



**UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR**

TESIS DE DOCTOR EN INGENIERÍA

**ESTUDIO DEL EFECTO DE TRATAMIENTOS TÉRMICOS  
DE CRIOGENIA SOBRE EL COMPORTAMIENTO  
TRIBOLÓGICO Y LA TENACIDAD A LA FRACTURA DEL  
ACERO AISI 420**

GERMÁN PRIETO

BAHÍA BLANCA

ARGENTINA

2015

## Prefacio

Esta Tesis se presenta como parte de los requisitos para optar al grado Académico de Doctor en Ingeniería, 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 ámbito del Departamento de Ingeniería durante el período comprendido entre el 1 de Abril de 2011 y el 21 de Marzo de 2016, bajo la dirección del Dr. Ing. Juan Elías Perez Ipiña de la Universidad Nacional del Comahue y del Dr. Ing. Walter Roberto Tuckart.

**Germán Prieto**



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR

Secretaría General de Posgrado y Educación Continua

La presente tesis ha sido aprobada el 21/03/2016,  
mereciendo la calificación de 10 (Diez, Sobresaliente)



# Agradecimientos

---

La realización de la presente tesis doctoral ha sido largo proceso, en el que han participado e influido muchas personas, a las cuales les agradezco profundamente. Quiero expresar mi gratitud especialmente:

A mis directores y mentores, los Dres. Juan Perez Ipiña y Walter Tuckart, quienes me guiaron a lo largo de todo este proceso, compartiendo tanto su conocimiento científico como sus experiencias personales y visiones del mundo, con lo que contribuyeron a mi formación no sólo profesional sino también como persona.

A mis papás, Oscar y Liliana, quienes me apoyaron incondicionalmente y fueron fuente permanente de consejo. Sin los valores y principios que ellos me inculcaron, esfuerzo, trabajo, la importancia de proponerse metas y objetivos, no hubiese podido llegar a donde llegué.

A mis compañeros becarios, con quienes compartimos estos años tan importantes para nuestra formación, al personal del Taller de Tecnología Mecánica y del Área de Metalurgia de la UNS por su apoyo y asistencia permanentes y al equipo del Grupo Mecánica de Fractura de la UNCOMA, especialmente a mi amigo Héctor Kotik y a Eduardo Benotti, por su paciencia sin límites.

## ÍNDICE DE CONTENIDOS

Prefacio .....	1
Índice de figuras .....	7
Índice de tablas .....	15
1.1 Resumen.....	16
1.2 Abstract.....	17
1.3 Introducción general.....	18
1.4 Problema de investigación.....	19
1.5 Hipótesis principal.....	19
1.6 Objetivos de la tesis .....	19
1.7 Resumen del trabajo realizado.....	20
2 Desgaste .....	23
2.1 Introducción .....	23
2.2 Reseña Histórica .....	25
2.3 Marco teórico .....	27
2.3.1 Fricción .....	27
2.3.2 Caracterización de superficies.....	30
2.3.3 Mecánica de Contacto.....	32
2.3.4 Desgaste y fricción a escala nanométrica.....	44

3	Mecánica de fractura.....	46
3.1	Introducción.....	46
3.2	Conceptos básicos.....	48
3.2.1	Tipos de Fractura.....	48
3.2.2	Micromecanismos de fractura.....	50
3.2.3	Mecánica de Fractura Lineal Elástica.....	53
3.2.4	Determinación experimental de $K_{IC}$ .....	57
3.2.5	Relaciones entre la microestructura y la tenacidad a la fractura.....	58
4	Tratamientos de criogenia.....	64
4.1	Efectos metalúrgicos de los tratamientos de criogenia.....	66
4.1.1	Transformación de austenita retenida.....	69
4.1.2	Precipitación de carburos secundarios.....	72
4.1.3	Efectos de los tratamientos de criogenia sobre la dureza y la resistencia al desgaste.....	76
4.1.4	Efecto de los tratamientos de criogenia sobre tenacidad a la fractura.....	79
4.1.5	Influencia de los tratamientos de criogenia en otras propiedades y materiales.....	80
5	Materiales y métodos.....	83
5.1	Material.....	83
5.1.1	Tratamientos térmicos.....	84

5.2	Metalografía óptica .....	88
5.3	Difractometría de Rayos X .....	89
5.4	Microscopía Electrónica de Barrido .....	90
5.5	Caracterización de partículas de segunda fase .....	94
5.6	Microscopía Electrónica de Transmisión .....	95
5.7	Ensayos de dureza macroscópicos .....	98
5.8	Nanoindentación.....	100
5.9	Ensayos de desgaste macroscópicos.....	106
5.10	Ferrografía analítica.....	109
5.11	Ensayos de nanodesgaste .....	112
5.12	Ensayos de tenacidad al impacto .....	114
5.13	Ensayos de tenacidad a la fractura.....	116
5.14	Resistencia a la corrosión .....	123
5.14.1	Curvas de potencial de circuito abierto .....	124
5.14.2	Curvas de polarización anódica cíclica.....	124
5.15	Análisis de la Varianza .....	126
6	Resultados experimentales.....	130
6.1	Caracterización microestructural .....	130
6.2	Difracción de Rayos X .....	132

6.3	Microscopía Electrónica de Barrido .....	134
6.4	Microscopia Electrónica de Transmisión .....	136
6.5	Dureza .....	138
6.6	Nanoindentación.....	141
6.7	Resistencia a la corrosión.....	146
6.8	Discusión de las modificaciones microestructurales y en la dureza .....	149
6.9	Conclusiones parciales – Bloque I.....	153
6.11	Resultados de ensayos <i>pin-on-disk</i> .....	155
6.12	Caracterización de las superficies de desgaste.....	159
6.13	Ensayos de <i>nanoscratch</i> .....	164
6.14	Discusión de los resultados de desgaste .....	166
6.14.1	Sobre los efectos de los tratamientos criogénicos en la resistencia al desgaste .....	166
6.14.2	Sobre los mecanismos operativos de desgaste en ensayos lubricados.	168
6.14.3	Sobre los mecanismos de desgaste operativos en ensayos en atmósfera de argón .....	171
6.15	Conclusiones parciales – Bloque II.....	173
6.16	Tenacidad al impacto.....	174
6.17	Tenacidad a la fractura.....	175
6.18	Discusión de los resultados de comportamiento a la fractura .....	179

6.19	Conclusiones parciales – Bloque III .....	187
7	Conclusiones.....	189
7.1	Publicaciones derivadas .....	190
7.2	Trabajos futuros.....	191
8	Referencias.....	192

## Índice de figuras

Figura 2.1. Mecanismos básicos de generación de fricción: a) Adhesión b) Formación y ruptura de capas de óxidos c) Formación de surcos y d) Entrampamiento partículas de desgaste. Fuente: [12]. .....	28
Figura 2.2. Contacto entre dos superficies rugosas. Adaptado de [13].....	29
Figura 2.3. Efectos del incremento de la presión de contacto sobre la fricción. Adaptado de: [17]. .....	30
Figura 2.4. Capas y películas que constituyen una superficie sólida de un material metálico. El eje vertical se encuentra magnificado. Adaptado de [18].....	31
Figura 2.5. Distribución de presión en la zona de contacto. Adaptado de: [13]. .....	34
Figura 2.6. Distribución de la tensión sub-superficial según la teoría de Hertz. Fuente: [18]. .....	35
Figura 2.7 Geometría de contacto del modelo de Greenwood y Williamson. Fuente: [9]. .....	36
Figura 2.8 Niveles de deformación sub-superficial. Adaptado de: [23].....	38

Figura 2.9. Nucleación y crecimiento de fisuras en los alrededores de discontinuidades del material. Fuente: [23].	39
Figura 2.10. Proceso de formación de partículas laminares por acumulación de deformación plástica. Adaptado de: [39].	41
Figura 2.11. Mapa de desgaste por flujo plástico. Fuente: [40].	42
Figura 2.12. a) Abrasión de dos cuerpos y b) abrasión de tres cuerpos. Fuente: [18].	43
Figura 3.1 – Relaciones comprendidas por la mecánica de fractura.	47
Figura 3.2. a) Dimples en superficie de fractura de disco de sierra de acero para herramientas martemperado 234. b) Inclusiones de sulfuro como puntos de nucleación de cavidades. Fuente [51].	49
Figura 3.3. a) Patrón de plumas en un cristal de acero al cromo fracturado por clivaje. b) Escalones de clivaje en una aleación Al-Cu fracturada que falló por fractura transgranular bajo corrosión-tensión. Fuente [51].	49
Figura 3.4. Modos de fractura. Fuente: [52].	50
Figura 3.5. Generación de microcavidades debido a la acumulación de dislocaciones alrededor de un defecto.	52
Figura 3.6. Representación del fenómeno de coalescencia de cavidades durante un proceso de fractura.	53
Figura 3.7. Estado de tensiones alrededor de una fisura. Fuente: [55].	54
Figura 3.8. Zonas de control y de proceso. Adaptado de: [56].	56
Figura 3.9. Tipos de fractura. Adaptado de: [49].	58
Figura 3.10. Características microestructurales que influyen en la nucleación y propagación de fisuras. Fuente: [55].	59

Figura 4.1. Influencia del contenido de carbono sobre la temperatura de inicio y fin de la transformación martensítica. Fuente: [110].	70
Figura 4.2. Efecto de la composición química de un acero 4130 en la curva de transformación continua. Fuente: [112].	71
Figura 4.3. Fracción en volumen de austenita retenida en función del tratamiento térmico en un acero de colada de alto cromo. Fuente: [116].	72
Figura 4.4. Relación entre la cantidad de carburos y las temperaturas de austenizado y de enfriamiento criogénico. Fuente: [119].	73
Figura 4.5. Influencia del tiempo de permanencia y la temperatura de austenizado sobre la cantidad de carburos. Fuente: [119].	74
Figura 5.1. Espectrómetro Spectro Maxx, Departamento de Metalurgia, UNS.	83
Figura 5.2. Detalle del sistema de fijación de muestras del espectrómetro.	83
Figura 5.3. Variación de las propiedades mecánicas del acero AISI420 en función de la temperatura de revenido. Templado desde 1022 °C. Fuente: [151].	84
Figura 5.4 - Horno para temple en atmósfera de argón de fabricación propia.	85
Figura 5.5 - Esquema de corte transversal del horno de temple.	85
Figura 5.6. Representación de los tratamientos térmicos aplicados.	87
Figura 5.7. Interacción entre los electrones y la muestra.	91
Figura 5.8. Principio de funcionamiento de un microscopio electrónico de barrido.	92
Figura 5.9 - FE-SEM JEOL 6500F, Laboratorio de Metalografía, Instituto de Metales y Tecnología, Ljubljana, Eslovenia.	94
Figura 5.10. Esquema de un microscopio electrónico de transmisión	96



Figura 5.11 - Microscopio Electrónico de Transmisión JEOL-2100, Instituto de Tecnología de Materiales, Ljubljana, Eslovenia.....	97
Figura 5.12. Representación esquemática de un penetrador Vickers.....	99
Figura 5.13. Durómetro Vickers OSHMA HV-50A. Laboratorio de Estudio y Ensayo de Materiales – UNS. ....	100
Figura 5.14. Microdurómetro Vickers FUTURE TECH FM300. Laboratorio de Estudio y Ensayo de Materiales – UNS.....	100
Figura 5.15 - Curva característica Carga (P) vs Desplazamiento (h) de un ensayo de nanoindentación.....	102
Figura 5.16 - Representación del fenómeno de apilamiento ( <i>pile-up</i> ) luego de un ensayo de nanoindentación.....	102
Figura 5.17. Triboindentador Hysitron TI950, Thin Films Division, IFM, Linköping University, Suecia.....	104
Figura 5.18. Detalle de la mesa para colocación de probetas, sistema de microscopía óptica y transductor.....	104
Figura 5.19. Esquema del transductor capacitivo Hysitron. Adaptado de: TI950 Triboindenter Manual, Hysitron Inc.....	105
Figura 5.20. Punta de diamante tipo Berkovich. Fuente: Hysitron Inc.....	105
Figura 5.21 Esquema de la configuración de un ensayo <i>pin-on-disk</i> . ....	109
Figura 5.22. a) Flujo y retención de partículas ferrosas y b) distribución de partículas no ferrosas en un ferrograma. Fuente: [170].....	110
Figura 5.23. Tribómetro <i>pin-on-disk</i> de fabricación propia dotado de cámara hermética para realización de ensayos en atmósfera controlada. ....	111

Figura 5.24. Detalle de la cámara hermética para ensayos en atmósfera controlada....	111
Figura 5.25. Ferrógrafo analítico PREDICT T-FM. Grupo de Tribología – UNS.....	112
Figura 5.26. Perfilómetro HOMMEL ETAMIC T-500. Grupo de Tribología – UNS. ....	112
Figura 5.27. Representación de un ensayo de nanoscratch recíprocante. Fuente: [173]. .....	113
Figura 5.28. Esquema de ensayo de impacto tipo Charpy. ....	115
Figura 5.29. Esquema de probetas Charpy según la norma ASTM E23 – 02. ....	115
Figura 5.30. Péndulo instrumentado marca Avery Davison. Grupo Mecánica de Fractura, Universidad Nacional Del Comahue. ....	116
Figura 5.31. Probeta en posición de ensayo. ....	116
Figura 5.32. Dimensiones características de una probeta tipo Disco Compacto (DC(T)) según norma ASTM E 399.....	117
Figura 5.33. Detalle de las probetas para ensayos de tenacidad a la fractura según norma ASTM E 399. ....	118
Figura 5.34. Máquina prefisuradora por control de desplazamiento perteneciente al Grupo Mecánica de Fractura de la Universidad Nacional del Comahue.....	120
Figura 5.35. Vibróforo AMSLER adaptado para ensayos de tenacidad a la fractura. GMF- UNCOMA.....	121
Figura 5.36. Probeta CHT con <i>clip gauge</i> adosado. ....	121
Figura 5.37 Celda de corrosión.....	126
Figura 6.1 Micrografía óptica de AISI 420 en estado de recepción. ....	131

Figura 6.2. Micrografía óptica de espécimen con tratamiento térmico convencional (CHT).....	131
Figura 6.3. Micrografía óptica de espécimen con tratamiento de criogenia con enfriamiento lento y dos horas de tiempo de permanencia en nitrógeno líquido (DCT-2C).....	132
Figura 6.4. Patrones de difracción de rayos X de probetas con tratamiento térmico convencional (CHT) y 2 h de enfriamiento criogénico (DCT-2C).....	133
Figura 6.5. Ensanchamiento del pico (110) inducido por la aplicación del tratamiento criogénico.....	133
Figura 6.6. Imágenes SEM de especímenes a) CHT y b) DCT-2C.....	134
Figura 6.7. Imagen SEM de un espécimen DCT-2C, mostrando carburos precipitados de tamaño sub-micrométrico.....	135
Figura 6.8. Estimación de la distribución del tamaño de carburos.....	136
Figura 6.9. Micrografía TEM de espécimen CHT, indicando la posición donde se realizó el análisis cuantitativo.....	137
Figura 6.10. Análisis EDS sobre un carburo $M_7C_3$ .....	137
Figura 6.11. Dureza de la primera etapa de tratamientos criogénicos.....	138
Figura 6.12. Valor medio de dureza Vickers.....	139
Figura 6.13. Resultados de nanoindentación para tres niveles de carga normal aplicada.....	142
Figura 6.14. Imagen SPM de impronta realizada a 1.500 $\mu$ N en un espécimen AISI 420 DCT.....	143
Figura 6.15 Dureza obtenida por control de desplazamiento.....	143

Figura 6.16. Efecto de la modificación del coeficiente de endurecimiento ( $m$ ) de un material con comportamiento elastoplástico. ....	144
Figura 6.17. Imagen SPM de impronta en espécimen 420 CHT por control de desplazamiento (200 nm).....	145
Figura 6.18. Coeficiente de endurecimiento ( $m$ ) y profundidad residual de probetas de AISI 420 en función de la profundidad de penetración.....	145
Figura 6.19. Recuperación elástica a 1.000 $\mu$ N.....	146
Figura 6.20. Potencial de circuito abierto (OCP) en función del tiempo para las muestras AISI 420 CHT y DCT en solución aireada 0,5 M NaCl. ....	147
Figura 6.21. Barridos de polarización anódica cíclica para las muestras AISI 420 CHT y DCT en solución aireada 0,5 M NaCl.....	148
Figura 6.22. Tasa de desgaste en función de la carga normal aplicada.....	156
Figura 6.23. Tasa de desgaste de ensayos <i>pin-on-disk</i> realizados en atmósfera de argón. ....	157
Figura 6.24. Valor de Coeficiente de Fricción (CoF) promedio para especímenes CHT y DCT a diferentes valores de carga aplicada. Ensayos realizados en a) petrolato y b) argón. ....	158
Figura 6.25. Evolución del CoF para especímenes CHT y DCT para ensayos a a) 20 N en petrolato y b) 15 N en argón.....	159
Figura 6.26. Imágenes de microscopía óptica de escaras de desgaste de a) espécimen CHT y b) espécimen DCT. La carga normal aplicada fue de 25 N. Las flechas indican la dirección de deslizamiento. ....	160
Figura 6.27. Micrografía a de escaras de desgaste en espécimen CHT a) 15 N y b) 25 N. Las flechas indican la dirección de deslizamiento. ....	160

Figura 6.28. Micrografías de la bolilla de WC después de ensayar a) un espécimen DCT a 20 N de carga aplicada y b) en argón con 15 N de carga. ....	161
Figura 6.29. Imagen de microscopía óptica de probeta CHT ensayada en atmósfera de argón con 10 N de carga normal. La flecha indica la dirección de deslizamiento.....	161
Figura 6.30. Imagen SEM de escara de desgaste de a) espécimen; b) espécimen DCT. La carga aplicada fue de 20 N en ambos casos. Las flechas indican la dirección de deslizamiento. ....	162
Figura 6.31. Imagen SEM de la sección transversal de un espécimen CHT ensayado con 25 N de carga aplicada. El recuadro señala la formación de una fisura subsuperficial. La flecha indica la dirección de deslizamiento. ....	163
Figura 6.32. Microscopía óptica de partículas de desgaste recolectadas luego de ensayar un espécimen CHT a 25 N. ....	163
Figura 6.33. Volumen desgastado en ensayo de <i>nanoscratch</i> . Punta cónica $\phi 5 \mu\text{m}$ , carga aplicada 1000 $\mu\text{N}$ . ....	164
Figura 6.34. Evolución del COF entre la primera y la última pasada del ensayo de <i>nanoscratch</i> . ....	165
Figura 6.35. Energía absorbida durante el ensayo Charpy. ....	174
Figura 6.36. Fractografía SEM de espécimen DCT-2C fracturado luego de un ensayo Charpy. Las flechas indican la presencia de carburos en el fondo de <i>dimples</i> . ....	175
Figura 6.37. Diagrama de Carga vs. Desplazamiento de la línea de carga durante el ensayo de una probeta DCT. ....	176
Figura 6.38. Valor promedio de tenacidad a la fractura ( $K_{IC}$ ) en función de la dureza Vickers. ....	177
Figura 6.39. Fractografía de probeta CHT. ....	177

Figura 6.40. Fractografía SEM de probetas a) CHT y b) DCT. ....	178
Figura 6.41. Fractografía SEM de alta magnificación de probetas a) CHT y b) DCT. ....	179
Figura 6.42. Árbol de probabilidad de fractura por clivaje. Adaptado de: [50] .....	183

## Índice de tablas

Tabla 1. Tratamientos térmicos aplicados .....	88
Tabla 2. Matriz de ensayos de nanoindentación.....	106
Tabla 3 Composición química de AISI 420 (wt%).....	130
Tabla 4. Análisis cuantitativo de film delgado sin estándar de un carburo $M_7C_3$ . ....	138
Tabla 5. Cuadro de análisis de la varianza para la medición de durezas luego de cada tratamiento térmico.....	140
Tabla 6. Comparación de valores medios de dureza mediante la técnica de Diferencia Mínima Significativa de Fisher.....	141
Tabla 7. Resumen de resultados de desgaste.....	172

# Introducción

---

## 1.1 Resumen

El interés por los tratamientos térmicos de criogenia se ha ido incrementando notablemente en los últimos años, gracias al potencial que tienen de generar mejoras significativas en la resistencia al desgaste en numerosos tipos de materiales, especialmente en aceros para herramientas y matricería, de manera sencilla y con un bajo costo asociado.

En la presente tesis doctoral se aborda el estudio de los efectos de la aplicación de distintos tratamientos de criogenia en un acero inoxidable martensítico AISI 420 de bajo contenido de carbono. Para ello se evaluaron los cambios microestructurales mediante técnicas de microscopía óptica y electrónica de barrido y de transmisión, así como también las modificaciones en la dureza del material, en su resistencia al desgaste a través de ensayos de deslizamiento lubricados y en atmósfera inerte y su comportamiento a la fractura, empleando ensayos normalizados de tenacidad al impacto y de tenacidad a la fractura. Finalmente, se evaluó la resistencia a la corrosión electroquímica del material tratado de manera convencional y con criogenia.

A partir de los resultados obtenidos, pudo concluirse que los tratamientos de criogenia generan una disminución en el tamaño de los carburos, los cuales además se encuentran distribuidos en el volumen del material de manera más uniforme. A este cambio microestructural se le atribuye el incremento de dureza, de resistencia al desgaste y de tenacidad a la fractura observado en los especímenes tratados criogénicamente, mientras que la resistencia a la corrosión no fue modificada por la aplicación de dichos tratamientos.

La modificación de las propiedades mecánicas no involucró la transformación de austenita retenida, lo que representa una contribución a la comprensión de los efectos metalúrgicos de los tratamientos criogénicos y refuerza la tendencia de aplicarlos en aceros de baja aleación e incluso en materiales no ferrosos.

## 1.2 Abstract

The interest for cryogenic treatments has been increasing in the last years, due to their potential for improving wear resistance in many types of materials, especially in tool and die steels, in a simple and economic way.

The present doctoral thesis addresses the effects of the application of cryogenic treatments on an AISI 420 low carbon martensitic stainless steel. In order to do so, the microstructural modifications were evaluated using optical, scanning electron microscopy and transmission electron microscopy. Hardness was measured at macro and nano scales, while its wear resistance was tested by means of sliding tests in lubricated and inert conditions. The fracture behavior was analyzed through impact and fracture toughness tests. Additionally, the corrosion resistance of the material was evaluated using electrochemical methods.

From the obtained results, it could be concluded that cryogenic treatments reduce the size of carbides and generate a more uniform volumetric distribution of them in the metallic matrix. Therefore, the hardness, wear resistance and fracture toughness increases found in cryogenically treated specimens can be attributed to this microstructural modification. The corrosion resistance of the material remained unchanged after the application of the cryogenic treatments.

The modification in the mechanical properties did not involve the transformation of retained austenite into martensite, which contributes to the understanding of the metallurgical effects of the cryogenic treatments and strengthens the tendency to apply them in low alloy steels and even in non-ferrous materials.



### 1.3 Introducción general

Los aceros inoxidable son aleaciones en base hierro que contienen al menos 10,5 % de cromo. En presencia de oxígeno adquieren resistencia a la corrosión, por la formación de una capa superficial de óxido rica en cromo, de sólo algunos nanómetros de espesor.

Algunas de estas aleaciones contienen más de 30% de cromo y menos de 50% de hierro e incluyen también otros elementos en aleación tales como: níquel, molibdeno, cobre, aluminio, silicio, niobio, nitrógeno, etc. y cantidades variables de carbono entre 0,01%, para aceros austeníticos de bajo carbono, hasta 1,25%, tal es el caso de algunos aceros martensíticos como el AISI 440C.

Estas aleaciones inoxidable son ampliamente empleadas en aplicaciones con condiciones medioambientales agresivas, en generación de energía y en industrias tales como la petrolífera, aeronáutica, química, petroquímica y farmacéutica. Son seleccionadas principalmente cuando se necesita operar en un ambiente corrosivo con sollicitaciones mecánicas moderadas. Para la elección final de la clase específica de acero deben tenerse en cuenta también las propiedades mecánicas requeridas, la temperatura de trabajo y el costo del material.

Estos componentes se ven frecuentemente sometidos a condiciones en las que requieren una buena resistencia al desgaste, tanto por deslizamiento, como por rodadura, erosión o abrasión, debido a su utilización en aplicaciones de bombeo en la industria del petróleo, en álabes de turbinas de vapor y en la industria petroquímica.

Entre los distintos tratamientos y técnicas que existen actualmente para mejorar el comportamiento al desgaste de los materiales, los tratamientos criogénicos están ganando protagonismo. En principio eran utilizados principalmente en aceros rápidos (HSS), para mejorar la vida útil de herramientas de corte y matricería. Sin embargo, los avances en su estudio han difundido su aplicación en otros materiales, tales como aleaciones de titanio, magnesio e incluso en polímeros y materiales compuestos.

Los aceros inoxidable martensíticos son excelentes candidatos para este tipo de tratamientos debido a que, a diferencia de los tratamientos superficiales o de

electrodeposición, los tratamientos criogénicos mejoran el comportamiento frente al desgaste preservando las propiedades anticorrosivas del material, sin sensibilizar su microestructura. También hacen posible el reafilado o rectificado de los componentes, manteniendo las mismas propiedades por debajo de la superficie original.

Las bajas temperaturas a las que se somete al material favorecen la transformación de austenita retenida en martensita y el precipitado de carburos de pequeño tamaño y a una distribución más uniforme de los mismos en la matriz del acero, con lo que se logra aumentar su resistencia al desgaste, conservando el nivel de tenacidad.

#### **1.4 Problema de investigación**

Actualmente existe un conocimiento incompleto en relación a los efectos metalúrgicos de los tratamientos de criogenia sobre las propiedades mecánicas en aceros de bajo contenido de carbono, como así también en lo referido a la influencia de estos tratamientos sobre la resistencia al desgaste y las propiedades de fractura.

#### **1.5 Hipótesis principal**

La aplicación de tratamientos térmicos de criogenia genera cambios microestructurales en el acero inoxidable AISI 420 que producen un incremento en su resistencia al desgaste sin reducir su tenacidad a la fractura.

#### **1.6 Objetivos de la tesis**

El objetivo general del presente trabajo de tesis es determinar el efecto de los tratamientos criogénicos sobre la microestructura y las propiedades mecánicas y tribológicas del acero inoxidable martensítico AISI 420.

De manera específica, el trabajo pretende:

- Determinar las modificaciones a nivel microestructural debida a la precipitación de carburos y en el contenido de austenita retenida generadas por la aplicación de diferentes tratamientos térmicos de criogenia, utilizando técnicas de microscopía, tanto

óptica como electrónica de barrido y de transmisión, así como también mediciones de dureza a nivel macroscópico y nanométrico.

- Evaluar la respuesta tribológica del material con y sin tratamiento de criogenia, tanto mediante ensayos de desgaste deslizante estandarizados como en otros a nivel nanométrico, de modo de caracterizar los mecanismos de desgaste operativos mediante análisis de las superficies de desgaste y del daño sub-superficial utilizando microscopía óptica y electrónica de barrido.

- Determinar la influencia de los tratamientos criogénicos sobre las propiedades de fractura del material, mediante la realización de ensayos normalizados de tenacidad al impacto y de tenacidad a la fractura, en conjunto con análisis fractográfico mediante microscopía electrónica de barrido.

- Finalmente se desea analizar el efecto de los tratamientos de criogenia sobre la resistencia a la corrosión electroquímica del AISI 420, utilizando ensayos de potencial de circuito abierto y de polarización anódica cíclica.

## **1.7 Resumen del trabajo realizado**

Se caracterizaron las microestructuras resultantes luego de cada tratamiento mediante mediciones de dureza a distintos niveles de análisis (nano, micro y macro), difracción de Rayos X, microscopía óptica (MO), microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía electrónica de transmisión (TEM) en conjunto con estudios de Espectroscopía de Dispersión de Energía (EDS).

El comportamiento al desgaste del material fue evaluado a partir del análisis de las superficies de desgaste generadas en ensayos de tipo pin contra disco, con distintas cargas aplicadas, tanto en condiciones de lubricación como en atmósfera de argón y mediante ensayos de nanoscratch. Las superficies se analizaron antes y después de los ensayos de desgaste mediante microscopía óptica, SEM y perfilometría por contacto. Adicionalmente, se registró la fuerza de fricción de manera continua en ambos tipos de ensayos de desgaste. El objetivo de este conjunto de ensayos y análisis fue el de vincular las características microestructurales con el comportamiento al desgaste en función del

tratamiento térmico aplicado e identificar los mecanismos de desgaste operativos en cada caso.

Con respecto a la tenacidad del material, en una primera etapa fue estimada mediante ensayos de impacto, según la metodología Charpy (de acuerdo a la norma ASTM E 23). Los resultados obtenidos permitieron la selección del tratamiento de criogenia con la mejor combinación de dureza y tenacidad al impacto, procediéndose a la realización de ensayos de tenacidad a la fractura, según la norma ASTM E 399.

Asimismo, se realizaron ensayos de potencial de corrosión para determinar la influencia de los tratamientos térmicos en la resistencia a la oxidación del material.

El presente trabajo de tesis consta de cuatro partes principales; la primera consiste en un marco teórico general que introduce conceptos relacionados al desgaste, la mecánica de fractura y los tratamientos criogénicos. En la segunda parte se describen las distintas técnicas experimentales utilizadas, mientras que en la tercera parte se presentan y discuten los resultados de la etapa experimental, separados en tres bloques principales. El primero engloba los resultados de caracterización microestructural y de dureza a nivel macro y nanométrico y de los ensayos de corrosión electroquímica, en el segundo se agrupan los resultados de los ensayos de desgaste macroscópicos y nanométricos y el tercer bloque contiene los resultados de tenacidad al impacto y a la fractura. Por último, se enuncian las conclusiones generales del trabajo y las recomendaciones para futuras investigaciones.

# Parte I: Marco Teórico

---

*Esta parte se encuentra dividida en tres capítulos, en los que se desarrollan conceptos referidos a la tribología, la mecánica de fractura, los efectos de los tratamientos de criogenia sobre los materiales y la presentación de conceptos básicos de corrosión electroquímica.*

## 2 Desgaste

### 2.1 Introducción

El conocimiento tribológico antecede al inicio del registro de la historia, remontándose a las civilizaciones prehistóricas. Los utensilios fabricados para hacer fuego que datan del periodo Paleolítico ya contaban con “rodamientos” fabricados con hueso, al igual que los tornos de alfarería y las ruedas utilizadas para moler granos. Se han hallado restos de rodamientos de bolas fabricados alrededor del año 40 DC [1]. El desarrollo de la rueda y de trineos para el traslado de grandes cargas demuestra que nuestros ancestros estaban al tanto de la necesidad de reducir la fricción. Los antiguos egipcios utilizaban grasa animal como lubricante y trineos lubricados con agua para mover estatuas o grandes rocas, mientras que los romanos también desarrollaron sus conocimientos tribológicos, aplicados a carruajes, catapultas y otros equipos bélicos.

Una breve reflexión nos permite darnos cuenta que vamos adquiriendo conocimientos sobre tribología desde muy pequeños, ya que la fricción y el desgaste son parte de nuestra vida cotidiana. Experimentamos estos fenómenos al aprender a gatear o caminar, al mover una silla arrastrándola, a patear una pelota con comba, al patinar o incluso al usar un lápiz sobre un papel.

Sin embargo, en estudios de nivel superior encontramos que en general, los temas referidos a fricción, desgaste y lubricación son tratados de manera incompleta. La concepción típica indica que la fricción estática es más alta que la dinámica, que la fricción es proporcional a la fuerza normal y que la fricción viscosa en un fluido es proporcional a la velocidad. Los principios de lubricación son vistos en algún curso avanzado o en alguna clase de mecánica de fluidos al resolver la ecuación de Reynolds. El desgaste no suele considerarse, salvo en cursos especializados, a pesar de ser la principal causa de falla de componentes mecánicos y de pérdidas de energía en máquinas y equipos.

Aún con la falta de formación en esta situación, el principal problema es la complejidad inherente al estudio de sistemas tribológicos. Hasta el sistema más sencillo, como podría ser el mencionado anteriormente de arrastrar una silla, implica una serie de

relaciones entre parámetros y variables que no sólo dificulta, sino que hasta puede imposibilitar la predicción de la respuesta del sistema. La mayoría de las ecuaciones y relaciones de fricción y desgaste son empíricas, y permiten estimar valores dentro de un rango acotado de condiciones.

En la actualidad, el foco está puesto en determinar los orígenes físicos de los fenómenos tribológicos y a partir de ellos construir marcos analíticos apropiados. Esto implica que la tribología ha tenido que concentrarse cada vez más en los fenómenos a escala microscópica o incluso a nivel atómico para poder dilucidar por qué se producen la fricción, la adhesión o la lubricación.

Uno de los pioneros del enfoque microscópico de la fricción fue Tabor (1913-2005) en la Universidad de Cambridge. Uno de los principales problemas que enfrentaba Tabor era la falta de una denominación científica para la disciplina, lo cual no sólo dificultaba su aceptación por parte de la comunidad académica sino que también lo hizo objeto de algunas burlas (su grupo era conocido como el “Departamento de Frotado y Fregado”). Tabor bautizó a la disciplina como *tribofísica*, como una derivación del vocablo griego “*tribos*”, que significa frotamiento.

En 1964, a pedido del Ministerio de Ciencia del Reino Unido, Jost formó un comité para evaluar el estado del arte en el campo de la lubricación, las investigaciones en curso y las necesidades de la industria. El informe redactado, conocido popularmente como “Informe Jost” [2] incluyó temas relacionados a la fricción, frenos, embragues, diseño de rodamientos y cojinetes, tomando conceptos de la física, química, ingeniería y ciencia y tecnología de materiales. En dicho informe se utilizó por primera vez el término tribología para hacer referencia al estudio de la lubricación, la fricción y el desgaste.

En los diez años siguientes a la publicación del Reporte Jost, los gobiernos de Alemania, Estados Unidos, Canadá y China emprendieron iniciativas similares. Los resultados fueron contundentes: la aplicación de buenas prácticas en tribología permitirían economizar entre un 1 a un 1,4% del PBI por año de un país industrializado, siendo el beneficio obtenido 50 veces el invertido en investigación y desarrollo. Este ahorro no considera el desarrollo de nuevos conocimientos, sino solamente la correcta aplicación

de los existentes. Jost considera que el 65% de la investigación a realizarse en tribología debería ser aplicada, mientras que el 35% restante debería concentrarse en investigaciones básicas [3].

Ludema [4] destaca no sólo que la fricción y el desgaste cuestan dinero, en la forma de pérdidas de energía y material, sino que también atentan contra la productividad y la seguridad nacional, para lo cual pone como ejemplo que un rodamiento mal lubricado en un barco de guerra puede ser escuchado más fácilmente por un submarino enemigo. El desgaste reduce la calidad de vida en general, ya sea en término de implantes dentales desgastados, prótesis ortopédicas que deben ser reemplazadas prematuramente, válvulas cardíacas artificiales desgastadas o incluso por el hecho de que un reloj desgastado atrasa la hora y puede hacernos llegar tarde. El desgaste es también una fuente de accidentes, producidos por desgaste excesivo en sistemas de frenado, o en interruptores eléctricos que no cumplen su función, exponiendo a las personas a un shock eléctrico o en el caso del cable desgastado de una grúa, que puede llegar a cortarse. Estos ejemplos muestran que la fricción y el desgaste forman parte de nuestra vida cotidiana, desde las actividades que podemos considerar triviales, como consultar la hora, a las más críticas como puede ser volar en avión.

## 2.2 Reseña Histórica

Tal y cómo se comentaba en la sección anterior, la práctica tribológica se remonta a tiempos prehistóricos. Si bien en la actualidad se sabe que fue Da Vinci el primero en estudiar sistemáticamente la fricción entre dos superficies y que la fuerza de fricción es proporcional a la carga normal aplicada, sus resultados nunca llegaron a difundirse ya que se encontraban en sus cuadernos que no fueron publicados. Tuvieron que pasar casi dos siglos para que Amontons redescubriera estas relaciones en 1699. Sus conclusiones sentaron las bases para el estudio moderno de la fricción, al demostrar que la fuerza de rozamiento se opone a la dirección de movimiento, que la misma es proporcional a la fuerza normal y que la magnitud de la fuerza de rozamiento es independiente del área aparente de contacto. Coulomb en 1781 determinó además que una vez iniciado el movimiento, la fuerza de rozamiento es independiente de la velocidad. Estos tres enunciados son conocidos como las "*Tres Leyes de la Fricción*". Nuevamente tuvieron



que pasar siglos para que se produzcan avances, esta vez en el campo de la lubricación hidrodinámica gracias a los aportes de Tower (1884) y el trabajo teórico de Reynolds (1886), que permitieron el desarrollo de cojinetes y rodamientos más eficientes y duraderos.

Los avances más notables en el campo de la tribología se dieron durante el siglo XX, especialmente durante la Segunda Guerra Mundial, destacándose los aportes de Bowden y Tabor con su teoría molecular de la adhesión [5–8], el análisis del contacto entre múltiples asperezas de Greenwood y Williamson [9], los estudios de Hardy sobre lubricación marginal [10] y las leyes de desgaste adhesivo propuestas por Archard [11].

En la actualidad, la nanotribología se ha convertido en uno de los campos de investigación más fértiles. La nanotribología estudia los procesos desde una escala atómica, pasando por la escala molecular hasta la micro escala, en temas referidos a adhesión, fricción, desgaste y lubricación por películas delgadas entre superficies deslizantes. En los ensayos micro/nanotribológicos las mediciones son realizadas sobre componentes con muy poca masa y aplicando cargas muy pequeñas, por lo que muchas veces no se produce desgaste y las propiedades de la superficie son las que dominan el proceso tribológico, involucrando tan sólo algunas capas atómicas.

Estos estudios a pequeña escala son necesarios para comprender los fenómenos fundamentales que ocurren durante la interacción entre superficies, empleando un enfoque “*bottom-up*” que permita relacionar los principios que rigen la interacción entre átomos o moléculas y el comportamiento de una pieza macroscópica en servicio. Actualmente esto constituye uno de los campos abiertos en la tribología.

En el extremo opuesto de la escala se encuentra la teratribología, disciplina dedicada principalmente al estudio de la fricción entre las placas tectónicas sobre las que se encuentran los continentes. Una comprensión más profunda de los fenómenos de *stick-slip* que se producen en las zonas de falla permite mejorar los sistemas de predicción y alerta de terremotos.

## 2.3 Marco teórico

### 2.3.1 Fricción

La fricción es la disipación de energía entre cuerpos en deslizamiento. La norma ASTM G 40 93 referida a la terminología estándar en el campo de la fricción y el desgaste, toma como definición de fuerza de fricción a *“la fuerza tangencial en la interfase entre dos cuerpos, cuando, bajo la acción de una fuerza externa, un cuerpo se mueve o tiende a moverse en relación al otro”*. Otro concepto muy utilizado es del coeficiente de fricción, definido como *“el cociente entre la fuerza resistente al movimiento tangencial entre dos cuerpos y la fuerza normal que presiona ambos cuerpos”*.

La fricción ha sido un fenómeno de difícil estudio, ya desde las épocas de Da Vinci, Amontons y Coulomb. Una de las mayores preocupaciones de esos pioneros de la tribología era que las llamadas leyes de la fricción no son leyes físicas estrictas, derivadas de principios fundamentales, sino que son leyes obtenidas a partir de observaciones experimentales. Dado que estas leyes se cumplen razonablemente bien para un amplio espectro de condiciones, constituyen un buen punto de inicio en el estudio más profundo de la fricción y sus orígenes físicos. Actualmente se identifican cuatro mecanismos a nivel microscópico (Figura 2.1) responsables de la generación de la fricción, a saber: adhesión entre puntos de contacto, formación de surcos por asperezas o partículas duras, formación y fractura de capas de óxido y entrapamiento de partículas de desgaste.

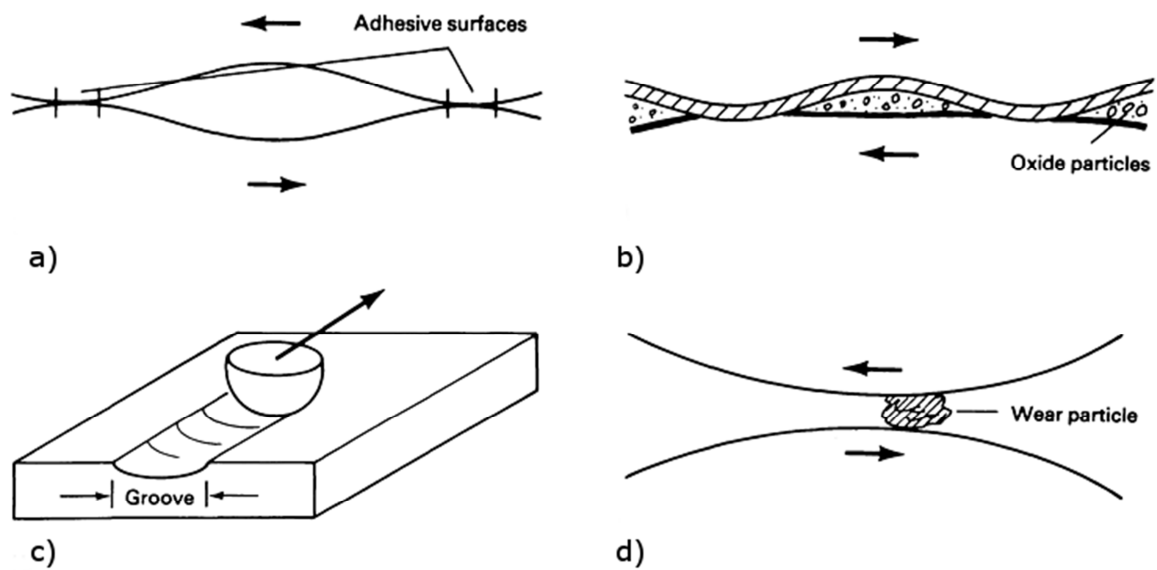


Figura 2.1. Mecanismos básicos de generación de fricción: a) Adhesión b) Formación y ruptura de capas de óxidos c) Formación de surcos y d) Entrampamiento partículas de desgaste. Fuente: [12].

El origen adhesivo de la fricción fue demostrado experimentalmente por primera vez por Bowden y Tabor [5], evidenciando que cuando dos superficies se tocan, las asperezas en contacto se deforman elásticamente y plásticamente. En cada una de estas uniones entre asperezas, se forma una pequeña área de contacto ( $A_i$ ), en la cual los átomos están íntimamente relacionados, por lo que se generan fuerzas de atracción y repulsión interatómicas entre ellos (Figura 2.2). Cuando se aplica una carga tangencial externa para deslizar un objeto sobre el otro, se producen esfuerzos cortantes resistentes en estas uniones. Cuando estos esfuerzos cortantes son pequeños, las fuerzas interatómicas son lo suficientemente fuertes como para impedir que los átomos se deslicen unos sobre otros, deformando elásticamente el material alrededor de la unión como reacción al esfuerzo cortante. A un valor crítico de esfuerzo cortante, las fuerzas interatómicas se ven superadas y los átomos comienzan a deslizar uno sobre otro. Si se asume que todas las uniones tienen la misma resistencia al corte ( $s$ ), la fuerza de fricción adhesiva ( $F_{adh}$ ) viene dada por la Ec. 1:

$$F_{adh} = A_r s \quad \text{Ec. 1}$$

Donde  $A_r$  es el área total real de contacto ( $A_r = \Sigma A_i$ ). Este modelo considera que la fricción es proporcional a la carga normal aplicada (1ª Ley de Amontons) si el área real

de contacto es proporcional a la carga y la resistencia al corte de las uniones es independiente de la presión de contacto. El área real de contacto puede ser menor al 1% del área nominal [13].

Durante el contacto entre las dos superficies, el mismo se produce en principio en unos pocos puntos que soportan la carga normal aplicada. A medida que se incrementa la carga, las superficies se aproximan y un mayor número de asperezas entra en contacto, mientras que los contactos existentes se agrandan por efecto del incremento de carga. Las deformaciones sufridas en los puntos de contacto pueden ser elásticas, plásticas, viscoelásticas o viscoplásticas, en función de la carga nominal aplicada, los esfuerzos de corte que puedan inducirse, la rugosidad superficial y las propiedades mecánicas del material [14,15]. Si bien la presión nominal puede encontrarse muy por debajo del límite de fluencia del material, localmente en los puntos de contacto dicho límite puede superarse, produciendo la deformación plástica de las asperezas (Figura 2.2).

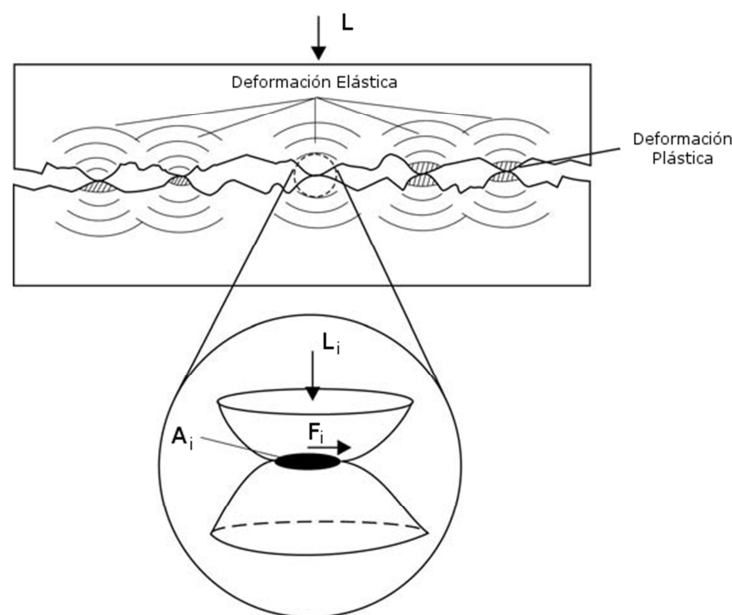


Figura 2.2. Contacto entre dos superficies rugosas. Adaptado de [13].

En los trabajos de Bowden y Tabor [6,8,16] se demostró que en los metales se produce una deformación plástica de las asperezas incluso a cargas muy bajas, generando un incremento en el área real de contacto. En efecto, el coeficiente de fricción está determinado por la capacidad de las películas adsorbidas de impedir el agarramiento o

soldadura en frío entre dos superficies en deslizamiento. Bowden y Hughes [16] reportaron valores de  $\mu > 4$  en vacío (0,133 mPa) en superficies metálicas limpias, mientras que este valor disminuía bruscamente cuando se permitía el ingreso de  $O_2$ , incluso a presiones muy bajas (0,133 Pa), con lo que se demostró la importancia que juegan las capas y films que se generan de manera natural en los metales.

En la Figura 2.3, donde se distinguen tres zonas claramente diferenciadas. Cuando las presiones de contacto son bajas, la fricción es gobernada por las películas de óxidos o de lubricante, por lo tanto el coeficiente de fricción es bajo. Cuando se incrementa la presión de contacto, estas películas se rompen y se produce el desgaste abrasivo por arado de la superficie o la transferencia de material por adhesión, por lo tanto la fricción aumenta. Sin embargo, si la presión se incrementa todavía más, la fricción tiende a reducirse, ya que la generación de estados hidrostáticos de elevada presión facilita el flujo plástico del material [17].

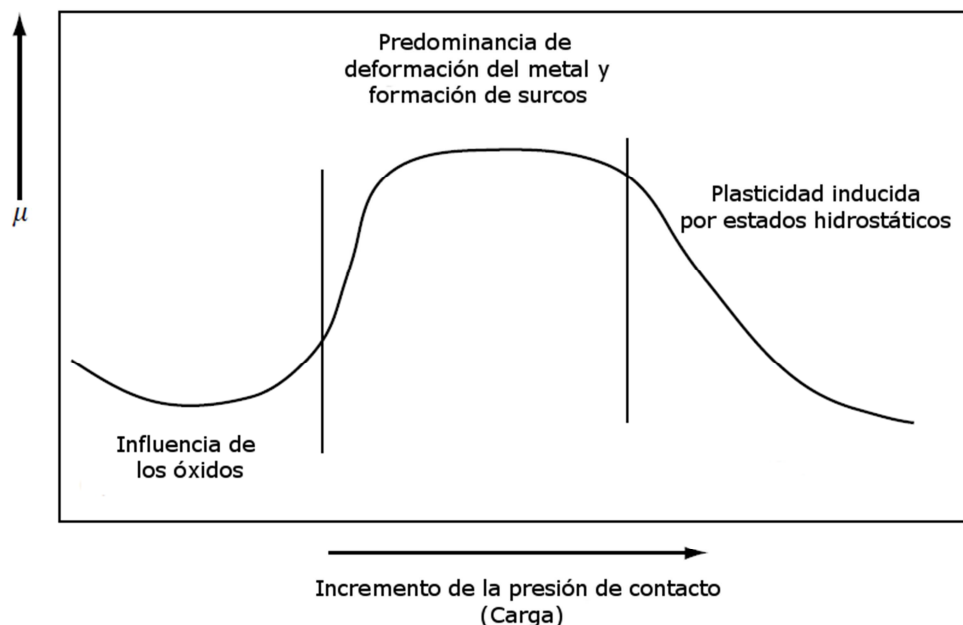


Figura 2.3. Efectos del incremento de la presión de contacto sobre la fricción. Adaptado de: [17].

### 2.3.2 Caracterización de superficies

Las superficies sólidas tienen una estructura compleja, cuyas propiedades dependen no sólo de las características del sólido sino también del método de preparación y de la

interacción entre la superficie y el medio ambiente. Las características superficiales definen cuestiones fundamentales de las situaciones de contacto, tales como el área real de contacto, la fricción, el desgaste y la lubricación [18].

Las superficies sólidas, independientemente del método de fabricación utilizado, presentan irregularidades o desviaciones de las formas geométricas nominales [19,20]. Estas desviaciones abarcan distintos órdenes de magnitud, desde desviaciones de forma (macroscópicas) a irregularidades a nivel de las distancias interatómicas. Ningún método de maquinado o pulido es capaz de producir superficies planas a nivel atómico, incluso las superficies obtenidas por clivaje de cristales contienen irregularidades a escala de las distancias interatómicas. Estas irregularidades, tanto a nivel macroscópico como nanométrico influyen sobre el comportamiento tribológico de las superficies en deslizamiento.

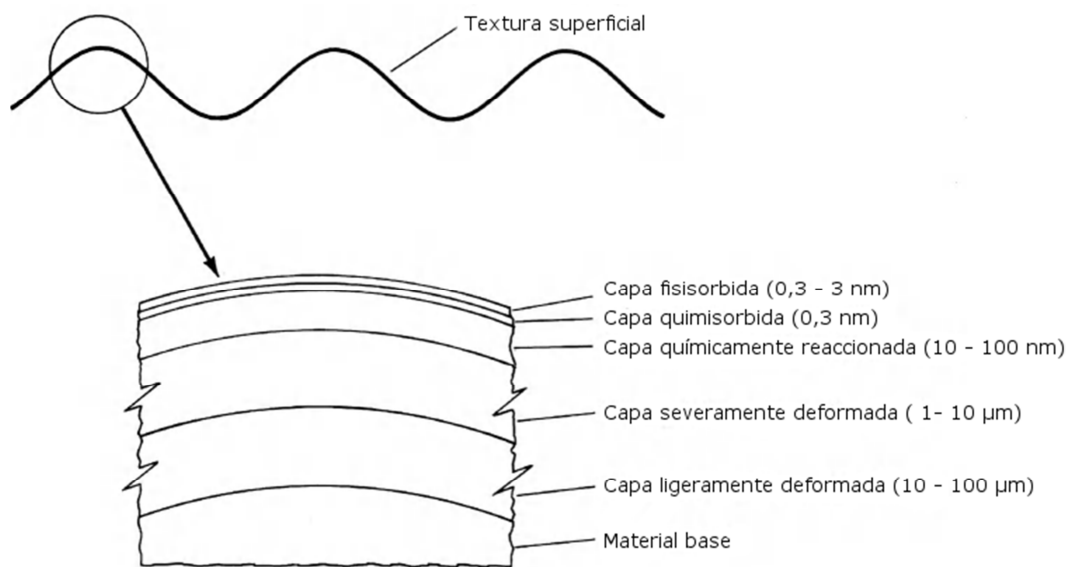


Figura 2.4. Capas y películas que constituyen una superficie sólida de un material metálico. El eje vertical se encuentra magnificado. Adaptado de [18].

Además de las irregularidades geométricas, las superficies se encuentran cubiertas por capas y películas con propiedades distintas a las del material base. La vasta mayoría de las superficies son químicamente reactivas, a excepción de los metales nobles (Oro, plata, platino), todos los metales y aleaciones forman capas de óxidos al estar expuestos al aire [18]. Este fenómeno ocurre muy rápidamente y produce capas de óxidos de

aproximadamente 5 nm de espesor [21], las cuales son ópticamente transparentes pero tienen una marcada influencia sobre la fricción y la adhesión entre superficies. Además de oxígeno, las superficies también incorporan otros gases, tales como nitrógeno y argón que forman distintos compuestos.

La oxidación superficial de los metales ocurre rápidamente, incluso a bajas temperaturas y la velocidad de la reacción responde únicamente a la concentración de oxígeno hasta que el espesor alcanza los 5 nm [22]. En condiciones de presión atmosférica y temperatura ambiente, si se rompen las películas de óxido, los mismos se regeneran en algunos microsegundos. Esta rápida recuperación sugiere que una capa de óxido protector puede generarse de manera indefinida en una situación de contacto [23].

Las capas químicamente reaccionadas se generan en todos los metales expuestos al aire, a excepción de los metales nobles (oro, plata, platino), formando capas de óxido. En otros ambientes pueden formarse capas de nitruros, sulfuros o cloruros. Si se exponen de manera continua nuevas superficies al medio oxidante (como sucede durante un proceso tribológico con contacto directo entre las superficies), la interacción con el medio ambiente prosigue y se forma una película gruesa. El espesor de la capa de óxido (o de otras capas químicamente reaccionadas) depende de la reactividad de los materiales con el medio ambiente, la temperatura y el tiempo de reacción [24]. El espesor típico de estas capas es de entre 10 a 100 nm, aunque capas mucho más gruesas pueden llegar a producirse según las condiciones.

### **2.3.3 Mecánica de Contacto**

#### **2.3.3.1 Contacto elástico**

Hertz desarrolló el análisis de la deformación elástica para un área de contacto elíptica durante la Navidad de 1880 [25], algunas de sus ecuaciones y conceptos todavía son utilizados al día de la fecha. Las presiones y áreas de contacto calculadas según la teoría Hertziana suponen un punto inicial de análisis, pudiéndose recurrir a técnicas más sofisticadas en función de la complejidad e importancia del tribosistema en consideración [26].

Cuando una aspereza esférica es puesta en contacto contra una superficie plana utilizando una fuerza  $L$ , ambas superficies se deforman para crear una zona de contacto de radio  $a$ . De acuerdo a las ecuaciones de Hertz, el radio de la zona de contacto viene dado por la Ec. 2:

$$a = \left( \frac{3RL}{4E_c} \right)^{1/3} \quad \text{Ec. 2}$$

Donde:

R: Radio de la esfera

L: Carga aplicada

$E_c$ : Módulo de elasticidad compuesto, según la Ec. 3:

$$\frac{1}{E_c} = \left( \frac{1-\nu_1^2}{E_1} \right) + \left( \frac{1-\nu_2^2}{E_2} \right) \quad \text{Ec. 3}$$

Siendo  $\nu_i$  el coeficiente de Poisson y  $E_i$  el módulo de elasticidad de cada material.

El área de contacto por lo tanto queda determinada por:

$$\begin{aligned} A &= \pi \times r^2 \\ &= \pi \times \left( \frac{3RL}{4E_c} \right)^{2/3} \end{aligned} \quad \text{Ec. 4}$$

Mientras que la presión de contacto nominal ( $p_m$ ) se define de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} p_m &= L/A \\ &= \frac{1}{\pi} \left( \frac{4E_c}{3R} \right)^{2/3} L^{1/3} \end{aligned} \quad \text{Ec. 5}$$



Sin embargo, la presión no es uniforme sobre toda el área de contacto, sino que presenta un máximo en el centro y es cero en los bordes, como puede apreciarse en la Figura 2.5:

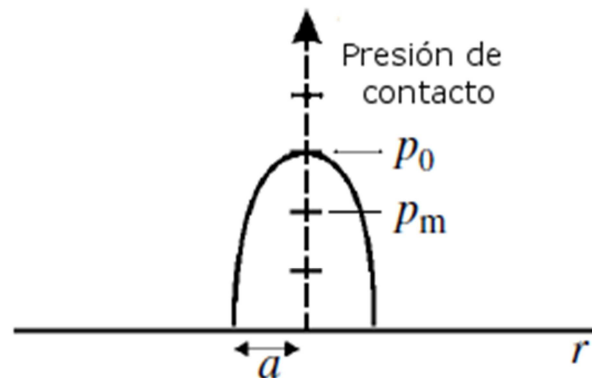


Figura 2.5. Distribución de presión en la zona de contacto. Adaptado de: [13].

