# Corrosión en ADI: Estudio del mecanismo de ataque y el efecto del rectificado

# **Caren Rosales**

Director: Silvia Simison

Co-Director: Daniel Sosa

Facultad de Ingeniería

Universidad Nacional de Mar del Plata

Julio de 2014



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 <u>Licencia Creative Commons Atribución</u>-NoComercial-CompartirIgual 4.0 Internacional. A quien debo lo que soy, por darme la mano y motivarme siempre a cumplir mis objetivos... a mi mamá María.

Por darme fuerza para aceptar derrotas y coraje para superar miedos, por su extrema paciencia... a Leandro. Agradecimientos:

A mi tía Carolina y mis abuelos Teresa y Pedro, por estar siempre presentes, por su apoyo incondicional durante todos estos años.

A mis amiga Ayelén, por su apoyo emocional y contagiarme su alegría con sus ocurrencias.

A mis directores Silvia y Daniel, por su confianza y el espacio brindado, por su constante y paciente seguimiento, compartiendo su tiempo de manera generosa y por su guía para hacer y aprender con este trabajo final.

# **CONTENIDO**

C	ONTENI	DO1				
RI	ESUME	Ν3				
1.	. PLANTEO DEL PROBLEMA Y MOTIVACION					
2.	INTF	ODUCCIÓN				
	2.1.	Fundiciones de hierro5				
	2.2.	Fundiciones de hierro con grafito esferoidal (FE)6				
	2.2.1.	Fusión y tratamiento del metal base7				
	2.2.2.	Conteo Nodular7				
	2.2.3.	Transformación en estado sólido7				
	2.3.	Fundiciones esferoidales austemperadas (ADI)8				
	2.3.1.	Transformación ausferrítica9				
	2.3.2.	Variables del proceso térmico de austemperado10				
	2.4.	Acabado e integridad superficial11				
	2.4.1.	Mecanizado abrasivo: rectificado12				
	2.4.2.	Características de la muela13				
	2.4.3.	Formación de viruta				
	2.5.	Corrosión				
	2.5.1.	Proceso de corrosión electroquímica16				
	2.1.1.	Medición de la corrosión18				
	2.2.	Estado del arte22				
3.	OBJI	TIVOS				
4.	MET	ODOLOGÍA EXPERIMENTAL				
	4.1.	Obtención del material de partida25				
	4.2.	Tratamientos térmicos				
	4.3.	Técnicas de caracterización utilizadas26				
	4.3.1.	Caracterización previa del material de partida26				
	4.3.2.	Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)27				
	4.3.3.	Análisis por dispersión de energía de rayos X (EDX)28				
	4.3.4.	Tensiones residuales				

	4.3.5.	Medición de la rugosidad	30
	4.4.	Rectificado de probetas	30
	4.5.	Ensayos de corrosión	31
	4.5.1.	Diseño del dispositivo para el ensayo de inmersión.	31
	4.5.2.	Descripción de ensayo de inmersión	31
	4.5.3.	Descripción de los ensayos electroquímicos	35
	4.5.3.1	Resistencia a la polarización lineal	35
	4.5.3.2	2. Ensayo cronoamperométrico	36
5.	RES	ULTADOS Y DISCUSIÓN	38
	5.1.	Caracterización del Material	38
	5.2.	Ensayo de inmersión	39
	5.3.	Ensayos electroquímicos	49
	5.3.1.	Resistencia a la polarización lineal en testigos pre-corroídos	49
	5.3.2.	Resistencia a la polarización lineal en muestras planas	50
	5.3.3.	Ensayo cronoamperométrico	52
	5.4.	Modificaciones introducidas por el mecanizado	54
	5.4.1.	Rugosidad superficial.	54
	5.4.2.	Microdeformaciones	55
	5.4.3.	Tensiones residuales	56
	5.5.	Discusión de resultados	57
	5.5.1.	Efecto del mecanizado	57
	5.5.2.	Efecto de la microestructura	58
	5.5.3.	Efecto de las variables del mecanizado	59
6.	CON	ICLUSIONES Y TRABAJO FUTURO	63
	6.1.	Conclusiones	63
	6.2.	Líneas de trabajo futuro	63
7.	REFI	ERENCIAS	65

## RESUMEN

En los últimos años las fundiciones esferoidales austemperadas (ADI) se han convertido en un importante material estructural debido al amplio rango de propiedades mecánicas obtenibles por tratamiento térmico. Las ADI son fundiciones nodulares aleadas y tratadas térmicamente, lo cual le otorga una microestructura ausferrítica característica. Es habitual encontrar piezas que requieren una elevada exactitud dimensional, por lo cual se recurre a un mecanizado abrasivo. En diversas aplicaciones, las piezas se encuentran expuestas a ambientes corrosivos, por lo que es de suma importancia conocer su comportamiento en servicio.

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 con tres condiciones de corte. Se realizaron ensayos de 8, 16 y 24 días de inmersión en solución de 3,5% p/p NaCI. La reactividad superficial se evaluó mediante pérdida de espesor y ensayos electroquímicos cronoamperométricos y de resistencia a la polarización lineal. En la caracterización superficial de las muestras se utilizaron diversas técnicas, tales como DRX, 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, siendo más sensibles las de menor temperatura. Las diversas condiciones de corte empleadas influyen de diferente manera en la reactividad superficial en función de la microestructura y de la energía introducida. Por último, los ensayos electroquímicos subestiman la severidad del daño causado por la corrosión.

## **1. PLANTEO DEL PROBLEMA Y MOTIVACION**

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. Una correcta selección de las variables de rectificado puede llevar a mejoras en dicho comportamiento.

En diversas aplicaciones los componentes ADI se encuentran expuestos a diferentes ambientes corrosivos. La atmósfera marina e inmersión en soluciones acuosas que contengan cloruros son los ambientes más frecuentemente asociados a problemas de corrosión debido a la alta conductividad iónica.

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.

4

## 2. INTRODUCCIÓN

#### 2.1. Fundiciones de hierro

La fundición de hierro es uno de los materiales metálicos más utilizados por el hombre. Entre 1620 y 1850 se convirtió en el material ingenieril dominante, siendo posteriormente desplazado por el acero. En el último siglo, las fundiciones de hierro fueron desarrolladas industrialmente y en la actualidad, gracias a los avances en las técnicas de producción y control de las microestructuras, su uso es masivo y constituye un material competitivo frente a otros de reciente aparición.

Las fundiciones de hierro son aleaciones cuyos componentes principales son el hierro (Fe), el carbono (C) y el Silicio (Si). El contenido de C es mayor al 2.1%, y el de Si se encuentra en el rango de 1-3%. Además, es común agregarles aleantes, tales como Mn, Cu, Ni con el fin de favorecer el tratamiento del metal base y mejorar las propiedades. El grado de aleación, junto con el control del calor en el proceso de enfriamiento puede dar una amplia variedad de propiedades para diferentes grados de fundición.

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. Se pueden clasificar en hipoeutécticas (%CE<4.3), eutécticas (%CE=4.3) e hipereutécticas (%CE>4.3).

Dependiendo de la composición química y la velocidad de enfriamiento, las aleaciones pueden solidificar de acuerdo al diagrama de equilibrio Fe-C estable o metaestable.



Figura 2.1.1. Diagrama de fases Fe-C: — Estable, ----- Metaestable

Si la tasa de extracción de calor es alta, la solidificación ocurre según el diagrama metaestable. En este caso, el eutéctico que se forma es de austenita + cementita (ledeburita) y el material resultante se conoce como "fundición blanca". La cementita es un carburo de hierro (Fe<sub>3</sub>C), que le confiere a este material una elevada dureza y resistencia a la abrasión, pero también una alta fragilidad.

Si el enfriamiento se lleva a cabo con un régimen de extracción de calor bajo, la solidificación se produce según el diagrama estable, cuyo eutéctico está formado por austenita + grafito, y el material se denomina "fundición con grafito libre". Este grafito puede presentarse con morfologías laminar, vermicular o nodular (figura 2.1.2) [1].



Figura 2.1.2. Morfologías del grafito. a) Laminar, b) Vermicular, c) Nodular

La fundición con grafito laminar o "fundición gris" posee baja resistencia mecánica y ductilidad, ya que las láminas actúan como concentradores de tensiones. Sin embargo presenta buenas características de maquinabilidad, colabilidad y atenuación de vibraciones. [2]

La fundición vermicular presenta una resistencia a la tracción, ductilidad, resistencia a la fatiga, resistencia al impacto y propiedades térmicas superiores a las de una fundición laminar.

#### 2.2. Fundiciones de hierro con grafito esferoidal (FE)

En la fundición de hierro con grafito esferoidal, el grafito se presenta en forma de esferoides, llamados nódulos (figura 2.1.2-c). Estas fundiciones también son conocidas como fundiciones dúctiles y de alta resistencia porque poseen la mayor resistencia a la tracción y flexión, y una elevada ductilidad y tenacidad cuando se las compara con las fundiciones grises y vermiculares. Este incremento en las propiedades mecánicas se debe principalmente a que el grafito se encuentra en forma de esferas, por lo que el efecto concentrador de tensiones que genera es mucho menor que el producido por la morfología laminar o vermicular.

## 2.2.1. Fusión y tratamiento del metal base

Al comienzo del proceso de fundición el metal base está constituido por arrabio, chatarra de acero y fundentes. Luego, se agregan los elementos de aleación y se efectúa la operación de nodulización. La forma esferoidal se obtiene al adicionarle al fundido Mg, Ce o Ca, ya que promueven dicha morfología al solidificar. Finalmente, se lleva a cabo la etapa de inoculación con el objetivo de controlar el tamaño, la distribución y la morfología de la fase grafito y evitar la presencia de carburos eutécticos. Para ello, se agregan a la mezcla líquida aleaciones de ferrosilicio, u otros inoculantes, con el fin de proporcionar sitios heterogéneos de nucleación e incrementar el número de partículas de grafito.

## 2.2.2. Conteo Nodular

Las fundiciones esferoidales pueden presentar diferentes conteos nodulares, en general se miden como Nod/mm<sup>2</sup>. En el caso de las piezas más delgadas, 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 del C, desde y hacia las partículas de grafito, según el ciclo térmico que ocurra [3]. 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.

## 2.2.3. Transformación en estado sólido.

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 de la austenita 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.

