades de la pieza. La superficie mecanizada y capas subyacentes se deforman plásticamente en el corte, sufriendo un alargamiento por efecto mecánico que genera esfuerzos opuestos a los producidos por la contracción térmica de las capas superficiales afectadas por el calor. El aumento de temperatura puede causar depresión del límite elástico, dando lugar a un incremento en la deformación plástica producida por efecto mecánico.

Entonces según el balance que resulte de las influencias del material a mecanizar, la herramienta, condiciones de corte y el fluido refrigerante, las tensiones resultantes pueden ser de tracción, compresión o nulas (**Figura 13**). Por otra parte, mayores tensiones residuales en piezas delgadas y alta relación longitud/espesor, generan mayor distorsión de la forma.

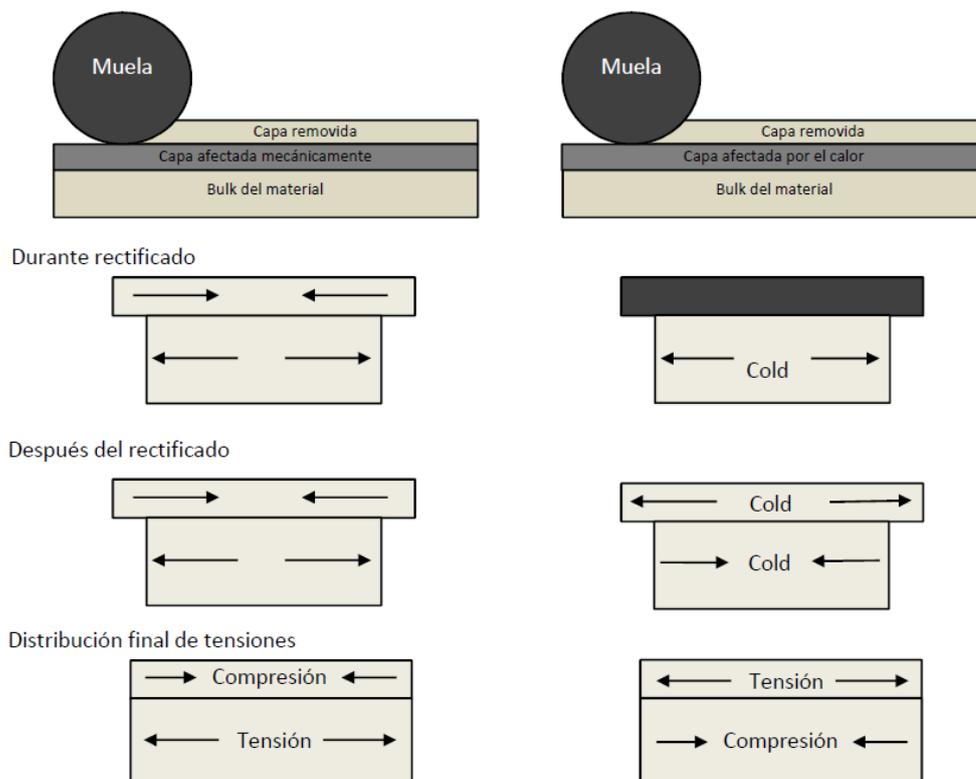


Figura 13. Distribución de tensiones generadas por el proceso de rectificado. Efecto mecánico (izquierda) y térmico (derecha).

Finalmente, la mayoría de los metales, cuando son mecanizados, experimentan un cambio en la reactividad química debido a que las nuevas superficies son muy reactivas y a que las altas temperaturas en la interface también incrementan la velocidad de reacción. El resultado es la formación de óxidos que puede cubrir total o parcialmente la superficie que resulta distorsionada por el mecanizado (**Figura 14**). Esa fina capa de óxidos presenta muy baja resistencia al corte por lo cual actúa como película lubricante, siendo beneficioso para el proceso. Es importante remarcar, que una primera capa de óxido de un espesor de 10 a 20 Å se forma prácticamente al instante y esta previene que la viruta se vuelva a soldar a la pieza (M. Shaw, 2006).

En muchos casos, es posible que exista una capa de transición entre la capa de óxido y la capa deformada. En una superficie pulida, esta capa de transición, se conoce como capa Beilby y el espesor de esta y de la capa distorsionada depende de factores tales como la cantidad de trabajo de la superficie, la ductilidad del material y la temperatura del proceso utilizado para formar la superficie.



*Figura 14. Interacción de las capas en la zona mecanizada.*

### 3.5. Estudio de la corrosión

La corrosión de metales es un proceso químico o electroquímico en el cual los átomos superficiales de una aleación metálica sólida reaccionan con una sustancia en contacto con la superficie expuesta. Usualmente el medio corrosivo es una sustancia líquida, pero gases y hasta sólidos pueden actuar como medio corrosivo. En algunos casos el ataque químico va acompañado de efectos mecánicos, en cuyo caso suele denominarse corrosión-erosión, corrosión por cavitación, corrosión-fatiga, etc.

Dependiendo de la homogeneidad de la microestructura y la composición química, se puede producir a una corrosión generalizada, en donde la superficie del metal es atacada de manera más o menos uniforme, o puede producirse una corrosión localizada, donde existe ataque preferencial de una región de la superficie, o de alguna fase presente en la microestructura.

### 3.5.1. Corrosión electroquímica

La corrosión electroquímica en un entorno natural como la atmósfera, en agua, o bajo tierra, es causada por un flujo de electricidad a partir de un metal hacia otro, o de una parte de la superficie del metal hacia otra parte de la misma superficie en contacto con el electrolito. Para que el flujo de energía pueda tener lugar, tiene que haber conexión electrónica y electrolítica. Un electrolito es una solución conductora de electricidad que contiene iones, los cuales son partículas atómicas o radicales que llevan una carga eléctrica. Los iones están presentes en soluciones de ácidos, álcalis, y sales. El agua, especialmente agua salada, es un excelente electrolito.

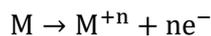
Para la corrosión que se produce en los metales, deben estar presentes: un electrolito, un área o región sobre una superficie metálica con una carga negativa, una segunda zona con una carga positiva, y un camino conductor de la electricidad. Estos componentes están dispuestos de forma un circuito eléctrico cerrado. El ánodo y el cátodo pueden ser diferentes metales, o diferentes zonas dentro de un mismo metal, J.R. Davis (2001). Si un metal es sumergido en solución de sus propios iones ocurrirá alguna de las siguientes situaciones:

- **Reacción de reducción:** los iones tenderán a depositarse desde la solución.



*Ecuación 1*

- **Reacción de oxidación:** el metal tenderá a disolverse y pasar a la solución como iones.

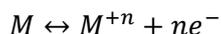


*Ecuación 2*

Las reacciones electroquímicas tales como, **Ecuación 1** y **Ecuación 2** proceden a velocidades finitas. Si los electrones están disponibles para la reacción de reducción, el potencial de la superficie se vuelve más negativo. Esto sugiere que el exceso de electrones con su carga negativa se acumula en la interfaz metal/solución esperando por la reacción. La reducción no es lo suficientemente rápida como para acomodar todos los electrones disponibles, produciéndose un cambio de potencial negativo llamado polarización catódica. De forma similar, una deficiencia de electrones en el metal liberado por la reacción de oxidación en la interfaz produce un cambio de potencial positivo llamado polarización anódica (Denny A. Jones, 1996).

Luego de cierto tiempo, se alcanzará una diferencia de potencial tal que impedirá el pasaje neto de cargas hacia uno u otro lado de la interfaz, llegándose a una situación de equilibrio, a partir

de la cual la velocidad de reacción de izquierda a derecha será igual a la de la reacción de derecha a izquierda (**Figura 15**).



*Ecuación 3*

El proceso de corrosión es natural y espontáneo, y cuanto mayor es la energía gastada en la obtención del metal a partir del mineral, tanto más fácilmente el metal revierte al estado combinado, es decir, tanto más favorecida termodinámicamente está la reacción de corrosión. Metalurgia extractiva y corrosión son, por tanto, procesos de acción opuesta (J. H. Payer, 1980).

Para poder medir una diferencia de potencial entre el metal y la disolución debe disponerse de un electrodo que se utiliza a modo de referencia estándar. De esta manera se puede cerrar el circuito. Normalmente se utiliza el electrodo normal de hidrógeno como electrodo estándar de referencia. Por convención se le asigna a este electrodo un potencial de 0,0 V. De este modo, disponiendo de un electrodo de referencia estándar, se puede determinar el valor del potencial en el sistema de interés para cualquier equilibrio electroquímico. Los valores así determinados se denominan potenciales normales de electrodo y se simbolizan con  $E^{\circ}$ . Además del electrodo de hidrógeno, se utilizan otros electrodos de referencia, como por ejemplo el Calomel, el cual consiste en mercurio en contacto con cloruro mercurioso y una solución de cloruro de potasio saturado, que tiene una diferencia de potencial de +0,2415 V frente al electrodo estándar de hidrógeno.

Como las reacciones electroquímicas producen o consumen electrones, la velocidad del flujo de electrones hacia o desde la superficie es una medida de la velocidad de la reacción ( $r$ ), dada por la siguiente ecuación:

$$r = \frac{ia}{nF}$$

*Ecuación 4*

Donde  $i$  es la densidad de corriente,  $a$  es el peso atómico,  $n$  es el número de electrones intercambiados y  $F$  es una constante de Faraday.

La superficie alcanzará un estado de potencial estable,  $E_{eq}$ , que dependerá de la velocidad a la cual los electrones puedan ser intercambiados en las reacciones de reducción y oxidación. Es decir,  $E_{eq}$ , es el potencial al cual las velocidades de las reacciones de la ecuación (**Ecuación 3**) son iguales para las dos direcciones, por lo que no existirá una producción neta de ningún producto.

$$r_{red} = r_{ox} = \frac{i_o a}{nF}$$

Ecuación 5

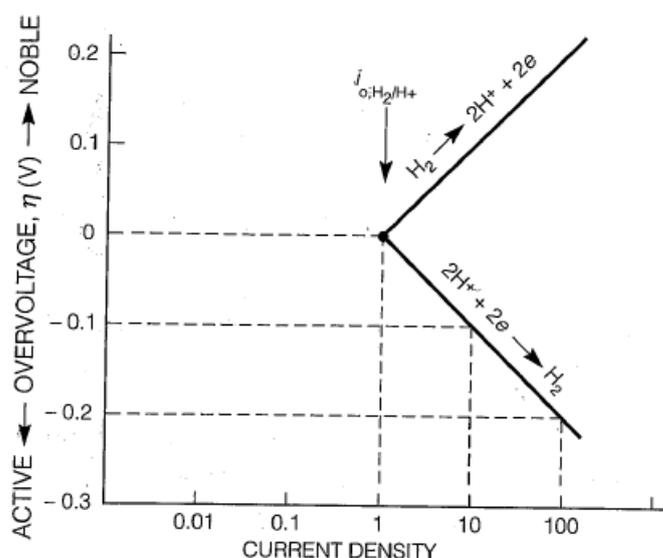


Figura 15. Hemirreacciones anódica y catódica, D.N. Jones (1996).

La relación entre el sobrepotencial ( $\eta$ ) y la densidad de corriente se puede aproximar con la ecuación de Tafel, para polarización anódica y catódica respectivamente es:

$$\eta_a = \beta_a \log \frac{i_a}{i_o}$$

$$\eta_c = \beta_c \log \frac{i_c}{i_o}$$

Ecuación 6

Donde  $\beta_a$  y  $\beta_c$  son las pendientes de Tafel en V/década o mV/década de densidad de corriente.

Cuando un trozo de metal, por ejemplo hierro, es sumergido en una solución ácida, ocurren dos reacciones: la disolución del hierro a una velocidad dada por  $i_{anod}$  y la reducción de los protones dada por  $i_{catod}$  (**Figura 16**). Cada una de las hemirreacciones tiene su propio potencial de  $E_{eq}$  y se polarizan hasta alcanzar un potencial único, intermedio entre los dos. Como espontáneamente no puede haber acumulación de carga en la interfaz, la corriente anódica debe ser igual a la catódica. Esto ocurre en el denominado potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ). Como se dijo anteriormente, los valores absolutos de las corrientes anódica y catódica son iguales y a ese valor se lo denomina corriente de corrosión ( $i_{corr}$ ). En la intersección de la rama anódica (disolución del hierro) con la catódica (reducción de protones) se obtiene el correspondiente potencial de corrosión y la densidad de corriente de corrosión, J.R. Galvele (2006).

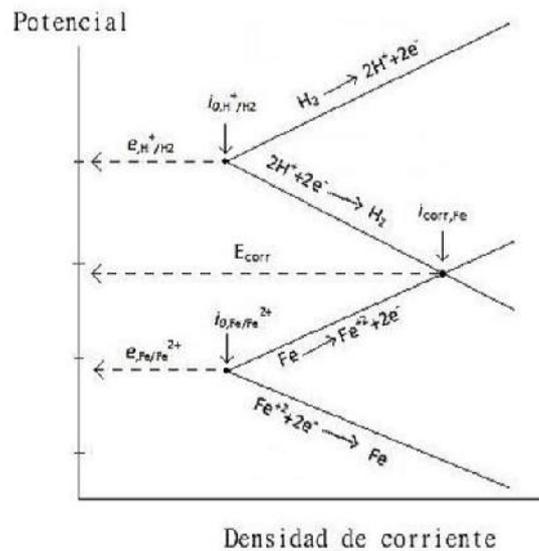


Figura 16. Polarización de hemirreacciones.

### 3.5.2. Medición de la corrosión

Los ensayos de corrosión se consideran básicos para la evaluación y el posterior control del fenómeno en una gran cantidad de aplicaciones de Ingeniería. Los ensayos de corrosión se pueden dividir en tres grandes grupos. El primero corresponde a pruebas de laboratorio en las que las muestras son expuestas a líquidos reales o ambientes simulados. En el segundo, se encuentran las pruebas en planta o campo donde las pruebas se efectúan en ambientes reales, exponiendo el metal a las condiciones presentes en los procesos. Por último, se encuentran las pruebas de servicios donde los materiales toman la forma de piezas de proceso, se exponen a las condiciones específicas en las que serán usados en los procesos reales. Las pruebas de corrosión de laboratorio son métodos importantes para entender el comportamiento de los metales y aleaciones en diferentes ambientes corrosivos. Sin embargo, presentan desventajas ya que en algunas ocasiones no simulan de manera exacta el ambiente y las condiciones de operación del sistema real, J.R. Davis (2001). Los principales ensayos de corrosión de laboratorio son el método de pérdida de peso y los métodos electroquímicos.

#### 3.5.2.1. Método de pérdida de peso

El método de pérdida de peso es el más simple y más implementado para la estimación de la corrosión en planta y equipos. Comúnmente es utilizado como medio de calibración, evaluación y respaldo de otros métodos de monitoreo de corrosión, tales como los métodos de polarización lineal o el de resistencia eléctrica.

El análisis de la pérdida de peso se lleva a cabo utilizando testigos o cupones de muestreo. Una muestra o cupón del metal o aleación a estudiar es pesado y medido e introducido en el

ambiente corrosivo deseado. Para ello, es necesario contar con un recipiente y un método de sujeción de los cupones, que simule adecuadamente las condiciones reales de exposición que se desean estudiar. Luego de un período de tiempo de exposición razonable, las muestras deben ser extraídas y limpiadas cuidadosamente de todos los productos de corrosión. Por último, son pesadas nuevamente y de la pérdida de peso se calcula la pérdida de espesor teniendo en cuenta el área expuesta y la densidad de la aleación.

A partir del espesor calculado, es posible obtener la tasa de corrosión promedio teniendo en cuenta el tiempo de inmersión de las muestras. La pérdida de espesor también se puede obtener de ensayos de inmersión si se conoce el espesor inicial, a través de la medición del espesor remanente. Esta técnica no requiere del uso de procedimientos o equipos complejos. Simplemente se requiere de un cupón apropiadamente diseñado, un montaje para el cupón y un dispositivo de medición.

#### *3.5.2.2. Métodos electroquímicos*

##### **Potencial de Circuito Abierto (Open Circuit Potential, OCP)**

Este ensayo se basa en no aplicar ningún potencial externo al sistema y dejar que éste evolucione de forma natural. Tras un cierto tiempo el potencial tiende a estabilizarse. Si se conocen las curvas de polarización del metal en un medio corrosivo particular un incremento de OCP podría indicar que se está formando una capa de pasivación sobre el metal en contacto con el medio, o que se está corroyendo a mayor velocidad y una disminución del OCP podría ser indicador de corrosión localizada. Este ensayo tiene interés para determinar las diferencias composicionales entre el electrodo de trabajo y el de referencia y para determinar el valor del potencial de corrosión.

La medición de  $E_{\text{corr}}$  por OCP es el ensayo electroquímico más sencillo, pero provee la menor cantidad de información. Basándonos en la información que entrega el ensayo OCP no es posible determinar si las tasas de corrosión han aumentado o disminuido. Algunos autores han interpretado los cambios de  $E_{\text{corr}}$  en la dirección negativa como una reducción de la velocidad de reacción catódica o un aumento de la velocidad de las reacciones anódicas. Estas son las dos posibilidades más simples que se puede esperar que conduzcan al resultado observado. Sin embargo, sin datos adicionales, como la medición de la resistencia de polarización ( $R_p$ ), no se pueden extraer conclusiones válidas (ASM Handbook Vol. 13).

##### **Polarización lineal**

En la técnica de polarización lineal se aplica una pequeña polarización de forma tal de no perturbar el sistema y se mide la variación en la corriente resultante. En el entorno del potencial

de corrosión, la curva de polarización puede aproximarse a una recta. Se define como resistencia a la polarización ( $R_p$ ) a la pendiente de la curva potencial – densidad de corriente (**Figura 17**).

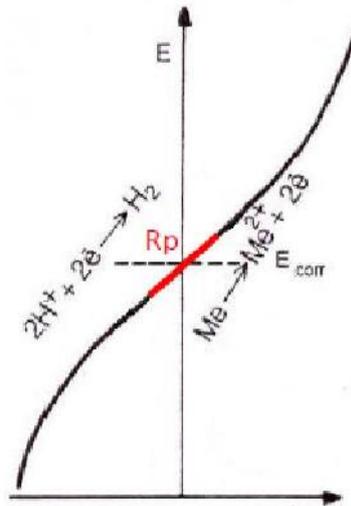


Figura 17. Curva experimental de polarización lineal.

La  $i_{corr}$  está relacionada con la  $R_p$  por medio de la expresión matemática descrita por Stern-Geary:

$$i_{corr} = \frac{B}{R_p}$$

Ecuación 7

Donde B es la constante de proporcionalidad igual a:

$$B = \frac{\beta_a \beta_c}{2.3(\beta_a + \beta_c)}$$

Ecuación 8

La ventaja de este método radica en su rapidez para determinar un valor de velocidad de corrosión y en que, al realizar un barrido de potenciales de pequeña amplitud, se puede asumir que la superficie del material bajo estudio no es alterada pudiendo considerarse a esta técnica como no destructiva.

La principal ventaja de la técnica de  $R_p$  sobre el método de pérdida de peso es la posibilidad de un monitoreo continuo de las velocidades de corrosión instantáneas. Las curvas de polarización experimentales pueden cambiar con el incremento de la velocidad de barrido. En general,  $R_p$  es subestimada (y la velocidad de corrosión sobreestimada) cuando la velocidad de barrido es muy alta. La  $R_p$  es sobreestimada (y la velocidad de corrosión subestimada) cuando la resistencia del electrolito ( $R_s$ ) no es considerada, porque el valor experimental de  $R_p$  ( $R_{p,exp}$ ) es igual a  $R_p + R_s$ .

## 4. Objetivos

El objetivo general de este proyecto es estudiar el mecanismo de ataque corrosivo en solución de NaCl de fundiciones ADI mecanizadas y, en base a ello, desarrollar conocimientos científicos que contribuyan en la comprensión de su comportamiento. Es decir, analizar la influencia de la microestructura y las modificaciones superficiales producidas por el mecanizado sobre la resistencia a la corrosión de ADI.

Para alcanzar lo planteado será necesario abordar los siguientes objetivos específicos:

- Diseñar y construir una celda que permita la adecuada implementación de un ensayo de pérdida de espesor por inmersión de las muestras.
- Analizar efectos del rectificado sobre la resistencia a la corrosión mediante ensayo de inmersión y pérdida de espesor.
- Evaluar la aplicabilidad de diferentes ensayos electroquímicos con el fin de caracterizar el comportamiento de las muestras preparadas por distintos métodos.

## 5. Desarrollo experimental

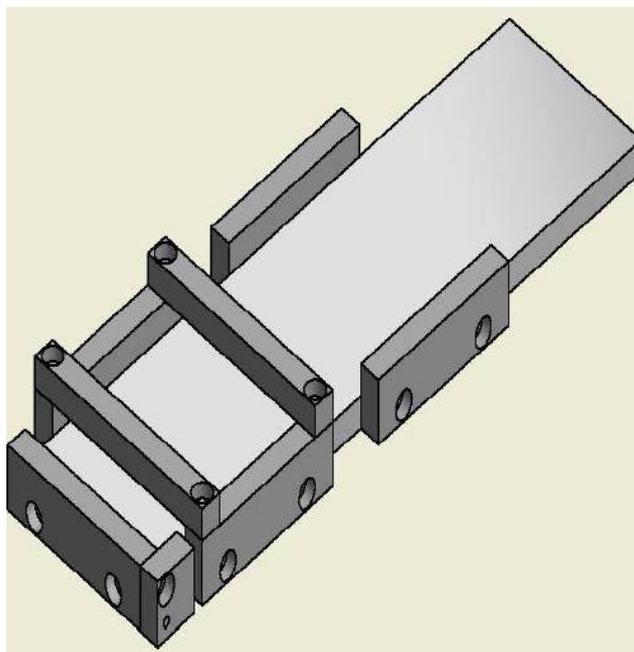
### 5.1 Obtención del material y caracterización

#### 5.1.1. Colada

La fundición de hierro con grafito esferoidal (FE) utilizada fue obtenida por colada en la Planta Piloto de la División Metalurgia del INTEMA (DMI), utilizando un horno de inducción de media frecuencia de 50 Kg de capacidad. El metal líquido, sobrecalentado hasta los 1540 °C, se trató en dos etapas: nodulización en el bolsillo de una primera cuchara e inoculación en el chorro durante el traspaso a una segunda cuchara. Las coladas se realizaron en moldes de arena de bloques “Y” de ½ pulgada (13 mm) (ASTM A395). La composición química se determinó por espectrometría de emisión por chispa en la DMI.

