

04.84.01

COMISION NACIONAL DE
ENERGIA ATOMICA

UNIVERSIDAD NACIONAL
DE CUYO

INSTITUTO DR. JOSE A. BALSEIRO

"COMPORTAMIENTO DE FASES PRECIPITADAS EN
ALEACIONES DE HIERRO SILICIO"

Carlos H. Wörner Olavarria

Tesis presentada al Instituto J.A. Balseiro,
Universidad Nacional de Cuyo, para optar al
grado de Doctor en Física

1 9 8 4

A stylized, cursive handwritten signature in black ink, featuring a large initial 'A' and a long horizontal stroke at the bottom.

Dr. AMADO CABO
Asesor Científico

A handwritten signature in black ink, consisting of a large 'C' followed by 'H. Wörner' and a horizontal line extending to the right.

CARLOS H. WÖRNER OLAVARRIA
Doctorando

AGRADECIMIENTOS

- Al Dr. A. Cabo que sugirió este tema de tesis y guió este trabajo. Sin su constante preocupación y apoyo, esta tesis no hubiese sido posible.
- A mis amigos del Instituto Balseiro que han tenido la paciencia de recibirme.
- A mis amigos del Departamento de Materiales de la C.N.E.A., donde se desarrolló la parte experimental de este trabajo y cuyo apoyo intelectual y material fue determinante en la concreción de esta tesis.
- Al Programa de Tecnología de Materiales de la Organización de Estados Americanos que financió gran parte del presente trabajo. A los Coordinadores de este programa en Chile, Ing. Samuel Navarrete Cifuentes y en Argentina, Ing. Heraldó Biloni.
- A mis compañeros del Instituto de Física de la Universidad Católica de Valparaíso, Chile, que apoyaron con su esfuerzo mi dedicación a esta tarea.
- A las autoridades de la Universidad Católica de Valparaíso, que me permitieron tener las facilidades necesarias para realizar este trabajo.
- A mis muchos amigos chilenos y argentinos que me estimularon de muy diversas maneras a terminar esta labor.

Dedico este trabajo a
Elisa y Elisa María

INDICE

	Pág.
1.- ASPECTOS HISTORICOS Y ECONOMICOS	1
2.- ASPECTOS FISICOS	6
2.1. Ecuaciones de Maxwell	6
2.2. Curvas de histéresis	7
2.3. Propiedades magnéticas de la materia	10
2.4. Ferromagnetismo	12
2.5. Anisotropía magnética	15
2.6. Paredes de Bloch	17
3.- ASPECTOS METALURGICOS	20
3.1. Aleaciones de Fe-Si de grano no orientado	20
3.2. Aleaciones de Fe-Si de grano orientado	21
3.3. Efecto de las microinclusiones	24
3.4. Justificación del trabajo	27
4.- EXPERIMENTAL	29
5.- PROCESOS Y RESULTADOS	31
5.1. Ensayos preliminares	31
5.2. Ensayos definitivos	43
6.- DISCUSION Y CONCLUSIONES	53
6.1. Proceso	53
6.2. Rol de los precipitados	53
6.3. Conclusiones	55
7.- REFERENCIAS	57

APENDICES

Pág.

A.- Teoría del anclaje del borde de grano por precipitados	63
B.- Diagramas del producto de solubilidad	78
C.- Nitruración en Fe-Si	84
D.- Microscopía electrónica de precipitados en Fe-Si	101

1.- ASPECTOS HISTORICOS Y ECONOMICOS

La historia de los materiales magnéticos blandos puede remontarse al desarrollo de las aleaciones de Fe-Si realizado por Halfield a principios de este siglo (1). Con anterioridad a esto se usaba hierro comercialmente puro como el que usó la Westinghouse en 1886 para construir el núcleo del primer transformador comercial (2). Este último material, mejor caracterizado ahora como acero de bajo carbono, se sigue usando como material magnético blando pero limitado a aplicaciones en que no se requiere gran eficiencia sino un bajo costo. Es posible mejorar las propiedades magnéticas de este hierro "puro", bajando su contenido de impurezas pero tiene la desventaja de su alto costo por una parte y su baja resistencia eléctrica por otra que lo hace inapropiado para el uso en corriente alterna ya que se producen corrientes parásitas de magnitud apreciable.

Es por ello que un gran hito en el desarrollo de materiales para núcleos de transformadores fue el agregado de silicio al hierro. El silicio desmejora algo las propiedades magnéticas del hierro pero aumenta drásticamente su resistividad. Un resumen de las variaciones de las propiedades físicas del hierro con el agregado de silicio puede observarse en las figuras 1 y 2.

Un hecho notable de este agregado de silicio es que se elimina la fase γ si se utilizan contenidos de silicio mayores que 2,7% en peso, como se observa en la figura 3.

Esto permite realizar tratamientos térmicos sin

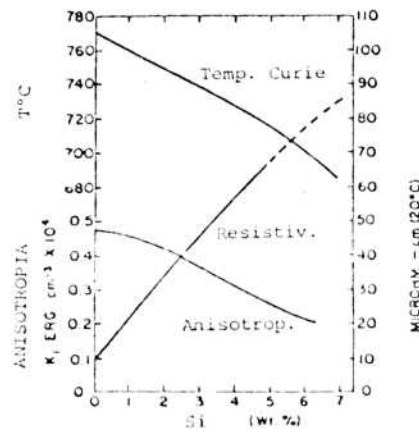


Figura 1.- Temperatura de Curie, resistividad y constante de anisotropía vs. composición para aleaciones de hierro silicio (3).

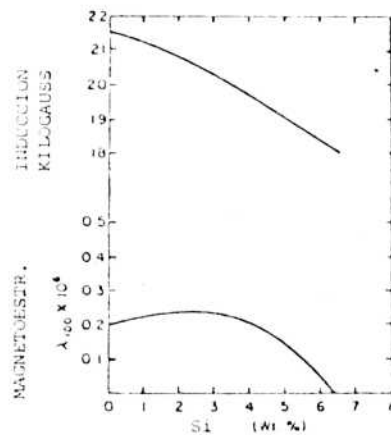


Figura 2.- Inducción de saturación y magnetostricción vs. composición para aleaciones de hierro silicio (3).

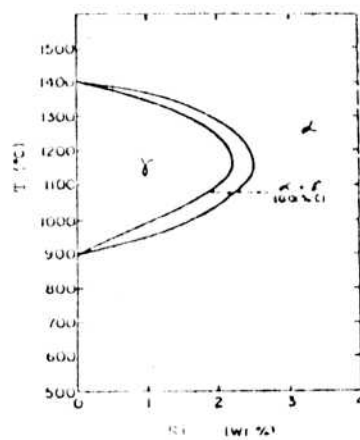


Figura 3.- Extremo rico en hierro del diagrama hierro silicio (4).

cambios de fase hasta la temperatura de fusión.

El segundo hecho fundamental en el mejoramiento de las chapas de Fe-Si fue el desarrollo realizado por Goss (5) investigando formas de mejorar esta aleación mediante una apropiada combinación de laminaciones y tratamientos térmicos. Como lo describe este mismo autor (6) para encontrar este proceso fue necesario analizar más de 35000 discos para muestras de torque tratando de encontrar similitudes entre las curvas del material procesado y las de un monocristal de Fe-Si.

El descubrimiento de este proceso, basado en la anisotropía de las curvas de magnetización, permitió mejorar las características magnéticas de Fe-Si notablemente como se muestra en la figura 4.

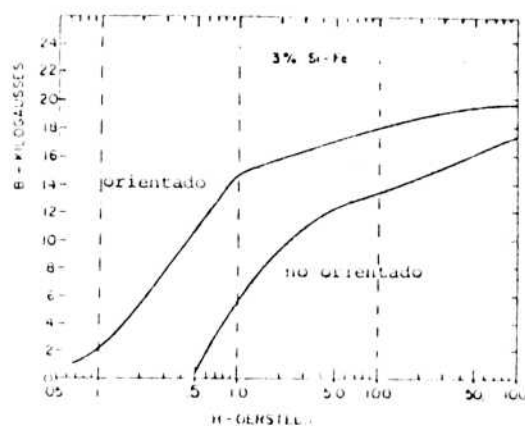


Figura 4.- Curvas de magnetización para aleaciones de hierro silicio orientadas y no orientadas.

Al material desarrollado por Goss se le llama de "grano orientado" mientras que el anterior se llama "no orientado". También se les describe como laminado en frío

y en caliente respectivamente.

En general, el Fe-Si para ser usado como núcleo de transformadores se lo conoce con el nombre de acero eléctrico, acero para transformadores, acero silicoso, ferrita silicosa o simplemente como aleación de Fe-Si. Su calidad está normalizada por el American Iron and Steel Institute (AISI) (8), y se lo señala mediante la letra M seguida de un número que representa (en la fecha en que se lo clasificó) aproximadamente a diez veces la pérdida máxima en Watt/lb a una inducción de 15000 Gauss y 60 ciclos para muestras de 0,014 pulgadas de espesor (medida 29). Los contenidos de silicio oscilan entre 0,40 y 4,5% en peso para grano no orientado.

Jacobs (9) anota que se producen 720000 toneladas de acero al silicio anualmente de las cuales 62,5% es no orientado y 37,5% es orientado. Este autor calcula que el valor del mercado de este material es de US\$ 100 millones anualmente para los productos orientados y US\$ 70 millones para los no orientados.

Cualquiera que sea las variaciones de estas cifras en la última década, no cabe duda que el mercado es del orden de los cientos de millones de dólares anualmente.

El mismo autor señala en un informe más reciente (10) que se utilizan alrededor de 1,8 millones de toneladas de acero para usos magnéticos y que la pérdida de energía que se produce en los núcleos magnéticos de transformadores generadores y motores alcanza a 30 mil millones de kWh por

año. Textualmente señala "Claramente, hay un fuerte estímulo para un acero eléctrico de mejor calidad".

2.- ASPECTOS FISICOS

2.1. Ecuaciones de Maxwell (11)

Es un hecho bien sabido que el conocimiento de las propiedades macroscópicas del Electromagnetismo está contenido en las ecuaciones de Maxwell:

$$\nabla \cdot \underline{D} = \rho$$

$$\nabla \times \underline{E} = - \frac{\partial \underline{B}}{\partial t}$$

$$\nabla \cdot \underline{B} = 0$$

$$\nabla \times \underline{H} = \underline{J} + \frac{\partial \underline{D}}{\partial t} ,$$

donde $\underline{E}$ y $\underline{D}$ son los vectores de campo y desplazamiento eléctrico, $\underline{B}$ y $\underline{H}$ son los vectores de inducción y campo magnético y ρ y $\underline{J}$ son las densidades de carga y corriente (libres) respectivamente.

Las relaciones entre $\underline{E}$, $\underline{D}$, $\underline{B}$ y $\underline{H}$ no son conocidas a priori, ya que dependen del material y deben ser encontradas por vía experimental o construyendo un modelo adecuado.

Es usual escribir relaciones entre estos vectores introduciendo vectores auxiliares que describen el comportamiento de la materia. Estos vectores son el vector de magnetización $\underline{M}$ y el de polarización $\underline{P}$ definidos como el momento dipolar magnético y eléctrico por unidad de volumen, respectivamente.

La relación entre estos vectores auxiliares y los

de campo es:

$$\underline{D} = \epsilon_0 \underline{E} + \underline{P}$$

$$\underline{H} = \frac{1}{\mu_0} \underline{B} - \underline{M} ,$$

donde ϵ_0 y μ_0 son constantes llamadas respectivamente la permisividad y la permeabilidad del vacío.

Corrientemente se supone que para medios lineales e isótropos la relación entre $\underline{B}$ y $\underline{H}$ está dada por:

$$\underline{B} = \mu \underline{H} ,$$

donde μ se llama la permeabilidad del medio, supuesta constante. Sin embargo, para los materiales llamados ferromagnéticos la relación entre $\underline{B}$ y $\underline{H}$ no es lineal ni siquiera simplemente valuada. A pesar de esto aún en estos casos se sigue usando la definición de permeabilidad anterior teniendo presente que en estos casos $\mu = \mu(\underline{H})$ y obteniéndola en forma experimental. Más corrientemente la información se extrae directamente de curvas (B,H) o (M,H) o $(B-\mu_0 H,H)$.

2.2. Curvas de histéresis

Para un material ferromagnético, la forma típica de la curva (B,H) se muestra en la figura 5.

Esta es la llamada curva virgen o normal de magnetización y se obtiene con un incremento monotónico creciente de H a partir de una situación inicial con el material demagnetizado. También se puede obtener la curva (M,H) que entrega la misma información. Cuando $H \rightarrow \infty$, M tiende a un valor

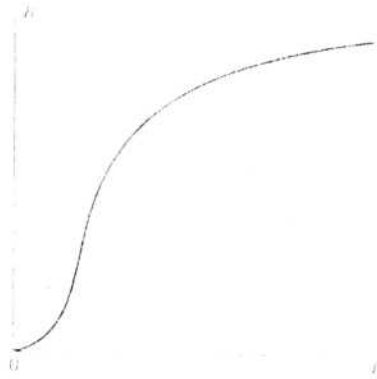


Figura 5.- Curva típica B vs. H para un material ferromagnético.

constante llamado M_s , la magnetización de saturación. En este caso $B = \mu_0 H + M \rightarrow \mu_0 H + M_s = \mu_0 H + \text{cte.}$, que representa una relación lineal entre B y H con pendiente μ_0 . El valor de B cuando comienza a producirse esta relación lineal (es decir al alcanzarse la saturación) se llama la inducción de saturación y se designa por B_s .

La forma de la curva virgen depende del tratamiento del material y no es una propiedad intrínseca del mismo. En cambio M_s si lo es.

Si se somete al material a un campo magnético alternante aparecen los llamados lazos de histéresis como se muestra en la figura 6. En esta figura la línea se trazos es la curva virgen. Si el campo magnetizador H alcanza a H_1 como máximo y luego se invierte hasta $-H_1$, se obtiene la curva de menor área de la figura. Si se llega hasta $H_2 > H_1$, se obtiene el lazo siguiente, etc.

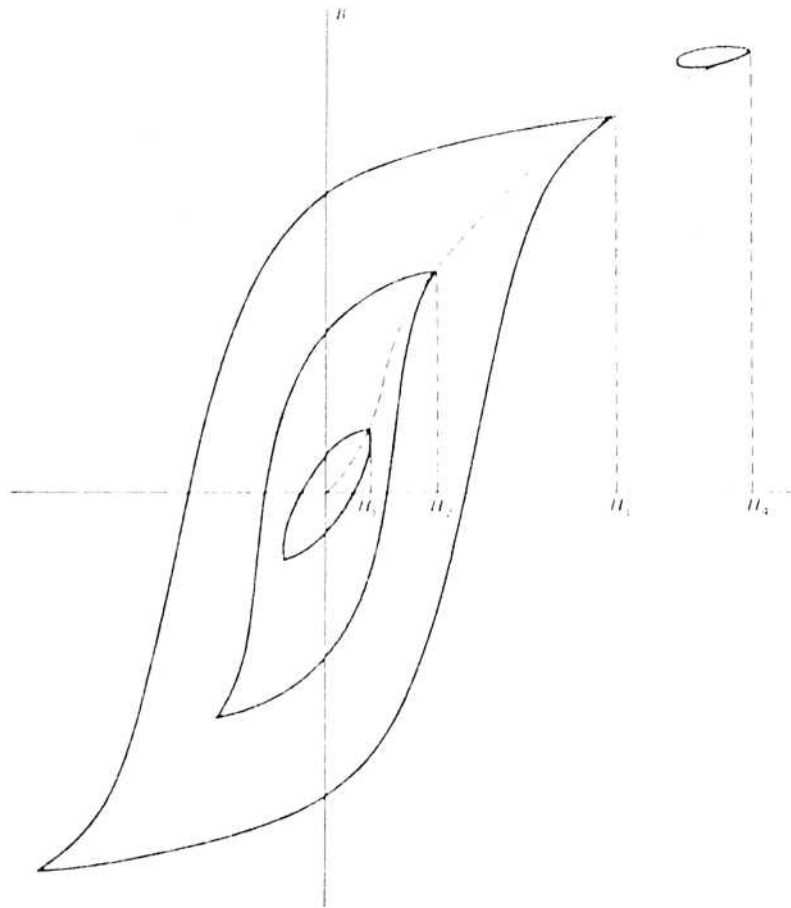


Figura 6.- Lazos de histéresis para un material ferromagnético.

Al valor de B para el cual $H = 0$ se llama inducción remanente o remanencia (B_r) y el valor de H que hace a $B = 0$ se llama fuerza coercitiva (H_c). Si el lazo de histéresis llega hasta alcanzar la saturación los valores correspondientes a las magnitudes anteriores se denotan como $B_{r\infty}$ y $H_{c\infty}$, llamándoselos retención (retentivity) y coerción (coercivity). Sin embargo no siempre se hace la distinción y se usan indistintamente estos términos para indicar los valores obtenidos luego de alcanzar la saturación.

La presencia del lazo de histéresis indica que hay una conversión irreversible de energía en calor cuando el

sistema realiza un ciclo. La teoría electromagnética indica que el cambio de energía magnética δU_m está dado por:

$$\delta U_m = \int_V \underline{H} \cdot \delta \underline{B} d\tau$$

donde $d\tau$ es el elemento de volumen, de tal manera que el cambio en energía magnética por unidad de volumen δw_m es:

$$\delta w_m = \underline{H} \cdot \delta \underline{B} ,$$

mostrando que la pérdida de energía por unidad de volumen en un ciclo está dado por:

$$w_m = \oint \underline{H} \cdot \delta \underline{B}$$

o, lo que es lo mismo, si $\underline{B}$ es paralelo a $\underline{H}$, por el área encerrada en el lazo de histéresis.

2.3. Propiedades magnéticas de la materia

El comportamiento magnético de la materia puede clasificarse como diamagnético, paramagnético, ferromagnético, antiferromagnético y ferrimagnético.

Un parámetro que permite clasificar a las sustancias de acuerdo al esquema anterior es la permeabilidad relativa μ' , definida por:

$$\mu' = \frac{\mu}{\mu_0} .$$

Para sustancias diamagnéticas $\mu' < 1$, es decir, es

un caso de magnetismo "negativo".

El diamagnetismo se presenta en aquellas sustancias que no poseen momento dipolar magnético neto como los gases inertes. En estos casos la respuesta de la sustancia al campo magnético aplicado se traduce en una precesión de Larmor en el movimiento orbital de los electrones. Este efecto diamagnético está presente en todos los materiales pero es superado por los fenómenos para o ferromagnéticos cuando éstos están presentes (12).

Las sustancias paramagnéticas se caracterizan por tener una permeabilidad ~ 1 . Se presentan en sustancias cuyos átomos tienen un momento dipolar magnético neto (figura 7a).

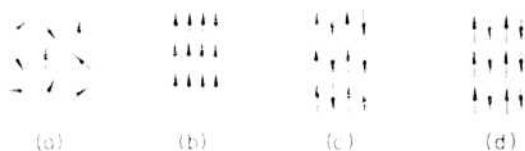


Figura 7.- Disposición de espines en un dominio y cristal mostrando (a) paramagnetismo (b) ferromagnetismo (c) antiferromagnetismo y (d) ferrimagnetismo (13).

La teoría clásica del paramagnetismo fue desarrollada por Langevin y da origen a la conocida ley de Curie.

Su extensión cuántica fue realizada por Broulloin (14). También existen el llamado paramagnetismo de Pauli (15) y el de van Vleck (16).

El ferromagnetismo está presente en materiales que exhiben saturación con la aplicación de un pequeño campo magnético. De otra manera se puede decir que su permeabilidad relativa es mucho mayor que la unidad. El ferromagnetismo es un fenómeno colectivo en que los momentos magnéticos se alinean como se muestra esquemáticamente en la figura 7b.

El antiferromagnetismo tiene su origen en la tendencia de los momentos magnéticos de alinearse antiparalelamente formando dos subredes cristalinas.

El ferrimagnetismo se presenta en compuestos y aleaciones e involucra a lo menos dos tipos de momentos magnéticos de iones de diferentes especies que se aclopan en direcciones diferentes. De particular importancia son ciertos óxidos dobles de hierro y otro metal llamados ferritas.

2.4. Ferromagnetismo

Las curvas de magnetización del hierro, cobalto y níquel, tres elementos que presentan comportamiento ferromagnético a temperatura ambiente, se muestran en la figura 8.

El valor de la magnetización de saturación se indica en cada caso ya que es una magnitud que no depende de la historia del material, en cambio la manera en que este valor se alcanza si lo es, lo cual se indica con la ausencia de es

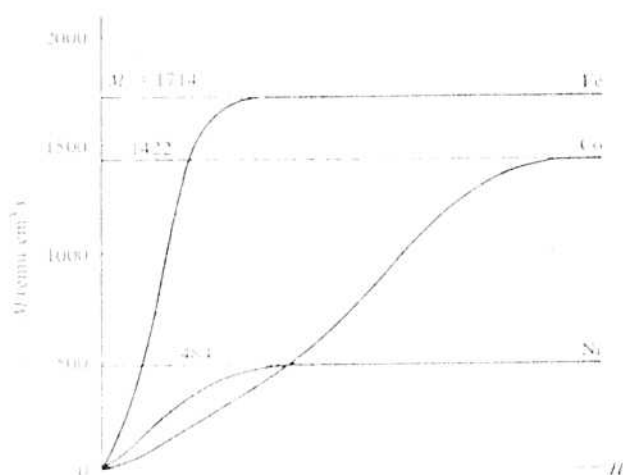


Figura 8.- Curvas de magnetización del hierro, cobalto y níquel a temperatura ambiente.

cala en el eje que corresponde al campo magnético.

Como se indicó anteriormente es posible que una muestra de cualquiera de estos materiales sea magnetizada con pequeños campos y puede mantener este estado aún en ausencia de campo externo.

Esta situación puede ser entendida a partir de la teoría del campo molecular de Weiss (17) (18) y de su hipótesis que un material ferromagnético está compuesto de "dominios" que son regiones en las cuales está saturado siendo su magnetización total la "suma" de las contribuciones de cada una de estas regiones.

El origen del campo molecular de Weiss está en la interacción de intercambio introducida por Heisenberg (19). Esta es la base del llamado modelo de momentos localizados. Se ha desarrollado también una teoría de bandas o colectiva (20).

La existencia de los dominios ha sido demostrada fehacientemente mediante diversas técnicas experimentales y se han realizado trabajos teóricos y experimentales para describir su forma y comportamiento estático y dinámico (21). Una revisión de la estructura de dominios en Fe 3% Si puede encontrarse en el artículo de Shilling y Houze (22). La zona que separa dominios de distinta orientación se llama pared de Bloch.

La forma de curva virgen de magnetización que se muestra en la figura 9, puede entenderse de la siguiente manera:

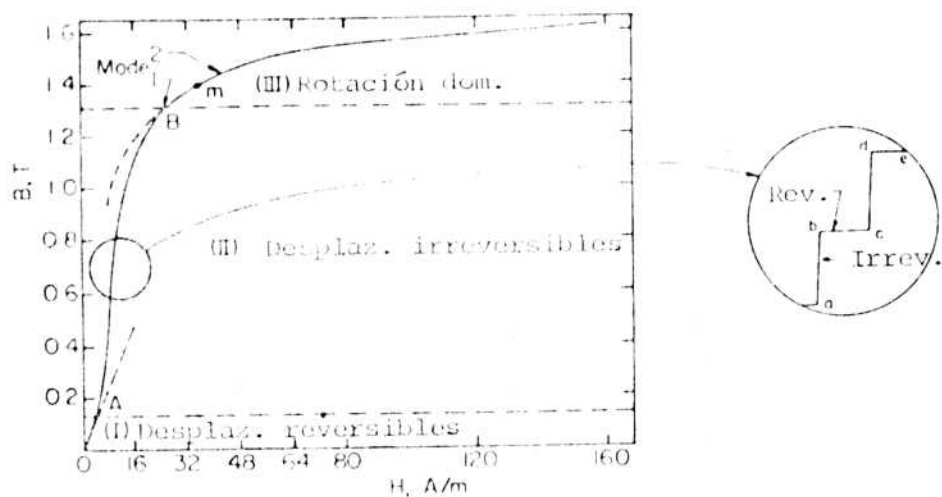


Figura 9.- Curva de magnetización de hierro 3% silicio, a 27°C.

Desde el origen hasta el punto A la curva es reversible y sigue la relación de Rayleigh:

$$B = \mu_i H + v H^2 ,$$

donde μ_i , la permeabilidad inicial y v son constantes. Esta primera etapa corresponde a desplazamientos reversibles de las paredes de los dominios.

La segunda parte de la curva comprende desde A hasta el punto de inflexión B. Es irreversible y corresponde a movimientos irreversibles de las paredes de Bloch. Un estudio más acabado permite establecer que estos desplazamientos no son continuos sino que corresponden a saltos de las paredes como se muestra a la derecha de la misma figura 9. A este fenómeno se lo conoce por el nombre de efecto Barkhausen.

Desde el punto de inflexión hasta la saturación se produce una rotación de la magnetización de cada dominio.

2.5. Anisotropía magnética

Los materiales ferromagnéticos presentan propiedades diferentes en diversas direcciones, un fenómeno llamado anisotropía magnética. Así, por ejemplo, el hierro presenta tres direcciones en que sus curvas de magnetización son diferentes. En este caso la dirección $\langle 100 \rangle$ es llamada de magnetización "fácil", la $\langle 110 \rangle$, de magnetización "media" y la $\langle 111 \rangle$ la difícil, como se muestra en la figura 10.

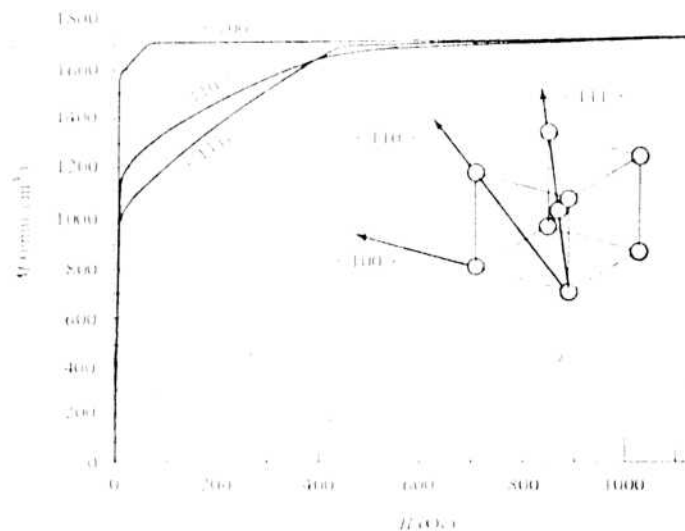


Figura 10.- Curvas de magnetización para monocristales de hierro (23).

Este fenómeno se presenta también en níquel y cobalto pero las direcciones de magnetización difieren de las del hierro. En níquel (cúbico) la dirección fácil es la $\langle 111 \rangle$ y en cobalto (hexagonal) la $\langle 0001 \rangle$.

Esto indica que los dominios están espontáneamente magnetizados en la dirección fácil ya que prácticamente su magnetización a saturación se obtiene con campos casi nulos.

Si se tiene un monocristal cuya magnetización no apunta en la dirección fácil ha sido necesario realizar un trabajo para sacarlo de aquella dirección, lo que da origen a una energía de anisotropía.

Para cristales cúbicos, esta expresión para la energía debe contener potencias de los cosenos directores del vector de magnetización respecto a los ejes $\langle 100 \rangle$. Por consideraciones de simetría las potencias de esos cosenos directores deben ser pares y deben, además, ser invariantes respecto al intercambio de los cosenos directores entre sí. Esto entrega, hasta sexto orden, la expresión:

$$E = K_1(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2) + K_2(\alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2),$$

donde α_1 , α_2 y α_3 son los cosenos directores y K_1 y K_2 son constantes.

