

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA



TESIS

**“ESTUDIO DE TRANSFORMACIONES Y EVOLUCIÓN
NANOMECÁNICA DE FASES EN EL ACERO FV535”.**

POR

LIZANGELA GUERRA FUENTES

**COMO REQUISITO PARA OBTENER EL GRADO DE DOCTOR EN
CIENCIAS EN INGENIERÍA DE MATERIALES**

ENERO, 2016

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA

SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO



TESIS

**“ESTUDIO DE TRANSFORMACIONES Y EVOLUCIÓN
NANOMECÁNICA DE FASES EN EL ACERO FV535”.**

POR

M.C. LIZANGELA GUERRA FUENTES

**COMO REQUISITO PARA OBTENER EL GRADO DE DOCTOR EN
CIENCIAS EN INGENIERÍA DE MATERIALES**

ENERO, 2016

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA
SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

Los miembros del comité de tesis, recomendamos que la tesis “**Estudio de transformaciones y evolución nanomecánica de fases en el acero FV535**” realizada por la M.C. Lizangela Guerra Fuentes sea aceptada para su defensa como opción al grado de Doctor en Ciencias en Ingeniería de Materiales.

El Comité de Tesis



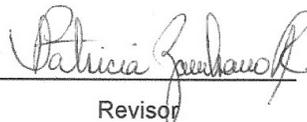
Asesor

Dr. Edgar Omar García Sánchez



Revisor

Dr. Marco A. L. Hernández Rodríguez



Revisor

Dra. Patricia del C. Zambrano Robledo

Revisor

Dr. Armando Salinas Rodríguez

Revisor

Dr. Rogelio Deaquino Lara



Vo. Bo.

Dr. Simón Martínez Martínez

Subdirección de Estudios de Posgrado

AGRADECIMIENTO

Mi más sincero y profundo agradecimiento a todas las personas que hicieron posible la realización de esta tesis:

A Dios; por darme vida, salud, paciencia y sabiduría en esta etapa de mi vida.

A Marcos Torres; mi compañero de vida y aventuras, por su tiempo, comprensión y apoyo tanto académico como moral.

A mi familia; mis papás, mamá, hermanas y hermanos; por escucharme, aconsejarme, y por el tiempo que se tomaron para cuidar de mi hijo.

A mi familia política; por el tiempo invertido en mi hijo cuando lo necesité.

Al CONACYT; por el apoyo económico que recibí durante esta etapa académica.

A la UANL; mi alma mater, por permitirme realizar mis estudios de posgrado dentro de una de sus facultades.

A mi asesor de tesis y amigo; Dr. Edgar por sus palabras de aliento, tiempo, y consejos.

A mis compañeras; que me acompañaron en la recta final que me escucharon, consolaron y aconsejaron, Marilú y Abby.

A mis profesores; Dr. Marco Hernández, Dr. Alberto Pérez, Dr. Rafael Colás, Dr. Armando Salinas, Dra. Paty Zambrano, Dr. Emmanuel Gutiérrez; por todas sus enseñanzas y aportaciones.

DEDICATORIA

*A Dios, a mi esposo y a mi hijo:
Marcos y Marcos Adriel.*

TABLA DE CONTENIDO

AGRADECIMIENTO	4
DEDICATORIA	5
RESUMEN	8
INTRODUCCIÓN	9
OBJETIVO	10
OBJETIVOS ESPECÍFICOS	10
HIPÓTESIS	11
CAPÍTULO I	12
ANTECEDENTES	12
1.1 CLASIFICACIÓN GENERAL DE LOS ACEROS	12
1.2 ACEROS INOXIDABLES	13
1.3 ACEROS DE ALTO CROMO E INOXIDABLES MARTENSÍTICOS	14
1.4 ACERO FIRTH VICKERS FV535	15
1.5 TRANSFORMACIONES DE FASE EN MATERIALES	16
1.5.1 DIFUSIÓN	17
1.5.2 DIFUSIÓN EN ESTADO ESTACIONARIO	18
1.5.3 DIFUSIÓN EN ESTADO NO ESTACIONARIO	18
1.6 TRANSFORMACIONES DE FASE EN ACEROS	20
1.6.1 MARTENSITA	21
1.6.2 REVENIDO DE LA MARTENSITA	22
1.7 ANÁLISIS TÉRMICOS	24
1.7.1 CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO	25
1.7.2 DILATOMETRÍA	27
1.8 DIFRACCIÓN DE RAYOS-X	28
1.9 DUREZA	31
1.9.1 DUREZA VICKERS	32
1.9.2 NANOINDENTACIÓN.	33
CAPÍTULO II	37
METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	37
2.1 INTRODUCCIÓN	37

2.2 CARACTERIZACIÓN PRELIMINAR	38
2.3 ANÁLISIS DE TRANSFORMACIONES DE FASE MEDIANTE CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO	40
2.4 ANÁLISIS DE TRANSFORMACIONES DE FASE MEDIANTE DILATOMETRÍA	41
2.4.1 CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL DE PRUEBAS DE DILATOMETRÍA.	43
2.5 DIFRACCIÓN DE RAYOS X A ALTA TEMPERATURA	44
2.6 ANÁLISIS DEL REVENIDO DE LA MARTENSITA	45
2.6.1 CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO.	46
2.6.2 TRATAMIENTOS TÉRMICOS.	47
2.6.3 NANOINDENTACIÓN	48
CAPÍTULO III	49
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	49
3.1 INTRODUCCIÓN	49
3.2 CARACTERIZACIÓN PRELIMINAR	49
3.3 ANÁLISIS DE TRANSFORMACIONES DE FASE MEDIANTE CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO	53
3.4 ANÁLISIS DE TRANSFORMACIONES DE FASE MEDIANTE DILATOMETRÍA	57
3.4.1 CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL DE PRUEBAS DE DILATOMETRÍA.	60
3.5 DIFRACCIÓN DE RAYOS X A ALTA TEMPERATURA	63
3.6 ANÁLISIS DEL REVENIDO DE LA MARTENSITA	65
3.6.1 CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO.	66
3.6.2 TRATAMIENTOS TÉRMICOS.	69
3.6.3 NANOINDENTACIÓN.	71
CONCLUSIONES	81
BIBLIOGRAFÍA	83
ÍNDICE DE FIGURAS	87
ÍNDICE DE TABLAS	91
ÍNDICE DE ECUACIONES	92

RESUMEN

En diversas industrias como lo son la automotriz, aeronáutica y petrolera resulta de gran importancia la aplicación óptima de aceros inoxidable de alta resistencia, esto conlleva a diseñar tratamientos térmicos con la finalidad de maximizar sus propiedades y tener un buen uso de ellos, esto, ha propiciado la necesidad de caracterizar y analizar las transformaciones de fase así como su efecto directo en las propiedades mecánicas de los mismos.

En el presente trabajo se estudia el efecto de las transformaciones de fases sobre el comportamiento mecánico de un acero de alto Cr martensítico Firth-Vickers (FV535) mediante calorimetría diferencial de barrido, dilatometría de alta resolución, difracción de rayos-X a alta temperatura y ensayos de nanoindentación. El objetivo de la investigación es conocer la evolución de las propiedades mecánicas de las diferentes fases formadas durante el revenido de la martensita y la transformación final a ferrita.

Una revisión del estado del arte indica que existe la necesidad de entender las transformaciones de fase que ocurren en el acero Firth-Vickers FV535. En este sentido, el presente estudio se enfoca sobre la determinación experimental de las temperaturas a las cuales ocurren las transformaciones mediante técnicas de análisis térmico. La primera parte de la investigación involucró el análisis del acero FV535 por medio de calorimetría diferencial de barrido, dilatometría de alta resolución y difracción de rayos-X a alta temperatura. Posteriormente se llevó a cabo un análisis donde la microestructura y las propiedades mecánicas fueron relacionadas con las temperaturas de transformación. En particular, durante el revenido de la martensita, los cambios de fase resultantes fueron estudiados mediante sus efectos sobre el comportamiento mecánico bajo condiciones de microdureza y nanoindentación.

INTRODUCCIÓN

La presente investigación surge de la necesidad de conocer el comportamiento de las transformaciones de fase y las propiedades mecánicas en un acero inoxidable de alto cromo martensítico Firth-Vickers (FV535) y el efecto de dichas transformaciones sobre las microestructuras resultantes.

Para estudiar las transformaciones de fase se utilizaron técnicas de análisis térmico tales como calorimetría diferencial de barrido (DSC), dilatometría de alta resolución y difracción de rayos-X a alta temperatura; estas técnicas permitieron determinar los dominios de estabilidad de cada fase. Así mismo, se investigó el proceso de revenido de la martensita para este acero mediante tratamientos térmicos, calorimetría diferencial de barrido y nanoindentación, complementando con microscopía electrónica de barrido, microscopía de transmisión y de fuerza atómica.

Como resultado de esta investigación se logró obtener la siguiente información:

- Las temperaturas de transformación austenita-martensita del acero FV535.
- Los efectos de las velocidades de calentamiento y enfriamiento sobre la microestructura y las propiedades mecánicas.
- La evolución de la microestructura y las propiedades mecánicas durante el revenido de la martensita.
- El análisis de la precipitación de partículas durante el revenido de la martensita, se establecieron las temperaturas y entalpías de formación, así como las propiedades mecánicas (dureza y módulo de Young) para cada fase.

En el capítulo I se presenta una revisión bibliográfica de las técnicas de análisis térmico utilizados en el trabajo, así como una descripción del proceso de revenido de la martensita, la teoría de nanoindentación y sus alcances, así mismo se

describe el acero Firth-Vickers FV535, su composición química y el efecto de los elementos aleantes en su microestructura y sus aplicaciones. Se describen brevemente las características de sus principales fases (austenita y martensita).

En el Capítulo II se presenta la metodología experimental, donde se explica a detalle el proceso de la caracterización preliminar del material, la preparación de las muestras para las diferentes técnicas utilizadas.

Los resultados obtenidos se describen y discuten en el capítulo III, donde se presentan las temperaturas de transformación obtenidas por dilatometría de alta resolución y DSC, así como la caracterización microestructural preliminar del material y su caracterización después de las pruebas de dilatometría. Los resultados obtenidos por difracción de rayos-X a alta temperatura permitieron corroborar los resultados obtenidos por DSC y dilatometría. Finalmente se presenta la evolución microestructural del revenido de la martensita mediante SEM y TEM, y el cambio de sus propiedades mecánicas mediante nanoindentación.

OBJETIVO

El objetivo de la presente tesis es caracterizar extensivamente las transformaciones de fase en el acero Firth-Vickers (FV535), establecer las diferentes temperaturas de transformación, analizar el proceso de revenido y su efecto en la microestructura así como en las propiedades mecánicas de cada fase del material.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Estudiar las transformaciones de fase del acero Firth-Vickers (FV535) mediante técnicas de análisis térmico.

- Estimar las temperaturas de transformación mediante difracción de rayos-X a alta temperatura.
- Realizar análisis microestructural utilizando microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido y microscopía de fuerza atómica.
- Realizar análisis mecánico mediante microdureza y nanoindentación, para el acero y cada fase.
- Establecer la contribución del C en la martensita y ferrita en las propiedades mecánicas utilizando nanoindentación.

HIPÓTESIS

Es posible estudiar la respuesta nanomecánica del revenido de la martensita mediante nanoindentación, así como determinar la estabilidad de las temperaturas de transformación en el acero FV535 utilizando métodos de análisis térmico y microestructural.

CAPÍTULO I

ANTECEDENTES

1.1 CLASIFICACIÓN GENERAL DE LOS ACEROS

El acero es una aleación en la cual sus principales elementos químicos son el hierro y el carbono, este último en una proporción de unas pocas centésimas de 1% hasta cerca de 1.60%. Contiene también cantidades variables de elementos de aleación que promueven microestructuras particulares y confieren al acero propiedades específicas [1].

Los aceros se dividen según su contenido de carbono en aceros eutectoides (los cuales contienen 0.76% de C), aceros hipoeutectoides (tienen menos del 0.76% de C) y en aceros hipereutectoides (contienen más del 0.76% de C) [2].

Los aceros de igual manera pueden clasificarse por diferentes sistemas dependiendo de:

- Composición química; tal como acero al carbono, de baja aleación, o aceros aleados, etc.
- Métodos de manufactura; fabricados en horno eléctrico, en alto horno, etc.
- Aplicaciones o principales características; como estructural, aceros inoxidable, aceros para herramientas, etc.
- Métodos finales de manufactura; como rolado en frío, rolado en caliente, etc.

- Forma del producto; como barras, tubos, laminado, etc.
- Prácticas empleadas de oxidación; aceros calmados al aluminio, aceros efervescentes, etc.
- Microestructura; tal como aceros ferríticos, austeníticos, martensíticos.
- Nivel de resistencia requerido; especificados en el estándar ASTM (American Society for Testing and Materials).
- Tratamiento térmico; como templado, normalizado, procesos termomecánicos, etc. [3].

1.2 ACEROS INOXIDABLES

Los aceros inoxidable se caracterizan por su resistencia a la corrosión, alta resistencia y ductilidad, así como por su elevado contenido de cromo. Se les llama *inoxidables* porque, en la presencia de oxígeno, desarrollan una película delgada de óxido de cromo, dura y adherente, que protege al metal de la corrosión. Además del Cr, otros elementos de aleación típicos de los aceros inoxidable son el Ni, Mo, Cu, Ti, Si, Mn, Al, etc. La letra “L” en aceros inoxidable se utiliza para identificar los aceros de bajo carbono. A mayor contenido de carbono, menor será la resistencia a la corrosión de los aceros inoxidable, debido a que el carbono se combina con el cromo en el acero y forma carburo de cromo el cual promueve la corrosión galvánica.

Desarrollados a principios de 1900, los aceros inoxidable se fabrican mediante hornos eléctricos, o por el proceso básico de oxígeno y se procesan mediante técnicas similares a las utilizadas en otros tipos de producción de acero. El nivel de pureza se controla por medio de diversas técnicas de refinación. Los aceros inoxidable están presentes en una amplia variedad de formas; las aplicaciones típicas incluyen cuchillería, para el cuidado de la salud y quirúrgico, industria química, procesamiento de alimento, petróleo, etc. Las ventajas del uso de este tipo de acero radican en mejores propiedades mecánicas y resistencia a la corrosión [4].

Generalmente los aceros inoxidable se dividen en cinco tipos:

1. Austeníticos.
2. Ferríticos.
3. Martensíticos.
4. De endurecimiento por precipitación.
5. De estructura dúplex.

1.3 ACEROS DE ALTO CROMO E INOXIDABLES MARTENSÍTICOS

La categoría más pequeña de los aceros inoxidable son los aceros inoxidable martensíticos, esto debido principalmente a que estas aleaciones son limitadas en resistencia a la corrosión debido a la necesidad de mantener los niveles de baja aleación para producir la estructura martensítica. Aun así, llenan un nicho importante como aleación de buena resistencia a la corrosión, resistente y estable a altas temperaturas.

El desarrollo de los aceros con un contenido de cromo de entre 9 y 12% data desde 1912 con la manufactura de un acero 12% Cr y 2-5% Mo para álabes de turbinas de vapor fabricados por Krupp y Mannesmann en Alemania [5] [6]. Por otro lado, entre 1912 y 1913, Brearley en el Reino Unido descubrieron los aceros martensíticos con un contenido de 13% de Cr y 0.2% de C [7]. La característica de inoxidable en los aceros de alto cromo fue desarrollada por Hayness en Estados Unidos y por Strauss y Maurer en Alemania de manera simultánea.

La mayoría de los aceros inoxidable martensíticos carecen de níquel y se endurecen mediante tratamiento térmico. Su contenido de cromo puede ser de hasta el 18%, son magnéticos, tienen alta resistencia, dureza, resistencia a la fatiga, buena ductilidad y resistencia moderada a la corrosión [4].

Los aceros inoxidable martensíticos tienen las siguientes características:

- Deben tener al menos el 10.5% de Cr.
- Deben de ser totalmente austeníticos a alguna temperatura.
- Deben de tener una temperatura de inicio de transformación austenítica lo suficientemente alta para dar paso al revenido de la martensita.

Las principales métodos de procesamiento de los aceros inoxidable martensíticos son el austenizado, temple y revenido.

El austenizado en este tipo de aceros resulta complicado debido a que la formación de carburos requeridos para promover la resistencia al desgaste, reducen la cantidad de carbono disponible que se tiene en solución en austenita, y por lo tanto, disminuye la templabilidad. El proceso de templado es difícil de controlar debido a los esfuerzos residuales de origen térmico y de transformación. El revenido de este tipo de aceros se lleva a cabo entre 250 y 700°C; en este rango de temperaturas la martensita pierde tetragonalidad y transforma a ferrita con la consecuente precipitación de partículas de elementos aleantes y con baja solubilidad en esta fase [8].

Los aceros de alto cromo martensíticos poseen contenidos de cromo entre 9 y 12% con bajo carbono (0.1% máximo) y adiciones de Mo, W, V, Nb, N y otros elementos los cuales proveen alta resistencia y buenas resistencia a la oxidación y corrosión a altas temperaturas. Estos aceros son usados en la industria química, petroquímica, plantas eléctricas e industria aeronáutica y aeroespacial.

1.4 ACERO FIRTH VICKERS FV535

El acero Firth Vickers FV535 (12Cr-MoVNbWCo) es un acero de alto cromo martensítico el cual es usado ampliamente para la fabricación de carcasas de turbinas en la industria aeronáutica y en discos para turbinas de gas con diámetros de entre 240 y 500mm. Este acero posee excelentes propiedades mecánicas a

temperaturas relativamente altas, y una buena resistencia a la corrosión [9] a temperaturas de hasta 500°C [10] [11].

En la Tabla 1 se muestra la composición química nominal del acero FV535.

Tabla 1 Composición química nominal del acero FV535

C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	B	Co	N	Nb	V
0.09	0.42	0.83	0.17	0.0014	10.53	0.70	0.35	0.007	5.72	0.011	0.33	0.21

1.5 TRANSFORMACIONES DE FASE EN MATERIALES

En los materiales se pueden producir una gran variedad de transformaciones de fase, las cuales involucran alguna alteración o modificación de la microestructura, estas se pueden dividir en las siguientes categorías: Las transformaciones difusionales simples donde no cambia ni el número ni la composición de las fases presentes (solidificación de un metal puro, la recristalización y el crecimiento del tamaño de grano). Las transformaciones difusionales complejas donde hay alteración de la composición de la fase y, a veces, en el número de fases, por ejemplo la transformación eutectoide en el acero, en la cual una fase sólida (austenita FCC) se transforma en dos fases sólidas (ferrita BCC y cementita, Fe₃C). El tercer tipo de transformaciones se lleva a cabo sin difusión y da lugar a la formación una fases metaestables, como la martensita en los aceros. En este caso, los átomos se mueven de modo cooperativo, lo que representa pequeños desplazamientos de un átomo respecto a sus vecinos. En el caso de los aceros la austenita FCC experimenta una transformación estructural a la martensita tetragonal centrada en el cuerpo (BCT) [12].

1.5.1 Difusión

El proceso que controla la velocidad a la que se producen muchas transformaciones de fase es la difusión. La difusión es un fenómeno de transporte por movimiento atómico; hay dos mecanismos comunes por los cuales los átomos pueden difundir a través de un sólido y el mecanismo operativo depende del tipo de sitio que ocupa en la red, los cuales son:

- a) Átomos sustitucionales los cuales generalmente difunden por un mecanismo de vacancias
- b) Átomos intersticiales migran entre los átomos más grandes [13], como se muestra esquemáticamente en la Figura 1 (a) y (b).

