



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR

**TESIS DE MAGISTER EN CIENCIA Y TECNOLOGÍA
DE LOS MATERIALES**

**“Evolución de la microestructura y propiedades
mecánicas del acero inoxidable martensítico AISI 420”**

Ing. PENDER, GERARDO RUBÉN

BAHIA BLANCA

ARGENTINA

2013

PREFACIO

Esta Tesis se presenta como parte de los requisitos para optar al grado Académico de Magister en Ciencia y Tecnología de los Materiales, de la Universidad Nacional del Sur y no ha sido presentada previamente para la obtención de otro título en esta Universidad u otra. La misma contiene los resultados obtenidos en investigaciones llevadas a cabo en el Laboratorio de Metalurgia y Tecnología Mecánica, en el Laboratorio de Estudio y Ensayos de Materiales ambos del Departamento de Ingeniería de la U.N.S, en el Laboratorio de Ingeniería Química de la Facultad Regional Bahía Blanca de la U.T.N y en el Laboratorio de Microscopía del CCT- CONICET, durante el período comprendido entre el 12 de diciembre de 2005 y el 5 de junio de 2013, bajo la dirección del Profesor Titular del Área Dos de Tecnología Mecánica, Ingeniero Alberto Omar LUCAIOLI.



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR
Secretaría General de Posgrado y Educación Continua

La presente tesis ha sido aprobada el .../.../..... , mereciendo la calificación de(.....)

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar deseo expresar mi agradecimiento al Ingeniero Alberto Lucaioli, Director de la Tesis quien confió en mí, me brindó su conocimiento, su valioso tiempo y apoyo continuo, constituyéndose en un verdadero MAESTRO.

Al Ingeniero Lucio Iurman, Co - Director Honorario, quien siempre estuvo a disposición para cualquier consulta, guía o corrección.

Al Doctor Walter Tuckart, quien me enseñó a efectuar las réplicas extractivas, facilitó sin egoísmos las instalaciones y equipamiento del Laboratorio de Ensayos de Materiales y siempre estuvo presente ante cualquier requerimiento.

A la Doctora Patricia Bozzano del Servicio de Microscopía del Centro Atómico Constituyentes, del CAC-CONEA, por su colaboración en la puesta a punto de la técnica de realización de las réplicas extractivas.

A la Doctora Gabriela Cabeza quien desinteresadamente realizó los análisis de los patrones de difracción de los carburos extraídos por réplicas extractivas, corrigió el Capítulo V de la Tesis y siempre aportó ideas y aliento para la consecución del objetivo.

Al Personal Docente y No Docente del Laboratorio de Metalurgia, en especial al Técnico Sergio Márquez, quien efectuó la mecanización de las probetas para los ensayos de impacto y al Ingeniero Daniel Ziegler, por su apoyo y dosis de humor necesarias para sobrellevar el esfuerzo de llevar a cabo esta tarea.

A la Ingeniera María Julia Yañez, del CCT-CONICET por su disposición y consejos para la obtención de las imágenes por microscopía electrónica.

A la Ingeniera Patricia Benedetti por su guía y colaboración en la ejecución de los ensayos de corrosión.

Al Doctor Rafael Suárez Baldo por su colaboración en la corrección de los resultados de los ensayos de corrosión.

A las autoridades de la Facultad Regional Bahía Blanca de la Universidad Tecnológica Nacional, en especial al Director del Departamento Ingeniería Mecánica, Ingeniero Norberto García por su apoyo continuo para la realización de esta Tesis.

Finalmente, quiero agradecer a mi familia, Silvana, Marlene y Débora, por su amor, comprensión y aliento sin el cual hubiese sido imposible cumplir el objetivo anhelado.

Gerardo Pender

Junio de 2013

RESUMEN

En la Central Termoeléctrica “Luis Piedra Buena” de la ciudad de Bahía Blanca, los filtros de los condensadores de la caldera son arrastrados por cadenas para trabajo pesado con eslabones tipo compensación realizados con acero inoxidable martensítico tipo AISI 420. Estas cadenas presentan problemas de desgaste, corrosión y rotura.

Con este estudio se pretende encontrar las mejores condiciones de temple y revenido que permitan conseguir eslabones (fundamentalmente camisas y pernos) que posean la mejor combinación de resistencia al desgaste y a la corrosión para las condiciones de uso.

Para ello, una vez caracterizado el material comercial (suministrado en condición recocido) se realizaron distintos tratamientos de temple y revenido modificando las temperaturas de austenización, los medios de enfriamiento y las temperaturas de revenido. Las distintas microestructuras resultantes fueron caracterizadas utilizando microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido y se evaluaron las propiedades mecánicas asociadas a través de la realización de ensayos de dureza e impacto.

Con el objeto de determinar la naturaleza de los precipitados se obtuvieron réplicas extractivas de los carburos para someterlos a técnicas EDS que permitieran determinar su composición química y TEM para identificar cristalográficamente dichos carburos. Dado que los resultados de estas técnicas no fueron concluyentes se realizó esta tarea con reactivos de ataque selectivo que diferencian los distintos carburos.

Para analizar la resistencia al impacto se empleó la probeta Charpy con entalla en “V”. Las superficies de rotura fueron observadas con microscopía electrónica (SEM).

Para evaluar la resistencia a la corrosión se efectuaron ensayos de corrosión por picado según lo especificado por la normas ASTM G 1, G 46 y G 48, determinando tanto

la pérdida de masa como el factor de picado para cada una de las estructuras obtenidas con los distintos tratamientos térmicos.

Los resultados obtenidos permiten determinar el tratamiento térmico más adecuado en función de las propiedades que se quieren priorizar.

ABSTRACT

In the steam-electric power plant “Luis Piedra Buena” in Bahia Blanca city, the condenser filters of the boiler are dragged by heavy-duty chains with compensation type links made of AISI 420 martensitic stainless steel. These chains present problems of wearing, corrosion and fracture.

With this study, we seek for the best quenching and tempering conditions to get links (mainly sleeves and bolts) that have the best combination of resistance to wearing and corrosion for the usage conditions.

For this, once the commercial material was characterized (supplied in annealing condition), it was subjected to different quenching and tempering treatments, changing the austenitizing temperatures, the cooling methods and the tempering temperatures.

The different resulting microstructures were characterized using optical microscopy and scanning electron microscope and the mechanic properties associated were evaluated through the realization of hardness and impact tests.

To determine the nature of the precipitates carbide extractive replicas were obtained to submit them to Energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) to find their chemical composition and transmission electron microscopes (TEM) techniques to identify crystallographically the aforementioned carbides. Since the results of these techniques were not conclusive this task was performed with selective etchants which differentiate between different carbides.

A Charpy V-notch test was employed to analyze the impact resistance. The fracture surfaces were observed through scanning electron microscope (SEM).

To evaluate the corrosion resistance pitting corrosion tests were made as specified in ASTM G 1, G 46 and G 48 standards, determining the mass loss as well as the pitting factor for each of the obtained structures with the different heat treatments.

The obtained results allow to find the thermal treatment most appropriate in function of the properties that require to be prioritized.

ÍNDICE

Capítulo I

INTRODUCCIÓN

1	Introducción.....	1
1.1	Generalidades.....	1
1.1.1	El sistema hierro-carbono.....	1
1.1.2	Tratamientos térmicos de los aceros al carbono.....	4
1.1.3	Efecto de los elementos de aleación.....	5
1.1.4	Aceros Inoxidables.....	10
1.1.5	Aceros Inoxidables Martensíticos.....	11
1.1.5.1	El sistema hierro – cromo.....	12
1.1.5.2	El sistema hierro-cromo-carbono.....	14
1.1.5.3	Fases presentes en los aceros inoxidables martensíticos.....	16
1.1.5.3.1	Estructura de la ferrita.....	17
1.1.5.3.2	Estructura de la martensita no revenida.....	19
1.1.5.3.3	Segundas fases. Carburos.....	22
1.1.5.3.4	Campos de existencia de los carburos.....	28
1.1.5.3.5	Evolución de los carburos en el tiempo con la temperatura...30	
1.2	Fragilización de aceros.....	34
1.2.1	Fragilidad por revenido.....	35
1.2.2	Fragilidad de la Martensita revenida.....	38
1.2.2.1	Mecanismos de activación.....	40
1.3	Tratamientos Térmicos de los aceros inoxidables martensíticos.....	44

1.3.1	Pre calentamiento.....	44
1.3.2	Austenización.....	45
1.3.2.1	Tiempo de permanencia a la temperatura de austenización.....	45
1.3.2.2	Atmósfera protectora.....	46
1.3.3	Medios de enfriamiento.....	47
1.3.4	Revenido.....	47
1.3.4.1	Principales variables.....	47
1.3.4.2	Etapas del revenido.....	48

Capítulo II

OBJETIVO

2	Objetivo.....	50
2.1	Análisis de la camisa y perno originales.....	51
2.1.1	Ensayos de dureza.....	51
2.1.2	Análisis Metalográfico.....	52

Capítulo III

METODOLOGÍA

3	Metodología.....	55
3.1	Introducción.....	55
3.2	Material de estudio.....	56
3.3	Obtención de las probetas.....	58
3.4	Realización del Tratamiento Térmico.....	59

3.4.1 Temple de las probetas.....	59
3.4.2 Revenido.....	62
3.5 Ensayos de Dureza.....	63
3.6 Ensayos de Impacto.....	64
3.7 Análisis Metalográfico.....	65
3.7.1 Microscopía Óptica.....	65
3.7.2 Microscopía Electrónica.....	67
3.7.2.1 Microscopio Electrónico de Barrido (SEM).....	68
3.7.2.2 Microanálisis de Rayos X por dispersión de energía.....	69
3.7.2.3 Microscopio Electrónico de transmisión (TEM).....	70
3.7.2.4 Réplicas extractivas.....	70
3.7.2.5 Difracción de área selecta.....	72
3.8 Ensayos de Corrosión.....	74
3.8.1 Evaluación de la densidad de picado	75
3.8.2 Evaluación del Factor de picado.....	76
3.8.2.1 Cálculo de la profundidad promedio por corrosión uniforme.....	76
3.8.2.2 Cálculo del factor de Picado	77
3.8.3 Evaluación de las superficies de corrosión.....	78

Capítulo IV

RESULTADOS EXPERIMENTALES

4 Resultados Experimentales.....	79
4.1 Análisis Metalográfico.....	79

4.1.1 SEM.....	79
4.1.1.1 Estructura de partida.....	79
4.1.1.2 Estructuras de temple.....	80
4.1.1.3 Estructuras templadas y revenidas.....	84
4.2 Ensayos de dureza.....	89
4.3 Ensayos de impacto.....	91
4.3.1 Análisis de las superficies de fractura.....	94
4.3.1.1 Probetas templadas.....	94
4.3.1.2 Probetas templadas y revenidas.....	98
4.4 Ensayos de corrosión por picado.....	106
4.4.1 Uso de cartas de comparación de ASTM G 46.....	106
4.4.2 Pérdida de masa por unidad de área.....	112
4.4.3 Factor de Picado.....	113
4.4.4 Análisis de las superficies de corrosión.....	117
4.4.4.1 Estructuras templadas.....	117
4.4.4.2 Estructuras templadas y revenidas a 205 °C.....	118
4.4.4.3 Estructuras templadas y revenidas a 450 °C.....	119
4.4.4.4 Estructuras templadas y revenidas a 530 °C.....	120
4.4.4.5 Estructuras templadas y revenidas a 670 °C.....	121
4.4.5 Análisis de las picaduras encontradas.....	123

Capítulo V

IDENTIFICACIÓN DE PRECIPITADOS

5 Identificación de precipitados.....	127
---------------------------------------	-----

5.1 Réplicas Extractivas.....127

 5.1.1 Variación del porcentaje de cromo.....129

 5.1.2 Variación del porcentaje de carbono.....131

 5.1.3 Análisis SEM.....132

 5.1.3.1 Probeta Recocida.....133

 5.1.3.2 Probeta Austenizada a 985 °C enfriada en aceite.....137

 5.1.3.3 Probeta Austenizada a 985 °C enfriada en aceite y revenida a 530 °C.141

 5.1.4 Análisis TEM.....144

 5.1.5 Análisis de los resultados.....151

5.2 Ataque selectivo de precipitados.....152

 5.2.1 Reactivo Kalling N°1.....153

 5.2.2 Reactivo Murakami.....155

 5.2.3 Reactivo Groesbeck.....158

 5.2.4 Comparación de ataques Murakami y Groesbeck.....161

Capítulo VI

CONCLUSIONES

6 Conclusiones.....165

 6.1 Tratamientos térmicos.....165

 6.2 Identificación de carburos.....165

 6.3 Propiedades Mecánicas.....166

 6.4 Corrosión.....168

 6.5 Conclusión Final.....169

APÉNDICES

Apéndice A.....170
Apéndice B.....175
Apéndice C.....185

REFERENCIAS

Referencias.....186

1. INTRODUCCION

1.1 GENERALIDADES

1.1.1 SISTEMA HIERRO – CARBONO

Los materiales estructurales primarios en todas las culturas tecnológicamente avanzadas son esencialmente aleaciones hierro (Fe) – carbono (C), con el agregado de distintos elementos de aleación, y cuyas propiedades mecánicas y físicas pueden ser controladas por un tratamiento térmico o termomecánico adecuado.

De acuerdo al porcentaje de C que se agregue al hierro puro se tienen distintas aleaciones que genéricamente se denominan: **acero** (0,02 a 2,11 % en peso de C) y **fundición** (2,11 a 6,70 % en peso de C).

El estudio de las fases presentes en el Sistema Fe - C se realiza con el Diagrama de equilibrio correspondiente (Figura 1.1), en el cual los componentes principales son el hierro y el compuesto definido carburo de hierro (Fe_3C), también llamado cementita. El diagrama de equilibrio Fe-C es de hecho un diagrama Fe – Fe_3C ya que la extremidad derecha del mismo corresponde a 6,67 % C, que es la composición del carburo de hierro Fe_3C . En el diagrama pueden apreciarse los campos y los tipos de fases presentes en cada uno de ellos [1- 4].

Las fases que se encuentran presentes en el diagrama Fe - C son la austenita (solución sólida de carbono en hierro gamma), sólo estable a altas temperaturas, la ferrita (solución sólida de carbono en hierro alfa, estable por debajo de 727 °C, y en hierro delta), y la cementita (Fe_3C), formada cuando se excede la solubilidad del carbono en la ferrita. La mezcla laminar de ferrita y cementita se denomina perlita. Es de destacar que las líneas de

transformación están referidas a un calentamiento o enfriamiento muy lento. Si la velocidad se incrementa se produce una alteración de las misma [1 - 5].

Los límites entre los campos de fases del diagrama Fe-C mostrado identifican temperaturas para las diversas transformaciones de fase que se pueden producir en las aleaciones Fe-C. Las temperaturas de transformación se conocen a menudo como temperaturas críticas y se determinan midiendo cambios en transferencia de calor o volumétricos cuando las muestras son calentadas o enfriadas. Hay tres temperaturas críticas de interés en el tratamiento térmico de los aceros: A_1 , que corresponde al límite entre el campo de ferrita – cementita y los campos que contienen austenita y ferrita o austenita y cementita; la A_3 , que corresponde al límite entre los campos de austenita – ferrita y de austenita; y la A_{cm} , que corresponde al límite entre los campos de cementita – austenita y de austenita. Las transformaciones que se producen a A_1 , A_3 y A_{cm} son controladas por difusión. Por lo tanto, las temperaturas críticas son sensibles a la composición y a las velocidades de calentamiento o enfriamiento.

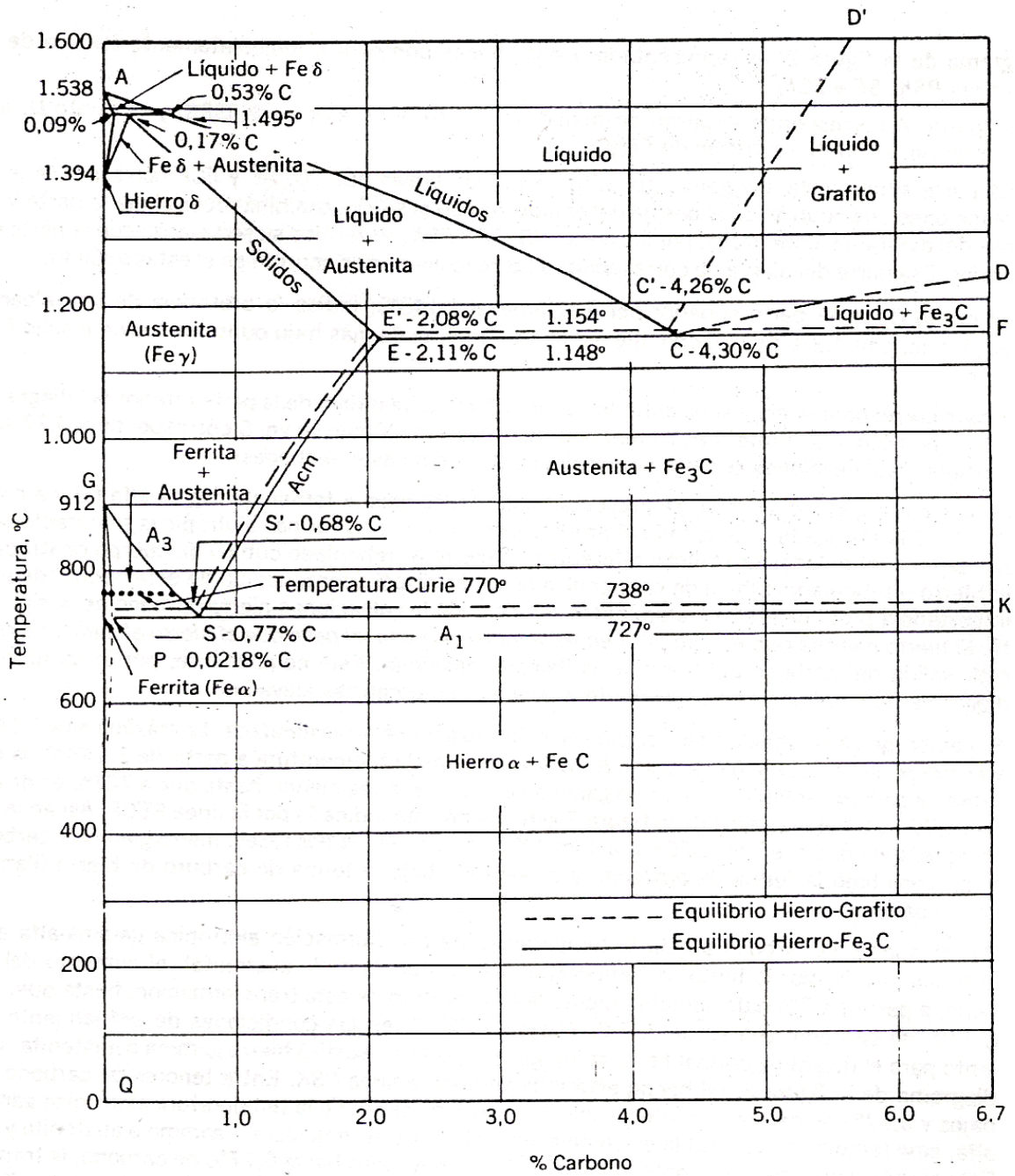


Figura 1.1: Diagrama Hierro – Carbono [2].

1.1.2 TRATAMIENTOS TÉRMICOS DE LOS ACEROS AL CARBONO

Tratamiento térmico es el conjunto de operaciones de calentamiento y enfriamiento a que son sometidos los aceros bajo condiciones controladas de temperatura, tiempo, atmósfera y velocidad de variación de la temperatura, con el objetivo de alterar sus propiedades o conferirles características determinadas.

Los tratamientos térmicos modifican en mayor o menor escala, la estructura, resultando en una alteración de las distintas propiedades del material. Tiene fundamental importancia el ciclo térmico impuesto (Figura 1.2). El mismo consta de las siguientes etapas:

- Calentamiento hasta una cierta temperatura T. Importa aquí la velocidad con que se efectúa.
- Tiempo de permanencia a la temperatura T.
- Enfriamiento. Esta es la etapa más importante ya que la velocidad del mismo determina la microestructura resultante.

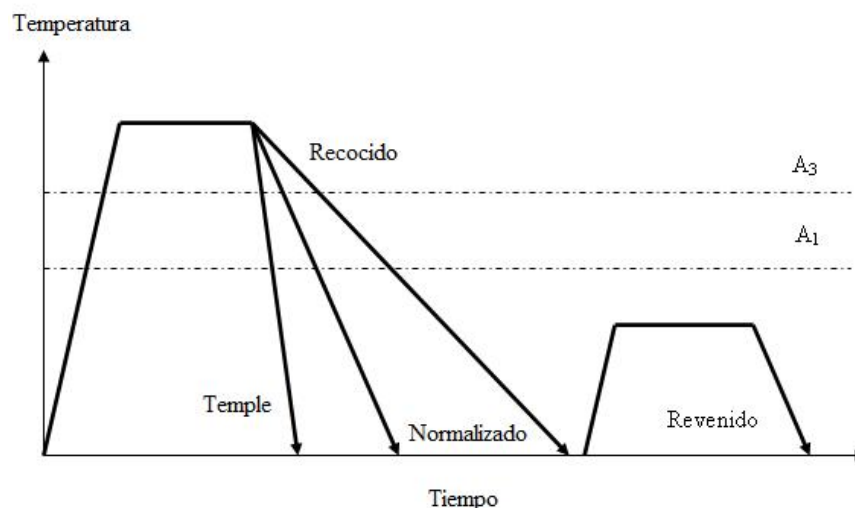


Figura 1.2: Curvas temperatura – tiempo representativas de los tratamientos térmicos más importantes en aceros al carbono.

Los principales tratamientos son:

- **Recocido:** Calentamiento y mantenimiento a temperatura por encima de la crítica A_3 y luego enfriamiento a una velocidad lenta para propósitos tales como: reducir dureza, mejorar la maquinabilidad, facilitar el trabajado en frío, producir una microestructura deseada u obtener propiedades mecánicas, físicas u otras deseadas.
- **Normalizado:** Calentamiento a temperatura superior a la crítica A_3 y luego enfriado en aire a una temperatura sustancialmente por debajo del rango de transformación.
- **Temple:** Endurecimiento por austenización y posterior enfriamiento como para que algo o toda la austenita se transforme en martensita.
- **Revenido:** Recalentamiento de una aleación templada o normalizada a una temperatura por debajo del rango de transformación y posterior enfriamiento a una velocidad deseada [4].

1.1.3 EFECTO DE LOS ELEMENTOS DE ALEACIÓN

Los aceros utilizados en las aplicaciones industriales no son aleaciones binarias de hierro y carbono. Aún los químicamente más sencillos, como los aceros al carbono, contienen Mn, Si, P y S como consecuencia del proceso de fabricación, y también en proporciones menores a raíz de la recirculación de chatarra, los elementos denominados residuales (Cu, Ni, Cr, Sn, etc.).

Puesto que las propiedades son afectadas tanto por la concentración de las fases constitutivas de una aleación, así como por su tipo, cantidad relativa y morfología, resulta

entonces de interés analizar en general los efectos que los distintos aleantes de los aceros provocan sobre tales aspectos.

Los componentes que integran la composición química de los aceros se distribuyen en diversas fases que pueden ser las mismas o similares a las analizadas en el diagrama binario en el sentido que estarán constituidas por más elementos, o bien pueden estar formando otras fases [2, 6, 7].

Excluyendo el caso de la martensita, que se obtiene por un brusco enfriamiento desde la temperatura de austenización, en las operaciones de temple, los aleantes pueden estar presentes en las fases de la manera en que se indica a continuación:

En solución sólida en la ferrita.

En solución sólida en la austenita.

Formando carburos.

Combinados con el hierro formando intermetálicos.

Formando fases no metálicas.

Como elementos libres.

La distribución en cada fase no sólo depende de la composición química del acero, sino también de su historia termomecánica.

No obstante, los diagramas binarios del hierro con los distintos elementos indican tendencias generales hacia la formación ya sea de austenita, ferrita, u otras fases.

Así, se denomina gammágenos a los elementos que tienden a expandir la relación de fase de la austenita en detrimento de la ferrita. En contraposición son alfégenos aquellos que incrementan la región de fase de la ferrita y disminuyen la de la austenita [2, 6, 7].

O sea, el agregado de los elementos de aleación modifica la posición de los puntos críticos de los diagramas de fases, dando lugar a las distintas familias de aceros y sus aplicaciones.

Así tenemos:

Elementos gammágenos: Ni, Cu, C, Mn, Co, N.

Elementos alfágenos: Cr, Mo, Va, Ti, Nb, Si, Al.

Elementos formadores de carburos: Cr, Mo, W, Nb, V, Zr, Ti.

Elementos formadores de inclusiones no metálicas: Si, Al, P, S, O.

Elementos que se pueden encontrar en estado libre: Cu, Pb.

La influencia de estos elementos en los diagramas de fases se ilustra en la Figura 1.3.

Todos los elementos de aleación forman soluciones sólidas sustitucionales con el hierro, con excepción del C, N y B, que poseen pequeños radios atómicos y forman soluciones sólidas intersticiales [1, 3].

Como se observa en la Figura 1.3, los elementos de aleación disueltos en el hierro tienen una gran influencia sobre la posición de los puntos críticos A_3 y A_4 los cuales determinan el rango de temperatura en el cual existen el hierro alfa, gamma y delta.

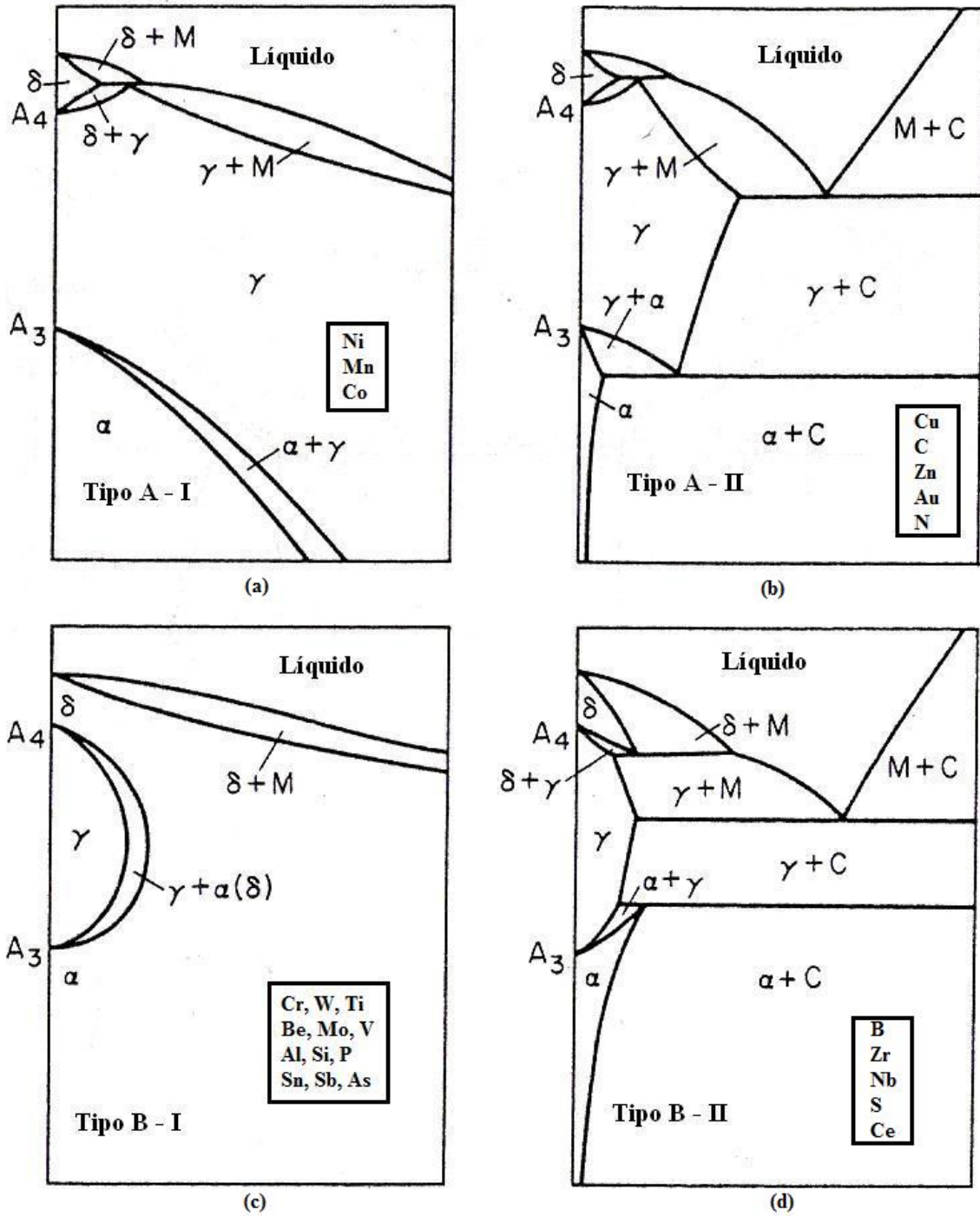


Figura 1.3: Efecto de los elementos de aleación [7].

En los diagramas se indican los elementos que producen las modificaciones respectivas.

De acuerdo a la influencia de las modificaciones alotrópicas del hierro, los elementos de aleación pueden clasificarse en dos grupos: A y B, con dos subgrupos: I y II [2, 6, 7].

Como se muestra en la Figura 1.3 a, de acuerdo al contenido de los elementos de aleación pueden producirse hasta la temperatura ambiente aleaciones austeníticas o aleaciones en las cuales se produce parcialmente la transformación $\alpha \Leftrightarrow \gamma$ que son llamadas aleaciones semiausteníticas [2, 6, 7].

El segundo subgrupo (A – II) de elementos (Cu, C, Zn, Au, N) que extienden el rango de fase gamma cuando su contenido es pequeño, pero, debido a su limitada solubilidad en el hierro, la fase gamma comienza a disminuir hasta que a una cierta concentración desaparece completamente (Fig. 1.3, b). Una representación típica de este diagrama de equilibrio se encuentra en el sistema hierro-carbono.

Elementos del grupo B - I (Cr, W, Mo, V, Al, Si, Ti, P, Be, Sn, Sb, As) deprimen el punto crítico A_4 y elevan el A_3 , como resultado, a una definida concentración de elementos aleantes, estos puntos críticos coinciden y la región de fase gamma se cierra completamente en un bucle. Si la composición de la aleación excede la nariz del bucle la aleación es ferrítica, de lo contrario puede ser martensítica o semiferrítica. [2, 3, 6].

El grupo B - II consiste en aleaciones de Fe con B, Zr, Nb, S y Ce y que estrechan la región de la fase gamma, siempre y cuando se presenten en muy pequeñas cantidades en el acero. Sin embargo, debido a su baja solubilidad en el hierro, aparece una región de dos fases antes que la fase gamma esté completamente encerrada (Fig. 1.3, d).

La Tabla 1.1 muestra la distribución aproximada de ciertos elementos de aleación en las principales fases de acuerdo al tratamiento térmico que ha sufrido el acero [6].

Tabla 1.1 Relación entre la distribución de los elementos de aleación en el acero de acuerdo al tipo de tratamiento térmico empleado [6].

TRATAMIENTO TÉRMICO	ELEMENTOS DE ALEACIÓN	
	En la ferrita	En la fase carburo
Recocido	Ni,Si,Al,Cu,Mn,Cr,Mo,W	Mn,Cr,Mo,W,Nb,V,Zr,Ti
Temple	Ni,Si,Al,Cu,Mn,Cr,Mo,W	Nb,V,Zr,Ti
Temple y revenido a 600°C	Ni,Si,Al,Cu,Mn,Cr,Mo,W	Mn,Cr,Mo,W,Nb,V,Zr,Ti

1.1.4 ACEROS INOXIDABLES

Constituyen un gran grupo de aleaciones especiales desarrolladas principalmente para resistir la corrosión. Otras características deseables pueden incluir excelente conformabilidad, alta tenacidad a temperatura ambiente y criogénica, y buena resistencia al escamado, la oxidación, y la fluencia a temperaturas elevadas. El cromo es el elemento de aleación que imparte resistencia a la corrosión a los aceros inoxidables, pero muchos otros elementos se pueden añadir para estabilizar otras fases, proporcionar una resistencia adicional a la corrosión, o producir mejores propiedades mecánicas.

Los aceros inoxidables existentes responden a los siguientes grupos:

- Austeníticos.
- Ferríticos.
- Martensíticos.
- Dúplex.
- De endurecimiento por precipitación.

Los aceros inoxidables austeníticos, ferríticos y dúplex no pueden ser endurecidos por tratamiento térmico, y por lo tanto, la aleación y el procesamiento termomecánico están diseñados para minimizar la formación de fases perjudiciales a la resistencia a la corrosión o la tenacidad. Los aceros inoxidables austeníticos pueden ser endurecidos por trabajado en frío y además la martensita se puede obtener por deformación.

Los aceros inoxidables martensíticos pueden ser tratados térmicamente por temple y revenido para alcanzar alta dureza y resistencia [8].

1.1.5 ACEROS INOXIDABLES MARTENSÍTICOS.

Los aceros inoxidables martensíticos son aleaciones de hierro, cromo y carbono, con pequeñas adiciones de otros elementos. En su estado recocido presentan una estructura ferrítica, la cual es transformada en martensítica con el tratamiento térmico adecuado, con el consiguiente endurecimiento y mejoramiento de su resistencia mecánica. Los aceros pertenecientes a este grupo contienen cromo en porcentajes que varían entre 11,5 y 18 % y carbono entre 0,10 y 1,20 %. Los demás elementos que pueden ser agregados a su composición no exceden el 2 al 3 %.

La característica de estos aceros es que pueden ser tratados térmicamente como los aceros al carbono, siendo sus propiedades mecánicas, en el estado templado y revenido, muy apreciables. Son magnéticos y su resistencia a la corrosión no es tan elevada como la de los ferríticos y austeníticos, mas su aplicación es recomendable para aquellos casos en los cuales el ataque corrosivo es moderado y que, al mismo tiempo, requieren resistencia mecánica y al desgaste [5].

1.1.5.1 EL SISTEMA HIERRO - CROMO

El diagrama de equilibrio hierro – cromo representado en la Figura 1.4, muestra que existe solubilidad total entre estos elementos en el estado líquido, formando al enfriarse una serie de soluciones sólidas, y corresponde al diagrama Tipo B I. Puede observarse para elevados contenidos de cromo la existencia de un compuesto intermetálico Fe – Cr, llamado constituyente sigma. Los efectos del contenido de cromo (alfágeno) en la aleación se manifiestan por una elevación del punto A_3 y un descenso del punto A_4 , hasta que los dos puntos críticos se unen, lo que provoca que el dominio gamma quede confinado a un bucle, con una pequeña franja de coexistencia de las fases gamma y alfa. En el resto del diagrama se aprecia el dominio de la fase alfa [5].

El punto de transformación A_2 , correspondiente al cambio de magnetismo del hierro, baja considerablemente cuando el contenido del cromo es mayor que 10%.

El diagrama muestra que una aleación con un contenido menor al 12% de cromo, durante al calentamiento puede pasar de alfa a gamma, pero al seguir calentando vuelve a ser ferrítica, en cambio las aleaciones con contenidos de cromo mayores al 13% son siempre ferríticas en todo el rango de temperaturas en estado sólido.

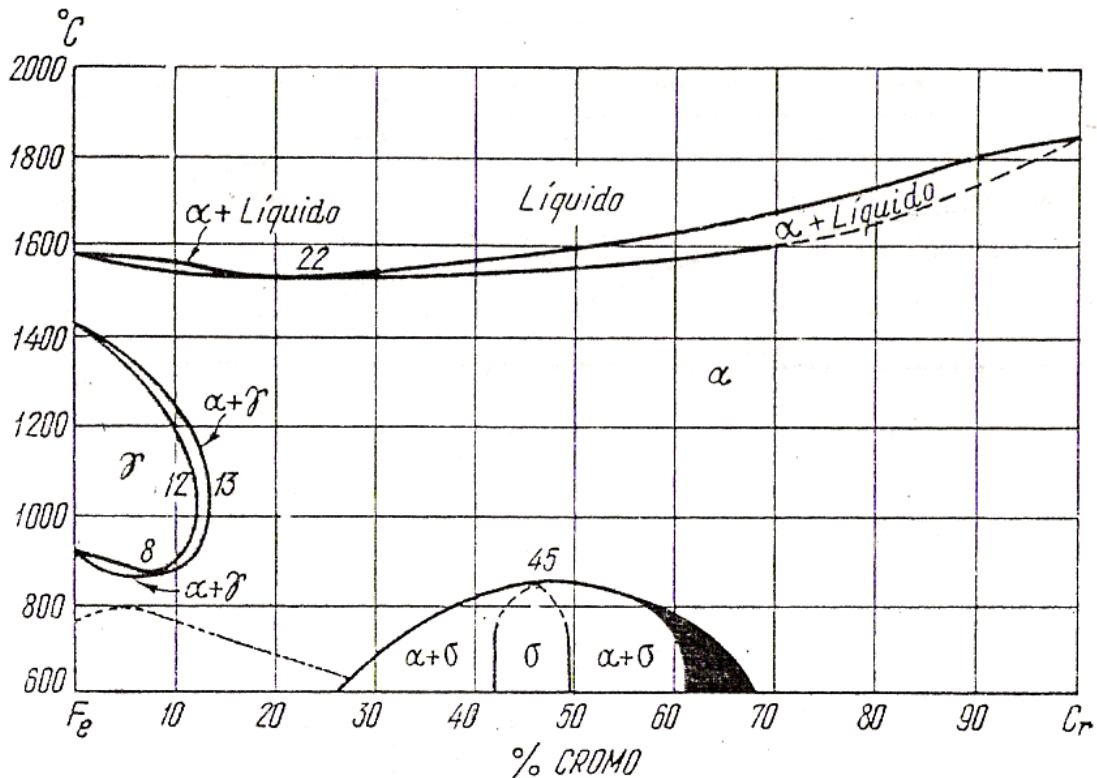


Figura 1.4: Diagrama de equilibrio Hierro – Cromo [5].

Las aleaciones que con el calentamiento puedan pasar a la fase gamma son factibles de endurecer por el tratamiento térmico de temple ya que se induce la martensita por el enfriamiento rápido. Se desprende que las aleaciones con contenidos de cromo superiores al 13 % no serán susceptibles a endurecimiento por templado [5].

El diagrama nos indica además que, en aquellas aleaciones en las que aparece el constituyente sigma, el cual produce la fragilización de la aleación, el mismo puede ser disuelto en la ferrita con calentamientos superiores a los 900 °C seguidos de un enfriamiento en agua, y de esta manera restaurar las propiedades mecánicas de la aleación.

1.1.5.2 EL SISTEMA HIERRO - CROMO - CARBONO

Examinando el diagrama de equilibrio de las aleaciones hierro – cromo, cuando se le agrega carbono, se evidencia una modificación de la curva gamma.

En la Figura 1.5, se representa el diagrama de equilibrio del sistema hierro – cromo, con un contenido fijo de 0,1 % de carbono. En la misma se puede observar el corrimiento de la curva gamma hacia mayores porcentajes de cromo ampliando el rango de contenidos de cromo con que puede obtenerse la transformación martensítica.

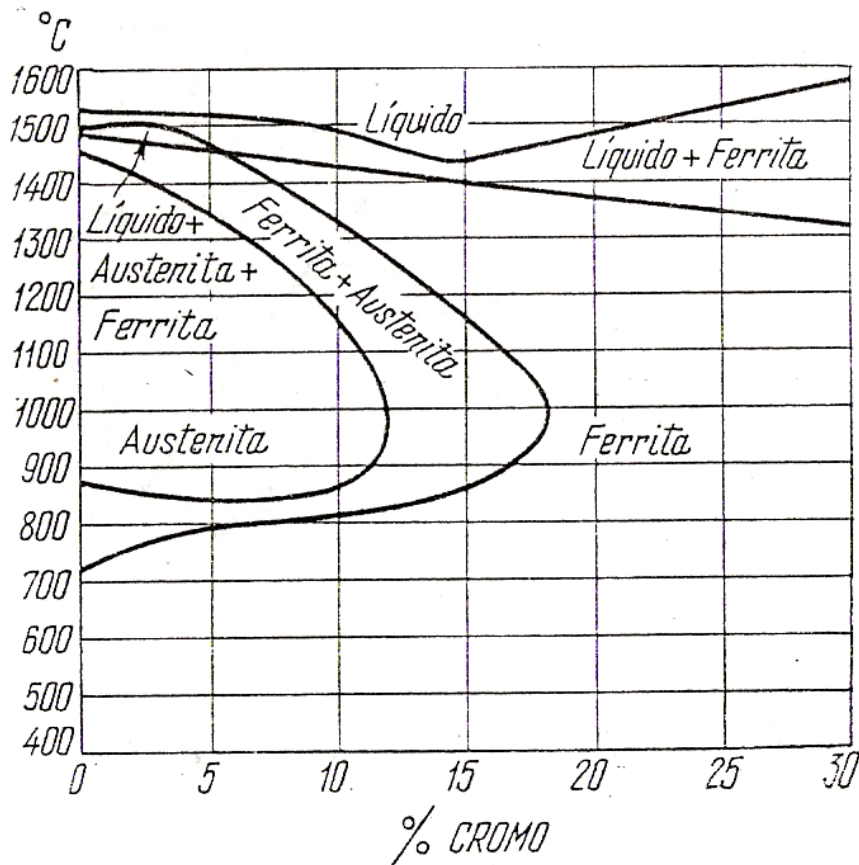


Figura 1.5: Diagrama de equilibrio Hierro–Carbono–Cromo con 0,1 % de Carbono

[5].

La curva gamma se desplaza hacia mayores contenidos de cromo a medida que aumenta el contenido de carbono y el de nitrógeno como se indica en la Figura 1.6.

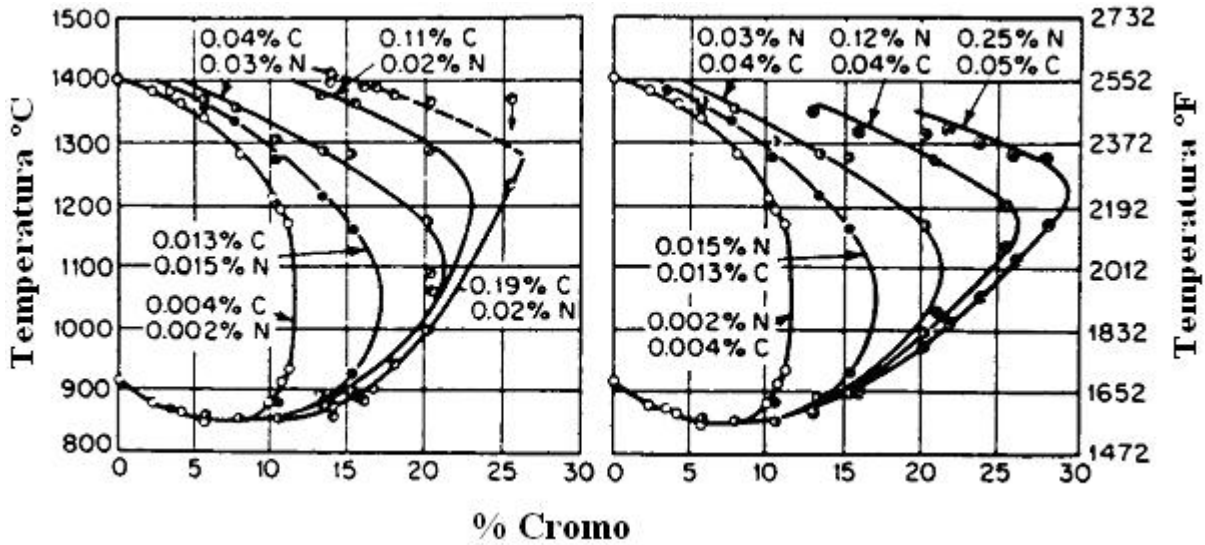


Figura 1.6: Desplazamiento hacia la derecha del bucle gamma en función del incremento del contenido de carbono y nitrógeno [8].

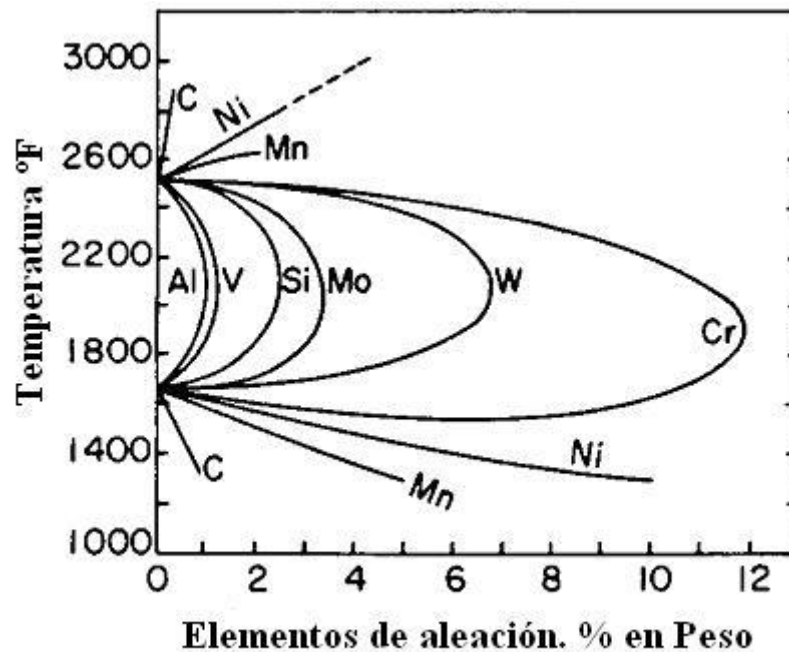


Figura 1.7: Influencia de los elementos de aleación sobre el bucle gamma [8].

Como se muestra en la Figura 1.7, existen otros elementos que producen el mismo efecto que el cromo, es decir estabilizan la ferrita.

Si calentamos una aleación martensítica a temperatura de existencia de la fase gamma, los carburos de cromo que se encuentran precipitados en la estructura ferrítica se disuelven en la austenita, proporcionalmente con el tiempo durante el cual la aleación es mantenida a la temperatura necesaria.

Como se observa en la Figura 1.5, serán necesarias temperaturas del orden de los 1000 °C para asegurar una completa austenización de tal manera que el enfriamiento rápido permita a la austenita transformarse en martensita.

Posteriormente, durante el tratamiento térmico de revenido, se producirá la precipitación de estos carburos, variando la composición y morfología de acuerdo a la temperatura seleccionada.

La situación es muy diferente en el caso de las aleaciones con un contenido de cromo superiores al de la nariz del bucle gamma, porque al calentarlas éstas conservarán siempre la estructura ferrítica, de tal manera que será imposible templarlas [5].

1.1.5.3 FASES PRESENTES EN ACEROS INOXIDABLES MARTENSÍTICOS:

La microestructura de aleaciones hierro-carbono-cromo puede ser muy compleja.

El constituyente matriz podrá ser ferrita o martensita, de acuerdo a la composición química y a la historia termomecánica de la aleación.

1.1.5.3.1 Estructura de la Ferrita

La ferrita es una solución sólida de carbono en hierro alfa, de estructura cúbica centrada en el cuerpo (BCC: Body Centered Cubic) (Figura 1.8) con una solubilidad del carbono muy baja (0,022 % en peso a 727 °C), debido a la forma y el tamaño de los sitios intersticiales, que dificultan el acomodamiento de los átomos de carbono. Aunque presente en muy baja proporción, el carbono ejerce una gran influencia en las propiedades mecánicas de la ferrita. Esta fase hierro – carbono es relativamente blanda, magnética por debajo de los 768 °C y tiene una densidad de 7,68 g/cm³ [1].

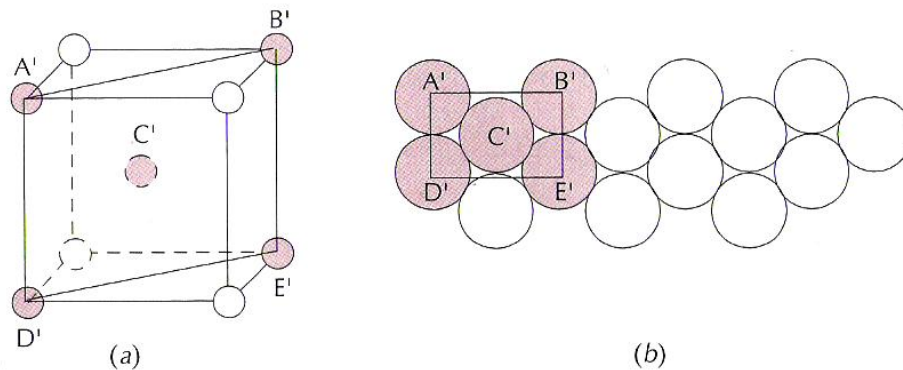


Figura 1.8: Hierro alfa. (a): Celda unidad. (b): Empaquetamiento atómico de un plano (110) cuyas posiciones atómicas se indican en (a) [1].

Su resistencia es de 275 MPa, 35 % de alargamiento y una dureza de 90 HB.

En los aceros puede aparecer en distintas formas y estas se clasifican de acuerdo al sistema establecido por C.A. Dubé y ampliado por H.I. Aaronson, y que se aplica a todos los sistema de aleación, aunque se relaciona bien con las morfologías ferríticas de alta temperatura que se forman a partir de la austenita en los aceros. La Figura 1.9 muestra esquemáticamente estas estructuras.

La Figura 1.9 (a) representa un cristal que se ha nucleado y ha crecido a lo largo de un borde de grano de la fase madre. Este tipo de cristal se denomina alotriomorfo de borde de grano y, en aceros, corresponde a la ferrita equiaxial la cual precede a la formación de perlita en los aceros hipoeutectoides.

Los cristales de ferrita tienen a menudo una forma de placa o aguja. Esta morfología se denomina Widmanstätten. En el sistema Dubé, estos cristales se conocen como placas laterales (“side plates”) Widmanstätten. Las placas laterales primarias crecen directamente desde los bordes de grano, como se muestra en la Figura 1.9 (b 1) [8].

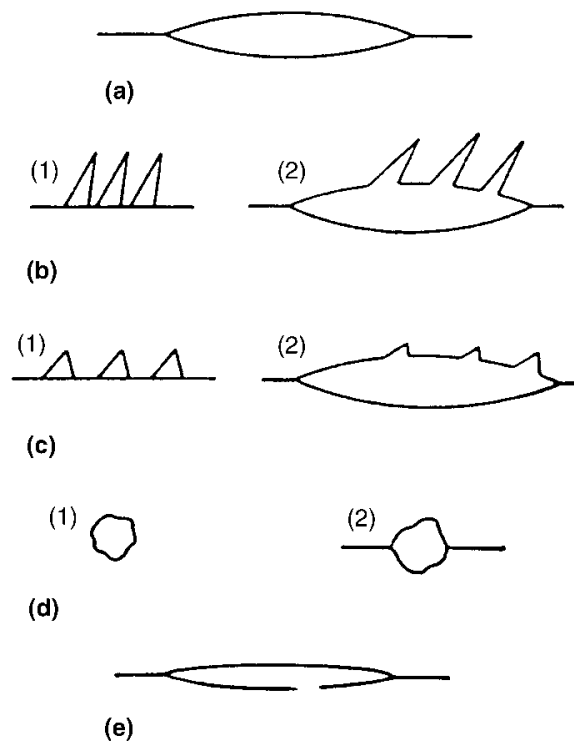


Figura 1.9 Sistema de clasificación de C.A. Dubé [8].

Las placas laterales secundarias crecen a partir de bordes de granos alotriomorfos, Figura 1.9 (b 2). Los dientes de sierra Widmanstätten tienen una forma más triangular, como se muestra en la Figura 1.9 (c), y se pueden nuclear directamente en bordes de grano o en bordes de cristales alotriomorfos. Los idiomorfos son cristales equiaxiales que se pueden formar en bordes de grano o en su interior (Figura 1.9 (d)). La nucleación de los cristales idiomorfos de ferrita en el interior de los granos de austenita es rara debido al incremento de la energía interfacial asociado con la formación de interfaces completamente nuevas ferrita/austenita. Por contraste, los bordes de granos alotriomorfos requieren una menor energía interfacial para nuclearse porque hacen uso de interfaces de bordes de grano austeníticos altamente desordenados ya existentes. El sistema Dubé también reconoce placas Widmanstätten que se forman dentro de los granos (Figura 1.9 (e)) [8].

1.1.5.3.2 Estructura de la Martensita No Revenida

En el temple de los aceros se parte siempre de una estructura austenítica, la cual es cúbica centrada en las caras (FCC: Face Centered Cubic), pero luego del enfriamiento la martensita formada con una estructura relacionada con la de origen, puede ser cúbica centrada en el cuerpo (BCC: Body Centered Cubic), tetragonal centrada en el cuerpo (BCT: Body Centered Tetragonal), (Figura 1.10) o hexagonal compacta (HCP: Hexagonal Close Packed) [9].

En los aceros de bajo y medio contenido de carbono, se forma usualmente la martensita placa o masiva, la cual es BCC, aunque en aceros de baja aleación con contenidos de carbono superiores al 0,2 % se forma una martensita de estructura BCT [9].

La martensita en forma de placas, se agrupa formando paquetes integrados por placas paralelas (Figura 1.11, a). La subestructura consiste en una alta densidad de dislocaciones,

dispuestas en celdas, cada placa de martensita está compuesta por muchas celdas de dislocaciones con un ancho promedio de 2500 \AA [9].

Esta subestructura es superficialmente similar a la de los aceros endurecidos por deformación plástica en frío [9].

En los aceros de alto contenido de carbono y en las aleaciones de base hierro con el punto de comienzo de la transformación martensítica (M_s) por debajo de la temperatura ambiente, se forma un tipo diferente de martensita, la cual se denomina martensita acicular, (Figura 1.11, b) y cuya estructura cristalina puede ser BCC o BCT [9].

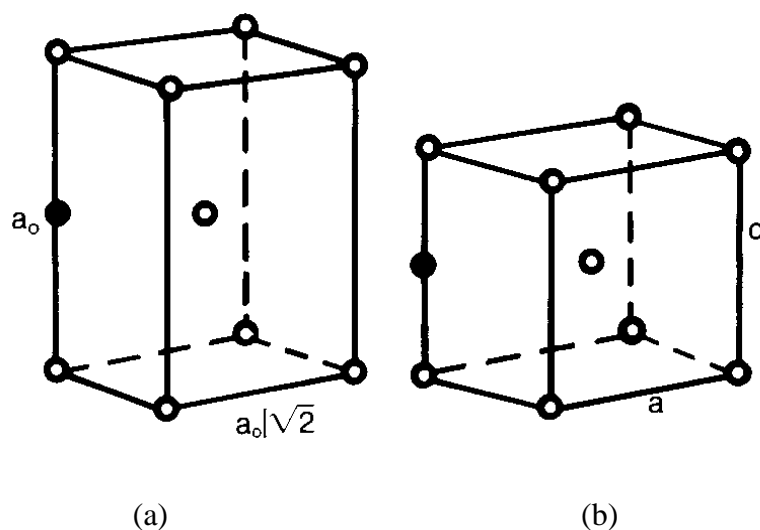


Figura 1.10: (a) Estructura cristalina BCT, (b) BCC [8].

Las unidades de martensita acicular poseen forma de placas lenticulares. La subestructura de la martensita acicular consiste de finas maclas con un espaciado promedio de 50 \AA . Estas maclas no se extienden a los lados de la aguja, pero degeneran en un agrupamiento complejo de dislocaciones cerca de la periferia de la aguja [9].

Los aceros de media aleación poseen una estructura mixta y compleja formada por los dos tipos de martensita anteriormente detallados, tal como se ilustra en la Figura 1.12.

La relación de la fracción de volumen correspondiente a la martensita masiva y la acicular en las aleaciones hierro-carbono varía de acuerdo al contenido de carbono, tal cual se observa en la Figura 1.12.