Los cristales de Fe-Si presentan una anisotropía análoga a la del hierro como se muestra en la figura 11.

El desarrollo de las aleaciones de Fe-Si de "grano

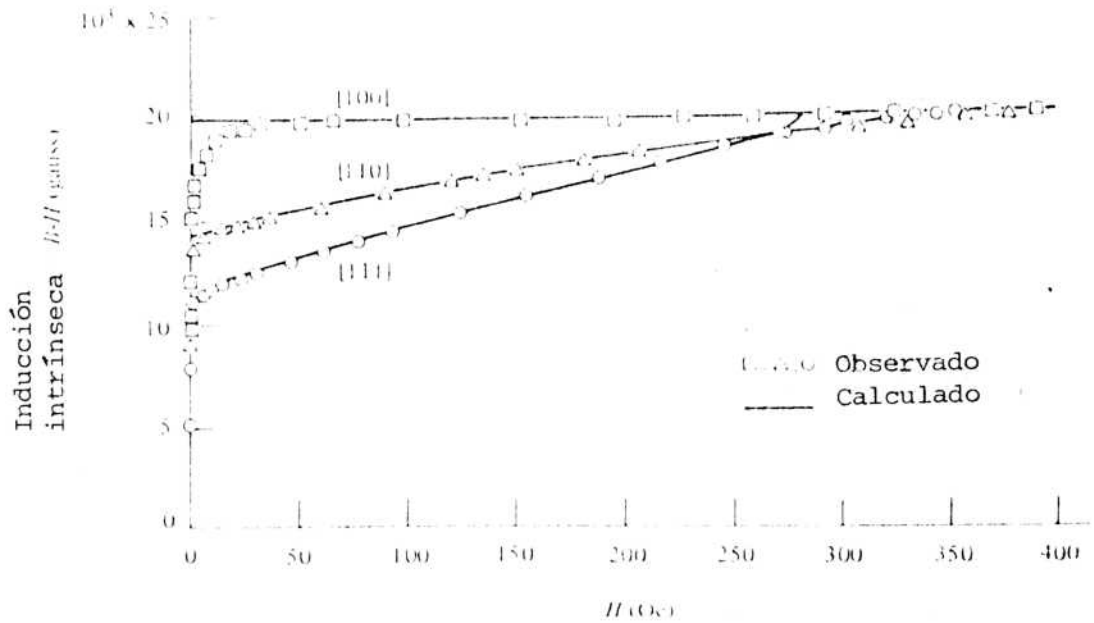


Figura 11.- Curvas de magnetización calculadas y observadas experimentalmente en monocristales de Fe-Si (24).

orientado" busca utilizar esta anisotropía obteniendo chapas policristalinas con características de textura que la acerquen a un monocristal.

2.6. Paredes de Bloch

De acuerdo a la teoría del campo molecular de Weiss, como se describió anteriormente, el material ferromagnético está dividido en dominios cuyas fronteras son las llamadas paredes de Bloch, en honor de la persona que hizo el primer estudio teórico de esta cuestión en 1932. Durante el proceso de magnetización estas paredes deben moverse y su desplazamiento es el que da cuenta de la primera parte de la curva de magnetización (ver figura 9), tanto en la parte reversible como en la irreversible. Sólo en la parte final de la curva aparece la rotación del vector de magnetización de los dominios.

La primera observación experimental de estos dominios fue realizada por Bitter en 1931, usando una técnica que hoy se conoce con su nombre.

El origen de estos límites está en que minimizan la energía total del sistema en consideración.

Consideremos la figura 12. En la parte (a) de la figura observamos un dominio con una energía proporcional a $\int B^2 dV$ debido a que se han formado "polos" en sus extremos. En (b) esta energía ha disminuido aproximadamente en un factor 2 y aún más en (c). Sin embargo las configuraciones (b) y (c) han incrementado su energía debido a la formación de paredes. Una configuración más favorable aún se muestra en (d) y (e).

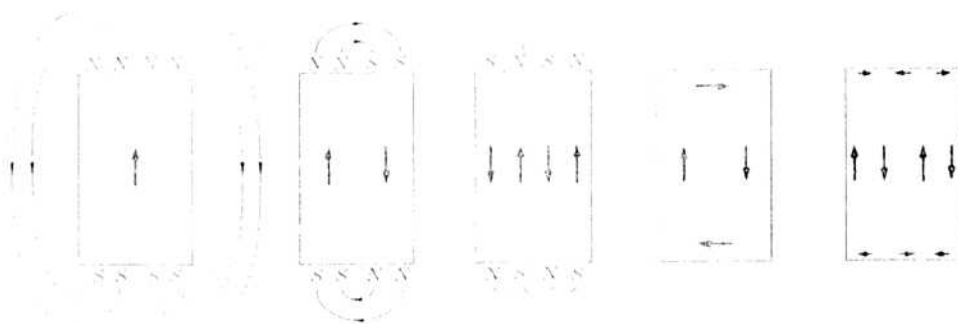


Figura 12.- El origen de los dominios (ver texto) (25).

Las paredes de Bloch son de ancho finito y se puede obtener una expresión para su espesor minimizando las contribuciones de la energía de intercambio y de anisotropía (26). Un modelo de su estructura se observa en la figura 13.

Estas paredes interactúan con posibles precipitados presentes en la aleación de tal modo que se puede contro

lar el movimiento de ellas y de ese modo modificar la forma de la curva de histéresis y por ende la fuerza coercitiva.

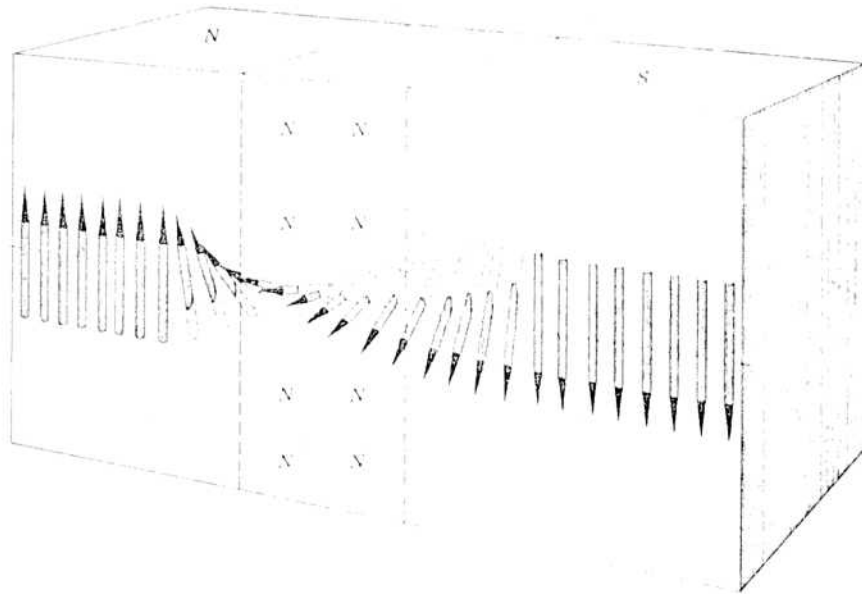


Figura 13.- Modelo de estructura de pared de Bloch, mostrando orientación de los espines.

3.- ASPECTOS METALURGICOS

Como se ha indicado en diversas oportunidades anteriormente, el comportamiento de un material ferromagnético depende de su historia. Es decir sus propiedades son sensibles al tratamiento termomecánico a que ha sido sometido.

El ciclo de histéresis, que gobierna las pérdidas que sufre el material en cada ciclo, depende de la movilidad de las paredes de Bloch y de la textura obtenida finalmente.

En ambos casos la composición del material es altamente crítica por cuanto de esto depende la formación y la distribución de los precipitados. Estos pueden anclar las paredes de Bloch, pero también tienen un papel determinante en la formación de la textura apropiada ya que inhiben el crecimiento del grano primario. Por otro lado, los precipitados de austenita formados son altamente perjudiciales porque forman microinclusiones con propiedades diferentes a las de la matriz.

Con todo esto se quiere decir que la composición es una variable esencial que hay que controlar. Con esto y manejando también la distribución de precipitados mediante un apropiado tratamiento termomecánico es posible obtener un producto final con las características requeridas.

3.1. Aleaciones de Fe-Si de grano no orientado

La chapa eléctrica de hierro silicoso comienza a ser utilizada en Estados Unidos e Inglaterra alrededor de

1905 (28). Principalmente su ventaja como núcleo de transformadores y motores estaba en las propiedades que conlleva la introducción del silicio a la aleación. Puede decirse que esta aleación fue encontrada casualmente al observar los efectos mecánicos de la adición del silicio al hierro. Al observarse sus interesantes propiedades magnéticas, el problema metalúrgico planteado era simplemente la forma más económica de obtener chapa del espesor deseado. No se tenía un control de impurezas y aunque se conocía que el aumento del contenido de silicio era beneficioso para las propiedades magnéticas, esto era contrarrestado con la pérdida de propiedades mecánicas. Una solución de compromiso es mantener el contenido de silicio en 3% (en peso), práctica que se mantiene hasta nuestros días.

3.2. Aleaciones de Fe-Si de grano orientado

Una profunda mejora en las propiedades magnéticas de Fe-Si se obtuvo como resultado del denominado "proceso de Goss" (29), desarrollado entre los años 1934 y 1937. En su forma original consiste en una serie de etapas de tratamiento termomecánico cuya secuencia y características fueron obtenidos mediante un proceso empírico.

En el presente se atribuye con firmes datos experimentales las buenas propiedades magnéticas al hecho que el producto final tiene textura de "cubo en la arista", llamada también textura de Goss (figura 14).

Esto hace que el material se asemeje a un monocristal orientado en la forma indicada en la figura.

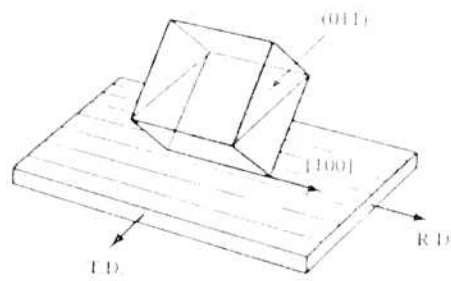


Figura 14.- Textura de "cubo en la arista" o de Goss.

El método para verificar esta hipótesis consiste en obtener una figura de polos. Dicha figura se muestra en la figura 15 para un material tratado por el proceso de Goss.

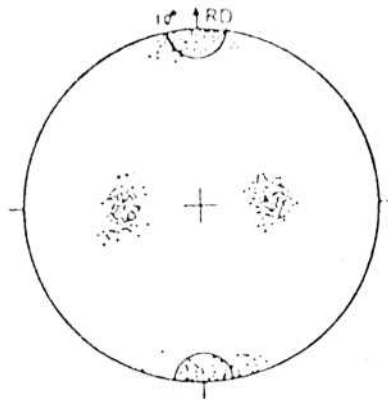


Figura 15.- Figura de polos (100) para acero eléctrico de grano orientado (30).

El proceso de Goss consistía esquemáticamente en los siguientes pasos:

- i) Las aleaciones de Fe-Si se funden ordinariamente mediante el proceso Siemens Martin realizando la aleación con el agregado de ferrosilicio (50 y 90% de silicio) (31).
- ii) Los lingotes se recalientan a aproximadamente 1250°C y

se laminan a un espesor de entre 2 y 3 cm.

- iii) El planchón anterior se lamina en frío con una reducción de aproximadamente 65%.
- iv) Después de la primera reducción se realiza un recocido a 900°C.
- v) Se realiza una segunda laminación en frío con una nueva reducción del 65%.
- vi) Finalmente se efectúa un recocido final a alta temperatura (1130°C).

Las etapas descritas anteriormente aparecen publicadas por el mismo Goss (32) en un trabajo en que describe además el proceso que condujo a obtener este material con propiedades magnéticas superiores al convencional.

Esencialmente el método experimental usado por Goss consistió en encontrar la secuencia de tratamientos termomecánicos que reproducía la curva de torque de un monocristal de Fe-Si. Es interesante anotar el comentario que hace el mismo Goss: "... Encontrar la particular combinación de procesos secuenciales que podría llevar a la curva de torque más aproximada a la de un monocristal requirió muchas decenas de miles de discos de torque, ya que hubo que examinar un número de combinaciones casi infinita. Durante los cuatro años requeridos para completar el estudio, hubo veces en que la tarea pareció sin esperanza. Finalmente después de haber estudiado alrededor de 35000 discos de torque, comenzó a aparecer un esquema que dio resultados buenos y reproduci-

bles" (33).

En la figura 16 se observa una comparación entre curvas de torque para monocristales y chapa de Goss.

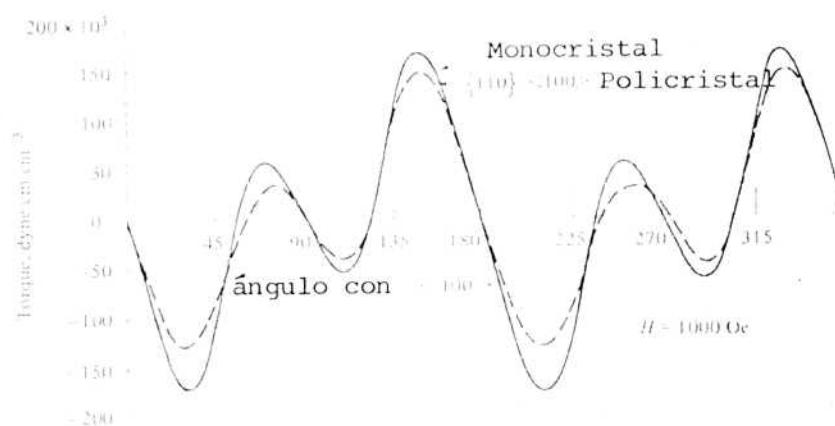


Figura 16.- Curvas de torque de un monocristal en el plano 110 y de un disco cortado de una chapa con textura de Goss (34).

3.3. Efecto de microinclusiones

Aparte de la influencia del silicio sobre las propiedades magnéticas, eléctricas y mecánicas que conlleva su agregado al hierro, aparecen otras propiedades asociadas a otros elementos que se encuentran en las aleaciones de Fe-3%Si.

Aunque como lo afirma Cullity (35) "el contenido de carbono en los aceros silicosos es tan extremadamente bajo que pareciera que son llamados aceros sólo porque se fabrican en una acería", la influencia del carbono no está claramente establecida como se puede verificar en un trabajo reciente (36) aparte que su presencia es desfavorable para las propiedades magnéticas. Se ha determinado que agranda el la

zo gama (37) lo que hace que aparezca austenita y luego se presenten microinclusiones de esta fase que anclan las paredes de Bloch. Microinclusiones del orden de $1000 \text{ \AA}$ (38) son particularmente dañinas para la movilidad de las paredes de dominio. Además el carbono precipita causando lo que se denomina como envejecimiento magnético que origina un sustancial incremento en las pérdidas magnéticas. La acción de precipitados como la austenita retenida en el anclaje de las paredes de Bloch es un tema que está siendo estudiado contemporáneamente (39-41).

Otros elementos de gran importancia en el procesamiento de las aleaciones de Fe-3%Si son el manganeso y el azufre. El manganeso se agrega a la aleación para contrarrestar el efecto del azufre (que se presenta "naturalmente" durante la fundición). Este último elemento migra hacia los bordes de grano causando fragilidad en caliente (42) (hot shortness). Por ello el manganeso se usa como desulfurador para permitir la formación de MnS, que no es tan perjudicial para las propiedades mecánicas.

Ballart y Cabo (43) han realizado un estudio minucioso de la decarburización de aceros al silicio. Partiendo de contenidos de carbono del orden 0,04% en peso se obtuvo una decarburización casi completa realizando un tratamiento térmico en atmósfera de hidrógeno húmedo. A la observación metalográfica se observa restos de la transformación austenita-ferrita, siendo su cinética descriptible por un modelo simple.

Bianchi y Cabo (44) han estudiado el comportamiento mecánico de una aleación de Fe-3%Si mostrando la relación entre el proceso de fragilización en el laminado en frío y la temperatura de transición dúctil-frágil.

Por otro lado es importante mencionar los trabajos que se han realizado con relación al efecto del azufre y el manganeso en el proceso de la formación de la textura en las chapas de la aleación que se desea estudiar. El efecto del manganeso y del azufre ya fue demostrado categóricamente en el trabajo clásico de May y Turnbull (45). Estos investigadores demostraron experimentalmente que en ausencia de estos elementos no se producía textura de ninguna especie y que ésta aparecía en las muestras que contenían estos aleantes.

Desde luego, del estudio de los trabajos de Goss (46) se deduce que este investigador no conocía el efecto de estas impurezas en el desarrollo de la textura que lleva su nombre.

A este respecto hay que hacer notar el hecho descrito ya por Zener (47) sobre la interacción entre el borde de grano y el precipitado. Se dice que la presencia de los precipitados estabiliza el tamaño de grano (primario). Esta acción de anclaje de los bordes de grano puede desaparecer al coalescer dichos precipitados por acción de un tratamiento térmico adecuado. Hellman y Hillert (48) han presentado una teoría que pretende explicar la interacción borde de grano-precipitado teniendo en cuenta parámetros que no han sido considerados en la versión de Zener, elaborando una teoría más compleja. Para una discusión más amplia de este efecto

to véase el Apéndice A de la presente tesis.

Como está claramente establecido (49) los precipitados que anclan los bordes de grano deben disolverse para permitir el crecimiento del grano secundario que es el que desarrolla la textura adecuada. Sin embargo, como ha sido notado por Fiedler (50) los aceros silicosos con un gran contenido de manganeso no presentan desarrollo de textura. Esto ha llevado a considerar la importancia de la razón estequiométrica entre el manganeso y el azufre.

La consideración del rol que juega la razón estequiométrica y el efecto de la temperatura en la solubilidad de partículas de segunda fase en aceros ha sido realizada para la precipitación de carburos de niobio en aceros austeníticos (51) (52). En (53) se ha realizado un análisis cuantitativo de la magnitud de constituyentes del precipitado que forman el compuesto y que quedan disueltos en la matriz. Este conocimiento puede obtenerse del análisis de las curvas del producto de solubilidad del precipitado en su matriz correspondiente. Con estos datos es posible encontrar la relación Mn:S óptima para obtener precipitación. Una discusión más amplia de este tema se puede encontrar en el Apéndice B de la presente tesis.

3.4. Justificación del trabajo

De todo lo anteriormente dicho queda establecido que el proceso de producción del material laminado con textura de Goss tiene un sinnúmero de interrogantes que no han sido aclaradas.

La presente tesis pretende cumplir dos objetivos fundamentales:

- 3.4.1. Demostrar la factibilidad del diseño de un proceso termomecánico que permita obtener material con textura de Goss, manejando las variables metalúrgicas desde el proceso de fundición hasta el recocido final.
- 3.4.2. En concordancia con lo expresado en el párrafo anterior, se pretende establecer el rol que juegan los precipitados en el proceso de fabricación del material texturado.

4.- EXPERIMENTAL

El diseño básico de la parte experimental consistió en una serie de etapas que se señalan a continuación:

4.1. Fundición

Las probetas a tratar provinieron de tres tipos de fundición:

- 4.1.1. Planchones de aleación Fe-3%Si (espesor 1,5 cm) laminada en caliente (hot rolled band) de procedencia comercial y por lo tanto, con una composición química fija y tratamiento previo no controlable.
- 4.1.2. Lingote fundido en el laboratorio con hierro de pureza comercial y agregado de silicio.
- 4.1.3. Lingote fundido en el laboratorio con hierro Armco, pureza 99,75% (54), agregado de silicio y aleantes.

De estos tres tipos de aleación se hicieron varias combinaciones que fueron posteriormente procesadas con diversos tratamientos termomecánicos.

4.2. Laminación en caliente

Se laminó en caliente para reducir el espesor hasta aproximadamente 2 mm. Esta laminación se realizó con calentamiento previo (recocido de solubilización) y sin él. Se utilizó una laminadora Krupp de tipo semi-industrial.

4.3. Primera laminación en frío

Se laminó en frío para reducir el espesor hasta aproximadamente 0,70 mm. Se usó una laminadora Stanat de laboratorio.

4.4. Recocido intermedio

Se tuvo a la probeta en el horno alrededor de 30 min. a 800°C en atmósfera de hidrógeno.

4.5. Segunda laminación en frío

Esta laminación redujo el espesor de la chapa 0,3 mm, que es el espesor límite para producción de Fe-3%Si de grano orientado, por este proceso.

4.6. Recocido final

Este tratamiento consistió en calentar la chapa a una velocidad controlada y mantenerla por un tiempo determinado a alta temperatura en atmósfera de hidrógeno.

5.- PROCESO Y RESULTADOS

La descripción de los procesos seguirá un desarrollo cíclico ya que al término de cada uno se plantea su modificación para la siguiente serie de experiencias y así sucesivamente hasta terminar el presente trabajo.

Por otra parte, es necesario aclarar que los resultados obtenidos corresponden a una escala de laboratorio y son válidos dentro de este marco. Esta aclaración es importante porque el desarrollo de que trata este trabajo es de un proceso industrial y podría pensarse en extrapolar los resultados a esa escala. Sin embargo, luego de esta contribución puede pensarse en una etapa del tipo planta piloto, para, en una tercera revisión, llegar a la escala industrial.

5.1. Ensayos Preliminares

5.1.1. Experiencia 1

Se utilizó una aleación de Fe-3%Si de origen comercial destinada a producir chapa de grano no orientado. De acuerdo a lo propuesto por Ballart y Cabo (43) se procedió a decarburar a 1000°C durante 40 horas en hidrógeno húmedo. Luego las probetas fueron laminadas en caliente, sin recocido de solubilización, laminadas en frío con recocido intermedio y sometidas al recocido final de alta temperatura.

Se observó que no hubo recristalización secundaria ni desarrollo de una textura definida. Las fallas posibles del proceso podrían anotarse como: ausencia de control sobre la composición química, falta de un recocido de solubili

zación u otras.

El precalentamiento anterior al laminado en caliente tiene por objeto disolver los precipitados de manganeso y azufre (u otros) para que al enfriar nuevamente se obtenga una dispersión homogénea de ellos y con el tamaño adecuado. Littmann (55) indica que es habitual calentar al lingote o la platina a 1400°C antes del laminado en caliente. Fiedler (56) indica que el precalentamiento es necesario para coladas en arena ya que las coladas en grafito tienen una buena dispersión de inclusiones.

De acuerdo a los datos del producto de solubilidad del MnS en Fe-3%Si (ver Apéndice B), para poner en solución el MnS con los contenidos de manganeso y azufre que hay en la platina habría que precalentar a 1330°C ó 1545°C de acuerdo a los datos de diversos autores (57) (42) (nuestra aleación debe fundir a 1470°C (58)).

Por otra parte, el orden de magnitud del tiempo de difusión está dado por:

$$t = X/D^2$$

donde X es el largo típico de difusión, y D el coeficiente de difusión del S en Fe-3%Si.

Usando valores de (42) y (59) se obtienen tiempos de entre 50 y 80 horas a 1300°C y entre 15 y 30 horas a 1400°C, poniendo 1 mm como distancia típica. Esta distancia representa el tamaño de grano del material. Parece más realista considerar como distancia típica la separación entre inclu-

siones con lo que ese tiempo disminuye en un par de órdenes de magnitud, llegando a los valores que aparecen en la literatura. Todos los autores que estudian la difusión concuerdan en que, a temperaturas superiores a 1000°C , la contribución de la difusión en borde de grano es despreciable (60).

5.1.2. Recocido de solubilización

Teniendo presente lo anteriormente expresado, se procedió a estudiar un proceso experimental que permitiese realizar el recocido de solubilización. Hay que hacer notar que se presentaron dificultades prácticas bastante complejas por los requerimientos del problema. La pieza a recalentar tiene un tamaño típico de $15 \times 6 \times 3$ cm (figura 17), debe calentarse a 1300°C (rojo blanco) en un horno eléctrico calentado por barras de carburo de silicio que dispone de un acceso para sacarla y laminarla.

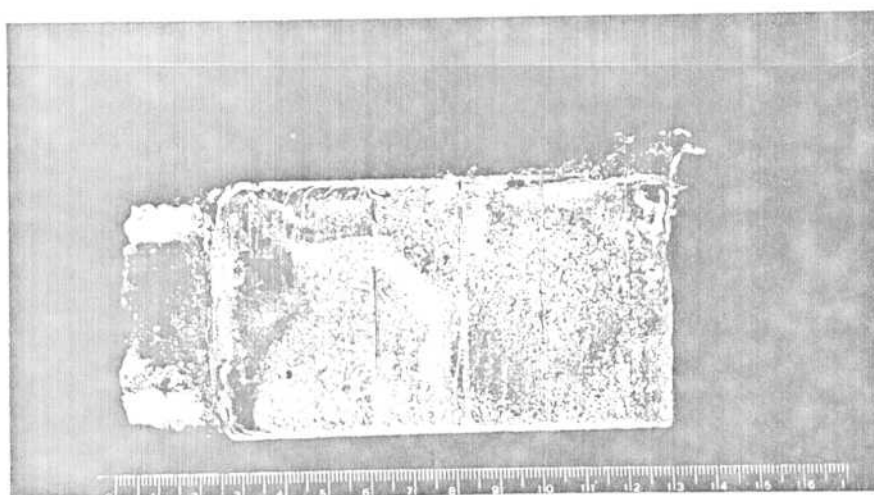


Figura 17.- a) Vista lateral de lingote recién colado.

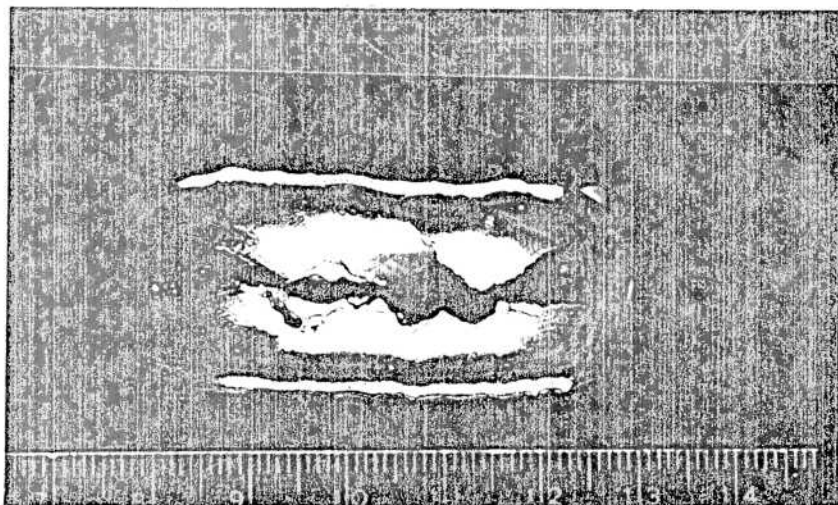


Figura 17.- b) Vista superior de lingote recién colado.

Durante este recocido la barra se oxida muy rápidamente y se producen daños severos tanto en el material como en las bandejas de soporte. La descripción del proceso de oxidación en Fe-3%Si puede consultarse en Bolívar (61).

Se intentó el uso de diversas atmósferas protectoras, aire, aire-gas, argón nitrógeno, en combinación con bandejas de acero inoxidable y refractarios. Finalmente, se encontró que una solución apropiada era construir un nicho en un ladrillo refractario, pintarlo con alúmina y encerrar la muestra en dicha cavidad (figura 18).