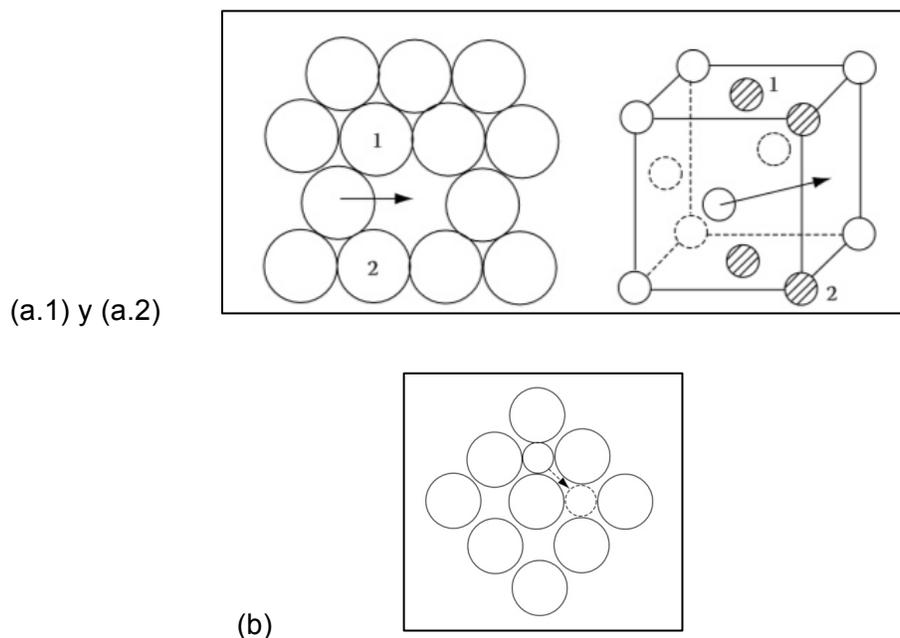


Figura 1 (a) Movimiento de un átomo en una vacancia adyacente en una red FCC, (a.1) un plano de empaquetamiento compacto, (a.2) una celda unitaria que muestra los cuatro átomos (sombreados) que deben moverse antes de que ocurra el salto. (PG Shewmon, Difusión en sólidos, McGraw-Hill, Nueva York, 1963). (b) Plano $\{100\}$ de una red FCC que muestra la trayectoria de un átomo por difusión intersticial [14]

1.5.2 Difusión en estado estacionario

Desde un punto de vista macroscópico, la difusión es un proceso que depende del tiempo, normalmente es necesario conocer a qué velocidad ocurre la difusión o transferencia de masa, esta velocidad se expresa como (J), definido como el número de átomos que difunden perpendicularmente a través de la unidad de área de un sólido por unidad de tiempo. El flujo de difusión se expresa en $\text{kg/m}^2\text{-s}$ o $\text{átomos/m}^2\text{-s}$. La condición para que exista estado estacionario es que la velocidad no cambie con el tiempo; la expresión matemática de la difusión en estado estacionario en una dirección (x) se expresa en la Ecuación 1 y se conoce como la primera Ley de Fick. La constante de proporcionalidad “ D ” es el coeficiente de difusión expresado en m^2/s , mientras que el signo negativo de esta expresión indica que la dirección de difusión es contraria al gradiente de concentración, es decir va de elevada a baja concentración [14].

$$J = -D \frac{dc}{dx} \quad (1)$$

1.5.3 Difusión en estado no estacionario

La mayoría de las situaciones prácticas de difusión ocurren en estado no estacionario. Para analizar dicha difusión se considera la situación ilustrada en la Figura 2. Los átomos difunden en la dirección $+x$ a través de dos elementos de área, cada uno de 1m^2 , perpendiculares al eje x y localizados en “ x ” y “ $x+\Delta x$ ”. El flujo a través de “ x ” es J_x y a través de “ $x + \Delta x$ ” es $J_{x+\Delta x}$. El elemento encerrado en el paralelepípedo tiene un volumen igual a $1\text{m}^2 \cdot \Delta x = \Delta x \text{ m}^3$. En el tiempo dt , el número de átomos que entran al elemento de volumen por la izquierda es $J_x dt$, y el de las que salen en $x + \Delta x$ es $J_{x+\Delta x}$. Si el aumento en el número de átomos del elemento en el intervalo dt es ΔN , el exceso del flujo hacia adentro en x sobre el

flujo que sale en $x+\Delta x$, es entonces, $\Delta N = J_x dt - J_{x+\Delta x} dt$. Pero como $J_{x+\Delta x} = (\partial J_x / \partial x) \Delta x$, se tiene; Ecuación 2.

$$\Delta N = - \frac{\partial J_x}{\partial x} \Delta x dt \quad (2)$$

El aumento de concentración en el elemento de volumen es $d\tilde{N} = \Delta N / \Delta x$ (Ecuación 3), así que:

$$\frac{\partial \tilde{N}}{\partial t} = - \frac{\partial J_x}{\partial x} \quad (3)$$

Teniendo que $J_x = -D(\partial \tilde{N} / \partial x)$, que D es independiente de x y reemplazando \tilde{N} por c para enfatizar que la ecuación no depende de la unidad de concentración utilizada se llega a la Ecuación 4 la cual es la segunda Ley de Fick que bajo un conjunto determinado de condiciones, establece la evolución de concentración como una función de x y t [15].

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2}{\partial x^2} (c) \quad (4)$$

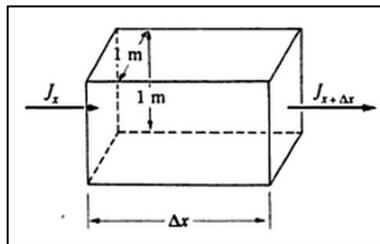


Figura 2 Representación esquemática de la difusión en estado no estacionario

1.6 TRANSFORMACIONES DE FASE EN ACEROS

El acero es una aleación hierro-carbono usada para diversas aplicaciones, ya que cuenta con una gran variedad de microestructuras y propiedades las cuales se pueden modificar mediante técnicas de tratamiento térmico, esto es mediante ciclos de calentamiento y enfriamiento controlados, los cuales inducen modificaciones microestructurales y transformaciones de fase que influyen de manera importante en propiedades mecánicas (resistencia mecánica, dureza, ductilidad tenacidad, etc.).

La Figura 3 ilustra una parte del diagrama hierro-carbono. El hierro puro, al ser calentado exhibe dos cambios de estructura cristalina antes de fundirse. A temperatura ambiente la ferrita, o hierro alfa (α), exhibe una simetría de tipo cúbica centrada en el cuerpo (BCC). La ferrita se transforma a austenita o hierro gamma (γ), con estructura cúbica centrada en las caras (FCC), a la temperatura de 912°C. La austenita persiste hasta 1394°C, donde se transforma una vez más a una estructura de tipo BCC conocida como ferrita delta (δ), esta estructura finalmente se funde a 1538°C.

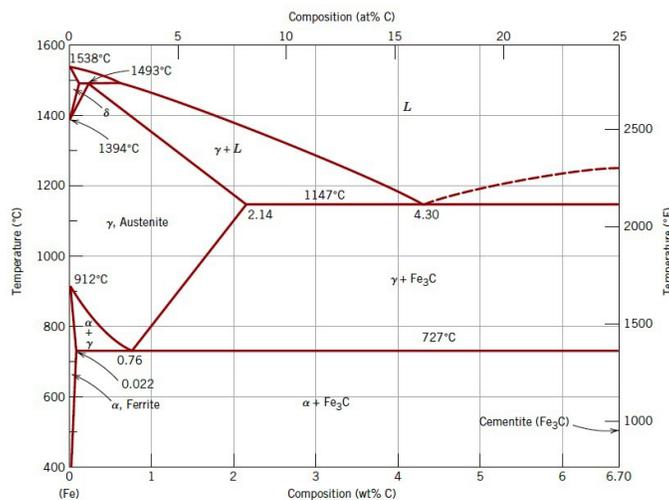


Figura 3 Diagrama de fases hierro-carburo de hierro, adaptado de Binary Alloy Phase Diagrams [16]

1.6.1 Martensita

La martensita en aceros es una fase dura y frágil, que se forma como resultado de una transformación atérmica en estado sólido adifusional.

Las características distintivas de la transformación martensítica en aceros son las siguientes:

1. La transformación martensítica ocurre como resultado del enfriamiento rápido del acero a una temperatura por debajo de M_s . En este caso se suprime la transformación de la austenita a ferrita, y la concentración de carbono en martensita corresponde al de la austenita, es decir, la transformación es adifusional.
2. La transformación de austenita a martensita comienza a partir de la temperatura de inicio de martensita (M_s) la cual depende del contenido de carbono en el acero (Figura 4).
3. La transformación martensítica no exhibe período de incubación, se forma una cierta cantidad de martensita instantáneamente debajo de la temperatura M_s . La transformación martensítica a menudo avanza a gran rapidez, las velocidades de crecimiento de las placas de martensita en el material se acercan a la velocidad del sonido.
4. En el enfriamiento por debajo de la temperatura M_s , la cantidad de martensita se incrementa rápidamente debido a la formación de nuevas placas, las placas formadas inicialmente no crecen con el paso del tiempo [3].

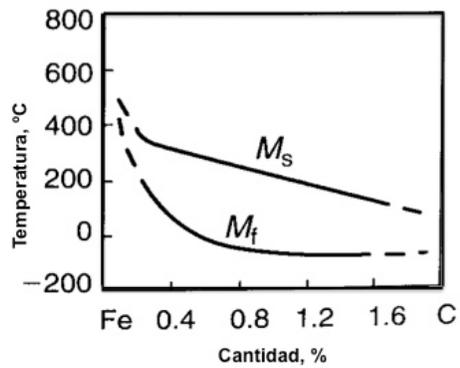


Figura 4 Temperaturas de inicio y fin de la transformación martensítica (M_s y M_f) versus contenido de carbono [3]

1.6.2 Revenido de la martensita

El revenido es un tratamiento térmico aplicado a los aceros templados y con estructura martensítica, mediante el cual se reduce la dureza y se mejora la tenacidad; el cual consiste en calentar el acero a temperaturas entre 150 y 700°C, y mantenerlo a dichas temperaturas donde se descompone la martensita en una microestructura de dos fases formada por ferrita y pequeñas partículas de cementita.

Con un incremento del tiempo y la temperatura de revenido, la dureza de la martensita se reduce, debido a que las partículas de cementita formadas coalescen y crecen, aumentando la distancia entre las partículas en la matriz de ferrita blanda. La dureza del acero revenido disminuye conforme las partículas menos estables y pequeñas de carburos se disuelven, como se ilustra en la Figura 5 para el caso de la martensita revenida de un acero 1080.

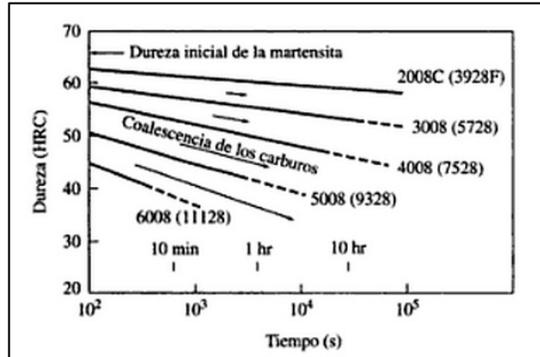


Figura 5 Dureza de la martensita revenida, como una función del tiempo de revenido, para acero 1080. La dureza se reduce porque las partículas de carburo se unen y crecen en tamaño, incrementando por tanto la distancia inter-partícula de la ferrita más blanda [4]

En aceros el revenido de la martensita se lleva a cabo en cuatro etapas distintas pero superpuestas:

- Etapa 1: Sucede hasta los 250°C, en la cual precipitan carburos de hierro ϵ , y la martensita pierde parcialmente su tetragonalidad.
- Etapa 2: Ocurre entre 200 y 300°C, y consiste en la descomposición de la austenita retenida.
- Etapa 3: Ocurre entre los 200 y 350°C, en esta hay un reemplazo de carburos de hierro ϵ por cementita y la martensita pierde completamente su tetragonalidad.
- Etapa 4: Sucede entre los 350 y 700°C, la cementita se esferoidiza, hay una recristalización de ferrita y precipitan elementos de aleación.

1.7 ANÁLISIS TÉRMICOS

La definición más aceptada de análisis térmico involucra al grupo de técnicas en las cuales se mide una propiedad física de una sustancia y/o de sus productos de reacción en función de la temperatura mientras la sustancia se somete a un programa de temperatura controlado, en la Tabla 2 se enlistan las principales técnicas.

Se pueden distinguir más de una docena de técnicas de análisis térmico que difieren en las propiedades medidas y en los programas de temperatura. Estos métodos encuentran aplicación en el control de calidad y en investigación de productos industriales, y se pueden aplicar a polímeros, productos farmacéuticos, arcillas, minerales, metales y aleaciones, tarjetas de circuitos electrónicos, etc. Un instrumento de análisis térmico moderno, puede medir temperaturas de transición, pérdidas de peso, energías de transición, cambios dimensionales y propiedades viscoelásticas. El análisis térmico es útil tanto en análisis cuantitativo como cualitativo [17].

Tabla 2 Principales técnicas de análisis térmico y sus aplicaciones típicas [17]

Técnica	Cantidad Medida	Aplicación Típica
Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).	Calor y Temperaturas de Transiciones y Reacciones.	Cinética de Reacciones, análisis de pureza.
Análisis Térmico Diferencial (DTA).	Temperaturas de Transiciones y Reacciones.	Diagramas de Fase, Estabilidad Térmica.
Análisis Termo-gravimétrico (TGA).	Cambio de Peso.	Estabilidad Térmica, análisis de composición.
Análisis Termo-mecánico (TMA)	Cambios de dimensión y viscosidad.	Temperatura de ablandamiento, coeficiente de dilatación.
Dilatometría	Temperaturas de Transición, recristalización.	Temperaturas de Transición, coeficiente de dilatación.

1.7.1 Calorimetría Diferencial de Barrido

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) es una técnica dinámica que permite determinar la cantidad de calor que absorbe o libera una sustancia, cuando se mantiene a una temperatura constante durante un tiempo determinado, o cuando se calienta o se enfría a velocidad constante en un intervalo de temperaturas.

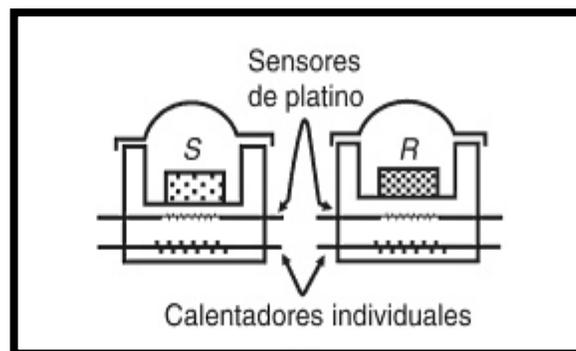
En la técnica de calorimetría diferencial de barrido se dispone de dos crisoles, uno de ellas contiene la muestra a analizar y el otro está generalmente vacío y es llamado crisol de referencia. Se usan calefactores individuales para cada cápsula y un sistema de control comprueba si se producen diferencias de temperaturas entre la muestra y la referencia. Si se detecta cualquier diferencia, los calefactores individuales se corregirán de tal manera que la temperatura se mantendrá igual en ambas cápsulas.

Como regla general, puede decirse que todas las transformaciones o reacciones donde se produce un cambio de energía pueden medirse por DSC. Entre las diversas utilidades de la técnica de DSC se pueden destacar las siguientes:

- Determinación de la capacidad calorífica aparente (fenómenos de relajación estructural).
- Determinación de temperaturas características de transformación o de transición tales como: transición vítrea, transición ferro-magnética, cristalización, transformaciones polimórficas, fusión, ebullición, sublimación, descomposición, isomerización, etc.
- Estabilidad térmica.
- Cinética de cristalización [18].

Se utilizan dos tipos de métodos para obtener datos en calorimetría diferencial de barrido:

- *DSC de potencia compensada:* Como se observa en la Figura 6 (a) la muestra y la referencia en este tipo de equipos son calentados por calefactores separados aunque sus temperaturas se mantienen iguales mientras ellas aumentan (o disminuyen) linealmente. Los hornos están empotrados en una zona caliente de temperatura controlada y sobre ellos se encuentran los sensores de platino de la muestra y referencia para controlar continuamente la temperatura de los dos materiales.
- *DSC de flujo de calor:* La Figura 6 (b) muestra un esquema de la celda. El calor fluye tanto en la muestra como en el material de referencia a través de un disco termoeléctrico de constantán calentado eléctricamente. Sobre plataformas elevadas formadas por un disco de constantán se colocan crisoles pequeños para la muestra y referencia respectivamente. El calor se transfiere, a través de los discos, hacia la muestra y la referencia, vía los dos crisoles. La relación entre el flujo de calor hacia la muestra y la referencia se sigue mediante unos termopares de superficie de cromel / constantán formados por la unión entre la plataforma de constantán y el disco de cromel unido a la parte inferior de la misma. La relación entre la cantidad de calor en los dos crisoles es directamente proporcional a la diferencia en la salida en las dos uniones del termopar. La temperatura de la muestra se estima por la unión de cromel / alumel colocada bajo el disco de la muestra [17].



(a)

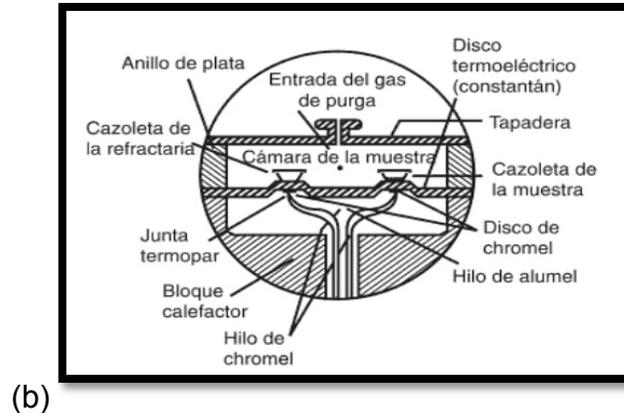


Figura 6 (a) Esquema de DSC de potencia compensada, (b) Esquema de DSC de flujo de calor [17]

1.7.2 Dilatometría

La dilatometría es una técnica de análisis térmico que permite la determinación de la variación del volumen de una sustancia en función de la temperatura. Es ampliamente usada para la medición de cambios de dimensiones de sólidos, líquidos, polvos y pastas como resultado de cambios de temperatura programados y con una tensión de muestra despreciable. Varias normas internacionales, como DIN 51045, ASTM E831, ASTM E 228 y ASTM D 3386 describen detalladamente esta técnica y sus procedimientos [19].

La técnica implica la medición continua de la longitud de la muestra mientras esta se calienta o enfría a una velocidad constante. Durante la mayoría de las transiciones de fase sólido-sólido ocurren cambios pronunciados en el volumen de la muestra [20].

Algunos de los parámetros que se pueden obtener de la dilatometría son:

- Dilatación térmica lineal.
- Determinación del coeficiente de expansión térmica.
- Temperatura de sinterización.

- Expansión volumétrica.
- Densidad.
- Determinación de las temperaturas de transición vítrea.
- Transformaciones de fase.
- Estudios cinéticos [21].

Los dilatómetros se utilizan habitualmente en:

- Industria del vidrio
- Industria cerámica
- Sinterizado de cerámicas de alta tecnología
- Industria aeroespacial
- Industrias de polvo/metál.
- Investigaciones de nuevos productos
- Industria automotriz
- Industria de polímeros.

1.8 DIFRACCIÓN DE RAYOS-X

Los Rayos-X se producen al bombardear un metal con electrones de alta energía. Cuando los electrones penetran en el metal se desaceleran y emiten radiación en un intervalo de longitudes de onda. Esta radiación se denomina *Bremsstrahlung*. Sobre este espectro continuo pueden aparecer superpuestos, picos agudos de alta intensidad. Estos picos tienen origen en la interacción de electrones incidentes con los electrones de las capas internas de los átomos: una colisión expulsa un electrón y un electrón de mayor energía desciende a la vacante, emitiendo el exceso de energía como un fotón de Rayos-X [22].

Mecanismo de difracción:

Cuando se hace incidir un haz de rayos-X sobre un cristal, éste choca con los átomos haciendo que los electrones que se encuentren su trayectoria vibren con una frecuencia idéntica a la de la radiación incidente. Estos electrones actúan como fuentes secundarias de nuevos frentes de onda de rayos-X con la misma longitud de onda y frecuencia. Cuando un cristal difracta rayos-X, las ondas electromagnéticas emitidas interfieren entre sí constructivamente solo en algunas direcciones [22].