## 2.3. Fundiciones esferoidales austemperadas (ADI).

Las ADI constituyen una variante de las FE con una microestructura característica que les confiere propiedades adecuadas para su utilización en diversas aplicaciones industriales. Entre estas propiedades destacan una buena resistencia a tracción, elevada ductilidad, elevada 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.

Las ADI han reemplazado en muchas aplicaciones al acero forjado, debido a su flexibilidad de diseño, sus propiedades de colabilidad, y a una alta relación resistenciapeso por su baja densidad. Es por ello que entre sus principales campos de aplicación se encuentra la industria automovilística, como por ejemplo, cigüeñales para motores, engranajes, partes de suspensión, etc. [4]

Estas propiedades son consecuencia de su microestructura característica que consiste en grafito esferoidal en una matriz de ferrita acicular y austenita sobresaturada de carbono (reactada) [5], a lo que comúnmente se refiere como microestructura "ausferrítica", pudiendo quedar también austenita (no reactada) (figura 2.3.1). Para conseguir esa microestructura particular, las fundiciones son llevadas 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: el tratamiento térmico de austemperado.



Figura 2.3.1. Microestructura ausferrítica característica de las ADI.[6]

La obtención de ADI consiste en someter a una FE a un ciclo térmico que involucra tres etapas [7] (figura 2.3.2):

 Austenizado: consiste en un calentamiento hasta temperaturas comprendidas en el rango de 815-925ºC y manteniendo a esa temperatura para obtener austenita con un contenido de C controlado y homogéneo.

- ii. Enfriamiento: hasta la temperatura de austemperado comprendida entre 230-400ºC, con suficiente rapidez para evitar la formación de microconstituyentes a temperaturas intermedias.
- iii. Austemperado: mantenimiento isotérmico a la temperatura indicada durante un tiempo suficiente para producir una matriz de ausferrita.



Figura 2.3.2. Diagrama esquemático del ciclo térmico de ADI

#### 2.3.1. Transformación ausferrítica.

La nucleación de la ausferrita ocurre principalmente en la interfaz entre los nódulos de grafito y la matriz metálica, y en los bordes de grano austeníticos; y prosigue dentro de la matriz. 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). El excedente de carbono es reyectado desde la ferrita que crece hacia la austenita circundante. El contenido de Silicio de estas fundiciones (1-3%) evita o retarda la formación de carburos. La austenita continúa enriqueciéndose en carbono hasta que el crecimiento de las agujas de ferrita se inhibe. A causa del incremento del contenido de carbono de la austenita, que puede alcanzar un valor del 2%, las curvas de avance de transformación TTT (Temperatura-Tiempo-Transformación) se desplazan hacia mayores tiempos y, a su vez, la austenita enriquecida se hace más estable deprimiendo la temperatura de inicio de la transformación martensítica hasta valores por debajo de la temperatura ambiente.

*Etapa 2*: Si el mantenimiento a la temperatura de austemperado se prolonga, la austenita enriquecida en carbono se descomponen en ferrita y carburos. Estos carburos son indeseables ya que causan la reducción de los valores de ductilidad y tenacidad.

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 reactada), 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 reactada, ni estabilizada por elementos de aleación, durante el enfriamiento desde la temperatura de austemperado. Su presencia disminuye la ductilidad y la resistencia al impacto. También es posible encontrar carburos, que suelen precipitar en las últimas regiones a solidificar, a causa de la microsegregación de aleantes.

La proporción de fases presentes depende de la composición química y el tratamiento térmico, haciendo que sea posible la producción de una familia de ADIs, con una amplia variedad de propiedades y aplicaciones. [8]

#### 2.3.2. Variables del proceso térmico de austemperado

La microestructura de la matriz depende tanto de la temperatura de austenizado como de la de austemperado. Si se eleva la temperatura de austenizado, se incrementa el contenido de carbono de la austenita generándose así la necesidad de una mayor reyección de carbono necesaria para la formación de la ferrita durante la etapa de austemperado. Por lo tanto, este aumento en la temperatura de austenizado 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 reactada, la cual transformará, total o parcialmente, en martensita durante el enfriamiento hasta la temperatura ambiente. Por otro lado, el tiempo de austenizado debe asegurar una total difusión del carbono para poder obtener una estructura homogénea. [9]

La temperatura y el tiempo de austemperado ejercen el mayor efecto sobre la microestructura de la matriz y las propiedades finales. 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. 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 [10]. Como resultado se obtiene una amplia gama de propiedades mecánicas que abarca el rango clasificado por la norma ASTM A897/A897M-06 (Tabla 2.1).

10

	Tensile	Yield	Flongation	Impact	Typical
GRADE	Strength	Strength	(%)	Energy (J)	Hardness
	(MPa)	a) (MPa)	(/		(HBW)
750-500-11	750	500	11	110	241-302
900-650-09	900	650	9	100	269-341
1050-750-07	1050	750	7	80	302-375
1200-850-04	1200	850	4	60	341-344
1400-1100-02	1400	1100	2	35	388-477
1600-1300-01	1600	1300	1	20	402-512

Tabla 2.1. Propiedades mecánicas según Norma ASTM A897/ A897 M-06

Por otro lado, el tiempo de austemperado debe ser el suficiente para completar la primera etapa y a la vez no permitir que comience la segunda. Dado que el propósito del tratamiento es producir una matriz totalmente ausferrítica, 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. Si el tiempo de austemperado es mucho mayor al necesario, podrá iniciarse la segunda etapa, precipitando el carbono en forma de carburos bainíticos. [11]

#### 2.4. Acabado e integridad superficial

El proceso de fabricación de un componente incide directamente en la calidad de las superficies y precisión de las dimensiones que se obtienen. Así, una pieza dada puede presentar diferentes propiedades superficiales si fue, por ejemplo colada o forjada. Cuando se fabrica un componente colado de FE, el tipo de molde y las características del proceso influyen en la calidad superficial, pero muchas veces es suficiente la terminación que se obtiene. Sin embargo, las dimensiones son importantes cuando determinan la efectividad del ajuste entre componentes durante su ensamble, la precisión en la ejecución de un procedimiento dado y sobre la vida útil de los productos; lo que se traduce en una mejor calidad del producto o proceso. Es casi imposible y muy costoso hacer partes con las dimensiones nominales exactas que se determinan en los diseños, planos y concepciones de producto. En su lugar, se admiten variaciones de las dimensiones, conocidas como tolerancias, que permiten obtener las dimensiones de las piezas a través de un tipo de mecanizado dado.

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 de una superficie, en tanto integridad superficial se refiere a las propiedades del material, como la resistencia a la fatiga y resistencia 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. [12]

#### 2.4.1. Mecanizado abrasivo: rectificado.

El rectificado es un proceso de mecanizado abrasivo que se utiliza para obtener geometrías con acabados superficiales muy precisos en materiales duros. Este proceso se realiza por la acción de una herramienta, llamada muela, que está formada por partículas de material de alta dureza y un aglutinante que las mantiene unidas. Estas partículas tienen una geometría irregular y filos orientados al azar, y su finalidad es arrancar virutas del componente.

Existen diferentes configuraciones de rectificado, cuyas principales diferencias radican en la geometría de la pieza, el tipo y longitud de contacto entre la pieza y la muela. Entre los procesos de rectificado con muela más comunes se encuentra el tangencial plano (figura2.4.1). En esta disposición la pieza corresponde a una superficie plana, y una muela se ubica en forma tangente. 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 2.4.1. Geometría de corte en rectificado: tangencial plano

## 2.4.2. Características de la muela

La muela es un cuerpo de revolución y es la herramienta utilizada en el proceso de rectificado. Está compuesta por partículas abrasivas, ligante y poros (figura 2.4.2). 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, aumenta la fuerza sobre los granos ocasionando su desprendimiento o fractura. De esta manera aparecen nuevos filos en la superficie. 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.

Las muelas se pueden clasificar por su dureza, dependiendo de la tenacidad del ligante. Se denominan duras las que poseen un ligante muy resistente y no permiten su fractura, siendo necesario un afilado o repasado para eliminar los granos gastados. Por su parte, las muelas blandas son las que presentan una pérdida excesiva de material, perdiendo su forma y requiriendo un afilado. En la práctica debe evitarse estas situaciones extremas, seleccionando la dureza de manera que la muela se autoafile adecuadamente, dejando desprender los granos desgastados y exponiendo granos nuevos. A su vez, un mismo ligante puede tener un comportamiento desde blando a duro de acuerdo a las características y valores que asuman otros factores que intervienen en el proceso.



Figura 2.4.2. Componentes de la muela de rectificado.

Los granos que componen la muela deben poseer la dureza necesaria para poder resistir el desgaste por el rozamiento con la pieza. A su vez, es importante la tenacidad que presentan, ya que pueden 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 (Al2O3) 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 desbarbado, 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.

#### 2.4.3. Formación de viruta.

A medida que ocurre el proceso de rectificado, en el que los granos abrasivos de la muela remueven material, 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).

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. [13-14]

Las operaciones de mecanizado producen una topografía superficial microgeométricamente irregular llamada rugosidad superficial. La rugosidad suele cuantificarse usualmente 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.

Por su parte, la temperatura generada durante el arranque de viruta, altera las propiedades de la superficie. El calentamiento produce expansión del material, que luego se contrae por el rápido enfriamiento. Como consecuencia se generan tensiones residuales y fisuras. Por otra parte, también pueden producirse precipitaciones y transformaciones de fase. [14]

Las tensiones residuales suelen definirse como aquellas tensiones que permanecen en el núcleo de un cuerpo cuando no se aplica ninguna fuerza externa. Pueden dividirse en dos grandes grupos, macro y micro tensiones, pudiendo hallarse ambas presentes al mismo tiempo. Las tensiones macroscópicas se extienden sobre distancias que son relativas al tamaño de grano del material y deforman uniformemente muchos cristales de la superficie. Por el contrario, el origen de las tensiones microscópicas resulta de las imperfecciones que presenta la red cristalina, están asociadas a deformaciones de tamaño inferior al tamaño de grano del material. [15]

En el proceso de corte abrasivo, la temperatura en la superficie puede ser muy alta, generando tensiones residuales de tracción durante el enfriamiento rápido al contraerse la zona calentada (efecto térmico). Las tensiones de tracción serán tanto más altas cuanto menor sea el espesor de viruta removido, es decir con baja profundidad y

14

avance y elevada velocidad de corte, condiciones que aumentan la generación de calor. A su vez, 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. Por otra parte, mayores tensiones residuales en piezas delgadas y alta relación longitud/espesor, generan mayor distorsión de la forma. [16]

En las inmediaciones de la zona atacada, la superficie de la pieza puede considerarse como un conjunto de varias capas que se extienden desde la atmósfera hacia el material base de la pieza. Esto se ilustra esquemáticamente en la figura 2.4.3 para un rectificado con fluido de corte.