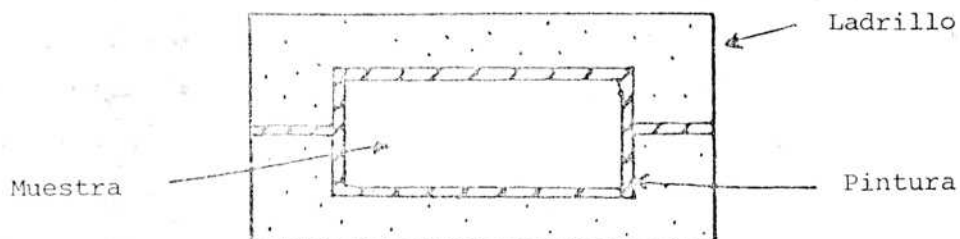


Figura 18.- Muestra en nicho de ladrillo para realizar recocido de solubilización.

Al retirar este conjunto del horno se extraía la muestra del nicho y se introducía en la laminadora que estaba adyacente. Esta solución, sin embargo, no era perfecta ya que en el intervalo que iba desde la extracción del horno hasta el término de la laminación y su posterior enfriamiento aparecía abundante cascarilla superficial.

5.1.3. Experiencia 2

Se procedió a realizar la secuencia de pasos indicada anteriormente, con precalentamiento, observándose en el producto final un porcentaje muy escaso de recristalización secundaria. Se varió los tiempos y temperaturas de los diversos tratamientos térmicos intermedios, sin obtener resultados significativamente superiores.

5.1.4. Composición química

Después del resultado anterior aparece ahora como variable a considerar la composición química de la muestra. El porcentaje de silicio es el normal en la elaboración de este tipo de producto. El carbono ha sido rebajado por el proceso de decarburación a niveles que no permiten la formación de austenita. De este modo aparecen los contenidos de azufre y manganeso los que hay que controlar para optimizar el proceso. De acuerdo al análisis de Wadsworth et al. (51), hay que comparar la posición de los contenidos de azufre y manganeso de la aleación con la posición de la línea estequiométrica (ver Apéndice B y figura 19). Se observa que el contenido de manganeso de nuestra aleación está muy por encima de la línea estequiométrica por lo que no existe suficiente azufre para formar MnS y la fracción de éste es insufi-

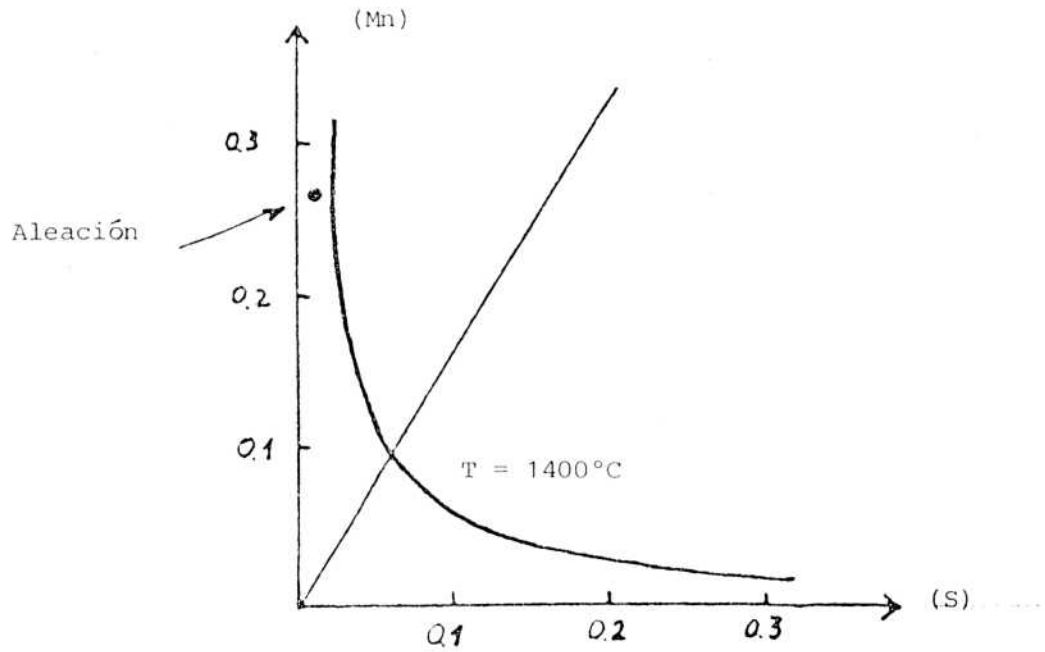


Figura 19.- Producto de solubilidad del MnS en Fe-3%Si (62). Se indica la línea estequiométrica y la composición de la aleación de las experiencias 1 y 2.

ciente para ejercer su efecto estabilizador de grano primario.

Dado que el material con que se trabajaba tenía una composición fija se plantea la necesidad de fundir aleaciones cuya composición se pueda controlar.

5.1.5. Experiencia 3

Se fundió tres lingotes (ver figura 17) con la siguiente composición química:

Lingote	Si	C	Mn	S
111	2,77	0,01	0,14	0,025
112	3,20	0,02	0,09	0,028
113	3,05	0,02	0,06	0,005

La posición de estas composiciones se puede observar en el diagrama del producto de solubilidad de la figura 20.

Teniendo en cuenta la importancia de la variable estequiométrica se cuidó que el material fuese lo suficientemente puro. Para ello las dos primeras aleaciones fueron fundidas con hierro comercialmente puro y la tercera fue realizada con hierro Armco. Además previendo la importancia de la distribución de inclusiones, el lingote 111 fue colado en molde de arena y los 112 y 113 en molde metálico. Es un hecho bien conocido que la característica del molde varía la velocidad de enfriamiento y por ende controla la distribución de precipitados, su tamaño y morfología (63).

La muestra colada en molde de arena presentó una estructura equiaxial considerable que hizo aparecer problemas de laminación en caliente favoreciendo la segregación de azufre hacia los bordes de grano (hot shortness), sin que fuese posible su posterior procesamiento y por lo tanto, sin que se pudiese probar su efecto sobre las inclusiones. Obviamente es necesario poder procesar termomecánicamente la muestra, de tal manera que se concluyó que debía colarse en molde metálico. En este caso los lingotes presentan una estructura esencialmente columnar y pueden laminarse sin dificultades.

Por otro lado, se demostró que es imprescindible laminar a una temperatura de por lo menos 1300°C para eliminar la fragilidad en caliente.

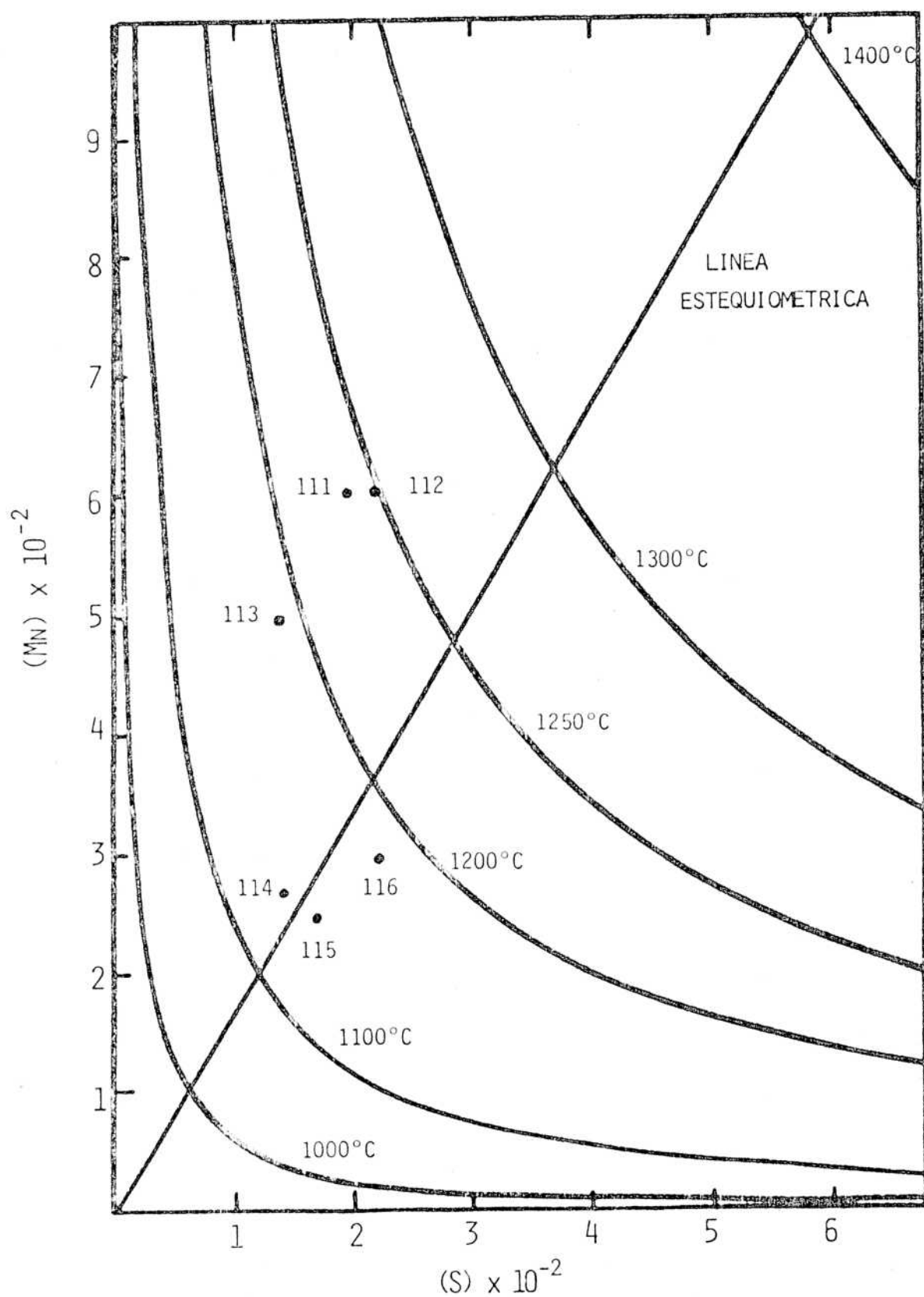


Figura 20.- Producto de solubilidad del MnS en Fe-3%Si (62). Se indican las composiciones de las experiencias 3 a 5. Nótese el cambio de escala con la figura 19.

Para realizar el recocido final se diseñó un horno que permitía realizar este tratamiento térmico en forma controlada con flujo de hidrógeno (figura 21). Dicho horno fue utilizado también para estudiar la temperatura de recristalización primaria y secundaria durante calentamiento continuo (64).

El mecanismo de control de temperatura del horno estaba diseñado de tal modo de poder controlar la velocidad de calentamiento. Ya May y Turnbull (45) habían indicado una velocidad de calentamiento baja (50°C/h). Lo mismo Fiedler (56) (65-67) y otros autores (68) (69). Aunque no hay una explicación clara del efecto de mantener una baja velocidad de calentamiento, se puede entender su efecto si se acepta que la recristalización secundaria se presenta en las chapas por un mecanismo ligado a la coalescencia de los precipitados. En nuestro caso se normalizó la velocidad de calentamiento en 50°C/h .

Los resultados obtenidos indican que las chapas respondieron mejor al desarrollo de la textura como se puede observar en las macrografías de las figuras 22 y 23 y el diagrama de polos de la figura 24.

La metalografías se obtuvieron mediante procesos convencionales de ataque químico (70) y las figuras de polos se determinaron mediante retrodifracción de rayos X, usando el método de Laue (71). Un diagrama típico de difracción se puede observar en la figura 25.

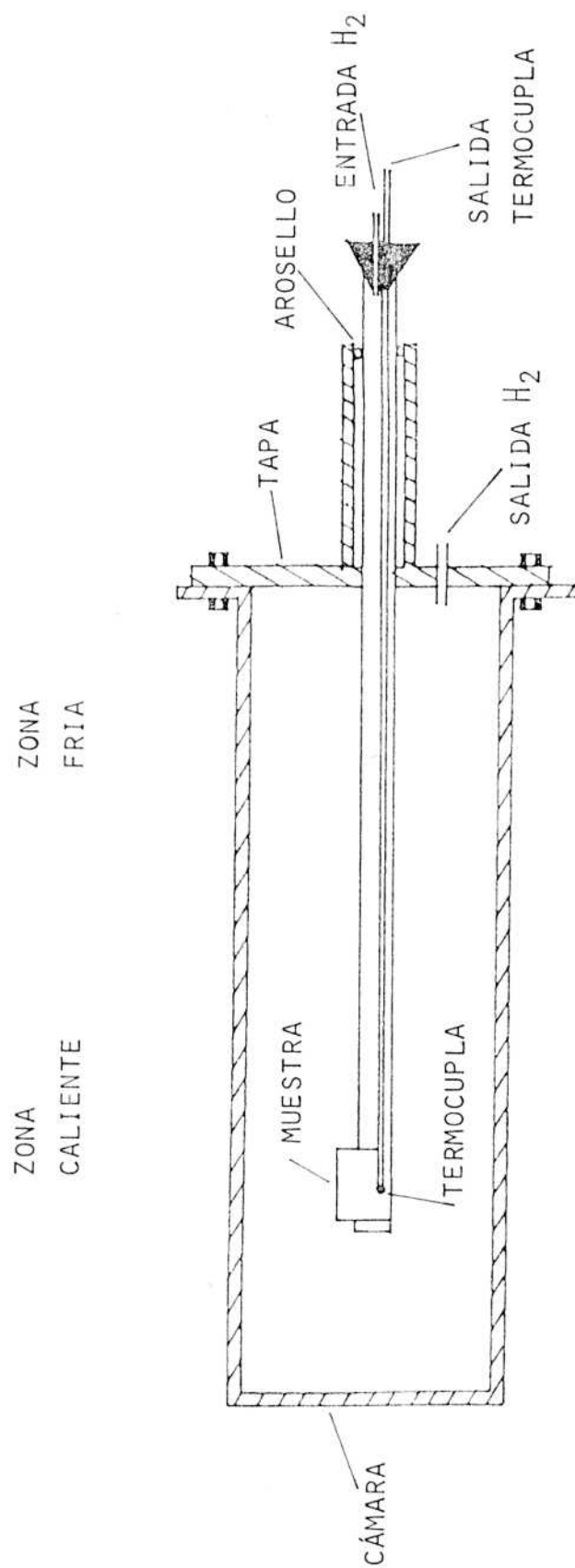


Figura 21.- Esquema del horno de recocido final (64).



Figura 22.- Macrografía de la chapa final de la aleación 111.



Figura 23.- Macrografía de la chapa final de la aleación 112.

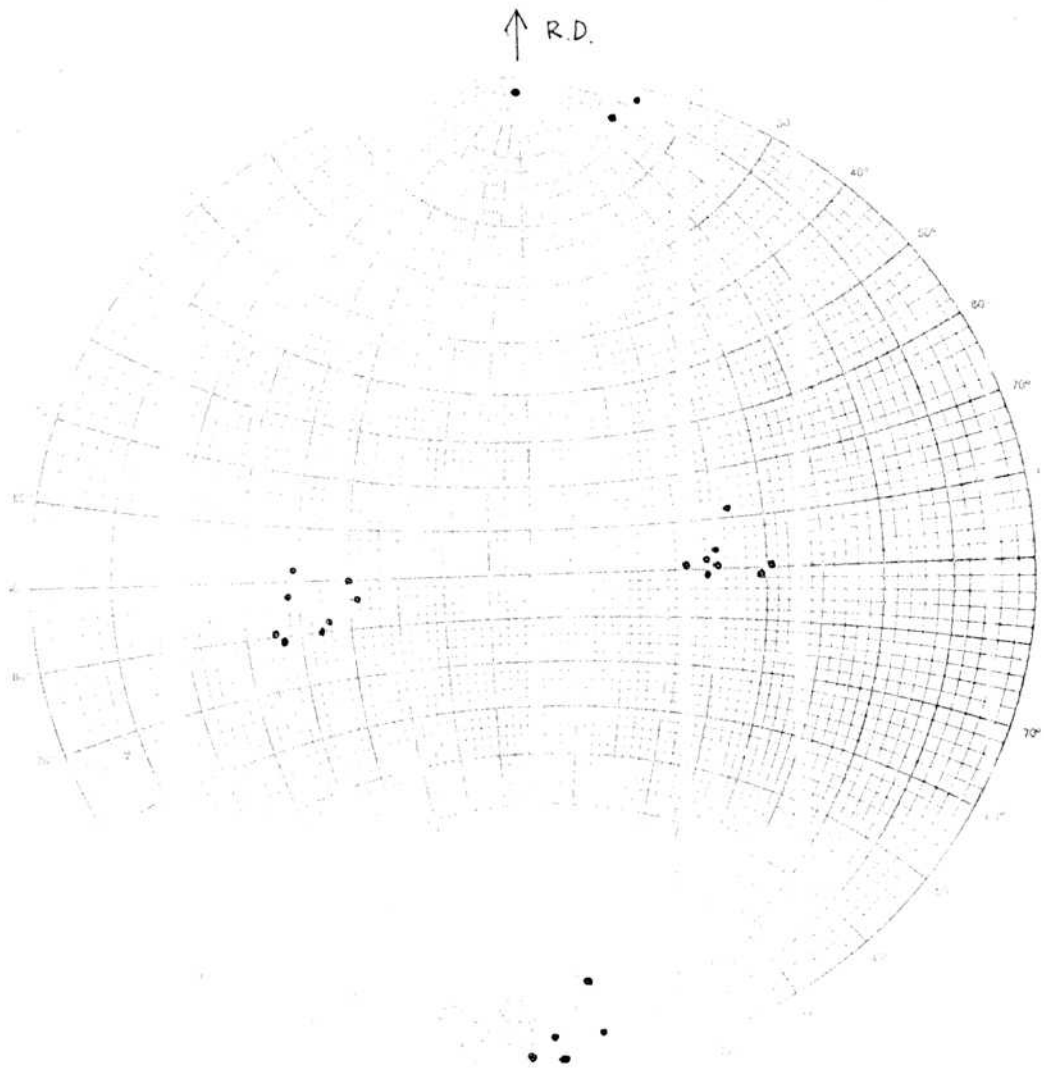


Figura 24.- Figura de polos típica de granos de chapa totalmente procesada.

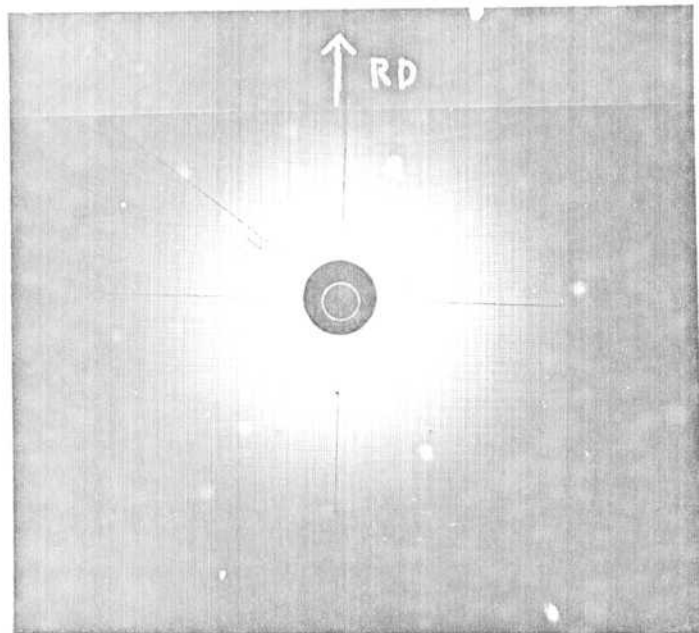


Figura 25.- Diagrama de Laue típico mostrando orientación de granos en chapa totalmente procesada.

5.2. Ensayos definitivos

5.2.1. Experiencia 4

Para completar la serie de posibilidades con la variable estequiométrica se fundió una nueva serie de tres lingotes con la siguiente composición química:

Lingote	Si	S	Mn
114	2,96	0,014	0,027
115	2,91	0,017	0,025
116	3,09	0,022	0,030

Dichos lingotes fueron sometidos a la rutina descrita anteriormente. Su composición puede observarse en el diagrama del producto de solubilidad de la figura 20.

Obsérvese que el lingote 114 y el 115 están muy próximos a la línea estequiométrica, por encima y debajo de ella, respectivamente, mientras que el lingote 116 está más alejado, por defecto de manganeso.

Esta ubicación y el correcto procesamiento predicen una buena respuesta al tratamiento termomecánico de la aleación 114, no así de la aleación 115 y la 116.

Esto fue ampliamente corroborado por la evidencia metalográfica. Se puede observar en las macrografías de las figuras 26, 27 y 28 como el tamaño de grano final de la chapa proveniente de la muestra 114 tiene las características de un crecimiento de grano secundario evidente, observándose también bandas de granos más "finos" cuya interpretación

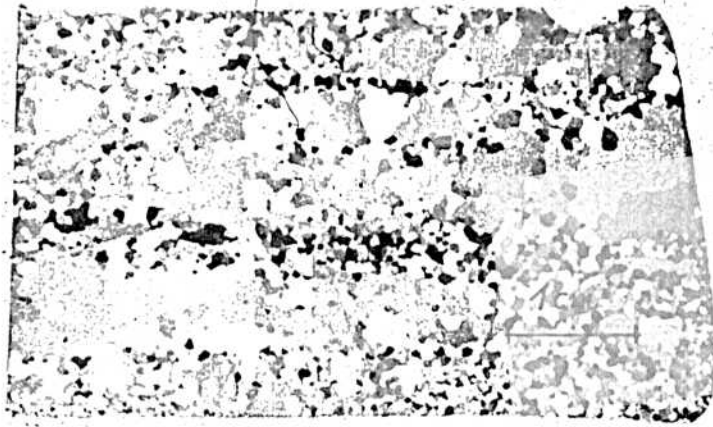


Figura 26.- Macrografía de la chapa final de la aleación 114.

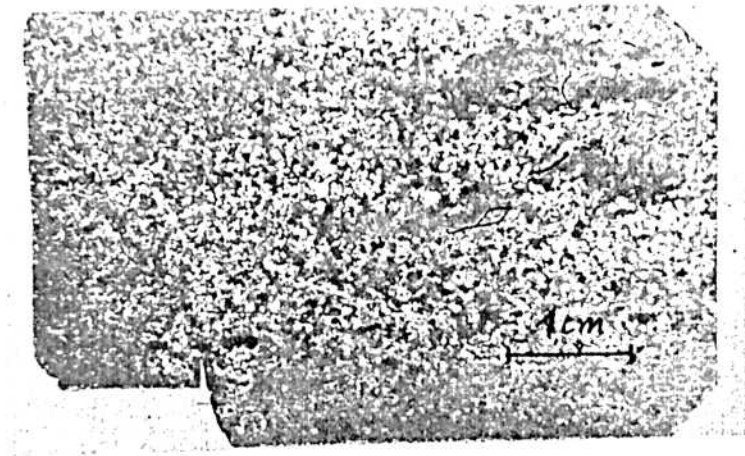


Figura 27.- Macrografía de la chapa final de la aleación 115.

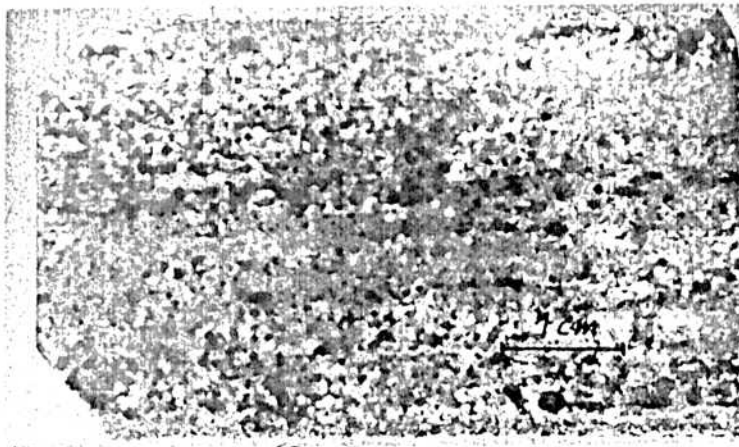


Figura 28.- Macrografía de la chapa final de la aleación 116.

abordaremos en la sección siguiente.

El tamaño de grano de las chapas provenientes de los otros dos lingotes no es morfológicamente similar al de la chapa ya comentada, presentando una estructura de granos más pequeños.

Para obtener mayor evidencia del comportamiento de la chapa durante los pasos intermedios se tomaron muestras de la chapa después del recocido intermedio (figuras 29, 30 y 31). Se observa que hay ya en esa etapa una clara diferencia en las chapas provenientes de dichas muestras ya que mientras la procedente del lingote 114 muestra recristalización secundaria las otras muestran sólo recristalización primaria.

La chapa completamente procesada del lingote 114 fue analizada mediante rayos X y su diagrama de polos se muestra en la figura 32, indicando claramente que las citadas chapas poseen la textura de Goss.

5.2.2. Bandeado

Se puede observar en las metalografías de las chapas que presentaron recristalización secundaria un fenómeno de bandeado que también se presenta en la práctica comercial (72). Esta consiste en la presencia de regiones elongadas donde la recristalización secundaria no es evidente. La dirección de alargamiento de dichas bandas coincide con la dirección de laminación, de tal modo que es razonable suponer que este fenómeno está asociado al tratamiento mecánico de las muestras.

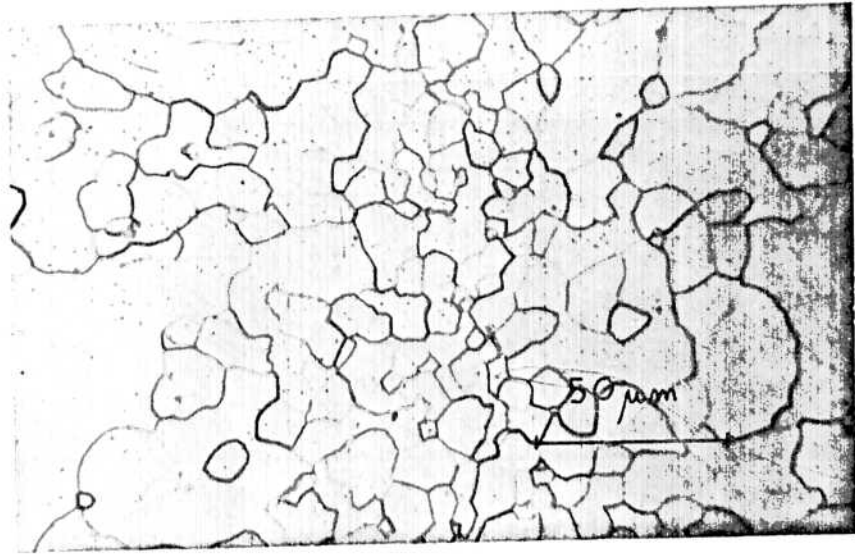


Figura 29.- Aleación 114 después del recocido intermedio entre laminaciones en frío.

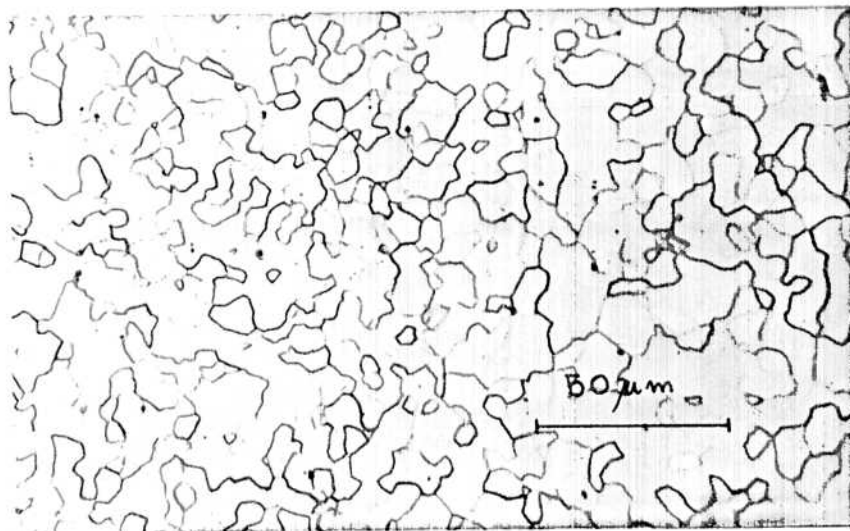


Figura 30.- Aleación 115 después del recocido intermedio entre laminaciones en frío.