La Ec. 6 describe la distribución de la presión en la zona de contacto:

$$p = p_0\{1 - (r/a)^2\}^{1/2} \quad \text{Ec. 6}$$

Queda claro entonces que la presión máxima de contacto es 1.5 veces mayor a la presión nominal. Estas presiones sirven para calcular al menos de manera aproximada las deformaciones y la severidad del contacto entre las dos superficies. Asimismo, el pico de presión no se encuentra directamente sobre la superficie, sino por debajo de la misma (Figura 2.6). Este fenómeno tiene implicancias en el desarrollo de mecanismos de desgaste tales como la generación de fisuras sub-superficiales o la acumulación localizada de deformación plástica (*ratcheting*).

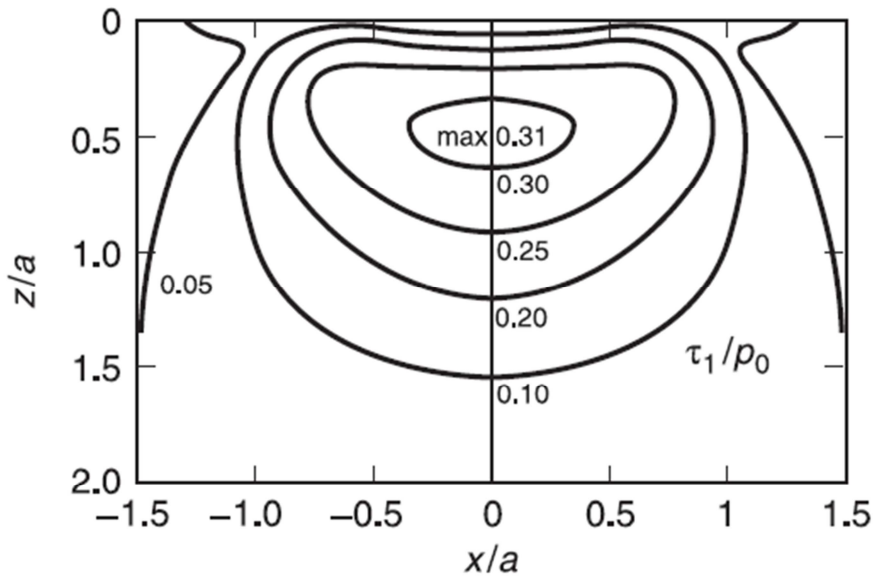


Figura 2.6. Distribución de la tensión sub-superficial según la teoría de Hertz. Fuente: [18].

Las ecuaciones hertzianas de contacto son válidas en la medida de que las tensiones no superen el límite elástico del material, supuesto que si bien puede cumplirse a escala macroscópica no es así al considerar el contacto puntual entre asperezas (Figura 2.2). Un modelo más completo de cálculo de la presión de contacto debe considerar no sólo las propiedades mecánicas de los materiales en el campo elástico, sino también la rugosidad de las superficies y al menos algún parámetro elastoplástico de los materiales en cuestión.

### 2.3.3.2 Modelo de Greenwood y Williamson

En 1966 Greenwood y Williamson [9] desarrollaron un modelo para caracterizar el contacto entre una superficie idealmente plana y una rugosa, extendiendo de esta manera la teoría hertziana de acuerdo a los siguientes supuestos:

- El contacto se produce entre una superficie plana indeformable y una superficie rugosa elásticamente deformable.
- Las asperezas de la superficie rugosa son casquetes esféricos, todas con el mismo radio de curvatura (R).
- La altura de las asperezas sigue una distribución aleatoria de Gauss o exponencial.

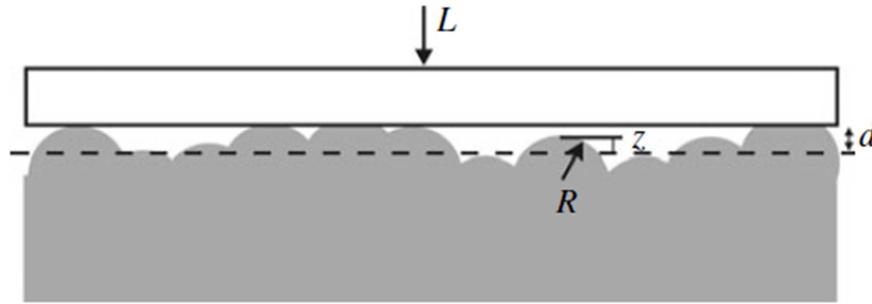


Figura 2.7 Geometría de contacto del modelo de Greenwood y Williamson. Fuente: [9].

En el modelo, aquellas asperezas cuya altura supera la altura promedio del perfil ( $z > d$ ) se deforman elásticamente bajo la acción de la carga normal ( $L$ ) y soportan una fracción de la misma, de acuerdo a la siguiente expresión:

$$L_{asp} = \frac{4}{3} E_c R^{1/2} (z - d)^{3/2} \quad \text{Ec. 7}$$

La carga total será entonces igual a la integral de las fuerzas individuales sobre cada aspeza, de acuerdo a una función de distribución de probabilidades gaussianas para la altura de las asperezas. Esta distribución de alturas puede ser modelada según la Ec. 8:

$$\phi(z) = \frac{C}{\sigma} \exp\left(\frac{-z}{\sigma}\right) \quad \text{Ec. 8}$$

Donde  $\sigma$  es la desviación estándar de la altura de las asperezas (valor que puede obtenerse fácilmente de un perfil de rugosidad) y  $C$  es una constante. La presión nominal de contacto ( $p_m$ ) queda definida como:

$$p_m = \frac{L}{A_r} = 0,56 E_c \left(\frac{\sigma}{R}\right)^{1/2} \quad \text{Ec. 9}$$

A partir de estas ecuaciones queda claro que el número de asperezas y el área real de contacto ( $A_r$ ) son proporcionales a la carga, que el área promedio de contacto individual en cada aspeza es independiente de la carga, al igual que la presión de contacto media.

El modelo de Greenwood y Williamson puede ser utilizado para predecir si la deformación de las asperezas será elástica o plástica en función de si la presión nominal

de contacto supera a la dureza (H). De esta manera, Greenwood y Williamson definieron el Índice de Plasticidad ( $\psi$ ) de acuerdo a la siguiente expresión:

$$\psi = \left(\frac{\sigma}{R}\right)^{1/2} \left(\frac{E_c}{H}\right) \quad \text{Ec. 10}$$

Si  $\psi \geq 1$ , el modelo predice que la presión promedio de contacto supera a la dureza, por lo que las deformaciones son predominantemente plásticas. Si en cambio  $\psi < 0,6$ , se asume que la presión de contacto está por debajo del umbral de deformación plástica y todos los puntos de contacto se deforman elásticamente. Esto se conoce como *shakedown elástico*. Entre  $0,6 < \psi < 1$  se encuentra una región combinada, con deformaciones tanto elásticas como plásticas. El Índice de Plasticidad permite deducir rápidamente que la deformación plástica será mayor a medida que la superficie se hace más rugosa ( $\uparrow \sigma$  en relación a R) o es más blanda ( $\downarrow H$  en comparación a  $E_c$ ). El modelo original de Greenwood y Williamson fue modificado posteriormente por Whitehouse y Archard [27], mientras que Bower y Johnson [28] incorporaron a la definición una componente por deslizamiento ( $\psi_s$ ). Según este último modelo, si  $\psi_s < 1$ , la tasa de desgaste es despreciable, en tanto cuando se encuentra entre  $1 < \psi_s < 3,5$ , la tasa de desgaste se incrementa en varios órdenes de magnitud.

### 2.3.3.3 Desgaste por deformación plástica

Para metales que se deslizan a baja velocidad, los mecanismos de desgaste dominantes son aquellos que implican cierto grado de deformación plástica. Para que se produzca deformación plástica, es necesario que las tensiones generadas por las fuerzas de adhesión, fricción o por las cargas normales superen el límite elástico de uno o ambos materiales en deslizamiento. En función de las condiciones de contacto y de deslizamiento, se tornan operativos diferentes mecanismos de desgaste, como por ejemplo desgaste delaminativo, fatiga de contacto, adhesión severa (*seizure-galling*), mezclado mecánico de las superficies y desgaste adhesivo. Éste último es uno de los mecanismos de desgaste más comunes, caracterizado por la generación de partículas de desgaste a partir de las asperezas debido a una combinación de flujo plástico y fuerzas de adhesión.

#### 2.3.3.4 Desgaste delaminativo

Este tipo de desgaste es generado por la deformación sub-superficial debida a la fuerza de fricción. Este fenómeno se manifiesta como una elongación de la estructura cristalina en la dirección de deslizamiento (Figura 2.8). Las microestructuras resultantes son idénticas a las observadas en materiales severamente deformados en frío [47].

La severidad de la deformación plástica cerca de la superficie puede llegar a romper la estructura granular original del material, formando células de dislocaciones. Estas células se caracterizan por ser zonas de tamaño sub-microscópico, con una densidad de dislocaciones relativamente baja, separadas entre sí por regiones con una gran cantidad de dislocaciones intertrabadas, donde la formación de cavidades y de fisuras es más favorable [31]. La tendencia a formar estas células está determinada por la energía de falla de apilamiento del material (*stacking fault energy*). Materiales como el aluminio, el cobre o el hierro tienen una elevada energía de falla de apilamiento, por lo que son más propensos a formar células de dislocaciones [30].

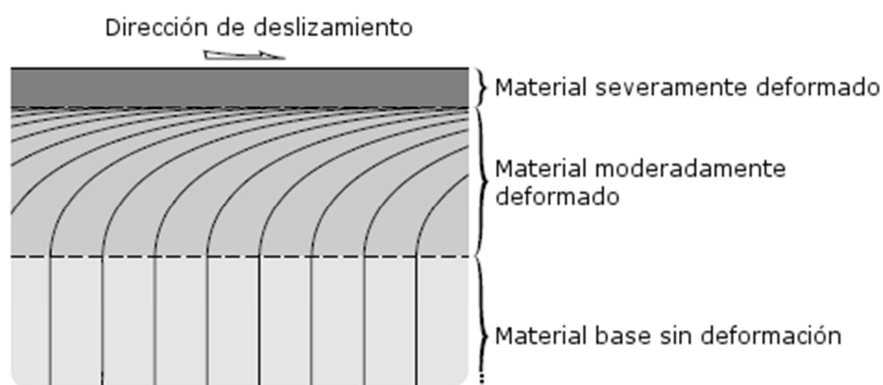


Figura 2.8 Niveles de deformación sub-superficial. Adaptado de: [23].

Las células de dislocaciones son sitios de nucleación de cavidades y fisuras, las cuales se extienden paralelamente a la superficie, hasta que alcanzan un tamaño crítico y se produce una partícula de desgaste que se desprende de la misma. Dependiendo de las condiciones de deslizamiento, las fisuras también pueden producirse en la superficie y conectarse con las que se estaban desarrollando por debajo de ella [24].

En condiciones de contacto deslizante, las asperezas de ambas superficies tienden a deformarse plásticamente. Cuando el deslizamiento es cíclico, la deformación en el material inmediatamente por debajo de la superficie puede ser muy grande debido al estado hidrostático de tensiones predominante [32]. Por debajo de esta región se encuentra una zona donde el estado triaxial de tensiones sigue siendo elevado pero además las tensiones de corte también toman valores altos [32]. En dicha zona se produce la nucleación y crecimiento de fisuras paralelas a la superficie.

La presencia de discontinuidades en el material, como el caso de carburos, inclusiones o poros, actúa como punto de nucleación de fisuras y cavidades, al generarse acumulaciones de dislocaciones en sus alrededores. Este fenómeno puede visualizarse en la Figura 2.9, donde la acumulación de dislocaciones termina generando cavidades, las cuales pueden crecer y unirse unas con otras (coalescencia), eventualmente fisuras que se propagan paralelamente a la superficie, hasta alcanzar un tamaño crítico, en el cual la fisura se dirige hacia la superficie y genera partículas de tipo laminar que se desprenden de la superficie. Este mecanismo es conocido como desgaste delaminativo y fue propuesto por primera vez en la literatura por Suh [33], siendo posteriormente confirmado en una serie de trabajos en los que se combinaron ensayos de desgaste y técnicas de microscopía [32,34,35].

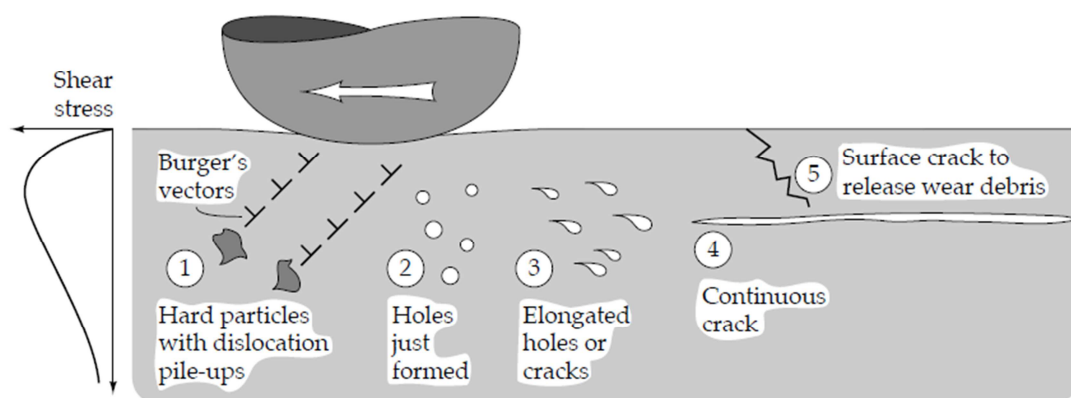


Figura 2.9. Nucleación y crecimiento de fisuras en los alrededores de discontinuidades del material. Fuente: [23].

La influencia de las partículas de segunda fase fue estudiada extensamente por Jahanmir, Suh y Abrahamson [34]. En dicho trabajo pudo confirmarse la hipótesis de

que la nucleación de cavidades era un requisito para la generación posterior de las fisuras, lo que sugería que materiales con un alto grado de limpieza, sin inclusiones deberían presentar tasas de desgaste delaminativo muy bajas. Para ello realizaron ensayos de deslizamiento sin lubricación contra acero, utilizando hierro puro, diferentes aceros y cobre puro. La tasa de desgaste más baja fue observada para el caso del cobre puro, a pesar de presentar el mayor coeficiente de fricción de todos los tribopares. Por otro lado, uno de los aceros ensayados, que contenía una gran cantidad de carburos tuvo un coeficiente de fricción bajo pero una de las mayores tasas de desgaste de todo el experimento. Otra de las conclusiones importantes del trabajo de Jahanmir et al. fue que la tasa de desgaste se encontraba relacionada de manera proporcional a la densidad de inclusiones [34].

Más recientemente, Bhattacharyya et al. [36] y Pandkar et al. [37] estudiaron la influencia del tamaño de los carburos en los procesos de acumulación plástica, reportando en sus trabajos que la presencia de dichas partículas genera concentración altamente localizada de tensiones en sus proximidades, lo cual produce deformación plástica localizada a nivel microestructural. Cuando la deformación alcanza valores críticos, comienza la nucleación de cavidades y posteriormente de fisuras. La conclusión más significativa de estos estudios fue que en estas condiciones la reducción del tamaño de las partículas de segunda fase genera un incremento en la resistencia a la formación de fisuras sub-superficiales.

El *ratcheting* es otro mecanismo de desgaste por acumulación de deformación plástica, propuesto por primera vez por Johnson, Kapoor y Williams [38]. Este fenómeno se produce en condiciones de deslizamiento unidireccional, cuando la presión de contacto supera el límite de *shakedown elástico* presentado en el apartado 2.3.3.2. Bajo estas condiciones, se produce la acumulación progresiva de pequeñas deformaciones plásticas generadas por el deslizamiento unidireccional, y cuando esta deformación acumulada alcanza un valor crítico se desprenden partículas de desgaste de forma laminar (Figura 2.10). Este mecanismo de generación de partículas y de desgaste por flujo plástico laminar fue estudiado anteriormente por Akagaki y Kato [39], sin embargo

fueron Kapoor y sus colaboradores quienes vincularon este fenómeno con las condiciones del contacto a través del índice de plasticidad.

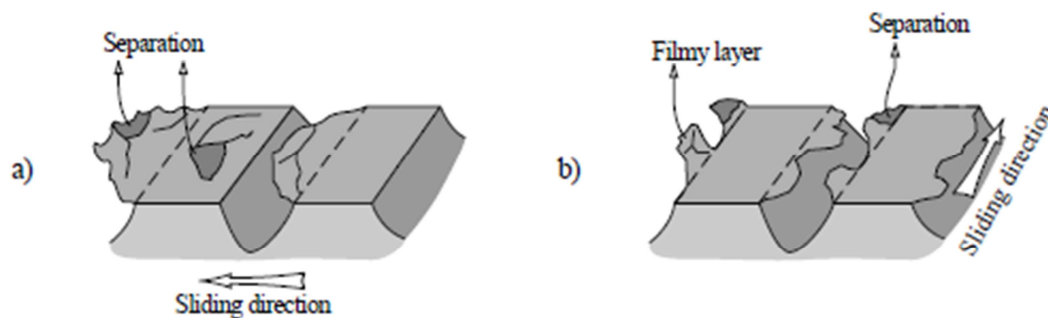


Figura 2.10. Proceso de formación de partículas laminares por acumulación de deformación plástica. Adaptado de: [39].

La Figura 2.11 presenta el mapa de desgaste por flujo plástico propuesto por Kapoor [40], en el cual se relaciona la presión de contacto normalizada en el eje de ordenadas, y el Índice de Plasticidad ( $\psi$ ) en el de abscisas. Las múltiples curvas están confeccionadas de acuerdo a la relación entre la capa deformada plásticamente ( $h$ ) y el valor promedio de rugosidad ( $R_q$ ). La principal aplicación para este mapa es la posibilidad de predecir la ocurrencia de daño por *ratcheting*. Si las condiciones superficiales o de deslizamiento (carga normal) hacen que el sistema se encuentre del lado izquierdo de la curva límite, una vez que las asperezas se deforman plásticamente durante el inicio del contacto, el área real del contacto aumenta y por lo tanto la presión disminuye. Si la presión de contacto resultante se encuentra por debajo del límite elástico, la tensión en la superficie no es suficiente como para generar flujo plástico. Si en cambio el sistema cae sobre el lado derecho, las condiciones de deslizamiento son lo suficientemente severas como para generar acumulación de deformación plástica, llevando eventualmente a la generación de partículas y al desgaste severo de la superficie. Este tipo de desgaste puede ocurrir también en sistemas lubricados.



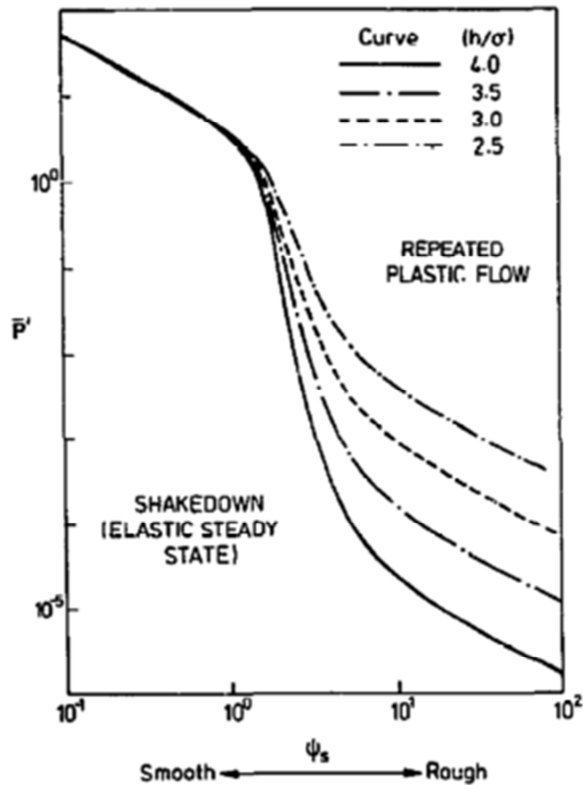


Figura 2.11. Mapa de desgaste por flujo plástico. Fuente: [40].

### 2.3.3.5 Desgaste abrasivo

El desgaste abrasivo se produce cuando un objeto sólido es cargado contra partículas de un material que tiene una dureza igual o mayor, produciendo el desplazamiento o remoción de material [13,23]. Para que ocurra el desgaste abrasivo las partículas o una de las superficies debe ser considerablemente más dura que la que sufre el desgaste (aproximadamente un 30% más dura). Generalmente el desgaste abrasivo se produce según dos mecanismos, los cuales se esquematizan en la Figura 2.12.

- Abrasión de tres cuerpos: El desgaste es producido por partículas duras que son libres de rodar y deslizarse entre las dos superficies en deslizamiento.
- Abrasión de dos cuerpos: El desgaste es generado por protuberancias duras en una superficie, que marcan y surcan a la otra superficie.

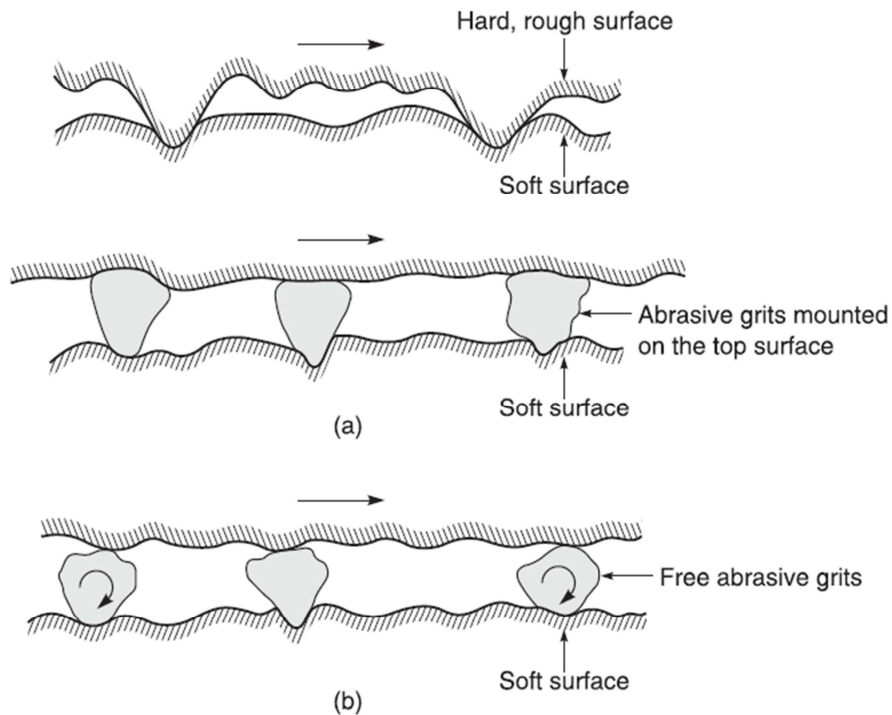


Figura 2.12. a) Abrasión de dos cuerpos y b) abrasión de tres cuerpos. Fuente: [18].

El desgaste abrasivo también puede caracterizarse por el daño producido sobre la superficie blanda. Si el material es dúctil, la aspereza dura desplaza material a su paso, dejando un surco. El material desplazado puede permanecer en la superficie o ser removido en la forma de partículas, frecuentemente de forma alargada, al igual que una viruta de un proceso de maquinado convencional [41]. El desgaste abrasivo por deformación plástica incluye el surcado, la formación de cuña y el corte del material. En estos mecanismos se ha reportado que un aumento del grado de penetración de las asperezas sobre la superficie blanda incrementa el coeficiente de fricción [42]. Si el material blando es frágil, el desgaste se produce por el desprendimiento de fragmentos, sumado a la formación de fisuras superficiales.

### 2.3.3.6 *Desgaste oxidativo*

Las superficies metálicas reaccionan rápidamente con el oxígeno para formar capas de óxido superficial. Esta formación de óxidos puede verse modificada por las condiciones de deslizamiento del tribosistema, principalmente debido al incremento de temperatura

generado por la disipación de energía en la zona de contacto, lo cual acelera las reacciones de oxidación.

Estas capas de óxidos pueden en algunos casos reducir el desgaste, actuando como lubricantes sólidos al reducir la fricción. Sin embargo, dependiendo de las características de los óxidos, de los sustratos y de las condiciones de carga y velocidad, estas capas de óxidos pueden romperse y generar partículas de desgaste.

Cuando la oxidación se produce a velocidades de deslizamiento bajas (típicamente por debajo de 1 m/s), el aumento de temperatura generado por la fricción no es suficiente como para crear escamas o capas gruesas de óxido. En cambio, se van generando “islas” o parches de óxido, cuyo tamaño se incrementa proporcionalmente a la distancia de deslizamiento [43]. Estas capas luego alcanzan un espesor crítico y se desprenden de la superficie, generando súbitas variaciones en la fuerza de fricción y un aumento de la tasa de desgaste [44].

El desgaste oxidativo puede ocurrir incluso en sistemas lubricados, aunque la velocidad de la reacción de oxidación es mucho más baja al limitarse el acceso del oxígeno a la zona de contacto. Sin embargo, el oxígeno puede ser adsorbido por el lubricante y encontrarse en solución, alcanzando la zona de contacto y reaccionando con las superficies [45].

#### **2.3.4 Desgaste y fricción a escala nanométrica**

El desarrollo de instrumentos y equipos de medición cada vez más sensibles, tales como el microscopio de fuerza atómica (AFM), el microscopio de efecto túnel (STM), los aparatos de fuerza superficial (SFA) y de nanoindentadores, capaces de medir desplazamientos de orden sub-nanométrico y fuerzas tan pequeñas como  $10^{-6}$  N estableció las bases para un estudio más profundo de la fricción, la interacción entre superficies, el desgaste y la lubricación [46]. La simulación de dinámicas moleculares también se ha convertido en una poderosa herramienta para el estudio de la interacción a nivel nanométrico entre superficies.

La tendencia a la miniaturización de los componentes dio lugar a sistemas micro/nano electro-mecánicos (MEMS/NEMS), micro-motores, actuadores nanométricos, sistemas de almacenamiento magnético de información, todos sistemas en los que la relación entre el volumen de los componentes y su superficie se han reducido a tal punto, que las fuerzas de fricción constituyen los esfuerzos principales a los que están sometidos [47], a diferencia de componentes a escala macroscópica, donde la fricción es una fracción de los esfuerzos totales aplicados sobre ellos. A nivel nanométrico, son las fuerzas de atracción atómica, molecular y de van der Waals las que dominan la interacción entre las superficies.

Las leyes y modelos de la fricción a nivel macroscópico no siempre se cumplen a nivel nanométrico, donde empiezan a aparecer efectos por la carga aplicada, la rugosidad, las fases presentes y el radio de la punta de los instrumentos e incluso por la dirección de deslizamiento. El estudio de la fricción y su dependencia con la microestructura de los materiales hace posible un entendimiento más profundo de los fenómenos de interacción entre superficies, como así también el diseño de superficies con características específicas [48].

## 3 Mecánica de fractura

### 3.1 Introducción

La mecánica de fractura es la rama de la ciencia de los materiales referida al estudio de la combinación de tensiones, propiedades de los materiales y tamaño de defecto que genera la fractura de un componente. Esta disciplina es relativamente nueva, si bien Leonardo Da Vinci ya había realizado algunos experimentos durante el siglo XVI, analizando la resistencia de alambres de acero, no fue hasta los estudios llevados a cabo por Griffith alrededor de 1920 que la mecánica de fractura comenzó a tomar la forma con la que se la conoce hoy en día.

El mayor impulso llegó de la mano de la Segunda Guerra Mundial, cuya magnitud e importancia plantearon nuevos desafíos a los ingenieros de la época. Uno de los casos más conocidos de la época fueron los buques norteamericanos de transporte de carga, Liberty. A raíz de la gran efectividad que tenían los submarinos alemanes para atacar los convoyes de abastecimiento que periódicamente Estados Unidos le enviaba a Gran Bretaña, los astilleros norteamericanos no daban abasto para reemplazar las naves perdidas. Esto llevó a la Marina Estadounidense a plantear un nuevo método de producción, cambiando las uniones remachadas por cascos completamente soldados. Esta innovación le permitió a los astilleros construir un barco en tres días, decidiendo la suerte del conflicto definitivamente a favor de los Aliados.

Sin embargo, el principal enemigo de los barcos Liberty no eran los submarinos, sino el mar en sí mismo, ya que muchos de ellos se partían de lado a lado al salir del dique seco, mientras que otros, menos afortunados, sufrieron lo mismo, pero en medio del Atlántico Norte. De los 2700 barcos Liberty que se produjeron, unos 400 sufrieron fracturas, 90 de la cuales fueron muy graves. 20 de ellos se fracturaron completamente, llegando inclusive a separarse en dos partes [49]. Esto llevó a los ingenieros del Naval Research Laboratory de la Marina Estadounidense, liderados por G. R. Irwin, a buscar una explicación a este fenómeno, lo que terminó sentando las bases de la mecánica de fractura moderna.

El desarrollo de industrias de vanguardia, tales como la aeroespacial y la nuclear, han requerido de una profundización en la ciencia de los materiales, ya que los conceptos tradicionales no eran suficientes para diseñar estructuras y componentes eficientes y seguros. Los barcos, trenes y grandes estructuras de antaño se encontraban tan sobredimensionadas y fabricadas con materiales tan dúctiles que la cuestión de la presencia de fisuras o defectos no representaba un área de interés. Sin embargo, la utilización de materiales más resistentes, y por lo tanto más frágiles, de coeficientes de seguridad más acotados y del aumento de las consecuencias, tanto económicas como en términos de vidas humanas e impacto ambiental, de la falla de una aeronave o un reactor nuclear, han impulsado a las investigaciones relacionadas con la mecánica de fractura.

La mecánica de fractura supone un desafío con respecto a la mecánica del continuo tradicional, al considerar, además de las propiedades del material y las tensiones aplicadas, el tamaño de los defectos presentes en el mismo, como se presenta en la Figura 3.1 a continuación.

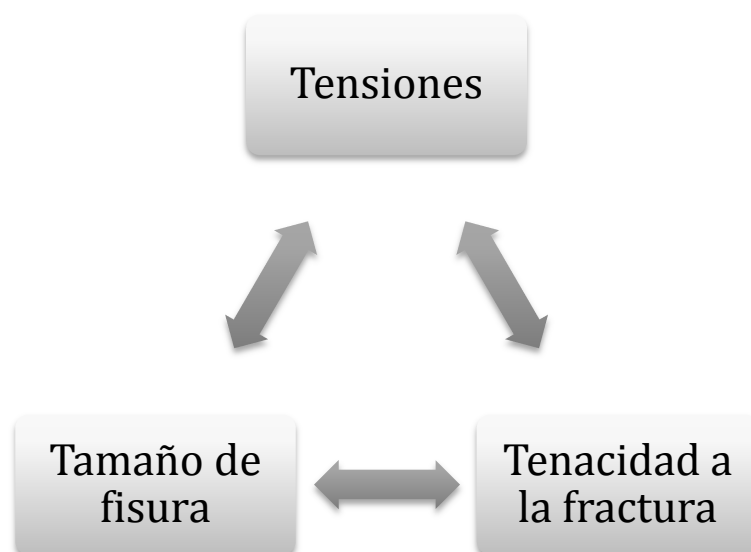


Figura 3.1 – Relaciones comprendidas por la mecánica de fractura.

El objetivo de la mecánica de fractura, en términos generales, es desarrollar conceptos y métodos para proporcionar respuestas cuantitativas a problemas específicos en relación a la presencia de grietas en estructuras y bajo qué condiciones estas fisuras van a ver favorecido su crecimiento y propagación.

## **3.2 Conceptos básicos**

### **3.2.1 Tipos de Fractura**

El proceso de fractura consiste en la propagación de una fisura a través de una pieza o componente hasta su separación completa en dos o más partes. A nivel general, las fracturas pueden clasificarse como dúctiles, por clivaje o intergranulares.

La fractura dúctil ocurre debido a la nucleación, crecimiento y coalescencia de microcavidades, frecuentemente alrededor de partículas de segunda fase. Estas cavidades pueden ser producto tanto de la fractura de una partícula de segunda fase como de la descohesión entre la misma y la matriz metálica o por la fractura local de un borde de grano [50]. Las etapas comúnmente observadas durante un proceso de fractura dúctil son la formación de superficies libres en una inclusión o partícula de segunda fase, el crecimiento de una cavidad alrededor de la partícula debido a la deformación plástica y el estado hidrodinámico de tensiones y finalmente la coalescencia y crecimiento de la cavidad con las adyacentes [49].

La nucleación de cavidades representa la etapa crítica del proceso de fractura en materiales en los que las partículas de segunda fase se encuentran fuertemente adheridas a la matriz. En dichos casos, la fractura se produce poco después de la formación de las cavidades. En aquellos materiales en los que las cavidades pueden crecer más fácilmente, la falla del componente suele ser producto de la inestabilidad plástica que se produce entre las cavidades. El aspecto típico de una fractura dúctil se presenta en la Figura 3.2.

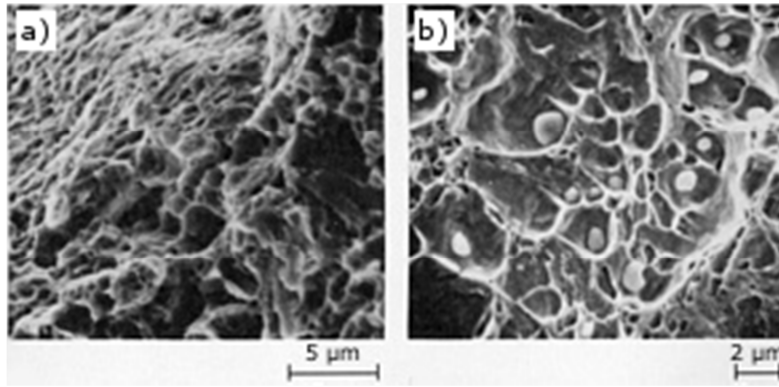


Figura 3.2. a) Dimples en superficie de fractura de disco de sierra de acero para herramientas martemperado 234. b) Inclusiones de sulfuro como puntos de nucleación de cavidades. Fuente [51].

Las fracturas por clivaje implican la separación del sólido a lo largo de planos cristalográficos específicos, mientras la fisura se propaga de manera transgranular. Si bien este tipo de fractura se encuentra asociado a procesos de fractura frágil, se dan casos en los que la fractura es precedida por plasticidad en gran escala y crecimiento dúctil de la fisura. En la Figura 3.3 pueden apreciarse las principales características de la fractura frágil.

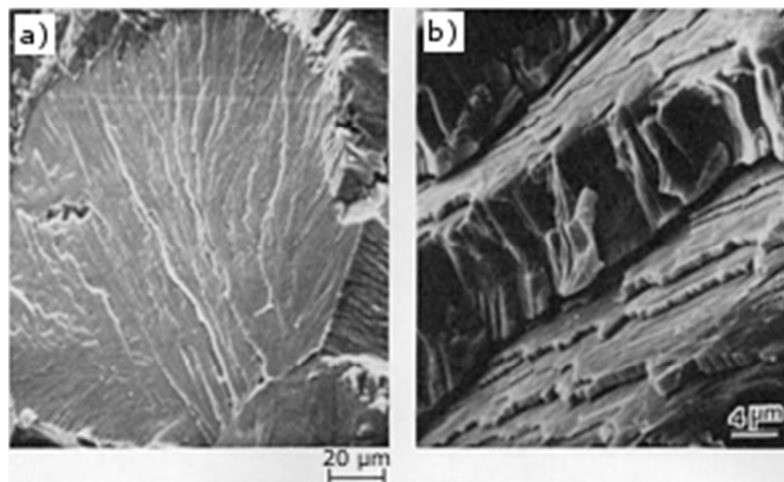


Figura 3.3. a) Patrón de plumas en un cristal de acero al cromo fracturado por clivaje. b) Escalones de clivaje en una aleación Al-Cu fracturada que falló por fractura transgranular bajo corrosión-tensión. Fuente [51].

Otros tipos de fractura son las fracturas por fatiga, en las que la fisura crece lentamente debido a la aplicación de esfuerzos cíclicos hasta alcanzar un valor crítico y desencadenar la ruptura del ligamento remanente, ya sea por fractura frágil, inestabilidad dúctil o por colapso plástico, y las fracturas por creep, que son un tipo de



fractura dúctil generados cuando el material está sometido a la combinación de esfuerzos mecánicos y alta temperatura. Otra modalidad de fractura muy frecuente es la fisuración bajo corrosión-tensión, que se caracteriza por el crecimiento tanto de forma transgranular como intergranular de la fisura hasta que alcanza una longitud crítica y se produce la descohesión de la pieza.

Las fracturas también pueden clasificarse en función de los esfuerzos principales que tienden a la apertura de la fisura y propagación de la misma. En este sentido, pueden distinguirse tres modos principales de fractura. La Tipo I es aquella en la que los esfuerzos principales son de tracción normal al plano de la fisura, siendo ésta la configuración más común en la mayoría de los componentes de ingeniería. Las fracturas Tipo II son aquellas en las que el crecimiento de la fisura se debe a esfuerzos de cizalladura en el plano de la misma, siendo habituales en materiales compuestos laminados, mientras que la fractura Tipo III es producto de esfuerzos de corte perpendiculares a la dirección de crecimiento de la fisura. Estas tres configuraciones pueden observarse en la Figura 3.4.

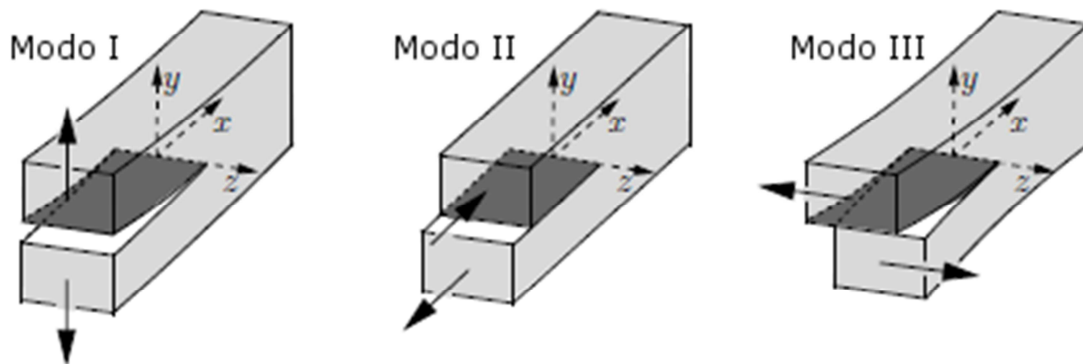


Figura 3.4. Modos de fractura. Fuente: [52].

### 3.2.2 Micromecanismos de fractura

Los orígenes del fenómeno de fractura son variados, debido a que el mismo está determinado principalmente por los aspectos microscópicos del material. Las fuentes principales de defectos en los metales de uso habitual en ingeniería son su carácter policristalino y la presencia de dislocaciones. Cada grano individual presenta

propiedades anisotrópicas y su orientación y la de sus planos cristalográficos es diferente entre cada uno de ellos. Además, debido a fenómenos de segregación, los bordes de grano exhiben propiedades diferentes a la de los granos propiamente dichos. Por el lado de las dislocaciones, las mismas representan defectos en la estructura cristalina que actúan como concentradores de tensiones a nivel interatómico. Asimismo, a medida que la densidad de dislocaciones aumenta, se torna cada vez más difícil deformar plásticamente al material, lo que facilita la ocurrencia de clivaje.

Los procesos de fabricación introducen otra serie de defectos, tales como la formación de inclusiones, cavidades o microgrietas. Estos defectos se consideran comprendidos en la mesoescala, mientras que a nivel de la microescala pueden encontrarse defectos en la red cristalina, como es el caso de los defectos de vacancia, intersticiales, impurezas a nivel atómico, fallas de apilamiento o maclas, además obviamente de las dislocaciones mencionadas anteriormente. Esta población de defectos actúa como concentradores de tensiones que alejan el comportamiento real de los materiales del previsto utilizando principios teóricos.

La formación de microfisuras y su propagación siempre está acompañada en mayor o menor medida por un proceso microplástico, así como también por una acumulación de dislocaciones alrededor de los defectos microestructurales. La concentración de tensiones que se genera en esos puntos puede ser lo suficientemente elevada como para romper los enlaces atómicos a lo largo de planos cristalográficos preferenciales, dando lugar al fenómeno de clivaje.

La acumulación o apilamiento de dislocaciones alrededor de los defectos también puede generar la formación de cavidades, las cuales al coalescer y unirse unas con otras dan lugar al crecimiento y propagación de la fisura por mecanismo dúctil (Figura 3.5).

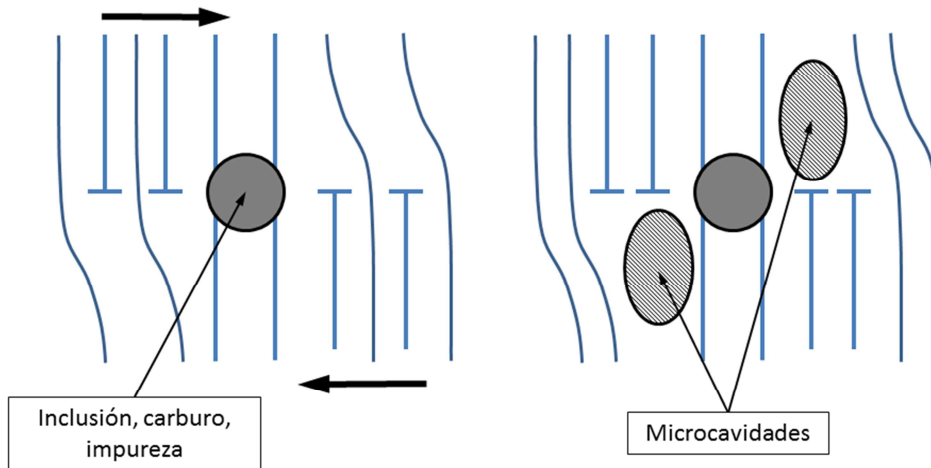


Figura 3.5. Generación de microcavidades debido a la acumulación de dislocaciones alrededor de un defecto.

El aspecto característico de las superficies de fractura generadas por este mecanismo es similar a un panel de abejas, con estructuras comúnmente llamadas *dimples* (u hoyuelos), separadas entre sí por zonas de tamaño reducido pero con elevada deformación microplástica. La energía consumida en este tipo de fractura es varias veces superior a la necesaria para la generación de fracturas por clivaje.

En la Figura 3.6 se esquematiza el proceso de crecimiento de fisuras por coalescencia de microcavidades, generadas por el efecto concentrador de tensiones en los alrededores de las partículas de segunda fase.

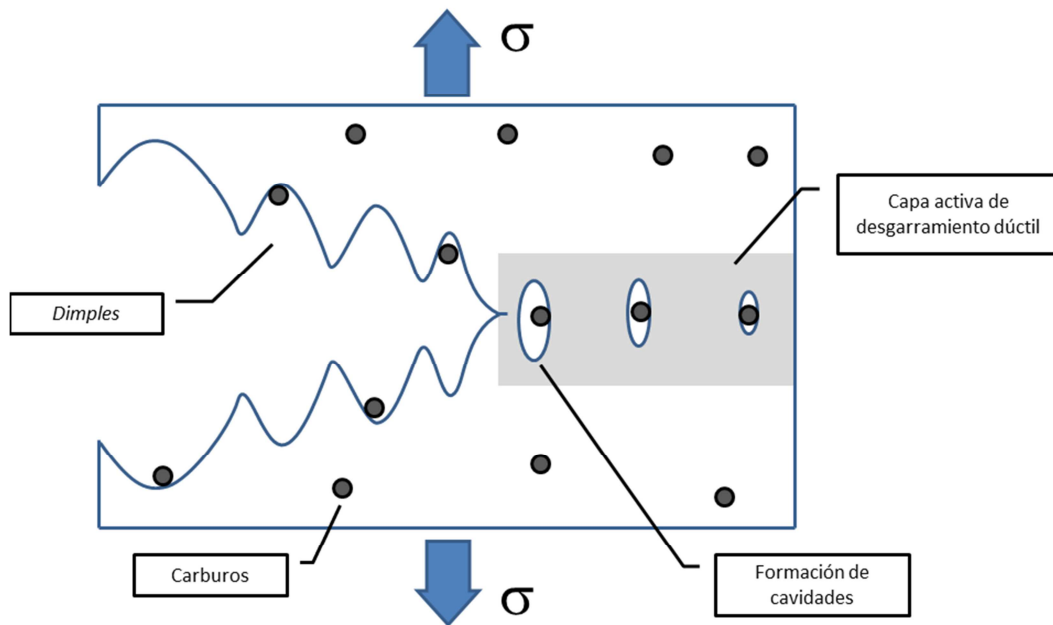


Figura 3.6. Representación del fenómeno de coalescencia de cavidades durante un proceso de fractura.

### 3.2.3 Mecánica de Fractura Lineal Elástica

La mecánica de fractura lineal elástica (MFLE) es una de las ramas de la mecánica de fractura que se ocupa del estudio de los materiales relativamente frágiles, donde la respuesta carga-deflexión de un cuerpo fisurado muestra esencialmente un comportamiento elástico lineal hasta el punto en el que ocurre una fractura inestable frágil.

En la MFLE se considera que el cuerpo fisurado se comporta de manera lineal elástica, mientras que las deformaciones inelásticas deben estar restringidas a una región reducida en la zona cercana a la punta de la fisura, la cual puede ser despreciada desde un punto de vista macroscópico.

El modelado de las tensiones y deformaciones que se producen en las cercanías de la punta de la fisura es sumamente importante para el desarrollo de la MFLE. En este sentido, el factor de intensidad de tensiones, desarrollado en 1957 por G. Irwin [53], es considerado como uno de los parámetros más útiles de la mecánica de fractura. El factor de intensidad de tensiones, representado por la letra  $K$ , describe el estado de tensiones

en la punta de la fisura y está relacionado con el crecimiento de la misma y se utiliza como criterio de falla por fractura.

Irwin llegó a la definición de  $K$  como una solución aproximada en la punta de la fisura de las soluciones completas de Westergaard [54], quién utilizó números complejos y funciones de tensión de Airy para describir las tensiones alrededor de toda la fisura. Irwin logró simplificar las expresiones de Westergaard, y si bien sus expresiones son una aproximación de la solución exacta propuesta por este último, ambos enfoques coinciden en la evaluación de la tensión en la punta de la fisura [55]. Bajo condiciones ideales, estos parámetros son los que determinan la estabilidad de la fisura.

Westergaard estudió el estado de tensiones alrededor de una fisura pasante en una placa bidimensional de dimensiones infinitas, con una carga biaxial aplicada remotamente.

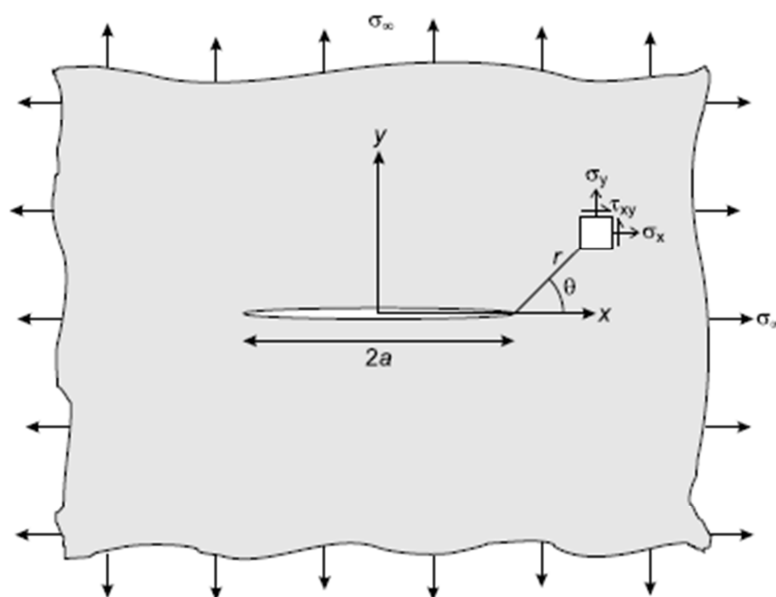


Figura 3.7. Estado de tensiones alrededor de una fisura. Fuente: [55].

La solución propuesta por Westergaard deriva en las siguientes expresiones:

$$\begin{bmatrix} \sigma_x \\ \sigma_y \\ \tau_{xy} \end{bmatrix} = \frac{K_I}{\sqrt{2\pi r}} \cos(\theta/2) \begin{bmatrix} 1 - \text{sen}(\theta/2) \cdot \text{sen}(3\theta/2) \\ 1 + \text{sen}(\theta/2) \cdot \text{sen}(3\theta/2) \\ \text{sen}(\theta/2) \cdot \text{sen}(3\theta/2) \end{bmatrix} \quad \text{Ec. 11}$$

La solución aproximada de Irwin se presenta en la Ec. 12. Dicha solución es suficientemente precisa en la cercanía de la punta de la fisura y además propone al factor K, el cual describe completamente la severidad de las tensiones en la punta de la fisura.

$$K = \sigma_\infty \sqrt{\pi a} Y \quad \text{Ec. 12}$$

Donde Y es un factor que depende de las condiciones geométricas y de las tensiones aplicadas. Existen manuales que recopilan soluciones para distintas configuraciones o también se puede recurrir a métodos numéricos o de simulación. Es importante destacar que la distribución de las tensiones elásticas en las cercanías de la fisura dependen únicamente de r y  $\theta$ , mientras que su magnitud en cualquier punto definido por (r,  $\theta$ ) depende únicamente de  $K_I$ . Por lo tanto, la distribución de tensiones en un cuerpo fisurado es invariante con respecto a la carga y a las geometrías de las fisuras y de los cuerpos. Sin embargo, la magnitud de las tensiones si dependen de dichos parámetros pero están englobados en el valor de  $K_I$ , llamado factor de intensidad de tensiones en Modo I.  $K_I$  depende de las cargas aplicadas, la geometría del cuerpo fisurado y la geometría de la fisura en cuanto a su forma y dimensiones. No debe confundirse el factor de intensidad de tensiones ( $K_I$ ) con el factor de concentración de tensiones ( $K_t$ ) el cual está definido como el cociente entre el máximo valor de tensión y la nominal, en función de las condiciones geométricas y de carga [49]. En el caso de fisuras, su valor se torna infinito.

El análisis de la Ec. 11 muestra claramente que en teoría, la tensión en la punta de la fisura tiende a infinito ( $r \rightarrow 0$ ), lo cual no tiene sentido físico. Los materiales reales poseen una estructura atómica, por lo que el menor radio de fisura posible está dado por la distancia entre los átomos, por ende la tensión real no puede ser infinita. Además,

los materiales estructurales se deforman plásticamente, por lo que el frente de la punta de la fisura se encuentra dominado por una zona deformada plásticamente.

El análisis de la distribución de las tensiones pone en evidencia que existe una región en la que se supera la tensión necesaria para deformar plásticamente al material. Este fenómeno se esquematiza en la Figura 3.8. La Ec. 24 es válida en la vecindad de la punta de la fisura, donde la singularidad  $1/\sqrt{r}$ , es decir  $K$ , domina el campo de tensiones (Figura 3.8). Las tensiones a distancias más alejadas están determinadas por la tensión remota aplicada ( $\sigma_{yy} \rightarrow \sigma_{\infty}$ ).

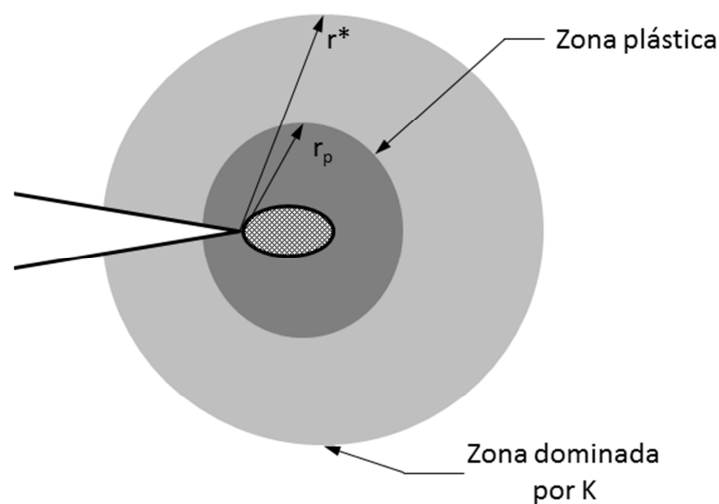


Figura 3.8. Zonas de control y de proceso. Adaptado de: [56].

Esto pone en evidencia la necesidad de poder determinar  $K$  a partir de cargas remotas y para cualquier geometría para poder darle uso en aplicaciones de ingeniería. De esta manera, uno podría definir completamente las tensiones, deformaciones y desplazamientos en la zona dominada por la singularidad conociendo el factor de intensidad de tensiones. Si se asume que el material falla localmente por una combinación de tensiones y deformaciones, significa que la extensión de la fisura ocurre a un valor de  $K$  crítico. Este valor es una medida de la tenacidad a la fractura del material y es una propiedad del mismo, la cual depende de su historia termomecánica, la temperatura de ensayo y la velocidad de aplicación de la carga.

### 3.2.4 Determinación experimental de $K_{IC}$

La determinación del valor de  $K_{IC}$  requirió el desarrollo de una técnica de ensayo normalizada, tarea que fue llevada a cabo por el comité E-24 de la Sociedad Americana de Ensayos y Materiales (ASTM por sus siglas en inglés) y tuvo como resultado la redacción de la norma E 399. Su primera versión data de 1970 y la última revisión es de 2012.

Después de numerosos experimentos, se determinó que la mejor manera de generar una fisura aguda en el material era a través de un proceso de fatiga. Los especímenes cuentan con una entalla para asegurar la posición de la fisura y para reducir el tiempo necesario para generarla. Posteriormente se aplica carga sobre el espécimen fisurado hasta provocar la inestabilización de la fisura, registrándose el desplazamiento de la boca de la entalla en función de la carga aplicada.

El comportamiento del material puede asemejarse a alguno de los presentados en la Figura 3.9. Estos diagramas permiten determinar la carga para el cálculo de  $K_{IC}$  e inferir si las condiciones de plasticidad en pequeña escala se cumplen. Un diagrama Tipo I indica que hubo deformación plástica y cierto crecimiento estable de la fisura antes de la fractura. En una fractura de Tipo II se produce un crecimiento y arresto súbito de la fisura seguida por un crecimiento estable, lo que se conoce como pop-in y en la fractura Tipo III el comportamiento es completamente frágil y no hay crecimiento estable de fisura ni deformación plástica apreciable. Mayores detalles de la metodología se presentan en el capítulo “Materiales y Métodos”.



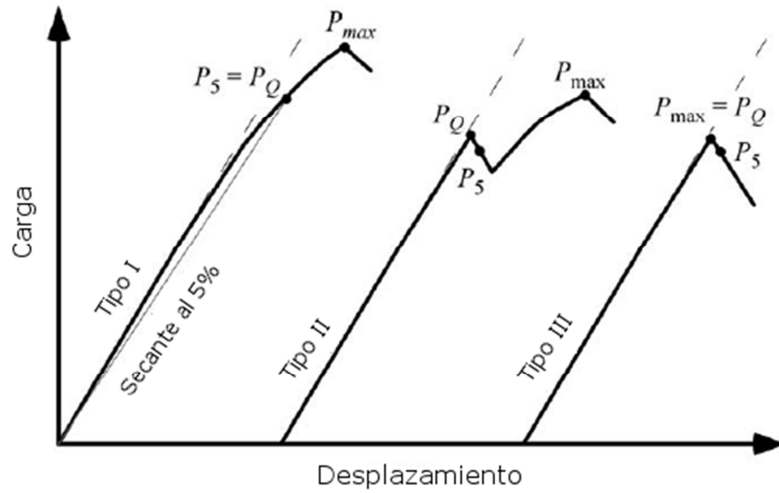


Figura 3.9. Tipos de fractura. Adaptado de: [49].