Las dos capas superiores las constituyen el fluido de corte el aire en la atmosfera y el fluido de corte. Entre este último y el material base se ubica una capa formada por óxidos y contaminantes absorbidos desde el medio ambiente, que cubre total o parcialmente la superficie a mecanizar.



*Figura 2.4.3.* Interacción de las capas en la superficie de la pieza próxima a la zona de contacto.

Sobre una superficie recientemente rectificada, el espesor de la capa de óxidos es inferior a 0,1  $\mu$ m. En muchos casos, es posible que exista una capa de transición entre la capa de óxido y la capa fuertemente distorsionada de la operación de mecanizado anterior. En una superficie pulida, esta capa de transición, se conoce como capa Beilby y consiste en óxidos y material fuertemente distorsionado. El espesor de la capa Beilby y de la capa fuertemente distorsionada ubicada inmediatamente por debajo de ésta 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. [13]

#### 2.5. Corrosión

La corrosión de metales es un proceso químico o electroquímico en el cual los átomos superficiales de un metal sólido reaccionan con una sustancia en contacto con la superficie expuesta. Usualmente el medio corrosivo es una sustancia liquida, pero gases y hasta sólidos pueden actuar como medio corrosivo.

Los daños causados por medios físicos no se denominan corrosión, sino erosión, abrasión o desgaste. 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 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. [17]

#### 2.5.1. Proceso de 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 donde las condiciones permiten el flujo de electricidad.

Para que el flujo de energía pueda tener lugar, un conductor húmedo o un electrólito deben estar presentes. 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.

La electricidad pasa de una zona negativa a una zona positiva a través del electrolito. Para la corrosión que se producen 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. [17]

Si un metal es sumergido en solución de sus propios iones ocurrirá alguna de las dos situaciones siguientes:

 a) Reacción de reducción: los iones tenderá a depositarse desde la solución y el metal tomará un potencial positivo respecto de ella. Esto se representa por la expresión M<sup>+n</sup> + ne<sup>-</sup> → M b) Reacción de oxidación: el metal tenderá a disolverse y pasar a la solución como iones, tomando el metal un potencial negativo respecto de la misma. Esto se representa a través de la expresión  $M \rightarrow M^{+n} + ne^{-1}$ 

Tratándose de partículas cargadas el pasaje de cargas hacia uno y otro lado de la interfase metal-solución creará una diferencia de potencial que al ir aumentando se irá oponiendo al pasaje de nuevas cargas. 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 interfase, llegándose a una situación de equilibrio. (Ecuación 2.1), a partir de la cual la velocidad de reacción de izquierda a derecha será igual a la de la reacción de derecha a izquierda.

$$M^{+n} + ne^{-} \leftrightarrow M$$
 (2.1)

En este sistema toda la diferencia de potencial del electrodo estará concentrada en la interfase metal/electrolito. 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 hidrogeno como electrodo estándar de referencia. Por convención se le asigna a este electrodo un potencial de 0,0 Volts. 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 electrodo y se simbolizan E<sup>o</sup>. 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 +0,2415V frente al electrodo estándar de hidrógeno.

Así se define el potencial de equilibrio de las hemirreacciones,  $E_{eq}$ , como el potencial al cual las velocidades de las reacciones de la ecuación (2.1) son iguales para las dos direcciones, por lo que no existirá una producción neta de ningún producto. Si se aplica al sistema un potencial por encima del potencial de equilibrio ( $E>E_{eq}$ ), el sistema reaccionará aumentando la producción de iones  $M^{n+}$  en solución, disolviendo el metal. Para valores inferiores al potencial de equilibrio ( $E < E_{eq}$ ) la reacción se desplazará hacia la derecha (en el sentido de la reducción), siendo estable la forma metálica. Para los procesos controlados por transferencia de carga a altos sobrepotenciales respecto del potencial de equilibrio  $E_{eq}$ , existe una relación lineal entre el potencial y el logaritmo de la corriente o densidad de corriente (corriente por unidad de área). La relación entre el sobrepotencial y la densidad de corriente se puede aproximar con la ecuación de Tafel ( $n = a + b.\log i$ ) si se grafica un esquema donde la densidad de corriente esta en escala

logarítmica, y donde todas las corrientes independientemente de su signo se grafican en el mismo cuadrante (figura 2.5.1). Este tipo de diagrama se denomina, diagrama de Evans. En él se muestran los potenciales de equilibrio de cada una de las reacciones involucradas, con su correspondiente densidad de corriente de intercambio (i<sub>0</sub>). La pendiente de dicha relación lineal entre el potencial y el logaritmo de la corriente, es un parámetro cinético y se denomina pendiente de Tafel (*b*).



Figura 2.5.1 Hemirreacciones anódica y catódica

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 2.5.2). 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 interfase, la corriente anódica debe ser igual a la catódica. Esto ocurre en el denominado potencial de corrosión (o potencial mixto). 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. [18]

#### 2.1.1. 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. Para realizar dicha evaluación es necesario determinar la velocidad de corrosión, la cual es una medida del grado de afectación del metal debida a las reacciones de corrosión. 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



Densidad de corriente Figura 2.5.2. Polarización de hemirreacciones.

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 algunas desventajas ya que en algunas ocasiones no simulan de manera exacta el ambiente y las condiciones de operación del sistema real. [17]

#### Método de pérdida de peso

Este método 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 muestreos. 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 removidas 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 densiad 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.

#### Método electroquímico: Curvas de polarización.

La velocidad de corrosión de un sistema se puede obtener de las curvas de polarización, ya que la densidad de corriente es proporcional a la velocidad de corrosion. En el potencial de corrosión no hay flujo neto de corriente, pero si ahora se polariza el metal (desplazamiento en el potencial de electrodo), circulará una corriente en alguna dirección (catódica o anódica). Para que circule una corriente externamente se necesita utilizar un electrodo auxiliar o contraelectrodo y para la medición del potencial, un electrodo de referencia (figura 2.5.3). Por lo tanto, las curvas de polarización son relaciones E (potencial) vs I (corriente), de cada una de las reacciones electroquímicas que lo componen. Dichas curvas se pueden determinar de dos formas: aplicando una corriente y midiendo la variación del potencial (curvas galvanostáticas o galvanodinámicas, dependiendo de si la corriente se mantiene constante o se varía mediante una rampa con endiente constante), o aplicando un potencial y midiendo la variación de la corriente se mantienes).

Para determinar las curvas potenciostáticas se requiere de un circuito electrónico que mantenga el potencial constante y tenga una velocidad de respuesta suficientemente grande. Con el circuito potenciométrico se fija el potencial deseado entre el electrodo de trabajo (W) y el electrodo de referencia (Ref) y cualquier diferencia que surja es detectada como una señal de error por el controlador, que rápidamente ajusta la corriente que circula entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo (Aux) hasta que la seña de error es reducida.

20



Figura 2.5.3. Diagrama de un potenciostato

Una de las aplicaciones de las curvas de polarización es la medición de la Resistencia a la Polarización Lineal. En dicha técnica se aplica una pequeña polarización de forma tal de no perturbar el sistema, es decir, se aplica una variación en el potencial de 10 a 15 mV respecto del potencial de corrosión, ya sea anódica o catódica, y se mide la variación en la corriente resultante. Se define como resistencia de polarización (Rp) a la pendiente de la curva de polarización al potencial de corrosión (figura 2.5.4).



*Figura 2.5.4.* Curva experimental en trazo continuo correspondiente a la resultante de los procesos anódico y catódico.

Una vez obtenido el valor de Rp, se utiliza la ecuación de Stern-Geary para calcular la velocidad de corrosión:

$$i_{corr} = B/Rp \tag{2.2}$$

$$B = \frac{(b_a b_c)}{[2.303(b_a + b_c)]}$$
(2.3)

donde ba y bc son las pendientes de Tafel anódica y catódica, respectivamente.

La resistencia a la polarización lineal es una técnica no destructiva y que permite obtener la velocidad de corrosión instantánea, que además presenta la ventaja de poder seguir el procso on-line, lo que es de gran utilidad en ensayos de inmersión de larga duración o para monitoreo en planta. [18]

#### 2.2. Estado del arte

La excelente combinación de características que ofrecen las ADI ha abierto nuevos horizontes para la fundición de hierro. Estas han reemplazado piezas fundidas y piezas forjadas de acero en muchas aplicaciones de ingeniería, con considerables ventajas económicas. Gracias a la extensa investigación realizada modificando los tratamientos térmicos, en los últimos años se han abierto aún más oportunidades para que este material pueda adquirir mejores combinaciones de resistencia, ductilidad, dureza, resistencia al desgaste, así como la maquinabilidad.

Un componente mecánico en servicio puede estar expuesto a ambientes muy diversos. La situación más habitual es la exposición atmosférica, aunque la agresividad es dependiente de la ubicación (atmósfera rural, marina, industrial, etc.). La atmósfera marina e inmersión en soluciones acuosas que contengan cloruros son los ambientes más frecuentemente asociados a problemas de corrosión debido a la alta conductividad iónica.

Los conocimientos sobre corrosión de FE son escasos y a menudo, contradictorios. Según la información presente en manuales [19], la matriz ferrítica es la menos resistente y los nódulos de grafito presentan la mayor resistencia a la corrosión. Las ADI presentan un mecanismo de ataque particular que progresa sub-superficialmente disolviendo preferencialmente la fase ferrita. Por ello, se considera que las microestructuras con mayor porcentaje de fase austenítica otorgan una mayor resistencia a la corrosión [20].