#### 5.1.2. Obtención de muestras

El material colado, se seccionó mediante aserrado mecánico y limado para obtener las probetas prismáticas, para ello se fabricó un dispositivo de corte para colocar en la sierra sin fin (**Figura 18**). Se seccionó de manera uniforme los listones para obtener las probetas prismáticas de dimensiones 20x10 mm<sup>2</sup> y con espesores que varían entre 3.82-4.44 mm (**Figura 19**).



*Figura 18. Proceso de corte de probetas en dispositivo.*



Figura 19. Probetas prismáticas ordenas por espesor.

### 5.1.3. Tratamiento térmico

Las probetas fueron sometidas a tratamientos térmicos de austenizado en mufla eléctrica con atmósfera protectora, seguido de austemperado en baño de sales.

Los ciclos térmicos se llevaron a cabo en dos tandas. Los grupos de muestras se identificaron como ADI 280 y ADI 360 en función de la temperatura de austemperado y se colocaron en dos mallados mecánicos separados (**Figura 20**). El mismo permitió la correcta manipulación de las muestras al momento de cargar y extraer de la mufla eléctrica y horno de sales fundidas.

El austenizado consistió en un calentamiento a 910°C y mantenimiento a esa temperatura durante una hora. Inmediatamente después los grupos de probetas se traspasaron a un horno de sales fundidas a temperaturas de 280°C y 360°C respectivamente donde permanecieron por 45 minutos para finalmente enfriarse al aire (**Figura 21**).



Figura 20. Mallado con muestras previo al tratamiento térmico.

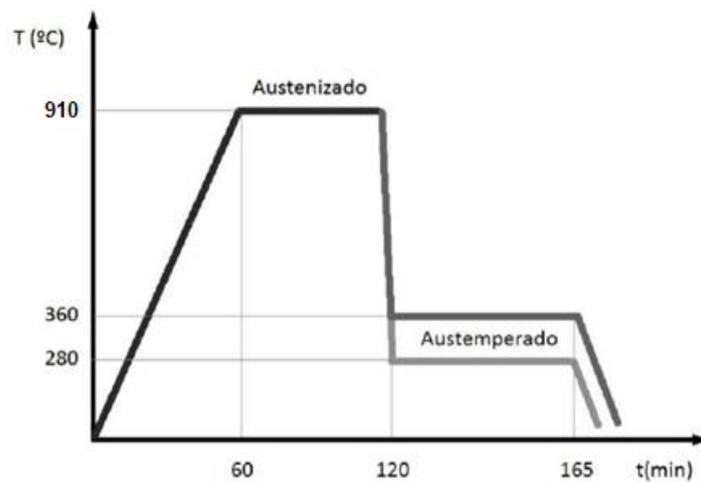


Figura 21. Ciclos empleados para obtener las fundiciones ADI.

#### 5.1.4. Técnicas de caracterización utilizadas

La primera técnica de caracterización consiste en determinar la composición química de la colada mediante espectrometría de emisión óptica con excitación por chispa. Para ello se desbasta en seco una muestra de la fundición con una lija gruesa hasta lograr una superficie libre de óxidos, la cual es expuesta a una chispa con Argón en donde las emisiones de cada elemento son leídas.

La caracterización metalográfica de la microestructura antes y después del tratamiento térmico, consistió en observación e identificación de las microestructuras presentes, el conteo nodular y la nodularidad. La cuantificación de las fases presentes se realizó por difracción de rayos x. Posterior al mecanizado de las muestras se realizaron pruebas para determinar la topografía superficial y propiedades mecánicas como la dureza.

#### *5.1.4.1. Análisis metalográfico*

Para este análisis se debieron preparar las muestras para ser observadas en el microscopio óptico, primero mediante un pulido metalográfico a espejo y luego con un ataque químico con el fin de revelar la microestructura de la matriz metálica.

Se emplearon varias lijas con granulometrías desde 100 a 1000. El pulido con cada lija se efectuó en una dirección y sentido fijo deteniéndose cuando se hubieran eliminado totalmente las marcas del pulido anterior. La dirección de pulido en cada fase se rotó 90° respecto de la anterior. Seguidamente las probetas se sometieron a pulido espejo con paño, y alúmina como agente abrasivo.

Se procedió al ataque químico de las muestras con nital 2%. Luego de pocos segundos de exposición al reactivo, se lavaron con agua, alcohol y se secaron. Se obtuvieron micrografías digitales en diferentes zonas a distintos aumentos. El conteo nodular y la nodularidad se determinaron procesando las imágenes empleando el software libre ImageJ.

#### *5.1.4.2. Dureza*

La dureza de las muestras se obtuvo mediante un ensayo bajo cargas estáticas donde un indentador se presiona contra la superficie de ensayo con una carga que se aplica en forma relativamente lenta. Se utilizó el método Rockwell con la escala C, que representa a la dureza como una medida de la profundidad de la indentación. Las mediciones se realizaron en un durómetro Ibertest de la DMI empleando como indentador un cono de diamante y una carga de 150Kgf.

Se realizaron estas mediciones con el fin de evaluar la efectividad del tratamiento térmico.

#### *5.1.4.3. Rugosidad*

Los valores de rugosidad superficial normalizados se obtuvieron a través de dos equipos: un rugosímetro de contacto Surtronic 3+ y un interferómetro de luz blanca (WLI) marca Zygo perteneciente a la Universidad de Saarbrücken.

En el primer caso, las mediciones se realizaron sobre las superficies mecanizadas en dirección transversal a las huellas del mecanizado. El software del equipo arrojó los parámetros normalizados y el listado de puntos que forman el perfil. Con el fin de comparar el área expuesta efectiva para las diferentes superficies, se calculó la longitud real del perfil de rugosidad, a partir de los datos recabados por el equipo. Luego, se dividió la longitud calculada por la longitud de palpado, permitiendo obtener una longitud normalizada, asumiendo que el mismo se mantiene constante a lo largo de toda la probeta.

El interferómetro de luz blanca (White-light interferometry, WLI) es una técnica de medición sin contacto que utiliza una fuente de luz de banda ancha y combina técnicas de escaneo vertical (eje z) con interferometría óptica. Se genera la imagen de la superficie comparando la diferencia de la onda de salida y entrada del sistema, después de dividir un haz de luz en dos vías, el primero se hace incidir en una superficie de referencia y el otro con la superficie de muestreo, posteriormente las ondas se combinan para crear la interferencia que es interpretada y digitalizada por un sensor. Para tal fin los frentes de onda ópticos son ondas planas y los vectores de polarización de la luz deben estar en el mismo plano y frecuencia.

La resolución de las mediciones es de  $\sim 0.5 \mu\text{m}$  en el plano lateral (X, Y) y  $\sim 1 \text{ nm}$  en el plano de altura (Z). Esto permite que las variaciones topográficas a gran escala sean monitoreadas en detalle. Los datos de metrología de superficie se presentan en forma de mapas de altura de pseudocolor, imágenes en 3D, perfiles de línea y parámetros de rugosidad de la superficie (por ejemplo, Ra, Rz).

#### 5.1.4.4. Difracción de Rayos-X

Para cuantificar la cantidad de fases presentes en la microestructura se obtuvieron patrones de difracción utilizando un difractómetro PANalytical X'Pert PRO perteneciente a la División Cerámicos de INTEMA. El equipo cuenta con una fuente de rayos X que emite radiación  $K\alpha$  de Cu con una longitud de onda ( $\lambda$ ) promedio de  $1.5418 \text{ \AA}$ . También cuenta con un monocromador de grafito que mejora la calidad del rayo difractado, reduciendo el fondo y filtrando la fluorescencia producida en las muestras ferrosas. Los parámetros de medición empleados fueron: tensión de 40 Kv, corriente de 40 mA y un rango angular de  $2\theta$  desde  $30^\circ$  hasta  $150^\circ$ .

La identificación de fases presentes se realizó mediante la aplicación de la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

*Ecuación 9*

Donde n es un número entero que representa el orden de la difracción, d es la distancia interplanar del cristal y  $\theta$  es el ángulo que forma el haz con la superficie del cristal.

Midiendo los ángulos  $2\theta$  a los que se producen los picos de reflexión se puede determinar a cuál fase corresponden. Mediante la evaluación de las intensidades relativas se pueden inferir los porcentajes en volumen de las diferentes fases. Para ello se utilizó el software libre desarrollado por Kraus and Nolz (1998), Powder Cell 2.3, que permite ajustar curvas teóricas, de intensidad vs ángulo  $2\theta$ , a la curva experimental para obtener de manera precisa la posición de los picos y sus intensidades. Las variaciones en la posición de los picos respecto de los patrones obtenidos

en bases de datos (<http://www.icdd.com/>) permiten calcular cambios producidos en los parámetros de la red cristalina.

En las muestras con microestructura ausferrítica, se determinó la cantidad de carbono disuelto en la austenita ( $C_\gamma\%$ ) utilizando la expresión:

$$a_\gamma = 3,555 + 0,044 * C_\gamma\%$$

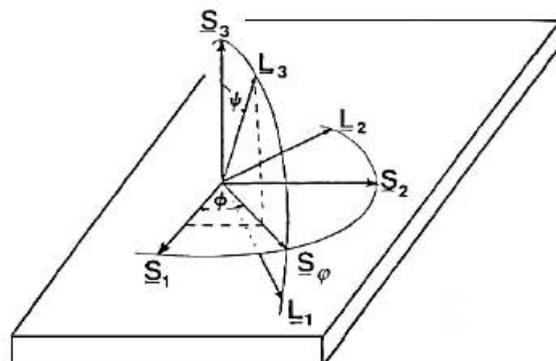
*Ecuación 10*

que la relaciona con el parámetro de red  $a_\gamma$ , como estableció B.D. Cullity (1974).

Las tensiones residuales de las distintas superficies se determinaron mediante técnica de rayos X y el método del  $\sin^2\psi$ , para un estado biaxial de tensiones, como describe Hauk (1997). El método se basa en la medida del parámetro de red cristalina y comparación con el de una red libre de tensiones, mediante la ley de Bragg.

Al mismo tiempo se cuantificaron las microdeformaciones por medio del ancho de pico a media altura (FWHM), las cuales están asociadas a deformaciones de alcance inferior al tamaño de grano del material (A. M. Irisarri, 2006). Para realizar la medición se define un sistema de coordenadas  $S_i$  asociado a la probeta y un sistema de coordenadas  $L_i$  asociado al sistema de medición (**Figura 22**).

El sistema  $S_i$  se define de modo que el eje  $S_3$  coincida con la normal a la superficie de la probeta, mientras que el sistema  $L_i$  se define de modo que el eje  $L_3$  coincida con la normal al plano (hkl) cuyo espaciado interplanar será medido (plano de difracción). El ángulo  $\phi$  indica la rotación del sistema de coordenadas  $L_i$  respecto a la normal a su superficie (eje  $S_3$ ). El ángulo  $\psi$  indica la inclinación del plano de difracción respecto a la normal a la superficie de la probeta (**Figura 23**).



*Figura 22. Relaciones entre los sistemas de coordenadas de la probeta ( $S_i$ ) y del sistema de medición  $L_i$ .*

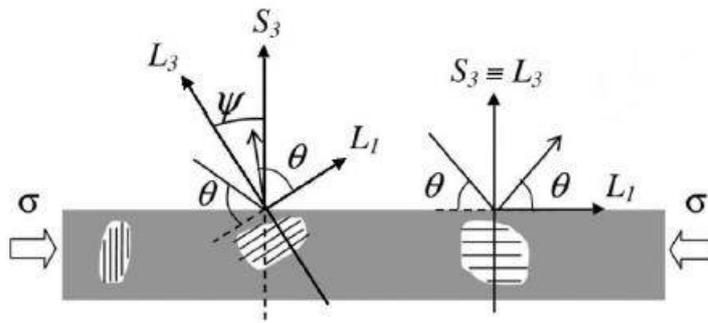


Figura 23. Definición del ángulo  $\psi$ .

Se empleó el difractómetro ya descrito para el estudio de la posición del pico de difracción correspondiente al plano (211) de la ferrita presente en las muestras ADI. Los difractogramas fueron registrados en un rango de  $2\theta$  desde  $78^\circ$  hasta  $86^\circ$ , en pasos de  $0,05^\circ$  y con una velocidad de 5 s/paso. Los ángulos de inclinación  $\psi$  utilizados fueron:  $0^\circ$ ,  $16,16^\circ$ ,  $23,19^\circ$ ,  $28,83^\circ$ ,  $33,83^\circ$ ,  $38,50^\circ$ . Las mediciones de tensiones residuales en las muestras rectificadas y pulidas se realizaron en la dirección de abrasión.

Para el análisis de los datos se utilizó el software X'Pert Stress. El espaciado interplanar sin deformación ( $d_0$ ) correspondiente al pico Fe- $\alpha$  (211), utilizado para realizar la comparación, fue extraído de la ficha PDF-ICDD 06-0696. Las constantes elásticas de rayos X (XEC's) del pico Fe- $\alpha$  (211) se calcularon a partir de los tensores de rigidez y compliancia reportados por C.J. Smith (1976). En la **Figura 24** se presenta un ejemplo del resultado de tensiones residuales y FWHM obtenido por C. Rosales (2014).

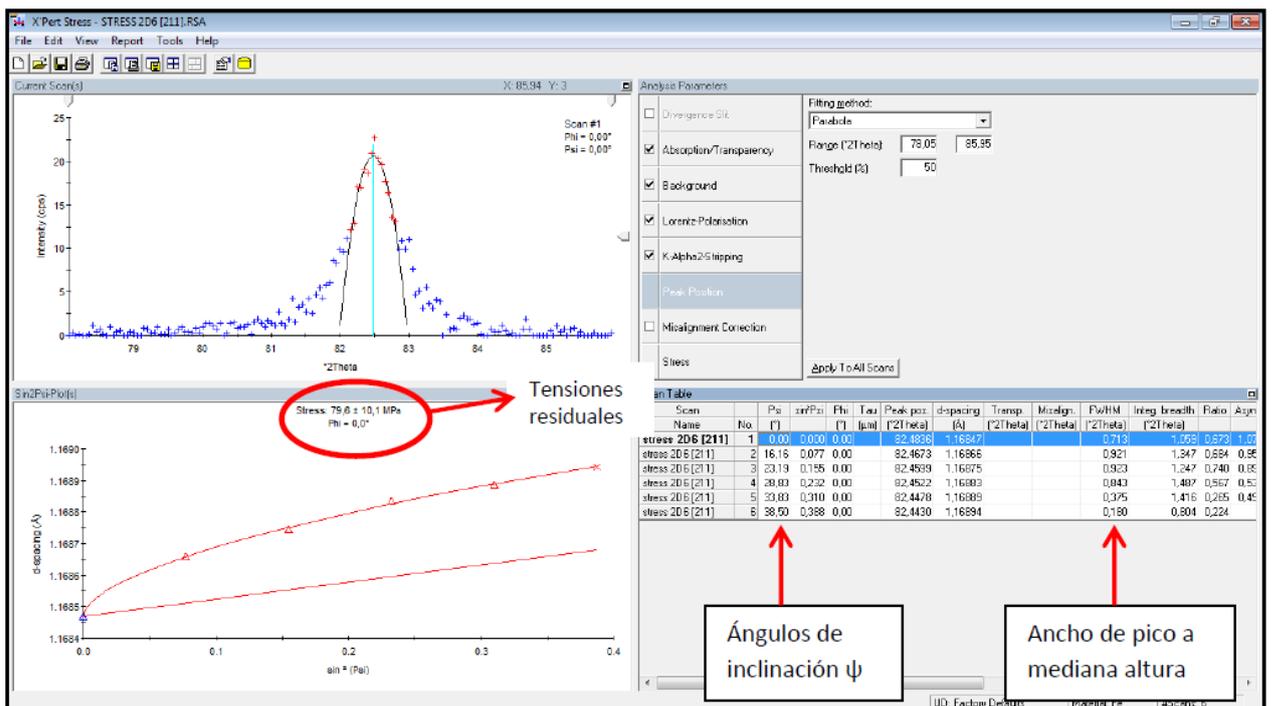


Figura 24. Resultado de tensiones residuales arrojado por el software Xpert.

#### 5.1.4.5. Dual Beam FIB/SEM

Se obtuvieron micrografías de alta resolución empleando un equipo que combina la tecnología del haz de iones focalizados (focused ion beam, FIB) y del microscopio electrónico de barrido (scanning electron microscope, SEM). El equipo FIB/SEM marca FEI Helios Nanolab perteneciente a la universidad de Saarbruken posee, además, una Sonda EDS EDAX adosada.

El FIB es un sistema que se basa en el disparo de iones de Galio hacia una superficie a alta velocidad, y su función básica es cortar o agregar material a una superficie en escala nanométrica. Los iones de Ga son extraídos de una fuente ion de metal líquido (LMIS), luego son acelerados y enfocados por una serie de aperturas y lentes electromagnéticas. Normalmente el potencial de aceleración está en los rangos de 5-30 [kV] y depende del tamaño de las aberturas y la resistencia de los lentes, la corriente del haz que va de 1 a 5000 [pA] permitiendo producir puntos de tamaños de 10 a 500 [nm].

Los tipos de señales detectadas en el SEM para generar una imagen incluyen electrones secundarios “secondary electrons (SE)” y electrones retrodispersados “backscattered electrons (BE)”. A través de su modo primario de funcionamiento, mediante la detección de los (SE), el SEM genera imágenes de alta resolución de la superficie de la muestra (**Figura 25**). Asimismo, detectando los (SE) también puede generarse una imagen que, en conjunto con los rayos-x emitidos por la muestra cuando el haz principal incide sobre la misma, puede dar contraste en función de su composición elemental.

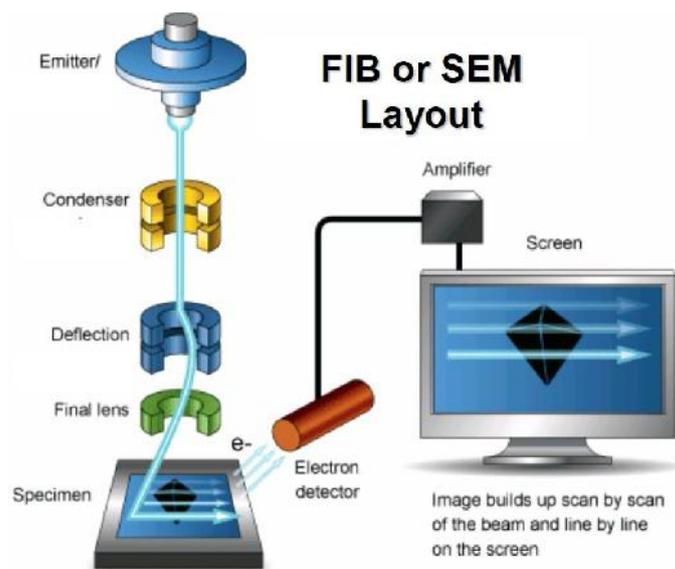
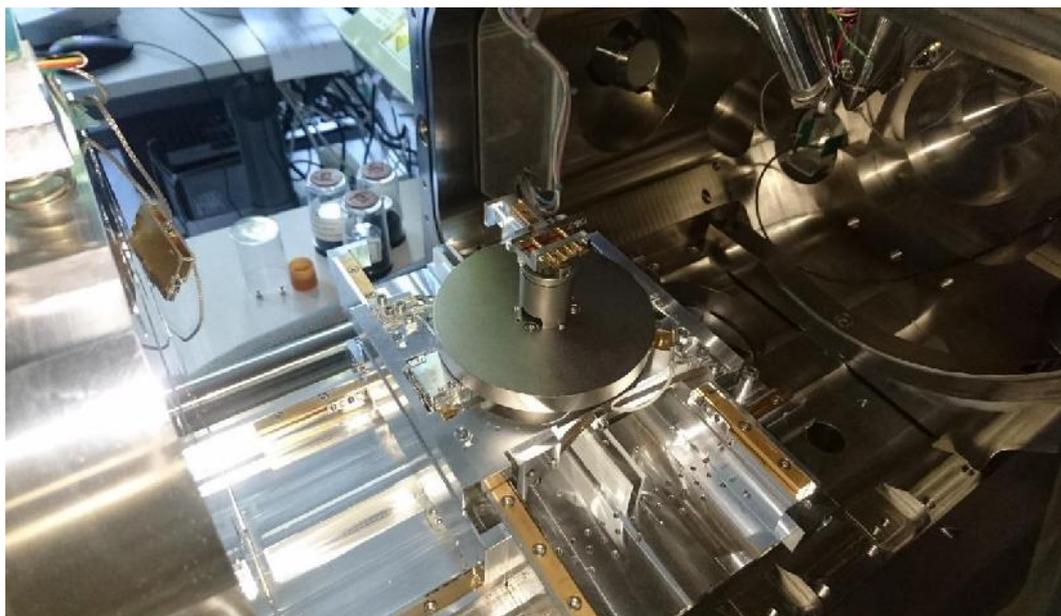


Figura 25. Concepto básico FIB/SEM para una de las fuentes.

Para conocer los elementos que componen las muestras se utilizó una técnica analítica de EDX (Energy Dispersive X-Ray) en conjunto con el FIB/SEM (**Figura 26**). Este análisis químico cualitativo se lleva a cabo gracias a la detección de los rayos-x emitidos por la muestra como resultado de la interacción de la misma con el haz de electrones incidente. Debido a que los rayos-X son emitidos desde una región del material hasta  $2\ \mu\text{m}$  por debajo de la superficie, con el EDX no se analiza exactamente la imagen que se ve mediante FIB/SEM. Cada material emite rayos-X con una energía característica, de esta manera es posible determinar la composición elemental de las muestras ensayadas. Estas están colocadas en un portamuestras y soportadas por tornillos de sujeción (**Figura 27**).