### 3.2.5 Relaciones entre la microestructura y la tenacidad a la fractura

Existen una gran cantidad de características microestructurales que afectan la nucleación y propagación de fracturas, así como la tenacidad a la fractura, entre los que se destacan las segundas fases, las partículas y precipitados, el tamaño de grano y la textura y fibrado generados por trabajado mecánico [55]. Algunas de ellas son presentadas a continuación en la Figura 3.10.

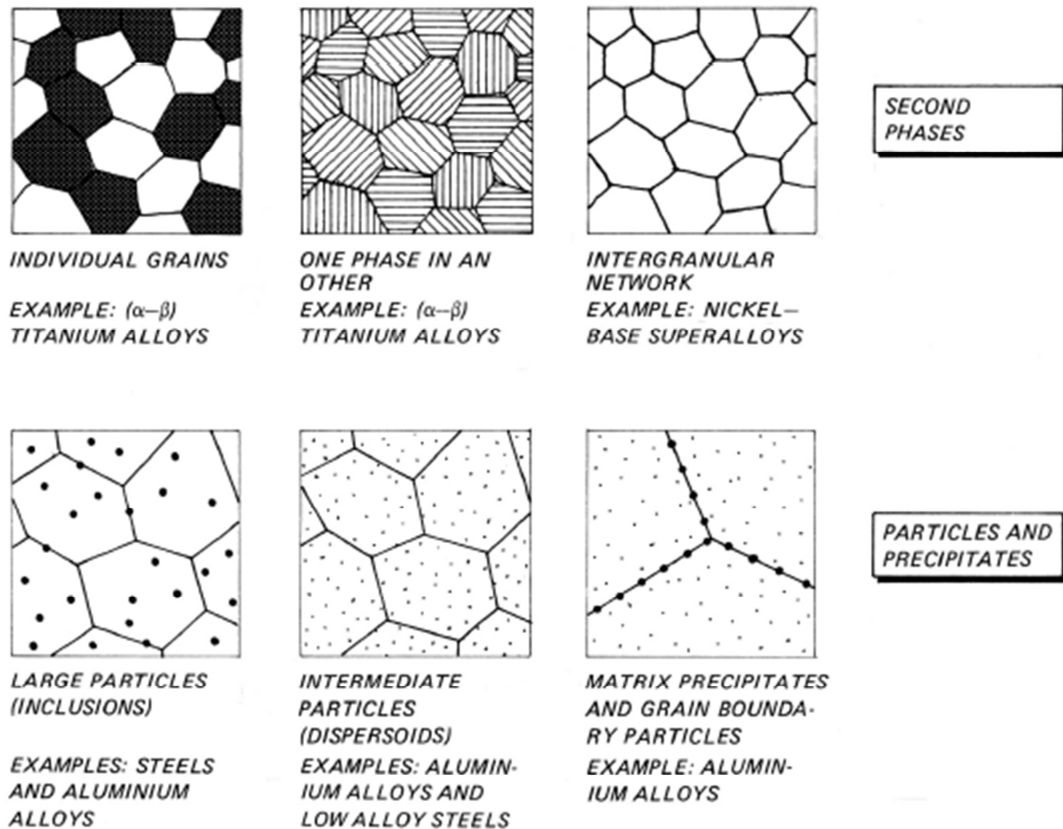


Figura 3.10. Características microestructurales que influyen en la nucleación y propagación de fisuras.  
Fuente: [55].

En 1921, Griffith [57] demostró experimentalmente que la resistencia de una fibra de vidrio pasaba de 290 a 3380 MPa al reducir su diámetro de 100 a 3  $\mu\text{m}$ . Según sus observaciones, la menor resistencia de los sólidos isotrópicos se debe a la presencia de defectos o discontinuidades, afirmando que la resistencia de los materiales podría aumentarse en 10 o 20 veces si esos defectos fueran eliminados. Esta observación sentó las bases para las teorías de *weakest link* (Eslabón más débil) y de valores estadísticos extremos formulados por Tipett [58], Peirce [59] y von Mises [60] entre otros.

Weibull retomó estos trabajos pioneros a partir de los cuales completó los principios estadísticos del efecto del tamaño [61–64]. Esta teoría y sus hipótesis de partida se cumplen cuando la falla del componente ocurre cuando un defecto microscópico se convierte en una fisura macroscópica que se propaga a lo largo de la pieza. Esto significa que la generación de una fisura a partir de un elemento volumétrico que lleve a la falla

total del componente implica que estos elementos volumétricos interactúan de la misma manera que los eslabones de una cadena, es decir que se encuentran acoplados en serie [50].

Las propiedades mecánicas de los materiales se encuentran determinadas por su microestructura, por lo tanto su tratamiento mediante la mecánica del continuo tiene sus limitaciones. En este sentido, se vienen haciendo esfuerzos para incorporar por ejemplo a la teoría de dislocaciones en relación al comportamiento plástico de los materiales, pero debido a su complejidad, una teoría de la mecánica de fractura microestructural todavía no ha sido desarrollada.

El conocimiento de la influencia de la microestructura en la propagación de fisuras permite profundizar el entendimiento de fenómenos tales como la relación inversa entre resistencia y tenacidad, o el hecho de que un mismo material con dos tratamientos térmicos diferentes puedan tener la misma resistencia mecánica pero valores significativamente distintos de tenacidad.

En el caso más simple, un material metálico consiste en un único cristal de metal puro con una orientación específica. Sin embargo, los materiales reales de ingeniería generalmente son policristalinos. Si además el metal es aleado con otros elementos, los mismos pueden encontrarse en solución sólida o formar distintas fases. Estas fases pueden ser metales puros, soluciones sólidas o compuestos con no-metales (Carbono, nitrógeno, azufre, fósforo) o con metales (compuestos intermetálicos). Entre estas fases se forman fronteras, ya sean bordes de grano o límites de fase. Estos compuestos a su vez pueden estar dispersos en todo el volumen del material o bien pueden encontrarse de manera preferencial en los bordes de grano o límites de fase.

Las partículas y precipitados, en la forma de carburos, se encuentran presentes en prácticamente todos los aceros de alta resistencia. Su principal efecto sobre la tenacidad a la fractura es disminuir el valor de  $K_{Ic}$  y acelerar la fatiga en condiciones de altas tensiones cíclicas. Esto se debe a que los carburos actúan como puntos de nucleación de microcavidades. Si los mismos se encuentran ubicados principalmente en los bordes de

grano, hacen que el material sea más propenso a la fractura por clivaje transgranular, caracterizada por una baja absorción de energía [65].

La presencia de carburos en los aceros supone un desafío, principalmente debido a que representan una fuerte discontinuidad en las propiedades mecánicas con respecto a la matriz metálica que los rodea. Los carburos son materiales cerámicos, al ser uniones entre elementos metálicos y un no metálico (carbono), por lo que su resistencia es elevada, al tiempo que son completamente frágiles. Los carburos se encuentran presentes en casi la totalidad de los aceros, lo que sumado a su potencial rol como iniciadores de fracturas por clivaje o por coalescencia de microcavidades ha hecho que este fenómeno haya sido estudiado extensivamente.

Sobre esta línea de trabajo se concentró el Departamento de Metalurgia y Ciencia de Materiales de la Universidad de Cambridge durante la década de 1980, con los trabajos de Bowen, Knott y colaboradores. Bowen, Druce y Knott [66] estudiaron los efectos de la microestructura en la fractura por clivaje de un acero para recipientes a presión, con el objetivo de formular modelos sobre los micromecanismos de fractura. La consideración fundamental en este caso fue la de identificar el parámetro microestructural que controla el proceso de fractura, demostrando que las inclusiones no metálicas son las características microestructurales críticas que controlan la resistencia a la fractura por clivaje. En dicho trabajo, se prepararon probetas del mismo acero pero con distintas microestructuras, a fin de evaluar la influencia del tamaño de los carburos en la tenacidad a la fractura a través de distintos tratamientos térmicos. Los resultados obtenidos permitieron concluir que el valor de  $K_{IC}$  se encontraba controlado por la distribución de tamaño de los carburos, existiendo una relación inversamente proporcional entre el tamaño de los mismos y la tenacidad a la fractura del material. Más aún, en trabajos complementarios [66–68] se reportó que la fractura de una sola inclusión no metálica de tamaño mayor a  $0,9 \mu\text{m}$  era suficiente para provocar la fractura catastrófica de una pieza completa.

Los resultados de estos estudios apuntan hacia la existencia de un tamaño crítico de carburo, en base a la evidencia experimental y la correlación con el efecto Weibull.

Cuando los carburos superan un cierto tamaño, pasan a dominar el comportamiento a la fractura de todo el componente bajo consideración.

La influencia de los carburos también ha dado lugar a numerosas investigaciones, con resultados dispares. Kim et al. [69], Lou et al. [70] y Eriksson [71] concluyeron que la tenacidad a la fractura de los aceros para herramientas (HSS) dependía únicamente de las características de la matriz, sin que los carburos tengan influencia.

Sin embargo, otros grupos de investigación (Horton et al. [72], Mayer et al. [73]) reportaron que a medida que la fracción en volumen de carburos se reduce, la longitud de los ligamentos remanentes se incrementa, dando como resultado un aumento en el valor de  $K_{IC}$ , mientras que Lippmann [74] llegó a una conclusión intermedia, indicando que cuando la dureza del material supera 60 HRC, el valor de  $K_{IC}$  es independiente del tamaño y la distribución de los carburos. Estos últimos resultados fueron respaldados por Rüssel et al. [75], en cuya investigación se evaluó la influencia de la microestructura en la tenacidad a la fractura de un acero de alta aleación, fabricado mediante enfriamiento rápido. Una de las conclusiones de dicho trabajo fue que la tenacidad a la fractura era independiente del tamaño y la distribución de carburos, ya que las fisuras se propagaron a través de la matriz metálica, independientemente de la red de carburos. Se ha observado que la deformación plástica necesaria para fracturar una inclusión aumenta cuando el tamaño de la inclusión se reduce. Esto puede interpretarse como que cada inclusión es en realidad una fisura, por lo que si su tamaño es menor, se debe aplicar una tensión mayor para inestabilizarla.

Mientras que el tamaño de las partículas determina la nucleación y formación de las cavidades, la distancia entre partículas controla el crecimiento de las cavidades [76]. En este sentido, Cox [77] reportó incrementos en  $K_{IC}$  al reducir el tamaño de partículas sin modificar su fracción en volumen, a pesar de que las partículas se encuentran más cerca una de otras. Es evidente entonces que la mayor tensión necesaria para fracturar las partículas pequeñas es más influyente que el efecto perjudicial de la menor distancia entre ellas. De acuerdo a las observaciones de Roesch y Henry [76], la nucleación de cavidades alrededor de las partículas duras se encuentra controlada por las tensiones

normales, mientras que la coalescencia de las mismas es un proceso controlado por la capacidad del material de deformarse plásticamente.

Los aceros de alta resistencia también suelen presentar una combinación de dos o más fases, por lo general entre martensita y austenita. Dado que la austenita es la fase más tenaz de los aceros, su capacidad de absorber energía antes de fracturarse tiene una marcada influencia sobre la tenacidad a la fractura del material, fenómeno que fue abordado en numerosas investigaciones [78–81]. El principal efecto es el arresto de las fisuras originadas en la martensita por las regiones de austenita retenida [78]. Leskovšek et al. [82] desarrollaron un modelo empírico para la estimación de  $K_{IC}$  en aceros rápidos, en el cual la tenacidad a la fractura depende proporcionalmente de la fracción en volumen de austenita y a la distancia entre carburos e inversamente proporcional a la fracción en volumen de carburos.

## 4 Tratamientos de criogenia

Los tratamientos criogénicos son un tipo particular de tratamiento térmico de materiales, en los que se emplean etapas de enfriamiento a temperaturas muy por debajo de la temperatura ambiente. Usualmente, estos tratamientos se utilizan como un complemento de los tratamientos térmicos tradicionales y sirven para mejorar las propiedades mecánicas de una amplia variedad de materiales [83].

Los tratamientos criogénicos son relativamente nuevos. Las primeras experiencias a escala industrial datan de la Segunda Guerra Mundial, donde se empleaban para incrementar la vida útil de herramientas de corte. Durante muchos años, los mecanismos responsables de los cambios en las propiedades mecánicas de los materiales sometidos a tratamientos térmicos no eran comprendidos. Esto hizo que su aceptación no fuera masiva. En la década de 1970, varias empresas norteamericanas comenzaron a utilizarlos, dando lugar a toda una serie de líneas de investigación.

La principal aplicación de los tratamientos criogénicos es incrementar la resistencia al desgaste y la estabilidad dimensional de estampas, matrices, bloques de motor y herramientas de corte. Más recientemente, su uso se ha difundido a una variedad de industrias y materiales, siendo aplicados en generación de potencia, válvulas, engranajes, componentes de vehículos de carrera, barriles de armas e instrumentos quirúrgicos y musicales [84].

Nuevos campos de aplicación para estos tratamientos se encuentran bajo constante desarrollo, estudiándose sus efectos sobre la resistencia a la fatiga en aceros [85,86] así como sobre la modificación de las propiedades eléctricas y de deformación de aleaciones no ferrosas [87-89]. Incluso se están investigando sus efectos sobre las propiedades de polímeros y materiales compuestos [90,91].

Los tratamientos criogénicos son relativamente económicos y sencillos de realizar, por lo que se han convertido en una alternativa muy atractiva para quienes buscan modificar las propiedades mecánicas de diversos materiales. Comprender más

profundamente los mecanismos responsables de estas modificaciones es fundamental para optimizar la aplicación de tratamientos térmicos de criogenia.

El término criogenia se deriva del griego “cryos”, que significa “frío”. Los tratamientos térmicos de criogenia, también conocidos como procesamientos criogénicos o criotratamientos, consisten en someter a un material a temperaturas muy por debajo de la temperatura ambiente, con el objetivo de modificar su microestructura, aliviar tensiones residuales, modular la precipitación de partículas de segunda fase o completar las transformaciones martensíticas. Dentro de este tipo de tratamientos, pueden encontrarse distintas clases, dependiendo fundamentalmente de las temperaturas a las que se realizan los mismos, entre las que pueden destacarse los tratamientos de criogenia profunda, cuando se usan oxígeno, nitrógeno o helio en estado líquido como refrigerantes, con los que se alcanzan temperaturas de -182,9 a -168,6 °C, o tratamientos de criogenia superficiales cuando la temperaturas se encuentran en el rango de los -40 a -60 °C. Estos últimos tratamientos utilizan principalmente espuma de dióxido de carbono o hielo seco como medio refrigerante. La distinción entre tratamientos fríos (*cold treatments*) y tratamientos de criogenia también es empleada, de manera análoga a la propuesta anteriormente.

Actualmente, el procesamiento criogénico se utiliza en la industria metalmecánica, aeroespacial, biomédica, musical y deportiva, aplicándose tanto sobre aleaciones ferrosas, como en aleaciones de cobre, aluminio e incluso plásticos y materiales compuestos. Los usuarios más habituales son aquellos que se dedican a la fabricación de matrices, punzones, trituradoras, rodamientos, cigüeñales, pistones y blocks de motor. Estos tratamientos se recomiendan en aquellos casos en los que se requieren piezas con una gran estabilidad dimensional y una elevada resistencia al desgaste.

Los tratamientos criogénicos son aplicados principalmente en aleaciones ferrosas y aceros, especialmente en aquellos con contenidos de carbono elevados. Los cambios que se reportan en las propiedades del material son básicamente, la transformación de austenita residual a martensita [92–97], un refinamiento en la distribución de carburos [98–103] y el alivio de tensiones residuales [104,105]. Los beneficios generalmente asociados a estos cambios son un incremento de la dureza, una mayor resistencia al



desgaste y un aumento en la estabilidad dimensional de las piezas terminadas. Con respecto a los efectos sobre la tenacidad a la fractura, los resultados reportados en la bibliografía son variados, desde discretas mejoras a importantes disminuciones en la tenacidad al impacto y a la fractura.

Una característica muy importante de los tratamientos criogénicos es su carácter volumétrico, es decir, que actúan sobre la totalidad del volumen del material. Esta característica es sumamente beneficiosa para aquellas aplicaciones en las que las piezas están concebidas para trabajar continuamente en condiciones de desgaste, como por ejemplo, herramientas de corte, punzones, insertos de maquinaria vial o de minería, ya que la resistencia al desgaste del material se mantiene constante, aun cuando exista pérdida de masa debido al uso. Esto no sucede en los casos de los tratamientos superficiales o en recubrimientos duros, ya que una vez que la capa exterior se pierde, el material base, de menor resistencia al desgaste, queda expuesto y las piezas deben salir de servicio.

Al ser el objeto de la presente tesis un acero inoxidable, se consideró también la evaluación de los efectos que los tratamientos de criogenia sobre la resistencia a la corrosión del material.

#### **4.1 Efectos metalúrgicos de los tratamientos de criogenia**

Los tratamientos criogénicos tuvieron un auge entre 1930 - 1940 pero cayeron en desuso al poco tiempo, debido a que los mecanismos involucrados no eran del todo comprendidos, produciendo resultados irregulares y poco confiables. Estos tratamientos quedaron limitados a algunas aplicaciones muy particulares. A finales de los '60, el interés por los tratamientos de criogenia surgió nuevamente, con varias empresas dedicadas a brindar este tipo de servicios

Los antecedentes más antiguos de los tratamientos fríos se remontan a los maestros relojeros de Suiza, quiénes tenían entre sus secretos, el dejar reposar engranajes y otros componentes, dentro de cuevas en los Alpes. Allí eran mantenidas durante varios años antes de ser utilizados en la manufactura de relojes. Este almacenamiento en frío le

daba a estas piezas una gran estabilidad dimensional, resultando en relojes mucho más precisos y duraderos.

En 1930, la compañía aeronáutica Junkers, de Alemania, fue pionera en la utilización de tratamientos criogénicos en componentes de avión, para los motores de sus modelos Juno. Esta innovación estuvo liderada por el ingeniero Adolph Luerker, quién luego de la II Guerra Mundial, emigró a los Estados Unidos y comenzó a trabajar en la compañía McCulloch Chain Saw. Al poco tiempo de trabajar ahí, logró convencer a los ingenieros para que comenzaran a aplicar tratamientos criogénicos sobre las hojas de sierra, proceso que fue mantenido en secreto hasta mediados de 1950, para resguardarse de sus competidores.

C. Zener (el mismo que inventó los diodos Zener) implementó un procedimiento para prolongar la vida útil de las herramientas de corte y aumentar la productividad del arsenal que se encontraba trabajando a máxima capacidad durante la II Guerra Mundial. El método era muy sencillo, las herramientas eran sumergidas en nitrógeno líquido durante un breve lapso de tiempo, se sacaban del baño criogénico y una vez que alcanzaban la temperatura ambiente, eran puestas a trabajar. La mayoría de las herramientas se fisuraban o partían ni bien eran sumergidas en el nitrógeno líquido, otras lo hacían al poco tiempo de entrar en servicio. Las pocas que lograban sobrevivir exhibían un incremento dramático de su vida útil. Esto demuestra la poca comprensión que se tenía sobre los fenómenos y mecanismos subyacentes, valiéndose únicamente de la prueba y el error. Una vez concluido el conflicto bélico, con los ritmos de producción volviendo a niveles normales, el riesgo de fisuración de las herramientas superó el beneficio de la prolongación de su vida útil, por lo que los tratamientos criogénicos cayeron en desuso una vez más.

En 1980, Zhmud [106] realizó una revisión del estado del arte de los tratamientos de criogenia hasta esa fecha en Rusia y Europa del Este. El trabajo demuestra el avanzado nivel de manejo de esta técnica que habían alcanzado los soviéticos. Un ejemplo notable es el trabajo de Gulyaev [107], que data de 1937, considerado como el primero en el cual se planteó un tratamiento criogénico con base científica. Gulyaev fue capaz de prolongar la vida útil de herramientas de acero rápido mediante la aplicación de

tratamientos criogénicos. También se puede hacer referencia a los libros de Petrosyan [108] y Vorob'ev [109] relacionados con el tratamiento a bajas temperaturas del acero. Esto demuestra la importancia que le fue dada al procesamiento criogénico de los aceros en la ex unión soviética a mediados del siglo pasado.

Un aspecto sumamente interesante del trabajo de Zhmud [106] es el haber presentado las experiencias realizadas en el sector industrial. En 1977, se realizaron una serie de ensayos en 204 empresas, utilizando herramientas de corte sometidas a enfriamiento por inmersión directa en nitrógeno líquido. Los resultados obtenidos revelaron que en la mayoría de los casos (68%), la vida útil se duplicó luego de la aplicación del tratamiento criogénico. Cabe aclarar que el enfriamiento criogénico era realizado luego del tratamiento térmico convencional, cuando hoy en día se reconoce la importancia de su realización previo al revenido.

Se destaca que la ausencia de un enfoque metodológico que permitiera entender los mecanismos responsables por la modificación de las propiedades de los materiales criotratados, dio lugar a una gran variabilidad en los resultados. Esto se ve reflejado en el hecho de que en el 24% de los casos, los tratamientos criogénicos no surtieron ningún efecto sobre la vida útil de las herramientas o inclusive, se redujo la misma luego de su aplicación (5%). La principal razón del alto grado de variabilidad en los resultados fue la falta de sistematización de las diferentes variables involucradas en el proceso, como por ejemplo, el estado inicial de las herramientas, los métodos de preparación de muestras y diferencias en las condiciones del tratamiento térmico. Asimismo, al haberse realizado ensayos de campo, con piezas reales, las condiciones de mecanizado y los materiales con los que se encontraban fabricadas las mismas también influyó sobre la vida útil de las herramientas.

En la década de 1970, los tratamientos de criogenia volvieron a surgir, principalmente gracias al esfuerzo de R. Barron, de la Louisiana Technical University, quién realizó las primeras investigaciones sistemáticas de los fenómenos involucrados. Asimismo propuso distintos mecanismos como los responsables por las modificaciones en las propiedades de los materiales.

#### 4.1.1 Transformación de austenita retenida

La transformación de austenita a martensita comienza a una temperatura definida, frecuentemente identificada como  $M_s$ . En la mayoría de los aceros la transformación es isotérmica y progresa hasta que la temperatura cae por debajo de la temperatura de finalización de transformación martensítica ( $M_f$ ). Estas temperaturas dependen de la composición química del acero. En la Figura 4.2 se presenta el efecto de la variación de la composición química de un acero 4130 sobre la temperatura de inicio de las transformaciones. La línea horizontal a aproximadamente 400 °C representa la temperatura de inicio de la transformación martensítica ( $M_s$ ), la cual se desplaza hacia abajo cuando el acero tiene una composición más rica en elementos aleantes. Las temperaturas de finalización de la transformación martensítica acompañan estos desplazamientos, por lo que los aceros con una concentración mayor de aleantes tienen temperaturas de  $M_f$  más bajas, pudiendo estar en muchos casos por debajo de la temperatura ambiente.

El caso extremo lo representan los aceros inoxidables con alto contenido de níquel, en los que la transformación martensítica es inhibida completamente. La temperatura de finalización de la transformación martensítica también es deprimida por elementos tales como el manganeso, boro, molibdeno y cromo. En la Figura 4.1 puede observarse el efecto del contenido de carbono en las temperaturas de inicio y finalización de la transformación martensítica. Es evidente que para el caso de los aceros para herramientas, con contenidos de carbono alrededor al 1%, es necesario un enfriamiento a temperaturas cercanas a las del nitrógeno líquido para conseguir microestructuras completamente martensíticas.

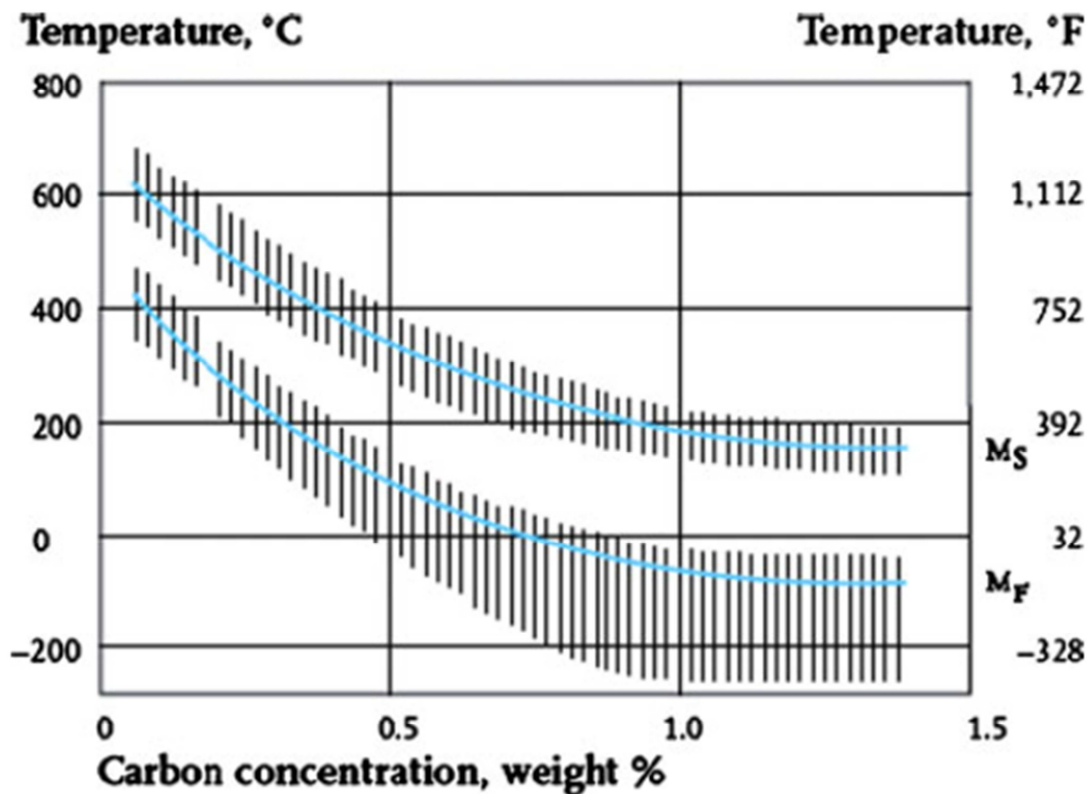


Figura 4.1. Influencia del contenido de carbono sobre la temperatura de inicio y fin de la transformación martensítica. Fuente: [110].

Si durante el enfriamiento del material no se supera la temperatura de fin de transformación, una fracción de la austenita no llegará a transformarse, quedando retenida en la microestructura. Este fenómeno en general no es deseable debido a que la austenita es mucho más blanda que la martensita y al tener una estructura cúbica centrada en las caras (CCC), su transformación a martensita (estructura cúbica centrada en el cuerpo) implica un incremento de volumen de ~4%. Esta expansión induce tensiones y distorsiones en la pieza que pueden generar desde un agrietamiento de la misma a una salida de las tolerancias dimensionales especificadas [111].

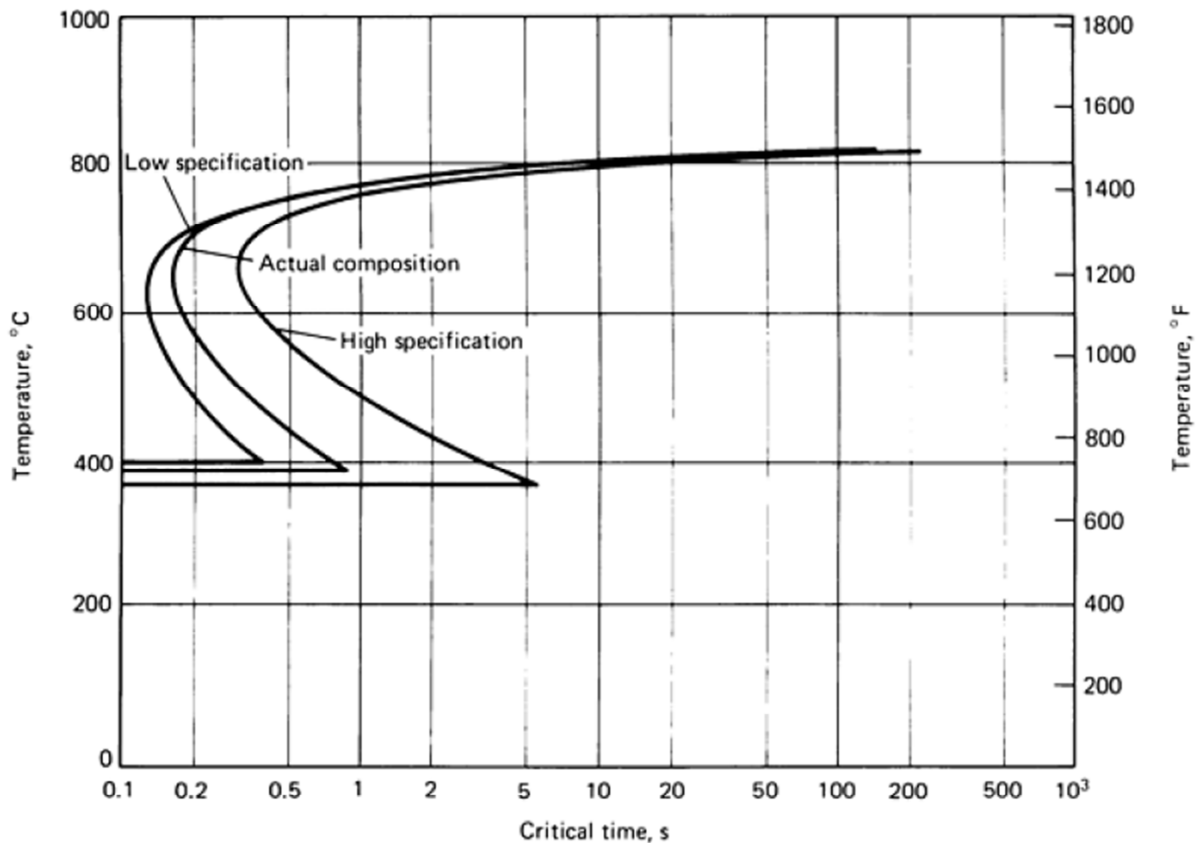


Figura 4.2. Efecto de la composición química de un acero 4130 en la curva de transformación continua.  
Fuente: [112].

Los aceros de alta aleación (aceros rápidos) son susceptibles a retener importantes cantidades de austenita luego del tratamiento térmico. Por ejemplo un acero AISI M-1, también empleado en la fabricación de herramental, presenta un contenido de austenita retenida de un 11 vol% después de haber sido templado desde 1.220 °C a un baño de sales a 100 °C y posteriormente revenido a 565 °C [113]. Un acero para herramientas AISI O-1 tiene aproximadamente un 25 vol% de austenita posterior al templado en aceite y revenido [97]. Este porcentaje fue reducido a un valor por debajo del umbral de detección del difractómetro de Rayos X (DRX).

Leskovšek y col. reportaron una fracción en volumen de austenita retenida de 27% al realizar un tratamiento térmico convencional en un acero rápido (AISI M-2), la cual fue transformada completamente luego de aplicar distintos tratamientos criogénicos [95]. Un resultado similar fue informado en los trabajos de Das et al. [114,115] en los que se

reportó una transformación completa de la austenita retenida en martensita así como también la precipitación de carburos secundarios más finamente distribuidos que en el material tratado convencionalmente.

El trabajo de Wang et al. [116] presenta interesantes resultados que demuestran la efectividad de los tratamientos de criogenia para transformar la austenita retenida. El material en consideración era un acero de colada con alto contenido de carbono (2,8 %wt) y cromo (16,4 %wt). En la Figura 4.3 se presentan los resultados en cuanto a la transformación de austenita retenida.

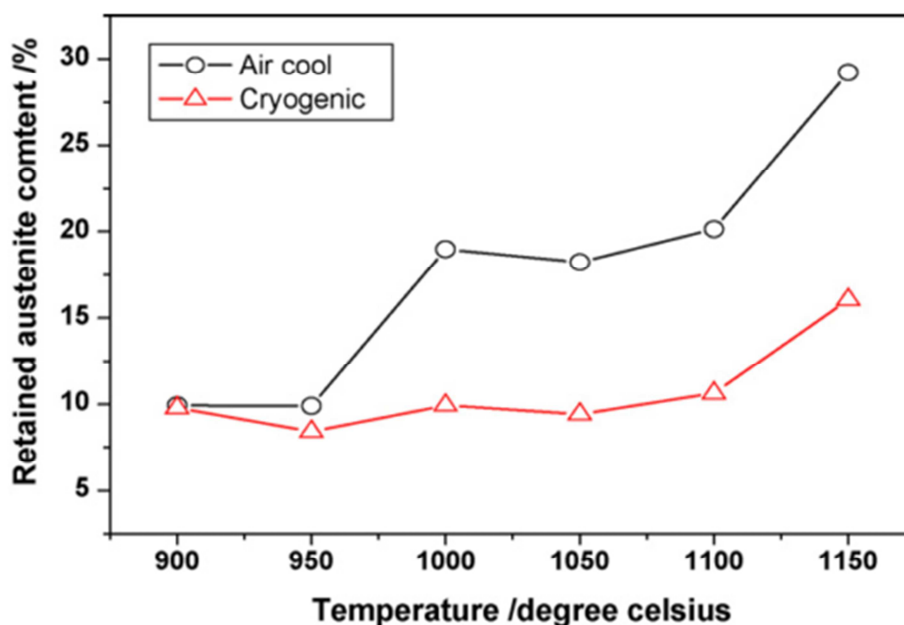


Figura 4.3. Fracción en volumen de austenita retenida en función del tratamiento térmico en un acero de colada de alto cromo. Fuente: [116].

#### 4.1.2 Precipitación de carburos secundarios

El efecto de los tratamientos criogénicos sobre la precipitación de carburos secundarios todavía no se encuentra claramente definido. El fenómeno de precipitación de carburos de pequeño tamaño finamente dispersos en la matriz ha sido reportado en varios trabajos [117,118] en aceros para herramientas. Esta modificación en la precipitación de los carburos fue asociada a un mecanismo de eliminación de fallas de maclado en la martensita luego de la aplicación del tratamiento criogénico. Collins y Dormer [119]

observaron un incremento en la cantidad de carburos en función de la temperatura de austenizado, de enfriamiento criogénico (Figura 4.4) y el tiempo de permanencia a temperatura criogénica. En la Figura 4.5 puede observarse un efecto de saturación en la cantidad de carburos para tiempos muy prolongados de permanencia en el medio de enfriamiento. Asimismo, en dicho trabajo se halló una relación inversa entre la cantidad de carburos y la tasa de desgaste del material.

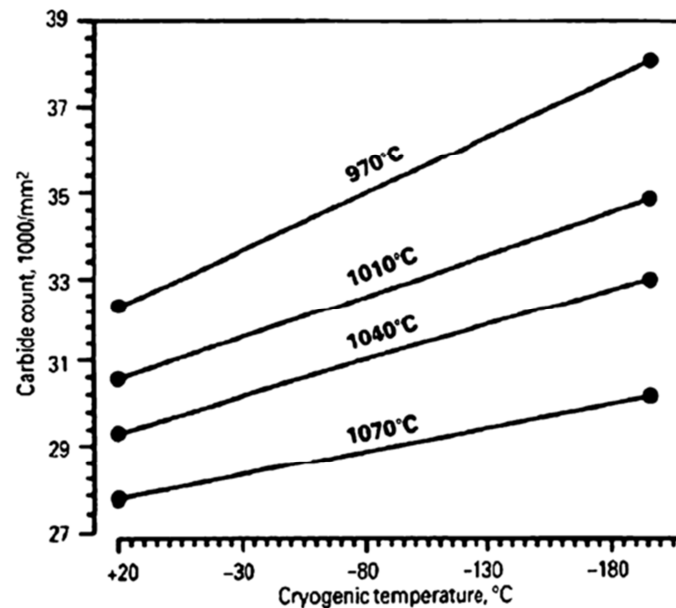


Figura 4.4. Relación entre la cantidad de carburos y las temperaturas de austenizado y de enfriamiento criogénico. Fuente: [119].

El incremento en la cantidad de carburos y la reducción de su tamaño también fue reportada por Paulin [120], como así también un aumento de su fracción en volumen, de 6,9 a 17,4 %vol. El número promedio de carburos contabilizados en un área de 1 mm<sup>2</sup> pasó de 31.358 a 83.529 carburos. Zurecki [121] estudió los efectos de diferentes tratamientos de criogenia en la microestructura y las propiedades mecánicas de un acero para herramientas AISI A2, utilizando tanto nitrógeno como helio líquidos (-196 y -269 °C respectivamente) como refrigerantes. En dicho trabajo el autor informó sobre la presencia de una gran cantidad de carburos ricos en cromo y vanadio, finamente dispersos en la matriz martensítica, con diámetros comprendidos entre 100 y 250 nm, los cuales difícilmente pudieron ser ubicados en los especímenes tratados convencionalmente. El autor atribuyó a dichos carburos con altos contenidos de cromo



y vanadio el mejoramiento de la resistencia al desgaste y la disminución de la tenacidad al impacto.

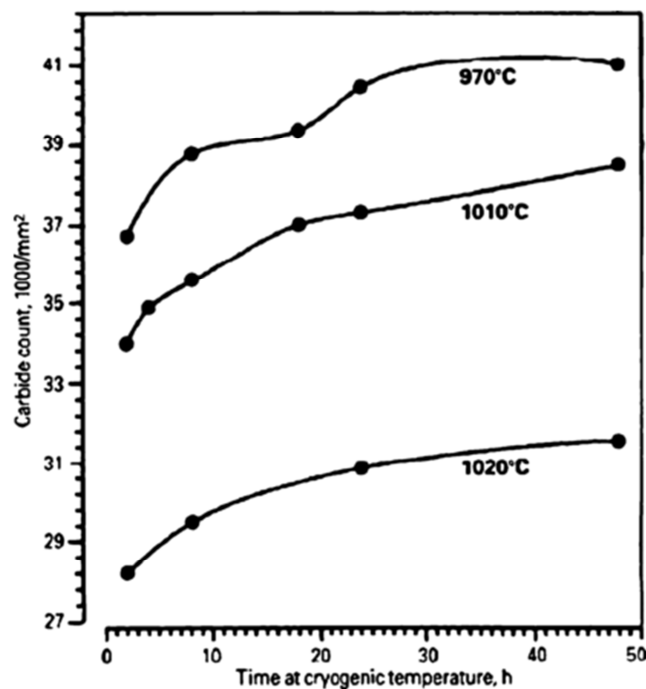


Figura 4.5. Influencia del tiempo de permanencia y la temperatura de austenizado sobre la cantidad de carburos. Fuente: [119].

Bulancea et al. [122] estudiaron la distribución de tamaños de carburos en una serie de aceros para herramientas tratados criogénicamente y reportaron incrementos de entre un 80 a un 400% en la cantidad de carburos de pequeño tamaño (diámetro menor a 1  $\mu\text{m}$ ), relacionando esta modificación en la distribución de los carburos con el incremento de la durabilidad de herramientas de corte sometidas a estos tratamientos.

En sus trabajos, Meng et al. [98,99] se focalizaron en la precipitación de  $\eta$ -carburos de tamaño nanométrico producto del enfriamiento con nitrógeno líquido. La hipótesis propuesta fue la contracción y dilatación diferencial de la red cristalina de la martensita en diferentes direcciones, lo cual produce un desfasaje de los átomos de carbono en la celda tetragonal martensítica. Esto produce la segregación de dichos  $\eta$ -carburos en bandas con una mayor concentración de carbono.

Esta hipótesis de contracción diferencial de la martensita también fue abordada por Huang et al. [123], la cual genera dislocaciones y fallas de maclado, donde los átomos de carbono pueden difundir más fácilmente durante el revenido posterior. La hipótesis de Huang et al. se contradice parcialmente con la propuesta por Yun et al. [117] y Molinari et al. [118] en cuanto a la generación/eliminación de las maclas. Se especula que la contracción diferencial puede ser producto de la diferencia en los parámetros de red ( $a$ - $c$ ) de la celda tetragonal de la martensita [124]. La presencia de  $\eta$ -carburos fue reportada además por Yugandar et al. [125] en estudios sobre aceros para matricería, la cantidad de dichos carburos es proporcional al tiempo y a la temperatura de revenido.

Das et al. [115] propusieron que la transformación a baja temperatura de la austenita retenida induce una mayor densidad de defectos cristalográficos, principalmente dislocaciones y maclas, lo cual incrementa la distorsión y la inestabilidad termodinámica de la martensita. Durante el revenido posterior, los átomos de carbono segregan más fácilmente hacia los defectos cercanos, actuando como zonas de nucleación para los carburos. Esta hipótesis es similar a la propuesta por Hirotsu y Nagakura [126], quienes fueron los primeros en observar la precipitación de  $\eta$ -carburos oblongos en los alrededores de las dislocaciones en la estructura martensítica.

Utilizando en conjunto técnicas avanzadas de caracterización (Microscopía electrónica de transmisión, Espectroscopía Mössbauer, difracción de Rayos X y estudios de fricción interna), Tyshchenko et al. [127] pudieron estudiar las transformaciones y modificaciones microestructurales durante el tratamiento térmico y criogénico. Pudo comprobarse así que los átomos de carbono permanecen inmóviles a temperaturas por debajo de  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ , como así también una baja tetragonalidad (bajo valor de  $c/a$ ) en la martensita que se transforma a baja temperatura.

Con respecto a la baja tetragonalidad, se presentan dos hipótesis posibles. Una referida a la ubicación de los átomos de carbono en los sitios intersticiales tetraédricos como resultado de la transformación de austenita a martensita. La otra hipótesis se relaciona con el maclado de los planos  $\{0\ 1\ 1\}$ , lo cual desplaza algunos de los átomos en los sitios octaedrales o en los ejes  $a$  y  $b$  de la celda unitaria, sin cambiar la posición de los átomos metálicos [128].

Tyschenko et al. concluyeron que la transformación martensítica a bajas temperaturas genera deformación plástica en la martensita virgen. Esta deformación produce un aumento en la cantidad y el movimiento de dislocaciones, las cuales capturan a los átomos de carbono, formando agrupaciones que actúan como sitios de nucleación para la precipitación de pequeños  $\eta$ -carburos durante el revenido. Este mecanismo de captura de átomos de carbono por las dislocaciones en movimiento ya ha sido estudiado por Tien et al. [129,130] y Albrecht et al. [131], en referencia a la fragilización por hidrógeno de aceros y aleaciones de aluminio, pero el fenómeno de “barrido por dislocaciones” también afecta en menor medida a los átomos de carbono.

La aplicación de tratamientos criogénicos ha demostrado también modificar el estado de tensiones residuales del material [104], lo cual también afecta a la transformación de austenita retenida y a la precipitación de carburos secundarios. En dicho trabajo, Bensely y sus colaboradores registraron una modificación de las tensiones residuales mediante técnicas de difracción de Rayos X, las cuales pasaron de -150 a -80 MPa en los especímenes criotratados. La hipótesis formulada por los autores relaciona el incremento de las tensiones de compresión durante el enfriamiento criogénico como la fuerza impulsora para la precipitación de los carburos durante el revenido. Al encontrarse menos saturada de carbono, la estructura de la martensita se relaja y en consecuencia las tensiones residuales al finalizar el tratamiento térmico completo son menores en el caso de los especímenes tratados criogénicamente en comparación con los tratados convencionalmente.

#### **4.1.3 Efectos de los tratamientos de criogenia sobre la dureza y la resistencia al desgaste**

Existe cierto grado de consenso sobre el mejoramiento de la resistencia al desgaste y el incremento de la dureza producto del tratamiento criogénico. Uno de los primeros en estudiar sistemáticamente el desgaste de aceros criotratados fue Barron [92], reportando incrementos en la resistencia al desgaste de aproximadamente un 10%. Este mejoramiento se debe principalmente a la transformación de la austenita retenida en martensita, la cual al ser más dura tiene una mayor resistencia al desgaste y a la precipitación de carburos secundarios. Cuando estas partículas de elevada dureza se

encuentran más finamente distribuidas en el volumen del material, limitan el desgaste al brindar una mayor cobertura de las superficies en contacto. Esto permite explicar por qué las variaciones de dureza reportadas en la literatura son de una magnitud mucho menor que la correspondiente a la resistencia al desgaste, ya que el tamaño de las improntas de la mayoría de las técnicas de medición de dureza es demasiado grande como para reflejar el efecto de la dispersión de los carburos.

En cuanto al mejoramiento de la dureza debido de la aplicación de tratamientos criogénicos, en la literatura abierta se informan incrementos en la dureza luego de aplicar tratamientos térmicos. En este sentido, Leskovšek y Ule [82] reportaron una mejora de 5,3% en la dureza Rockwell C de un acero AISI M2 tratado criogénicamente, mientras que Molinari et al. [118] sobre el mismo acero informó un aumento de 8,3% en la dureza Vickers y Yun et al. [117] un 2,6%.

En otro trabajo de Pellizzari et al. [132] realizado sobre un acero para herramientas AISI H13, se informó un incremento de dureza Rockwell C de 6,9% de las probetas tratadas criogénicamente en comparación a las tratadas convencionalmente. Bensely et al. [133] reportó un aumento de 3,5% en la dureza Vickers de un acero carburizado En 353, mientras que Zhirafar et al. [96] halló un incremento de 2,4% en la dureza Rockwell C de un acero 4340 de baja aleación. Cabe destacar que la mayoría de las investigaciones relacionadas a tratamientos criogénicos han sido realizadas en aceros para herramientas y matricería, mientras que no se han podido encontrar referencias a resultados obtenidos en aceros de bajo contenido de carbono.

En la literatura abierta también pueden encontrarse trabajos que reportan que no hubo modificaciones en la dureza luego de la aplicación de tratamientos criogénicos. Un análisis más en detalle de algunas de estas publicaciones permite observar que esto se debe a que las temperaturas no fueron lo suficientemente bajas como para completar las transformaciones (da Silva et al. [97]) o que la etapa de enfriamiento fue realizada posteriormente al revenido (Pellizzari et al. [134]). La ausencia de cambios en la dureza también ha sido observada en trabajos relacionados con aceros inoxidables austeníticos tratados criogénicamente [135], en los cuales no se producen transformaciones martensíticas.

En relación al mejoramiento de la resistencia al desgaste debido a la transformación de austenita retenida, Das et al. [114,136] reportaron mejoras de entre 10 a 260% en un acero AISI D2. Molinari et al. [118] informó incrementos de 60% en mechas de centrado mientras que Mohan Lal et al. [93] reportó mejoras de entre 110% a 48% en distintos aceros para herramientas (AISI M2, T1 y D3). Por otro lado, Bensely et al. [137] halló mejoras de entre 85% al aplicar tratamientos sub-cero y de 370% al aplicar tratamientos de criogenia profunda en un acero para carburización En 353.

Da Silva et al. [97] atribuyeron el incremento en la vida útil de entre un 44 a un 343% de distintas herramientas de corte a la eliminación de un 25 % vol de austenita retenida gracias al tratamiento criogénico, mientras que Yun et al. [117] informó mejoras de un 100% en la resistencia al desgaste, pero como producto del efecto conjunto de la reducción de austenita retenida y la precipitación de  $\eta$ -carburos. Yugandhar et al. [125] asociaron las mejoras en la resistencia al desgaste del 150 a 200% en aceros para herramientas a las mismas razones que Yun et al. Alexandru et al. [138] obtuvieron un incremento en la fracción de carburos (6,9 a 17,4 %vol) y una fuerte reducción en la cantidad de austenita retenida (42,6 a 0,9 %vol) en un acero AISI M2 tratado a  $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ , el cual presentó un mejoramiento de la resistencia al desgaste de entre 72 a 131 %. El efecto combinado de la precipitación de carburos y de la transformación de austenita retenida también fue propuesto por Leskovšek et al. [95], reportando una mejora del 120% en la resistencia al desgaste de un acero rápido tratado criogénicamente.

Otros grupos de investigación se focalizaron en el rol de la precipitación de carburos. En esta línea, Meng et al. [98,99] reportaron mejoras en la resistencia al desgaste comprendidas entre 100 y 600% producto de la precipitación de  $\eta$ -carburos nanométricos. Resultados más modestos fueron informados por Stratton et al. [139], en torno al 20% para un acero carburizado tratado criogénicamente. Mejoras de 25 y 42% fueron reportadas por Pellizzari et al. [118] producto del refinamiento de los carburos en especímenes criotratados de dos aceros para herramientas. Bulancea et al. [122] informaron incrementos en la vida útil de herramientas (AISI T2, M2, M1 y S3-3-2) de entre un 42 a un 70%, como consecuencia de la precipitación de cantidades mucho mayores, entre un 80 y un 400%, de carburos de tamaño inferior a  $1\text{ }\mu\text{m}$ . Similares

resultados fueron presentados por Cajner et al. [140] en referencia a la resistencia al desgaste erosivo en un acero para herramientas PM S390 MC. Los especímenes criotratados evidenciaron una resistencia al desgaste entre un 20 y un 40% superior a los tratados convencionalmente.

Como puede apreciarse, los incrementos de dureza reportados en la literatura rondan entre el 2,5 y el 8%, mientras que las mejoras en la resistencia al desgaste alcanzan valores mucho más grandes, superando el 100% de mejora en varios casos.

#### **4.1.4 Efecto de los tratamientos de criogenia sobre tenacidad a la fractura**

A diferencia de lo que sucede en el caso de la resistencia al desgaste, los efectos de los tratamientos de criogenia sobre las propiedades de fractura son variados y no han sido tan extensamente estudiados como en el caso de las propiedades tribológicas. En la mayoría de los trabajos de la literatura abierta, se han estudiado aceros de alta aleación en los que se ha aproximado la tenacidad a la fractura a través de ensayos de impacto del tipo Charpy o mediante ensayos de fractura no normalizados [140,141].

El efecto de los tratamientos criogénicos sobre las propiedades de fractura se encuentra relacionado con las modificaciones microestructurales que éstos producen en el material. Como fue presentado anteriormente, las investigaciones relacionadas a los tratamientos de criogenia se ha concentrado principalmente en aceros para herramientas y matricería, en los que la conversión de austenita retenida en martensita es muy importante. En estos casos, es esperable una disminución de los valores de tenacidad al impacto o a la fractura, debido a que la austenita es una fase mucho más dúctil y tenaz que la martensita. En cambio, en aceros donde el refinamiento de carburos es la principal modificación microestructural, la variación de las propiedades a la fractura no puede predecirse tan fácilmente. Esto se ve reflejado por el amplio rango de resultados que puede ser hallado en la literatura. Por ejemplo Prabhakaran et al. [142], Yun et al. [117] reportaron mejoras significativas en la tenacidad al impacto, con incrementos de entre 15 a 30% en especímenes de aceros para herramientas (AISI M2, T1) y para carburizado criotratados, mientras que Molinari et al. [118] hallaron mejoras de entre 5 a 20% en la tenacidad a la fractura (estimada a partir de ensayos Charpy)

luego de la aplicación de distintos tratamientos criogénicos en un acero AISI H13. Otros investigadores, como Cajner et al. [140] y Kollmer [143] concluyeron que los tratamientos criogénicos no generaban modificaciones en la tenacidad al impacto, mientras que Das et al. [144] y Zhirafar et al. [96] reportaron disminuciones en dicha propiedad, en el orden de entre 15 a 30%, mientras que Zurecki [121] halló disminuciones de alrededor del 50% en la energía absorbida por las probetas criotratadas en ensayos Charpy en un acero AISI A2 para herramientas.

#### **4.1.5 Influencia de los tratamientos de criogenia en otras propiedades y materiales**

En relación a la resistencia a la flexión, Yun et al. [117] reportaron un notable aumento, de entre 20 a 25% en dicha propiedad para aceros AISI M2 y T1 con tratamiento criogénico, mientras que Kollmer [143] halló aumentos de entre 7 y 16% en la resistencia a la tracción en un acero SAE 4140 criotratado.

Con respecto a la resistencia a la fatiga, Baldissera et al. [85,86] encontraron extensiones significativas en la vida a la fatiga y una reducción en la dispersión de los resultados tanto para un acero AISI 302 como para un acero para carburización 18NiCrMo5. Esta reducción de la dispersión de los valores también fue informada por Belisario et al. [145], aunque la vida media a la fatiga no fue modificada significativamente por el tratamiento criogénico. Higo et al. [146] reportó que la vida a la fatiga para un acero Fe-18Cr-8Ni criotratado era casi 60 veces mayor que con tratamiento convencional para valores de tensión aplicada cercanas al límite de fatiga, mientras que a valores más altos de tensión, la diferencia era de entre 3 y 4 veces más. Los autores atribuyeron esta diferencia a un mecanismo de bloqueo de dislocaciones por la formación de colonias de martensita de tamaño nanométrico, lo que retrasa la fase de nucleación.

De acuerdo a Wei et al. [147] los tratamientos de criogenia no modifican de manera sustancial la resistencia a la corrosión tanto del acero AISI 420 como del SAE 52100. Baldissera y Delprete [85] tampoco encontraron diferencias en la resistencia a la corrosión de un acero inoxidable AISI 302, mientras que Pellizzari et al. [132]

reportaron un mejoramiento en la resistencia a la fatiga térmica en un acero AISI H13, al reducir la longitud y densidad de fisuras inducidas por ciclos de calentamiento y enfriamiento.

La aplicación de tratamientos criogénicos sobre polímeros y materiales compuestos [91] incrementó ligeramente la cristalinidad de polieterimida (PEI) y poliamida (PI) y aumentó la temperatura de transición vítrea del PEI de 488 a 526 K. Otros trabajos, como el de Trieu et al. [148] reportan que la aplicación de criotratamientos sobre polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE) no modifica sus propiedades mecánicas de manera significativa.



## Parte II: Materiales y Métodos

---

*En esta segunda parte del trabajo de tesis se presentan y desarrollan las distintas técnicas experimentales utilizadas así como los métodos de análisis de resultados. Adicionalmente, se detallan los procedimientos para la obtención de las diferentes probetas y especímenes de prueba necesarios para la realización de los ensayos.*

## 5 Materiales y métodos

### 5.1 Material

El material utilizado en el transcurso de este trabajo de investigación fue un acero inoxidable martensítico, AISI 420 de bajo contenido de carbono. La determinación de la composición química se realizó sobre probetas circulares, de 42 mm de diámetro y 5 mm de espesor, obtenidas del material en estado de recepción.

La composición química fue determinada con un espectrómetro de emisión óptica marca SPECTRO, modelo SPECTROMAXX, perteneciente a la Universidad Nacional del Sur. Este equipo funciona estableciendo un arco eléctrico entre la muestra y el cátodo del instrumento en una atmósfera inerte de argón. La luz emitida por el arco es analizada por una serie de detectores ópticos y la señal obtenida permite identificar los elementos presentes en la muestra, según las bases de datos de calibración que se adquieren con el espectrómetro. Esta técnica permite obtener resultados muy rápidamente, pero requiere de muestras conductoras y de una correcta selección de las bases de datos contra las que se comparan los espectrogramas obtenidos. En las Figura 5.1 y Figura 5.2 puede apreciarse el equipo completo y el detalle del sistema de fijación de muestras.



Figura 5.1. Espectrómetro Spectro Maxx, Departamento de Metalurgia, UNS.



Figura 5.2. Detalle del sistema de fijación de muestras del espectrómetro.

### 5.1.1 Tratamientos térmicos

El acero AISI 420 se caracteriza por una alta templabilidad, pudiéndose obtener microestructuras martensíticas mediante enfriamiento al aire en secciones de hasta 305 mm de diámetro [149]. Si bien el templeado resulta relativamente sencillo, debiéndose tener la precaución de estabilizar la temperatura en el rango de 830 a 850 °C, donde se produce la transformación austenítica, los mayores recaudos deben tomarse durante el revenido. En particular para el AISI 420, se produce una importante pérdida de tenacidad si son revenidos a más de 500 °C [150,151], por lo que la temperatura debe seleccionarse cuidadosamente en función de las propiedades mecánicas que se busca obtener.