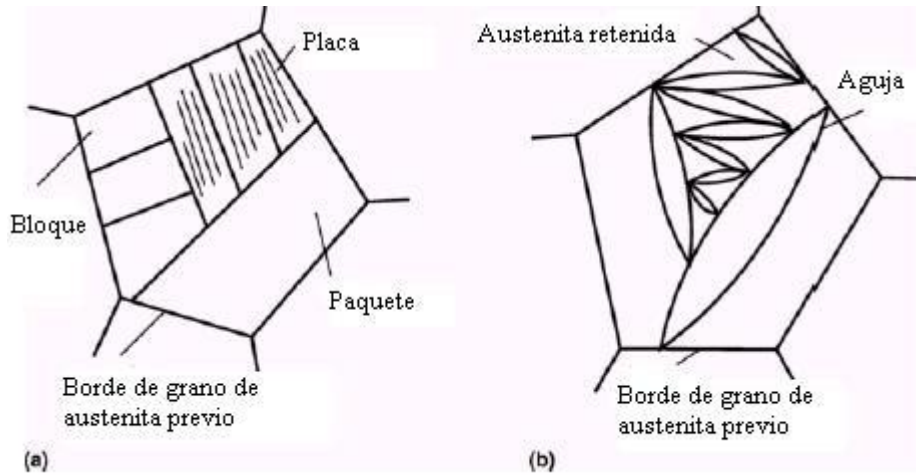


Figura 1.11: (a) Martensita placa, (b) Martensita acicular [10].

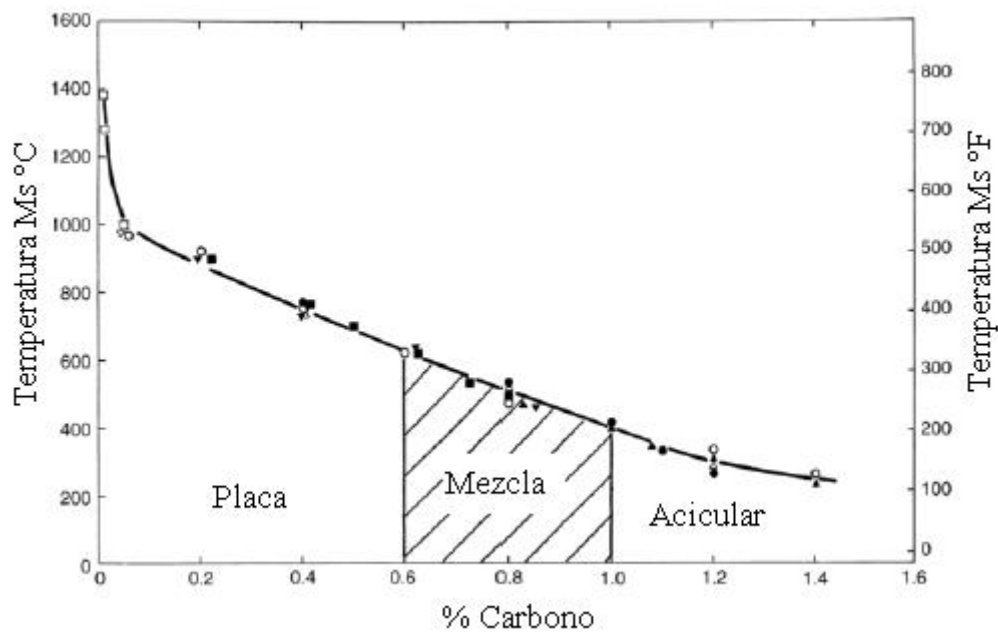


Figura 1.12: Morfología de la martensita de acuerdo al porcentaje de carbono del acero [10].

La cantidad de austenita retenida en los aceros es función del contenido de carbono y de ciertos elementos de aleación, particularmente el níquel, manganeso y cromo, los cuales deprimen las temperaturas de inicio y fin de la reacción martensítica [7].

1.1.5.3.3 Segundas Fases. Carburos.

Todos los elementos de aleación pueden ser divididos en dos grupos debido a su relación con el carbono.

1° Grupo: Elementos que no forman carburos en el acero (Ni, Cu, Si, Co). Estos elementos facilitan la formación del grafito.

2° Grupo: Elementos formadores de carburos (Mn, Cr, W, Mo, V, Ti y Nb) los cuales forman carburos estables en el acero.

Los elementos del segundo grupo son propensos a formar carburos si la cantidad de carbono y de elementos de aleación es suficiente (caso contrario, se disuelven en la ferrita).

Asimismo, los carburos pueden dividirse también en dos grupos. El primer grupo incluye Fe_3C , Mn_3C , Cr_7C_3 , Cr_{23}C_6 , $\text{Fe}_2\text{W}_2\text{C}$, $\text{Fe}_2\text{Mo}_2\text{C}$, con una red cristalina compleja. Una característica distintiva de este primer grupo de carburos es su mayor disolución en la austenita con el aumento de la temperatura. Esto es de primordial importancia en el tratamiento térmico de los aceros.

El segundo grupo incluye W_2C , WC , Mo_2C , VC , NbC , TiC , ZrC , TaC , Ta_2C y otros, los cuales constituyen compuestos intersticiales típicos. Estos carburos poseen una red cristalina comparativamente simple, construida sobre iones metálicos y con los iones carbono ocupando posiciones intersticiales [6].

Los compuestos intersticiales difieren de los carburos del primer grupo en que ellos no se disuelven en la austenita cuando son calentados bajo condiciones reales encontradas en la práctica.

Todos los carburos presentes en los aceros poseen elevada dureza y alto punto de fusión. Si están dispersos en el acero provocarán alta resistencia y dureza porque las partículas de esta fase constituyen obstáculos considerables para el movimiento de las dislocaciones incrementando la resistencia a la deformación plástica [6].

Los tipos de carburos que pueden aparecer son:

Cementita (M_3C): Debido a que el carbono es un soluto intersticial en el hierro, posee una movilidad mayor que la de los átomos sustitucionales, entonces, los carburos de hierro (cementita) son los primeros que precipitan cuando se reviene la martensita.

La cementita posee una estructura ortorrómbica (Figura 1.13), cuyos parámetros de red característicos son: $a = 4,523 - 4,525 \text{ \AA}$, $b = 5,087 \text{ \AA} - 5,088 \text{ \AA}$ y $c = 6,742 - 6,743 \text{ \AA}$. En el caso de las aleaciones del sistema hierro-cromo-carbono, debido al elevado contenido de elementos de aleación, lo que se tiene es una **cementita aleada**, denominada **carburo Kc**. Ésta admite hasta un 15 % de sustitución en peso de los átomos de hierro por los de cromo, el manganeso puede reemplazar todos los átomos de hierro de la red de cementita ($Fe_3C \Rightarrow Mn_3C$), el molibdeno el 3 %, el tungsteno del 0,8 al 1,0 %, (el titanio, el niobio y el zirconio son prácticamente insolubles en la cementita). Su dureza oscila entre los 1200 y 1500 HV y es estable hasta los 300 °C - 350 °C donde es reemplazada por los carburos aleados los cuales son más estables [3, 6, 7, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15].

Precipita en forma de agujas (1000 Å de longitud), con orientación fija en el seno de los granos de martensita. Las agujas crecen según la dirección $\langle 100 \rangle$ de la matriz [12, 15].

M_7C_3 : Es un carburo rico en cromo, con una estructura cristalina que difiere según la bibliografía que se consulte, así encontramos que puede ser del tipo hexagonal compleja, con parámetros de red $a = 13,98 \text{ \AA}$ y $c = 4,52 \text{ \AA}$, trigonal, también llamada romboédrica, la cual puede ser descrita por medio de los ejes de la hexagonal resultando una hexagonal romboédrica, u ortorrómbica con parámetros de red: $a = 4,526 \text{ \AA}$, $b = 7,010 \text{ \AA}$ y $c = 12,142 \text{ \AA}$ (Figura 1.13 y Tabla 1.2) [3, 6, 7, 11, 12, 13, 16, 17].

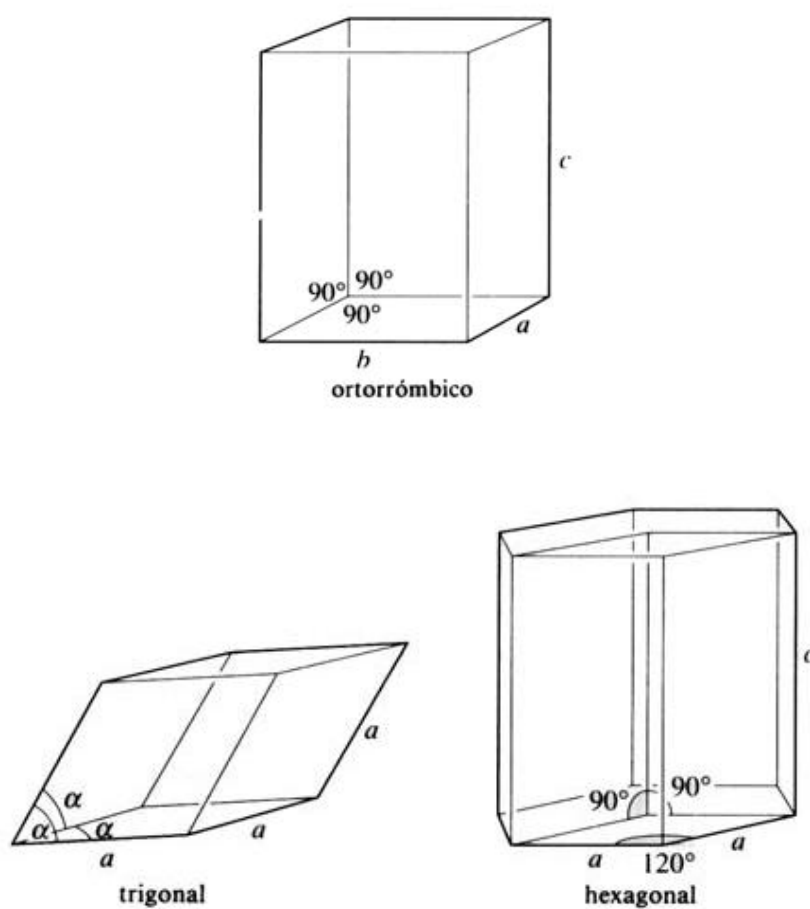


Figura 1.13: Celda fundamental de los sistemas hexagonal, trigonal y ortorrómbico

[18].

Tabla 1.2. Las catorce redes de Bravais y sus mallas convencionales [18].

<i>Sistema</i>	<i>Número de redes en el sistema</i>	<i>Símbolo de la red</i>	<i>Naturaleza de la malla (ejes y ángulos)</i>	<i>Longitudes y ángulos a definir</i>	<i>Simetría de la red</i>
Triclínico	1	<i>P</i>	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$	a, b, c α, β, γ	$\bar{1}$
Monoclínico	2	<i>P</i> <i>C</i>	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	a, b, c β	$2/m$
Ortorrómico	4	<i>P</i> <i>C</i> <i>I</i> <i>F</i>	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	a, b, c	mmm
Tetragonal	2	<i>P</i> <i>I</i>	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	a, c	$4/mmm$
Cúbico	3	<i>P</i> <i>I</i> <i>F</i>	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	a	$m\bar{3}m$
Trigonal (romboédrico) ...	1	<i>R</i>	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma$ $< 120^\circ, \neq 90^\circ$	a a	$\bar{3}m$
Hexagonal	1	<i>P</i>	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	a, c	$6/mmm$

Según el estudio realizado por S.D. Carpenter y D. Carpenter, el M_7C_3 posee una estructura hexagonal, pero debido a su forma de cristalizar desordenada, en la cual se generan maclas y fallas de apilamiento, puede dar lugar a reflexiones de simetría ortorrómbica en el patrón de difracción. También este patrón puede llegar a contener reflexiones extras o una ausencia sistemática de las mismas [19].

Las discrepancias anteriormente explicadas pueden corroborarse con la consulta de los datos suministrados por las fichas ICDD (International Center for Diffraction Data Number) tal como se muestra en la Tabla 1.3, en donde se observa que dicho carburo aparece con estructura hexagonal u ortorrómbica. En la actualidad cualquiera de estas dos estructuras cristalinas puede ser usada para describir al M_7C_3 . Esto se debe a que existe una relación

matemática entre los dos grupos de simetría, donde se verifica que las dos celdas unidad comparten el eje c y los ejes a y b de la hexagonal son aproximadamente el doble que en la ortorrómbica [20].

Tabla 1.3. Carburos aleados, estructuras y parámetros de red [20].

Carburo	ICDD	Estructura	Parámetros de red (nm)		
			a	b	c
Cr					
$M_{23}C_6$	5-721	FCC	1,06228		
$Cr_{23}C_6$	35-783	FCC	1,06599		
$(Cr, Fe)_7C_3$	5-720	Hexagonal	1,398		0,4523
Cr_7C_3	11-550	Hexagonal	1,398		0,4523
Cr_7C_3	36-1482	Ortorrómbico	0,70149	1,2153	0,4532
Cr_3C_2	35-804	Ortorrómbico	0,55273	1,14883	0,28286
Fe					
Fe_3C	34-0001	Ortorrómbico	0,50915	0,67446	0,45276
Fe_3C	35-772	Ortorrómbico	0,5091	0,67434	0,4526
Fe_7C_3	17-333	Hexagonal	0,6882		0,454
Fe_2C	36-1249	Hexagonal	0,2754		0,4349
Fe_2C	37-999	Ortorrómbico	0,4704	0,4318	0,283

En el sistema hierro- carbono- cromo, admite una sustitución de los átomos de cromo por los de hierro de hasta un 55 % en peso en cuyo caso se denomina K_2 . Su dureza oscila entre los 1500 a 1800 HV y su porcentaje ponderado de carbono es de 9% [3, 6, 13].

Es estable entre los 300 °C – 550 °C [10, 15].

Usualmente ocurre después de la formación de M_2C , o luego de la formación de la martensita si no existe un precipitado intermedio del tipo M_2X [14].

Se considera que el M_7C_3 sólo precipita si el contenido de cromo es suficientemente alto comparado con otros elementos aleantes. Si el molibdeno está presente es posible que se forme con mayor facilidad el carburo $M_{23}C_6$, que el M_7C_3 , después de la formación de M_2C . La precipitación puede ser intragranular o en la interfaz ferrita-cementita [14].

Precipita inicialmente como partículas granulares de 150 a 200 Å de longitud, sobre las dislocaciones en la región de alta densidad de dislocaciones (nucleación separada) [12,15].

Posteriormente, además de la nucleación separada se produce la transformación in situ a partir de la M_3C , la cual va desapareciendo progresivamente [12,15].

$M_{23}C_6$: El término $M_{23}C_6$ es una notación general para $Cr_{23}C_6$, donde a menudo, el hierro, el molibdeno y el níquel sustituyen parcialmente al cromo [21].

En el caso del sistema hierro- carbono – cromo, este carburo, denominado **K_1** , posee un porcentaje ponderado de carbono de 5,7 % y admite una sustitución de los átomos de cromo por los de hierro la cual posee diferentes límites según los autores consultados, así tenemos hasta un 30 % en peso, hasta un 35 % y finalmente hasta un 40 % en peso [3, 6, 7, 10, 13].

Es el carburo predominante a partir de 500 °C – 550 °C [10, 15].

Posee una estructura cúbica centrada en las caras (FCC), su parámetro de red (a_0) varía entre 10,57 Å y 10,68 Å, el cual es aproximadamente 3 veces mayor al de la austenita. Pertenece al grupo espacial $Fm\bar{3}m$ y algunos autores lo consideran cúbico complejo y otros FCC [3, 6, 7, 13, 20, 21 y 22].

En los aceros inoxidable martensíticos, la nucleación de estos carburos ocurre predominantemente sobre los bordes de grano de la austenita y los bordes de las placas de martensita [15].

Algunas investigaciones sostienen que este carburo nuclea in situ, otras consideran que se produce la transformación de $(Cr, Fe)_7C_3$ en $(Cr, Fe)_{23}C_6$ por nucleación separada en borde de subgrano. El precipitado sobre borde de grano crece gradualmente con el tiempo de revenido y el $(Cr, Fe)_7C_3$ se disuelve. Posteriormente existe poco $(Cr, Fe)_7C_3$ en el seno de los granos y el $(Cr, Fe)_{23}C_6$ crece masivamente sobre el borde de grano [12].

1.1.5.3.4 Campos de existencias de los carburos.

En la Figura 1.14 se muestra un corte isotérmico a temperatura ambiente del diagrama ternario hierro-carbono-cromo. Esta figura muestra la matriz y las segundas fases que corresponden según sea el porcentaje de cromo y carbono para el estado recocido, en ella se aprecia que la cementita aleada es el carburo predominante si el contenido de cromo no excede el 2 %, a partir de allí se forman el carburo Cr_7C_3 y posteriormente el $Cr_{23}C_6$. Para altos contenidos de cromo se forma el compuesto intermetálico Fe-Cr (fase σ) [6, 7].

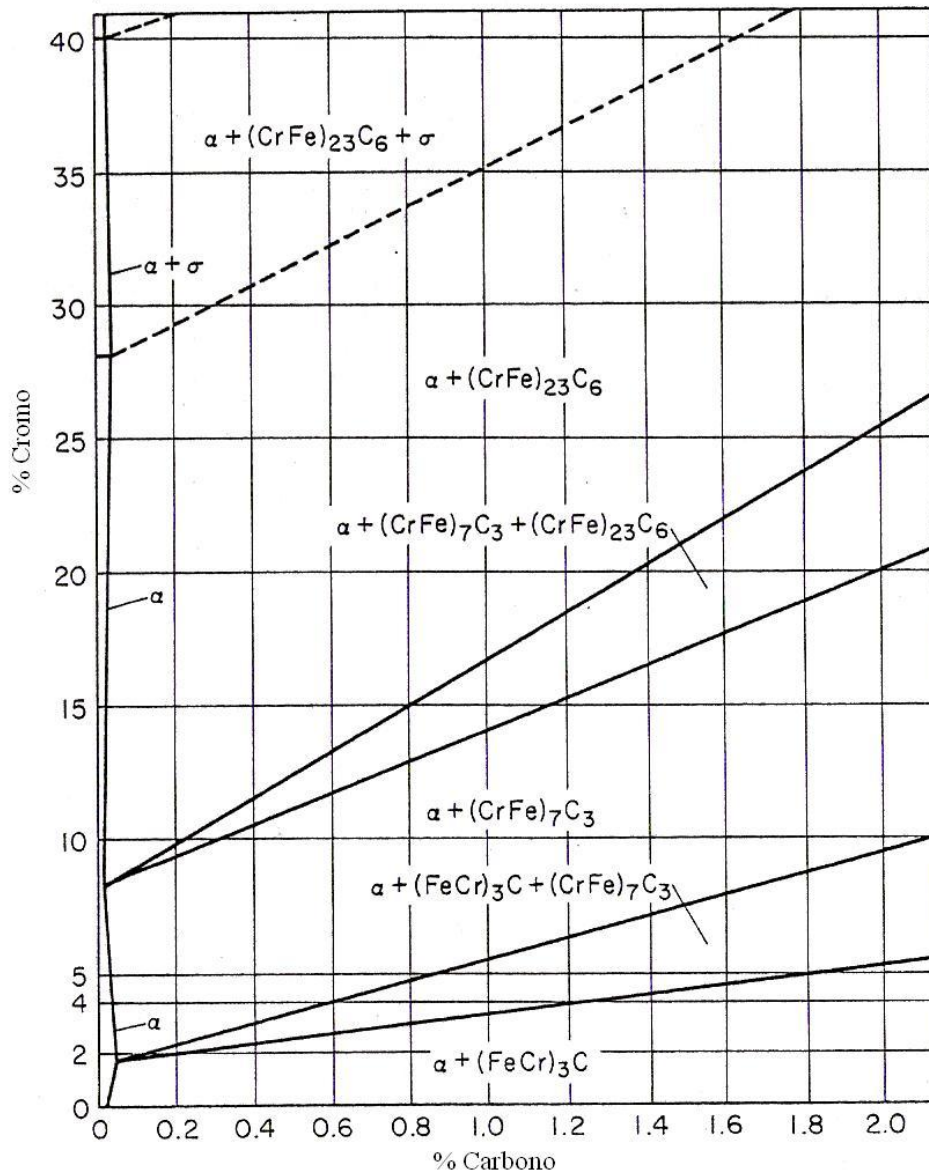


Figura 1.14: Constituyente matriz y segundas fases en función de los porcentajes de carbono y cromo para temperatura ambiente [7].

La Figura 1.15 muestra el diagrama de fases hierro-cromo para cuatro porcentajes distintos de carbono. En ellos se observa cómo se expande el dominio gamma cuando se incrementa el contenido de carbono y las regiones de estabilidad de los respectivos carburos [23].

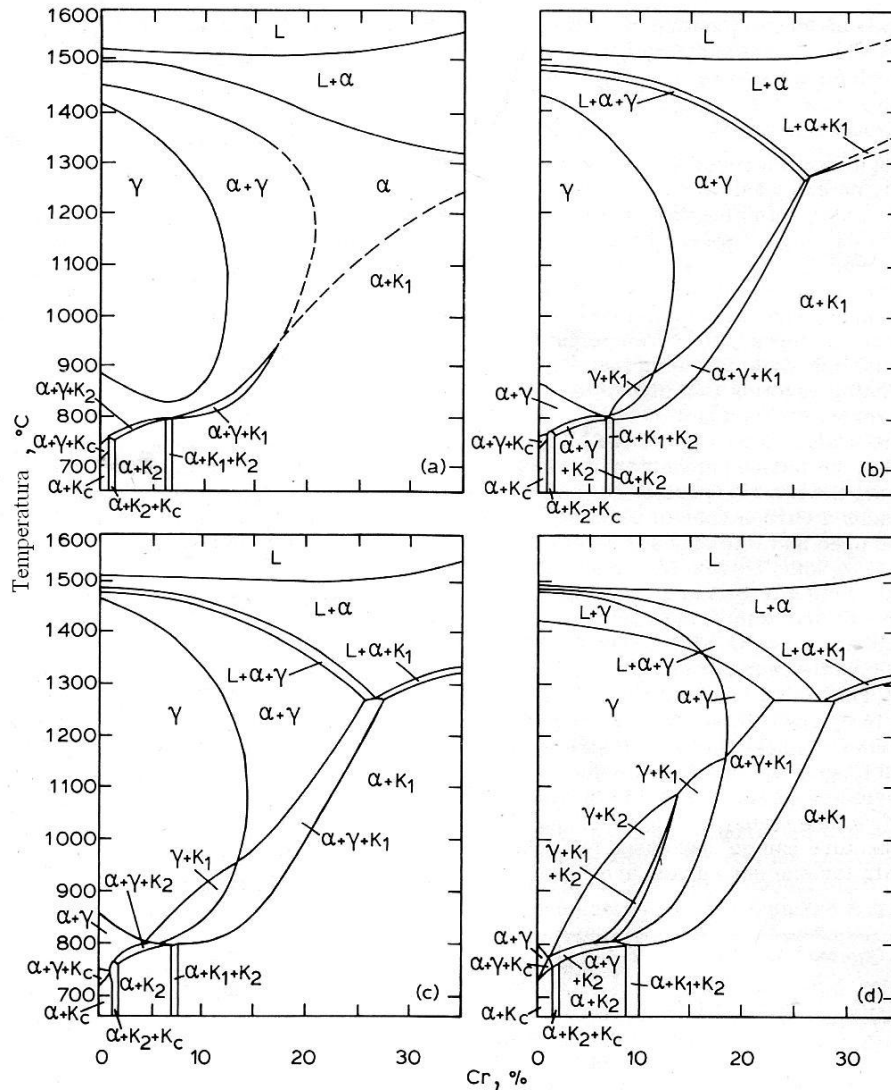


Figura 1.15: Diagramas hierro-cromo para distintos contenidos de carbono.

Donde: K_1 : $M_{23}C_6$, K_2 : M_7C_3 , K_c : M_3C

(a): 0,05 %C, (b): 0,1 %C, (c): 0,2 %C, (d): 0,4 %C [23].

1.1.5.3.5 Evolución de los carburos en el tiempo con la temperatura

Hasta ahora la evolución de los carburos en los aceros inoxidables martensíticos de 12 % Cr, durante el revenido, se ha establecido por medio de mediciones de dilatación, resistencia eléctrica, análisis magnético, difracción de rayos X, réplicas extractivas y métodos de extracción de residuos [12].

El esquema de evolución es el siguiente:

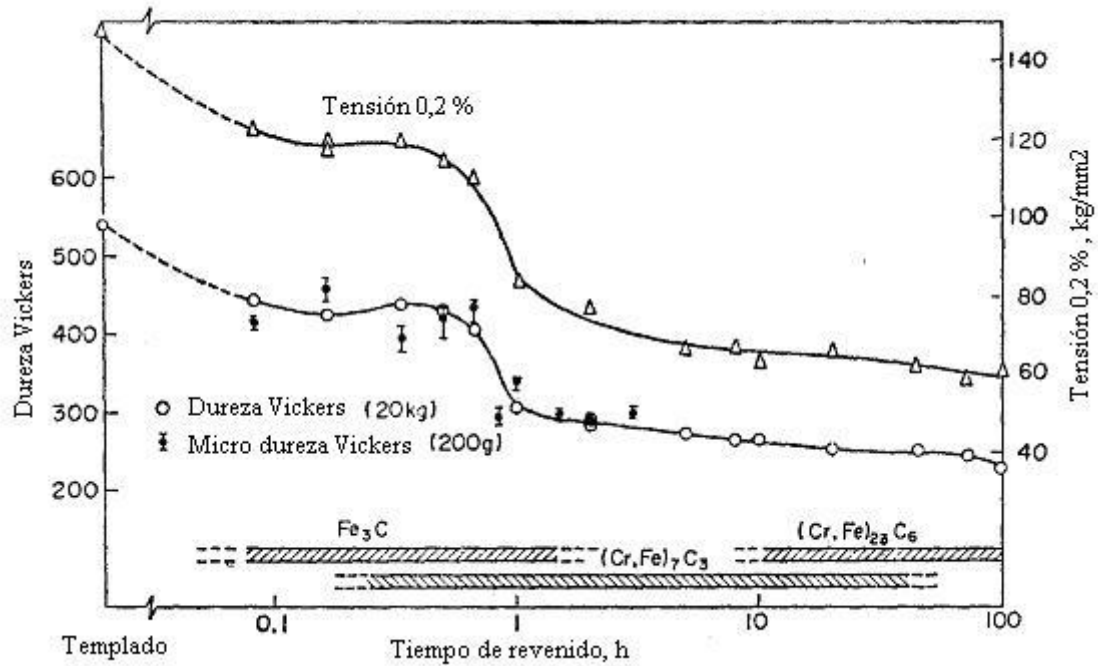
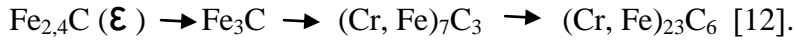


Figura 1.16: Variación en la dureza y la tensión 0,2 % correlacionadas con la precipitación de carburos durante el revenido isotérmico a 550 °C [12].

En la Figura 1.16 se observa, para un acero 12 % Cr y 0,16 % C, la variación de la dureza y la tensión 0,2 % en función del rango de existencia de los carburos para un revenido isotérmico a 550 °C. Se aprecia que el primer ablandamiento ocurre con la precipitación de la cementita, después continúa el endurecimiento secundario seguido por el segundo ablandamiento en la etapa de transformación de Fe₃C en (Cr, Fe)₇C₃, y finalmente se produce una suave disminución de la dureza por la precipitación del (Cr, Fe)₂₃C₆.

Se asume que los factores que influyen en el fortalecimiento de la tensión de fluencia de la martensita tienen un efecto aditivo. Ellos son: la tensión de fluencia del cristal puro de hierro, la distancia entre partículas, el diámetro del cristal, la densidad de dislocaciones y la

concentración de átomos intersticiales y sustitucionales. Estas contribuciones cambian con el revenido.

El efecto del tamaño de grano en esta experiencia es despreciable. La densidad de dislocaciones en la martensita muestra una tendencia a decrecer con tiempos de revenido entre 30 minutos y 2 horas. Especialmente después de revenir por 1 hora, las dislocaciones en el grano tienden mayormente a desaparecer. Por otro lado, los contenidos de carbono y cromo decrecen con la precipitación de carburos. Puede considerarse la siguiente secuencia como razonable: el contenido del carbono en solución disminuye abruptamente con la nucleación inicial de cementita y luego decrece gradualmente. Por otra parte, el contenido de cromo en solución decrece con la nucleación de $(\text{Cr, Fe})_7\text{C}_3$ teniendo una abrupta disminución con la precipitación de $(\text{Cr, Fe})_{23}\text{C}_6$ después de revenir por más de 10 horas. Aún suponiendo que todo el contenido de carbono forme este precipitado, el máximo decrecimiento del cromo será de sólo 2 %. El endurecimiento por solución sólida de cromo es muy pequeño, por lo que el ablandamiento debido a la disminución del contenido de cromo puede ser ignorado. Luego se considera probable que, la primera caída de dureza sea debida al ablandamiento de la matriz por decrecer el contenido de carbono en solución acompañando la precipitación. Este efecto es mayor que el endurecimiento por precipitación de Fe_3C .

El endurecimiento secundario observado en el revenido para 20 a 30 minutos no puede ser explicado ni por el tamaño de grano, ni por la densidad de dislocaciones o el endurecimiento por solución sólida, puesto que la contribución de estos factores decrece con el revenido. Por lo tanto, el endurecimiento por precipitación se considera como el factor principal.

En el pasado se explicaba este endurecimiento en los aceros de 12 % de cromo por la precipitación de los carburos del tipo $(\text{Cr, Fe})_7\text{C}_3$, nitruros del tipo M_2X , y descomposición de la austenita residual. En la actualidad, el endurecimiento por precipitación de nitruros es

considerado despreciable por el bajo contenido de nitrógeno. La descomposición de la austenita retenida no puede ser la causa del endurecimiento secundario porque el volumen de la misma es insignificante. Por lo tanto el incremento de resistencia se debe a la precipitación de partículas granulares de $(\text{Cr, Fe})_7\text{C}_3$ nucleadas separadamente sobre las dislocaciones en la región de alta densidad de dislocaciones.

El segundo ablandamiento que se produce después de 40 minutos de revenido, se debe a la transformación de la Fe_3C en $(\text{Cr,Fe})_7\text{C}_3$, la precipitación masiva de $(\text{Cr,Fe})_{23}\text{C}_6$, un abrupto decrecimiento de la densidad de dislocaciones y a la coalescencia de los precipitados [12].

En la Tabla 1.4 se resumen las características de los precipitados de un acero inoxidable martensítico con 12% de cromo y 0,16 % de carbono [12].

Tabla 1.4. Características de los carburos de un acero 12 % Cr [12].

Precipitado	Fe_3C	$(\text{Cr,Fe})_7\text{C}_3$	$(\text{Cr,Fe})_{23}\text{C}_6$
Características			
Relación de orientación	$(001) \text{Fe}_3\text{C} // (2\bar{1}1) \alpha$ $[100] \text{Fe}_3\text{C} // [011] \alpha$ $[010] \text{Fe}_3\text{C} // [1\bar{1}\bar{1}] \alpha$	$(0001) \text{Cr}_7\text{C}_3 // (\bar{1}\bar{7}\bar{4}) \alpha$ $[1\bar{1}\bar{2}0] \text{Cr}_7\text{C}_3 // [1\bar{1}\bar{2}] \alpha$ $[1\bar{1}00] \text{Cr}_7\text{C}_3 // [311] \alpha$	$(110) \text{Cr}_{23}\text{C}_6 // (001) \alpha$ $[001] \text{Cr}_{23}\text{C}_6 // [100] \alpha$ $[\bar{1}10] \text{Cr}_{23}\text{C}_6 // [010] \alpha$
Plano de Hábito	$(110) \alpha$	---	---
Dirección de crecimiento	$\langle 110 \rangle \alpha$	Parcialmente $\langle 110 \rangle \alpha$	---
Sitio de precipitación	Precipitación homogénea en el interior del grano (sin acuerdo con la estructura de dislocaciones)	Precipitación homogénea en el interior del grano (una parte in situ y la otra nucleación separada)	Principalmente precipitación heterogénea en bordes de grano por nucleación separada
Forma	Agujas	Granular o bastón	Masiva

1. 2. FRAGILIZACIÓN DE ACEROS

Al hablar de fragilización nos referimos a una disminución de la tenacidad del acero (capacidad de absorber energía hasta la fractura) y a una disminución de la ductilidad (capacidad de deformarse plásticamente hasta la rotura).

La causa de la mencionada fragilización puede encontrarse, o bien en el proceso de fabricación, en los tratamientos térmicos y termomecánicos que el material sufre antes de la puesta en servicio o por las variables que imponen las condiciones de trabajo.

Existen muchos tipos de fragilización que pueden sufrir los aceros, entre ellos podemos citar: fragilización azul, envejecimiento por precipitación (quench aging), envejecimiento por deformación (strain aging), fragilización por nitruros de aluminio, grafitización, sobrecalentamiento, fisuración en el temple, sensibilización, fragilización a 475 °C, fragilización por fase sigma, inducida por hidrógeno, inducida por metal, irradiación neutrónica, corrosión bajo tensión, fragilidad por revenido (reversible e irreversible) y fragilidad de la martensita revenida [24].

De acuerdo a lo anterior, la fragilización estará influenciada por el ciclo térmico y el grado de deformación, el efecto de los elementos de aleación, las impurezas, el tipo de estructura y la corrosión.

En los aceros inoxidable martensíticos los efectos de fragilización que pueden ocurrir como resultado de los tratamientos térmicos, son la fragilidad por revenido y la fragilidad de la martensita revenida [15, 24, 25, 26].

1.2.1. Fragilidad por revenido:

También llamada:

- Fragilidad de revenido.
- Fragilidad en dos pasos.
- Fragilidad reversible.

Este es un problema asociado con ciertos aceros, templados y revenidos, los que son calentados o enfriados lentamente a través de un rango crítico de temperatura, generalmente de 300 °C a 600 °C. Este proceso causa una disminución de la tenacidad, revelada sólo por el ensayo Charpy, pero no determinada por los ensayos de dureza y tracción. Es un problema particular de componentes de grandes secciones, tales como recipientes sometidos a presión y rotores de turbinas, los cuales se enfrían muy lentamente a través del rango de fragilidad después del revenido o por trabajar dentro del rango de temperatura de fragilización [24].

La fragilidad por revenido es un proceso térmicamente activado que responde a las curvas de la C, diagramas en que se representan en función de la temperatura y tiempo las transformaciones con difusión, que se presentan como curvas de porcentajes constantes de transformación.

La fragilidad por revenido exhibe un incremento de la temperatura de transición dúctil-frágil (DBTT: Ductile Brittle Transition Temperature) y un cambio en el modo de fractura, de clivaje a intergranular (Figura 1.17) [24].

La DBTT puede ser determinada por distintas formas, la más común es por el aspecto de las caras de fractura (FATT: Fracture Appearance Transition Temperature), para 50 % dúctil y 50 % frágil (Figura 1.18), o la más baja temperatura a la cual la fractura es 100 %

dúctil (criterio 100 % fibroso), pero de acuerdo a la referencia [24] no debe utilizarse la evaluación de la temperatura de transición basada sobre valores de energía.

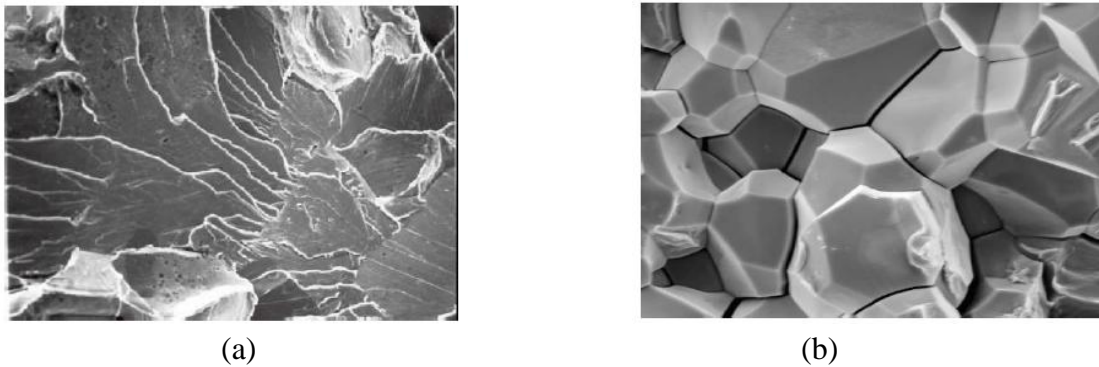


Fig. 1.17: (a) Rotura por clivaje con los ríos característicos (b) rotura intergranular [27].

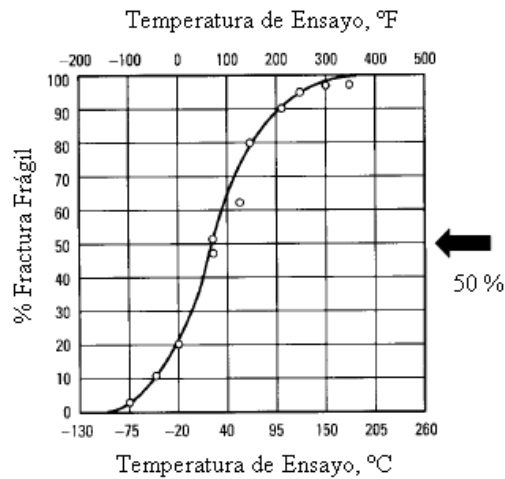


Fig. 1.18: Evaluación de la DBTT por criterio FATT [24].

La fragilidad en el revenido puede ser reversible, esto es, la tenacidad del acero fragilizado puede restaurarse mediante un revenido a temperatura por encima de la región crítica, seguido de un rápido enfriamiento (por ejemplo: agua), disminuyendo la DBTT y cambiando el modo de fractura de intergranular a clivaje. Es irreversible, cuando la fragilización ocurre a temperaturas superiores a la nariz de la curva C del diagrama tiempo en servicio – temperatura de fragilización y no puede restaurarse la tenacidad original del acero (Figura 1.19) [15, 24].

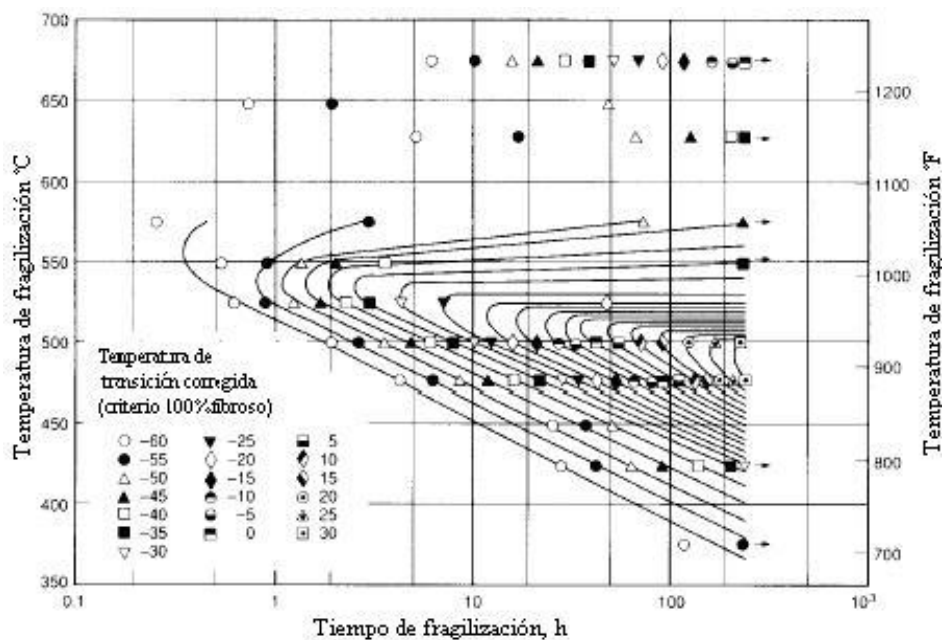


Figura 1.19: Tiempo a temperatura de servicio corregido [24].

Los factores más importantes que influyen en el grado de fragilización de un acero son los siguientes:

- **Interacción de las impurezas con los elementos de aleación:** De acuerdo a los estudios realizados para distintos materiales el grado de fragilización resulta de una interacción de ciertas impurezas con determinados elementos de aleación del acero. Las impurezas fragilizantes en orden decreciente de su influencia por porcentajes de peso atómicos son: antimonio, fósforo, estaño y arsénico. De estos elementos, el fósforo es el que más frecuentemente está presente en los aceros. El manganeso y el silicio incrementan la susceptibilidad a la fragilización y los elementos refinadores de grano la disminuyen. Aunque los aceros aleados son ferríticos en su condición de revenidos, la fractura por debajo de la DBTT ocurre en los bordes de grano de austenita previos, que es dónde se concentran las impurezas y los elementos de aleación [15, 24, 28].

- ***Tiempo a temperatura de servicio:*** Con el tiempo se incrementa la temperatura de transición dentro del rango de fragilización, sin embargo el tiempo es función de la temperatura de servicio. La cinética de la fragilización tiene forma de C y la temperatura de la nariz da el tiempo mínimo. En este diagrama la curva de la C correspondiente a cada temperatura de transición, indica un porcentaje de transformación constante (Figura 1.19) [15, 24].

- ***Microestructura y tamaño de grano:*** La martensita es más proclive a la fragilización que la bainita, y ésta a su vez que la ferrita y la perlita. Sin embargo, la martensita revenida no fragilizada es más tenaz que la bainita revenida no fragilizada, a la misma dureza, y luego de la fragilización, la martensita revenida fragilizada es aún más tenaz que la bainita revenida no fragilizada. Generalmente el grado de fragilización depende de la cantidad de impurezas segregadas en borde de grano. Cuando crece el tamaño de grano, para un nivel fijo de impurezas, y temperatura y tiempo de fragilización constantes, estará más cubierto el borde en un grano grande que en uno chico, (aunque la distancia a la cual las impurezas deben difundir se incrementa cuando crece el grano) y por lo tanto estará más fragilizado [15, 24, 28].

1.2.2 Fragilidad de la martensita revenida

También conocida como fragilidad a 350 °C o fragilidad de un paso. Ocurre en los aceros de alta resistencia cuando son revenidos en el rango de 205 °C a 370 °C [24].

Difiere de la fragilidad en el revenido en la resistencia del material y el rango de temperatura de exposición [24].

En la fragilidad por revenido el acero es usualmente revenido a alta temperatura, produciendo baja dureza y resistencia, y la fragilización ocurre luego de un lento

enfriamiento a través del rango de temperatura de fragilización, o durante el servicio a temperatura dentro del rango de fragilización [24].

En tanto que, en la fragilidad de la martensita revenida (TME: Tempered Martensite Embrittlement), el acero es revenido a la temperatura de fragilización y la temperatura de servicio es la temperatura ambiente [24].

Por lo tanto la fragilidad por revenido a menudo se llama, fragilidad de revenido de dos pasos, mientras que la fragilidad de la martensita revenida es llamada fragilidad de revenido de un paso [24].

Esta fragilidad también se da en la bainita inferior cuando es revenida en el rango de temperatura de fragilización, pero no así en la bainita superior ni en la ferrita y perlita [24].

Mientras que la fragilidad por revenido se evalúa por el cambio en la temperatura de transición dúctil-frágil, los estudios de TME se evalúan por el cambio de la energía de impacto a temperatura ambiente [24, 29, 30].

Este cambio de la tenacidad con la temperatura de revenido no es detectado por los ensayos de dureza y tracción, en donde se verifica que la resistencia y la dureza decaen cuando se incrementa la temperatura de revenido, sino que deben realizarse ensayos de impacto.

En los aceros en los que ocurre TME, al reventarlos a temperaturas cercanas a 200 °C la tenacidad aumenta, luego al incrementarse la temperatura de revenido la tenacidad decrece y con revenidos superiores a 400 °C la tenacidad crece nuevamente.

La evidencia de este fenómeno también puede verificarse con ensayos de mecánica de fractura. La Figura 1.20 muestra las gráficas de ensayos de tenacidad a la fractura (K_{IC}) y energía de impacto en función de la temperatura de revenido, para un acero 300 M (SAE 4340, alto en silicio). Ambos ensayos revelan resultados similares aunque con pequeñas diferencias en el intervalo de la temperatura de fragilización [29].

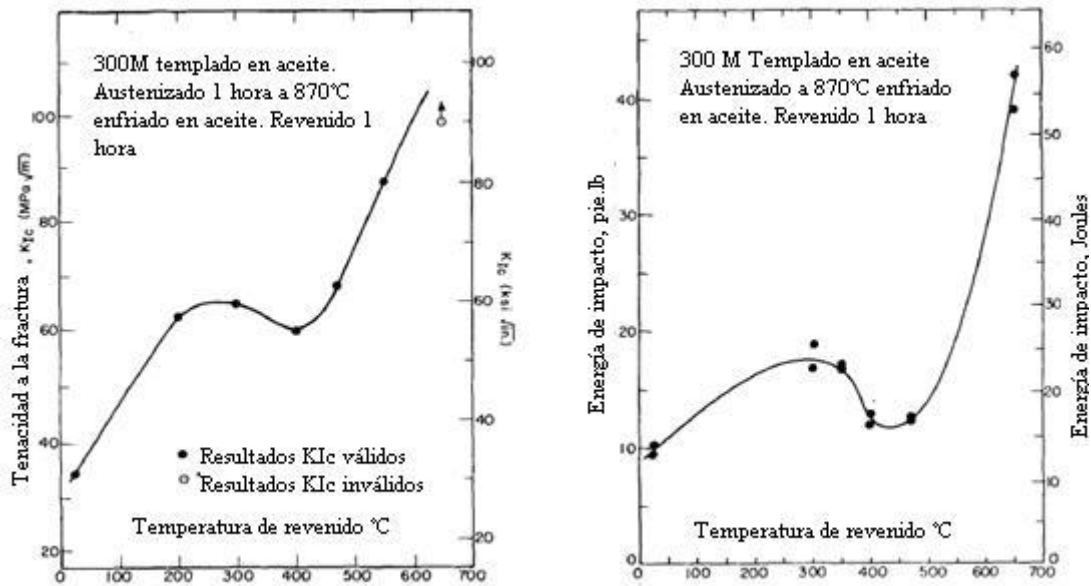


Figura 1.20: Ensayos de tenacidad a la fractura y energía de impacto en función de la temperatura de revenido [29].

1.2.2.1 MECANISMOS DE ACTIVACIÓN:

Los mecanismos de activación no están bien definidos en la actualidad. Los estudios realizados sobre distintos materiales han evidenciado roturas intergranulares, transgranulares o una combinación de ambas [24].

En general se aceptan tres mecanismos básicos de TME, de acuerdo al tipo de fractura observado en el rango de fragilización:

Clivaje transgranular.

Clivaje interplaca.

Rotura intergranular

Estos mecanismos se ilustran en la Figura 1.21.

En los aceros en donde el nivel de austenita retenida y de impurezas es pequeño, el mecanismo dominante en el rango de fragilización es la tensión de rotura de los carburos

presentes y el modo de fractura será de clivaje transgranular. También llamado cuasiclivaje [29, 30, 31].

Algunos autores citan a la precipitación de la cementita en borde de grano como responsable de TME. Estos estudios indican que la fragilización coincide con el inicio de la precipitación de la cementita. Tal precipitado de baja temperatura posee una morfología alargada en forma de láminas y se ubica en el borde de grano de las placas de martensita. Entonces, la forma y la localización de la cementita producida a bajas temperaturas, fue citada como causa de TME, con rotura del tipo clivaje transgranular.

Sin embargo, la consecuencia de la precipitación de los carburos entre las placas de martensita, es la desestabilización mecánica de la austenita retenida entre las placas de martensita, resultando en una transformación asistida por grandes tensiones que provoca la transformación de la película de austenita retenida en martensita no revenida.

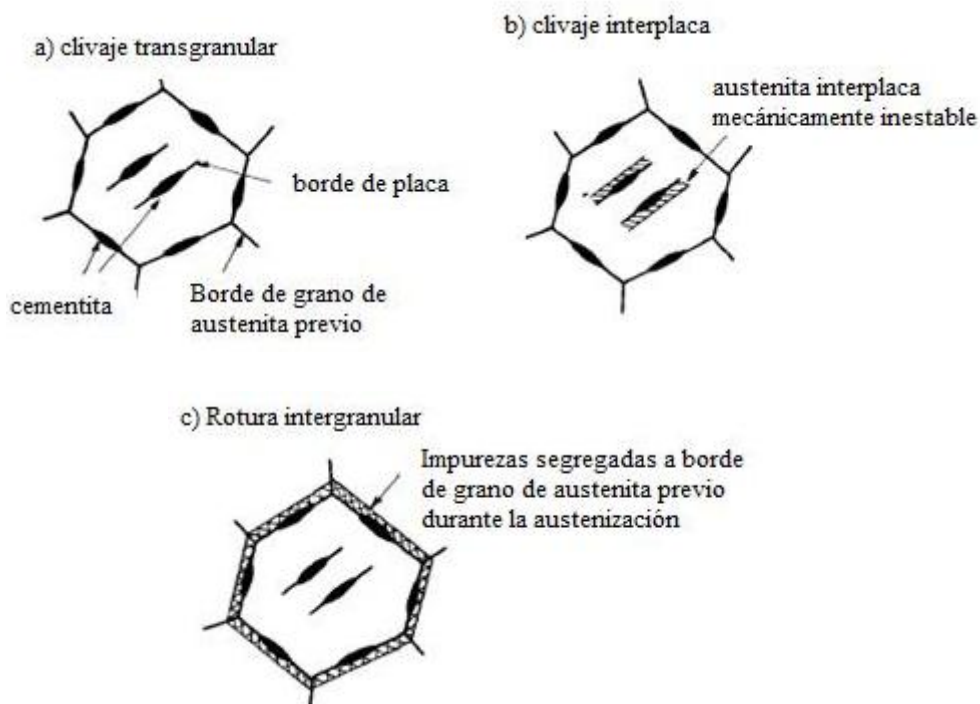


Figura 1.21: Mecanismos de activación de la fragilización [29].

Esto promueve una mayor contribución a la fragilización en aquellas microestructuras que contengan grandes volúmenes de austenita retenida, por lo que el modo de fractura será de clivaje entre las placas martensíticas [27, 29, 30, 32, 33, 34].

Entonces, los elementos que promueven la descomposición de la austenita retenida, como el manganeso y el cromo, favorecen la TME. Mientras que los elementos que no promueven la descomposición de la austenita retenida a bajas temperaturas, tales como el níquel, silicio y aluminio, elevan la TME a altas temperaturas [24, 29].

Finalmente, aquellos aceros que contengan suficiente cantidad de impurezas, o microestructuras particularmente susceptibles a fragilización en borde de grano (es decir, estructuras de grano grande), tales impurezas, particularmente el fósforo (P) y el nitrógeno (N), tenderán a segregarse al borde de grano de austenita previo durante la austenización. En el rango de fragilización, la combinación de los precipitados de cementita y las impurezas en borde de grano de austenita previo llevarán a una descohesión en el borde de grano carburo/matriz, resultando en una fractura intergranular [29, 30, 31].

Por lo tanto, la TME para un acero dado, no se puede atribuir generalmente a un mecanismo simple, sino que, en muchos casos pueden coexistir tres mecanismos distintos, siendo ellos principalmente, la precipitación de carburos, la descomposición de la austenita retenida y la segregación de impurezas al borde de grano de austenita previo.

El modo de fractura estará determinado por el camino más propicio para la propagación de las fisuras.

Como ejemplo podemos citar la evaluación de TME de un acero SAE 4340, con contenidos de P entre 0,003 % y 0,03 % en peso (Figura 1.22), se encontró que para el acero con menor contenido de fósforo, la cementita entre placas inicia clivaje a través de las placas de martensita, mientras que para el alto contenido de fósforo, la fractura intergranular resulta de una combinación de la influencia de formación de carburos y de la segregación del fósforo

en el borde de grano de austenita previo, que suministra otro camino débil para la fractura [24].

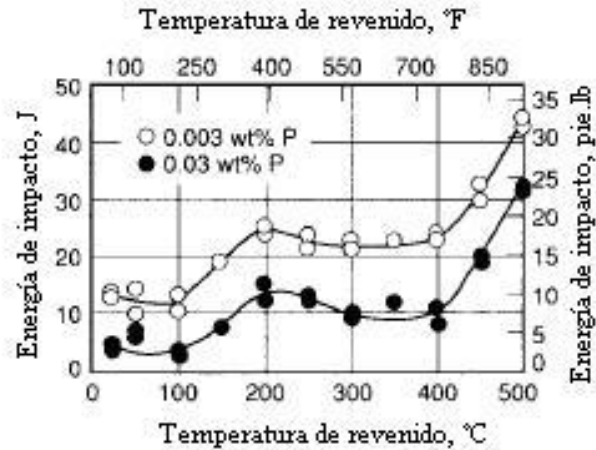


Figura 1.22: Influencia del contenido de fósforo sobre la energía obtenida por ensayo Charpy, a temperatura ambiente, de un acero SAE 4340, en función de la temperatura de revenido [24].

En general se admite como frecuente la rotura transgranular para revenidos comprendidos entre 200 °C y 300 °C debido a una fina dispersión de carburos, y la intergranular, para revenidos a partir de 350 °C, debido al engrosamiento de los carburos en borde de grano en combinación con las impurezas segregadas en el mismo sitio [24].

Estas diferencias pueden atribuirse a diferencias en el porcentaje de carbono, elementos aleantes y contenido de impurezas, así como en el nivel de resistencia mecánica, temperatura de ensayo, naturaleza del ensayo y tamaño de grano [24].

1.3. TRATAMIENTOS TÉRMICOS DE LOS ACEROS INOXIDABLES MARTENSÍTICOS.

El tratamiento térmico de los aceros inoxidable martensíticos es, esencialmente, el mismo que para los aceros al carbono o de baja aleación, en los cuales la máxima dureza y resistencia mecánica dependen principalmente del contenido de carbono de la aleación [25].

La principal diferencia metalúrgica radica en el alto contenido de elementos de aleación de los aceros inoxidable, lo que provoca que la transformación martensítica pueda lograrse a una velocidad más lenta y que, por lo tanto, la templabilidad de estos aceros sea muy alta [25].

El inconveniente es la mayor sensibilidad de los inoxidable a las variables que afectan el tratamiento térmico (velocidad de calentamiento, tiempo de permanencia, atmósfera protectora y velocidad de enfriamiento) que en los aceros al carbono y de baja aleación, por estos motivos, se registra un elevado rechazo por fallas en los tratamientos térmicos [25].

1.3.1 PRECALENTAMIENTO

La temperatura de austenización previa al temple de los aceros inoxidable martensíticos se ubica en el rango de 925 °C a 1065 °C. El enfriamiento puede realizarse en aire o aceite [25].

Como la conductividad térmica de estos aceros es mucho más baja que la de los aceros al carbono y de baja aleación, se producen altos gradientes de temperatura entre la superficie y el núcleo, y, por lo tanto, se generan grandes tensiones térmicas, las que, en un calentamiento a elevadas velocidades pueden provocar distorsiones dimensionales y, en el peor de los casos grietas, sobre todo si la geometría de las piezas es compleja.

Para evitar estos problemas se recomienda el precalentamiento como paso previo a la austenización de estos aceros (ya sea, para temple o recocido), de tal manera de homogeneizar la temperatura en toda la sección de la pieza a tratar [25].

La temperatura de precalentamiento oscila entre 760 °C a 790 °C según el grado del acero que se trate. Para secciones muy grandes pueden realizarse, incluso, dos precalentamientos, uno a 540 °C y otro a 790 °C [25].

1.3.2 AUSTENIZACIÓN

En el acero inoxidable martensítico AISI 420, la bibliografía especializada recomienda para las aplicaciones prácticas un intervalo de temperatura de austenización comprendido entre 985 °C y 1065 °C [25].

Se utiliza el rango superior de temperaturas cuando se busca la mayor resistencia mecánica y a la corrosión, mientras que el rango inferior se emplea cuando se necesita mejorar las propiedades de ductilidad y tenacidad al impacto [25].

1.3.2.1 Tiempo de permanencia a la temperatura de austenización.

El tiempo de permanencia siempre es una solución de compromiso entre alcanzar la máxima solubilidad de los carburos en la austenita, de tal manera de obtener las mejores propiedades mecánicas y a la corrosión, y evitar la decarburación, el excesivo crecimiento de grano, la presencia de austenita retenida y la fisuración en el temple [2, 4, 5, 25].