*Figura 26. Equipo FIB/SEM con EDX.*



*Figura 27. Posicionamiento de muestras.*

Para obtener mayor información de las imágenes y observar a mayor profundidad la microestructura, la remoción de material, comúnmente llamada “trinchera”, no se hizo superficialmente, sino que se hizo un pulido con iones sobre el corte lateral metalográfico (Figura 28).

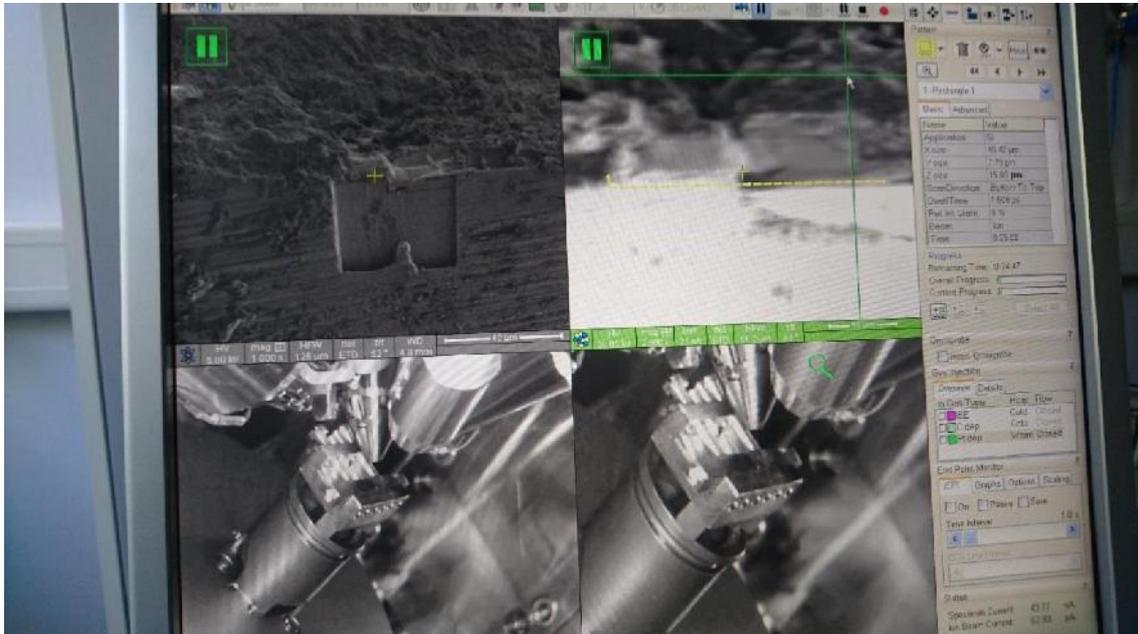


Figura 28. Pantalla de control del equipo FIB/SEM.

## 5.2. Mecanizado de muestras. Preparación de superficies

Las muestras de ADI se mecanizaron de dos formas: una cara correspondiente a una superficie de control pulida empleando papel lija al agua de SiC con granulometría 200-400-600 y la otra, una superficie rectificada. Para ello, se utilizó una rectificadora tangencial plana equipada con una muela estándar tipo 1 de diámetro 197 [mm] de denominación IC46J5V9, recomendada para fundiciones de hierro y se utilizó aceite soluble DromusB (5%) como fluido refrigerante. Antes de iniciar el rectificado la muela fue afilada con una punta de diamante.

Las variables involucradas en el proceso de rectificado se observan en la Figura 29, en este ensayo los valores utilizados fueron:

$V_{CORTE}$ [m/s]	30
$V_{AVANCE}$ [m/min]	16
Profundidad [ $\mu\text{m}$ ]	30

Tabla 1. Condiciones de rectificado.

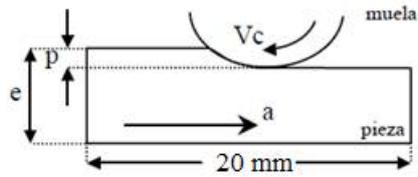


Figura 29. Variables de corte.

### 5.3. Celda de Inmersión

El ensayo de inmersión consistió en mantener las muestras sumergidas en una solución 3,5 % p/p NaCl durante diferentes períodos de tiempo. Para ello se debió diseñar un dispositivo que pudiera contener: la totalidad de las muestras a ensayar ubicadas equiespaciadamente, el volumen de líquido necesario, una bomba de agua sumergible para recirculación con un filtro interno, un segundo filtro externo, un sistema de aireado para mantener la concentración de oxígeno, mangueras y dos varillas de las cuales cuelgan las muestras.

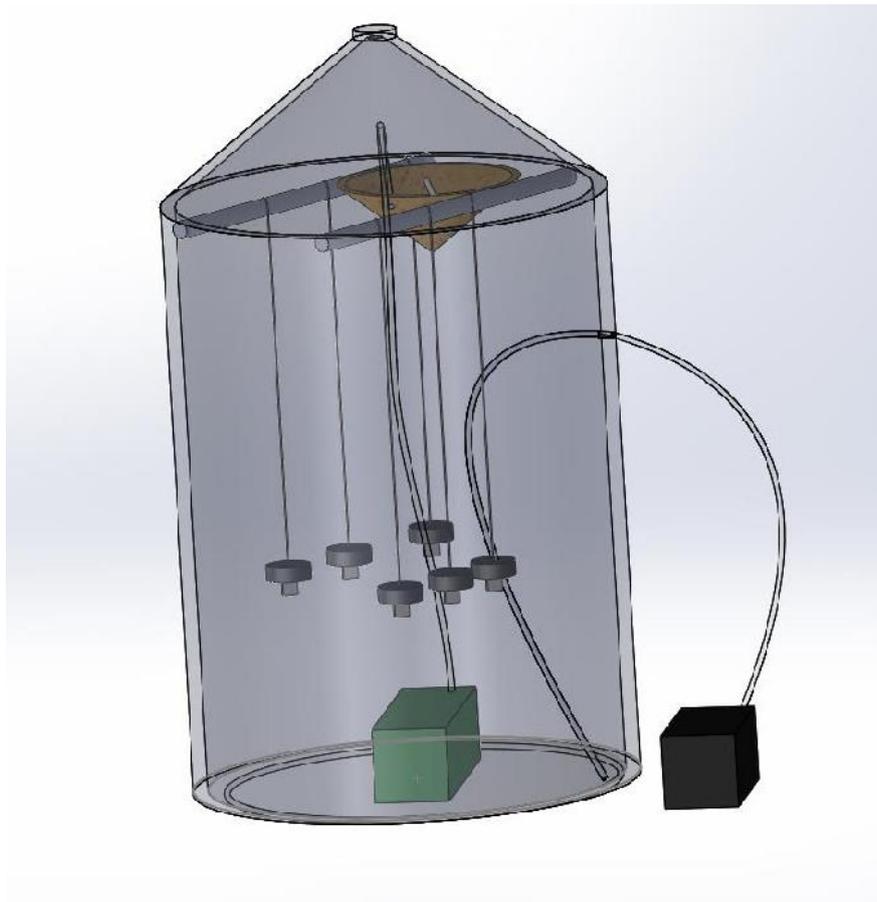
Previo al diseño y construcción de la celda se realizó un ensayo de prueba a menor escala para verificar que la generación de óxidos no modificara las condiciones de la solución. Para ello se hizo uso de un recipiente de 150 [mm] diámetro y 75 [mm] de altura que contuvo un volumen de 1 litro de solución para 6 muestras de prueba (**Figura 30**). Dado que el ensayo resultó positivo se tomó esta relación de volumen de solución por número de muestras como límite inferior a la hora de calcular el volumen de líquido de la celda final. Resultó, finalmente, una unidad de 20 litros de capacidad con 7 litros de solución 3,5% NaCl recirculando en un sistema cerrado.



Figura 30. Celda de prueba con muestras testigos.

Se aplicó burbujeo desde los bordes inferiores del recipiente con el objetivo principal de mantener la solución saturada en aire, promover una agitación continua y generar una corriente en el fluido que colaborara con el arrastre de los óxidos desprendidos hacia los filtros. En la parte inferior se hallaba una bomba de recirculación, cuya función fue filtrar la solución constantemente, mediante dos filtros: uno interno en la bomba y otro externo de tela colocado en la parte superior del dispositivo. El ensayo de prueba no conto con un segundo filtro y se observó una alta concentración de óxidos en solución, en la celda final se garantizó una baja concentración para evitar cambios significativos en el pH de la solución.

Las muestras se colgaron de varillas equidistantes. Se tomó la precaución de no permitir que haya evaporación al ambiente con el fin de evitar un cambio en la concentración de la solución. Por el mismo motivo, se sellaron todos los orificios que se hicieron tanto para las varillas, como para el cable de alimentación de corriente de la bomba y para la manguera conectada al burbujeador. Además, la tapa del recipiente se cortó de forma tal que encajara por dentro del dispositivo asegurando que el vapor condensado cayera dentro del mismo sin dejar espacios que permitan el escape de vapores (**Figura 31**).



*Figura 31. Dispositivo definitivo para ensayo de inmersión.*

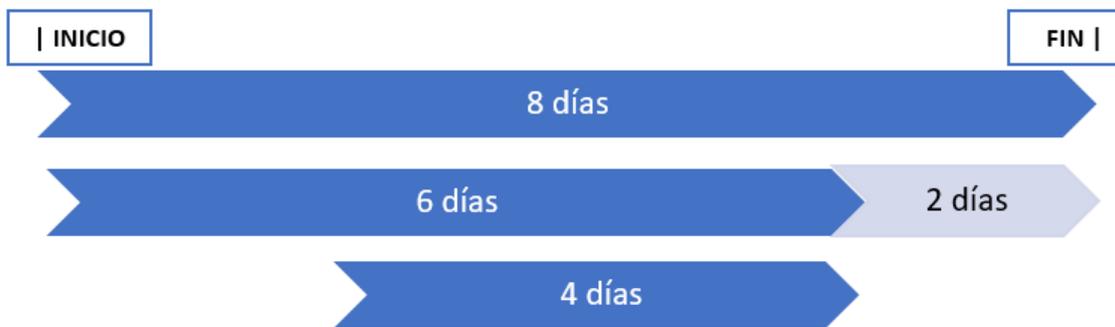
## 5.4. Ensayos de resistencia a la corrosión

### 5.4.1. Ensayo de pérdida de espesor por inmersión

Como se mencionó anteriormente, las muestras se sumergieron durante diversos periodos de tiempo, estos fueron: 2, 4, 6 y 8 días. Se emplearon una totalidad de 24 muestras, 12 de ADI 280 y 12 de ADI 360, por cada periodo de tiempo se ensayaron 3 de cada tipo. En primer lugar, se incluyeron las probetas planas en un soporte de plástico que fue rellenado con resina epoxi dejando expuesta la mitad de su superficie. Esto se realiza con el fin de proteger una parte de la probeta de la corrosión y luego usarla de referencia para establecer la pérdida de material. La resina se colocó con una jeringa, evitando el contacto con las superficies de las muestras que quedarían expuestas a la solución.

Luego se realizaron perforaciones sobre el soporte de las muestras para poder sujetar las probetas en forma vertical. Se utilizaron dos varillas para suspender las probetas dentro de la solución, cada cual contenía las muestras correspondientes a un tipo de ADI. De esta manera, se facilitó la extracción de muestras y continuidad del ensayo.

Para reducir el tiempo de duración del ensayo y minimizar la manipulación del dispositivo y las probetas, se estableció una secuencia de colocación y extracción de muestras de acuerdo a la siguiente línea de tiempo:



También se tuvo en cuenta la ubicación temporal dentro de la semana laboral para poder acceder a los laboratorios de la facultad los días de carga y extracción de muestras.

Las muestras extraídas presentaron óxidos débilmente adheridos que fueron retirados mediante lavado en agua con ayuda de un cepillo de cerdas blandas. Luego fueron desmontadas de la inclusión de resina epoxi y cortadas en forma longitudinal con una cortadora de disco metalográfica (**Figura 32**). Se escogió este dispositivo, a pesar de que cada muestra demoraba alrededor de 2 horas en ser cortada, ya que representaba el mecanismo de menor energía entregando un corte limpio con escasa generación de calor.



Figura 32. Cortadora metalográfica de disco.

De cada muestra cortada, se tomó una mitad para ser limpiada mecánicamente con proyección de micropartículas de SiC (Dry Blasting) (**Figura 33**). Luego, se incluyó en bakelita las 3 muestras cortadas y limpiadas pertenecientes a un mismo periodo de tiempo de inmersión e igual tipo de microestructura. Al ser incluidas se las colocó dejando expuesta la superficie cortada y alineadas de forma tal, que de un lado de la inclusión estuviese la zona corroída de todas las muestras y del otro la zona protegida. Además, se ubicaron todas las superficies rectificadas en el mismo sentido. Por último, se desbastaron con papel de lija al agua desde granulometría 220 a 1000 y se pulieron a espejo con paño y solución de alúmina.

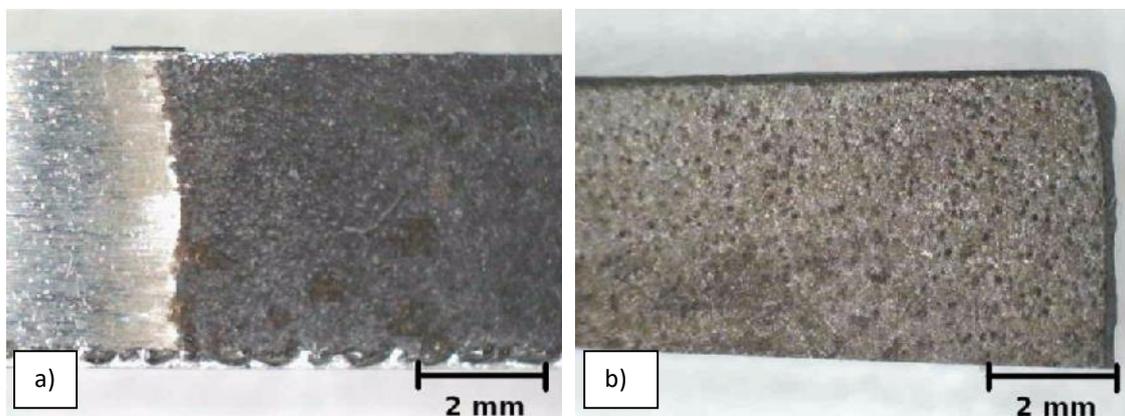


Figura 33. Muestra ADI280 cortado con 4 días de inmersión a) sin blasting b) con blasting.

Las inclusiones se analizaron con un microscopio óptico Olympus PMG3 y se obtuvieron imágenes digitales continuas desde la zona atacada hasta la zona que se encontraba protegida por la resina epoxi. Se emplearon dos métodos de medición:

- Se procesaron las imágenes empleando el software libre Gimp2 y se unieron seguidamente de manera tal que se pudo armar el perfil completo para medir la profundidad del ataque.
- Se midió la profundidad directamente sobre la imagen que presentó el microscopio mediante el software QCapture. Para ello se debió colocar la muestra en el microscopio perfectamente alineada con el sistema de desplazamiento del mismo y la cámara.

### 5.3.2. Ensayos electroquímicos

Sobre superficies pulidas y rectificadas se realizaron ensayos electroquímicos, utilizando un equipo Voltalab 21 con software para electroquímica Voltmaster 4. Se empleó una celda electroquímica compuesta por cinco elementos fundamentales (**Figura 34**):

- Un recipiente que contiene los medios del ensayo y sirve de soporte del resto de los elementos, fabricado de material aislante ya que en su base expone al medio de ensayo una superficie constante de la probeta mediante un o-ring.
- Un electrodo de trabajo (WE), que es la probeta a ensayar conectada eléctricamente al potencióstato. El área del electrodo de trabajo fue de  $0.441 \text{ cm}^2$ .
- Un electrodo de referencia (RE). En este caso se eligió uno de calomel saturado.
- Un electrodo auxiliar (AE), constituido por un material inerte, se utilizó un filamento de platino.

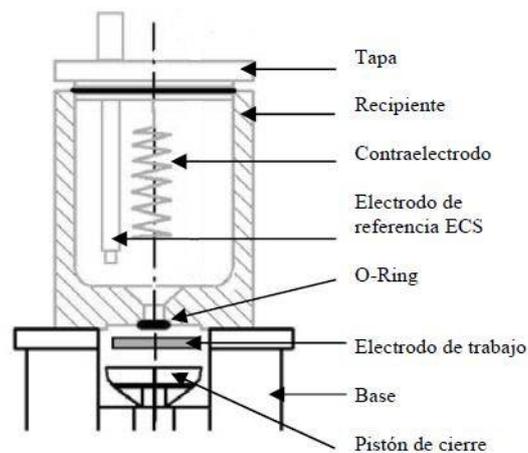


Figura 34. Esquema en corte de la celda de ensayo.

Los ensayos se realizaron a presión atmosférica y temperatura ambiente utilizando una solución de 3,5 %p/p. NaCl

Los ensayos se realizaron en el siguiente orden:

1. Estabilización de potencial inicial.
2. Ensayo de Polarización lineal.
3. Estabilización de potencial final.

Cada ensayo se repitió varias veces por cada tipo de muestra. A continuación, se describen en detalle cada uno de los ensayos realizados.

#### 5.3.2.1. Potencial de circuito abierto (OCP)

Como se mencionó, el ensayo de OCP se realizó en tres oportunidades para cada superficie de trabajo alternando con otras pruebas. En todos los casos se debió ingresar duración del ensayo y periodos de medición. Estos últimos variaron entre 0.2 y 1 s mientras que las duraciones de los ensayos se muestran en la **Tabla 2**.

	Duración [s]
OCP Inicial	1800
OCP Final	600

Tabla 2. Duración ensayos OCP.

#### 5.3.2.2. Polarización lineal

Se aplicó un barrido de potencial desde -15mV a +15mV, respecto del potencial de corrosión, con una velocidad de barrido de 0,1 mV/s. A partir de los datos relevados se calculó el valor de la resistencia a la polarización  $R_p$ .

El valor de  $R_p$  se define como la pendiente de la curva de potencial vs densidad de corriente en una zona cercana al potencial de corrosión ( $\pm 5$  mV), esta pendiente está relacionada con la resistencia a la transferencia de carga.

## 6. Presentación de resultados

### 6.1. Caracterización de muestras

La composición química determinada por espectrometría por chispa resultó:

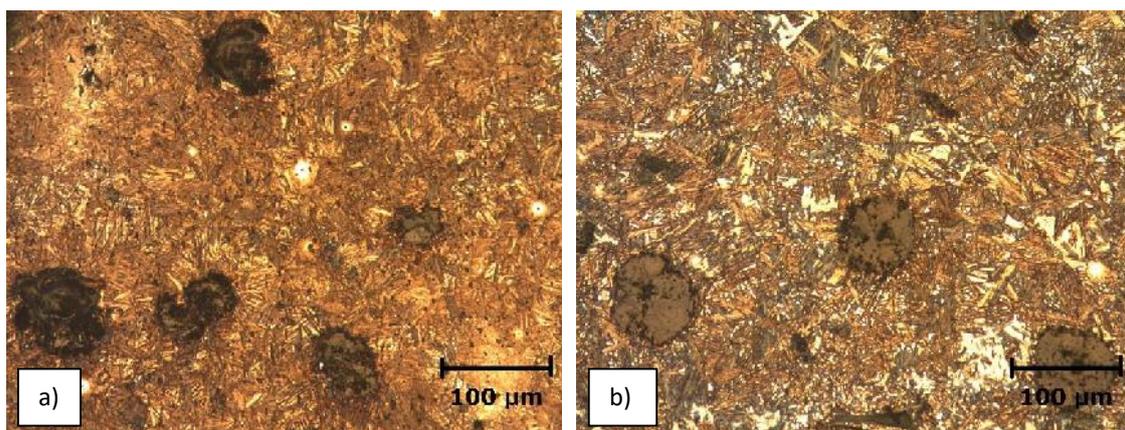
%C	%Si	%Cu	%Ni	%Mn	%Mg	%P	%S	%Fe
3,16	3,09	0,57	0,54	0,15	0,036	0,038	0,014	Balance

El carbono equivalente resultó hipoeutéctico (<4,3 %CE), siendo:

$$CE = \%C + 0,33(\%Si + \%P) = 4,19$$

La matriz metálica obtenida en estado bruto de colada consistió en perlita y ferrita en ojo de buey alrededor de los nódulos de grafito. La cantidad relativa fue de aproximadamente 70% de perlita. La nodularidad del grafito con la que se trabajó fue entre 90-95% (ASTM 247) y el conteo nodular que se obtuvo corresponde a 600 [nod/mm<sup>2</sup>].

Las microestructuras buscadas se obtuvieron mediante la implementación de ciclos térmicos de austenizado seguido de austemperado con los que se obtuvieron matrices metálicas completamente ausferríticas. En la **Figura 35** se presentan imágenes de las microestructuras obtenidas por microscopía óptica. En ellas puede observarse las microestructuras correspondientes a las muestras austemperadas a 280 °C y 360 °C con diferentes magnificaciones. Puede observarse que las muestras de ADI 280 presentan agujas de ferrita más finas que las ADI 360, producto del mayor subenfriamiento.



