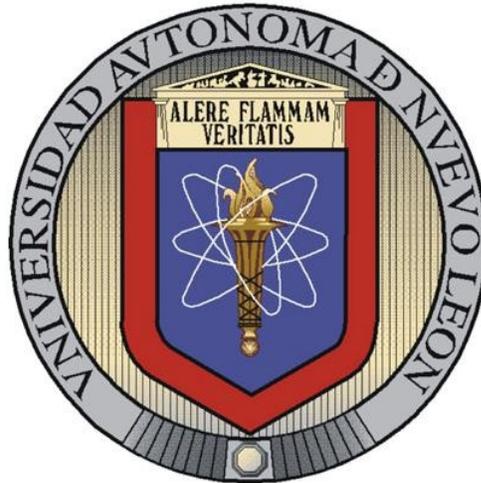


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO



**“ESTUDIO DE LA TEMPERATURA DE TRANSFORMACIÓN M_s Y
MICROESTRUCTURA EN UN ACERO INOXIDABLE
MARTENSÍTICO CON 0.12% C MEDIANTE ANÁLISIS TÉRMICO”**

P R E S E N T A:

MARCO ANTONIO ALVARADO MEZA

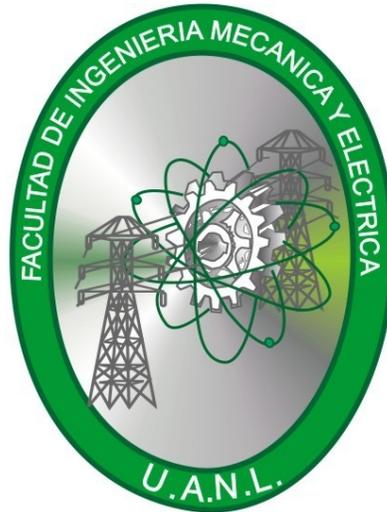
T E S I S

EN OPCIÓN AL GRADO DE MAESTRO EN CIENCIAS DE LA
INGENIERÍA MECÁNICA CON ESPECIALIDAD EN MATERIALES

CD. UNIVERSITARIA

MAYO 2010

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



**“ESTUDIO DE LA TEMPERATURA DE TRANSFORMACIÓN M_s Y
MICROESTRUCTURA EN UN ACERO INOXIDABLE
MARTENSÍTICO CON 0.12% C MEDIANTE ANÁLISIS TÉRMICO”**

P R E S E N T A:

MARCO ANTONIO ALVARADO MEZA

T E S I S

**EN OPCIÓN AL GRADO DE MAESTRO EN CIENCIAS DE LA
INGENIERÍA MECÁNICA CON ESPECIALIDAD EN MATERIALES**

CD. UNIVERSITARIA

MAYO 2010

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

Los miembros del comité de evaluación recomendados para la tesis **“Estudio de la temperatura de transformación M_s y microestructura en un acero inoxidable martensítico con 0.12%C mediante Análisis Térmico”**, realizada por el alumno MARCO ANTONIO ALVARADO MEZA, matrícula 1032722, sea aceptada para su defensa como opción al grado de Maestro en Ciencias de la Ingeniería Mecánica con Especialidad en Materiales.

El comité de tesis

Dr. Edgar Omar García Sánchez
Asesor

Dr. Octavio Covarrubias Alvarado
Revisor

Dr. Eduardo Valdes Covarrubias
Revisor

Vo. Bo.

Dr. Moisés Hinojosa Rivera
Subdirector de Estudios de Posgrado

Ciudad Universitaria, San Nicolás de los Garza, N. L. a Mayo de 2010

DEDICATORIA

Primeramente a Dios, quien me dio la fe, la fortaleza necesaria para salir siempre adelante pese a las dificultades, por colocarme en el mejor camino, iluminando cada paso de mi vida, y por darme la salud y la esperanza para terminar este trabajo.

Dedicada especialmente a mí familia que a sido mí motor para salir adelante día con día, por haberme brindado su cariño y amor a pesar de todo, a mí padre el señor Marco Antonio Alvarado Vazquez que siempre me brindo el apoyo necesario, a mí madre la señora Elvia Meza Garza por ser la mejor mamá del mundo, al igual que a mis hermanas Vero y Nancy, además de mí novia Gladys por ser la mejor novia que pueda llegar a existir.

Así como a todos mis amigos y compañeros de la maestría que sería imposible nombrar a cada uno de ellos, y a mis antiguos compañeros de carrera de Ciencias Químicas, especialmente a los paletosos (joel, jhona, michel y javi)

AGRADECIMIENTOS

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo económico brindado y reconocer el importante trabajo que desempeñan en beneficio de la investigación en México.

A la Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica y muy especialmente al posgrado en Ingeniería de Materiales, por haberme brindado la oportunidad de realizar mis estudios.

A mi asesor el doctor Edgar Omar García Sánchez por su apoyo durante la etapa del desarrollo de la tesis, por su supervisión, por compartir sus conocimientos, pero sobre todo por sus consejos durante la realización de este proyecto, así como también por impulsar mi desarrollo profesional y académico.

Al Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional (Cinvestav) por permitirme realizar una estancia de investigación y poder realizar mis pruebas de dilatometría. Al Dr. Armando Salinas Rodríguez por su supervisión durante mi estancia.

A la escuela de graduados de la Facultad de Ciencias Químicas, por el apoyo brindado con sus equipos e instalaciones, en especial a la amabilidad mostrada por la Dra. Anabel Álvarez.

Al Dr. Octavio Covarrubias Alvarado y al Dr. Eduardo Valdes Covarrubias por su tiempo y dedicación en la revisión de este trabajo.

INDICE GENERAL

RESUMEN	I
OBJETIVO GENERAL	III
OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	III
HIPÓTESIS.....	IV
CAPÍTULO 1	1
INTRODUCCIÓN.....	1
<i>Aceros martensíticos</i>	1
Formación de martensita.....	3
Características de las transformaciones martensíticas:	4
<i>Aceros inoxidables martensíticos</i>	5
División de los aceros inoxidables martensíticos	6
<i>Tipos de aceros inoxidables martensíticos</i>	6
CAPÍTULO 2	10
ANTECEDENTES.....	10
<i>El JETHETE M152</i>	10
Principales características del JETHETE M152	10
Composición química del JETHETE M152	11
El temple	17
Temperatura de transformación martensítica.....	24
<i>Dilatometría</i>	26
<i>Análisis térmicos</i>	31
DTA.....	32
DSC.....	33
CAPÍTULO 3	35
EXPERIMENTACION	35
<i>Análisis del material de estudio</i>	35
Corte del material.....	35
Dureza	36
Preparación de muestra	36
<i>Experimentación de dilatometría</i>	37
Preparación de las muestras	37
Equipo utilizado.....	37
Ciclo térmico	38
Métodos de interpretación propuestos.....	38
Montaje de las muestras tratadas	40
<i>DTA y DSC</i>	41
<i>Enfriamiento continuo</i>	42
Preparación de la muestra	42
Descripción del experimento	43
Ciclo térmico	43
<i>Microdureza después del tratamiento térmico</i>	44
<i>Microscopía óptica</i>	44
<i>SEM</i>	45
<i>Difracción de rayos X</i>	45

<i>Efecto de la deformación a alta temperatura sobre la transformación M_s</i>	46
Preparación de las muestras	46
Ciclo térmico	47
Etapas del experimento	48
CAPÍTULO 4	49
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	49
<i>Material de estudio</i>	49
Composición química.....	49
Dureza	50
Microscopía óptica	51
SEM.....	53
EDS.....	54
<i>Dilatometría</i>	57
Interpretación de resultados.....	57
Descripción del método de líneas	57
Descripción del método de cambio de pendiente.....	59
El calentamiento.....	61
Comparación con temperaturas teóricas de transformación A_{C1} y A_{C3}	67
Determinación del coeficiente de expansión térmica	68
Enfriamiento en dilatometría	71
Curvas de enfriamiento alcanzadas en el equipo de dilatometría	72
Temperaturas de transformación M_s y M_f	74
Resultados método de líneas.....	74
Resultados método de cambio de pendiente.....	79
Porcentaje de contracción en el material debido a la transformación	84
<i>Microdureza</i>	86
<i>DTA</i>	88
<i>DSC</i>	90
<i>Enfriamiento Continuo</i>	92
Ciclo térmico	92
Interpretación de resultados.....	94
Resultados del experimento enfriamiento continuo	95
<i>Microscopía óptica</i>	96
100x.....	97
200x.....	98
400x.....	99
1000x.....	100
<i>SEM</i>	101
Velocidad de enfriamiento 11.4°C/min	101
Velocidad de enfriamiento de 40.3°C.....	103
Velocidad de enfriamiento de 830°C/min	104
<i>Difracción de rayos X</i>	110
Muestra sin templar	110
Muestra templada.....	111
<i>Efecto del porcentaje de deformación sobre la transformación</i>	112
Curvas de enfriamiento a diferentes % de deformación	113
Interpretación de resultados.....	114
Resultados de las temperaturas de transformación a diferentes porcentajes de deformación	115
<i>Comparacion de resultados obtenidos por las diferentes técnicas</i>	118
CAPÍTULO 5	121
CONCLUSIONES	121
REFERENCIAS	126