Figura 31.- Aleación 116 después del recocido intermedio entre laminaciones en frío.

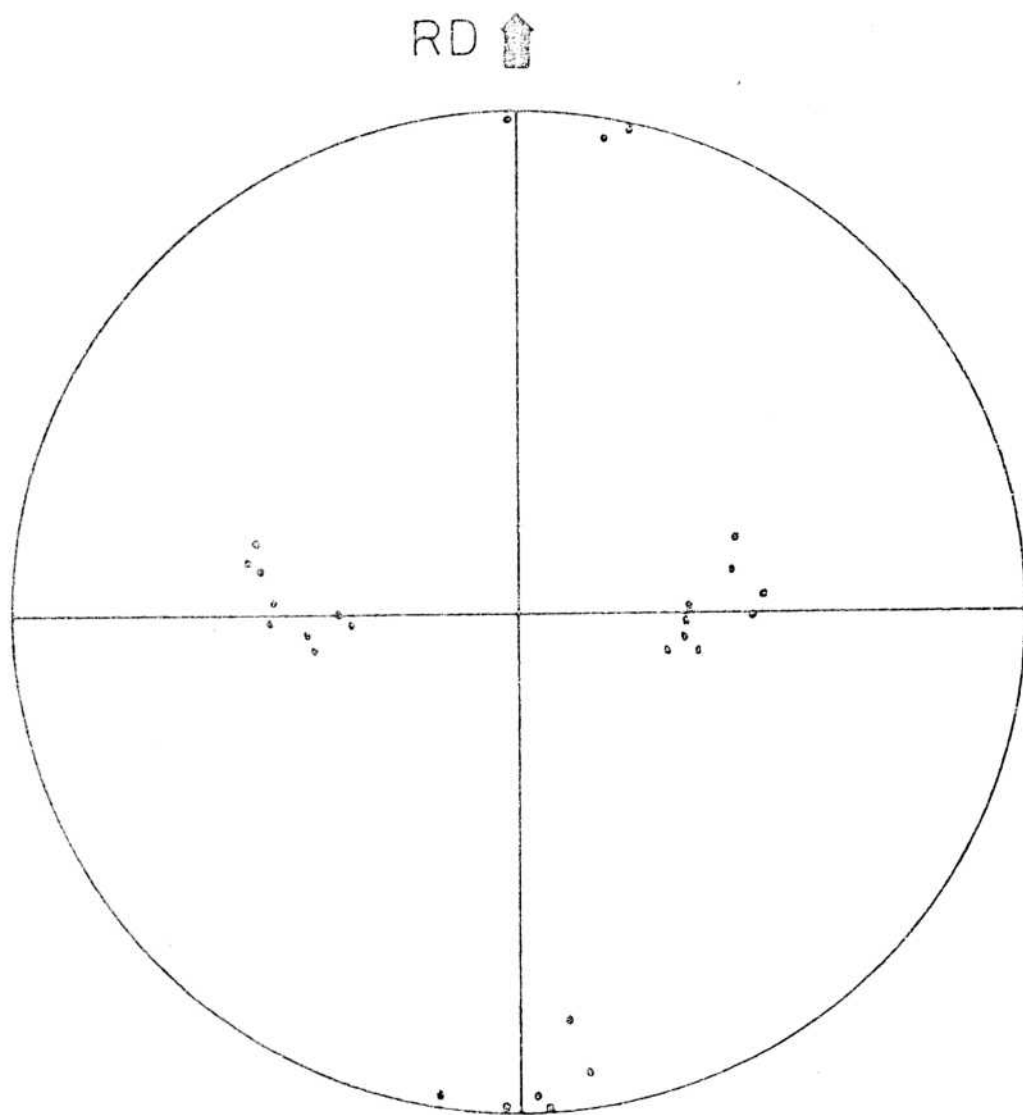


Figura 32.- Figura de polos aleación 114.

5.2.3. Experiencia 5

Se utilizó probetas provenientes del lingote 112 variando las condiciones de laminación tanto en caliente como en frío así como también su orientación.

La rutina seguida fue la siguiente:

- a) Se laminó en caliente en dirección transversal desde 2,5 cm a 17 cm.
- b) La segunda pasada de la laminación en caliente fue realizada en dirección longitudinal desde 1,7 cm a 0,3 cm.
- c) Se decapó en ácido clorhídrico al 50%.
- d) Se varió las condiciones del recocido después de la laminación en caliente de acuerdo a la siguiente tabla:

Muestra	Recocido
112 B	no
112 BCR	si
112 BL	no
112 BCRL	si

- e) Se varió las condiciones de la primera laminación en frío de acuerdo al siguiente esquema:

Muestra	Proceso
112 B	Convencional
112 BCR	Convencional
112 BL	Cruzado
112 BCRL	Cruzado

En ambos procesos la reducción fue de 3,0 mm a 0,7 mm.

- f) Se terminó el proceso en forma convencional con recocido

intermedio, segunda laminación en frío y recocido final calentado a 50°C/h y mantenido 2 horas a 1100°C en atmósfera de hidrógeno.

Los resultados obtenidos se pueden observar en las macrografías de las figuras 33, 34, 35 y 36. Los análisis de textura realizados mediante rayos X mostraron que las chapas poseían textura de Goss.

Se observa en dichas macrografías que subsiste el problema del bandeo, de tal modo que éste no depende de las variables que se manejaron en esta experiencia. Es posible que este problema se deba a inhomogeneidades químicas en el lingote. Otra hipótesis podría ser que la escoria resultante de la laminación en caliente no se elimine totalmente en el decapado y al laminar posteriormente produzca inhomogeneidades en la deformación que se traducen en distintos modos de recrystalizar. Finalmente es posible que las sopladuras que aparecen en el lingote y que deben "soldarse" durante el proceso de laminación en caliente sean las que produzcan este bandeo que se presenta a la observación óptica como inhomogeneidad en el tamaño de grano.

Por el contrario, aparece evidente que sí se ha logrado una recrystalización secundaria apreciable con textura de Goss, independientemente de la variedad de los tratamientos intermedios a que se han sometido las probetas en el desarrollo de la presente experiencia.

Esto reafirma la tesis de la importancia fundamental de la variable estequiométrica que unida al control de



Figura 33.- Macrografía de la chapa final de la aleación 112 B.



Figura 34.- Macrografía de la chapa final de la aleación 112 BCR.

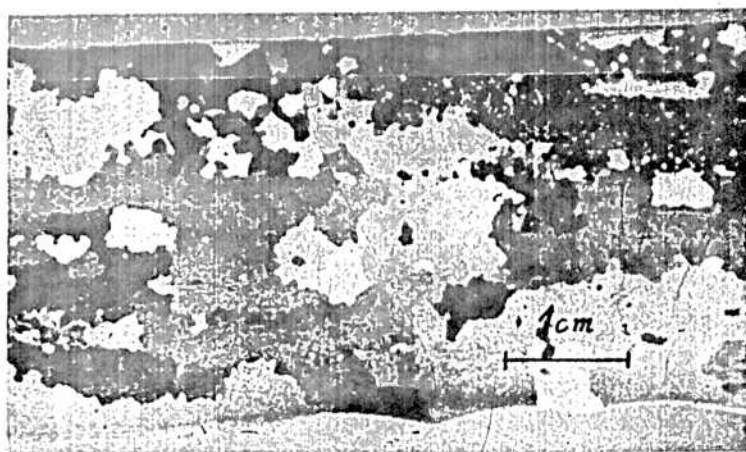


Figura 35.- Macrografía de la chapa final de la aleación 112 BL.

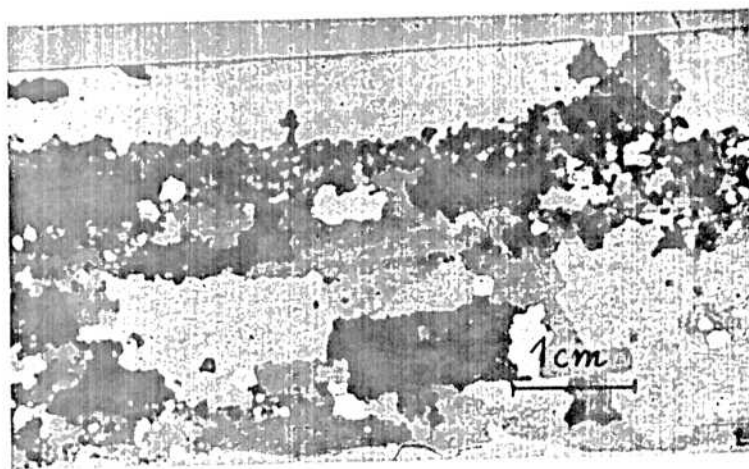


Figura 36.- Macrografía de la chapa final de la aleación 112 BCRL.

los tratamientos termomecánicos del proceso, permite hacer que se produzca la textura de Goss en la chapa final.

6.- DISCUSION Y CONCLUSIONES

6.1. Proceso

No existe en la literatura una explicación detallada del proceso industrial para fabricar chapa con textura de Goss. Como sucede frecuentemente nos encontramos con un tipo del llamado "secreto industrial". Con la descripción que se ha realizado en este trabajo se considera que se ha encontrado la línea fundamental del proceso termomecánico relevante a la fabricación de chapas para transformadores. Como se comentó anteriormente cada uno de los pasos descritos tiene su explicación metalúrgica y su descubrimiento y puesta a punto ocuparon buena parte del tiempo dedicado a este trabajo. Desde este punto de vista, como trabajo de laboratorio, se obtuvo el resultado esperado ya no como un fruto meramente empírico, como fue descrito por Goss, sino como una consecuencia de una labor bibliográfica, de conocimiento básico y de la realización de los ensayos correspondientes.

6.2. Rol de los precipitados

Se indicó anteriormente que una de las tesis del presente trabajo fue destacar la importancia de la variable estequiométrica, en la composición de los precipitados, finalidad que creemos haber conseguido. Sin embargo, parece pertinente discutir el rol de estos precipitados en un contexto más amplio. De acuerdo a trabajos publicados (77)(78) es posible entender el rol que juegan los precipitados en el desarrollo de la textura de Goss, por lo menos en cuanto a proporcionar la fuerza impulsora para la recristalización secundaria. Se ha demostrado fehacientemente que estos precipita

dos anclan los bordes de grano producto de la recristalización primaria obteniéndose de esta manera un grano fino, que permite almacenar fuerza impulsora para el crecimiento del grano secundario.

El estudio detallado de la interacción borde de grano-precipitado que produce este anclaje es un tema cuya introducción está bosquejada en el Apéndice A de esta tesis. El desarrollo de las ideas que permiten calcular el esfuerzo de frenado y por lo tanto el tamaño de precipitado crítico para el afinamiento de grano, a partir de las ideas originalmente propuestas por Zener, es un tema que está apareciendo en estos momentos en la literatura (75 - 82).

Por otra parte, el rol jugado por los precipitados que actúan como inhibidores no es exclusivo del sulfuro de manganeso, que fue el precipitado presente en nuestras aleaciones. Mas bien parece que se tratase de un efecto "geométrico" entendido como opuesto a un efecto físico-químico. Puede observarse en el Apéndice A y en la literatura relacionada a este tema que no hay características pertinentes a la naturaleza de los precipitados formando parte de una teoría del fenómeno. Esto puede verificarse experimentalmente al existir otros compuestos que han mostrado su capacidad de ser agentes inhibidores de la recristalización primaria. Ellos son el nitruro de aluminio (83), el nitruro de vanadio (66) y el nitruro de silicio (84).

Durante el desarrollo del trabajo experimental de esta tesis se investigó la nitruración de aleaciones de Fe-Si, intentando estudiar las variables que podrían promover la for

mación de textura de Goss en chapas trabajadas adecuadamente. A diferencia de lo establecido en la literatura, el nitrógeno no se introdujo en la fundición, sino que se introdujo mediante nitruración gaseosa de las chapas laminadas. El proceso de nitruración ha quedado suficientemente entendido, lo mismo que la observación metalográfica tanto óptica como electrónica, que permiten identificar los precipitados que aparecen mediante la nitruración realizada. La descripción de los métodos y resultados obtenidos aparecen como Apéndice C de esta tesis. El resultado de este análisis exploratorio puede resumirse diciendo que no se logró una chapa con textura definida, quedando nuestros resultados como la base de una futura investigación en esa dirección.

Finalmente, se agrega a esta tesis el Apéndice D que contiene información sobre los precipitados que se observaron mediante técnicas de microscopía electrónica. Se establecen los datos cristalográficos de los precipitados obtenidos y se describen las técnicas utilizadas para realizar este tipo de observación.

6.3. Conclusiones

Se ha demostrado la factibilidad de procesar aleaciones de hierro silicio de grano orientado, con contenidos de silicio nominales de 3% en peso, conteniendo manganeso y azufre como impurezas principales y sin tener carbono. Con el tratamiento termomecánico descrito se obtiene chapa con textura de Goss.

Se ha destacado el papel relevante en el proceso

de la presencia de manganeso y azufre. Dichos elementos se combinan para formar sulfuro de manganeso que precipita y forma inclusiones que anclan los bordes de grano durante la recristalización primaria y acumulan fuerza impulsora para producir recristalización secundaria a alta temperatura. En particular se ha demostrado que los contenidos de azufre y manganeso óptimos para la obtención del producto final con las propiedades deseadas deben estar en una relación igual a la razón estequiométrica del compuesto MnS .

Se ha analizado un modelo teórico para la interacción borde de grano-precipitado, estableciendo los rangos de validez de las soluciones en términos de los parámetros que intervienen en el fenómeno.

7.- REFERENCIAS

- (1) B.D. CULLITY: "Introduction to Magnetic Materials", Addison-Wesley Publ. Co., Reading, Mass., 1972, p. 514.
- (2) C.W. CHEN: "Magnetism and Metallurgy of Soft Magnetic Materials", North Holland Publ. Co., Amsterdam, 1977, p. 373.
- (3) F.A. MALAGARI, F.J. MILLER, S.L. AMES: Met. Eng. Q. 13 (1973), p. 14.
- (4) Ref. 3, p. 16.
- (5) N.P. GOSS: US Patent 1956559, 1934.
- (6) N.P. GOSS: Ind. Heat., 32(1965), p. 1266.
- (7) "Metals Handbook" (8a. Ed.), American Society of Metals, 1961, p. 787.
- (8) Ref. 7, p. 787.
- (9) I.S. JACOBS: J. Appl. Phys., 40(1969), p. 917.
- (10) I.S. JACOBS: J. Appl. Phys., 50(1979), p. 7294.
- (11) W.K.H. PANOFSKY, M. PHILLIPS: "Classical Electricity and Magnetism" (2a. Ed.), Addison-Wesley Publ. Co., Reading, Mass., 1962.
- (12) C. KITTEL: "Introduction to Solid State Physics" (5a. Ed.), J. Wiley & Sons, N.Y., 1976, p. 437.
- (13) Ref. 2, p. 9.
- (14) J.H. VAN VLECK: "The theory of Electric and Magnetic

Susceptibilities", Oxford Univ. Press, London, 1932.

(15) Ref. 12, p. 449.

(16) Ref. 2, p. 12.

(17) P. WEISS: J. Phys. 6(1907), p. 661.

(18) P. WEISS: Compt. Rend. 143(1906), p. 1136.

(19) C. KITTEL: "Ferromagnetic Domain Theory" en F. Seitz,
D. Turbull (eds); "Solid State Physics" (Vol. 3), 1956,
Academic Press, N.Y., p. 457.

(20) Ref. 2, p. 38.

(21) Ref. 19, p. 437.

(22) J. W. SHILLING, G.L. HOUZE, Jr: IEEE Trans. on Magnetics.
June 1974, p. 195.

(23) Ref. 1, p. 209.

(24) Ref. 1, p. 229.

(25) Ref. 12, p. 491.

(26) Ref. 12, p. 488.

(27) Ref. 12, p. 489.

(28) R.M. BOZORTH: "Ferromagnetism", Van Nostrand Publ. Co.,
N.Y., 1951, p. 68.

(29) Ref. 6, p. 1266.

(30) S. TAGUCHI: Trans. ISIJ, 17(1977), p. 609.

(31) Ref. 28, p. 68.

- (32) Ref. 6, p. 1266.
- (33) Ref. 6, p. 1462.
- (34) Ref. 1, p. 521.
- (35) Ref. 1, p. 514.
- (36) H.A. WRIEDT, E.T. TURKDOGAN: Met. Sci. 18(1984), p. 27.
- (37) Ref. 28, p. 72.
- (38) Ref. 22, p. 215.
- (39) H.R. HILZINGER: Phys. Stat. Sol. (a), 38(1976) p. 487.
- (40) P. GAUNT: Phil. Mag., B48(1983), p. 261.
- (41) P. GAUNT: IEEE Trans. on Magnetics 19(1983), p. 2030.
- (42) N.G. AINSLIE, A.U. SEYBOLT: JISI, 194(1960), p. 341.
- (43) S. BALLART, A. CABO: "Microestructura de una aleación comercial Fe-2,8%Si". Publicación PMM/I-233, C.N.E.A., Buenos Aires, 1977.
- (44) J.H. BIANCHI, A. CABO: "Aspectos del fragilizado durante el laminado en frío y temperatura de transición dúctil-frágil de una aleación Fe-2,8%Si". Publicación PMM/I-245, C.N.E.A., Buenos Aires, 1977.
- (45) J.E. MAY, D. TURNBULL: Trans. AIME, 212(1958), p. 769.
- (46) Ref. 6, p. 1038.
- (47) C. ZENER citado por C.S. Smith: Trans. AIME, 175(1948), p. 47.

- (48) P. HELLMAN, M. HILLERT: Scan. J. Met. 4(1975), p. 211.
- (49) C.D. GRAHAM, Jr. en A.E. Berkowitz, E. Keller (Eds.):
"Magnetism and Metallurgy" (Vol. 2), Academic Press,
N.Y., 1969, p. 736.
- (50) H.C. FIEDLER: Trans. AIME, 212(1958), p. 769.
- (51) J. WADSWORTH, S.R. KEOWN, J.H. WOODHEAD: Met. Sci. March
1976, p. 105.
- (52) S.R. KEOWN, F.B. PICKERING: "Creep Stregh in Steel
and High Temperature Alloys", Metals Society, London,
1974, p. 134.
- (53) J. WADSWORTH, J.H. WOODHEAD, S.R. KEOWN: Met. Sci.
October 1976, p. 342.
- (54) Ref. 7, p. 1206.
- (55) M.F. LITTMANN: Met. Trans. 6A(1975), p. 1041.
- (56) H.C. FIEDLER: Trans. AIME, 230(1964), p. 95.
- (57) H.C. FIEDLER: Trans. AIME, 239(1967), p. 260.
- (58) M. HANSEN, K. ANDERKO: "Constitution of Binary Alloys",
MacGraw Hill Book Co., N.Y., 1958, p. 711.
- (59) P.L. GRUZIN et al.: Fiz. Metal. Metalloved, 32(1971),
p. 208.
- (60) H.E. GRENOBLE: J. Appl. Phys., 38(1967), p. 1038.
- (61) R. BOLIVAR: "Oxidación de Hierro y Aceros Eléctricos".
Tesis U.N. del Sur, 1975.
- (62) H.A. WRIEDT, H. HU: Met. Trans. 7A(1976), p. 711.

- (63) D. FAINSTEIN, H. BILONI: "Principios básicos de solidificación en Metales y Aleaciones", C.N.E.A., Buenos Aires, 1969.
- (64) C.H. WÖRNER, A. CABO: "Temperatura de recristalización primaria y secundaria durante calentamiento continuo en una aleación de Fe-3%Si". Presentado a A.F.A., 1978.
- (65) H.C. FIEDLER: J. Appl. Phys. 29(1958), p. 361.
- (66) H.C. FIEDLER: Trans. AIME 221(1961), p. 1201.
- (67) H.C. FIEDLER: Trans. AIME 242(1968), p. 1457.
- (68) P. KLEMM, G. RASSMANN: Neue Hütte, 14(1969), p. 358.
- (69) J.W. FLOWERS, S.P. KARAS: J. Appl. Phys. 38(1967), p. 1104.
- (70) J. REGITZ: Trans. IEEE Mag. 6(1970), p. 576.
- (71) L.V. AZAROFF: "Elements of X-Ray Crystallography", MacGraw Hill, N.Y. (1968), p. 390.
- (72) J. REGITZ: J. Met. 23(1971), p. 17.
- (73) W.M. SWIFT: Met. Trans. 4(1973), p. 841.
- (74) Y. INOKUTI, Y. SHIMIZU, C. MAEDA y H. SHIMANAKA: First RISO Int. Symp. (1980), p. 71.
- (75) T. GLADMAN: Proc. Roy. Soc.: A294(1966), p. 298.
- (76) M.F. ASHBY, J. HARPER y J. LEWIS: Trans. TMS-AIME, 245(1969), p. 245.
- (77) P.M. HAZZLEDINE, P.B. HIRSH y N.P. LOUAT: First RISO Int. Symp. (1980), p. 159.

- (78) N. LOUAT: Acta Met. 30(1982), p. 1289.
- (79) C.H. WÖRNER y A. CABO: Anales del III Congreso Nac. de Metalurgia (1983), p. A107.
- (81) N. LOUAT: Phil. Mag. 47(1983), p. 903.
- (82) C.H. WÖRNER y A. CABO: Scripta Met., en prensa.
- (83) M.F. LITTMANN, W.A. DAHLSTROM: J. Appl. Phys. 49(1978), p. 2034.
- (84) H.C. FIEDLER: Trans. TMS-AIME, 245(1969), p. 941.

APENDICE A

TEORIA DE ANCLAJE DE BORDE DE GRANO POR PRECIPITADOS

A1.- Introducción (A1).

Consideremos la integral:

$$J = \int_{x_1}^{x_2} f(y, y_x, x) dx, \quad (1)$$

con: $y_x = \frac{dy}{dx}$.

La condición para que J sea un extremum es que satisfaga la ecuación de Euler:

$$\frac{\partial f}{\partial y} - \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial f}{\partial y_x} \right) = 0. \quad (2)$$

Esta ecuación puede ser escrita:

$$\frac{\partial f}{\partial x} - \frac{d}{dx} \left(f - y_x \frac{\partial f}{\partial y_x} \right) = 0, \quad (3)$$

ya que $\frac{d}{dx} \left(f - y_x \frac{\partial f}{\partial y_x} \right) = \frac{\partial f}{\partial y} \frac{dy}{dx} + \cancel{\frac{\partial f}{\partial y} \frac{\partial^2 y}{\partial x^2}} + \frac{\partial f}{\partial x} - \cancel{\frac{\partial^2 y}{\partial x^2} \frac{\partial f}{\partial y_x}} - \frac{dy}{dx} \frac{d}{dx} \left(\frac{\partial f}{\partial y_x} \right)$

$$\begin{aligned} \text{Entonces: } \frac{\partial f}{\partial x} - \frac{d}{dx} \left(f - y_x \frac{\partial f}{\partial y_x} \right) &= \frac{\partial f}{\partial y} \frac{dy}{dx} - y_x \frac{d}{dx} \left(\frac{\partial f}{\partial y_x} \right), \\ &= y_x \left[\frac{\partial f}{\partial y} - \frac{d}{dx} \left(\frac{\partial f}{\partial y_x} \right) \right]. \end{aligned}$$

El término de la derecha es nulo en virtud de la ecuación (2) con la que se demuestra la ecuación (3).

Si f no depende explícitamente de x , la ecuación

(3) se puede escribir:

$$\frac{d}{dx} \left(f - y_x \frac{\partial f}{\partial y_x} \right) = 0 . \quad (4)$$

A2.- Aplicación a superficies mínimas.

Sea una superficie de revolución generada por una curva $y(x)$ que gira alrededor del eje x (figura A1). Consideremos el problema variacional de encontrar $y(x)$ de tal modo que el área de la superficie resultante sea mínima.

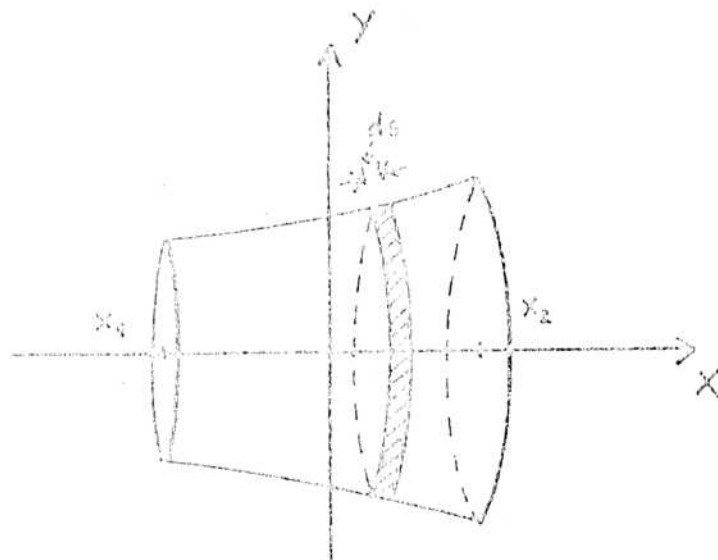


Figura A1.- Superficie de revolución generada por la curva $y(x)$.

Para el elemento dA de la figura A1 y llamando ds al elemento de arco:

$$dA = 2\pi y \, ds ,$$

$$dA = 2\pi y (1 + y_x^2)^{1/2} dx$$

$$y \quad A = 2\pi \int_{x_1}^{x_2} y (1 + y_x^2)^{1/2} dx. \quad (5)$$

La ecuación (5) es de la forma (1), de tal modo que en este caso:

$$f = 2\pi y(1 + y_x^2)^{1/2}, \quad (6)$$

no depende explícitamente de x , y se le puede aplicar la ecuación (4):

$$\frac{d}{dx} \left[y(1 + y_x^2)^{1/2} - y y_x (1 + y_x^2)^{-1/2} \right] = 0.$$

Realizando la integración:

$$\frac{y(1 + y_x^2) - y_x^2 y}{(1 + y_x^2)^{1/2}} = C_1$$

también:

$$\frac{y}{(1 + y_x^2)^{1/2}} = C_1$$

donde C_1 es una constante de integración.

Elevando al cuadrado y reordenando:

$$\frac{dx}{dy} = \frac{C_1}{\sqrt{y^2 - C_1^2}}$$

Integrando:

$$x = C_1 \operatorname{arc} \cosh \frac{y}{C_1} + C_2$$

$$\text{o bien: } y = C_1 \cosh \left(\frac{x - C_2}{C_1} \right)$$

Haciendo $C_1 = a$ y $C_2/C_1 = b$ este resultado puede escribirse como:

$$y = a \cosh (x/a - b) \quad (7)$$

La ecuación (7) es la solución del problema variacional planteado y las constantes a y b se deben determinar mediante las condiciones de contorno.

A3.- Frenado del borde de grano por una inclusión (A2).

Sea una inclusión esférica de radio r que frena el avance un borde de grano cuya curvatura no perturbada es ρ (figura A2).