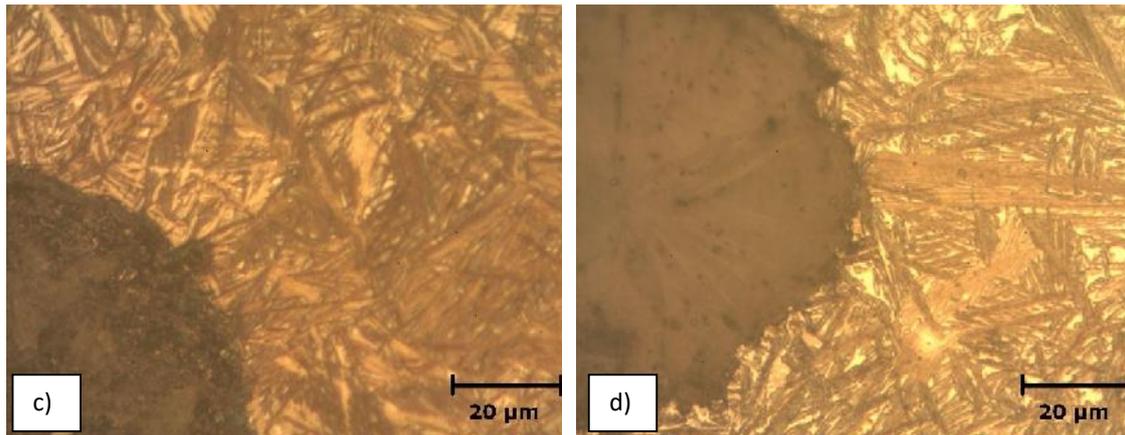


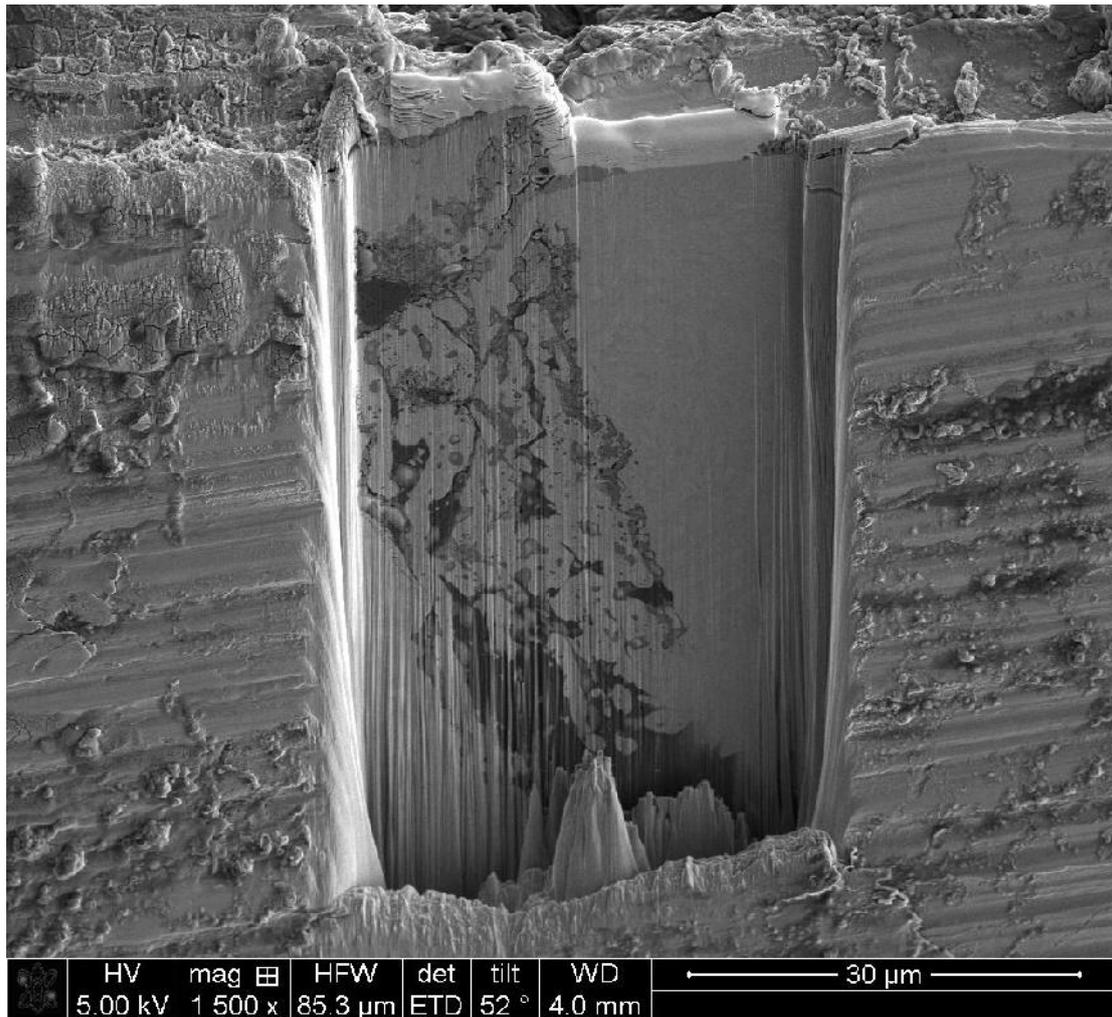
Figura 35. Imágenes de microscopio a) c) ADI 280 b) d) ADI 360

La determinación de las cantidades de fases presentes se realizó mediante análisis de patrones de difracción. En la **Tabla 3** se resumen los resultados obtenidos para cada conjunto de muestras junto con la determinación de la dureza. En este caso al partir del mismo material y realizar un único ciclo de austenizado la cantidad de carbono en la austenita primaria es el mismo siendo el requerido para lograr que en la siguiente etapa la austenita esté estabilizada por carbono. La microestructura luego del austemperado se transformará en una ausferrita más gruesa cuanto mayor sea la temperatura empleada. La norma ASTM designa las ADI según las propiedades mecánica, por lo tanto, a partir de los valores de dureza se puede ubicar a las ADI280 en el grado 1400-1100-02 y la ADI360 en el grado 900-650-09.

	ADI 280	ADI 360
<b>Dureza HRC</b>	45±3	34 ± 1
<b>Cantidad de Austenita %</b>	17.1	36
<b>C en la Austenita %</b>	1.54	1.73

Tabla 3. Caracterización de las muestras.

A continuación, se observan imágenes obtenidas en un microscopio de alta resolución SEM, de una muestra ADI 280 con preparación superficial rectificada y que fue corroída durante el ensayo de inmersión de prueba por 4 días. En la **Figura 36** se observa en un corte transversal la profundidad del ataque y el camino preferencial que toma a lo largo de la muestra. El empleo del FIB permite revelar el ataque por corrosión sub superficial, siendo su alcance en esta zona localizada superior a los 40 micrones de profundidad.



*Figura 36. Muestra ADI 280 atacada durante 4 días.*

A continuación (**Figura 37** y **Figura 38**), se presentan imágenes con mayor magnificación en las que se realizó análisis con EDAX para obtener las composiciones químicas para la muestra descripta a distintas profundidades y en zonas atacadas y no atacadas.

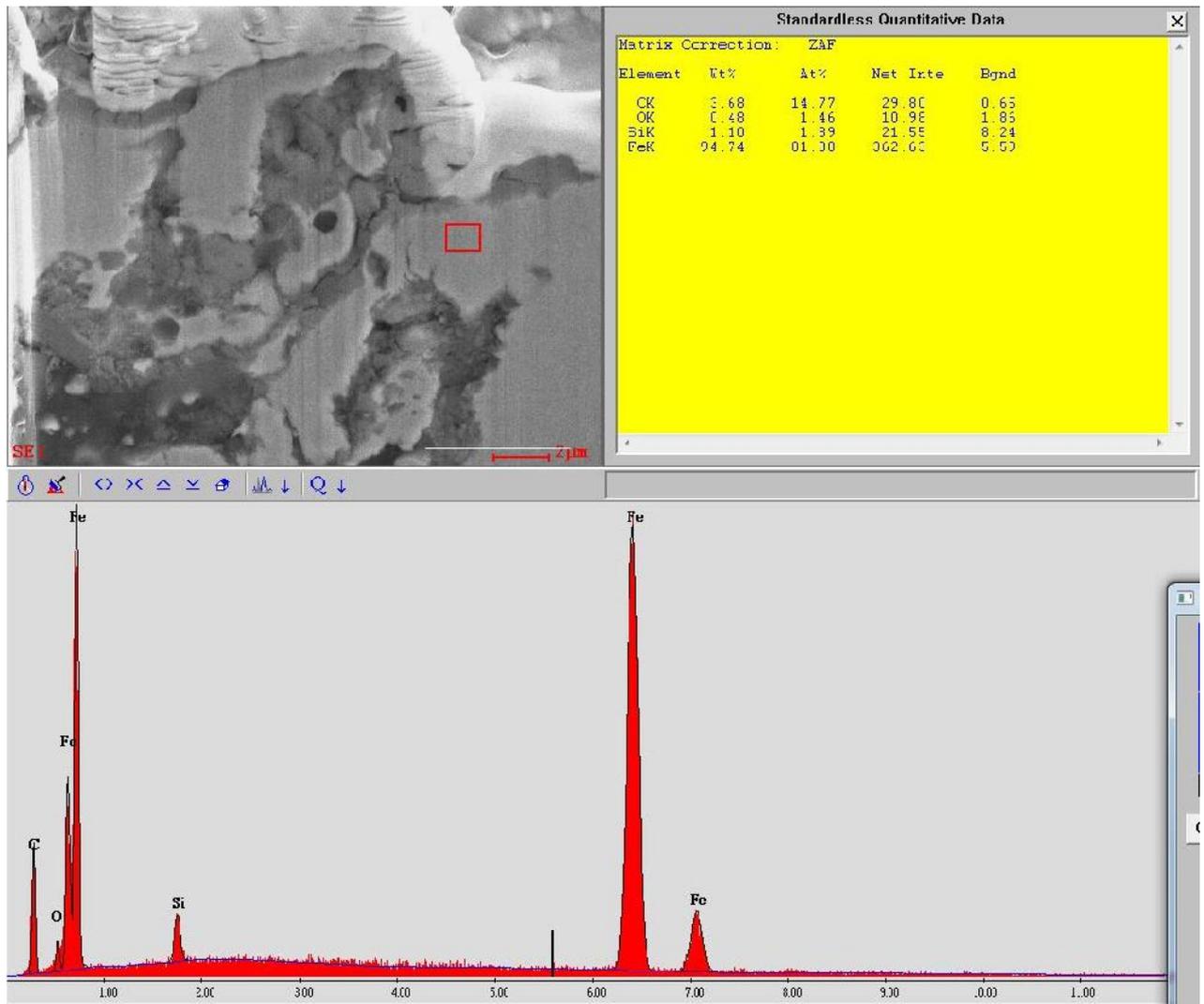


Figura 37. Composición química muestra ADI 280 zona superficial no atacada.

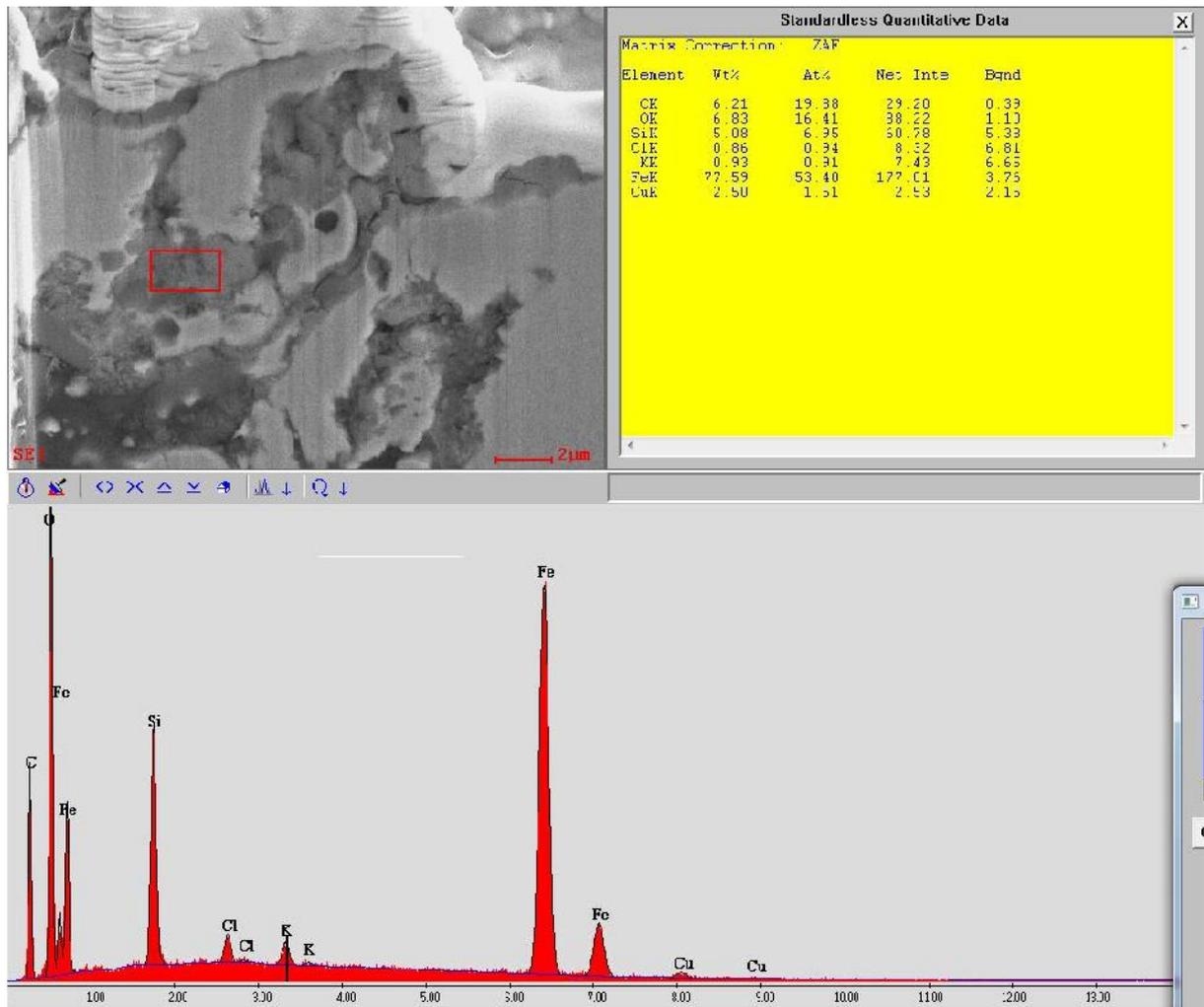


Figura 38. Composición química muestra ADI 280 zona superficial atacada.

Se observan variaciones significativas de la composición entre las dos zonas, resultando llamativas la de algunos componentes como el Si y la presencia de O. El material presenta una cantidad promedio de 3,09% Si (determinada por espectrometría de emisión por chispa), mientras que en la zona atacada por corrosión la cantidad es de 5% cuando en la zona circundante no atacada solo alcanza 1,1%. Resulta evidente la presencia de microsegregación.

## 6.2. Ensayo de inmersión

En la **Figura 39** se presentan un grupo de muestras tal cómo se extrajeron luego del ensayo de inmersión. Se observa claramente acumulación de productos de corrosión adheridos a la superficie. Luego de retirados los óxidos levemente adheridos y de desmontar las inclusiones, se observó macroscópicamente que las superficies rectificadas presentaban un mayor ataque que las pulidas (**Figura 40**).

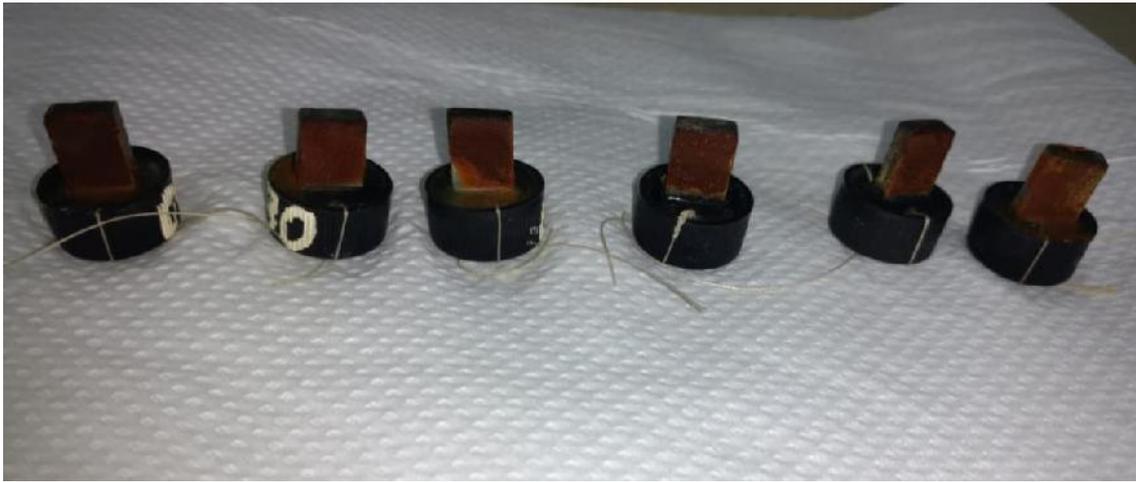


Figura 39. Muestras ADI luego de estar sumergidas por 8 días en 3.5 % p/p de NaCl.

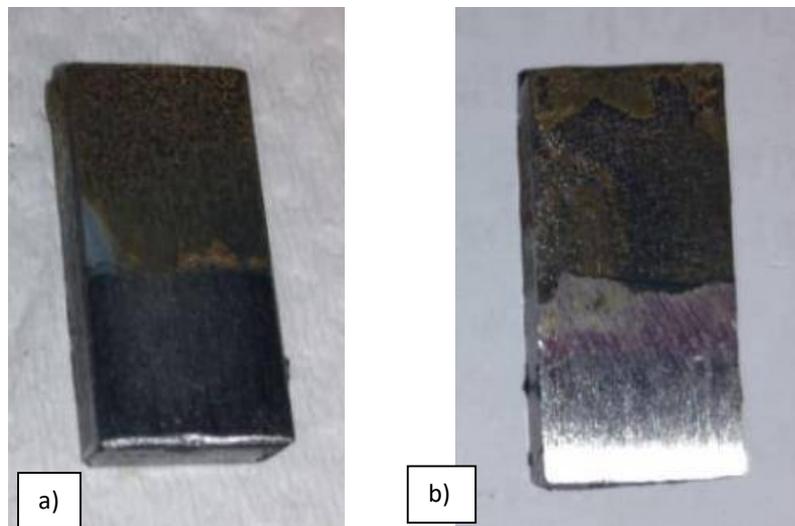


Figura 40. Muestra ADI360 con 8 días de inmersión a) cara pulida b) cara rectificada.

Las muestras fueron cortadas longitudinalmente, incluidas en bakelita y pulidas. Al observar los cortes transversales en el microscopio, se notó que no toda la matriz metálica se disuelve. Trabajos previos realizados en INTEMA por A.D. Sosa et al. (2008) y (2016), revelaron que en estos materiales el ataque ocurre de manera preferencial sobre la ferrita, dejando una red interconectada de austenita. Dicha red presenta escasa resistencia mecánica ya que se encuentra débilmente adherida a la matriz metálica no atacada, pudiendo ser fácilmente removida con medios mecánicos.

Se observa también, que el ataque se produce de manera preferencial rodeando los nódulos de grafito. Esto se debe al efecto galvánico producido entre el grafito y la matriz metálica, el cual incrementa la profundidad del ataque en las proximidades de los nódulos expuestos, generando un perfil irregular en la superficie, como expuso A.D. Sosa et al. (2008). Estas particularidades observadas, condujeron a que la medición de la zona afectada no pudiera efectuarse de manera precisa, ya que no era posible identificar claramente dicha zona. Por lo tanto, se optó por realizar

una limpieza mecánica con proyección de micropartículas (“blasting”) sobre las partes restantes del corte longitudinal.

Previo al “blasting”, sobre superficies pulidas y superficies corroídas se realizaron difractogramas con el fin de corroborar la disolución preferencial de la ferrita en la capa porosa. Para ello, fue necesario devastar la capa superficial de óxidos en las muestras corroídas. En la **Figura 41** se presentan difractogramas superpuestos donde se puede apreciar que el pico de ferrita, presente en una superficie sin corroer, no se encuentra en la superficie corroída, confirmando la disolución preferencial de la ferrita.

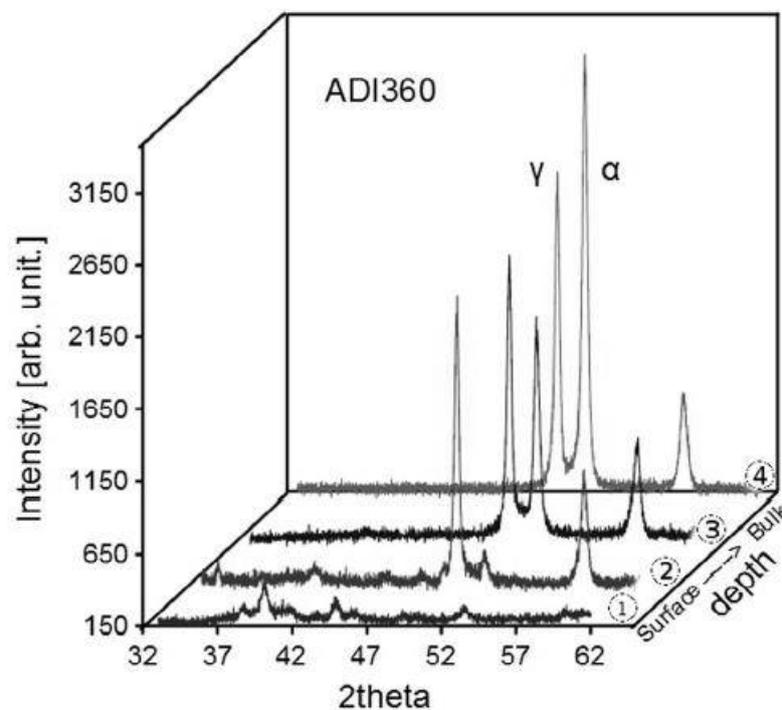


Figura 41. Difractogramas a distintas profundidades de una muestra de ADI corroída, A.D. Sosa et al. (2016)

Como se mencionó anteriormente, se realizaron dos métodos de medición de profundidad del ataque, resultando uno más efectivo que otro. Por un lado, el procesamiento de las imágenes digitales se realizó superponiendo las zonas análogas de fotos contiguas para componer un perfil completo. A partir del mismo, se utilizó la superficie protegida por la resina epoxi como línea de referencia para determinar la profundidad de la zona atacada en distintos puntos. La **Figura 42** corresponde al corte transversal de una muestra ADI 360 atacada durante 8 días de inmersión. En las imágenes se pueden observar las interfases de dos muestras enfrentadas dentro de una misma inclusión metalográfica. La cara superior es una superficie pulida, y la inferior una superficie rectificada del mismo material.