La información recopilada sobre la influencia de la microestructura de las ADI también es contradictoria. Autores que compararon la resistencia a la corrosión de muestras austemperadas a 300 y 350°C en solución de 0,5M NaCl, utilizando ensayos de pérdida de peso, encontraron que las tasas de corrosión son mayores para las ADI de alta temperatura [21]. Contrariamente, otros investigadores [22], realizaron un estudio electroquímico en ADI austemperadas a 280 y 430 °C, reportando una mayor resistencia a la corrosión por parte de las ADI de alta temperatura. Esto se debería a que poseen agujas de ferrita más gruesas y por lo tanto menor cantidad de interfases austenita-ferrita. Según éstos la resistencia a la corrosión también aumenta con el contenido de ferrita y disminuye con el contenido de C en la austenita.

Respecto del conteo nodular, la bibliografía consultada indica que el mismo guarda relación con la resistencia a la corrosión. Estudios electroquímicos realizados sobre ADI aleadas con Ni, en una solución 3,5% NaCl, con conteos nodulares de 85 y 105 Nod/mm2, revelan que la resistencia disminuye al aumentar el conteo nodular [20]. Los autores atribuyen este comportamiento a un efecto galvánico entre la matriz, que se comporta como ánodo, y el grafito nodular, como cátodo. Asimismo, dicho efecto galvánico entre la matriz y los nódulos de grafito fue señalado por varios autores, reportando una disolución preferencial de la ferrita alrededor de los nódulos de grafito, creando picaduras ("pits") generadoras de fisuras alrededor de los nódulos [23-25].

Por último, debe tenerse en cuenta un factor relacionado con la preparación superficial. El mismo corresponde a un incremento de la reactividad por acumulación de energía de deformación. Este fenómeno es llamado comúnmente "efecto mecano-químico o mecano-electroquímico". Puede estar presente en superficies de piezas que fueron sometidas a tratamientos térmicos de temple, mecanizado, arenado, etc, ya que en la superficie se inducen tensiones residuales y/o deformaciones [26-27]. Según [27], a acumulación de energía de deformación causada por los tratamientos térmicos y el "blasting" realizado sobre la superficie disminuyen la resistencia a la corrosión [27]. Esto se relaciona con el aumento de la densidad de dislocaciones, la variación de la orientación de los planos cristalográficos y la distribución de las fases, factores que inciden en la reactividad electroquímica de las superficies.

En base a los trabajos citados se puede considerar que las características que afectan la resistencia a la corrosión en ADI no se encuentran debidamente clarificadas aún, dado que existen discrepancias en la literatura.

En base a estos antecedentes puede plantearse la siguiente hipótesis: La resistencia a la corrosión de las FE austemperadas es dependiente de la microestructura y de las condiciones de mecanizado empleadas, pudiendo incrementarse considerablemente la tasa de degradación si no se utilizan condiciones de corte de baja energía.

23

## 3. OBJETIVOS

En base a la problemática planteada y los antecedentes recabados se abordan los siguientes objetivos:

El objetivo general de este proyecto 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, sobre la resistencia a la corrosión de ADI.

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

- Evaluar el efecto de las modificaciones superficiales introducidas por rectificado sobre la resistencia a la corrosión en muestras austemperadas a 280ºC y 360ºC.
- Comparar resultados obtenidos por métodos electroquímicos con los provenientes de ensayos de inmersión.

24

# 4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

## 4.1. Obtención del material de partida

La fundición de hierro con grafito esferoidal (FE) utilizada fue obtenida por colada en la Planta Piloto del INTEMA, 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 13 mm (ASTM A395). El material colado, se seccionó mediante aserrado mecánico y limado para obtener las probetas prismáticas de dimensiones 100x13x2 mm, como muestra la figura 4.1.1



Figura 4.1.1. Probetas prismáticas 100x13x2 mm

## 4.2. Tratamientos térmicos

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

Primero se llevó a cabo el austenizado de todas las muestras en dos grupos. El mismo consistió en un calentamiento a 900°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 respetivamente donde permanecieron por 45 minutos para finalmente enfriarse al aire. Los grupos de muestras se identificaron como ADI280 y ADI360 en función de la temperatura de austemperado (figura 4.2.1).



Figura 4.2.1 Ciclos térmicos empleados para obtener ADI.

## 4.3. Técnicas de caracterización utilizadas

## 4.3.1. Caracterización previa del material de partida

La composición química (% peso) fue determinada mediante Espectrometría de emisión óptica con excitación por chispa.

El análisis metalográfico se realizó en porciones de las probetas seccionadas e incluidas en bakelita para facilitar su manipulación. Las superficies se desbastaron con lijas al agua y se pulieron a espejo con paño, utilizando como abrasivo una suspensión de partículas de alúmina en agua.

Las diferentes microestructuras obtenidas en bruto de colada y luego del tratamiento térmico de austemperado fueron reveladas con Nital al 2% y observadas en el microscopio óptico. El conteo nodular se determinó a partir de imágenes digitales empleando el software libre de análisis de imágenes ImageJ 1.46r. [28]

Se determinó la cantidad de fases presentes en las muestras austemperadas, por medio de difracción de rayos X. Para ello se obtuvieron patrones de difracción empleando un difractómetro marca PANalytical X'Pert PRO perteneciente a la División Cerámicos del INTEMA. El equipo cuenta con una fuente de rayos X que emite una radiación K $\alpha$  de Cu con una longitud de onda ( $\lambda$ ) promedio de 1,5418 Å y un monocromador de grafito, que permite mejorar la calidad del rayo difractado, mediante la reducción del fondo y la filtración de la fluorescencia propia de los materiales ferrosos. Los parámetros de medición empleados fueron: 30°<20<65°, tensión de 40 kV y corriente de 40mA.

Midiendo los ángulos 20 a los que se producen los picos de reflexión se puede determinar a cual 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 Powder Cell2.3 [29], 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 (<u>http://www.icdd.com/</u>) permiten calcular cambios producidos en los parámetros de la red cristalina. La profundidad analizada por esta técnica oscila alrededor de 5 µm en aleaciones base hierro, dependiendo de los ángulos de incidencia y reflexión.

A su vez, se determinó la cantidad de carbono disuelto en la austenita (CY%) utilizando la siguiente expresión que la relaciona con el parámetro de red  $a_{\gamma}$ . [30]

$$a_{\gamma}=3,555+0,044*C_{\gamma}\%$$
 (4.1)

#### 4.3.2. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Se obtuvieron micrografías de alta resolución empleando un microscopio electrónico de barrido marca Jeol JSM-6460LV equipado con detectores para electrones secundarios y reflejados, al cual se encuentra adosada una Sonda EDS EDAX Genesis XM4-Sys60.

La interacción de los electrones con la materia genera una gran cantidad de señales tal como se ve en la Figura 4.3.1



*Figura 4.3.1.* Tipo de radiación utilizada en SEM y profundidad de la región sub-superficial de donde se obtiene la información (referencia).

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. 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.

#### 4.3.3. Análisis por dispersión de energía de rayos X (EDX)

El EDX (Energy Dispersive X-Ray) es una técnica analítica que utilizada en conjunto con el SEM permite conocer los elementos que componen la muestra en cuestión. 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 µm por debajo de la superficie, con el EDX no se analiza exactamente la imagen que se ve mediante SEM.

Cada material emite rayos-X con una energía característica, de esta manera es posible determinar la composición elemental. [31]

#### 4.3.4. Tensiones residuales

Se determinaron las tensiones residuales de las distintas superficies mediante el método del sen<sup>2</sup> $\psi$ , para un estado biaxial de tensiones. 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. Las mediciones se realizaron por medio de la técnica de difracción de rayos X para el pico de difracción (211).

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. [15]

Para realizar la medición se define un sistema de coordenadas S<sub>i</sub> asociado a la probeta y un sistema de coordenadas L<sub>i</sub> asociado al sistema de medición, como muestra la figura 4.3.2

El sistema S<sub>i</sub> se define de modo que el eje S<sub>3</sub> coincida con la normal a la superficie de la probeta, mientras que el sistema L<sub>i</sub> se define de modo que el eje L<sub>3</sub> 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 Li respecto a la normal a su superficie (eje S<sub>3</sub>). El ángulo  $\psi$  indica la inclinación del plano de difracción respecto a la normal a la superficie de la probeta, como muestra la figura 4.3.3



*Figura 4.3.2.* Relaciones entre los sistemas de coordenadas de la probeta (Si) y del sistema de medición (Li).



*Figura 4.3.3. Definición del ángulo*  $\psi$ *.* 

Se empleó el difractómetro marca PANalytical X'Pert PRO descripto en el punto 4.3.1 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 20 desde 78º hasta 86º, en pasos de 0,05º y con una velocidad de 5 s/paso. Los ángulos de inclinación  $\psi$  utilizados fueron: 0º, 16,16º, 23,19º, 28,83º, 33,83º, 38,50º. 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 (d0) 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 en la bibliografía [32]. En la figura 4.3.4 se presenta un ejemplo del resultado de tensiones residuales arrojado por el software Xpert.



Figura 4.3.4. Resultado de tensiones residuales arrojado por el software Xpert.

#### 4.3.5. Medición de la rugosidad

Los valores de rugosidad superficial normalizados se obtuvieron empleando un rugosímetro de contacto Surtronic 3+. Las mediciones se realizaron sobre las superficies mecanizadas en dirección transversal a las huellas del mecanizado, para las tres condiciones de rectificado empleadas. 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.

#### 4.4. Rectificado de probetas

Las muestras de ADI fueron pulidas empleando papel lija de SiC con granulometría 220 y posteriormente una de sus caras fue rectificada. Para ello, se utilizó una rectificadora tangencial plana equipada con una muela estándar de denominación IC36/46I/J5V9, recomendada para fundiciones de hierro y se utilizó aceite soluble (5%) como fluido refrigerante. Se realizaron rectificados con tres condiciones de corte diferentes para cada temperatura de austemperado. Las condiciones de corte utilizadas se presentan en la tabla 4.1.

Nombre de ensayo	Velocidad de corte	Avance longitudinal	Profundidad de
	(m/s)	(m/min)	penetración (µm)
Rect 1	30	28	30
Rect 2	30	16	30
Rect 3	20	28	30

 Tabla 4.1. Condiciones de corte utilizadas para cada condición de rectificado.

#### 4.5. Ensayos de corrosión.

Se llevaron a cabo ensayos de inmersión y ensayos electroquímicos sobre las superficies pulidas y rectificadas.