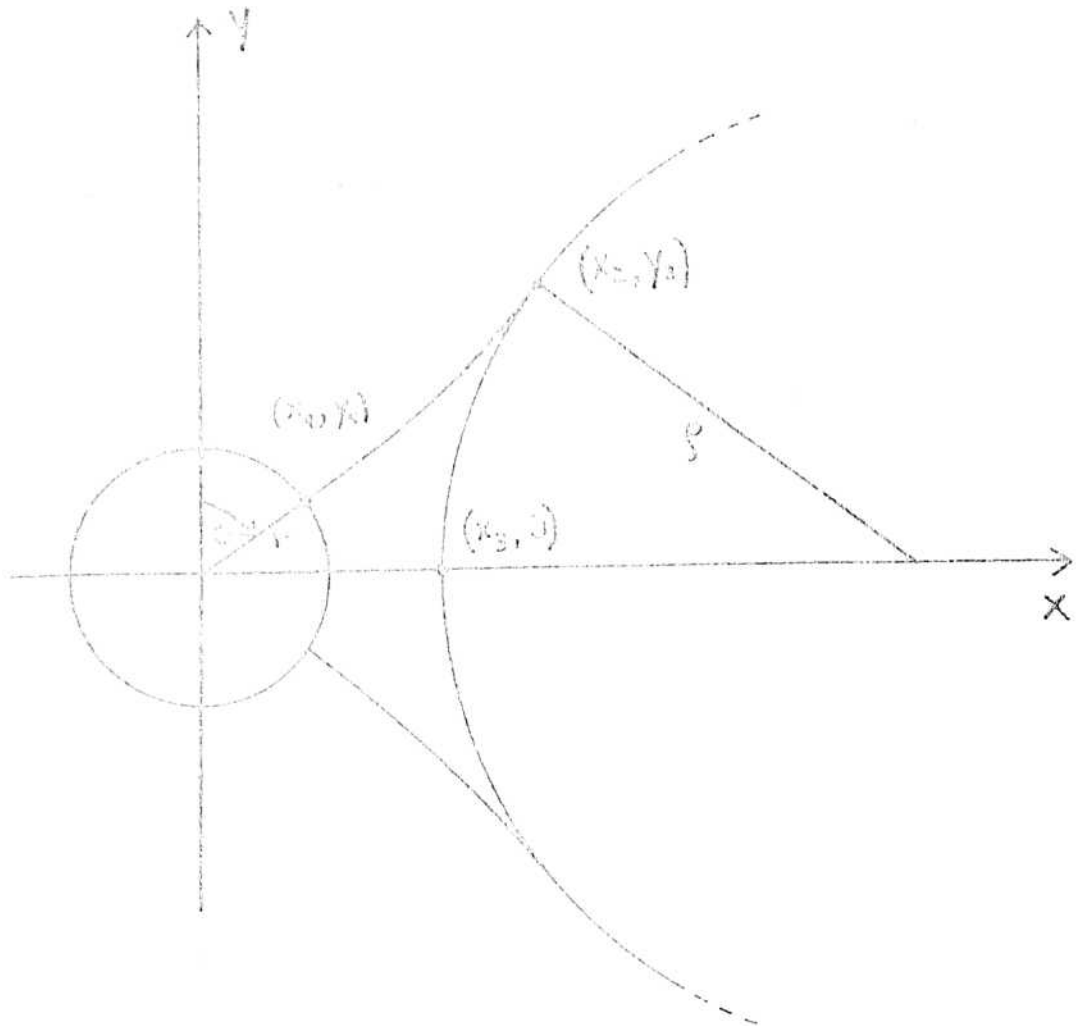


Figura A2.- Interacción entre una inclusión de radio r y un borde de grano cuya curvatura no perturbada es ρ .

Debido a la interacción entre el borde de grano y el precipitado, la parte perturbada del borde de grano va a asumir la forma de superficie mínima de revolución que se discutió en la sección anterior, es decir:

$$y = a \cosh (x/a - b).$$

Las constantes a y b se determinan mediante dos condiciones:

- i) que la curva pertenezca a la superficie de la inclusión,
- ii) que la pendiente inicial de la curva sea normal a la superficie de la esfera (esto significa que la partícula tiene la misma tensión superficial con ambos granos separados por el borde de grano en consideración).

Nótese que estas condiciones de contorno no dependen del radio ρ del grano.

Llamando (x_1, y_1) al punto de contacto de la inclusión con la curva y usando la condición i):

$$y_1 = a \cosh (x_1/a - b). \quad (8)$$

Usando ii):

$$y_1/x_1 = \sinh (x_1/a - b). \quad (9)$$

Las ecuaciones (8) y (9) determinan implícitamente a y b ; para hacer esta dependencia explícita introduzcamos el ángulo θ que forma el radio vector que une el origen con el punto (x_1, y_1) con el eje de las ordenadas. Entonces:

$$\left. \begin{aligned} x_1 &= r \operatorname{sen} \theta \\ y_1 &= r \cos \theta \end{aligned} \right\} . \quad (10)$$

Se tratará de determinar a y b en términos de θ .

De las ecuaciones (8) y (9), usando $\cosh^2 z - \sinh^2 z = 1$, queda:

$$y_1^2/a^2 - y_1^2/x_1^2 = 1 ,$$

usando (10), se obtiene:

$$a = r \operatorname{sen} \theta \cos \theta \quad (11)$$

Introduciendo (11) en (8) y usando (10):

$$b = \sec \theta - \operatorname{arc} \cosh (\csc \theta) . \quad (12)$$

Las ecuaciones (11) y (12) permiten determinar la curva a partir del parámetro θ .

Para relacionar esta curva con la esfera de radio no perturbado ρ se realizan los siguientes supuestos:

- iii) El punto (x_2, y_2) pertenece a la esfera de radio ρ .
- iv) El punto (x_2, y_2) pertenece a la curva dada por la ecuación (7).

Llamando x_3 al intercepto del borde de grano no perturbado con el eje x, usando la figura A3 y aplicando la condición iii), queda:

$$y_2^2 + (x_3 + \rho - x_2)^2 = \rho^2 . \quad (13)$$

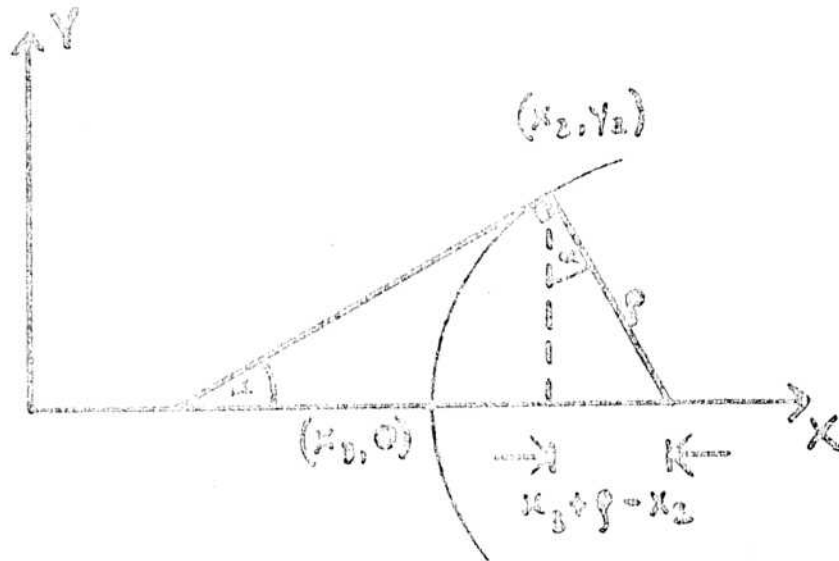


Figura A3.- Construcción geométrica para establecer la ecuación (13).

Aplicando la condición (iv):

$$y_2 = a \cosh (x_2/a - b) \quad (14)$$

Además se propone una condición extra:

v) La pendiente de la curva en el punto (x_2, y_2) debe ser igual a la de la esfera en ese punto:

$$\sinh(x_2/a - b) = (x_3 + \rho - x_2)/y_2 \quad (15)$$

De las ecuaciones (13), (14) y (15) se debe despejar x_2 , y_2 y x_3 , ya que se supone que a y b son conocidos de las ecuaciones (11) y (12).

Elevando al cuadrado (15):

$$y_2^2 \sinh^2(x_2/a - b) = (x_3 + \rho - x_2)^2$$

Usando la ecuación (13):

$$y_2^2 \sinh^2 (x_2 / a - b) = \rho^2 - y_2^2 ,$$

$$y_2^2 \left[\sinh^2 (x_2 / a - b) + 1 \right] = \rho^2 ,$$

$$y_2^2 \cosh^2 (x_2 / a - b) = \rho^2 .$$

Usando (14) para eliminar y_2 , queda:

$$a^2 \cosh^4 (x_2 / a - b) = \rho^2$$

$$\cosh (x_2 / a - b) = \sqrt{\rho / a}$$

Despejando x_2 de esta ecuación:

$$x_2 = a(b + \operatorname{arc} \cosh \sqrt{\rho / a}) \quad (16)$$

Combinando (16) con (14):

$$y_2 = \sqrt{a\rho} \quad (17)$$

Usando (13):

$$(x_3 + \rho - x_2)^2 = \rho^2 - y_2^2$$

$$x_3 + \rho - x_2 = \rho \sqrt{1 - a/\rho}$$

$$x_3 - x_2 = \rho(1 - \sqrt{1 - a/\rho}) ;$$

Finalmente, usando (16):

$$x_3 = a \left[b + \operatorname{arc} \cosh \sqrt{\rho / a} + \rho / a (1 - \sqrt{1 - a/\rho}) \right] \quad (18)$$

Las ecuaciones (16), (17) y (18) permiten conocer x_2, y_2 y x_3 para cualquier valor del parámetro θ vía las ecuaa

ciones (11) y (12).

La fuerza que actúa sobre el borde de grano se cal
cula mediante la fórmula de Zener (A3):

$$f = 2\pi r\sigma \sin \theta \cos \theta , \quad (19)$$

donde σ es la tensión superficial (energía por unidad de
área) en la interfase.

La ecuación (19) permite calcular la fuerza en té_r
minos del parámetro θ .

A4.- Límite inferior de validez de la solución.

El modelo descrito previamente, que llamaremos de
Hillert-Zener, permite encontrar la curva que satisface las
condiciones de contorno planteadas. La curva propiamente
tal no depende de la curvatura del grano no perturbado, de
tal modo que a partir de ella se deben cumplir supletoriame_n
te las condiciones iii), iv) y v).

La curva dada por la ecuación (7) es monótonamente
creciente y su derivada (dy/dx) también lo es, por lo que
los valores mínimos de la función y su derivada se obtienen
en el punto (x_1, y_1) que pertenece a la curva y a la superfi-
cie esférica de la inclusión.

Por lo tanto para cada ρ habrá un ángulo que llama
remos ángulo crítico que representa el ángulo mínimo para el
que es válida la solución de Hillert-Zener. Es decir, las
expresiones (16), (17) y (18) son válidas sólo para $\theta \geq \theta_{cr}$.

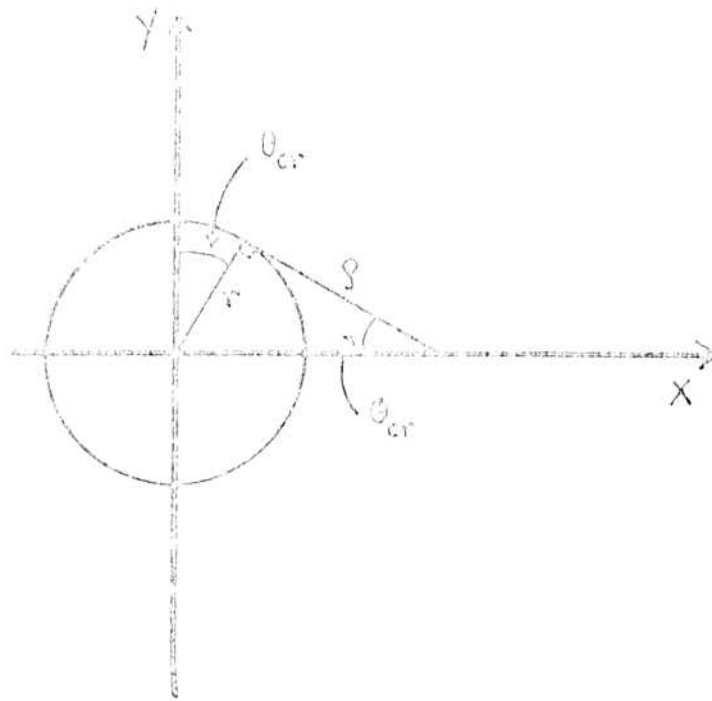


Figura A4.- Diagrama para establecer el ángulo crítico.

De la observación de la figura A4:

$$\theta_{cr} = \arctan (r/\rho) . \quad (20)$$

Para $\rho \gg r$, $\theta_{cr} \sim 0$ y el efecto de frenado se presenta en todo el rango de valores de θ , con la restricción que se señala en el párrafo A5. El otro límite $\rho \ll r$, carece de sentido metalúrgico. Sin embargo, para rangos intermedios ($\rho \sim r$) se presentan situaciones interesantes.

Para $\rho/r = 1$ aparece un ángulo crítico de 45° y el efecto es apreciable hasta $\rho/r = 10$ (ver figura A5).

Esto permite establecer un criterio para el hecho bien conocido que inclusiones cuyo tamaño es del orden de magnitud del tamaño de grano de la matriz no contribuyen al

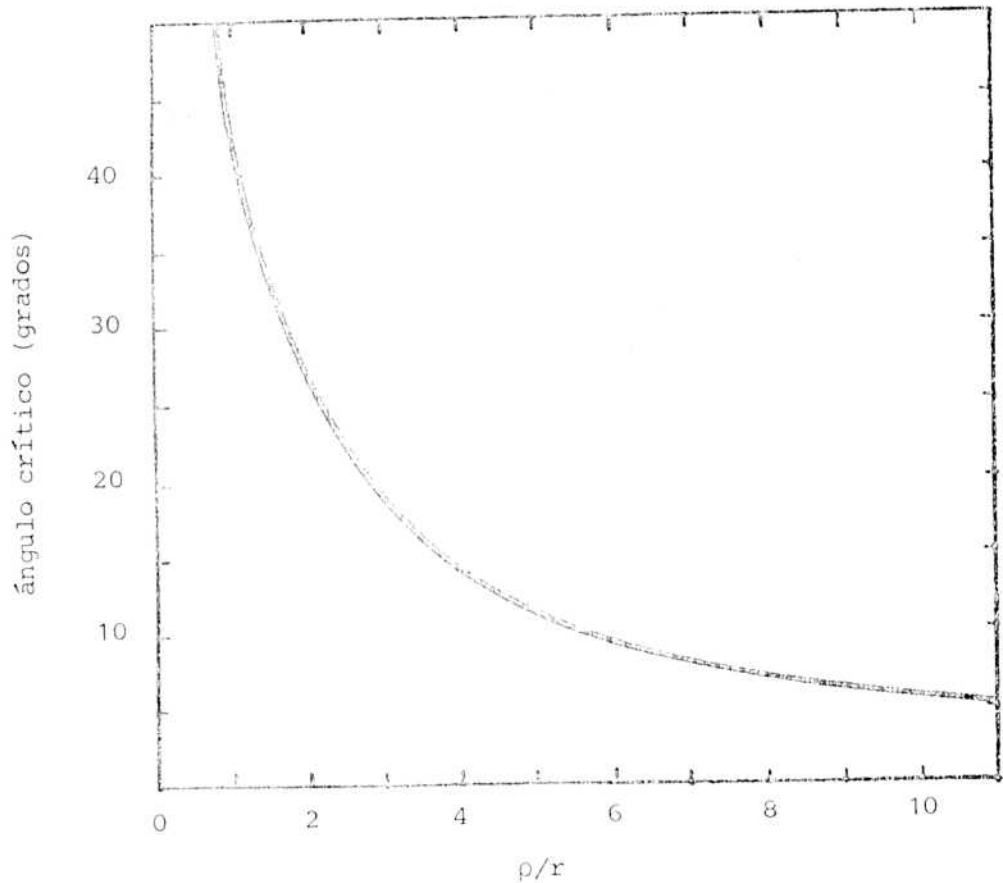


Figura A5.- Variación del ángulo crítico con la relación ρ/r .

efecto de frenado del borde de grano.

A5.- Límite superior de validez de la solución.

En la figura A6 se ha representado gráficamente la solución de Hillert-Zener del problema en consideración, mostrando una familia de catenarias generadas de acuerdo a las expresiones (7), (11) y (12).

Se puede observar que las curvas se cortan para valores de θ acercándose a 90° .

Esta es físicamente inaceptable ya que si pensamos en el problema como el paso del borde de grano a través de la inclusión, aquél se mueve en la dirección $+X$ y aceptar que las catenarias se corten implicaría que la catenaria retroce

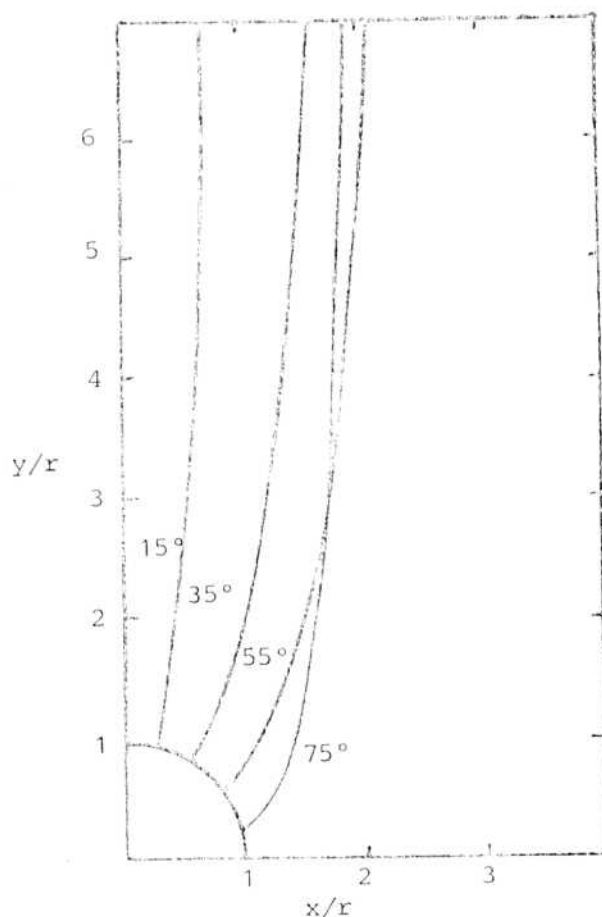


Figura A6.- Familia de catenarias generadas de acuerdo a la teoría de Hillert-Zener. Se indica el valor del parámetro θ en cada caso.

de, lo cual es contrario a la hipótesis.

Para determinar a partir de qué ángulo se cortan las catenarias consideremos una familia de curvas paramétricas $y = f(x, \theta)$. Si mantenemos x constante:

$$dy = \frac{\partial f}{\partial \theta} d\theta . \quad (21)$$

Si pensamos en incrementar el ángulo θ en $d\theta > 0$, el signo de dy será el de $\frac{\partial f}{\partial \theta}$. Por lo tanto, la curva $y_1 = f(x, \theta)$ y la curva $y_2 = f(x, \theta + d\theta)$ se cortarán cuando haya un cambio en el signo de $\partial f / \partial \theta$.

En nuestro caso:

$$\frac{1}{r} \frac{\partial y}{\partial \theta} = \cos 2\theta \cosh \left(\frac{x}{a} - b \right) - \left[(2 \operatorname{ctg} 2\theta) \frac{x}{r} + \sec \theta \right] \sinh \left(\frac{x}{a} - b \right) \quad (22)$$

con a y b dados por (11) y (12).

Si hacemos la sustitución:

$$x' = x/r - \operatorname{sen} \theta \quad (23)$$

la ecuación (22) puede escribirse, luego de algunas manipulaciones algebraicas:

$$\begin{aligned} \frac{1}{r} \frac{\partial y}{\partial \theta} = & - \frac{1}{\cos \theta} \left\{ \frac{1}{\operatorname{sen} \theta} \sinh \frac{x'}{\operatorname{sen} \theta \cos \theta} + \operatorname{ctg} \theta \cosh \frac{x'}{\operatorname{sen} \theta \cos \theta} \right\} - \\ & - \cos 2\theta \left\{ \left(\operatorname{tg} \theta + \frac{x'}{\operatorname{sen}^2 \theta \cos \theta} \right) \sinh \frac{x'}{\operatorname{sen} \theta \cos \theta} + \frac{x'}{\operatorname{sen}^2 \theta} \cosh \frac{x'}{\operatorname{sen} \theta \cos \theta} \right\} \end{aligned} \quad (24)$$

Para facilitar el análisis escribamos la ecuación anterior como:

$$\frac{1}{r} \frac{\partial y}{\partial \theta} = - A(x', \theta) - \cos 2\theta \cdot B(x', \theta) \quad (25)$$

con A y B definidas evidentemente comparando con (24).

Las funciones A y B son definidas positivas en el intervalo de interés: $0 < \theta < 90^\circ$; $x > r \operatorname{sen} \theta$ (lo que implica $x' > 0$). Teniendo esto presente se observa que la derivada es negativa siempre para $0 < \theta < 45^\circ$ ($1 < \cos 2\theta < 0$). La única posibilidad de cambio de signo de la derivada está en que, para algún x' , $B \cos 2\theta > A$ esto sólo puede ocurrir

si $\theta > 45^\circ$.

Es decir si las curvas se interceptan, su derivada debe cambiar de signo y esto sólo puede suceder para $\theta > 45^\circ$. La figura A7 muestra claramente este hecho.

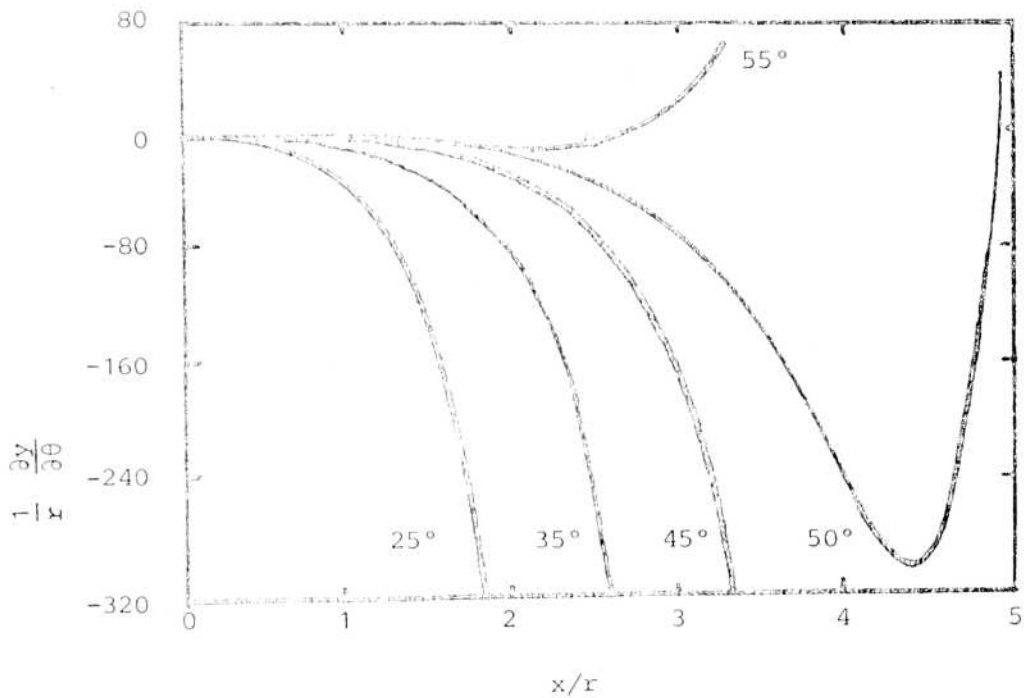


Figura A7.- Gráfico de la derivada de la solución de Hillert-Zener vs. desplazamiento de la posición (variables adimensionales). Se indica en cada caso el valor del parámetro θ .

La consecuencia del análisis anterior es que el valor máximo permitido en la solución de Hillert-Zener es 45° .

A6.- Conclusiones.

La solución de Hillert-Zener (ecuaciones (7), (11) y (12)):

$$y = a \cosh (x/a - b) \quad ,$$

con $a = r \sin \theta \cos \theta \quad ;$

$$b = \sec\theta - \operatorname{arc} \cosh (\csc\theta) \quad ,$$

es válida para $\theta > \operatorname{arc} \tan (r/\rho)$

y $\theta < 45^\circ$.

Hay que tener presente que el análisis de Hillert se refiere al caso de tener un borde de grano con curvatura finita en contraposición al caso tratado por Gladman (A4) que se restringe a tener una "frontera macroscópicamente plana".

El hecho que las soluciones no sean válidas en todo el rango de valores de θ , puede estar relacionado con instabilidades inherentes a la solución del problema variacional inicial (A5) (A6).

A7.- Referencias

- (A1) F.W. BYRON, R.W. FULLER: "Mathematics of Classical and Quantum Physics", Addison-Wesley, Reading, Mass. 1970, p. 43.
- (A2) P. HELLMANN, M. HILLERT, Scan. J. Met. 4(1975), p. 211.
- (A3) C. ZENER, citado por C.S. Smith en Trans. AIME, 175 (1948), p. 47.
- (A4) T. GLADMAN, Proc. Roy. Soc., A294(1966), p. 298.
- (A5) L. DURAND, Am. J. Phys., 49(1981), p. 334.
- (A6) G. ISENBERG: "The Science of Soap Films and Soap Bubbles", Tieto, Avon, England, 1978, p. 78.

APENDICE B

DIAGRAMAS DE PRODUCTO DE SOLUBILIDAD

Si se tiene un par de elementos A, B que pueden formar un compuesto en una cierta matriz (solvente), este compuesto puede formarse y precipitar como la fase AB y/o puede haber cantidades de A y B disueltas en la matriz. El tratamiento de este problema para soluciones líquidas puede encontrarse en cualquier texto de Química Analítica (B1). El caso metalúrgico más general en que el precipitado tiene la fórmula AB_n , está tratado en Wadsworth et al. (B2).

La ley que expresa la dependencia con la temperatura de la solubilidad del compuesto AB, puede generalmente expresarse como el producto de solubilidad:

$$\log (A)(B) = - W/T + Y , \quad (1)$$

donde (A) y (B) representan los porcentajes en peso de los elementos A y B respectivamente, disueltos en la matriz a temperatura (absoluta) T. W e Y son constantes.

En el caso que nos interesa en el presente trabajo, para Fe 3%Si, el producto de solubilidad del MnS en esta matriz ha sido determinado por Ainslie y Seybolt (B3), Fiedler (B4) y Wriedt y Hu (B5).

Si construimos un gráfico de (A) y (B) con T como parámetro obtenemos una familia de hipérbolas como se muestra en la figura B1.

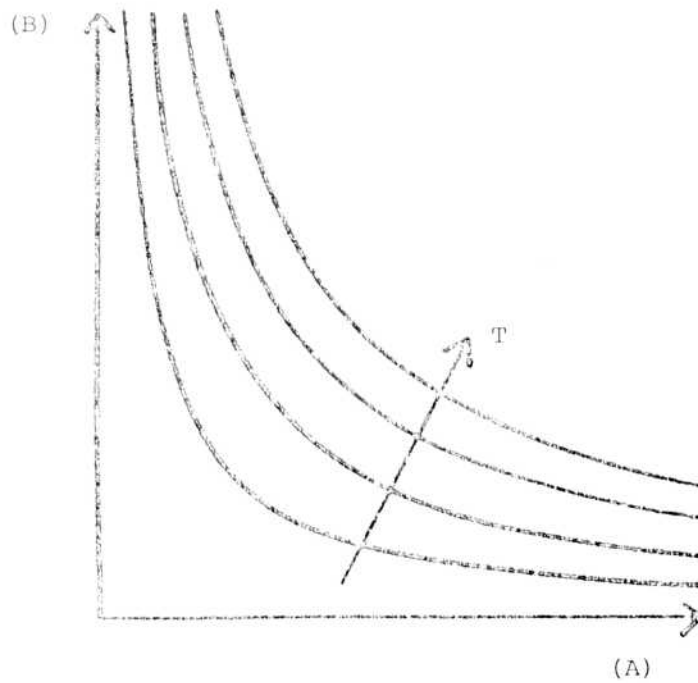


Figura B1.- Diagrama del producto de solubilidad para una sustancia hipotética. Las composiciones se indican por (A) y (B) y la temperatura es un parámetro.