Para los aceros al carbono y de baja aleación se utiliza como regla práctica que, para calentamientos cuya duración es de una hora por pulgada de diámetro, permanencias a

temperatura de tratamiento de media hora por pulgada, y para procesos cuya duración es de media hora por pulgada, permanencias de una hora por pulgada. Para los aceros inoxidable martensíticos, debido a su menor conductividad térmica, se recomienda incrementar el tiempo de permanencia en un 50 % [4, 5].

En el ASM Metals Handbook, 10th, Vol 4, “Heat Treating” se sugiere para secciones con espesores inferiores a 13 mm de espesor, un tiempo de permanencia de entre 30 y 60 minutos.

1.3.2.2 Atmósfera protectora.

La atmósfera del horno puede afectar considerablemente a las piezas tratadas. Las atmósferas reductoras producen depósitos en la superficie del acero, adherentes y difíciles de eliminar por cualquiera de los procesos de decapado.

Tampoco es aconsejable calentar las piezas en cajas con materiales que pueden producir la carburización del material o en atmósferas que provoquen el mismo efecto, puesto que los aceros inoxidable se carburizan fácilmente a altas temperaturas de tratamiento térmico. La carburización disminuye la resistencia a la corrosión de los aceros inoxidable.

Las atmósferas oxidantes, por otra parte, producen depósitos de óxidos en la superficie, pero éste se elimina más fácilmente en el decapado, y, como es difícil conseguir y, sobre todo mantener durante el proceso, una atmósfera completamente neutra, es aconsejable efectuar el calentamiento de estos aceros en una atmósfera ligeramente oxidante [2, 4, 25].

1.3.3 MEDIOS DE ENFRIAMIENTO

Debido a su elevada templabilidad los aceros inoxidables martensíticos no admiten el temple en agua. Deben utilizarse en cambio otros agentes como el aire o el aceite de tal manera de disminuir los riesgos de fisuración [4, 25].

1.3.4 REVENIDO

El revenido es un tratamiento mediante el cual el acero templado es calentado a una temperatura por debajo de la temperatura crítica inferior (A_1), mantenido un cierto tiempo a esa temperatura y luego enfriado al aire, con el objeto de incrementar la ductilidad y tenacidad del material [2, 25].

Con el revenido se obtiene la mejor combinación de propiedades mecánicas.

También se utiliza para disminuir la dureza y las tensiones residuales de piezas soldadas y con determinados procesos de fabricación [2, 5, 25].

1.3.4.1 Principales variables:

- Temperatura de revenido.
- Tiempo de permanencia.
- Velocidad de enfriamiento.
- Composición del acero, incluyendo el porcentaje de carbono, los elementos de aleación y las impurezas [25].

1.3.4.2 Etapas del revenido:

El revenido de la martensita obtenida por templeado ocurre en distintas etapas diferenciadas aunque con un cierto grado de superposición:

- **1º Etapa (100 a 250 °C):** Difusión de átomos de carbono hacia las dislocaciones y bordes de grano de martensita placa, formación de racimos (clusters) de carbono. Precipitación del carburo de transición ϵ ($\text{Fe}_{2,4}\text{C}$). El contenido de carbono de la martensita disminuye a 0,25 % [2, 9, 25].
- **2º Etapa (200 a 300 °C):** Transformación de la austenita retenida en ferrita y cementita [25].
- **3º Etapa (250 a 700 °C):** Precipitación de la cementita. La morfología inicial es similar a agujas, siendo los sitios de nucleación los bordes de las agujas de martensita a bajas temperaturas y los bordes de grano de la ferrita a altas temperaturas. Cuando sube la temperatura de revenido las placas o agujas de cementita se esferoidizan gradualmente para minimizar la energía. A 700 °C la estructura consiste en glóbulos de cementita en una matriz de ferrita alfa libre de defectos [9].
- **4º Etapa (500 a 600 °C):** Precipitación de carburos aleados. Ocurre en aquellos aceros que contienen elementos formadores de carburos tales como: Ti, Mo, V, Nb o W. Generalmente va asociada a un endurecimiento secundario, donde pueden alcanzarse durezas similares a las del temple. Las adiciones de cromo resultan en un retardo del ablandamiento, pero produce un pequeño o despreciable endurecimiento secundario debido a que el carburo M_7C_3 coalesce rápidamente a 550 °C en contraste con los carburos más estables, tales como el Mo_2C . Este endurecimiento resulta del reemplazo de las partículas gruesas de cementita, la cual se disuelve, por una fina dispersión de los

carburos aleados, los cuales nuclean sobre las dislocaciones generadas por la formación de la martensita. Sus reducidos tamaños y fina dispersión comparadas con las partículas de cementita son el resultado de las menores distancias sobre las cuales un elemento sustitucional puede difundir respecto al carbono [9].

En los aceros inoxidable martensíticos se forma inicialmente la cementita aleada, y a una temperatura aproximada a los 480 °C, coexiste con los carburos M_7C_3 y $M_{23}C_6$, este último comienza a ser el predominante por encima de los 540 °C, mientras que los dos primeros tienden a disolverse a temperaturas cercanas a los 650 °C [10].

- **Recuperación y recristalización:** Es dificultoso establecer cuándo comienza el proceso de recuperación durante el revenido de la martensita, pero comienza a ser importante por encima de los 400 °C. La recristalización puede ocurrir entre 600 °C y 700 °C.

La estructura templada de agujas de martensita contiene celdas de dislocaciones de bajo ángulo, pero las agujas están separadas por bordes de gran ángulo. Durante la recuperación, los bordes de las celdas y las dislocaciones dispersas se aniquilan entre ellas y se desarrolla una estructura acicular fina. La recristalización ocurre más fácilmente en los aceros de bajo carbono que en los de alto contenido debido a la interferencia de los carburos en los bordes de grano.

La estructura obtenida luego del revenido a 700 °C consiste en granos de ferrita con carburos dispersos en ella [9].

2. OBJETIVO

Los filtros de los condensadores de las calderas de la Central Termoeléctrica Luis Piedra Buena son accionados por cadenas de arrastre para trabajo pesado con eslabones tipo compensación. Los eslabones se unen entre sí mediante pernos y camisas como se muestran en la Figura 2.1.



Figura 2.1: Perno y camisa.

Estas piezas están construidas con acero AISI 420. Las mismas se encuentran en contacto con agua de mar de la ría y como consecuencia de ello se produce corrosión tanto de la camisa como del perno. Esta corrosión puede llegar a anclar el movimiento entre el perno y la camisa. Debido a esto el eslabón, o bien se abre, o bien se fractura la camisa o el perno.

En un comienzo se usaron pernos recocidos. Estos pernos y camisas sufrían mucho desgaste. Fueron reemplazados por pernos del mismo material pero ahora templados y revenidos, de esta manera se logró un mejor desempeño, pero aún subsistían los problemas.

Este trabajo pretende analizar las mejores condiciones de temple y revenido que lleven a una aceptable resistencia al desgaste juntamente con una buena resistencia a la corrosión para optimizar las condiciones de uso.

2.1 Análisis de la camisa y perno originales.

Tanto el perno como la camisa fueron seccionados para realizar inclusiones metalográficas de las secciones normales de ambas piezas de referencia, que permitieran analizar las superficies de deslizamiento (parte interna de la camisa y externa del perno). Sobre las mismas se mecanizaron las superficies para efectuar el ensayo de dureza y con las probetas metalográficas se realizó el estudio de la estructura y de la corrosión presente.

2.1.1 Ensayos de dureza.

El ensayo de dureza se realizó con un durómetro Vickers, Marca Zwick, Modelo 3202, y una carga de 30 Kg. Los resultados se muestran en la tabla 2.1 y corresponden al promedio de cinco determinaciones, en las cuales las diferencias nunca superaron los cuatro (4) puntos Vickers.

Tabla 2.1 Ensayos de dureza

Elemento	Dureza HV₃₀
Camisa	310
Perno	510

2.1.2 Análisis Metalográfico.

En las micrografías de las Figuras 2.2 y 2.3 obtenidas con microscopía óptica (empleando un microscopio NIKON ECLIPSE LV 100), se muestran las microestructuras del perno y la camisa. Se utilizó el reactivo Kalling N°1 para el revelado de la microestructura y se aprecia en ambas un disperso de carburos complejos en una matriz martensítica, tal como lo indican los valores de dureza obtenidos y el análisis de las microestructuras de estos aceros contenido en la referencia [10].

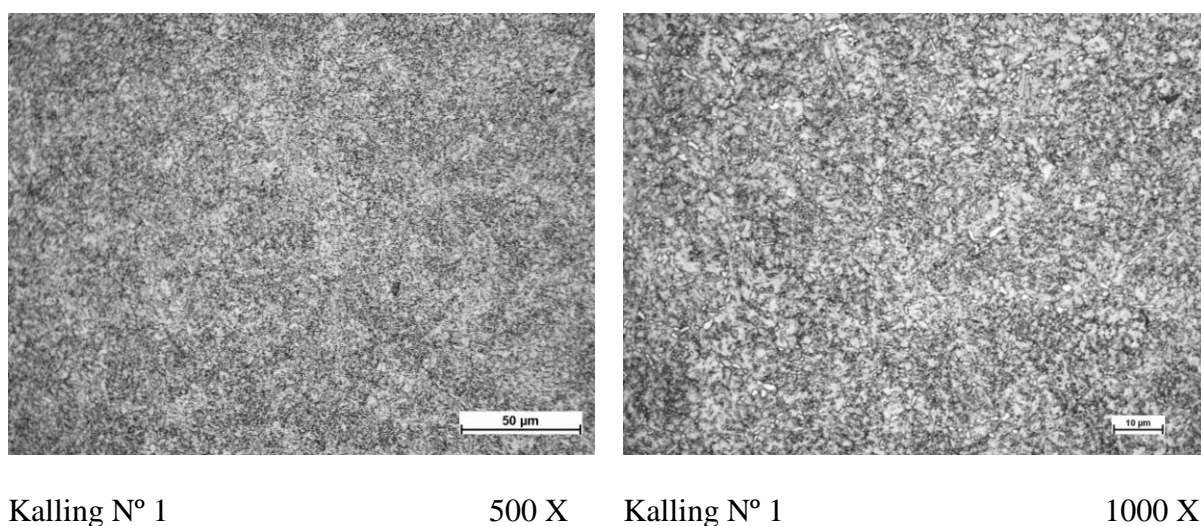
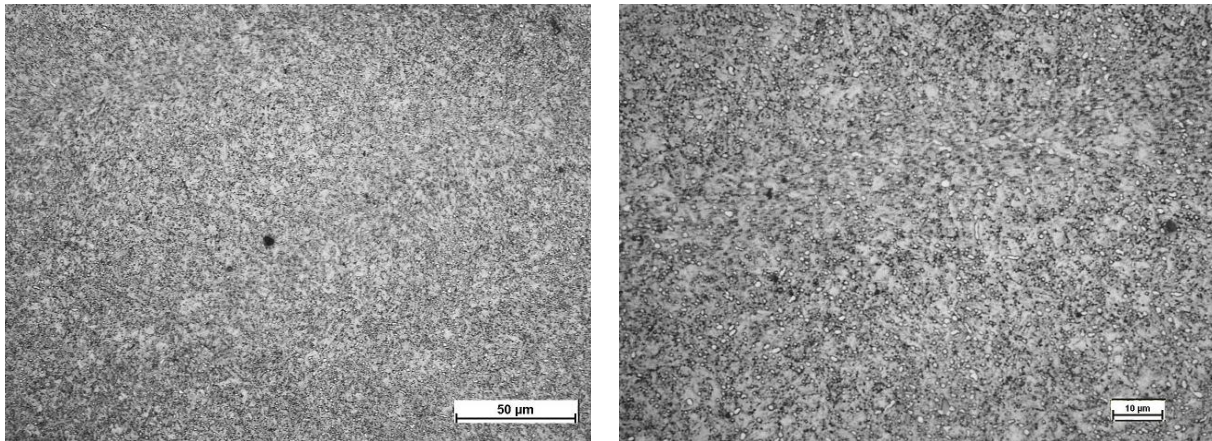


Figura 2.2: Microestructura del perno (Microscopía óptica).



Kalling N° 1

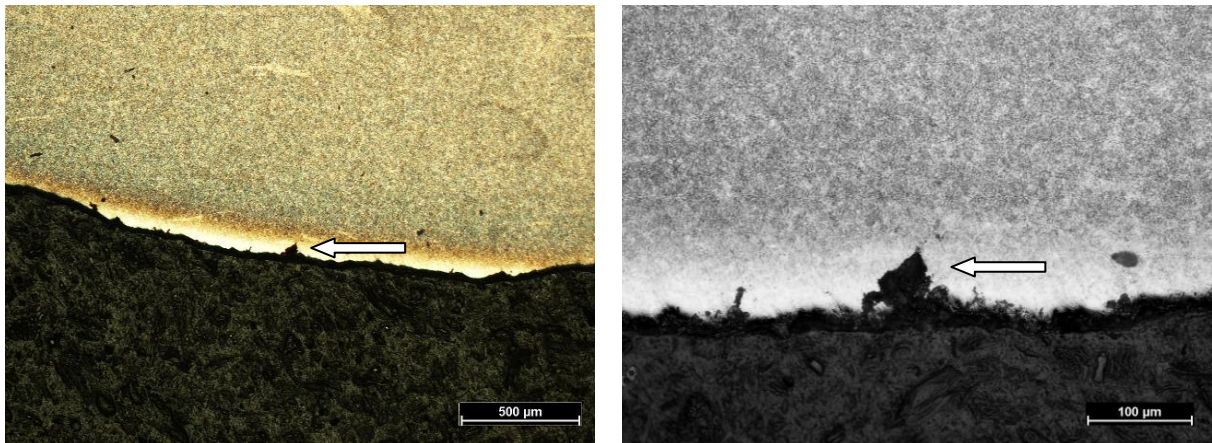
500 X

Kalling N° 1

1000 X

Figura 2.3: Microestructura de la camisa (Microscopía óptica).

En la Figura 2.4 se muestra la corrosión observable en la superficie del perno. El mismo presenta, además de los efectos de corrosión uniforme, que se aprecia en la Figura 2.1, picaduras con forma elíptica y ancha (flechas), las cuales no superan los 30 µm de profundidad.



Kalling N° 1

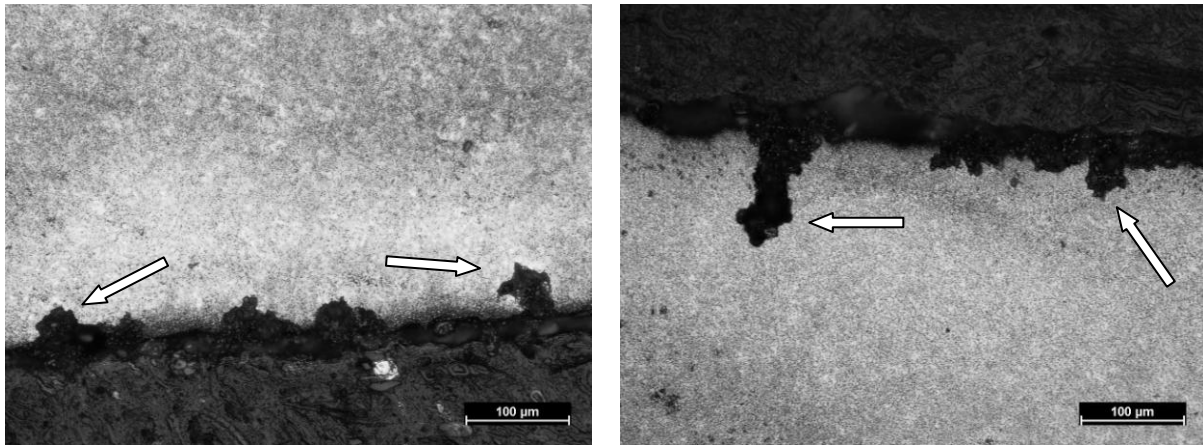
100 X

Kalling N° 1

200 X

Figura 2.4: Corrosión presente en el perno (Microscopía óptica).

En las micrografías de la Figura 2.5 se muestran las superficies interna y externa de la camisa en donde puede observarse que, además de la corrosión uniforme apreciable en la Figura 2.1, se encuentran picaduras con forma elíptica y ancha (flechas), las cuales son de menores dimensiones en la superficie externa (a) respecto de la interna (b). En el primer caso la profundidad de picadura varía entre 30 y 50 μm , en el segundo caso las picaduras más grandes se encuentran entre los 100 y 115 μm . Es decir, en la zona de contacto entre el perno y la camisa es donde se desarrolla la corrosión por picaduras más importante.



(a) Kalling N° 1

200 X

(b) Kalling N° 1

200 X

Figura 2.5: Corrosión presente en la camisa (Microscopía óptica).

3. METODOLOGÍA

3.1 INTRODUCCIÓN

Se debe relacionar la variación en el comportamiento mecánico y a la corrosión para las distintas microestructuras resultantes de diferentes tratamientos térmicos de temple y revenidos.

Para ello se partió de una barra del acero AISI 420 de 50 mm de diámetro en estado recocido, tal como se adquiere en el comercio. De la misma se extrajeron las probetas destinadas a los ensayos mecánicos, metalográficos y de corrosión. Una vez obtenidas las probetas, el material fue tratado térmicamente para obtener diferentes estructuras y analizar su comportamiento.

En la Figura 3.1 se ilustran los estudios realizados con sus respectivos objetivos.

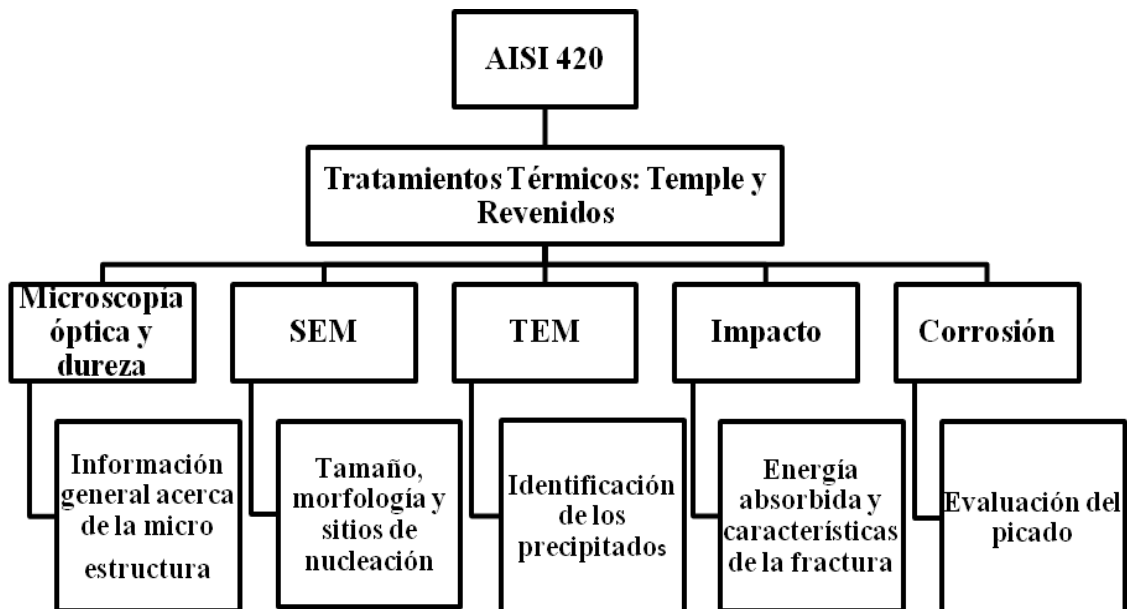


Figura 3.1: Experiencias realizadas.

3.2 MATERIAL DE ESTUDIO

El material estudiado es el acero inoxidable martensítico AISI 420, cuya composición química de acuerdo a Norma se indica en la Tabla 3.1. En dicha Tabla se indica la composición química de la barra de 50 mm de diámetro de este acero empleado para los ensayos, y el certificado de calidad de la misma emitido por Aceros Zapla se ilustra en la Figura 3.2 [24].

Tabla 3.1: Composición química del acero. Porcentaje en peso de cada elemento.

Material	C	Mn	Si	P	S	Cr
NORMA	0,15 mín	1,00 máx	1,00 máx	0,04 máx	0,03 máx	12,0–14,0
BARRA	0,37	0,75	0,36	0,035	0,004	13,56



CERTIFICADO DE QUALIDADE

CIENTE	PRODUTO: BARRAS REDONDAS RECOCIDAS PELADAS	TIPO DE AÇO: AISI 420M1
CODIGO PRODUTO:	DIMENSÕES: 50,80 mm.	Nº DE PEDIDO: 34569/4
Nº DA CORRIDA: 90386	QUALIDADE METALURGICA: INOX	QUALIDADE SUPERFICIAIS
		QUANTIDADE (kg): 1.044

ANALISE QUIMICA DA CORRIDA (%)

C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Mo				
0,37	0,75	0,36	0,035	0,004	13,56						

TEMPERABILIDADE JOMINY:

PROFUNDIDADE	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
DUREZA																

PROFUNDIDADE	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32
DUREZA																

CARACTERISTICAS METALURGICAS:

MICROINCLUSOES								MACROINCLUSOES			TAMANHO DO GRAO
ASIME 45								ASTM 201			
A		B		C		E		S	R	C	
F	G	F	G	F	G	F	G				

CARACTERISTICAS MECANICAS/FISICAS:

TENSÃO DE RUPURA Mpa	TENSÃO DE ENCOLOCIMENTO Mpa	ALONGAMENTO (%)	ESTRICHÃO	RESISTÊNCIA AO IMPACTO (J)	DUREZA
					198 HB
ESPECIFICAÇÃO / PROVEITA:				PROVEITA:	

OBSERVAÇÕES:	DATA	ASSINATURA
Nº: 639	20 Agosto '00.-	 MIAK AZIME INSPECCION / PROVADE AÇELDOS ZAPLA S.A.

TEL / FAX: 00543884271891

Figura 3.2: Certificado de calidad de las barras utilizadas.

3.3. OBTENCIÓN DE LAS PROBETAS

Para efectuar los distintos estudios a partir de la barra comercial de material en estado recocido, se cortaron rodajas de aproximadamente 11 mm de espesor para las probetas metalográficas. Por otro lado se obtuvieron barras prismáticas de sección cuadrada según la dirección longitudinal de la barra, para la confección de probetas para el ensayo de impacto y de corrosión. La longitud de cada prisma excedía la necesaria (165 mm) para obtener tres probetas de impacto. Se tomó especial cuidado en marcar las barras de forma tal que las entallas quedaran igualmente ubicadas respecto al centro de la sección de partida, para evitar dispersión de resultados por posibles inhomogeneidades.

La sección cuadrada tenía una dimensión de 10 mm x 10 mm con un exceso de 0,6 a 0,8 mm, que fue quitado por rectificado posterior al tratamiento térmico de las mismas. La entalla de estas barras tratadas fue mecanizada por electroerosión por hilo de tal manera de evitar la fisuración de las probetas en la zona de la entalla. La profundidad de la entalla es de 2 mm y el radio de acuerdo de la misma de 0,25 mm (Figuras 3.3 y 3.4).

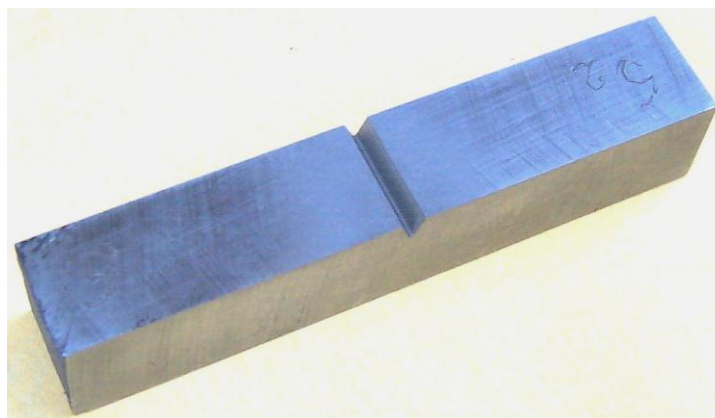


Figura 3.3: Probeta de impacto (Charpy)

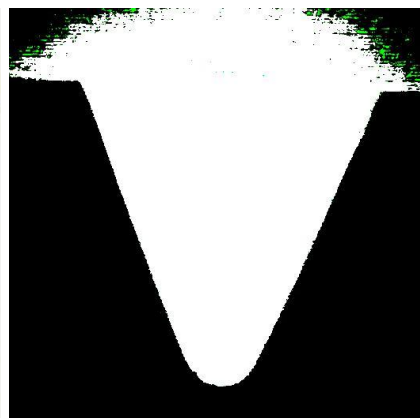


Figura 3.4: Entalla por electroerosión. Vista en perfilómetro.

3.4. REALIZACIÓN DEL TRATAMIENTO TÉRMICO

3.4.1 TEMPLE DE LAS PROBETAS

En este punto se indican las temperaturas de austenización adoptadas, los tiempos empleados, los medios de enfriamiento y las atmósferas utilizadas.

Para ello:

- Se adoptaron los valores extremos del intervalo de la temperatura de austenización indicada para este acero, es decir 985 °C y 1065 °C [25].
- Se emplearon dos medios de temple: aire y aceite. Como la temperatura final de la transformación martensítica (M_f) de este acero es alta (Figura 3.5), un enfriamiento rápido hasta 25 °C (temperatura ambiente) es suficiente para completar la transformación de la austenita a martensita [5].
- El tratamiento térmico fue realizado a las rodajas y probetas de sección cuadrada de 10,8 mm de lado y 65 mm de longitud, mecanizadas en una fresadora, de las cuales se obtuvieron por medio de rectificado y tallado por electroerosión de la entalla, las probetas para impacto por el método Charpy.
- Con las rodajas y los extremos restantes de las barras prismáticas se realizaron las observaciones microscópicas, dureza y corrosión.
- El tiempo de permanencia a la temperatura de austenización se fijó en 30 minutos, correspondiente al máximo recomendado para estas dimensiones [25].

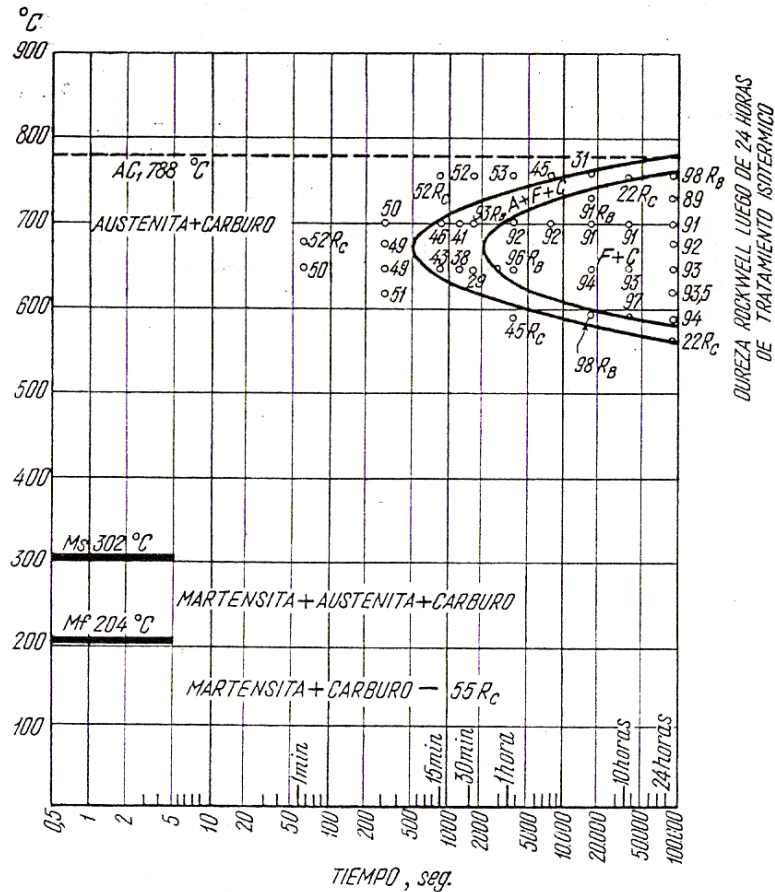


Figura 3.5: Curva T T T del acero AISI 420 austenizado a 980°C [5].

Para efectuar los tratamientos térmicos se utilizó una unidad Waltz que posee dos hornos eléctricos, uno de precalentamiento y otro de calentamiento y que tiene, además, una unidad generadora de atmósfera controlada del tipo Endogas que opera con gas natural, propano o butano. Se trabajó con una relación aire - gas natural de 2,5 a 1.

Para este acero se aconseja emplear una velocidad de calentamiento muy reducida hasta la temperatura de austenización, o bien, efectuar un precalentamiento a 820 °C antes de llevarlo a la temperatura final [4, 25].

Para cada una de las temperaturas de austenización seleccionadas, se comenzó introduciendo las probetas en el horno de precalentamiento una vez que se alcanzó la

temperatura de 300 °C. Al realizar esta operación se fijó en el pirómetro de este horno la temperatura de 820 °C, siendo **t_{pre}**, el tiempo requerido para que horno y probetas alcanzaran la temperatura adoptada. En ese momento las probetas se pasaron al horno de calentamiento, que se encontraba a la misma temperatura (820 °C). Al introducir las probetas, se fijó en el pirómetro de este horno la temperatura de austenización (985 °C o 1065 °C), siendo **t_c** el tiempo requerido para que horno y probetas alcanzaran la temperatura elegida, y **t_p** el tiempo de permanencia a dicha temperatura.

En la Tabla 3.2 se resumen las temperaturas y tiempos correspondientes a precalentamiento **t_{pre}**, calentamiento **t_c** y permanencia **t_p**.

Tabla 3.2. Tratamientos Térmicos de Temple

Temperatura de Austenización	Precalent desde 300 °C	Tiempo de Precalent	Calentamiento desde 820 °C	Tiempo de Calent.	Tiempo de Permanencia	Medios de Enfriamiento
[° C]	T_{pre} [°C]	t_{pre} [min]	T_c [°C]	t_c [min]	t_p [min]	
985 °C	820	150	985	90	30	Aire y aceite
1065 °C	820	150	1065	140	30	Aire y aceite

El hecho de haber calentado simultáneamente el horno y el material hasta las temperaturas respectivas de precalentamiento y austenización, asegura una velocidad de calentamiento muy lenta, como lo indican los tiempos empleados.

3.4.2 REVENIDO

Las temperaturas de revenido fueron elegidas considerando dos temperaturas extremas (205 °C y 670 °C) recomendadas para las aplicaciones prácticas y temperaturas intermedias donde se produce una disminución de la tenacidad [25].

En la Tabla 3.3 se indican las temperaturas y tiempos correspondientes a los tratamientos de revenido de las probetas austenizadas y templadas según se ha indicado en la Tabla 3.2.

Tabla 3.3. Tratamientos Térmicos de Revenido

Temperatura de Revenido	Tiempo de Prealent.	Tiempo de Permanencia	Medios de Enfriamiento
[° C]	t_{pre} [min]	t_p [min]	
205 °C	25	60	Aire calmo
450 °C	30	60	Aire calmo
530 °C	45	60	Aire calmo
670 °C	60	60	Aire calmo

3.5 ENSAYOS DE DUREZA

La dureza es una medida de la resistencia de un material a la deformación plástica localizada [1, 36, 37]. Para este estudio se utilizó el Método Vickers, ya que el mismo permite evaluar en una misma escala las variaciones de dureza del acero en cuestión al realizar los distintos tratamientos térmicos. El durómetro Vickers utiliza como penetrador una pirámide de diamante de 136° , y utiliza cargas que van desde 1 gramo hasta 50 Kg (Figura 3.6).

Se realizaron ensayos de dureza de la estructura de partida y de las tratadas térmicamente empleando un Durómetro Zwick Modelo 3202 con una carga de 30 Kg.

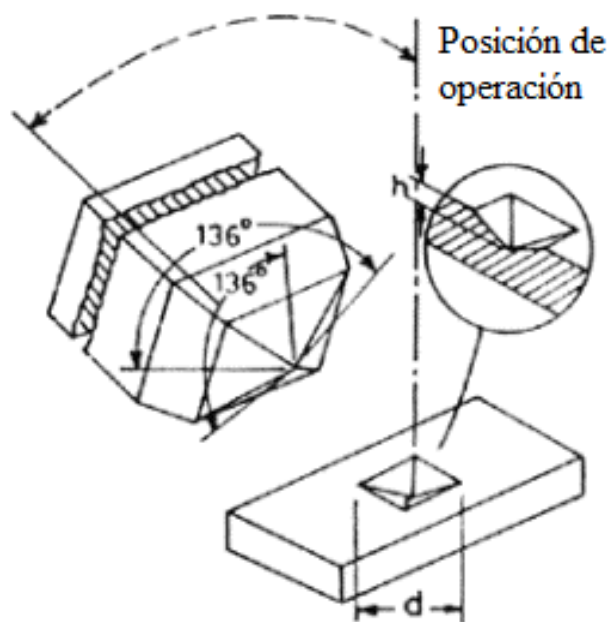


Figura 3.6: Ensayo de Dureza Vickers [37].

3.6 ENSAYOS DE IMPACTO

Los ensayos de impacto determinan la tenacidad o fragilidad de un material, mediante la medición de la energía absorbida por el mismo al efectuarse la rotura de la probeta de un solo impacto [36, 37].

Para determinar la tenacidad del material tratado se realizaron ensayos de flexión por choque por el método Charpy de acuerdo a las Normas ASTM E 23 – 72 (IRAM – IAS U 500 -16), empleando probetas Charpy Tipo A (Figura 3.7) [38, 39]

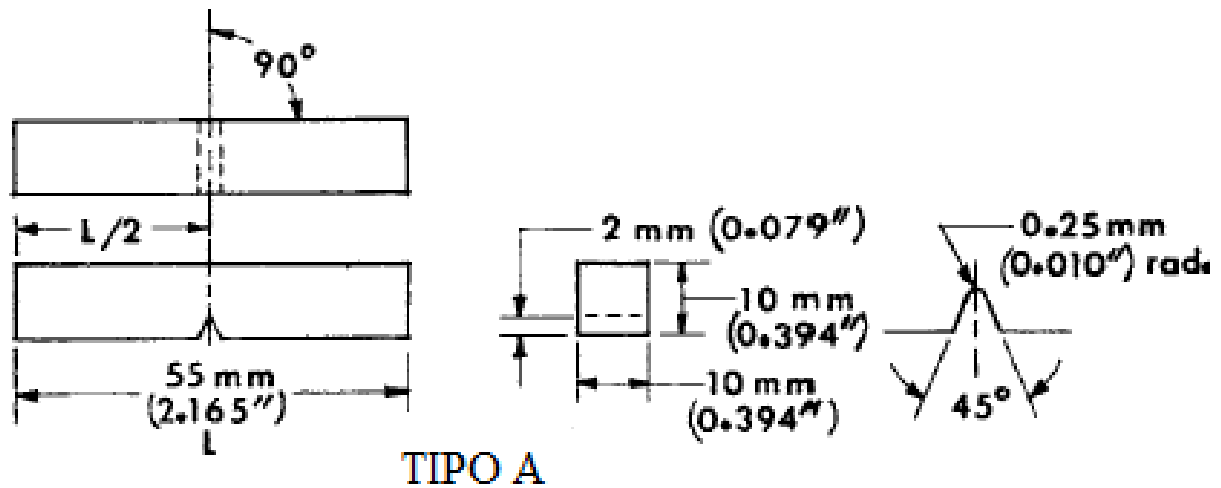


Figura 3.7: Probeta para ensayo Charpy Tipo A [38].

3.7 ANÁLISIS METALOGRAFICO

La metalografía estudia la constitución y estructura de los metales y aleaciones, tal como se revela al ojo humano, sin ayuda o utilizando herramientas tales como las de bajo poder de amplificación (lupa) o las de alto poder de amplificación como los microscopios ópticos y electrónicos (SEM y TEM).

3.7.1 MICROSCOPIA ÓPTICA

El microscopio óptico se aplica a estudios de investigación hasta evaluaciones de la producción. Utiliza un espectro de luz visible, suministrado por una lámpara de tungsteno o xenón y sistemas mecánicos de espejos y lentes para producir y amplificar la imagen. Permite realizar estudios microestructurales sobre superficies pulidas y atacadas con magnificaciones de hasta 1500 X [10].

En el presente trabajo se utilizó un microscopio metalográfico, marca NIKON ECLIPSE LV 100 del Laboratorio de Ensayos de Materiales (LEN) de la Universidad Nacional del Sur.

Se utilizaron muestras incluidas en baquelita extraídas de secciones transversales de la barra original. Las mismas fueron obtenidas de las rodajas y de las barras prismáticas con distintos tratamientos térmicos.

Las probetas metalográficas fueron pulidas mecánicamente, primero con lijas al agua de granulometría 240, 360, 400, 500, 600 y 1000, y finalmente con paños de pulido metalográfico empleando pasta diamantada de 1 μ m como abrasivo.

Se realizaron distintos ataques previos a las observaciones de acuerdo a la finalidad del análisis. Esta técnica fue fundamentalmente empleada para la identificación de los carburos por reactivos de coloración y para el análisis de los daños de corrosión.

Se empleó el reactivo de *Kalling N° 1* para la identificación de la matriz. Su composición se ilustra en la Tabla 3.4. Este reactivo se utiliza para los aceros inoxidables martensíticos, oscurece la martensita, colorea la ferrita y no ataca ni la austenita retenida ni los carburos. Estos últimos aparecen brillantes pero no puede distinguirse la especie a la cual pertenecen. Se utiliza a 20 °C por inmersión de la muestra [13, 40].

Para intentar una discriminación del tipo de carburo existente se utilizaron los reactivos de *Murakami* y *Groesbeck* (Tabla 3.4), los cuales realizan un ataque selectivo en intensidad y coloración de los precipitados que se espera encontrar en las estructuras en estudio [40, 41].

Tabla 3.4. Reactivos para identificación de carburos [13,40].

Reactivo de Kalling	Reactivo de Murakami	Reactivo de Groesbeck
40 ml de agua destilada	100 ml de agua destilada	100 ml de agua destilada
2 g de Cl_2Cu	10 g de NaOH	4 g de NaOH
40 ml de HCl	10 g de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$	4 g de KMnO_4
40 a 80 ml de alcohol	(Ferricianuro de Potasio)	(Permanganato de Potasio)
Usar a 20 °C	Usar a 20 °C	Usar a 20 °C

3.7.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA

En el microscopio electrónico un haz de electrones incide sobre una muestra. Los electrones incidentes, al impactar con la superficie de la muestra interaccionan elástica o inelásticamente con los átomos que la componen. Como consecuencia de esto, se producen rayos X, luz visible, electrones Auger, electrones secundarios, electrones retrodifundidos y, si la muestra es delgada, electrones difractados y transmitidos.

Cada uno de estos fenómenos se conoce como señal y es portador de una información característica. De acuerdo al tipo de información que se desea obtener, se seleccionan los detectores adecuados para ello. En la Figura 3.8 se muestran las principales señales que tienen lugar en un sólido cuando es bombardeado por un haz de electrones. Las señales generadas sobre la superficie de la muestra son utilizadas por el microscopio electrónico de barrido (SEM), y, las que atraviesan la muestra son analizadas por el microscopio electrónico de transmisión (TEM) [42].

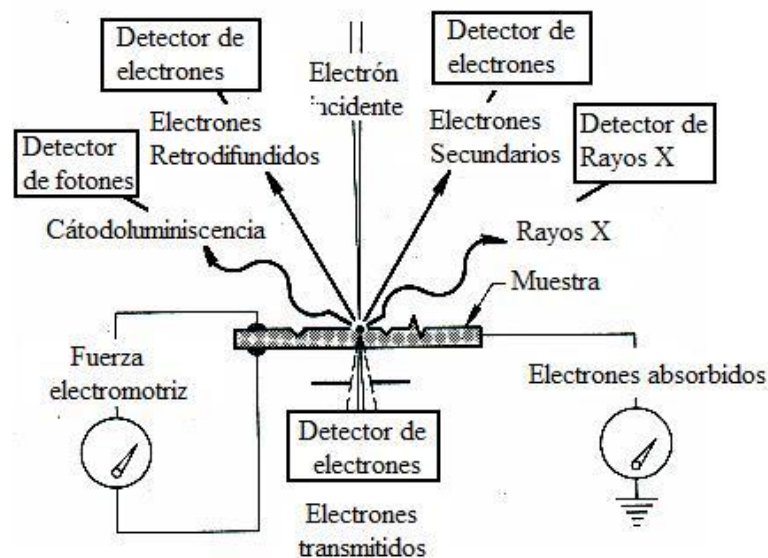


Figura 3.8: Señales generadas por interacción del haz de electrones con los átomos de la muestra [42].

3.7.2.1 Microscopio electrónico de barrido (SEM)

Para esta investigación se utilizó el Microscopio electrónico de Barrido JEOL JSM-35CF del Centro Científico Tecnológico de Bahía Blanca (CCT-CONICET). Este equipo permite trabajar con electrones retrodifundidos y secundarios y además permite realizar análisis semicuantitativos por espectroscopía de energía dispersiva (EDS: Energy Dispersive X Ray Spectroscopy).

El mismo se empleó para realizar tanto la caracterización microestructural como el análisis de las superficies de fractura de las probetas de impacto.

Para la caracterización microestructural se utilizaron las probetas en forma de rodajas de 10 mm de espesor de manera que pudieran ser ingresados en el porta muestras del microscopio. Debido a que por el tratamiento térmico realizado, las muestras eran conductoras (estructuras ferríticas y martensíticas) no fue necesario un procedimiento adicional para la observación en el SEM.

Para la preparación de la superficie, luego del pulido mecánico se procedió al ataque con el reactivo de Kalling N° 1, con una intensidad levemente superior a la necesaria para la observación por microscopía óptica.

Para el análisis se utilizaron electrones secundarios únicamente (contraste topográfico), ya que al no existir prácticamente diferencias en el número atómico del hierro y el cromo no resultaba satisfactorio el empleo de los electrones retrodifundidos.

No pudieron efectuarse mediciones de segregación de impurezas y elementos de aleación en el grano, sobre la cara de fractura, al no contar el microscopio con el accesorio para la utilización de los electrones Auger.

El microanálisis de rayos X por dispersión de energía (EDS) realizado sobre los precipitados sin extraer de la matriz no fue concluyente ya que existen interferencias de esta

última en los resultados. Por tal motivo debe realizarse la extracción de los carburos para obtener espectros pertenecientes solamente a estas partículas. En el caso de la observación de las superficies de fractura, se pudo colocar las mitades de las probetas de impacto en el porta muestras y realizar el análisis por electrones secundarios.

3.7.2.2 Microanálisis de Rayos X por dispersión de energía

El microanálisis por rayos X es dependiente de la excitación de los electrones del átomo para producir un espectro característico de rayos X de los elementos buscados. El espectro de emisión de rayos X generados por un haz de electrones energéticos cuando inciden sobre una muestra, consta de un fondo (background, rayos X del continuo) que se extiende hasta un nivel de energía correspondiente a la del electrón incidente, junto con picos en energías discretas (rayos X característicos) los cuales son una función de la composición de la muestra. El espectro puede verse en una pantalla. Las abscisas corresponden a los niveles de energía y las ordenadas a las intensidades de cada uno de los picos [43,44]. En los análisis de esta Tesis se utilizó el método sin patrones (Standarless) tomando para la identificación las líneas $K\alpha$. La no utilización de patrones requiere la utilización de un software mediante el cual es posible calcular la intensidad teórica relativa del elemento puro. Si asumimos que la suma de las concentraciones es 100 % puede hacerse una re-normalización para dar intensidades absolutas.

Mediante este método todos los elementos deben ser identificados para tener en cuenta el efecto de todos los elementos presentes en la muestra.

En el programa “semi quant” que está instalado en el software del microscopio del CCT empleado, la concentración del elemento i es calculada como:

$$C_i = (k/ZAF).100$$

Donde k es la relación de intensidades del elemento puro de la muestra respecto al elemento puro en el patrón (standard) y ZAF es la corrección por número atómico que tiene en cuenta las atenuaciones por número atómico, absorción y fluorescencia.

$$\text{El porcentaje en peso se obtiene como } \% w = (C_i / \Sigma C_i).100$$

El método sin patrones es útil para tener una estimación de las concentraciones de cada elemento presente en una muestra, pero nunca debe tomarse como una medida absoluta de las mismas [43, 44].

3.7.2.3 Microscopio electrónico de transmisión (TEM)

El TEM emplea muestras ultra delgadas y la información se obtiene por los electrones que atraviesan la misma (electrones difractados y transmitidos) [40].

Para este trabajo se utilizó el Microscopio Electrónico de Transmisión JEOL JSM-100 CX II, del Centro Científico Tecnológico Bahía Blanca (CCT - CONICET).

El mismo se empleó para intentar la identificación de los carburos precipitados en función del tratamiento térmico. Para la identificación de los carburos se realizaron réplicas extractivas, las cuales luego fueron analizadas por difracción de rayos X en el TEM.

3.7.2.4 Réplicas extractivas.

Con el nombre genérico de réplica se denomina a toda película, tanto delgada como masiva, constituida generalmente por un material amorfo, que contiene los rasgos topográficos de una superficie dada. El contraste de la imagen electrónica, obtenida en un microscopio electrónico de transmisión o de barrido, está por lo tanto directamente

relacionada con la topografía de la muestra original. En las primeras observaciones de réplicas se había notado la gran adherencia de partículas de impurezas a la película de carbono. Fue R. M. Fisher quien teniendo en cuenta este fenómeno indeseable, sugirió la posibilidad de extraer partículas de la superficie de una muestra y de allí identificar las mismas sin interferencias de la matriz que las contenía [45].

Los pasos realizados para la obtención de las réplicas extractivas fueron los siguientes:

- a) Sobre las probetas utilizadas para la observación de la estructura en el SEM, pulidas y atacadas con reactivo Kalling N° 1, se deposita una capa de carbono amorfo en una cámara de evaporación. Este recubrimiento se elige debido a la gran adherencia de las partículas sobre la misma y su gran estabilidad frente al haz electrónico lo que permite trabajar con altos voltajes logrando una alta resolución [10, 45].
- b) Sobre la superficie de la muestra, con la capa de carbono adherida se efectúa un reticulado de aproximadamente 2 mm x 2 mm, por medio de una cuchilla afilada (bisturí). Las líneas de este reticulado dejan al metal expuesto a la acción del reactivo que se utilizará luego para remover la película de carbono [45].
- c) La probeta se sumerge en un recipiente conteniendo el reactivo Kalling N° 2 (100 ml de alcohol etílico, 100 ml de ácido clorhídrico y 5 gramos de cloruro de cobre), el cual ataca el material en los cortes realizados, disolviendo la matriz, y provocando la remoción de las láminas de carbono sobre las cuales estarán adheridos los precipitados de segunda fase [10, 45].
- d) Las láminas de carbono se recogen por medio de una grilla de observación para microscopía electrónica, se sumergen en alcohol etílico, se secan, y quedan entonces listas para la observación en el TEM [45].

Esta secuencia de pasos se ilustra en la Figura 3.9.

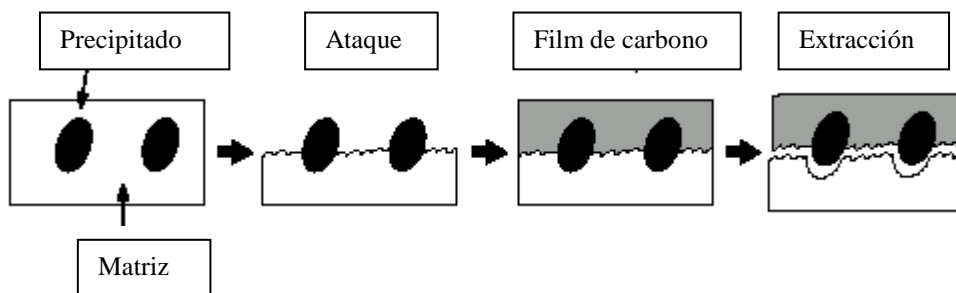


Figura 3.9: Esquema de realización de réplica extractiva.

3.7.2.5 Difracción de área selecta

La difracción por área selecta utilizando réplicas extractivas es uno de los métodos más confiables para identificar precipitados desconocidos. El diagrama de difracción es un registro de intensidades las cuales están relacionadas al arreglo atómico de un material. Los dos parámetros fundamentales de la difracción electrónica son la distribución angular de los electrones dispersados y la intensidad de la dispersión (scattering). Dichos parámetros están asociados al arreglo atómico del material. Por lo tanto, el diagrama de difracción nos dará información de la estructura cristalina y su orientación.

La Figura 3.10 muestra un dibujo esquemático de la geometría de difracción. La relación entre los parámetros se describe como sigue:

$$R_{hkl} \cdot d_{hkl} = L_{cám} \cdot \lambda \quad [43, 44]$$

Dónde R_{hkl} es la distancia entre el sitio de transmisión y el sitio de difracción desde el plano hkl .

d_{hkl} es el espaciado de los planos hkl .

$L_{cám}$ es la longitud de la cámara y es la distancia efectiva recorrida por los electrones.

λ es la longitud de onda.

λ y L son independientes de la muestra y al producto de las mismas se denomina constante de la cámara. En nuestro caso para el TEM utilizado, el Jeol 100 X la constante de cámara es 2,28.

Conociendo λ y L y midiendo R podemos determinar el espaciado interplanar d .

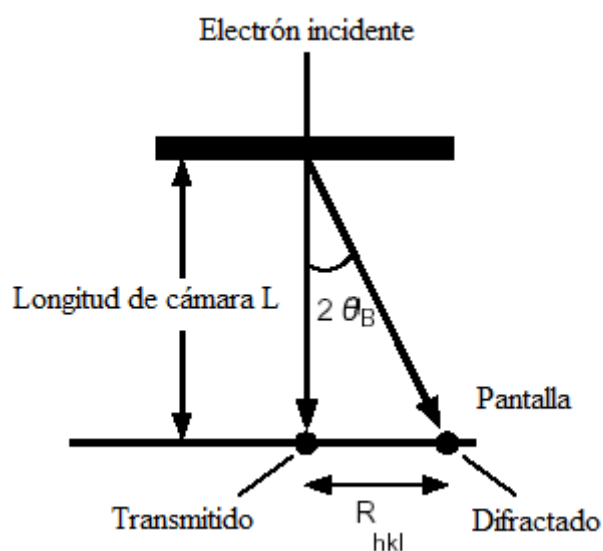


Figura 3.10: Diagrama esquemático de la geometría de difracción en el TEM.

Los precipitados de interés son elegidos utilizando una apertura de área selecta, denominada así porque la distancia R de la condición de difracción deberá ser al menos de 4 mm para que el punto de difracción no se confunda con el punto central, y se obtiene de esta manera el correspondiente diagrama de difracción.

3.8 ENSAYOS DE CORROSIÓN

El material objeto del presente estudio se emplea en piezas que prestan servicio en un ambiente marino en el cual el cloruro, presente en el agua de mar es sumamente agresivo favoreciendo el proceso que provoca principalmente corrosión por picado. Como objetivo del trabajo se consideró de suma importancia establecer la diferencia de comportamiento de la resistencia a la corrosión del AISI 420 en función de su tratamiento térmico.

Los primeros estudios se realizaron empleando una cámara de niebla salina. La rotura de la misma obligó a abandonar esta metodología con la cual se habían obtenido pocos resultados.

Se realizaron entonces ensayos de susceptibilidad a la corrosión por picado, tal cual lo especificado en la norma ASTM G 48, y efectuando la evaluación de los resultados aplicando la norma ASTM G 46 [46, 47, 48]. Se utilizó para ello probetas con forma cúbica de 10 mm de lado, obtenidas de los sobrantes de las barras mecanizadas de sección cuadrada destinadas a las probetas Charpy. Es decir, se trata de material tratado térmicamente y que no fue deformado por ensayos de impacto. Las probetas fueron limpiadas por ultrasonido y de cada una se pulió mecánicamente al espejo una cara correspondiente a la sección transversal de la barra, para ser analizada. Con la finalidad de determinar la pérdida de masa se pesaron con una balanza electrónica ACCULAB, serie L, con una precisión a la cuarta cifra (1 miligramo, según requerimientos de la norma ASTM G 48). Las probetas se sumergieron en una solución de cloruro férrico preparada con 100 gramos de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en 900 ml de agua destilada. El agua para el reactivo se preparó según las indicaciones de la Norma ASTM D 1193. El pH de la solución fue igual a 4,1 (ácido). La permanencia de las probetas en dicho reactivo fue de 72 horas. Luego de este tiempo las probetas se limpiaron, primeramente con alcohol y

posteriormente con ultrasonido, para eliminar los depósitos de corrosión generados y así efectuar el pesaje final [46 - 50].

El área expuesta total de las 17 probetas ensayadas es de 82,05 cm². Luego el volumen mínimo de reactivo requerido para realizar el ensayo según la norma ASTM G 48 es de 410 ml (5 ml por cm²) y se emplearon 500 ml.

Al someterlas al reactivo se colocaron todas las probetas con la sección normal, pulida al espejo para la evaluación, ubicada hacia arriba.

3.8.1 Evaluación de la densidad de picado.

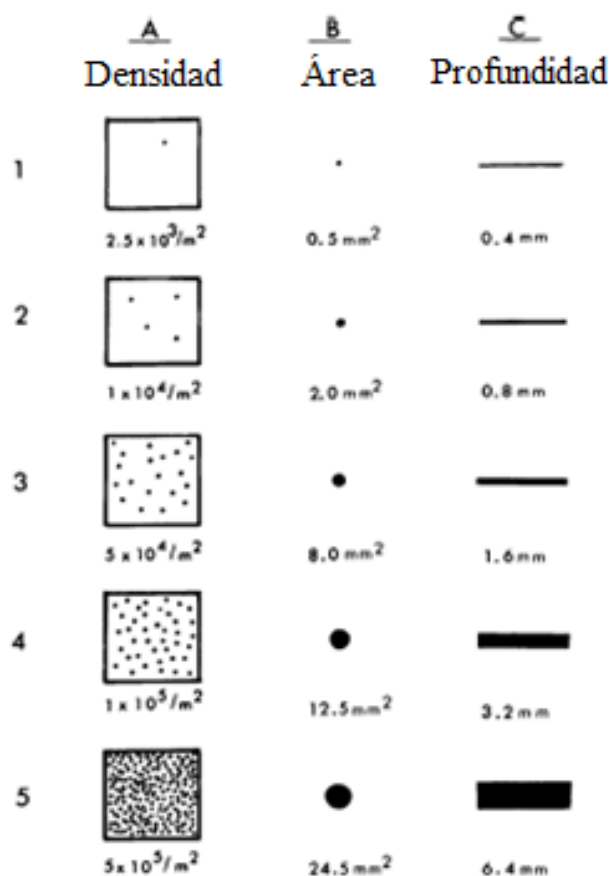


Figura 3.11: Carta de clasificación normalizada para corrosión por picado [47].

La misma se realizó con la carta suministrada por la Norma ASTM G 46 (Figura 3.11) comparando la fotografía de la cara superior con la carta de referencia. Las fotografías se obtuvieron con el microscopio estereoscópico Olympus SZ – CTV, del Laboratorio de Geología de la Universidad Nacional del Sur.

3.8.2 Evaluación del Factor de Picado

Se debe considerar aquí el aspecto y la medición de la profundidad de la picadura (Figura 3.12). Para ello las probetas con forma de cubo atacadas fueron cortadas para obtener una sección cuadrada correspondiente a un plano del haz axial de la barra (plano perpendicular a la cara de ataque). Esta muestra así obtenida fue incluida dejando libres las caras de corte, sobre las que se efectuaron las observaciones y mediciones con microscopio óptico. Se denominó L_0 al lado de dicha cara correspondiente a la superficie de ataque.

Siguiendo el contorno de esta superficie de corte en la cual está identificado el lado L_0 se denominó siguiendo las agujas del reloj a los restantes lados como L_1 , L_2 y L_3 , que corresponden a las superficies de ataque sin pulido.

Es decir, los lados L_0 y L_2 son respectivamente, los que corresponden a las superficies superior e inferior. Mientras L_1 y L_3 permiten analizar dos de las cuatro superficies laterales.

La obtención del factor de picado por la Norma ASTM G 46 requiere la determinación de la profundidad promedio de la corrosión uniforme.