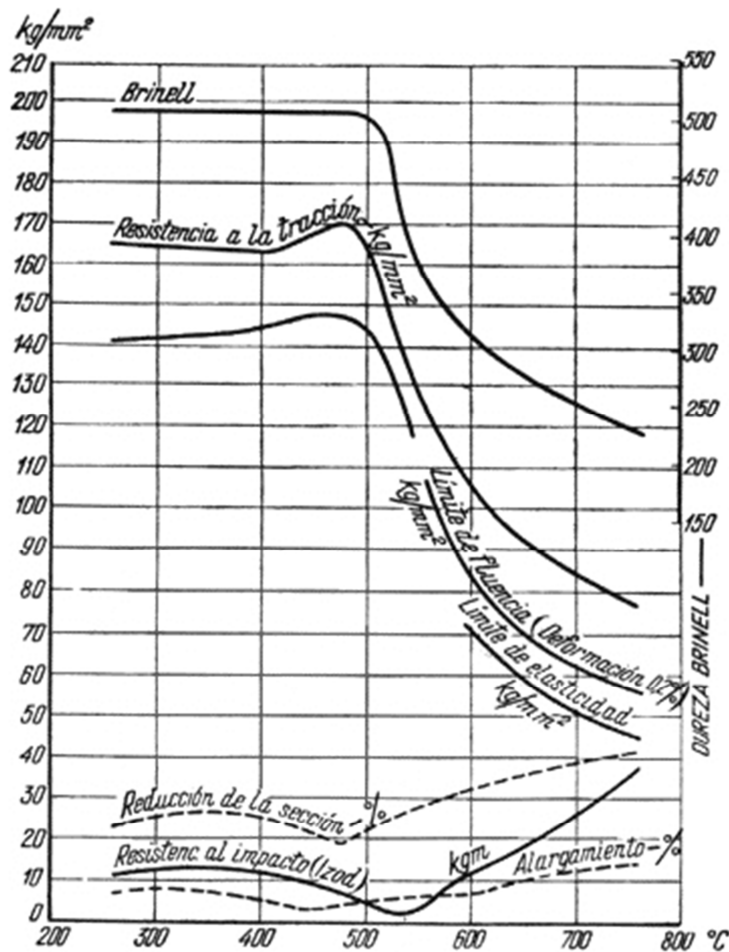


Figura 5.3. Variación de las propiedades mecánicas del acero AISI420 en función de la temperatura de revenido. Templeado desde 1022 °C. Fuente: [151].

Todos los especímenes fueron sometidos a un ciclo de calentamiento, hasta 830 °C, temperatura a la que permanecieron durante 10 min para asegurar una temperatura uniforme en todo el volumen de las muestras. El calentamiento luego fue continuado hasta 1030 °C, con un tiempo de permanencia de 10 min, a fin de asegurar una austenización completa del material. Pasado este tiempo, las probetas fueron templadas en aceite. Todo este procedimiento fue realizado en un horno con atmósfera de argón (Figura 5.4), para evitar la oxidación y decarburización del material. Este equipo, de fabricación propia, fue diseñado específicamente para los tratamientos necesarios para este trabajo de tesis. En la Figura 5.5 se presenta un corte transversal del horno de temple. Las probetas son colocadas en la cámara caliente sobre una plataforma refractaria. Una vez concluida la etapa de austenización, las mismas son empujadas con una varilla hasta el extremo de la plataforma hasta caer directamente en el depósito de aceite. De esta manera, todo el proceso se realiza dentro de la atmósfera de argón, sin exponer a las probetas al aire hasta finalizado el temple.



Figura 5.4 - Horno para temple en atmósfera de argón de fabricación propia.

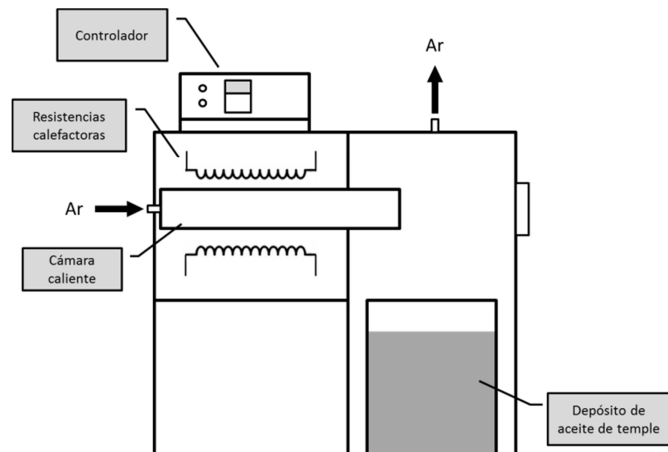


Figura 5.5 – Esquema de corte transversal del horno de temple.

Seguidamente, se sometió a los especímenes a distintos tratamientos de criogenia. El medio de enfriamiento elegido fue nitrógeno líquido, con una temperatura de equilibrio

de  $-196,6\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Las variables seleccionadas para diferenciar los tratamientos fueron la mínima temperatura alcanzada, la velocidad de enfriamiento y el tiempo de permanencia a temperatura criogénica.

En una primera etapa experimental, y de acuerdo a lo reportado en la bibliografía y otras investigaciones similares se realizaron tratamientos de criogenia con velocidades de enfriamiento muy lentas y tiempos de permanencia a temperatura criogénica prolongados. La tasa de descenso de la temperatura utilizada fue de aproximadamente  $0,05\text{ }^{\circ}\text{C/s}$ , mientras que los tiempos de inmersión en nitrógeno líquido fueron de 2, 4, 8 y 24 h. Las mediciones de dureza realizadas luego de estos tratamientos indicaron que los cambios en el material se habían producido incluso durante el tratamiento más corto, sin diferencias significativas para los tratamientos más extensos (4 a 24 h). Esto llevó a un replanteamiento de los parámetros, dando lugar a una segunda etapa experimental.

A raíz de esta primera experiencia, se decidió emplear dos regímenes de enfriamiento desde la temperatura ambiente, uno brusco, con inmersión directa en el nitrógeno líquido, y uno lento, con una velocidad de  $0,45\text{ }^{\circ}\text{C/s}$ . De esta forma, la rampa de enfriamiento se igualó en severidad a la aplicada durante el calentamiento en el horno de temple. Una vez alcanzado el equilibrio, las probetas se mantuvieron 1 o 2 h a temperatura de criogenia profunda ( $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) y fueron extraídas utilizando el mismo método que para su enfriamiento.

Posteriormente, las probetas fueron revenidas a  $410\text{ }^{\circ}\text{C}$  a fin de aliviar las tensiones residuales presentes en la martensita y aumentar su ductilidad. Este procedimiento se realizó en un horno con atmósfera de argón, calentando las probetas a una velocidad de  $0,6\text{ }^{\circ}\text{C/s}$  con un tiempo de permanencia a  $410\text{ }^{\circ}\text{C}$  de 10 min. Posteriormente, se interrumpió el calentamiento, dejando que las probetas se enfríen lentamente dentro del horno. Una representación gráfica de estos tratamientos se muestra en la Figura 5.6.

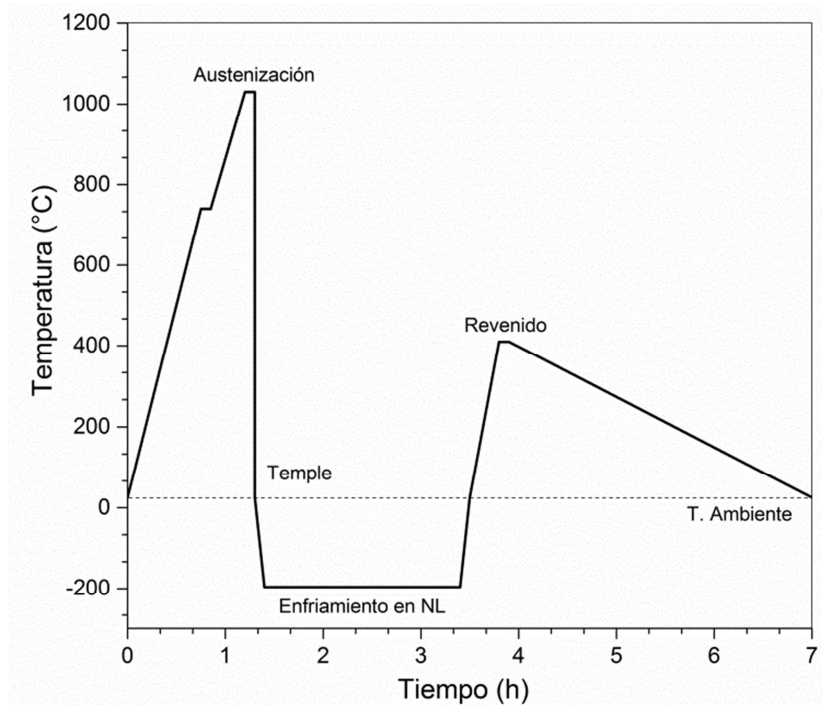


Figura 5.6. Representación de los tratamientos térmicos aplicados.

Adicionalmente, se realizaron tratamientos de criogenia superficial, a  $-40\text{ °C}$  y  $-80\text{ °C}$ , con un tiempo de permanencia a dichas temperaturas de 2 h y una velocidad de enfriamiento de  $0,45\text{ °C/s}$ . El procedimiento anteriormente descrito dio lugar a siete tratamientos diferentes, los cuales se detallan en la Tabla 1.

Posteriormente a esta etapa, se seleccionó el tratamiento criogénico con el que se obtuvieron las mejores propiedades mecánicas (dureza y tenacidad al impacto), para la realización de los ensayos de desgaste, nanoindentación, nanodesgaste y de mecánica de fractura (Apartados 5.8 al 5.14). En dichas secciones se consideró el tratamiento térmico convencional de temple y revenido (CHT) y el tratamiento con enfriamiento lento y dos horas de permanencia a temperatura criogénica (DCT-2C), el cual por razones de simplificar la nomenclatura en tablas y figuras, se identificó directamente como DCT.

Tabla 1. Tratamientos térmicos aplicados

Designación	Tratamiento
CHT	Temple y revenido
DCT-1F	Temple, inmersión directa en NL, 1 h a temperatura criogénica. Revenido
DCT-2F	Temple, inmersión directa en NL, 2 h a temperatura criogénica. Revenido
DCT-1C	Temple, enfriamiento a 0,45 °C/s, 1 h a temperatura criogénica. Revenido
DCT-2C	Temple, enfriamiento a 0,45 °C/s, 2 h a temperatura criogénica. Revenido
SCT-40	Temple, enfriamiento a 0,45 °C/s, 2 h a -40 °C. Revenido.
SCT-80	Temple, enfriamiento a 0,45 °C/s, 2 h a -80 °C. Revenido.

## 5.2 Metalografía óptica

La metalografía es la disciplina que comprende la examinación y la determinación de la constitución de metales y aleaciones. El análisis de las estructuras puede realizarse con un amplio rango de magnificaciones, desde 20× en el caso de inspección visual de baja magnificación, hasta más de 1.000.000× al utilizar microscopía electrónica de transmisión. La técnica más utilizada es la microscopía óptica, con magnificaciones de entre 50 a 1.000 aumentos, lo que permite resolver características microestructurales de hasta 0,2 μm.

Las técnicas de metalografía óptica han sido tradicionalmente utilizadas para el estudio de la microestructura de los metales y continúan brindando información muy útil, sirviendo como paso previo para técnicas más complejas como la microscopía electrónica de barrido (SEM) o de transmisión (TEM) [152].

Típicamente, una metalografía permite observar las características topográficas y microestructurales, así como los granos, fases y partículas precipitadas en la aleación. En conjunto con otras técnicas de caracterización mecánica y química (ensayos de

dureza, espectroscopía de emisión de chispa, DRX), permite determinar la historia termomecánica de una aleación.

La microestructura de las muestras correspondientes a cada tratamiento fueron evaluadas mediante microscopía óptica, puliendo previamente las probetas con papeles abrasivos hasta grit 2500 y posteriormente atacadas con reactivo Marble (4 gr de  $\text{CuSO}_4$ , 20 ml HCl, 20 ml agua). Las muestras pulidas y atacadas fueron observadas en un microscopio óptico marca Nikon, modelo Eclipse LV-100, dotado de una cámara digital Nikon, DS-Fi1. El microscopio incorpora un paquete de software que permite incrementar la profundidad de campo mediante técnicas digitales, con lo cual es posible obtener imágenes de mayor calidad, aun cuando la topografía de los especímenes sea altamente irregular.

### 5.3 Difractometría de Rayos X

La Difractometría de Rayos X (DRX) es una técnica analítica ampliamente utilizada en la ciencia de materiales. Su origen se remonta a los trabajos de Von Laue [153] y Bragg [154], quienes descubrieron que las sustancias cristalinas eran capaces de difractar Rayos X incidentes. La Ec. 13 presenta la Ley de Bragg, la cual relaciona la intensidad de la radiación incidente con su longitud de onda ( $\lambda$ ) y el espaciado interplanar ( $d$ ) del cristal.

$$2d\sin(\theta) = n\lambda \quad \text{Ec. 13}$$

A partir de este principio físico, la técnica consiste en hacer incidir un haz de Rayos X monocromático variando el ángulo de incidencia y medir la intensidad de la radiación difractada con un detector. Las intensidades recibidas a cada ángulo de incidencia permiten conocer numerosos parámetros de la estructura cristalina de un material, tales como su composición química, las fases presentes, las dimensiones de su celda unitaria e incluso las tensiones residuales. Esta técnica puede utilizarse en materiales policristalinos, tales como el acero, sin inconvenientes.



En el presente trabajo se utilizó un difractómetro PANALYTICAL X'PERT-MPD, con emisión de radiación  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda=1,5405 \text{ \AA}$ ) y un potencial de aceleración de 40 KV. El ángulo de difracción ( $2\theta$ ) fue variado desde  $20^\circ$  hasta  $120^\circ$ , con un paso de  $0,02^\circ$  a una velocidad de  $0,06^\circ/\text{min}$ . El difractómetro fue equipado con un colimador de haz difractado de grafito y una rejilla programable de 0,2 mm, una rejilla de divergencia de  $0,4^\circ$  y rejillas de haz incidente y de recolección de  $1^\circ$ . Además, contaba con una rejilla de recolección para mejorar la resolución y atenuar la fluorescencia del hierro, la cual puede interferir con los picos de difracción. Una probeta de cada tratamiento fue analizada con esta técnica, en un área de 15 x 15 mm.

#### **5.4 Microscopía Electrónica de Barrido**

La microscopía electrónica de barrido (Scanning Electron Microscopy, SEM) permite obtener imágenes topográficas con magnificaciones de más de  $100.000\times$ , con resoluciones que pueden llegar a estar por debajo del nanómetro para los equipos más modernos. La profundidad de campo de un microscopio SEM es mucho más alta que en un microscopio óptico, siendo de aproximadamente  $1 \mu\text{m}$  a  $10.000\times$ , lo que facilita el análisis topográfico.

Un microscopio electrónico de barrido escanea la superficie con un haz focalizado de electrones de alta energía para crear una imagen. Los electrones en el haz interactúan con la muestra, produciendo varias señales (Figura 5.7) que pueden ser recolectadas por los sensores del microscopio para obtener información de la topografía (electrones secundarios), la composición química (Fotones de RX) e incluso la estructura cristalina (electrones retrodifundidos difractados). La información proviene de un volumen de la muestra, que puede llegar a ser de varios micrones en profundidad [155].

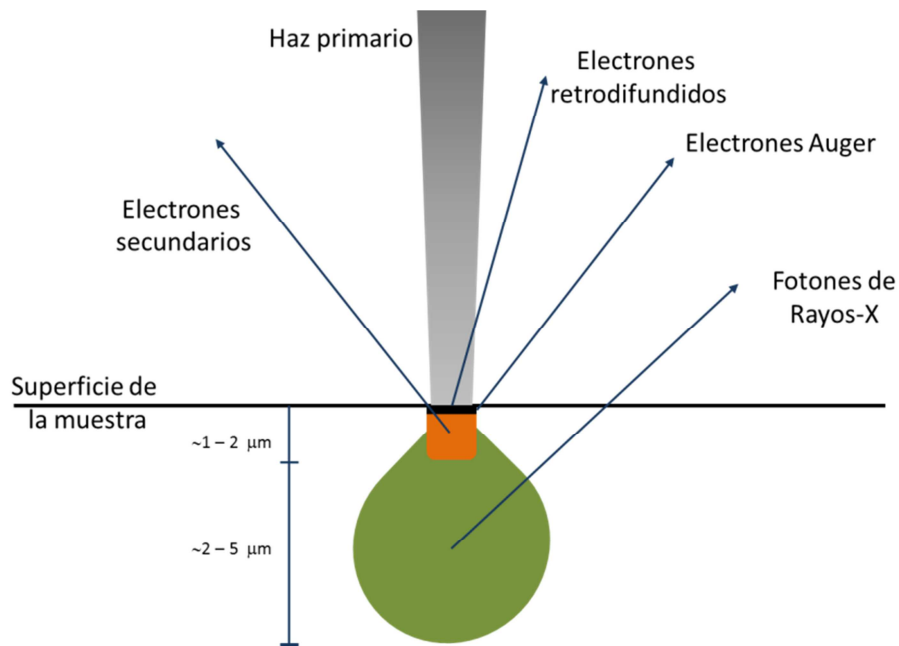


Figura 5.7. Interacción entre los electrones y la muestra.

Los electrones secundarios son aquellos que rebotan elásticamente con la superficie de la muestra y son los más usados para la formación de imágenes topográficas, mientras que los retrodifundidos aportan información sobre los elementos y fases presentes. Los Rayos X se producen cuando hay colisiones inelásticas entre los electrones incidentes y los de los orbitales de los átomos de la muestra. Cuando los electrones excitados regresan a su estado de baja energía, emiten un fotón de radiación X, cuya longitud de onda es característica de cada salto energético. Esta propiedad hace posible la identificación de los elementos químicos presentes en la muestra.

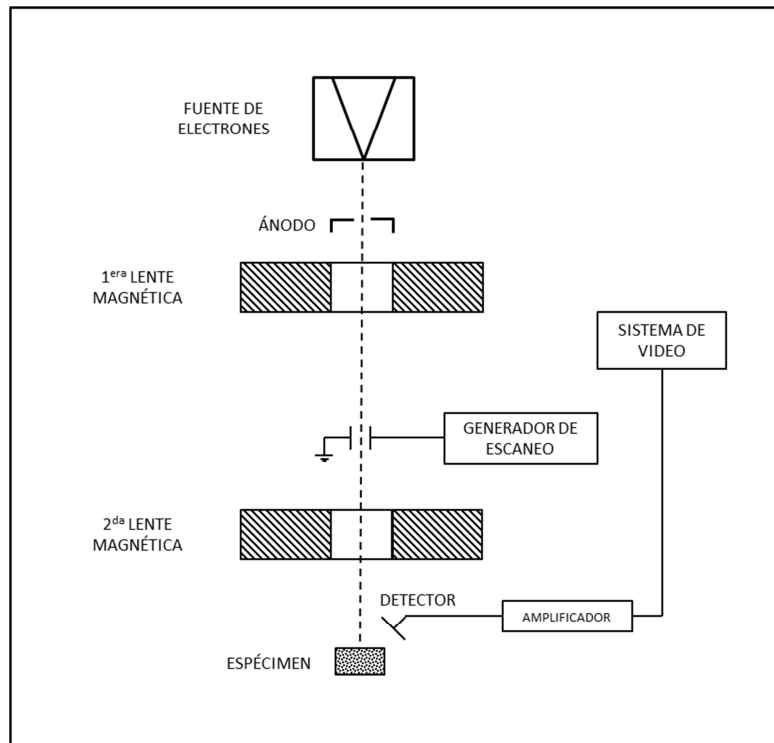


Figura 5.8. Principio de funcionamiento de un microscopio electrónico de barrido.

En la Figura 5.8 se esquematizan los componentes fundamentales de un microscopio SEM. Una potente diferencia de potencial (del orden de 1 a 40 KV) se aplica entre el ánodo y el cátodo de la fuente, generando la emisión de electrones de alta energía. El haz resultante es enfocado mediante lentes magnéticas, mientras que el recorrido del haz sobre la superficie de la muestra es inducido mediante la aplicación de un campo eléctrico, el cual desvía el haz en el plano de la muestra. Los electrones y fotones de rayos X generados en la superficie de la muestra son recolectados y amplificados para formar las imágenes topográficas o los espectrogramas de dispersión de energía (EDS). Todo el proceso se realiza en alto vacío ( $10^{-1} - 10^{-7}$  Pa) o ultra alto vacío ( $10^{-7} - 10^{-10}$  Pa), para minimizar la interacción de los electrones con las moléculas del aire [156].

Se tomaron imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) empleando un Microscopio electrónico JEOL JSM - 6500 F, perteneciente al Laboratorio de Metalografía del Instituto de Metales y Tecnología, Ljubljana, Eslovenia. El microscopio cuenta con una fuente de electrones de Emisión de Campo, lo que mejora la calidad del haz de electrones y permite su utilización a mayores potenciales de aceleración. Su potencial de aceleración máximo es de 30 kV, lo que permite alcanzar magnificaciones

de entre 10 a 400.000×. El equipo cuenta además con un sistema de espectroscopia de Dispersión de Energía de Rayos X, EDX INCA ENERGY 400, Espectroscopia de Dispersión de Onda, WDX INCA WAVE 700 y difracción de electrones retrodifundidos, HKL Channel5.

Los especímenes fueron montados en resina utilizando una prensa de montaje marca STRUERS, modelo PRONTO-PRESS 10 y seguidamente pulidos en un equipo marca STRUERS, modelo ABRAMIN, utilizando distintos papeles abrasivos. Posteriormente, la terminación final a espejo fue obtenida empleando un sistema de pulido con paño embebido en una suspensión de polvo de diamante con partículas de 1 µm. Seguidamente, se realizó un ataque químico sobre las superficies pulidas, utilizando reactivo Marble (4 gr de CuSO<sub>4</sub>, 20 ml HCl, 20 ml agua) durante 15 a 20 segundos. Este tiempo de ataque tan prolongado es necesario para que puedan apreciarse correctamente las características topográficas de los especímenes en el microscopio electrónico, ya que la profundidad de campo en este tipo de equipos es mucho mayor que en microscopios ópticos.

Todo el proceso de preparación fue realizado en las instalaciones del Laboratorio de Metalografía, del Instituto de Metales y Tecnología de Ljubljana, Eslovenia. Los especímenes montados, pulidos y atacados fueron colocados en un portamuestras e insertados en la cámara del microscopio.

Otro conjunto de imágenes fue realizado en el Servicio de Microscopía Electrónica del Centro Científico-Tecnológico Bahía Blanca (CCT-BB), perteneciente al CONICET. El equipo empleado fue un microscopio electrónico de barrido, marca CARL ZEISS, modelo EVO 40 XVP. Su potencial de aceleración máximo es de 30 kV, con el cual se pueden lograr magnificaciones de hasta 100.000×.



Figura 5.9 - FE-SEM JEOL 6500F, Laboratorio de Metalografía, Instituto de Metales y Tecnología, Ljubljana, Eslovenia.

## 5.5 Caracterización de partículas de segunda fase

La cantidad y tamaño de las partículas de segunda fase precipitadas fue evaluada a partir de imágenes de microscopía electrónica de barrido, utilizando software de procesamiento de imágenes para realizar las mediciones correspondientes. Este análisis fue complementado con mediciones de EDS para estimar la composición química de las partículas.

Imágenes a  $3.000\times$  obtenidas mediante SEM fueron tomadas de muestras del grupo base (CTH), 2 horas de criogenia con enfriamiento lento (DCT-2C) y 1 hora con enfriamiento rápido (DCT-1F). Sobre las imágenes fue aplicada una grilla, formada por 560 cuadrantes de  $3,6\ \mu\text{m}$  de lado. Para la realización de las mediciones sobre las partículas de segunda fase precipitadas, se eligieron al azar 56 cuadrantes. Utilizando software de procesamiento de imágenes comercial<sup>1</sup>, se procedió a medir el tamaño de las partículas, tomando 2 diámetros perpendiculares entre sí. Seguidamente la distribución de tamaños de las partículas fue estimada, al igual que su fracción en volumen a partir del Principio de Delesse [157], utilizando la Ec. 25. En estos cálculos fueron considerados más de 900 carburos.

---

<sup>1</sup> Adobe Macromedia Fireworks. Versión 8.0.0.7.7

$$V_v = A_A = \frac{\sum V_P}{\sum V_T} = \frac{t \times \sum a_P}{t \times \sum a_T} \quad \text{Ec. 14}$$

Donde:

$V_v$ : Fracción en volumen de la fase en estudio.

$A_A$ : Fracción en área de la fase en estudio.

$t$ : Cantidad de partículas de la fase en estudio.

$a_p$ : Área de cada partícula de la fase en estudio.

$a_T$ : Área de la fase principal.

Asimismo, se estimó la distancia promedio entre partículas utilizando un software de procesamiento de imágenes (FIJI v1.5b [158]), considerando la distancia entre una partícula y sus cinco primeros vecinos. Para el análisis se consideraron 100 partículas por tratamiento térmico correspondientes a la tercera etapa experimental (CHT y DCT).

## 5.6 Microscopía Electrónica de Transmisión

La microscopía electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés) es una técnica en la que los electrones emitidos por una fuente de alta energía atraviesan la muestra, la cual debe ser ultra-delgada para permitir el pasaje de los electrones. Las interacciones que se producen entre el material y los electrones brindan información sobre su estructura cristalina y electrónica, defectos, dislocaciones. Debido a la mayor energía con la que se bombardea a la muestra, las magnificaciones alcanzadas pueden superar fácilmente 1.000.000×. Es una técnica más compleja y que requiere de más tiempo por parte del operador para dominarla adecuadamente.

Existen varios modos de formación de imágenes, los más utilizados son fondo brillante y fondo oscuro (*bright field – dark field*). En modo *bright field*, la imagen se forma debido a que el haz de electrones es afectado de distintas maneras en diferentes zonas del material. Algunas partes de la muestra dejan pasar los electrones sin afectarlos,

mientras que otras partes absorben todos o parte de los electrones incidentes, por lo que esas zonas se ven oscuras en la pantalla. En modo *dark field*, se colocan diafragmas de apertura en el plano focal posterior para seleccionar o excluir ciertos haces difractados (llamados también reflexiones de Bragg) [159]. Variando las aperturas o el ángulo de la probeta, el operador puede obtener diversas reflexiones que le permiten evaluar defectos en el material, cambios de estructura cristalina, simetría, etc.

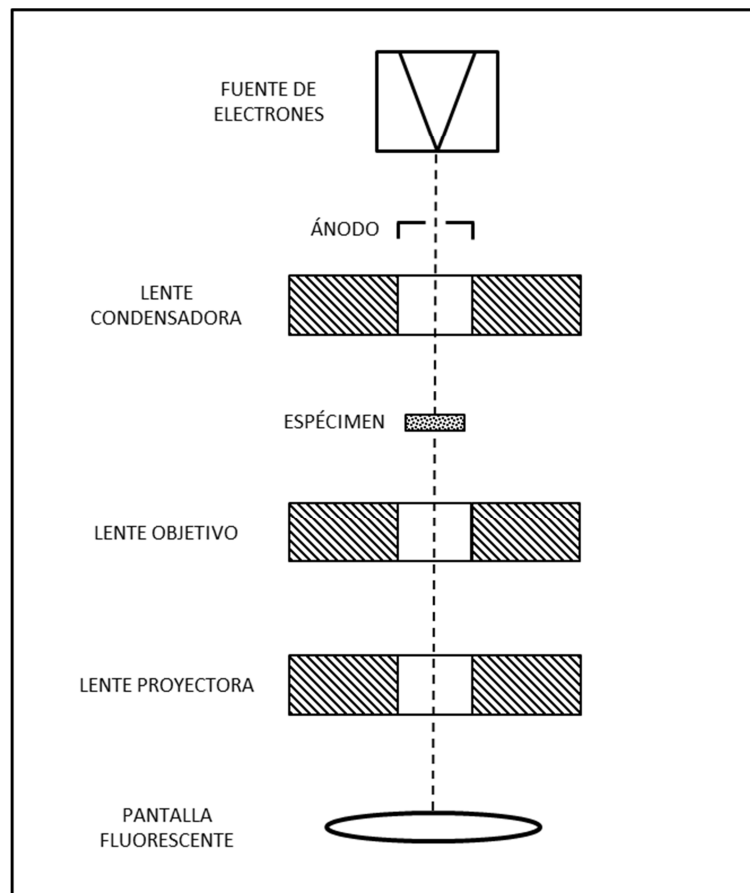


Figura 5.10. Esquema de un microscopio electrónico de transmisión

Para complementar los estudios microestructurales, fue utilizado un Microscopio Electrónico de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM), marca JEOL, modelo JEM-2100 (Figura 5.11), con un potencial de aceleración de hasta 200 KV. El microscopio es capaz de alcanzar magnificaciones del orden de 1.5 millones de aumentos.



Figura 5.11 - Microscopio Electrónico de Transmisión JEOL-2100, Instituto de Tecnología de Materiales, Ljubljana, Eslovenia.

Cuenta con un detector JEOL JED-2300T de Si(Li) para efectuar espectroscopia de Dispersión de Energía de Rayos X (EDS).

Los especímenes fueron preparados por pulido manual, partiendo de secciones delgadas ( $e < 1 \text{ mm}$ ) montadas utilizando resina epoxi y progresiones de papel de SiC hasta 2500. El pulido manual era continuado hasta que el espécimen alcanzaba los  $100 \mu\text{m}$ , para luego terminarse utilizando un sistema de *ion milling* GATAN 682. Este equipo genera un haz de iones de argón con el cual bombardea la superficie de la muestra, formando una cavidad de dimensiones reducidas, sin alterar la microestructura.

Adicionalmente, se efectuó el análisis de Dispersión de Energía de Rayos X (EDS) sobre partículas de segunda fase precipitadas, a fin de identificar los elementos composicionales de los mismos. Esta información permite inferir si las partículas observadas eran carburos, compuestos intermetálicos, óxidos, etc. Asimismo se realizó un estudio de Espectroscopía de Energía Dispersada en conjunto con un Análisis



Cuantitativo sin patrón en las partículas precipitadas de segunda fase para su identificación. Dicho análisis fue efectuado utilizando un microscopio de transmisión JEOL JEM-2100. El voltaje de aceleración fue de 200 KV a 30.000×.

## **5.7 Ensayos de dureza macroscópicos**

El ensayo de dureza Vickers fue desarrollado en 1921 en la Vickers Ltd. por Smith y Sandland [160], como un método alternativo al ensayo Brinell para determinar la dureza de materiales. Al utilizar un penetrador piramidal de diamante, el método Vickers generalmente permite obtener valores de dureza similares, aun cuando se utilizan distintos niveles de carga normal. Actualmente se considera que los ensayos realizados con cargas entre 1 y 120 kgf son macro-Vickers, mientras que los realizados por debajo de 1 kgf son considerados como micro-Vickers. El tiempo de aplicación de la carga varía entre 5 y 30 s. En la Figura 5.12 se representa esquemáticamente la técnica Vickers.

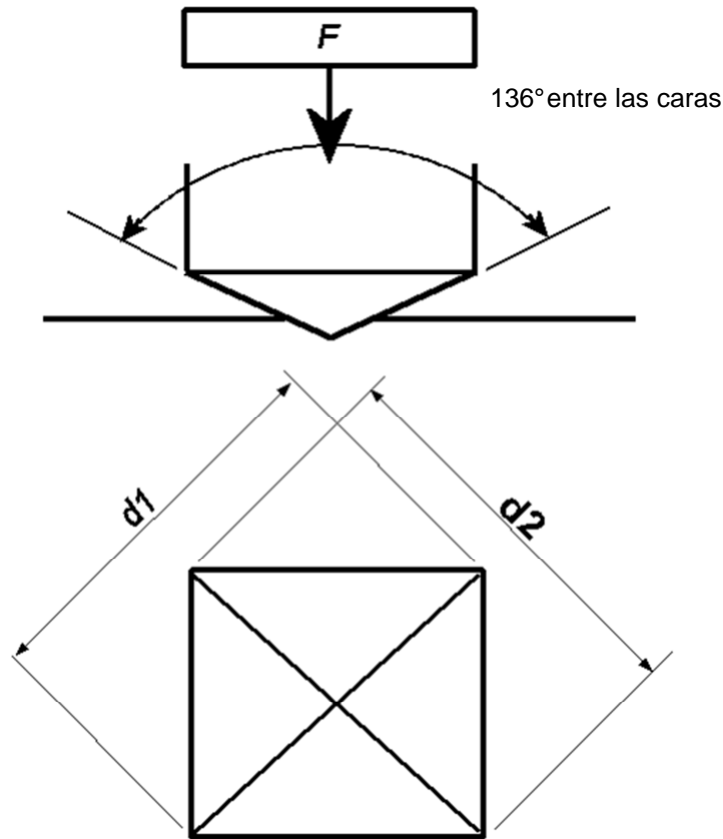


Figura 5.12. Representación esquemática de un penetrador Vickers

El valor de dureza correspondiente se calcula con la siguiente ecuación:

$$HV = \frac{2F \operatorname{sen}\left(\frac{136}{2}\right)}{d^2} \quad \text{Ec. 15}$$

La dureza de los especímenes fue relevada utilizando un durómetro marca OHSMA, modelo HV-50A. Las mediciones de dureza fueron realizadas empleando el método Vickers, con 98 N de carga y 7 s de aplicación de la misma, sobre probetas rectificadas y pulidas con papel abrasivo grit 600. La dureza de cada espécimen fue evaluada en 5 puntos diferentes, dando lugar a 75 mediciones en total.

A comienzos del año 2015 fue incorporado al Grupo de Tribología de la UNS un microdurómetro, marca FUTURE TECH, modelo FM-300. Con este penetrador pueden utilizarse las técnicas Vickers y Knoop, con cargas normales de 5 a 500 grf. Asimismo, cuenta con un microscopio incorporado con dos objetivos (200× - 500×) para la

medición de las improntas realizadas. A partir de la llegada de este instrumento, las mediciones de dureza Vickers subsiguientes fueron efectuadas con el mismo.



Figura 5.13. Durómetro Vickers OSHMA HV-50A. Laboratorio de Estudio y Ensayo de Materiales – UNS.



Figura 5.14. Microdurómetro Vickers FUTURE TECH FM300. Laboratorio de Estudio y Ensayo de Materiales – UNS.

## 5.8 Nanoindentación

Los ensayos de indentación han sido utilizados desde hace más de 100 años para determinar la dureza de un material. En estos experimentos, una carga es aplicada sobre el material a través de un penetrador de geometría conocida y el valor de dureza es obtenido a partir de dividir dicha carga por el área proyectada del penetrador. Esta área en realidad se corresponde con el área residual una vez retirada la carga.

Las mediciones de dureza con penetraciones a nivel nanométrico y cargas en el orden de  $10^{-3}$  a  $10^{-6}$  Newtons comenzaron a desarrollarse a mediados de la década de 1970. El principal inconveniente de estas primeras técnicas era la necesidad de realizar

microscopía electrónica o de fuerza atómica (AFM) para determinar la impronta generada por el penetrador. En este sentido, la única diferencia entre estos ensayos y uno tradicional (Brinell, Vickers, Rockwell) eran las menores cargas aplicadas.

En 1992, Oliver y Pharr [161] propusieron su difundido método (11.302 citaciones a junio de 2015<sup>2</sup>) para medir la dureza y el módulo elástico a escala nanométrica, utilizando mediciones indirectas. Para ello fue necesario el desarrollo de nanopenetradores capaces de registrar tanto la carga como el desplazamiento de la punta con precisión. Con este tipo de equipamiento es posible obtener curvas de carga versus desplazamiento durante el proceso de indentación. La novedad del método de Oliver y Pharr radicó en el desarrollo de modelos que permiten determinar la dureza y el módulo elástico directamente a partir del análisis de las curvas P vs h, sin necesidad de realizar análisis topográficos posteriores (Figura 5.15). Este avance hizo posible la automatización de las mediciones, agilizando la caracterización de materiales.

El método de Oliver y Pharr (Método O-P) ha demostrado ser muy útil, especialmente para la medición de recubrimientos duros y delgados, tales como los recubrimientos de *Diamond Like Carbon* (DLCs). Sin embargo, surgen dificultades para determinar la dureza, y principalmente el módulo elástico, en metales o materiales con tendencia al flujo plástico [162].

---

<sup>2</sup> Scopus – Search result analysis for: “Improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments” *Journal of Materials Research*, 7 (6), 1564-1580. <http://bit.ly/1T6UciF>

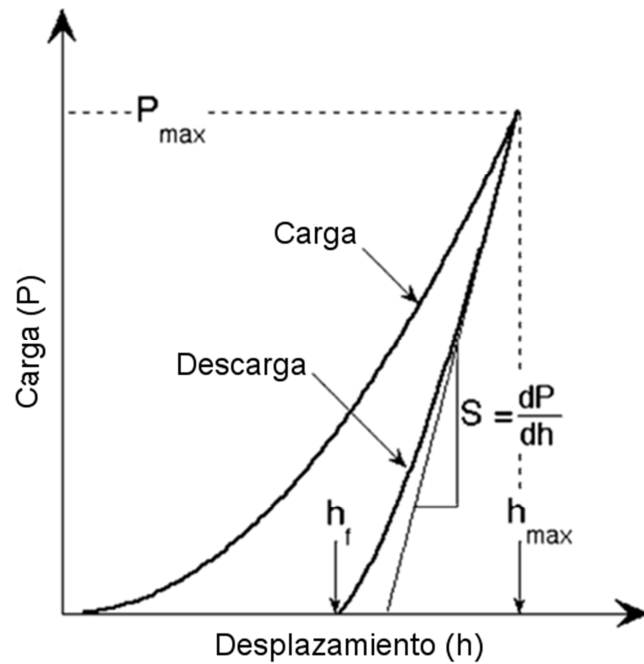


Figura 5.15 - Curva característica Carga (P) vs Desplazamiento (h) de un ensayo de nanoindentación.

Los metales tienden a formar una protuberancia debido al flujo plástico de material alrededor de la impronta, fenómeno conocido como *pile-up* (Figura 5.16). Como el método de O-P se basa únicamente en los registros P vs h, no es capaz de cuantificar estas protuberancias y por lo tanto se incurre en una sub-estimación del área real de contacto. Este fenómeno ha sido objeto de numerosas investigaciones, en las cuales se han propuesto desde pequeñas mejoras al método de O-P, hasta la proposición de técnicas completamente nuevas [163–166].

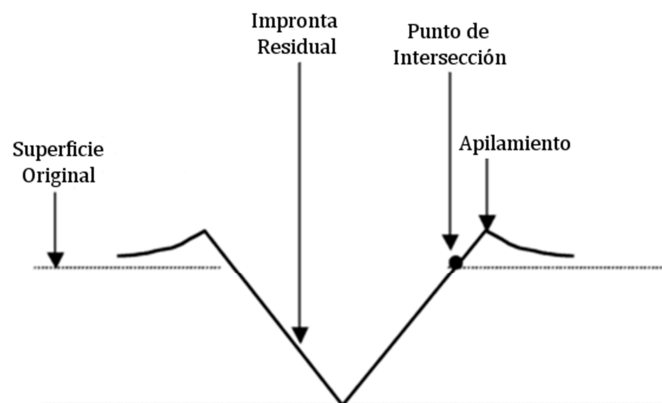


Figura 5.16 - Representación del fenómeno de apilamiento (*pile-up*) luego de un ensayo de nanoindentación.

Al tener en cuenta las limitaciones del método de O-P, se optó por utilizar la técnica de nanoindentación no para determinar propiedades conocidas del material (módulo de Young) sino más bien para explorar las modificaciones en el comportamiento elasto-plástico del material en función del tratamiento térmico aplicado. En particular, el foco del análisis fue puesto en la recuperación elástica del material luego de aplicada la carga y en el coeficiente de endurecimiento ( $m$ ).

Para la realización de los ensayos de nanoindentación, se utilizó un triboindentador marca HYSITRON, modelo TI950 (Figura 5.17), perteneciente a la Thin Films Division del Institute of Physics and Biology de la Linköping University, Suecia.

Debido a la alta sensibilidad del equipo y a los tamaños de impronta involucrados, del orden de los nanómetros, la superficie de las probetas debe ser pulida cuidadosamente. Para ello, todos los especímenes fueron incluidos en baquelita con carbono agregado, utilizando una prensa caliente BUEHLER SIMPLIMET 3. Posteriormente fueron pulidas en una máquina pulidora automática STRUERS TEGRAMIN-30, empleando suspensiones de diamante hasta un tamaño mínimo de partícula abrasiva de  $0,25 \mu\text{m}$ . La rugosidad promedio obtenida fue de  $0,02 \pm 0,003 \mu\text{m}$ . Los especímenes pulidos fueron lavados en baño ultrasónico durante 5 min en acetona y 5 min en alcohol isopropílico, para luego ser colocados en la base magnética del triboindentador.



Figura 5.17. Triboindentador Hysitron TI950, Thin Films Division, IFM, Linköping University, Suecia

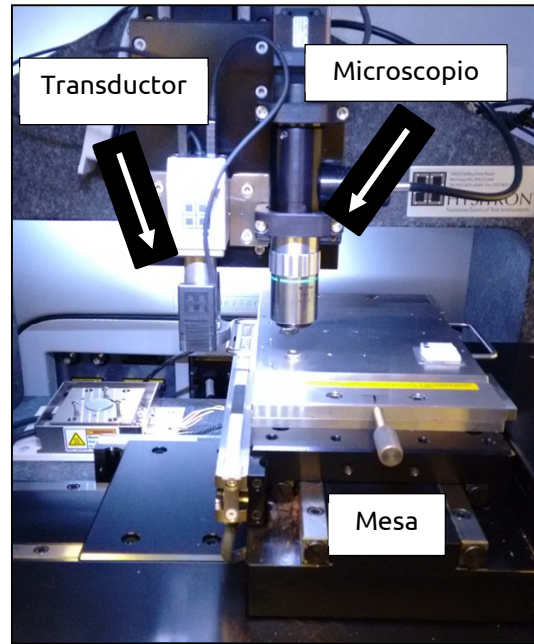


Figura 5.18. Detalle de la mesa para colocación de probetas, sistema de microscopía óptica y transductor.

El componente principal del triboindentador es el transductor capacitivo de tres placas, de diseño patentado por Hysitron. Este sensor es capaz de medir tanto fuerza como desplazamiento con alta sensibilidad, gran rango dinámico y linealidad de la señal de salida. Permite realizar indentaciones con cargas entre  $25 \mu\text{N}$  y  $10 \text{mN}$ . El equipo de la Thin Films Division del IFM cuenta con la configuración 2D de dicho transductor, el cual permite realizar ensayos tribológicos a escala nanométrica.

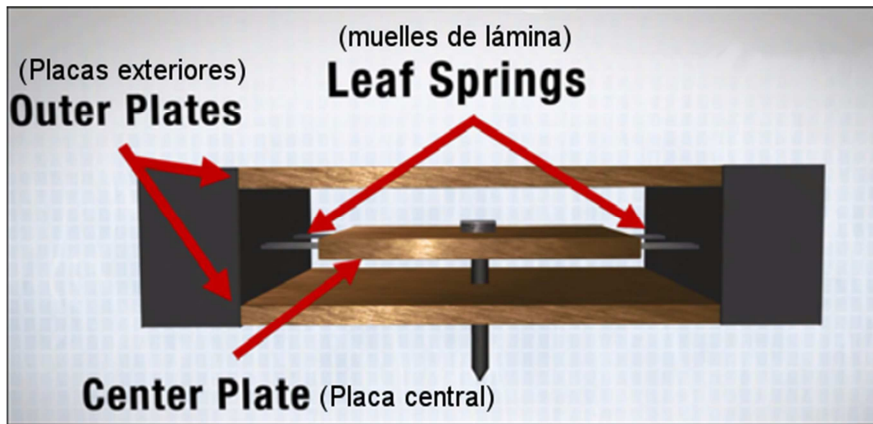


Figura 5.19. Esquema del transductor capacitivo Hysitron. Adaptado de: TI950 Triboindenter Manual, Hysitron Inc<sup>3</sup>.

Las indentaciones se efectuaron con una punta de diamante tipo Berkovich, con un radio de curvatura de  $\sim 100$  nm, un ángulo incluido de  $142,3^\circ$  y un ángulo medio de  $65,35^\circ$  (Figura 5.20). Se realizaron indentaciones con control de carga y con control de desplazamiento. La matriz de ensayos correspondiente se presenta en la Tabla 2.

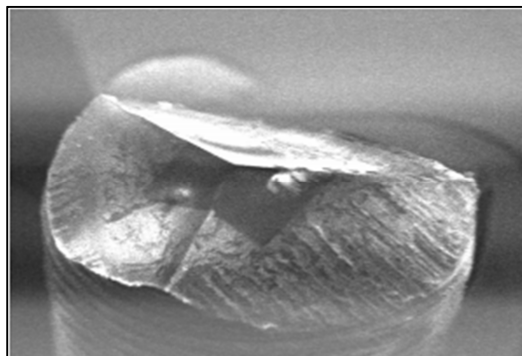


Figura 5.20. Punta de diamante tipo Berkovich. Fuente: Hysitron Inc.

Luego de realizados los ensayos de desgaste, se efectuaron improntas con la misma punta cónica y las mismas cargas aplicadas (10, 100 y 1000  $\mu\text{N}$ ) para determinar el grado de recuperación elástica del material (RE). Este parámetro permite estimar si el daño producido por el deslizamiento del penetrador durante el ensayo de desgaste removió efectivamente material o si lo desplazó por deformación plástica. La RE se define como:

\_\_\_\_\_

<sup>3</sup> Disponible online en: <http://bit.ly/1N5gIqE>



$$RE = \frac{(h_{max} - h_r)}{h_{max}} \times 100$$

Ec. 16

Donde:

$h_{max}$ : Profundidad máxima (nm)

$h_r$ : Profundidad residual (nm)

Tabla 2. Matriz de ensayos de nanoindentación.

Control	Penetrador	Niveles	Número de indentaciones por nivel
Por carga	Berkovich R: 100 nm	750 $\mu$ N 1500 $\mu$ N 4000 $\mu$ N	Arreglo de 10 x 10 indentaciones @ 2 $\mu$ m por espécimen
Por desplazamiento	Berkovich R: 100 nm	50 nm 100 nm 200 nm	Arreglo de 3 x 4 indentaciones @ 2 $\mu$ m por espécimen
Por carga	Cónico R: 5 $\mu$ m	1000 $\mu$ N	5 indentaciones por espécimen

## 5.9 Ensayos de desgaste macroscópicos

Para la determinación de la resistencia al desgaste se utilizó la técnica de pin-sobre-disco, siguiendo los lineamientos de la norma ASTM G 99-10 [167]. En este tipo de ensayo generalmente se utiliza un pin esférico de un material duro, tal como acero para herramientas, alúmina o carburo de tungsteno, para deslizar sobre una probeta con forma de disco del material bajo estudio. Tanto el pin como el disco pueden hacerse girar uno con respecto al otro, generando una escara de desgaste circular sobre el disco. La configuración utilizada se muestra en la Figura 5.21. Una vez finalizado el ensayo, se mide el ancho de la escara y se calcula el volumen desgastado. El agregado de una celda de carga permite obtener el registro de la fuerza de fricción a lo largo del ensayo

Las variables de un ensayo *pin-on-disk* son la carga normal aplicada sobre el pin, la velocidad lineal de deslizamiento y la distancia total de deslizamiento. Asimismo, pueden modificarse variables del entorno, tales como la temperatura de ensayo, las condiciones de lubricación o la composición de la atmósfera de ensayo.

Los especímenes fueron pulidos con papel abrasivo de SiC, hasta grit 600 y la rugosidad inicial fue controlada utilizando un rugosímetro por contacto HOMMEL ETAMIC T-500, con una longitud de *cut-off* de 4,8 mm. Antes y después de cada ensayo, las probetas fueron lavadas en baño ultrasónico de tolueno por 5 min.

Los ensayos fueron realizados con un tribómetro de fabricación propia con cámara para hacer ensayos en atmósferas controladas (

Figura 5.23). La carga normal aplicada fue variada de 5 a 25 N en escalones de 5 N, mientras que la velocidad se mantuvo constante para todos los niveles de carga, en 0,06 m/s, al igual que la distancia de deslizamiento, establecida en 500 m. Durante cada ensayo fue registrada de manera continua la fuerza de fricción, utilizando una celda de carga, marca VERNIER, de 10 N de carga máxima y un adquisidor VERNIER LABQUEST.

El régimen de lubricación fue estimado de acuerdo a las ecuaciones propuestas por Hutchings [168] para una configuración de bola sobre plano, suponiendo lubricación hidrodinámica de Reynolds y elasticidad de Hertz. Hutchings compara el espesor de la película lubricante, estimado a partir de la Ec. 17 con la rugosidad compuesta de las superficies a fin de determinar la posición del sistema en la curva de Stribeck.

$$h = 1.79 \times \alpha^{0.49} \times (\eta_0 V)^{0.68} \times R'^{0.47} \times W^{-0.07} \times E'^{-0.12} \quad \text{Ec. 17}$$

Donde:

h: Espesor de película lubricante (m).

$\alpha$ : Coeficiente de viscosidad del aceite. De acuerdo a Hutchings [168]  $\alpha \sim (0.6 + 0.965 \times \log(\eta_0)) \times 10^{-8}$ .

$\eta_0$ : Viscosidad del aceite a presión atmosférica y temperatura de ensayo (cP).

V: Velocidad de deslizamiento (m/s).

R': Radio de contacto equivalente (m), definido como:  $1/R' = (1/R_1 + 1/R_2)$ .

W: Carga normal aplicada (N).

E': Módulo elástico equivalente (GPa), definido como:  $1/E' = ((1-\nu_1^2)/E_1) + ((1-\nu_2^2)/E_2)$ .

La rugosidad compuesta de las superficies es definida como  $\sigma = (Ra_1^2 + Ra_2^2)^{1/2}$ . Si  $h/\sigma < 1$ , entonces el espesor de la película lubricante es insuficiente para separar completamente a las superficies y se genera interacción entre las asperezas.

Asimismo, se realizaron ensayos en atmósfera de argón, con un caudal de entrada a la cámara de 5 l/min. Se mantuvieron la velocidad de deslizamiento y la utilización del pin esférico de carburo de tungsteno que en los ensayos en petrolato, mientras que las cargas aplicadas fueron de 7,5, 10 y 15 N. La distancia de deslizamiento fue de 250 m. Cabe destacar que en los ensayos a 7,5 N no se alcanzó a detectar daño en la superficie, por lo que los valores no son reportados en el apartado de Resultados (6.11).

La determinación del volumen desgastado en el disco se hizo de acuerdo a la Ec. 18, propuesta por la norma ASTM G 99-10 [167].

$$V = \frac{\pi \times r \times w^3}{6 \times r_s} \quad \text{Ec. 18}$$

Donde:

V: Volumen desgastado de disco [mm<sup>3</sup>].

r: Radio de la marca de desgaste [mm].

w: Ancho de la marca de desgaste [mm].

r<sub>s</sub>: Radio del pin esférico [mm].

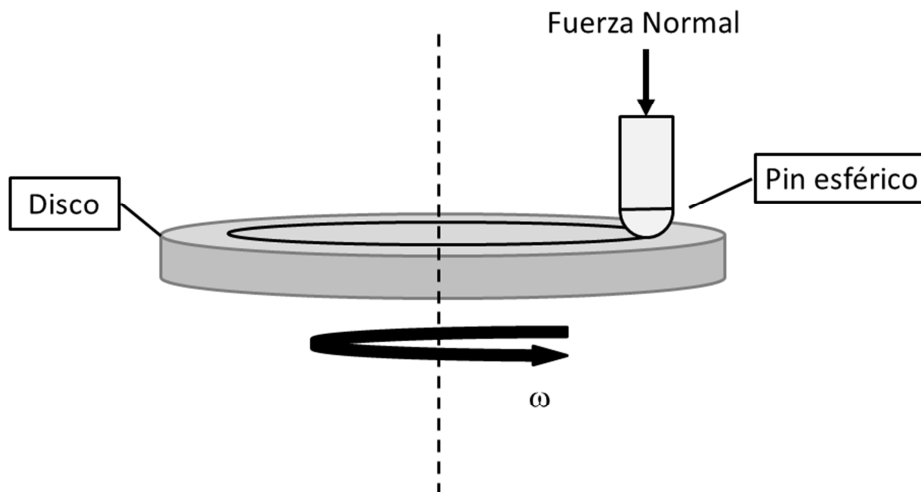


Figura 5.21 Esquema de la configuración de un ensayo *pin-on-disk*.

Los valores de volumen desgastado fueron normalizados en función de la distancia de deslizamiento para independizarlos de las condiciones experimentales. La presión de contacto, calculada de acuerdo a la Ec. 6, estuvo comprendida entre 1,1 y 1,9 GPa, dependiendo de la carga normal aplicada.

### 5.10 Ferrografía analítica

La ferrografía es una técnica analítica utilizada para estudiar los mecanismos de desgaste operativos a través de la recolección y análisis de las partículas de desgaste que se encuentran en suspensión en el lubricante. Fue desarrollada por Vernon C. Westcott a mediados de la década de 1970 y continúa siendo en la actualidad una de las herramientas analíticas más potentes para el estudio de fenómenos tribológicos en condiciones lubricadas [169].

El principio de funcionamiento de la técnica se destaca por su sencillez y elegancia. Una muestra de aceite, fluido hidráulico o grasa lubricante es extraída del equipo o proceso que se busca monitorear, la cual es diluida utilizando un solvente (normal heptano, tolueno, etc.) con el objetivo de facilitar la precipitación y la adhesión de las partículas de desgaste. Esta mezcla diluida es descargada a través de un filamento capilar sobre una lámina de vidrio ligeramente inclinada que cuenta con una pequeña canaleta central. Esta lámina, llamada ferrograma, se encuentra ubicada sobre un potente imán,

por lo que a medida que el aceite diluido va circulando por la lámina por acción gravitatoria, el campo magnético retiene las partículas ferrosas. De esta manera, las partículas van quedando agrupadas en función de su composición (ferrosas – no ferrosas) y su tamaño, como puede observarse en la Figura 5.22, mientras que las partículas paramagnéticas se distribuyen de manera aleatoria en el ferrograma.

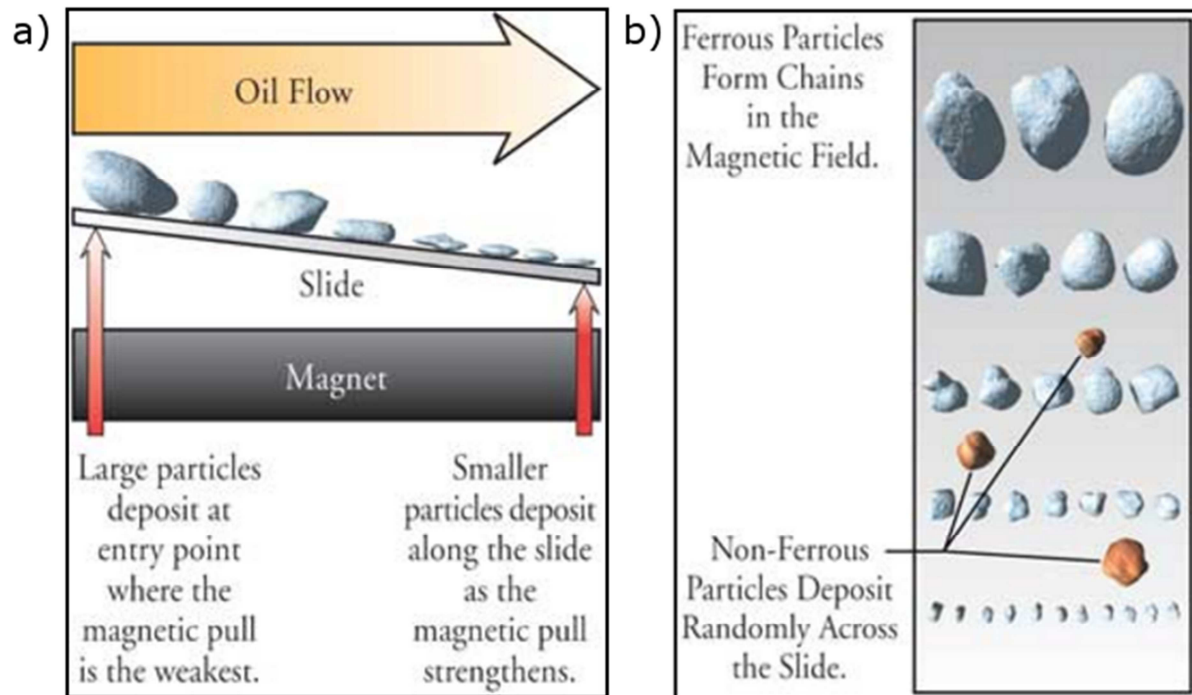


Figura 5.22. a) Flujo y retención de partículas ferrosas y b) distribución de partículas no ferrosas en un ferrograma. Fuente: [170].