INDICE DE FIGURAS

<i>Figura 1: Variación del contenido de austenita retenida conforme aumenta la temperatura de austenitización.....</i>	<i>13</i>
<i>Figura 2: Variación del tamaño de grano conforme aumenta la temperatura de austenitización.....</i>	<i>14</i>
<i>Figura 3: Medición de la dureza cuando se realizan diferentes temperaturas de austenitizado</i>	<i>14</i>
<i>Figura 4: Curva típica de dilatometría.....</i>	<i>28</i>
<i>Figura 5: (a y b) Escalonamiento debido al paso de una dislocación de deslizamiento. (b y c) Paso de dislocaciones de deslizamiento causa un cambio en la forma macroscópica.....</i>	<i>31</i>
<i>Figura 6: Esquema de los diferentes cortes realizados a la muestra.</i>	<i>35</i>
<i>Figura 7: Dimensiones de la probeta usada para dilatometría.....</i>	<i>37</i>
<i>Figura 8: Diagrama del dilatómetro usado para las pruebas.....</i>	<i>37</i>
<i>Figura 9: Diagrama de experimentos realizados para la técnica de dilatometría.....</i>	<i>38</i>
<i>Figura 10: Esquema del corte de la probeta de dilatometría después de realizar el tratamiento térmico</i>	<i>40</i>
<i>Figura 11: Representación del acomodo de las muestras en baquelita</i>	<i>40</i>
<i>Figura 12: Dimensiones de la probeta utilizada en el experimento de enfriamiento continuo.</i>	<i>42</i>
<i>Figura 13: Descripción del acomodo de la probeta dentro del crisol de alúmina.</i>	<i>43</i>
<i>Figura 14: Descripción de la introducción y extracción de la muestra dentro del horno</i>	<i>43</i>
<i>Figura 15: Dimensiones de la muestra que fue utilizada para difracción</i>	<i>45</i>
<i>Figura 16: Dimensiones de la muestra usada para el experimento del porcentaje de deformación.....</i>	<i>46</i>
<i>Figura 17: Procesamiento que recibió el material en los diferentes pasos del tratamiento térmico.</i>	<i>47</i>
<i>Figura 18: Micrografías del material de referencia atacado con el reactivo de vilella a) 100x b) 200x</i>	<i>51</i>
<i>Figura 19: Micrografía del material de referencia atacado con reactivo de vilella a 400x.....</i>	<i>52</i>
<i>Figura 20: Imagen de SEM de los precipitados a 2500 aumentos.</i>	<i>53</i>
<i>Figura 21: Micrografía de SEM donde se indica las fases a la que se le realizó análisis químico por EDS</i>	<i>54</i>
<i>Figura 22: Resultados de EDS para las 3 fases identificadas en las micrografías de SEM.</i>	<i>55</i>
<i>Figura 23: a) Curva de dilatometría para una velocidad de enfriamiento de 18.4 °C/min. b) Método de líneas empleado para determinar M_S y M_F.</i>	<i>58</i>
<i>Figura 24: Gráfica en la cual se muestra el cambio en la longitud vs la temperatura además de la derivada del cambio de longitud con respecto a la temperatura vs la temperatura.....</i>	<i>60</i>
<i>Figura 25: Cambio en la longitud de la muestra con respecto a la temperatura durante el calentamiento.....</i>	<i>62</i>
<i>Figura 26: Gráfica de la derivada del cambio de longitud vs la temperatura.....</i>	<i>64</i>
<i>Figura 27: Gráfica en el enfriamiento a una velocidad de 18.4°C/min para el método propuesto llamado máximos y mínimos.</i>	<i>66</i>
<i>Figura 28: Gráfica en la cual se muestran los resultados de los experimentos de dilatometría durante el calentamiento hasta antes que ocurra la transformación.</i>	<i>69</i>
<i>Figura 29: Variación del coeficiente de expansión térmica vs la temperatura además de la desviación estándar para cada medición</i>	<i>70</i>
<i>Figura 30: Variación de la velocidad de enfriamiento vs el flujo de gas inyectado al horno.....</i>	<i>71</i>
<i>Figura 31: Curvas de enfriamiento continuo obtenidas en el dilatómetro</i>	<i>72</i>
<i>Figura 32: Cambio en $\Delta l/l_0$ vs la temperatura.....</i>	<i>73</i>
<i>Figura 33: Cambio en la longitud del material vs la temperatura a una velocidad de enfriamiento baja</i>	<i>74</i>
<i>Figura 34: Cambio en la longitud del material vs la temperatura a una velocidad de enfriamiento alta</i>	<i>75</i>
<i>Figura 35: Efecto de la velocidad de enfriamiento sobre las temperaturas de transformación M_S y M_F determinado por el método de líneas.....</i>	<i>77</i>

Figura 36: Diferencia entre la temperatura de inicio y la finalización de la transformación martensítica por el método de líneas.....	78
Figura 37: Derivada del cambio en la longitud del material con respecto a la temperatura vs la temperatura a bajas velocidades de enfriamiento	80
Figura 38: Derivada del cambio en la longitud del material con respecto a la temperatura vs la temperatura para velocidades de enfriamiento altas.....	81
Figura 39: Variación de la temperatura de transformación por el método de cambio de pendiente.....	82
Figura 40: Cambio en la longitud del material vs la temperatura con valores extrapolados durante el enfriamiento hasta temperatura ambiente.....	84
Figura 41: Porcentaje de la deformación debido a la transformación vs la velocidad de enfriamiento.	85
Figura 42: Variación de la dureza vs la velocidad de enfriamiento incluyendo la desviación estándar.	87
Figura 43: Resultados de la prueba de DTA realizada al material de referencia	89
Figura 44: Resultados de DSC para el material antes y después de ser templada.	91
Figura 45: Gráfica del monitoreo de la temperatura de la muestra durante el enfriamiento vs el tiempo	93
Figura 46: Variación de la velocidad de enfriamiento vs la temperatura.....	94
Figura 47: Micrografías del material después de ser templado a velocidades de enfriamiento: a) 13.20, b) 22.60, c) 35.70 y d) 40.30 °C/min a una magnificación de 100 aumentos.	97
Figura 48: Micrografías del material después de ser templado a velocidades de enfriamiento: a) 13.20, b) 22.60, c) 35.70 y d) 40.30 °C/min a una magnificación de 200 aumentos.	98
Figura 49: Micrografías del material después de ser templado a velocidades de enfriamiento: a) 13.20, b) 22.60, c) 35.70 y d) 40.30 °C/min a una magnificación de 400 aumentos.	99
Figura 50: Micrografías del material después de ser templado a velocidades de enfriamiento: a) 13.20, b) 22.60, c) 35.70 y d) 40.30 °C/min a una magnificación de 1000 aumentos. la escala que se observa es de 10 μm	100
Figura 51: Micrografía de SEM para el material templado a una velocidad de enfriamiento de 11.4°C/min vista a 700 aumentos.	101
Figura 52: Micrografía de SEM para el material templado a una velocidad de enfriamiento de 40.3°C/min vista a 700 aumentos.	103
Figura 53: Micrografía de SEM para el material templado a una velocidad de enfriamiento de 830°C/min vista a 700 aumentos.	104
Figura 54: Resultados de EDS para 3 diferentes estados del material	106
Figura 55: Micrografía de SEM para el material templado a una velocidad de enfriamiento de 11.4°C/min vista a 1500 aumentos.....	108
Figura 56: Micrografía de SEM para el material templado a una velocidad de enfriamiento de 40.3°C/min vista a 1500 aumentos.....	108
Figura 57: Micrografía de SEM para el material templado a una velocidad de enfriamiento de 830°C/min vista a 1500 aumentos.....	109
Figura 58: Difractograma de una muestra en estado de referencia	110
Figura 59: Difractograma del acero de estudio templado en aire	111
Figura 60: Curvas de enfriamiento continuo para todos los porcentajes de deformación.....	113
Figura 61: Variación de la velocidad con respecto a la temperatura vs la temperatura.....	114
Figura 62: Gráfica de las temperaturas de Transformación M_S y M_F vs el porcentaje de deformación	115
Figura 63: Diferencia en las temperaturas de transformación vs el porcentaje de deformación.....	117