3.8.2.1 Cálculo de la profundidad promedio por corrosión uniforme.

La profundidad promedio de la corrosión uniforme se calcula utilizando la siguiente expresión:

$$\rho \text{ [g/mm}^3\text{]} \times A \text{ [mm}^2\text{]} \times Pp \text{ [mm]} = \Delta p \text{ [g]}$$

Donde:

La densidad del AISI 420 es $\rho = 7,8 \text{ g/cm}^3 = 0,0078 \text{ g/mm}^3$ [51]

A: Área expuesta de la probeta en mm^2 .

Δp : Variación de peso en gramos.

Pp : Profundidad promedio de la corrosión en mm.

La profundidad promedio relativa a la corrosión uniforme será entonces:

$$Pp = [\Delta p/A] / \rho$$

3.8.2.2 Cálculo del Factor de Picado.

El Factor de Picado se obtiene como la relación entre la máxima profundidad de picadura medida en la probeta y la profundidad promedio obtenida en base a la pérdida de masa por unidad de área (corrosión uniforme):

$$FP = \text{Máx. Prof} / \text{Prof. Promedio de corrosión uniforme.}$$

La medición de la profundidad de las picaduras se llevó a cabo con el Programa NIS Elements D de NIKON, el cual procesa las imágenes obtenidas con el Microscopio NIKON ECLIPSE LV 100.

En la Figura 3.12 se observan las distintas morfologías que pueden presentar las picaduras de corrosión reportadas en la bibliografía [47].

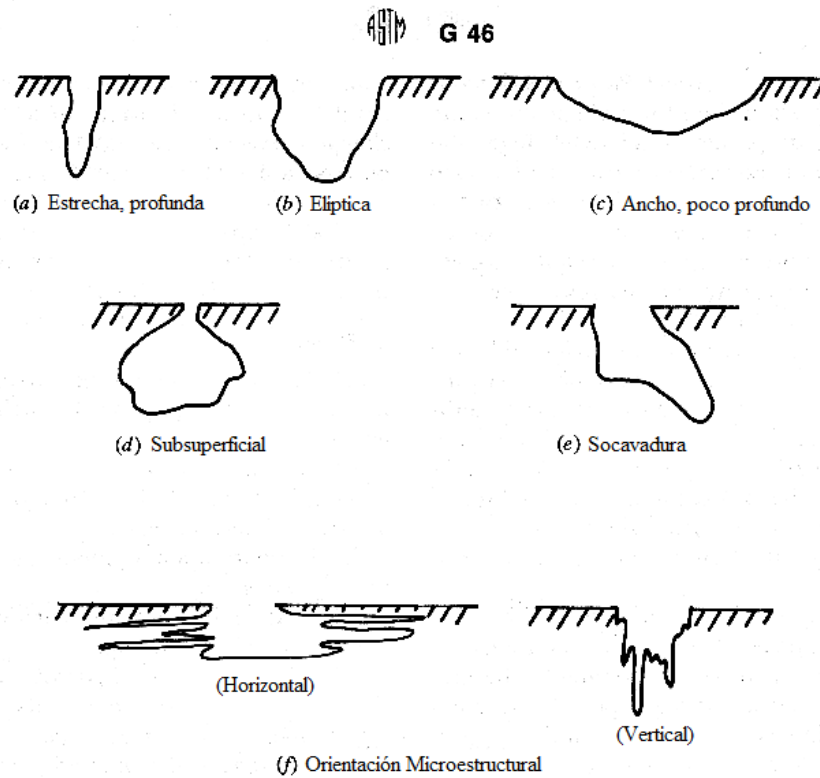


Figura 3.12: Variaciones en la forma de la picadura de corrosión según un corte transversal [47].

3.8.3 Evaluación de las superficies de corrosión

En las mismas metalografías analizadas para determinar el factor de picado se estudió la forma en que avanzaba el frente de corrosión y el tipo de estructura dejada por la misma.

4. RESULTADOS EXPERIMENTALES

A continuación se detallan los resultados obtenidos para cada una de las experiencias realizadas.

4.1 ANÁLISIS METALOGRAFICO

El análisis metalográfico se realiza con microscopio electrónico de barrido (SEM) ya que con la microscopía óptica no se observan en detalle los cambios microestructurales.

4.1.1 SEM.

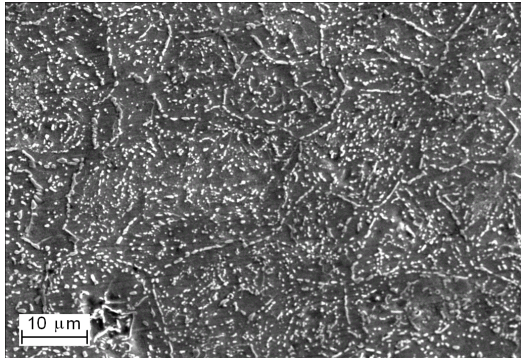
Tanto la microestructura del material de partida como las resultantes de los distintos tratamientos de temple y revenido, fueron analizadas con microscopía electrónica de barrido empleando electrones secundarios sobre superficies pulidas, atacadas con reactivo Kalling N°1 [12].

4.1.1.1 Estructura de partida.

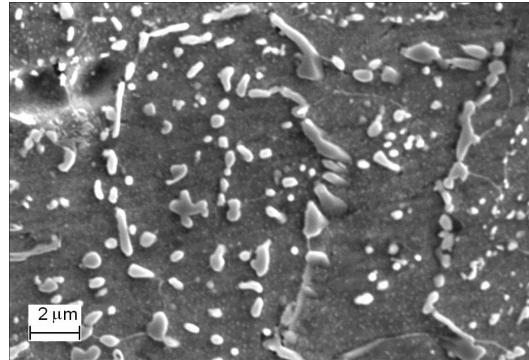
La microestructura observada en el SEM mostrada en la Figura 4.1 corresponde al material de partida en estado recocido, tal como se lo recibió. Se puede distinguir la matriz ferrítica (oscura) con una gran cantidad de carburos dispersos (claros). Muchos de ellos se hallan dispuestos decorando el grano de austenita previo.

La morfología de los carburos presentes en la estructura de partida presenta formas muy variadas (glóbulos, dendritas, bastones, poliedros) con una distribución que en la mayoría de

los casos tienden a ser de partículas interconectadas, sobre todo las que están en borde de grano de la austenita previa. La longitud de algunos bastones alcanza los dos micrones.



Ataque: Kalling N°1 4000 X



Ataque: Kalling N°1 15000 X

Figura 4.1: Microestructura del material de partida (SEM) (recocido).

4.1.1.2 Estructuras de temple.

En las Figuras 4.2 y 4.3 se presentan las micrografías SEM de las distintas microestructuras obtenidas con los temple realizados desde las dos temperaturas de austenización seleccionadas para los dos medios de enfriamiento utilizados. En todas las microestructuras de las probetas templadas, la fase oscura es martensita y la clara los carburos. El análisis de estas micrografías permite establecer que, en las estructuras tratadas la matriz es martensítica, del tipo placa, y por lo tanto de alta densidad de dislocaciones en correspondencia al porcentaje de carbono que contiene el acero en cuestión [9, 10].

Puede apreciarse que la densidad (cantidad de partículas por unidad de área) y el tamaño de los carburos es menor que la existente en la estructura de partida. Esto indica que el tratamiento de austenización ha redissuelto parte de los carburos, cambiando la cantidad y el tamaño de los mismos. Esto está en correspondencia con el diagrama de fases de la Figura

4.4, que ha sido extractado de la Figura 1.15 d, presentada en el Capítulo 1, Introducción y con la curva de la C mostrada en la Figura 3.5, del Capítulo 3, Metodología.

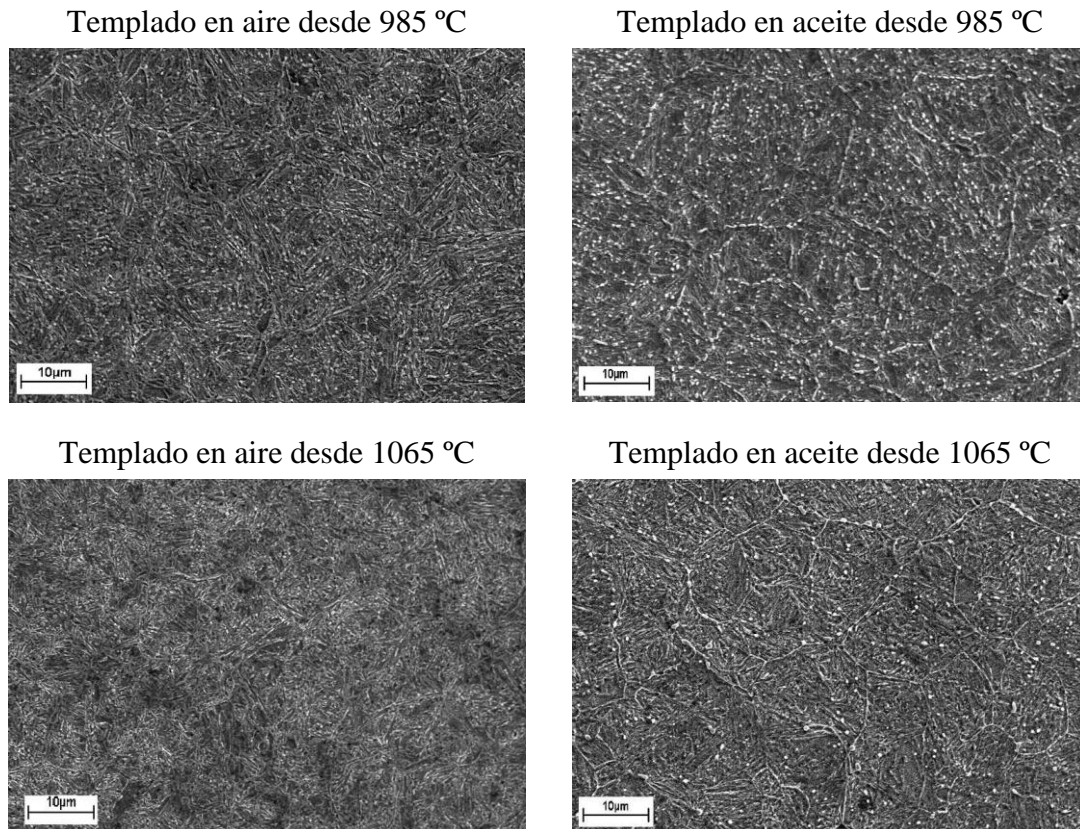


Figura 4.2: Comparación de estructuras templadas (4000 X).

Puede apreciarse en las estructuras templadas que existe diferencia para las distintas temperaturas de austenización, presentando las estructuras sometidas a mayor temperatura una menor cantidad de carburos y menores tamaños de los mismos. En éstas se puede ver que los carburos ubicados en borde de grano no están interconectados. Para la temperatura de austenización más baja tampoco están interconectados, pero en menor proporción.

Por otro lado, se aprecia una diferencia entre la cantidad de carburos de las estructuras templadas en aire y aquellas enfriadas en aceite. Para este último medio más severo se reduce levemente la cantidad de carburos presentes.

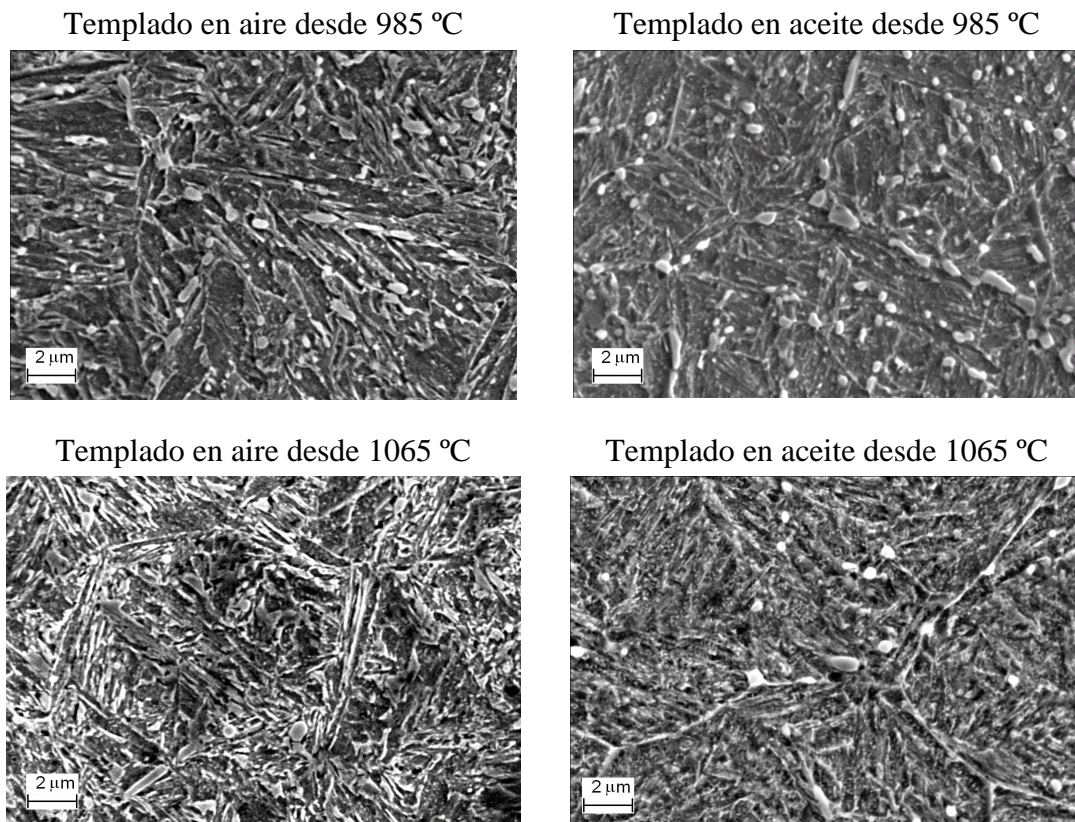


Figura 4.3: Comparación de estructuras templadas (15000 X).

En las estructuras tratadas, la morfología de los carburos ha sufrido un cambio apreciable, ya que en primer lugar las dimensiones se han reducido llegando a un micrón en las temperaturas más altas. Por otra parte, las formas tienden a esferoidizarse y las partículas dejan de estar interconectadas.

Para las temperaturas de austenización empleadas no se aprecian diferencias notables del tamaño de grano austenítico y tampoco se observa la presencia de austenita retenida. Con el reactivo empleado en el revelado de las microestructuras de la Figura 4.3 (Kalling N° 1) en el caso de existir austenita retenida, la misma no sería atacada por lo que aparecería como zonas blancas ubicadas entre las placas de martensita, lo que no se aprecia en este caso [10].

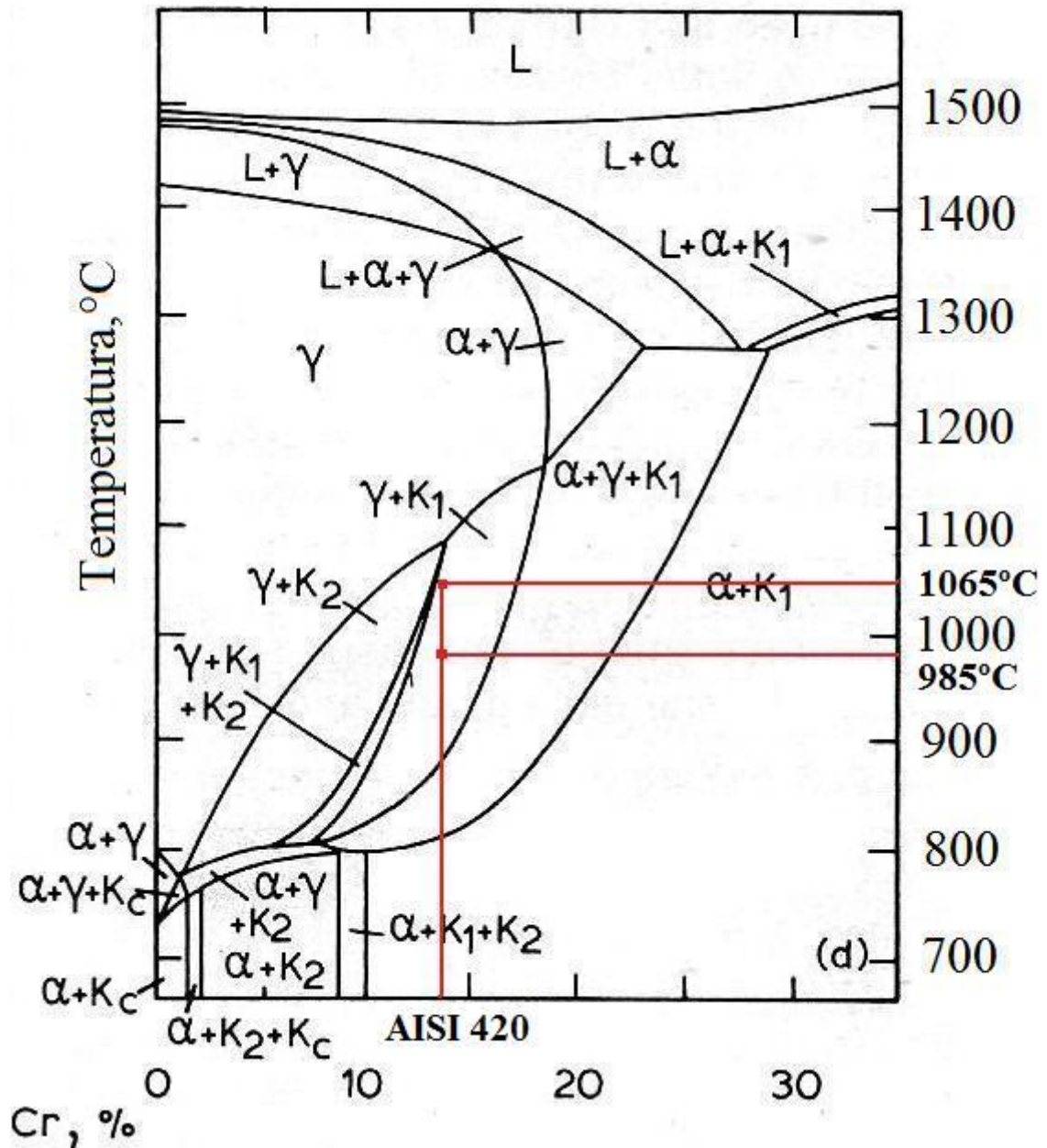


Figura 4.4: Diagrama hierro-cromo para 0,4 % C. Donde: K_1 : $M_{23}C_6$, K_2 : M_7C_3 [23].

El análisis SEM de las probetas templadas en aceite desde 1065 °C mostrado en la Figura 4.5 revela la presencia de fisuración del material, la cual se adjudica a la severidad del temple, por lo tanto se decidió no considerar este medio para los tratamientos térmicos posteriores.

En las micrografías de la Figura 4.5, se puede apreciar la existencia de grietas intergranulares, como así también la presencia de carburos con menor tamaño y densidad que los obtenidos templando desde 985° C.

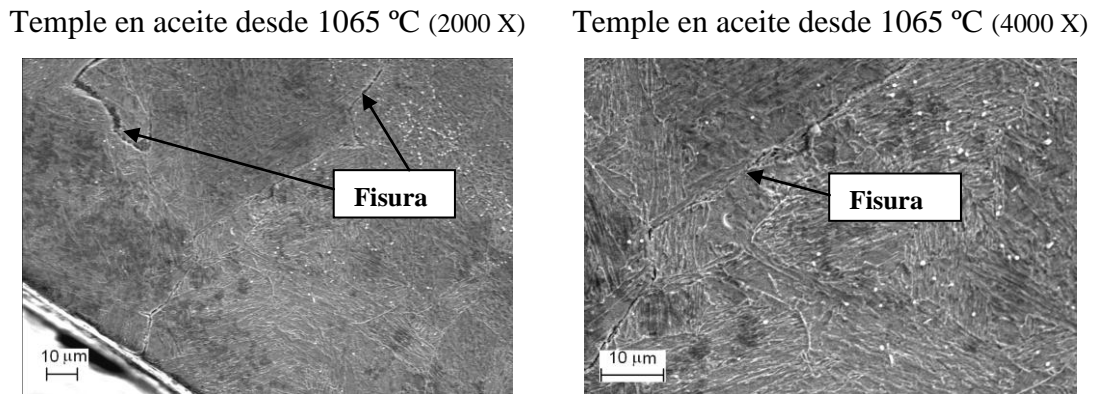


Figura 4.5: Fisuras aparecidas en la probeta templada desde 1065 °C y enfriada en aceite.

4.1.1.3 Estructuras Templadas y Revenidas.

En todas las microestructuras de las probetas templadas y revenidas, la zona oscura corresponde a la martensita revenida y las partículas claras a los carburos. Las temperaturas de revenido empleadas son: 205 °C, 480 °C, 530 °C y 670 °C.

Las estructuras correspondientes al temple sin revenido, muestran que la cantidad de carburos para el temple desde 1065 °C es menor que la correspondiente a temple desde 985°C.

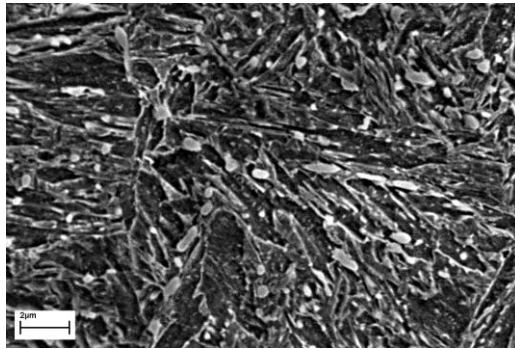
El análisis de las Figuras 4.6, 4.7 y 4.8, permite establecer que en las estructuras tratadas, cualquiera sea la temperatura de austenización y el medio de enfriamiento, se verifica un incremento en la densidad y el tamaño de los carburos con el aumento de la temperatura del tratamiento de revenido. Los carburos de mayor tamaño son los ubicados en forma interconectada revelando el borde de grano de la austenita previa. También se observa un

cambio en la forma de los mismos pasando de ser mayormente esféricos u ovoides a bastones, poliédricos y dendritas.

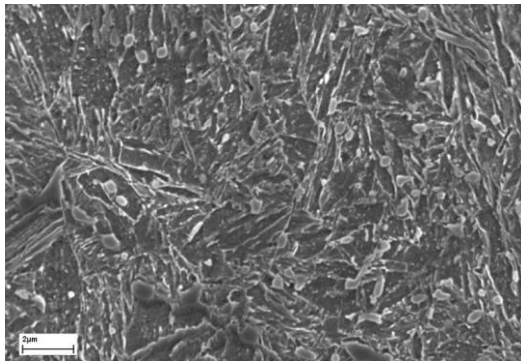
En el revenido a 670 °C hay más carburos de mayor tamaño en las templadas desde 985 °C que en las de 1065 °C. En estas últimas es muy grande la cantidad de carburos pequeños, los que a su vez muestran una alineación más intensa y con menor espaciado que las correspondientes al temple desde 985 °C. Estos carburos estarían ubicados entre las placas de martensita que les dieron origen.

Cabe destacar que en el revenido a 670 °C es probable que se hayan producido cristales de ferrita aunque éstos no sean claramente visibles. Debe tenerse en cuenta que en estructuras martensíticas de aceros al carbono, recién luego de 12 horas de revenidos a 700 °C, comienzan a hacerse visibles los granos equiaxiales de ferrita. En nuestro caso la presencia de Cr ocasionaría un retardo en el revenido de acuerdo a lo reportado en [8].

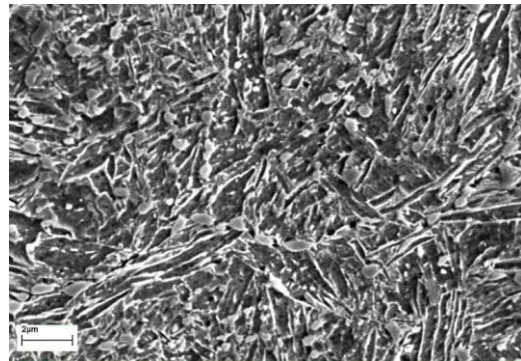
Templada desde 985 °C y enfriada en aire



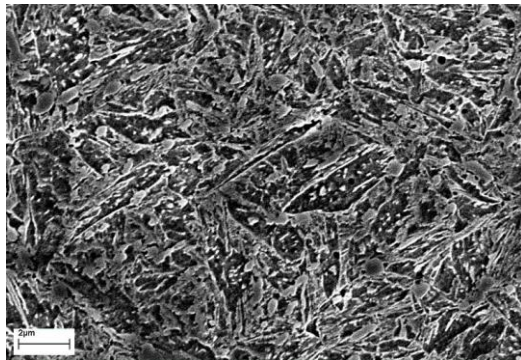
Revenido 205 °C



Revenido 450 °C



Revenido 530 °C



Revenido 670 °C

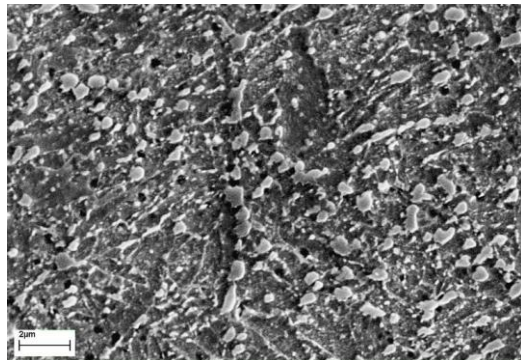
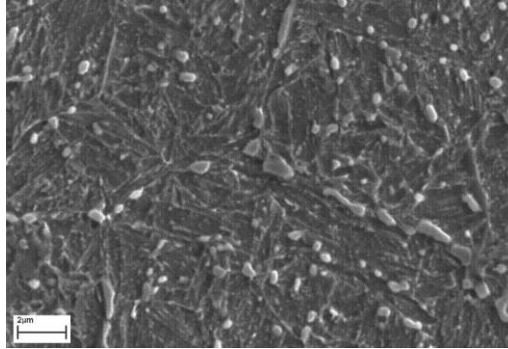


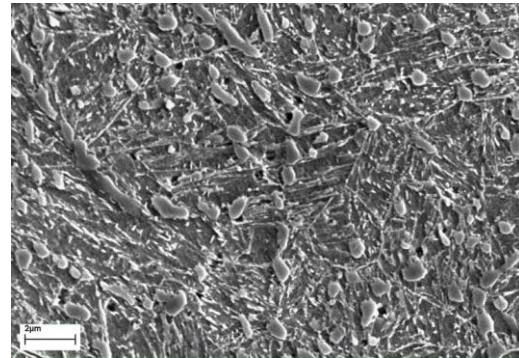
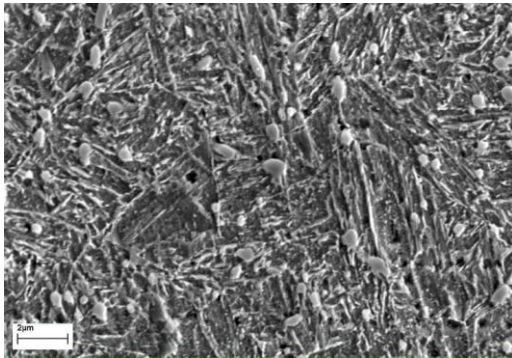
Figura 4.6: Microestructuras templadas desde 985 °C, enfriadas en aire, revenidas a distintas temperaturas (SEM - 15000 X).

Templado desde 985 °C y enfriado en aceite



Revenido 205 °C

Revenido 450 °C



Revenido 530 °C

Revenido 670 °C

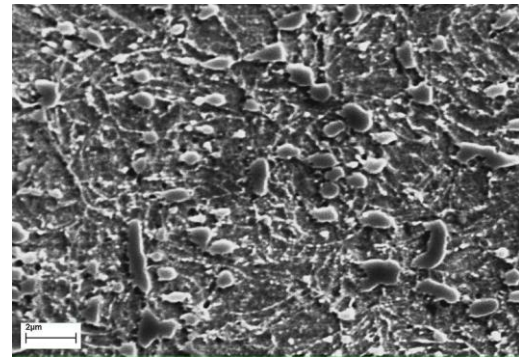
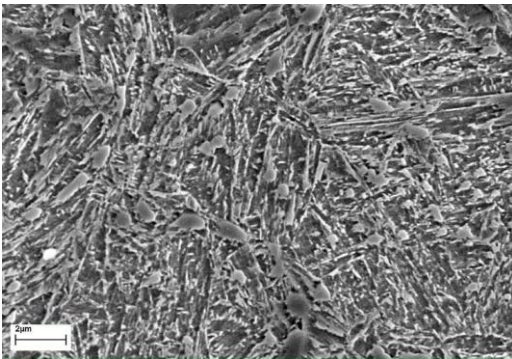
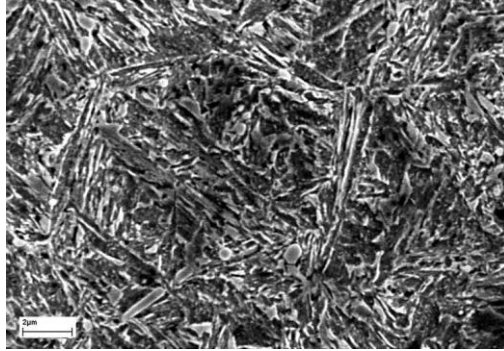
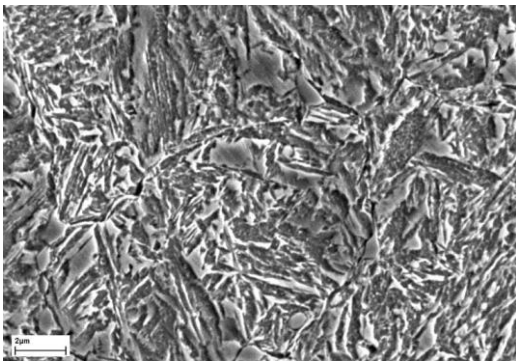


Figura 4.7: Microestructuras templadas desde 985 °C, enfriadas en aceite, revenidas a distintas temperaturas (SEM - 15000 X).

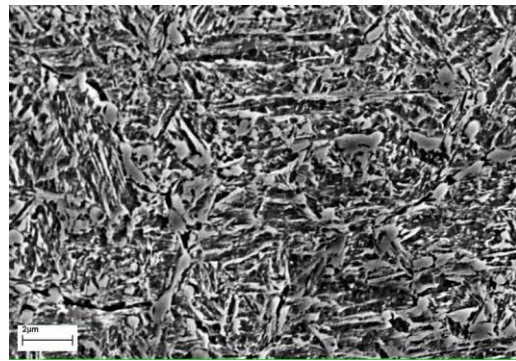
Templado desde 1065 °C y enfriado en aire



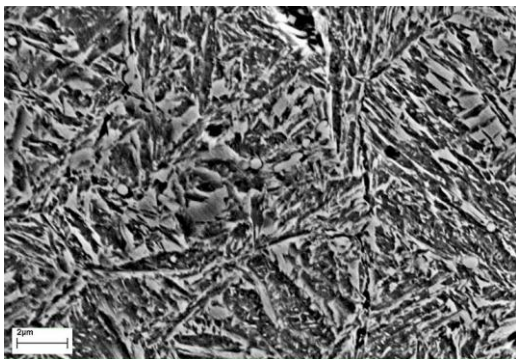
Revenido 205 °C



Revenido 450 °C



Revenido 530 °C



Revenido 670 °C

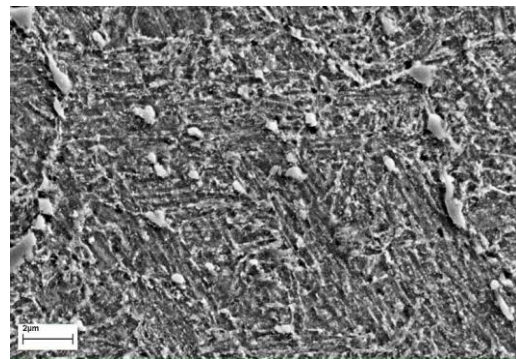


Figura 4.8: Microestructuras templadas desde 1065 °C, enfriada en aire, revenidas a distintas temperaturas (SEM - 15000 X).

4.2 ENSAYOS DE DUREZA

Se realizaron ensayos de dureza Vickers correspondientes a la microestructura de partida y de las tratadas térmicamente. La dureza de la probeta en estado recocido es de 224 HV₃₀ (98 HRB) la cual se correspondería con un recocido subcrítico de acuerdo a lo reportado en [8, 25].

Para las distintas estructuras (templadas y templadas y revenidas) los ensayos se realizaron sobre las probetas de impacto (tres para cada condición) antes de ensayarlas. En cada probeta se calculó el promedio de cinco (5) determinaciones.

Los resultados se consignan en la Tabla 4.1, para los tratamientos térmicos de temple y en la Tabla 4.2 para las probetas templadas y posteriormente revenidas a distintas temperaturas. En ningún caso la diferencia entre el valor individual y el promedio de las tres probetas superó los cuatro (4) puntos Vickers.

Tabla 4.1. Ensayos de Dureza. Probetas Templadas.

Temple	Enfriamiento	Dureza HV₃₀
985 °C	aire	535
985 °C	aceite	559
1065 °C	aire	572
1065 °C	aceite	641

Tabla 4.2. Ensayos de Dureza. Probetas Templadas y Revenidas.

Temple		Durezas a distintas temperaturas de revenido (HV 30)				
Temp.[°C]	Enfriamiento	Solo temple	205 °C	450 °C	530 °C	670 °C
985	aire	535	536	507	526	308
985	aceite	559	537	513	538	337
1065	aire	572	623	558	582	381

El análisis de los resultados obtenidos permite establecer que, en el caso de las probetas templadas, la dureza de las microestructuras resultantes crece con la severidad del medio de temple y con la temperatura de austenización.

Los resultados anteriores junto con los correspondientes a las probetas templadas y revenidas se resumen en la Figura 4.9. Del análisis de esta figura se infiere que la dureza de las estructuras resultantes en las probetas templadas desde 985 °C, en los dos medios de enfriamiento, disminuye levemente a medida que aumenta la temperatura de revenido hasta llegar a los 530 °C. A partir de esta temperatura se aprecia un cambio de comportamiento, verificándose una elevación promedio de 22 unidades Vickers. Se observa luego un brusco descenso de la dureza en el rango 530 – 670 °C.

En las probetas templadas a 1065 °C y enfriadas en aire se observa primero una elevación de la dureza respecto a la estructura templada seguida por un revenido a 205 °C. La dureza luego decae hasta valores similares a los de las probetas templadas para temperaturas de revenido de 450 °C. A partir de esta temperatura se verifica un aumento similar al descrito anteriormente. Finalmente la dureza desciende con una pendiente similar a la de las probetas templadas a 985 °C. Las durezas de los revenidos templando desde 1065 °C son superiores a las correspondientes a las templadas desde 985 °C.

El análisis de la Figura 4.9 permite inferir la presencia de endurecimiento secundario para todas las probetas revenidas a 530 °C, independientemente de las condiciones de temple.

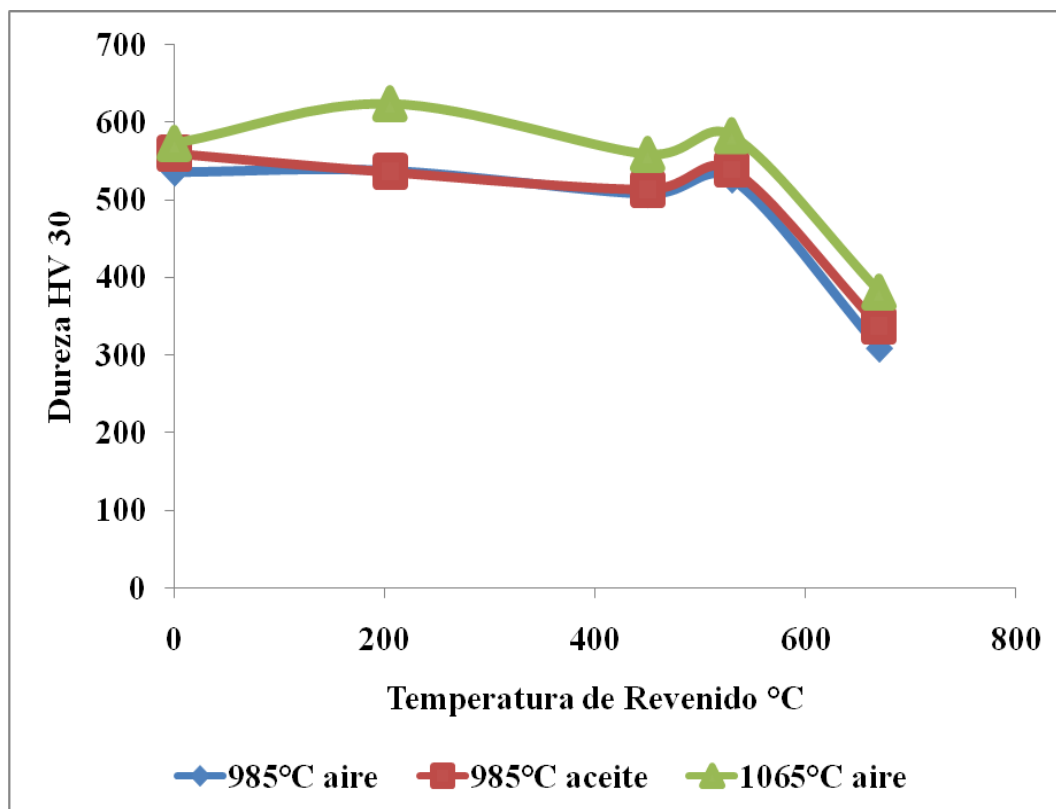


Figura 4.9: Efecto de la temperatura de austenización y de revenido sobre la dureza.

4.3 ENSAYOS DE IMPACTO

Para determinar la tenacidad al impacto del material tratado se realizaron ensayos Charpy de acuerdo a las Normas ASTM E 23 – 72 (IRAM – IAS U 500 -16) empleando probetas Charpy Tipo A.

Los resultados de los ensayos correspondientes a de distintas temperaturas de austenización se presentan en la Tabla 4.3, mientras que en la Tabla 4.4 se muestran los resultados correspondientes a las diferentes temperaturas de revenido. La energía absorbida fue medida en kgf m en el péndulo utilizado, con un fondo de escala de 30 kgf m y una mínima división de 0,5 kgf m. La amplitud de la escala permite una aproximación de 0,05 kgf m. Los valores en Joules fueron calculados a partir de los medidos en kgf m.

Los valores de las tablas corresponden a los valores promedio de tres ensayos, los que se repitieron con una diferencia máxima de 0,05 kgm. En la repetitividad de los valores ha colaborado el método de obtención de la entalla, la que tiene un radio de acuerdo en la raíz muy definido y está libre de rayas de mecanizado. La geometría de la entalla es uno de los principales factores de dispersión de resultados en este ensayo.

Tabla 4.3. Ensayos de Impacto. Probetas Templadas.

Temple	Enfriamiento	Energía absorbida[kgm]	Energía absorbida[J]
985 °C	aire	0,45	4,41
985 °C	aceite	0,25	2,45
1065 °C	aire	0,20	1,96
1065 °C	aceite	0,15	1,47

Tabla 4.4: Ensayos de Impacto. Probetas Templadas y Revenidas

Temple		Energías a distintas temperaturas de revenido (J)				
Temp.[°C]	Enfriamiento	Sólo temple	205 °C	450 °C	530 °C	670 °C
985	aire	4,41	4,41	5,10	4,41	11,43
985	aceite	2,45	3,43	4,83	4,38	9,93
1065	aire	1,96	4,21	4,02	3,89	7,05

El análisis de los resultados obtenidos para las probetas templadas permite establecer que la tenacidad disminuye a medida que crece la dureza.

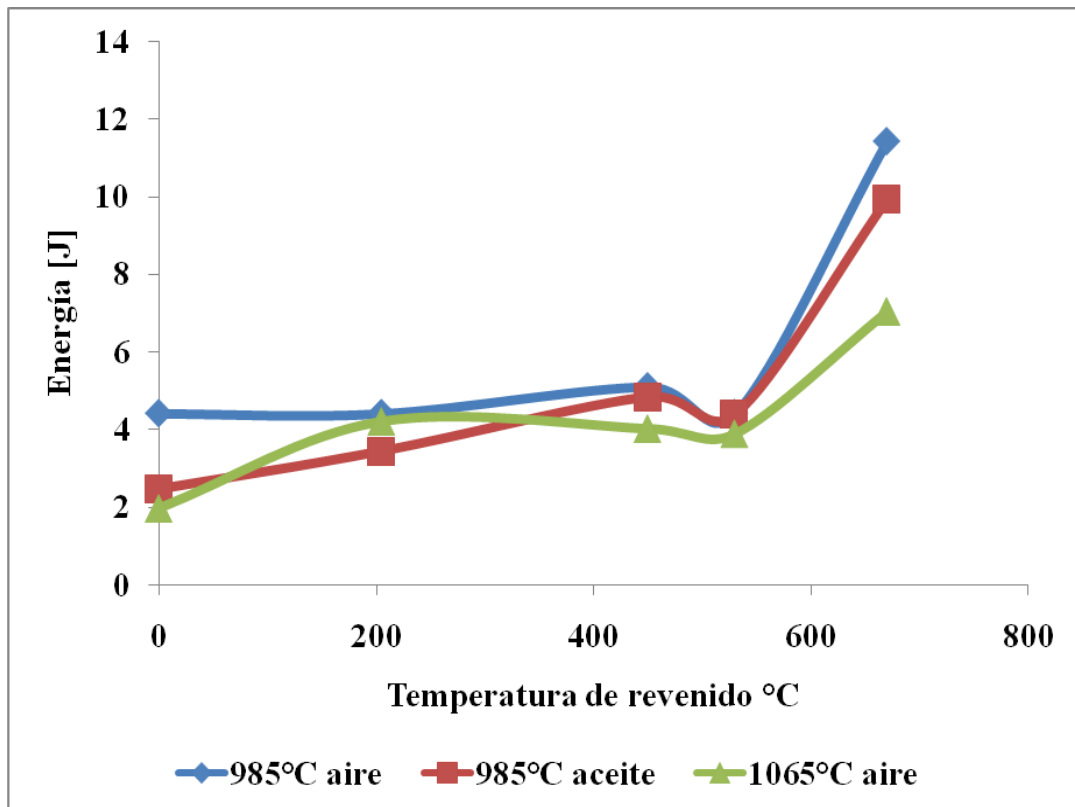


Figura 4.10: Efecto de la temperatura de austenización y de revenido sobre la energía de impacto.

En las probetas templadas a 985 °C, y en los dos medios de enfriamiento, la tenacidad ha aumentado muy poco a medida que ha crecido la temperatura de revenido. En 530 °C se ha verificado una caída para luego incrementarse notoriamente como se ha observado a través de una pendiente muy pronunciada de ambas curvas. En tanto que las probetas templadas a 1065 °C y luego revenidas a distintas temperaturas la tenacidad ha aumentado hasta los 200 °C, luego la tendencia se ha invertido hasta alcanzar un mínimo a los 530 °C y a partir de allí se ha observado un fuerte crecimiento.

Entre las probetas revenidas a 450 °C y las revenidas a 530 °C se ha producido una reducción de la tenacidad. Ésta es más marcada en las probetas revenidas a 985 °C.

La temperatura de revenido en la que se observaron los menores valores de tenacidad se corresponde con aquella en la que las durezas alcanzaron un máximo relativo (endurecimiento secundario) (Figura 4.10).

El mayor cambio en la tenacidad al impacto se obtuvo para una temperatura de revenido de 670 °C.

4.3.1 ANÁLISIS DE LAS SUPERFICIES DE FRACTURA

4.3.1.1 Probetas Templadas.

La observación macroscópica de las superficies de fractura revela que las mismas son de carácter frágil en su totalidad, de grano fino y con escasa deformación plástica, tal como se observa en las Figuras 4.11 y 4.12.

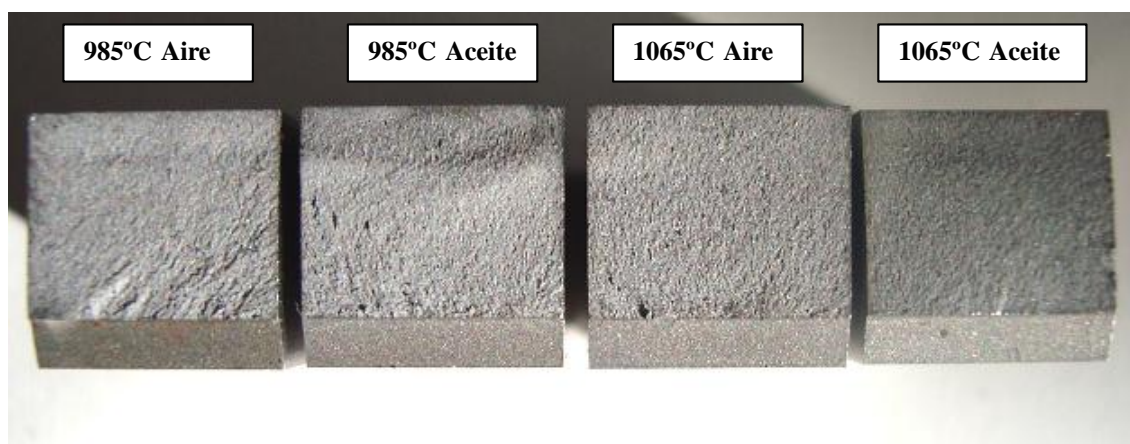


Figura 4.11: Superficies de fractura de las probetas templadas.

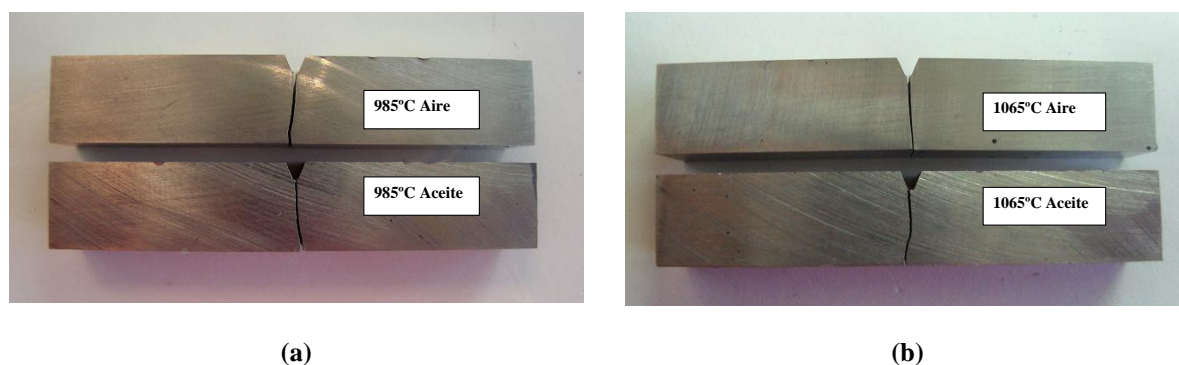


Figura 4.12: Probetas Charpy ensayadas: (a) templadas a 985 °C. (b) templadas a 1065 °C.

La observación con SEM de las superficies de fractura de las probetas de impacto, revela en todas ellas fracturas del tipo cuasi-clivaje, con presencia de escasas fisuras intergranulares en el borde de grano de austenita previo (Figuras 4.13 y 4.14).

Al incrementar la magnificación pueden observarse microcavidades (dimples) asociadas a la presencia de los carburos precipitados, los cuales también pueden apreciarse dentro de estas cavidades o libres sobre la superficie de fractura (Figura 4.15).

No se observan prácticamente diferencias en el tamaño de los granos de las superficies de rotura para las probetas tratadas con distintas temperaturas de austenización y medios de enfriamiento.

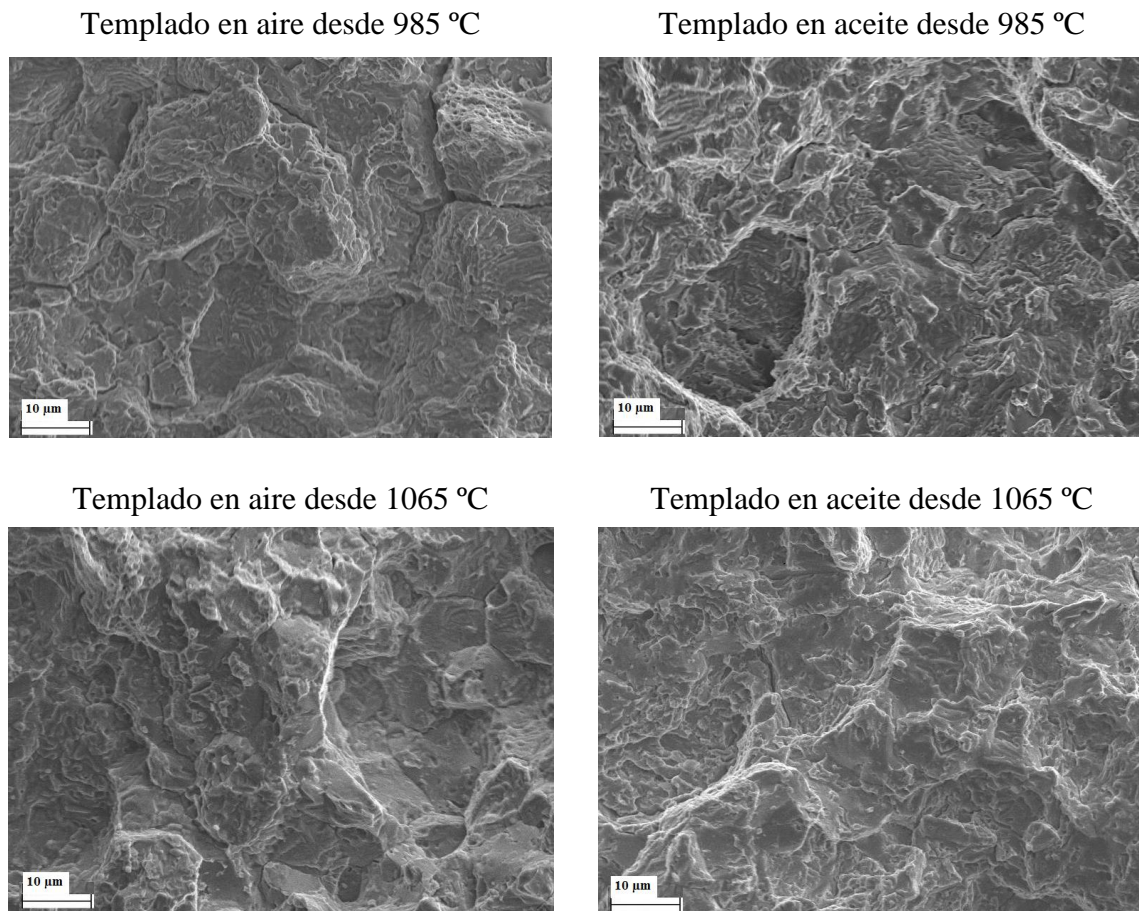
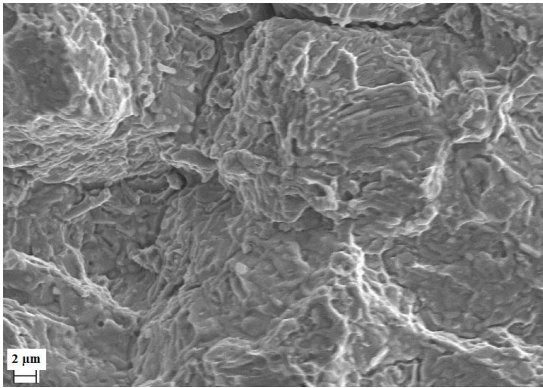


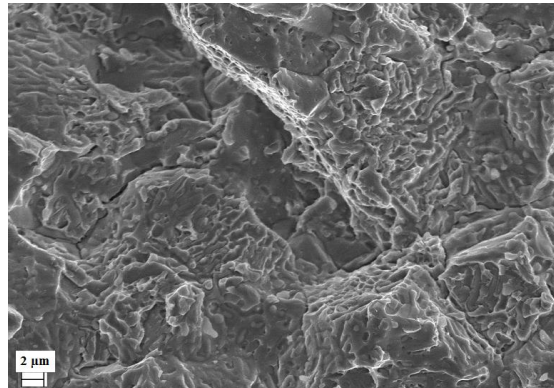
Figura 4.13: Comparación de las superficies de fractura de las probetas templadas (4000 X).

En cambio se observa una apreciable diferencia en la cantidad de microcavidades en las muestras templadas desde 985 °C respecto a las de 1065 °C. Estas últimas presentan menor cantidad de cavidades en correspondencia con una mayor disolución de los carburos, provocada por la mayor temperatura de austenización.

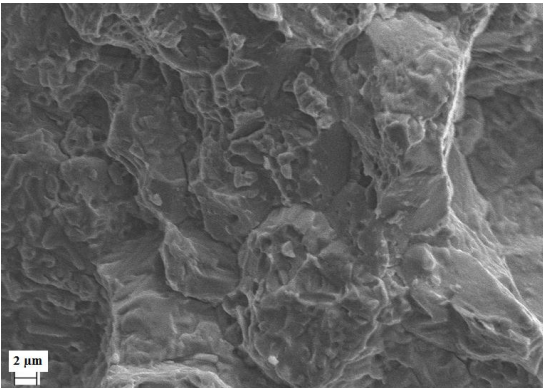
Templado en aire desde 985 °C



Templado en aceite desde 985 °C



Templado en aire desde 1065 °C



Templado en aceite desde 1065 °C

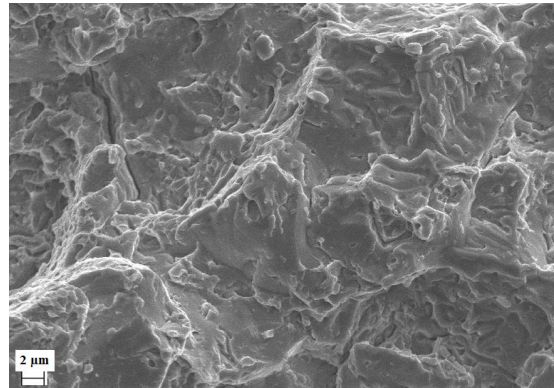


Figura 4.14: Comparación de las superficies de fractura de las probetas templadas (6500 X).

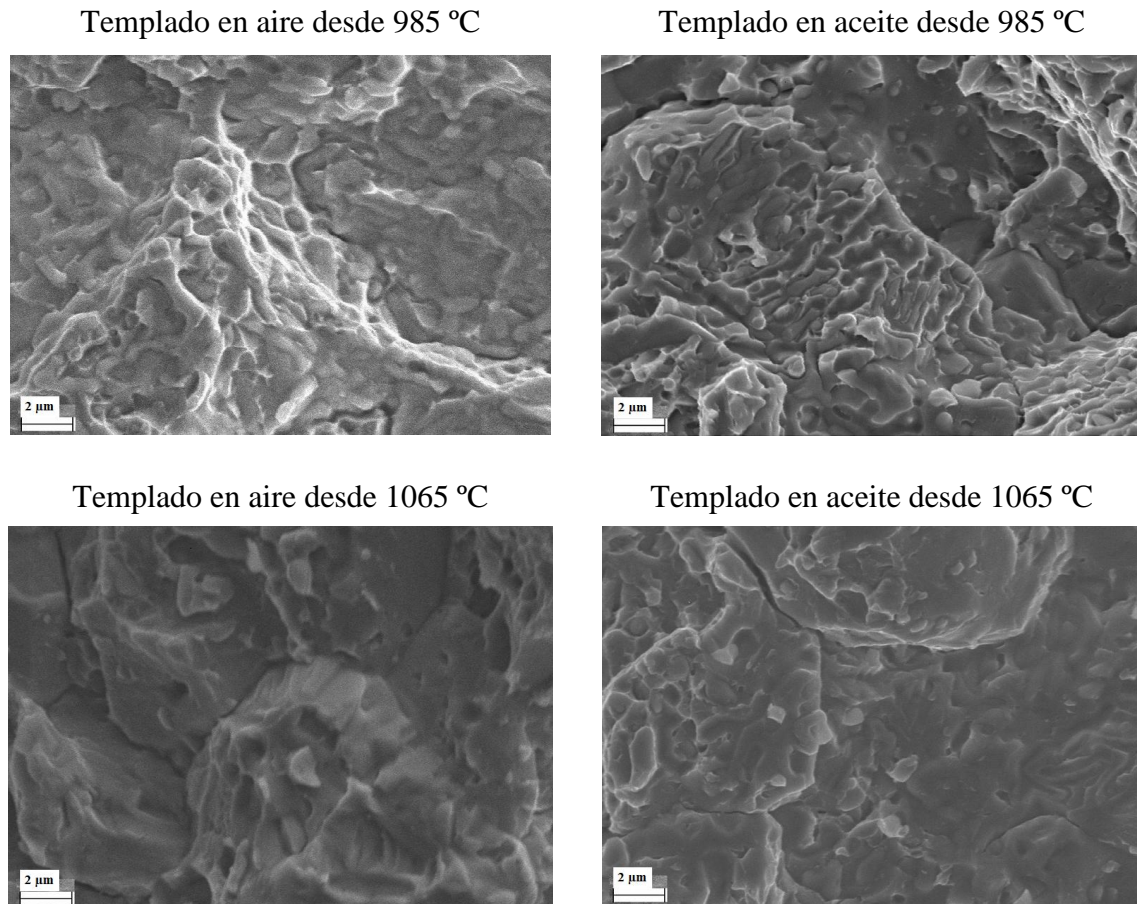


Figura 4.15: Comparación de las superficies de fractura de las probetas templadas (15000 X).