#### 4.5.1. Diseño del dispositivo para el ensayo de inmersión.

Para realizar los ensayos de inmersión fue necesario el diseño y fabricación de un dispositivo (figura 4.5.1). Se utilizó un recipiente principal de 5 litros de capacidad, que fue diseñado con renovación continua de la solución. El caudal de renovación fue de 0,5 litros por día. Esto fue posible mediante la implementación de un goteo de solución y una descarga que permitió mantener el nivel de líquido constante. 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 el receptáculo inferior.

En la parte inferior del dispositivo se incluyó un segundo recipiente (filtrodecantador) de menor tamaño que permitió albergar el material desprendido por corrosión. Este recipiente, además, contenía una bomba de recirculación, cuya función fue filtrar la solución constantemente, manteniendo baja la concentración de óxidos para evitar cambios significativos en el pH de la solución. El mismo, fue medido en el transcurso del ensayo.

## 4.5.2. Descripción de ensayo de inmersión

El ensayo de inmersión consistió en mantener muestras planas y electrodos testigos, sumergidos en una solución 3,5 % p/p NaCl durante diferentes períodos de tiempo: 8, 16 y 24 días.



Figura 4.5.1. Dispositivo para ensayo de inmersión

#### • Probetas planas incluidas

Las probetas prismáticas de 100x13x2 mm, rectificadas en una de sus caras, se fraccionaron a dimensiones de 15x13x2 mm (figura 4.5.2-a). Con el fin de no introducir cambios en la microestructura y cuidar la integridad de la superficie rectificada el corte se realizó en forma manual con sierra, cuidando de no generar un calor excesivo para evitar alterar las características de las superficies. Luego, fueron colocadas en un soporte plástico, que fue rellenado con resina epoxi dejando expuesta el 50% de su superficie como muestra la figura 4.5.2-b). La resina se colocó con una jeringa, evitando el contacto con las superficies de las muestras que quedarían expuestas a la solución.



Figura 4.5.2 a) Corte; b) Inclusión de muestras.

Luego se realizó un pequeño agujero sobre el soporte de las muestras para poder sujetar las probetas en forma vertical. Las mismas fueron suspendidas de aros de aluminio de manera equiespaciadas, a distintas profundidades por debajo de la superficie del líquido. Se utilizaron tres aros de aluminio, cada cual contenía las muestras correspondientes a cada período de tiempo. De esta manera, se facilitó la extracción de muestras y continuidad del ensayo.

Al finalizar cada período de tiempo de permanencia se extrajeron tres muestras de cada condición de rectificado y tipo de microestructura. Las superficies 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 (figura 4.5.3) y cortadas en forma longitudinal, siendo una de las partes de mayor tamaño. Las partes de menor tamaño fueron incluidas en bakelita dejando expuesta la superficie cortada. Se dispusieron en grupos empleando un dispositivo posicionador que permitía ubicar las caras rectificadas a 90° de la superficie, con el fin de minimizar el error en las etapas de medición posteriores. Las partes de mayor tamaño, fueron limpiadas mecánicamente con proyección de micropartículas de SiC (Dry Blasting) y luego incluidas en bakelita empleando el mismo dispositivo posicionador. 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 4.5.3. Procedimiento para inclusión de muestras corroídas

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. Las imágenes se procesaron empleando el software libre Gimp2 y se unieron continuamente de manera de armar el perfil completo. Se utilizó la superficie de la zona protegida por la resina epoxi, para trazar una línea de referencia y, a partir de esta, poder medir la profundidad de la zona atacada por corrosión. La medición se realizó sobre el promedio de picos y valles como esquematiza la figura 4.5.4



Figura 4.5.4. Profundidad de ataque promedio.

#### • Electrodos testigos

Los electrodos testigos del ensayo de inmersión se fabricaron seccionando probetas prismáticas a dimensiones de 8x8 mm y desbastando los bordes para obtener una superficie circular. El área de cada disco se obtuvo empleando el software Gimp2 sobre imágenes digitales de elevada resolución obtenidas por escaneo. Los discos se incluyeron con resina epoxi en caños de PVC con un contacto eléctrico (figura 4.5.5). Los electrodos se sujetaron de la tapa del dispositivo de inmersión y al finalizar cada período de tiempo se analizaron por métodos electroquímicos (ver sección 4.5.3) y se volvieron a sumergir en al dispositivo del ensayo de inmersión.



Figura 4.5.5. Electrodo testigo.

## 4.5.3. Descripción de los ensayos electroquímicos.

Sobre los electrodos testigos del ensayo de inmersión y muestras planas (superficies pulidas y las rectificadas) se realizaron ensayos electroquímicos, utilizando un equipo Voltalab 21 con software para electroquímica Voltamaster 4.

## 4.5.3.1. Resistencia a la polarización lineal.

Para las mediciones sobre las muestras planas se empleó una celda de tres electrodos y se utilizó solución 3,5% p/p NaCl. Se utilizó un Electrodo de Calomel Saturado como referencia (ECS) y uno de platino en forma de espiral como contraelectrodo. La celda está diseñada para ensayar una zona específica de una probeta plana, correspondiente a 0,5 cm<sup>2</sup>, sin alterar el resto de la superficie (figura 4.5.6-a). Esta configuración permitió realizar varias mediciones independientes sobre una misma muestra. Los electrodos testigos pre-corroídos se conectaron al equipo de medición Voltalab formando una celda de tres electrodos, pero sumergiendo los mismos en un recipiente de vidrio.

Se determinaron los potenciales de corrosión y la resistencia a la polarización lineal (Rp) sobre electrodos testigos del ensayo de inmersión pre-corroídos y sobre superficies

pulidas y rectificadas sin pre-corrosión. Para ello se aplicó un barrido de potencial desde -15mV a +15mV, respecto del potencial de corrosión, con una velocidad de barrido de 0,5 mV/s. El valor de Rp fue obtenido de la pendiente de la curva Potencial-Densidad de corriente, quedando Rp expresada en unidades de  $\Omega$ .cm<sup>2</sup>. El potencial de corrosión (Ecorr) se midió previo al trazado de la resistencia a la polarización y se aplicó el siguiente criterio para considerar una condición pseudo-estacionaria:

$$\frac{\Delta E_{corr}}{t} < 0.1 \cdot \frac{30mV}{60 s} \tag{4.2}$$

El valor de 30 mV corresponde al intervalo de potencial barrido seleccionado para realizar la medición de Rp, y los 60 s corresponden a tiempo en que se realiza dicho barrido de potencial, el cual se calcula a partir de la velocidad de barrido. Con la implementación del criterio para seleccionar el potencial de corrosión (Ecorr) las muestras se mantuvieron hasta 50 minutos al potencial de circuito abierto.

#### 4.5.3.2. Ensayo cronoamperométrico.

Se realizó un ensayo de disolución acelerada aplicando un potencial constante de +800 mV respecto del potencial de corrosión durante 20 minutos.

Se evaluó la pérdida de material (micrones) utilizando la ecuación (4.3), donde *a* es la masa atómica, *n* el número de equivalentes, *D* la densidad del material y  $Q_{20min}$  es la densidad de carga en microCoulombs/cm<sup>2</sup> obtenida a partir de la integral de la curva de densidad de corriente (i) vs tiempo (t). Con el fin de comparar los resultados de pérdida de material obtenidos por la ecuación (4.3), las muestras ensayadas fueron observadas en el microscopio óptico. Para ello, las probetas fueron seccionadas e incluidas en bakelita como indica la figura 4.5.6-b. Las inclusiones fueron desbastadas con papel de lija y paño húmedo con solución de alúmina. Por último, se tomaron fotografías continuas del perfil y se utilizó la superficie que no fue atacada como referencia para calcular la pérdida de material.

$$e \ [\mu m] = 3,27 \ \frac{a.Q_{20min}}{n.D}$$
 (4.3)



*Figura 4.5.6.* a) Celda de tres electrodos para ensayos electroquímicos, b) Muestras ensayadas en celda de tres electrodos, cortadas e incluidas.

# 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

## 5.1. Caracterización del Material

La composición química de la colada resultó:

%C	%Si	%Cu	%Ni	%Mn	%Mg	%P	%S	%Ce	%Ti	%Mo	%Fe
3,3	3,56	0,64	0,5	0,12	0,04	0,03	0,01	0,01	0,01	0,01	91,77

El carbono equivalente resultó ligeramente hipereutéctico (>4,3 %CE), siendo:

CE= %C + 0,33(%Si + %P) = 4,48

La matriz metálica obtenida en estado bruto de colada consistió en perlita y ferrita en ojo de buey. La cantidad relativa fue de aproximadamente 70% de perlita. El conteo nodular que se obtuvo corresponde a 150 Nod/mm<sup>2</sup>.

Luego de realizar los tratamientos térmicos de austemperado, se obtuvieron matrices metálicas completamente ausferríticas. En la figura 5.1.1 se presentan imágenes de la matriz metálica obtenidas con SEM. En ellas puede observarse las microestructuras correspondientes a las muestras austemperadas a 280 °C (ADI280) y 360 °C (ADI360). La microestructura de ADI280 presenta agujas de ferrita más finas que la ADI360, producto del mayor subenfriamiento.



Figura 5.1.1. Imágenes de SEM. a) ADI 280; b) ADI 360

En la tabla 5.1 se presentan la cantidad de fases presentes en las ADI280 y ADI360. Puede observarse que las ADI360 presentan mayor cantidad relativa de austenita, y a la vez, ésta contiene mayor porcentaje de Carbono. 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.

Propiedad	ADI280	ADI360
Dureza (HRC)	43 ± 1	$34,5 \pm 0,5$
Cantidad de Austenita (%)	19,5 ± 2,5	27,2 ± 0,1
C en la austenita (%)	0,169 ± 0,001	0,174 ± 0,003

Tabla 5.1. Cantidad porcentual de fases en la matriz metálica.

## 5.2. Ensayo de inmersión

En la figura 5.2.1 se presenta un grupo de muestras inmersas en solución de cloruro de sodio durante el periodo de 8 días. Puede observarse que la acumulación de productos de corrosión es mayor en las caras rectificadas que en las caras pulidas.



Figura 5.2.1. Muestras inmersas durante 8 días en solución 3,5 % p/p NaCl.

Las muestras fueron desmontadas de la inclusión, cortadas longitudinalmente y una de las partes fue incluida en bakelita, dejando expuesta la superficie cortada. Al observar las muestras en el microscopio, se notó que no toda la matriz metálica se disuelve (figura 5.2.2-a y c). Trabajos previos realizados en INTEMA [33] revelaron que 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 (figura 5.2.2-d). 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 [34]. 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 (sección 4.5.2, figura 4.5.3).