El análisis de materiales mediante difracción de rayos-X se fundamenta en que una determinada sustancia siempre produce un patrón de difracción característico, que depende de la dispersión de los rayos-X por las nubes electrónicas que rodean a los átomos del cristal. El patrón de difracción depende del tipo de átomo, de la estructura cristalina y de la longitud de onda de los rayos-X. El patrón observado es el resultado de la interferencia constructiva y destructiva de la radiación dispersada por todos los átomos. La analogía entre difracción y reflexión ordinaria es el resultado de la regularidad del ordenamiento atómico en un cristal. El fenómeno de difracción en un cristal se describe mediante la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (5)$$

Donde λ es la longitud de onda de la radiación incidente, d es la distancia interplanar asociada a una familia de planos con índices de Miller (hkl) y parámetros de red (a, b, c, α , β , γ) y θ es el ángulo al cual ocurre la difracción.

Los equipos tradicionales de difracción ó difractómetros constan de un tubo de rayos X que junto con un filtro a la salida del haz permiten que mediante la absorción de borde entre la línea $K\alpha$ y $K\beta$ puede obtenerse radiación monocromática $K\alpha$ como se aprecia en la Figura 7.

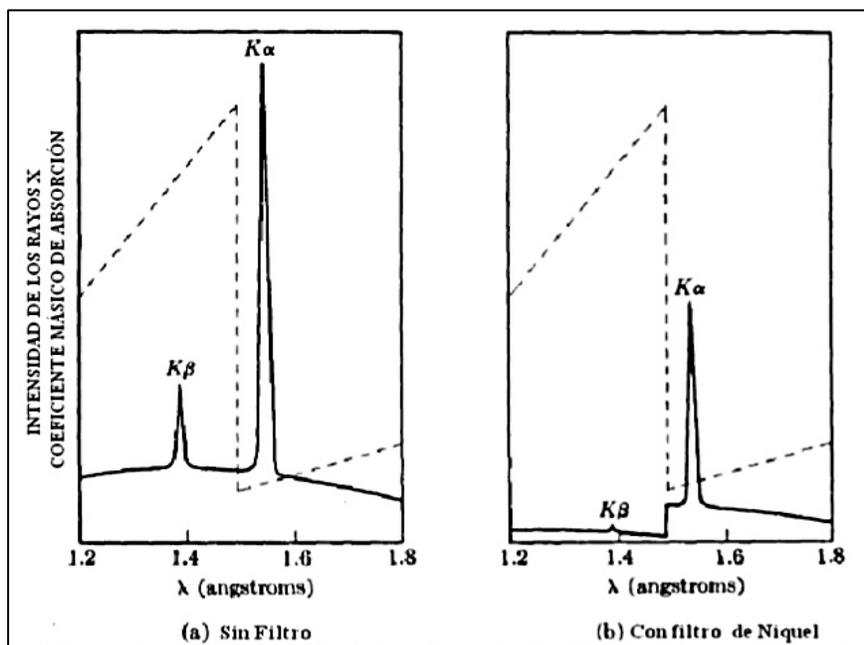


Figura 7 Espectro de rayos X del cobre a) sin filtro b) con filtro de níquel [23]

En la mayoría de los difractómetros comercialmente disponibles el tubo y el detector de rayos-X generalmente se disponen en una configuración conocida como Bragg-Brentano (otra configuración utilizada es la Seemann-Bohlin) que permite la obtención de información a un ángulo 2θ . En la Figura 8 se esquematiza la geometría Bragg-Brentano y los elementos que constituyen la configuración óptica del equipo de difracción.

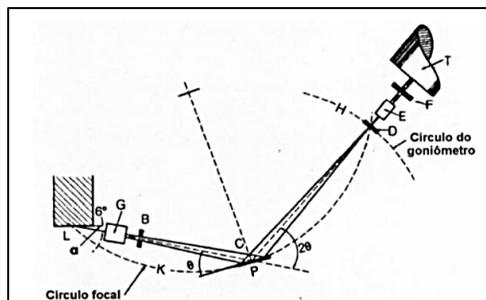


Figura 8 Geometría Bragg-Brentano [24]

Mediante difracción de rayos-X se obtiene una señal que consiste de un conjunto de picos de intensidad vs. ángulo 2θ , el cual constituye el difractograma. Estos

picos sobresalen de un background (o línea base) cuya intensidad varía según el material analizado y el material del ánodo en el tubo de rayos X. Una de las razones principales del aumento del background es cuando se produce efecto fotoeléctrico en el material analizado debido a la radiación incidente, fenómeno conocido como fluorescencia.

El fenómeno de difracción de rayos-X, permite realizar un análisis cualitativo de una sustancia particular, adicionalmente con esta técnica también es posible realizar un análisis cuantitativo, ya que la intensidad de las líneas de difracción de una determinada fase en una mezcla está relacionada con la proporción de la fase en dicha mezcla. Otra aplicación del análisis cualitativo mediante XRD es la posibilidad de distinguir las diferentes modificaciones alotrópicas de una misma sustancia ya que los patrones de difracción de cada una de ellas son diferentes, claro está, por las variaciones en la estructura cristalina o en el grado de cristalinidad de la sustancia [25].

1.9 DUREZA

La dureza es definida como la resistencia de una superficie a la indentación ó penetración. En general, el valor de dureza se obtiene dividiendo la fuerza estática por el valor numérico del área superficial de la impresión resultante [25].

Estos tipos de métodos son:

- El ensayo de dureza Brinell.
- El ensayo de dureza Knoop.
- El ensayo de dureza Rockwell.
- El ensayo de dureza Vickers.

En la Figura 9 se muestran las diferencias entre los tipos de ensayos de dureza.

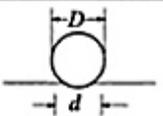
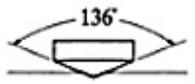
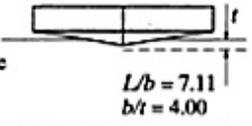
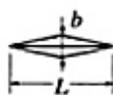
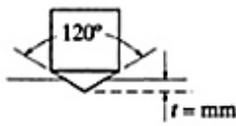
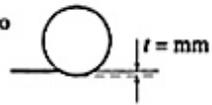
Ensayo	Indentador	Forma de la indentación		Carga, P	Número de dureza		
		Vista lateral	Vista superior				
Brinell	Bola de acero de 10 milímetros o de carburo de tungsteno			500 kg 1500 kg 3000 kg	$HB = \frac{2P}{(\pi D) (D - \sqrt{D^2 - d^2})}$		
Vickers	Pirámide de diamante			1-120 kg	$HV = \frac{1.854P}{L^2}$		
Knoop	Pirámide de diamante			25g-5kg	$HK = \frac{14.2P}{L^2}$		
Rockwell				kg			
A } C } D }	Cono de diamante			60	HRA } HRC } HRD }	= 100 - 500r	
B } F } G }				100			HRB } HRF } HRG }
E				100			
Bola de acero de 1/16" de diámetro				60	= 130 - 500r		
Bola de acero de 1/8" de diámetro				150			

Figura 9 Características generales de los métodos de ensayos de dureza y fórmulas para el cálculo de dureza [26]

1.9.1 Dureza Vickers

El ensayo de dureza Vickers, desarrollado en 1922 y antes conocido como el ensayo de dureza de la pirámide de diamante, utiliza un indentador de diamante en forma de pirámide y una carga que va desde 1 hasta 20 kg. El número de dureza Vickers se identifica mediante (HV) (antes, DPH). Las impresiones que se obtienen son típicamente inferiores a 0.5 mm en diagonal. El ensayo Vickers da esencialmente el mismo número de dureza, independientemente de la carga y es adecuado para el ensayo de materiales con una gama amplia de dureza, incluyendo los aceros tratados térmicamente [4].

1.9.2 Nanoindentación

Nanoindentación, un ensayo de dureza llevado a cabo a escala nanométrica, ha permitido estimar propiedades mecánicas en una gama amplia de materiales, provee información de fases de tamaño de entre 1 y 10 μm . Es comúnmente empleado para medir la dureza y el módulo elástico, también ha mostrado su uso potencial en la evaluación de la respuesta plástica de metales incluyendo resistencia a la deformación, endurecimiento por deformación, las características y la respuesta de fluencia, las propiedades viscoelásticas de polímeros, y la tenacidad a la fractura de materiales frágiles [27] [28].

Para llevar a cabo este tipo de ensayo se utiliza un indentador, el cual crea una huella medible, la carga y el desplazamiento se miden de manera continua con el objetivo de medir las propiedades mecánicas del material. La Figura 10 muestra el tipo de curvas que se obtienen de los ensayos de nanoindentación, (a) muestra para un sólido elástico-plástico y la (b) para un sólido viscoelástico. En el ciclo la parte de carga puede consistir de un contacto elástico inicial, seguido por un flujo plástico; en la descarga si hubo cedencia del material, la curva carga-desplazamiento sigue un patrón diferente hasta llegar a cero y se crea la huella medible.

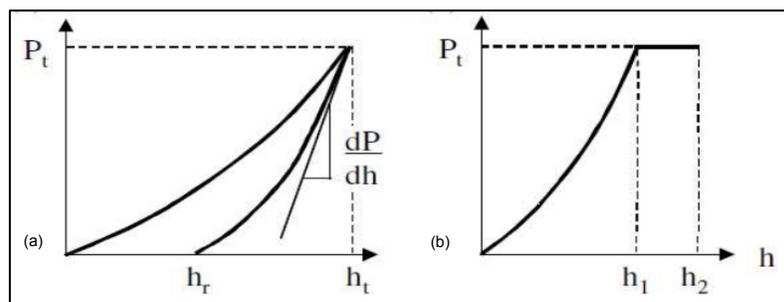


Figura 10 Curvas carga-desplazamiento para con un indentador esférico [29]

La medida de dureza mediante la indentación con registro de carga y desplazamiento ha sido, materia de discusión durante los últimos años debido a la incertidumbre que existe en el cálculo del área de contacto a partir de las curvas de carga y descarga [30] [31] [32]. Uno de los modelos que más repercusión ha tenido a la hora de abordar este problema es el desarrollado en 1992 por Oliver y Pharr [30]. Este modelo se basa en los cálculos analíticos de Sneddon [33] [34] para materiales puramente elásticos, para tratar de corregir la depresión elástica que sufre el material alrededor de la indentación mediante la información obtenida de la curva de descarga. Sin embargo, el modelo no tiene en cuenta las características plásticas del material (capacidad de endurecimiento por deformación, sensibilidad plástica a la velocidad de deformación) que se producen, al margen de la depresión elástica, un levantamiento o hundimiento (pile-up o sink-in, respectivamente) adicional del material alrededor del indentador.

El método Oliver-Pharr analiza curvas realizadas con una punta de diamante de geometría piramidal (Berkovich) la cual realiza una huella como la que se muestra en la Figura 11, la respuesta de carga-desplazamiento resultante muestra típicamente una carga elástica-plástica seguida de una descarga elástica. Las ecuaciones elásticas de contacto son usadas en conjunto con los datos de descarga para determinar el módulo elástico y la dureza del material.

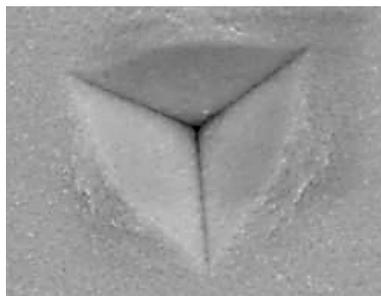


Figura 11 Huella realizada con indentador Berkovich

El indentador Berkovich es la geometría más utilizada en las pruebas de nanoindentación. La profundidad de contacto (medida desde la profundidad total de la penetración) está dada por (Ecuación 6):

$$h_c = h_{max} - \varepsilon \frac{P_{max}}{dP/dh} \quad (6)$$

El factor ε está dado por la forma del indentador. Una vez que se conoce h_c , el área de contacto A es la geometría del indentador. El módulo elástico y la dureza se calcula de acuerdo con Oliver y Pharr se calcula a partir de las siguientes ecuaciones:

$$E = \frac{dP}{dh} \frac{1}{2} \frac{\sqrt{\pi}}{\sqrt{A}} \quad (7)$$

$$H = \frac{P}{A} \quad (8)$$

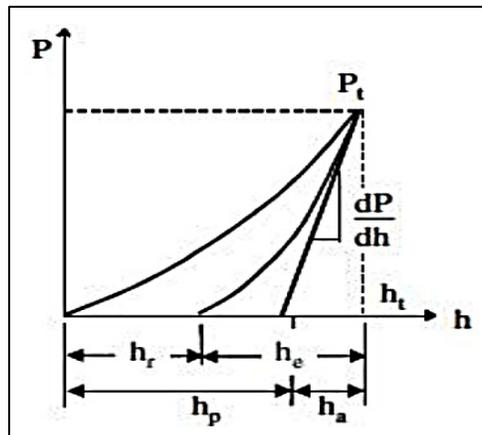


Figura 12 Curva carga-desplazamiento en un ensayo de nanoindentación

La Figura 12 muestra una curva carga-desplazamiento de un ensayo de nanoindentación con carga máxima P_t , y penetración bajo la superficie libre del espécimen h_t . La penetración del círculo de contacto h_p y la pendiente de la descarga elástica dP/dh permiten calcular el módulo y la dureza. h_r es la penetración de la impresión residual y h_e es el desplazamiento asociado con la recuperación elástica durante la descarga.

CAPÍTULO II

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1 INTRODUCCIÓN

En este capítulo se muestra la metodología experimental realizada para el desarrollo de la presente tesis, se explica la caracterización preliminar realizada al acero FV535, la preparación de muestras y parámetros utilizados en la calorimetría diferencial de barrido y dilatometría; así como los detalles y equipos utilizados para las pruebas de difracción de rayos-X a alta temperatura y nanoindentación. La Figura 13 muestra un esquema de la experimentación realizada.

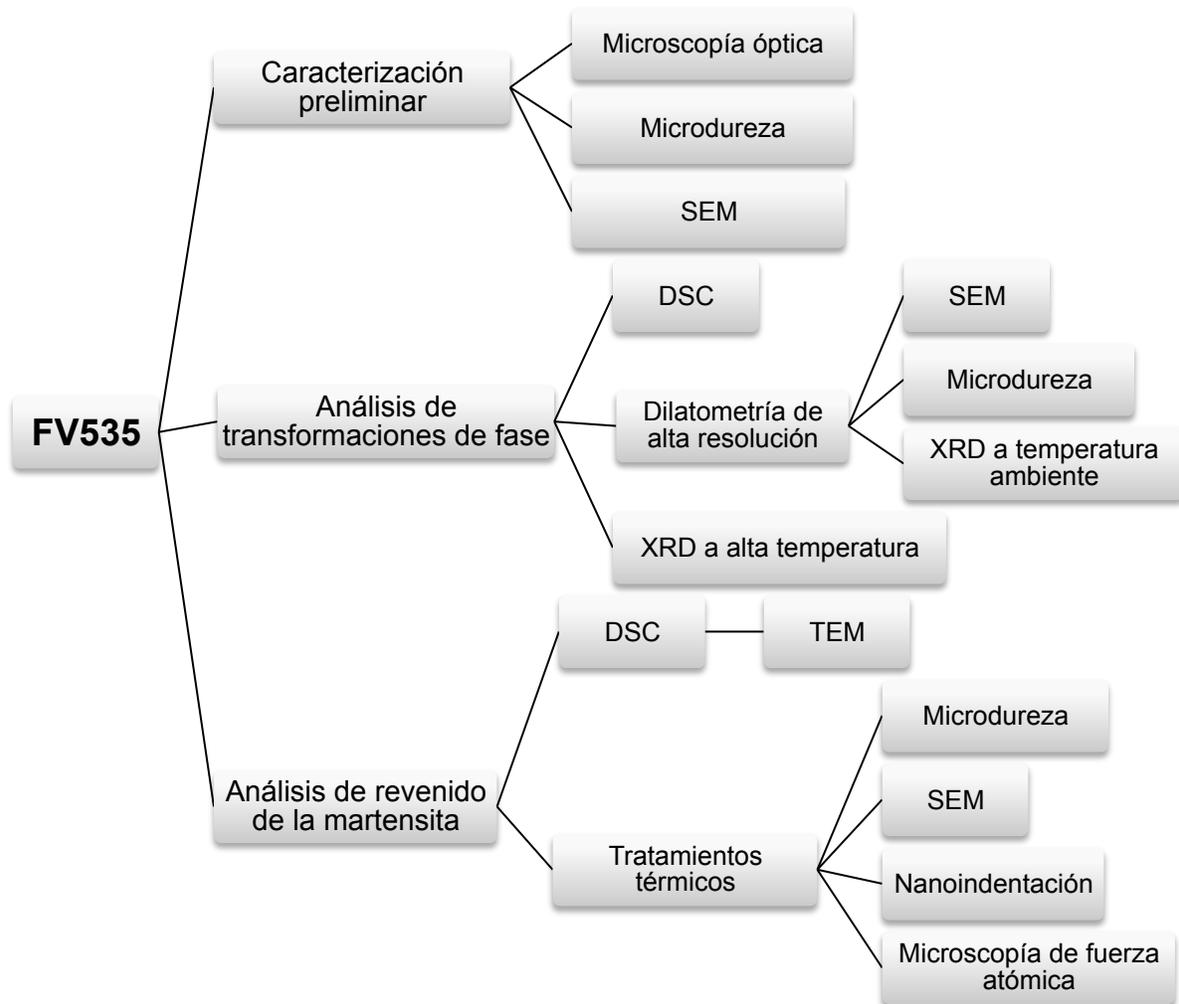


Figura 13 Esquema de experimentación

2.2 CARACTERIZACIÓN PRELIMINAR

El material de llegada fue una pieza cilíndrica seccionada de un lingote el cual fue precalentado a 670°C por media hora, posteriormente calentado a 1170°C por 1 hora y templado en aceite; posterior a ello recibió dos revenidos; uno a 610°C por 4 horas con enfriamiento al aire y el segundo a 620°C por 4 horas con enfriamiento al aire, la caracterización preliminar de la misma se realizó mediante microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido y microdureza.

Para el análisis microestructural, las muestras fueron cortadas en una cortadora Struers Discotom-2, posteriormente fueron montadas en baquelita utilizando un equipo de alta presión y temperatura marca Struers con la finalidad de facilitar su manejo. Finalmente, las muestras fueron pulidas con lijas de carburo de silicio #400, 500, 800, 1200, 2400, 4000, y con alúmina de 1, $\frac{1}{2}$ y $\frac{1}{4}$ μm para lograr un acabado espejo. Este proceso se llevó a cabo en una pulidora Struers LaboPOI-1. La Figura 14 muestra el material de llegada y la manera que fue seccionado para su análisis, se eligieron tres regiones de análisis, el centro, la parte media y la orilla del cilindro con la finalidad de analizar si había un cambio en microestructura y/o propiedades mecánicas.

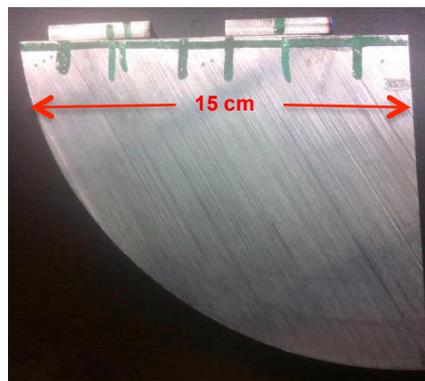


Figura 14 Material de llegada utilizado tomado de un cilindro de 30 cm de diámetro

Finalmente se realizó el ataque químico de cada muestra utilizando el reactivo Vilella's que consiste en una mezcla de 2 g de ácido pícrico y 5 mm de ácido clorhídrico en 100 ml de alcohol etílico. El ataque se realizó por inmersión de la muestra en el reactivo, por un tiempo aproximado de 20 s.