INDICE DE TABLAS

TABLA 1: Tipos de aceros inoxidable martensíticos.....	6
TABLA 2: Tipos de aceros inoxidable martensíticos comerciales.....	7
TABLA 3: Tipos de aceros inoxidable martensíticos, se muestran el tratamiento térmico y sus propiedades mecánicas.....	9
TABLA 4: Composición en peso del acero inoxidable martensítico JETHETE M152.....	11
TABLA 5: Resultados de las pruebas de impacto realizadas a diferentes temperaturas de austenitización.....	16
TABLA 6: Propiedades mecánicas de un acero inoxidable martensítico cuando se austenitiza a diferentes temperaturas.....	16
TABLA 7: Microestructura y dureza de un acero inoxidable martensítico cuando se aplican diferentes velocidades de enfriamiento.....	17
TABLA 8: Medición de la dureza cuando se realiza diferentes temperaturas de revenido.....	18
TABLA 9: Propiedades mecánicas del acero inoxidable martensítico a diferentes concentraciones de Cu.....	24
TABLA 10: Diferentes ecuaciones para predecir el inicio de la transformación martensítica.....	25
TABLA 11: Coeficientes de expansión térmica para un acero.....	30
TABLA 12: Composición de porcentaje en peso del material de estudio.....	49
TABLA 13: Resultados de las pruebas de dureza realizadas al material de referencia tanto en un corte horizontal como vertical.....	50
TABLA 14: Especificaciones del atacante utilizado.....	51
TABLA 15: Temperaturas de transformación durante el calentamiento por el método de líneas.....	62
TABLA 16: Resultados de las temperaturas de inicio y fin de la transformación a austenita.....	65
TABLA 17: Temperaturas de transformación teóricas.....	67
TABLA 18: Temperaturas de transformación M_S y M_F mediante el método de líneas.....	76
TABLA 19: Resultados de las temperaturas M_F y M_F por el método de cambio de pendiente.....	82
TABLA 20: Resultados de microdureza (HV) cuando se aplica una velocidad de enfriamiento baja.....	86
TABLA 21: Resultados de microdureza (HV) cuando se aplica una velocidad de enfriamiento alta.....	87
TABLA 22: Resultados del experimento de enfriamiento continuo.....	95
TABLA 23: Resultados de las temperaturas de transformación al variar el porcentaje de deformación.....	115
TABLA 24: Resultados de las temperaturas de transformación A_{C1} y A_{C3}	118
TABLA 25: Resultados de las temperaturas de transformación M_S y M_F mediante las técnicas de DTA y enfriamiento continuo.....	118
TABLA 26: Resultados de las temperaturas de M_S y M_F a diferentes velocidades de enfriamiento mediante la técnica de dilatometría.....	119
TABLA 27: Resultados de M_S y M_F cuando se aplicaron diferentes porcentajes de deformación en caliente.....	120

RESUMEN

El presente trabajo consistió en la determinación de las temperaturas de transformación para un acero inoxidable martensítico 0.12%C comúnmente nombrado en la industria como JETHETE M152, este tipo de acero tiene sus usos en componentes críticos de aeronaves tales como engranes, valeros y tren de aterrizaje en donde cualquier falla afectará directamente la seguridad de la aeronave. Otro uso de esta aleación es en la industria aeroespacial que incluyen anillos de turbina, componentes de etapas de compresión, bridas y otros usos donde se requiere buena ductilidad, altos niveles de resistencia a la fractura y buena resistencia a la corrosión a temperaturas superiores a 480°C.

Las temperaturas de transformación fueron determinadas usando la técnica de dilatometría usando 2 métodos diferentes de interpretar los resultados, los experimentos se dividieron en 3 etapas, la primera fue el calentar las muestras desde temperatura ambiente hasta 1100°C todas a una misma velocidad de calentamiento de 10°C/min, la segunda consistió en estabilizar todas las muestras por 5 min y la tercera fue el enfriar las muestras a diferentes velocidades de enfriamiento (8.6 – 40.3 °C/min) y así determinar las temperaturas de inicio y fin de la transformación austenítica (A_{C1} y A_{C3}) durante el calentamiento y el inicio y finalización de la transformación de la fase martensita (M_S y M_F) durante el enfriamiento. Lográndose obtener las temperaturas de transformación por esta técnica además de la variación del coeficiente de expansión térmica a diferentes temperaturas.

Se determinaron las temperaturas de transformación martensítica cuando el material es deformado a diferentes porcentajes (5 - 35%) a altas temperaturas tratando de emular el procesamiento que recibe el material en la industria.

Se visualizó la microestructura mediante microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido lográndose observar martensita en su mayoría antes y después de los tratamientos, además se realizó difracción de rayos X al material de referencia y después de haberse templado al aire, comprobando lo visto mediante microscopía donde se observó solo martensita. La austenita retenida no se observó mediante difracción en el material en su estado de recocido lo que significa que la cantidad de esta, si está presente, es menor al 4% en peso en el material.

Se realizaron 2 técnicas diferentes a las antes mencionadas para confirmar los resultados obtenidos mediante dilatometría, el primero llamado “enfriamiento continuo” se efectuó con la intención de obtener las temperaturas de transformación a una velocidad muy alta de enfriamiento (830°C/min) que era imposible obtener en el dilatómetro. La segunda técnica utilizada fue análisis térmico diferencial (DTA) por sus iniciales en inglés (Differential Thermal Analysis) para determinar las temperaturas mediante cambios de energía durante la transformación. Las temperaturas de transformación fueron comparadas con las teóricas estimadas por la ecuación de Andrews donde dichas temperaturas varían según los elementos aleantes y concentración de estos en el material.

OBJETIVO GENERAL

Determinar las temperaturas de transformación M_s en un acero inoxidable martensítico con 0.12%C mediante diferentes técnicas de análisis térmicos.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar las temperaturas de transformación M_s y M_f en un acero inoxidable martensítico, usando diferentes técnicas de análisis térmico principalmente dilatometría.
- Evaluar el efecto de la velocidad de enfriamiento sobre M_s .
- Determinar el efecto del porcentaje de deformación a altas temperaturas sobre la transformación martensítica.
- Determinar las temperaturas A_{C1} y A_{C3} mediante análisis térmicos.
- Estimar el coeficiente de expansión térmica en un acero inoxidable martensítico.
- Establecer la relación entre las diferentes técnicas de análisis en las transformaciones de fase.

HIPÓTESIS

Con el estudio de la transformación martensítica y las características microestructurales en una aleación con 0.12%C se podrá tener un mayor control de las propiedades mecánicas durante el procesamiento de este tipo de aleaciones. Además es posible determinar el método más adecuado para estimar las temperaturas de transformación en este tipo de aceros.

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

Aceros martensíticos

La martensita es uno de los constituyentes de los aceros templados, está conformado por una solución sólida sobresaturada de carbono y se obtiene por enfriamiento rápido de los aceros desde su estado austenítico a altas temperaturas.

El contenido de carbono puede variar desde muy poco hasta el 1%, y sus propiedades físicas varían con el contenido de carbono hasta un máximo de 0.7%C donde ya después de esta concentración no se observan cambios significativos en sus propiedades.

La martensita tiene una dureza de 526 a 940 HV (50-68 HRC), resistencia a la tensión de 170 a 250 kg/mm² y una elongación del 0.5 al 2.5 %. Esta fase es muy frágil y presenta un aspecto acicular formando grupos en zigzag con ángulos de 60 grados.

Los aceros templados suelen ser demasiado duros y frágiles, esta característica se modifica por medio del revenido el cual consiste en calentar el acero a una

temperatura menor a la crítica inferior (727°C), dependiendo de la dureza que se desee obtener, y después enfriándolo al aire o en cualquier otro medio.

La fuente de la dureza de la martensita ha sido sujeto de un considerable interés por parte de los metalúrgicos durante muchas décadas.

Hoy en día, se conoce que la martensita es una fase metaestable (es por eso que no aparece en el diagrama de fases hierro-carburo de hierro Fe-Fe₃C) de estructura tetragonal, obtenida por un enfriamiento brusco de una solución sólida intersticial conocida como austenita y que tiene una estructura cristalina cúbica centrada en las caras o FCC por sus iniciales en inglés (Face Cubic Centered) y se forma mediante un movimiento de cizalladura en la red. Osmond¹ la describió así: (al observar al microscopio) "pueden verse agujas o fibras rectilíneas aún más finas orientadas en direcciones paralelas y separadas o no por una matriz de apariencia granular o vermicular". Debe añadirse que dichas agujas aparecen sólo claramente cuando el porcentaje de carbono es alto siendo en otro caso la apariencia más parecida a hebras de paja amontonada.

La transformación martensítica observada y estudiada inicialmente en los aceros después fue identificada en otras aleaciones. El producto de la transformación tiene la misma composición que la fase originaria pero su estructura es invariablemente distinta. Puesto que tiene la misma composición, no necesita que los átomos de la fase originaria se desplacen más de una o dos distancias interatómicas. Esto permite que las transformaciones martensíticas se produzcan con gran rapidez a velocidades del orden de las ondas elásticas. El subenfriamiento es una condición necesaria para el inicio de la transformación martensítica; pero las deformaciones tanto plásticas como elásticas pueden llegar a provocar la transformación a temperaturas en que la fase originaria es aparentemente estable. La formación de martensita tiene lugar, generalmente, por debajo de la temperatura de relajación de

deformaciones en la fase originaria y con objeto de disminuir la energía de deformación del nuevo sistema, la transformación se realiza de tal manera que exista un máximo de conformidad entre la fase originaria y la resultante, ésta es la razón de la forma astillada o acicular de la estructura martensítica.

Formación de martensita

El proceso básico para endurecer el acero mediante tratamiento térmico consiste en calentar el metal hasta una temperatura a la que se forma austenita, generalmente entre los 750 y 850 °C, y después enfriarlo con rapidez sumergiéndolo en agua o aceite. Estos tratamientos de endurecimiento que forman martensita, crean grandes tensiones internas en el metal, que se eliminan mediante el revenido, que consiste en volver a calentar el acero hasta una temperatura menor. El revenido reduce la dureza y resistencia pero aumenta la ductilidad y la tenacidad.