El otro método utilizado fue midiendo la profundidad del ataque directamente en la imagen dada por el microscopio, sin componer el perfil completo. Para ello se tomó el tiempo y las iteraciones necesarias para alinear perfectamente la superficie de referencia con el sistema de movimiento del porta muestras y la cámara. Una vez alineada, se usó la zona protegida como referencia ubicándola en el extremo de la pantalla (superior o inferior según corresponda) y se midió el ataque en distintas zonas a lo largo del perfil (**Figura 43**). Este procedimiento resultó más preciso que el anterior ya que al medir directamente se evita la introducción de errores debido al procesamiento de imágenes. Además, el tiempo final de posicionamiento de la muestra, obtención de imágenes y medición es significativamente menor que el método de composición de perfil.

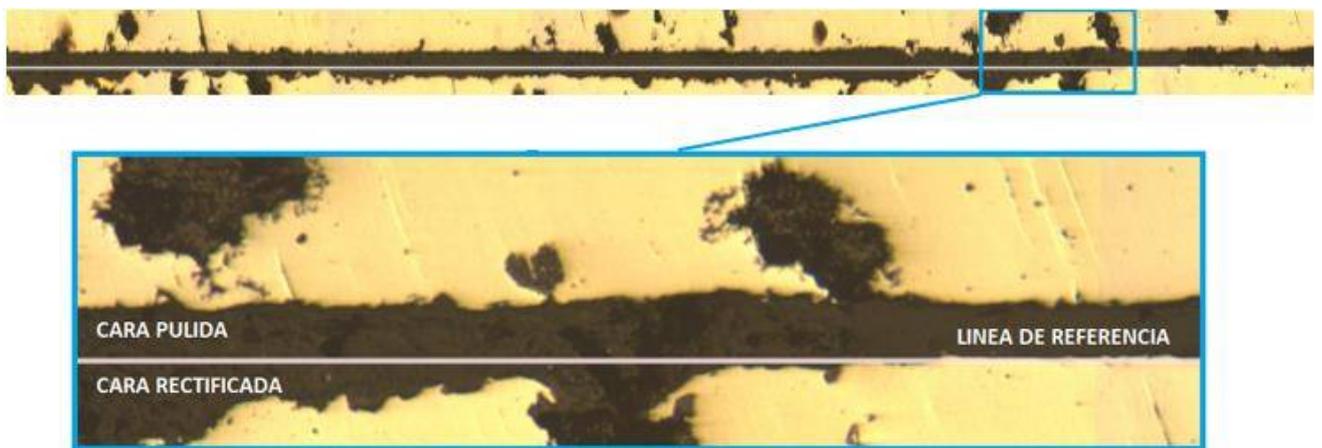


Figura 42. Procesamiento de imágenes empleando perfil completo por composición de imágenes.

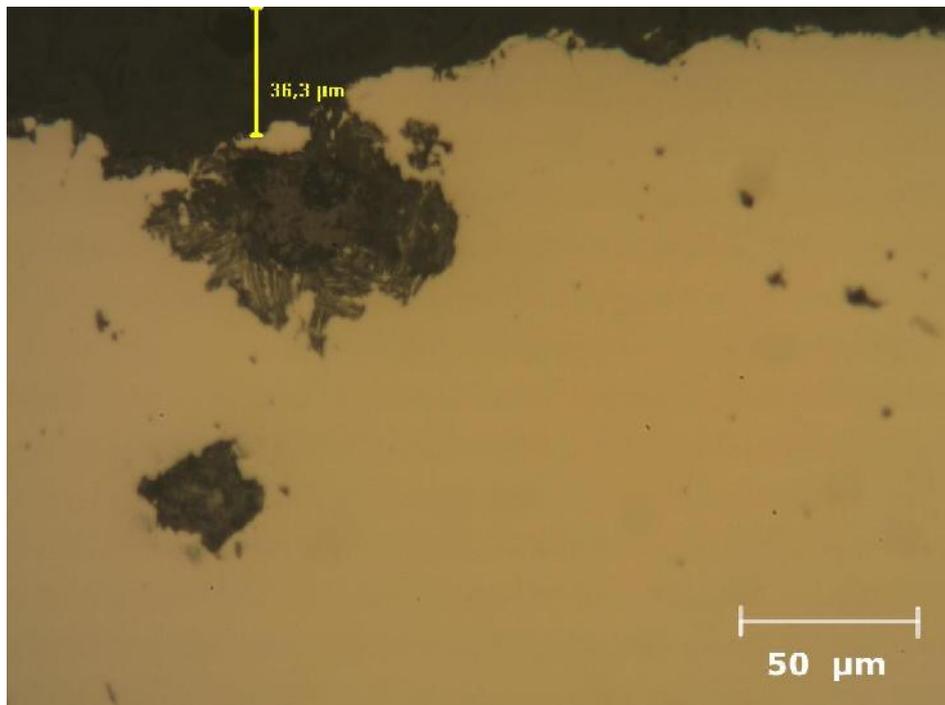


Figura 43. Medición de pérdida de espesor directamente sobre la imagen de una muestra ADI 360 con 8 días de inmersión

En la **Figura 44** y la **Figura 45** se presentan los valores promedio de pérdida de espesor, para las superficies pulidas y rectificadas que permanecieron sumergidas durante períodos de 2, 4, 6 y 8 días en solución 3,5 % p/p de NaCl de muestras ADI 280 y ADI 360 respectivamente.

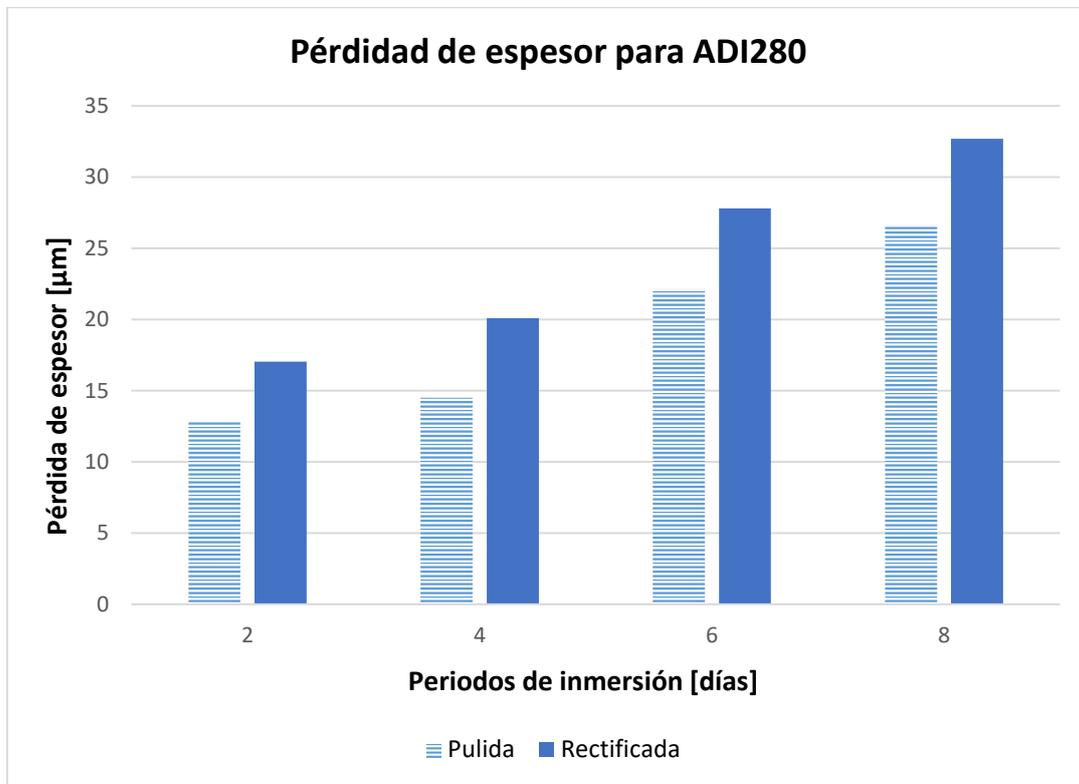


Figura 44. Pérdida de espesor en ensayo de inmersión para ADI280.

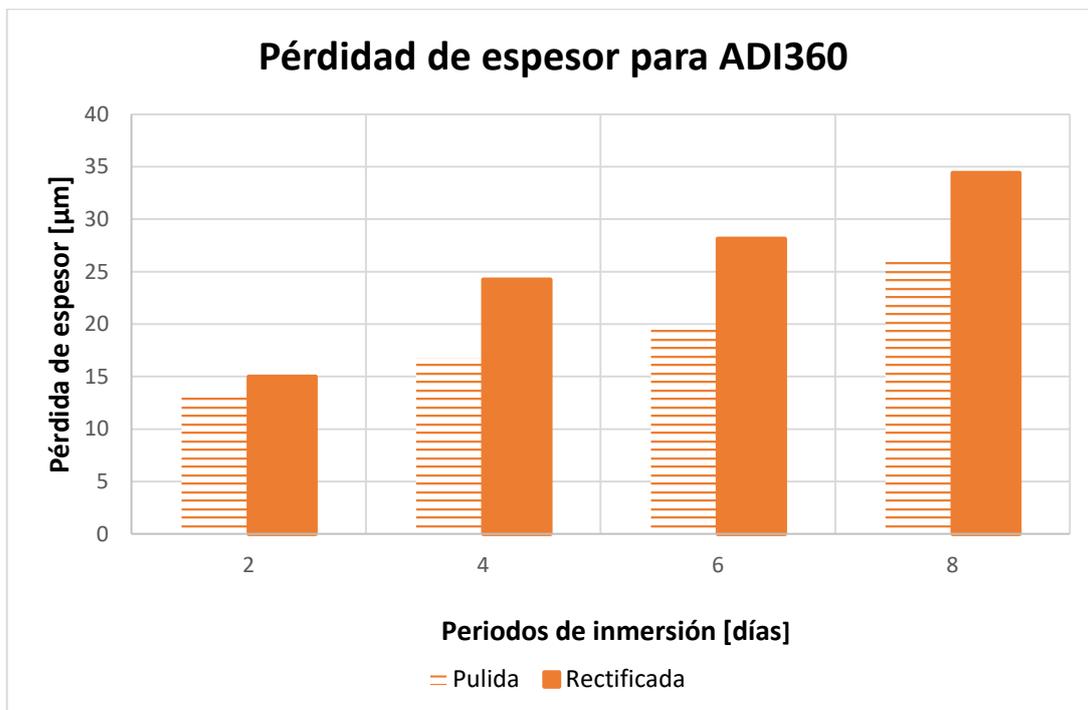


Figura 45. Pérdida de espesor en ensayo de inmersión para ADI360.

Los resultados presentados en los gráficos concuerdan con las apreciaciones realizadas mediante observación macroscópica (**Figura 40**). Hay una diferencia significativa entre superficies rectificadas y pulidas, teniendo las primeras una menor resistencia a la corrosión. Además, se aprecia que la tasa de pérdida de material parece ser decreciente con el tiempo. Por último, no se observan diferencias apreciables entre las dos microestructuras, ADI 280 y ADI 360. Los valores medidos presentaron una dispersión significativa, la desviación estándar máxima del ensayo resultó en  $\pm 10.8 \mu\text{m}$  para una muestra expuesta durante 8 días.

En la **Figura 46** se exhiben las velocidades de corrosión para las dos microestructuras ADI y los dos preparados superficiales. Puede apreciarse que las superficies rectificadas presentan mayor reactividad superficial que las pulidas resultando en mayores tasas de disolución desde el inicio del ensayo. A medida que transcurre el tiempo y avanza el proceso de corrosión las velocidades disminuyen.

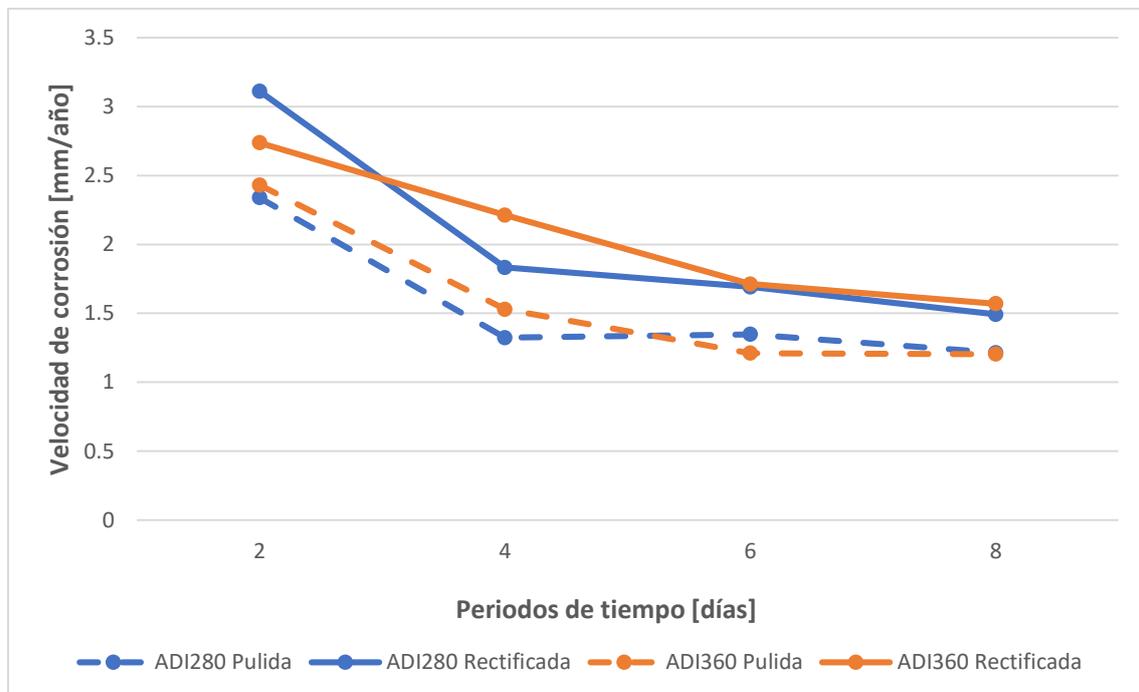


Figura 46. Velocidad de corrosión promedio para caras pulidas en ensayo de inmersión.

### 6.3. Ensayos electroquímicos

Como fue planteado, se realizaron una serie de ensayos electroquímicos sobre las diferentes superficies para evaluar la aplicabilidad de estas técnicas al estudio de la corrosión en ADI. En la **Figura 47** se pueden observar con diferentes magnificaciones, las condiciones en las que quedaron las superficies de las muestras luego de los ensayos electroquímicos.

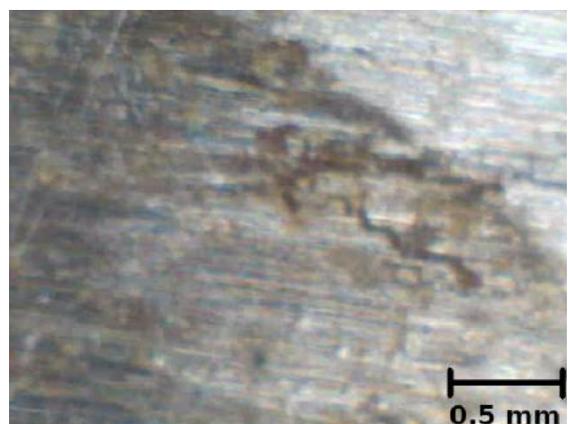
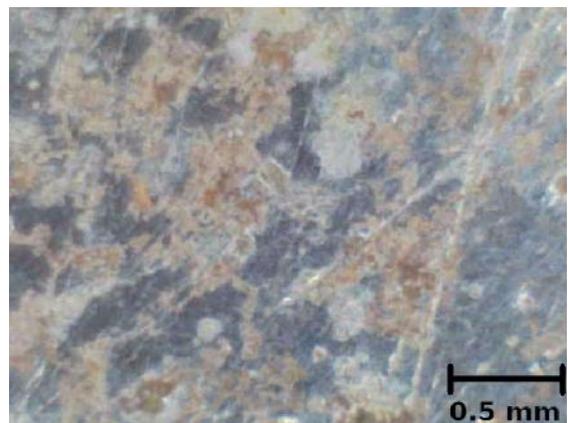
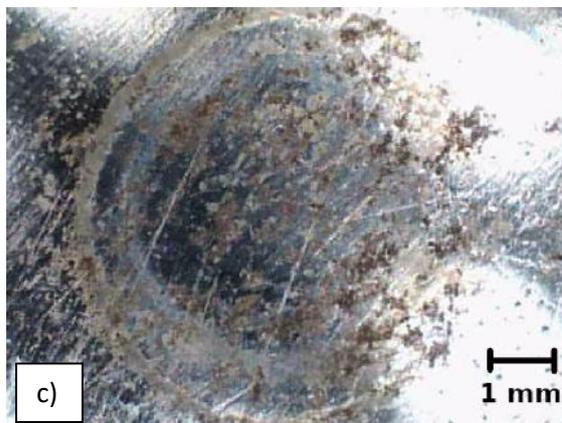
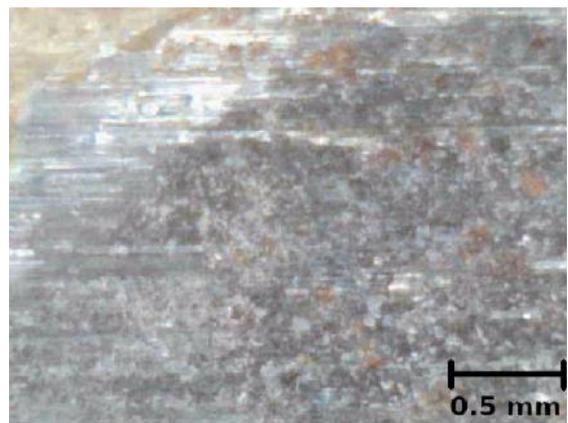
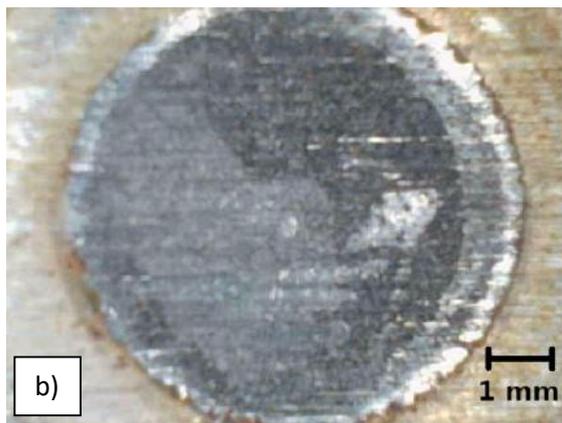
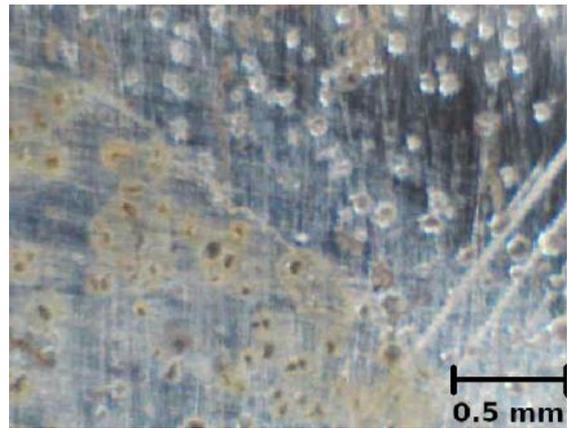
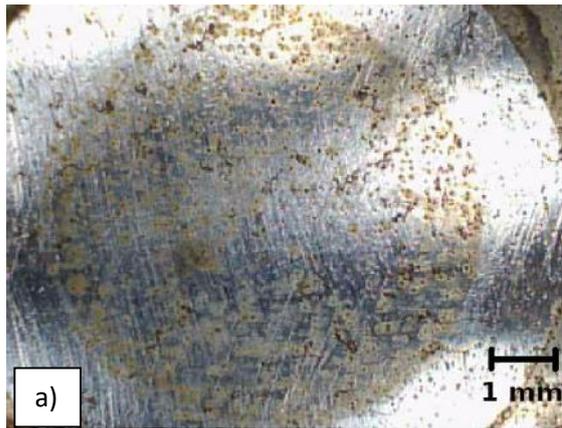


Figura 47. Superficies luego de ensayos electroquímicos a) ADI 280 pulida b) ADI 280 rectificada c) ADI 360 pulida d) ADI 360 rectificada.

Puede verse que las muestras de ADI280 presentan un ataque más homogéneo y pronunciado que se intensifica en las cercanías de los nódulos. Por parte de las muestras de ADI360 se observa una dispersión significativa del ataque, pero con menor intensidad que las anteriores y más localizado en ciertas zonas.

### 6.3.1. Potencial de circuito abierto (OCP)

La primera prueba que se realizó fue la medición del potencial libre que se establece entre la muestra y el electrodo de referencia, sin imponer ningún parámetro externo (potencial o corriente). De esta manera se obtuvo el valor del potencial de corrosión y el tiempo de estabilización. Además, se realizó un OCP final posterior al ensayo de polarización lineal donde se presenten las condiciones con las que queda la superficie ensayada.

En la **Figura 48** y en la **Figura 49** se pueden observar las curvas de OCP inicial para muestras ADI 280 y ADI 360 en condiciones pulidas y rectificadas. Con estos gráficos se busca mostrar como varia la electronegatividad en las superficies, observándose que las caras rectificadas son más catódicas que las pulidas tanto en ADI 280 como en ADI 360.