4.3.1.2 Probetas Templadas y Revenidas

En las Figuras 4.16, 4.17 y 4.18 se muestran las superficies de fractura de las probetas Charpy correspondientes a los temple realizados desde 985 °C (enfriados en aire y en aceite) y 1065 °C (enfriados en aire) y revenidas a distintas temperaturas. El análisis de las mismas muestra rotura frágil con escasa deformación plástica y con grano muy fino. Sólo las revenidas a 670 °C muestran las marcas radiales más bastas y marcadas que en los casos anteriores. Esto último estaría en correspondencia con un grado más avanzado en el revenido

de la martensita que podría haber producido cristales de ferrita como se analizó metalográficamente.

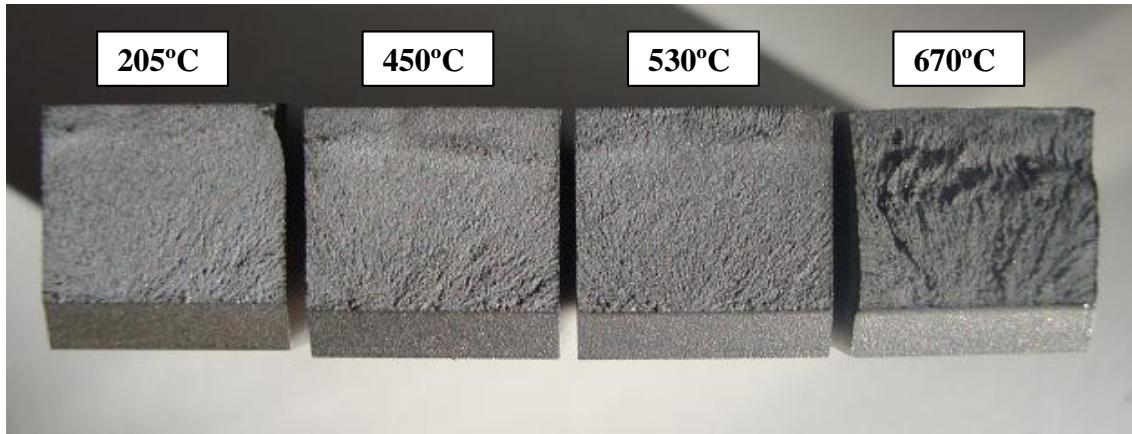


Figura 4.16: Superficies de fractura Charpy de probetas templadas a 985 °C, enfriadas en aire y revenidas a distintas temperaturas.

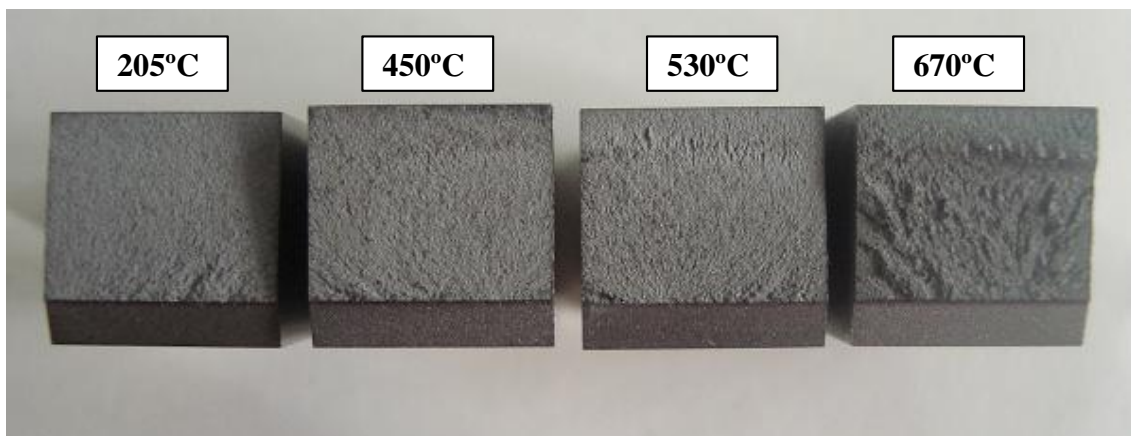


Figura 4.17: Superficies de fractura Charpy de probetas templadas a 985 °C, enfriadas en aceite y revenidas a distintas temperaturas.

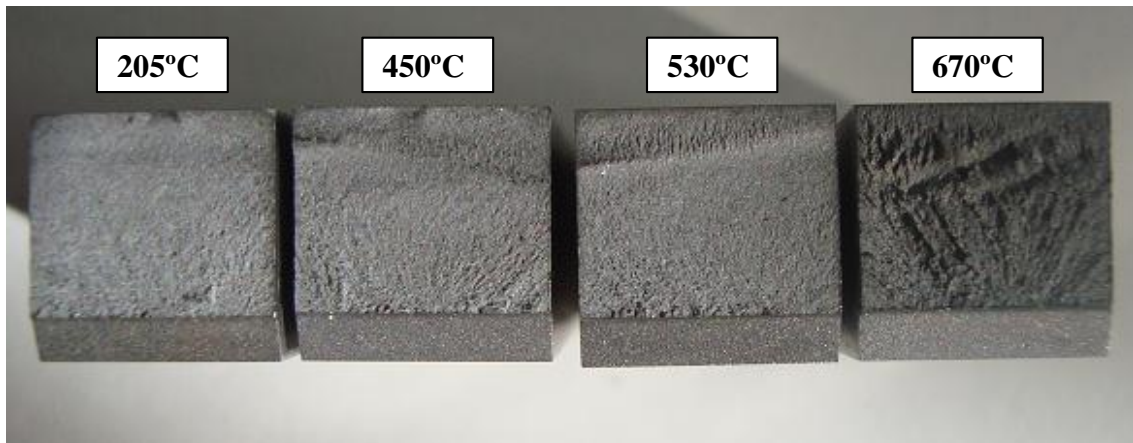


Figura 4.18: Superficies de fractura Charpy de probetas templadas a 1065 °C, enfriadas en aire y revenidas a distintas temperaturas.

En la Figura 4.19 se pueden apreciar con 1000 X las superficies de fractura de estructuras templadas desde 985 °C y 1065 °C y revenidas a 205 °C.

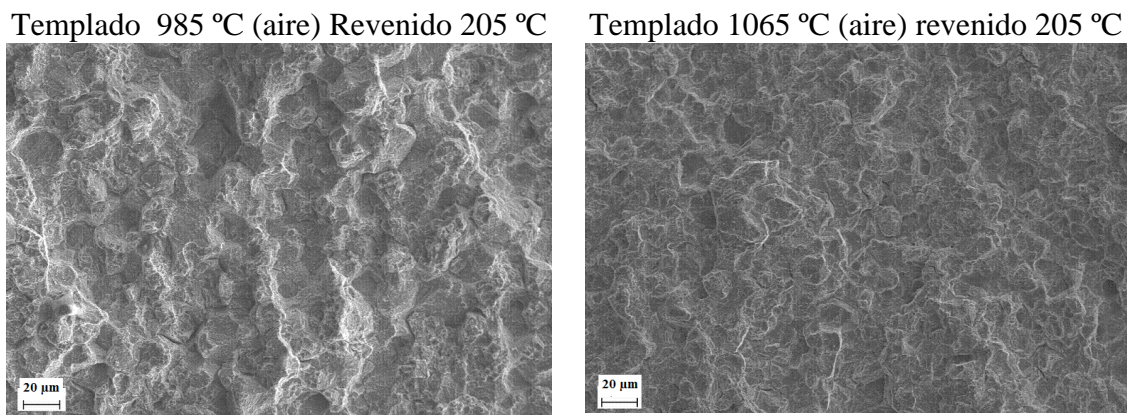


Figura 4.19: Imágenes SEM de las superficies de fractura por impacto (1000 X).

La observación de esta figura permite apreciar la mayor existencia de microcavidades de deformación dúctil en la estructura templada a 985 °C y revenida a 205 °C la cual posee mayor cantidad de carburos.

En la figura 4.20 se observan las probetas Charpy fracturadas en los ensayos y en las Figuras 4.21, 4.22 y 4.23 se muestran las superficies de fractura de las probetas templadas y revenidas observadas con SEM a 6500 X. En las mismas se muestran con mayor detalle las facetas de cuasiclivaje, separadas por bordes de desgarró. También se puede ver la existencia de cavidades (dimples) de poca profundidad. La densidad de cavidades es mayor en los revenidos a 530 °C, independientemente de la temperatura de austenización y del medio de enfriamiento. Su tamaño es inferior a los encontrados en los revenidos a 670 °C. Coincide con el incremento de dureza (dureza secundaria) detectado a 530 °C por precipitación de carburos. Si bien el mecanismo de fractura es principalmente cuasiclivaje, también pueden apreciarse grietas normales al plano de fractura en el borde de grano de austenita previo. La presencia de estas grietas puede estar asociada a la segregación de impurezas (Principalmente P en el caso del acero en cuestión) en el borde de grano austenítico [7, 20, 21, 22, 23, 24].

Por lo anteriormente expuesto, se puede concluir que las fracturas en todas las condiciones analizadas son del tipo clivaje transgranular con presencia de fisuras intergranulares aisladas.

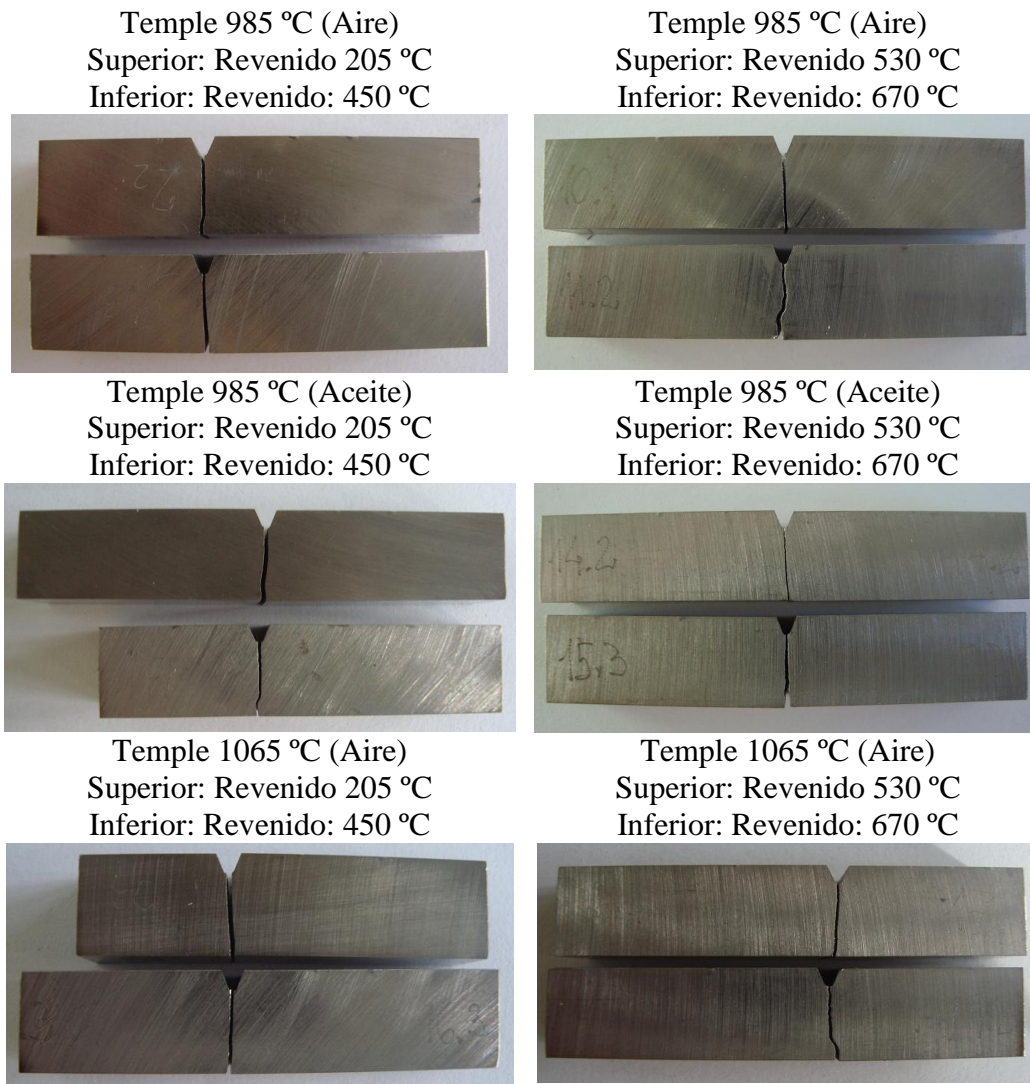
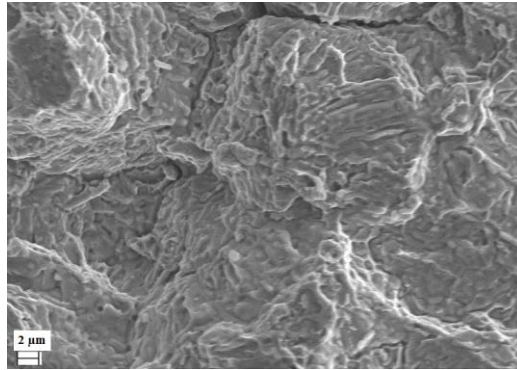
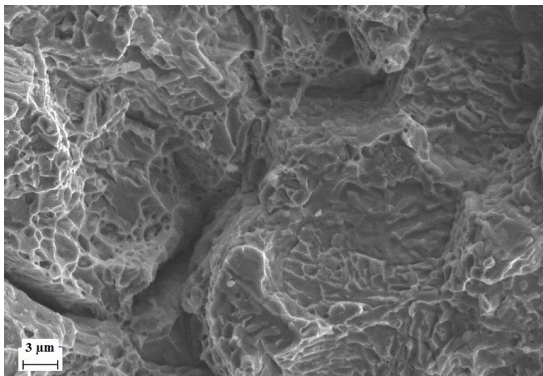


Figura 4.20: Probetas Charpy templadas y revenidas a distintas temperaturas.

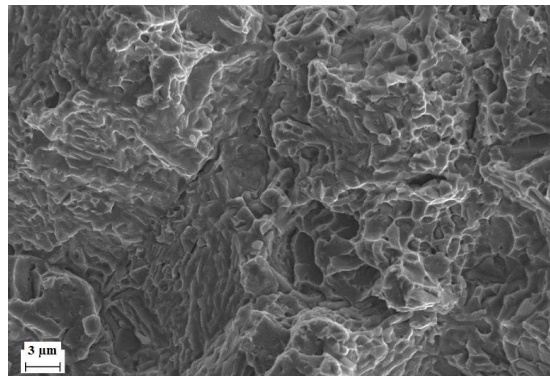
Templada desde 985 °C y enfriada en aire



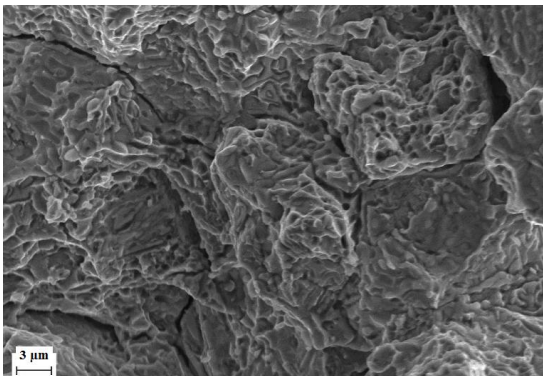
Revenido 205 °C



Revenido 450 °C



Revenido 530 °C



Revenido 670 °C

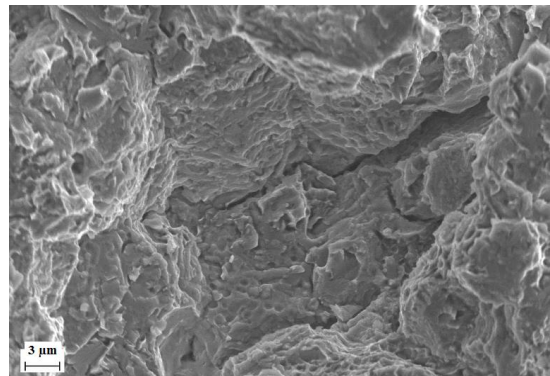
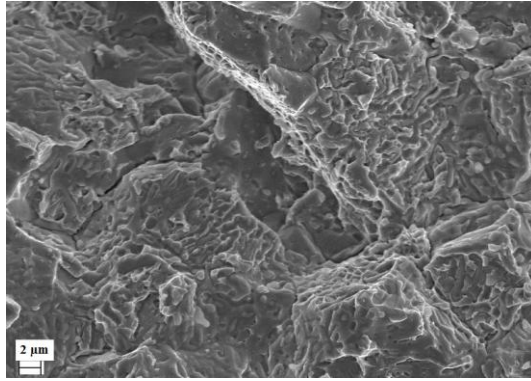
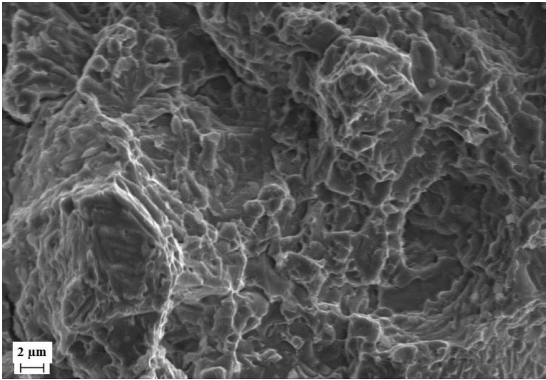


Figura 4.21: Superficies de fractura correspondientes a las probetas templadas desde 985 °C, enfriadas en aire, revenidas a distintas temperaturas (6500 X)

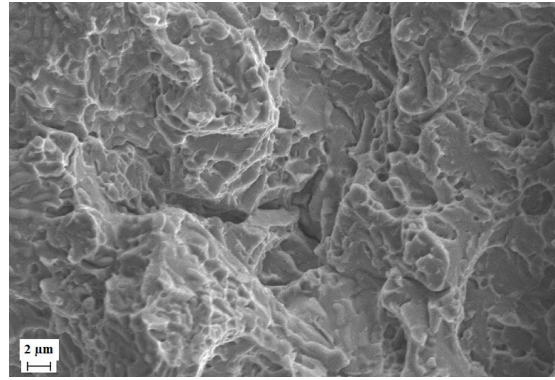
Templada desde 985 °C y enfriada en aceite



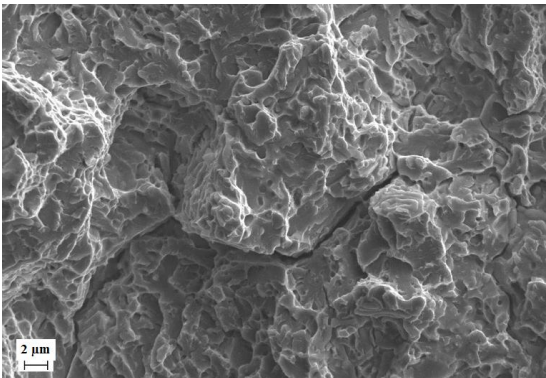
Revenido 205 °C



Revenido 450 °C



Revenido 530 °C



Revenido 670 °C

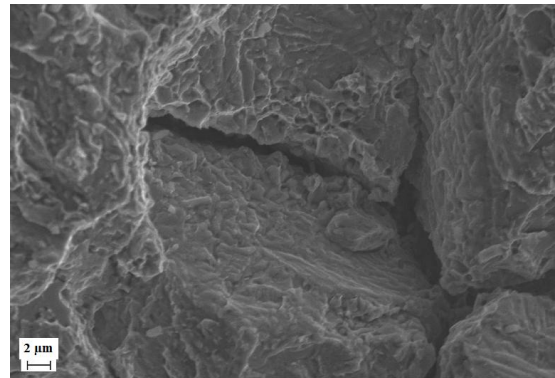
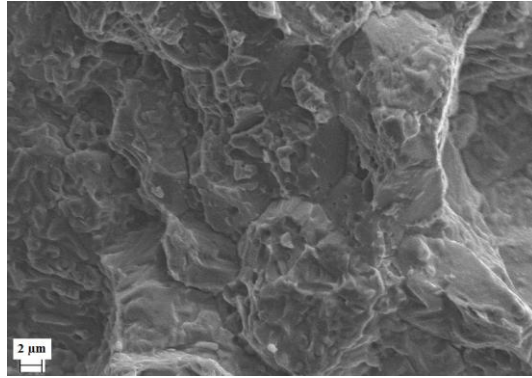
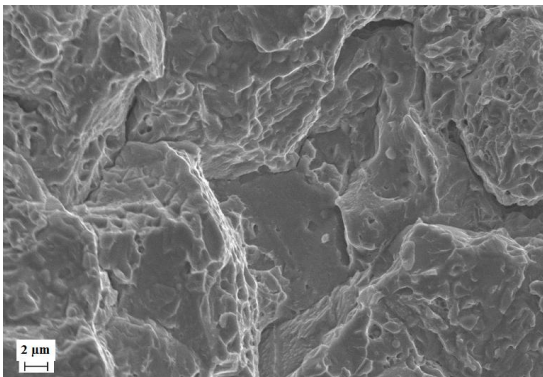


Figura 4.22: Superficies de fractura correspondientes a las probetas templadas desde 985 °C, enfriadas en aceite, revenidas a distintas temperaturas (6500 X).

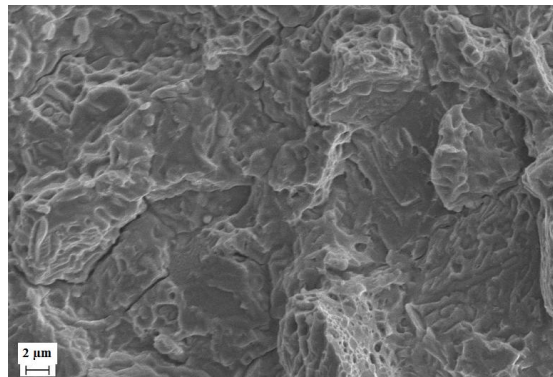
Templada desde 1065 °C y enfriada en aire



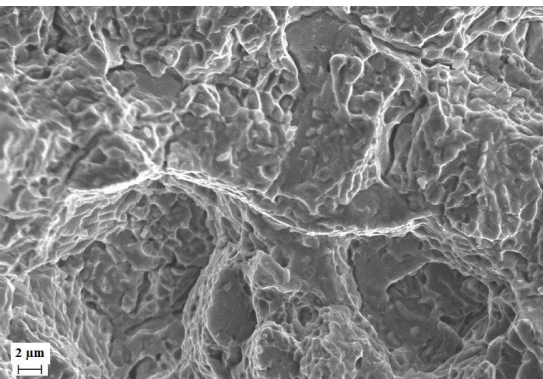
Revenido 205 °C



Revenido 450 °C



Revenido 530 °C



Revenido 670 °C

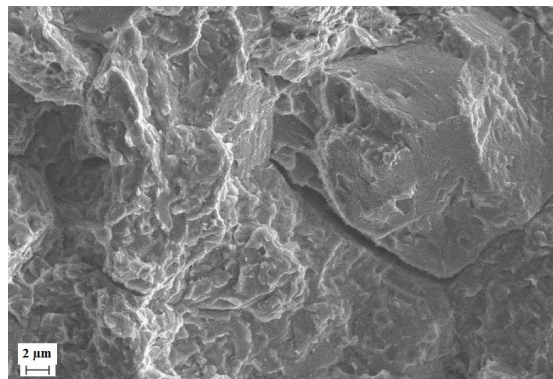


Figura 4.23: Superficies de fractura correspondientes a las probetas templadas desde 1065°C, enfriadas en aceite, revenidas a distintas temperaturas (6500 X).

4.4 ENSAYOS DE CORROSIÓN POR PICADO

Estos ensayos se realizaron sobre las probetas en estado recocido, templadas desde 985°C (enfriadas al aire y aceite) y 1065 °C enfriadas en aire. Para estas condiciones, también se ensayaron las templadas y revenidas a 205 °C, 450 °C, 530 °C y 670 °C. Además se analizó la probeta templada desde 1065 °C enfriada en aceite en cuanto a la pérdida de masa. En total se estudiaron 17 probetas.

Las características del ensayo se realizaron de acuerdo a las normas ASTM G 1, G 46 y G 48 como se detallara en el Capítulo 3, Metodología.

4.4.1 Uso de cartas de comparación de ASTM G 46

Se obtuvieron fotografías de la cara superior de las probetas ensayadas con un aumento de 3 X para efectuar la comparación del grado de corrosión que han sufrido las mismas. Se tomó como referencia la carta de clasificación de la ASTM G 46, que relaciona valores promedio de densidad de picaduras, área y profundidad de las mismas.

En la Figura 4.24 se muestran las superficies corroídas de las probetas templadas en los dos medios donde se aprecia que el grado de degradación es similar en todos los casos. Los resultados se aproximan a un nivel A 3 de densidad indicado por la carta de comparación.

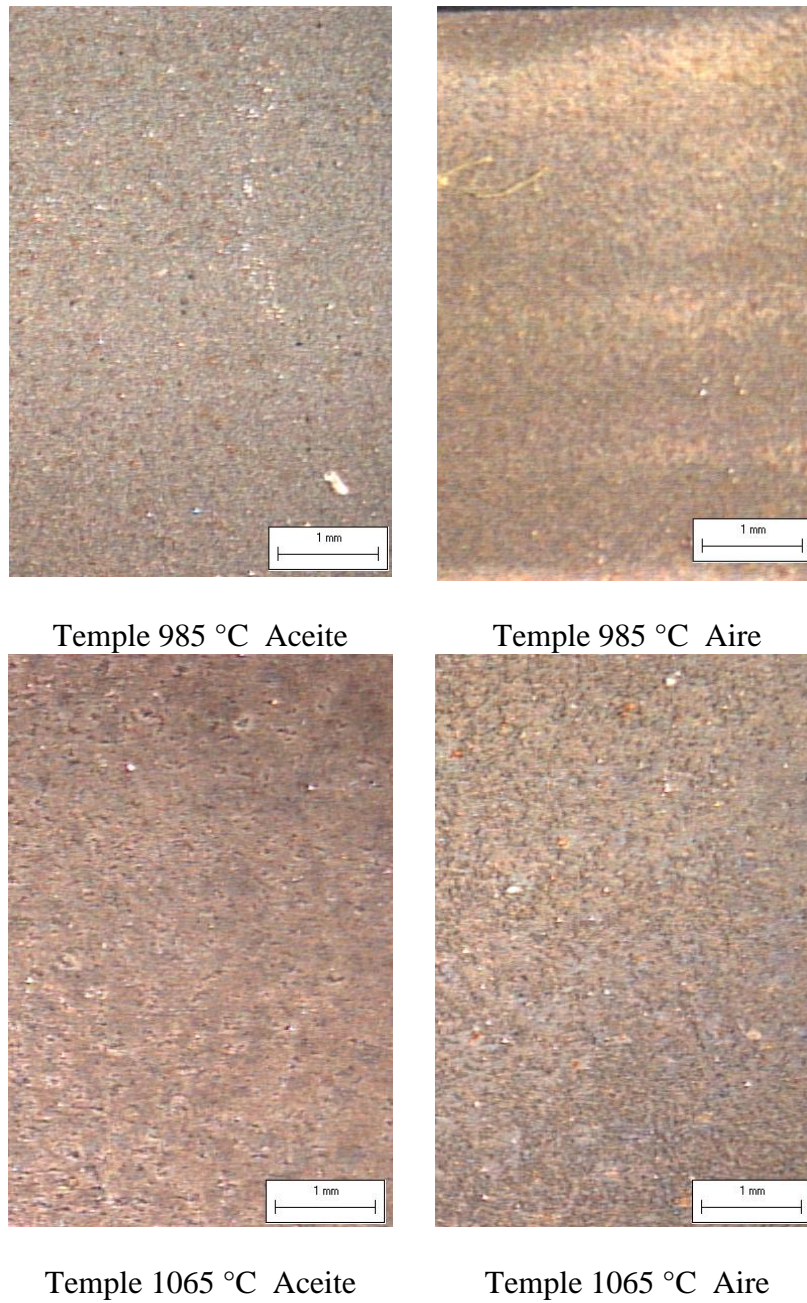


Figura 4.24: Comparación de las superficies corroídas de las probetas templadas (3 X).

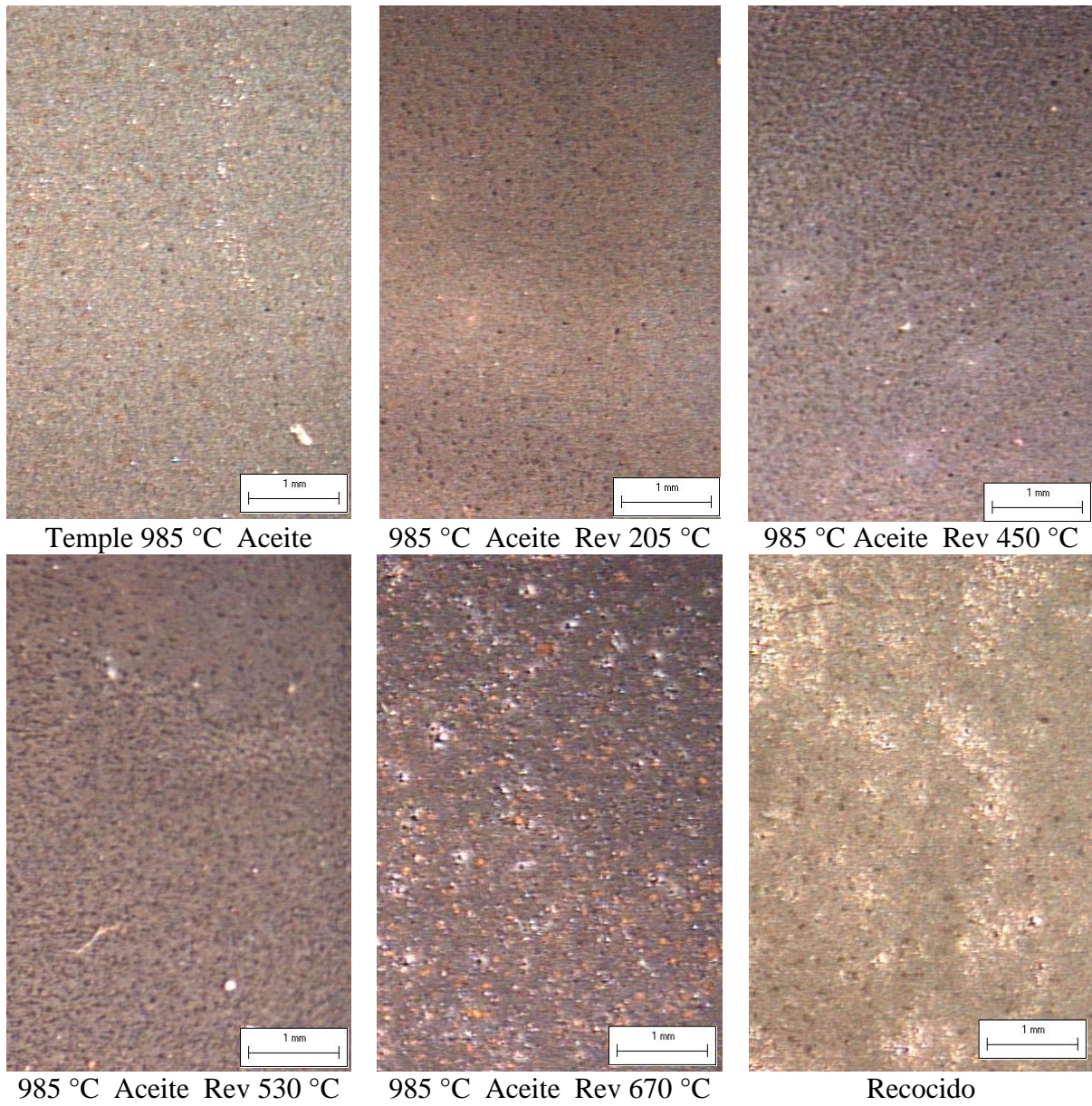


Figura 4.25: Comparación de las superficies corroídas de las probetas recocida, templada desde 985 °C enfriada en aceite y los respectivos revenidos (3 X).

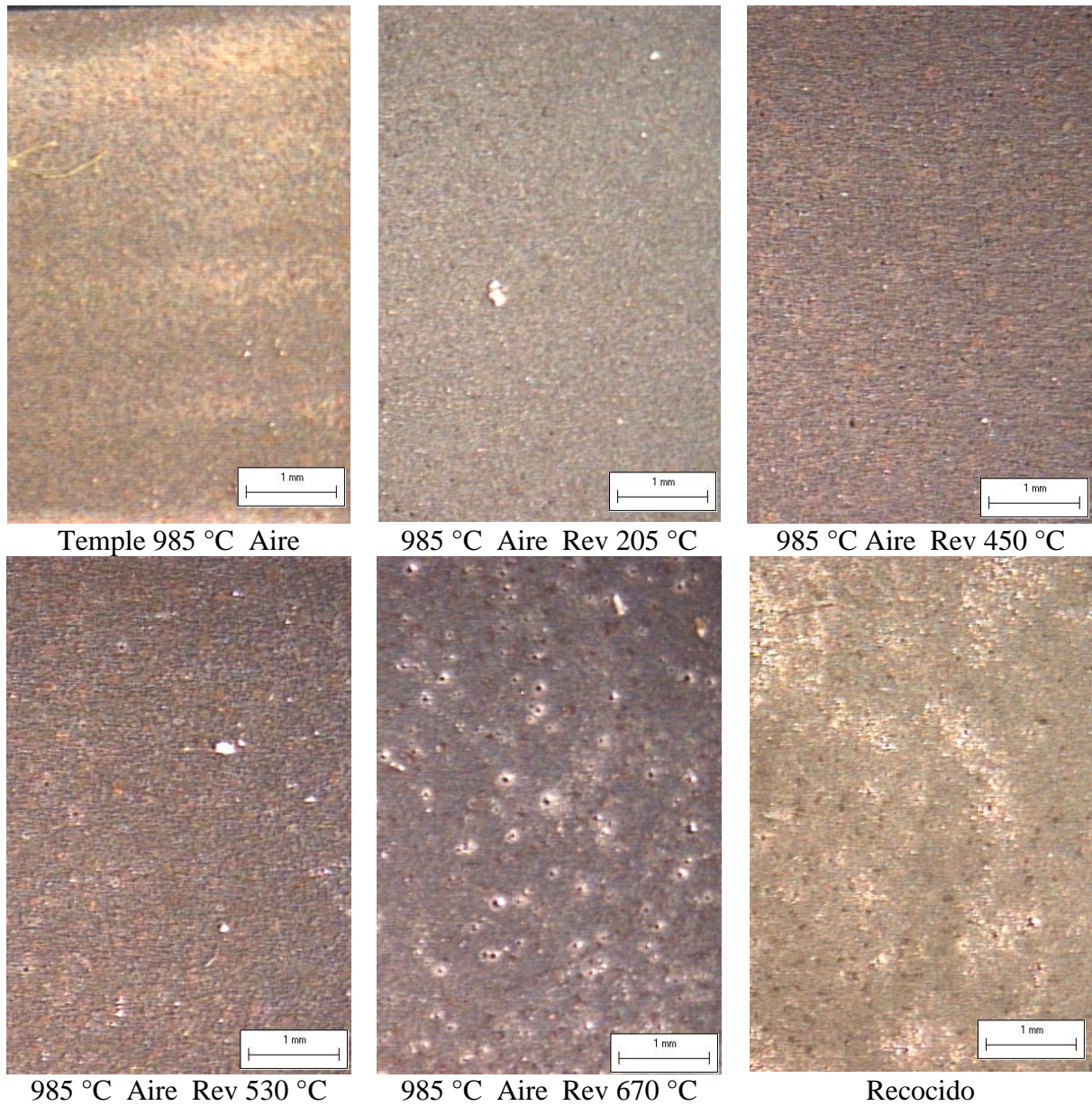


Figura 4.26: Comparación de las superficies corroídas de las probetas recocida, templada desde 985 °C enfriada en aire y los respectivos revenidos (3 X).

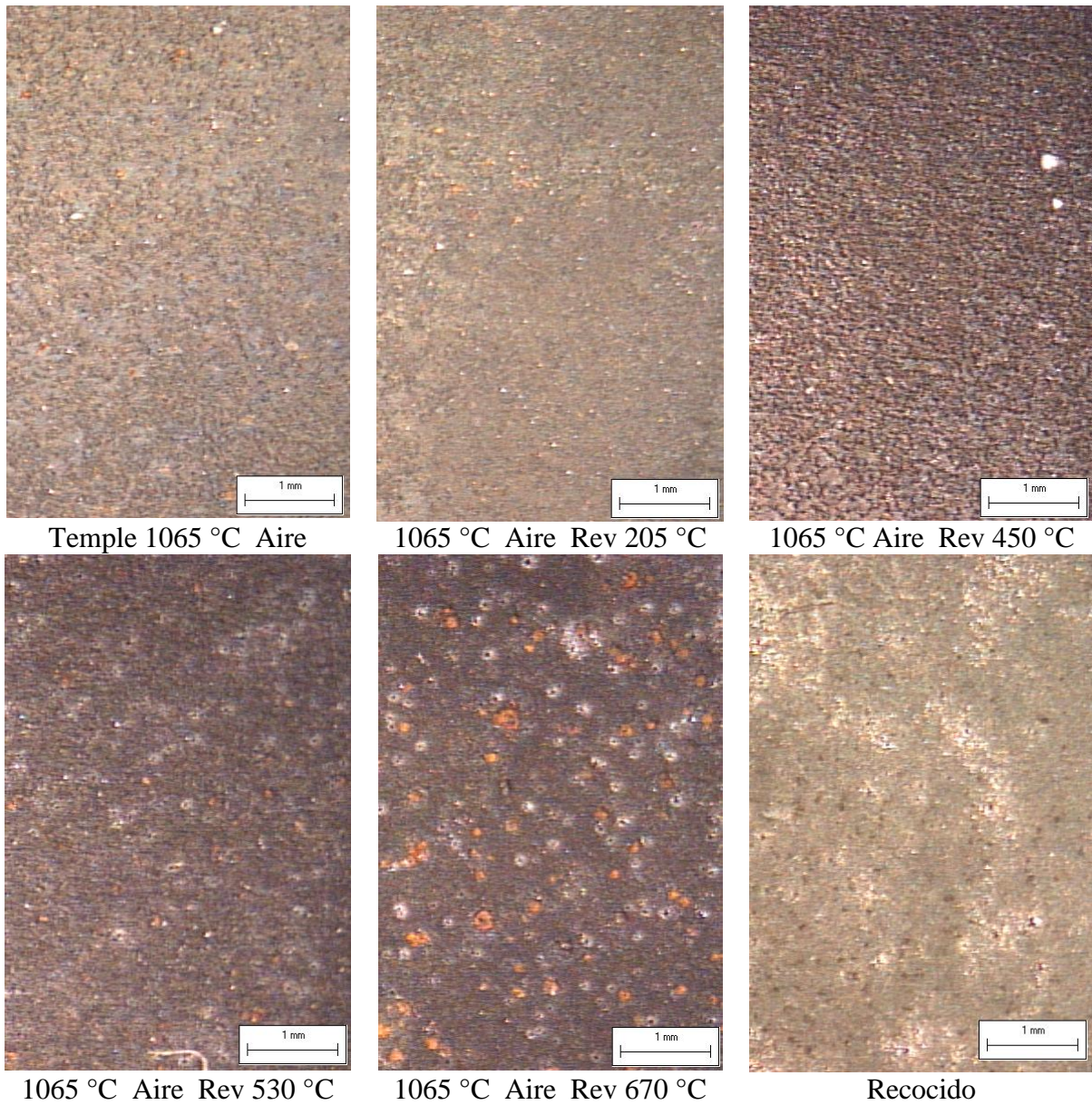


Figura 4.27: Comparación de las superficies corroídas de las probetas recocida, templada desde 1065 °C enfriada en aire y los respectivos revenidos (3 X).

La comparación de las imágenes mostradas en las Figuras 4.25, 4.26 y 4.27 permitió determinar que:

- Para todos los casos se verifica que la menor densidad de picaduras se encuentra en las probetas templadas y templadas y revenidas a 205 °C. Los resultados se aproximan a un nivel A 3 de densidad indicado por la carta de comparación.
- Para las tres condiciones de temple utilizadas con sus respectivos revenidos, se observa que la mayor densidad de picaduras se encuentra en los revenidos a 450 °C y 530 °C. Los resultados se aproximan a un nivel A 5 de densidad.
- Se aprecia que, en todos los revenidos a 670 °C, independientemente de las condiciones de temple, las picaduras poseen una densidad menor que en los revenidos a 450 °C y 530 °C pero su área es mucho mayor. La densidad tiende al nivel A 4.
- A medida que aumenta la temperatura de revenido se incrementa el área de las picaduras.
- La densidad de picaduras del estado recocido se encuentra en un estado intermedio entre las probetas revenidas a 205 °C y las revenidas a 450 °C. La densidad se ubica en un nivel entre A 3 y A 4.
- El comportamiento a la corrosión de las superficies templadas y revenidas es similar (densidades de picado y superficies comparables) para las mismas temperaturas de revenido independientemente de las temperaturas de austenización y el medio de temple empleado.

El análisis comparativo de las imágenes no ha permitido determinar con exactitud el área de las picaduras. Es decir, tal como establece la norma es necesario emplear más de un método para caracterizar la corrosión en cuanto a la superficie y profundidad de las mismas. Por ello se han seccionado las probetas y se ha analizado metalográficamente los planos más importantes de las mismas.

4.4.2 Pérdida de masa por unidad de área.

En la Figura 4.28 se muestran las curvas de variación de la pérdida de masa por unidad de área en función de las temperaturas de austenización y de revenido. Los valores empleados para la construcción de las curvas son los consignados en el Apéndice A. La línea de pérdida de masa correspondiente al estado recocido se agregó para hacer la comparación de los distintos revenidos.

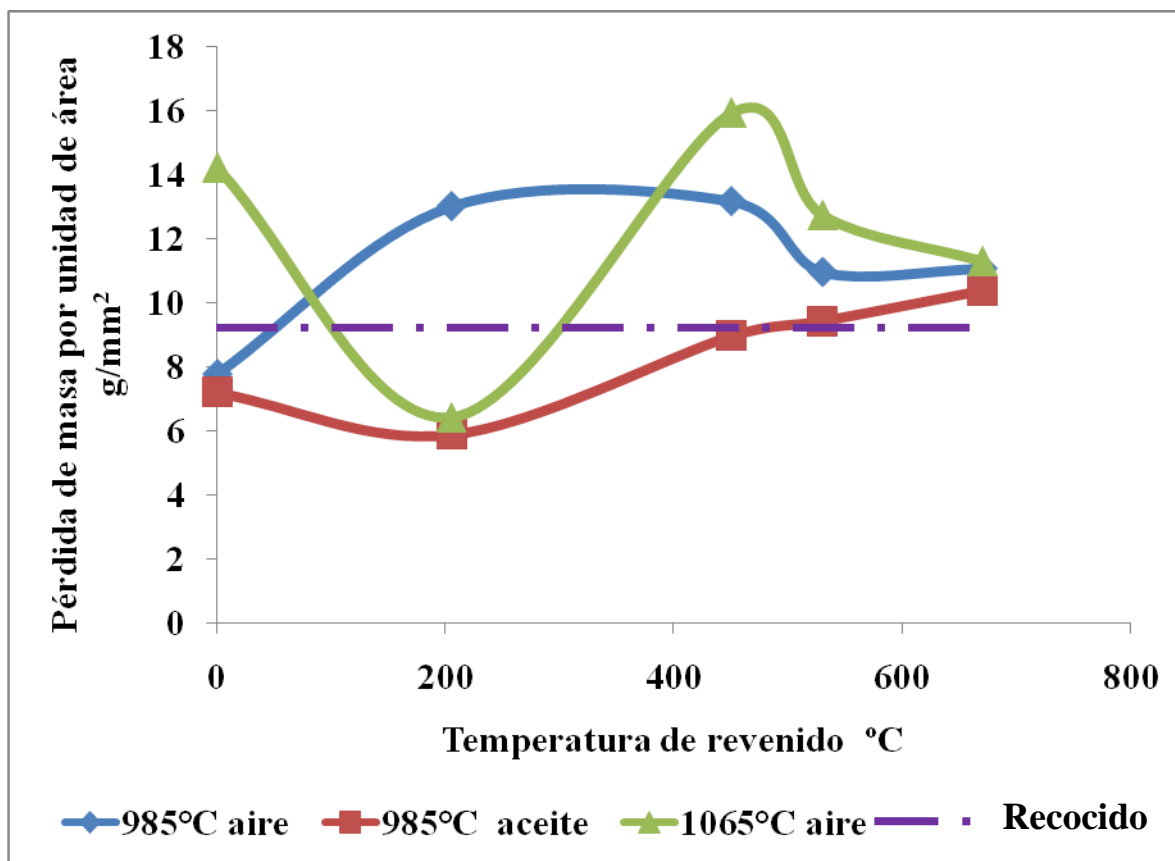


Figura 4.28: Pérdida de masa por unidad de área en función de las temperaturas de austenización y de revenido. La línea punteada indica el valor obtenido para el recocido.

Del análisis de la Figura 4.28 se observa lo siguiente:

- El mejor comportamiento a la corrosión se obtuvo para el temple a 985 °C enfriado en aceite y sus respectivos revenidos. La menor pérdida de masa se verifica en el revenido a 205 °C. Se obtiene un valor similar reviniendo a esta temperatura las probetas templadas desde 1065 °C en aire.
- Todos los revenidos a 670°C tienen una pérdida de masa similar.

4.4.3 Factor de picado.

En la Figura 4.29 se muestran las máximas profundidades de picadura y en la Figura 4.30 la variación del factor de picado, ambas en función de las temperaturas de austenización y de revenido. Ambas curvas fueron determinadas con los valores medidos y calculados consignados en el Apéndice A. Las profundidades detectadas no superan el nivel C 1 de la carta de comparación de la norma ASTM G 46, siendo nulo en algunas caras analizadas. Las líneas de máxima profundidad de picadura y factor de picado correspondientes al estado recocido se agregaron para efectuar la comparación de los distintos revenidos.

El análisis de las Figuras 4.29 y 4.30 permite afirmar que:

- Existe una estrecha correlación entre máxima profundidad de picadura y factor de picado.
- Para todas las probetas templadas y revenidas desde 985 °C en aire el factor de picado es el menor, siendo el mínimo para un revenido a 450 °C. Sin embargo el valor de dicho factor se eleva para los revenidos a 530 °C y 670 °C. Para estos revenidos el comportamiento es similar para las probetas templadas y revenidas a 985 °C en aceite y 1065 °C en aire.

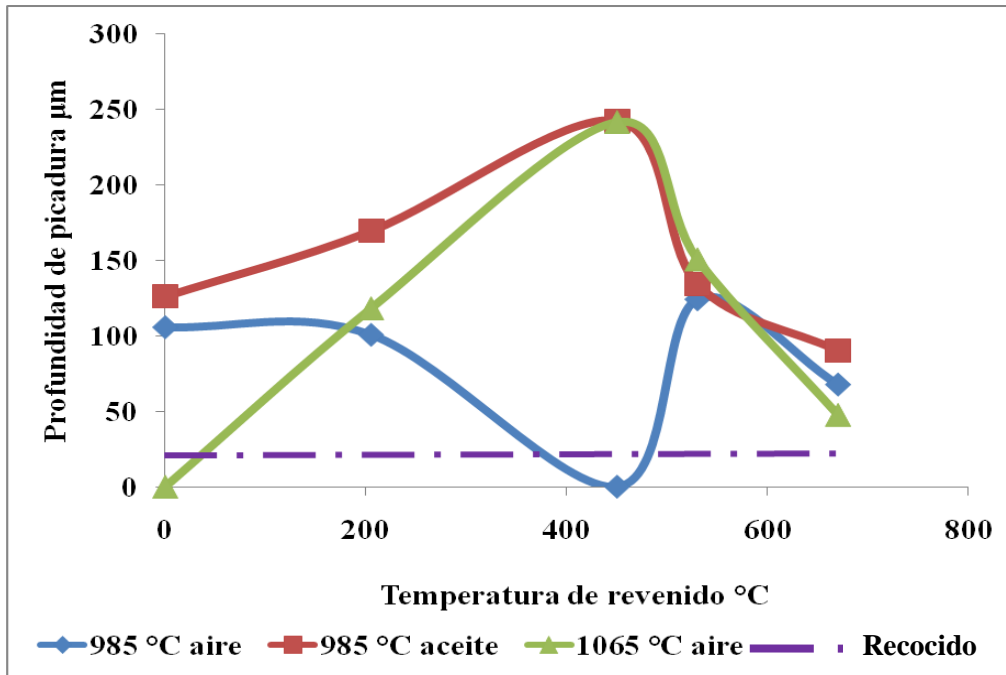


Figura 4.29: Variación de la máxima profundidad de picadura en función de la temperatura de austenización y de revenido. La línea punteada indica el valor obtenido para el recocido.

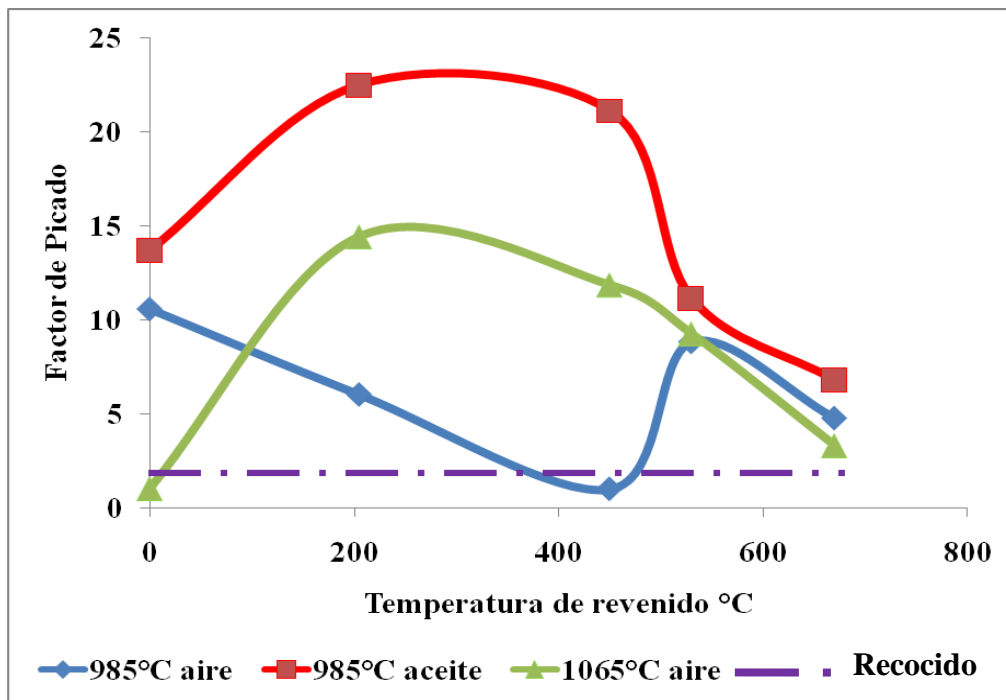


Figura 4.30: Variación del factor de picado en función de la temperatura de austenización y de revenido. La línea punteada indica el valor obtenido para el recocido.

- A la estructura recocida le corresponde una profundidad de picado y un factor de picado que son semejantes a los correspondientes a los mínimos de las estructuras analizadas.
- Con el objeto de visualizar la estrecha correlación entre la máxima profundidad de picadura y el factor de picado se han graficado las relaciones entre dichas variables para cada serie. Las mismas se muestran en la Figura 4.31. El análisis de la misma muestra que la interdependencia de dichas variables tiende a ser lineal incrementándose el factor de picado a medida que aumenta la profundidad de la picadura. Sin embargo el crecimiento del factor de picado con la profundidad de la picadura es máximo para las probetas templadas en aceite desde 985 °C y decrece para las templadas a 985 °C enfriadas en aire, siendo mínimo para las probetas templadas en aire desde 1065 °C.

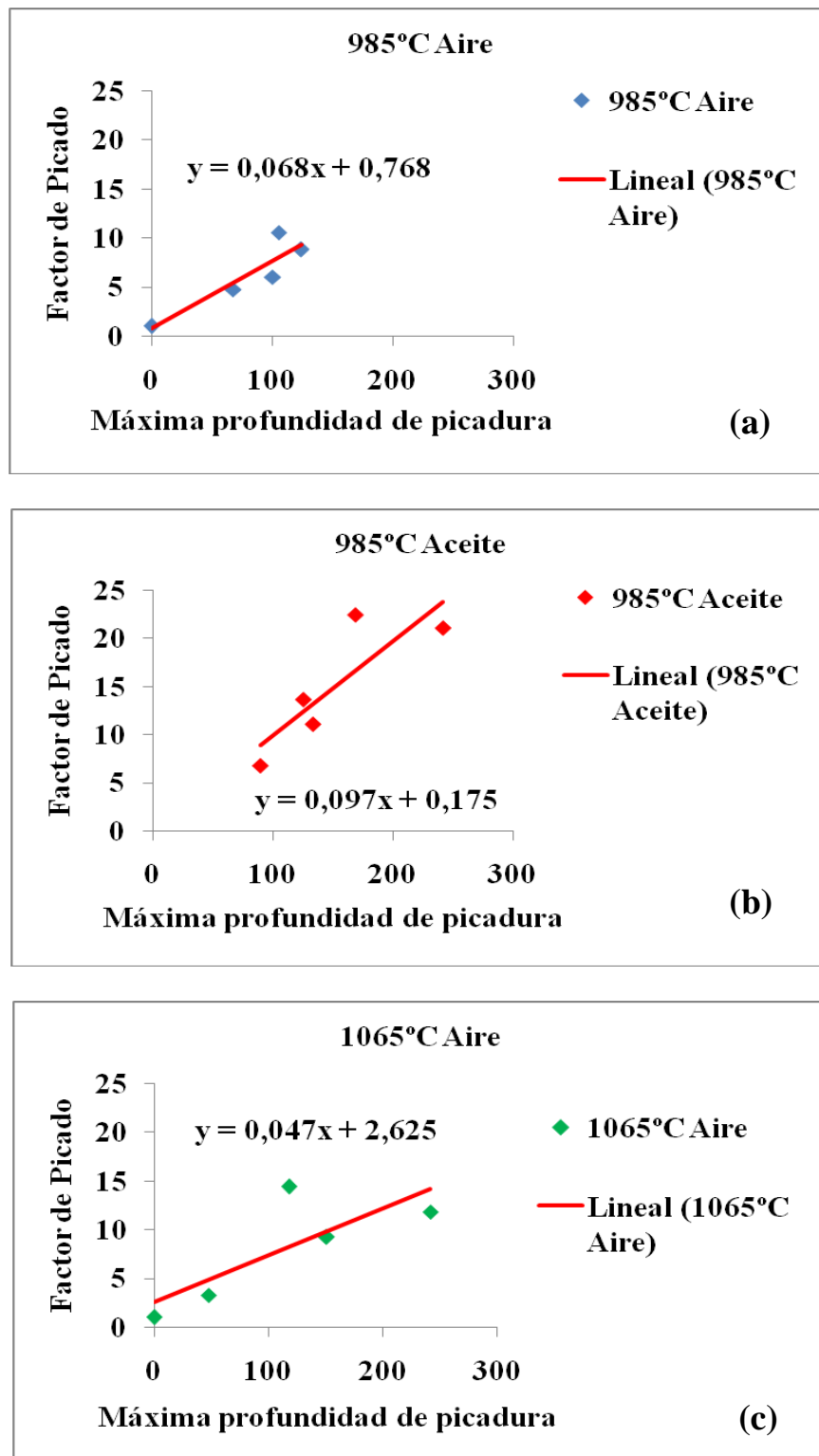


Figura 4.31: Relación entre la máxima profundidad de picadura y el factor de picado para las tres condiciones de temple: (a) 985 °C aire, (b) 985 °C aceite, (c) 1065 °C aire.