Hay muchas variaciones del proceso básico, los ingenieros metalúrgicos han descubierto que el cambio de austenita a martensita se produce en la última fase del enfriamiento, y que la transformación se ve acompañada de un cambio de volumen que puede agrietar el metal si el enfriamiento es demasiado rápido. Se han desarrollado tres procesos relativamente nuevos para evitar el agrietamiento. En el templado prolongado, el acero se retira del baño de enfriamiento cuando ha alcanzado la temperatura en la que empieza a formarse la martensita, y a continuación se enfría despacio en el aire. En el martemplado, el acero se retira del baño en el mismo momento que el templado prolongado y se coloca en un baño de temperatura constante hasta que alcanza una temperatura uniforme. Después se deja enfriar el acero en aire a lo largo del rango de temperaturas de formación de la martensita, que en la mayoría de estos aceros va desde 300 °C hasta temperatura ambiente. En el austemplado, el acero se enfría en un baño de metal o sal que se mantiene a la temperatura

en que se produce el cambio estructural deseado, y se conserva en ese baño hasta que el cambio es completo, antes de pasar al enfriado final.

Características de las transformaciones martensíticas:

El cambio de estructura es producto de un movimiento cooperativo de todos los átomos. Cada átomo se mueve una distancia igual que sus vecinos, induciendo un cambio de forma macroscópica de la especie. La transformación no involucra movimiento cooperativo difusional de largo alcance, ya que los átomos individuales, desde el comienzo al fin de la transformación, se mueven menos de un espaciado interatómico. No siempre se requiere de energía de activación para que el proceso ocurra. La velocidad de crecimiento es tan alta que la razón de transformación de volumen es controlada casi siempre por la etapa de nucleación².

La martensita comienza a formarse por debajo de la temperatura que suele designarse como temperatura M_s , y lo hace en el interior de los granos, propagándose hacia los límites en dos direcciones opuestas. El crecimiento lateral es máximo en el punto de inicio y mínimo en la finalización, de ahí también su forma acicular. Su crecimiento se detiene en límites de grano o en otras agujas que se interponen en su trayectoria; así, pueden distinguirse agujas de la primera, segunda o tercera generación. La intersección de agujas adyacentes suele tener ángulos muy agudos, produciéndose así las formas en punta de flecha. La transformación martensítica va acompañada por grandes deformaciones anisótropas. Las agujas o láminas de martensita representan soluciones sólidas sobresaturadas de carbono y al calentar a temperatura por debajo del campo de la fase originaria, el sistema tiende a la condición de equilibrio formando precipitados. Este es, precisamente, el fundamento de los tratamientos de revenido.

Aceros inoxidables martensíticos

Los aceros inoxidables martensíticos son esencialmente Fe-Cr-C, y tiene un contenido de carbono relativamente alto (0.1% a 1.2%) comparado con otros aceros inoxidables. Los aceros inoxidables martensíticos son aceros simples que contienen entre el 12% y el 18% de cromo³. Estos aceros tienen una combinación de propiedades las cuales incluyen una buena ductilidad, altos niveles de resistencia a la fractura y buena resistencia a la corrosión a temperaturas superiores a 480°C⁴. Estos aceros inoxidables pueden someterse a tratamientos térmicos para obtener una resistencia a la tensión en el rango de 550-1000 MPa⁵. Los aceros inoxidables martensíticos tienen una alta capacidad de endurecimiento. Cuando se requiere sólo una resistencia limitada a la corrosión o una dureza a temperaturas moderadamente elevadas, puede usarse este tipo de acero inoxidable martensítico en su condición revenida, pero su máxima resistencia a la corrosión se logra en su condición endurecida y liberada de esfuerzos (revenida).

Los aceros inoxidables martensíticos son comúnmente usados en su condición de templados y revenidos. Dependiendo de la composición y el procesado previo la microestructura de estos aceros está constituida principalmente de martensita además de carburos sin disolver en forma de precipitados y austenita retenida. La cantidad de carburos presentes en la microestructura templada afecta fuertemente las propiedades de este material como la dureza, resistencia a la deformación, tenacidad así como la resistencia a la corrosión⁶.

División de los aceros inoxidables martensíticos

Los aceros martensíticos inoxidables pueden subdividirse en 3 grupos, cada grupo tiene sus aplicaciones y su microestructura característica. Estos grupos se muestran en la TABLA 1.

TABLA 1: Tipos de aceros inoxidables martensíticos

Contenido de carbono	Principal aplicación	Microestructura característica
Bajo	Turbinas	Forma de agujas
Mediano	Cuchillería	Martensita muy fina
Alto	Aceros resistentes al desgaste	Martensita ultra fina

Los aceros de bajo carbono contienen arriba del 12% de cromo y son los más comúnmente usados en esta clase de aceros. El contenido de carbono es bajo porque la principal aplicación de estos es para propósitos estructurales donde se necesita alta resistencia mecánica, soldabilidad y trabajabilidad. Ellos son empleados en turbinas, ejes, válvulas y otros componentes para la industria química, también son usados para la industria petrolera y generadoras de energía, así como para componentes de la industria del papel y otras partes en donde se necesitan temperaturas de operación de hasta 400°C.⁷ En la TABLA 2 se muestran algunos tipos de aceros inoxidables martensíticos que existen en el mercado.

Tipos de aceros inoxidables martensíticos

Un típico representante de aceros inoxidables martensíticos de mediano carbono es el AISI 420*, que contiene 13% de cromo y 0.35% de carbono, el incremento del contenido de carbono en estos aceros conduce a un aumento en la dureza y resistencia mecánica pero pierde soldabilidad, además la alta

* AISI: American Iron and Steel Institute

temperatura de austenitización conduce a la posibilidad de formación de precipitados de $M_{23}C_6$ en los límites de grano. Estos aceros son empleados en cuchillería, instrumentos dentales y quirúrgicos, ejes, válvulas, bombas, sistemas de componentes de turbinas y alabes y otros componentes así como moldes para la formación de plásticos y para la industria de producción de vidrio⁸.

Los mayores representantes de los aceros inoxidable martensíticos son los de la serie AISI 440. El alto contenido de carbono estabiliza la austenita, incrementa la dureza y la resistencia mecánica así como también la resistencia al desgaste, en ellos se produce precipitación de carburos primarios y normalmente estos aceros no son soldables, una de las principales aplicaciones de estos es la fabricación de valeros. También son adecuados para usarse en medios marítimos.

TABLA 2: Tipos de aceros inoxidable martensíticos comerciales⁸.

Tipo	Designación UNS	C	Mn	Si	Cr	Otros
AISI 403	S40300	≤ 0.15	≤ 1.00	≤ 0.50	11.50-13.00	Mo ≤ 0.60
AISI 410	S41000	≤ 0.15	≤ 1.00	≤ 1.00	11.50-13.00	S ≥ 0.15
AISI 416	S41600	≤ 0.15	≤ 1.25	≤ 1.00	12.00-14.00	Ni = 1.25- 2.50
AISI 420	S42000	≤ 0.15	≤ 1.00	≤ 1.00	12.00-14.00	Mo ≤ 0.75
AISI 431	S43100	≥ 0.20	≤ 1.00	≤ 1.00	12.00-17.00	Mo ≤ 0.75
AISI440A	S44002	0.60-.75	≤ 1.00	≤ 1.00	16.00-18.00	Mo ≤ 0.75
AISI 440B	S44003	0.75-0.9	≤ 1.00	≤ 1.00	16.00-18.00	Ni = 0.40-0.60
AISI 440C	S44004	0.95-1.2	≤ 1.00	≤ 1.00	16.00-18.00	Mo ≤ 0.75
AISI 440F	S44004	0.95-1.2	≤ 1.25	≤ 1.00	16.00-18.00	S=0.10-0.35 N ≤ 0.80

El más utilizado de los aceros inoxidable martensíticos es el Tipo 420. En estado recocido (estructura ferrítica), no presenta buen comportamiento frente a la corrosión atmosférica. Esto porque durante la operación de recocido, a una temperatura aproximada de 760 °C, el carbono y el cromo se combinan para

formar carburos de cromo, Cr_{23}C_6 . El carburo de cromo contiene en peso, aproximadamente, 95% de cromo. Considerando el alto contenido de carbono y el bajo contenido de cromo del acero inoxidable 420 (alrededor de 0,35% carbono y 12,50% cromo), el carbono precipita como carburo de cromo durante el recocido, esta precipitación retirará de la solución sólida aproximadamente la mitad del cromo disponible. En esta condición el material no resiste a la corrosión y no puede ser considerado propiamente como un acero inoxidable ya que no tiene un mínimo de 11% de cromo en solución sólida⁹.

Debido a esto, el acero inoxidable 420, se coloca en servicio por el usuario, solamente después de un tratamiento de temple. Cuando templado, el carbono forma parte de la fase martensítica, no siendo encontrado en la aleación precipitado como carburo de cromo.

Si la cantidad elevada de carbono es un inconveniente en el acero inoxidable 420 en estado recocido, una solución es disminuir el contenido de este, lo que se hace en el inoxidable Tipo 410. Como este material tiene un máximo de 0,15% de carbono, esta cantidad no es suficiente para remover tanto cromo de la solución sólida y, consecuentemente, presenta una buena resistencia a la corrosión atmosférica, tanto en la condición de recocido como de templado.