Una vez que se ha removido cualquier resto de lubricante, el ferrograma es observado por un técnico o analista especializado y en función de la cantidad, tamaño y morfología de las partículas es capaz de estimar los mecanismos de desgaste operativos y su severidad. Los ferrogramas también pueden calentarse a distintas temperaturas, ser atacados con reactivos u observados con microscopía electrónica en combinación con espectroscopía de dispersión de energía (EDX) para determinar la composición química de las partículas. El conocimiento de la composición química permite a su vez determinar el origen de las partículas, siendo este dato muy importante cuando se analizan equipos industriales complejos. El procedimiento de análisis se encuentra recientemente normalizado por la ASTM, bajo la norma ASTM D7690-11 [171].

Las partículas de desgaste generadas durante los ensayos lubricados fueron analizadas mediante ferrografía analítica, realizadas con un ferrógrafo PREDICT T-FM. Para ello, se recolectaron 10 ml de petrolato, extraídos con una micropipeta del seno del lubricante. Posteriormente se agregaron 20 ml de normal heptano, agitándose vigorosamente la muestra y se vertió el contenido en el vaso capilar del ferrógrafo. Esta solución es vertida sobre un slide de vidrio especial, ubicado entre dos potentes imanes que alinean las partículas que están en suspensión hasta que quedan depositadas en el *slide* a medida que se evapora el solvente. El *slide* obtenido fue analizado mediante microscopía óptica para caracterizar las partículas de desgaste.



Figura 5.23. Tribómetro *pin-on-disk* de fabricación propia dotado de cámara hermética para realización de ensayos en atmósfera controlada.



Figura 5.24. Detalle de la cámara hermética para ensayos en atmósfera controlada.



Figura 5.25. Ferrógrafo analítico PREDICT T-FM.  
Grupo de Tribología – UNS.



Figura 5.26. Perfilómetro HOMMEL ETAMIC T-500.  
Grupo de Tribología – UNS.

### 5.11 Ensayos de nanodesgaste

Los avances en las técnicas y equipos utilizados en nanoindentación han llevado al desarrollo de los ensayos de rayado a escala nanométrica, comúnmente llamados ensayos de nanoscratch. La técnica consiste en deslizar una punta cónica de diamante, aplicando una fuerza normal, la cual puede ser constante o variable a lo largo de la longitud del ensayo. Con esta técnica es posible medir el coeficiente de fricción, así como los cambios topográficos de la superficie.

Para la determinación de la fricción y el desgaste fue utilizado un método recientemente desarrollado por Broitman y Flores-Ruiz [172]. Un problema recurrente en los ensayos de desgaste a escala nanométrica es la deriva térmica, la cual afecta las mediciones de desplazamiento de la punta cuando los tiempos de ensayo son prolongados, dificultad que es salvada gracias a este método.

El triboindentador utilizado cuenta con un actuador electrostático, el cual minimiza la deriva térmica debido a que utiliza baja corriente. Además, el software realiza una

corrección, midiendo la deriva durante 30 s antes de cada ensayo para compensar el desplazamiento, asumiendo que la deriva se mantiene constante. Este método es preciso cuando la duración del ensayo es de alrededor de 10 s, pero lleva a grandes errores cuando el ensayo es más prolongado, tal es el caso de los ensayos de desgaste, donde la duración de los mismos puede ser de más de 100 s. El método descrito en [172] no sólo elimina los efectos de la deriva térmica, sino que también permite obtener la topografía, el coeficiente de fricción y la tasa de desgaste *in-situ* y simultáneamente, en un mismo experimento.

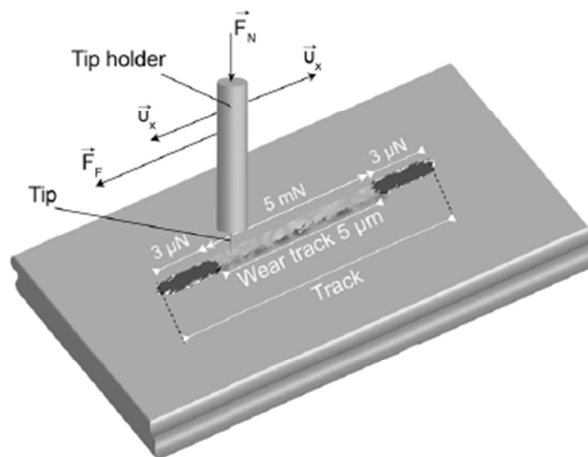


Figura 5.27. Representación de un ensayo de nanoscratch recíprocante. Fuente: [173].

Para la realización de los ensayos de nanoscratch, se utilizó un nanoindentador marca HYSITRON, modelo TI950, perteneciente a la Thin Films Division del Institute of Physics and Biology de la Linköping University, Suecia. El equipo cuenta con un transductor para la medición de fuerzas tanto en sentido normal como lateral (configuración 2D).

Se utilizó una punta cónica de diamante de  $\sim 5 \mu\text{m}$  de radio de curvatura y un ángulo incluido de  $60^\circ$ . El análisis perfilométrico de la marca de desgaste fue realizado en una distancia de  $10 \mu\text{m}$ , mientras que la longitud de ensayo fue de  $5 \mu\text{m}$ , en una configuración de deslizamiento recíprocante. Cada experimento consistió en 31 pasadas, de acuerdo al método descrito en [172]. La carga normal aplicada fue de 10, 100 y  $1000 \mu\text{N}$ .



## 5.12 Ensayos de tenacidad al impacto

La tenacidad al impacto se refiere a la capacidad de una probeta de un material con una determinada geometría de absorber energía durante una fractura por impacto. Existen numerosos ensayos para la cuantificación de la energía absorbida, siendo uno de los más conocidos el ensayo de impacto Charpy. Este ensayo se encuentra estandarizado por numerosos organismos (ASTM, DIN, JIS) y consiste en impactar una barra entallada con un péndulo para medir la energía absorbida en la fractura. En el caso del ensayo Charpy, la probeta tiene una entalla al medio (Figura 5.29) y se encuentra simplemente apoyada, por lo que la configuración del ensayo es de flexión en tres puntos (Figura 5.31). El péndulo provee un método sencillo y directo para la medición de la energía absorbida, la cual es cuantificada (Ec. 19) a través de la diferencia de altura que alcanza el péndulo luego de fracturar la probeta, multiplicada por la masa del péndulo. Este ensayo se encuentra normalizado por la norma ASTM E 23-12c [174].

$$E = m(y_1 - y_2) \quad \text{Ec. 19}$$

Los ensayos de impacto fueron seleccionados como una primera aproximación para determinar el efecto de los tratamientos de criogenia sobre la tenacidad a la fractura del AISI 420, ya que los ensayos de tenacidad a la fractura requieren especímenes de mayor complejidad y costo de preparación. Sin embargo, debe aclararse que un ensayo Charpy presenta numerosas diferencias fundamentales con respecto a un ensayo de tenacidad a la fractura, ya que la entalla Charpy tiene un radio de curvatura mucho más amplio que la generada por fatiga previa a un ensayo de tenacidad a la fractura, el estado de tensiones en la punta de la fisura es diferente y también hay que considerar que en un ensayo Charpy la carga es de impacto, mientras que en un ensayo de  $K_{IC}$  la misma se aplica lentamente.

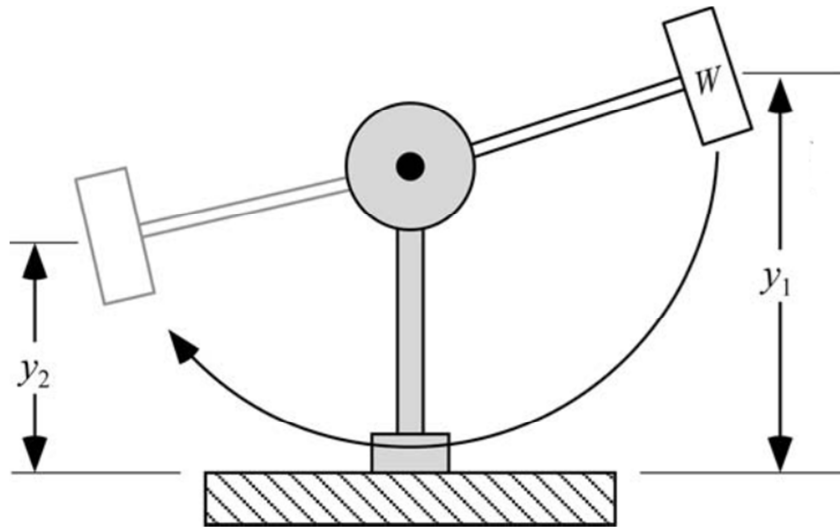


Figura 5.28. Esquema de ensayo de impacto tipo Charpy.

Se confeccionaron 7 especímenes por cada tratamiento térmico de criogenia profunda correspondientes a la segunda etapa experimental, sin considerar los tratamientos sub-cero (Tabla 1), resultando un total de 35 probetas. Los ensayos se realizaron según la norma ASTM E 23 - 12c [174], en cuanto a la geometría de las probetas y las condiciones de sollicitación.

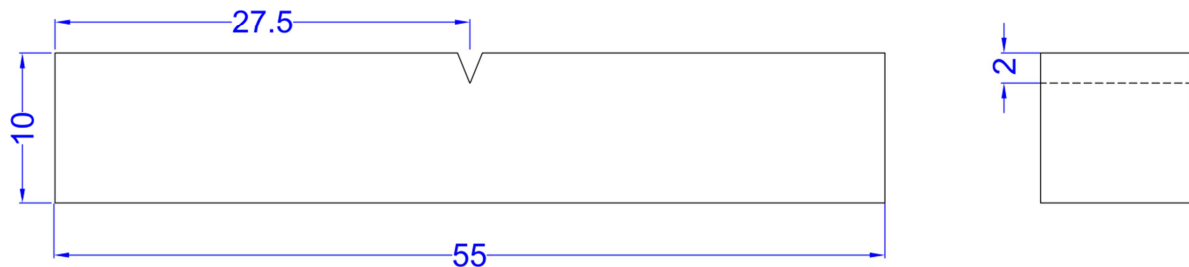


Figura 5.29. Esquema de probetas Charpy según la norma ASTM E23 - 02.

Las probetas fueron llevadas a su medida definitiva, mediante fresado y rectificado de las superficies antes del tratamiento térmico. Realizar las entallas antes del templado de las probetas no es posible, dado que pueden llegar a generarse fisuras o concentración de tensiones residuales en la punta de las mismas. El maquinado tradicional con herramientas de acero rápido o insertos de Widia posterior al tratamiento térmico no es recomendable, dado el alto nivel de dureza que alcanzan los especímenes.

Debido a estas razones, el método elegido para la realización de las entallas en las probetas en estado endurecido fue el de electroerosión por hilo, el cual no sólo garantiza la geometría y las tolerancias dimensionales exigidas por la norma de ensayos, sino que también cumple con la condición de no alterar la microestructura del material.

Una vez confeccionadas las probetas, fueron ensayadas en un péndulo marca Avery-Davison, con una energía de impacto de 300 J @ 5 m/s perteneciente al Grupo de Mecánica de Fractura de la Universidad Nacional del Comahue.

Posteriormente, los datos obtenidos fueron analizados utilizando el software estadístico INFOSTAT [175], a fin de realizar un análisis de varianza (ANOVA) para determinar el origen de las variaciones y diferencias entre los valores medios de energía absorbida de cada grupo de probetas y la representatividad de las mismas.



Figura 5.30. Péndulo instrumentado marca Avery Davison. Grupo Mecánica de Fractura, Universidad Nacional Del Comahue.

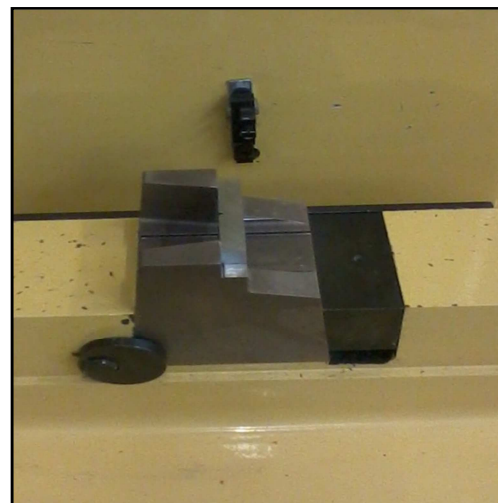


Figura 5.31. Probeta en posición de ensayo.

### 5.13 Ensayos de tenacidad a la fractura

Los ensayos de tenacidad a la fractura presentan un mayor grado de complejidad en comparación con los ensayos mecánicos tradicionales, como por ejemplo un ensayo de

tracción, en cuanto a las condiciones de ensayo, la rigidez de las máquinas, la precisión de los instrumentos y la respuesta del material.

Por estos motivos, los ensayos de tenacidad a la fractura se encuentran normalizados por varios organismos. ASTM posee dos normas principales, la ASTM E 399 [176] y la ASTM E 1820 [177], las cuales establecen la geometría y las condiciones de ensayo que garantizan la validez de los resultados. Las exigencias de las normas están relacionadas con las ecuaciones fundamentales de la mecánica de fractura y los estados de tensiones que se generan en la punta de la fisura durante el ensayo de tracción. También se establece el procedimiento de prefisuración por fatiga de los especímenes para evitar un exceso de deformación plástica en la punta de la fisura.

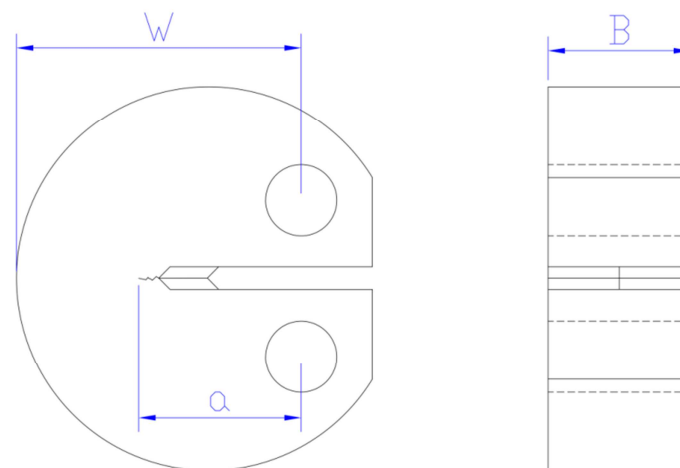


Figura 5.32. Dimensiones características de una probeta tipo Disco Compacto (DC(T)) según norma ASTM E 399.

Probetas del tipo Disco Compacto para Tracción (DC(T)) fueron confeccionadas a partir de una barra de sección circular en estado de recepción, realizándose el maquinado en un centro de mecanizado con control numérico. En dicho centro se efectuó el cilindrado, frentado y el plano lateral característico de las probetas DC(T). Los agujeros para sujeción fueron agujereados con fresa y posteriormente rectificadas mediante electroerosión con electrodo de carbono.

Posteriormente, un grupo de especímenes fue sometido al tratamiento térmico convencional (CHT), siendo calentados hasta 1030 °C durante 10 minutos para su

austenización. Seguidamente fueron templados en aceite y revenidos a 410 °C durante 10 minutos con enfriamiento lento dentro del horno. Tanto la etapa de austenizado como la del revenido fueron realizadas en atmósfera de argón para evitar la descarburización del acero (Figura 5.4). Otro grupo de probetas fue sometido al tratamiento de criogenia profunda con enfriamiento lento y dos horas de permanencia en nitrógeno líquido (denominado simplemente DCT en esta etapa experimental). Las etapas de austenización y revenido fueron idénticas a las del tratamiento CHT.

Una vez realizados los tratamientos térmicos (temple, enfriamiento criogénico, revenido), se confeccionó la entalla central con punta chevrón mediante electroerosión por hilo. De esta manera se evitó la fisuración y acumulación de tensiones residuales durante el templado. La configuración de la entalla fue del tipo radial-circunferencial (R-C), de acuerdo a lo estipulado por la norma ASTM E 399 [176].

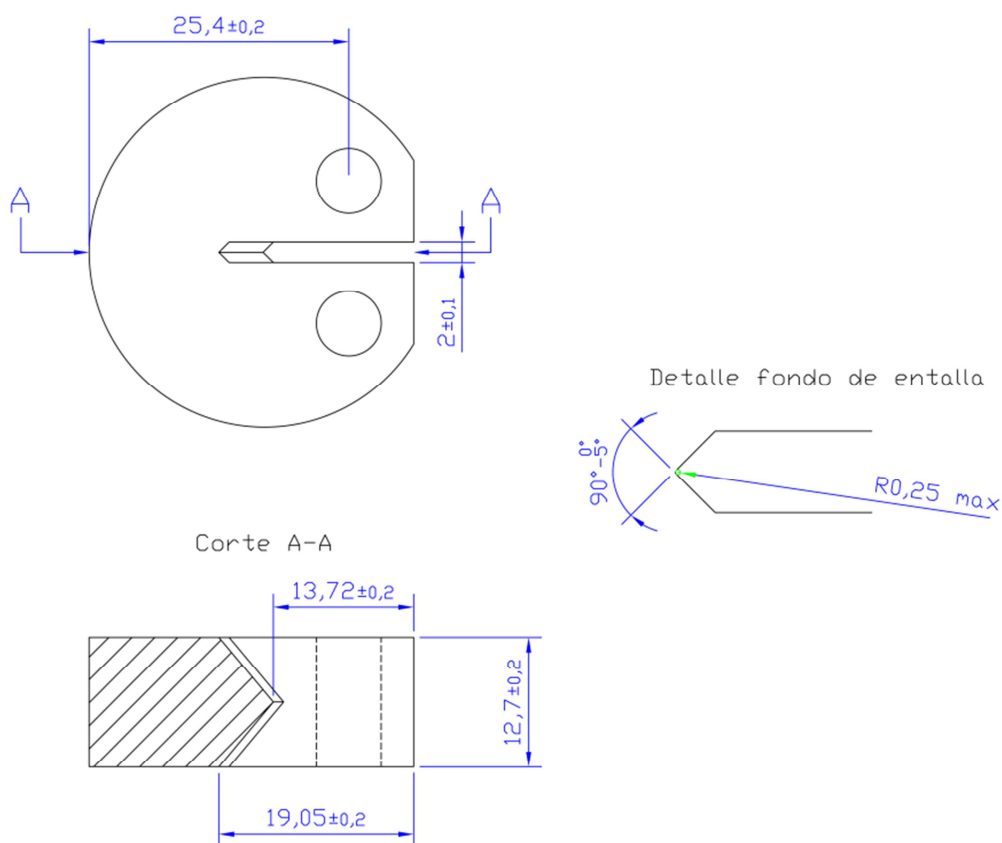


Figura 5.33. Detalle de las probetas para ensayos de tenacidad a la fractura según norma ASTM E 399.

Los especímenes fueron prefisurados en una prefisuradora construida por el Grupo Mecánica de Fractura de la Universidad Nacional del Comahue (GMF-UNCOMA) de la ciudad de Neuquén (Figura 5.34). Este dispositivo consiste en un sistema de anclaje regulable, en el cual se asegura la probeta. Este sistema es solidario a un volante que se encuentra con su centro desplazado con respecto al del eje del motor. Esta excentricidad se traduce en un movimiento alternativo de amplitud controlada, lo que permite realizar prefisuración por fatiga con control de desplazamiento. Con este tipo de control se produce una disminución del factor de intensidad de tensiones aplicado ( $K_I$ ) a medida que la fisura va creciendo. De este modo se evita una acumulación excesiva de deformación plástica en la punta de la fisura, ya que si no se podría llegar a afectar el ensayo de fractura posterior o se invalidarían los supuestos sobre los que se basa la mecánica de fractura lineal elástica.

A partir de una estimación de la resistencia del material, se calculó el valor necesario para conseguir la longitud de fisura dentro de los límites establecidos por el Anexos A1 y A3 de la Norma ASTM E 1820. La norma establece que la carga de prefisuración no debe superar la carga dada por la Ec. 20 o el 70% de la carga máxima aplicada durante el ensayo de fractura, tomando como referencia el menor de estos dos valores.

$$P_f = \frac{0,4Bb_0^2\sigma_Y}{(2W+a_0)} \quad \text{Ec. 20}$$

El valor de excentricidad establecido fue de 0,25 mm a un valor de frecuencia de 50 Hz, con lo cual se fueron obtenidas fisuras en intervalos comprendidos entre  $1 \times 10^5$  y  $1 \times 10^6$  ciclos, encontrándose dentro de los valores recomendados por la norma ASTM E 1820.

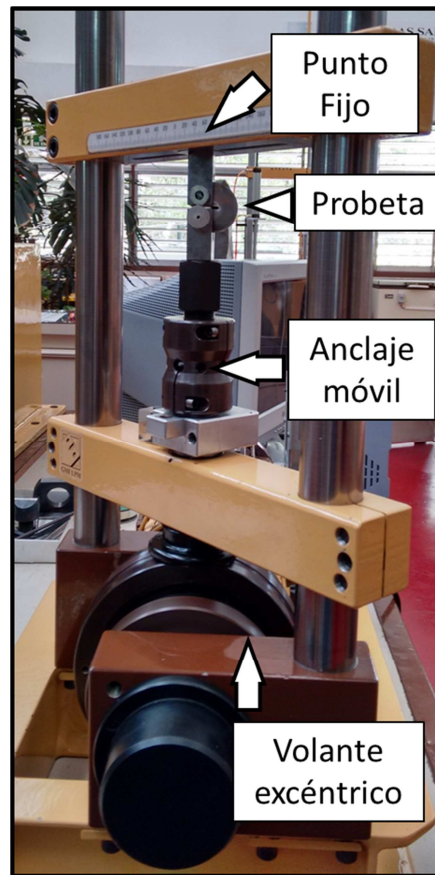


Figura 5.34. Máquina prefisuradora por control de desplazamiento perteneciente al Grupo Mecánica de Fractura de la Universidad Nacional del Comahue.

Se adosó a las probetas prefisuradas un transductor de desplazamiento tipo *clip gauge* para medir la apertura de la punta de la fisura. El conjunto fue luego montado en un vibróforo instrumentado AMSLER de 100 kN de capacidad máxima, con escala de 20 kN, para proceder al ensayo de tracción en las instalaciones del GMF-UNCOMA. El equipo es utilizado como una máquina de tracción con movimiento comandado por un tornillo de bolas recirculantes. De esta forma se puede establecer la velocidad de desplazamiento de la travesa de la máquina, que en el caso de los ensayos realizados fue de 0,6 mm/min. Adicionalmente, se registró el desplazamiento de la línea de aplicación de carga ( $D_{LL}$ ) con un LVDT marca OMEGA. El empleo de dos técnicas independientes para la medición de los desplazamientos permite verificar la linealidad del registro P vs V, como así también detectar posibles desplazamientos espúreos.



Figura 5.35. Vibróforo AMSLER adaptado para ensayos de tenacidad a la fractura. GMF-UNCOMA.

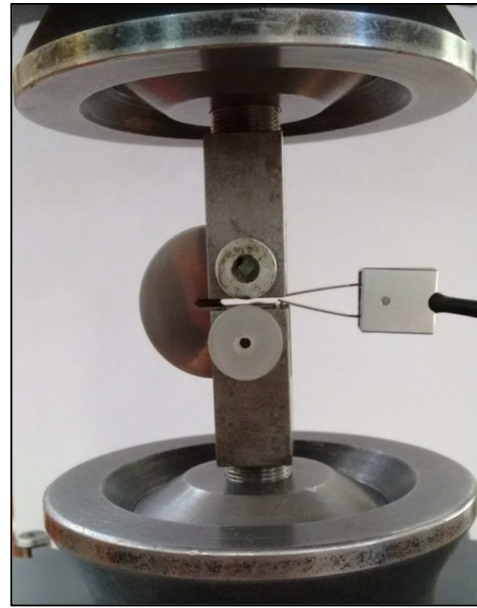


Figura 5.36. Probeta CHT con *clip gauge* adosado.

Una vez fracturados los especímenes, se procedió al escaneo de las superficies de fractura utilizando un escáner convencional de escritorio [178]. De esta forma es posible medir de manera rápida y precisa la longitud original de la prefisura por fatiga y la fisura final antes de la fractura. El largo de fisura ( $a$ ) fue medido en 9 ubicaciones igualmente espaciadas con respecto a la línea central, cada una separada una distancia ( $d$ ) de 1,38 mm de acuerdo a la Ec. 21 indicada por la norma ASTM E 1820.

$$d = \frac{(B - 0.01W)}{9} \quad \text{Ec. 21}$$

Donde:

B: Espesor de la probeta (mm).

W: Ancho de la probeta (mm).



Asimismo, las superficies fracturadas fueron analizadas mediante microscopía electrónica de barrido, utilizando un microscopio CARL ZEISS EVO 40 XVP perteneciente al Servicio de Microscopía del CCT-Bahía Blanca con el objetivo de evaluar los micromecanismos de fractura.

Los registros de Carga (P) en función del desplazamiento de la línea de carga ( $D_{LL}$ ) fueron analizados para evaluar el tipo de fractura, su linealidad y un valor provisorio de tenacidad a la fractura ( $K_q$ ) fue calculado de acuerdo a la Ec. 22, tomada de la norma ASTM E 1820.

$$K_q = \frac{P_q}{(BW)^{1/2}} \times f(a/W) \quad \text{Ec. 22}$$

Donde:

$K_q$ : Valor provisorio de tenacidad a la fractura ( $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ).

$P_q$ : Carga máxima (kN).

B: Espesor de la probeta (cm).

W: Ancho de la probeta (cm).

$f(a/W)$ : Polinomio en función del largo de fisura, donde (a) es la longitud promedio de fisura. Los términos de este polinomio se especifican al pie de página de acuerdo al Anexo A3 de la norma ASTM E 1820<sup>4</sup>.

Finalmente, la validez de cada ensayo es corroborada en función de la estimación del tamaño de la zona deformada plásticamente en la punta de la fisura en comparación con el largo de la fisura y del ligamento remanente utilizando la Ec. 23. Dicha estimación surge de la aproximación propuesta por Irwin en su modelo de plasticidad en pequeña escala [179].

---

<sup>4</sup>  $f(a/W) = \frac{[(2+a/W)(0,76+4,8(a/W)-11,58(a/W)^2+11,43(a/W)^3-4,08(a/W)^4)]}{(1-(a/W))^{3/2}}$

Este resultado permite determinar si la deformación plástica generada en la punta de la fisura ha sido lo suficientemente pequeña como para permitir la aplicación de la mecánica de fractura lineal elástica. La tensión de fluencia ( $\sigma_Y$ ) para el acero AISI 420 templado y revenido fue estimada en 1500 MPa [180].

Si las condiciones de linealidad y plasticidad en pequeña escala se cumplen, el valor de  $K_q$  se considera válido y se reporta como el valor de tenacidad a la fractura del material ( $K_{IC}$ ). Se consideraron al menos tres ensayos válidos para cada grupo de probetas para determinar el valor promedio de  $K_{IC}$  correspondiente.

$$a, B \geq 2.5 \left( K_q / \sigma_Y \right)^2 \quad \text{Ec. 23}$$

Donde:

a: Longitud de fisura (mm).

B: Espesor de probeta (mm).

$K_q$ : Valor provisional de tenacidad a la fractura ( $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ ).

$\sigma_Y$ : Tensión de fluencia (MPa).

#### 5.14 Resistencia a la corrosión

El acero AISI 420 debe gran parte de su popularidad al hecho de reunir en un mismo material un balance de propiedades mecánicas (dureza, resistencia al desgaste) con una resistencia a la corrosión muy superior a la de los aceros al carbono. Dentro de los aceros inoxidable, los del tipo martensítico son los que más limitaciones presentan en cuanto a su resistencia a los agentes corrosivos. El AISI 420 alcanza su mayor resistencia a la corrosión en estado templado y revenido, pudiendo soportar la corrosión atmosférica, el agua dulce y de mina, vapor, ácido carbónico, petróleo crudo, alcohol, amoníaco, mercurio, soluciones de esterilización y jabones [151,181]. Dado que

la resistencia a la corrosión es una variable de selección, se debe evaluar la influencia de los tratamientos de criogenia sobre la misma para el acero AISI 420.

#### **5.14.1 Curvas de potencial de circuito abierto**

Las curvas de potencial de circuito abierto sirven como una primera aproximación para caracterizar la resistencia a la corrosión de los materiales. La técnica consiste en monitorear el potencial entre el electrodo del material en estudio y el electrodo de referencia, que usualmente consiste en un electrodo de calomel saturado el cual consiste en mercurio recubierto por una pasta porosa de cloruro de mercurio en una solución clorada. El potencial depende de la concentración de iones cloruro, por lo que se utiliza una solución saturada de cloruro de potasio para minimizar el potencial de junta entre la solución de ensayo y la solución del electrodo de referencia en la celda de corrosión [182].

La solución electrolítica se deja estabilizar antes de comenzar a sensor los datos de potencial y se aplica una corriente constante (método galvanostático). El potencial de los electrodos es monitoreado de manera continua y su evolución permite determinar si el material se ha pasivado [183].

#### **5.14.2 Curvas de polarización anódica cíclica**

Las curvas de polarización cíclica pueden ser determinadas mediante dos técnicas, la galvanostática o la potencioestática. El método galvanostático para la determinación de las curvas de potencial consiste en mantener una corriente constante entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo, registrándose el cambio potencial entre ambos. El electrodo de referencia es elegido para que provea un potencial estable y reproducible en la solución. El electrodo de referencia se pone en contacto con la solución de ensayo a través de un tubo que termina en un filamento capilar, conocido como Capilar de Luggin. Este es colocado muy próximo a la superficie del electrodo de trabajo [183].

En el método potencioestático para la determinación de las curvas de polarización, la diferencia de potencial del electrodo de trabajo se mantiene constante utilizando un potencioestato. Este instrumento utiliza un circuito retroalimentado que ajusta la

corriente que se envía al electrodo de trabajo para que su potencial medido contra el electrodo de referencia se mantenga en el valor estipulado. Este método permite caracterizar mejor el comportamiento a la corrosión del metal ya que se puede hacer un seguimiento más detallado de la formación y disolución de los films pasivantes, cuyo comportamiento depende principalmente del potencial del metal y donde pueden presentarse grandes variaciones en la corriente para un potencial dado. La formación de los films pasivantes, cuyo comportamiento depende principalmente del potencial del metal y donde pueden presentarse grandes variaciones en la corriente para un potencial dado [184].

Las curvas de potencial fueron determinadas mediante una celda electroquímica utilizando una solución salina 0,5 M (NaCl) aireada, con un electrodo de referencia de calomel saturado (SCE) y un contraelectrodo constituido por una lámina de platino con un área expuesta a la solución de 1 dm<sup>2</sup>. Los electrodos de trabajo fueron muestras de AISI 420 con tratamiento térmico convencional (CHT) y con tratamiento de criogenia profunda con enfriamiento lento y dos horas de permanencia en nitrógeno líquido (DCT). En los ensayos realizados se utilizó un potenciostato-galvanostato PAR Modelo M273.

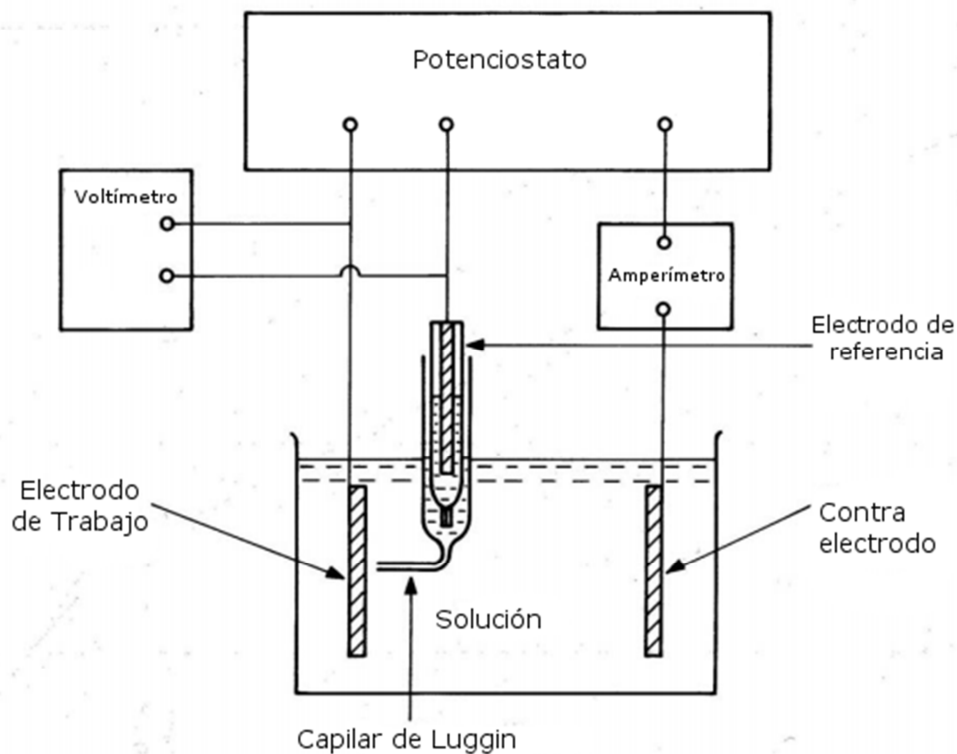


Figura 5.37 Celda de corrosión.

## 5.15 Análisis de la Varianza

El análisis de la varianza, conocido comúnmente como ANOVA por su acrónimo en inglés (*ANalysis Of VAriance*) es un conjunto de técnicas estadísticas propuestas por el genetista y estadístico R. A. Fisher entre 1920 y 1930 [185]. El objetivo es contrastar la hipótesis nula de que las medias de  $K$  (2 o más) poblaciones son iguales, frente a la hipótesis alternativa de que por lo menos una de las poblaciones difiere de las demás en cuanto a su valor esperado. Se entiende como población al conjunto de datos que tiene los mismos parámetros. Por ejemplo, la dureza de las muestras templadas y revenidas (CHT) contra la de las enfriadas criogénicamente durante 2 h (DCT-2C). Esta determinación es fundamental en el análisis de resultados experimentales, en los que interesa comparar los efectos de modificaciones en las variables independientes.

Todo valor observado en un experimento puede expresarse de la siguiente forma:

$$y_{ij} = \mu + \tau_i + \epsilon_{ij}$$

Ec. 24

Donde:

$y_{ij}$ : Valor observado de la  $j$ -ésima medición del  $i$ -ésimo tratamiento.

$\mu$ : Valor medio de todos los  $y_{ij}$ .

$\tau_i$ : Efecto del tratamiento  $i$ -ésimo, o también conocido como factor controlado.

$\epsilon_{ij}$ : Variable aleatoria (error).

Por lo tanto, el método de Fisher descompone la variación en dos grupos, una variación intra-grupo, la cual cuantifica la dispersión de los valores de cada muestra con respecto a sus correspondientes medias, y una variación inter-grupo. Este segundo valor cuantifica la dispersión de las medias de las muestras con respecto a la media global. El análisis de la varianza permite superar las limitaciones de hacer contrastes bilaterales por parejas (que son un mal método para determinar si un conjunto de variables con  $n > 2$ ) difieren entre sí.

Para aquellas técnicas en las que la cantidad de datos obtenidos fue suficientemente grande (dureza Vickers, ensayos Charpy, ensayos de  $K_{IC}$ , nanoindentaciones) se realizó el ANOVA para determinar la significación de los cambios producidos por los tratamientos de criogenia. Para la realización del mismo se utilizó el software estadístico InfoStat [175], creado y mantenido por el Departamento de Estadística Aplicada y Biometría de la Facultad de Agricultura de la Universidad Nacional de Córdoba.

Cuando un análisis de la varianza arroja un resultado significativo, es indicativo de que al menos un grupo tiene una media diferente al resto. Sin embargo, el test de ANOVA no indica cuál es la media diferente, para lo cual debe realizarse algún tipo de comparación [186]. El método más usual es el de realizar comparaciones entre las medias de a dos grupos por vez, lo que se conoce como comparaciones apareadas o de a pares. Fisher [185] desarrolló una técnica de comparación, conocida comúnmente como Diferencia

Mínima Significativa (DMS de Fisher), en la cual, a partir de un ANOVA significativo, se van comparando medias de a pares mediante una prueba t de Student y si la diferencia es estadísticamente mayor a la DMS, se dice que las medias son distintas con un cierto grado de confiabilidad. Usualmente, el valor de confianza utilizado es del 95%, con una probabilidad de cometer un falso positivo (aceptar la hipótesis nula cuando en realidad es falsa) de 5%. Este valor se conoce como nivel de significación y se denota con el símbolo  $\alpha$ .

## Parte III: Resultados y Discusión

---

*En esta parte se presentan y detallan los resultados obtenidos en cada experimento. La discusión de los resultados se encuentra agrupada en tres bloques, con su respectiva discusión y conclusiones parciales. El primero se refiere a la evaluación microestructural y de dureza del material, el segundo engloba los resultados de desgaste mientras que en el tercer bloque se discuten los resultados de los ensayos de tenacidad al impacto y a la fractura.*



## Bloque I – Caracterización microestructural y dureza

### 6 Resultados experimentales

#### 6.1 Caracterización microestructural

La composición química obtenida a partir del análisis mediante espectroscopia de emisión óptica se presenta a continuación en la Tabla 3.

Tabla 3 Composición química de AISI 420 (wt%)

<b>Elemento</b>	<b>C</b>	<b>Cr</b>	<b>Mn</b>	<b>Si</b>	<b>P</b>	<b>S</b>	<b>Fe</b>
Barra	0,17	12,83	0,76	0,55	0,05	0,017	Balance
Especificación ASTM A 176 [181]	Min 0,15	12,00 14,00	1,00 max	1,00 max	0,04 max	0,03 max	Balance

Los resultados obtenidos se corresponden con la composición de referencia de la norma ASTM A 176 [181], destacándose el bajo contenido de carbono presente en la barra, cercano al límite inferior de la especificación del material.

En cuanto a la caracterización microestructural, la Figura 6.1 muestra el material en estado de recepción (normalizado), en la cual puede apreciarse una matriz ferrítica con carburos primarios precipitados.

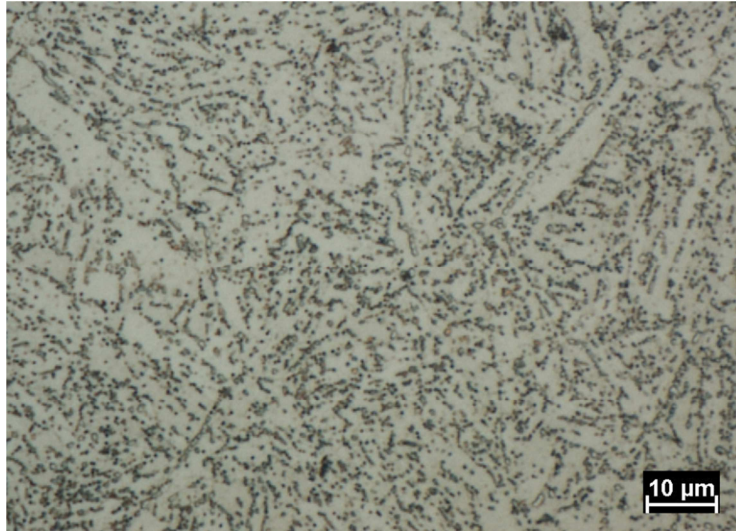


Figura 6.1 Micrografía óptica de AISI 420 en estado de recepción.

Las Figura 6.2 y Figura 6.3 muestran las micrografías de especímenes tratados térmicamente, en ambos casos puede observarse una matriz martensítica con carburos de pequeño tamaño dispersos. A este nivel de magnificación no se alcanzan a apreciar diferencias significativas entre ambos grupos de especímenes.

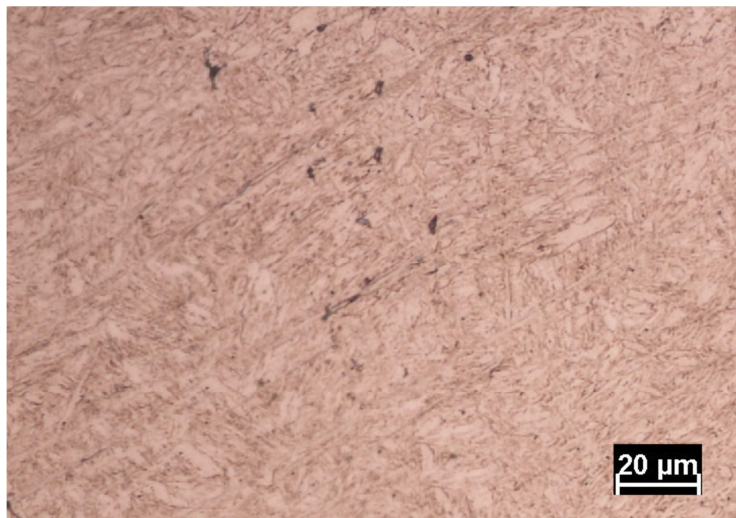


Figura 6.2. Micrografía óptica de espécimen con tratamiento térmico convencional (CHT).

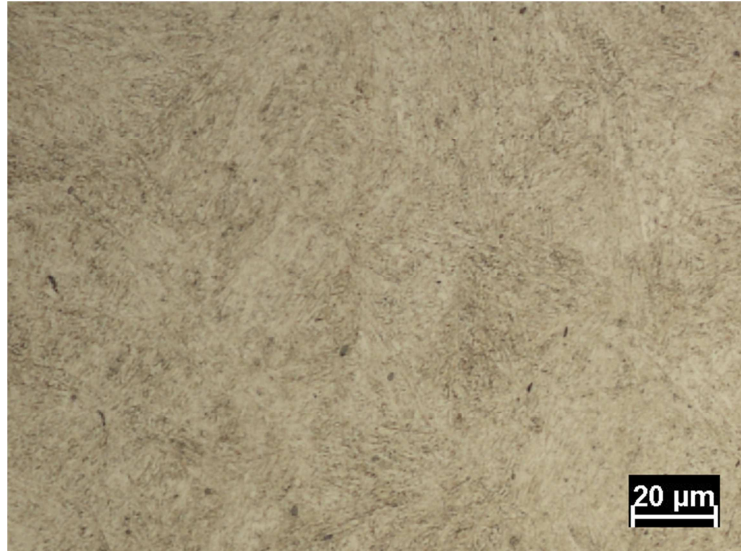


Figura 6.3. Micrografía óptica de espécimen con tratamiento de criogenia con enfriamiento lento y dos horas de tiempo de permanencia en nitrógeno líquido (DCT-2C).

## 6.2 Difracción de Rayos X

En la Figura 6.4 se muestran los difractogramas correspondientes a muestras CHT y DCT-2C. Los resultados fueron consistentes con lo esperado a partir de la composición química y las micrografías ópticas. En ambos difractogramas se observan picos característicos de  $\alpha$ -Fe, correspondientes a una microestructura martensítica. Se destaca la ausencia de picos austeníticos, inclusive en el difractograma correspondiente al espécimen CHT, siendo el límite de detección de fases del difractómetro de  $\sim 3$  %vol [187]. La Figura 6.5 permite observar un ensanchamiento en los picos correspondientes al material tratado criogénicamente, así como también un ligero corrimiento hacia valores más altos de  $2\theta$ . Esto es indicativo de un mayor valor de tensión residual en el material.

El bajo contenido de austenita retenida se debe a que la composición química del AISI420 favorece la templabilidad, siendo un acero que puede llegar a ser templado directamente al aire, sin necesidad de sumergirlo en un medio de enfriamiento más severo, como puede ser agua o aceite.

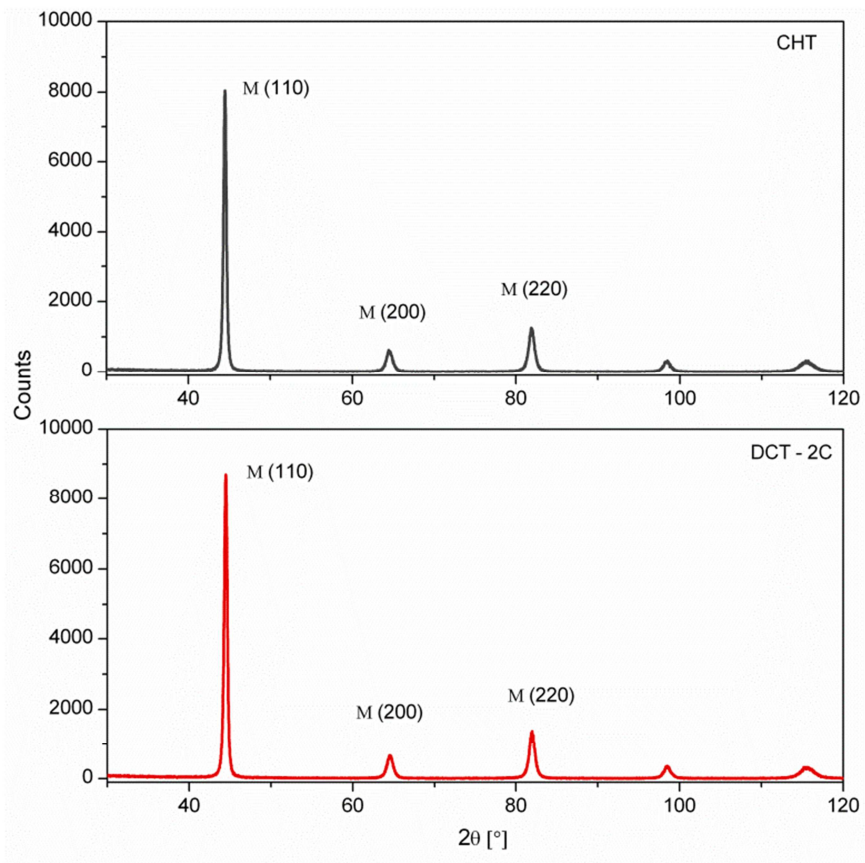


Figura 6.4. Patrones de difracción de rayos X de probetas con tratamiento térmico convencional (CHT) y 2 h de enfriamiento criogénico (DCT-2C).

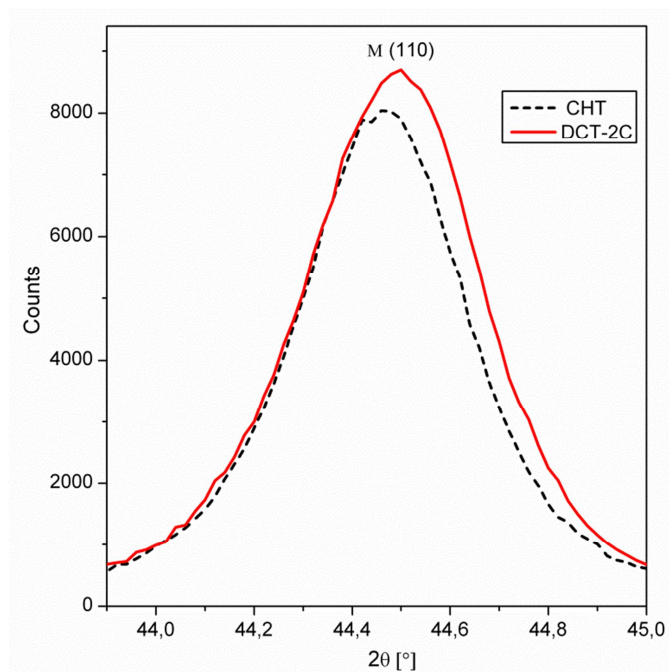


Figura 6.5. Ensanchamiento del pico (110) inducido por la aplicación del tratamiento criogénico.



### 6.3 Microscopía Electrónica de Barrido

La Figura 6.6 muestra en detalle las microestructuras resultantes luego del tratamiento convencional y del de criogenia. En ambos casos puede apreciarse una matriz martensítica, de estructura acicular y carburos globulares precipitados. La diferencia entre las microestructuras resultantes es notable, pudiéndose apreciar una disminución en el tamaño de los carburos, así como un aumento de la cantidad de los mismos en el espécimen tratado criogénicamente (Figura 6.6b).

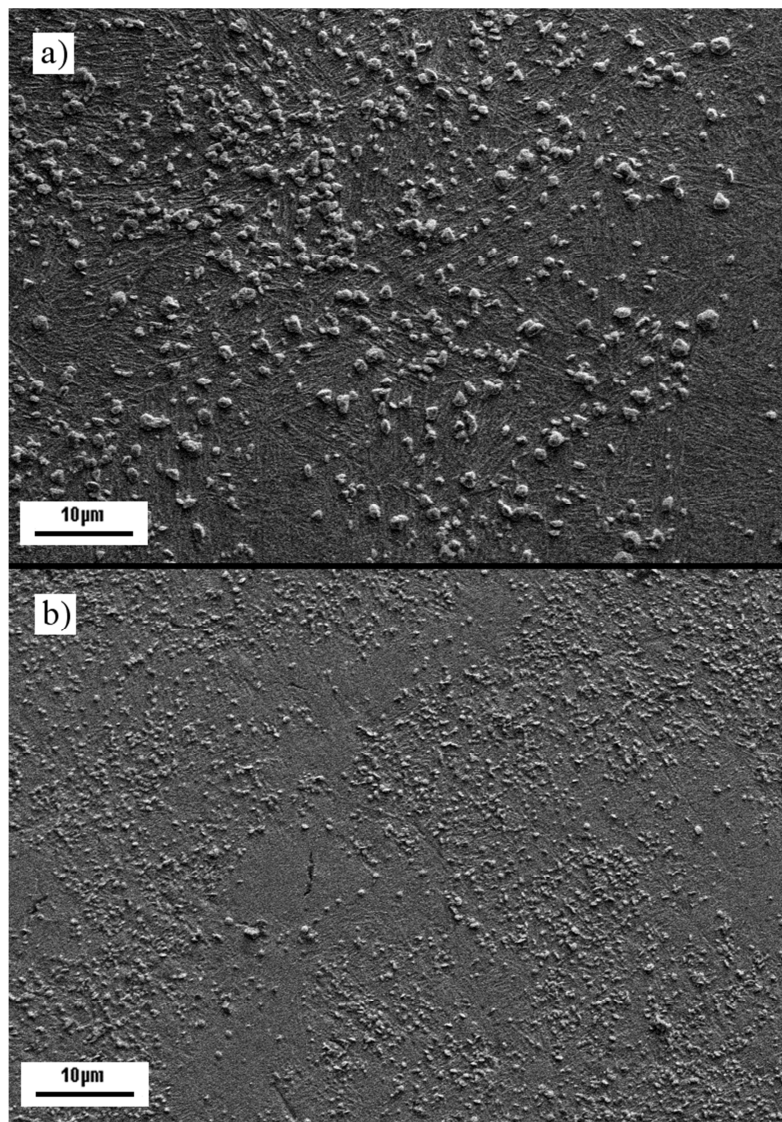


Figura 6.6. Imágenes SEM de especímenes a) CHT y b) DCT-2C.

La distribución de los carburos sigue en cierta medida los bordes de las agujas martensíticas, si bien su ubicación no presenta un patrón particular, como se puede apreciar en la Figura 6.7. Asimismo se alcanzan a ver algunos carburos de forma alargada, que parecen ser la unión de dos carburos globulares que no llegaron a separarse durante el revenido.

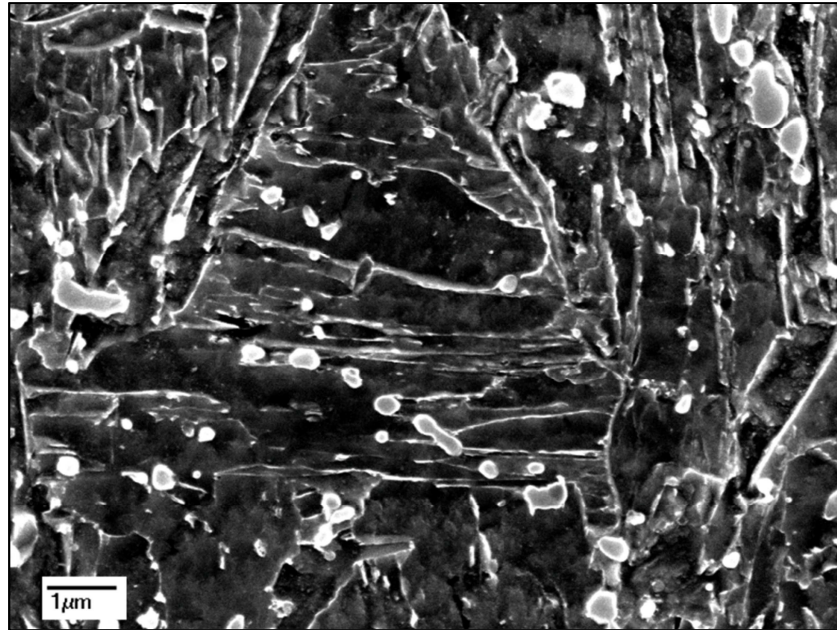


Figura 6.7. Imagen SEM de un espécimen DCT-2C, mostrando carburos precipitados de tamaño submicrométrico.

A partir de las imágenes SEM se procedió al conteo de los carburos y a la determinación de su tamaño. El resultado de este análisis se presenta en la Figura 6.8, siendo una estimación de la distribución de tamaños para muestras tratadas convencionalmente (CHT) y con tratamiento criogénico (DCT-2C y DCT-1F). Se observa una disminución en el tamaño de los carburos, como así también una distribución más acotada del tamaño de los mismos, asemejándose a una distribución tipo Pareto. Aproximadamente el 70% de los carburos analizados en la muestras DCT-1F y DCT-2C eran de diámetro menor a  $0,4 \mu\text{m}$ . La cantidad de carburos pequeños ( $\phi < 0,4 \mu\text{m}$ ) aumentó en función del tiempo de permanencia en nitrógeno líquido.

La proporción en volumen de carburos fue estimada a partir de la relación entre el área total bajo análisis y el área correspondiente a los carburos. El valor obtenido fue de 17

%vol para la muestra CHT y en 12 %vol para la DCT-2C. Debido al reducido tamaño de los carburos en las muestras tratadas criogénicamente, el error de apreciación del área debería ser mayor que para la CHT, por lo que la diferencia entre las proporciones en volumen de ambos materiales podría llegar a ser ligeramente menor. Con respecto a la distancia entre partículas, la misma fue estimada en  $1,73 \pm 0,72 \mu\text{m}$  para la muestra CHT y  $1,37 \pm 0,46 \mu\text{m}$  para la tratada criogénicamente.

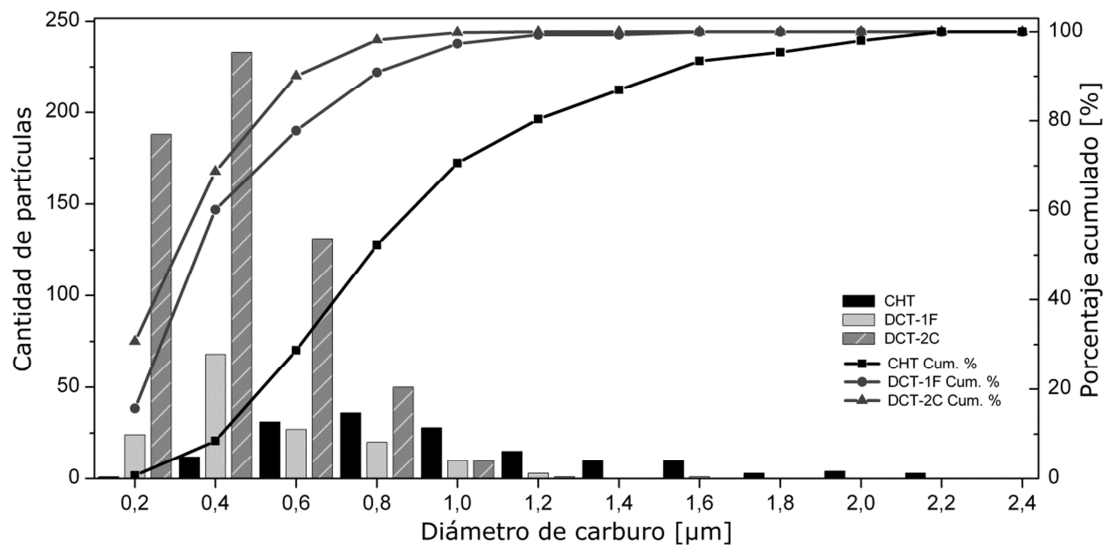


Figura 6.8. Estimación de la distribución del tamaño de carburos.

#### 6.4 Microscopia Electrónica de Transmisión

En la Figura 6.9 se aprecia la estructura martensítica en su disposición acicular y la presencia de regiones oscuras, asociadas a los carburos. Se realizó un análisis EDS sobre la zona marcada con una cruz para su identificación. El espectro resultante se presenta en la Figura 6.10. Las intensidades relativas de los picos obtenidos permiten realizar el análisis cuantitativo de fases en una región muy pequeña, cuyo resultado se presenta en la Tabla 4. Las proporciones atómicas de Fe, Cr y C se corresponden con un carburo del tipo  $M_7C_3$ , encontrándose dentro de lo previsto para este tipo de aceros y tratamientos térmicos.