4.4.4 Análisis de las superficies de corrosión.

4.4.4.1 Estructuras templadas.

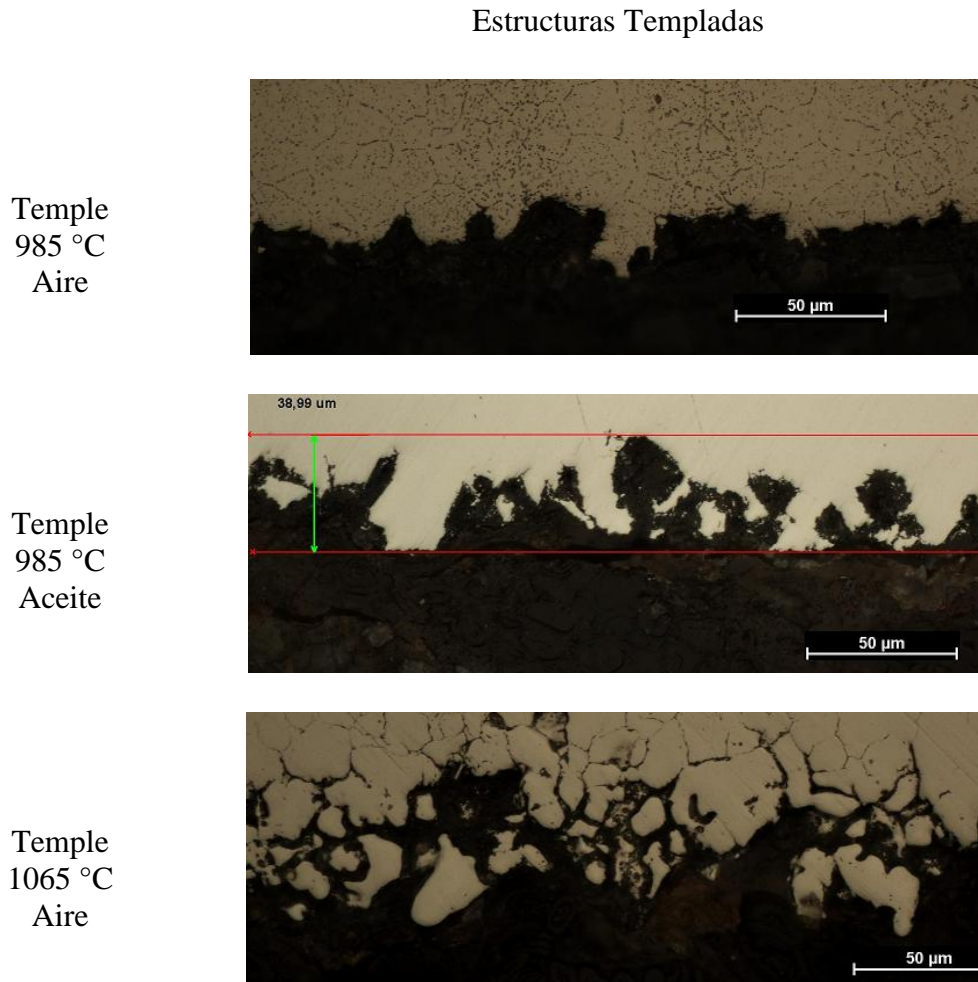


Figura 4.32: Comparación de las superficies de corrosión de las estructuras templadas (500 X).

Del análisis de las metalografías de la figura 4.32 se observa que:

- El avance de la corrosión intergranular es más marcado y más profundo en la estructura templada desde 1065 °C en aire. Para esta condición se produce la mayor pérdida de masa de esta serie.
- En las estructuras templadas desde 985 °C en aire y aceite el avance es menos profundo y menos marcado, en coincidencia con la menor pérdida de masa.

- En estos dos casos, si bien las profundidades de picado son similares, las picaduras en la estructura templada en aceite desde 985 °C son más definidas, siendo mayormente de formas elípticas y subsuperficiales. Las picaduras de la estructura templada en aire desde 985 °C son mayormente elípticas y anchas [46].

4.4.4.2 Estructuras templadas y revenidas a 205 °C

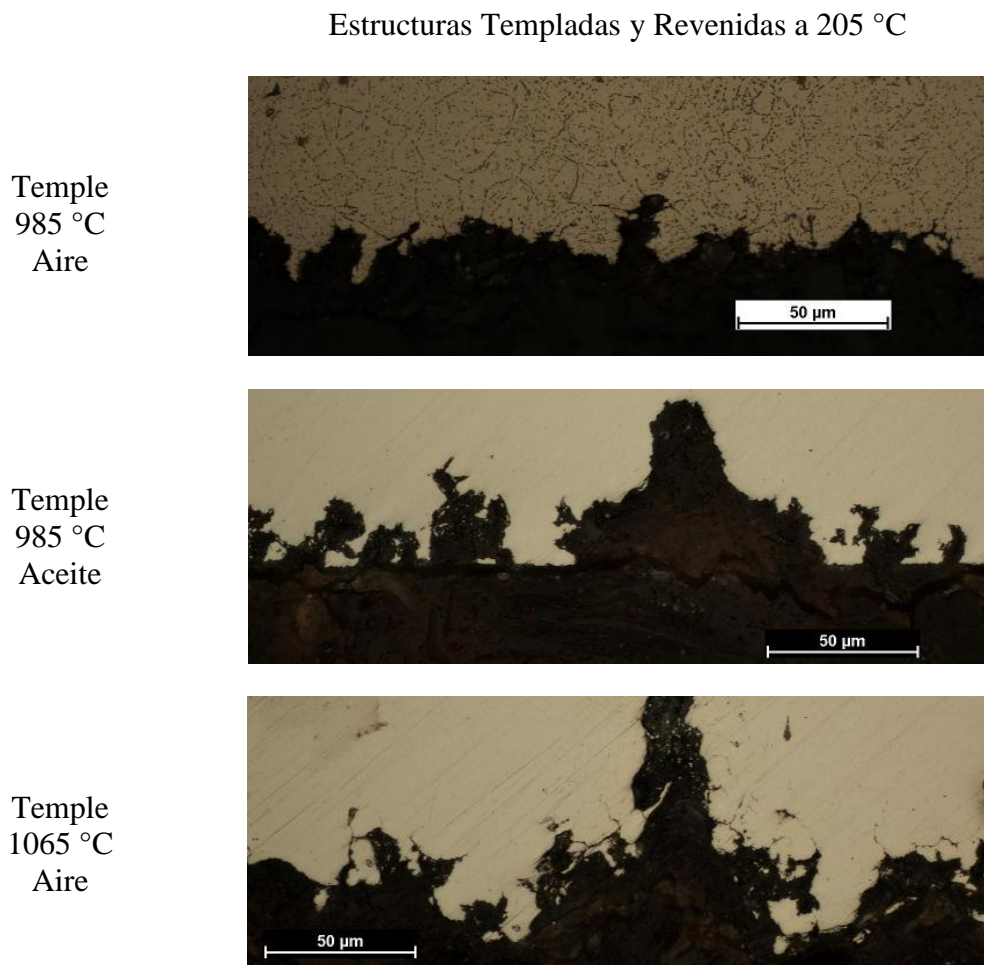


Figura 4.33: Comparación de las superficies de corrosión de las estructuras templadas y revenidas a 205 °C (500 X).

Del análisis de las metalografías de la figura 4.33 se observa que:

- El perfil de la superficie menos deteriorada corresponde a la estructura templada en aire desde 985 °C, aunque en este caso se produce la mayor pérdida de masa.
- El mayor avance de la corrosión intergranular se verifica en la estructura templada en aire desde 1065 °C, sin embargo en este caso la pérdida de masa es mínima coincidiendo con la de la estructura templada desde 985 °C enfriada en aceite (Figura 4.33)

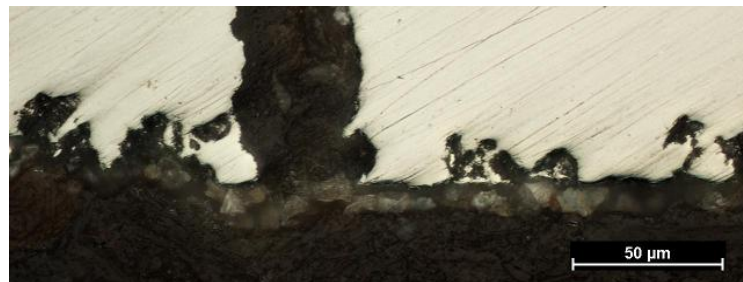
4.4.4.3 Estructuras templadas y revenidas a 450 °C

Estructuras Templadas y revenidas a 450 °C

Temple
985 °C
Aire



Temple
985 °C
Aceite



Temple
1065 °C
Aire



Figura 4.34: Comparación de las superficies de corrosión de las estructuras templadas y revenidas a 450 °C (500 X).

De la observación de la figura 4.34 se puede establecer que el comportamiento es similar al de las estructuras templadas, donde el mayor deterioro superficial y la mayor pérdida de masa se verifica para la estructura templada en aire desde 1065 °C.

4.4.4.4 Estructuras templadas y revenidas a 530 °C

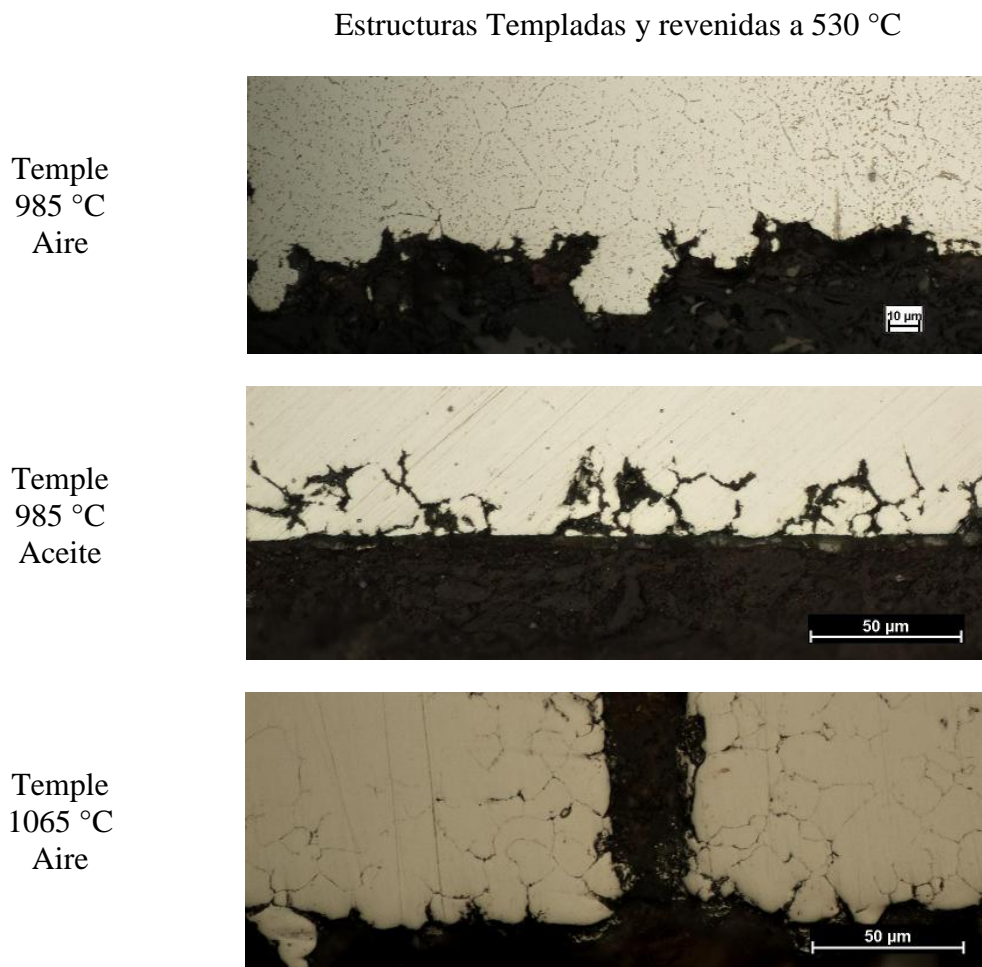


Figura 4.35: Comparación de las superficies de corrosión de las estructuras templadas y revenidas a 530 °C (500 X).

De la figura 4.35 se observa que:

- El avance de la corrosión intergranular es más extenso en la probeta templada desde 1065 °C en aire en correspondencia con la mayor pérdida de masa.

- Si bien el avance de la corrosión intergranular en la estructura templada en aceite desde 985 °C y revenida a 530 °C es menos profundo que el de la estructura templada desde 1065 °C y revenida a la misma temperatura, el primero es más intenso.
- En las estructuras templadas desde 985 °C en aire y revenida a 530 °C se mantiene la misma morfología de los casos anteriores.

4.4.4.5 Estructuras templadas y revenidas a 670 °C

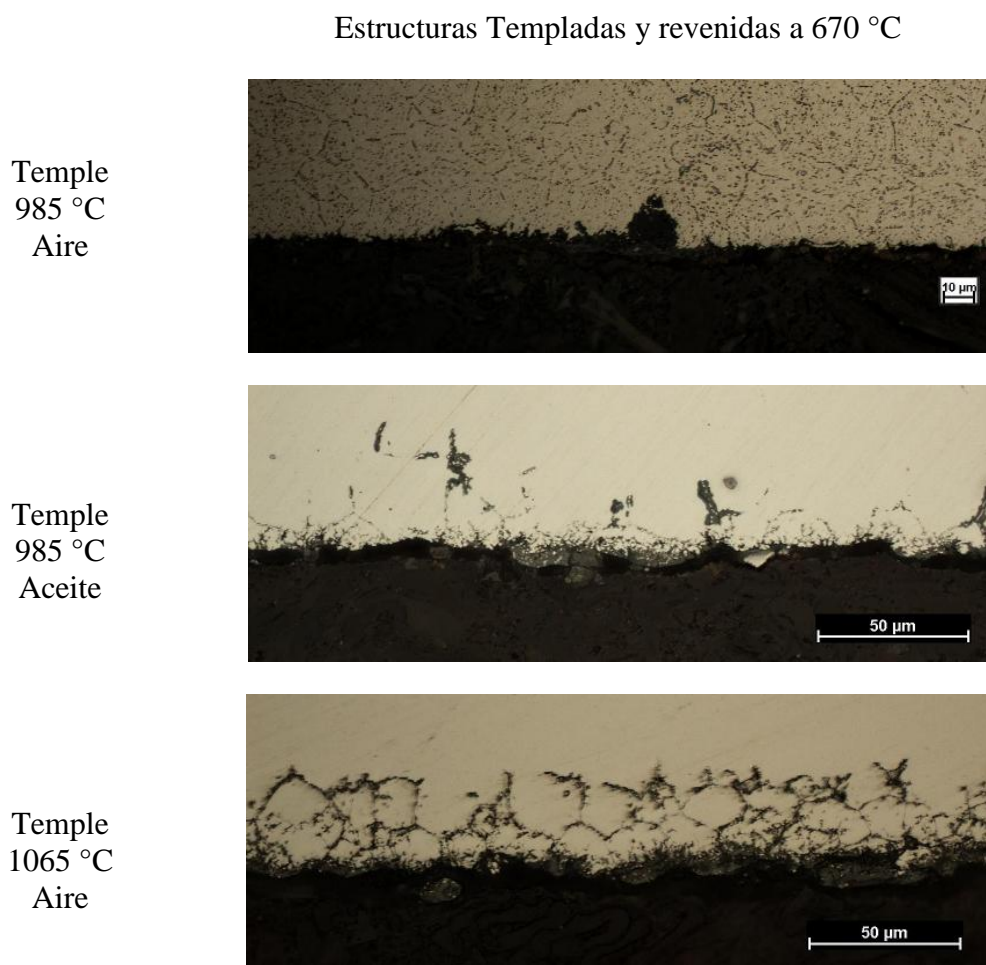


Figura 4.36: Comparación de las superficies de corrosión de las estructuras templadas y revenidas a 670°C (500 X).

Del análisis de las metalografías de la figura 4.36 se observa que:

- El avance de la corrosión intergranular es más marcado y más profundo en la estructura templada desde 1065 °C en aire.
- En los otros dos casos, los avances de la corrosión intergranular son similares y menores que el anterior.
- Las profundidades del perfil deteriorado de las superficies resultantes del proceso de corrosión son las menores de todos los temple y temple y revenidos analizados.
- Los valores de pérdida de masa son similares para las tres condiciones de temple.

Estructura Recocida



Figura 4.37: Superficie de corrosión de la estructura recocida (500 X).

Como se muestra en la Figura 4.37 la estructura recocida muestra una superficie con una pequeña profundidad de perfil de deterioro, sin presencia de corrosión intergranular, similar a la estructura templada en aire desde 985 °C y revenida a 670 °C. Sin embargo para la estructura recocida la pérdida de masa no es la mínima.

4.4.5 Análisis de las picaduras encontradas.

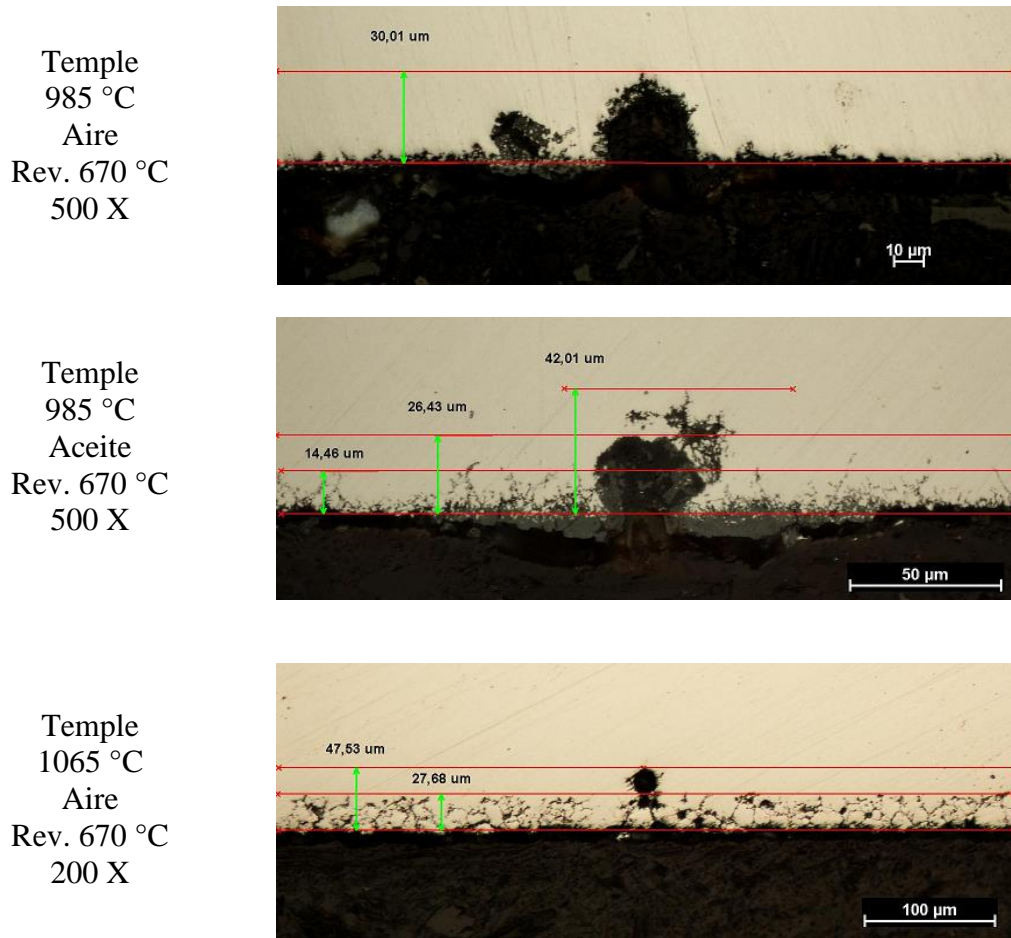


Figura 4.38: Comparación de las picaduras de corrosión de las estructuras templadas y revenidas a 670 °C.

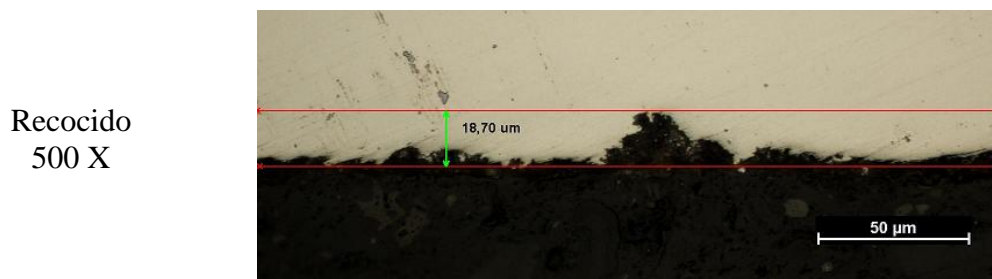
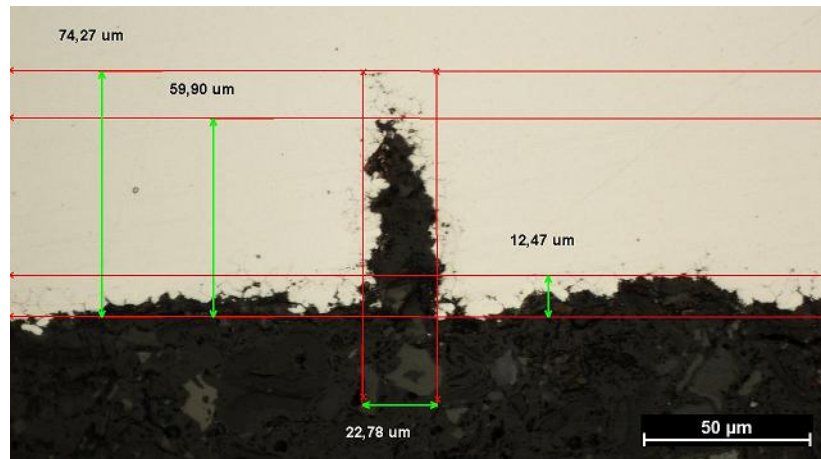


Figura 4.39: Picaduras de corrosión de la estructura recocida (500 X).

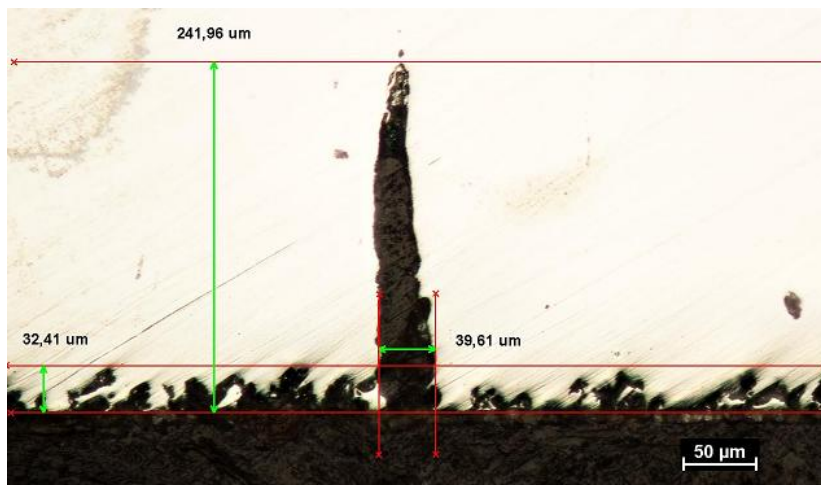
De los análisis de las figuras 4.38 y 4.39 se infiere lo siguiente:

- En el caso de las estructuras austenizadas a 1065 °C y a 985 °C sean estas últimas enfriadas en aire o en aceite, revenidas a 670 °C, se observa que la morfología de las picaduras se encuadran en las de tipo elíptica, anchas y de poca profundidad (inferiores a 40 µm) y son similares a las que ocurren en la estructura recocida (Figura 4.39) [46].
- Para el resto de los tratamientos térmicos, o sea, estructuras solamente templadas y templadas y revenidas a 205 °C, 450 °C y 530 °C, las picaduras son de forma estrecha y profunda (la máxima llega a medir 241,96 µm), tal como se observa en la Figura 4.40. Además, en el contorno de las picaduras existe corrosión intergranular (Figura 4.41).
- En las condiciones de este ensayo el temple desde 1065 °C aumenta la susceptibilidad a la corrosión intergranular.
- El análisis metalográfico de las secciones de las probetas ha permitido determinar que tanto el área de las picaduras como la profundidad de las mismas (Escala B y C de la carta de ASTM G 46) son inferiores a los valores mínimos de esas escalas.

Temple
985 °C
Aire
Rev. 530 °C
500 X



Temple
985 °C
Aceite
Rev. 450 °C
200 X



Temple
1065 °C
Aire
Rev. 530 °C
200 X

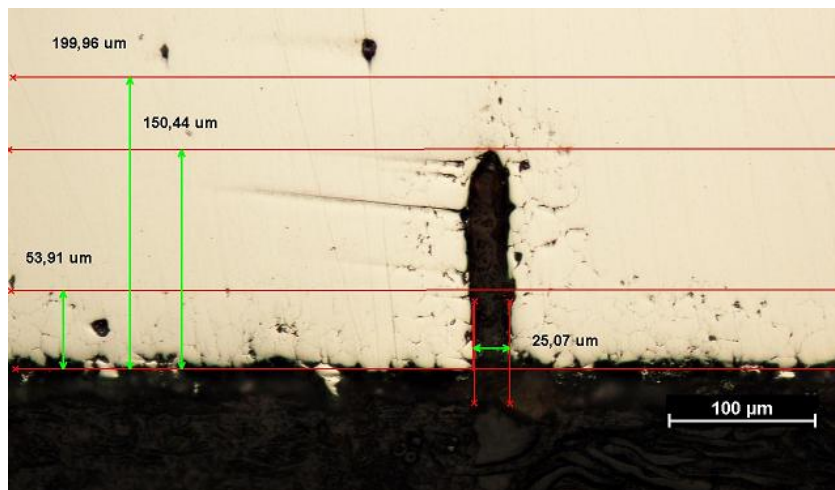
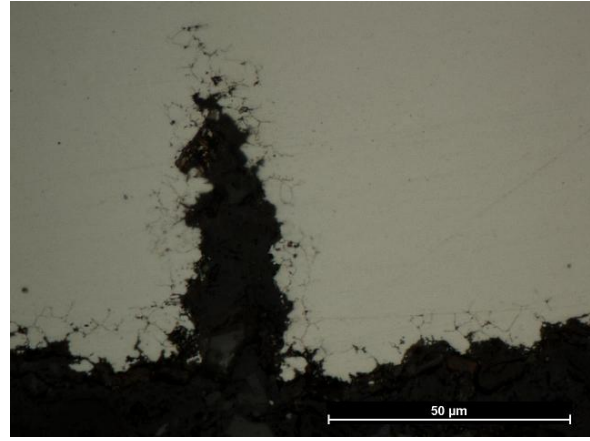


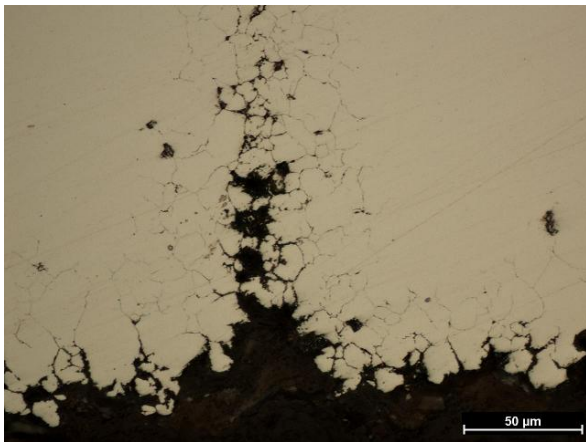
Figura 4.40: Comparación de las picaduras de corrosión de las estructuras templadas y revenidas.



985 °C aire, revenido 530 °C 1000 X



985 °C aire, revenido 530 °C 1000 X



1065 °C aire, revenido 450 °C 500 X



1065 °C aire, revenido 530 °C 500 X

Figura 4.41: Presencia de corrosión intergranular junto a las picaduras de corrosión.

5. IDENTIFICACIÓN DE PRECIPITADOS

5.1 RÉPLICAS EXTRACTIVAS

Dado que la técnica de réplicas extractivas es bastante laboriosa y que insume mucho tiempo para su realización, para la ejecución de estos ensayos se tomaron 3 probetas cada una con diferentes tratamientos térmicos que poseen marcadas diferencias en cuanto a estructuras y propiedades mecánicas.

De esta manera se seleccionaron:

- a) Una probeta en estado recocido (material de partida), que posee estructura ferrítica con un disperso de carburos, los cuales son los de mayor tamaño encontrados en las microestructuras analizadas. Según la bibliografía consultada para este tratamiento el carburo predominante es del tipo $M_{23}C_6$ [10, 15].
- b) Una probeta templada sin revenir, austenizada a 985 °C (la menor temperatura de austenización y por lo tanto la de menor disolución de carburos) y enfriada en aceite, la cual posee una menor densidad de carburos y el menor tamaño de los mismos. A estas temperaturas espera encontrarse como predominante el carburo $M_{23}C_6$ [10, 15].
- c) Una probeta austenizada a 985 °C, enfriada en aceite y revenida a 530 °C, o sea en el intervalo de fragilización y que, por los rangos de estabilidad de carburos, habría coexistencia de los carburos tipo $M_{23}C_6$ y M_7C_3 [10, 15].

Las probetas fueron atacadas con reactivo Kalling N° 1, durante 5 minutos y posteriormente se les realizó el depósito de carbono amorfo por evaporación en la Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA).

Posteriormente se pintaron con esmalte las caras que no poseían film de carbono, y se trazó, mediante bisturí una cuadrícula de aproximadamente 2 mm de lado, sobre las caras a ensayar.

Las probetas se sumergieron en reactivo Kalling N °2, en una cápsula de Petry, por 16 horas, a partir de lo cual comenzaron a desprenderse las láminas de carbono amorfo con los precipitados en su superficie las cuales fueron extraídas (Figuras 5.1 y 5.2).



Figura 5.1: Réplicas extractivas

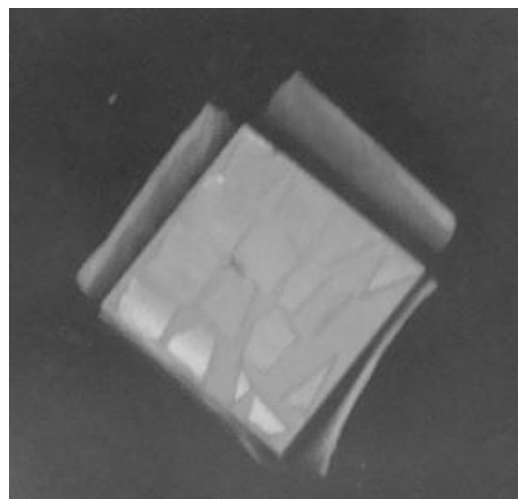


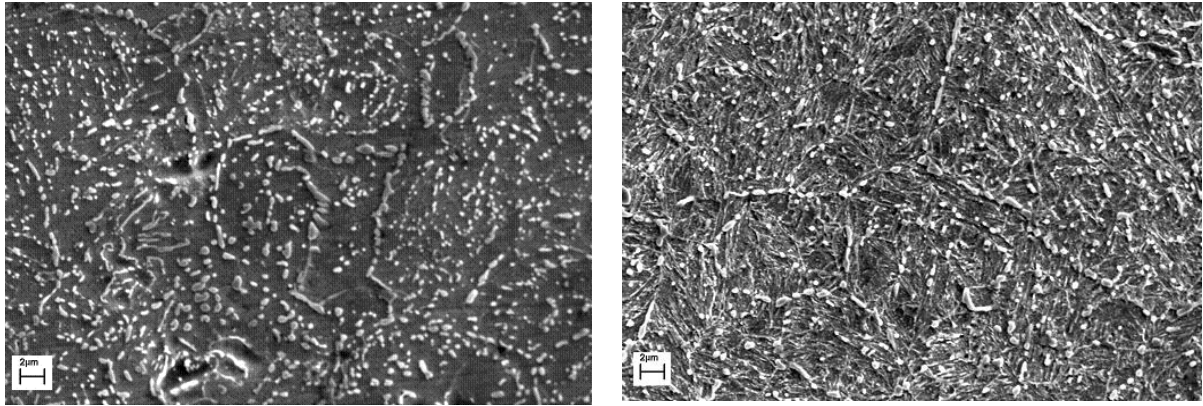
Figura 5.2: Réplicas extractivas

Las muestras resultantes fueron analizadas con los microscopios electrónicos de barrido (SEM) y de transmisión (TEM) para caracterizar los precipitados por tamaño, forma y sitios de nucleación (morfología), realizar análisis químicos semicuantitativos (Técnica EDS del SEM) y obtener patrones de difracción (Difracción de área selecta en el TEM) para poder identificar de la forma más aproximada posible el tipo de carburos presentes en las muestras.

Debido a la imposibilidad de poder realizar todos los análisis en un solo microscopio y, por lo tanto, de obtener el patrón de difracción y el análisis químico de un mismo precipitado,

se ha optado por clasificar los tipos de precipitados por su morfología, luego realizar los ensayos en los distintos microscopios sobre precipitados de morfologías similares.

Así tenemos, bastones concatenados en el borde decorado de los granos de austenita previos, y glóbulos y bastoncitos en el seno de los granos de martensita o ferrita (Figura 5.3).



(a) Estructura Recocida 6500 X

(b) Estructura Templada 6500 X

Figura 5.3: Carburos en borde de grano de austenita previa y en el seno de los granos de ferrita (Estructura recocida) y de la martensita (Estructura templada).

Para efectuar las comparaciones de los análisis químicos semicuantitativos de los precipitados analizados, con los de los carburos característicos de esta aleación, se realizó el cálculo estequiométrico de estos últimos para las distintas sustituciones de átomos de cromo por los de hierro enumeradas en el Capítulo I (Introducción).

5.1.1 Variación del porcentaje de cromo.

Como cada carburo admite sustitución de los átomos de cromo por los de hierro en distinta proporción (ver Capítulo I Introducción, Segundas Fases, Carburos), se efectuó el cálculo de la variación del porcentaje de cromo en función de la mencionada sustitución. La

variación obtenida fue utilizada para la identificación de los carburos por comparación con los análisis de energía dispersiva (EDS) en el SEM.

- **Para el carburo M_7C_3 .**

$$\begin{aligned} \text{Peso del carbono para cualquier sustitución: } & 3 \times 12,01[\text{g/mol}] = \\ & = 36,03 [\text{g/mol}] \end{aligned}$$

$$\text{Peso Total: Peso C} + \text{Peso Cr} + \text{Peso Fe}$$

$$\text{Peso Total: } (3 \times 12,01) + [(7 \times 52,10) \times (1 - S)] + [7 \times 55,85 \times S]$$

Donde S es la fracción del peso del cromo sustituido por el hierro.

$$\text{Peso Total: } 36,03 + [(364,70) \times (1 - S)] + [390,95 \times S]$$

$$\% \text{ de Cr: } (\text{Peso Cr} / \text{Peso Total}) \times 100$$

- **Para el carburo $M_{23}C_6$.**

$$\begin{aligned} \text{Peso del carbono para cualquier sustitución: } & 6 \times 12,01[\text{g/mol}] = \\ & = 72,06 [\text{g/mol}] \end{aligned}$$

$$\text{Peso Total: Peso C} + \text{Peso Cr} + \text{Peso Fe}$$

$$\text{Peso Total: } (6 \times 12,01) + [(23 \times 52,10) \times (1 - S)] + [23 \times 55,85 \times S]$$

Donde S es la fracción del peso de cromo sustituido por el hierro.

$$\text{Peso Total: } 72,06 + [(1198,30) \times (1 - S)] + [1284,55 \times S]$$

$$\% \text{ de Cr: } (\text{Peso Cr} / \text{Peso Total}) \times 100$$

Los resultados para cada uno de los carburos se ilustran en la Figura 5.4.

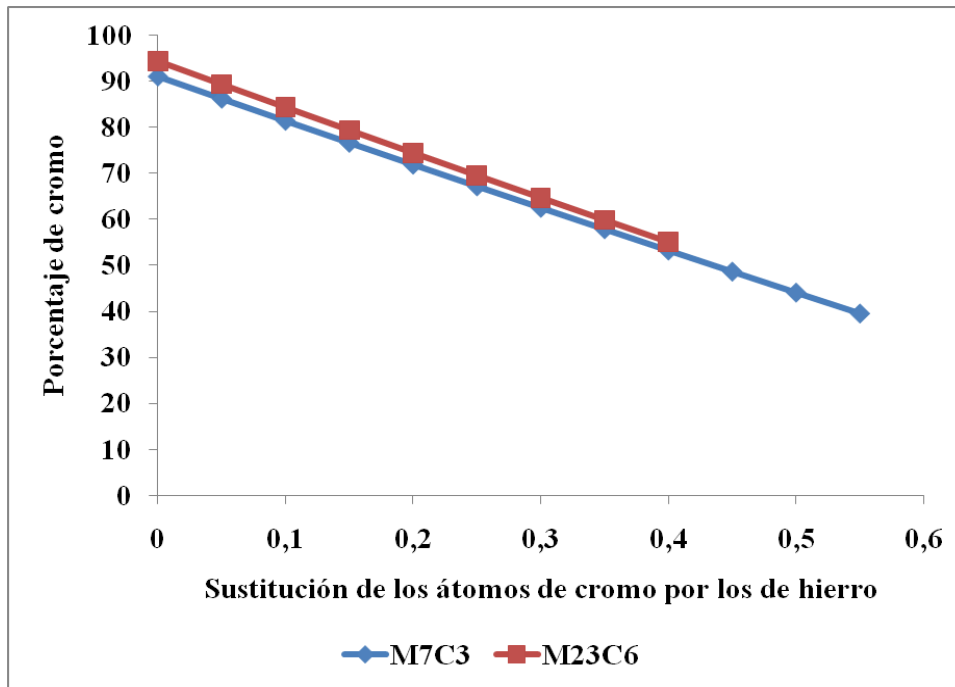


Figura 5.4: Variación del porcentaje de cromo en función de la sustitución de cromo por el hierro.

5.1.2 Variación del porcentaje de carbono.

Por efecto de la sustitución de los átomos de cromo por los de hierro en cada carburo se produce también una variación del porcentaje de carbono en función de esa sustitución.

- **Para el carburo M_7C_3 .**

Peso del carbono para cualquier sustitución: $3 \times 12,01 \text{ [g/mol]} =$

$= 36,03 \text{ [g/mol]}$

Peso total: $(3 \times 12,01) + [(7 \times 52,10) \times (1 - S)] + 7 \times 55,85 \times S$

Donde S es la fracción del peso de cromo sustituido por el hierro.

Peso total: $36,03 + [(364,70) \times (1 - S)] + 390,95 \times S$

% de C: $(\text{Peso C} / \text{Peso Total}) \times 100$

- **Para el carburo $M_{23}C_6$.**

Peso del carbono para cualquier sustitución: $6 \times 12,01$ [g/mol]

= 72,06 [g/mol]

Peso total: $(6 \times 12,01) + [(23 \times 52,10) \times (1 - S)] + 23 \times 55,85 \times S$

Donde S es la fracción del peso de cromo sustituido por el hierro.

Peso total: $72,06 + [(1198,30) \times (1 - S)] + 1284,55 \times S$

% de C: $(\text{Peso C} / \text{Peso Total}) \times 100$

Los resultados para cada uno de los carburos se ilustran en la Figura 5.5.

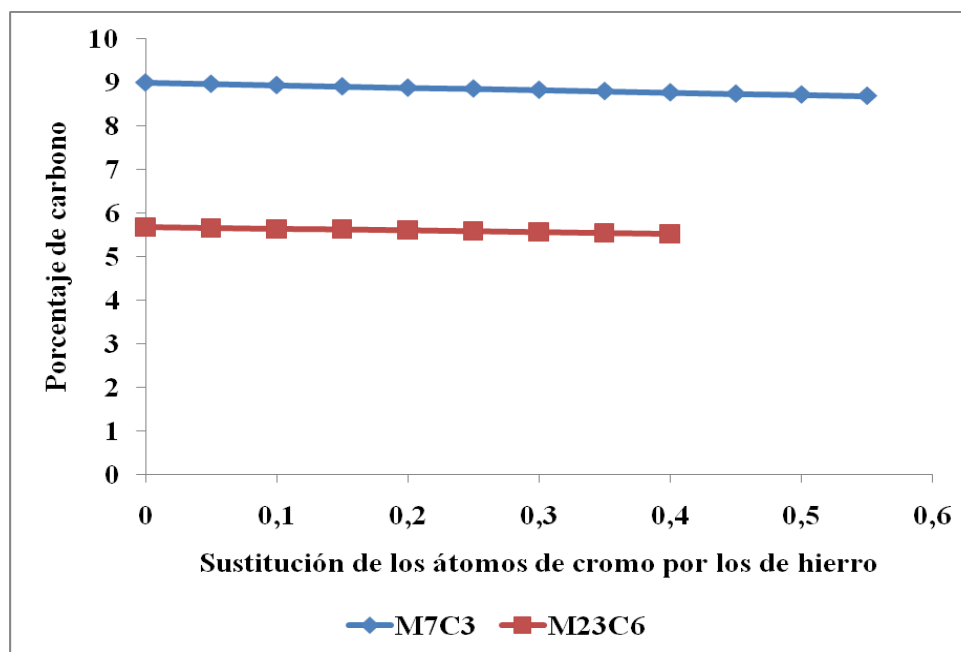


Figura 5.5: Variación del porcentaje de carbono en función de la sustitución de cromo por el hierro.

5.1.3 Análisis SEM

Para este análisis se seleccionaron las réplicas que se encontraban en el mejor estado.

La ventana del EDS es de $0,5 \times 0,5 \mu\text{m}$ y el tiempo de análisis es de 50 segundos.

5.1.3.1 Probeta Recocida

En la Tabla 5.3 se muestran los resultados obtenidos de los EDS de las partículas analizadas, en donde se observa que los análisis de los carburos R 4 y R 5 corresponden a composiciones muy similares a las del carburo $M_{23}C_6$, el cual debería ser el predominante a la temperatura del recocido subcrítico (760 °C). El bajo porcentaje de carbono obtenido se debe probablemente al tamaño de estos carburos que impide la influencia del film de carbono. Los análisis R 2, R 6 y R 7 muestran un nivel muy elevado de carbono lo que evidencia influencia del film soporte. Las mediciones R 1 y R 3 dan un contenido de carbono que podría encuadrarse del tipo M_7C_3 pero no así en el contenido de cromo, el cual estaría próximo a una sustitución del orden del 30 % en cualquiera de los dos carburos.

Por tal motivo los resultados de los análisis 1, 2, 3, 6 y 7 no son concluyentes para identificar el tipo de carburo presente.

Tabla 5.3: Resultados de los análisis EDS de los carburos de réplicas de probeta recocida (R)

Elemento	R 1	R 2	R 3	R 4	R 5	R 6	R 7
C	8,953	28,114	8,535	6,336	5,201	13,326	26,630
Cr	62,308	50,792	67,310	61,543	61,835	56,846	50,644
Fe	28,739	21,094	24,155	32,122	32,964	29,828	22,726

En la Figura 5.6 se ilustran los espectros EDS obtenidos, en los cuales pueden observarse, además de los picos correspondientes al hierro, cromo y carbono, característicos de los carburos presentes, picos de cobre, debidos al reactivo utilizado y la grilla soporte, de cloro, también provocado por el reactivo utilizado. Se puede apreciar cómo varía la altura del pico de carbono en función del tamaño de la partícula analizada; cuanto menor es el carburo,

mayor el pico de carbono debido a la influencia de la película depositada ex profeso para la extracción de las réplicas.

En la Figura 5.7 se presentan las imágenes obtenidas con el microscopio electrónico de barrido de una réplica extractiva de la probeta en estado recocido, mostrando en primer lugar una panorámica a 1000 X, donde se observan los precipitados extraídos y cuya morfología coincide con las estructuras de las probetas observadas en las metalografías (Ver Capítulo 4 Resultados Experimentales – Análisis Metalográfico).

Los análisis se realizaron sobre carburos del tipo glóbulo (R 2 y R 6), bastón en el seno de los granos (R 1 y R 7) y bastones en borde de grano (R 3, R 4 y R 5).

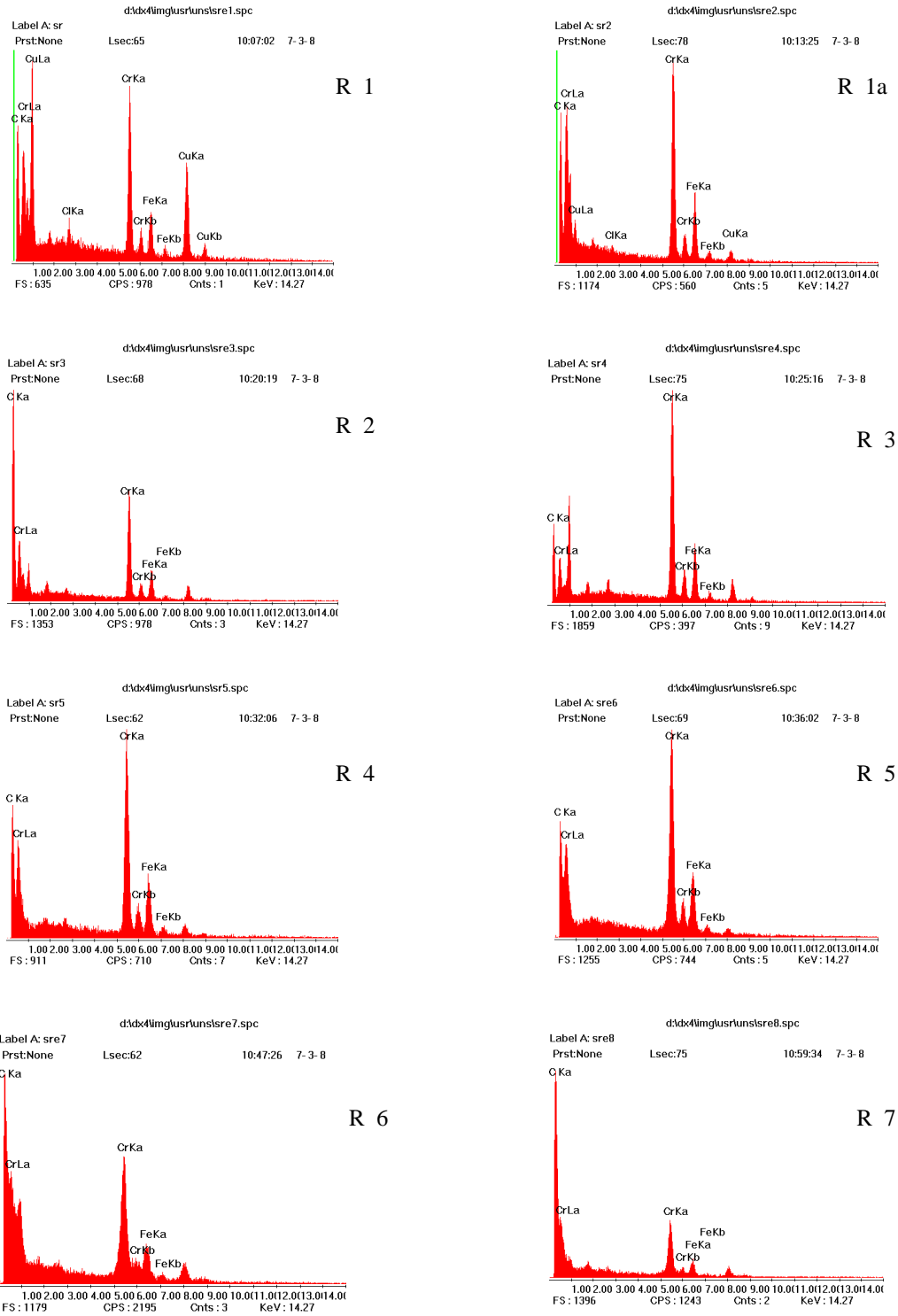
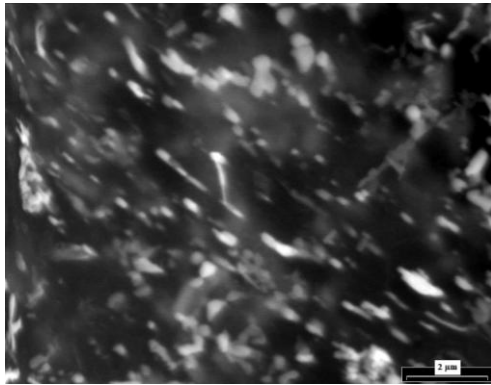
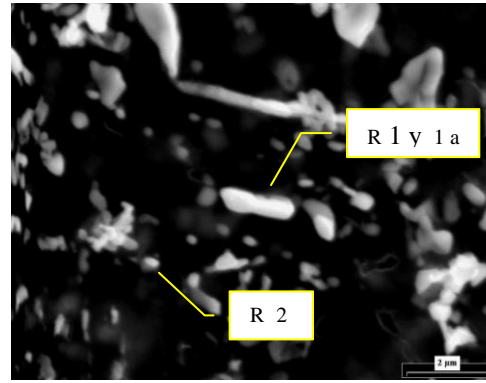
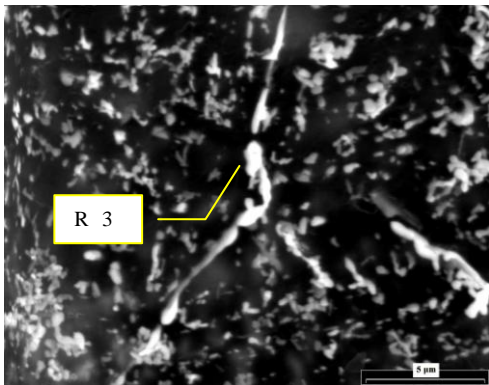


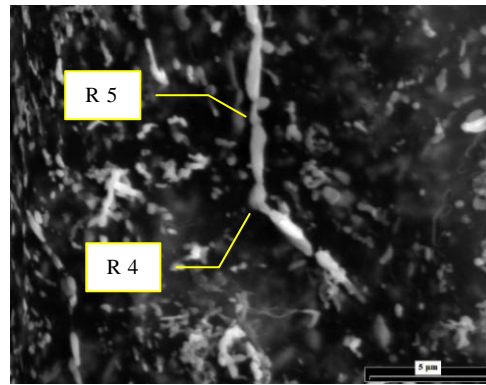
Figura 5.6: Análisis EDS de carburos ubicados en las réplicas extractivas de la probeta recocida (R).



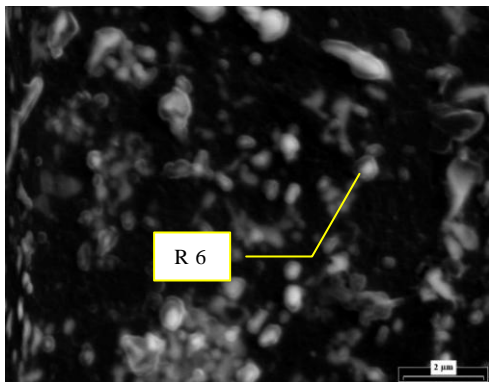
Panorámica 1000 X

Carburos tipo bastón y globulito
10000 X

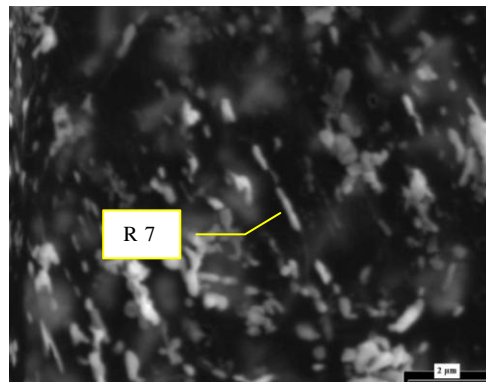
Carburo de borde de grano 10000 X



Carburos de borde de grano 10000 X



Carburo globular 10000 X



Carburos alineados 10000 X

Figura 5.7: Imágenes SEM de las réplicas extractivas de la probeta recocida (R).

5.1.3.2 Probeta Austenizada a 985 °C enfriada en aceite.

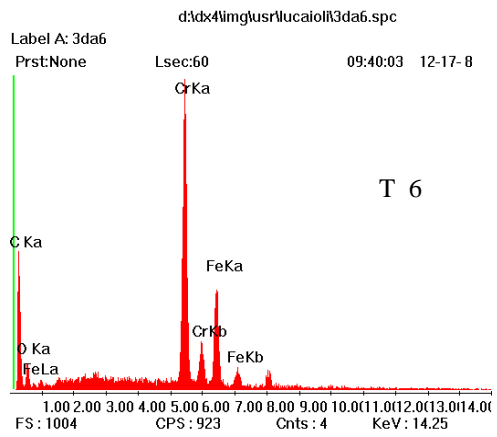
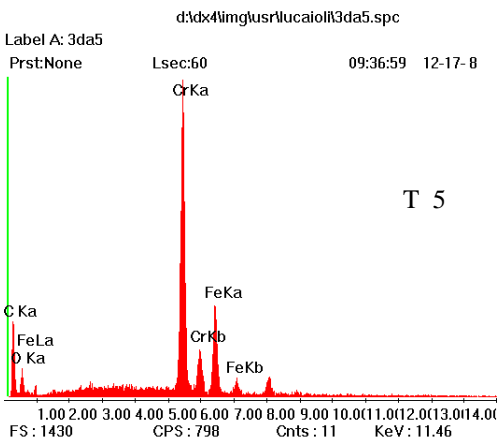
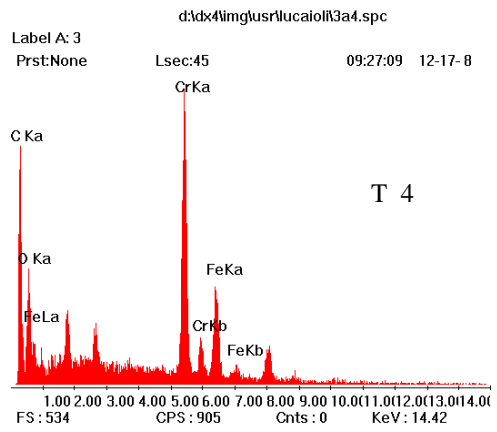
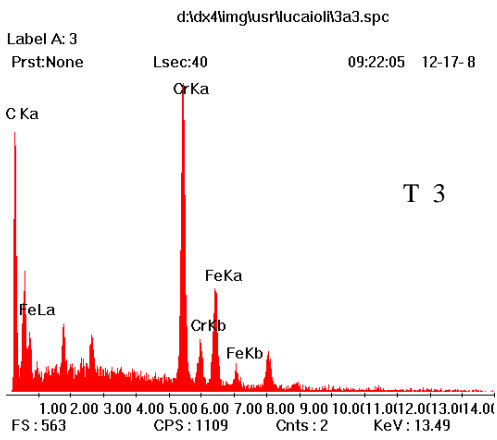
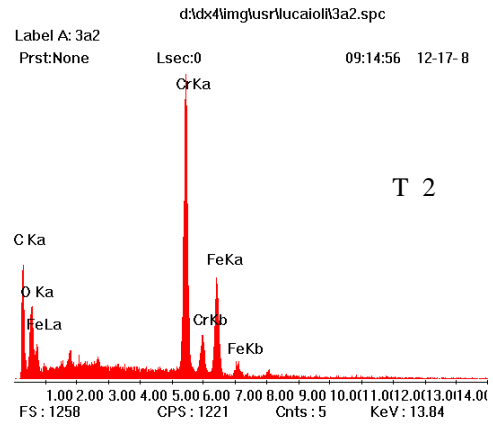
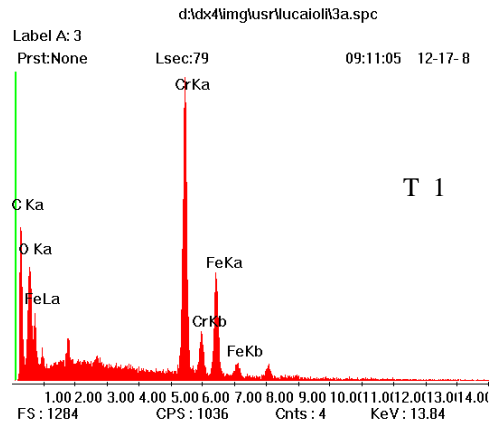
Los resultados de los análisis EDS que se muestran en la Tabla 5.4 mayormente se encuadran dentro de los límites composicionales del carburo $M_{23}C_6$, lo cual estaría en correspondencia con el rango de estabilidad de este carburo (ver Figura 4.4 del Cap. IV) [10, 15].