Después del tratamiento de temple, las durezas alcanzadas por este material no son tan altas como las presentadas por el inoxidable 420. Las principales aplicaciones del inoxidable 410 son en equipos para refinación de petróleo, válvulas, componentes de bombas y cuchillería.

Aumentando la cantidad de azufre se obtiene el inoxidable 420 F, una variedad del 420, con buena maquinabilidad. Adiciones de carbono (para obtenerse durezas todavía mayores), de cromo y molibdeno (mejorando también la

resistencia a la corrosión) permiten la fabricación de los aceros inoxidables martensíticos Tipo 440, utilizados en cuchillos de corte profesional⁹.

Cada tipo de acero inoxidable martensítico se somete a diferentes procesos ya que éstos cambian dependiendo de la composición del acero. Estos procesos son combinaciones de calentamiento y enfriamientos a tiempos determinados aplicados a un metal o aleación en estado sólido con el fin de modificar propiedades de acuerdo a las condiciones de uso y tienen como objetivo el estudio del efecto de la composición, temperatura, tamaño de grano y atmósfera del horno de calentamiento, sobre la microestructura y dureza de los aceros. En la TABLA 3 se muestran los diferentes tipos de aceros inoxidables martensíticos junto a sus procesos de tratamiento térmico y su resistencia a la tensión cuando se aplica este⁸.

TABLA 3: Tipos de aceros inoxidables martensíticos, se muestran el tratamiento térmico y sus propiedades mecánicas⁸.

Tipo	Designación UNS*	Austenitización (°C)	Revenido (°C)	Resistencia a la tensión (MPa) ó dureza
AISI 403	S40300	925-1010	150-370	1105-1515
AISI 410	S41000	925-1010	150-370	1105-1515
AISI 416	S41600	925-1010	150-370	1105-1515
AISI 420	S42000	980-1065	205-370	1550-1930
AISI 431	S43100	980-1065	205-370	1210-1515
AISI440A	S44002	1010-1065	150-370	HRC=49-57
AISI 440B	S44003	1010-1065	150-370	HRC=53-59
AISI 440C	S44004	1010-1065	150-370	HRC \geq 60
AISI 440F	S44004	1010-1065	150-370	HRC \geq 60

* UNS: Unified Numbering System

CAPÍTULO 2

ANTECEDENTES

EL JETHETE M152

El JETHETE M152 es un acero inoxidable de estructura martensítica de alta resistencia, que se utiliza en componentes críticos de aeronaves tales como engranes, valeros y tren de aterrizaje en donde cualquier falla afectará directamente la seguridad de la aeronave¹⁰. Otros usos de esta aleación incluyen anillos de turbina, componentes de etapas de compresión, bridas y algunos otros usos donde se requieren características especiales.

Principales características del JETHETE M152

- Alta resistencia a esfuerzos de fatiga, a esfuerzos estáticos, resistencia a esfuerzos rotacionales y de dobles.
- Alta dureza para prevenir daños en el material durante el rolado por fricción.
- Adecuada tenacidad a cargas de impacto.
- Alta rigidez para resistir la deformación.
- Adecuada resistencia a la corrosión.
- Resistencia a temperaturas elevadas (mayor a 400°C).

Composición química del JETHETE M152

El acero JETHETE M152 pertenece a la familia de aceros inoxidable martensíticos Fe-12Cr con una adición de níquel, molibdeno y vanadio¹¹ este acero en especial se usa en piezas donde se necesita buena resistencia a la corrosión a temperaturas cercanas a 550°C. Dicha aleación presenta poca resistencia a la corrosión comparada con los aceros inoxidable austeníticos principalmente por el poco contenido de cromo y níquel¹², pero la principal ventaja es poder obtener martensita a temperaturas superiores a la ambiente, esta característica junto con su coeficiente de expansión, hacen a esta aleación atractiva para los usos antes mencionados¹³. La composición nominal de este tipo de acero se especifica en la TABLA 4.

TABLA 4: Composición en peso del acero inoxidable martensítico JETHETE M152

C	Cr	Ni	Mo	Mn	V	Si	N	P	S	Fe
0.12	11.40	2.72	1.64	0.58	0.31	0.23	0.024	0.023	0.005	Rem.

El JETHETE M152 ha sido causa de estudios en los últimos años debido a sus propiedades de alta resistencia, alta dureza, adecuada ductilidad y buena resistencia a la corrosión, además de poder emplear diferentes tratamientos térmicos para obtener variación en sus propiedades mecánicas¹⁴. Los tratamientos térmicos a los que se somete a estos materiales incluyen austenizado, templado y revenido a alta temperatura (entre 680 y 780°C). De esta manera se puede lograr una buena combinación de resistencia a alta temperatura, tenacidad y resistencia a la termofluencia. Además, al agregar distintos elementos de aleación harán que sus propiedades mecánicas y físicas cambien como por ejemplo, el molibdeno y vanadio incrementan la cantidad de austenita retenida en estos aceros^{15 16}.

Una de las principales características de estos aceros es que son fácilmente templables, es decir, no se necesitan velocidades de enfriamiento altas como en el caso de los aceros convencionales. En el JETHETE M152 una velocidad

de enfriamiento de 90°C/min es suficientes para obtener una estructura martensítica: prácticamente dejándolo enfriar al aire se obtiene este tipo de estructura¹⁷.

El tratamiento térmico en estos materiales está fuertemente ligado con sus propiedades mecánicas y el primer paso en el procesamiento de dichos materiales empieza con un recocido, esto se realiza con el fin de obtener una dureza mínima para facilitar el trabajo en frío¹⁸, es muy importante la baja dureza ya que el material se someterá a diferentes cortes antes del procesamiento final y el material en su condición de recocido es ideal para este tipo de procesamientos, *Takano*¹⁹ menciona que la dureza máxima para este tipo de aceros debe estar debajo de los 280 HV (27HRC) en su estado recocido. Es bien sabido que se debe conocer con exactitud las condiciones de recocido para los aceros de grado martensítico, esto es debido a la lenta cinética de los procesos de difusión y de los procesos de precipitación de carburos de cromo, a menudo requieren de tiempos de mantenimientos largos que no son aceptables para los procesos de producción industrial, la mejor elección entre temperatura y tiempo de permanencia para este proceso fue descrita por *Calliar*²⁰ en donde 750°C por al menos 2 horas es suficiente para mantener una dureza final menor a 270 HV (26HRC). Una temperatura mayor produce una reducción en la dureza hasta 200 HV (14HRC), pero requieren velocidades de enfriamiento lentas en el recocido, razón por la cual no es rentable para la industria.

Después del recocido el paso siguiente es calentar el metal hasta una temperatura superior a los 950°C esto con el fin de obtener una estructura de austenita en el material, las temperaturas de austenitización pueden variar el % de austenita retenida, tamaño de grano, dureza, tenacidad y sus propiedades mecánicas, *Rajasekhar*¹⁴ realizó un estudio que consistió en austenitizar a 950, 1000, 1050, 1100 y 1150 °C, después enfriar al aire y revenir las muestras 2 etapas a 670 y 600 °C. Los resultados mostraron que el contenido de austenita

retenida incrementa rápidamente con el aumento de la temperatura de austenitización de 950 a 1100°C (Figura 1). El incremento en el contenido de austenita retenida en este tipo de aceros conforme se aumenta la temperatura de austenitización coincide con estudios realizados anteriores realizados por *Liu Ning*²¹. La presencia de austenita retenida en este tipo de aceros disminuye la resistencia a la deformación²², además causa distorsión durante las transformaciones en el revenido²³, para lograr minimizar la formación de austenita retenida en aceros templados, se debe seleccionar la temperatura de austenitización lo más baja que sea posible.

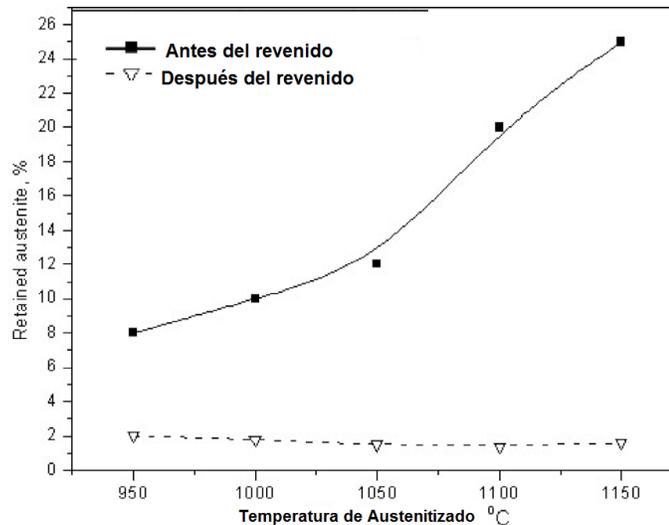


Figura 1: Variación del contenido de austenita retenida conforme aumenta la temperatura de austenitización²⁵

Los resultados también muestran que conforme aumenta la temperatura de austenitizado también aumenta el tamaño de grano (Figura 2), esto también depende del tiempo que se deje homogenizar a esta temperatura.