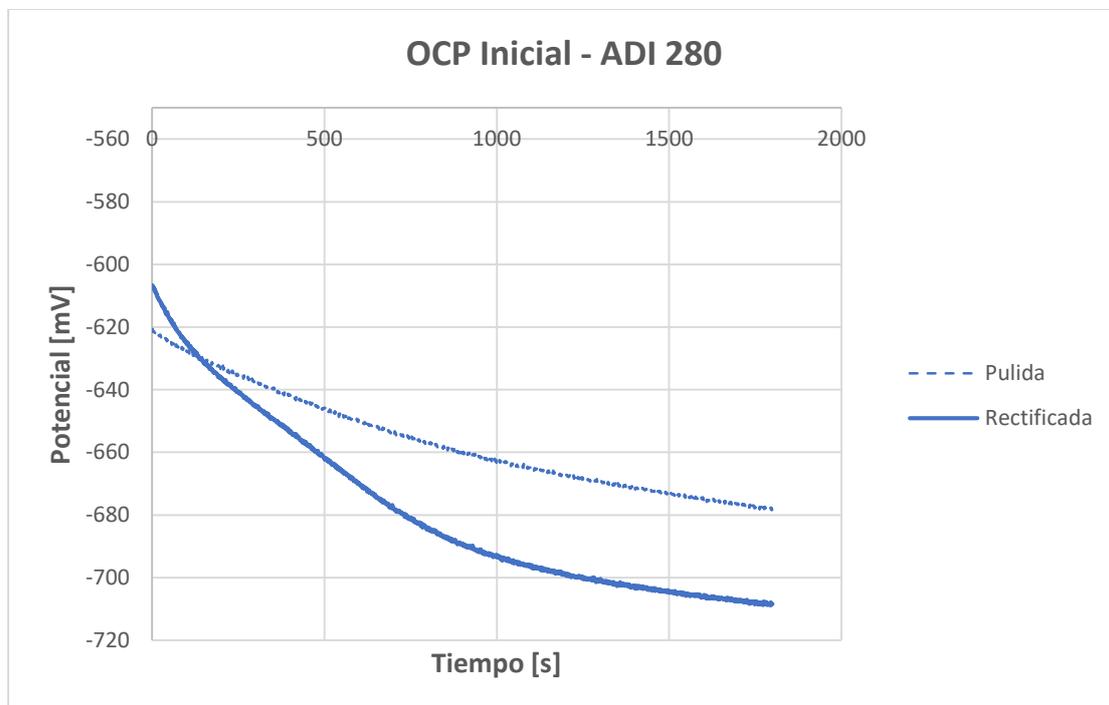


Figura 48. Curvas OCP iniciales para ADI 280 en condición pulida y rectificada.

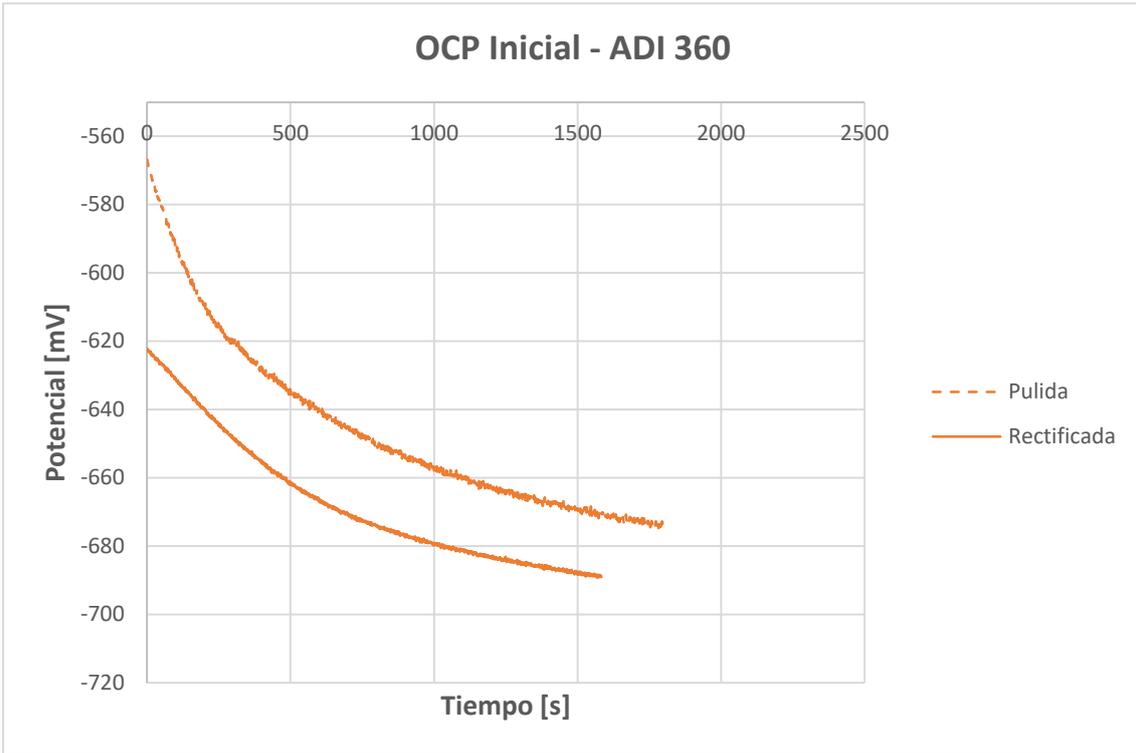


Figura 49. Curvas OCP iniciales para ADI 360 en condición pulida y rectificada.

El ensayo no permite detectar variaciones entre las dos microestructuras ADI en un mismo estado de preparación de la superficie. Por ejemplo, en la **Figura 50** no se observa una diferencia significativa entre las dos curvas de OCP inicial para muestras ADI 280 y ADI 360 pulidas.

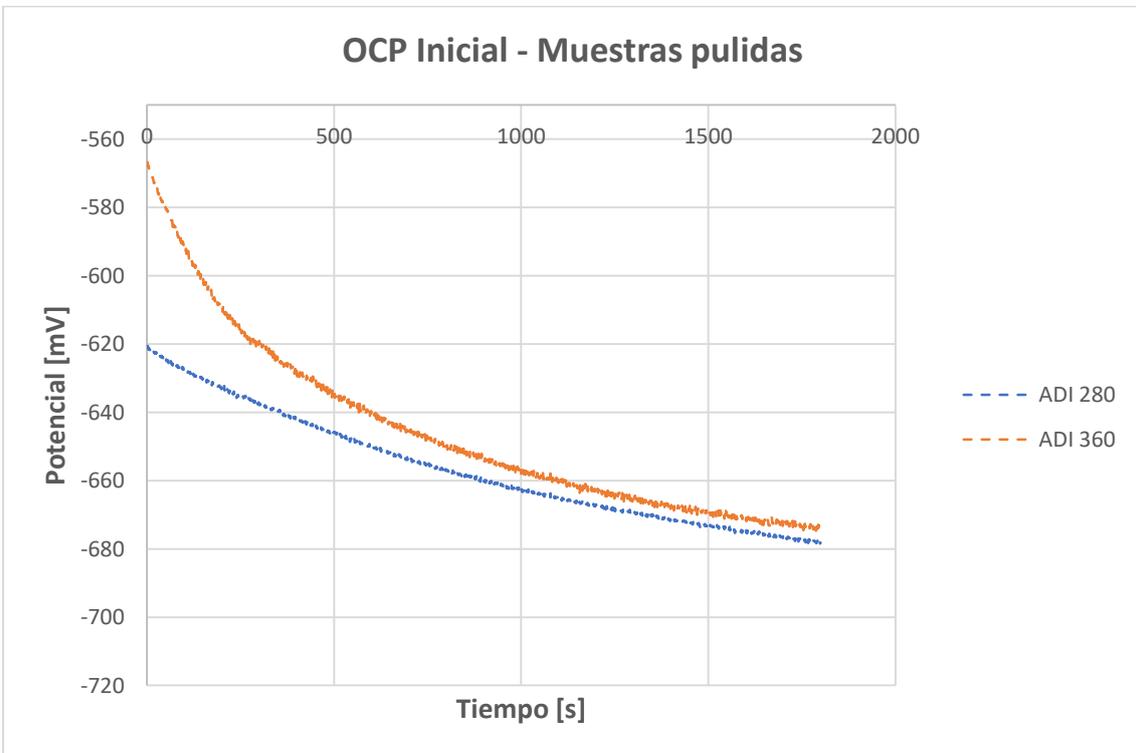


Figura 50. Curvas OCP inicial para ADI 280 y ADI 360 pulidas.

Al comparar las curvas OCP iniciales y finales para diferentes muestras (**Figura 51** y **Figura 52**) se observa que los potenciales de corrosión se hicieron más catódicos a lo largo del tiempo, tanto para ADI 280 como para ADI 360 y en los dos estados de obtención de las superficies.

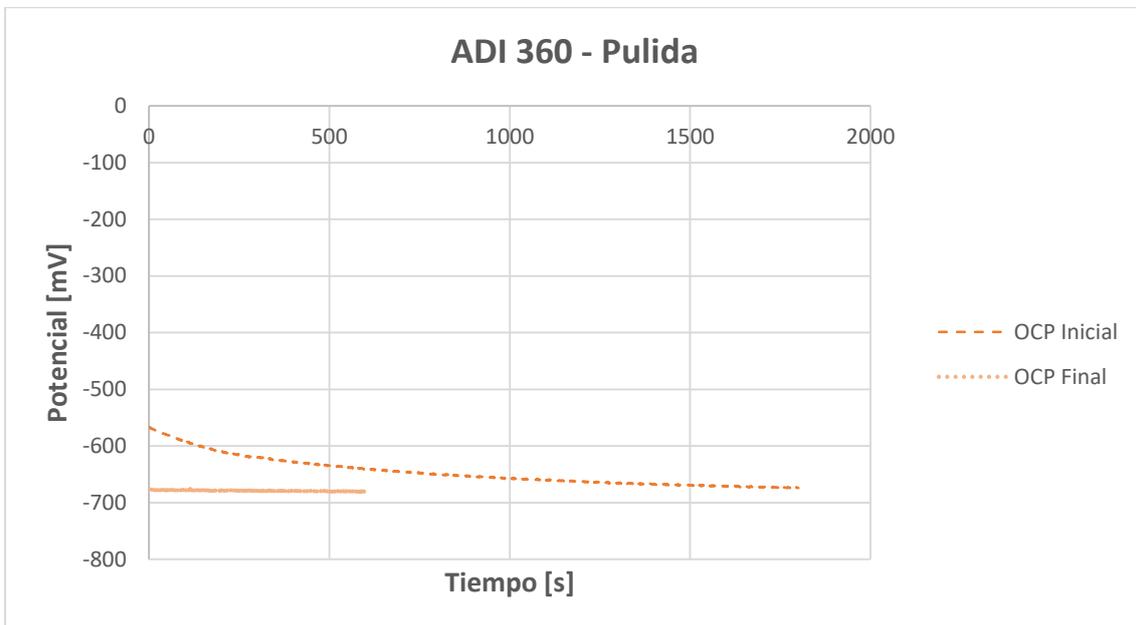


Figura 51. Curvas OCP inicial y final para una muestra ADI 360 superficie pulida.

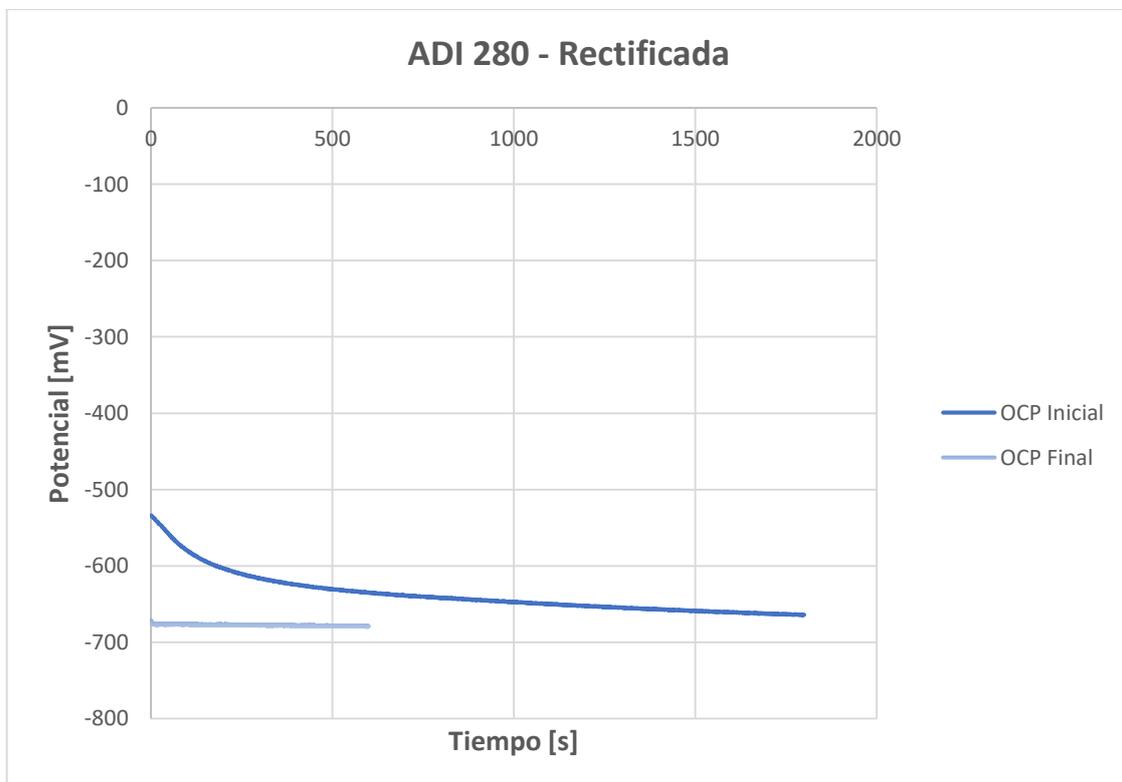


Figura 52. Curvas OCP inicial y final para una muestra ADI 280 superficie rectificada.

En la **Tabla 4** se presentan los valores promedios de potencial inicial y final para cada microestructura y condición superficial junto con su dispersión. Se observan las mismas

tendencias que las obtenidas de los gráficos, pero se puede apreciar un comportamiento más marcado por parte de las superficies pulidas frente a lo corrosión.

		OCP Inicial [mV]		OCP Final [mV]	
		Valor promedio	Dispersión	Valor promedio	Dispersión
ADI 280	Pulida	-674	4	-699	8
	Rectificada	-689	22	-706	7
ADI 360	Pulida	-668	7	-684	4
	Rectificada	-690	9	-696	4

Tabla 4. Potencial promedio y dispersión para cada caso, obtenido de los ensayos OCP inicial y final.

### 6.3.2. Polarización lineal

Seguido al ensayo de circuito abierto se llevaron a cabo ensayos de polarización lineal con la celda de tres electrodos en las superficies pulidas y mecanizadas de las probetas prismáticas. En la **Figura 53** y en la **Figura 54** se presentan las curvas de polarización lineal de donde se pueden extraer los valores de  $R_p$ , como las pendientes en las inmediaciones de  $i = 0$ . Además, se calculó la velocidad de corrosión a partir de los valores de  $R_p$  promedio utilizando la ecuación de Stern Geary (Jones (1996)), con un factor de proporcionalidad  $B=0,017$  V (**Tabla 5**).

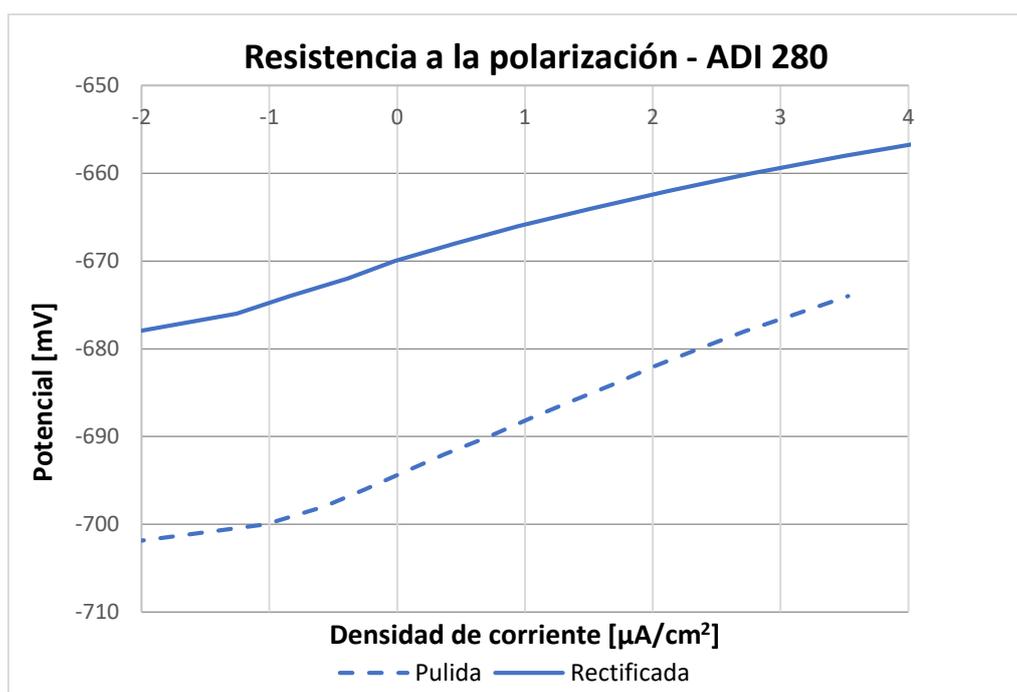


Figura 53. Ensayo de polarización lineal para ADI 280.

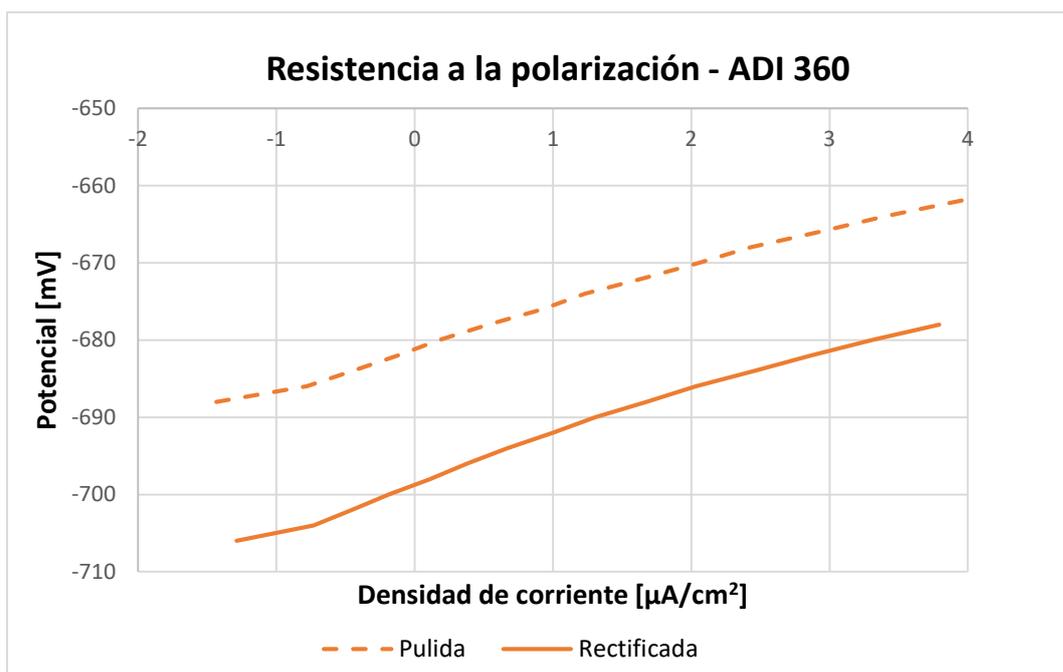


Figura 54. Ensayo de polarización lineal para ADI 360.

	ADI 280		ADI 360	
	$R_p$ [ $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ]	$i_{\text{corr}}$ [ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ]	$R_p$ [ $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ]	$i_{\text{corr}}$ [ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ]
<b>Pulida</b>	6096	0.0028	6241	0.0027
<b>Rectificada</b>	4211	0.004	6483	0.0026

Tabla 5. Valores de  $R_p$  para las dos tipos de ADI y condiciones superficiales.

Comparando los valores, se puede apreciar que, en las superficies pulidas, las ADI 360 presentan una resistencia similar que las ADI 280. Sin embargo al comparar ésta última con su homónima rectificada que la pulida presenta mayor resistencia, resultando entonces las pulidas con velocidades de corrosión inferiores a las rectificadas. Esto se ajusta perfectamente a lo observado macro y microscópicamente. Al comparar las superficies rectificadas, se observa que hay diferencia significativa entre ADI 280 y ADI 360, lo cual no ajusta bien con las observaciones previas.

Los valores medidos presentaron una dispersión significativa, por lo cual se cree que las muestras podrían haber sido contaminadas con lubricante o compuesto graso. Otra fuente de error en los resultados obtenidos podría radicar en el equipo o las conexiones eléctricas que

vinculan la celda con el equipo. Finalmente, podría ser que el ensayo de polarización lineal no sea el adecuado para caracterizar el comportamiento de las superficies frente a la corrosión.

## 6.4. Modificaciones introducidas por el mecanizado

### 6.4.1. Rugosidad

En la **Figura 55** se presentan algunas reconstrucciones 3D de las superficies rectificadas escaneadas con el WLI. Como puede observarse las superficies se componen de una serie de surcos microgeométricos más o menos regulares. Se muestran perfiles extraídos de esas superficies sobre los que se determinó la rugosidad media aritmética Ra. En la **Tabla 6** se presentan los valores de Ra obtenidos por el equipo WLI. Como puede observarse los valores se encuentran dentro de un rango acotado. Los alores resultaron ligeramente superiores ara las muestras ADI280 indicando que la superficie expuesta al medio en estas muestras es ligeramente mayor.