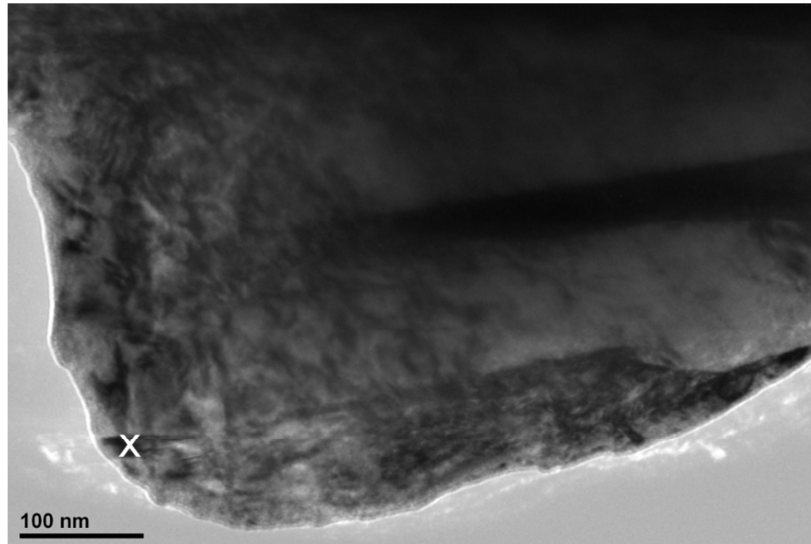


Figura 6.9. Micrografía TEM de espécimen CHT, indicando la posición donde se realizó el análisis cuantitativo.

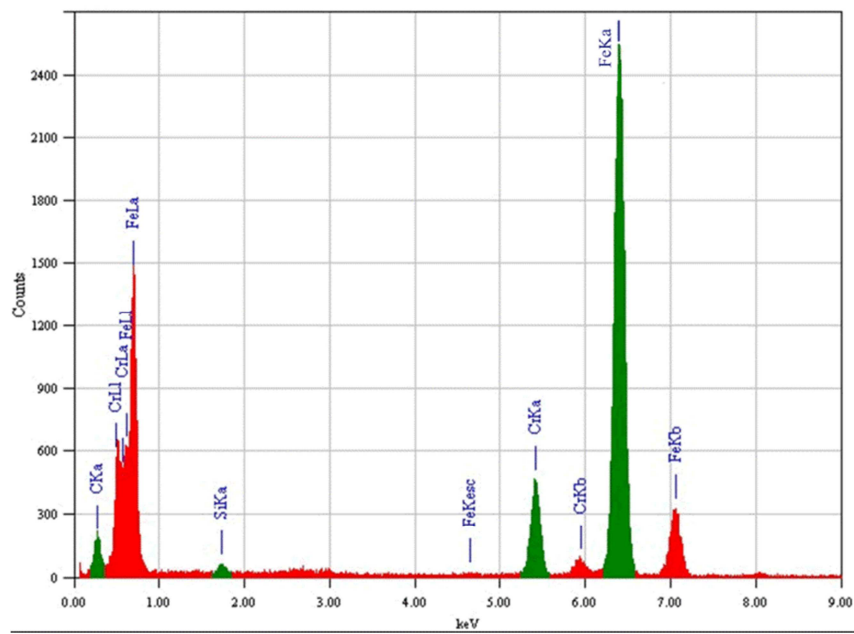


Figura 6.10. Análisis EDS sobre un carburo  $M_7C_3$ .



Tabla 4. Análisis cuantitativo de film delgado sin estándar de un carburo  $M_7C_3$ .

Elemento	Energía [keV]	Cuentas	% masa	% atómico
C	0,277	1.718	9,01	31,22
Si	1,739	327	0,4	0,59
Cr	5,411	6.587	11,5	9,21
Fe	6,398	40.781	79,09	58,97

## 6.5 Dureza

Los resultados de dureza Vickers de la primera etapa de tratamientos térmicos se presentan a continuación en la Figura 6.11. El gráfico incorpora el análisis de ANOVA, donde las medias con una letra en común (A, B) no son significativamente diferentes con el nivel de significación establecido en el análisis ( $p \leq 0.05$ ). Queda claro entonces que no se consiguen mejoras significativas de la dureza con respecto al tratamiento convencional cuando el tiempo de permanencia supera las 2 horas. Estos resultados motivaron la búsqueda de nuevas configuraciones de tratamiento, en las que se disminuyó aún más el tiempo de permanencia y se probaron dos velocidades de enfriamiento diferentes y dos niveles adicionales de temperatura criogénica.

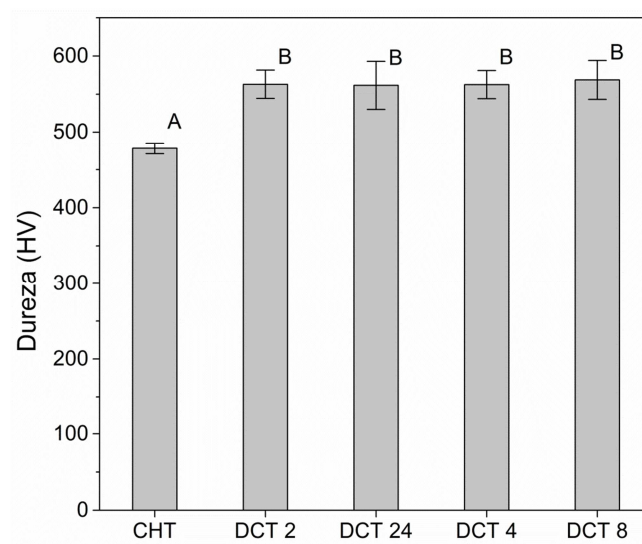


Figura 6.11. Dureza de la primera etapa de tratamientos criogénicos.

Los valores de dureza Vickers de la segunda etapa experimental son presentados en la Figura 6.12, donde puede observarse que las probetas con 2 horas de permanencia en nitrógeno líquido y enfriamiento lento (DCT-2C) tuvieron los valores más altos de dureza, siendo aproximadamente 30 puntos de dureza Vickers más alta (~5%) en comparación con los especímenes tratados convencionalmente. Estos resultados, en conjunto con los valores de energía absorbida en los ensayos Charpy (ver Figura 6.35) y las imágenes SEM fueron evaluados para determinar los tratamientos a realizar para la tercera etapa experimental (Ensayos de desgaste, nanoindentación y tenacidad a la fractura).

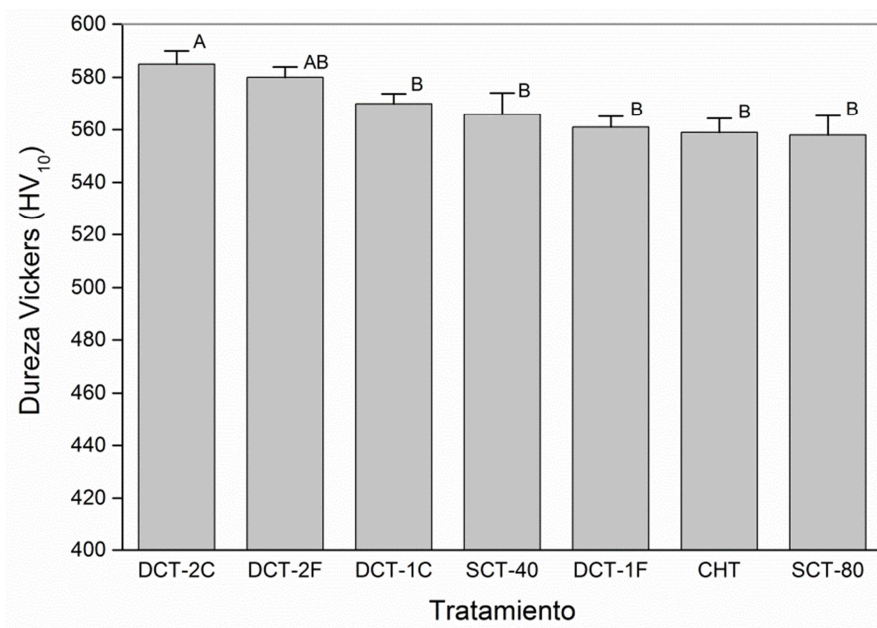


Figura 6.12. Valor medio de dureza Vickers.

En la Tabla 5 se presentan los resultados del análisis de la varianza. La fila “Tratamiento” corresponde al efecto de cada tratamiento térmico sobre el valor medio, mientras que en la columna F se presenta el valor de la distribución de Fisher. El p-valor indica la probabilidad de aceptar la hipótesis nula (“todas las medias son iguales”), por lo que el valor de 0,0074 es altamente significativo ( $p < 0,01$ ).

Tabla 5. Cuadro de análisis de la varianza para la medición de durezas luego de cada tratamiento térmico.

<b>Fuente de Variabilidad</b>	<b>Suma de Cuadrados</b>	<b>Grados de Libertad</b>	<b>Cuadrado Medio</b>	<b>F</b>	<b>p-valor</b>
Modelo	12.965	6	2.160,9	3,05	0,0074
Tratamiento	12.965	6	2.160,9	3,05	0,0074
Error	119.813	169	708,9		
Total	132.778	175			

El ANOVA de la Tabla 5 indica que existen diferencias significativas entre los valores medios de cada tratamiento, pero no especifica cuáles son los tratamientos que son diferentes. Para identificar las diferencias, se debe complementar con una evaluación de medias apareadas. En este caso el método elegido fue el de Diferencia Significativa Menor de Fisher, en el cual las medias se comparan todas contra todas y se evalúan las diferencias en función del parámetro de Fisher, para determinar si son significativamente diferentes. Los resultados se presentan en la Tabla 6, complementando la Figura 6.12. El valor de significación ( $1-\alpha$ ) fue de 95%, mientras que la Diferencia Significativa Mínima (DMS) fue de 14,8 puntos de dureza Vickers. La suma del error fue de 708,9 y los grados de libertad fueron 169. La columna “n” denota la cantidad de mediciones de dureza consideradas en cada tratamiento.

Tabla 6. Comparación de valores medios de dureza mediante la técnica de Diferencia Significativa Mínima de Fisher.

<b>Tratamiento</b>	<b>Media</b>	<b>n</b>	<b>Error Estándar</b>		
SCT-80	558,8	25	5,33	A	
CHT	559,8	25	5,33	A	
DCT-1F	561,2	25	5,33	A	
DCT-2F	563,6	25	5,33	A	
SCT-40	566,0	25	5,33	A	
DCT-1C	570,6	25	5,33	A	B
DCT-2C	585,1	26	5,22		B

## 6.6 Nanoindentación

En la Figura 6.13, se presentan los resultados de los ensayos de nanoindentación para probetas de AISI 420 tratadas convencionalmente (AISI 420 CHT) y con tratamiento criogénico (AISI 420 DCT). El análisis de la varianza de los valores arrojó diferencias significativas entre todos los valores medios de dureza. Puede observarse que la dureza de los especímenes criotratados es superior a la de los tratados convencionalmente, para todas las cargas normales aplicadas, de manera similar a la observada en los ensayos de dureza Vickers.

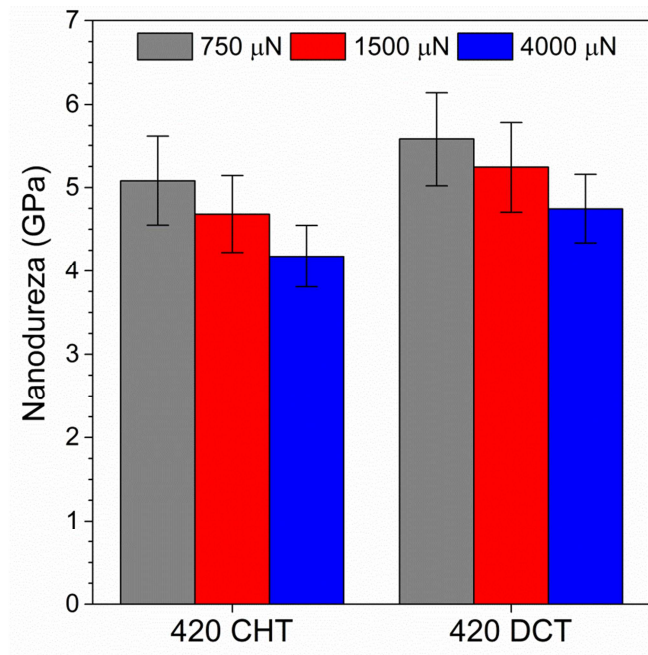


Figura 6.13. Resultados de nanoindentación para tres niveles de carga normal aplicada.

Durante el desarrollo de los ensayos, se detectó que se estaba produciendo un fenómeno denominado “*pile-up*”, que se caracteriza por el abultamiento del material debido al flujo plástico. Este abultamiento modifica el área real de contacto entre el material y el penetrador, afectando la medición y el cálculo. La determinación del módulo elástico es la más sensible a este inconveniente, dado que la dureza puede considerarse un valor relativo. La Figura 6.14 es una imagen de *scanning probe microscopy* (SPM) adquirida luego de una indentación en AISI 420 DCT a 1.500  $\mu\text{N}$  donde se pueden apreciar los tres lóbulos de deformación plástica en las aristas de la impronta.

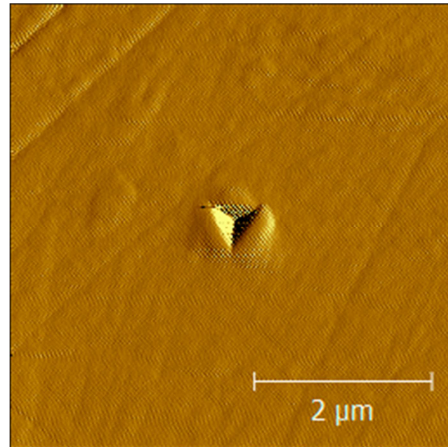


Figura 6.14. Imagen SPM de impronta realizada a 1.500  $\mu\text{N}$  en un espécimen AISI 420 DCT.

Dado que el método de Oliver & Pharr utilizado por el triboindentador no es capaz de tener en cuenta la formación del *pile-up* al momento de calcular el módulo elástico, opté por realizar mediciones con control de desplazamiento a fin de que todas las improntas se realicen con la misma profundidad de penetración. Esta configuración de ensayo permite analizar la recuperación elástica del material, la profundidad residual y el coeficiente de endurecimiento del material, así como también la dureza.

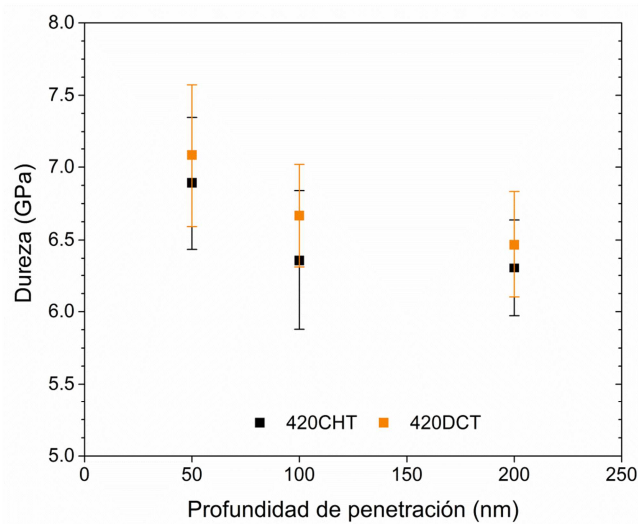


Figura 6.15 Dureza obtenida por control de desplazamiento.

Puede observarse en la Figura 6.15 que la nanodureza de los especímenes criotratados fue superior para todas las profundidades de penetración, en concordancia con los valores obtenidos por control de carga (Figura 6.13). Resulta interesante analizar los

parámetros elastoplásticos del material, en particular el coeficiente de endurecimiento y la altura residual de la impronta.

El coeficiente de endurecimiento ( $m$ ) domina la relación entre la deformación y la tensión aplicada (Figura 6.16) en el rango plástico según la Ec. 25:

$$\sigma = K\varepsilon^m \quad \text{Ec. 25}$$

Donde:

$\sigma$ : Tensión aplicada

$K$ : Coeficiente de resistencia

$\varepsilon$ : Deformación específica

$m$ : Coeficiente de endurecimiento

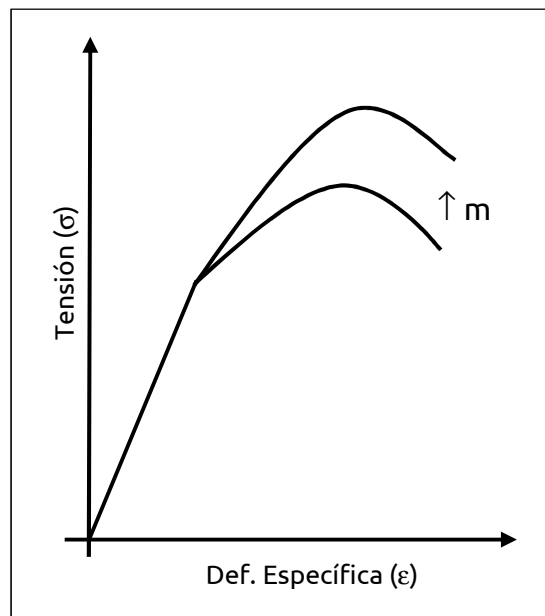


Figura 6.16. Efecto de la modificación del coeficiente de endurecimiento ( $m$ ) de un material con comportamiento elastoplástico.

La altura residual ( $h_f$ ) se define como la profundidad a la cual el penetrador deja de hacer contacto con la superficie del material durante la etapa de descarga, como se indicó en la Figura 5.15.

El análisis de la varianza arrojó una diferencia significativa entre estos parámetros en relación al tratamiento térmico del material, indicando una modificación en el comportamiento elastoplástico inducida por el tratamiento criogénico. Las diferencias en el coeficiente de endurecimiento entre el espécimen 420 CHT y el 420 DCT fueron significativas para 100 y 200 nm de profundidad, pero a 50 nm la diferencia no llegó a superar el test estadístico. En cambio, el valor medio de profundidad residual fue diferente para todos los niveles de penetración. Las indentaciones realizadas en el espécimen tratado criogénicamente tuvieron un menor valor de  $h_f$ , lo que significa que el material tuvo un mayor grado de deformación plástica. Lo mismo puede observarse al analizar el coeficiente de endurecimiento, ya que al ser menor en los especímenes DCT, la deformación plástica es mayor para una misma tensión aplicada.

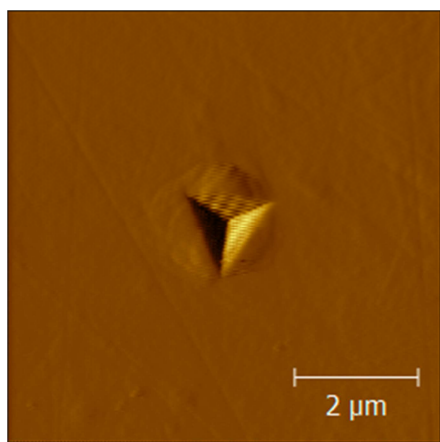


Figura 6.17. Imagen SPM de impronta en espécimen 420 CHT por control de desplazamiento (200 nm).

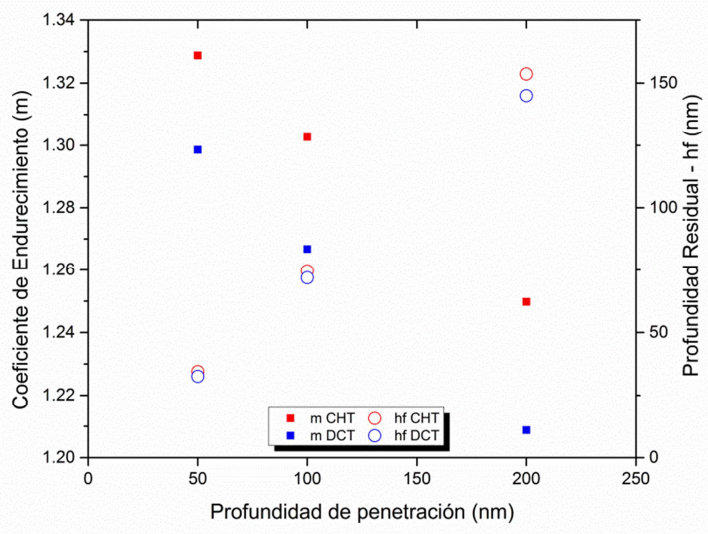


Figura 6.18. Coeficiente de endurecimiento (m) y profundidad residual de probetas de AISI 420 en función de la profundidad de penetración.

Asimismo, se determinó la recuperación elástica (RE) del material, utilizando la punta cónica de los ensayos de desgaste, para determinar si el daño producido durante los mismos fue debido a la pérdida de material o al desplazamiento por deformación



plástica. Las mediciones fueron realizadas a 1.000  $\mu\text{N}$ , ya que los valores para cargas menores deberían ser superiores (la tensión es menor). En la Figura 6.19 se puede apreciar que en todos los casos la RE superó el 85%, por lo que en los ensayos de desgaste puede considerarse que el material fue efectivamente removido de la superficie.

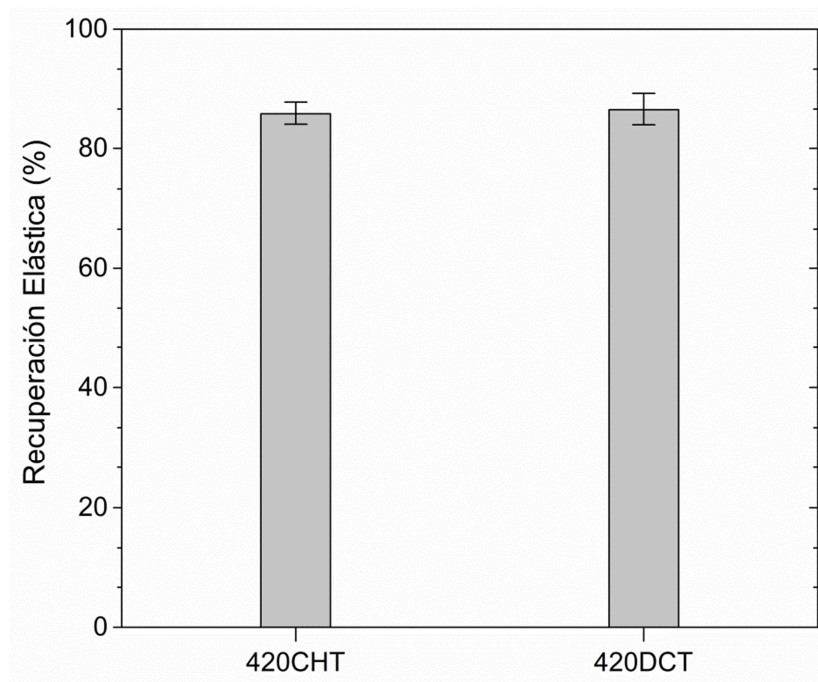


Figura 6.19. Recuperación elástica a 1.000  $\mu\text{N}$ .

## 6.7 Resistencia a la corrosión

Los resultados de los ensayos de corrosión por inmersión en solución salina se presentan en la Figura 6.20. Si bien los especímenes tratados criogénicamente mostraron un potencial ligeramente menor que los tratados convencionalmente, no se aprecian diferencias considerables de comportamiento. Los potenciales de electrodo se aproximan al mismo valor asintótico a medida que transcurre el ensayo. Esto indicaría que la resistencia a la corrosión no se ve modificada de manera significativa por la aplicación del tratamiento criogénico. Ambos especímenes desarrollaron una capa de óxido de las mismas características y en tiempos similares.

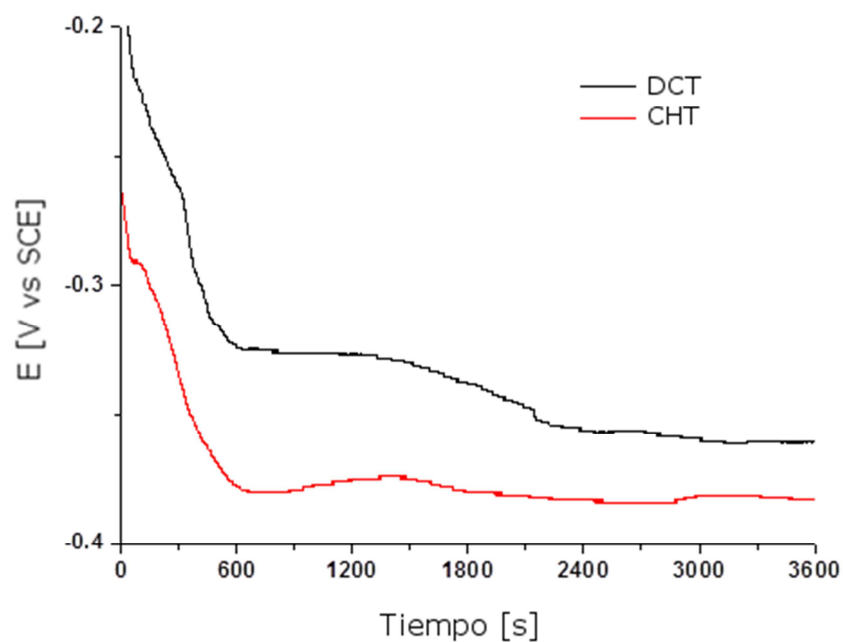


Figura 6.20. Potencial de circuito abierto (OCP) en función del tiempo para las muestras AISI 420 CHT y DCT en solución aireada 0,5 M NaCl.

Asimismo se registraron las curvas de polarización anódica cíclica (Figura 6.21) a una velocidad de barrido de  $1 \text{ mV s}^{-1}$  desde  $-0.3 \text{ V (SCE)}$  respecto del circuito de potencial abierto luego de ser estabilizado durante 1 h en la solución de prueba. Una vez alcanzado un valor de densidad de corriente de  $5 \times 10^{-3} \text{ Acm}^{-2}$  se revirtió la dirección de barrido en la dirección activa hasta una completa repasivación, indicada por el potencial al cual la densidad de corriente alcanza su menor valor anódico. En la Figura 6.21 no se observan diferencias significativas entre las curvas de histéresis, como así tampoco en los valores de repasivación. La presencia de histéresis indica que se produjo picado y corrosión en las superficies.

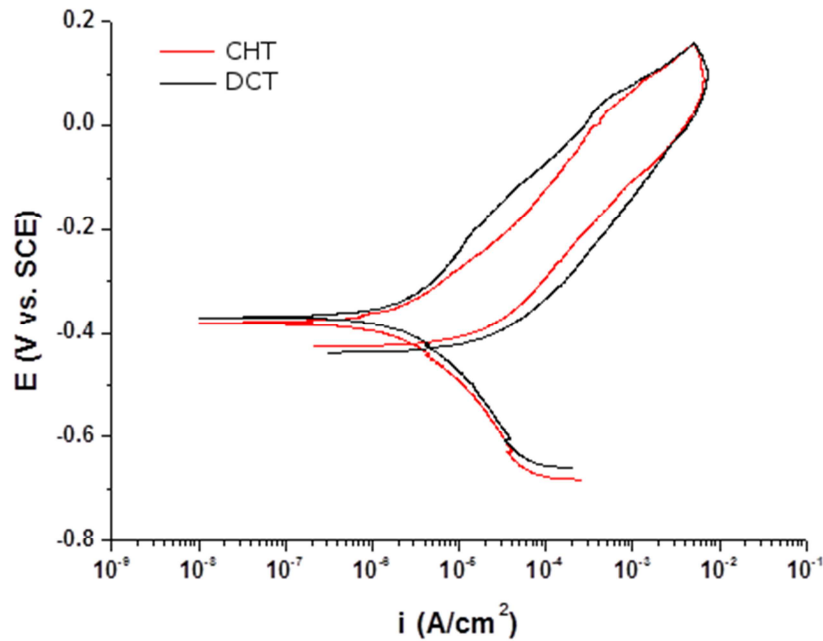


Figura 6.21. Barridos de polarización anódica cíclica para las muestras AISI 420 CHT y DCT en solución aireada 0,5 M NaCl.

Los resultados tanto de potencial de circuito abierto como de polarización cíclica permiten inferir que el tratamiento criogénico no modificó la resistencia a la corrosión del material. Wei et al. [147] reportó resultados similares para el mismo acero pero con un tratamiento térmico ligeramente diferente.

En los aceros inoxidable frecuentemente se presenta un fenómeno conocido como sensitización, especialmente en las zonas afectadas por el calor (ZAC) en las cercanías de uniones soldadas. Cuando los procedimientos de soldadura no son los adecuados, se produce una precipitación excesiva de carburos del tipo  $M_{23}C_6$  que reduce el contenido de cromo de la matriz alrededor de los carburos [188]. Cuando el contenido de cromo de la matriz cae por debajo de 12 % en peso, la resistencia a la corrosión disminuye rápidamente y el acero queda expuesto a la corrosión intergranular y por picado, particularmente por la acción de iones cloruro [189]. Dománková et al. [190] reportó una relación directa entre el tamaño de los precipitados y el grado de sensitización. En este sentido, los carburos más pequeños son menos propensos a depletar la matriz de cromo.

En el caso del acero AISI 420 tratado criogénicamente, se propone una hipótesis de competencia entre mecanismos. Por un lado la reducción de la fracción en volumen de carburos observada en los especímenes DCT (12 %vol vs 17%vol en los CHT) hace que la matriz tenga un mayor contenido de cromo, mientras que el incremento de la cantidad de carburos genera que hayan más zonas empobrecidas de cromo a nivel local, en los alrededores de los carburos [191]. La ausencia de diferencias significativas en los ensayos de corrosión permite inferir que estos dos mecanismos se compensan mutuamente. Por lo tanto la aplicación de los tratamientos de criogenia no altera de manera significativa la resistencia a la corrosión del acero AISI 420. Cabe destacar que al ser la resistencia a la corrosión una variable de selección para estos aceros, este resultado resulta importante desde el punto de vista de la aplicabilidad de los tratamientos criogénicos.

## **6.8 Discusión de las modificaciones microestructurales y en la dureza**

En relación a los parámetros de los tratamientos criogénicos, tales como la velocidad de enfriamiento, la temperatura de mantenimiento y el tiempo de permanencia a temperatura criogénica han sido estudiados en numerosos trabajos, estando la mayoría de ellos referidos al tratamiento de aceros de alta aleación para la fabricación de herramientas y matricería. En estos casos se utilizan comúnmente tiempos prolongados de permanencia a temperatura criogénica, de entre 24 a 48 horas y velocidades extremadamente lentas de enfriamiento, principalmente para prevenir la formación de fisuras [83,139]. Por dichas razones, Molinari et al. [118] sugiere velocidades de enfriamiento que no superen los 20 – 30 °C/h y tiempos de permanencia de alrededor de 35 h. En función de los resultados obtenidos en la primera etapa experimental (Figura 6.11), es evidente que las precauciones que deben aplicarse a los aceros de alta aleación son demasiado conservadoras para aceros con un menor contenido de aleantes como es el caso del AISI 420. La mayor ductilidad de este acero en comparación con los aceros para herramientas lo hace más resistente a la fisuración durante el enfriamiento [150], permitiendo la aplicación de velocidades de enfriamiento más elevadas sin comprometer la integridad mecánica de los especímenes. Asimismo, la reducción del

tiempo de permanencia en nitrógeno líquido mejora el atractivo de estos tratamientos desde un punto de vista industrial.

Con respecto a las modificaciones microestructurales, los difractogramas de Rayos X (Figura 6.4) muestran que no hay evidencias de cantidades significativas de austenita, tanto en los especímenes tratados convencionalmente como los sometidos al tratamiento criogénico. Este resultado es consistente con el hecho de que el acero AISI 420 es templeable al aire. El análisis de las curvas de transformación continua (TTT) para este acero muestran que hay un retraso de aproximadamente 15 minutos hasta la aparición de la nariz perlítica durante el enfriamiento [151]. Dado que en todos los casos se realizó temple en aceite, un bajo contenido de austenita retenida era esperable.

El ensanchamiento de los picos de difracción evidenciado por los especímenes tratados criogénicamente (Figura 6.5) puede atribuirse a un incremento del estado de deformaciones y de la densidad de dislocaciones, como fue reportado por Williamson et al. [192], Warren et al. [193] y Pešička [194]. Más recientemente, Xu et al. [195] realizó estudios utilizando una combinación de microdifracción por sincrotrón y DRX convencional sobre aceros para herramientas tratados criogénicamente. En dicho trabajo se concluyó que la martensita expuesta a temperaturas criogénicas tenía una mayor tetragonalidad y picos de difracción más anchos en comparación al grupo de control. Este fenómeno puede relacionarse directamente con distribuciones de tensiones inhomogéneas en el material, las cuales actúan como la fuerza impulsora para la precipitación de carburos más pequeños, como los que pueden observarse en la Figura 6.6b. Esta hipótesis también ha sido propuesta por Meng et al. [98,99] y por Collins y Dormer [100].

En estudios recientes realizados en aceros con alto contenido de carbono utilizando una combinación de técnicas avanzadas (Espectroscopía Mössbauer, TEM, DRX, estudios de fricción interna), Oppenkowski et al. [127] y Gavriljuk et al. [196,197] propusieron que la precipitación de carburos de pequeño tamaño se encuentra relacionada con la captura de átomos de carbono por las dislocaciones que se generan y se desplazan debido a la deformación plástica de la martensita durante el enfriamiento.

Esta hipótesis se basa en que en los aceros de alto carbono la transformación martensítica se produce durante el enfriamiento criogénico (finalizando a aproximadamente -150 °C), sin embargo en el AISI 420 este fenómeno no se produce debido a su alta templabilidad y bajo contenido de carbono (0,14 %wt). Esto queda evidenciado por la ausencia de picos de austenita en los difractogramas de Rayos X (Figura 6.4).

El incremento en la cantidad de carburos y la disminución de su tamaño observado en la Figura 6.8, como así también el refinamiento de su distribución de tamaños, ha sido reportado en numerosos trabajos, incluyendo a Das et al. [115,198], Bulancea et al. [105], Huang et al. [123] y Collins y Dormer [100]. Meng et al. [98,99] también reportaron una modificación en la distribución de los carburos, siendo más numerosos y con una dispersión más uniforme en la matriz martensítica. El tamaño promedio de carburo se encontraba comprendido entre 0,3 y 0,5  $\mu\text{m}$ , siendo un resultado similar al obtenido en el presente trabajo. Meng et al. [98] concluyó que el cambio en la distribución de los carburos fue responsable por el mejoramiento de la resistencia al desgaste del material, no así la transformación de trazas de austenita retenida. Como fue mencionado al principio de esta sección, el volumen de austenita retenida en el caso del acero AISI 420 se encuentra por debajo del límite de detección del difractómetro (>3%), lo que deja al cambio en la distribución de carburos como principal modificación microestructural producida por el tratamiento criogénico.

El incremento de dureza evidenciado por los especímenes tratados criogénicamente (Figura 6.11 y Figura 6.12) también se encuentra asociado a la modificación del tamaño y distribución de los carburos y la magnitud de la variación con respecto a las probetas tratadas convencionalmente se encuentra en valores similares a los reportados por la mayoría de las publicaciones anteriores [82,96,117,118,133].

En lo que respecta a los ensayos de nanoindentación, las Figura 6.13 y Figura 6.15 refuerzan la tendencia observada en los ensayos de dureza a nivel macroscópico, con una leve diferencia entre el valor medio de los especímenes criotratados con respecto a los tratados convencionalmente. La formación de lóbulos de deformación plástica (*pile-*

*up*) alrededor de la impronta dificultó particularmente la determinación del módulo elástico [162,165].

Sin embargo, resulta interesante analizar los resultados obtenidos en las mediciones de dureza con control de desplazamiento, realizados para minimizar la influencia del *pile-up*. El análisis de las curvas P vs d permitió apreciar una diferencia en el coeficiente de endurecimiento ( $m$ ) entre las probetas, siendo éste más elevado en los especímenes tratados convencionalmente (Figura 6.18). La modificación de dicho parámetro elastoplástico se relaciona con las dislocaciones tienen más dificultades para moverse a través de la microestructura [199,200]. Asimismo, Edelson y Baldwin [201] informaron que el aumento de la fracción en volumen de partículas dispersas reducía tanto la tensión a la fractura como el exponente de endurecimiento por trabajado mecánico.

## 6.9 Conclusiones parciales - Bloque I

La caracterización microestructural y de dureza de especímenes de acero AISI 420 con distintos tratamientos térmicos de criogenia permite elaborar las siguientes conclusiones:

- Los cambios microestructurales producidos por la aplicación de los tratamientos criogénicos modifican las propiedades mecánicas del acero inoxidable AISI 420. La magnitud de esos cambios está relacionada con la temperatura de enfriamiento criogénico, el tiempo de permanencia a temperatura criogénica y las velocidades de enfriamiento aplicadas.
- El enfriamiento a temperaturas criogénicas induce un estado de tensiones residuales más elevado en la martensita y una mayor tetragonalidad de la celda unitaria. Este fenómeno incrementa la inestabilidad termodinámica de la martensita y afecta el proceso de expulsión del exceso de carbono en solución sólida.
- Este incremento en la inestabilidad de la martensita genera la nucleación de carburos de menor tamaño, más finamente dispersos en la matriz y con una distribución de tamaños más homogénea en los especímenes tratados criogénicamente en comparación a los tratados de manera convencional.
- La distribución más homogénea de una mayor cantidad de carburos de menor tamaño de los especímenes tratados criogénicamente generó un incremento en su dureza con respecto a los tratados convencionalmente.
- La modificación de las propiedades mecánicas no involucró la transformación de austenita retenida, dado que su fracción en volumen no fue significativa tanto para las probetas tratadas criogénicamente como convencionalmente. Este fenómeno representa una contribución para la comprensión de los efectos metalúrgicos de los tratamientos criogénicos y refuerza la tendencia de aplicarlos en aceros de baja aleación e incluso en materiales no ferrosos.



- En lo referido a la resistencia a la corrosión, los cambios microestructurales generados por la aplicación de los tratamientos térmicos tienen efectos contrapuestos. Por un lado, la reducción del tamaño de los carburos y de su fracción en peso hace que la matriz metálica disponga de una mayor cantidad de cromo en solución para la formación de la capa de óxido pasivante. En cambio el incremento de la cantidad de partículas genera una mayor cantidad de regiones con una reducción local de cromo y por ende aumenta la susceptibilidad al picado del AISI 420. Los efectos producidos por estos tres mecanismos en competencia se neutralizan entre sí, dado que la resistencia a la corrosión no se ve modificada de manera significativa con respecto a las probetas tratadas convencionalmente.

# Bloque II – Desgaste

---

## 6.11 Resultados de ensayos *pin-on-disk*

Las mediciones de rugosidad tomadas antes de realizar cada ensayo de desgaste mostraron que la rugosidad promedio ( $R_a$ ) fue de  $0,077 \pm 0,003 \mu\text{m}$ , mientras que la altura máxima de perfil ( $R_p$ ) fue de  $0,290 \pm 0,034 \mu\text{m}$  y el valor de  $R_z$  fue de  $0,644 \pm 0,026 \mu\text{m}$ .

La dureza de los especímenes CHT fue de  $508 \pm 2 \text{HV}_{500}$ , mientras que la de los DCT fue de  $534 \pm 3 \text{HV}_{500}$ , lo que representa un 5% de incremento en la dureza en las muestras tratadas criogénicamente.

Para los ensayos realizados en petrolato, la tasa de desgaste en los especímenes DCT fue menor que para los CHT a todos los niveles de carga aplicada, siendo la diferencia de 39% a 5 N, 35% a 10 N, 35% a 15 N, 36% a 20 N y 39% a 25 N. La respuesta de ambos grupos fue similar, con un valor linealmente creciente de tasa de desgaste a medida que la carga normal era incrementada, como se puede apreciar en la Figura 6.22.

El valor del coeficiente de correlación ( $R^2$ ) fue de 0,96, lo que significa que la variación de la carga aplicada explica el 96% de la variación en la tasa de desgaste. Otro aspecto interesante es que la pendiente del ajuste lineal de los datos correspondientes a especímenes CHT fue  $\sim 37\%$  superior que la de los DCT ( $9,1 \times 10^{-16} \text{ m}^3/\text{Nm}$  vs.  $5,3 \times 10^{-16} \text{ m}^3/\text{Nm}$  respectivamente) y que esta diferencia fue estadísticamente significativa, con un p-valor asociado de 0,0001. El término independiente en ambos ajustes fue muy pequeño, siendo consistente con la ausencia de desgaste cuando la carga normal aplicada es cero.

El análisis de los residuos estudentizados versus los valores predichos mostró que todos los puntos se encontraban comprendidos en la banda [+2;-2] y que los residuos no parecían seguir ninguna distribución en particular. Estos resultados respaldan la hipótesis de una relación lineal entre volumen desgastado y carga aplicada.

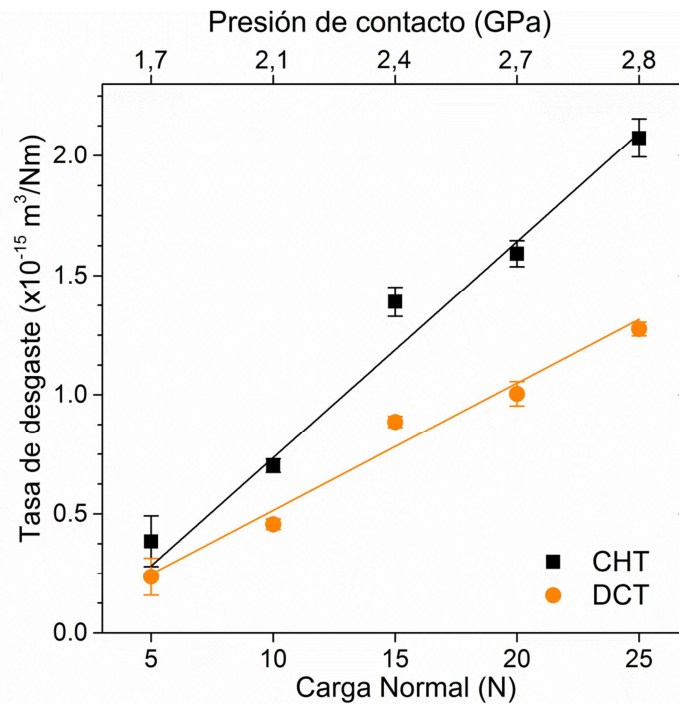


Figura 6.22. Tasa de desgaste en función de la presión de contacto aplicada.

El análisis de los resultados de desgaste para los ensayos realizados en atmósfera de argón permitió identificar un umbral por debajo del cual no se producía desgaste significativo. La hipótesis en este caso es que la presión de contacto efectiva se encuentra por debajo del límite de *shakedown* elástico del material, por lo que en ausencia de una atmósfera oxidante, la superficie permaneció sin daño apreciable. Esta condición pudo ser observada cuando la carga normal aplicada era menor a 10 N.

A partir de una carga de 10 N, la tasa de desgaste se incrementó fuertemente, siendo casi un orden de magnitud superior a la observada a la misma carga en los ensayos lubricados con petrolato ( $3,0 \times 10^{-14} \text{ m}^3/\text{Nm}$  vs.  $5,5 \times 10^{-15} \text{ m}^3/\text{Nm}$  respectivamente), mientras que a 15 N de carga, los especímenes CHT evidenciaron un marcado aumento, pasando de  $4,2 \times 10^{-14} \text{ m}^3/\text{Nm}$  a 10 N a  $3,2 \times 10^{-12} \text{ m}^3/\text{Nm}$  a 15 N. Comparativamente, el incremento en la tasa de desgaste de las probetas DCT fue menos pronunciado, pasando de  $2,6 \times 10^{-14} \text{ m}^3/\text{Nm}$  a 10 N a  $2,8 \times 10^{-13} \text{ m}^3/\text{Nm}$  a 15 N. Cabe destacar que las probetas DCT tuvieron una tasa de desgaste menor a las CHT para ambos niveles de carga. Estos resultados se presentan en la Figura 6.23, en la que el eje de abscisas se encuentra en escala logarítmica para poder observar ambos grupos de datos simultáneamente.

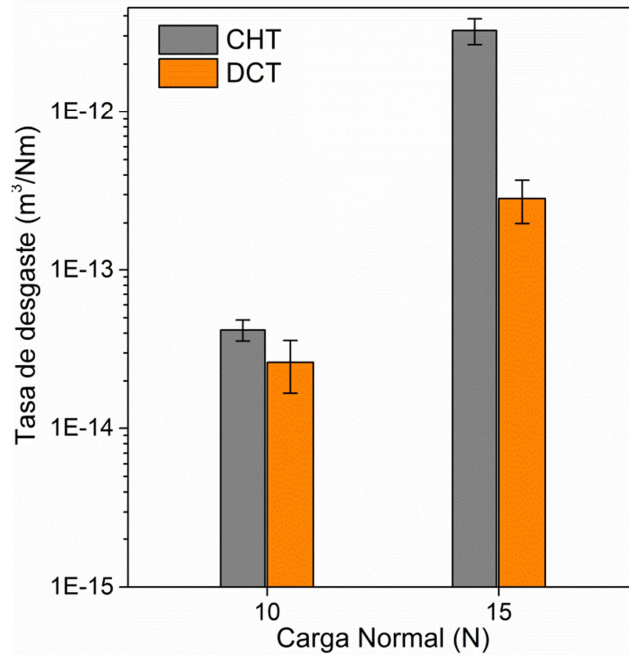


Figura 6.23. Tasa de desgaste de ensayos *pin-on-disk* realizados en atmósfera de argón.

La Figura 6.24 presenta los valores promedio de coeficiente de fricción para cada valor de carga aplicada en los ensayos lubricados con petrolato. Puede apreciarse que el COF de los especímenes DCT es ligeramente inferior a los CHT. El estudio de las superficies ensayadas muestra la formación de capas de óxidos (Figura 6.26), lo cual está relacionado con la disposición de los valores de COF. Puede apreciarse un valor mínimo para 15 N de carga aplicada, fenómeno que es discutido en el apartado de Discusión. Cabe destacar que los valores del COF son muy bajos, menores a 0,10 en todos los casos, debido a la película lubricante que se forma entre la bolilla y el disco.

Para los ensayos realizados en petrolato, el coeficiente  $h/\sigma$  se halló comprendido entre  $3,6 \times 10^{-5}$  y  $6,5 \times 10^{-5}$ , por lo tanto el régimen de lubricación es considerado como marginal, con una fuerte interacción entre las asperezas de las superficies. El valor mínimo de fricción observado a 15 N en ambos grupos de probetas está relacionado con la competencia entre las propiedades anti-fricción de las capas de óxido y el espesor máximo que pueden alcanzar dichas capas antes de desprenderse de la superficie.

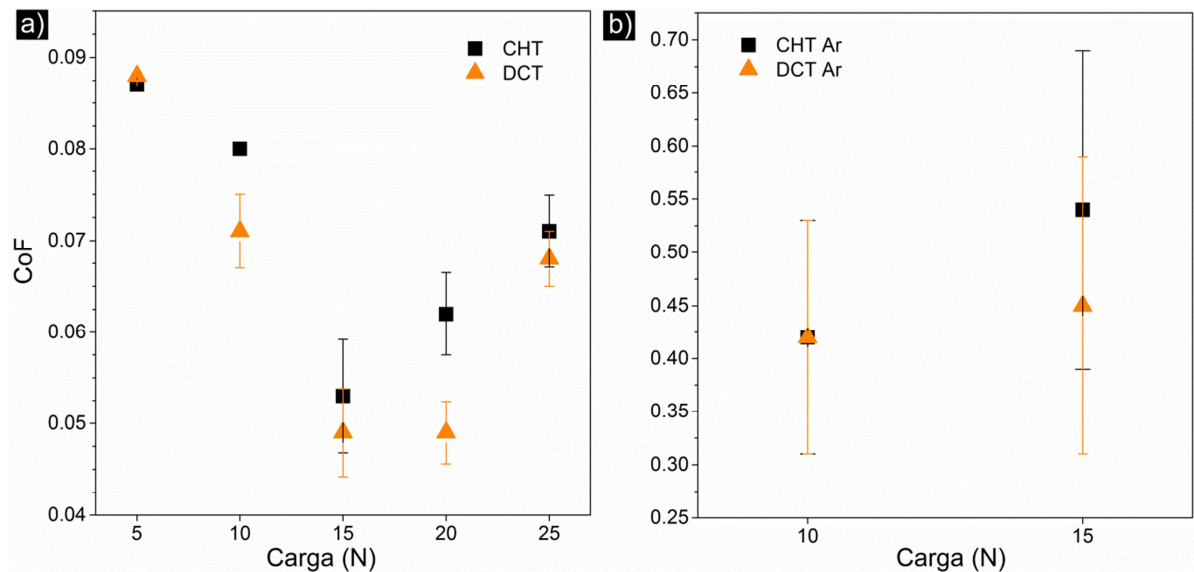


Figura 6.24. Valor de Coeficiente de Fricción (CoF) promedio para especímenes CHT y DCT a diferentes valores de carga aplicada. Ensayos realizados en a) petrolato y b) argón.

Con respecto a la evolución del coeficiente de fricción a lo largo del ensayo, la Figura 6.25a revela que luego de un breve periodo de *running-in*, el CoF se mantiene constante durante aproximadamente el 80% de la duración del ensayo. Sobre el final de los mismos, si bien el valor medio permanece constante, la dispersión de los valores se incrementa. Este comportamiento es asociado al crecimiento de capas de óxido y su posterior desprendimiento de la superficie, lo cual genera irregularidades en los valores de fricción. Puede observarse también que el CoF de la probeta DCT se mantiene por debajo del correspondiente al espécimen CHT durante todo ensayo.

La Figura 6.25b presenta la evolución del CoF en atmósfera de argón, donde puede apreciarse que después de una breve etapa inicial, caracterizada por un valor de CoF bajo ( $>0,1$ ), comienza a producirse daño superficial severo debido a la adhesión entre las superficies. Cabe destacar que el inicio de la etapa de daño severo ocurrió con posterioridad en los especímenes DCT en comparación a los CHT.

Una vez que el daño por adhesión severa tuvo comienzo, el CoF se mantuvo constante en valores comprendidos entre 0,45 y 0,60 hasta el final de los ensayos, con valores elevados de dispersión tanto para los especímenes CHT como para los DCT, siendo éste un comportamiento típico en condiciones de adhesión.

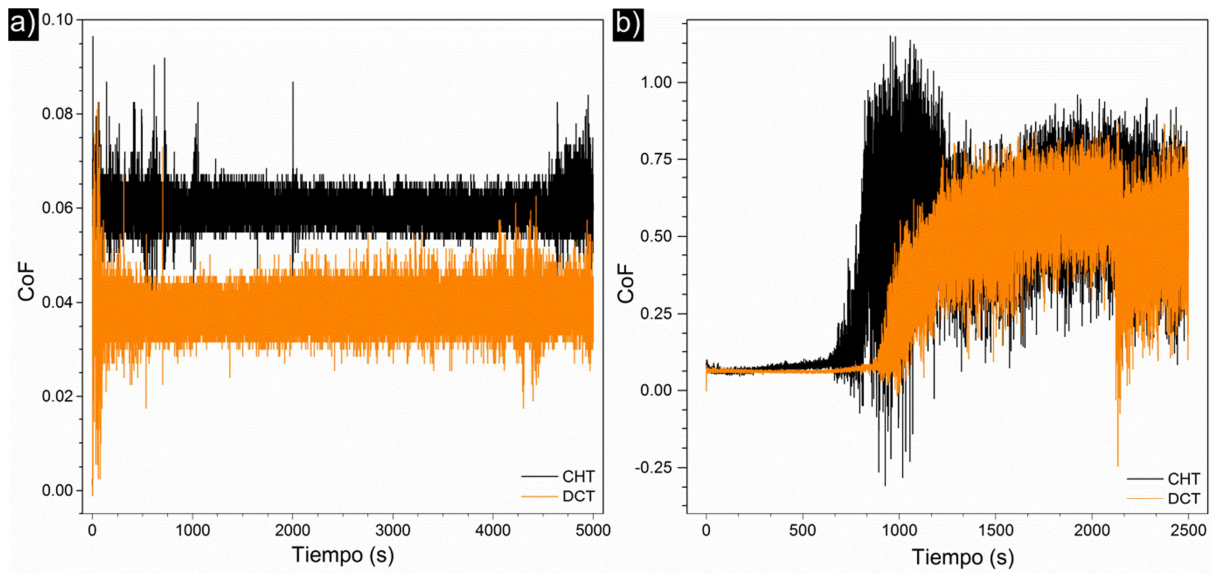


Figura 6.25. Evolución del CoF para especímenes CHT y DCT para ensayos a a) 20 N en petrolato y b) 15 N en argón.

## 6.12 Caracterización de las superficies de desgaste

Las superficies de desgaste fueron evaluadas utilizando microscopía óptica y electrónica de barrido. Las imágenes (Figura 6.26 a y b) muestran una apariencia similar tanto para los especímenes CHT como los DCT, donde puede observarse que las superficies quedaron cubiertas por una fina capa de óxido. Las probetas DCT evidenciaron capas más uniformes de óxido (Figura 6.26b) que fueron compactadas durante el deslizamiento, en contraste con las correspondientes a las probetas CHT, donde pueden apreciarse zonas sin cobertura y un aspecto general más irregular, lo cual es indicativo de un proceso de descascaramiento de los óxidos (*oxide spallation*).



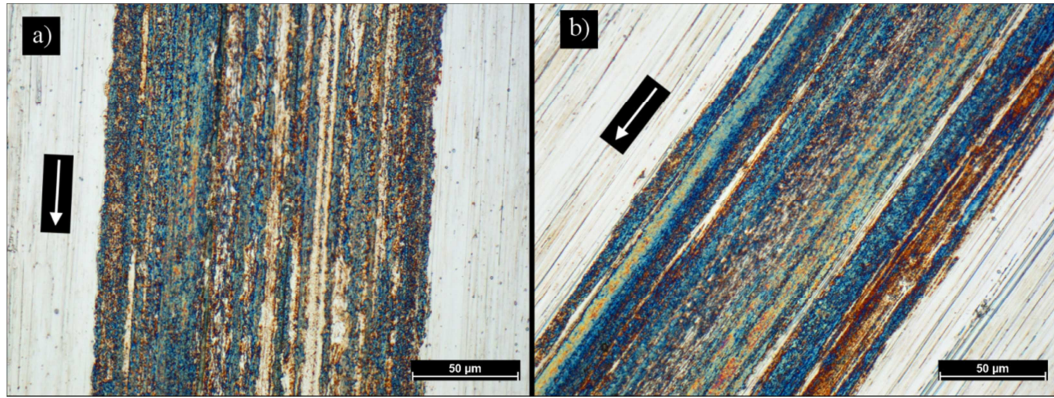


Figura 6.26. Imágenes de microscopía óptica de escaras de desgaste de a) espécimen CHT y b) espécimen DCT. La carga normal aplicada fue de 25 N. Las flechas indican la dirección de deslizamiento.

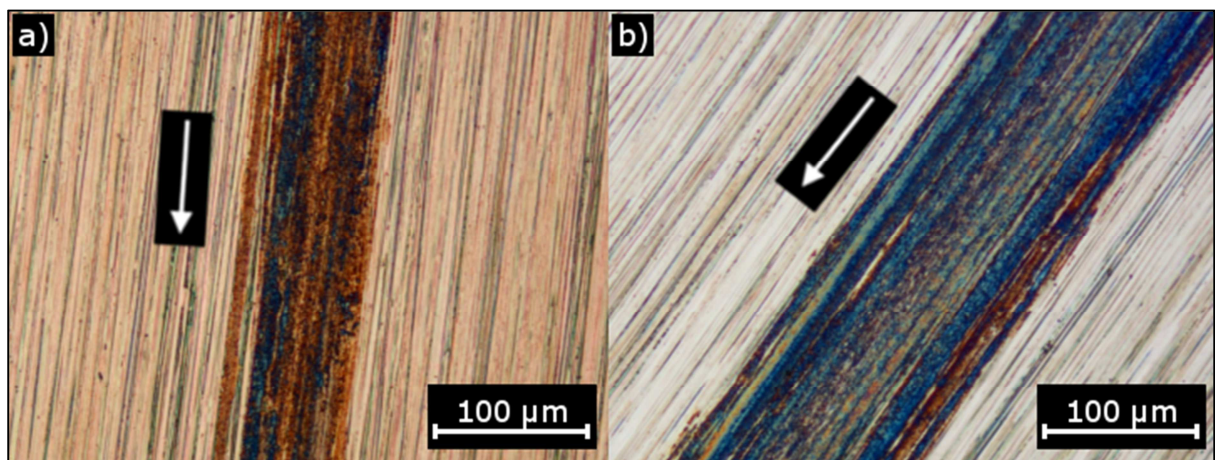


Figura 6.27. Micrografía a de escaras de desgaste en espécimen CHT a) 15 N y b) 25 N. Las flechas indican la dirección de deslizamiento.