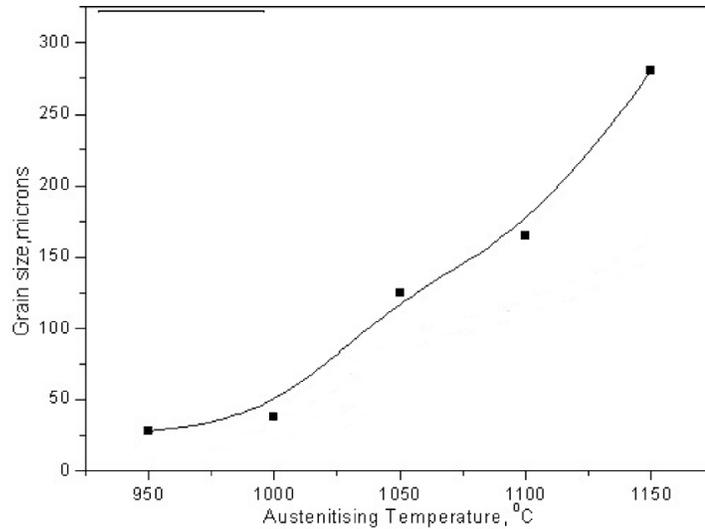


Figura 2: Variación del tamaño de grano conforme aumenta la temperatura de austenización²⁵

La dureza es modificada también por la temperatura de austenizado como lo muestra la Figura 3, esta temperatura se ve afectada más cuando el material se encuentra en su forma templada todavía, los resultados muestran que después del revenido la dureza baja significativamente así como las propiedades mecánicas, sin embargo, el revenido es un paso necesario para poder liberar al material de esfuerzos internos que pueden promover fracturas.

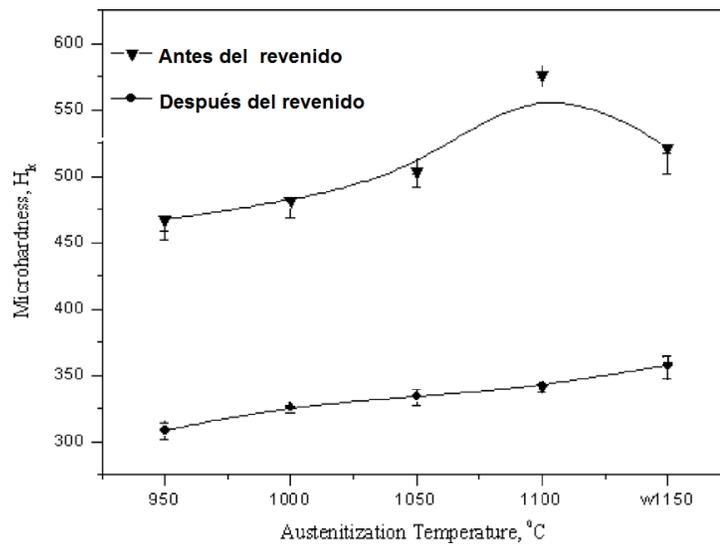


Figura 3: Medición de la dureza cuando se realizan diferentes temperaturas de austenizado²⁵

Cuando esta aleación se austenitiza en un intervalo de temperatura de 1050-1100 °C se observa un incremento en la dureza en su condición de templado esto concuerda con los resultados de *Brownrigg*²⁴. La alta dureza a elevada temperatura de austenitización se ha asociado al mayor grado de enfriamiento junto con la reducción de M_S^* como resultado del aumento de carbono en la solución. El aumento de carbono en la solución genera una M_S baja, además de una microestructura de martensita en forma de listones finos. La baja dureza cuando se austenitiza debajo de 1000°C es debido a la fracción en volumen de carburos sin disolver en el metal. Es bien sabido que la resistencia de la martensita incrementa con el contenido de carbono. Cuando se calienta a temperaturas menores a 1050°C muchos carburos no se disuelven y no entran en solución durante el austenitizado, lo que lleva a que la dureza del material disminuya cuando se calienta a menores temperaturas, la máxima dureza encontrada es cuando se calienta a 1100°C esto es por la disolución de la mayoría de los carburos haciendo la solución rica en carbono y por lo tanto aumentando sus propiedades. Cuando se austenitiza a temperaturas superiores a 1100°C, se observa un decaimiento en la dureza esto puede ser atribuido al crecimiento de grano, al incremento de δ - ferrita y austenita retenida, que afectan las propiedades más allá del incremento de carbono²¹.

Otra propiedad que es afectada por la temperatura de austenitizado es la tenacidad, resultados de pruebas de impacto se muestran en la TABLA 5 en donde se vario la temperatura de austenitización y se templo al aire, después se realizaron dos revenidos a 670 y 600°C por 2 horas cada uno, los resultados muestran como aumenta la resistencia al impacto conforme aumenta la temperatura de austenitización hasta alcanzar un máximo a una temperatura cercana a 1050°C, después de esta temperatura la resistencia al impacto decrece considerablemente²⁵.

* M_S – Martensite Start

TABLA 5: Resultados de las pruebas de impacto realizadas a diferentes temperaturas de austenitización

Temperatura de austenitizado °C	950	1000	1050	1100	1150
Resistencia al impacto J/cm ²					
Tenacidad	80	90	115	110	92

En general, las propiedades mecánicas se ven afectadas directamente por la temperatura de austenitizado, en la TABLA 6 es posible observar como varían estas propiedades con la temperatura.

TABLA 6: Propiedades mecánicas de un acero inoxidable martensítico cuando se austenitiza a diferentes temperaturas

Temperatura de austenitización + doble revenido	Esfuerzo de cedencia 0.2% (MPa)	Esfuerzo máximo (MPa)	% Elongación
950°C	664	929	6.8
1000°C	750	980	10.0
1050°C	770	1000	12.0
1100°C	825	1080	13.5
1150°C	682	835	8.2

Las propiedades de esfuerzo a la cedencia y el esfuerzo máximo presentan un pico de 825 y 1080 MPa, respectivamente cuando la temperatura de austenitizado es de aproximadamente 1100°C. Cuando se calienta a una temperatura superior se observa una drástica reducción en ambas propiedades de 682 y 835 MPa respectivamente. Esto puede ocurrir por el fortalecimiento de la matriz cuando una mayor cantidad de carbono entra en solución, lo cual coincide con reportes previos realizados a aceros inoxidables martensíticos del tipo AISI 422 y 403^{26 27}. El crecimiento de grano puede ser la explicación del porqué las propiedades mecánicas del material disminuyen cuando la temperatura de austenitización es muy alta.

El temple

Cuando en un tratamiento térmico se alcanza la temperatura de austenitización y el material se ha homogenizado, el siguiente paso es enfriar el material. Este proceso es importante ya que la microestructura final del material dependerá de esta velocidad de enfriamiento. La microestructura de los aceros inoxidables martensíticos consiste principalmente de martensita, carburos precipitados, austenita retenida y δ -ferrita. La cantidad de carburos, la δ -ferrita y austenita retenida en la microestructura de estos aceros influyen fuertemente en las propiedades del material²⁸ disminuyendo la resistencia^{29 30}, tenacidad^{31 32}, y resistencia a la corrosión^{33 34}.

*Jalel Briki*³⁵ realizó un estudio en un acero AISI M4, que es un acero que se usa en herramientas de alta velocidad. *Jalel*³⁵ realizó diferentes velocidades de enfriamiento y obtuvo las durezas del acero para cada velocidad, los resultados se muestran en la TABLA 7.

TABLA 7: Microestructura y dureza de un acero inoxidable martensítico cuando se aplican diferentes velocidades de enfriamiento

Velocidad de enfriamiento	Dureza HV	Justificación
50 °C/s	825	Martensita + carburos primarios
10 °C/s	870	Martensita + carburos primarios
2 °C/s	910	Martensita + carburos secundarios
1 °C/s	735	Martensita + carburos secundarios
0.3 °C/s	630	Martensita + carburos secundarios
300 °C/h	565	Ferrita + bainita
150 °C/h	511	Ferrita + bainita
25 °C/h	200	Perlita + bainita + ferrita

Las propiedades de los aceros inoxidables martensíticos se pueden mejorar agregando elementos aleantes, una de estas propiedades es la resistencia a la corrosión que resulta pobre a altas temperaturas, esto es debido al bajo contenido de cromo y níquel. Sin embargo en años recientes han sido

desarrollados nuevos grados de aceros inoxidables martensíticos con alta tenacidad y resistencia a la corrosión, los elementos aleantes más comúnmente usados son el nitrógeno, níquel y molibdeno. Además el nitrógeno puede contribuir a la modificación de la precipitación de carburos de cromo durante el revenido que afectaría directamente a la resistencia a la corrosión^{36 37 38}.

Después que se enfría el material hasta temperatura ambiente el siguiente paso en el tratamiento térmico es el revenido el cual consta de calentar al material por debajo de la temperatura de austenitización por diferentes tiempos esto con el fin de liberar esfuerzos del material, este proceso es muy importante porque tiene que seleccionarse la temperatura de revenido y tiempo del mismo. Yuli Lin³⁹ realizó un estudio en un acero inoxidable martensítico 0.63C-12.7Cr. Este material fue austenitizado a 1050°C seguido de un enfriamiento en al aire. Posteriormente se realizó un revenido a diferentes temperaturas por 60 minutos y se midió la dureza donde los resultados se presentan en la TABLA 8.