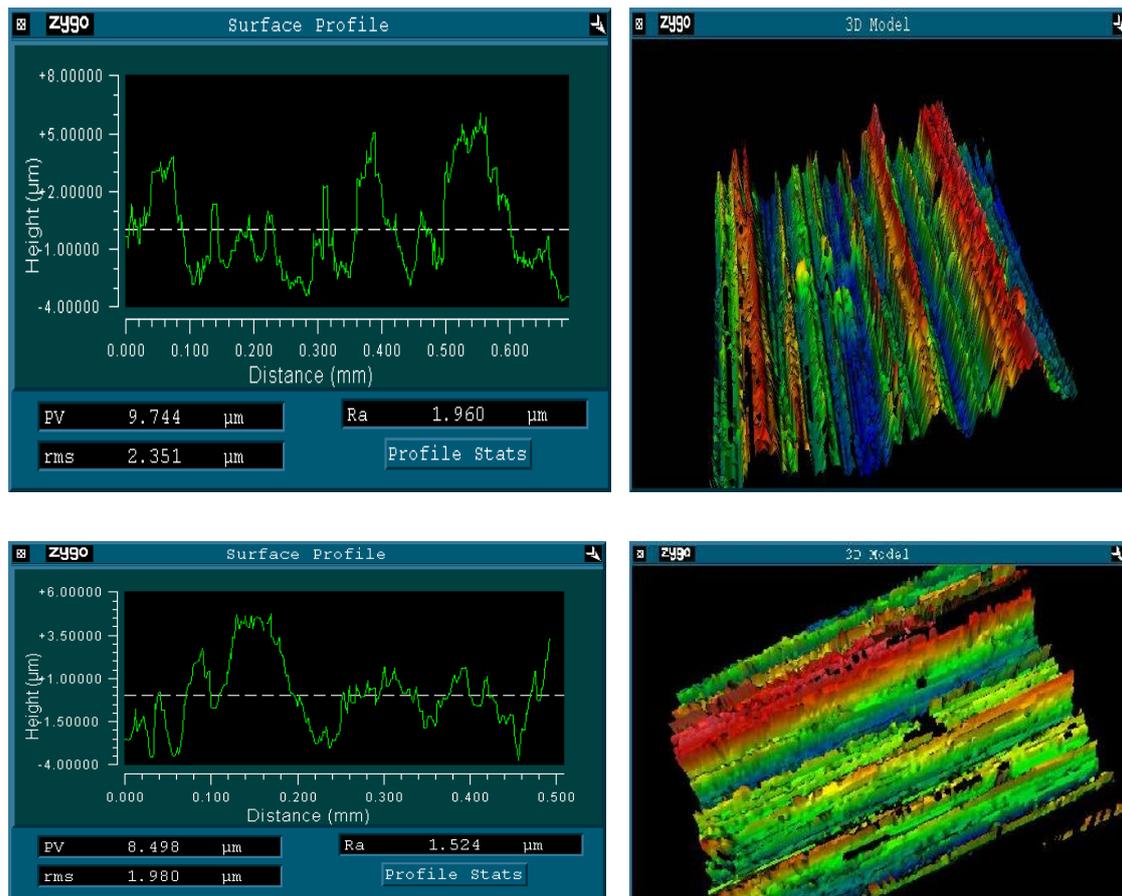


Figura 55. Reconstrucción de perfil 3D con valores de Ra a) ADI 280 b) ADI 360

		Ra	
Muestra	ADI 280	ADI 360	
1	1.96	1.524	
2	2.332	1.824	
3	2.068	1.789	
4	2.203	2.382	
5	2.31	2.005	
6	1.685	1.681	

Tabla 6. Valores de Ra para superficies rectificadas de ADI 280 y ADI 360.

Las superficies rectificadas medidas con rugosímetro de contacto presentaron un valor promedio de Ra de 0.87  $\mu\text{m}$  para fundiciones ADI 280 y de 0.78  $\mu\text{m}$  para ADI 360. Estos valores inferiores a los obtenidos con el interferómetro, la diferencia podría asociarse al uso de una punta de contacto con una geometría (ángulo) y radio particulares que impiden seguir las aristas agudas generadas en el mecanizado abrasivo.

#### 6.4.2. Microdeformaciones y tensiones residuales

C. Rosales (2014) informó valores de tensiones residuales y microdeformaciones (FWHM) para muestras ADI 280 y ADI 360 pulidas y rectificadas empleando las mismas condiciones rectificado que las de este trabajo. Todos los valores de tensiones residuales corresponden a tensiones de compresión que varían entre 300-450 [MPa]. Las tensiones residuales de las muestras rectificadas se tornan menos compresivas que para las muestras pulidas. Esto indicaría que el efecto térmico tiene preponderancia sobre el efecto mecánico. En ese trabajo no fue posible establecer una correlación entre las tensiones residuales y corrosión de las ADI. Otros autores como A. D. Sosa et al. (2009), observaron que las altas tensiones compresivas decrecen a lo largo de las capas sub-superficiales y se vuelven de tracción a grandes profundidades.

Por otro lado, los valores de FWHM fueron de 0.7° para superficies pulidas y 1.2° para rectificadas, sin diferencias significativas entre ADI 280 y ADI 360. A través de micrografías del equipo FIB/SEM empleando imágenes de iones se puede distinguir fácilmente la capa superficial

notoriamente deformada producto del rectificado y apreciar la transición hacia zonas no deformadas a medida que aumenta la profundidad (Figura 56 y Figura 57).

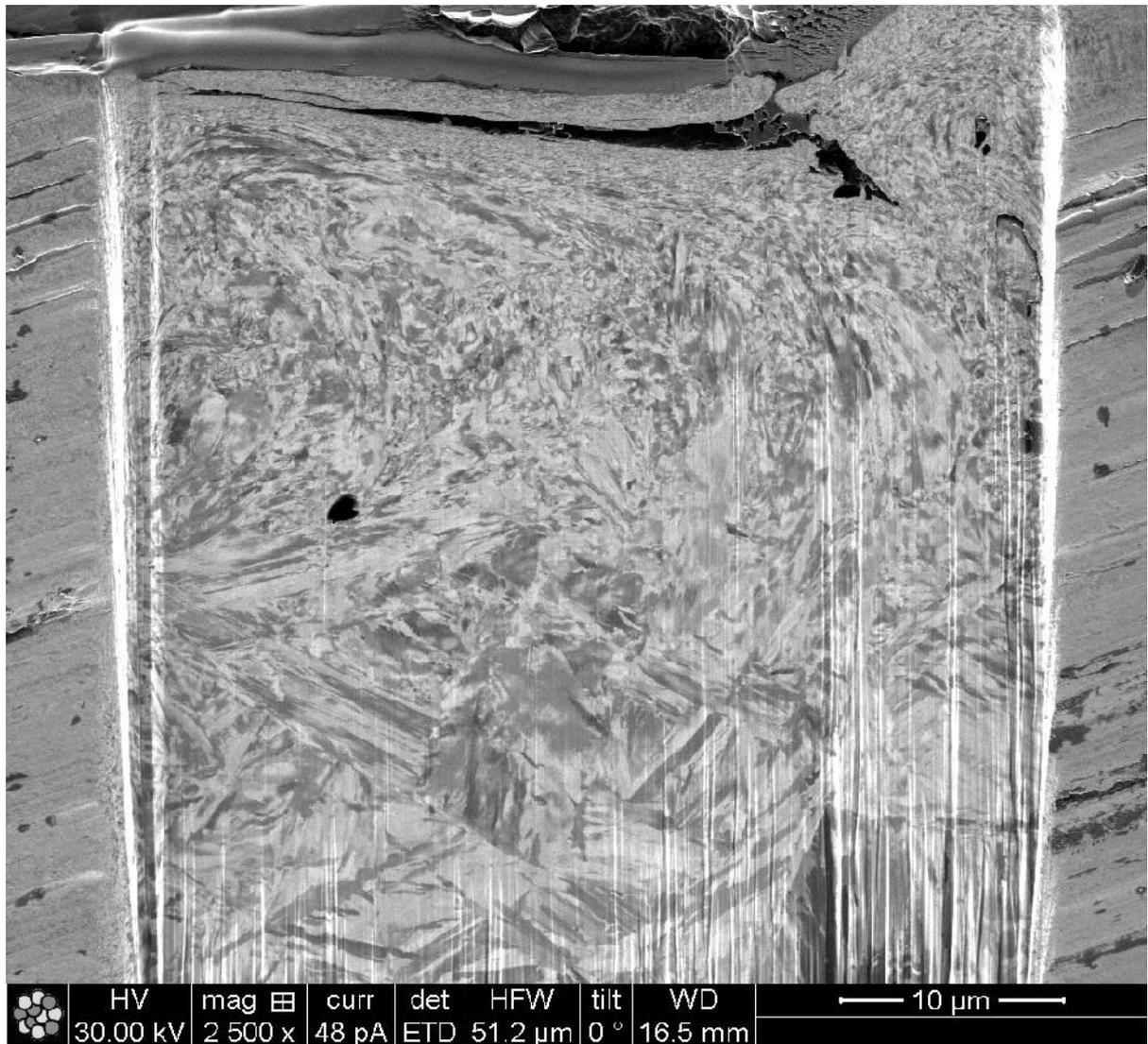
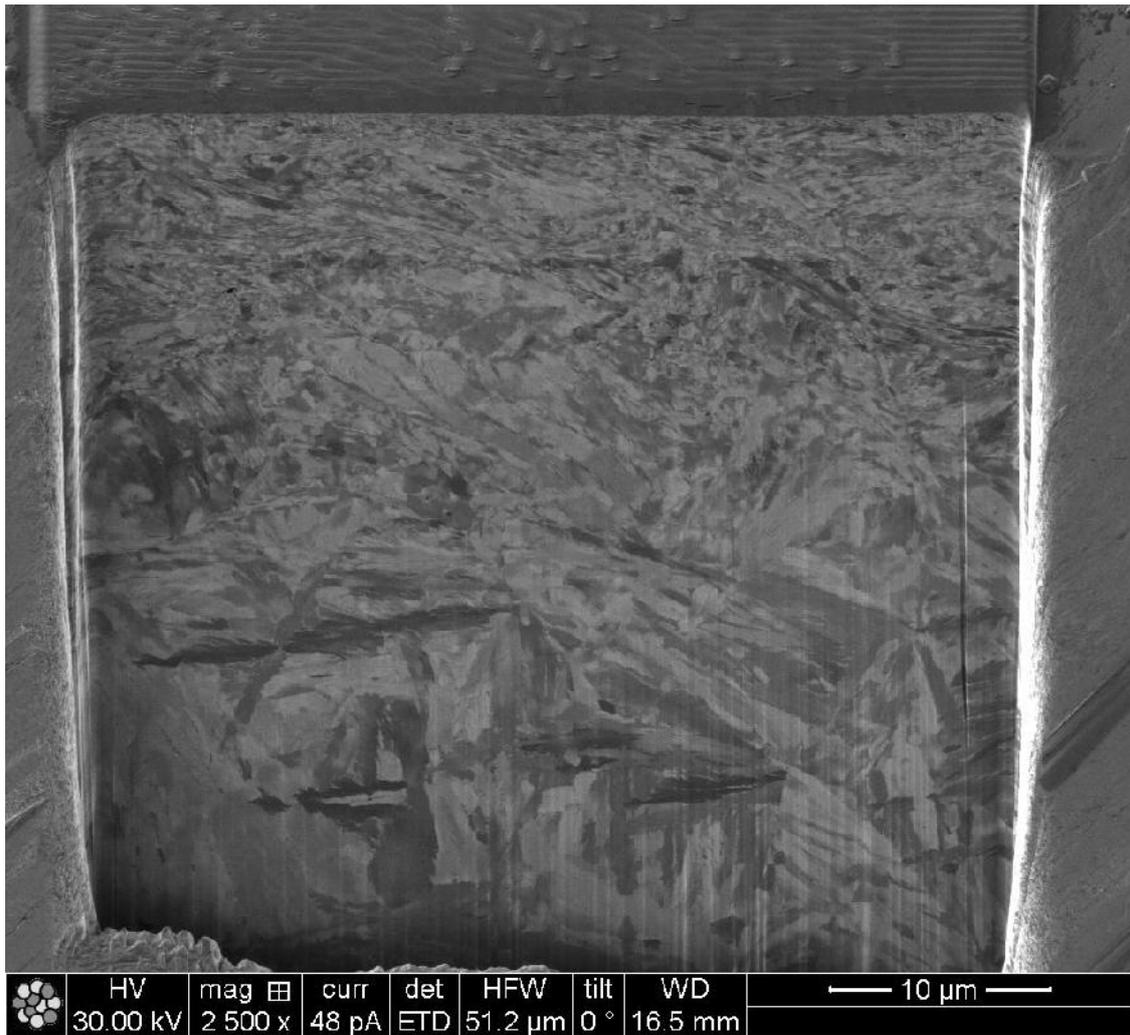


Figura 56. Muestra ADI 280 rectificada.



*Figura 57. Muestra ADI 360 rectificada.*

Se procedió a tomar medidas de los espesores de las capas deformadas de las muestras ADI 280 y ADI 360, tanto para superficies pulidas como rectificadas. En el primer caso, las ADI 280 poseen una profundidad de deformación levemente superior pero que en promedio no supera los 2 μm (**Figura 58**). En las superficies rectificadas la tendencia no se mantiene tan clara y los valores de las capas deformadas varían a lo largo de la muestra (**Figura 59**). Lo que sí se puede apreciar es una mayor profundidad la zona deformada en el caso de las superficies rectificadas (14 μm). Algunos autores, L. Lopez et al. (2017) y A. D. Sosa et al. (2016), demostraron que la deformación puede alcanzar zonas mucho más alejadas de la superficie, hasta 150 y 175 μm.

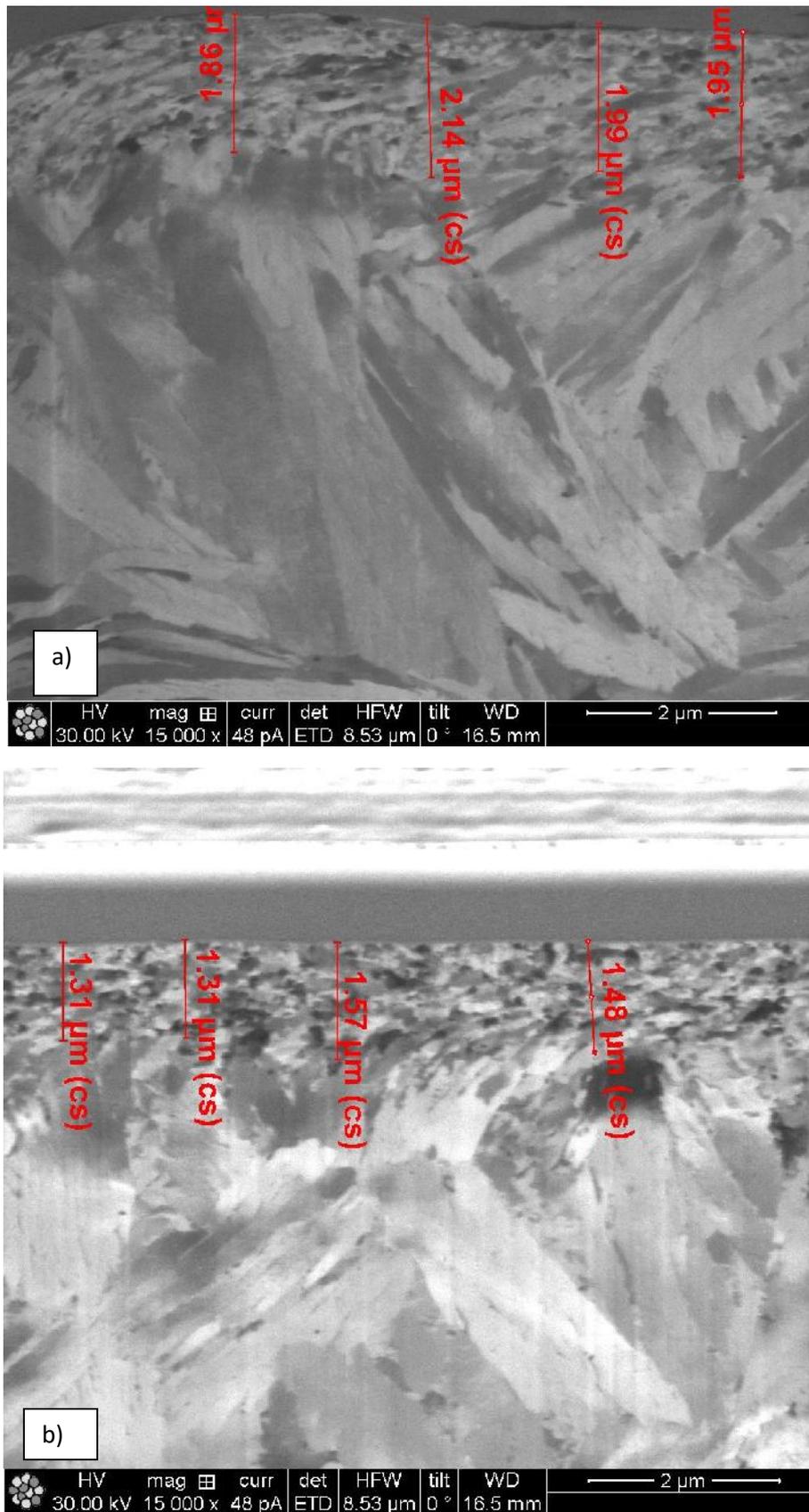


Figura 58. Espesor de la capa deformada por pulido a) ADI 280 b) ADI 360.

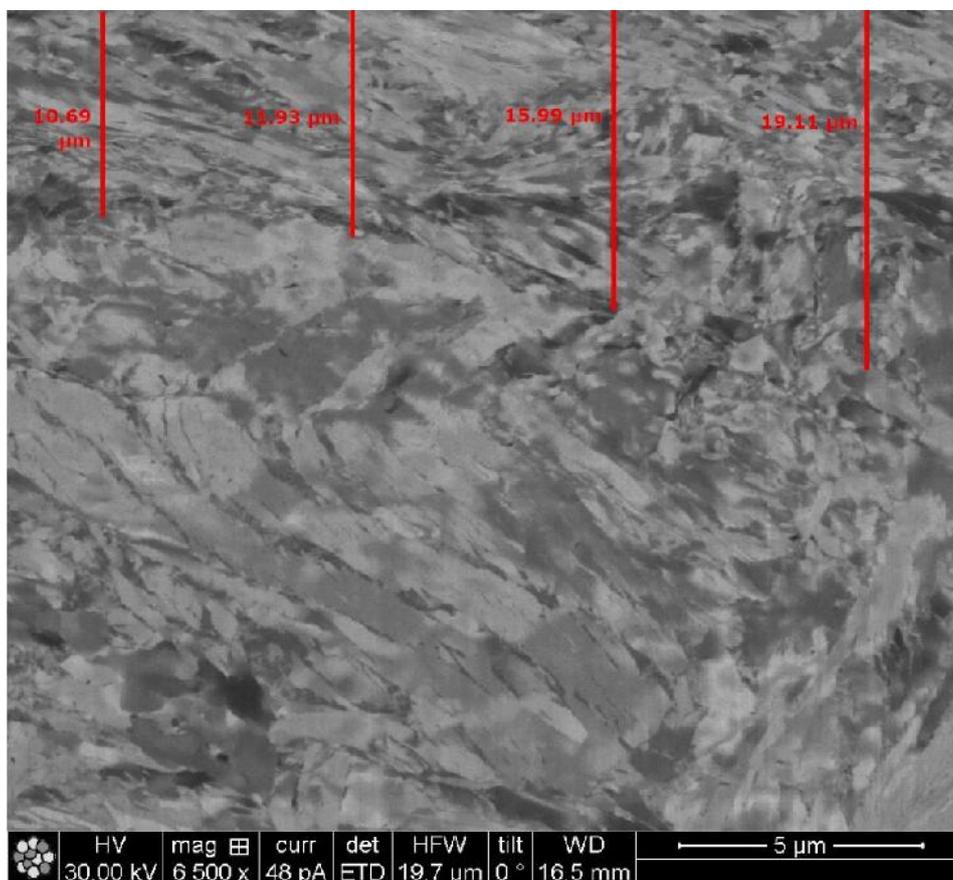
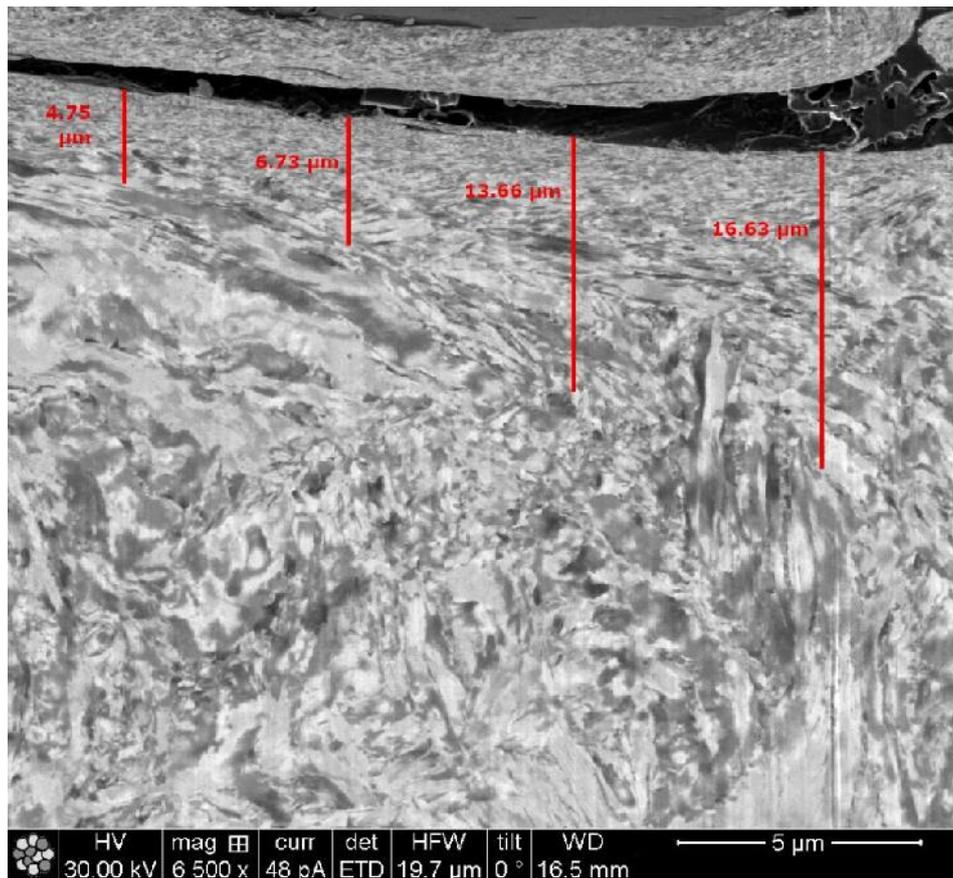


Figura 59. Espesor de la capa deformada por rectificado a) ADI 280 b) ADI 360.