El efecto del incremento de carga aplicada se presenta en la Figura 6.27, donde puede apreciarse un ensanchamiento de la marca de desgaste, así como también un cambio en la coloración de los óxidos. Este fenómeno está relacionado con la temperatura de contacto. Para los valores más altos de carga aplicada se pudo observar (Figura 6.28) adhesión leve entre la bolilla y el disco y transferencia de material a la contraparte para los ensayos realizados en petrolato.

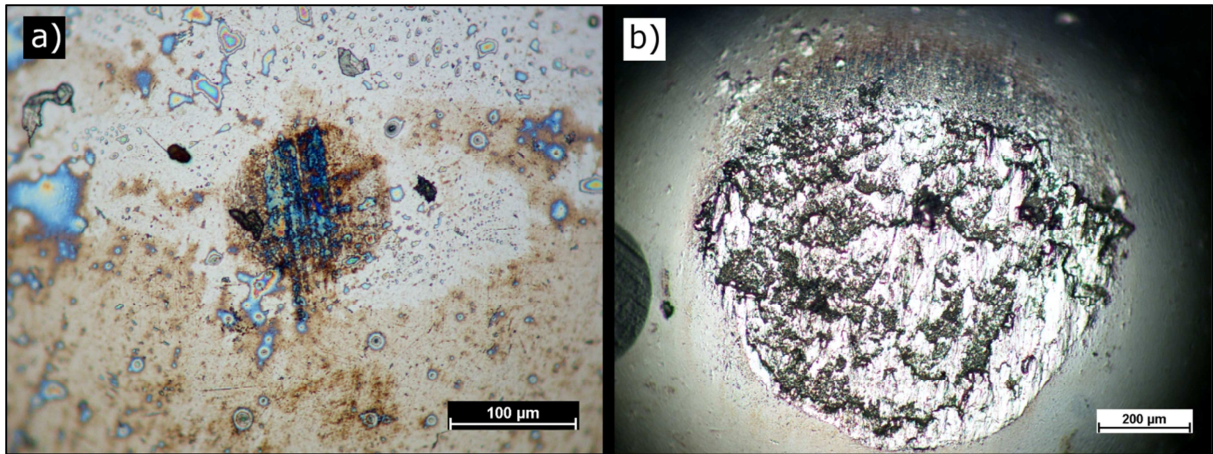


Figura 6.28. Micrografías de la bolilla de WC después de ensayar a) un espécimen DCT a 20 N de carga aplicada y b) en argón con 15 N de carga.

En el caso de los ensayos realizados en atmósfera de argón, puede observarse en la Figura 6.29 el daño por adhesión severa, con una importante cantidad de deformación plástica en la superficie y la presencia de partículas de desgaste planas y lenticulares en las inmediaciones de la escara de desgaste. Cabe destacar que la superficie es de aspecto metálico y brillante, sin señales de oxidación. La misma morfología fue observada en las probetas DCT, pero con menores niveles de daño superficial. La Figura 6.28b muestra la adhesión severa que se produjo en los ensayos realizados en argón entre los discos y la bolilla de carburo de tungsteno. En este caso también puede apreciarse el aspecto metálico de la capa transferida.

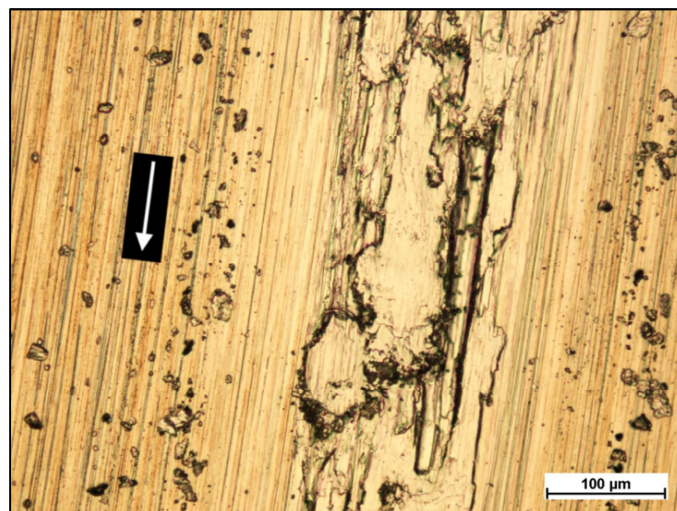


Figura 6.29. Imagen de microscopía óptica de probeta CHT ensayada en atmósfera de argón con 10 N de carga normal. La flecha indica la dirección de deslizamiento.



Las imágenes de microscopía electrónica revelaron la formación de cintas (*slivers*) en la escara de desgaste durante los ensayos realizados en petrolato, señaladas por las flechas verdes en la Figura 6.30. Estas estructuras son características de los procesos de ratcheting, lo cual es esperable bajo una condición de deslizamiento unidireccional. Estas cintas crecen por deformación plástica hasta alcanzar un tamaño crítico, donde se desprenden y forman partículas de desgaste laminares. Puede observarse que la cantidad y el tamaño de las cintas es menor en el espécimen DCT (Figura 6.30b). Asimismo, la superficie de desgaste es más uniforme en comparación con la del CHT.

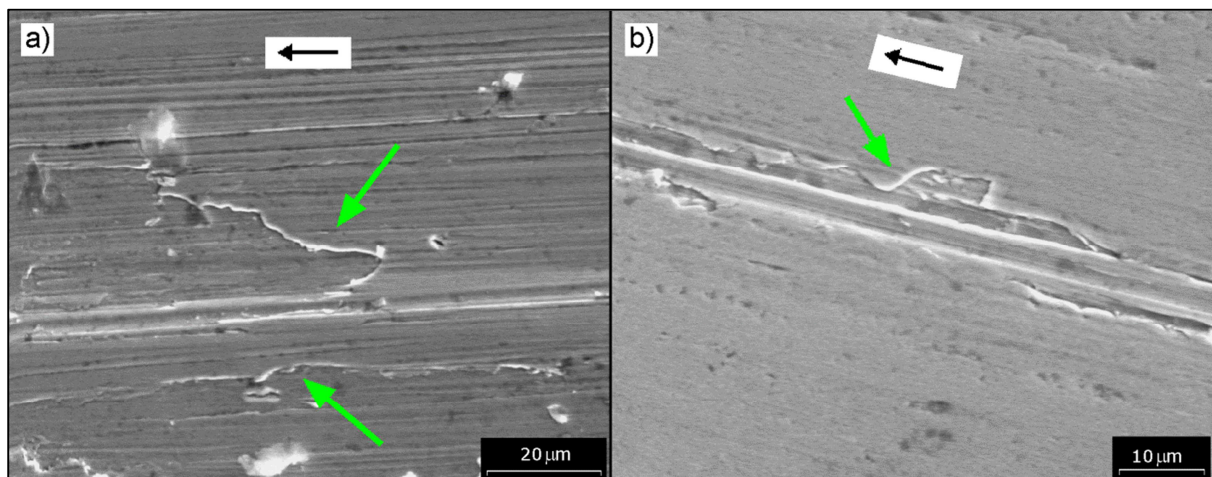


Figura 6.30. Imagen SEM de escara de desgaste de a) espécimen; b) espécimen DCT. La carga aplicada fue de 20 N en ambos casos. Las flechas indican la dirección de deslizamiento.

La Figura 6.31 muestra el daño subsuperficial en la escara de desgaste de un espécimen CHT ensayado a 25 N. Puede notarse la distorsión de la estructura martensítica a lo largo de la dirección de deslizamiento, mostrando un alto grado de deformación plástica. También pueden observarse carburos tanto separados como en aglomeraciones, que también fueron desplazados por la deformación plástica. La capa blanca superficial se corresponde con la capa de óxido que se forma sobre la superficie. En la región encuadrada puede verse una fisura en formación por debajo de la superficie, siendo consistente con la hipótesis de daño por *ratcheting* mencionado anteriormente.

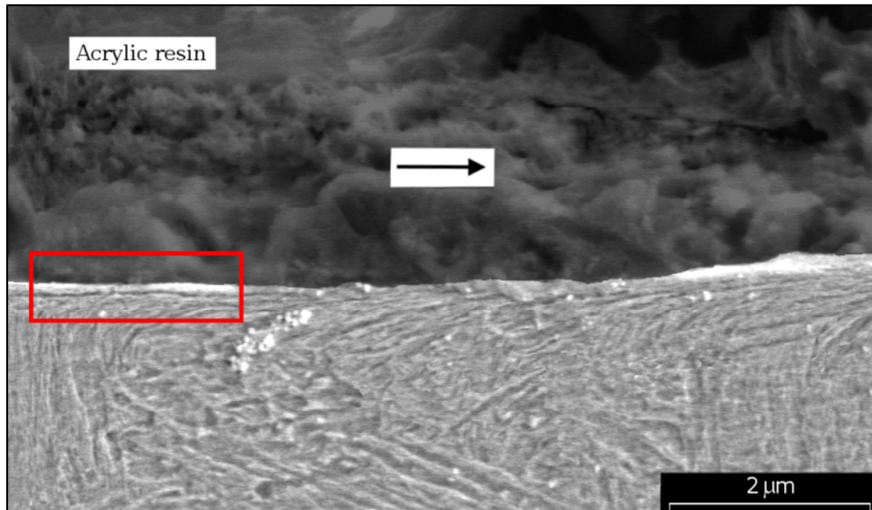


Figura 6.31. Imagen SEM de la sección transversal de un espécimen CHT ensayado con 25 N de carga aplicada. El recuadro señala la formación de una fisura subsuperficial. La flecha indica la dirección de deslizamiento.

Las partículas de desgaste obtenidas por filtración del petrolato luego de los ensayos fueron principalmente metálicas de tipo laminar, así como también se encontraron partículas de óxido de entre 1 y 20  $\mu\text{m}$  de tamaño. Dichas partículas mostraban coloraciones azules, anaranjadas y pardas, en consistencia con las imágenes de las superficies de desgaste (Figura 6.26 y Figura 6.27). En la Figura 6.32 pueden apreciarse dos morfologías diferentes de partículas metálicas, un grupo es de tipo hojuela laminar, con una relación de aspecto de aproximadamente 2:1 a lo largo de la dirección de deslizamiento, mientras que el otro grupo está formado por partículas muy largas, finas y curvadas que se corresponden al desprendimiento de cintas de gran tamaño como las mostradas en una etapa incipiente en la Figura 6.30.

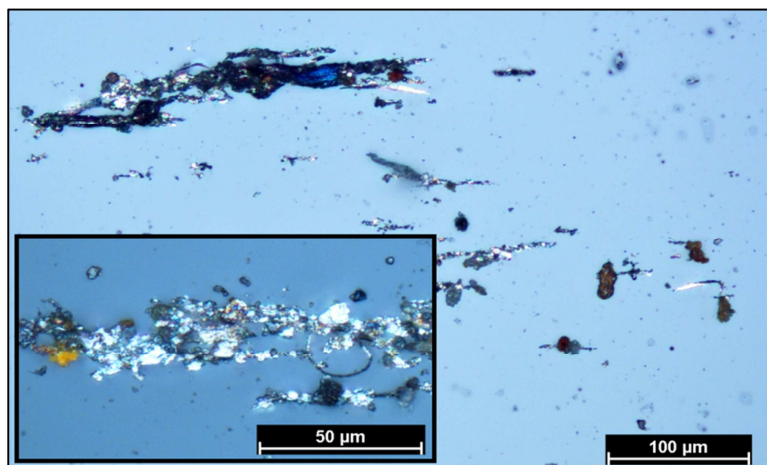


Figura 6.32. Microscopía óptica de partículas de desgaste recolectadas luego de ensayar un espécimen CHT a 25 N.

### 6.13 Ensayos de *nanoscratch*

Los resultados de los ensayos de *nanoscratch* se presentan en la Figura 6.33 donde se puede apreciar que los especímenes criotratados tuvieron un menor desgaste y una menor dispersión que los tratados convencionalmente. Los valores de recuperación elástica presentados en la Figura 6.19, con valores superiores al 80% para ambos grupos de probetas indican que el desgaste medido en los ensayos de *nanoscratch* corresponde a material efectivamente removido de la superficie y no a un desplazamiento plástico del mismo. Cabe destacar que no hubo desgaste apreciable tanto a 100 como a 10  $\mu\text{N}$  de carga normal aplicada. Dado que la punta cónica tiene 5  $\mu\text{m}$  de diámetro, la presión de contacto puede haber estado por debajo del límite de *shakedown* elástico, por lo que el pasaje de la punta solamente deformó elásticamente la superficie, sin generar pérdida ni desplazamiento permanente de material.

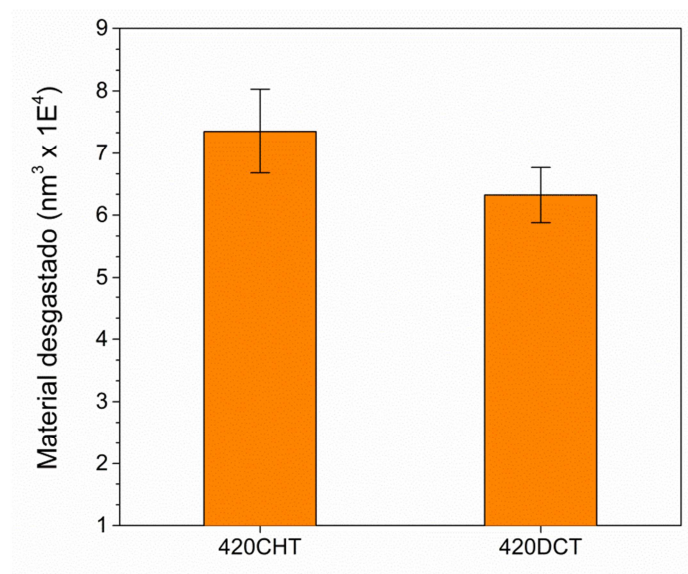


Figura 6.33. Volumen desgastado en ensayo de *nanoscratch*. Punta cónica  $\phi 5 \mu\text{m}$ , carga aplicada 1000  $\mu\text{N}$ .

La Figura 6.34 muestra la evolución del COF entre el primer ciclo y el último del ensayo de *nanoscratch* [172], en la cual no se aprecian diferencias significativas entre los especímenes de AISI 420. En el caso del COF, la dispersión de los valores también es menor para los especímenes DCT en comparación a los CHT.

La disminución del COF entre el primer y el último ciclo se debe a la modificación de la rugosidad debido al deslizamiento de la punta de diamante [202]. A escala nanométrica, la fricción depende fuertemente de las irregularidades de la superficie. La fricción total viene determinada por una componente adhesiva y otra abrasiva.

La componente adhesiva gobierna el proceso cuando las cargas son bajas y la deformación de la superficie no es significativa, pero una vez que la carga aplicada comienza a generar deformación, la componente correspondiente a la abrasión domina el proceso de fricción [203].

La componente abrasiva depende de la geometría del penetrador como así también del grado de recuperación elástica del material [204]. En este sentido, la componente abrasiva es función de la carga normal aplicada, por lo que debe tomarse la precaución de comparar los valores de fricción para las mismas cargas. Este efecto se vuelve más notorio cuando las cargas aplicadas son muy bajas [203], donde el comportamiento suele ser bi-linear.

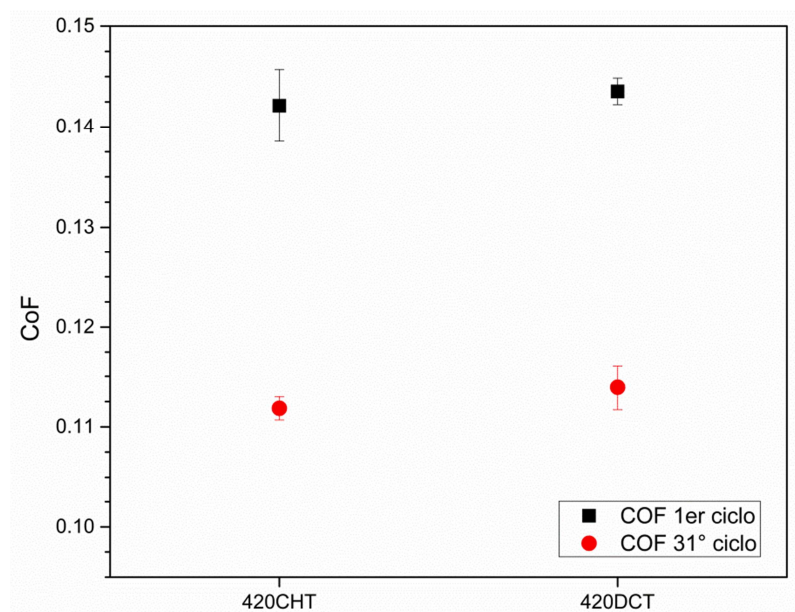


Figura 6.34. Evolución del COF entre la primera y la última pasada del ensayo de nanoscratch.

## 6.14 Discusión de los resultados de desgaste

### 6.14.1 Sobre los efectos de los tratamientos criogénicos en la resistencia al desgaste

La revisión de la bibliografía abierta permite identificar tres grupos de resultados relacionados con la mejora en la resistencia al desgaste asociada a la aplicación de tratamientos de criogenia, a saber; sin mejora significativa (porcentajes de mejora < 5%); mejoras moderadas (entre un 20 y un 50% de mejora) y mejoramiento extremo de la resistencia al desgaste (más del 100% de mejora). Para comprender este amplio rango de resultados, debe considerarse que cada tribosistema tiene características únicas y que además cada aleación tiene una respuesta particular a los tratamientos criogénicos. Las rutas de procesamiento de los materiales, los tribopares utilizados, las velocidades y distancias de deslizamiento, cargas aplicadas y configuraciones de contacto influyen en los resultados obtenidos. Esta complejidad es en parte responsable por la falta de confianza que muchos investigadores y tecnólogos han tenido sobre la eficacia de los tratamientos criogénicos, ya que en la literatura abundan los reportes de resultados positivos, mientras que una fracción de la comunidad científica ha reportado resultados nulos o incluso negativos.

Sin embargo, las investigaciones realizadas en las últimas tres décadas han servido para identificar los mecanismos responsables por la modificación de la resistencia al desgaste, principalmente de aleaciones ferrosas, debido a la aplicación de tratamientos de criogenia. Los dos mecanismos principales son la transformación de austenita retenida y el refinamiento de carburos secundarios. Tradicionalmente la literatura se ha concentrado en los aceros de alta aleación, tales como los aceros para herramientas o para rodamientos, los cuales pueden presentar contenidos de austenita retenida tan altos como 27 %vol [95].

Con respecto a la transformación de austenita retenida, Das et al. [114,136] reportó mejoras de entre un 21 y un 260% luego de ensayar un acero para matricería AISI D2 tratado criogénicamente. La conclusión principal de esos artículos fue que los tratamientos sub-cero transforman la austenita retenida, y por lo tanto controlan la formación de la capa blanca y su delaminación. En dichos trabajos, el volumen de

austenita retenida estuvo comprendido entre 5 a 10% en los especímenes CHT. Bensely et al. [94] reportó un incremento promedio de 370% en la resistencia al desgaste de un acero carburizado tratado criogénicamente, atribuyéndole este resultado a la “*conversión total de enormes cantidades de austenita retenida en martensita*” luego del tratamiento criogénico. Leskovšek et al. [95] reportó reducciones en el desgaste en un rango de entre 15 a 55% en especímenes de acero rápido tratados criogénicamente, relacionando este fenómeno con la eliminación de la austenita retenida (27 %vol) presente en las probetas CHT.

De acuerdo a lo presentado en la Figura 6.4, la proporción de austenita retenida por el acero AISI 420 no es significativa, siendo menor al límite de detección del difractor (>3 %vol). Asimismo, las probetas tratadas criogénicamente tuvieron carburos más pequeños y finamente distribuidos que las tratadas convencionalmente (Figura 6.8), por lo tanto la modificación de las propiedades mecánicas (aumento de dureza y de la resistencia al desgaste) puede ser atribuida a dicho refinamiento de los carburos.

Estos resultados son respaldados por los obtenidos por Meng et al. [99] quienes también se concentraron en el efecto de los carburos sobre la resistencia al desgaste. Los resultados que obtuvieron en ensayos tribológicos mostraron mejoras en la resistencia al desgaste comprendidas entre un 100 y un 600% entre las muestras sometidas a tratamientos de criogenia y las tratadas convencionalmente. Este marcado incremento en la resistencia al desgaste fue atribuido a la precipitación de carburos más pequeños en los especímenes DCT. Si bien el acero utilizado en dichos experimentos fue un acero para herramientas con alto contenido de carbono, cromo y vanadio, el volumen de austenita retenida fue reportado en tan sólo un 6%.

Meng et al. [98] y Huang et al. [123] también consideraron el refinamiento de los carburos como un elemento clave para aumentar la resistencia al desgaste. En esos trabajos, una combinación de técnicas de DRX, SEM y TEM fue utilizada para caracterizar la población de carburos. Ambos grupos de investigadores informaron de una reducción en el tamaño de los carburos en las probetas criotratadas. Sin embargo, Meng et al. reportaron que la fracción en volumen de carburos había disminuido, mientras que Huang et al. informaron el efecto opuesto. En el presente caso, la fracción



en volumen de carburos pasó de 17 %vol para las probetas CHT a 12 %vol para las tratadas criogénicamente.

#### **6.14.2 Sobre los mecanismos operativos de desgaste en ensayos lubricados**

A partir de los resultados presentados en las secciones anteriores, puede identificarse el desarrollo de una combinación de desgaste delaminativo y oxidativo leve durante los ensayos realizados en baño de petrolato. Entre las partículas de desgaste recolectadas luego de los ensayos (Figura 6.32) se pudieron encontrar partículas planas lenticulares, así como cintas largas y delgadas. La presencia de este tipo de partículas es consistente con el daño superficial observado en la Figura 6.30. En las imágenes de microscopía óptica (Figura 6.26 y Figura 6.27) pueden apreciarse capas de óxidos, lo que se corresponde con las partículas pardas y anaranjadas encontradas en las partículas de desgaste (Figura 6.32).

Con respecto al daño subsuperficial, Suh [33,35,205] estudió en profundidad el daño delaminativo. Él propuso que el deslizamiento de un penetrador duro sobre una superficie más blanda induce tensiones de corte y deformación plástica debajo de la superficie. Este proceso de acumulación promueve la nucleación y crecimiento de fisuras sub-superficiales – como puede apreciarse en la Figura 6.31- y cuando la fisura alcanza un tamaño crítico, se genera una partícula de tipo laminar. Este tipo de partículas pudo ser observado también en la Figura 6.32.

La influencia de las interfaces entre las partículas de segunda fase y la matriz también debe ser tenida en cuenta. En este sentido, Suh [33] hipotetizó sobre su efecto en la nucleación de fisuras y reconoció que este tipo de partículas actúan como concentradores de tensiones. Como consecuencia, las fisuras pueden formarse a menores niveles de tensión en las cercanías de las partículas de segunda fase.

Resulta importante resaltar que la influencia de los diferentes tipos de carburos en el comportamiento tribológico no ha sido comprendida en profundidad hasta el momento. Sin embargo, se están logrando avances interesantes en el campo de la fatiga por rodadura de contacto (FRC), donde se ha demostrado que la morfología de los carburos

y su distribución en tamaño y ubicación tienen un marcado efecto sobre la resistencia a la FRC y la ocurrencia de *ratcheting*.

En este campo, se destacan los estudios de Pandkar et al. [37] y Bhattacharyya et al. [36] relacionados con el comportamiento de aceros para rodamientos sometidos a condiciones de fatiga por rodadura de contacto (FCR). En dichos artículos, se remarca la importancia de los carburos en el control del nivel de daño y la velocidad de desarrollo del *ratcheting*. Esto se debe a que los carburos actúan como concentradores de tensiones, generando ciclos de tensiones con valores medios distintos a cero, lo que promueve la acumulación de deformación plástica. Pandkar y sus colaboradores estudiaron este efecto utilizando análisis de elementos finitos, mientras que Bhattacharyya et al. llevaron a cabo ensayos acelerados de FRC utilizando la configuración de bolas sobre varilla. Ambos grupos concluyeron que las heterogeneidades en la microestructura –tales como los carburos- generan una concentración de tensiones a su alrededor, promoviendo el desarrollo de *ratcheting* localizado. Por lo tanto, la morfología de los carburos modula tanto la dureza como la tasa de acumulación de deformación plástica.

Estos resultados pueden ser relacionados con los obtenidos por Kapoor, Johnson y colaboradores [38,40,206] en referencia al desarrollo de *ratcheting* bajo condiciones de deslizamiento unidireccional. En dicha serie de artículos, se concluyó que el deslizamiento continuo en una sola dirección en condiciones en las cuales se supera el límite de *shakedown* elástico del material genera la acumulación de deformación plástica y por lo tanto, se incrementa el desgaste.

Por ende, propongo que la reducción del tamaño de los carburos debido al tratamiento criogénico disminuye la concentración de tensiones en sus alrededores, generando un menor nivel de deformación plástica localizada. Como la tensión es la misma para cada nivel de carga utilizado en los ensayos de desgaste, la acumulación de dislocaciones alrededor de los carburos será menor en los especímenes criotratados.

La acumulación de dislocaciones conforma la etapa de nucleación de fisuras sub-superficiales, por lo que el menor grado de acumulación en los especímenes DCT genera



una disminución del desgaste delaminativo. La proposición de este mecanismo podría también explicar en parte por qué la mejora en desgaste supera tan ampliamente al incremento de dureza, tanto en el presente caso como en los reportados en la mayoría de los trabajos publicados en la literatura abierta.

El concepto de límite de *shakedown* también fue abordado por Xie et al. [207] quienes reportaron que un incremento en la dureza de la superficie más blanda eleva el límite de *shakedown* plástico de la misma y por lo tanto genera una reducción tanto de la fricción como del desgaste. El menor valor de CoF observado en las probetas DCT (Figura 6.24 y Figura 6.25) y el mayor valor de dureza, de un 5% con respecto a las probetas CHT, pueden relacionarse con este fenómeno.

El comportamiento a la fricción también se ve afectado por la formación de capas de óxidos, en base a los resultados obtenidos propongo que existe una competencia entre el efecto de reducción de la fricción debido a la formación de capas de óxido y su desprendimiento de la superficie. La Figura 6.24 muestra que el valor de CoF alcanza un mínimo a 15 N de carga normal, tanto para las probetas CHT como para las DCT. Este comportamiento se condice con el descrito por Blau [52 p. 186] de fricción dominada por las capas de óxido. A cargas menores a 15 N, el espesor y la cobertura de las capas de óxido es insuficiente y el valor del CoF se incrementa debido a la adhesión entre las superficies. A cargas mayores de 15 N, aumenta la velocidad de crecimiento, pero también la de desprendimiento de las capas de óxido. Esto expone continuamente nuevas zonas de superficie metálica lo que incrementa el valor de CoF por adhesión. Este comportamiento es similar al modelo de desgaste oxidativo leve propuesto por Stott [44,208].

Puede observarse en la Figura 6.25a que luego de un periodo estable la variabilidad del coeficiente de fricción se incrementa sobre el final del ensayo. Esto es una consecuencia de que las capas de óxido alcanzan un espesor crítico y se desprenden de la superficie. Este proceso de desprendimiento continuo, conocido como *spallation*, genera cambios bruscos en la fuerza de fricción. Tanto el desprendimiento de partículas como la delaminación inducida por *ratcheting* (Figura 6.31) contribuyen al incremento de la fuerza de fricción al entrar a la etapa final de los ensayos.

Los resultados obtenidos permiten inferir que los especímenes tratados criogénicamente desarrollaron capas de óxido más densas y compactas (Figura 6.26b) con una mayor resistencia mecánica y adhesión al sustrato, lo que contribuyó a una reducción del desprendimiento de los óxidos. Este fenómeno se combina con la disminución de la concentración de tensiones en los alrededores de los carburos de menor tamaño lo que genera el incremento en la resistencia al desgaste observado en los especímenes DCT ensayados en petrolato.

### 6.14.3 Sobre los mecanismos de desgaste operativos en ensayos en atmósfera de argón

En los ensayos realizados en argón pudo observarse una combinación de desgaste adhesivo severo y delaminativo. La ausencia tanto de lubricante como de capas de óxido contribuyó para que los valores de coeficiente de fricción sean elevados (Figura 6.24b). Este comportamiento, caracterizado por valores de CoF entre 0,4 a 0,6, con picos cercanos a 0,9 (Figura 6.25b) es similar al reportado por Smith et al. [209] al estudiar el desgaste de un acero inoxidable AISI 316 en atmósfera de argón. El daño superficial observado en dicho trabajo es similar al generado en los ensayos de este presente trabajo, con signos de adhesión severa entre las superficies como puede apreciarse en la Figura 6.29. El incremento del CoF al ensayar aleaciones de bronce en argón, en comparación con los ensayos realizados en aire también fue reportado por Singh et al. [210], por lo que se remarca la influencia que tiene el desarrollo de capas de óxido sobre la influencia en el comportamiento a fricción.

El desgaste delaminativo se desarrolló de manera similar al descrito anteriormente para los ensayos lubricados, pero con niveles más elevados de daño y de desgaste. Esto se debe a que valores más altos de fricción están asociados a tensiones de tracción más elevadas sobre la superficie y por lo tanto, de deformación sub-superficial. En el caso de los ensayos realizados en atmósfera de argón, el *ratcheting* se produjo más rápidamente que en los ensayos lubricados, lo cual puede ser inferido a partir de los registros de CoF presentados en la Figura 6.25b y la topografía de las escaras de desgaste (Figura 6.29).

El mayor porcentaje de mejora en la resistencia al desgaste que presentaron las probetas DCT ensayadas en argón (90%) en comparación al correspondiente a los ensayos lubricados (35%) se debe a que la influencia de las capas de óxidos fue eliminada en los ensayos en argón. Por lo tanto al encontrarse operativos los mecanismos de *ratcheting* y desgaste adhesivo severo, la reducción del tamaño de los carburos debido al tratamiento criogénico tiene un efecto más potente sobre la reducción de la tasa de desgaste.

Un resumen de los resultados obtenidos en las distintas etapas de los ensayos de desgaste es presentado en la Tabla 7.

Tabla 7. Resumen de resultados de desgaste.

<b>Tratamiento</b>	<b>Ambiente de ensayo</b>	<b>Reducción promedio de tasa de desgaste</b>	<b>CoF promedio</b>	<b>Mecanismo de desgaste</b>
CHT	Petrolato	--	0,06 – 0,09	Delaminativo + desgaste oxidativo leve
DCT	Petrolato	~35 %	0,03 – 0,09	Delaminativo + desgaste oxidativo leve
CHT	Argón	--	0,43 – 0,55	Desgaste adhesivo y delaminativo severos
DCT	Argón	~90%	0,43 – 0,55	Desgaste adhesivo y delaminativo severos

## 6.15 Conclusiones parciales - Bloque II

A partir de los resultados obtenidos en el estudio del comportamiento tribológico del acero inoxidable martensítico AISI 420 puede concluirse lo siguiente:

- El refinamiento del tamaño de los carburos y de su distribución espacial generado por la aplicación de los tratamientos criogénicos fue lo suficientemente potente como para mejorar de manera significativa la resistencia al desgaste de un acero inoxidable AISI 420 de bajo carbono.
- La reducción del tamaño de carburos disminuye el efecto de concentración de tensiones en sus alrededores, reduciendo la acumulación de deformación plástica localizada. Este fenómeno reduce la formación de fisuras sub-superficiales y la subsecuente generación de partículas de desgaste.
- La formación de capas de óxido reduce el daño por delaminación al contribuir a la reducción de la fuerza de fricción. En condiciones de deslizamiento en atmósfera inerte y sin lubricación, las condiciones de contacto promueven el desgaste delaminativo severo.

# Bloque III – Comportamiento a la fractura

## 6.16 Tenacidad al impacto

En relación a los ensayos Charpy, los resultados de energía absorbida durante el impacto fueron analizados mediante análisis de la varianza y comparación de medias de Fisher. Los especímenes DCT-2C mostraron un incremento en la energía absorbida de ~10% con respecto a los CHT, como puede verse en la Figura 6.35. El resto de los tratamientos no modificó significativamente la energía absorbida del caso base. En este caso, debido a las numerosas fuentes de variabilidad que tiene esta técnica experimental (cantidad reducida de especímenes, preparación y geometría de las probetas, procedimiento experimental) la potencia del test de varianzas fue relativamente baja, con un p-valor de aproximadamente 0,1. Los resultados de estos ensayos, con conjunto con las mediciones de dureza, permitieron seleccionar al tratamiento DCT-2C para la realización de los ensayos tribológicos y de tenacidad a la fractura.

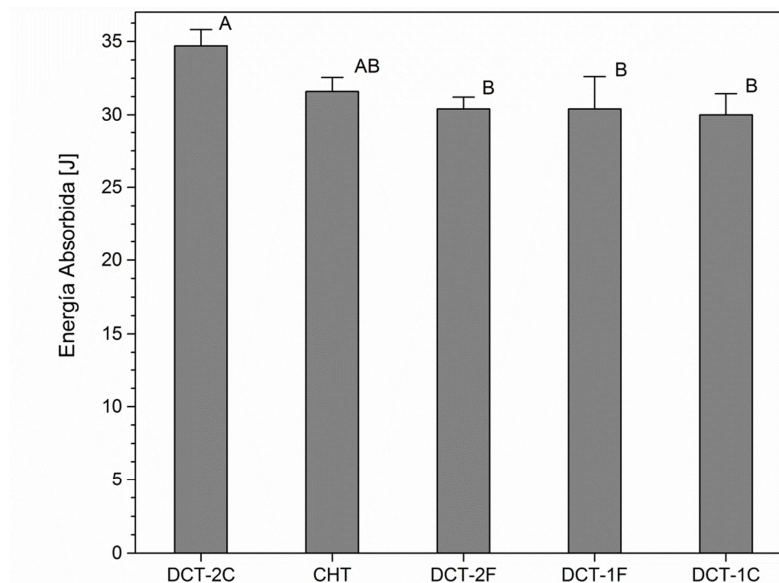


Figura 6.35. Energía absorbida durante el ensayo Charpy.

El análisis fractográfico mediante microscopía SEM reveló la presencia de *dimples* en la región cercana a la punta de la entalla, con carburos en el fondo de los mismos (Figura 6.36). Estas estructuras apoyan la hipótesis de un micromecanismo de iniciación de fractura dúctil por coalescencia de microcavidades y posterior propagación por clivaje.

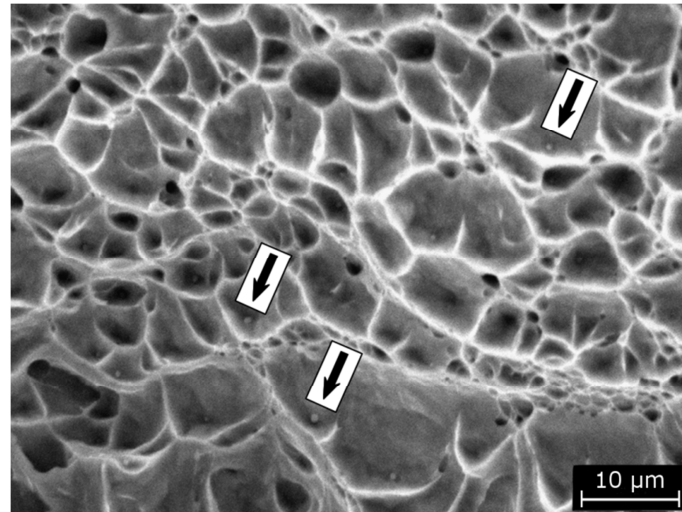


Figura 6.36. Fractografía SEM de espécimen DCT-2C fracturado luego de un ensayo Charpy. Las flechas indican la presencia de carburos en el fondo de *dimples*.

### 6.17 Tenacidad a la fractura

La fractura fue frágil para ambos tratamientos, produciéndose a bajos niveles de carga y sin crecimiento estable de la fisura (Figura 6.37). Cabe destacar que todos los especímenes mostraron un comportamiento lineal hasta fracturarse súbitamente, demostrado por el alto valor del coeficiente de regresión ( $R^2$ ) superior a 0,999 para todos los especímenes. Asimismo, no se detectaron eventos de tipo *pop-in* durante ningún ensayo.

Debido al carácter súbito de la fractura final, la carga máxima equivale a la carga última del ensayo ( $P_{\max} = P_Q$ ), de acuerdo al procedimiento de determinación estipulado por la norma ASTM E 399, siendo esta carga la considerada para el cálculo del valor provisorio de tenacidad a la fractura ( $K_Q$ ). A partir de los diagramas Carga vs  $D_{LL}$  no pudo apreciarse un crecimiento estable de la fisura.

La Figura 6.37 fue obtenida durante el ensayo de una probeta DCT y es característica de un material frágil, en la cual no puede apreciarse crecimiento estable de fisura. Una vez que el valor de  $K$  aplicado supera el de resistencia del material ( $K_I > K_{IC}$ ) se produce la propagación inmediata de la fisura y la fractura del espécimen.

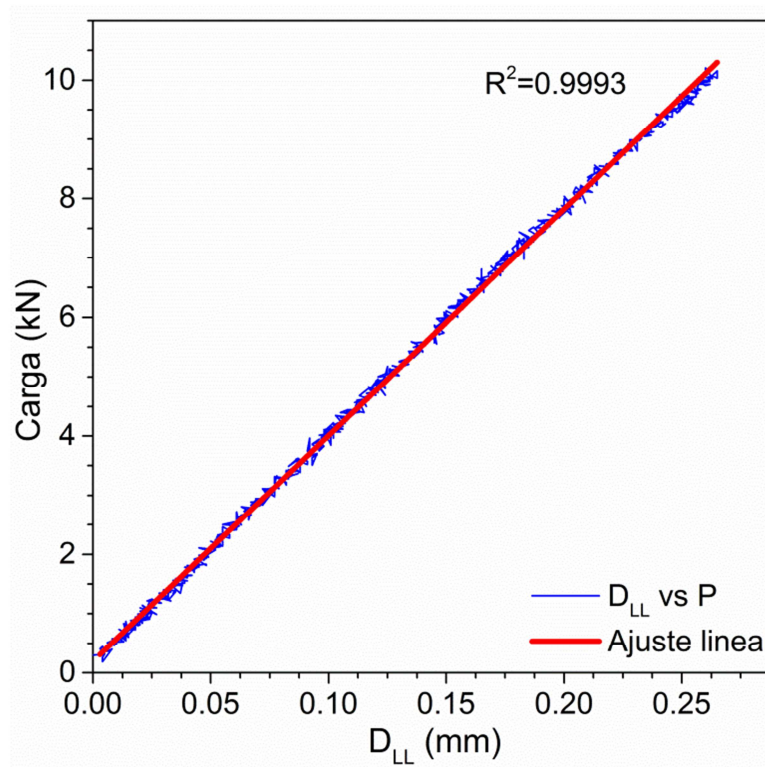


Figura 6.37. Diagrama de Carga vs. Desplazamiento de la línea de carga durante el ensayo de una probeta DCT.

Los resultados obtenidos en los ensayos de tenacidad a la fractura son presentados en la Figura 6.38, en la cual se puede apreciar el incremento simultáneo tanto en la dureza como en la tenacidad a la fractura. En función de la dispersión de los valores obtenidos, la diferencia entre ambos grupos de especímenes es significativa. Las probetas tratadas criogénicamente tuvieron un valor de  $K_{IC}$  promedio ~31% superior al de las templadas y revenidas, siendo el incremento de dureza de un orden similar al reportado anteriormente (~5%). Los valores de tenacidad a la fractura estuvieron comprendidos entre 47 a 75  $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ .

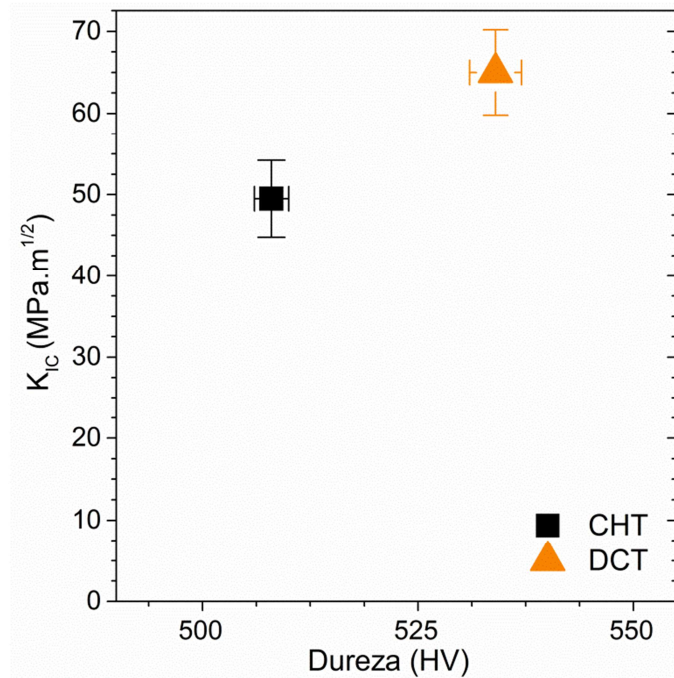


Figura 6.38. Valor promedio de tenacidad a la fractura ( $K_{IC}$ ) en función de la dureza Vickers.

En la Figura 6.39 se puede apreciar la zona de crecimiento de la fisura por fatiga, que puede distinguirse por su aspecto uniforme, y la zona de propagación inestable de la fisura, de aspecto granular brillante. El frente de la prefisura por fatiga no tuvo diferencias significativas entre los lados de la probeta, lo cual indica que las tensiones fueron aplicadas de forma pareja y que no hubo momentos torsores espurios durante la prefisuración o el ensayo de tracción.

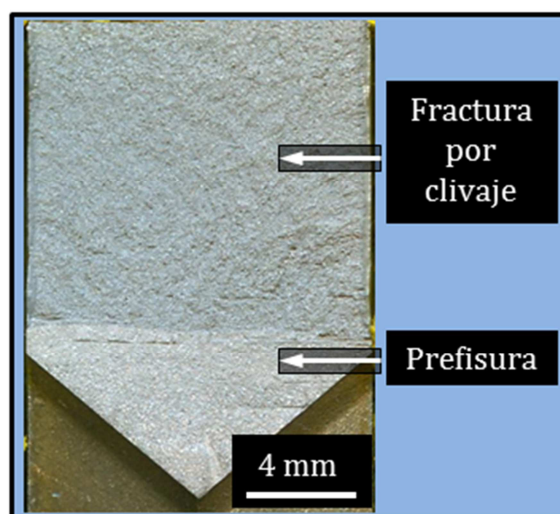


Figura 6.39. Fractografía de probeta CHT.



Si bien a nivel macroscópico no se aprecian signos de deformación plástica (Figura 6.39), la examinación de las superficies mediante microscopía electrónica mostró evidencias de deformación plástica localizada. La presencia de *dimples*, formados por el crecimiento y coalescencia de cavidades formadas alrededor de los carburos, está relacionada con un micromecanismo de fractura dúctil. Cabe destacar que el punto de iniciación de la fractura no pudo ser identificado en ninguno de los casos, como así tampoco fueron detectadas marcas tipo chevrón, lo cual permite inferir que el material fue ensayado en el *lower shelf* [50].

La Figura 6.40 muestra el aspecto general de la zona de fractura tomada de la zona central de los especímenes, a unos 70 – 80  $\mu\text{m}$  de distancia del frente de la prefisura por fatiga. En ambos casos puede apreciarse una mezcla de planos de clivaje y *dimples*, siendo estos últimos mucho más abundantes en la probeta CHT (Figura 6.40a). Asimismo, la mayor cantidad de *dimples* fue encontrada en la zona central de las probetas fracturadas, en una región comprendida entre el frente de la prefisura por fatiga hasta 150 – 180  $\mu\text{m}$  del mismo. De esa región en adelante, no se observaron más *dimples* y los planos de clivaje dominaron el resto de la superficie de fractura.

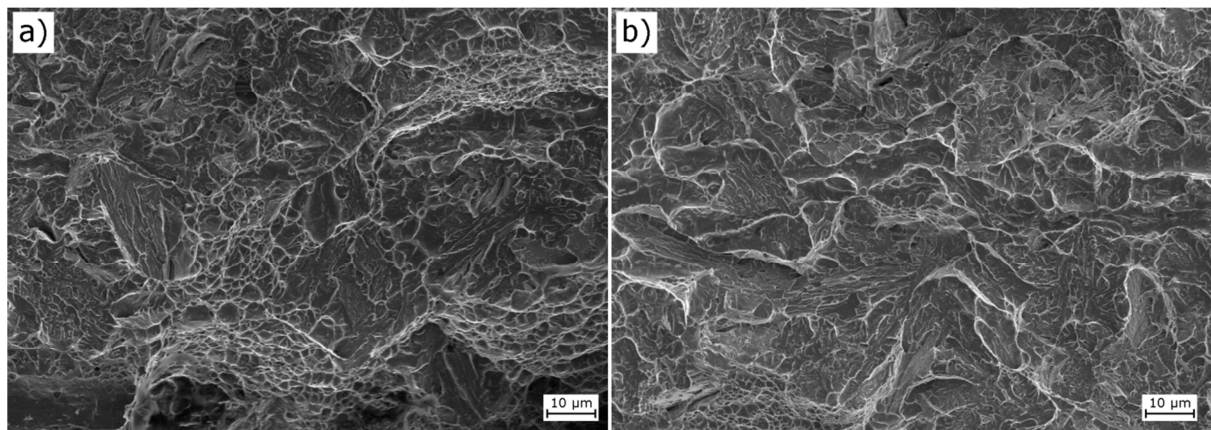


Figura 6.40. Fractografía SEM de probetas a) CHT y b) DCT.

La Figura 6.41 muestra en detalle la presencia de *dimples*, los cuales son visiblemente más grandes en la probeta CHT comparados con los encontrados en el espécimen DCT. *Dimples* de gran tamaño ( $\sim 2 \mu\text{m}$ ) con carburos en su interior pueden verse en la Figura 6.41a, mientras que si bien se pueden observar algunos *dimples* en la probeta DCT

(Figura 6.41b), éstos son más pequeños siendo más prominente la presencia de facetas y planos de clivaje.

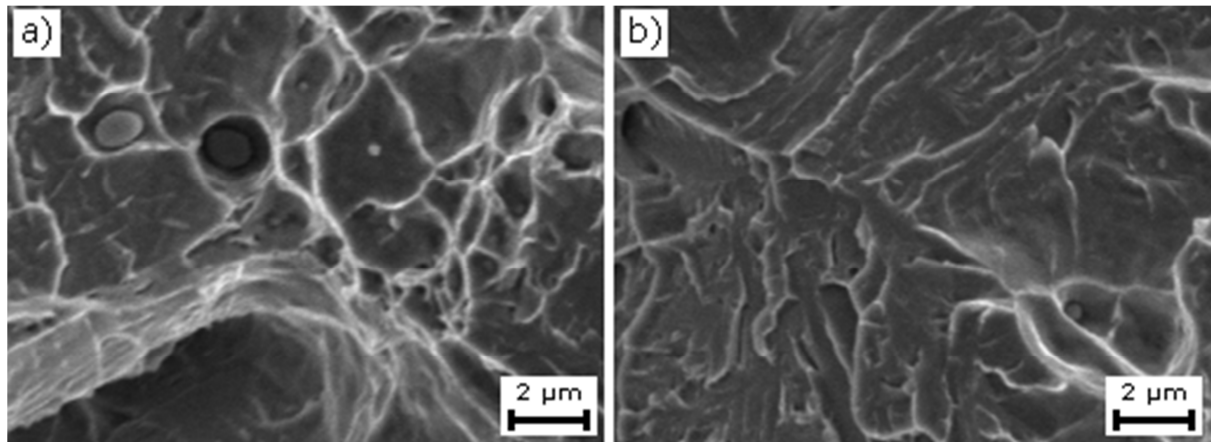


Figura 6.41. Fractografía SEM de alta magnificación de probetas a) CHT y b) DCT.

### 6.18 Discusión de los resultados de comportamiento a la fractura

En cuanto a los ensayos de tenacidad al impacto, Saucedo-Muñoz et al. [65] reportó que la energía absorbida durante el impacto se encontraba relacionada de manera inversa con la proporción de partículas precipitadas. Dicho trabajo fue realizado en aceros inoxidable austeníticos para la fabricación de imanes superconductores. Tsuchiyama et al. [211,212] analizaron el efecto de tratamientos de solubilización parcial en un acero inoxidable martensítico (12% Cr - 0,3% C) concluyendo que los tratamientos de envejecimiento isotérmico promueven la precipitación de carburos finamente dispersos en la matriz, lo que demostró disminuir la temperatura de transición dúctil-frágil e incrementar la energía absorbida en el *upper shelf* en comparación con el material tratado convencionalmente. Existe un cierto grado de similitud entre los resultados reportados por Tsuchiyama et al. y los obtenidos en el presente trabajo de tesis, dado que la fracción en volumen de carburos disminuyó producto de la aplicación del tratamiento criogénico, pasando de 17 %vol para los especímenes CHT a 12 %vol para los DCT, con un incremento en la energía absorbida durante el impacto de aproximadamente 10% (Figura 6.35). Sin embargo, debe tenerse en cuenta que los resultados de Tsuchiyama et al. fueron obtenidos en el *upper shelf*, mientras que los de

la presente tesis en el *lower shelf* y que el comportamiento de los materiales no necesariamente sigue las mismas tendencias en ambos escalones.

Incrementos en la tenacidad al impacto de entre 20 a 60% han sido reportados por da Silva et al. [97] y Yun et al. [117] al ensayar especímenes de acero rápido tratados criogénicamente, mientras que Molinari et al. [118] no encontró diferencias significativas cuando la etapa de enfriamiento era realizada luego del revenido, pero cuando era intercalada entre el templeado y el revenido, la tenacidad al impacto se redujo en un 24% con respecto a los especímenes tratados convencionalmente. En dicho trabajo se utilizó un acero para herramientas AISI H13. En todos estos trabajos se utilizaron aceros de alta aleación, en los que la transformación de austenita retenida en martensita constituye la principal modificación microestructural, sin embargo es la austenita la fase más tenaz del acero, por lo que es esperable que una reducción en la cantidad de la misma produzca una caída en la energía absorbida durante los ensayos de impacto.

En relación al comportamiento del material durante los ensayos de tenacidad a la fractura, puede inferirse a partir de la Figura 6.37 que la fractura fue del tipo frágil, exhibiendo condiciones de plasticidad en pequeña escala y sin propagación estable de la fisura. Las fractografías SEM (Figura 6.40 y Figura 6.41) muestran indicios de un proceso de nucleación dúctil de fisura, involucrando la nucleación, crecimiento y coalescencia de microcavidades y flujo plástico confinado, mientras que la propagación de la fisura fue por clivaje [23 p. 57].

Ambos grupos de probetas evidenciaron valores bajos de tenacidad a la fractura y ausencia de marcas chevrón, siendo ésta la respuesta típica de un acero de alta resistencia [214] ensayado en el *lower shelf*. Esto también puede inferirse a partir de la ausencia de marcas tipo chevrón, debido a que la fisura se propaga a partir de múltiples puntos de iniciación cuando el material se encuentra en el *lower shelf* [50]. La mencionada ausencia de pop-ins se relaciona con microestructuras homogéneas en ambos grupos de especímenes, ya que esos eventos se asocian generalmente a la presencia de zonas dúctiles en conjunto con regiones frágiles dentro del material o a la existencia de microgrietas [215,216].

Resultados similares fueron reportados por Yun et al. [117] al estudiar aceros rápidos tratados criogénicamente. En dicho caso, los especímenes con 24 h de enfriamiento en nitrógeno líquido y triple revenido tuvieron un aumento de dureza y de tenacidad al impacto de 2 y 30% respectivamente. Prabhakaran et al. [142] indicaron un incremento de 14% en la tenacidad al impacto combinado con un aumento en la dureza de 3,5% en un acero carburizado tratado criogénicamente, mientras que Molinari et al. [118] reportaron que el tratamiento criogénico aumentó la tenacidad, medida a través de ensayos de flexión en tres puntos, sin influenciar la dureza ni la tenacidad al impacto.

A modo de contraste, Das et al. [144] reportaron que el tratamiento de criogenia profunda aumentó la dureza del acero para matricería AISI D2 en aproximadamente 4,5% con una reducción en la tenacidad a la fractura de ~7%. Resulta interesante resaltar que la dispersión de los valores de  $K_{IC}$  fue mayor en los especímenes criotratados que en los tratados convencionalmente, mientras que en los ensayos realizados en la presente tesis, dicha dispersión se mantuvo en niveles similares para ambos grupos de probetas.

En ese trabajo, Das y sus colaboradores hicieron hincapié en el rol del tamaño y la distribución de los carburos secundarios, reportando una reducción en tamaño y una fracción en volumen mayor en los especímenes DCT en comparación a los CHT. Sin embargo debe tenerse en cuenta que las probetas CHT tenían un volumen de austenita retenida cercano al 10%, mientras que en las DCT era prácticamente del 0%. Por lo tanto puede asociarse la disminución en la tenacidad a la fractura a la transformación de la austenita retenida en martensita.

A partir de los resultados presentados en la Figura 6.38 puede observarse que las probetas tratadas criogénicamente tuvieron un incremento simultáneo tanto en la tenacidad a la fractura (31%) como en la dureza (5%). Al considerar también los resultados obtenidos en los ensayos de desgaste, se hace evidente que los tratamientos criogénicos representan una técnica efectiva para el mejoramiento tanto de la dureza, como de la resistencia al desgaste y la tenacidad a la fractura del acero inoxidable AISI 420.

En el presente caso, la evidencia experimental obtenida parece indicar que el mecanismo responsable por el incremento en la tenacidad a la fractura mostrado en la Figura 6.38 es el refinamiento de los carburos como consecuencia del tratamiento criogénico (Figura 6.6) en cuanto a su disminución de tamaño (Figura 6.8) y a su dispersión más pareja en la matriz martensítica. Debido a que las propiedades mecánicas de los carburos son diferentes a las de la matriz, éstos actúan como concentradores de tensiones. Cabe destacar que en el análisis fractográfico no pudieron hallarse carburos fracturados, lo cual refuerza la hipótesis de que el mecanismo de nucleación de la fisura es debido a la nucleación y coalescencia de microcavidades alrededor de los carburos. De esta manera, puede asociarse el refinamiento del tamaño y distribución de los carburos generado por el tratamiento criogénico (Figura 6.6b) con el subsecuente incremento en la tenacidad a la fractura observado en la Figura 6.38.

Resulta importante considerar que todos los especímenes evidenciaron un comportamiento frágil, con propagación de la fisura por clivaje. Wallin [217] es uno de los investigadores que más ha avanzado en este campo, siendo uno de sus aportes más reconocidos el desarrollo del método estandarizado de la *Master Curve* [218], para la determinación de la curva de transición en aceros ferríticos.