La microestructura fue analizada mediante microscopía óptica, utilizando un microscopio óptico marca Nikon Epihot. Además, el material fue analizado mediante microscopía electrónica de barrido en un equipo marca FEI Nova 200

NanoSEM este análisis se realizó con la finalidad de estudiar los precipitados presentes en el material de llegada.

Después de realizar la caracterización microestructural, las muestras fueron ensayadas por medio de microdureza Vickers con el fin de conocer una parte de sus propiedades mecánicas, el material se analizó de manera longitudinal y transversal. La preparación de las muestras consistió en pulir el material con lijas de carburo de silicio #320, 500, 800, 1200 y 2400, con el fin de obtener una superficie plana.

Los ensayos fueron realizados en un microdurómetro marca Shimadzu, la carga utilizada fue de 980.7 mN por un tiempo de 15 s y se realizaron 25 indentaciones en ambas direcciones, longitudinalmente y transversalmente.

2.3 ANÁLISIS DE TRANSFORMACIONES DE FASE MEDIANTE CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO

Para el análisis de transformaciones de fase mediante calorimetría diferencial de barrido se maquinaron cilindros de 4 mm de diámetro por 10 mm de longitud, Figura 15. Posteriormente se cortaron secciones de 1 mm de longitud, cada muestra fue pulida mecánicamente hasta obtener superficies con acabado espejo, con masa en un rango de 20 y 25 mg. Con la finalidad de eliminar la microdeformación causada por el pulido mecánico, las muestras se electropulieron utilizando un reactivo con 60 ml de ácido perclórico y 140 ml de agua destilada en 800 ml de alcohol etílico usando un voltaje de 35 V con un tiempo de 20 s.



Figura 15 Material maquinado de 4 mm de diámetro y 10 mm de longitud para experimentos de DSC

Las pruebas de calorimetría diferencial de barrido se realizaron bajo una atmósfera de gas Ar. Las líneas base fueron determinadas con los parámetros que se presentan en la Tabla 3 y posteriormente se realizaron las pruebas de DSC.

Tabla 3 Parámetros para pruebas de calorimetría diferencial de barrido

Temperatura Inicial	Velocidad de calentamiento	Temperatura Final	Velocidad de enfriamiento
30°C	10 °C/min	900°C	10 °C/min
30°C	15 °C/min	900°C	15 °C/min
30°C	20 °C/min	900°C	20 °C/min

2.4 ANÁLISIS DE TRANSFORMACIONES DE FASE MEDIANTE DILATOMETRÍA

La preparación de muestras para las pruebas de dilatometría consistió en maquinar cilindros de 4 mm de diámetro por 10 mm de longitud, posteriormente se pulieron las caras de los cilindros con lijas para mejorar el contacto entre la muestra y la barra del sensor del dilatómetro.

Una vez preparadas las muestras se procedió a soldar en las barras cilíndricas dos alambres, uno de alumel (aleación 95%Ni 2%Mg 2%Al 1%Si) y otro de cromel (aleación 90% Cr 10% Ni) para formar un termopar tipo K. Posteriormente, las muestras con los alambres se introdujeron al equipo de dilatometría, los alambres fueron conectados en el dilatómetro para medir la temperatura y el cilindro de acero quedó fijo entre 2 palpadores, posteriormente con una base desplazable se introdujo la barra al centro del inductor. En la Figura 16 se observa la muestra al interior de inductor con los alambres de termopar fijos.

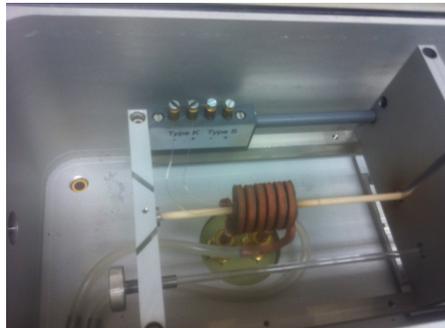


Figura 16 Interior de dilatómetro, al centro el inductor, la muestra se encuentra al interior de este, en contacto con los palpadores que sobresalen del inductor

Las pruebas de dilatometría se realizaron en atmósfera controlada utilizando gas He para evitar la oxidación de las muestras, los parámetros experimentales se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4 Parámetros para pruebas de dilatometría

Temperatura Inicial	Velocidad de calentamiento	Temperatura Final	Velocidad de enfriamiento
30°C	1 °C/s	900°C x 2 min	100 °C/s
30°C	10 °C/s	900°C x 2 min	100 °C/s
30°C	100 °C/s	900°C x 2 min	100 °C/s

2.4.1 Caracterización microestructural de pruebas de dilatometría.

Después de realizar las pruebas de dilatometría, las muestras fueron analizadas mediante microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido y microdureza para los diferentes parámetros de experimentación, esto con la finalidad de analizar los posibles cambios que presenta el material a diferentes velocidades de calentamiento.

Para el análisis microestructural las muestras fueron cortadas y montadas en baquelita, pulidas con lijas de carburo de silicio #400, 500, 800, 1200, 2400, 4000, y con alúmina de 1, $\frac{1}{2}$ y $\frac{1}{4}$ μm para lograr un acabado espejo. Finalmente se realizó el ataque químico de cada muestra utilizando el reactivo Vilella's; el ataque se realizó por inmersión durante un tiempo aproximado de 20 s, como se muestra en la Figura 17.



Figura 17 Ataque químico por inmersión con reactivo Vilella's

Después de la caracterización microestructural las muestras fueron ensayadas por medio de microdureza. La preparación de las muestras consistió en pulir el material con lijas de carburo de silicio #320, 500, 800, 1200 y 2400, con el fin de obtener una superficie plana.

Los ensayos fueron realizados utilizando una carga de 980.7 mN por un tiempo de 15 s y se realizaron 25 indentaciones.

Después de la caracterización microestructural, las muestras de dilatometría fueron pulidas hasta acabado espejo y se realizó difracción de rayos-X con la finalidad de descartar la presencia de otra fase tal como austenita retenida. Las condiciones de análisis se presentan en la Tabla 5.

Tabla 5 Parámetros para DRX a temperatura ambiente

Parámetro	Características
Material del ánodo	Cu
Posición inicial (2°Th)	40°
Posición final (2°Th)	120°
Tamaño de paso	0.01313
Tiempo de escaneo (s)	8.67
Tipo de escaneo	Continuo
Temperatura inicial ensayo ($^\circ\text{C}$)	25°

2.5 DIFRACCIÓN DE RAYOS X A ALTA TEMPERATURA

Para las pruebas de difracción de rayos-X las muestras se prepararon en forma de placas de 20 mm de ancho x 12 mm de largo y 3 mm de espesor, el material se calentó desde temperatura ambiente hasta 880°C , obteniendo difractogramas cada 100°C en el rango de 350 a 700°C y posteriormente cada 30°C hasta llegar a 880°C . Los ensayos se realizaron en un difractómetro PANalytical X'Pert Pro MPD de configuración Bragg-Brentano (θ - 2θ) con goniómetro vertical, tubo de rayos-X con ánodo de cobre ($K_\alpha = 1.54060\text{\AA}$) y con detector tipo 2-D PIXcel como se muestra en la Figura 18. Las condiciones del análisis se describen en la Tabla 6.

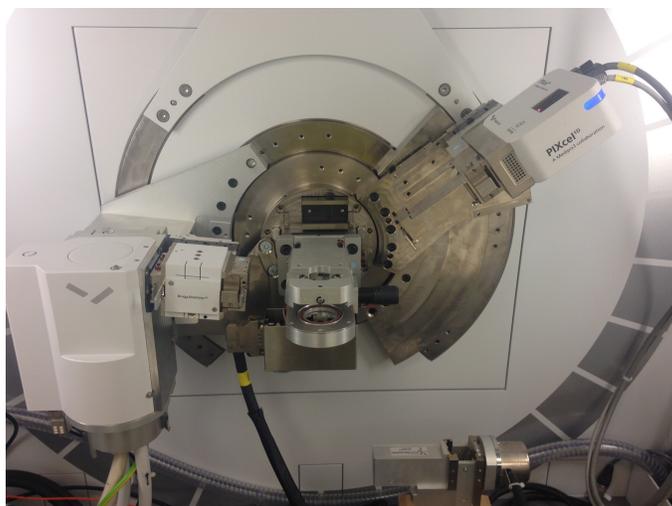


Figura 18 Esquema difractómetro X'Pert Pro MPD con cámara de calentamiento

Tabla 6 Parámetros para DRX a alta temperatura

Parámetro	Características
Material del ánodo	Cu
Posición inicial (2°Th)	40°
Posición final (2°Th)	90°
Tamaño de paso	0.01313
Tiempo de escaneo (s)	8.67
Tipo de escaneo	Continuo
Temperatura inicial del ensayo ($^{\circ}\text{C}$)	25°
Temperatura final del ensayo ($^{\circ}\text{C}$)	880°C

2.6 ANÁLISIS DEL REVENIDO DE LA MARTENSITA

El proceso de revenido de la martensita fue analizado mediante diferentes técnicas con la finalidad de identificar y medir diferentes eventos microestructurales tales como la temperatura de precipitación, la entalpía de formación, y medir el cambio en las propiedades mecánicas durante dicho

proceso, el material fue analizado mediante DSC, microscopía electrónica de barrido y nanoindentación, esta última técnica con la finalidad de analizar el cambio en las propiedades mecánicas de las fases presentes a las diferentes fases de temperaturas de revenido.

2.6.1 Calorimetría diferencial de barrido.

Con la finalidad de analizar la precipitación que ocurre durante el revenido de la martensita se realizaron pruebas de DSC calentando el material hasta una temperatura de 650°C con diferentes velocidades de calentamiento, en una atmósfera de argón, analizando muestras con masas de entre 20 y 25 mg; los parámetros experimentales se muestran en la Tabla 7. Posterior a ello se analizó dicha precipitación mediante microscopía electrónica de transmisión.

La preparación de muestras para TEM consistió en pulir mecánicamente las muestras que fueron ensayadas en DSC hasta obtener espesor de 0.3 mm, posteriormente se electropulieron utilizando un electrolito con 800 ml de etanol, 140 ml de agua destilada y 60 ml de ácido perclórico, con una corriente de 0.3 A por 5s.

Tabla 7 Parámetros de experimentación de DSC para análisis de revenido de martensita

Temperatura inicial	Velocidad de calentamiento	Temperatura final	Velocidad de enfriamiento
30°C	15 K/min	650°C	15 K/min
30°C	20 K/min	650°C	20 K/min

2.6.2 Tratamientos térmicos.

Se realizaron tratamientos térmicos con la finalidad de analizar las propiedades mecánicas en cada etapa del proceso de revenido de la martensita. El material fue calentado en un horno desde temperatura ambiente hasta diferentes temperaturas dependiendo de la etapa de revenido a analizar. En la Tabla 8 se muestran los parámetros de los tratamientos térmicos realizados, posterior a ello el material se analizó mediante microscopía óptica y se realizaron pruebas de microdureza.

Para microscopía óptica se realizó el mismo procedimiento que en la caracterización preliminar, (pulido del material hasta acabado espejo y atacado químicamente con reactivo Vilella's) con la diferencia que el material fue montado en resina epóxica, para el análisis de microdureza se utilizó el mismo equipo y los mismos parámetros mencionados en la caracterización preliminar (Carga de 980.7 mN por un tiempo de 15 s y se realizaron 25 indentaciones).

Tabla 8 Parámetros experimentales de tratamientos térmicos

Temperatura inicial	Temperatura Final	Tiempo de permanencia	Método de enfriamiento
30°C	300°C	15 min	aire
30°C	350°C	15 min	aire
30°C	400°C	15 min	aire
30°C	450°C	15 min	aire
30°C	500°C	15 min	aire
30°C	550°C	15 min	aire
30°C	600°C	15 min	aire
30°C	650°C	15 min	aire
30°C	700°C	15 min	aire

2.6.3 Nanoindentación

La respuesta mecánica de las muestras que fueron sometidas a tratamientos térmicos de revenido fue analizada mediante nanoindentación usando un nanoindentador CSM, las muestras de forma rectangular de 2 cm por 1 cm se analizaron pulidas y con ataque químico esto con la finalidad de medir las propiedades mecánicas en las fases presentes (las condiciones de preparación y ataque químico se describieron en secciones anteriores). Los parámetros experimentales utilizados para estas pruebas se muestran en la Tabla 9.

Tabla 9 Parámetros utilizados para las pruebas de nanoindentación

Parámetro	Características
Número de indentaciones	36
Carga aplicada (mN)	2.5
Tiempo de pausa (s)	3
Velocidad de carga (mN/min)	10
Velocidad de descarga (mN/min)	10

CAPÍTULO III

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 INTRODUCCIÓN

En este capítulo se discute y analiza la caracterización preliminar realizada al acero FV535, los resultados de las temperaturas de transformación de fase que se obtuvieron mediante las diferentes técnicas utilizadas, así como el análisis del revenido de la martensita mediante calorimetría diferencial de barrido, tratamientos térmicos y nanoindentación, los cuales se complementaron con microscopía electrónica de barrido y microscopía de fuerza atómica.

3.2 CARACTERIZACIÓN PRELIMINAR

La Figura 19 ilustra la microestructura del material de llegada. Se observa una microestructura completamente martensítica. El tipo de reactivo utilizado en el ataque muestra las fases del material de diferentes colores, la austenita retenida este se aprecia de color blanco, la martensita en color negro y la ferrita en color marrón [35]. Como se puede observar la martensita se presenta en forma de listones, morfología típica en aceros inoxidable martensíticos de bajo contenido de C [8].

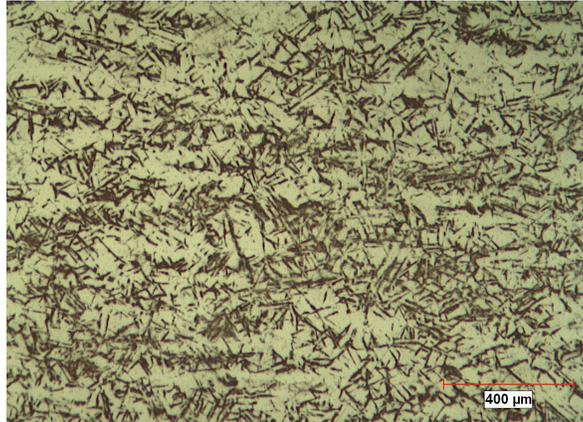


Figura 19 Micrografía del acero FV535

La Figura 20 ilustra una imagen de electrones secundarios obtenida de la superficie del acero sin ataque donde se observa la dispersión de precipitados presentes en la microestructura. Estos precipitados fueron analizados mediante EDX e identificados como carburos ricos en niobio (Figura 21), con 25% de Nb y 6.5% de C en peso, lo cual corresponde a carburos tipo $M_{23}C_6$. Este tipo de carburos han sido reportados por otros autores para este tipo de aceros [36] [37]. El Nb generalmente forma carburos y/o carbonitruros y, por lo tanto reducen la cantidad de C disponible para la transformación martensítica incrementando la temperatura M_s como se muestra posteriormente en los resultados de calorimetría diferencial de barrido y dilatometría.

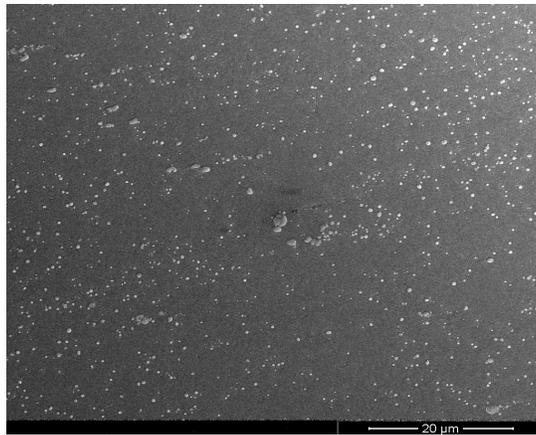


Figura 20 Dispersión de precipitados en acero FV535 en condición de llegada

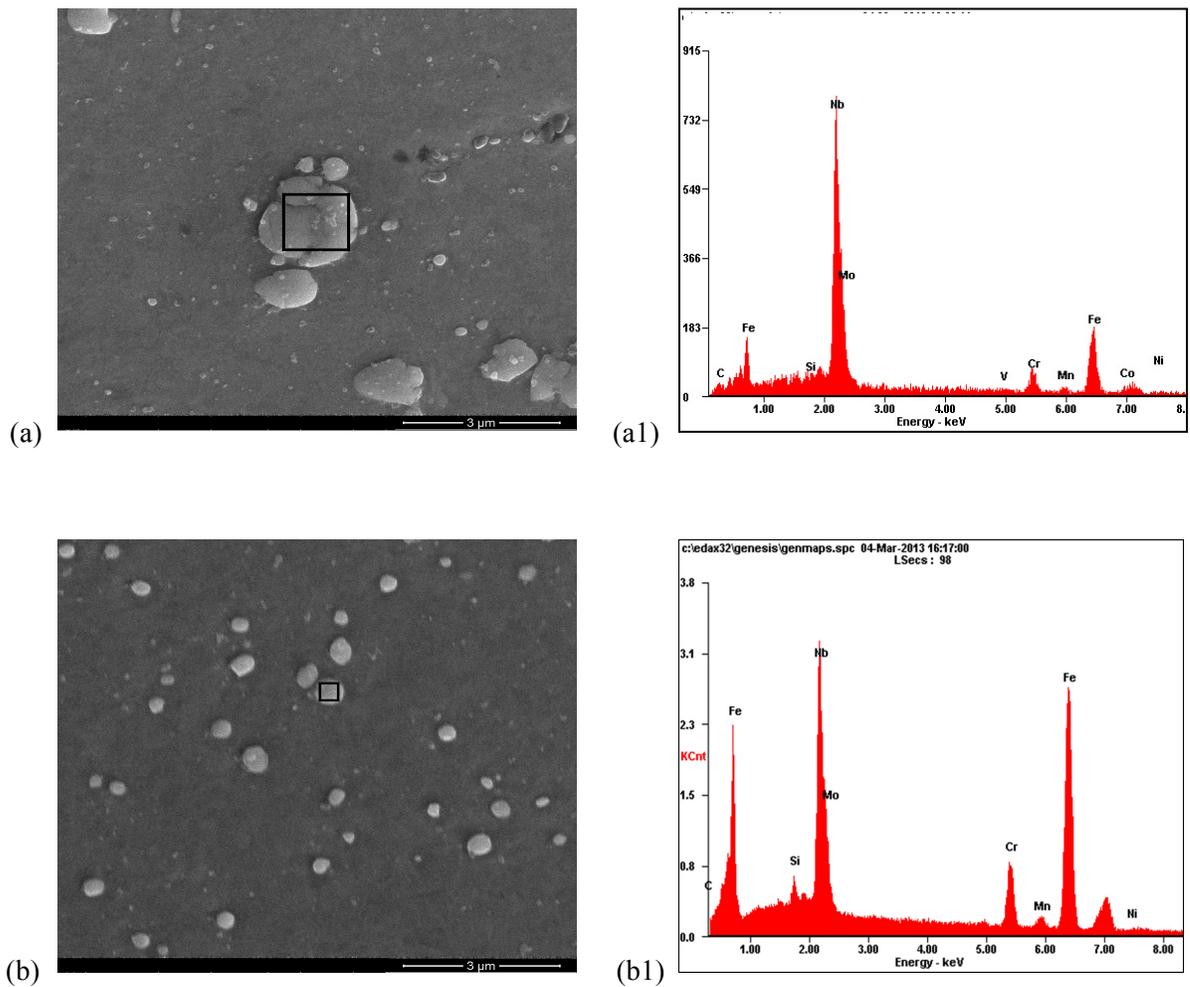


Figura 21 Análisis de precipitados de carburo de Nb mediante EDX en acero FV535

La microdureza del material de llegada fue medida longitudinal y transversalmente en donde no se observó cambio significativo. Los resultados se muestran en la Tabla 10, donde se aprecia que el promedio de dureza para este acero es de 287 HV, con una desviación estándar de 7.3 y 9. La Figura 22 muestra una gráfica con las mediciones realizadas.