## 7. Discusión de resultados

### 7.1. Efecto del mecanizado

El ensayo de inmersión, demostró que las superficies rectificadas presentan una mayor profundidad de ataque que las pulidas bajo las mismas condiciones. Manteniendo esta tendencia, los valores de potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ) arrojados por los ensayos OCP (**Tabla 4**) resultaron más negativos para las superficies rectificadas, es decir las superficies mecanizadas son más electronegativas lo que indicaría una mayor reactividad. Esto se condice con lo postulado por diversos autores, como E.M. Gutman et al. (2002) y J. Xie et al. (2003), que indican que el incremento de la reactividad es debido a la acumulación de energía de deformación, fenómeno denominado “efecto mecano-químico o mecano electroquímico”. Este puede presentarse en superficies sometidas a procesos que induzcan tensiones residuales y/o deformaciones.

Por otro lado, los valores de resistencia a la polarización lineal ( $R_p$ ) obtenidos de los ensayos de polarización lineal mostraron mayores discrepancias. En las muestras ADI 280 la tendencia se mantiene, ya que las superficies rectificadas presentaron menor resistencia a la polarización que las pulidas, no así las muestras ADI 360 donde los valores de  $R_p$  fueron levemente superior para las superficies rectificadas. En primer lugar, se pensó en una posible falla en el circuito eléctrico del potencióstato, pero esta hipótesis quedó descartada luego de observar las imágenes de las zonas atacadas durante los ensayos electroquímicos (**Figura 47 c**) y **d**). La superficie rectificada de la muestra ADI 360 efectivamente sufrió un menor ataque que la pulida de igual microestructura. Esto lleva a pensar en una posible contaminación de la muestra o un ensayo electroquímico no apropiado, cuestión que se desarrolla en el inciso **7.2**.

Retomando el efecto mecano-químico, se establece que introduce modificaciones en la superficie tales como deformación, distorsión y tensiones residuales que van disminuyendo en forma gradual por las capas sub-superficiales hacia el seno del material. La profundidad de la capa deformada depende de la microestructura, propiedades mecánicas del material rectificado y las condiciones de corte empleadas. Esto pudo observarse en los resultados presentados anteriormente, donde la microdeformación plástica generada en las primeras capas superficiales por el mecanizado se refleja en el ensanchamiento del pico de difracción a media altura.

La deformación plástica del material multiplica la cantidad de defectos, principalmente dislocaciones, presentes en su interior. El cambio en la estructura de las dislocaciones, es decir, formación de codos y escalones, la generación de nuevas dislocaciones y el apilamiento de las mismas, aumenta la energía interna, aumentando así la inestabilidad. Este comportamiento se evidencia en la **Figura 42** donde se exhiben dos superficies de una misma muestra, luego de 8 días de inmersión. La superficie mecanizada muestra una mayor pérdida de espesor y un mayor crecimiento de la irregularidad topográfica de la superficie que la pulida desde el inicio del ensayo, lo que es coincidente con los resultados obtenidos (**Figura 44**).

Por otro lado, al ser un efecto gradual desde la superficie libre hacia el interior de la sección debería resultar en una velocidad de disolución mayor para las capas más exteriores (**Figura 45**) lo que ajusta con la mayor velocidad al comienzo del ensayo. A medida que transcurre el tiempo, la velocidad de corrosión de las superficies rectificadas disminuye. Esto coincide con que las modificaciones introducidas por el mecanizado van disminuyendo y el material va alcanzando las propiedades del seno del material (no modificado por el mecanizado).

Como se estableció, no hay diferencias significativas en el espesor de la capa visiblemente deformada entre las dos ADI. Se podría esperar una mayor profundidad de la misma en las ADI 280, lo que sucede en las superficies pulidas, debido a que estas poseen una estructura más refinada que conlleva a una mayor resistencia a la deformación (**Figura 58**). En las superficies rectificadas esto no se observa por lo que se infiere que la severidad del efecto del mecanizado es independiente de la microestructura pero, hay una gran dispersión en las mediciones de profundidad de la capa deformada (**Figura 59**) por ende aún no es concluyente.

En la **Figura 60** se observa una muestra ADI 360 con preparado superficial rectificado y un ataque corrosivo producto de 4 días de inmersión, donde se distinguen: una rebaba con microestructura muy deformada producto del rectificado, posteriormente una capa de óxidos debido a la corrosión (no quedaron rastros de zona deformada, fue consumida por el ataque) y finalmente, la microestructura de partida.

La formación de una capa de óxidos que va creciendo con el tiempo podría ser otra de las causas de la disminución en la velocidad de corrosión que presentan las ADI.

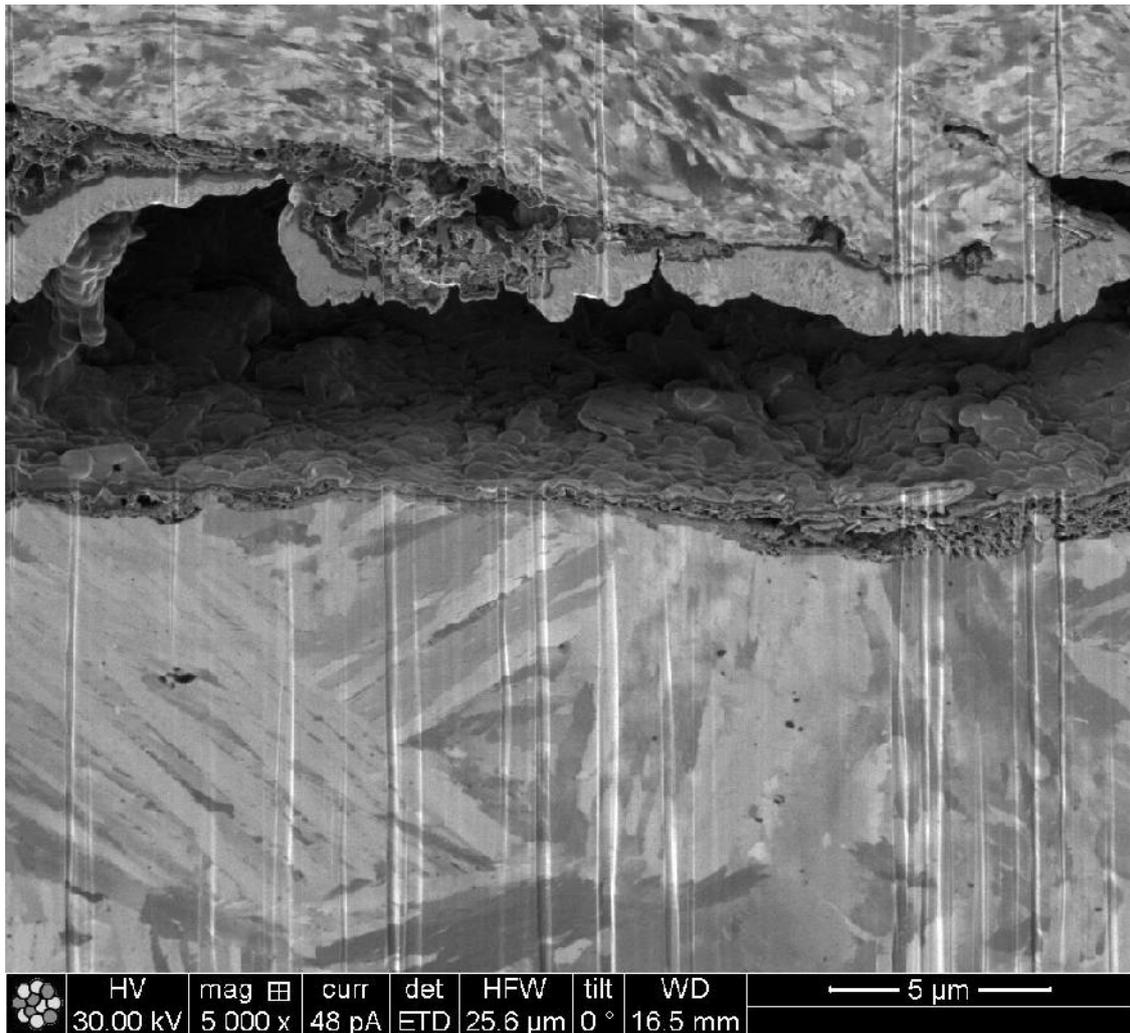


Figura 60. Muestra ADI 360 superficie rectificada atacada durante 4 días en ensayo de inmersión.

## 7.2. Efecto de la matriz metálica

A partir de la observación metalográfica (**Figura 42** y **Figura 43**) se identificó que los sitios más activos serían las interfases grafito – ferrita (G-F). Al progresar el ataque a lo largo de la interfase G-F se produce la descohesión y el desprendimiento de los nódulos, pudo apreciarse como en esa zona todos los nódulos de la superficie fueron desprendidos. Esta disolución localizada en las adyacencias de los nódulos se debe a la diferencia de potencial que presentan la matriz metálica y el grafito, lo que está de acuerdo con el comportamiento galvánico localizado citado por otros autores como A.D. Sosa et al. (2008) y C. Hsu and Chen (2010).

El ensayo de inmersión mostró que la tasa de pérdida de material parece ser decreciente con el tiempo, eso se podría asociar a la formación de la capa de herrumbre típica de las aleaciones de hierro (óxidos voluminosos de color rojizo). En cuanto las dos microestructuras ADI estudiadas, el ensayo no arrojó diferencias significativas. Esto podría deberse al poco tiempo de inmersión de las muestras. En estudios previos realizado con exposiciones más prolongadas se observó la

formación de una capa porosa de espesor significativo producto de la disolución selectiva de la ferrita. En estas condiciones el transporte de iones a través de la misma se ve muy limitada cuando la estructura se afina conduciendo a diferencias mayores entre ambos tipos de ADI.

Por otro lado, los ensayos electroquímicos tampoco arrojaron diferencias significativas entre los ADI 280 y ADI 360. Esto sería un indicativo de que los ensayos electroquímicos no son apropiados para evaluar esta particular morfología de corrosión, como propuso A.D. Sosa et al. (2016) dado que en ese caso subestimaban el alcance del ataque producido. El progreso del ataque deja una capa porosa que rodea los nódulos de grafito produciendo su desprendimiento, aunque manteniendo una mínima cohesión estructural. Las técnicas electroquímicas suponen que el área analizada permanece constante durante la prueba y también que la corriente es uniforme en toda el área, lo cual no es el caso cuando existe disolución selectiva.

El ensayo OCP estableció que la reactividad de las superficies aumenta luego de los realizados los ensayos de polarización lineal e impedancia. Como se mencionó previamente la cercanía de los nódulos se ataca preferencialmente debido al efecto galvánico. Esto hace que los nódulos queden más expuestos aumentando su área en contacto con la solución. De este modo la relación de áreas expuesta grafito/matriz crece haciendo la superficie global ligeramente más reactiva.

Donde sí se observaron diferencias en el ataque entre muestras ADI 280 y ADI 360 fue en las micrografías tomadas en el equipo FIB/SEM. Por ejemplo, si se compara una muestra ADI 280 rectificada corroída durante un periodo de 4 días (**Figura 36**) con una muestra ADI 360 también rectificada y con igual período de inmersión (**Figura 60**), se observa que la corrosión en la primera penetra hacia capas sub-superficiales mientras que en la segunda la corrosión se mantiene en la superficie. Esto se debe a que las ADI 280 presentan mayor cantidad relativa de ferrita que es una fase con menor resistencia a la corrosión que se disuelve preferencialmente. Además, cabe destacar que la fase austenita presente en las ADI360, contiene mayor porcentaje de carbono, lo que confiere mayor estabilidad a la fase.

Analizando la composición de la muestra ADI 280 rectificada corroída durante un periodo de 4 días se observan picos de Si en las zonas atacadas (**Figura 37** y **Figura 38**). El Si es un ferritizante y, como se mencionó anteriormente, puede microsegregar, es probable que al corroerse la ferrita hayan quedado zonas de altas concentraciones del mismo.

## 8. Conclusiones

Se estudió el efecto de la microestructura y del mecanizado sobre la reactividad superficial de las ADI.

Se diseñó construyó y puso en funcionamiento una celda de inmersión que permitió realizar los ensayos de pérdida de espesor sin evaporación de solución al ambiente, ni saturación de óxidos en el volumen empleado.

Se emplearon diferentes técnicas de caracterización: ensayos de corrosión, rayos x, microscopia óptica, electrónica, análisis de imágenes. A partir de los resultados obtenidos se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- Se compararon dos metodologías para la medición de pérdida de espesor en ensayos de inmersión obteniéndose mayor precisión realizando medición directa en microscopio. Este método requiere una preparación más laboriosa pero globalmente es beneficiosa.
- El ataque por corrosión en muestras austemperadas se manifiesta a través de la disolución selectiva de la fase ferrita y produce una red porosa de escasa resistencia mecánica en la que quedan atrapados los nódulos. Además, la presencia de zonas microsegregadas, como por ejemplo con elevado Si que promueve la formación de ferrita la cual se corroe preferencialmente
- Se estableció que aún desde los primeros estadios las superficies rectificadas son mucho más sensibles a la corrosión en solución 3.5% NaCl.
- El mecanizado abrasivo modifica las superficies de las ADI haciéndolas más reactivas por el aumento de la energía interna en el material (efecto mecano-químico). Este efecto disminuye gradualmente desde la superficie hacia el interior de la sección, resultando en una velocidad de disolución mayor para las capas más exteriores.
- No hay diferencias significativas en los valores de microdeformaciones y tensiones residuales entre ADI 280 y ADI 360, lo que sigue que la energía de deformación introducida es similar.
- Los ensayos de inmersión y electroquímicos no arrojaron diferencias significativas entre las ADI en cuanto a la respuesta a la corrosión. Si se observó a través de micrografías una mayor profundidad de ataque en las ADI 280.

## 9. Trabajos futuros

A partir de los resultados obtenidos en este proyecto final se observó que es necesario profundizar algunas líneas de la investigación para poder conocer en mayor detalle el mecanismo de corrosión en ADI y la influencia del rectificado.

Para profundizar en la influencia de la microestructura en superficies ADI sería conveniente extender los tiempos de inmersión para poder extrapolar los resultados a la aplicación real.

Como se pudo observar el rectificado introduce modificaciones en el material, las cuales son más severas en las capas cercanas a la superficie. Se propone un estudio cuidadoso de las capas deformadas cercanas a la superficie. Las alteraciones introducidas deberían cuantificarse por medio de medición de tensiones y deformaciones a través del perfil de la muestra y la pérdida de material debería evaluarse en periodos más cortos. Otra posibilidad sería realizar desbastes de la superficie rectificada hasta distintas profundidades y ensayos de corrosión de corta duración a partir de esas superficies.

Analizar sistemáticamente los componentes involucrados en los ensayos electroquímicos para identificar la fuente de la limitación que impide utilizar este tipo de ensayos para caracterizar de manera concluyente el comportamiento de las muestras ADI frente a la corrosión.

## 10. Referencias

- ASM Handbook Vol.3 "ASM Metals Handbook Volume 3, Alloy Phase Diagrams", 2008, ASM International, pp. 499.
- ASM Handbook Vol.13 "ASM Metals Handbook Volume 13, Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection", 2003, ASM International, pp. 446-462.
- ASM Handbook Vol.15 "ASM Metals Handbook Volume 15, Casting", 2008, ASM International, pp. 234-299.
- A.D.Sosa, M.D.Echeverria, O.J.Moncada, S.N.Simison "surface reactivity of thin wall ductile iron. The effect of nodule count and microstructure" CORROSION Nace International (2008).
- A.D.Sosa, C. Rosales, R.E.Boeri, S.N.Simison "Corrosion mechanisms in ADI parts" International Journal of Cast Metals Research ,VOL. 29 (2016).
- A. M. Irisarri "Efecto de las tensiones residuales sobre las prestaciones de diversos componentes" Anales de mecánica de fractura Vol 1 (2006).
- B.D. Cullity: "Elements of X-ray Diffraction", 508; 1974 , Wesley Reading, MA.
- B. V. Kovacs, "Development of Austempered Ductile Iron (ADI) for Automobile Crankshafts", 1987, J. Heat Treating, Vol. 5, No. 1.
- Boeri and Weinberg (1989) R. Boeri and F. Weinberg, "Microsegregation in Ductile Iron", 1989, AFS Transactions, Vol. 97, pp. 179-184.
- C. Hsu and M-L Chen, "Corrosion behavior of nickel alloyed and austempered ductile irons in 3.5% sodium chloride", 2010, Corrosion Science, Vol. 52, pp. 2945-2949.
- C.J. Smithells and .A. Brandes "Metal reference book" 5th edition Butterworths London pp 975-980 (1976).
- C. Rosales, "Corrosión en ADI: Estudio del mecanismo de ataque y el efecto del rectificado" (2014).
- Darwish N. and Elliott R, "Austempering of low manganese ductile iron. Part 3. Variation of mechanical properties with heat treatment condition". Materials Science and Technology. Vol 9, pp 882-889 (1993).
- Denny A. Jones, "Principles and Prevention of Corrosion", Prentice Hall, Upper Saddle River (1996).

- “Ductile iron Handbook” AFS (1992).
- D. Moore, B. Shugart, K. Rundman “A microstructural determination of isothermal transformation diagrams in a low alloy ductile iron”. AFS Transactions, pp 759-764 (1990).
- E.M.Gutman, P.I. Bonora, M. Andrei, A. Eliezer, “corrosión behavior of stressed magnesium alloys” Corrosion Science vol 44 pp 729-749 (2002).
- George E Dieter Jr., “Mechanical Metallurgy”, McGraw- Hill, 1961.
- Ioan D. Marinescu, W. Brian Rowe, Boris Dimitrov. “Tribology of abrasive machining processes” Editorial William Andrew USA (2004).
- J. H. Payer, W. K. Boyd, D. B. Dippold, and W. H. Fisher, Mater. Perform., 1980.
- J. M. Massone, R.E. Boeri, J.A. Sikora “Solid state transformation kinetics of high nodule count ductile iron” International Journal of Cast Metals. Research, Vol 16 (11) pp 179-184
- J. Paulo Davim, “Machining fundamentals and recent advances”, Chapter 3. Springer Science and Business Media, 2008.
- J.R. Davis “Surface Engineering for corrosion and wear resistance” ASM International (2001).
- J.R. Galvele, G.S. Duffó “Degradacion de materiales- Corrosión” Buenos Aires (2006).
- J. Yang, K.S. Putatunda “Influence of a novel two step austempering process on the strain-hardening behavior of austempered cast iron (ADI)” Materials Science and Engineering A 382 pp 265-279 (2004).
- Jianhui Xie, A. T. Alpas and D. O. Northwood, "Mechano-electrochemical effect between erosion and corrosion", 2003, Journal of Materials Science, Vol. 38 (24), pp. 4849-4856.
- J. Zhou, F. Zhong, W. Schmitz, S. Engler, “Application of a New Color Metallography Technique to Cast Iron”, Praktische Metallographie, Vol 30, No 3, Mar. 1993, p 122-128.
- Kraus and Nolz (1998) W. Kraus and G. Nolze, "Powdercell 2,3 version", 1998, CPD Newsletter, Vol. 20, pp. 274.
- L. Lopez, T. Reynoso, “OPTIMIZACIÓN DE RECTIFICADO SOBRE SUPERFICIES ADI” (2017).
- M. Shaw (2006) “Principles of abrasive processing”, Clarendon Press Oxford.

- Rivera et al. (2002) G.L. Rivera, R. Boeri and J. Sikora, "Revealing and Characterising Solidification Structure of Ductile Cast Iron", 2002, Materials Science and Technology, Vol. 18 (6), pp.691-697.
- Rivera et al. (2008) G.L. Rivera, P.R. Calvillo, R. Boeri Y. Houbaert and J. Sikora, "Examination of the Solidification Macrostructure of Spheroidal and Flake Graphite Cast Irons Using DAAS and ESBD", 2008, Materials Characterization, Vol. 59 (9), pp. 1342-1348.
- Rudman (1998), "Some Observations on the Effect of Inoculation on the Tensile Properties of Gray and Ductile Cast Iron", 1998, International Inoculation Conference Proceedings.
- R. Gundlach, J. Janowak "A review austempered ductile iron metallurgy" Proceedings of the Third Conference on ADI, pp 1-12 (1991).
- S. Vazehrad, J. Elfsberg, A. Di'oszegi, " Study of microstructure and silicon segregation in cast iron using color etching and electron microprobe analysis" (2014).
- Sikora et al. (1990) J. Sikora, G. Rivera and H. Biloni, "Metallographic Study of the Eutectic Solidification of Gray, Vermicular and Nodular Cast Iron", 1990, Proceedings of F. Weimberg International Symposium on Solidification Processing, pp. 280-288.
- Stuart C. Salmon, "Modern grinding process technology", 1992, Ed. McGraw-Hill, Cap IV.
- W. Brian Rowe "Principles of Modern Grinding Technology" Ed William Andrew USA (2009).