Wallin desarrolló un enfoque estadístico para modelar la fractura por clivaje, en el cual se asume que a lo largo del frente de fisura se encuentra una distribución de sitios potenciales de iniciación de clivaje. Wallin asoció una distribución de probabilidades acumulativa para estimar si un sitio de iniciación va a alcanzar una condición crítica que desencadene una fractura por clivaje. Dicha distribución de probabilidades responde a una función compleja, que debe contemplar el tamaño del sitio de iniciación (poro, carburo, inclusión, etc.), la tensión, la deformación, el tamaño de grano, la temperatura, la velocidad de deformación, etc. [50]. Una representación del modelo en la forma de árbol de probabilidades se presenta a continuación:

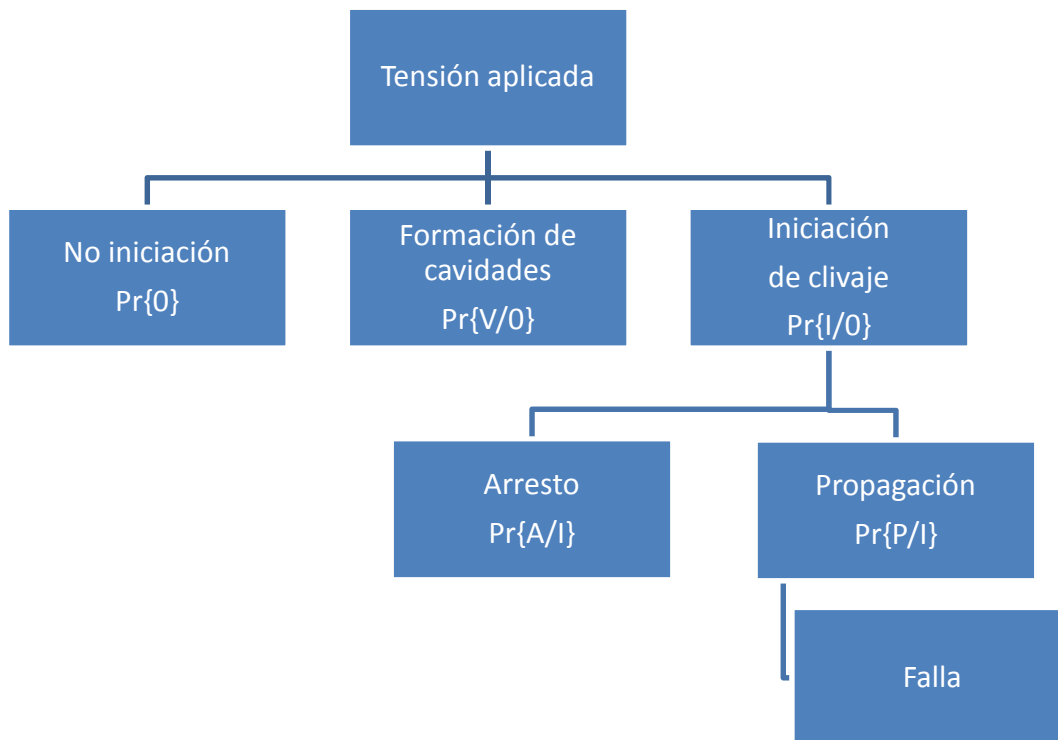


Figura 6.42. Árbol de probabilidad de fractura por clivaje. Adaptado de: [50]

Cuando el material se encuentra en el *lower shelf*, la probabilidad de que la fractura ocurra por clivaje puede llegar a la unidad. Esto significa que todos los sitios de iniciación son activados y la iniciación se produce ni bien se aplica carga en el cuerpo fisurado. Por lo tanto, se considera que la tenacidad a la fractura en el *lower shelf* se encuentra controlada únicamente por la probabilidad de propagación ( $Pr\{P/I\}$ ). En el caso de configuraciones planas o con entalla, es decir, en cuerpos en los que todavía no se ha generado una fisura, la probabilidad de iniciación también depende del nivel carga, inclusive en el *lower shelf* [80 pp. 130].

A raíz de las fractografías (Figura 6.41) y de las micrografías SEM (Figura 6.6) que muestran el cambio en el tamaño y distribución de carburos, se propone que esta modificación a nivel microestructural es la causa principal del incremento de tenacidad a la fractura de las probetas tratadas criogénicamente. Dado que la fracción de austenita retenida no fue significativa tanto en los especímenes tratados convencionalmente como en los criotratados (Figura 6.4), la modificación de las propiedades mecánicas puede ser atribuida exclusivamente al refinamiento de los carburos.

El rol de los carburos en el comportamiento a la fractura de los aceros ha sido abordado por numerosos investigadores. En una serie de estudios [66–68] se hallaron evidencias que sugieren que la fractura de una sola inclusión no metálica de un tamaño mayor a  $0,9 \mu\text{m}$  puede generar la falla catastrófica de una pieza completa. Como puede observarse en la Figura 6.8, la aplicación del tratamiento criogénico reduce el tamaño promedio de los carburos, encontrándose aproximadamente el 95% de ellos por debajo de  $0,8 \mu\text{m}$  de diámetro, mientras que dicha población se reduce al 50% en los especímenes tratados convencionalmente. Por lo tanto, la probabilidad de encontrar carburos de tamaño mayor a  $0,9 \mu\text{m}$  es significativamente menor en las probetas DCT en comparación con las CHT.

Curry y Knott [219] remarcaron la influencia negativa de los carburos de gran tamaño en dicha propiedad. Bowen et al. [220] demostraron que los carburos con tamaños mayores a  $0,3 \mu\text{m}$  son críticos para el control de la tenacidad a la fractura y destacaron que la etapa crítica del proceso de fractura es la penetración de la fisura entre el carburo y la matriz antes que la nucleación de la microfisura. Si la tensión de tracción en la interfase es lo suficientemente elevada como para hacer que se propague la microfisura en la matriz, se producirá la fractura. Si en cambio la tensión es menor, puede producirse el redondeamiento por deformación plástica con lo cual la microfisura puede quedar arrestada y no actuar como un sitio de iniciación de la falla catastrófica.

Zhang y Knott [221] concluyeron que los carburos actúan como núcleos para la formación de microfisuras y resaltaron la importancia de tener características microestructurales finamente dispersas como una forma para mejorar los valores de  $K_{IC}$ . Similarmente, Kroon y Faleskog [222] determinaron que la influencia de los carburos sobre el comportamiento a la fractura frágil de aceros ferríticos depende fuertemente de la relación entre la resistencia al corte y a la tracción de la interfase entre los carburos y la matriz. Cuando este cociente es pequeño ( $<0,2$ ), se incrementa la probabilidad de las fisuras generadas en la interfase sean deflectadas hacia la matriz, lo cual contribuye al incremento de la tenacidad a la fractura de este tipo de materiales. Si bien en este trabajo se estudiaron aceros ferríticos, la interfaz entre los carburos y la martensita se supone que también tiene una marcada influencia en el comportamiento a

la fractura de los aceros con estructuras martensíticas. En trabajos más recientes, Coates et al. [223] no pudieron encontrar evidencias de que la fractura frágil de un acero ferrítico (A533B) fuera iniciada por la fractura de carburos. Las cavidades detectadas en las cercanías de carburos de mayor tamaño son propuestas como posibles puntos de iniciación de la fractura. En este sentido, los carburos más grandes (ver Figura 6.6a) presentes en las probetas CHT promueven la formación de *dimples* de mayor tamaño (Figura 6.41), que se fusionan a valores más bajos de tensión. A medida que los *dimples* van coalesciendo, se generan fisuras que una vez que alcanzan un valor crítico, desencadenan la fractura frágil y repentina de todo el espécimen.

El efecto del tamaño de los carburos también fue estudiado por Petch [224], quién comentó sobre la fuerte influencia del tamaño de los mismos sobre la forma de la curva de transición dúctil-frágil. Para un mismo acero, una reducción del tamaño de carburos de 2 a 0,6  $\mu\text{m}$  hizo que la transición sea extremadamente abrupta, asemejándose a una distribución bimodal, y redujo la temperatura de transición  $\sim 100$  °C. Además, los valores del *upper shelf* fueron un 50% más altos en comparación a las muestras con carburos más gruesos. En el caso de los ensayos realizados sobre el AISI 420 parece haber un incremento en los valores del *lower shelf*, ya que todas las fracturas fueron frágiles.

Leskovšek et al. [95] también hicieron referencia a la fracción en volumen de carburos, indicando que la tenacidad a la fractura varía de manera inversamente proporcional a la misma. En dicho trabajo, la tenacidad a la fractura también es relacionada, pero proporcionalmente, a la dureza, a la distancia media entre carburos y a la fracción en volumen de austenita retenida. De acuerdo a los valores obtenidos en el análisis microestructural (Figura 6.8), la fracción en volumen de las probetas CHT fue del 17 %vol, mientras que para las DCT-2L fue del 12 %vol, siendo la fracción de austenita retenida despreciable en ambos casos. La dureza fue ligeramente superior en los especímenes DCT-2L pero la distancia entre carburos fue menor ( $1,37 \pm 0,46$  vs.  $1,73 \pm 0,72$   $\mu\text{m}$  para las probetas CHT). Por lo tanto, los resultados de los ensayos de tenacidad a la fractura (Figura 6.38) confirman la relación propuesta por Leskovšek et al. y hace evidente la competencia entre diferentes fenómenos a la hora de determinar la



tenacidad a la fractura del material. Los resultados obtenidos parecen indicar que la reducción del tamaño de las partículas es el factor más influyente en relación a la modulación de dicha propiedad.

### 6.19 Conclusiones parciales - Bloque III

En relación a los efectos de los tratamientos criogénicos sobre la tenacidad a la fractura, se proponen las siguientes conclusiones:

- Existe una relación sinérgica entre la disminución del tamaño de los carburos y la reducción de su fracción en volumen debido a la aplicación de los tratamientos criogénicos. El primer fenómeno se asocia a una disminución en el efecto concentrador de tensiones en los alrededores de los carburos y por lo tanto reduce la formación y coalescencia de microcavidades. En tanto que la reducción de la fracción en volumen de carburos disminuye la probabilidad de ocurrencia de fractura por clivaje.
- Estos mecanismos se encuentran operativos tanto en los ensayos de tenacidad al impacto como de tenacidad a la fractura, siendo sus efectos más notorios en estos últimos posiblemente debido a la presencia de la prefisura y a la ausencia de los efectos dinámicos generados por la aplicación de la carga de manera súbita.

## Parte IV: Conclusiones

---

## 7 Conclusiones

En base a los estudios de caracterización y de los resultados obtenidos en los ensayos de desgaste y de mecánica de fractura realizados en un acero inoxidable martensítico AISI 420 con distintos tratamientos de criogenia, se proponen las siguientes conclusiones:

- Los cambios microestructurales producidos por la aplicación de los tratamientos criogénicos modifican las propiedades mecánicas del acero inoxidable AISI 420. La magnitud de esos cambios está relacionada con la temperatura de enfriamiento criogénico, el tiempo de permanencia a temperatura criogénica y las velocidades de enfriamiento aplicadas.

- Tanto durante el enfriamiento como durante el tiempo de permanencia a temperatura criogénica, se induce un estado de tensiones más elevado en la martensita, lo que produce la captura de átomos de carbono por las dislocaciones en movimiento. Este fenómeno genera la nucleación de carburos de menor tamaño y más finamente dispersos en la matriz durante la etapa de revenido en los especímenes tratados criogénicamente en comparación a los tratados de manera convencional. La distribución de tamaño de carburos resultante luego de la aplicación de los tratamientos criogénicos fue más homogénea que en los tratados convencionalmente. La cantidad de austenita retenida, tanto para las probetas tratadas criogénicamente como convencionalmente, no fue significativa.

- El refinamiento del tamaño de los carburos y de su distribución espacial debido a la aplicación de los tratamientos criogénicos permitió mejorar de manera significativa la resistencia al desgaste del acero inoxidable AISI 420 de bajo carbono, tanto en condiciones lubricadas como sin lubricación en atmósfera inerte. Este fenómeno se atribuye a la reducción del grado de acumulación de deformación plástica generada por el deslizamiento unidireccional en las inmediaciones de los carburos, lo cual disminuye el fisuramiento sub-superficial y la consecuente delaminación.

- En relación a los efectos sobre la tenacidad a la fractura, se pudo observar una relación sinérgica entre la disminución del tamaño de los carburos y la reducción de su fracción

en volumen debido a la aplicación de los tratamientos criogénicos. El primer fenómeno se asocia a una disminución en el efecto concentrador de tensiones en los alrededores de los carburos, lo que reduce la formación y coalescencia de microcavidades. En tanto que la reducción de la fracción en volumen de carburos disminuye la probabilidad de ocurrencia de fractura por clivaje.

- El tratamiento criogénico del acero AISI 420 con bajo contenido de carbono demostró ser una técnica eficaz para incrementar de manera simultánea la dureza, la resistencia al desgaste y la tenacidad a la fractura del material, sin modificar su resistencia a la corrosión.

## 7.1 Publicaciones derivadas

El presente trabajo de tesis dio lugar a las siguientes publicaciones derivadas, tanto en congresos nacionales e internacionales como en revistas internacionales con referato.

### Publicaciones en revistas internacionales con referato

- G. Prieto, J.E. Perez Ipiña, W.R. Tuckart. Cryogenic treatments on AISI 420 stainless steel: Microstructure and mechanical properties, *Materials Science and Engineering A*. 605 (2014) 236–243.
- G. Prieto, W. R. Tuckart, J. E. Perez Ipiña. Influence of cryogenic treatments on the fracture toughness of AISI 420 martensitic stainless steel, *Metallurgical and Materials Transactions A* (2015). En proceso de revisión.
- G. Prieto, W. R. Tuckart. Influence of cryogenic treatments on the wear behavior of AISI 420 martensitic stainless steel, *Tribology Transactions* (2016). En proceso de revisión.

### Publicaciones en congresos internacionales

- G. Prieto, W.R. Tuckart, Wear behavior of cryogenically treated AISI 420 martensitic stainless steel, (2015), VIII Iberian Conference on Tribology, Cartagena, España, pp. 68–75.

- G. Prieto, J. E. Pérez Ipiña , W. R. Tuckart, B. Šetina Batič, Influence of Cryogenic Treatments on Microstructure and Mechanical Properties of AISI 420 Stainless Steel. (2013). SAM-CONAMET, Misiones, Argentina.
- G. Prieto, D. Jenko, J. E. Pérez Ipiña , W. R. Tuckart, Effect of Cryogenic Treatments on Mechanical Properties of AISI 420 Stainless Steel, 20th Jubilee Conference in Materials Technology (2012), Portoroz, Slovenia.

## 7.2 Trabajos futuros

A raíz de los resultados obtenidos en el presente trabajo de tesis, se proponen las siguientes líneas de investigación:

- Continuar el estudio de la influencia de los tratamientos de criogenia sobre la resistencia al desgaste, bajo distintas condiciones de contacto. Asimismo se propone el análisis de la respuesta del material frente a sollicitaciones de tribo-corrosión.
- Estudiar el efecto de los tratamientos criogénicos sobre la vida a la fatiga en aceros inoxidables.
- Explorar el potencial de utilización de estos tratamientos en otros grupos de aleaciones que también presenten mecanismos de precipitación de segundas fases, como por ejemplo aleaciones de base aluminio.

## 9 Referencias

- [1] C.S.C. Davidson, Bearings since the stone age, *Engineering*. 183 (1957) 2–5.
- [2] H.P. Jost, Lubrication: Tribology; Education and Research; Report on the Present Position and Industry's Needs (submitted to the Department of Education and Science by the Lubrication Engineering and Research) Working Group, HM Stationery Office, 1966.
- [3] H.P. Jost, Tribology — Origin and future, *Wear*. 136 (1990) 1–17. DOI:10.1016/0043-1648(90)90068-L.
- [4] K.C. Ludema, Friction, wear, lubrication. CRC Press, 1996.
- [5] F.P. Bowden, D. Tabor, The Friction and Lubrication of Solids-Part I. Oxford University Press, Oxford, 1950.
- [6] F.P. Bowden, A.J.W. Moore, D. Tabor, The ploughing and adhesion of sliding metals, *J. Appl. Phys.* 14 (1943) 80–91.
- [7] F.P.B. and D. Tabor, Friction, lubrication and wear: a survey of work during the last decade, *Br. J. Appl. Phys.* 17 (1966) 1521.
- [8] F.P. Bowden, D. Tabor, Mechanism of metallic friction, *Nature*. 150 (1942) 197–199.
- [9] J.A. Greenwood, J.B.P. Williamson, Contact of nominally flat surfaces, in: *Proc. R. Soc. London A Math. Phys. Eng. Sci.*, The Royal Society, (1966) 300–319.
- [10] W.B. Hardy, I. Doubleday, Boundary lubrication. The paraffin series, *Proc. R. Soc. London. Ser. A, Contain. Pap. a Math. Phys. Character.* (1922) 550–574.
- [11] J. Archard, Contact and rubbing of flat surfaces, *J. Appl. Phys.* 24 (1953) 981–988.
- [12] A.S.M.I.H. Committee, Friction, Lubrication, and Wear Technology, ASM International, 1992.
- [13] M.C. Mate, Tribology on the small scale. Oxford University Press, Oxford, 2008.
- [14] B. Bhushan, Contact mechanics of rough surfaces in tribology: single asperity contact, *Appl. Mech. Rev.* 49 (1996) 275–298.
- [15] B. Bhushan, Contact mechanics of rough surfaces in tribology: multiple asperity contact, *Tribol. Lett.* 4 (1998) 1–35.

- [16] F.P. Bowden, T.P. Hughes, The friction of clean metals and the influence of adsorbed gases. The temperature coefficient of friction, Proc. R. Soc. Lond. A. Math. Phys. Sci. (1939) 263–279.
- [17] P.J. Blau, Friction science and technology: from concepts to applications, CRC Press, 2008.
- [18] B. Bhushan, Introduction to tribology, John Wiley & Sons, 2013.
- [19] D.J. Whitehouse, Handbook of surface metrology. CRC Press, 1994.
- [20] T.R. Thomas, Rough surfaces. Imperial Coll., 1999.
- [21] N.D. Tomashov, Theory of corrosion and protection of metals. The Macmillan Company, 1966.
- [22] F.P. Fehlner, N.F. Mott, Low-temperature oxidation, Oxid. Met. 2 (1970) 59–99.
- [23] G. Stachowiak, A.W. Batchelor, Engineering tribology. Butterworth-Heinemann, 2013.
- [24] D.H. Buckley, Surface Effects in Adhesion, Friction, Wear, and Lubrication. (Tribology Series, Vol. 5), Elsevier Sci. Publ. Co., 1981.
- [25] H. Hertz, Über die Berührung fester elastischer Körper, (1882).
- [26] K.L. Johnson, Contact Mechanics, Cambridge University Press, Cambridge, 1985.
- [27] D.J. Whitehouse, J.F. Archard, The properties of random surfaces of significance in their contact, in: Proc. R. Soc. London A Math. Phys. Eng. Sci., The Royal Society, (1970) 97–121.
- [28] A.F. Bower, K.L. Johnson, The influence of strain hardening on cumulative plastic deformation in rolling and sliding line contact, J. Mech. Phys. Solids. 37 (1989) 471–493.
- [29] N. Soda, Y. Kimura, A. Tanaka, Wear of some f. c. c. metals during unlubricated sliding. I- Effects of load, velocity and atmospheric pressure on wear, Wear. 33 (1975) 1–16.
- [30] D.A. Rigney, W.A. Glaeser, The significance of near surface microstructure in the wear process, Wear. 46 (1978) 241–250.
- [31] I.I. Garbar, J. V Skorinin, Metal surface layer structure formation under sliding friction, Wear. 51 (1978) 327–336.
- [32] S. Jahanmir, N.P. Suh, Mechanics of subsurface void nucleation in delamination wear, Wear. 44 (1977) 17–38.



- [33] N.P. Suh, The delamination theory of wear, *Wear*. 25 (1973) 111–124.
- [34] S. Jahanmir, N.P. Suh, E.P. Abrahamson, Microscopic observations of the wear sheet formation by delamination, *Wear*. 28 (1974) 235–249.
- [35] N.P. Suh, An overview of the delamination theory of wear, *Wear*. 44 (1977) 1–16. DOI:10.1016/0043-1648(77)90081-3.
- [36] A. Bhattacharyya, G. Subhash, N. Arakere, Evolution of subsurface plastic zone due to rolling contact fatigue of M-50 NiL case hardened bearing steel, *Int. J. Fatigue*. 59 (2014) 102–113. DOI:10.1016/j.ijfatigue.2013.09.010.
- [37] A.S. Pandkar, N. Arakere, G. Subhash, Microstructure-sensitive accumulation of plastic strain due to ratcheting in bearing steels subject to Rolling Contact Fatigue, *Int. J. Fatigue*. 63 (2014) 191–202. DOI:10.1016/j.ijfatigue.2014.01.029.
- [38] A. Kapoor, J. A. Williams, K.L. Johnson, The steady state sliding of rough surfaces, *Wear*. 175 (1994) 81–92. DOI:10.1016/0043-1648(94)90171-6.
- [39] T. Akagaki, K. Kato, Plastic flow process of surface layers in flow wear under boundary lubricated conditions, *Wear*. 117 (1987) 179–196. DOI:10.1016/0043-1648(87)90254-7.
- [40] A. Kapoor, Wear by plastic ratchetting, *Wear*. 212 (1997) 119–130.
- [41] T. Kayaba, The latest investigations of wear by the microscopic observations, *J. Japan Soc. Lubr. Eng.* 29 (1984) 9–14.
- [42] K. Hokkirigawa, K. Kato, An experimental and theoretical investigation of ploughing, cutting and wedge formation during abrasive wear, *Tribol. Int.* 21 (1988) 51–57.
- [43] J.E. Wilson, F.H. Stott, G.C. Wood, The development of wear-protective oxides and their influence on sliding friction, in: *Proc. R. Soc. London A Math. Phys. Eng. Sci.*, The Royal Society, 1980, 557–574.
- [44] F.H. Stott, The role of oxidation in the wear of alloys, *Tribol. Int.* 31 (1998) 61–71. DOI:10.1016/S0301-679X(98)00008-5.
- [45] N.S. Isaacs, *Liquid phase high pressure chemistry*. John Wiley & Sons Inc., 1981.
- [46] B. Bhushan, Nanotribology and nanomechanics, *Wear*. 259 (2005) 1507–1531.
- [47] G. V Dedkov, Friction on the nanoscale: new physical mechanisms, *Mater. Lett.* 38 (1999) 360–366.
- [48] J.A. Greenwood, I.L. Singer, H.M. Pollock, *Fundamentals of Friction: Macroscopic and Microscopic Processes*. Springer Science & Business Media, 1992.

- [49] T.L. Anderson, *Fracture Mechanics: Fundamentals and Applications*, CRC Press, 1995.
- [50] K. Wallin, *Fracture Toughness of Engineering Materials: Estimation and Application*. EMAS Publishing, 2011.
- [51] ASM International, *ASM Metals Handbook Vol. 12 Fractography*. ASM International, 1986.
- [52] D. Gross, T. Seelig, *Fracture mechanics: with an introduction to micromechanics*. Springer Science & Business Media, 2011.
- [53] G.R. Irwin, Analysis of stresses and strains near the end of a crack traversing a plate, *J. Appl. Mech.* 24 (1957) 361 – 364.
- [54] H.M. Westergaard, Bearing pressures and cracks, *J. Appl. Mech.* 6 (1939) 49–53.
- [55] M. Janssen, J. Zuidema, J.H. Wanhill, *Fracture Mechanics*. Spon Press, Delft, 2002.
- [56] J.E. Perez Ipiña, *Mecánica de Fractura*. Librería y Editorial Alsina, 2004.
- [57] A.A. Griffith, The phenomena of rupture and flow in solids, *Philos. Trans. R. Soc. London. Ser. A, Contain. Pap. a Math. or Phys. Character.* (1921) 163–198.
- [58] L.H.C. Tippett, On the extreme individuals and the range of samples taken from a normal population, *Biometrika.* 17 (1925) 364–387.
- [59] F.T. Peirce, Tensile Tests for Cotton Yarns–“The Weakest Link” Theorems on the Strength of Long and of Composite Specimens, *J. Text. Inst.* 17 (1926) 355–368.
- [60] R. Von Mises, La distribution de la plus grande de n valeurs, *Rev. Math. Union Interbalcanique.* 1 (1936).
- [61] W. Weibull, The phenomenon of rupture in solids. *Proc. R. Swedish Inst. Eng. Res.* (1939) 1–55.
- [62] W. Weibull, A statistical representation of fatigue failures in solids. *Trans. R. Inst. Technol. Stock. Sweden* (1949) 27 – 38. DOI:10.1007/BF02739158.
- [63] W. Weibull, A statistical distribution function of wide applicability, *J. Appl. Mech.* 13 (1951) 293 – 297.
- [64] W. Weibull, Basic aspects of fatigue, in: *Colloq. Fatigue/Colloque Fatigue/Kolloquium über Ermüdungsfestigkeit*, Springer. (1956) 289–298.
- [65] M.L. Saucedo-Muñoz, Y. Watanabe, T. Shoji, H. Takahashi, Effect of microstructure evolution on fracture toughness in isothermally aged austenitic stainless steels for cryogenic applications, *Cryogenics.* 40 (2000) 693–700.

- [66] P. Bowen, S.G. Druce, J.F. Knott, Micromechanical modelling of fracture toughness, *Acta Metall.* 35 (1987) 1734 – 1746.
- [67] J.H. Tweed, J.F. Knott, Effect of reheating on microstructure and toughness of C–Mn weld metal, *Met. Sci.* 17 (1983) 45–54.
- [68] D.E. McRobie, J.F. Knott, Effects of strain and strain aging on fracture toughness of C–Mn weld metal, *Mater. Sci. Technol.* 1 (1985) 357–365.
- [69] C. Kim, A.R. Johnson, W.F. Hosford, Fracture toughness of aisi M2 high-speed steel and corresponding matrix tool steel, *Metall. Trans. A.* 13 (1982) 1595–1605.
- [70] B. Lou, B.L. Averbach, Fracture toughness and fatigue behavior of matrix II and M-2 high speed steels, *Metall. Trans. A.* 14 (1983) 1889–1898.
- [71] K. Eriksson, Fracture toughness of hard high-speed steels, tool steels and white cast irons, *Scand. J. Metall.* 2 (1973) 197–203.
- [72] S.A. Horton, H.C. Child, Relationship between structure and fracture behaviour in 6W–5Mo–2V type high-speed steel, *Met. Technol.* 10 (1983) 245–256.
- [73] S. Mayer, C. Scheu, H. Leitner, H. Clemens, I. Siller, Influence of the cooling rate on the mechanical properties of a hot-work tool steel, *BHM Berg-Und Hüttenmännische Monatshefte.* 152 (2007) 132–136.
- [74] N. Lippmann, Beitrag zur Untersuchung des Bruchverhaltens von Werkzeugen aus Schnellarbeitsstählen unter statischer Beanspruchung, na, 1995.
- [75] M. Rüssel, L. Krüger, S. Martin, W. Kreuzer, Microstructural and fracture toughness characterisation of a high-strength FeCrMoVC alloy manufactured by rapid solidification, *Eng. Fract. Mech.* 49 (2013) 278–294.
- [76] K.-H. Schwalbe, On the influence of microstructure on crack propagation mechanisms and fracture toughness of metallic materials, *Eng. Fract. Mech.* 9 (1977) 795–832. DOI:10.1016/0013-7944(77)90004-2.
- [77] T.B. Cox, J.R. Low Jr, Investigation of the plastic fracture of high strength steels. Carnegie Mellon University Press, 1972.
- [78] D. Webster, Increasing the toughness of the martensitic stainless steel AFC 77 by control of retained austenite content, ausforming and strain aging. *ASM Trans. Q.* 61 (1968) 816–828.
- [79] V.F. Zackay, E.R. Parker, R.D. Goolsby, W.E. Wood, Untempered ultra-high strength steels of high fracture toughness, *Nature.* 236 (1972) 108–109.

- [80] S.D. Antolovich, A. Saxena, G.R. Chanani, Increased fracture toughness in a 300 grade maraging steel as a result of thermal cycling, *Metall. Trans.* 5 (1974) 623–632.
- [81] V.F. Zackay, Fundamental considerations in the design of ferrous alloys, *Alloy Des. Fatigue Fract. Resist.* AGARD Rep. 185 (1975).
- [82] V. Leskovsek, B. Ule, Influence of deep cryogenic treatment on microstructure, mechanical properties and dimensional changes of vacuum heat-treated high-speed steel, *Heat Treat. Met.* 29 (2002) 72–76.
- [83] P. Baldissera, C. Delprete, Deep Cryogenic Treatment: A Bibliographic Review, *Open Mech. Eng. J.* 2 (2008) 1–11.
- [84] S.S. Gill, J. Singh, R. Singh, H. Singh, Metallurgical principles of cryogenically treated tool steels—a review on the current state of science, *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* 54 (2010) 59–82. DOI:10.1007/s00170-010-2935-5.
- [85] P. Baldissera, C. Delprete, Deep cryogenic treatment of AISI 302 stainless steel: Part II – Fatigue and corrosion, *Mater. Des.* 31 (2010) 4731–4737. DOI:10.1016/j.matdes.2010.05.015.
- [86] P. Baldissera, Fatigue scatter reduction through deep cryogenic treatment on the 18NiCrMo5 carburized steel, *Mater. Des.* 30 (2009) 3636–3642. DOI:10.1016/j.matdes.2009.02.019.
- [87] M. Koneshlou, K. Meshinchi Asl, F. Khomamizadeh, Effect of cryogenic treatment on microstructure, mechanical and wear behaviors of AISI H13 hot work tool steel, *Cryogenics.* 51 (2011) 55–61. DOI:10.1016/j.cryogenics.2010.11.001.
- [88] K. Gu, H. Zhang, B. Zhao, J. Wang, Y. Zhou, Z. Li, Effect of cryogenic treatment and aging treatment on the tensile properties and microstructure of Ti-6Al-4V alloy, *Mater. Sci. Eng. A.* (2013). DOI:10.1016/j.msea.2013.07.021.
- [89] J. Liu, G. Li, D. Chen, Z. Chen, Effect of Cryogenic Treatment on Deformation Behavior of As-cast AZ91 Mg Alloy, *Chinese J. Aeronaut.* 25 (2012) 931–936. DOI:10.1016/S1000-9361(11)60464-0.
- [90] B.C. Ray, Effects of thermal and cryogenic conditionings on mechanical behavior of thermally shocked glass fiber-epoxy composites, *J. Reinf. Plast. Compos.* 24 (2005) 713–717.
- [91] J. Indumathi, J. Bijwe, A.K. Ghosh, M. Fahim, N. Krishnaraj, Wear of cryo-treated engineering polymers and composites, *Wear.* 225 (1999) 343–353.
- [92] R.F. Barron, Cryogenic treatment of metals to improve wear resistance, *Cryogenics.* 22 (1982) 409–413.

- [93] D. Mohan Lal, S. Renganarayanan, a Kalanidhi, Cryogenic treatment to augment wear resistance of tool and die steels, *Cryogenics*. 41 (2001) 149–155. DOI:10.1016/S0011-2275(01)00065-0.
- [94] A. Bensely, D. Senthilkumar, D. Mohan Lal, G. Nagarajan, A. Rajadurai, Effect of cryogenic treatment on tensile behavior of case carburized steel-815M17, *Mater. Charact.* 58 (2007) 485–491. DOI:10.1016/j.matchar.2006.06.019.
- [95] V. Leskovšek, M. Kalin, J. Vižintin, Influence of deep-cryogenic treatment on wear resistance of vacuum heat-treated HSS, *Vacuum*. 80 (2006) 507–518. DOI:10.1016/j.vacuum.2005.08.023.
- [96] S. Zhirafar, A. Rezaeian, M. Pugh, Effect of cryogenic treatment on the mechanical properties of 4340 steel, *J. Mater. Process. Technol.* 186 (2007) 298–303. DOI:10.1016/j.jmatprotec.2006.12.046.
- [97] F.J. da Silva, S.D. Franco, Á.R. Machado, E.O. Ezugwu, A.M. Souza, Performance of cryogenically treated HSS tools, *Wear*. 261 (2006) 674–685. DOI:10.1016/j.wear.2006.01.017.
- [98] F. Meng, T. Kohsuke, R. Azuma, H. Sohma, Role of eta-carbide precipitations in the wear resistance improvements of Fe-12Cr-Mo-V-1.4C tool steel by cryogenic treatment, *ISIJ Int.* 34 (1994) 205–210.
- [99] F. Meng, K. Tagashira, H. Sohma, Wear resistance and microstructure of cryogenic treated Fe-1.4Cr-1C bearing steel, *Scr. Metall. Mater.* 31 (1994) 865–868.
- [100] D.N. Collins, J. Dormer, Deep cryogenic treatment of a D2 cold work tool steel, *Int. Heat Treat. Surf. Eng.* 2 (2008) 150–154. DOI:10.1179/174951508X446376.
- [101] N.B. Dhokey, J. V. Dandawate, R. Rawat, Effect of Cryosoaking Time on Transition in Wear Mechanism of M2 Tool Steel, *ISRN Tribol.* (2013) 1–6. DOI:10.5402/2013/408016.
- [102] N.B. Dhokey, S. Nirbhavne, Dry sliding wear of cryotreated multiple tempered D-3 tool steel, *J. Mater. Process. Technol.* 209 (2009) 1484–1490.
- [103] V. Firouzdar, E. Nejati, F. Khomamizadeh, Effect of deep cryogenic treatment on wear resistance and tool life of M2 HSS drill, *J. Mater. Process. Technol.* 206 (2008) 467–472.
- [104] A. Bensely, S. Venkatesh, D. Mohan Lal, G. Nagarajan, A. Rajadurai, K. Junik, Effect of cryogenic treatment on distribution of residual stress in case carburized En 353 steel, *Mater. Sci. Eng. A.* 479 (2008) 229–235. DOI:10.1016/j.msea.2007.07.035.

- [105] I. Alexandra, V. Bulancea, Effect of cryogenic cooling of residual stresses, structure, and substructure, ASM International, (2002) 331–344.
- [106] E.S. Zhmud, Improved tool life after shock cooling, *Metalloved. I Termicheskaya Obrab. Met.* 10 (1980) 3–5.
- [107] A.P. Gulyaev, Improved methods of heat treating high speed steels to improve the cutting properties, *Metallurgy.* 12 (1937) 65.
- [108] P.P. Petrosyan, *Heat Treatment of Steel with Cold*, Mashgiz, Moscow. (1957).
- [109] V.G. Vorob'ev, *Heat Treatment of Steel at a Temperature below Zero*, Oborongiz, Moscow. (1954).
- [110] R.C. Weast, *Handbook of chemistry and physics*, Am. J. Med. Sci. 257 (1969) 423.
- [111] S.H. Avner, *Introduction to physical metallurgy*, McGraw-Hill, 1974.
- [112] A.S.M.I.H. Committee, *ASM handbook: Heat treating*. ASM International, 1991.
- [113] G.A. Roberts, R. Kennedy, G. Krauss, *Tool Steels*. ASM International, 1998.
- [114] D. Das, A. K. Dutta, K.K. Ray, Correlation of microstructure with wear behaviour of deep cryogenically treated AISI D2 steel, *Wear.* 267 (2009) 1371–1380. DOI:10.1016/j.wear.2008.12.051.
- [115] D. Das, A.K. Dutta, K.K. Ray, Sub-zero treatments of AISI D2 steel: Part I. Microstructure and hardness, *Mater. Sci. Eng. A.* 527 (2010) 2182–2193. DOI:10.1016/j.msea.2009.10.070.
- [116] J. Wang, J. Xiong, H. Fan, H.-S. Yang, H.-H. Liu, B.-L. Shen, Effects of high temperature and cryogenic treatment on the microstructure and abrasion resistance of a high chromium cast iron, *J. Mater. Process. Technol.* 209 (2009) 3236–3240. DOI:10.1016/j.jmatprotec.2008.07.035.
- [117] D. Yun, L. Xiaoping, X. Hongshen, Deep Cryogenic Treatment of High-speed Steel and its Mechanism, *Heat Treat. Met.* 3 (1998) 55–59.
- [118] A. Molinari, M. Pellizzari, S. Gialanella, G. Straffelini, K.H. Stiasny, Effect of deep cryogenic treatment on the mechanical properties of tool steels, *J. Mater. Process. Technol.* 118 (2001) 350–355. DOI:10.1016/S0924-0136(01)00973-6.
- [119] D.N. Collins, J. Dormer, Deep cryogenic treatment of a D2 cold-work tool steel, *Heat Treat. Met.* 24 (1997) 71–74.
- [120] P. Paulin, Frozen gears, *Gear Technol.* 10 (1993) 26–29.
- [121] Z. Zurecki, Cryogenic quenching of steel revisited, in: *ASM Proc. Heat Treating.*, ASM International. (2006) 106–113.

- [122] V. Bulancea, D. Condurache, D.A. Gheorghiu, Frozen high alloyed steels, *Ann. Univ. Craiova, Electr. Eng. Ser.* (2008) 342–345.
- [123] J.. Huang, Y.. Zhu, X.. Liao, I. Beyerlein, M.. Bourke, T.. Mitchell, Microstructure of cryogenic treated M2 tool steel, *Mater. Sci. Eng. A.* 339 (2003) 241–244. DOI:10.1016/S0921-5093(02)00165-X.
- [124] K. Tao, J.J. Wall, D.W. Brown, H. Li, S.C. Vogel, M.A.M. Bourke, et al., In Situ Neutron Diffraction Study of Strain-Induced Martensite Formation in 304L Stainless Steel at a Cryogenic Temperature. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc; Materials Research Society.* (1999) 193.
- [125] T. Yugandhar, P.K. Krishnan, C.V.B. Rao, R. Kalidas, Cryogenic treatment and its effects on tool steel. *Proc. 6th Int. Tool. Conf. Karlstad Univ.* (2002) 671–684.
- [126] Y. Hirotsu, S. Nagakura, Crystal structure and morphology of the carbide precipitated from martensitic high carbon steel during the first stage of tempering, *Acta Metall.* 20 (1972) 645–655.
- [127] A.I. Tyshchenko, W. Theisen, A. Oppenkowski, S. Siebert, O.N. Razumov, A.P. Skoblik, et al., Low-temperature martensitic transformation and deep cryogenic treatment of a tool steel, *Mater. Sci. Eng. A.* 527 (2010) 7027–7039. DOI:10.1016/j.msea.2010.07.056.
- [128] A.L. Roitburd, A.G. Khachaturyan, Interstitial atoms and crystallographic mechanism of the martensite transformation in steels. *Fiz. Met. Metalloved.* 30 (1970) 1189–1199.
- [129] J. Tien, A.W. Thompson, I.M. Bernstein, R.J. Richards, Hydrogen transport by dislocations, *Metall. Trans. A.* 7 (1976) 821–829.
- [130] J.K. Tien, Diffusion and the dislocation sweeping mechanism for hydrogen transport, in: *Eff. Hydrog. Behav. Mater.*, (1976) 309-326.
- [131] J. Albrecht, B.J. McTiernan, I.M. Bernstein, A.W. Thompson, Hydrogen embrittlement in a high-strength aluminum alloy, *Scr. Metall.* 11 (1977) 893–897.
- [132] M. Pellizzari, A. Molinari, S. Giolanello, G. Stroffellini, Effetto del trattamento criogenico sulle proprietà microstrutturali dell'acciaio AISI H13, *La Metall. Ital.* (2003) 21-28.
- [133] A. Bensely, A. Prabhakaran, D. Mohan Lal, G. Nagarajan, Enhancing the wear resistance of case carburized steel (En 353) by cryogenic treatment, *Cryogenics.* 45 (2005) 747–754. DOI:10.1016/j.cryogenics.2005.10.004.

- [134] M. Pellizzari, A. Molinari, Deep cryogenic treatment of cold work tool steel. Proc. 6th Int. Tool. Conf. (2002) 657–669.
- [135] P. Johan Singh, B. Guha, D.R. Achar, Fatigue life improvement of AISI 304L cruciform welded joints by cryogenic treatment, Eng. Fail. Anal. 10 (2003) 1–12. DOI:10.1016/S1350-6307(02)00033-X.
- [136] D. Das, A.K. Dutta, K.K. Ray, Sub-zero treatments of AISI D2 steel: Part II. Wear behavior, Mater. Sci. Eng. A. 527 (2010) 2194–2206. DOI:10.1016/j.msea.2009.10.071.
- [137] A. Bensely, L. Shyamala, S. Harish, D. Mohan Lal, G. Nagarajan, K. Junik, et al., Fatigue behaviour and fracture mechanism of cryogenically treated En 353 steel, Mater. Des. 30 (2009) 2955–2962. DOI:10.1016/j.matdes.2009.01.003.
- [138] I. Alexandru, G. Ailincăi, C. Băciu, Influence of cryogenic treatments on life of alloyed high speed steels, Mem. Etud. Sci. Rev. Met. 87 (1990) 383–388.
- [139] P. Stratton, M. Graf, The effect of deep cold induced nano-carbides on the wear of case hardened components, Cryogenics. 49 (2009) 346–349. DOI:10.1016/j.cryogenics.2009.03.007.
- [140] F. Cajner, V. Leskovšek, D. Landek, H. Cajner, Effect of deep-cryogenic treatment on high speed steel properties, Mater. Manuf. Process. 24 (2009) 743–746.
- [141] F. Cajner, V. Leskovšek, D. Landek, H. Cajner, Effect of Deep-Cryogenic Treatment on High Speed Steel Properties, Mater. Manuf. Process. 24 (2009) 743–746. DOI:10.1080/10426910902809743.
- [142] A.B. Prabhakaran, G. Nagarajan, D.M. Lal, Effect of cryogenic treatment on impact strength of case carburized steel-En 353. Proc. IMEC2004 Int. Mech. Eng. Conf., Kuwait, (2004) 567-572.
- [143] K.P. Kollmer, Applications & Developments in the Cryogenic Processing of Materials, Technol. Interface, Electron. J. Eng. Technol. 3 (1999).
- [144] D. Das, R. Sarkar, A.K. Dutta, K.K. Ray, Influence of sub-zero treatments on fracture toughness of AISI D2 steel, Mater. Sci. Eng. A. 528 (2010) 589–603. DOI:10.1016/j.msea.2010.09.057.
- [145] G. Belisario, F. Caproni, E. Marchetti, Influence of Low Temperature Treatment on Fatigue Life of Strain Hardened Steel Specimens. Proc. Elev. Int. Cryog. Eng. Conf. 11, (1986) 791–794.
- [146] Y. Higo, Fatigue life extension by nano-sized martensite particles in steels, Proc. 7th Int. Fatigue Congr. 1 (1999) 633–638.



- [147] W. Wei, V. Srinivasan, S. Siva, A. Bensely, M. Lal, A. Alfantazi, Corrosion Behavior of Deep Cryogenically Treated AISI 420 and AISI 52100 Steel, *Corros. Sci.* 9312 (2014) 708–720.
- [148] H.H. Trieu, L.H. Morris, M.E. Kaufman, R. Hood, L.S. Jenkins, Investigation of cryogenic treatment of UHMWPE. *Biomed. Eng. Conf. 1997., Proc.* (1997) 90–91.
- [149] ASM International, Heat treating of stainless steel. ASM International, 2001.
- [150] L.I. G. Pender A.O. Lucaioli, Efecto de las temperaturas de austenización y medios de temple sobre la estructura martensítica del Acero AISI 420, *Actas Del Congr. Binacional SAM CONAMET Jornadas MEMAT* (2005).
- [151] G. Istrati, *Manual de los aceros inoxidable*, Libreria Editorial Alsina, 1961.
- [152] J. Newby, *Metals Handbook: Metallography and Microstructures*, ASM International, 1985.
- [153] M. von Laue, Concerning the detection of X-ray interferences, *Nobel Lect.* (1915).
- [154] W.L. Bragg, The structure of some crystals as indicated by their diffraction of X-rays. *Proc. R. Soc. London A Math. Phys. Eng. Sci., The Royal Society.* (1913) 248–277.
- [155] L. Reimer, *Scanning Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis*. Springer, 1998.
- [156] J. Goldstein, D.E. Newbury, D.C. Joy, C.E. Lyman, P. Echlin, E. Lifshin, et al., *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*. Springer, 2012.
- [157] E.E. Underwood, *Quantitative stereology*. Addison-Wesley Pub. Co., 1970.
- [158] J. Schindelin, I. Arganda-Carreras, E. Frise, V. Kaynig, M. Longair, T. Pietzsch, et al., Fiji: an open-source platform for biological-image analysis, *Nat. Methods.* 9 (2012) 676–682.
- [159] D.B. Williams, C.B. Carter, *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science. Diffraction. II*. Springer, 1996.
- [160] R.L. Smith, G.E. Sandly, An Accurate Method of Determining the Hardness of Metals, with Particular Reference to Those of a High Degree of Hardness, *Proc. Inst. Mech. Eng.* 102 (1922) 623–641.
- [161] W.C. Oliver, G.M. Pharr, An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments, *J. Mater. Res.* 7 (1992) 1564–1583.

- [162] R. A. Mirshams, A.K. Srivastava, Effect of Pile-Up on Nanoindentation Measurements of Polycrystalline Bulk Metals, *Adv. Mater. Res.* 853 (2013) 143–150. DOI:10.4028/www.scientific.net/AMR.853.143.
- [163] Z. Li, Y.T. Cheng, H.T. Yang, S. Chandrasekar, On two indentation hardness definitions, *Surf. Coatings Technol.* 154 (2002) 124–130. DOI:10.1016/S0257-8972(02)00021-X.
- [164] K.O. Kese, Z.C. Li, B. Bergman, Method to account for true contact area in soda-lime glass during nanoindentation with the Berkovich tip, *Mater. Sci. Eng. A.* 404 (2005) 1–8. DOI:10.1016/j.msea.2005.06.006.
- [165] Y.H. Lee, J.H. Hahn, S.H. Nahm, J.I. Jang, D. Kwon, Investigations on indentation size effects using a pile-up corrected hardness, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 41 (2008) 074027. DOI:10.1088/0022-3727/41/7/074027.
- [166] P.J. Wei, J.F. Lin, Modified method for continuous stiffness measurement, *J. Mater. Res.* 24 (2009) 599–606. DOI:10.1557/jmr.2009.0087.
- [167] ASTM International, ASTM Standard G 99. Standard Test Method for Wear Testing with a Pin-on-Disk Apparatus, (2010).
- [168] I.M. Hutchings, *Tribology: friction and wear of engineering materials*, Butterworth-Heinemann Ltd, 1992.
- [169] N. Govindarajan, R. Gnanamoorthy, Ferrography - A procedure for measuring wear rate, *Indian J. Eng. Mater. Sci.* 15 (2008) 377–381.
- [170] M. Barrett, M. McMahon, *Analytical Ferrography - Make It Work For You*, *Mach. Lubr.* (n.d.). <http://www.machinerylubrication.com/Read/5/analytical-ferrography>.
- [171] ASTM International, ASTM D7690-11 Standard Practice for Microscopic Characterization of Particles from In-Service Lubricants by Analytical Ferrography, (2011). DOI:10.1520/D7690-11.
- [172] E. Broitman, F.J. Flores-Ruiz, Novel method for in-situ and simultaneous nanofriction and nanowear characterization of materials, *J. Vac. Sci. Technol. A.* 33 (2015) 43201.
- [173] K.D. Bakoglidis, *Low Friction and Wear Resistant Carbon Nitride Thin Films for Rolling Components Grown by Magnetron Sputtering*, Linköping University, 2015.
- [174] ASTM International, ASTM E23-12c, Standard Test Methods for Notched Bar Impact Testing of Metallic Materials, (2012). DOI:10.1520/E0023-12C.

- [175] J.A. Di Rienzo, F. Casanoves, M.G. Balzarini, L. Gonzalez, M. Tablada, C.W. Robledo, Infostat, (2012).
- [176] ASTM E399-12e3, Standard Test Method for Linear-Elastic Plane-Strain Fracture Toughness  $K_{Ic}$  of Metallic Materials, ASTM International, (2012).
- [177] ASTM E1820-15, Standard Test Method for Measurement of Fracture Toughness, ASTM International, (2015).
- [178] I. Korin, C. Larrainzar, J.E. Perez Ipiña, Crack length and stable crack extension measurements from images acquired by means of a conventional flatbed scanner, *Fatigue Fract. Eng. Mater. Struct.* 31 (2008) 876–884.
- [179] E.E. Gdoutos, Crack Tip Plastic Zone According to Irwin's Model, *Probl. Fract. Mech. Fatigue.* (2003) 95–97. DOI:10.1007/978-94-017-2774-7\_21.
- [180] A.S.M. Handbook, Vol. 19, Fatigue and Fracture. ASM International. (1996).
- [181] Standard Specification for Stainless and Heat-Resisting Chromium Steel Plate, Sheet, and Strip (Withdrawn 2015).
- [182] S.D. Cramer, B.S. Covino, A.S.M.I.H. Committee, Corrosion: environments and industries, ASM International, 2006.
- [183] W. France, Controlled potential corrosion tests, their applications and limitations, *Mater. Res. Stand.* 9 (1969) 21–26.
- [184] G.S. Haynes, R. Baboian, A.S. for T.M.C.G.-1 on C. of Metals, Laboratory Corrosion Tests and Standards: A Symposium by ASTM Committee G-1 on Corrosion of Metals, Bal Harbour, FL, 14-16 Nov. 1983, ASTM, 1985.
- [185] R.A. Fisher, The design of experiments. Oliver and Boyd, 1935.
- [186] B.J. Winer, Statistical Principles in Experimental Design, Literary Licensing, LLC, 2012.
- [187] R.W. Hinton, Interlaboratory evaluation of ASTM practice for X-ray determination of retained austenite in steel with near-random crystallographic orientation (E 975), *J. Test. Eval.* 15 (1987) 95–100.
- [188] K. Kaneko, T. Fukunaga, K. Yamada, N. Nakada, M. Kikuchi, Z. Saghi, et al., Formation of M 23 C 6-type precipitates and chromium-depleted zones in austenite stainless steel, *Scr. Mater.* 65 (2011) 509–512.
- [189] N.C. Barbi, G. Judd, Microstructure and microsegregation effects in the intergranular corrosion of austenitic stainless steel, *Metall. Trans.* 3 (1972) 2959–2964. DOI:10.1007/BF02652867.

- [190] M. Dománková, E. Kocsisová, I. Slatkovský, The Microstructure Evolution and Its Effect on Corrosion Properties of 18Cr-12Ni-2 , 5Mo Steel Annealed at 500- 900 ° C, *Acta Polytechnica Hungarica* 11 (2014) 125–137.
- [191] C.S. Tedmon, D.A. Vermilyea, J.H. Rosolowski, Intergranular corrosion of austenitic stainless steel, *J. Electrochem. Soc.* 118 (1971) 192–202.
- [192] G.K. Williamson, W.H. Hall, X-Ray line broadening from filed aluminium and wolfram, *Acta Metall.* 1 (1953) 22–33.
- [193] B.E. Warren, B.L. Averbach, The Effect of Cold-Work Distortion on X-Ray Patterns, *J. Appl. Phys.* 21 (1950) 595. DOI:10.1063/1.1699713.
- [194] J. Pešička, R. Kužel, a. Dronhofer, G. Eggeler, The evolution of dislocation density during heat treatment and creep of tempered martensite ferritic steels, *Acta Mater.* 51 (2003) 4847–4862. DOI:10.1016/S1359-6454(03)00324-0.
- [195] N. Xu, G.P. Cavallaro, a. R. Gerson, Synchrotron micro-diffraction analysis of the microstructure of cryogenically treated high performance tool steels prior to and after tempering, *Mater. Sci. Eng. A.* 527 (2010) 6822–6830. DOI:10.1016/j.msea.2010.06.072.
- [196] V.G. Gavriljuk, W. Theisen, V.V. Sirosh, E.V. Polshin, A. Kortmann, G.S. Mogilny, et al., Low-temperature martensitic transformation in tool steels in relation to their deep cryogenic treatment, *Acta Mater.* 61 (2013) 1705–1715. DOI:10.1016/j.actamat.2012.11.045.
- [197] V.G. Gavriljuk, V. A. Sirosh, Y.N. Petrov, A. I. Tyshchenko, W. Theisen, A. Kortmann, Carbide Precipitation During Tempering of a Tool Steel Subjected to Deep Cryogenic Treatment, *Metall. Mater. Trans. A.* 45 (2014) 2453–2465. DOI:10.1007/s11661-014-2202-8.
- [198] D. Das, K.K. Ray, Structure–property correlation of sub-zero treated AISI D2 steel, *Mater. Sci. Eng. A.* 541 (2012) 45–60. DOI:10.1016/j.msea.2012.01.130.
- [199] R. Rodríguez, I. Gutierrez, Correlation between nanoindentation and tensile properties influence of the indentation size effect, *Mater. Sci. Eng. A.* 361 (2003) 377–384. DOI:10.1016/S0921-5093(03)00563-X.
- [200] M.Y. Seok, I.C. Choi, J. Moon, S. Kim, U. Ramamurty, J. Il Jang, Estimation of the Hall-Petch strengthening coefficient of steels through nanoindentation, *Scr. Mater.* 87 (2014) 49–52. DOI:10.1016/j.scriptamat.2014.05.004.
- [201] W.M. Baldwin, B.I. Edelson, The effect of second phases on the mechanical properties of alloys, *ASM Trans Q.* 55 (1962) 230–250.

- [202] S. Ndlovu, K. Durst, M. Göken, Investigation of the sliding contact properties of WC-Co hard metals using nanoscratch testing, *Wear*. 263 (2007) 1602–1609. DOI:10.1016/j.wear.2006.11.044.
- [203] S. Lafaye, M. Troyon, On the friction behaviour in nanoscratch testing, *Wear*. 261 (2006) 905–913. DOI:10.1016/j.wear.2006.01.036.
- [204] S. Lafaye, C. Gauthier, R. Schirrer, The ploughing friction: analytical model with elastic recovery for a conical tip with a blunted spherical extremity, *Tribol. Lett.* 21 (2006) 95–99.
- [205] N.P. Suh, H.-C. Sin, The genesis of friction, *Wear*. 69 (1981) 91–114.
- [206] K.L. Johnson, Contact mechanics and the wear of metals, *Wear*. 190 (1995) 162–170.
- [207] Y. Xie, J.A. Williams, The prediction of friction and wear when a soft surface slides against a harder rough surface, *Wear*. 196 (1996) 21–34.
- [208] F. Stott, M. Jordan, The effects of load and substrate hardness on the development and maintenance of wear-protective layers during sliding at elevated temperatures, *Wear*. 250 (2001) 391–400. DOI:10.1016/S0043-1648(01)00601-9.
- [209] A.F. Smith, Influence of environment on the unlubricated wear of 316 stainless steel at room temperature, *Tribol. Int.* 19 (1986) 3–10.
- [210] J.B. Singh, W. Cai, P. Bellon, Dry sliding of Cu–15wt%Ni–8wt%Sn bronze: Wear behaviour and microstructures, *Wear*. 263 (2007) 830–841. DOI:10.1016/j.wear.2007.01.061.
- [211] T. Tsuchiyama, S. Takaki, Effect of partial solution treatment on toughness of 12 %C - 0.3%C steels, *ISIJ Int.* 39 (1999) 202–208.
- [212] T. Tsuchiyama, Y. Ono, S. Takaki, Microstructure Control for Toughening a High Carbon Martensitic Stainless Steel, *ISIJ Int.* 40 (2000) 184–188.
- [213] T.S.D. Gross, *Mechanical Engineering Series*. Springer, 2011.
- [214] W.T. Matthews, *Plane Strain Fracture Toughness (K<sub>IC</sub>) Data Handbook for Metals*, DTIC Document, 1973.
- [215] M.G. Dawes, H.G. Pisarski, S.J. Squirrell, Fracture mechanics tests on welded joints, *Nonlinear Fract. Mech.* 2 (1989) 191–213.
- [216] M.G. Dawes, H.G. Pisarski, O.L. Towers, S. Williams, Fracture mechanics measurements of toughness in welded joints, *Weld. Institute.* (1987) 165–178.

- [217] K. Wallin, The master curve method: a new concept for brittle fracture, *Int. J. Mater. Prod. Technol.* 14 (1999) 342–354.
- [218] ASTM International, ASTM E1921-15, Standard Test Method for Determination of Reference Temperature,  $T_0$ , for Ferritic Steels in the Transition Range, (2015). DOI:10.1520/E1921-15.
- [219] D.A. Curry, J.F. Knott, Effect of microstructure on cleavage fracture toughness of quenched and tempered steels, *Met. Sci.* 13 (1979) 341–345.
- [220] P. Bowen, S.G. Druce, J.F. Knott, Effects of microstructure on cleavage fracture in pressure vessel steel, *Acta Metall.* 34 (1986) 1121–1131.
- [221] X.Z. Zhang, J.F. Knott, Cleavage fracture in bainitic and martensitic microstructures, *Acta Metall.* 47 (1999) 3483 – 3495.
- [222] M. Kroon, J. Faleskog, Influence of crack deflection into the carbide/ferrite interface on cleavage fracture initiation in ferritic steels, *Mech. Mater.* 40 (2008) 695–707. DOI:10.1016/j.mechmat.2008.03.006.
- [223] M. Coates, A. Kumar, S.G. Roberts, Crack initiation in the brittle fracture of ferritic steels, *Fatigue Fract. Eng. Mater. Struct.* 29 (2006) 661–671. DOI:10.1111/j.1460-2695.2006.01002.x.
- [224] N.J. Petch, The influence of grain boundary carbide and grain size on the cleavage strength and impact transition temperature of steel, *Acta Metall.* 34 (1986) 1387–1393. DOI:10.1016/0001-6160(86)90026-X.