En la figura 5.8 se ilustran las imágenes de los espectros de energía dispersiva de los carburos analizados, los cuales se muestran en la figura 5.9. En la panorámica de 1000 X puede apreciarse como se preservó la decoración de los granos de austenita previo.

Se hicieron análisis en carburos tipo bastón, ubicados preferencialmente en borde de grano (T 1, T 2, T 5, T 8, T 9 y T 10) y en los globulares (T 3, T 4, T 6 y T 7), ubicados en el seno de los mismos. También se observan carburos en direcciones paralelas, probablemente en la dirección de las placas martensíticas (T 10).

Tabla 5.4: Resultados de los análisis EDS de los carburos de réplicas de probeta templada (T).

	T 1	T 2	T 3	T 4	T 5	T 6	T 7	T 8	T 9	T 10
C	4,459	3,503	7,041	6,581	2,295	4,006	4,673	6,193	5,359	6,202
Cr	59,122	59,959	58,397	58,768	65,057	60,049	58,902	55,802	57,493	56,088
Fe	36,419	36,539	34,562	34,651	32,648	35,945	36,426	38,004	37,148	37,71



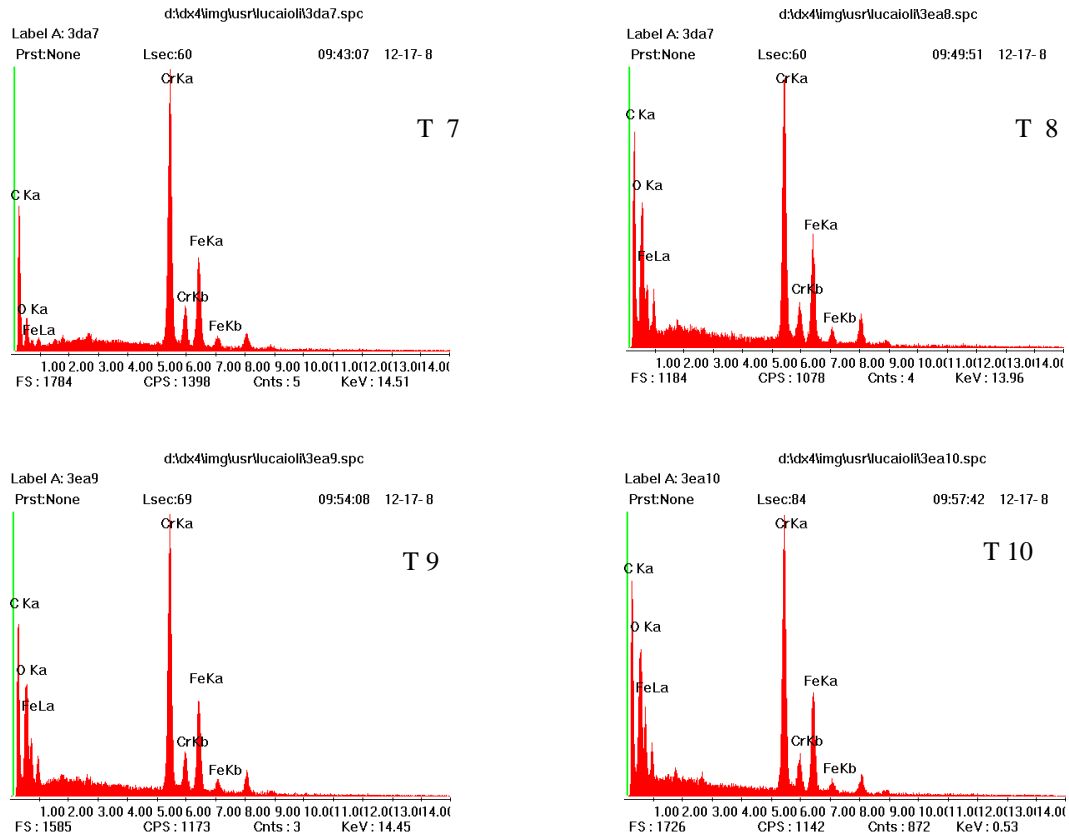


Figura 5.8: Análisis EDS de carburos ubicados en las réplicas de la probeta templada (T).

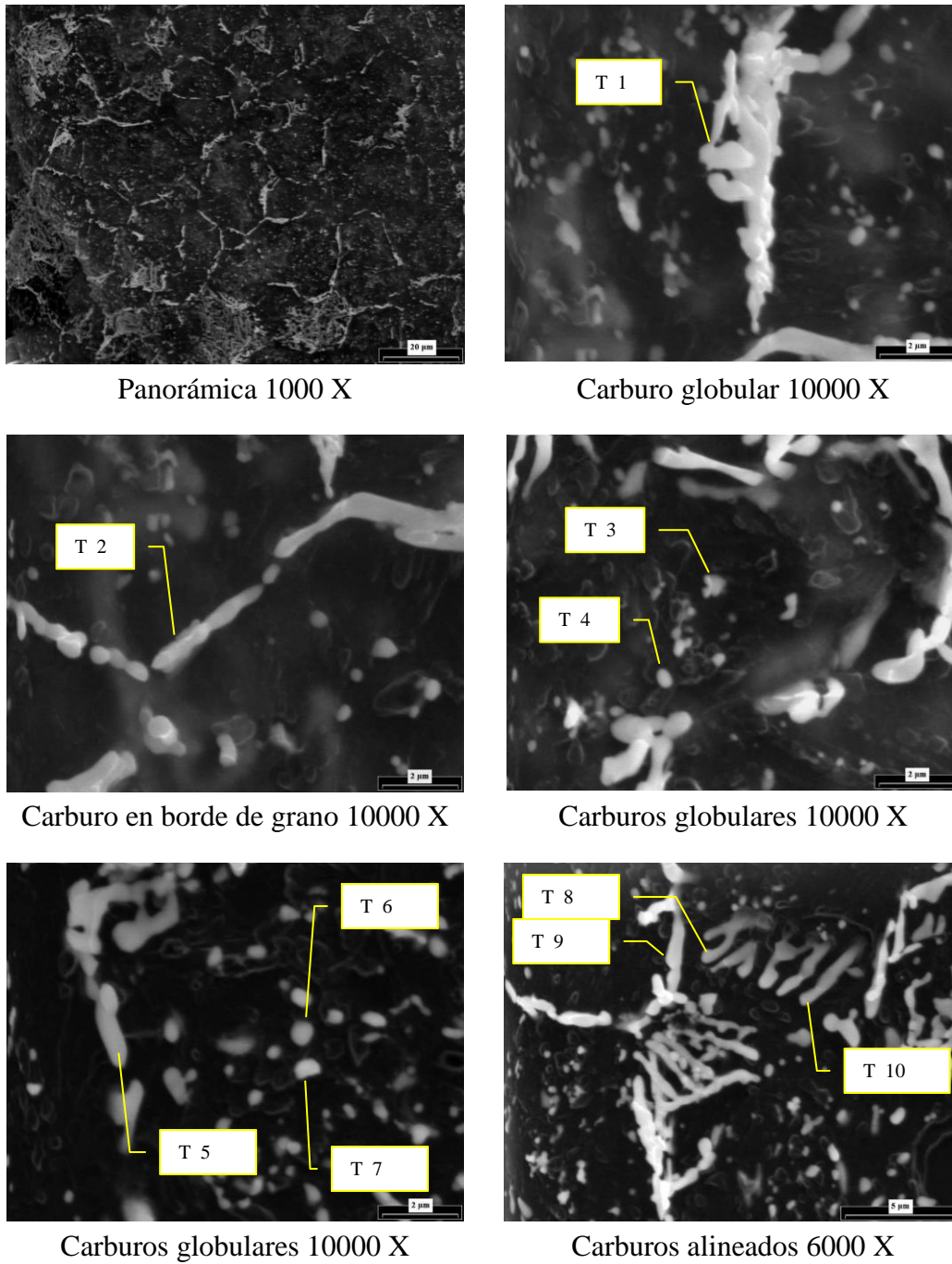


Figura 5.9: Imágenes SEM de las Réplicas extractivas de la probeta templada (T).

5.1.3.3 Probeta Austenizada a 985 °C enfriada en aceite y revenida a 530 °C

Se hicieron análisis en carburos tipo bastón, ubicados en borde de grano (TR 1, TR 3, TR 7 y TR 8), en el seno de los mismos (TR 5) y en los carburos globulares (TR 2, TR 4 y TR 6). Los resultados de los análisis EDS (Figura 5.10) que se muestran en la Tabla 5.5 indican una notoria influencia del film de carbono amorfo, dando contenidos de carbono muy superiores al esperado en este tipo de carburos, por lo que, a excepción del análisis TR 1, el cual se asemeja al tipo $M_{23}C_6$, en el resto de los análisis no puede estimarse el tipo de carburo al cual pertenecen. El carburo TR 7 posee un porcentaje de carbono similar al M_7C_3 pero no cumple la relación cromo – hierro, la cual es similar a la del otro carburo, por lo que también queda indefinido.

En la Figura 5.11 se ilustran las imágenes SEM de los carburos analizados. Al igual que en el caso de la probeta templada, en la panorámica de 1000 X puede apreciarse con total claridad la decoración de los granos de austenita previo con carburos cuya morfología coincide con la de la estructura de la probeta de la cual se extrajeron.

Tabla 5.5: Resultados de los análisis EDS de los carburos de de probeta templada y revenida (TR).

Elemento	TR1	TR2	TR3	TR4	TR5	TR6	TR7	TR8
C	6,443	17,177	12,757	14,655	31,605	13,676	8,976	11,224
Cr	55,514	55,532	54,431	52,741	44,866	64,685	60,580	56,156
Fe	38,044	27,291	32,604	34,651	23,529	21,638	30,444	32,620

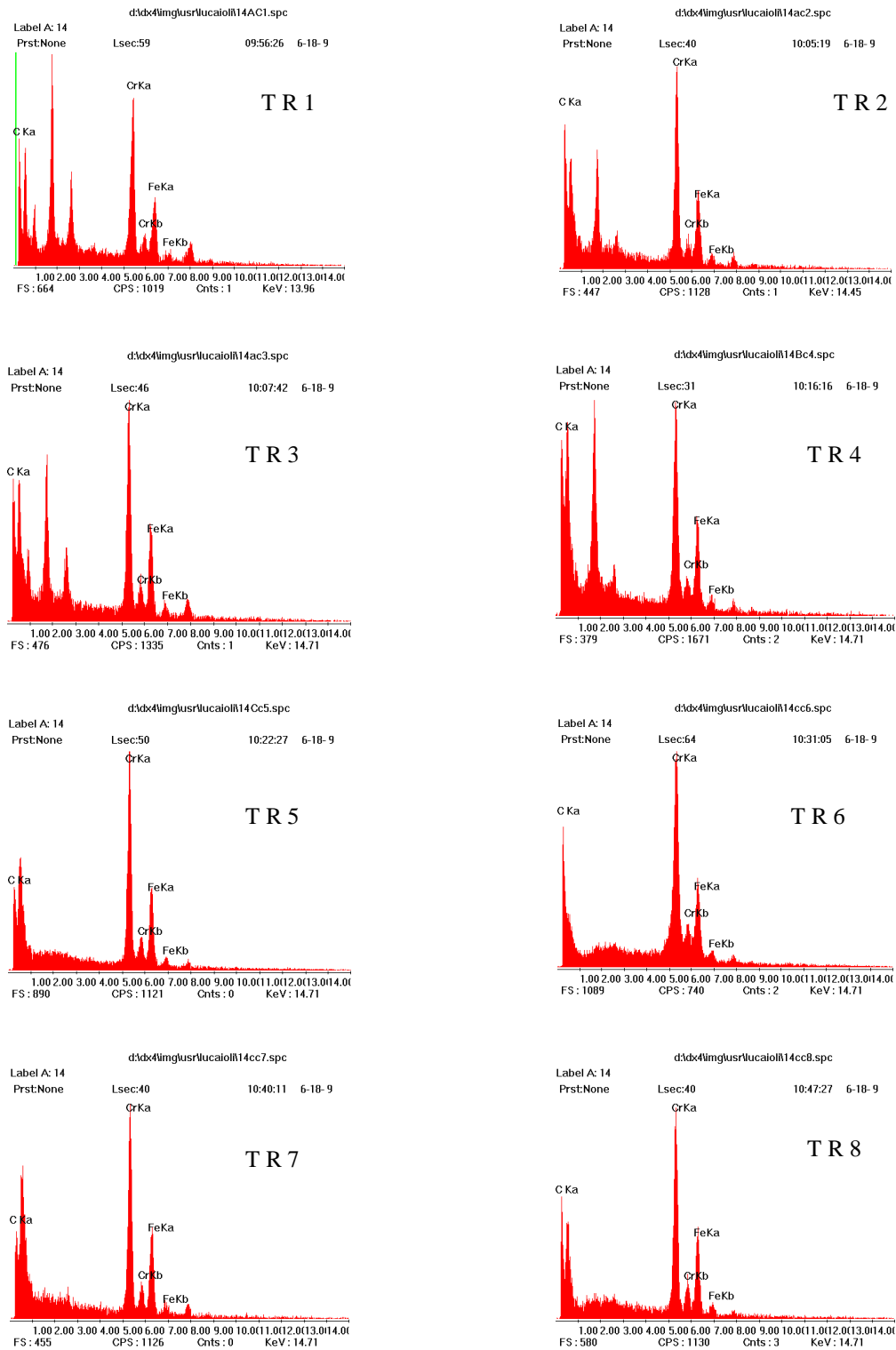
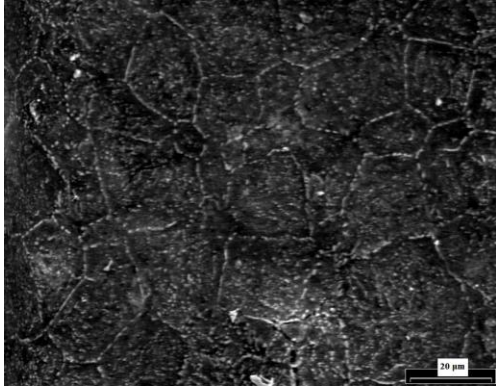
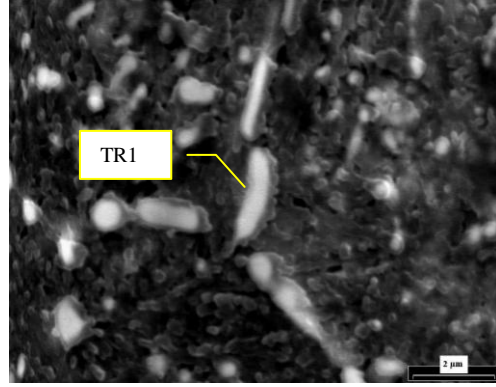


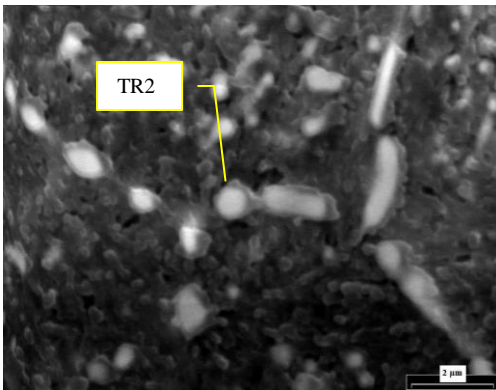
Figura 5.10: Análisis EDS de carburos ubicados en las réplicas extractivas de la probeta templada y revenida (TR).



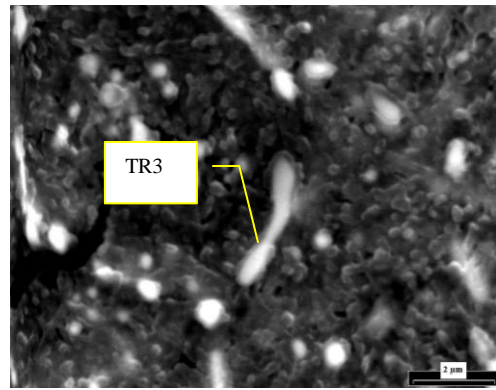
Panorámica 1000 X



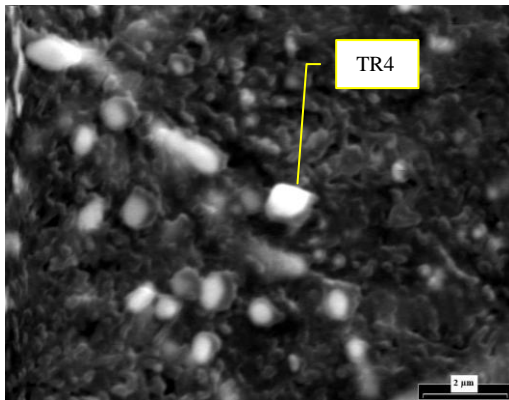
Carburo bastón borde de grano 10000 X



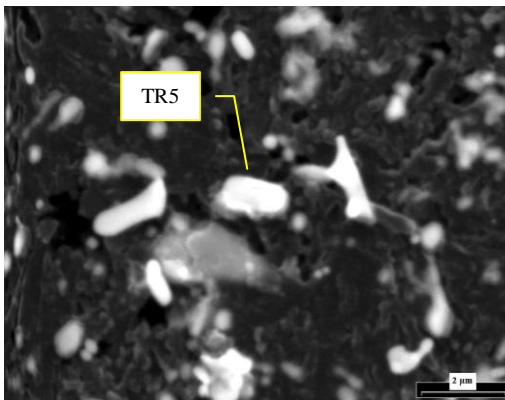
Carburo globular 10000 X



Carburo bastón borde de grano 10000 X



Carburo globular 10000 X



Carburo bastón 10000 X

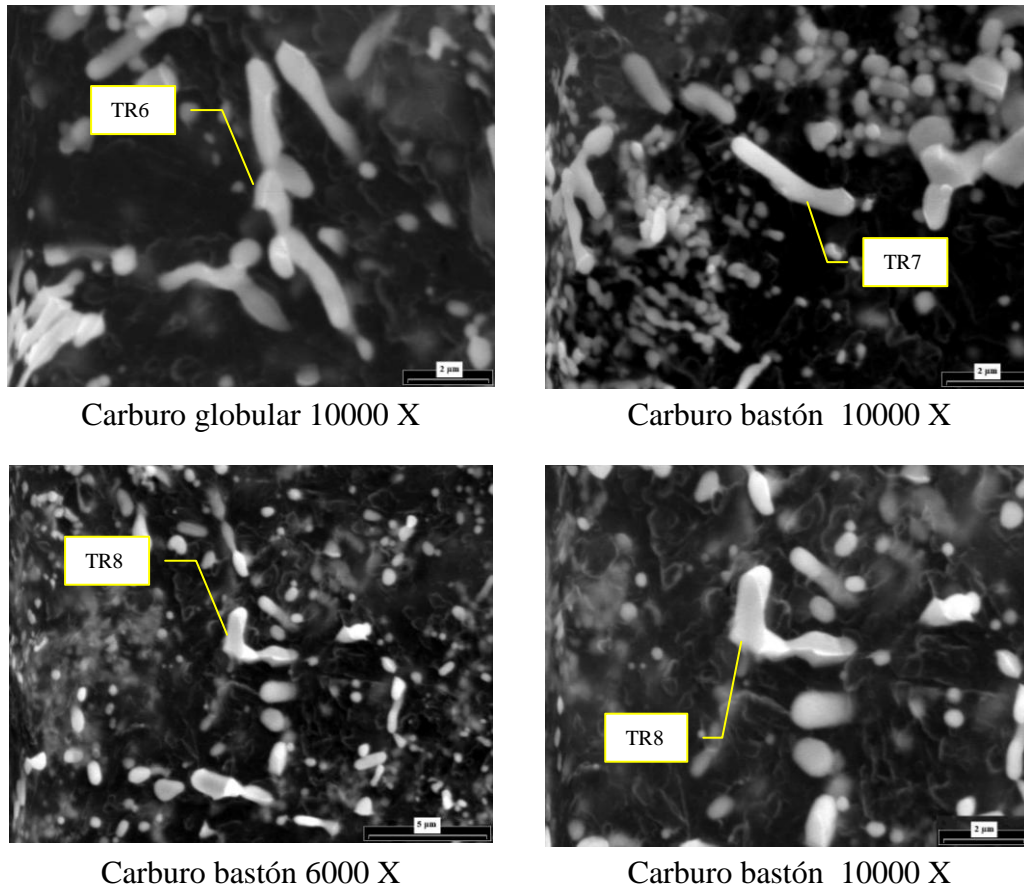


Figura 5.11: Imágenes SEM de las Réplicas extractivas de la probeta templada y revenida (TR).

5.1.4 Análisis TEM

Los análisis se realizaron sobre carburos extraídos por réplicas empleando un potencial acelerador de 100 kV y siendo la longitud de cámara de 60 cm.

En la Figura 5.12 se observan panorámicas de réplicas extractivas de la probeta recocida con aumentos de 5000 y 10000 X respectivamente. En ellas se aprecian carburos concatenados, tal como se veían en las metalografías obtenidas con SEM, decorando los granos de austenita previos (Figura 5.12, a) y también carburos alineados (Figura 5.12, b). En las Figuras 5.13 y 5.14 se muestran cuatro carburos seleccionados de las réplicas extractivas

del recocido con sus respectivos diagramas de difracción. El análisis de los patrones de difracción de los carburos de la Figura 5.14 se muestra en el apéndice B.

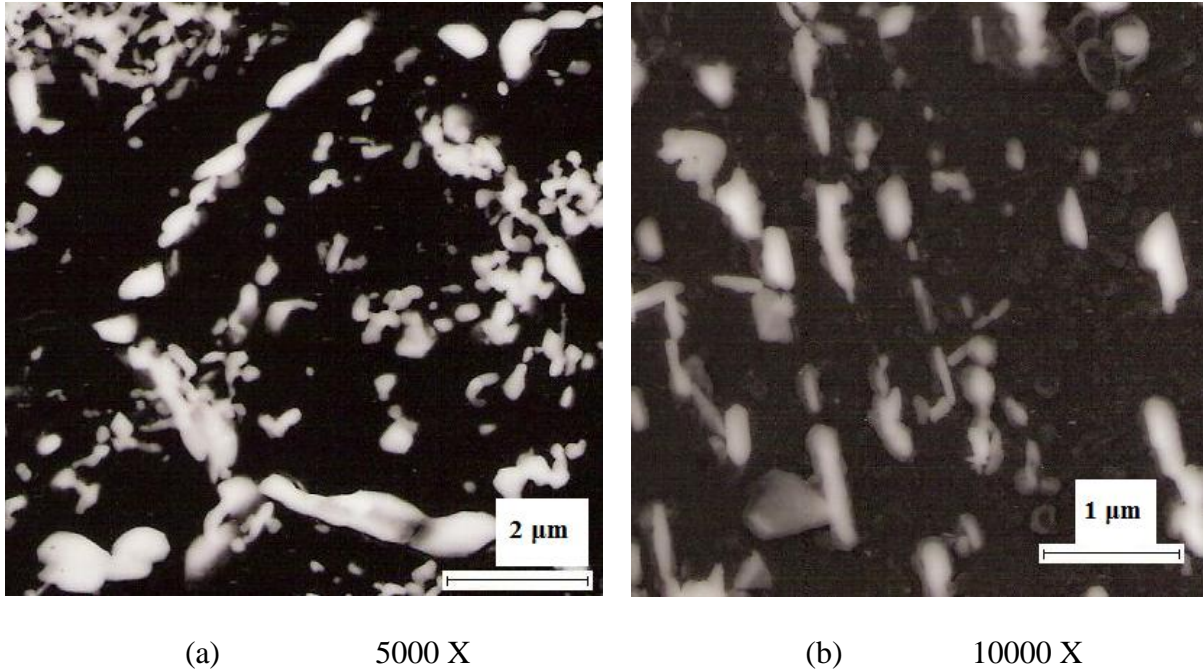
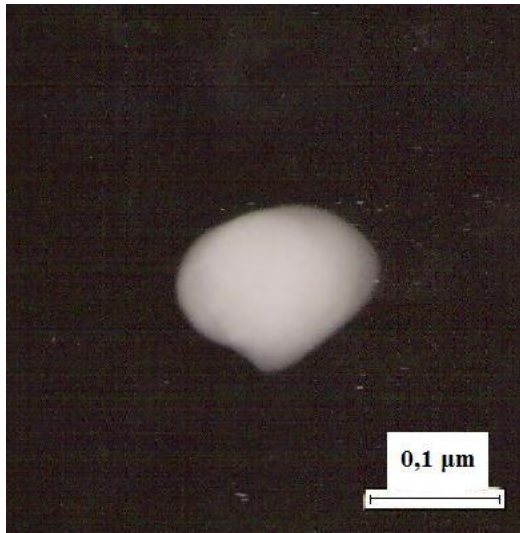
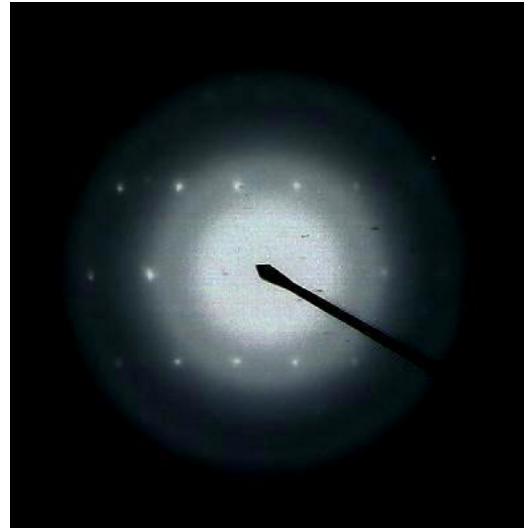


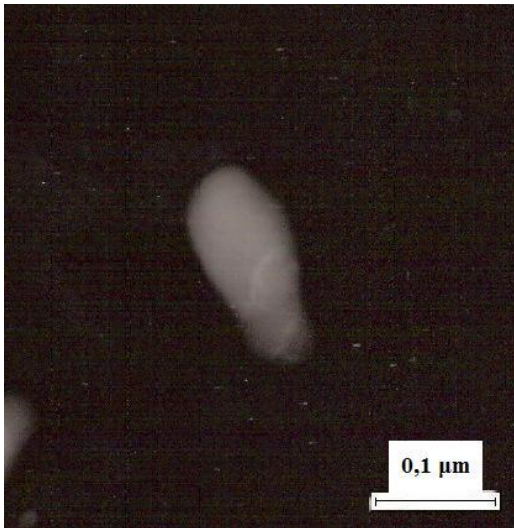
Figura 5.12: Panorámica de réplicas extractivas de carburos de probeta recocida.



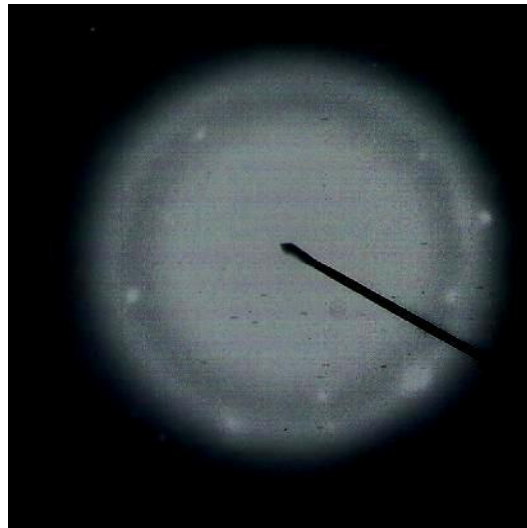
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 5.13: Carburos extraídos de probeta recocida con sus respectivos diagramas de difracción. Todas las imágenes se obtuvieron a 100000 X.

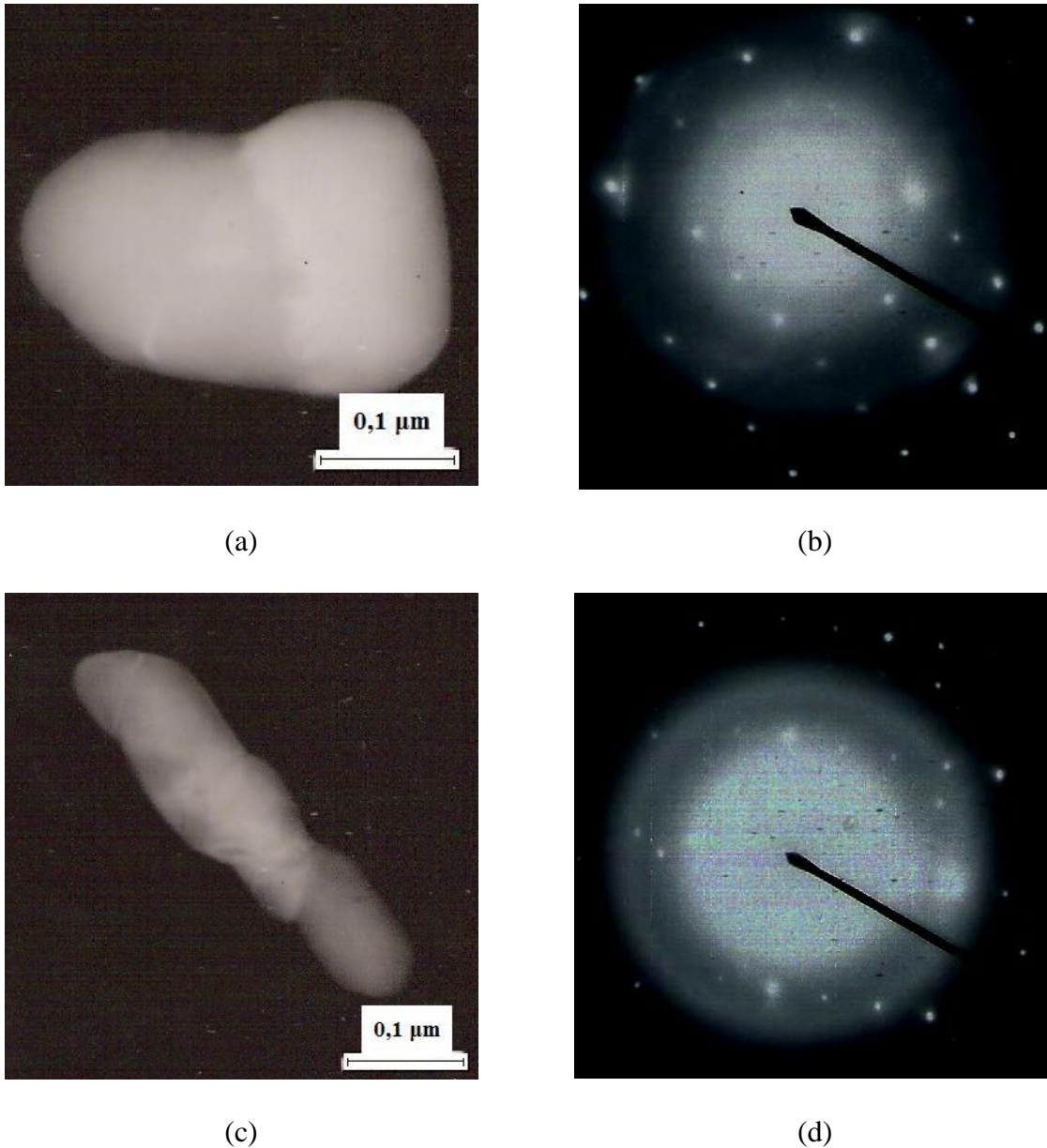
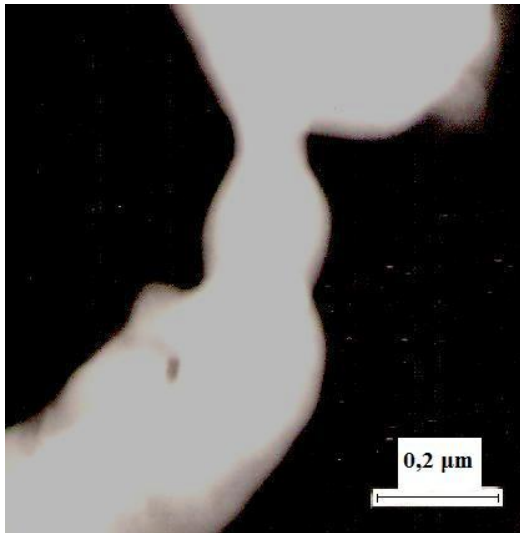
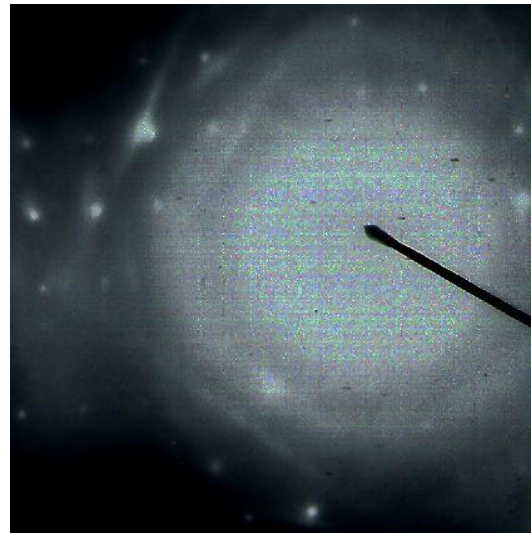


Figura 5.14: Carburos extraídos de probeta recocida con sus respectivos diagramas de difracción. Todas las imágenes se obtuvieron a 100000 X.

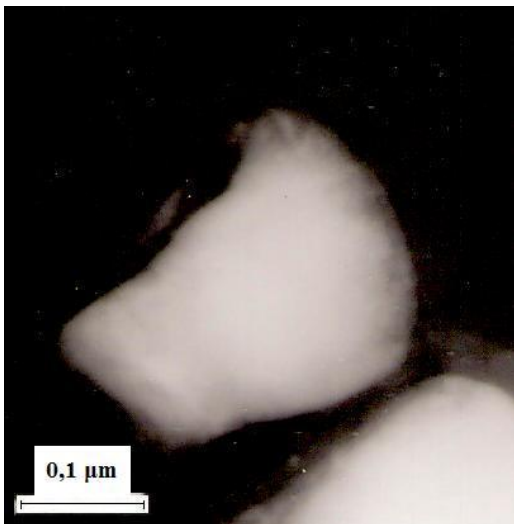
En la Figura 5.15 se muestran los carburos obtenidos de réplicas extractivas correspondientes a la estructura templada en aceite desde 985 °C y sus diagramas de difracción; y en las 5.16 y 5.17 los carburos y diagramas de difracción de la estructura austenizada a 985 °C, enfriada en aceite y revenida a 530 °C.



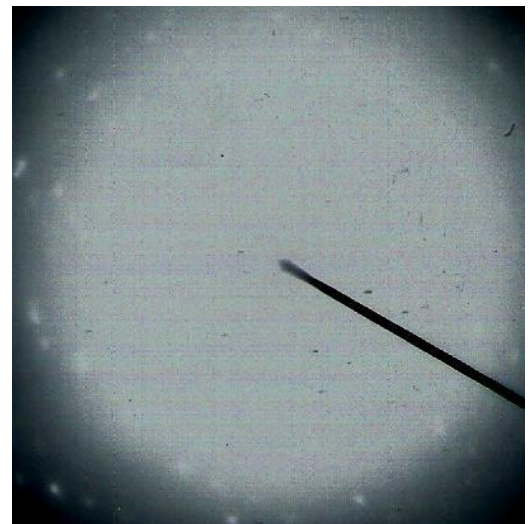
(a)



(b)

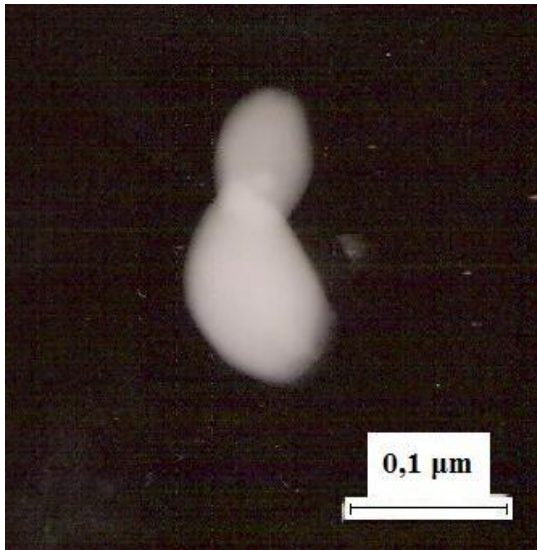


(c)



(d)

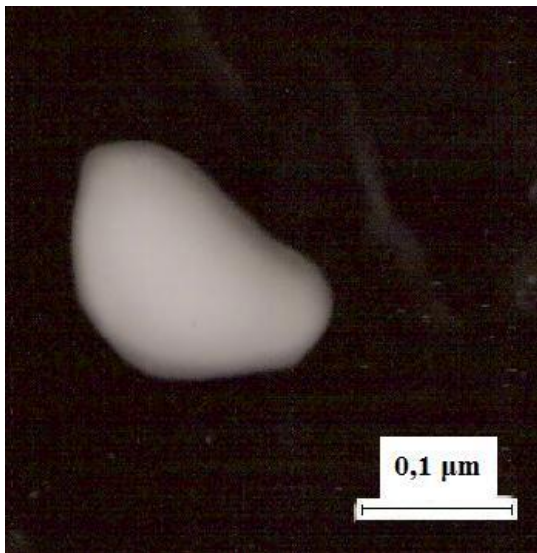
Figura 5.15: Carburos extraídos de la probeta templada en aceite desde 985 °C con sus respectivos diagramas de difracción. (a): 50000 X y (c): 100000 X.



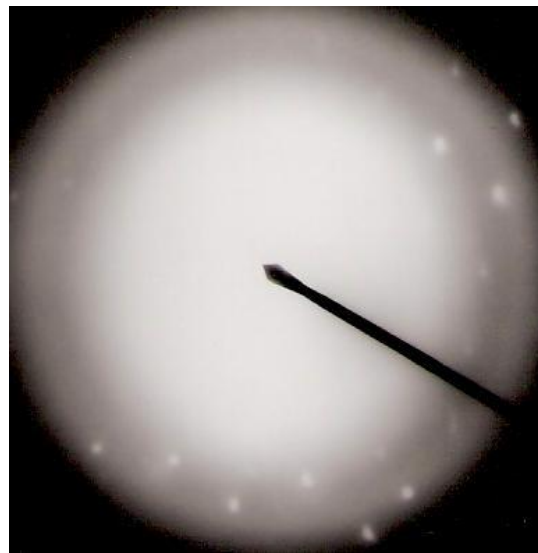
(a)



(b)

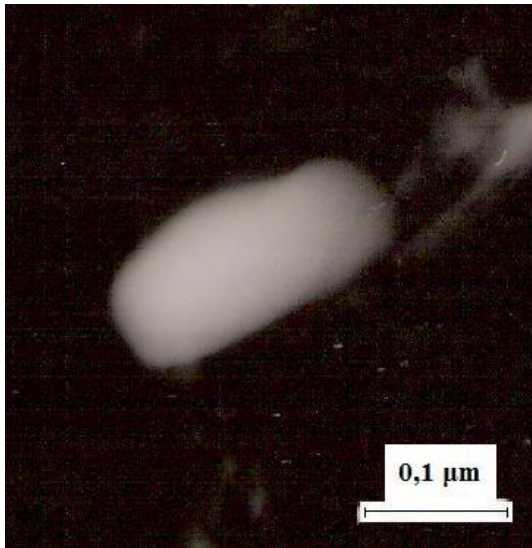


(c)

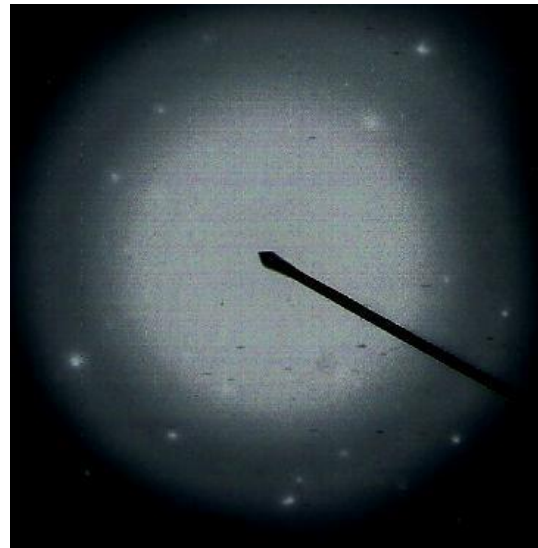


(d)

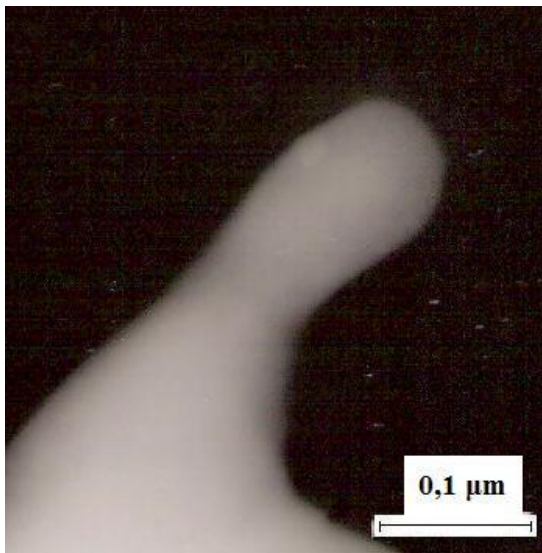
Figura 5.16: Carburos extraídos de la probeta templada en aceite desde 985 °C y revenida a 530 °C, con sus respectivos diagramas de difracción. Todas las imágenes se obtuvieron a 100000 X.



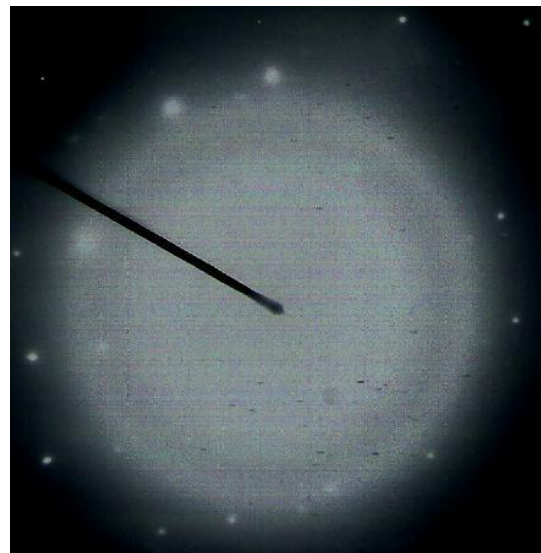
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 5.17: Carburos extraídos de la probeta templada en aceite desde 985 °C y revenida a 530 °C, con sus respectivos diagramas de difracción. Todas las imágenes se obtuvieron a 100000 X.

Los diagramas de difracción correspondientes a los carburos de las estructuras templadas y revenidas no resultaron satisfactorios para poder realizar la identificación de los carburos.

5.1.5 ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

De los análisis precedentes puede inferirse que la identificación de los carburos mediante réplicas extractivas utilizando los microscopios electrónicos de transmisión y barrido no ha sido satisfactoria dadas las limitaciones de equipamiento y presupuesto para la realización de la presente tesis.

Por lo tanto se ha optado por suspender la continuación del estudio de los carburos por réplicas extractivas con el equipamiento disponible.

Por tal motivo se recurrió al empleo de distintos reactivos que revelen selectivamente los precipitados para identificar los intervalos de temperatura en los cuales los mismos aparecen.

5.2 ATAQUE SELECTIVO DE PRECIPITADOS

Se emplearon tres diferentes tipos de reactivos: Kalling N° 1, Murakami y Groesbeck.

Con la utilización de estos tres tipos de reactivos se ha pretendido identificar los carburos predominantes según sea el tratamiento térmico empleado.

La comparación de las estructuras atacadas con el reactivo Kalling nos ha permitido determinar que los otros dos reactivos solo atacan carburos.

La comparación entre los dos restantes ha sido utilizada para verificar si son atacados todos los carburos o sólo parte de ellos.

Respecto al comportamiento de estos reactivos existen discrepancias, Vander Voort [40, 41] establece que el Murakami no ataca a la cementita, ataca débilmente al carburo $M_{23}C_6$ y remarca y colorea al carburo M_7C_3 , con tiempos de ataque del orden de 20 segundos. Hetzner [20] no está de acuerdo y dice que ataca a ambos por igual y no puede utilizarse para discriminar entre ambos carburos. Respecto al Groesbeck, mientras que Vander Voort informa que no ataca al $M_{23}C_6$ y lo hace débilmente con el M_7C_3 , Hetzner asevera que sí ataca al $M_{23}C_6$, en concordancia con lo indicado por Jacqueline Lecomte - Beckers y Jerome Tchoufang Tchouindjang [52], quienes informan que con tiempos de ataque entre 5 y 20 segundos el reactivo Groesbeck colorea de azul o amarillo el M_7C_3 y oscurece el $M_{23}C_6$. Por otra parte estudios realizados por De Colnet [53] y otros encuentran que el Reactivo de Groesbeck colorea de amarillo el carburo M_7C_3 , el cual posee una forma laminar o semejante a una espina de pescado.

5.2.1 Reactivo Kalling N° 1

La comparación de las estructuras desde temple hasta recocido reveladas con el reactivo Kalling muestran un incremento en la precipitación de carburos, y zonas adyacentes a los bordes de grano empobrecidas en carburos en la estructura recocida. Pareciera que es una conducta concretada de una insinuación de los revenidos anteriores.

Este reactivo oscurece la matriz, sea esta martensita o ferrita, de acuerdo al tratamiento térmico de la muestra, y los carburos quedan brillantes.

La estructura recocida original muestra un bandeo que es muy apreciable con 50 X y cuya dirección coincide con la dirección de laminación (eje de la barra). Aparentemente en las bandas más claras se ha producido un mayor engrosamiento de los carburos de borde y una merma de carburos en la matriz ferrítica.

Este efecto se ilustra en la Figura 5.18, en donde con sucesivos aumentos se observa que en el seno de las bandas reveladas por el ataque en bajos aumentos (Figura 5.18, a y b) existen regiones empobrecidas de carburos y gran tamaño de los mismos (Figura 5.18, c, d y e) en comparación con la estructura observada fuera de la banda (Figura 5.18, f).



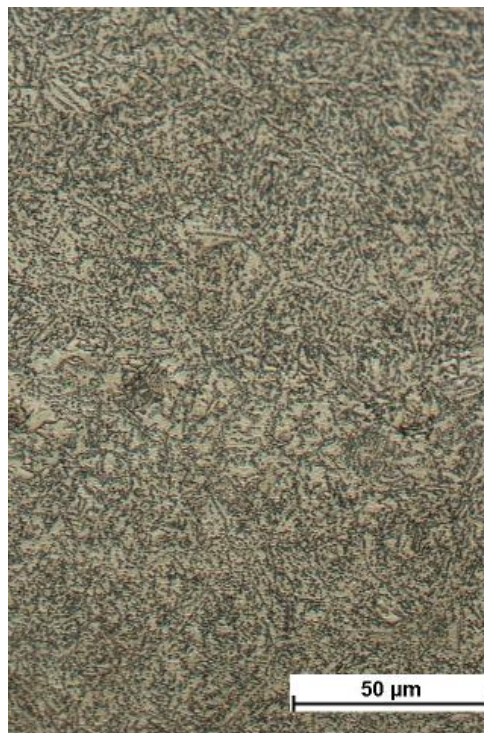
(a) Recocido 50 X



(b) Recocido 100 X



(c) Recocido 200 X



(d) Recocido 500 X

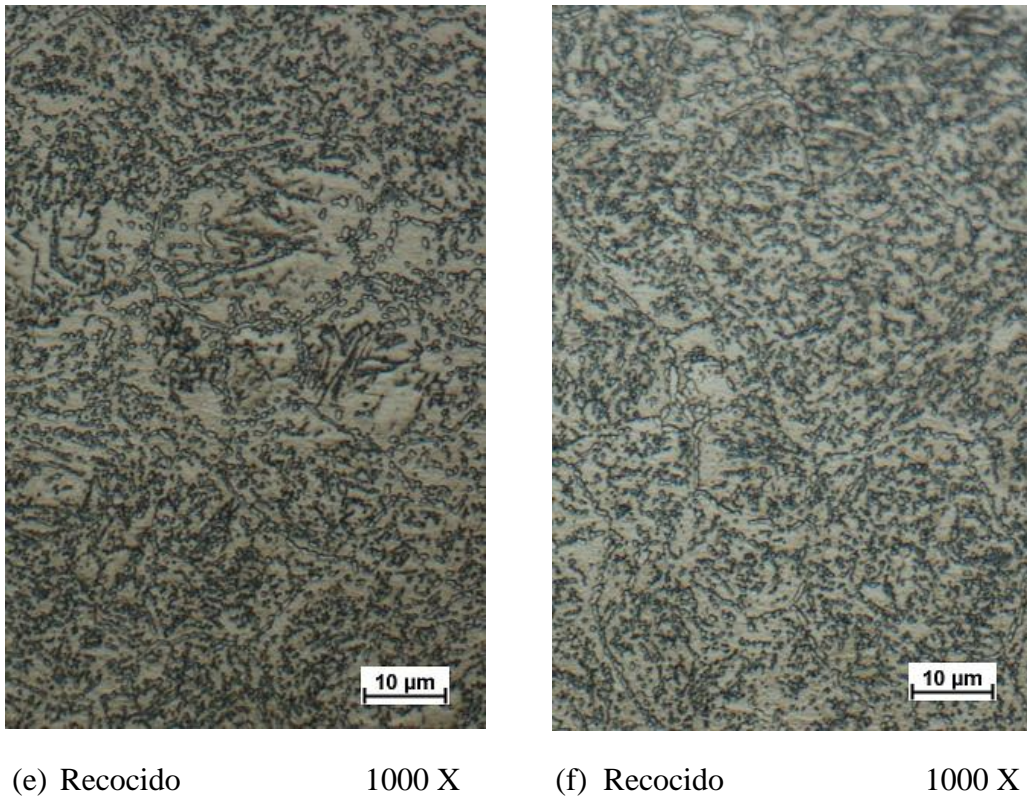


Figura 5.18: Estructuras recocidas, atacadas con reactivo Kalling, con distintos aumentos.

5.2.2 Reactivo Murakami:

La bibliografía indica un tiempo de ataque de 20 segundos para revelar mediante un ataque selectivo los carburos de cromo. Los resultados obtenidos con esta indicación no fueron satisfactorios. Por tal razón se realizaron experiencias sobre estructuras recocidas empleando tiempos de 5, 10, 20, 30, 45 y 60 segundos.

La comparación de las estructuras obtenidas con 100, 200, 500 y 1000 X nos permitieron establecer que aparecen con este reactivo carburos marcados intensamente a partir de los 5 segundos. Con tiempos incrementados comienzan a aparecer los carburos marcados débilmente, cuya cantidad máxima parece corresponder a tiempos de 30 y 45

segundos. Ya para tiempos de 60 segundos dependiendo de los aumentos en algunos casos se deteriora la imagen, no se agregan detalles o se oscurecen las estructuras (Figura 5.19).

El tiempo más conveniente está acotado entre 30 y 45 segundos, razón por la cual se han empleado 45 segundos.

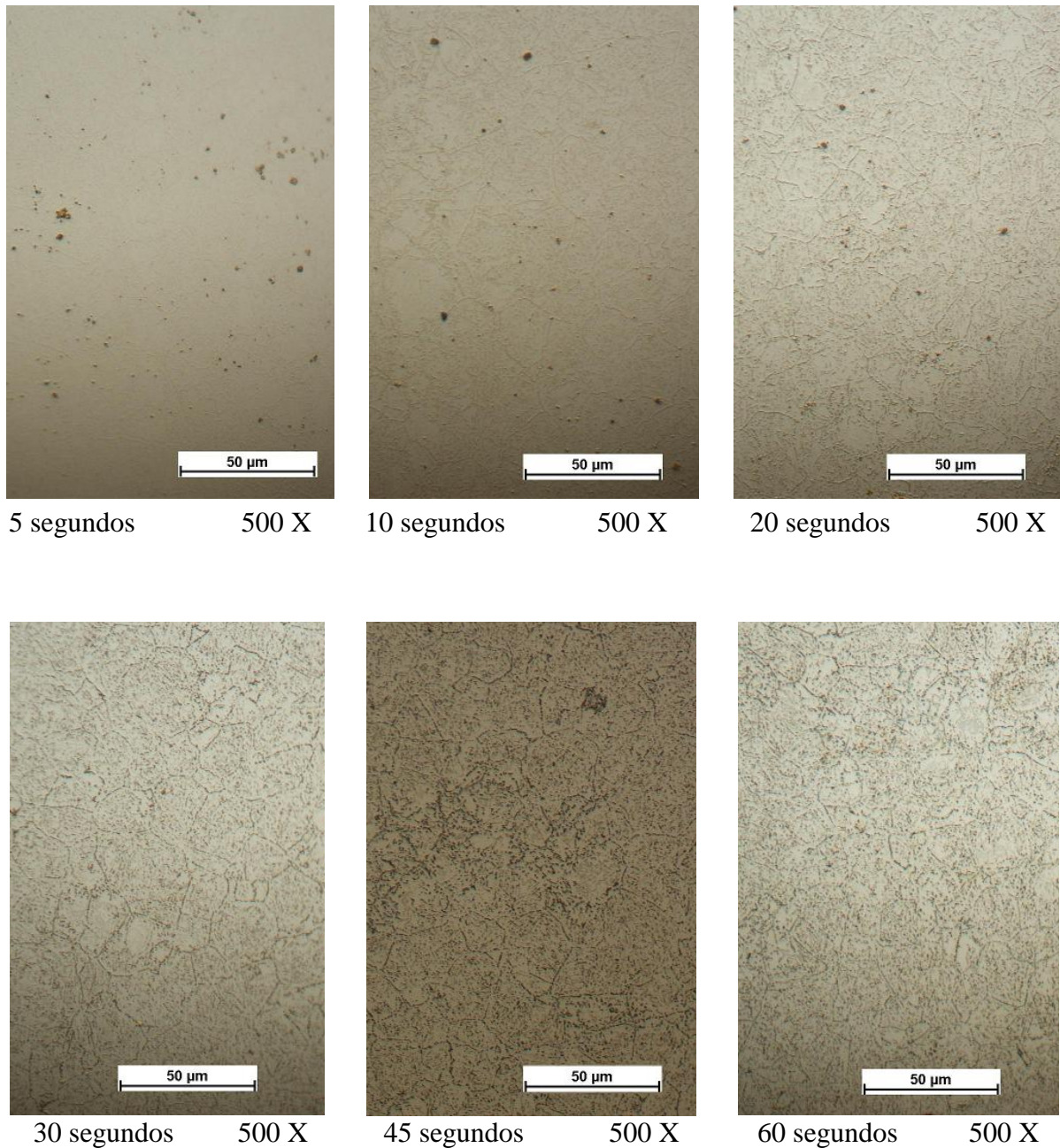


Figura 5.19: Estructuras recocidas, atacadas con reactivo Murakami, con distintos tiempos.