Las figuras 5.2.2 a) y b) exhiben la diferencia existente entre los perfiles de una misma muestra antes y después de realizar el "blasting".



**Figura 5.2.2.** Micrografías superficie rectificada ADI280. a) Antes de realizar el "blasting"; b) Después del "blastingo; c) Disolución preferencial de la ferrita antes del "blasting" d) Disolución preferencia alrededor de nódulos de grafito antes del "blasting".

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 5.2.3 se presentan dos 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 5.2.3. Difractogramas de la superficie corroída y sin corroer.* 

La figura 5.2.4. muestra un análisis químico de línea realizado con la técnica de EDS pasando a través de un nódulo (máximo en la concentración de Carbono). Sobre el barrido realizado, se puede observar cómo disminuye la concentración de Hierro y la de Oxigeno aumenta, desde el interior hacia la superficie de la capa porosa. La presencia de oxigeno dentro de la zona afectada por corrosión, indica que los óxidos también se forman en la sub-superficie, quedando atrapados allí.



Figura 5.2.4. Microanálisis químico por EDS desde la zona no afectada hasta la capa porosa

Tras ser limpiadas mecánicamente con proyección de micropartículas, se pudo observar macroscópicamente que las muestras rectificadas presentaron una superficie notoriamente más irregular que las superficies pulidas, figura 5.2.5. La parte superior corresponde a la superficie que estuvo en contacto con la solución de cloruro de sodio, mientras que la parte inferior permaneció incluida en resina.



**Figura 5.2.5.** Superficies pulidas y mecanizadas luego del Blasting. a)ADI 280 y ADI360 pulidas; b) ADI280 rectificadus; c)ADI360 rectificadas.

La figura 5.2.6 esquematiza el procesamiento realizado con las imágenes digitales para medir la pérdida de espesor en cada una de las muestras. Una vez obtenidas las imágenes (figura 5.2.6-a), se unieron superponiendo las zonas análogas para componer una imagen completa. A partir de ella, se utilizó la superficie protegida por la resina epoxi como línea de referencia, como muestra la ampliación en la figura 4.2.6-b. Las imágenes se convirtieron a blanco y negro, se eliminaron los nódulos manualmente, obteniendo el perfil atacado (figura 4.2.6-c). Por último, esta imagen se procesó con el software Image J, obteniendo el área de la silueta negra, que fue dividida por la longitud de la misma, para obtener el promedio de la pérdida de espesor. El error en la medición realizada con el software se determinó por comparaciones con patrones siendo inferior 5%.

La figura 5.2.6 corresponde al corte transversal de una muestra ADI280. En las imágenes se puede 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.



**Figura 5.2.6.** Procesamiento de imágenes. a) Imágenes obtenidas a partir del microscopio, b) perfil completo, imágenes unidas consecutivamente, c) Perfil atacado en blanco y negro correspondiente a la cara rectificada.

En las figuras 5.2.7 a 5.2.9 se presentan los valores promedio de pérdida de espesor y su dispersión, para las superficies pulidas y rectificadas que permanecieron sumergidas durante períodos de 8, 16 y 24 días en solución 3,5 % p/p de NaCl. Cada figura representa un conjunto de condiciones de corte utilizadas en el mecanizado de las muestras, es decir, las tres condiciones de corte empleadas.



**<u>Rectificado 1</u>**: V corte 30 m/s, V avance 28 m/min, P 30  $\mu$ m



Figura 5.2.7. Pérdida de espesor en ensayo de inmersión para RECTIFICADO 1



**<u>Rectificado 2</u>**: V corte 30 m/s, V avance 16 m/min, P 30 μm.



Figura 5.2.8. Pérdida de espesor en ensayo de inmersión para RECTIFICADO 2



**<u>Rectificado 3</u>**: V corte 20 m/s, V avance 28 m/min, P 30  $\mu$ m



Figura 5.2.9. Pérdida de espesor en ensayo de inmersión para RECTIFICADO 3

Los resultados presentados en los gráficos concuerdan con las apreciaciones realizadas mediante observación macroscópica (figura 5.2.5), donde las superficies rectificadas mostraban menor resistencia a la corrosión. La pérdida de material en las superficies pulidas es inferior a las superficies rectificadas para las tres condiciones de mecanizado.

En la figura 5.2.10 se representan las velocidades de corrosión promedio de las caras pulidas, calculadas a partir de la pérdida de espesor del ensayo de inmersión. Puede observarse que la velocidad permanece prácticamente constante en el tiempo, siendo su valor inferior a 0,6 mm/año.

Al analizar el efecto de la microestructura en la resistencia a la corrosión para las superficies pulidas no se observa una diferencia notoria. Si bien las ADI280 presentan mayor pérdida de material, los valores son muy similares, y sobre final del ensayo, se asemejan aún más.



Figura 5.2.10. Velocidad de corrosión promedio para caras pulidas en ensayo de inmersión.

En la figura 5.2.11 se exhiben las velocidades de corrosión para las dos microestructuras ADI y las tres condiciones de rectificado. Se incorporan además, las velocidades promedio de las caras pulidas a fines comparativos. Observando la figura 5.2.11, 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 avance el proceso de corrosión las velocidades disminuyen.



*Figura 5.2.11*. Velocidades de corrosión promedio para superficies pulidas y rectificadas bajos las tres condiciones de corte.

Cuando se analiza las velocidades de corrosión promedio de las superficies mecanizadas (figura 5.2.11), se observa que las muestras ADI280 exhiben mayor pérdida

de material que las ADI360, para las tres condiciones de rectificado. Esto indica que las ADI280 son más sensibles a las alteraciones que el rectificado introduce en el material.

Por último, puede observarse que el rectificado 2 presenta las velocidades de corrosión máximas para las ADI280. Las ADI360 muestran velocidades similares para las tres condiciones de rectificado, siendo levemente mayores en los rectificados 1 y 3.

#### 5.3. Ensayos electroquímicos

#### 5.3.1. Resistencia a la polarización lineal en testigos pre-corroídos

En la figura 5.3.1, se presentan los resultados de resistencia a la polarización obtenidos para los electrodos testigos pre-corroídos durante el ensayo de inmersión. Según lo establece la ley de Faraday, la corriente de corrosión (icorr) es directamente proporcional a la velocidad de corrosión del metal (r), la velocidad de corrosión del metal es inversamente proporcional a la resistencia a la polarización (ecuación de Stern-Geary). Por lo tanto, según los resultados obtenidos, la velocidad de corrosión aumentaría en el tiempo.



Figura 5.3.1. Resistencia a la polarización para electrodos testigos inmersos durante 8, 16 y 24 días.

La figura 5.3.2 muestra el progreso de la topografía en las superficies pulidas luego de 8, 16 y 24 días de inmersión respectivamente. Puede observarse cómo a medida que se desarrolla el proceso de corrosión aumenta el área superficial expuesta. El incremento de área efectiva conduce a un incremento en la corriente registrada, para igual variación de potencial. Dado que para el cálculo de Rp se supone un área constante (se tiene en cuenta el área inicial), el aumento de la misma se traduce en una disminución del parámetro Rp. Por este motivo se concluye que esta metodología no permite evaluar adecuadamente la resistencia a la corrosión en superficies pre-corroídas.

Por otra parte, con 8 días de pre-corrosión, las ADI360 muestran una mayor Rp, lo que implica una menor velocidad de corrosión que la ADI280. Sin embargo, esta tendencia se invierte al aumentar la permanencia en contacto con la solución, reduciendo las diferencias a los mayores tiempos ensayados. Este comportamiento podría deberse a un cambio en el mecanismo de corrosión debido a las limitaciones por difusión dentro de la capa porosa de las ADI.



Figura 5.3.2. Evolución de la topografía en superficies pulidas

#### 5.3.2. Resistencia a la polarización lineal en muestras planas

Se llevaron a cabo ensayos de resistencia a la polarización con la celda de tres electrodos (figura 4.5.6-a) en las superficies pulidas y mecanizadas de las probetas prismáticas. Al realizar el ensayo se observó que la curva de polarización no pasaba por cero, sino que se encontraba desplazada hacia valores positivos de corriente. Para evitar este efecto, se decidió realizar una voltametría cíclica, donde se aplicó un barrido de potencial desde el potencial de corrosión a +15mV (vs. Ecorr), se invirtió la dirección de barrido hasta -30mV (vs. Ecorr) y luego se volvió a invertir el potencial hasta el Ecorr (figura 5.3.3). De esta manera, se evitó aplicar un salto en el potencial al comienzo del barrido y mejorar parcialmente las curvas V vs I obtenidas.



Figura 5.3.3. Resistencia a la polarización con voltametría cíclica.

De cada voltametría cíclica se obtuvieron dos valores de Rp (tangente de la curva al potencial de corrosión) y se realizaron tres repeticiones que fueron promediadas. En la figura 5.3.4 se muestra a modo de ejemplo, una voltametría cíclica realizada para obtener el valor de Rp. En la tabla 5.2 se presentan los valores de Rp obtenidos utilizando este procedimiento en muestras pulidas y rectificadas bajo las condiciones 1 y 2.



Figura 5.3.4. Voltametría cíclica y medición de Rp.

Superficie	Rp (Ω.cm²) ADI280	Rp (Ω.cm²) ADI360
Pulida	7085 ± 2529	5037 ± 1004
Rectificado 1	3226 ±944	4327 ± 815
Rectificado 2	3047 ± 665	3649 ± 968

Tabla 5.2. Resultados de Rp con voltametría cíclica en superficies pulidas y mecanizadas.

Se puede apreciar que en las superficies pulidas, las ADI360 presentan menor resistencia (Rp) que las ADI280, y a su vez, que éstas presentan mayor resistencia que las

superficies rectificadas, resultando entonces las pulidas con velocidades de corrosión inferiores a las rectificadas. Al comparar las dos condiciones de rectificado, se observa que en la condición de Rectificado 2, ambas microestructuras muestran menor Rp, obteniendo una velocidad de corrosión mayor al Rectificado 1.