Tabla 10 Microdureza de acero FV535

MICRODUREZA ACERO FV535			
Mediciones longitudinales		Mediciones transversales	
PROMEDIO (HV)	286.6	PROMEDIO (HV)	288.0
DESVIACIÓN STD (HV)	9.0	DESVIACIÓN STD (HV)	7.3

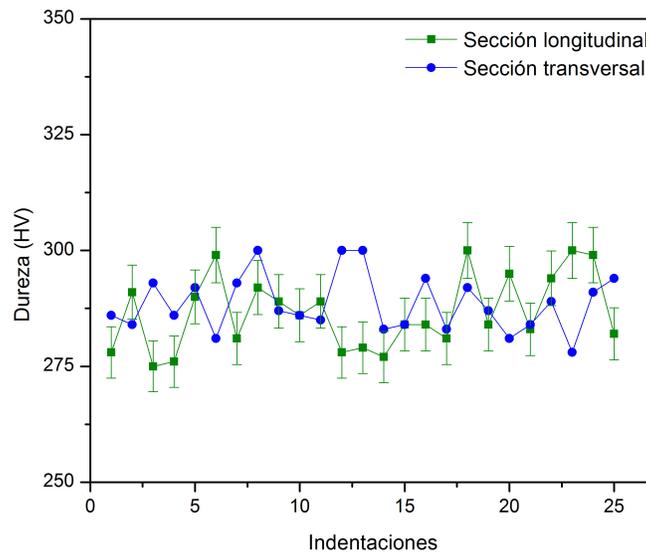


Figura 22 Microdurezas de material de llegada

3.3 ANÁLISIS DE TRANSFORMACIONES DE FASE MEDIANTE CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO

Las transformaciones de fase presentes en el acero FV535 fueron analizadas mediante calorimetría diferencial de barrido utilizando tres velocidades de calentamiento y enfriamiento las cuales fueron 10, 15 y 20 °C/min respectivamente. Para cada velocidad de calentamiento y enfriamiento se determinaron las temperaturas de transformación Ac_1 , Ac_3 , M_s y M_f . La Figura 23 muestra el termograma correspondiente a las velocidades de calentamiento y enfriamiento de 10 °C/min. Durante el calentamiento se observan dos picos endotérmicos, el primero se relaciona a la temperatura Ac_1 correspondiente al inicio de la transformación austenítica la cual se calculó a 730°C y posteriormente se observa la temperatura Ac_3 a 824°C la cual indica el termino dicha transformación. Durante el enfriamiento se puede observar la formación de la martensita adifusional resultante de la descomposición de la austenita [38] iniciando a 480°C, este valor fue considerado como M_s mientras que la M_f se midió a 386°C. Estas temperaturas se estimaron a partir del análisis de los termogramas utilizando el cambio de pendiente para cada transición, y complementando con el cálculo de la primera derivada de los datos; el mismo análisis se llevó a cabo para cada velocidad de calentamiento/enfriamiento.

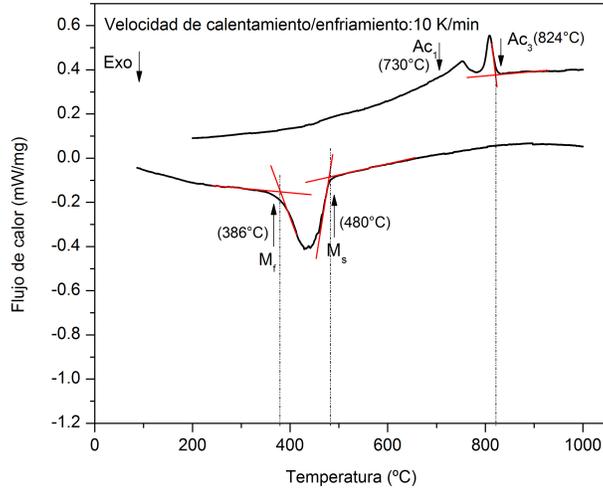


Figura 23 Termograma de DSC con velocidades de calentamiento y enfriamiento de 10 °C/min

La Figura 24 muestra el termograma correspondiente a las velocidades de calentamiento y enfriamiento de 15 °C/min donde se midió la temperatura Ac_1 a 726°C y la Ac_3 a 828°C, durante el enfriamiento se determinaron las temperaturas M_s y M_f a 456°C y 347°C respectivamente.

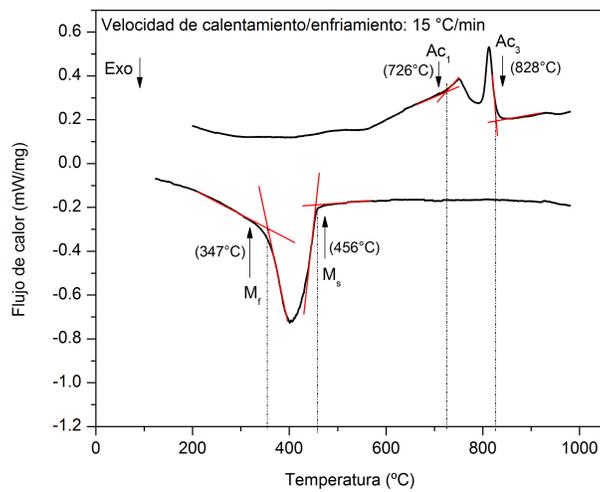


Figura 24 Termograma de DSC con velocidades de calentamiento y enfriamiento de 15 °C/min

La Figura 25 muestra el termograma correspondiente a la velocidad de 20 °C/min, el cual presenta las mismas transiciones como pero con un aumento en la intensidad de cada pico. Este comportamiento se asocia a que la señal de DSC es directamente proporcional a la velocidad de calentamiento. Aparatos de calorimetría diferencial de barrido con hornos de baja inercia térmica (pequeños hornos) alcanzan altas velocidades de calentamiento y enfriamiento y, como consecuencia, permiten una alta resolución y sensibilidad. El aumento de la velocidad de calentamiento y enfriamiento por lo general conduce al desplazamiento de los picos a altas temperaturas y aumenta la sensibilidad (picos de reacción son más altos). El desplazamiento máximo que ocurre durante el aumento de las velocidades de calentamiento y enfriamiento podría ser originado por la inercia térmica característica del equipo, tamaño de la muestra, el tipo de crisol, etc. Alternativamente, puede ser debido a la cinética de la reacción (principalmente en reacciones controladas por difusión) [39].

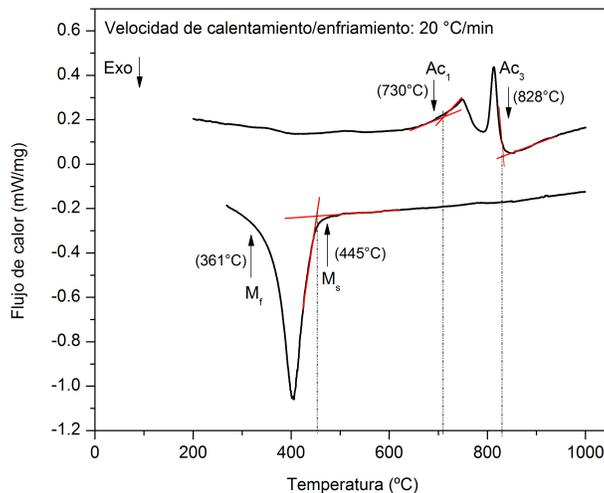


Figura 25 Termograma de DSC con velocidades de calentamiento y enfriamiento de 20 °C/min

La velocidad de calentamiento puede tener un efecto en las temperatura de transformación, sin embargo, en los resultados no se observa un cambio significativo en la temperaturas Ac_1 y Ac_3 , debido posiblemente a la similitud de las velocidades de calentamiento. La presencia de dos picos en los termogramas durante el calentamiento en la región α - γ está asociado a un cambio en el mecanismo de transformación: primero, la formación de austenita comienza por el mecanismo de cizallamiento seguido por el mecanismo de difusión, este comportamiento ha sido reportado por varios autores [40] [41] [42] [43]. Por otra parte, en el intervalo de 400 y 600°C se observa un pico endotérmico el cual se asocia a la precipitación de elementos aleantes [42] [43]. Dependiendo de la velocidad de calentamiento el ΔH de la transformación austenítica fluctúa entre 15 y 23 J/g tal y como ha sido reportado por otros autores para este tipo de aceros [44], mientras que la temperatura Ac_1 tiene una variación de $\pm 4^\circ\text{C}$ y la temperatura Ac_3 de $\pm 6^\circ\text{C}$. La transformación martensítica mediante esta técnica se define como un pico exotérmico con un ΔH de 100 J/g. Los valores medidos para cada prueba utilizando ambos métodos (primera derivada y líneas de intersección) se denotan en la Tabla 11.

Tabla 11 Resultados de las temperaturas de transformación mediante calorimetría diferencial de barrido, (primera derivada / líneas de intersección)

Resultados de DSC	Velocidad de calentamiento /enfriamiento	Ac_1 ($^\circ\text{C}$)	Ac_3 ($^\circ\text{C}$)	Ms ($^\circ\text{C}$)	Mf ($^\circ\text{C}$)	ΔH (J/g)
	10 $^\circ\text{C}/\text{min}$	730/718	824/822	480/482	386/385	17
	15 $^\circ\text{C}/\text{min}$	726/722	828/828	456/457	347/353	18
	20 $^\circ\text{C}/\text{min}$	730/718	828/829	445/441	361/357	17

3.4 ANÁLISIS DE TRANSFORMACIONES DE FASE MEDIANTE DILATOMETRÍA

Las transformaciones de fase presentes en el acero FV535 también fueron analizadas por dilatometría de alta resolución, en este caso se utilizaron tres velocidades de calentamiento (1, 10 y 100 °C/s) y una misma velocidad de enfriamiento (100 °C/s).

Los cambios de longitud que ocurren en el material para velocidades de calentamiento de 1, 10 y 100 °C/s y enfriamiento de 100 °C/s se muestran en las Figuras 26, 27 y 28 respectivamente. El segmento Ac_1 - Ac_3 muestra la transformación α - γ , la cual se observa como una contracción en la longitud como resultado de la transformación austenítica. En estos resultados se observa que las temperaturas Ac_1 y Ac_3 incrementan conforme aumenta la velocidad de calentamiento de 1 a 10 °C/s, esto debido a que el tiempo de nucleación se reduce y en consecuencia se retrasa el inicio de la transformación [44]. Todas las transformaciones fueron determinadas con los cambios en la pendiente de cada curva. La transformación martensítica fue medida durante el enfriamiento a 100 °C/s desde la región austenítica y es aproximadamente 381°C.

Durante el calentamiento se observa una contracción entre 600 y 630°C, esto se relaciona con la precipitación de carburos de elementos aleantes, esto se muestra de igual manera en las curva de DSC como picos endotérmicos en este mismo rango de temperaturas, este tipo de precipitación se caracteriza por su naturaleza endotérmica [45].

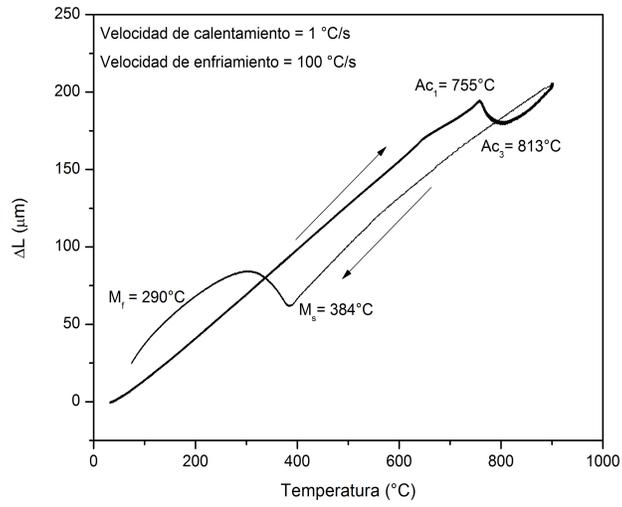


Figura 26 Curva de dilatometría con una velocidad de calentamiento de 1°C/s y enfriamiento de 100°C/s

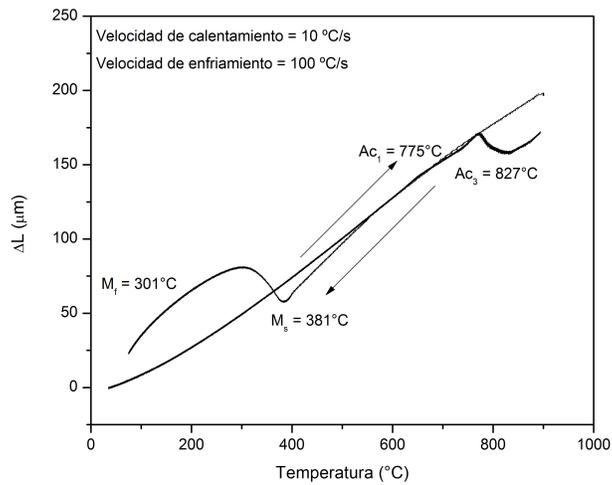


Figura 27 Curva de dilatometría con una velocidad de calentamiento de 10°C/s y enfriamiento de 100°C/s

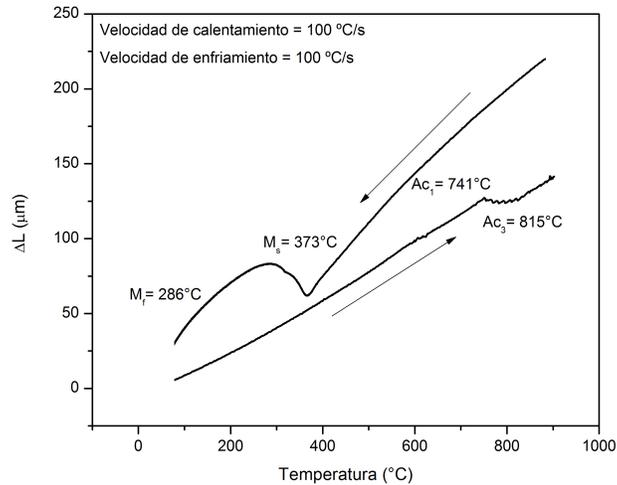


Figura 28 Curva de dilatometría con una velocidad de calentamiento de 100°C/s y enfriamiento de 100°C/s

En la Tabla 12 se muestran los resultados obtenidos en ambas técnicas (calorimetría diferencial de barrido y dilatometría). Se puede observar que la temperatura de transformación austenítica es similar en ambos casos y muestra el mismo comportamiento a altas velocidades de calentamiento, en donde las temperaturas A_{c1} y A_{c3} incrementan conforme aumenta la velocidad de calentamiento. Sin embargo, las temperaturas M_s y M_f muestran una clara diferencia, este fenómeno se atribuye a que la transformación martensítica ocurre a altas velocidades [46] y que el enfriamiento no es controlado de la misma manera en las técnicas de estudio utilizadas. En dilatometría de alta resolución el enfriamiento es controlado mediante convección forzada con gas helio presurizado y un inductor lo cual permite que la muestra pierda calor mediante la convección y el equipo controla a la vez un descenso lineal de la temperatura mediante el inductor. En contraste, el equipo de calorimetría diferencial de barrido la pérdida de calor solo está asociada a la convección forzada con argón.

Tabla 12 Resultados de dilatometría y calorimetría diferencial de barrido

Resultados	Velocidad de calentamiento/ enfriamiento (°C/s)	Temperatura (°C)				ΔH J/g	
		Ac ₁	Ac ₃	M _s	M _f	2 ^{do} pico	2 ^{do} pico
Dilatometría	1- 100	755	813	384	290	-	-
	10 - 100	775	827	381	301	-	-
	100 - 100	741	815	373	286	-	-
DSC	10 °C/min-10 C/min	730/718	824/822	480/482	386/385	808	17
	15 °C/min-15 °C/min	726/722	828/828	456/457	347/353	812	18
	20 °C/min-20 °C/min	730/718	828/829	445/441	361/357	813	17

3.4.1 Caracterización microestructural de pruebas de dilatometría.

Después de las pruebas de dilatometría se llevó a cabo la caracterización microestructural de las probetas, esta consistió en analizar el material mediante microscopía electrónica de barrido y ensayos de microdureza.

En las Figuras 29, 30 y 31 se muestran las micrografías de las microestructuras resultantes de los ensayos de dilatometría con velocidades de calentamiento de 1, 10 y 100 °C/s. Como se puede apreciar no se observa una diferencia significativa en la microestructura. Las observaciones se hicieron en muestras atacadas con la finalidad de observar posibles cambios y detalles microestructurales asociados con la modificación en la velocidad de calentamiento. En la Tabla 13 se muestran los promedios de los resultados de microdureza donde se puede observar que los valores no cambiaron significativamente debido a que todas las muestras se enfriaron a la misma velocidad. Los valores de dureza variaron entre 398 y 407

HV. Estos resultados están directamente relacionados con las características microestructurales observadas en SEM, mediante estas técnicas las posibles variaciones microestructurales y mecánicas no pudieron ser identificadas.

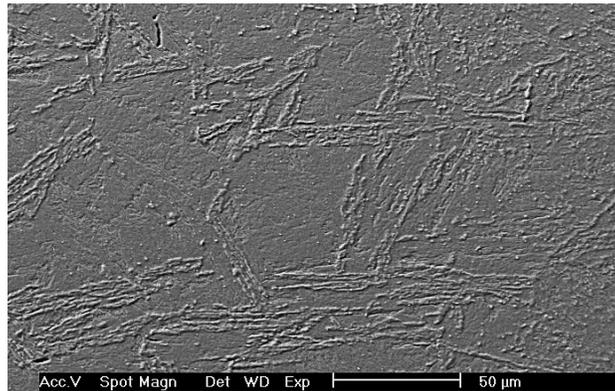


Figura 29 Micrografía de prueba de dilatometría, velocidad de calentamiento 1 °C/s

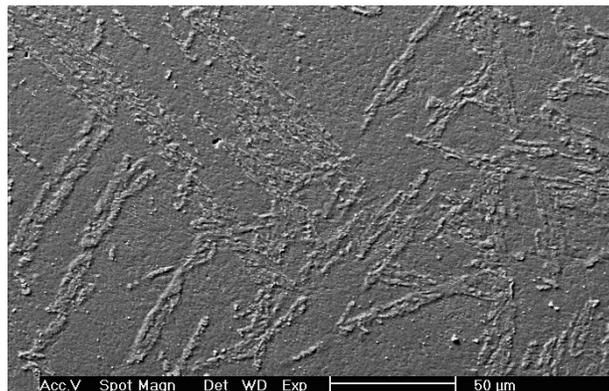


Figura 30 Micrografía de prueba de dilatometría, velocidad de calentamiento 10 °C/s

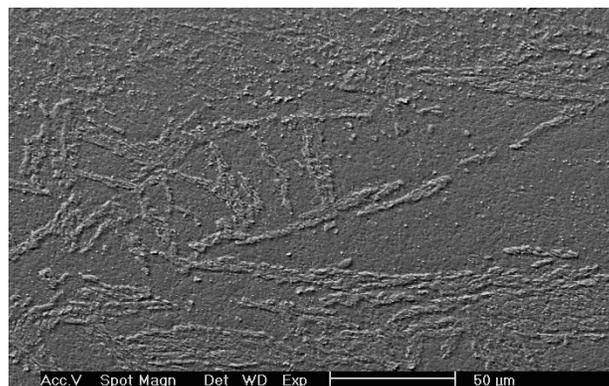


Figura 31 Micrografía de prueba de dilatometría, velocidad de calentamiento 100 °C/s

Tabla 13 Microdurezas promedio de pruebas de dilatometría

Prueba de dilatometría	1 °C/s – 100 °C/s	10 °C/s – 100 °C/s	100 °C/s – 100 °C/s
Promedio microdureza (HV)	395.5	398.1	407.45
Desviación Estándar	11.93	8.86	8.10

La Figura 32 muestra los patrones de difracción de rayos-X obtenidos en las muestras al final de los ensayos de dilatometría. Como se puede apreciar, la velocidad de calentamiento no tiene efecto significativo sobre la microestructura martensítica final. Los picos de mayor intensidad corresponden a los planos de dicha fase (100)/(011), se observa que para las diferentes condiciones el material solo presenta martensita y se concluye que, al menos hasta el límite de la detección de la técnica, no hay evidencia de austenita retenida.