La cantidad de carburos más intensamente atacados es mucho menor que la que corresponde a los carburos débilmente atacados y también puede observarse el bandeo (Figura 5.20).

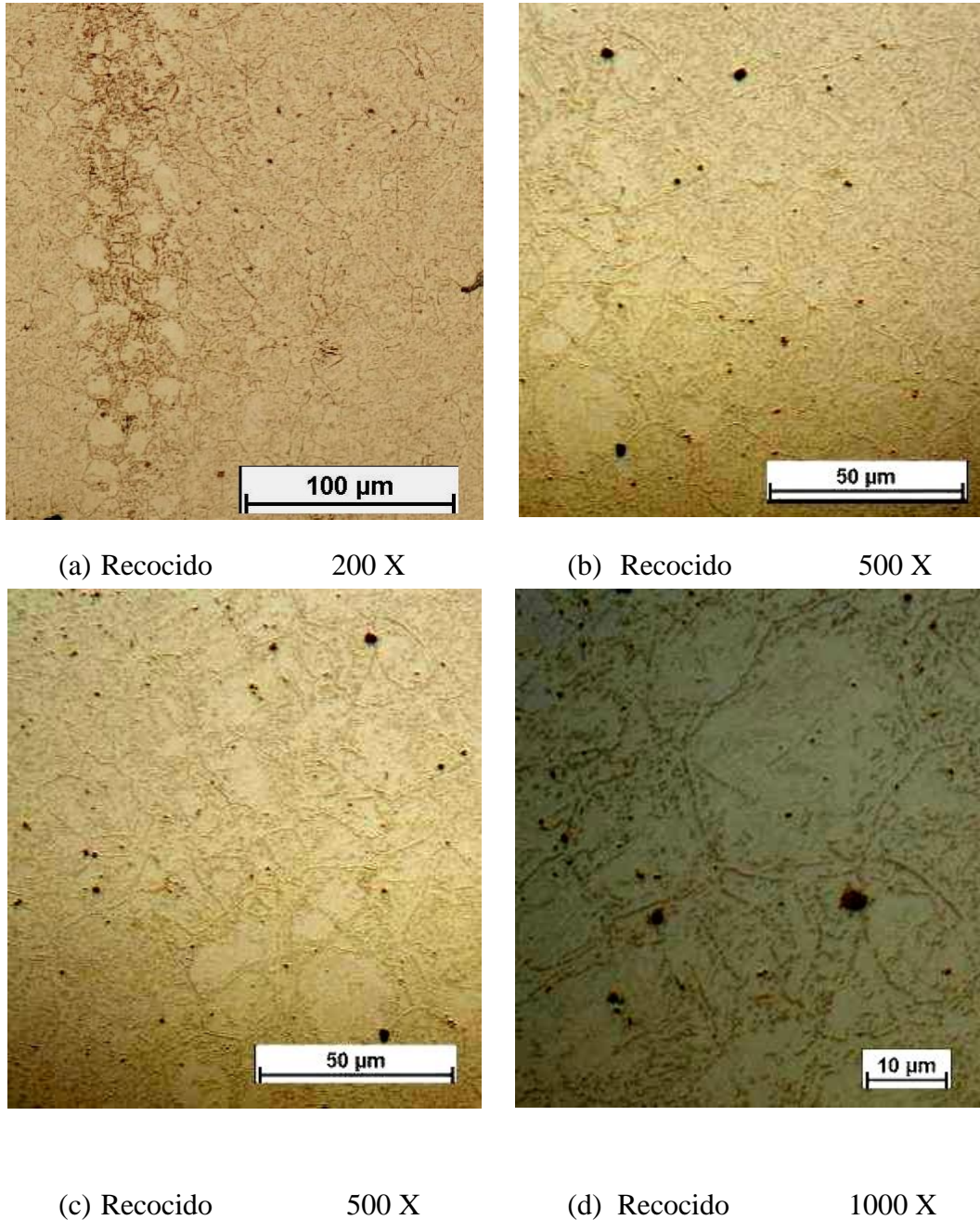


Figura 5.20: Estructuras recocidas, atacadas con reactivo Murakami, con distintos aumentos donde se observa el bandeo.

5.2.3 Reactivo Groesbeck:

El tiempo recomendado por bibliografía es de 5 a 20 segundos. Los resultados obtenidos nos obligaron a hacer experiencias de ataques empleando tiempos de 20, 60, 120 y 300 segundos.

La comparación de las estructuras obtenidas con 100, 200, 500 y 1000 X nos permitieron establecer que emplear tiempos superiores a los 20 segundos solo revelan algunos otros aspectos estructurales que los que corresponden a los carburos intensos (Figura 5.21).

En muchas de las estructuras analizadas, se apreció que un incremento del tiempo disminuye la cantidad de los carburos atacados intensamente, por lo que se puede pensar que un tiempo muy grande los disuelve.

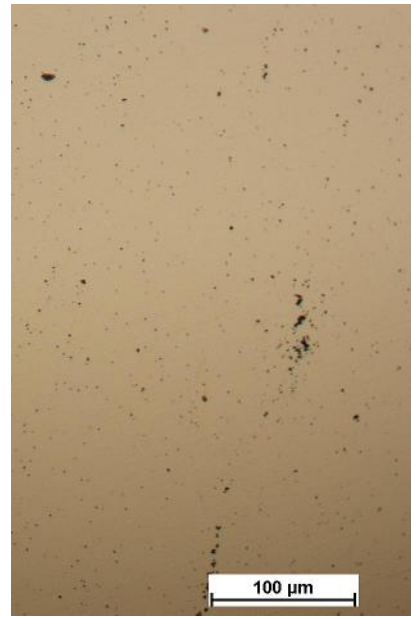
Dado que a bajos aumentos el campo de observación es mayor y, debido a que la distribución de los carburos no es homogénea, se efectuó la siguiente comparación con 200 X (Figura 5.22).

La comparación de los carburos detectados en las estructuras templadas y aquellas templadas y revenidas con distintas temperaturas permite establecer:

- La cantidad de carburos intensamente marcados es pequeña.
- A la estructura templada y recocida le corresponden las menores cantidades de estos carburos.
- En las estructuras templadas y revenidas las mayores densidades se incrementan con la temperatura de revenido teniendo el máximo entre los 450 °C y 530 °C. Este rango de temperaturas es el que corresponde al de estabilidad del carburo M_7C_3 .



(a) 20 segundos 200 X



(b) 300 segundos 200 X



(c) 20 segundos 200 X



(d) 120 segundos 200 X

Figura 5.21: Estructuras templada a 985 °C enfriada en aire (a, b) y templada y revenida a 450 °C (c, d) mostrando la influencia del tiempo de ataque sobre la estructura revelada.

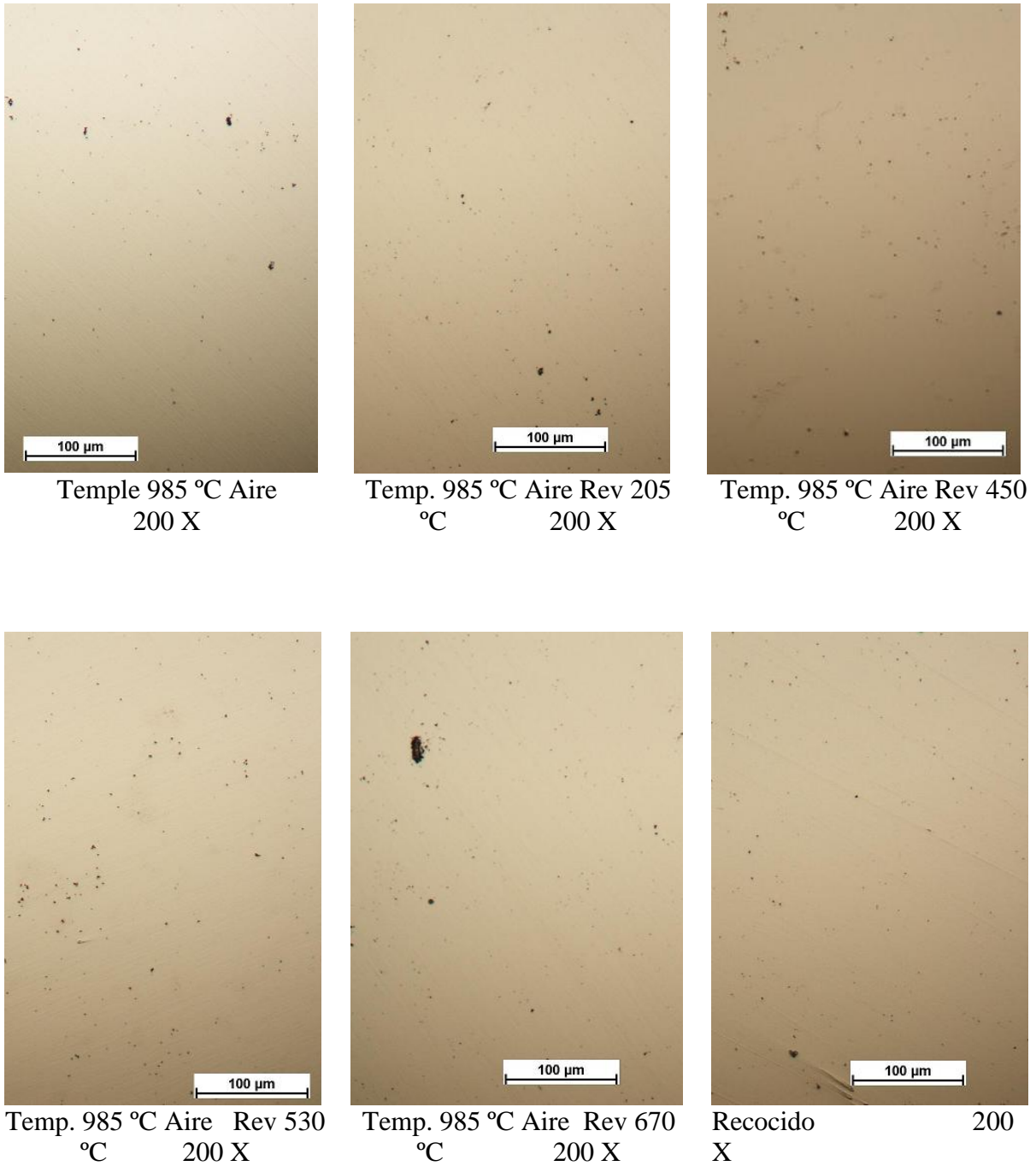


Figura 5.22: Estructuras templada y templadas y revenidas atacadas con Groesbeck por 20 segundos comparadas a 200 X.

El comportamiento detectado para las probetas templadas y revenidas desde 985 °C enfriadas en aire se repite para las estructuras templadas y revenidas desde 985 °C enfriadas en aceite y 1065 °C enfriadas en aire.

5.2.4 Comparación de los ataques realizados con reactivos Murakami y Groesbeck.

La comparación de las estructuras reveladas con los dos ataques permite establecer que:

- Ambos ataques ponen de manifiesto los carburos de cromo, sin embargo en el caso del Murakami aparecen dos intensidades de revelamiento de los carburos, mientras que el Groesbeck solo delinea carburos intensamente atacados.
- La densidad de los carburos intensamente atacados por el Murakami prácticamente coincide con la densidad de los carburos revelados por el Groesbeck.
- Los análisis anteriores indican que de los dos carburos de cromo que pueden existir en estas estructuras, el Murakami revela ambos tipos mientras que el Groesbeck revela un solo tipo.
- Podría pensarse por las temperaturas y los rangos de estabilización de ambos carburos, que aquellos más intensamente revelados corresponden al carburo M_7C_3 .
- Los resultados obtenidos están en concordancia con lo establecido por Vander Voort para el ataque selectivo de carburos con estos reactivos.

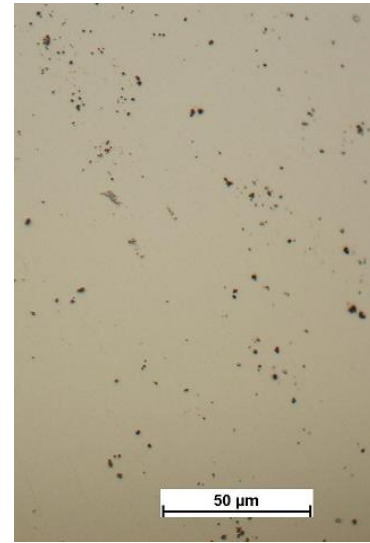
Lo mencionado anteriormente se observa con claridad en la Figura 5.23 en donde se comparan las estructuras reveladas con los tres ataques para el material en estado recocido, templado a 985 °C enfriado al aire y templado a 985 °C, enfriado en aceite y revenido a 205 °C, 450 °C, 530 °C y 670 °C.



Temple 985 °C Aire
Kalling 500 X



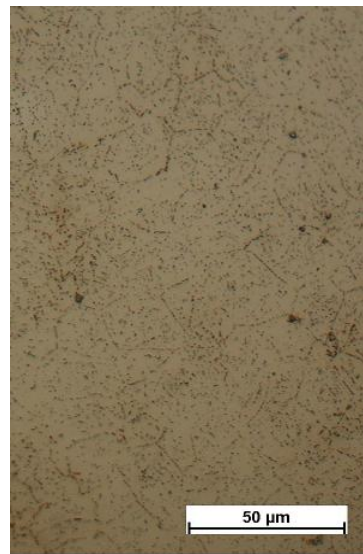
Temple 985 °C Aire
Murakami 500 X



Temple 985 °C Aire
Groesbeck 500 X



T 985 °C Aire Rev 205 °C
Kalling 500 X



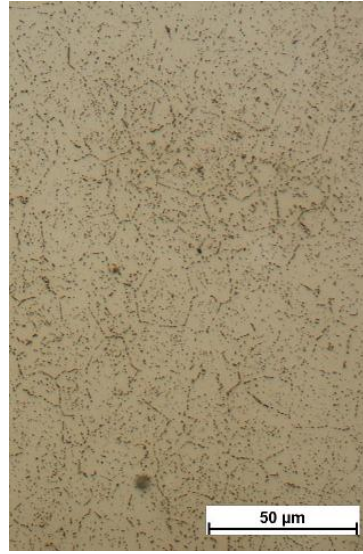
T 985 °C Aire Rev 205 °C
Murakami 500 X



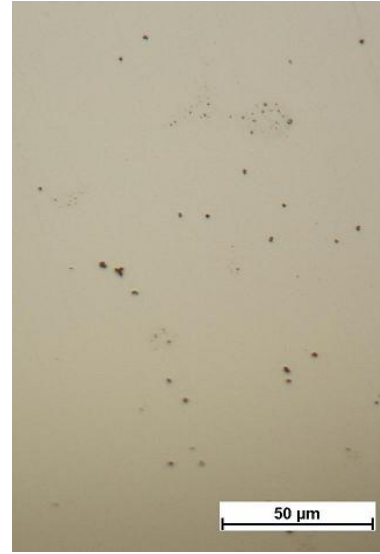
T 985 °C Aire Rev 205 °C
Groesbeck 500 X



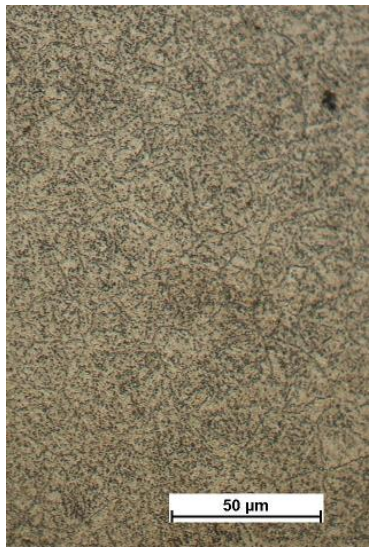
T 985 °C Aire Rev 450 °C
Kalling 500 X



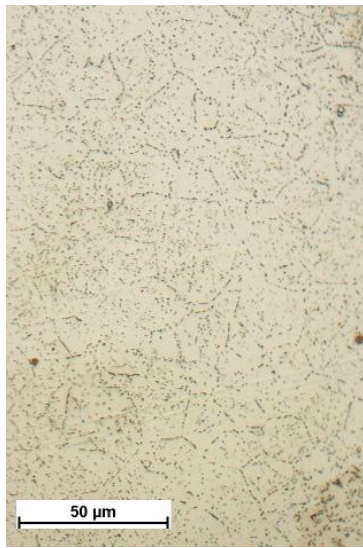
T 985 °C Aire Rev 450 °C
Murakami 500 X



T 985 °C Aire Rev 450 °C
Groesbeck 500 X



T 985 °C Aire Rev 530 °C
Kalling 500 X



T 985 °C Aire Rev 530 °C
Murakami 500 X



T 985 °C Aire Rev 530 °C
Groesbeck 500 X



T 985 °C Aire Rev 670 °C
Kalling 500 X



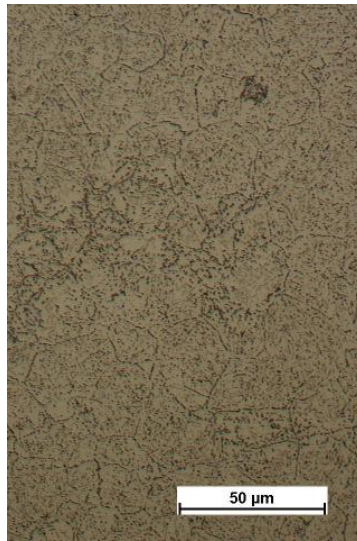
T 985 °C Aire Rev 530 °C
Murakami 500 X



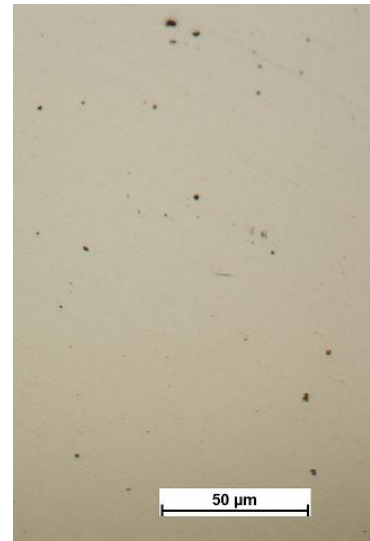
T 985 °C Aire Rev 670 °C
Groesbeck 500 X



Recocido Kalling 500 X



Recocido Murakami 500 X



Recocido Groesbeck 500 X

Figura 5.23: Comparación de estructuras recocida, templada y templadas y revenidas atacadas con Kalling, Murakami y Groesbeck a 500 X.

6. CONCLUSIONES

6.1 TRATAMIENTOS TÉRMICOS

Para los tratamientos térmicos realizados templando desde 985 °C y 1065 °C en aire y en aceite y efectuando revenidos entre 205 °C y 670 °C se detectó que:

- a) Ninguno de estos tratamientos produce austenita residual.
- b) Se descarta el temple desde 1065 °C en aceite porque se produce fisuración en la pieza.
- c) Cuánto más alta es la temperatura de austenización mayor es la disolución de los carburos, por lo que su tamaño y densidad son menores. Al aumentar la temperatura de los revenidos estos aspectos de la estructura se van incrementando. El mayor tamaño de los carburos y la coalescencia de los mismos se produce para el revenido a 670 °C.
- d) En todas las estructuras los carburos de mayor tamaño son los que decoran el borde de grano de austenita previo. Esto origina que el borde de grano posea mayor decromización.

6.2 IDENTIFICACIÓN DE CARBUROS

- a) La identificación de los carburos presentes se realizó por medio de coloración por reactivos ya que los análisis de réplicas extractivas por medio de SEM y TEM no arrojaron resultados concluyentes con el equipamiento empleado.
- b) Los reactivos utilizados (Murakami y Groesbeck) para discriminar los carburos determinan la presencia de dos tipos: el $M_{23}C_6$ (K_1) y el M_7C_3 (K_2). El

comportamiento de los reactivos con esta aleación (AISI 420) corresponde al reportado por Vander Voort, es decir, en el caso del Murakami los dos tipos de carburos son revelados con dos intensidades distintas, mientras que el Groesbeck solo delinea carburos intensamente atacados los cuales corresponden al M_7C_3 . Los tiempos de ataque encontrados para la obtención de los mejores resultados prácticamente duplican los indicados.

- c) Los resultados obtenidos atacando con Groesbeck indican una densidad importante de carburos M_7C_3 en el intervalo de temperaturas de revenido de 450 °C a 530 °C, que está contenido dentro del rango de estabilidad de este carburo. Este resultado coincide con la densidad de carburos más delineados obtenida con Murakami. La existencia de estos carburos en las estructuras templadas y revenidas a otras temperaturas es despreciable.
- d) El ataque con Murakami revela la presencia del carburo $M_{23}C_6$ en todas las probetas, incrementándose su densidad con el aumento de la temperatura de revenido. Se verifica que son los carburos de mayor tamaño y su morfología está en correspondencia con la bibliografía estudiada.

6.3 PROPIEDADES MECÁNICAS

- a) Del ensayo de dureza se observa que para la temperatura de austenización más alta (1065 °C) se obtiene la mayor dureza para todas las temperaturas de revenido utilizadas. Para 985 °C no existen grandes diferencias entre las durezas obtenidas con las dos severidades de enfriamiento.
- b) Se verifica un endurecimiento secundario en los revenidos a 530 °C. El mismo se encuentra a la temperatura en donde se observa una mayor densidad de los

carburos del tipo M_7C_3 por lo cual serían los responsables de este hecho. Sin embargo es de destacar que dicho endurecimiento se debe a una fina dispersión de estos carburos no observables por microscopía óptica.

- c) En el ensayo de impacto se observa que la mayor tenacidad se logra con las probetas templadas desde 985 °C, ya sea en aire o aceite, y revenidas a 670 °C. En el resto de los revenidos no existen diferencias sustanciales en los valores de la energía absorbida. También se aprecia una disminución localizada de la energía de impacto a temperatura ambiente para las muestras templadas en las tres condiciones y revenidas a 530 °C, en correspondencia con el endurecimiento secundario detectado a esa temperatura.
- d) Esta disminución de la energía absorbida corresponde a la fragilización de la martensita revenida, siendo la rotura principalmente de carácter transgranular.
- e) En todas las probetas ensayadas las caras de fractura son de carácter frágil, con escasa deformación plástica y del tipo cuasiclivaje transgranular. Se observan aisladas fisuras intergranulares las cuales se corresponderían a la interacción del cromo y el fósforo.
- f) Por lo anteriormente expuesto los revenidos en el intervalo entre 450 °C y 530 °C (para cualquier condición de temple) no deben utilizarse en el servicio debido a la fragilización de la martensita revenida.
- g) Por tal motivo desde el punto de vista del comportamiento mecánico se recomiendan los revenidos a 205 °C y 670 °C como los más aptos para el servicio.
- h) Las estructuras templadas desde 1065 °C y revenidas a 205 °C poseen la mayor dureza y los valores de tenacidad resultan similares para la otra temperatura de austenización. Por ello este tratamiento resulta el más adecuado cuando se desea la mayor resistencia mecánica y al desgaste.

- i) Las estructuras templadas desde 985 °C enfriadas en aire y revenidas a 670 °C poseen la mayor tenacidad, sacrificando la resistencia mecánica. Por ello puede usarse este tratamiento cuando se requiere la máxima tenacidad. Para este revenido si se desea incrementar la dureza habría que disminuir la tenacidad.

6.4 CORROSIÓN

- a) El comportamiento a la corrosión de las superficies estudiadas empleando las cartas de comparación de la norma ASTM G 46 permite establecer que el mismo no es afectado por la temperatura de austenización y el medio de temple, pero sí lo es por la temperatura de revenido.
- b) Las probetas templadas a 985 °C enfriadas en aceite y sus respectivos revenidos poseen el mejor comportamiento en cuanto a la pérdida de masa, pero a su vez muestran la menor resistencia a la corrosión por picado.
- c) Dado que los componentes prestan servicios en un ambiente con presencia de cloruros, éstos generan susceptibilidad a la corrosión por picado y debe evaluarse la resistencia al mismo del material empleado. Las picaduras generan una alta concentración de tensiones y la carga del material puede originar microfisuras que en condiciones adecuadas pueden progresar hasta la rotura del elemento.
- d) Como se ha mencionado, se descartan las estructuras templadas y revenidas a 450 °C y 530 °C, por la fragilización de la martensita revenida. Luego, la elección de las estructuras con resistencia a la corrosión queda circunscripta a las revenidas a 205 °C y 670 °C para todas las temperaturas de austenización y medios de enfriamiento.

- e) Las estructuras revenidas a 205 °C tienen el menor factor de picado cuando son templadas desde 985 °C en aire. Para las estructuras revenidas a 670 °C el factor de picado es similar para todas las series, sin embargo se prefieren las estructuras templadas desde 985 °C en aire por no presentar corrosión intergranular.

6.5 CONCLUSION FINAL

Por lo tanto, de las consideraciones anteriores surge que, los tratamientos térmicos realizados con la temperatura de austenización más baja (985 °C) y el medio de enfriamiento menos severo (aire) y sus revenidos a 205 °C y 670 °C poseen la mejor combinación de propiedades mecánicas y resistencia a la corrosión para las sollicitaciones del servicio.

Entre los dos revenidos, el efectuado a 205 °C suministra mayor resistencia mecánica o al desgaste y menor tenacidad, situación que se invierte para los revenidos a 670 °C. Queda a criterio del diseñador la adopción del revenido que más se adapte a las reales condiciones del trabajo.

Apéndice A

A.1 Pérdida de masa por unidad de área.

Para el cálculo de la pérdida de masa por unidad de área se realizó la medición de la diferencia de peso que posee la probeta antes del ensayo y luego del mismo. Posteriormente se la relacionó con el área expuesta de cada probeta.

La Tabla A.1 nos muestra la pérdida de masa de las probetas recocidas y templadas y la Tabla A.2 la correspondiente a las probetas templadas y revenidas.

Tabla A.1 Pérdida de masa de las probetas recocidas y templadas.

TRATAMIENTO	Probeta N°	Peso inicial (Pi) (grs)	Peso final (Pf) (grs)	(ΔP) (gramos)
Recocido	R	6,9289	6,8771	0,0518
Temple 985°C (aire)	1	5,3244	5,2867	0,0377
Temple 985°C (aceite)	3	6,1735	6,1360	0,0375
Temple 1065°C (aire)	6	4,6543	4,5926	0,0617
Temple 1065°C (aceite)	8	5,4144	5,3976	0,0168

Tabla A.2 Pérdida de masa de las probetas templadas y revenidas

Tratamiento	Probeta N°	Peso inicial (Pi) (grs)	Peso final (Pf) (grs)	Diferencia Pf – Pi (grs)
T 985 °C (aire) /205 °C	2	6,1609	6,0935	0,0674
T 1065 °C (aire) /205 °C	5	4,5037	4,4758	0,0279
T 985 °C (aire)/450 °C	9	3,1917	3,1396	0,0521
T 985 °C (aire)/530 °C	10	2,8814	2,8399	0,0415
T 985 °C (aire)/670 °C	11	4,6289	4,5774	0,0515
T 985 °C (aceite)/205 °C	12	4,6362	4,6087	0,0275
T 985 °C (aceite)/450 °C	13	3,9111	3,8728	0,0383
T 985 °C (aceite)/530 °C	14	5,9031	5,8539	0,0492
T 985 °C (aceite)/670 °C	15	3,2270	3,1866	0,0404
T 1065 °C (aire)/450 °C	16	5,5894	5,5091	0,0803
T 1065 °C (aire)/530 °C	17	6,2681	6,1975	0,0706
T 1065 °C (aire)/670 °C	19	8,2644	8,1917	0,0727

La Tabla A.3 nos muestra las áreas de las probetas recocidas y templadas y la Tabla A.4 la correspondiente a las probetas templadas y revenidas.

Tabla A.3 Áreas de las probetas recocida y templadas.

TRATAMIENTO	PROBETA N°	A [mm ²]
Recocido	R	563.91
Temple 985 °C (aire)	1	484.56
Temple 985 °C (aceite)	3	522.54
Temple 1065 °C (aire)	6	434.41
Temple 1065 °C (aceite)	8	492.00

Tabla A.4 Áreas de las probetas templadas y revenidas.

Temperatura de revenido	TEMPLE					
	985 °C (aire)		985 °C (aceite)		1065 °C (aire)	
	Probeta N°	A mm ²	Probeta N°	A [mm ²]	Probeta N°	A [mm ²]
205 °C	2	518.20	12	468.71	5	436.00
450 °C	9	395.78	13	428.33	16	504,56
530 °C	10	378.74	14	522.89	17	555.16
670 °C	11	465.40	15	389.95	19	644.35

Las Tablas A.5 y A.6 nos muestran los resultados obtenidos para la pérdida de masa por unidad de área de las probetas recocidas, templadas y templadas y revenidas.

Tabla A.5 Pérdida de masa por unidad de área de probetas recocida y templadas.

TRATAMIENTO	PROBETA N°	[$\Delta P/A$] g/mm ²
Recocido	R	9.19 x 10 ⁻⁵
Temple 985 °C (aire)	1	7.78 x 10 ⁻⁵
Temple 985 °C (aceite)	3	7.17 x 10 ⁻⁵
Temple 1065 °C (aire)	6	14.20 x 10 ⁻⁵
Temple 1065 °C (aceite)	8	3.41 x 10 ⁻⁵

Tabla A.6 Pérdida de masa por unidad de área de probetas templadas y revenidas.

Temperatura de revenido	TEMPLE					
	985 °C (aire)		985 °C (aceite)		1065 °C (aire)	
	Probeta N°	[ΔP/A] g/mm ²	Probeta N°	[ΔP/A] g/mm ²	Probeta N°	[ΔP/A] g/mm ²
205 °C	2	13.01 x 10 ⁻⁵	12	5.87 x 10 ⁻⁵	5	6.40 x 10 ⁻⁵
450 °C	9	13.16 x 10 ⁻⁵	13	8.94 x 10 ⁻⁵	16	15.91 x 10 ⁻⁵
530 °C	10	10.96 x 10 ⁻⁵	14	9.41 x 10 ⁻⁵	17	12.72 x 10 ⁻⁵
670 °C	11	11.07 x 10 ⁻⁵	15	10.36 x 10 ⁻⁵	19	11.28 x 10 ⁻⁵

A.2 Cálculo de la profundidad promedio para corrosión uniforme.

La misma se obtiene mediante la expresión:

$$P_p = [\Delta p/A] / \rho = [\text{mm}]$$

En las Tablas A.7 y A.8 se muestran los valores obtenidos para la totalidad de las probetas ensayadas y los mismos se expresan en μm porque en esa unidad se realizan las mediciones en el programa de adquisición de imágenes del microscopio utilizado.

Tabla A.7 Profundidad promedio de corrosión uniforme de probetas recocida y templadas.

TRATAMIENTO	PROBETA N°	Pp [μm]
Recocido	R	11.78
Temple 985 °C (aire)	1	9.97
Temple 985 °C (aceite)	3	9.20
Temple 1065 °C (aire)	6	18.21
Temple 1065 °C (aceite)	8	4.38

Tabla A.8 Profundidad promedio de corrosión uniforme de probetas templadas y revenidas.

Temperatura de revenido	TEMPLE					
	985 °C (aire)		985 °C (aceite)		1065 °C (aire)	
	Probeta N°	Pp [μm]	Probeta N°	Pp [μm]	Probeta N°	Pp [μm]
205 °C	2	16.67	12	7.52	5	8.20
450 °C	9	16.88	13	11.46	16	20.40
530 °C	10	14.05	14	12.06	17	16.30
670 °C	11	14.18	15	13.28	19	14.46

A.3 Cálculo del factor de picado.

El factor de Picado se obtiene por medio de la expresión:

$$FP = \text{Máx. Prof} / \text{Prof. Promedio.}$$

Las Tablas A.9 y A.10 nos muestran las máximas profundidades de penetración de picaduras para cada una de las probetas ensayadas. Como en todas las probetas los valores máximos se producen sobre la cara L₀, que es la queda libre para ser atacada, se han considerado los valores de picado de la misma.

Tabla A.9 Profundidad máxima de picaduras de corrosión de probetas recocidas y templadas.

TRATAMIENTO	PROBETA N°	P [μm]
Recocido	R	21.35
Temple 985 °C (aire)	1	105.40
Temple 985 °C (aceite)	3	125.65
Temple 1065 °C (aire)	6	0.00

Nota: La probeta templada a 1065 °C y enfriada en aceite no fue analizada porque este tratamiento fue desechado por problemas de fisuración.

Tabla A.10 Profundidad máxima de picaduras de corrosión de probetas templadas y revenidas.

Temperatura de revenido	TEMPLE					
	985 °C (aire)		985 °C (aceite)		1065 °C (aire)	
	Probeta N°	P [μm]	Probeta N°	P [μm]	Probeta N°	P [μm]
205 °C	2	100.38	12	169.05	5	118.05
450 °C	9	0.00	13	241.96	16	241.33
530 °C	10	123.89	14	133.72	17	150.44
670 °C	11	67.54	15	89.84	19	47.53

Con los valores de profundidad promedio de penetración de la corrosión uniforme y la máxima profundidad de picadura medida sobre las probetas metalográficas puede calcularse el factor de picado para cada tratamiento térmico y cuyos resultados se muestran en la Tabla A.11.

Tabla A.11 Factor de Picado de probetas templadas y templadas y revenidas.

Temple		Factor de Picado				
T°	Enf.	Temple	205 °C	450 °C	530 °C	670 °C
985	Aire	10.57	6.02	1.00	8.82	4.76
985	Aceite	13.66	22.48	21.11	11.09	6.76
1065	Aire	1.00	14.40	11.83	9.23	3.29

Factor de Picado Probeta Recocida: 1.81

Apéndice B

Los análisis fueron realizados por la Doctora Gabriela F. Cabeza (Departamento de Física, UNS, IFISUR) a quien agradecemos su desinteresada colaboración.

B.1. Análisis del espectro de difracción del carburo de la figura 5.14 (a y b)

Hipótesis:

1) Se supone que es $(\text{Cr}, \text{Fe})_{23}\text{C}_6$. Puede tener sustitución de los átomos de Cr por átomos de Fe hasta un 40 %. Esta estructura es FCC con un parámetro de red (a_0) variando entre 10,57 Å y 10,68 Å [3, 6, 7, 10, 13].

Tomando el valor de 10,65 Å e ingresando ese dato en el software de simulación de microscopio electrónico TEM de la página <http://cecm.insa-lyon.fr/> (*), junto con las coordenadas atómicas fraccionarias de los átomos no equivalentes de Cr y C, así como el dato del grupo espacial, se puede obtener el listado de distancias entre planos de distintos (hkl) permitidos. Los valores permitidos se obtienen a partir del análisis del factor de estructura [54].

Resumiendo:

$a = b = c = 10,65 \text{ \AA}$. Grupo espacial: 225 - F m 3 m

Posiciones equivalentes por simetría: (0,0,0 ; 1/2,1/2,0 ; 0,1/2,1/2 ; 1/2,0,1/2)

Las coordenadas atómicas se muestran en la Tabla B.1:

Tabla B.1. Coordenadas atómicas

Elemento	x/a	y/b	z/c
C	0.27650	0.00000	0.00000
Cr	0.00000	0.00000	0.00000
Cr	0.00000	0.16990	0.16990
Cr	0.38090	0.38090	0.38090
Cr	0.25000	0.25000	0.25000

Un listado resumido de distancias entre planos (hkl) se detalla en la Tabla B.2.

La distancia entre planos dhkl para el sistema cúbico se calcula como:

$$dhkl = \frac{a}{\sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)}}$$

Una vez ingresados los datos de estructura en el software de simulación se puede obtener un listado de los índices del patrón de difracción. Para ello es importante medir las distancias y ángulos entre puntos.

En la imagen 5.14 a) se pueden observar dos estructuras que tal vez estén dadas por la línea que se observa en la figura 5.14 b). Una en la parte inferior con distancias entre puntos de 5,5 mm y 8,75 mm; el ángulo entre ellos es de aproximadamente 90°. Con estos datos y colocando una longitud de cámara de 600 mm ± 50 mm, precisiones del 5 % para distancias y 2 % para ángulos, se obtiene una solución dentro de una zona de área selecta en [1 1 6].

Tabla B.2: Distancias entre planos (hkl)

(h,k,l)	d _{hkl} [nm ⁻¹]	d _{hkl} [nm]	(h ² +k ² +l ²)	(h,k,l)	d _{hkl} [nm ⁻¹]	d _{hkl} [nm]	(h ² +k ² +l ²)
1 1 1	1.6263	0.6149	3	3 3 3	4.8790	0.2050	27
0 0 2	1.8779	0.5325	4	4 0 4	5.3116	0.1883	32
2 0 2	2.6558	0.3765	8	3 1 5	5.5550	0.1800	35
1 1 3	3.1142	0.3211	11	4 2 4	5.6338	0.1775	36
2 2 2	3.2527	0.3074	12	2 0 6	5.9385	0.1684	40
0 0 4	3.7559	0.2663	16	3 3 5	6.1572	0.1624	43
3 1 3	4.0929	0.2443	19	2 2 6	6.2284	0.1606	44
2 0 4	4.1992	0.2381	20	4 4 4	6.5054	0.1537	48
2 2 4	4.6000	0.2174	24	5 1 5	6.7056	0.1491	51



g1: (-2, 2, 0) / g2: (-3,-3,1) / eje de zona: [1, 1, 6]

Sin embargo, si se considera que por los puntos separados 5,5 mm pasa la dirección que contiene la familia de planos (200) (similar a la distancia 5,3 del listado), no hay ninguna familia de planos a lo largo de la dirección de puntos separados 8,75 mm. Se puede también observar una distancia de unos 10 mm a unos 55 ° que podría ser la dirección [222]; sin embargo esa distancia no es múltiplo de la distancia de 6,1 mm que debería haber entre esa familia de planos.

Por lo tanto NO ES FCC.

2) Se supone que es $(\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3$. La sustitución de los átomos de Cr por átomos de Fe puede llegar hasta un 55 %. De acuerdo a la bibliografía podría ser una estructura hexagonal o dar lugar a reflexiones de simetría ortorrómbica. Los parámetros de red para la hexagonal son $a = 14 \text{ \AA}$ y $c = 4,5 \text{ \AA}$ [3, 6, 7, 11, 12, 13, 16, 17].

2.1) Se propone que sea hexagonal.

Se sigue el procedimiento descrito antes.

Resumiendo:

$a = b = 14,01 \text{ \AA}$, $c = 4,532 \text{ \AA}$, Grupo espacial: 186 - P 63 m c

Posiciones equivalentes por simetría: $(0,0,0 ; 1/2,1/2,0 ; 0,1/2,1/2 ; 1/2,0,1/2)$

Las coordenadas atómicas se muestran en la Tabla B.3.

Tabla B.3. Coordenadas atómicas

Elemento	x/a	y/b	z/c
C	0.10000	0.20000	0.00000
C	0.40000	0.10000	0.50000
C	0.40000	0.80000	0.00000
Cr	0.06000	0.94000	0.50000
Cr	0.16670	0.33330	0.75000
Cr	0.23000	0.46000	0.25000
Cr	0.27000	0.04000	0.25000
Cr	0.27000	0.54000	0.75000
Cr	0.33330	0.66670	0.75000
Cr	0.44000	0.06000	0.50000
Cr	0.56000	0.12000	0.00000

Un listado resumido de distancias entre planos (hkl) se detalla en la Tabla B.4.

Tabla B.4: Distancias entre planos (hkl)

(h,k,l)	dhkl [nm ⁻¹]	dhkl [nm]	(h,k,l)	dhkl [nm ⁻¹]	dhkl [nm]
1 0 0	0.8242	1.2133	2 1 1	3.1022	0.3223
1 1 0	1.4276	0.7005	4 0 0	3.2968	0.3033
2 0 0	1.6484	0.6067	3 0 1	3.3140	0.3018
2 1 0	2.1806	0.4586	3 2 0	3.5926	0.2784
0 0 1	2.2065	0.4532	2 2 1	3.6084	0.2771
1 0 1	2.3554	0.4245	3 1 1	3.7013	0.2702
3 0 0	2.4726	0.4044	4 1 0	3.7769	0.2648
1 1 1	2.6281	0.3805	4 0 1	3.9671	0.2521
2 0 1	2.7543	0.3631	5 0 0	4.1210	0.2427
2 2 0	2.8551	0.3503	3 2 1	4.2161	0.2372
3 1 0	2.9717	0.3365	3 3 0	4.2827	0.2335

La distancia entre planos dhkl para un sistema hexagonal se calcula como:

$$dhkl = \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{4}{3a^2}\right)(h^2 + k^2 + hk) - \left(\frac{l^2}{c^2}\right)}}$$

Las distancias entre puntos son de 5,5 mm y 8,75 mm y el ángulo entre ellos es de aproximadamente 90 °. Con estos datos y estableciendo una longitud de cámara de 600 mm ± 50 mm, precisiones del 5 % para distancias y 2 % para ángulos, se obtiene una solución dentro de una zona de área selecta en [7 3 1].



g1: (-1, 2, 1) / g2: (2,-5,1) / eje de zona: [7, 3, 1]

Sin embargo no se puede identificar las familias de planos a lo largo de la dirección que contiene los puntos separados 8,75 mm. Posiblemente con un potencial mayor que 100 kV podrían verse puntos de difracción intermedios.

2.2) Se sugiere que es ortorrómbica. Para los parámetros de celda se sigue el procedimiento descrito antes.

Resumiendo:

$$a = 4,526 \text{ \AA}$$

$$b = 7,010 \text{ \AA}$$

$$c = 12,142 \text{ \AA}$$

Grupo espacial: 62 - P n m a

Posiciones equivalentes por simetría:

$$x, y, z ; -x, -y, -z$$

$$1/2 + x, 1/2 - y, 1/2 - z ; 1/2 - x, 1/2 + y, 1/2 + z$$

$$-x, 1/2 + y, -z ; x, 1/2 - y, z$$

$$1/2 - x, -y, 1/2 + z ; 1/2 + x, y, 1/2 - z$$

Las coordenadas atómicas se muestran en la Tabla B.5.

Tabla B.5. Coordenadas atómicas.

Elemento	x/a	y/b	z/c
C	0.02880	0.02910	0.34280
C	0.45940	0.25000	0.56290
Cr	0.05650	0.06420	0.81190
Cr	0.05790	0.25000	0.62610
Cr	0.25010	0.25000	0.20630
Cr	0.25090	0.06570	0.02180
Cr	0.26190	0.25000	0.41650

Un listado resumido de distancias entre planos (hkl) se detalla en la Tabla B.6.

Comparando con el sistema hexagonal puede observarse que coinciden muchas reflexiones. Esto se debe a que el parámetro c de la celda hexagonal es casi igual al parámetro a de la celda ortorrómbica.

La distancia entre planos dhkl para un sistema ortorrómbico se calcula como:

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}\right)}}$$

Las distancias entre puntos son de 5,5 mm y 8,75 mm y el ángulo entre ellos es de aproximadamente 90 °. Con estos datos y poniendo una longitud de cámara de 600 mm ± 50 mm, precisiones del 5 % para distancias y 2 % para ángulos. Por lo tanto, no se obtiene solución.

Tabla B.6: Distancias entre planos (hkl)

(h,k,l)	dhkl [nm^{-1}]	dhkl [nm]	(h,k,l)	dhkl [nm^{-1}]	dhkl [nm]
0 0 1	0.8236	1.2142	0 1 4	3.5900	0.2786
0 1 0	1.4265	0.7010	1 1 3	3.6086	0.2771
0 0 2	1.6472	0.6071	1 2 1	3.7013	0.2702
0 1 2	2.1790	0.4589	0 2 3	3.7742	0.2650
1 0 0	2.2095	0.4526	1 0 4	3.9667	0.2521
1 0 1	2.3580	0.4241	0 0 5	4.1179	0.2428
0 0 3	2.4708	0.4047	1 1 4	4.2154	0.2372
1 1 0	2.6300	0.3802	0 3 0	4.2796	0.2337
1 0 2	2.7559	0.3629	0 1 5	4.3581	0.2295
0 1 3	2.8531	0.3505	1 2 3	4.3734	0.2287
0 2 1	2.9696	0.3368	2 0 0	4.4189	0.2263
1 1 2	3.1032	0.3222	2 0 1	4.4950	0.2225
0 0 4	3.2944	0.3035	0 3 2	4.5856	0.2181
1 0 3	3.3146	0.3017	2 1 0	4.6435	0.2154

B.2. Análisis del carburo de la figura 5.14 (c y d).

Pueden observarse dos conjuntos de distancias entre puntos:

A: los puntos forman celdas de 5,5 mm por 13 mm y un ángulo de 80 °;

B: los puntos extras están a distancias de 3,8 mm y 5,5 mm formando ángulos cercanos a 90 °.

Hipótesis:

1) Se supone que es $(\text{Cr, Fe})_{23}\text{C}_6$.

Se usa el mismo procedimiento que antes para ambos conjuntos de puntos.

A) NO TIENE SOLUCIÓN

B) NO TIENE SOLUCIÓN

2) Se supone que es $(\text{Cr, Fe})_7\text{C}_3$.

Se utiliza el mismo procedimiento que antes para ambos conjuntos de puntos.

2.1) Hexagonal:

A) NO TIENE SOLUCIÓN

B) NO TIENE SOLUCIÓN

2.2) Ortorrómico:

A) Hay 4 soluciones (según referencia 53)

1) solución dentro de una zona de área selecta en $[4\ 1\ 3]$

2) solución dentro de una zona de área selecta en $[-5\ 4\ -14]$

3) solución dentro de una zona de área selecta en $[1\ -1\ 0]$

4) solución dentro de una zona de área selecta en $[2\ -3\ -1]$

Sin embargo no se pueden identificar los planos en la foto. No coinciden las distancias entre puntos con ninguna de las diferentes opciones de índices de Miller

B) NO TIENE SOLUCIÓN

Nota (*): En la actualidad la página mencionada ya no se encuentra en la red. Una página equivalente es: <http://emaps.mrl.uiuc.edu/emaps.asp> [55].

Apéndice C

Trabajos relacionados con la Tesis presentados en Congresos.

- **“Efecto de las temperaturas de austenización y medios de temple sobre la estructura martensítica del acero AISI 420”**

G.Pender, A.Lucaoli, L. Iurman. Congreso Binacional SAM-CONAMET 2005. Mar del Plata, del 18 al 21 de octubre de 2005.

- **“Efecto de las condiciones de temple y revenido sobre las estructuras y propiedades del acero AISI 420”**

G.Pender, A.Lucaoli, L. Iurman. 16^{ta} Conferencia de Laminación y 3^{ra} Conferencia sobre Usos del acero. IAS 2006. San Nicolás, del 6 al 9 de noviembre de 2006.

REFERENCIAS:

1. William.D.Callister, Jr, “Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales”, 2005, Ed. Reverté.
2. Ing. Vicente Chiaverini, “Aceros y Fundiciones de Hierro”; 1985, ILAFA. Santiago. Chile.
3. J. Antonio Pero-Sanz Elorz, “Ciencia e Ingeniería de materiales”; 1996, C.I.E. Dossat 2000. Madrid. España.
4. José Apraiz Barreiro, “Tratamientos Térmicos de los aceros”; 1974, Ed. Dossat. Madrid. España.
5. George Istrati, “Manual de los aceros inoxidable”; 1961, Librería y Editorial Alsina. Buenos Aires. Argentina.
6. Prof. Yuri Lakhtin, “Engineering Physical Metallurgy”, 1980. Translated from Russian by N. Weinstein. University Press of the Pacific.
7. Edgar C. Bain and Harold W. Paxton “Alloying elements in steel”, 1961, American Society for Metals. Metals Park, Ohio. EE.UU.
8. George Krauss, “Steel Processing, Structure and Performance”, 2005, ASM International. Materials Park, Ohio. EE.UU.
9. G.R Speich and W.C. Leslie, “Tempering of steel”, may 1972, Metallurgical Transactions, Volume 3.
10. ASM Handbook Volume 9. “Metallography and Microstructures”; 2004, ASM. International. Ohio. EE.UU.
11. H.K.D.H Badeshia, “Bainite in Steels”. Transformations, Microstructures and Properties. 2001. Second Edition. IOM communications Ltd.

12. Tsuyoshi Masumoto, Shigeru Takeda and Yunoshin Imai, "Precipitation of Carbides in 12%Cr Steel during Tempering", 1970, The Research Institute for Iron, Steel and Other Metals.
13. Metals Handbook, 8th, Vol 8 "Metallography, Structure and Phase Diagrams; 1973, ASM International. Ohio. EE.UU.p.402-404.
14. Shingo Yamasaki, "Modelling precipitation of carbides in martensitic steels", 2004, Tesis Doctoral. Capítulo I, pag. 5 y 6.
15. G.V. Prabhu Gaunkar, A.M. Huntz, and P. Lacombe, "Role of carbon in embrittlement phenomena of tempered martensitic 12Cr-0.15%C steel", Julio 1980, Metals Science.
16. ASM Handbook Volume 3. "Alloy Phase Diagrams"; 1992, ASM. International. Ohio. EE.UU. Pag. 27.
17. E. Bauer-Grosse, J.P.Morniroli, M. Khachfi, M. Gantois, T. Lundstrom and A. Courtois, "Crystallography of M_7C_3 carbides and M_7B_3 borides: The difference in the local order in carbides and borides to explain the nature and density of defects in these compounds". March 1986. Journal of the Less Common Metals, Volume 117, Issues 1-2. Pages 231-236.
18. Charles Kittel, "Introducción a la Física del Estado Sólido". Ed. Reverté (1965), pág 24-25.
19. S.D. Carpenter, D. Carpenter, "Stacking faults and superlattice observations during transmission electron microscopy of a $(Fe,Cr)_7C_3$ carbide", Materials Letters 57 (2003), 4460-4465.
20. Dennis W. Hetzner and William Van Geertruyden, "Crystallography of carbides in high alloy steels", 2008, Materials Characterization, N° 59, 825-841.

21. T. Sourmail, "Precipitation in creep resistant austenitic stainless steels", Enero 2001, Materials Science and Technology, Vol. 17.
22. F.R Beckitt and B.R Clark, "The shape and mechanism of formation of $M_{23}C_6$ carbide in austenite", Enero 1967, Acta Metallurgica, Vol. 15.
23. J.E. Truman, "Stress-corrosion cracking of martensitic and ferritic stainless steels", 1981, International Metals Reviews, Vol 26. No 6.
24. ASM Handbook Volume 1, 10th Edition, "Properties and Selection: Irons, Steels, and High-Performance Alloys", 2001, ASM. Ohio. EE.UU.
25. ASM Handbook, Volume 4 "Heat Treating"; 2001, ASM International. Ohio. EE.UU.
26. ASM Metals Handbook, 10th, Volume 11 "Failure, Analysis and Prevention", 2001, ASM International. Ohio. EE.UU.
27. Revista SAM. Volumen 1. N° 2. Setiembre 2004.
28. Toshio Takamatsu, Yasuo Ootoguro, Kazuhide Shiotsuka and Katsukuni Hashimoto, "Temper embrittlement of 2 1/4 Cr – 1 Mo steels", 1982, Transactions ISIJ, Vol. 22.
29. R.M. Horn and Robert O. Ritchie, "Mechanisms of tempered martensite embrittlement in low alloy steels", August 1978, Metallurgical Transactions, Volume 9^a.
30. H.K.D.H Badeshia and D.V Edmonds, "tempered martensite embrittlement: role of retained austenite and cementite", june 1979, Metal Science.
31. Pavol Zahumenski, Jozef Janovec and Juraj Blach, "Some aspects of tempered martensite embrittlement in 3 Cr – Mo– V", 1994, ISIJ international, Vol 34, N° 6.
32. A. Abdollah – Zadeh, A. Jafari – Pirlari, and M. Barzegari, "Tempered martensite embrittlement in a 32NiCrMoV 125 steel", October 2005. Journal of Materials Engineering and Performance, volume 14(5).

33. ASM Metals Handbook, 10th, Volume 12 “Fractography”, 2001, ASM International. Ohio. EE.UU.
34. J. Pietikanen, “Considerations about tempered martensite embrittlement” 1999. Materials Science and Engineering”, A 273-275.
35. K.B.Lee, S.H. Yoon, S.I.Hong and H.Know, “On intergranular tempered martensite embrittlement”, 1995, Scripta Metallurgica et materiali, Vol.32, N°8.
36. Antonio González Arias y Carlos E. González Arias, 1986. “Laboratorio de Ensayos Industriales – Metales”, ed. Litenia.
37. ASM Metals Handbook, 10th, Volume 8, “Mechanical Testing and Evaluation”, 2001, ASM International. Ohio. EE.UU.
38. ASTM E 23. “Standard Methods for notched impact testing of metallic materials” 2004. Anual Book of ASTM Standars” Part 10. Metals – Physical, Mechanical, Corrosion Testing.
39. Norma Argentina. IRAM –IAS U 500-16, Diciembre 1976. “Método de ensayo a la flexión por impacto sobre probeta simplemente apoyada con entalladura en V”.
40. G.F Vander Voort, E.P. Manilova, J.R. Michael, G.M. Lucas, “Study of Selective Etching of Carbides in Steel”. Microscopy Microstructure ANAL 2004; 10 (SUPPL 2); 76-7.
41. George F. Vander Voort “Metallography. Principles and Practice”, 1999. ASM International. Materials Park, Ohio. EE.UU.
42. ASM Metals Handbook, 8th, Volume 9 “Fractography and atlas of Fractography”, 1974, ASM International. Ohio. EE.UU.
43. V.D. Scott and G.Love, “Quantitative Electron – Probe Microanalysis”.1983. School of materials Science. University of Bath. Ellis Horwood Limited. Publishers Chichester, England.

44. Ray F. Egerton, "Physical Principles of Electron Microscopy". 2005. Springer Science and Business Media Inc.
45. José Ovejero García – Miguel Ipohorski, "Réplicas: sus aplicaciones". 1995. Publicación del Instituto de Tecnología, la Universidad Nacional de San Martín y la Comisión Nacional de Energía Atómica.
46. "Corrosion Tests and Standards. Application and Interpretation". 1995. Robert Baboian Editor. ASTM.
47. ASTM G 46. "Standard recommended practice for examination and evaluating of pitting corrosion", 2004. Anual Book of ASTM Standars" Part 10. Metals – Physical, Mechanical, Corrosion Testing.
48. ASTM G 48. "Standard test methods for pitting and crevice corrosion resistance of stainless steels and related alloys by use of ferric chloride solution", 2004. Anual Book of ASTM Standars" Part 10. Metals – Physical, Mechanical, Corrosion Testing.
49. ASTM D 1193. "Standard specification for reagent water", 2001. Anual Book of ASTM Standars" Part 20. Paper, Packaging, Business Copy Products.
50. ASTM G 1. "Standard Practice for Preparing, Cleaning and Evaluating Corrosion Test Specimen", 2004. Anual Book of ASTM Standars" Part 10. Metals – Physical, Mechanical, Corrosion Testing.
51. "Materials Science and Engineering Handbook"2001, Third Edition Ed. James F. Shackelford & W. Alexander. Boca Raton: CRC Press LLC.
52. Jacqueline Lecomte-Beckers and Jerome Tchoufang Tchuindjang. "Use of microscopy for identification of complex MC, M₂C, M₆C, M₇C₃ and M₂₃C₆ carbides in high speed steels", 2005. G.I.T Imaging and Microscopy.

53. L. De Colnet, E. Pirard, J. Tchoufang Tchuindjang, J. Lecomte-Beckers, R. Gfhiri, P. Boeraeve, S. Cescotto, "Quantitative description of MC, M₂C, M₆C and M₇C₃ carbides in high speed steel rolls". www.mkb.be/abstracts/abstracts15.pdf. Proceedings of the MSMF – 3 International Conference held in Brno, June 27-29, 2001. P 710 – Edit by Pavel Sandera. Brno. University of Technology. Cost ISBN 80 214 1892-3.
54. Centre d` etudes et de caraterisations microestructurales. Software EMS – Online. <http://cecm.insa-lyon.fr/>.
55. Web Electron Microscopy Applications Software (WebEMAPS) Copyright ©2012 J. M. Zuo, Department of Materials Science and Engineering; J. C. Mabon, Center for Microanalysis of Materials; and The Board of Trustees of the University of Illinois. All Rights Reserved.