Trataremos de encontrar un método gráfico para determinar qué cantidad de los elementos A y B se disuelve a temperatura T. La importancia de este cálculo está en que la cantidad de soluto que se pueden solubilizar a la citada temperatura está disponible para precipitar en el enfriamiento posterior y por lo tanto, es posible controlar sus características mediante las variables metalúrgicas del enfriamiento. Aquello que no se disuelve a temperatura T permanece como precipitado y su tamaño, forma y distribución no puede ser mayormente alterado durante el enfriamiento.

Consideremos (figura B2) un compuesto como el señalado que está siendo solubilizado a temperatura T, menor que la temperatura para la que se tendría solubilidad total (ob-

viamente esto es lo que interesa, ya que de lo contrario se tiene el simple resultado de tener todo disuelto en la matriz).

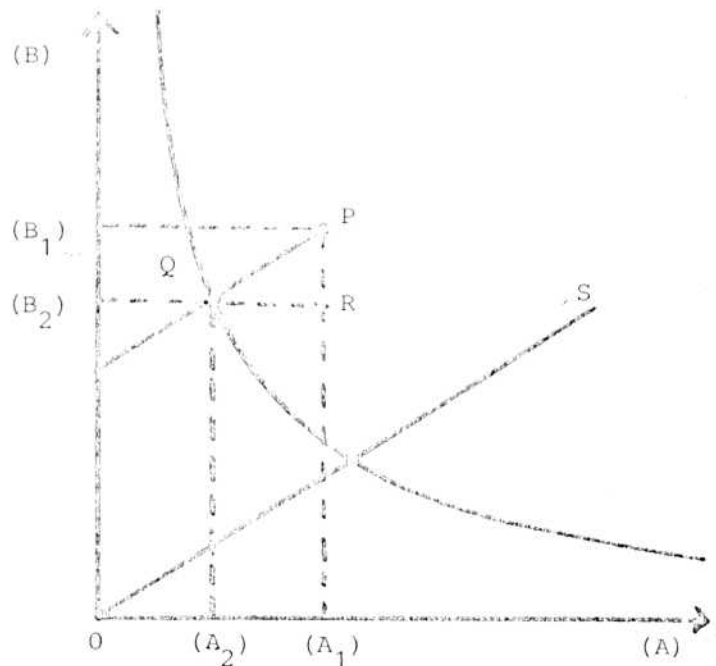


Figura B2.- Diagrama del producto de solubilidad para una temperatura fija (ver texto).

Sea P el punto de coordenadas $(A_1), (B_1)$, que representa la composición global de la aleación.

Sea Q el punto de coordenadas $(A_2), (B_2)$, que representa los porcentajes de A y B disueltos (Q pertenece a la hipérbola definida por la ecuación B1 para la correspondiente temperatura T).

Sea OS la recta que representa la ecuación estequiométrica:

$$(B) = p(A) \quad , \quad (2)$$

donde p es el cuociente entre los pesos atómicos de A y B.

Usando el hecho que la masa total del elemento A se conserva y llamando (A'_2) al porcentaje en peso no disuelto:

$$(A_1) = (A_2) + (A'_2) \quad . \quad (3)$$

Análogamente para el elemento B:

$$(B_1) = (B_2) + (B'_2) \quad . \quad (4)$$

Dividiendo las dos ecuaciones anteriores y recordando que (A'_2) y (B'_2) están relacionados por la ecuación (B1), se tiene:

$$\frac{(B_1) - (B_2)}{(A_1) - (A_2)} = p \quad , \quad (5)$$

o también $PR/QR = p$, lo que muestra que la recta trazada a través de los puntos representativos de la concentración total y la disuelta tiene la misma pendiente de la recta estequiométrica.

Esto permite obtener un método gráfico para resolver el problema planteado:

- 1°.- Se dibuja la hipérbola en el plano (A), (B) que corresponde a la temperatura T de interés.
- 2°.- Se ubica la concentración global en este diagrama (punto P).
- 3°.- Se traza una recta que pasa por P con pendiente igual a la estequiométrica.

La intersección de esta recta con la hipérbola de termina el punto Q, cuyas coordenadas (A_2) y (B_2) indican los porcentajes de A y B solubilizados a temperatura T.

Referencias

- (B1) G. CHERLOT: "Química Analítica General. Soluciones Acuosas y no Acuosas". Toray-Masson, Barcelona, 1971.
p. 1.
- (B2) J. WADSWORTH, J.H. WOODHEAD, R.S. KEOWN: Met. Sci.,
Oct. (1976), p. 342.
- (B3) N.G. AINSLIE, A.U. SEYBOLT: J.I.S.I., 194(1960),
p. 341.
- (B4) H.C. FIEDLER: Trans. AIME, 242(1968), p. 1457.
- (B5) H.A. WRIEDT, H. HU: Met. Trans., 7A(1976), p. 711.

APENDICE C

NITRURACION DE ALEACIONES Fe-3%Si

C1.- Introducción.

El proceso de nitruración (C1)(C2), consiste en tratar el material en una atmósfera de amoníaco (NH_3) o en una mezcla de amoníaco e hidrógeno, a una temperatura de alrededor de 500°C .

La reacción pertinente es:



El nitrógeno atómico penetra en el metal y es sacado de la solución si existe un elemento aleante que forme nitruros, usualmente un sustitucional como Ti, V, Cr, etc.

La concentración de nitrógeno en solución (estrictamente su actividad) es proporcional, a una dada temperatura, a la razón de presiones parciales del amoníaco y del hidrógeno elevado a $3/2$, lo cual hace conveniente definir esta razón como el potencial de nitrurado "r":

$$r = p_{\text{NH}_3} / p_{\text{H}_2}^{3/2} \quad (2)$$

La reacción



también puede producirse por activación térmica, aunque a temperaturas menores de 600°C y con flujos significativos de amoníaco la producción de nitrógeno molecular se minimiza

(C2)(C3). Jack (C1) indica que una mezcla de 18 NH_3 /82 H_2 a 500°C produce 0,06% en peso de nitrógeno disuelto. Esta misma concentración se obtendría con 5000 atm de nitrógeno molecular.

El proceso de nitruración producido por una atmósfera como la descrita anteriormente, a temperatura constante y manteniendo una razón dada NH_3/H_2 , se llama "envejecimiento a actividad constante".

Si se supone que el proceso de descomposición del amoníaco puede describirse por la ecuación (1), el potencial de nitrurado puede medirse mediante una bureta de absorción (C4).

En la figura C1 se ha esquematizado la bureta colocada a la salida del horno por la que circulan los gases de salida H_2 y NH_3 . La bureta contiene un dispositivo que permite encerrar en un volumen conocido V_1 esta mezcla de gases. Si se introduce agua en la bureta, el volumen del gas disminuye ya que el amoníaco se disuelve en el agua, quedando sólo el hidrógeno, ocupando un volumen V_2 (Figura C1.b).

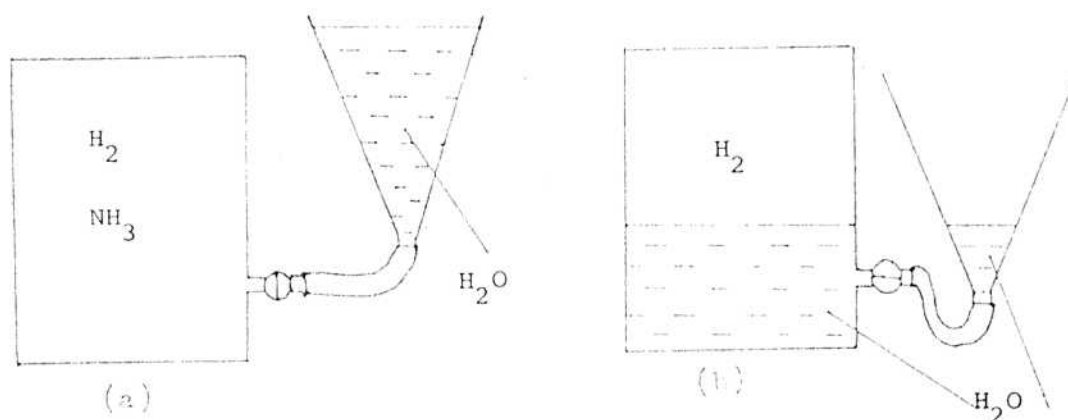


Figura C1.- Medición del potencial de nitrurado con una bureta de absorción.

Si llamamos p_0 a la presión total de la mezcla y p_{H_2} y p_{NH_3} , las presiones parciales en el volumen V_1 , tenemos:

$$p_{H_2} = p_0 V_2/V_1 ,$$

a temperatura constante, Es decir:

$$p_{NH_3} = p_0 - p_{H_2} ,$$

$$p_{NH_3} = p_0 (1 - V_2/V_1) .$$

Si la operación se realiza a presión atmosférica, $p_0 = 1 \text{ atm}$, y queda:

$$r = p_{NH_3}/p_{H_2}^{3/2} ,$$

$$r = (V_2/V_1) (1 - V_2/V_1)^{-3/2} . \quad (4)$$

La acción de la atmósfera nitrurante sobre hierro en polvo fue estudiada por Lehner (C5). De sus resultados se deduce que con un potencial de nitrurado mayor que 0,24 (a 515°C) se produce precipitación del nitruro $\gamma\text{Fe}_4\text{N}$. A mayores potenciales se obtiene el nitruro $\epsilon\text{Fe}_2\text{N}_{1-x}$. En la práctica comercial de nitruración con altos potenciales se produce una capa de estos nitruros (white layer) que debe ser removida.

Al combinarse el nitrógeno disuelto con algún elemento aleante formador de nitruros y no se forman nitruros de hierro, la cinética del nitrurado puede describirse por la ecuación (C1)(C2):

$$\xi^2 = 2[N]Dt/R[x] \quad , \quad (5)$$

donde:

ξ , espesor en el tiempo t ,

R , razón atómica (estequiométrica) entre el nitrógeno y el aleante que forma el nitruro,

$[N]$, concentración de nitrógeno en la superficie (porcentaje atómico),

$[x]$, concentración original del aleante (porcentaje atómico),

y

D , es el coeficiente de difusión del nitrógeno.

C2.- Nitruros en aleaciones de Fe-Si.

La presencia de nitruros de silicio con la fórmula aproximada Si_3N_4 , está bien establecida en la literatura (C6). Roberts et al. (C7) y Jack (C8), indican que se forman dos variedades de este nitruro en aleaciones de Fe-Si por nitruración a 500 - 800°C. Estas son llamadas $\alpha\text{Si}_3\text{N}_4$ y $\beta\text{Si}_3\text{N}_4$. Experiencias posteriores demostraron que el precipitado alfa es un oxinitruro de fórmula $\text{Si}_{11,5}\text{N}_{15}\text{O}_{0,5}$. La proporción en que se encuentran ambas formas depende del oxígeno disponible en la aleación durante el nitrurado. Con contenidos de manganeso apreciables ($1 < \text{Mn/Si} < 3$), aparece el precipitado MnSiN_2 que previamente había sido designado SiN (C12).

Los parámetros de red de estos nitruros son:

$$\begin{aligned} \alpha\text{Si}_3\text{N}_4 & : a = 7,748 \text{ \AA} \\ & c = 5,617 \text{ \AA} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \beta\text{Si}_3\text{N}_4 & : a = 7,608 \text{ \AA} \\ & c = 2,911 \text{ \AA} . \end{aligned}$$

Ambos pertenecen al sistema hexagonal. Andrews et al. (C10) han calculado los espaciados interplanares de estos compuestos.

C3.- Producto de solubilidad del Si_3N_4 .

Roberts (C11) hace un análisis de los datos disponibles sobre la solubilidad del nitrógeno en aleaciones Fe-Si estudiando la termodinámica de la reacción:



cuya constante de equilibrio es $K = a_{\text{Si}}^{-3} a_{\text{N}}^{-4}$.

Suponiendo que ley de Henry es válida para solución de nitrógeno en ferrita y que el nitrógeno no tiene efecto apreciable en la actividad del silicio, se puede escribir:

$$a_{\text{Si}} = \gamma_{\text{Si}} X_{\text{Si}}$$

$$a_{\text{Ni}} = f_{\text{N}}^{\text{Si}} (\text{wt\% N}), \text{ donde:}$$

γ_{Si} , es el coeficiente de actividad del Si en la aleación?

X_{Si} , es la fracción atómica del Si disuelto en Fe, y

f_{N}^{Si} , es el coeficiente de actividad del nitrógeno en la aleación, tomando como estados standard el silicio puro y la solución infinitamente diluida de nitrógeno en ferrita.

Si se conocen los valores de la energía libre de formación del Si_3N_4 (C12) y los valores de f (C13) (C14), se pueden calcular los valores de γ_{Si} .

Usando estos valores (Figura C1, referencia C11) se obtiene un gráfico de $\log[\gamma_{\text{Si}} X_{\text{Si}}]^3 [f_{\text{N}}^{\text{Si}} \cdot \text{wt\%N}]^4$ vs. $1/T$ (Figura C2, referencia C11).

Este gráfico es una línea recta que puede representarse por la ecuación:

$$\log[\gamma_{\text{Si}} X_{\text{Si}}]^3 [f_{\text{N}}^{\text{Si}} \cdot \text{wt\%N}]^4 = - 39875/T + 8,837 . \quad (7)$$

Mortimer & Svedung (C15) calculan, siguiendo un camino análogo, γ_{Si} y usando la ecuación $\log f_{\text{N}}^{\text{Si}} = 1410/T - 0,70$, válida para 3% Si (C13), obtienen el producto de solubilidad.

Sin embargo esta ecuación para $\log f_{\text{N}}^{\text{Si}}$, no coincide con los valores experimentales de la referencia (C14) y además los gráficos de las referencias (C11) y (C15) son discrepantes.

Se hizo un intento de obtener el gráfico %Si vs. %N con la temperatura como parámetro, a partir de la ecuación (C7) usando los valores de los coeficientes de actividad de las referencias (C11) y (C14). Los resultados obtenidos no concordaron con los valores experimentales establecidos (C14), (C16), (C17), aunque fueron éstos los que sirvieron de base para calcular la ecuación (C7).

Se realizó un segundo intento de calcular esta relación usando los datos de la figura C6 de la referencia (C14), pero nuevamente los resultados no coinciden con los experimentales.

Se optó entonces por hacer el gráfico, mostrado en la figura C2, indicando sólo los datos experimentales de las referencias (C14), (C16) y (C17). Aún así el dato a 770°C de Pearce (C14) no es coherente con el resto de la información.

El fracaso en llegar a obtener resultados coherentes a partir de la expresión (7) puede deberse a que los errores aumentan considerablemente al pasar por expresiones logarítmicas, más aún cuando estos valores se obtienen a partir de gráficos.

Por otra parte, los valores experimentales se obtienen a partir de distintos métodos de análisis del contenido de nitrógeno, por los que hay que considerarlos con la debida precaución.

C4.- Trabajo experimental.

Aleaciones de Fe-Si (lingote 112) de composición:

Si: 3,20% C: 0,02% Mn: 0,09% S: 0,028%,

fueron nitruradas a 550°C por 40 horas en una atmósfera de amoníaco. Se supone que la reacción de descomposición del amoníaco está representada por la ecuación (1). El amoníaco usado fue de pureza comercial.

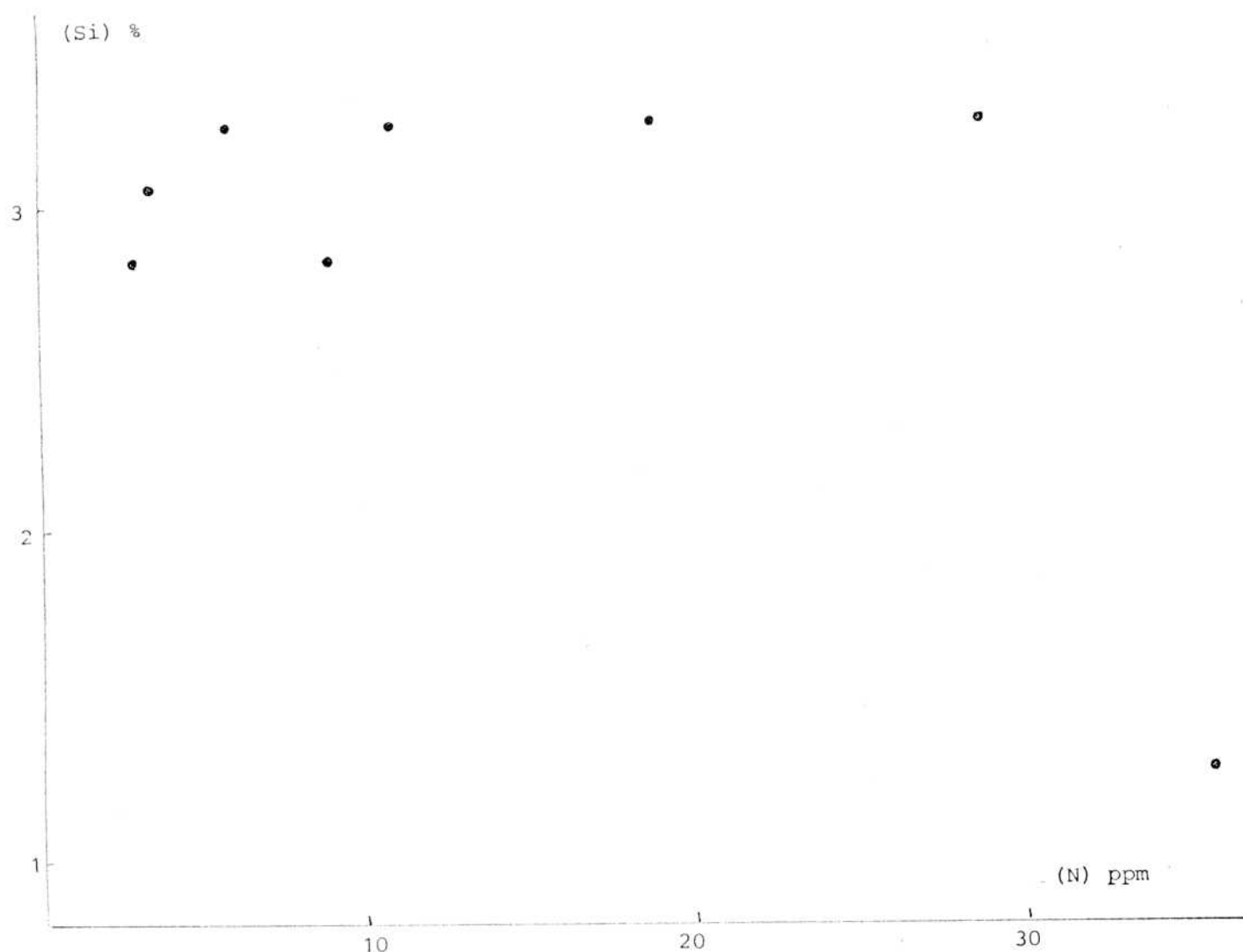


Figura C2.- Producto de solubilidad del Si_3N_4 en Fe-Si. Los valores a 1,26 y 2,83% Si corresponden a la referencia (C16). Los valores a 3,06% Si corresponden a la referencia (C14) y los de 3,25% Si corresponden a la referencia (C17).

Las chapas habían sido laminadas en caliente y tenían el primer laminado en frío con un espesor de 0,70 mm. La observación metalográfica indicó la presencia de precipitados detectados por metalografía óptica (figura C3) y electrónica de barrido (figura C4).

Posteriormente estas chapas fueron laminadas en frío por segunda vez hasta 0,35 mm y recocidas en hidrógeno, con una velocidad de calentamiento de 50°C/h y mantenidas a



Figura C3.- Nitruros en Fe-Si. Chapa laminada en frío hasta 0,70 mm, luego nitrurada a 550°C, 40 horas.

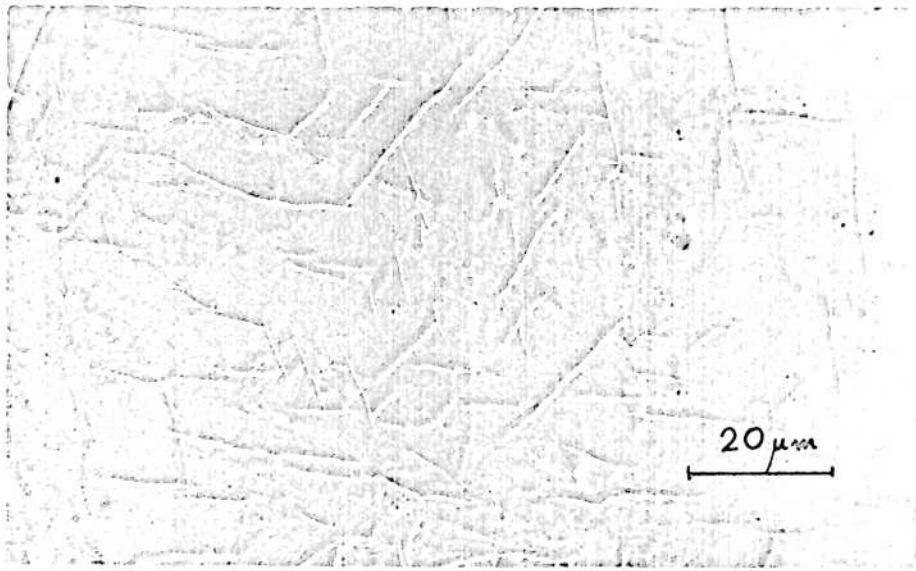


Figura C4.- Nitruros en Fe-Si. Tratamiento idéntico al de figura C3. Micrografía electrónica de barrido.

1100°C por 2 horas. Se observó la ausencia de recristalización secundaria.

En una segunda serie de experimentos se realizaron recodidos a 800°C en hidrógeno por tiempos variables, antes de nitrurar 44 horas a 515°C. En la figura 5 se observa el

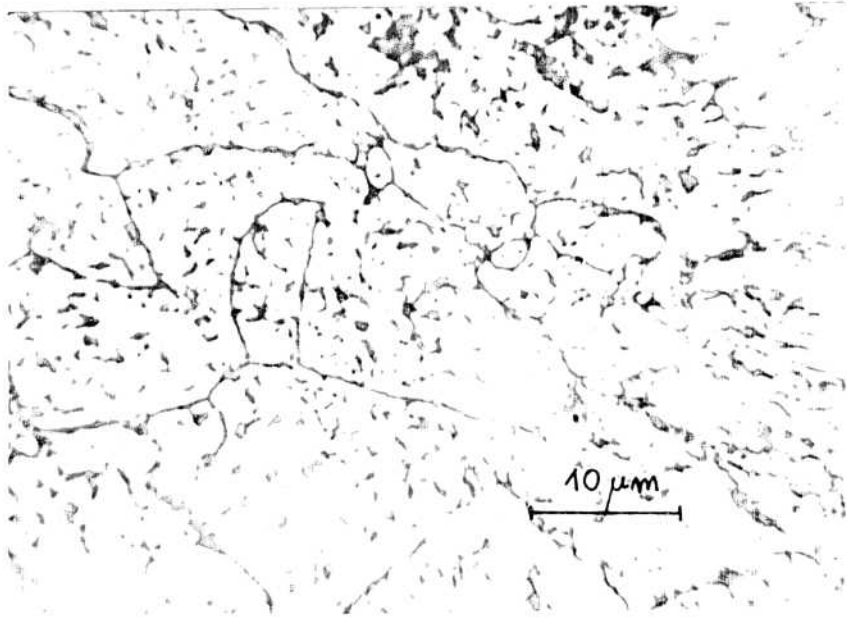


Figura C5.- Nitruros en Fe-Si. Chapa laminada en frío hasta 0,70 mm, recocida a 800°C, 30 min. y nitrurada 44 horas a 515°C.

material nitrurado con el recocido previo de 30 min a 800°C y en la figura C6 el material nitrurado con el recocido previo de 60 min a 800°C.



Figura C6.- Chapa laminada en frío hasta 0,70 mm, recocida a 800°C, una hora, nitrurada 44 horas a 515°C.

Un resultado típico de la respuesta de estas chapas al recocido final que debería producir recristalización secundaria se observa en la figura C7. Se refiere que no se produce recristalización secundaria lo que se confirma con el resultado arrojado por el análisis de las figuras de corrosión similares a los que se observan en la figura C8.

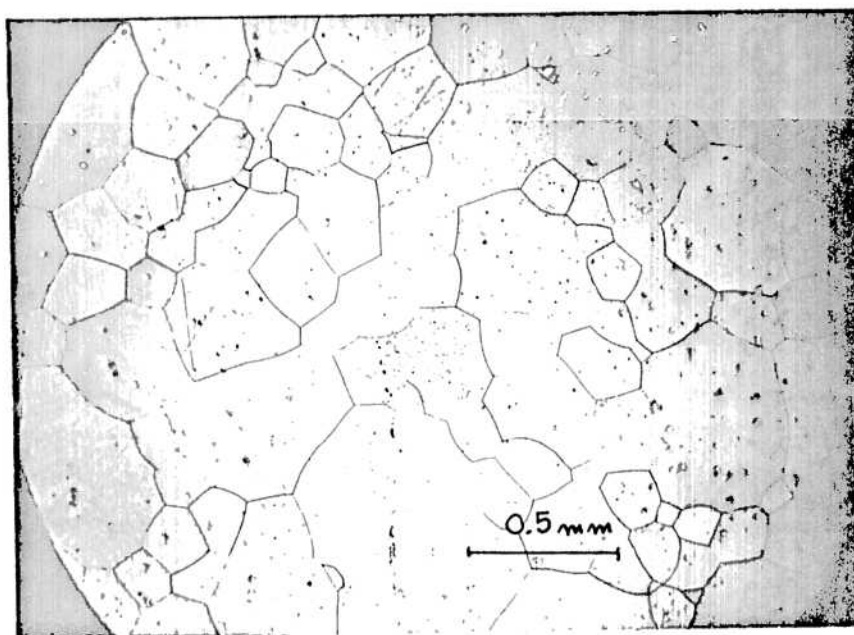


Figura C7.- Chapa totalmente procesada.

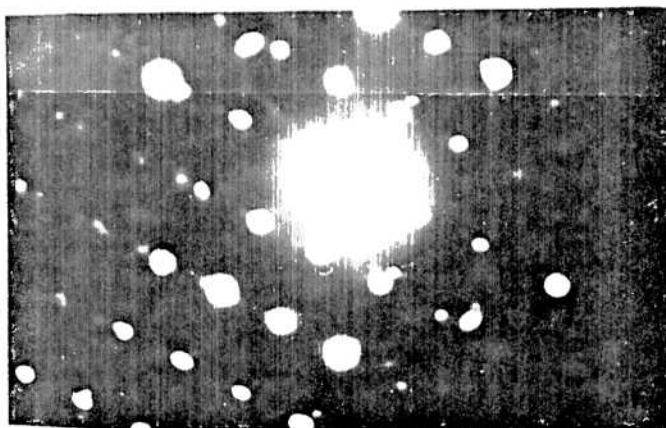


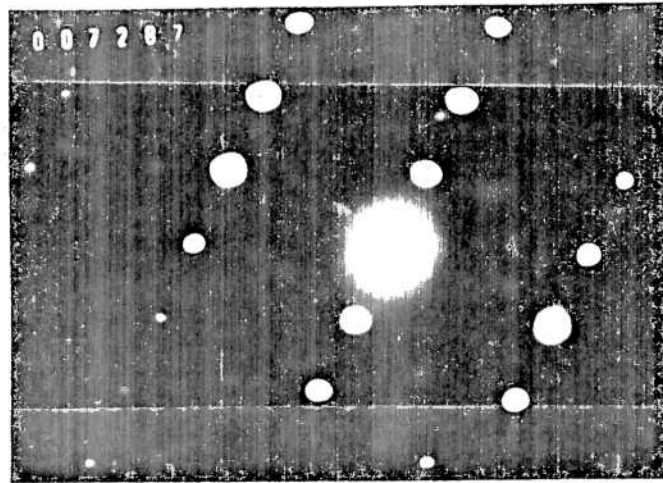
Figura C8.- Chapa totalmente procesada. Figuras de corrosión.