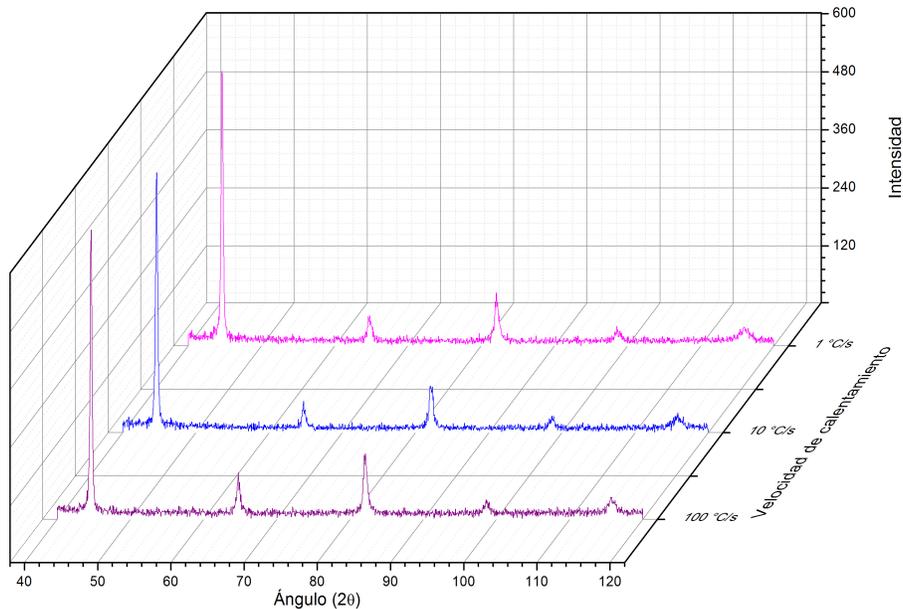


Figura 32 Difractograma realizado en pruebas de dilatometría

3.5 DIFRACCIÓN DE RAYOS X A ALTA TEMPERATURA

Con la finalidad de complementar los resultados de las pruebas de calorimetría diferencial de barrido se identificaron las fases presentes en el acero a diferentes temperaturas mediante termodifracción.

Con estos difractogramas obtenidos durante el calentamiento a una velocidad de 20 °C/min se observó la evolución de la transformación. En la Figura 33 se presenta la evolución del pico de la martensita (100) durante el calentamiento en el intervalo de temperatura ambiente hasta 650°C. Como se puede observar la posición del pico disminuye y, por lo tanto la distancia interplanar de esta familia de planos aumenta.

De acuerdo al proceso de revenido de la martensita, alrededor de 300°C ocurre la formación de cementita y a temperaturas mayores se tiene la formación de carburos del tipo $(\text{Cr, Fe})_7\text{C}_3$ y $(\text{Fe,Cr})_{23}\text{C}_6$, aunque esta última estructura puede ocurrir en ausencia de cromo con la estequiometría $\text{Fe}_{21}\text{Mo}_2\text{C}_6$, dependiendo de las concentraciones de los elementos de aleación [47]. Este fenómeno de formación de carburos está acompañado de la difusión del carbono hacia los límites de grano de la martensita, la cual causa una disminución de los parámetros de red y por consiguiente de las distancias interplanares con la temperatura, como se muestra en la Figura 33 en el intervalo de entre 350 y 650°C.

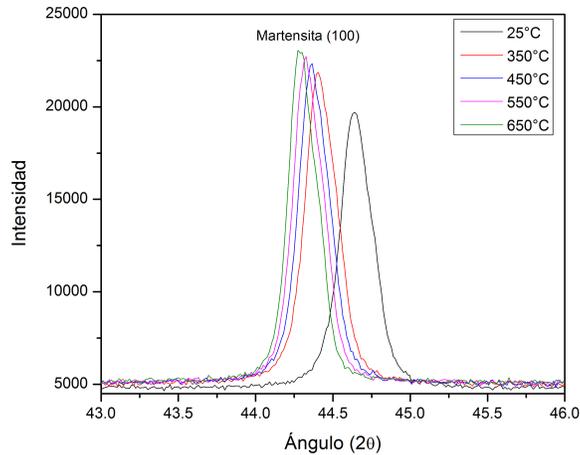


Figura 33 Avance del pico de la martensita con el aumento de temperatura en el rango de 25 a 650°C

En la Figura 34 se presentan los difractogramas en el intervalo de 790°C a 880°C. Como se puede observar, a 880°C aparecen los picos (111) y (200) de la austenita. En este proceso de transformación de fase se observa un aumento en la cantidad de austenita y una disminución en la cantidad de martensita, este hecho se asocia directamente con la relación de intensidades de los picos de cada fase, los cuales aumentan conforme se extiende la fase presente en el material.

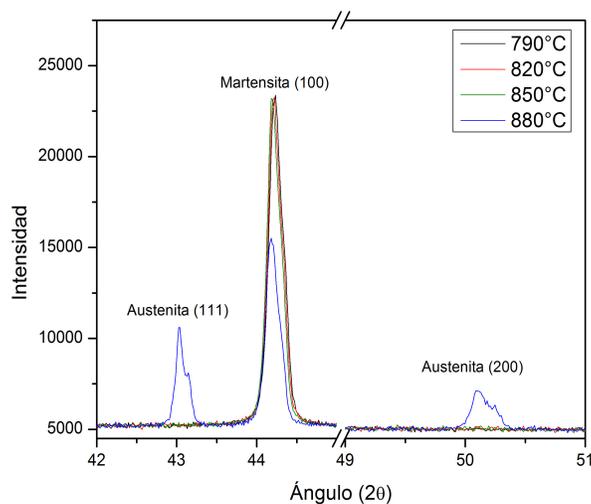


Figura 34 Difractograma de la evolución de los picos de la austenita y martensita entre 790 y 800°C

La Figura 35 muestra los patrones de difracción de rayos-X obtenidos desde temperatura ambiente hasta 880°C. Después de 500°C se observa que la intensidad del pico principal de martensita disminuye ligeramente, variación que continúa a 850°C donde se aprecia claramente una disminución y la aparición de los picos de la austenita. Mediante esta técnica es posible tener una aproximación sobre la temperatura a la cual se tiene la presencia de austenita (aproximadamente a 870°C).

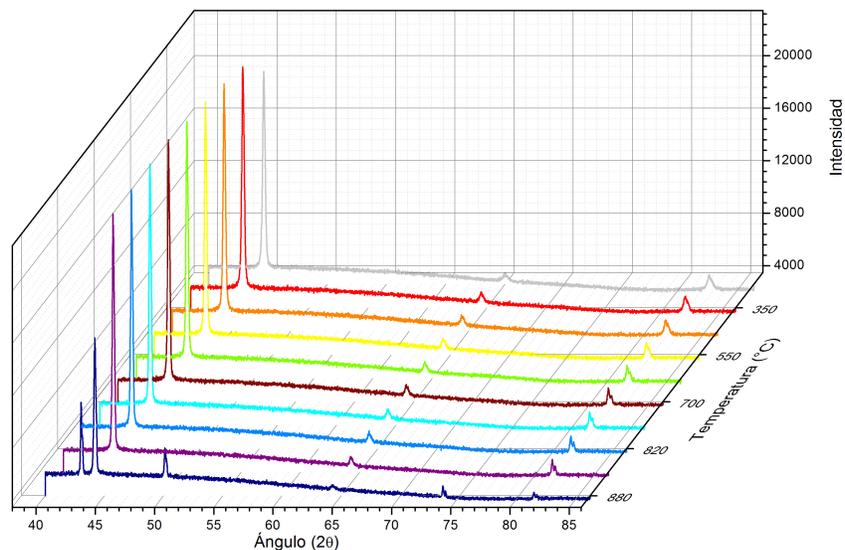


Figura 35 Difractogramas del acero FV535 desde temperatura ambiente hasta 880°C

3.6 ANÁLISIS DEL REVENIDO DE LA MARTENSITA

Para analizar el revenido de la martensita se realizaron pruebas de calorimetría diferencial de barrido, tratamientos térmicos y pruebas de nanoindentación, los estudios de nanoindentación se complementaron mediante microscopía de fuerza atómica y microscopía electrónica de barrido. En las siguientes secciones se presentan los resultados de los diferentes análisis, los cuales explican mediante

cambios energéticos, microestructurales y mecánicos el proceso de revenido del acero FV535.

3.6.1 Calorimetría diferencial de barrido.

La Figura 36 muestra el termograma que se obtuvo hasta 650°C a 15 °C/min. En esta prueba se observó la temperatura de inicio y final del último paso del revenido de la martensita el cual se ha establecido que es la precipitación de partículas de carburos de elementos de aleación. La temperatura de inicio fue de 446°C y la final de 575°C con una entalpía de 2.84 J/g.

La Figura 37 se muestra el termograma que se obtuvo calentando el material hasta 650°C a 20 °C/min y se observa que las temperaturas de inicio y fin de la precipitación son de 445°C y 572°C respectivamente, con una entalpía de formación de 2.82 J/g. A esta velocidad de calentamiento se observan dos picos en el intervalo de 250 y 450°C, los cuales se asocian con la precipitación de carburos de hierro ϵ , y su reemplazo por cementita, estos picos pierden intensidad en el termograma presentado en la Figura 36, esto debido a la sensibilidad para cuantificar transiciones de tan baja energía en el equipo utilizado.

Se eligieron dos velocidades de calentamiento con la finalidad de observar el efecto de esta sobre las temperatura de inicio y final de la precipitación, sin embargo claramente esta variable no tiene un efecto significativo en las temperaturas de precipitación ni en la entalpía de reacción.

Mediante esta técnica fue posible analizar las temperaturas, las cuales fueron medidas mediante los cambios de pendiente de las curvas, y el cambio energético necesaria para que se lleve a cabo la precipitación de carburos de elementos de aleación.

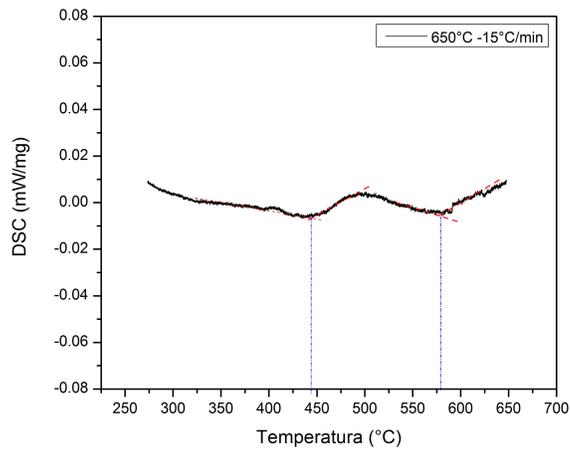


Figura 36 Termograma obtenido a 650°C a 15°C/min para analizar la precipitación

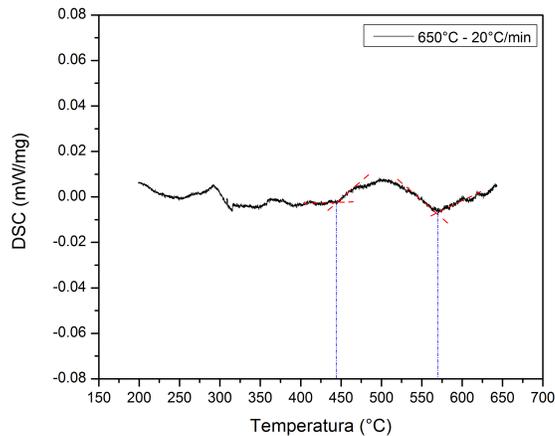


Figura 37 Termograma obtenido a 650°C a 20°C/min para analizar para la precipitación

La Figura 38 (a) muestra una imagen representativa de TEM del material que fue calentado a 350°C con la finalidad de comparar la microestructura antes y después de la precipitación. En esta imagen no se observa precipitación de carburos aleados, sin embargo, se observan algunos precipitados que corresponden a carburos de hierro [3][49].

La Figura 39 (a,b) corresponde a muestras que fueron calentadas hasta 650°C. En estas se observan precipitados de Nb y Cr los cuales fueron analizados mediante EDX (c). Los precipitados de niobio tienen un tamaño de entre 50 y 100 nm lo que

corresponde a lo reportado por otros autores [48] [49] y una morfología esférica. Este tipo de precipitados son estables termodinámicamente y su temperatura de solubilidad varía entre 950 y 1017°C, por encima de esta temperatura el niobio se encuentra en solución sólida [50] [51].

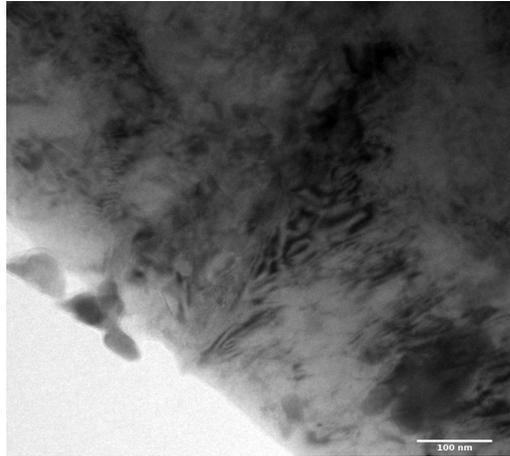
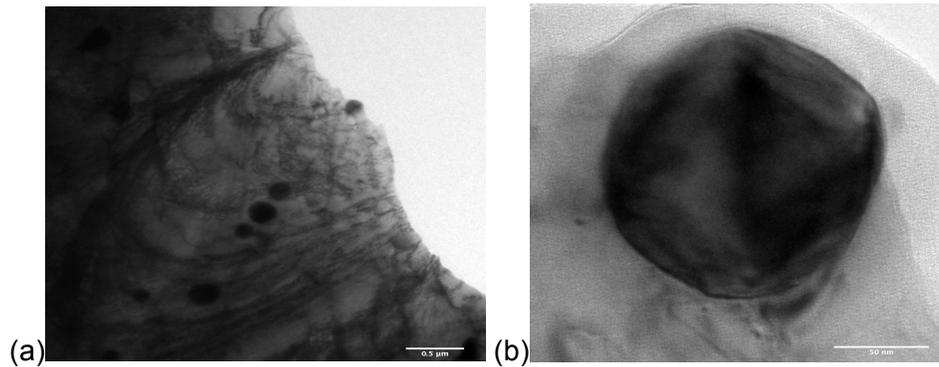


Figura 38 Microestructura analizada por TEM antes de precipitación de elementos aleantes



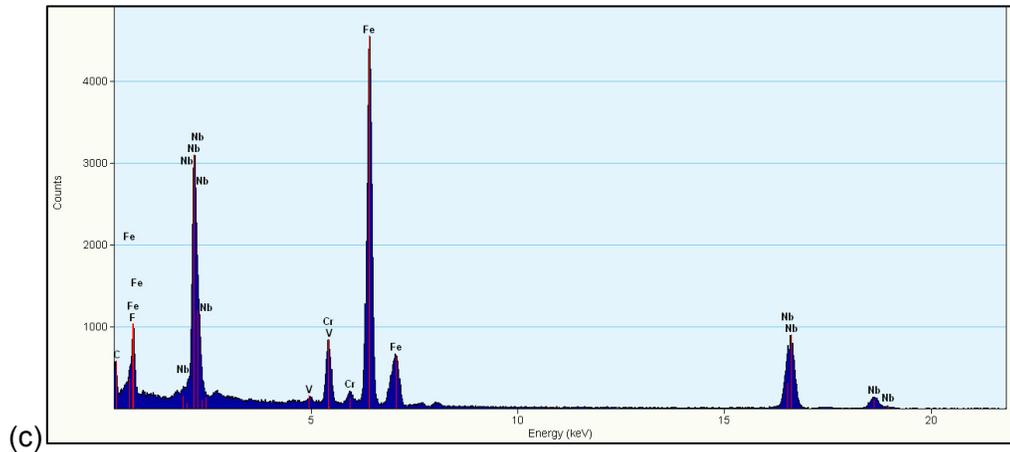


Figura 39 (a) Distribución de precipitados en el acero, (b) precipitado de NbC, (c) espectro de EDX de precipitados, acero FV535.

Con estos resultados, es posible correlacionar los resultados de microdureza y los resultados de DSC con la temperatura de precipitación de carburos de Nb y Cr.

3.6.2 Tratamientos térmicos

Para analizar microestructuralmente y mecánicamente el revenido de la martensita se realizaron tratamientos térmicos en los cuales el material se calentó desde 350°C hasta 700°C en intervalos de 50°C, y se enfrió al aire mediante convección natural.

La Figura 40 muestra el efecto de la temperatura de revenido sobre las microestructuras. Como se puede apreciar, las microestructuras exhiben una estructura de martensita revenida.

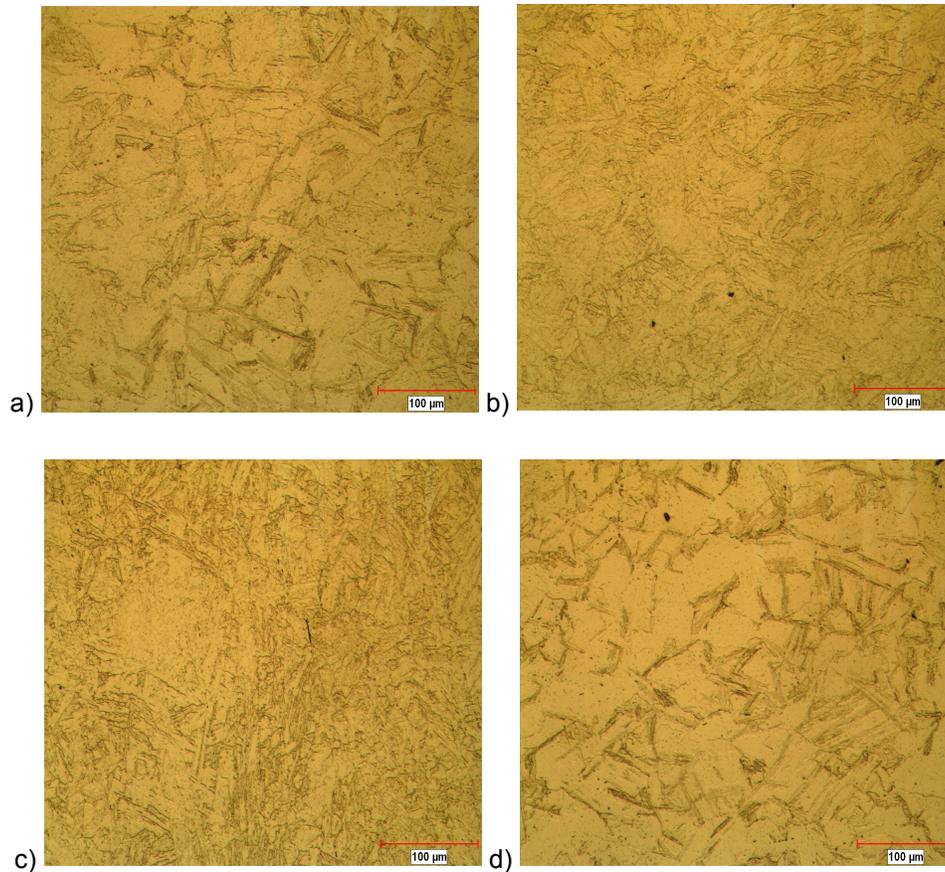


Figura 40 Microestructuras obtenidas de tratamientos térmicos: a) 400°C, b) 500°C, c) 600°C, d) 700°C

La Figura 41 muestra el efecto de la temperatura de revenido sobre la microdureza. Como se puede observar, la dureza promedio a 300°C fue de 257 HV, dicho valor disminuyó hasta los 240 HV a 450°C. A partir de los 450°C se observa un incremento en dicho valor, esto se relacionó con el inicio de la precipitación de carburos aleados que ocurre en esta aleación en este intervalo de temperaturas. A 700°C la dureza vuelve a disminuir hasta los 235 HV esto se asoció a la presencia de ferrita presente en la microestructura a esta temperatura.