TABLA 8: Medición de la dureza cuando se realiza diferentes temperaturas de revenido

Temperatura de revenido °C	Dureza	
	HV	HRC
Templado	765	62.0
200	757	61.5
300	698	59.0
400	697	59.0
500	664	58.3
600	395	40.0

Las propiedades finales del material dependen fuertemente de este proceso durante el tratamiento térmico. Yang⁴⁰ propone realizar un doble revenido. Esto es porque cuando el acero presenta una M_s cercana a la temperatura ambiente, como es el caso de el acero AISI 440C, esto provoca que si se quiere una estructura 100% martensita se debe realizar un subenfriamiento en nitrógeno líquido, de no ser así, se podrá formar una cantidad significativa de austenita retenida. Yang⁴⁰ realizó experimentos de dilatometría y observaciones

microestructurales para estudiar el revenido en la martensita y la descomposición de austenita retenida. Se realizaron 2 experimentos, uno donde se realizaba sólo un revenido a 600°C por 4 horas y otro experimento en donde se realizaban 2 revenidos a 600°C por 2 horas cada uno. Los resultados indicaron que la transformación completa de austenita retenida puede ser más fácilmente descompuesta por ciclos múltiples de revenido que utilizando solo un ciclo. Esto se explica porque cuando se alcanza la temperatura del primer revenido y se enfría la austenita retenida se transforma a martensita y si esto se realiza en 2 ocasiones la austenita retenida se puede transformar en su totalidad a martensita.

*Calliari*²⁰ elaboró un extenso trabajo sobre el comportamiento de la dureza que presentan este tipo de aceros cuando se revienen a temperaturas altas así como el estudio de la austenita retenida. Los resultados mostraron que el contenido de austenita retenida después del templado es alrededor del 8% conforme aumenta la temperatura de revenido, el contenido de austenita retenida disminuye hasta un mínimo de alrededor del 1% a 400°C y después se nota un aumento en un intervalo de 400 - 600 °C. Este comportamiento del contenido de la austenita durante el revenido ha sido observado en aceros de alto contenido de cromo. Esto se justifica generalmente por la disolución de carburos M_3C metaestables produciendo un enriquecimiento de carbono en la solución sólida que es un estabilizador de la austenita, lo cual promueve nucleación de pequeñas zonas nuevas de austenita⁴¹. Esta austenita metaestable a temperaturas mayores entre 500 y 550 °C es transformada a carburos más estables M_7C_3 o $M_{23}C_6$. Este tipo de transformaciones pueden contribuir a un endurecimiento secundario, antes de la reducción final de la dureza producido por formación de carburos más estables.

Los resultados también muestran que conforme aumenta la temperatura de revenido la dureza decrece y esto es normal debido a que los esfuerzos son liberados, sin embargo, en el rango de temperatura de 500 - 560 °C aumenta la dureza a esto se le conoce como dureza secundaria. Los aceros con 12% Cr

pero de baja aleación muestran una pequeña o nula dureza secundaria. En el caso de los aceros martensíticos inoxidable, estos presentan una gran cantidad de elementos de aleación lo que provoca que este efecto se presente, lo cual se asocia con la formación de carburos M_7C_3 dentro de la martensita, sustituyendo a los carburos M_3C previamente presentes en la microestructura. Después se observa una disminución en la dureza a temperaturas superiores cuando carburos M_7C_3 comienzan a transformarse en $M_{23}C_6$ ⁴¹. Otro factor que influye es que cuando estos aceros contienen otros elementos aleantes que modifican tanto la secuencia de precipitación de carburos así como el contenido de austenita retenida produciendo un comportamiento más marcado en el efecto de endurecimiento secundario.

Otra justificación relacionada con el endurecimiento secundario es la morfología de los carburos precipitados. Los carburos son más finos y dispersos a temperaturas menores a los 400°C mientras bloques más gruesos de carburos son detectados a temperaturas alrededor de los 600°C⁴², esta justificación tiene que ver directamente con el comportamiento en la resistencia a la corrosión. Cuando se aplican diferentes temperaturas de revenido a 500°C aproximadamente, se observa un decaimiento de propiedades mecánicas, esto se explica porque a mayor temperatura de revenido mayor es la cantidad de carburos $M_{23}C_6$ que precipitan sacando al cromo de la solución sólida.

El endurecimiento por precipitación es uno de los métodos más efectivos para darle alta resistencia a las aleaciones, esto se debe a la producción de partículas en dispersión que funcionan como obstáculos para el movimiento de las dislocaciones por una segunda fase^{43 44 45}. La dureza, al igual que las demás propiedades mecánicas, pueden mejorarse si se aplica un adecuado tratamiento térmico, *Akhtar et, al*⁴⁶ efectuaron una serie de experimentos usando un acero inoxidable martensítico (AIM) donde austenizaron a una temperatura de 1010°C por 60 minutos, después templaron en agua y realizaron un subenfriamiento a una temperatura de -78°C. Después de revenir las muestras

a una temperatura entre 480 y 610°C con un tiempo de revenido que varió de 1 a 8 horas, se obtuvo una dureza aproximada de 470 HV (46.9HRC). En las primeras 2 horas de revenido a una temperatura de 510°C, la dureza no varió significativamente cuando aumentó el tiempo de revenido. Al efectuar el mismo experimento pero a una temperatura de revenido de 610°C se obtuvieron durezas muy inferiores en el orden de 330 HV (34HRC) a las 2 horas. Se concluyó que a altas temperaturas de revenido empiezan a precipitar partículas de carburo de cromo y otros elementos sacándolos de la solución sólida y bajando sus propiedades. La velocidad con que se temple el acero inoxidable martensítico afecta directamente su dureza final como lo demostró un estudio realizado por *Shigeharu et, al*¹⁷. En el 2002 realizaron una serie de pruebas en donde calentaron un AIM hasta llegar a la fase austenita (1150°C) y utilizaron diferentes velocidades de enfriamiento en orden de 50°C/h a 18000°C/h y después realizaron un revenido a una temperatura de 800°C por una hora y realizaron pruebas de dureza observando que ésta se incrementó conforme aumentaba la velocidad de enfriamiento logrando resultados de 330HV (34HRC para la velocidad más baja de enfriamiento (50°C/h) y una dureza de 502HV (49.1HRC) para la velocidad más rápida de enfriamiento (18000°C/h). Estos cambios drásticos en la dureza debido a la velocidad de enfriamiento está ligada a cambios en la transformación de fase de austenita a martensita.

La velocidad de enfriamiento necesaria para la formación de 100% de martensita varía dependiendo de los elementos aleantes en el acero, al igual que sus propiedades mecánicas finales, como por ejemplo, el níquel se usa para estabilizar la fase austenita en los AIM y a su vez se agrega para aumentar la resistencia a la corrosión y la tenacidad del material, se agrega en un rango de 0 a 5% en peso. El molibdeno también aumenta la resistencia a la corrosión y la dureza por la formación de precipitados. En un acero estructural la velocidad de enfriamiento debe ser muy rápida para lograr la transformación de 100% de martensita, tan rápida que se necesita templarse en agua o salmuera. En cambio los AIM contienen elementos aleantes, especialmente cromo en una

concentración de 11-18% en peso, lo que hace que se corra la nariz en el diagrama TTT* logrando que las velocidades necesarias para lograr transformar toda la austenita a martensita sean menores relativamente.

Los diagramas TEC** y TTT permiten extraer diferentes parámetros que caracterizan el comportamiento en transformación de los aceros. El diagrama TEC del acero ASTM A213 grado 91 ha sido ya establecido en la literatura⁴⁷ y se sabe que presenta tres campos de fase principales, estos son: austenita + carburos, ferrita + carburos y martensita + carburos. No se tienen evidencias de transformación bainítica en esta familia de aceros. De este modo, dependiendo del tamaño de grano austenítico y la velocidad de enfriamiento, la microestructura final de una muestra en un ciclo de enfriamiento continuo puede ser martensítica pura, ferrítica pura o mezcla martensítica-ferrítica. En el caso de los aceros martensítico-ferríticos, a partir de los diagramas TEC pueden también determinarse los parámetros V_m (velocidad crítica para la formación de martensita) y V_α (velocidad crítica para la formación de ferrita). En condiciones fijas de austenización, dichos parámetros representan, respectivamente, la mínima velocidad de enfriamiento para la obtención de una microestructura completamente martensítica y la máxima velocidad de enfriamiento para la obtención de una estructura completamente ferrítica. En rangos intermedios de velocidad de enfriamiento se obtienen, en consecuencia, estructuras “dúplex” martensita-ferrita. Las velocidades de enfriamiento críticas V_m y V_α dependen del tamaño de grano austenítico y de la composición química de la matriz y han sido determinadas en estudios anteriores en condiciones experimentales definidas⁴⁸. El dominio de fase del campo martensítico muestra un aumento de la temperatura de inicio de la transformación martensítica para velocidades de enfriamiento decrecientes, lo cual se corresponde con la precipitación de carburos en la austenita (o la ferrita) durante el enfriamiento.