Para determinar la naturaleza de los precipitados se recurrió a técnicas de microscopía electrónica de transmisión. Para ello se confeccionaron láminas delgadas de la chapa que fue recocida por 30 min antes de nitrurar. Se observó que aparecen a la observación electrónica precipitados abundantes (figura C9), cuyos diagramas de difracción (figura C10) permitieron identificarlos como " $\alpha\text{Si}_3\text{N}_4$ ".

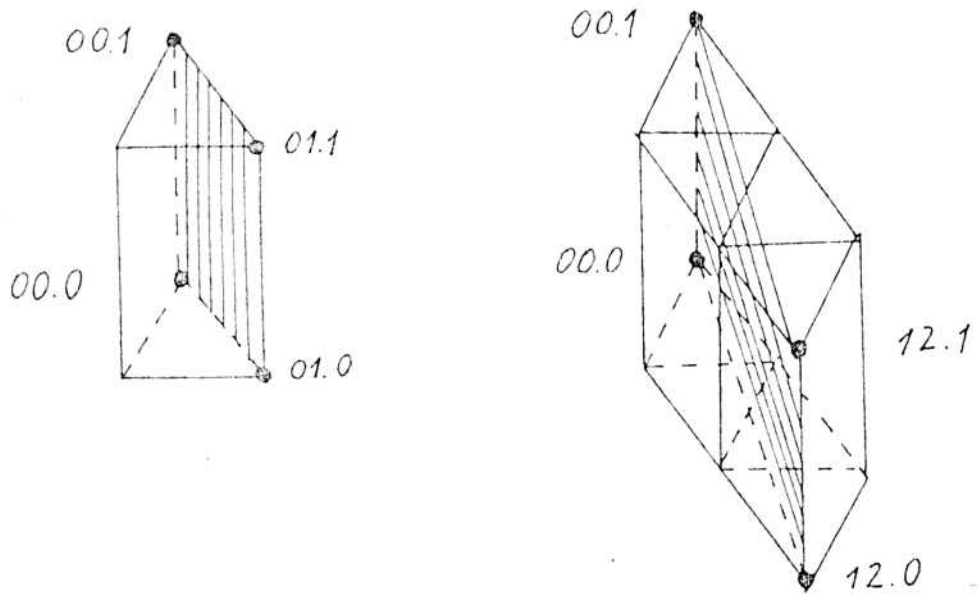


Figura C9.- Nitruros en chapa recocida a 800°C, 30 minutos y luego nitrurada 44 horas a 515°C.





(b)



(c)

Figura C10.- Diagramas de difracción de los precipitados mostrados en la figura C9 (a, b), con su interpretación cristalográfica (c).

Se analizó también con difracción rasante de electrones la composición de la capa de óxido formada al nitrurar. El análisis de los anillos de difracción indica que se trata de Fe_2O_3 , compuesto llamado hematita (figura C11).

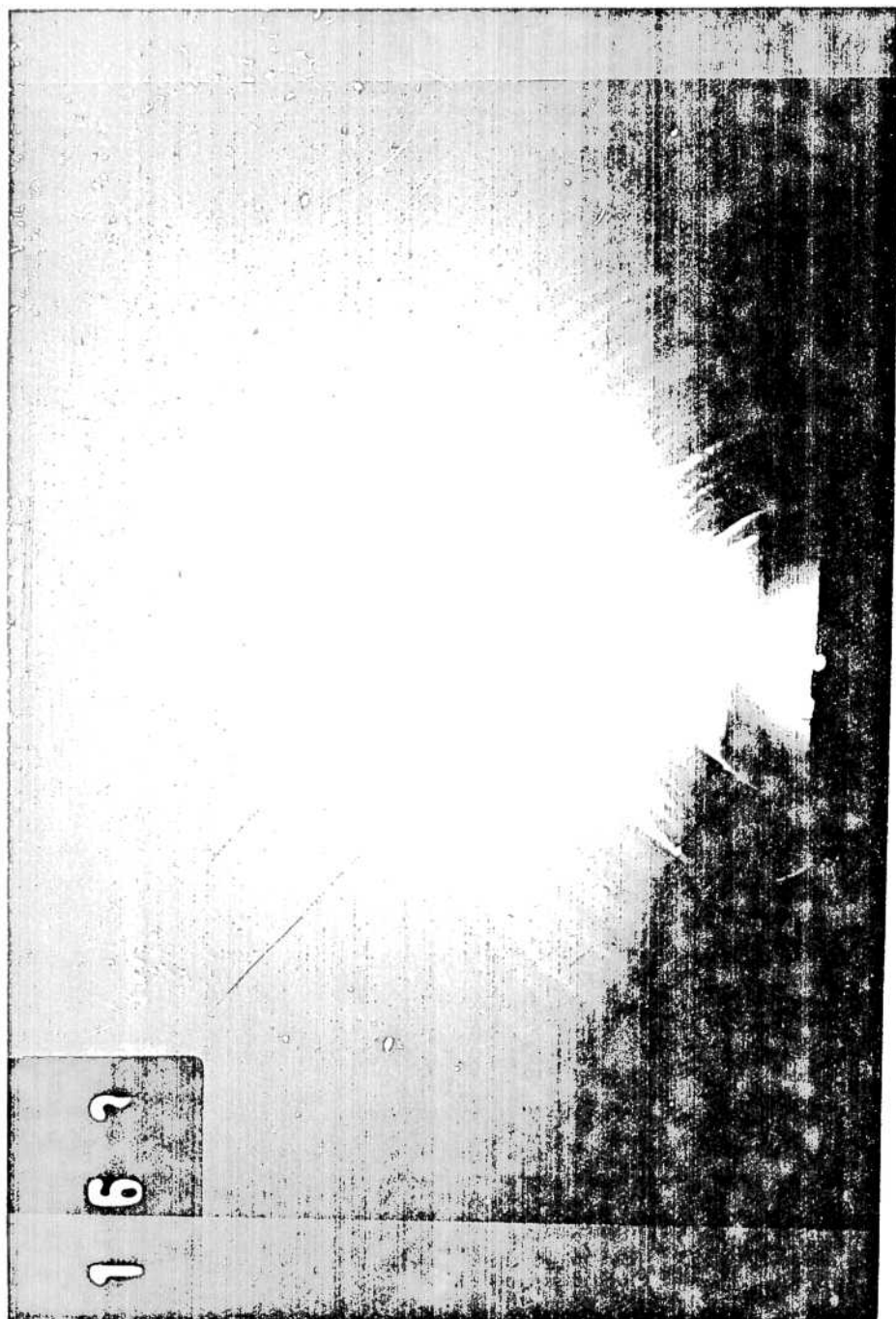


Figura C11.- Anillos de difracción rasante sobre óxido formado al nitrurar.

C5.- Conclusiones.

C5.1.- La chapa laminada en frío y nitrurada con cualesquiera de las variantes discutidas en este apéndice, no recristaliza secundariamente y produce un producto final que no posee las características de textura deseadas.

C5.2.- Al nitrurar se producen nitruros abundantes, que han sido identificados con " $\alpha\text{Si}_3\text{N}_4$ ".

C5.3.- Después del recocido final, la chapa aparece libre de nitruros.

C5.4.- El hecho que se forme hematita en la superficie es coherente con la presencia de oxígeno como impureza en la atmósfera nitrurante. Esto explica también la formación del oxinitruro " $\alpha\text{Si}_3\text{N}_4$ ".

De lo anterior, se deduce que no hay información sobre la distribución óptima de precipitados que controlan el tamaño de grano primario y proporcionan fuerza impulsora para la recristalización secundaria. Por lo tanto, se sugiere experimentar con recocidos de solubilización.

Finalmente, se debe poder controlar el potencial de nitrura y para estos efectos purificar el amoníaco y trabajar con mezclas NH_3/H_2 .

C6.- Referencias.

- (C1) K.H. JACK: "Nitriding". Heat Treatment '73. The Metals Society, Londres, 1975, p. 39.
- (C2) B.J. LIGHFOOT & D.H. JACK: "Kinetics of Nitriding with and without White Layer Formation". Heat Treatment '73. The Metals Society, Londres, 1975, p. 60.
- (C3) D. ATKINSON, T. BELL & D. BROUGH: JISI 203(1965), p. 836.
- (C4) A.G. HOTCHIKINSS & H.M. WEBBER: "Protective Atmospheres". J. Wiley, N.Y., 1953, p. 120.
- (C5) E. LEHNER: citado por T. Bell, B.J. Birch, V. Korotchenko & S.P. Evans: "Controlled Nitriding in Ammonia-Hydrogen Mixtures". Heat Treatment '73, The Metals Society, Londres, 1975, p. 51.
- (C6) H.C. FIEDLER: Trans. AIME 245(1969), p. 941.
- (C7) W. ROBERTS, P. GRIEVESON & K.H. JACK: JISI 210(1972), p. 931.
- (C8) D.H. JACK & K.H. JACK: Mat. Sc. Eng. 11(1973), p. 1.
- (C9) J.M. ARROWSMITH: JISI 201(1963), p. 699.
- (C10) K.J. ANDREWS, D.J. DYSON & S.R. KEOWN: "Interpretation of Electron Diffraction Patterns" (2a. Ed.), Adam Hilger, Londres, 1971, p. 208.
- (C11) W. ROBERTS: Jernkont. Ann. 155(1971), p. 285.
- (C12) R.D. PEHLKE & J.F. ELLIOTT: Trans. AIME 215(1959), p. 781.

- (C13) W. ROBERTS: "Precipitation in Fe-N, Fe-Si-N and Fe-Nb-N Alloys". Ph.D. Thesis. University of Newcastle upon Tyne, citado por W. Roberts, ref. 11.
- (C14) M.L. PEARCE: Trans. AIME 227(1963), p. 1363.
- (C15) B. MORTIMER & D. SVEDUNG: Scan. J. Metallurgy 4(1975), p. 113.
- (C16) E.T. TURKDONGAN & S. IGNATOWITZ: JISI 185(1957), p. 200.
- (C17) R.E. FRYXELL, N. GALITZINE & F.S. GARDNER: JISI 189(1958), p. 327.
- (C18) J. BEGUINAT & P. LESBATS: Metallography 10(1977), p. 115.

APENDICE D

MICROSCOPIA ELECTRONICA DE PRECIPITADOS EN Fe-Si

D1.- Introducción.

Como se ha indicado en la parte medular de la presente tesis, la importancia fundamental de los precipitados en la formación de la textura de Goss del producto terminado está claramente establecida. Por esta razón, se propuso determinar mediante la técnica de microscopía electrónica de transmisión, la naturaleza de dichos precipitados, ya que la imagen de campo claro de microscopía electrónica permite observar el tamaño y morfología de la inclusión y la técnica de difracción de área selecta entrega información cristalográfica que permite caracterizar el precipitado estructuralmente.

C2.- Preparación de las muestras.

El origen de las muestras utilizadas en esta serie de observaciones fue una chapa de la aleación 112 pero sin el recocido final a alta temperatura. Se ha establecido que durante ese recocido se produce una desulfuración de la aleación de tal manera que los posibles precipitados de MnS han desaparecido quedando sólo el Mn en solución sólida. Por lo tanto, se sometió a la chapa con la segunda laminación en frío a un recocido de baja temperatura a 800°C durante media hora en atmósfera de hidrógeno, de tal modo de obtener sólo recristalización primaria.

Para obtener láminas delgadas se utilizó el método

llamado de la ventana (D1), (D2). La alternativa de usar discos adelgazados mediante "jet" no puede utilizarse en este caso debido al carácter ferromagnético de la aleación, ya que supone introducir en el microscopio una masa considerable de material, lo que distorsiona los campos electromagnéticos que crean las lentes electrónicas.

La técnica consistió entonces en cortar trozos de chapa de aproximadamente 2 x 2 cm. Se adelgazaron electrolíticamente mediante el DISA con el reactivo A-2, luego se barnizaron los bordes y se adelgazó en una solución de ácido perclórico al 10% en butilcelosolve, debidamente refrigerada, con una corriente de aproximadamente 100 mA. Se recogieron las muestras en forma de pequeños trozos cuyos bordes presentaban un espesor adecuado para su observación.

Estos trozos se montaban entre dos grillas en el portamuestras de doble inclinación. Las observaciones se realizaron en el microscopio Philips EM 300 del Centro Atómico Constituyentes con una tensión de trabajo de 100 Kv.

La calibración de los aumentos y rotaciones como asimismo la determinación del largo de cámara (camera lenght) se realizaron mediante las técnicas habituales (D3). La identificación de los precipitados se hizo comparando los valores obtenidos con los de la recopilación de Andrews et al. (D4).

D3.- Resultados.

Se determinó la presencia de los siguientes precipitados:

D3.1.- " $\alpha\text{Si}_3\text{N}_4$ " (figura D1)
(figura D2)

D3.2.- MnS (figura D3)
(figura D4)

D3.3.- Fe_3C (figura D5)

D3.4.- SiO_2 (figura D6)

D3.5.- $\beta\text{Si}_3\text{N}_4$ (figura D7)

D3.6.- Fe_{16}N_2 (figura D8)

D4.- Discusión.

La serie de experiencias realizadas no arroja una conclusión clara sobre la naturaleza de los precipitados presentes en la aleación. Los precipitados identificados aparecen en la literatura como presentes en aceros (D5), pero no se puede inferir ninguna distribución de dichos precipitados mediante esta técnica, debido al carácter selectivo de la misma. Podría pensarse en aumentar el número de observaciones para tener una mejor estadística pero hay que tener presente que la utilización de esta técnica requiere de un tiempo apreciable de preparación, análisis e interpretación de los resultados.

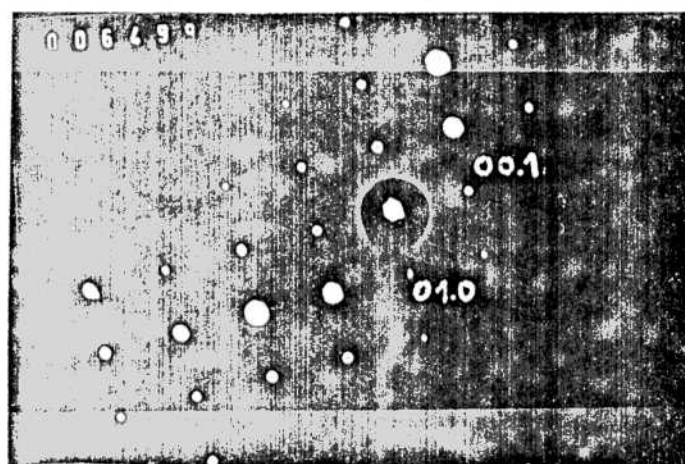
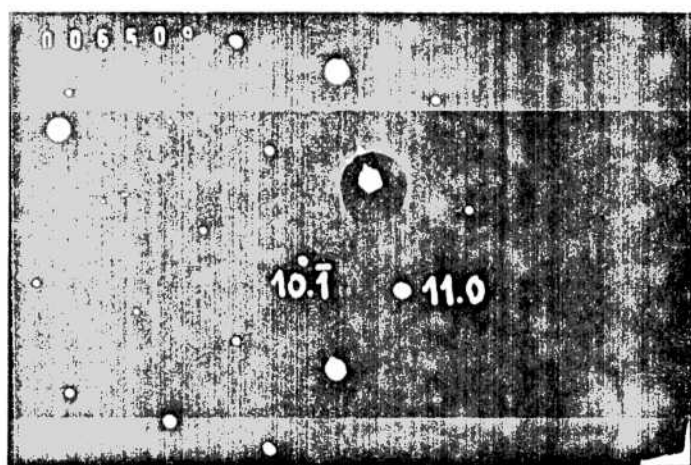
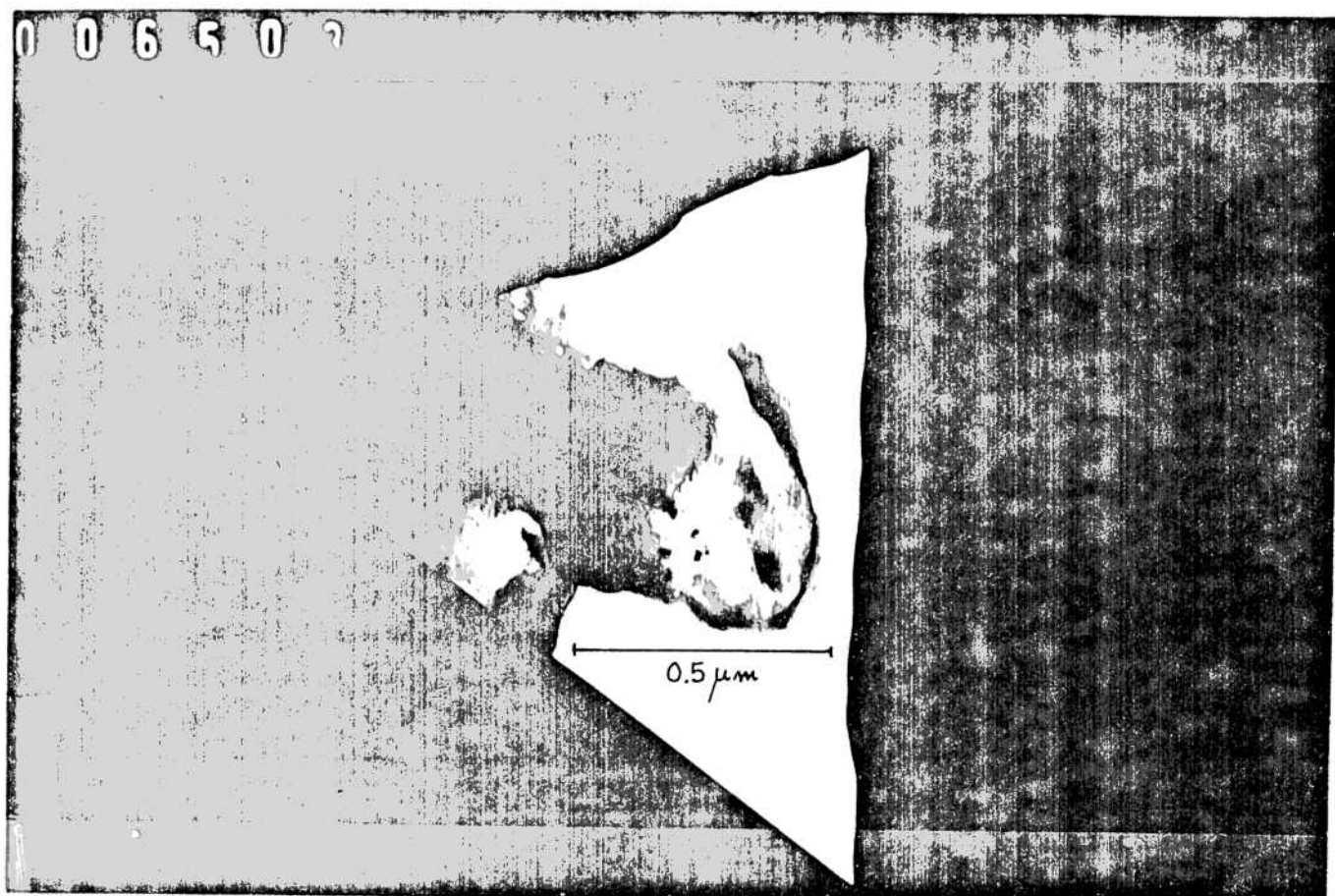


Figura D1. - Precipitado $\alpha\text{Si}_3\text{N}_4$.

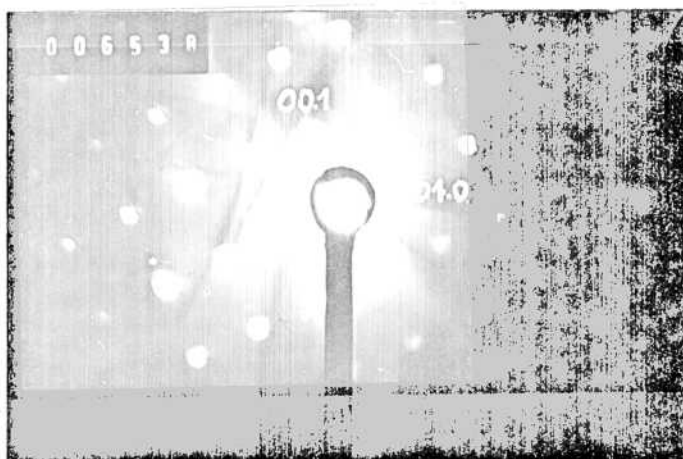
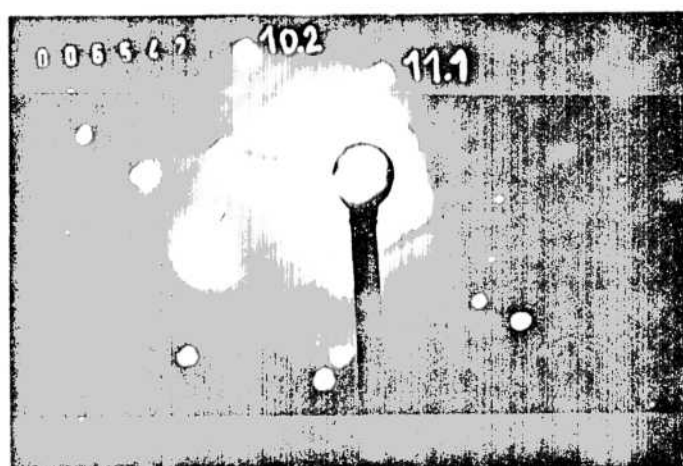
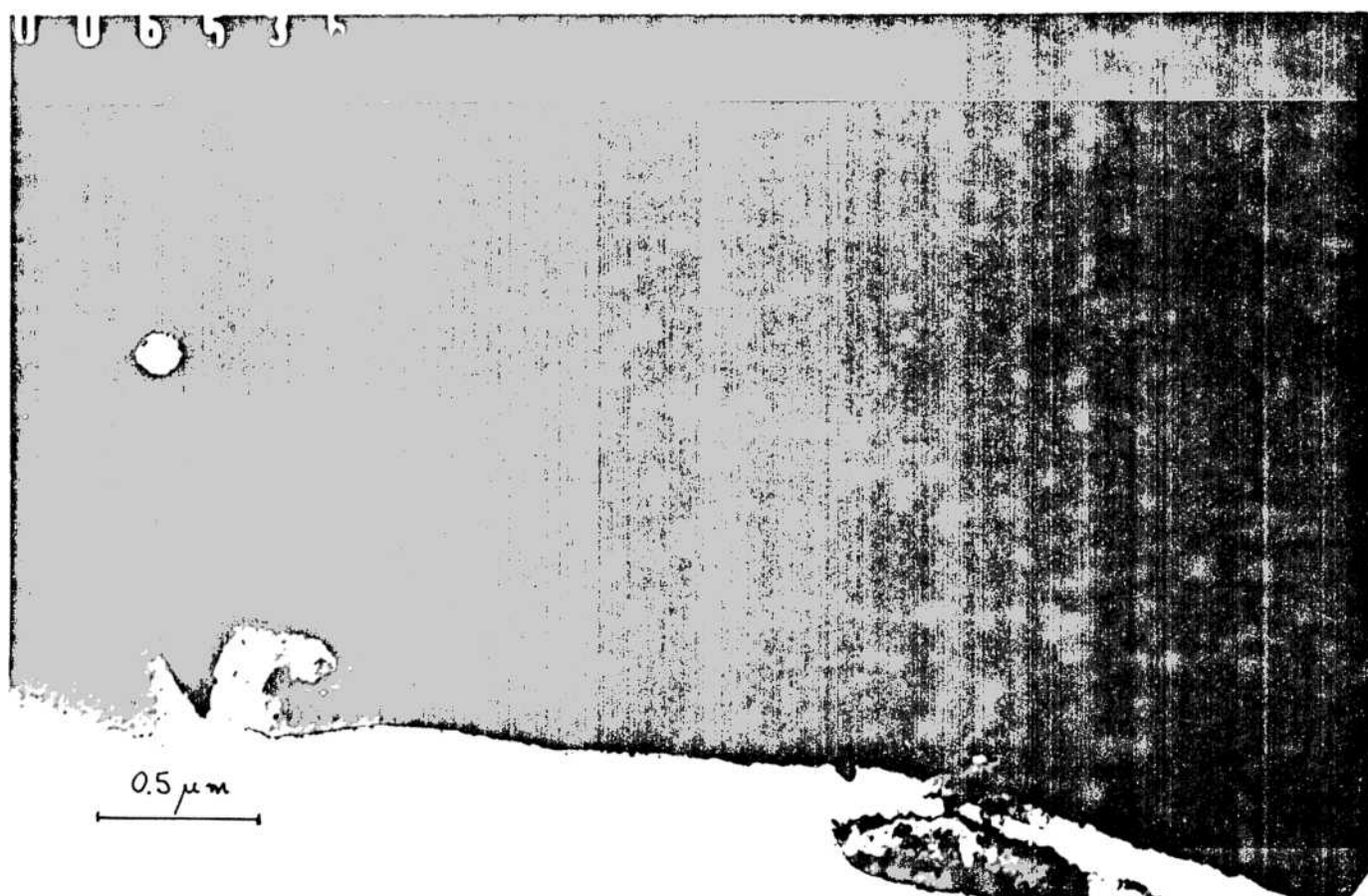


Figura D2.- Precipitado $\alpha\text{Si}_3\text{N}_4$.