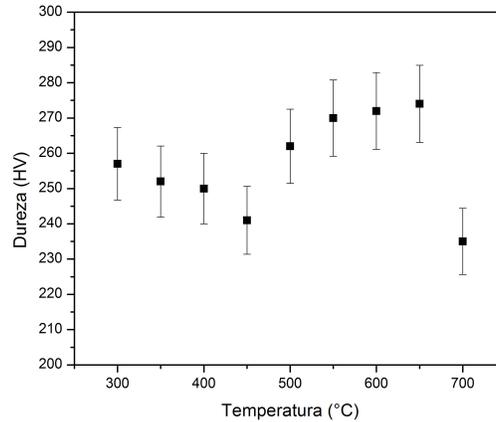


Figura 41 Dureza medida después de cada tratamiento térmico

3.6.3 Nanoindentación.

La Figura 42 muestra las curvas carga-desplazamiento de las pruebas de nanoindentación realizadas a muestras con diferentes tratamientos térmicos. Se observa en general que, conforme aumenta la temperatura de tratamiento el desplazamiento es mayor, debido principalmente al decremento en dureza que va teniendo cada fase del material, el ruido aparente que presentaron las curvas carga-desplazamiento se atribuyó al relieve que presenta el material esto debido a que fue atacado químicamente [28] [52]. Sin embargo, en materiales policristalinos es una característica que se obtiene frecuentemente. La dureza experimental de la martensita revenida fluctuó entre 7.2 y 4.8 GPa. La ferrita exhibe una dureza de entre 2.1 y 3.8 GPa [53]. La Figura 43 la cual es una micrografía obtenida mediante microscopía electrónica de barrido donde se observan indentaciones realizadas tanto en martensita como en martensita revenida.

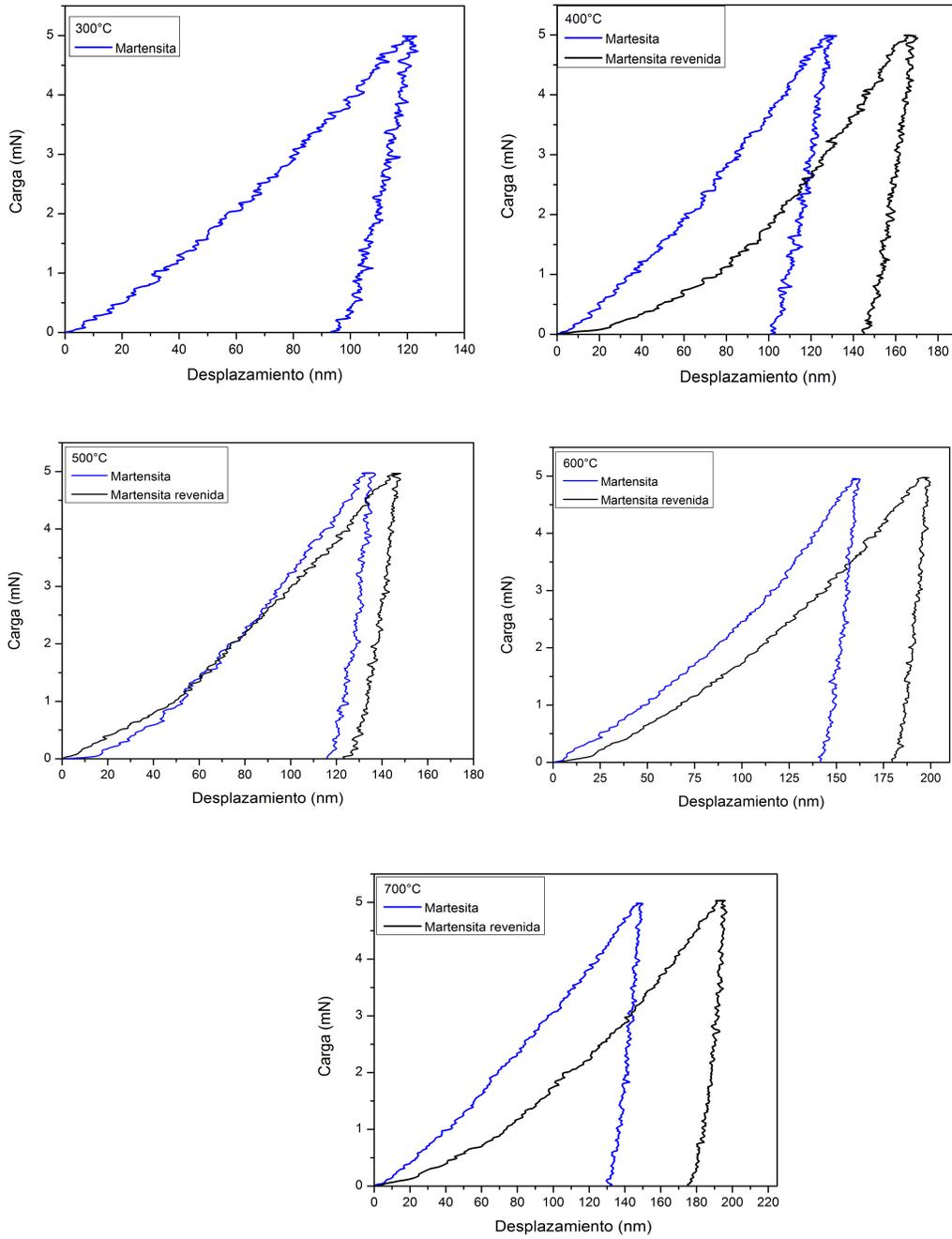


Figura 42 Curvas carga-desplazamiento de tratamientos térmicos

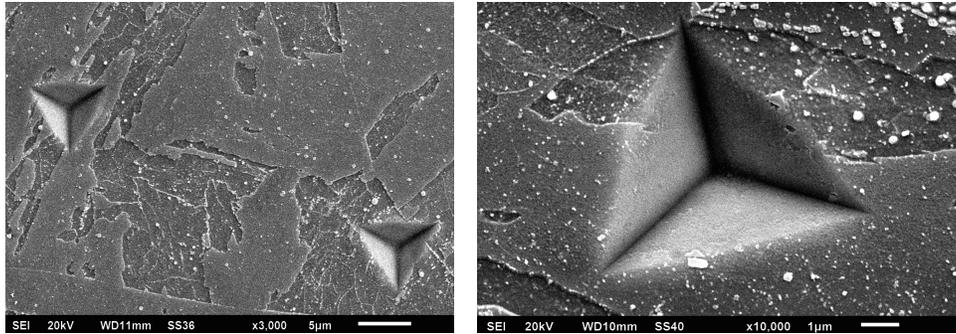


Figura 43 Indentaciones realizadas en martensita revenida y ferrita

Se observa una importante reducción en la dureza de la martensita debido a su descomposición, esto observado a nano-escala. Es evidente que el revenido de la martensita es lo que contribuye al reblandecimiento de dicha fase expulsando C de sus estructura y disminuyendo su tetragonalidad [54]. La Tabla 14 y Figura 44 muestran los resultados de la dureza de cada fase presente en el material después de cada tratamiento térmico.

Tabla 14 Resultados de dureza experimental después de cada tratamiento térmico

Temperatura (°C)	Dureza de martensita revenida (GPa)	Dureza de martensita (GPa)
300	--	7.2
350	5.2	7.0
400	5.1	6.7
450	5.5	6.9
500	5.1	6.8
550	4.2	5.7
600	3.3	4.8
650	3.0	5.0
700	2.9	4.9

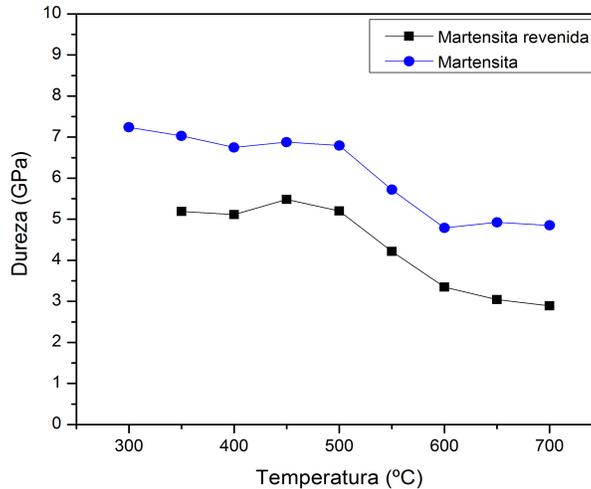


Figura 44 Resultados de nanoindentación después de tratamientos térmicos de revenido

El método Oliver-Pharr es el más utilizado para el análisis de resultados de pruebas de nanoindentación y es bajo el cual se analizan los resultados de esta investigación, sin embargo este método se desarrolló a partir de una mecánica de contacto puramente elástica. La aplicabilidad del análisis de Oliver y Pharr está limitada por el apilamiento (pile-up) que se forma alrededor de las nanoindentaciones que puede ocurrir en algunos materiales y que está relacionado con la capacidad de endurecimiento. Cuando dicho método es usado, el área de contacto es mayor que la predicha (esto debido a la teoría de contacto elástico), y tanto la dureza (H) como el módulo de Young (E) son sobrestimados porque su evaluación depende del área de contacto que se deduce de los datos de las curvas carga-desplazamiento. La dureza puede ser sobrestimada hasta en un 60% y el módulo de Young hasta en un 30%, dependiendo de la magnitud del apilamiento [55] [56] . Es por ello que es importante determinar el apilamiento y evaluar una corrección en las características mecánicas obtenidas del material mediante nanoindentación.

Las características mecánicas de dureza y módulo de Young se analizan experimentalmente y mediante apilamiento calculado, dichas características se determinan por el método Oliver-Pharr y la altura del apilamiento se calcula en

base a promedios de dureza obtenidos experimentalmente y mediante perfiles obtenidos por microscopía de fuerza atómica.

En el análisis Oliver-Pharr (O&P) la dureza (H) y el módulo de Young (E) son determinadas de la curva carga-desplazamiento, la dureza se determina mediante:

$$H = \frac{P_{max}}{A_p} \quad (9)$$

Donde P_{max} es la carga máxima realizada en la indentación y A_p es el área proyectada.

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2\beta} \frac{S}{\sqrt{A_p}} \quad (10)$$

S es la rigidez de contacto calculada a partir de la pendiente inicial de la curva de descarga a la carga máxima (P_{max}), β es una constante que depende de la geometría del indentador (para punta Berkovich $\beta = 1.034$) y el módulo de Young reducido E_r está dado por:

$$\frac{1}{E_r} = \left(\frac{1-v_s^2}{E_{IT}} + \frac{1-v_i^2}{E_i} \right)^{-1} \quad (11)$$

Donde v_s y v_i son de las relaciones de Poisson de la muestra y del indentador respectivamente, E_{IT} y E_i son los módulos de Young de la muestra e indentador (para indentadores de diamante $E_i = 1141$ GPa y $v_i = 0.07$).

El área proyectada es calculada evaluando empíricamente una función determinada de la forma del indentador; para punta Berkovich está dado por:

$$A_p = 24.56h_c^2 \quad (12)$$

En donde h_c es la profundidad de contacto entre el material y el indentador a la carga máxima que también se deduce de la curva carga-desplazamiento;

$$h_c = h_{max} - \varepsilon \frac{P_{max}}{S} \quad (13)$$

Donde ε es una constante relacionada a la geometría del indentador, para punta Berkovich $\varepsilon = 0.75$ y h_{max} es la profundidad máxima de indentación.

El análisis Oliver-Pharr se desarrolló a partir de una mecánica de contacto puramente elástica por lo que h_c siempre es menor que h_{max} , si el material es deformado plásticamente se produce un apilamiento alrededor de la indentación y el límite de contacto correspondiente se eleva por encima de la superficie original de la muestra, por lo que h_c puede no ser consistente con el área de contacto real.

Las propiedades mecánicas fundamentales que son afectadas por el apilamiento son la relación entre el esfuerzo de fluencia y el módulo de Young y el comportamiento en el trabajo por endurecimiento, es decir los metales blandos que han sido trabajados en frío antes de nanoindentación. El trabajo en frío inhibe la formación de apilamiento debido a que el material se endurece por deformación y restringe el flujo ascendente del material a la superficie.

La profundidad verdadera que se tiene cuando ocurre apilamiento está dada por:

$$h_c (pile-up) = h_c + h_{pile-up} \quad (14)$$

Y los valores de dureza (H) y módulo de Young (E) tomando en cuenta el apilamiento en el material se obtienen de la siguiente manera:

$$H_o = H_{IT} \left(1 + \frac{h_{pile-up}}{h_c}\right)^{-2} \quad (15)$$

$$E_o = E_{IT} \left(1 + \frac{h_{pile-up}}{h_c}\right)^{-1} \quad (16)$$

Para el presente caso, tanto el módulo de Young como la dureza fueron corregidos mediante dos métodos, el primero fue utilizando el promedio de ambas propiedades mecánicas obtenidas experimentalmente y calculando a partir de ellas un módulo de Young corregido utilizando la Ecuación 11, para posteriormente tener un área proyectada corregida y a su vez teniendo los valores finales de dureza y módulo de Young. Esto se midió para la fase martensítica, la comparación de los resultados experimentales y corregidos se muestran en la Figura 45.

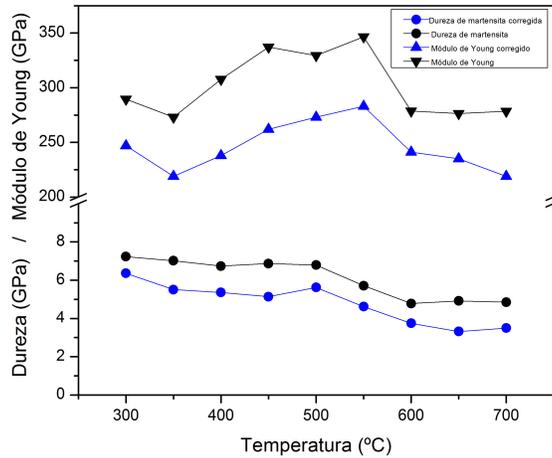


Figura 45 Dureza y módulo de Young corregidos en base a promedios

La martensita revenida fue posible analizarla en los tratamientos térmicos de 500, 600 y 700°C mediante microscopía de fuerza atómica, con los perfiles obtenidos mediante esta técnica se midió el apilamiento para cada condición fluctuando este entre los 25 y 40 nm lo cual coincide con lo reportado en literatura para dicha fase [55], los perfiles obtenidos para las diferentes condiciones térmicas se muestran en las Figuras 46,47 y 48.

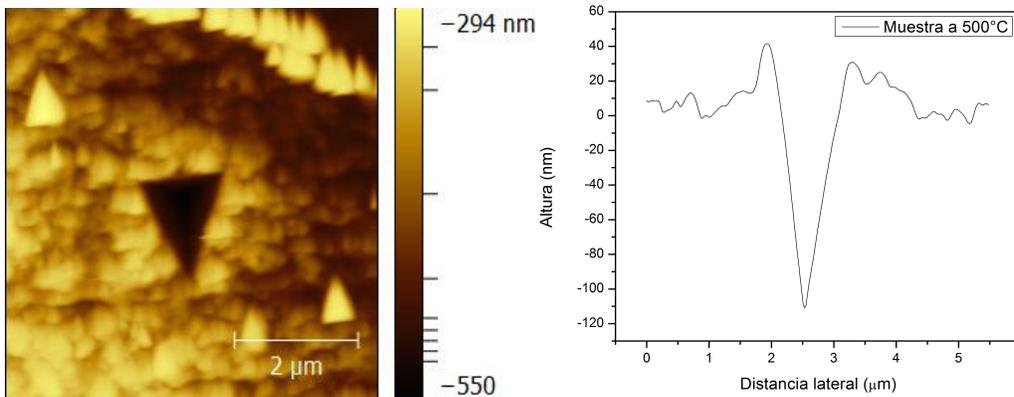


Figura 46 Imagen y perfil de AFM para muestra tratada a 500°C

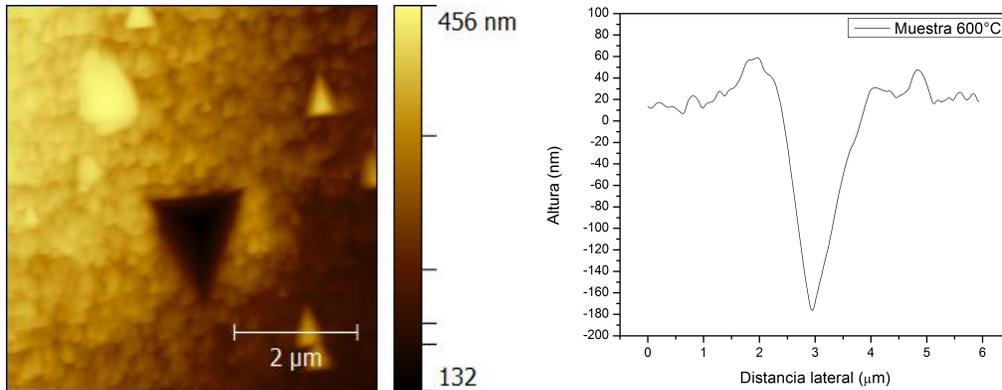


Figura 47 Imagen y perfil de AFM para muestra tratada a 600°C

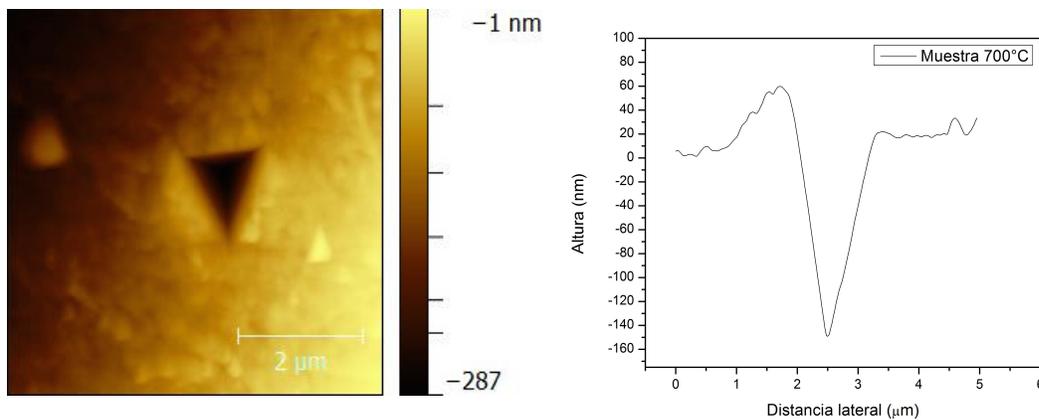


Figura 48 Imagen y perfil de AFM para muestra tratada a 700°C

Una vez calculados los valores de apilamiento se utilizaron las Ecuaciones 15 y 16 para obtener la dureza y el módulo de Young corregidos, su diferencia en comparación con los valores experimentales obtenidos se muestran en la Figura 49. En estos resultados el módulo de Young presenta valores altos aún siendo este corregido, esto se atribuye a diferentes factores tales como la preparación de las muestras ya que tienen un ataque químico lo cual genera relieve y por ende ruido tanto en las curvas carga-desplazamiento como en los perfiles obtenidos por AFM. Se observa que los valores de dureza de la martensita y ferrita se encuentran dentro de los parámetros reportados por diferentes autores [30] [53] [55].