Las mediciones realizadas con la voltametría cíclica mantienen la tendencia obtenida con el ensayo de inmersión, entre las caras pulidas y rectificadas; y dentro de éstas, una mayor velocidad por parte de las que fueron mecanizadas con las condiciones de corte del Rectificado 2. Sin embargo, las mediciones de Rp realizadas presentan una desviación notoriamente alta, lo que podría deberse a que las superficies no se encontraban estabilizadas aún, a pesar de haber utilizado el criterio para seleccionar el potencial de corrosión pseudo-estacionario (Ecuación 4.2). A su vez, se observa una dispersión mayor en las medidas de Rp para las muestras pulidas, lo cual podría deberse a que las superficies rectificadas tienen una película delgada (<0,1  $\mu$ m) de óxidos y material fuertemente distorsionado generada durante el proceso de mecanizado. [13]

#### 5.3.3. Ensayo cronoamperométrico.

Sobre las mismas muestras utilizadas en la voltametría cíclica (sin pre-corrosión), se aplicó un escalón de potencial de +800 mV respecto del potencial de corrosión durante 20 minutos y se calculó la profundidad del ataque utilizando la Integral de la curva de densidad de corriente vs tiempo (figura 5.3.5) y la ecuación 4.3. Con el fin de contrastar dicho valor, las muestras fueron seccionadas, incluidas en bakelita y la pérdida de espesor fue medido por medio de micrografías, utilizando el mismo procesamiento que en el ensayo de inmersión (figura 5.2.6). Los resultados obtenidos se presentan en la tabla 5.3.



Figura 5.3.5. Curva de corriente

	Profundidad	ADI280 (μm)	Profundidad ADI360 (μm)		
Superficie	Medición Medición por electroquímica micrografía e		Medición electroquímica	Medición por micrografía	
Pulida	7,5 ± 0,2	8,3	7,5 ± 0,2	8,6	
Rectificado 1	8,1 ± 0,1	9,4	8,3 ±0,2	9,6	
Rectificado 2	8,7 ± 0,1	10,4	8,5 ± 0,1	10,1	

Tabla 5.3. Profundidad de ataque a partir del ensayo cronoamperométrico.

Se puede observar que se presenta una diferencia en los valores obtenidos utilizando la ecuación 4.3 y los obtenidos con la medición de micrografías. La menor profundidad encontrada empleando la ecuación 4.3 radica en que, por medio de ésta se obtiene un valor de corriente en el cual se considera que la disolución es homogénea, sin embargo, como se mencionó anteriormente, el ataque progresa de manera preferencial sobre la ferrita. En la medición por medio de micrografías, se considera que la zona porosa (red interconectada de austenita) si bien no está completamente atacada, no contribuye al área resistente a los fines de diseño con estos materiales. Por lo tanto, el método cronoamperométrico subestima la severidad del ataque en ADI.

La tendencia de los resultados obtenidos por el ensayo cronoamperométrico concuerdan con los obtenidos por inmersión. Nuevamente las superficies pulidas presentan menor pérdida de material que las superficies rectificadas, y la condición de Rectificado 2, mayor pérdida que la condición de Rectificado 1.

Es necesario tener en cuenta que esta técnica fuerza al material a un estado de disolución activa mediante un potencial de polarización de +800 mV (vs. Ecorr), pudiendo influenciar los mecanismos de ataque encontrados.

La figura 5.3.6-a muestra una superficie que fue ensayada por el método cronoamperométrico, donde nuevamente, se puede observar la disolución preferencial de la ferrita y el progreso del ataque alrededor de los nódulos de grafito. La figura 5.3.6-b exhibe el perfil atacado una vez procesada la imagen para calcular la pérdida de espesor.

53



*Figura 5.3.6.* a) Superficie rectificada, ensayada por método cronoamperométrico, b) Imagen procesada del perfil atacado para obtener la pérdida de espesor.

## 5.4. Modificaciones introducidas por el mecanizado

A continuación se analizan las diferentes modificaciones que el mecanizado introduce en el material:

## 5.4.1. Rugosidad superficial.

La rugosidad superficial puede tener influencia en el área real que está expuesta al medio corrosivo, ya que para un perímetro de evaluación dado una superficie irregular presenta mayor área efectiva que una perfectamente lisa. A continuación, en la figura 5.4.1 se presentan las longitudes normalizadas de los perfiles de rugosidad correspondientes a las muestras pulidas y rectificadas

Puede observarse que los valores normalizados no presentan diferencias significativas, es decir, las tres condiciones de rectificado generan superficies similares. Tanto la diferencia entre la superficie real y la macroscópica, como la diferencia entre la mayor y menor longitud normalizada no superan el 1%. Por lo tanto, puede inferirse que la rugosidad superficial, de las muestras pulidas y mecanizadas no tiene influencia significativa en las variaciones observadas en la pérdida de material.



Figura 5.4.1. Longitud normalizada del perfil de rugosidad en superficies rectificadas.

## 5.4.2. Microdeformaciones

A continuación se presentan los valores de FWHM, correspondientes al ensanchamiento del pico de difracción a media altura, relacionado con las microdeformaciones (figura 5.4.2).



Figura 5.4.2. Microdeformaciones obtenidas por DRX.

Según los resultados, se observa que la aplicación del mecanizado produce un aumento en el valor de FWHM, ya que las caras rectificadas presentan valores superiores a las pulidas, para todas las condiciones de corte.

Al mismo tiempo, se puede observar que los valores de FWHM en las muestras rectificadas son superiores para las ADI280, y que los valores para el Rectificado 2, son 40% superiores a los restantes. Esto indica que el proceso de rectificado produce microdeformaciones en las primeras capas superficiales siendo más severas en las muestras rectificadas bajo las condiciones de corte 2.

## 5.4.3. Tensiones residuales

Los valores de tensiones residuales se presentan en la figura 5.4.3. Se aprecia que los valores corresponden a tensiones de compresión, salvo para la ADI360 en condición de rectificado 1.

Al analizar los cambios que introduce el mecanizado en las muestras se observa que las tensiones residuales de las muestras rectificadas se tornan menos compresivas que para las muestras pulidas, e incluso alcanzan valores de tracción. Esto indicaría que el efecto térmico tiene preponderancia sobre el efecto mecánico.

Sin embargo, no es posible establecer una correlación entre las tensiones residuales y corrosión de las ADI.



Figura 5.4.3. Tensiones residuales en superficies pulidas y rectificadas.

#### 5.5. Discusión de resultados

#### 5.5.1. Efecto del mecanizado

Las velocidades de corrosión promedio de las superficies rectificadas, obtenidas por el ensayo de inmersión, son superiores a las superficies pulidas (figura 5.2.11). Manteniendo esta tendencia, los valores de resistencia a la polarización lineal (Rp) de las muestras rectificadas son inferiores a las pulidas (tabla 5.2) indicando también mayor pérdida de material (tabla 5.3). Este comportamiento se le atribuye al efecto mecanoquímico referido en la bibliografía [35]. El proceso de mecanizado 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. En la figura 5.5.1 se aprecia una superficie rectificada que presenta deformación plástica superficial y sub superficial, la cual 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 (figura 5.4.2).



Figura 5.5.1. Superficie rectificada en ADI360.

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 5.5.2 donde se exhiben dos superficies de una misma muestra, luego de 8 días de inmersión. La cara superior corresponde a una superficie rectificada y la inferior, a una pulida. La superficie mecanizada muestra una mayor pérdida de espesor y un mayor crecimiento de la irregularidad topográfica de la superficie que la superficie pulida desde el inicio del ensayo, lo que es coincidente en todos los resultados obtenidos (figuras 5.2.7 a 5.2.11).

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 5.2.11) lo que ajusta con la mayor velocidad al comienzo del ensayo.



Figura 5.5.2. Rugosidad en superficie mecanizada y pulida a los 8 días.

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).

#### 5.5.2. Efecto de la microestructura.

En cuanto las dos microestructuras ADI estudiadas, según el ensayo de inmersión se observa que las ADI280 exhiben mayor pérdida de espesor que las ADI 360. Esto podría deberse a las características propias de las microestructuras ADI (tabla 5.1). Las ADI280 presentan mayor cantidad relativa de ferrita, y como se dijo anteriormente, 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.

La microestructura ausferrítica de las ADI presenta la particularidad de la disolución preferencial de la ferrita, lo que también genera un cambio en el área real. Si bien el mecanismo de corrosión de las ADI dentro de la capa porosa aún no está determinado, los resultados obtenidos por los métodos electroquímicos empleados no permiten evaluar adecuadamente del daño real.

En el caso de las superficies rectificadas se observan diferencias en la reactividad entre las ADI280 y ADI360. Las superficies rectificadas de las ADI de menor temperatura muestran una mayor pérdida de espesor. Esta tendencia fue manifestada tanto por el ensayo de inmersión (figura 5.2.11) como por el ensayo electroquímico de resistencia a la polarización (tabla 5.2). Este comportamiento podría deberse a que las ADI280 son más

sensibles a los cambios que introduce el mecanizado en las primeras capas superficiales, pudiendo apreciarse en los mayores valores de FWHM.

#### 5.5.3. Efecto de las variables del mecanizado.

El empleo de diferentes condiciones de corte (Velocidad de corte, velocidad de avance y profundidad de pasada) conduce a diferencias en el comportamiento del sistema tribológico variando los mecanismos de deformación y las fuerzas involucradas. Para remover el material en forma de virutas y generar una nueva superficie, la superficie existente debe ser deformada localmente. Este proceso produce alteraciones en el material aumentando la energía interna del mismo.

La figura 5.5.3 y la tabla 5.4 presentan datos de deformaciones sub-superficiales y potencia consumida en el corte para las ADI280 y ADI360 en las tres condiciones de rectificado, obtenidos en otro proyecto final. Las mediciones de deformación se llevaron a cabo por medio de microindentaciones sobre el perfil de las muestras, antes de realizar el rectificado. Puede observarse que la profundidad de la zona deformada, como consecuencia del mecanizado, es mayor en las ADI360. Sin embargo, las alteraciones debidas a la elevada temperatura (oxidación superficial) no permiten revelar datos de las improntas cercanas a la superficie rectificada (<50  $\mu$ m) (Figura 5.4.4).

Teniendo en cuenta la potencia consumida en el rectificado (tabla 5.4) y que la tasa de remoción de material es constante en cada condición de rectificada se puede inferir que la energía de deformación consumida en el corte no varía significativamente entre ADI280 y ADI360, por lo tanto la energía almacenada debería ser similar en ambas.