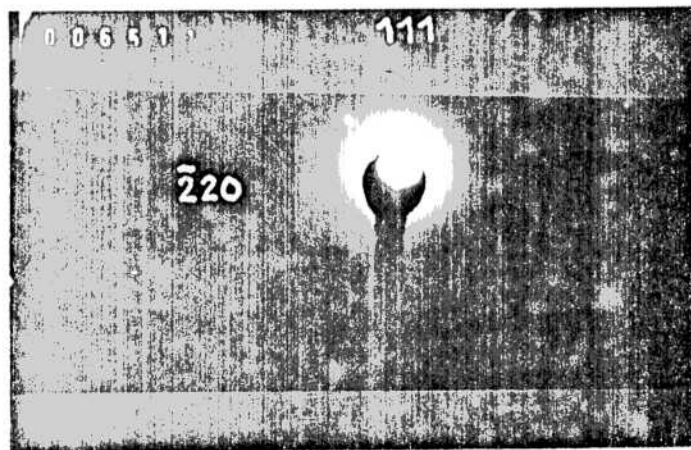
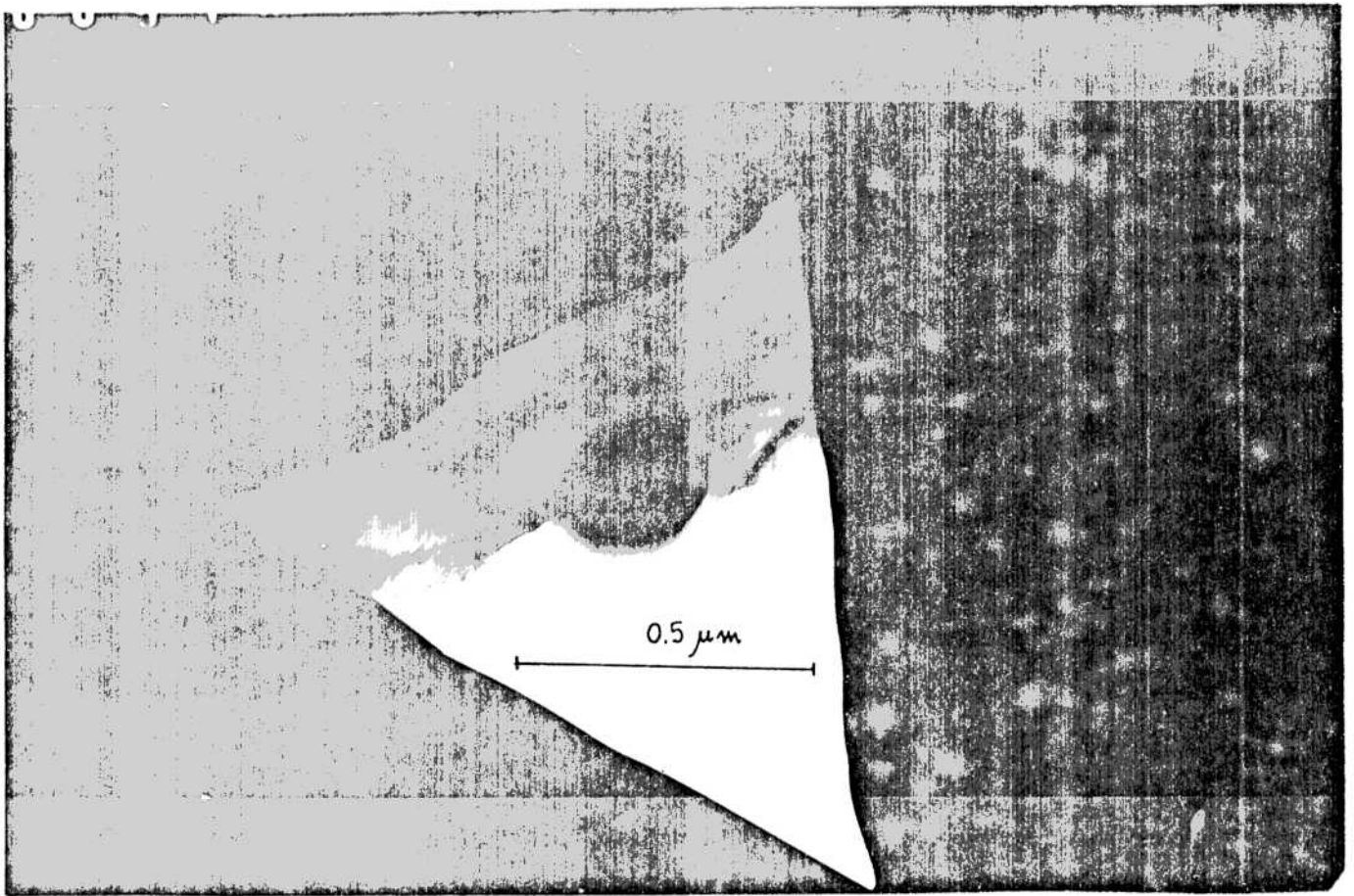


Figura D3. - Precipitado MnS.

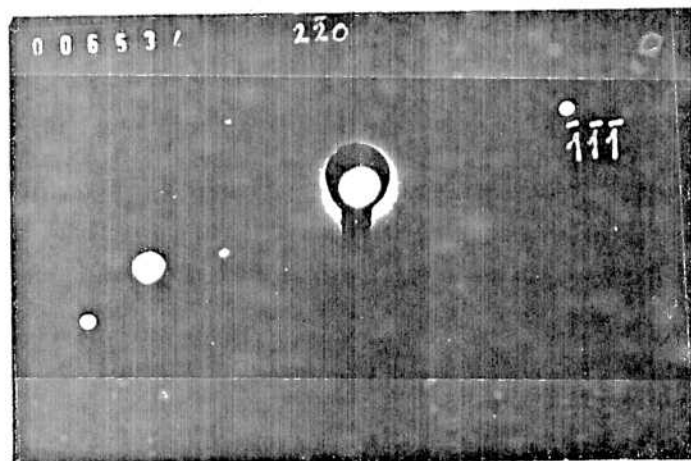
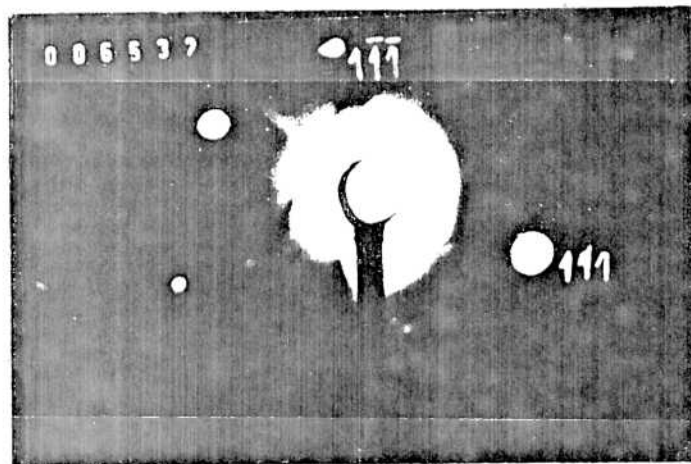
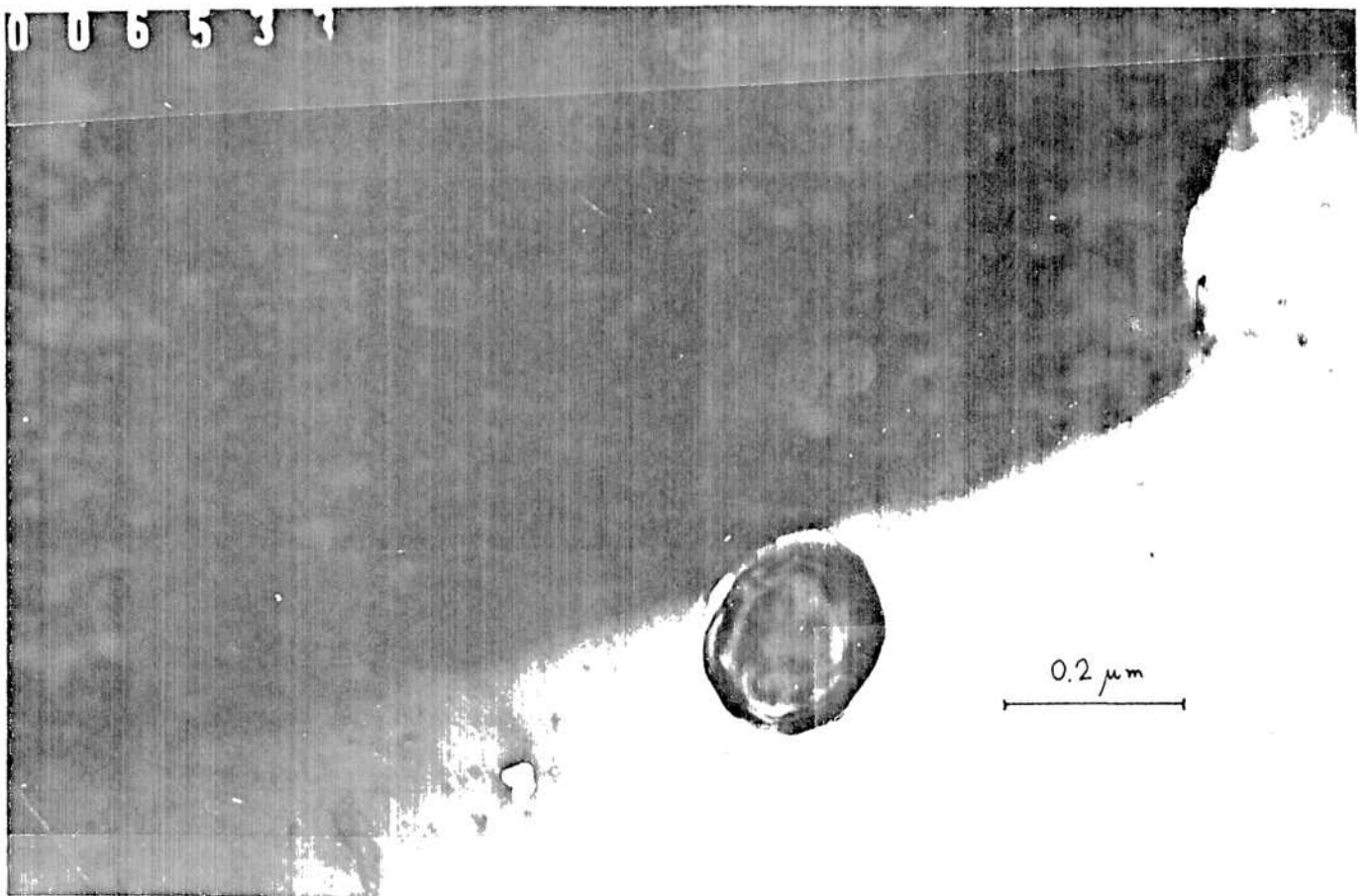


Figura D4. - Precipitado MnS.

0 0 6 5 2 6

0.5 μm

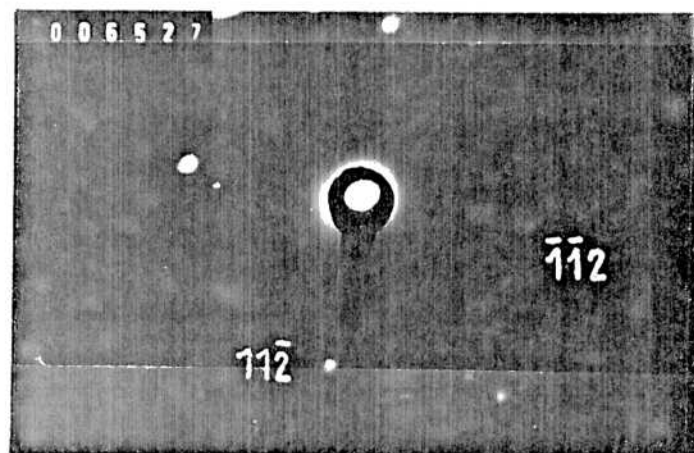
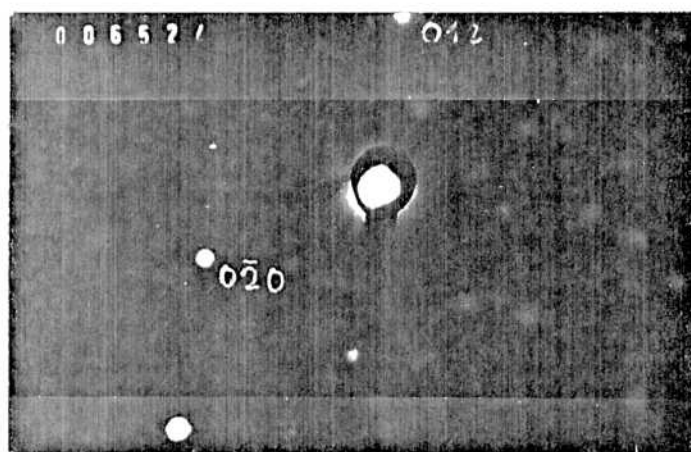


Figura D5. - Precipitado Fe_3C .

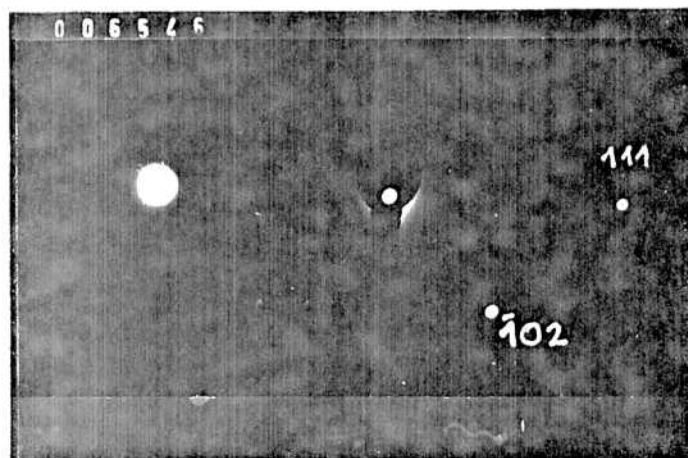
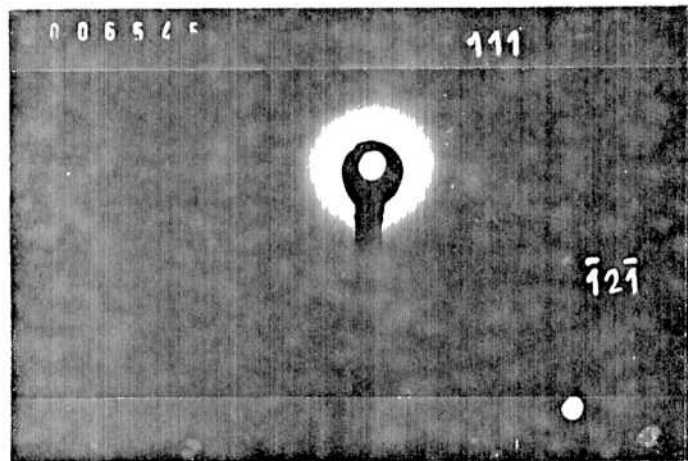
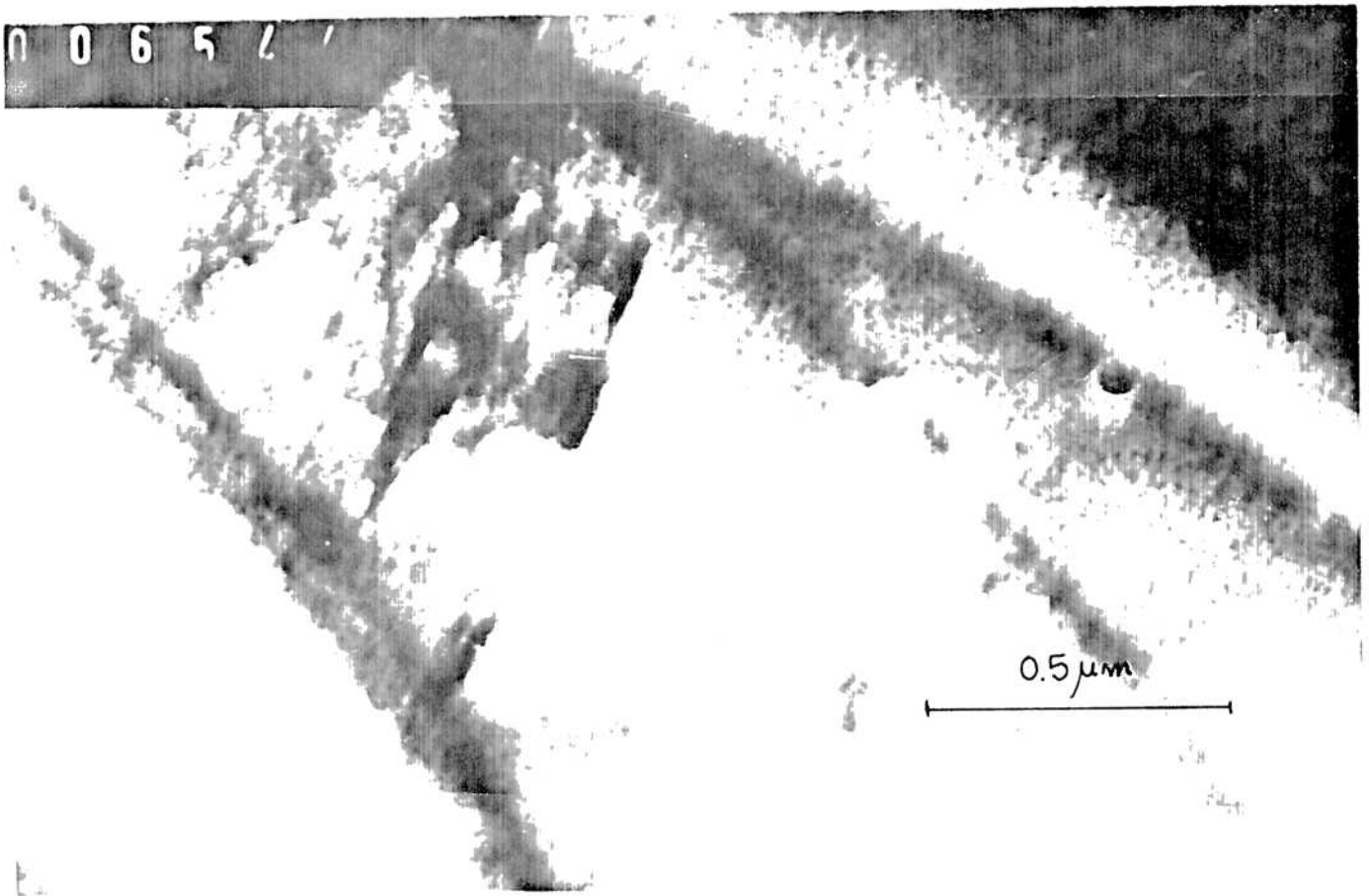


Figura D6.- Precipitado SiO_2 .

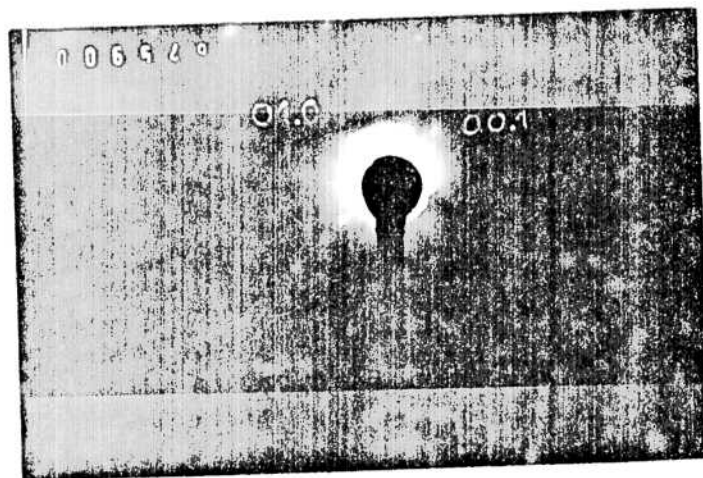
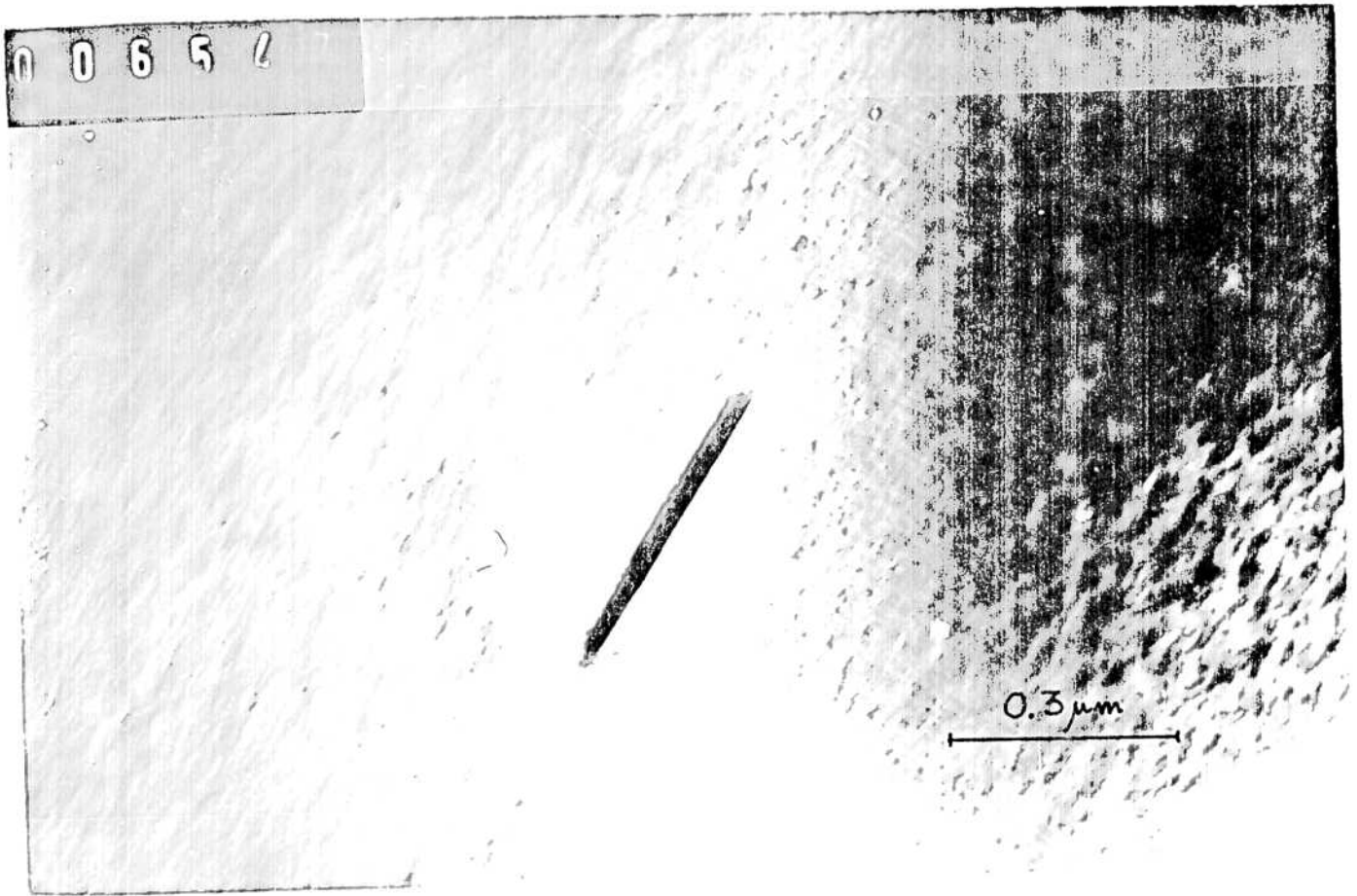


Figura D7.- Precipitados $\beta\text{Si}_3\text{N}_4$.

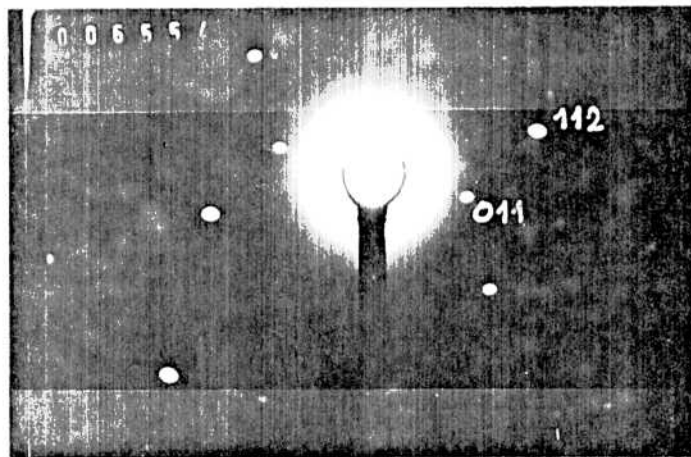
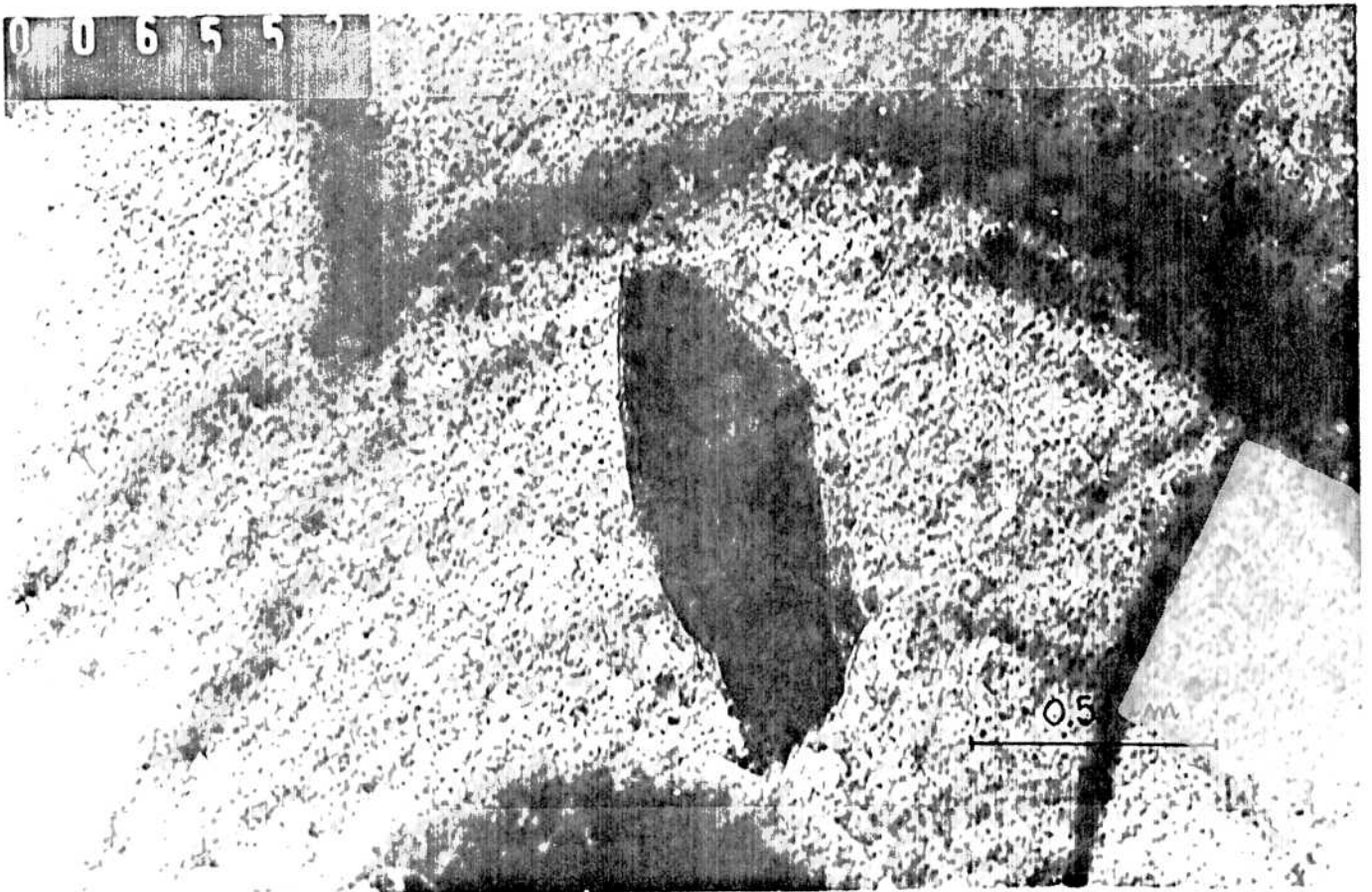


Figura D8.- Precipitados Fe_{16}N_2 .

D5.- Referencias.

- (D1) P.B. HIRSH, A. HOWIE, R.B. NICHOLSON, D.W. PASHLEY & M.L. WHELAN: "Electron Microscopy of Thin Crystals", Butterworths, Londres (1965).
- (D2) M. IPOHORSKI: "Preparación de Láminas Delgadas Metálicas para Microscopía Electrónica", CNEA, Buenos Aires, 1971.
- (D3) M. IPOHORSKI: "Calibración de los Aumentos y las Rotaciones en el Microscopio Electrónico Philips EM 300", CNEA, Publicación PMM/A-63, Buenos Aires, 1971.
- (D4) R.W. ANDREWS, D.J. DYSON & R.S. KEOWN: "Interpretation of Diffraction Patterns" (2a. Ed.), A. Hilger, Londres (1971).
- (D5) R. KIESSLING, N. LANGE: "Non Metallic Inclusions in Steels". The Iron and Steel Institute, London (1964).