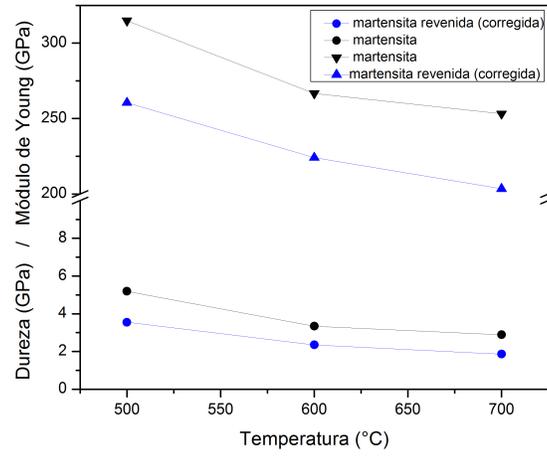


Figura 49 Dureza y Módulo de Young corregidos en base a perfiles de AFM

CONCLUSIONES

- ⇒ La caracterización de las transformaciones de fase en el acero FV535 se ha realizado utilizando dilatometría de alta resolución, calorimetría diferencial de barrido y difracción de rayos-X a alta temperatura. Las temperaturas Ac_1 y Ac_3 son similares en cada técnica.
- ⇒ Mediante calorimetría diferencial de barrido la formación de martensita aparece como un pico exotérmico y en las curvas dilatométricas hay una expansión evidente causada por el cambio de estructura cristalina.
- ⇒ La precipitación de carburos y carbonitruros reduce la cantidad de carbono disponible causando un aumento de la M_s . A velocidades de calentamiento más bajas la precipitación en las diferentes técnicas es más evidente; por otro lado en todas las condiciones analizadas en el acero muestran una microestructura martensítica, en este tipo de aceros, elementos de aleación forman carburos que son termodinámicamente más estables que la cementita, los elementos de aleación Cr, Mo, V, W y Ti son formadores de carburos con altas entalpías de formación mientras el Nb forma carbonitruros, en los resultados de EDX se observaron una dispersión de carburos ricos en Cr y Nb para todas las condiciones analizadas.
- ⇒ La precipitación que ocurre durante el revenido de la martensita fue analizada mediante calorimetría diferencial de barrido donde se observa que se presenta como un pico endotérmico que inicia aproximadamente entre los 450°C y termina a los 550°C.
- ⇒ Para el análisis mecánico en el revenido de la martensita se realizaron tratamientos térmicos que fluctuaron desde los 300 hasta los 700°C, se observó un incremento en la dureza y en el módulo de Young en el rango de temperaturas donde ocurre la precipitación de elementos de aleación.
- ⇒ El valor de la dureza experimental de la martensita fluctuó de entre 7.2 y 4.8 GPa y de la ferrita de entre 2.1 y 3.8 GPa, en pruebas de nanoindentación.

- ⇒ Para la corrección de valores tanto de dureza como de módulo de Young obtenidos mediante nanoindentación en cada fase se analizaron perfiles de apilamiento mediante microscopía de fuerza atómica y se midió el módulo de Young corregido; la diferencia de resultados experimentales y corregidos de nanoindentación fluctúan hasta en un 30% para dureza y un 20% para el módulo de Young.
- ⇒ Es posible dar seguimiento mediante nanoindentación a los cambios de propiedades mecánicas de fases individuales, causados por la modificación de la cantidad de átomos de soluto en solución.

BIBLIOGRAFÍA

1. ERNITZ, A. **Manual de Hierros y Aceros**. Buenos Aires: Alsina, v. 1, 1955. 5 p.
2. BULLENS, D. K. **Steel and Its Heat Treatment**. 1era. ed. Londres: Chapman & Hall, 1916. 17 p.
3. TOTTEN, G. E. **Steel Heat Treatment**. 2da. ed. [S.I.]: [s.n.], 2007. 8 p.
4. S. KALPAKJIAN, S. R. S. **Manufactura, Ingeniería y Tecnología**. 5ta. ed. [S.I.]: Pearson Prentice Hall, 2008. 162-164 p.
5. ANON. Super 12% Cr Steels-An update, New York, 1983.
6. PARKER, Z. B. A. T. D. The super 12% Cr Steels, New York, 1965.
7. BREARLEY, H. Knotted String-Autobiography of a Steelmaker, London, 1941.
8. MCGUIRE, M. F. **Stainless Steel for Design Engineers**. [S.I.]: ASM International , 2008. 123 p.
9. B. ERICE, F. G. D. A. C. V. S.-G. Flow and fracture behaviour of FV535 steel at different triaxialities, strain rates and temperatures., Madrid, n. 79, p. 1-17, 2012.
10. D. A. OLIVER, G. T. H. **High temperature steels and alloys for gas turbines**. Londres: [s.n.], 1952. 46 p. ISBN 43.
11. H.W. KIRKBY, R. J. T. **High temperature properties of steel**. Londres: [s.n.], 1967. 361, 387, 561 p.
12. JR., W. D. C. **Ciencia e Ingeniería de los Materiales**. 3era. ed. [S.I.]: Reverté, 2004. 304 p.
13. D. A. PORTER, K. E. E. M. Y. S. **Phase transformation in metal and alloys**. 3rd. ed. [S.I.]: CRC Press, 2008. 65-80 p.
14. F. J. ESCLAPÉS JOVER, M. L. N. **Manual de Difusión**. [S.I.]: Club Universitario , 2008. 61-65 p.
15. CASTELLAND, G. W. **Physical Chemistry**. 3rd. ed. Massachusetts: Addison-Wesley Publishing Company , 1998. 1136 p.
16. MASSALSKI, T. B. **Binary Alloy Diagrams**. [S.I.]: ASM International, v. 1, 1990.

17. M. WILCHES ZUÑIGA, L. F. R. M. M. H. V. **Bioingeniería VI**. [S.I.]: Universidad de Antioquia. ISBN 978-958-714-014-9.
18. S. SURIÑACH, M. D. B. N. C. M. T. C.-M. La calorimetría diferencial de barrido y su aplicación a la ciencia de materiales. **Bol. Soc. Exp. Ceam. Vidr.**, Barcelona, n. 1, p. 11-17, 1992.
19. NETZSCH. Disponível em: <<https://www.netzsch-thermal-analysis.com/es/productos-soluciones/dilatometria/>>. Acesso em: 25 out. 2015.
20. PICKERING, W. F. **Modern Analytical Chemistry**. New York: Reverté s.a., 1980. 79 p.
21. M. MUSCLAU, D. F., n. 52, p. 425, 1998.
22. H. F. CORTES, P. N. M. H. A. V. **Fundamentos de cristalografía**. [S.I.]: Elizcos, 2006. 79-83 p.
23. CULLITY, B. D. **Elements of X-Ray Diffraction**. 2nd. ed. [S.I.]: Addison-Wesley Publishing Company, Inc, 1978.
24. R. JENKINS, R. I. S. **Introduction to X-Ray powder diffractometry**. [S.I.]: John Wiley & Sons, Inc., 1996.
25. MARÍN, J. V. R. **Identificación y cuantificación de fases en acero inoxidable ASTM A743 grado CA6NM mediante la técnica de difracción de rayos X**. Medellín: [s.n.], 2009. 32-39 p.
26. H. W. HAYDEN, E. A. **The properties and structure of materials**. [S.I.]: [s.n.], v. III, 1965.
27. SURYA R. KALIDINDI, S. P. Determination of the effective zero-point and the extraction of spherical nanoindentation stress-strain curves. **Acta Materialia**, Philadelphia, n. 56, p. 3523-3532, 2008.
28. H. GHASSEMI-ARMAKI, R. M. S. P. B. S. S. J. R. G. K. S. K. Deformation response of ferrite and martensite in a dual-phase steel, n. 62, p. 197-211, 2013.
29. A. C. FISCHER-CRIPPS. **Introduction to Contact Mechanics**. New York: Springer, 2000.
30. PHARR, W. C. O. Y. G. M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. **J. Mater. Res.**, n. 7, p. 1564-1583, 2000.

31. M. MATA, M. A. Y. J. A. Contact deformation regimes around sharp indentations and the concept of the characteristic strain. **J. Mater. Res.**, n. 17, p. 964-976, 2002.
32. Y. CHOI, B.-W. L. H.-S. L. Y. D. K. Indentation curve analysis for pileup, sink-in and tip-blunting effects in sharp indentations. **Mat. Res. Symp. Proc.**, n. 795, p. 339-344, 2004.
33. SNEDDON, I. N. The relation between load and penetration in the axisymmetric boussinesq problem for a punch of arbitrary profile. **Int. J. Engng. Sci.** , n. 3, p. 47-57, 1965.
34. SNEDDON, I. N. Boussinesq problem for a rigid cone. **Proc. Cambridge Phil. Soc.** , n. 44, p. 492-507, 1948.
35. LE PERA, F. S. Improved etching technique for the determination of percent martensite in High-Strength Dual-Phase steels. **Metallography**, n. 12, p. 195-268, 1979.
36. HAKAN ATAPEK, E. E. S. G. Modeling and thermal analysis of solidification in allow alloy steel. **J. Thermal Anal Calorim**, n. 114, p. 179-183, 2013.
37. Y. TOJI, G. M. D. R. Carbon partitioning during quenching and partitioning heat treatment accompanied by carbide precipitation. **Acta Materialia**, n. 86, p. 137-147, 2015.
38. S.F. PUGH, E. A. L. Ferritic Steels for East Reactor Steam Generators, London, p. 120, 1978.
39. D. SCOTT MACKENZIE, G. E. T. Analytical Characterization of Aluminum Steel and Superalloys, Chapter 5. **Thermal analysis of aluminum alloys**, p. 298-300, 2006.
40. Z. GUO, W. S. D. L. Quantification of phase transformation kinetics of 18 wt.% Ni C250 maraging steel. **Materials Science and Engineering A**, p. 10-20, 2004.
41. C. SERVANT, P. L. Structural transformations produced during tempering of Fe-Ni-Co-Mo alloys. **Journal of material science** , París, v. 12, p. 1807-1826, 1977.
42. M.L. BERNSHTEIN, L. M. K. S. D. P. Tempering of steel. **MISIS**, Moscow, 1997.
43. L.M. KLEINER, D. M. L. L. V. S. A. A. S. Phase and structural transformations in Low-Carbon Martensitic Steels. **The physics of metals and metallurgy** , n. 108, p. 153-160.
44. D. SAN MARTIN, T. D. C. A. G. J. F. G. C. C. C. G. D. A. Effect of heating rate on reaustenitisation of low carbon niobium microalloyed steel. **Material Science**

- Technology**, n. 24, 2008.
45. Z. GUO, W. S. D. L. Quantification of phase transformation kinetics of 18 wt% Ni C250 maraging steel. **Material Science and Engineering**, n. A 373, p. 10-20, 2004.
 46. H.K.D.H. BADESHIA, R. W. K. H. **Steel, microstructure and properties**. [S.l.]: Elsevier, 2006.
 47. H., P. **Transformaciones de fase causadas por un tratamiento térmico posterior a la soldadura en acero inoxidable martensítico ASTM grado CA6NM**. [S.l.]: Tesis de maestría, 2008.
 48. TIEBAO WANG, C. C. K. J. L. Z. Effects of the Nanostructured Fe-V-Nb modifiers on the microstructure and mechanical properties of Si-Mn steel. **Journal of nanomaterials**, Tianjin, 2012.
 49. COL., L. B. Y. Estudio mediante microscopía electrónica de transmisión de precipitados de carburo de niobio en un acero microaleado. **Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales**, v. 22, 202.
 50. NARITA, K. Physical Metallurgy of Hot Working. **ISIJ**, p. 145-152, 1975.
 51. RIOS, P. R. Expression for Solubility Product of Niobium Carbonitride in Austenite. **Material Science and Technology**, n. 4, p. 324-327, 1988.
 52. KADKHODAPOUR J., S. S. R. D. Z.-R. S. W. U. C. M. **Acta Materialia**, n. 59, p. 4387, 2011.
 53. V.H. BALTAZAR HERNÁNDEZ, S. K. P. M. L. K. Y. Z. Nanoindentation and microstructure analysis of resistance spot welded dual phase steel. **Materials Letters**, n. 64, p. 207-210, 2010.
 54. PANDA SK, B. H. V. K. M. Z. Y. **Metall Mater Trans A**, n. 40, p. 1955, 2009.
 55. ZHU L.N., X. B. S. . W. H. D. Measurement of mechanical properties of 1045 steel with significant pile-up by sharp indentation. **J Mater Sci.**, n. 46, p. 1083-1086, 2011.
 56. J.L., H. Instrumented Indentation Testing. **Mechanical testing and evaluation**, p. 236, 232-244, 2000.
 57. D. SAN MARTIN, T. D. C. A. G. J. F. G. C. C. C. G. D. A. Effect of Heating Rate on Reaustenitisation of Low Carbon Niobium Microalloyed Steel. **Material Science Technology**, n. 24, 2008.
 58. F.G. CABALLERO, C. C. C. G. D. A. **ISIJ International**, n. 43, p. 726-735, 2003.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 (a) Movimiento de un átomo en una vacancia adyacente en una red FCC, (a.1) un plano de empaquetamiento compacto, (a.2) una celda unitaria que muestra los cuatro átomos (sombreados) que deben moverse antes de que ocurra el salto. (PG Shewmon, Difusión en sólidos, McGraw-Hill, Nueva York, 1963). (b) Plano {100} de una red FCC que muestra la trayectoria de un átomo por difusión intersticial [14]	17
Figura 2 Representación esquemática de la difusión en estado no estacionario	19
Figura 3 Diagrama de fases hierro-carburo de hierro, adaptado de Binary Alloy Phase Diagrams [16]	20
Figura 4 Temperaturas de inicio y fin de la transformación martensítica (M_s y M_f) versus contenido de carbono [3]	22
Figura 5 Dureza de la martensita revenida, como una función del tiempo de revenido, para acero 1080. La dureza se reduce porque las partículas de carburo se unen y crecen en tamaño, incrementando por tanto la distancia inter-partícula de la ferrita más blanda [4]	23
Figura 6 (a) Esquema de DSC de potencia compensada, (b) Esquema de DSC de flujo de calor [17]	27
Figura 7 Espectro de rayos X del cobre a) sin filtro b) con filtro de níquel [23]	30
Figura 8 Geometría Bragg-Brentano [24]	30
Figura 9 Características generales de los métodos de ensayos de dureza y fórmulas para el cálculo de dureza [26]	32
Figura 10 Curvas carga-desplazamiento para con un indentador esférico [29]	33
Figura 11 Huella realizada con indentador Berkovich	34

Figura 12 Curva carga-desplazamiento en un ensayo de nanoindentación _____	35
Figura 13 Esquema de experimentación _____	38
Figura 14 Material de llegada utilizado tomado de un cilindro de 30 cm de diámetro _____	39
Figura 15 Material maquinado de 4 mm de diámetro y 10 mm de longitud para experimentos de DSC _____	41
Figura 16 Interior de dilatómetro, al centro el inductor, la muestra se encuentra al interior de este, en contacto con los palpadores que sobresalen del inductor _____	42
Figura 17 Ataque químico por inmersión con reactivo Vilella´s _____	43
Figura 18 Esquema difractómetro X´Pert Pro MPD con cámara de calentamiento _____	45
Figura 19 Micrografía del acero FV535 _____	50
Figura 20 Dispersión de precipitados en acero FV535 en condición de llegada _____	51
Figura 21 Análisis de precipitados de carburo de Nb mediante EDX en acero FV535 _____	51
Figura 22 Microdurezas de material de llegada _____	52
Figura 23 Termograma de DSC con velocidades de calentamiento y enfriamiento de 10 °C/min _____	54
Figura 24 Termograma de DSC con velocidades de calentamiento y enfriamiento de 15 °C/min _____	54
Figura 25 Termograma de DSC con velocidades de calentamiento y enfriamiento de 20 °C/min _____	55
Figura 26 Curva de dilatometría con una velocidad de calentamiento de 1°C/s y enfriamiento de 100°C/s _____	58
Figura 27 Curva de dilatometría con una velocidad de calentamiento de 10°C/s y enfriamiento de 100°C/s _____	58
Figura 28 Curva de dilatometría con una velocidad de calentamiento de 100°C/s y enfriamiento de 100°C/s _____	59

Figura 29 Micrografía de prueba de dilatometría, velocidad de calentamiento 1 °C/s	61
Figura 30 Micrografía de prueba de dilatometría, velocidad de calentamiento 10 °C/s	61
Figura 31 Micrografía de prueba de dilatometría, velocidad de calentamiento 100 °C/s	61
Figura 32 Difractograma realizado en pruebas de dilatometría	62
Figura 33 Avance del pico de la martensita con el aumento de temperatura en el rango de 25 a 650°C	64
Figura 34 Difractograma de la evolución de los picos de la austenita y martensita entre 790 y 800°C	64
Figura 35 Difractogramas del acero FV535 desde temperatura ambiente hasta 880°C	65
Figura 36 Termograma obtenido a 650°C a 15°C/min para analizar la precipitación	67
Figura 37 Termograma obtenido a 650°C a 20°C/min para analizar para la precipitación	67
Figura 38 Microestructura analizada por TEM antes de precipitación de elementos aleantes	68
Figura 39 (a) Distribución de precipitados en el acero, (b) precipitado de NbC, (c) espectro de EDX de precipitados, acero FV535.	69
Figura 40 Microestructuras obtenidas de tratamientos térmicos: a) 400°C, b) 500°C, c) 600°C, d) 700°C	70
Figura 41 Dureza medida después de cada tratamiento térmico	71
Figura 42 Curvas carga-desplazamiento de tratamientos térmicos	72
Figura 43 Indentaciones realizadas en martensita revenida y ferrita	73
Figura 44 Resultados de nanoindentación después de tratamientos térmicos de revenido	74
Figura 45 Dureza y módulo de Young corregidos en base a promedios	78

Figura 46 Imagen y perfil de AFM para muestra tratada a 500°C	78
Figura 47 Imagen y perfil de AFM para muestra tratada a 600°C	79
Figura 48 Imagen y perfil de AFM para muestra tratada a 700°C	79
Figura 49 Dureza y Módulo de Young corregidos en base a perfiles de AFM	80

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1 Composición química nominal del acero FV535 _____	16
Tabla 2 Principales técnicas de análisis térmico y sus aplicaciones típicas [17] _____	24
Tabla 3 Parámetros para pruebas de calorimetría diferencial de barrido _____	41
Tabla 4 Parámetros para pruebas de dilatometría _____	42
Tabla 5 Parámetros para DRX a temperatura ambiente _____	44
Tabla 6 Parámetros para DRX a alta temperatura _____	45
Tabla 7 Parámetros de experimentación de DSC para análisis de revenido de martensita _____	46
Tabla 8 Parámetros experimentales de tratamientos térmicos _____	47
Tabla 9 Parámetros utilizados para las pruebas de nanoindentación _____	48
Tabla 10 Microdureza de acero FV535 _____	52
Tabla 11 Resultados de las temperaturas de transformación mediante calorimetría diferencial de barrido, (primera derivada / líneas de intersección) _____	56
Tabla 12 Resultados de dilatometría y calorimetría diferencial de barrido _____	60
Tabla 13 Microdurezas promedio de pruebas de dilatometría _____	62
Tabla 14 Resultados de dureza experimental después de cada tratamiento térmico ____	73

ÍNDICE DE ECUACIONES

Ecuación 1 Primera Ley de Fick _____	18
Ecuación 2 Aumento en el número de molécula _____	19
Ecuación 3 Aumento de concentración en elemento volumen _____	19
Ecuación 4 Segunda Ley de Fick _____	19
Ecuación 5 Ley de Bragg _____	29
Ecuación 6 Ecuación de profundidad de contacto _____	35
Ecuación 7 Cálculo del Módulo de Young por el método Oliver-Pharr _____	35
Ecuación 8 Cálculo de Dureza por el método Oliver-Pharr _____	35
Ecuación 9 Dureza calculada mediante método O&P _____	75
Ecuación 10 Módulo de Young mediante método O&P _____	75
Ecuación 11 Módulo de Young reducido _____	75
Ecuación 12 Área proyectada para punta Berkovich _____	76
Ecuación 13 Profundidad de contacto _____	76
Ecuación 14 Profundidad tomando en cuenta el apilamiento _____	77
Ecuación 15 Dureza calculada tomando en cuenta el apilamiento _____	77
Ecuación 16 Módulo de Young calculado tomando en cuenta el apilamiento _____	77