Figura 5.5.3. Deformación equivalente en ADI280 y ADI360 para rectificado 2.

	Potencia (W)		
Condición rectificado	ADI280	ADI360	
1	173 ± 5	177 ± 5	
2	201 ± 5	210 ± 5	
3	165 ± 5	170 ± 5	

Tabla 5.4. Potencia consumida en el rectificado.



*Figura 5.4.4.* Improntas sobre el perfil de muestra rectificada con oxidación superficial luego del mecanizado

Al aumentar la temperatura de austemperado, disminuye la tensión de fluencia de las ADI, lo que se traduce en una mayor capacidad de deformación. La menor temperatura de austemperado de las ADI280 genera el afinamiento de la microestructura y una mayor cantidad relativa de ferrita, obteniéndose mayor cantidad de interfases austenita-ferrita. Por este motivo, las ADI de baja temperatura presentan también mayor endurecimiento por deformación, ya que las dislocaciones producidas en la deformación interactúan con una mayor cantidad de interfases [6]. Como la capacidad de deformación es menor en las ADI280, la deformación plástica se acumula en las capas más superficiales, mientras que en las ADI360 la deformación alcanza mayor profundidad (figura 5.5.3). Es posible que este comportamiento, lleve a que las ADI 280 presenten una mayor densidad de energía acumulada en las capas superficiales, traduciéndose en una mayor velocidad de corrosión en las primeras etapas del ensayo (figura 5.5.5).



Figura 5.5.5. Velocidades de corrosión para ADI280 y ADI360 en las tres condiciones de rectificado.

En el caso de las muestras ADI280 rectificadas, se aprecia que el rectificado 2 presenta la mayor pérdida de material. Esto podría deberse a que las condiciones de corte del rectificado 2, donde la velocidad de corte es la mayor empleada (30 m/s) y la velocidad de avance es la menor (16 m/min), se generaran las condiciones de mayor fricción entre el material y los granos abrasivos. Esto se observa a través del incremento del consumo de potencia de corte, a pesar de tener la menor tasa de remoción de material. En estas condiciones se genera la mayor temperatura en la zona de contacto, comparando los tres rectificados empleados. Las ADI280 presentan una alta resistencia (1100 MPa), lo que

conduce a una mayor energía especifica de corte para poder extraer material en forma de virutas, es decir, energía de deformación más concentrada en las capas externas. En el período inicial correspondiente a 8 días de inmersión se alcanzan los mayores valores en pérdida de espesor (5.2.7 a 5.2.9), adquiriendo valores de hasta 60 µm, dado por la mayor densidad de energía acumulada.

En el caso de las muestras ADI360 rectificadas, no se presentan grandes diferencias en la reactividad superficial entre las tres condiciones de rectificado. Según los datos presentados, todas las condiciones ensayadas generan un aumento de la reactividad de las superficies al inicio del ensayo de inmersión, siendo la condición de corte del rectificado 2 la que menos incremento provoca.

Los resultados obtenidos por DRX muestran que en las condiciones de rectificado 2 se producen las mayores microdeformaciones. Esta información proviene de las capas más superficiales (menos de 5  $\mu$ m). Por otro lado las primeras mediciones de deformación plástica por microindentación se obtienen a partir de los 50  $\mu$ m aproximadamente debido a las limitaciones descriptas anteriormente. Por lo tanto, para correlacionar la reactividad superficial con cada condición de mecanizado no se cuenta con información necesaria de las capas intermedias entre 5 y 50  $\mu$ m donde la variación de la energía de deformación se rige como factor relevante. Es necesario recabar mayor información en las capas adyacentes a la superficie, ya que, al parecer, es donde se presentan las mayores diferencias en el comportamiento de material frente a la deformación que introducen las condiciones de rectificado.

## 6. CONCLUSIONES Y TRABAJO FUTURO

#### 6.1. Conclusiones.

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

- El ataque por corrosión en ADI produce la disolución selectiva de la ferrita y la formación de una capa porosa compuesta por una red de austenita y productos de corrosión.
- 2- La corrosión en superficies pulidas es levemente dependiente de la microestructura., siendo mayor para las ADI280 a tiempos cortos.
- 3- El mecanizado abrasivo modifica las superficies de las ADI haciéndolas más reactivas por el aumento de la energía interna en el material. Estas modificaciones resultan dependientes de la microestructura, siendo las ADI280 más sensibles.
- 4- Los ensayos electroquímicos y de inmersión presentan concordancia en la tendencia de los resultados en muestras sin pre-corrosión, para las dos microestructuras y las diferentes condiciones de rectificado empleadas. Los métodos electroquímicos utilizados no permiten evaluar apropiadamente el avance de la corrosión en ADI ya que subestiman la severidad del ataque debido a que el mecanismo de daño ocurre por disolución selectiva de la ferrita.
- 5- El aumento de la reactividad superficial depende de las condiciones de corte empleadas.
- 6- Para poder establecer una relación entre las variables de corte y la reactividad superficial en función de la microestructura de las ADI se necesita realizar otros estudios empleando técnicas de caracterización que permitan recabar información de todo el volumen afectado.

#### 6.2. Líneas de trabajo futuro.

A partir de los resultados obtenidos en este proyecto final se observó que en 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 pulidas de ADI podrían realizarse estudios a otros tiempos de inmersión. Para los primeros estadios sería interesante utilizar métodos de observación in situ (AFM, Raman, RX). También 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. En el caso de las ADI 280 dicha profundidad fue atacada casi en su totalidad en el primer período del ensayo de inmersión. 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.

# 7. REFERENCIAS

- 1. H. Berns, W. Theisen "Ferrous Materiales Steel and Cast Iron" Ed Springer, Bochum (2008)
- 2. A. Barreiro "Fundiciones" Ed Dossat (1963)
- 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
- 4. R. Martins, J. Seabra, L. Magalhaes "austempered ductile iron (ADI) gears: Power loss, pitting and micropitting". ScienceDirect Vol 264 pp 838-849 (2008)
- 5. "Ductile iron Handbook" AFS (1992).
- 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).
- 7. http://www.ductile.org/didata/Section4/4intro.htm.
- 8. <u>http://www.msm.cam.ac.uk/phase-trans/2001/chapter1</u>.
- 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)
- 10. R. Gundlach, J. Janowak "A review austempered ductile iron metallurgy" Proceedings of the Third Conference on ADI, pp 1-12 (1991).
- D. Moore, B. Shugart, K. Rundman "A microstructural determination of isothermical transformation diagrams in a low alloy ductile iron". AFS Transactions, pp 759-764 (1990).
- 12. J. Paulo Davim "Machining fundamentals and recent advances", Chapter 3. Springer Science and Busines Media (2008)
- 13. Ioan D. Marinescu, W. Brian Rowe, Boris Dimitrov. "Tribology of abrasive machining processes" Editorial William Andrew USA (2004)
- 14. W. Brian Rowe "Principles of Modern Grinding Technology" Ed William Andrew USA (2009).
- 15. A. M. Irisarri "Efecto de las tensiones residuales sobre las prestaciones de diversos componentes" Anales de mecánica de fractura Vol 1 (2006).
- 16. A.D.Sosa, M.D.Echeverria, O.J.Moncada, J.A.Sikora "residual stresses, distortion and surface roughness produced by grinding thin Wall ductile iron plates" International journal of machine tools manufacture, Vol 47 (2), pp 229-235.

- 17. J.R. Davis "Surface Engineering for corrosión and wear resistance" ASM International (2001)
- J.R. Galvele, G.S. Duffó "Degradacion de materiales- Corrosión" Buenos Aires (2006)
- 19. "ASM Handbook Corrosion: Materials" ASM International Vol13 (2005).
- 20. Cheng-Hsun Hsu, Ming-Li Chen"Corrosion behavior of Nickel alloyed and austempered ductile irons in 3,5% sodium chloride". Corrosion Science vol 52 pap 2945-2949 (2010)
- A.S. Afolabi "Effect of austempering temperature and time corrosion behavior of ductile iron in chloride and acidic media" Anti-corrosion methods and materials 58/4 pp 190-195 (2011).
- 22. H.Kraviec, J. Lelito, J. Banas "Relationship between microstructure and pitting corrosión of ADI in sodium chloride solution" Solid state Electrochem vol 13 pp 935-942 (2009).
- 23. Q.Z. Cai, B.K. Wei "Fatigue properties of austempered ductile iron (ADI) in water environment" Acta Metalurgica Sinica. Vol17 pp 122-130 (2004).
- H. Kraviec, V. Vignal, J. Banas "Macroscopic and local electrochemical studies of austempered ductile iron in perchloride solutions" Journal of the electrochemical society Vol 153 pp 231-237 (2006).
- A.Al-Hashem, A. Abdullah, W.Riad "Cavitation corrosion of nodular cast iron (NCI) in seawater: Microstructural effects" Materials Caracterization Vol 47 pp 383-388 (2001).
- 26. E.M.Gutman, G. Solovioff, D. Eliezer "The mechanochemical behavior of type 316L stainless steel" Coorrosion Science Vol 38 pp 1141-1145 (1996).
- 27. J.Xie, A.T. Alpas, D.O. Northwood "Mechano-electrochemical between erosion and corrosion" Journal of Materials Science Vol 38 pp 4849-4856 (2003).
- 28. ImageJ 1.46r Wayne Rasband, National Institutes of Health, USA, http\_imagej.nih.gov/ij
- 29. Werner Kraus and Gert Nolze (1998)
- 30. B.D. Cullity, S.R. Stock "Elements of X-ray Diffraction" Ed Prentis Hall (2001).
- 31. Milton Ohring "Materials Science of Thin Films. Deposition and structure" 2nd edition, Academic Press 2002.
- 32. C.J. Smithlls and .A. Brandes "Metal reference book" 5th edition Butterworths London pp 975-980 (1976).
- 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).

- 34. A.D.Sosa, M.D.Echeverria, O.J.Moncada, S.N.Simison "Surface reactivity of thin wall ferritic ductile iron. The effect of nodule count and grinding variables" Materials letters Vol 62 pp 100-102 (2008).
- 35. P.I. Bonora, M. Andrei, A. Eliezer, E.M.Gutman "corrosión behavior of stressed magnesium alloys" Corrosion Science vol 44 pp 729-749 (2002).