* Tiempo-Temperatura-Transformación

** Transformación en Enfriamiento Continuo

Como lo muestra el artículo realizado por *Jalel Briki*³⁵ (2007), donde realizaron pruebas de enfriamiento a las muestras para observar la microestructura y determinar la formación de las fases y su porcentaje utilizando velocidades en orden de 72000°C/h a 25°C/h, demostrando que una velocidad de enfriamiento de 5400°C/h (1.5°C/s) es suficiente para transformar toda la austenita en martensita en este tipo de aceros.

Las propiedades que hacen atractivo a el acero inoxidable martensítico generan dificultades cuando se necesita un proceso de maquinado. El desarrollo de nuevos materiales y tecnologías de fabricación ha permitido a los fabricantes a adoptar nuevas condiciones de producción y estrategias de manufactura⁴⁹. Este tipo de aceros presentan dificultad de maquinado, muchos intentos han sido realizados para mejorar la maquinabilidad en estos aceros, la adición de elementos como azufre, plomo, selenio y telurio⁵⁰. En las últimas décadas las normas ambientales han forzado a las industrias a tomar medidas en reducir la cantidad de elementos tales como plomo, selenio y telurio en estos aceros debido a los efectos que tienen en la salud⁵¹. Aunque el azufre es un elemento efectivo para mejorar la maquinabilidad de los aceros, se ha demostrado que las inclusiones de azufre sirven como sitios preferenciales donde se llevan a cabo picaduras, disminuyendo la resistencia a la corrosión⁵². Recientes estudios han demostrado que la adición de cobre en aceros inoxidables austeníticos mejora la maquinabilidad⁵³. En base a estos estudios *Hongming Geng et, al*⁵⁴ realizaron estudios en aceros inoxidables martensíticos agregando diferentes cantidades de cobre y realizaron pruebas mecánicas. Estudios previos demostraron que al agregar cobre al acero sus propiedades mecánicas bajan debido a la alta ductilidad del cobre, más sin embargo en los estudios se demostró que esta disminución no es significativa, los resultados se muestran en la TABLA 9.

TABLA 9: Propiedades mecánicas del acero inoxidable martensítico a diferentes concentraciones de Cu

	AIM	AIM + 1.1 Cu	AIM + 1.4 Cu	AIM + 1.9 Cu
Esfuerzo a la cedencia (MPa)	955	841	857	865
Esfuerzo a la fractura (MPa)	1100	1080	1086	1097
% de elongación	13.9	15.4	15.7	15.1

Estos estudios demostraron que agregar cobre a los AIM facilita la deformación plástica en éstos y por consecuencia su maquinabilidad. Hongming Geng et, al⁵⁴. además realizaron pruebas de resistencia a la corrosión de los aceros inoxidables martensíticos agregando diferentes concentraciones de cobre para exponerlos luego a al HCl al 10% a 25°C. Las concentraciones que usaron fueron de 0, 1.1, 1.4 y 1.9, concluyendo que al incrementar el contenido de cobre, la velocidad de corrosión en estos aceros en solución de HCl disminuye.

Temperatura de transformación martensítica

Para cada tipo de acero la velocidad necesaria para la formación de martensita es diferente, depende fuertemente de la cantidad y concentración de elementos aleantes. Esto es porque los elementos de aleación, antes de producirse las transformaciones, están homogéneamente distribuidos en la austenita, pero cuando ésta se transforma en ferrita, perlita o bainita, estos deben redistribuirse y desplazarse por difusión, al ser átomos grandes su difusión es lenta y frenan el avance de la transformación. La temperatura de comienzo de la martensita también se ve afectada por dichos elementos aleantes. Existen muchas ecuaciones para predecir el comienzo de la formación de martensita conocida como M_s , una de las más conocidas es la ecuación de *Andrews*⁵⁵, Ecuación 1

Ecuación 1 M_s (°C)= 539- 423 (%C)- 30.4 (%Mn)- 17.7 (%Ni)- 12.1 (%Cr)- 7.5 (%Mo)

Esta ecuación se aproxima a la real pero existen muchas restricciones para diferentes concentraciones de elementos aleantes. *Jiang Yue*⁵⁶ realizó un modelado para determinar M_s en un acero inoxidable martensítico, además

presentó otras 7 ecuaciones diferentes para la determinación de M_s . Estas ecuaciones se presentan en la TABLA 10.

TABLA 10: Diferentes ecuaciones para predecir el inicio de la transformación martensítica

Investigador	M_s (°C) =
Payson and Savage ⁵⁷	$498.9 - 316.7C - 33.3Mn - 27.8Cr - 16.7Ni - 11.1(Si + Mo + W)$
Carapella ⁵⁸	$496.1(1 - 0.344C)(1 - 0.051Mn)(1 - 0.018S)(1 - 0.025Ni)$ $(1 - 0.039Cr)(1 - 0.016Mo)(1 - 0.010W)(1 + 0.067Co)$
Rowland and Lyle ⁵⁹	$498.9 - 333.3C - 33.3Mn - 27.8Cr - 16.7Ni - 11.1(Si + Mo + W)$
Grange and Stewart ⁶⁰	$537.8 - 361.1C - 38.9(Mn + Cr) - 19.4Ni - 27.8$
MoSteven and Haynes ⁶¹	$561.1 - 473.9C - 16.7(Ni + Cr) - 21.1$
MoAndrews (linear) ⁵⁵	$539 - 423C - 30.4Mn - 17.7Ni - 12.1Cr - 7.5$
MoAndrews (product) ⁵⁵	$512 - 453C - 16.9Ni + 15Cr - 9.5Mo + 217C^2 - 71.5MnC - 67.6$
CrCFinkler and Sehina ⁶²	$635 - 474[C + 0.86(N - 0.15(Nb + Zr)) - 0.066(Ta + Hf)] -$ $(17Cr + 33Mn + 21Mo + 17Ni + 39V + W)$

La diferencia entre un (acero inoxidable ferrítico, un acero inoxidable austenítico) y un acero inoxidable martensítico es la cantidad y concentración de elementos aleantes, en un acero inoxidable austenítico la alta concentración de cromo y níquel conlleva a que la temperatura de inicio de la martensita esté por debajo de la temperatura ambiente, es por eso que la microestructura de estos aceros es austenítica. El elemento que más influye en este tipo de aceros es el carbono, por ejemplo la diferencia entre el acero inoxidable 440C y el acero inoxidable martensítico 440M es el contenido de carbono, esto afecta drásticamente su M_s , para el 440C el contenido de carbono es de 1.2 y para el 440M el contenido es de 0.63 la temperatura a la cual la martensita comienza es de -127 y 96.4 °C respectivamente es decir más de 200°C de diferencia.

Dilatometría

La dilatometría es una técnica de estudio de las transformaciones de fase en materiales sólidos. Por medio de incrementos controlados de temperatura se cuantifica si el material manifiesta variaciones en su longitud y a qué temperatura se presentan las dilataciones o contracciones, según el cambio en las pendientes de las curvas. El dilatómetro normalmente cuenta con un tubo de cuarzo en donde se coloca un sensor de longitud, la probeta y un termopar. La probeta tiene dimensiones específicas determinadas por el diseño del equipo.

Esta técnica de caracterización permite la determinación de los diagramas de transformación isotérmica y en enfriamiento continuo, el estudio de la cinética de dichos cambios microestructurales constituye una técnica de inestimable valor para el diseño y simulación de tratamientos térmicos. Una vez que el dilatómetro arroja los resultados se gráfica el cambio de elongación, conforme aumenta el tiempo o la temperatura, con esta gráfica es posible monitorear la cinética de transformación de fase en estado sólido.

La dilatometría es una herramienta que posee una gran cantidad de usos pero uno de ellos es para estudiar los cambios de fases. Cuando se examinan las transformaciones de fases en los aceros la temperatura de inicio de la martensita M_s es un importante parámetro, así que se monitorean los cambios de elongación conforme se enfría el acero, estas velocidades de enfriamiento pueden variar para poder observar la transformación a martensita, así que para el estudio de esta transformación se requiere de un dilatómetro con velocidades de respuestas también rápidas, aunque ya se sabe que esta temperatura de inicio de la martensita depende fuertemente de la composición del acero. Una gran cantidad de estudios han tratado de predecir esta temperatura de inicio de la martensita dependiendo de la composición química⁶³.

Este cambio de fase provoca un cambio en el volumen específico el cual se manifiesta como una desviación en el comportamiento de expansión o contracción térmica lineal, a la temperatura a la cual ocurre el cambio⁶⁴. La técnica de dilatometría puede usarse para la investigación de cinética de transformación de fases lográndose obtener la concentración de fases, temperatura a la cual ocurre la transformación, composición de las fases y dilatación del material^{65 66}.

El uso de la técnica de dilatometría en este trabajo se basa en el cambio dimensional que ocurre en un acero cuando se transforma de austenita a martensita, este parámetro se conoce como temperatura de inicio de la martensita M_S y puede obtenerse de la gráfica del cambio de longitud vs la temperatura durante el enfriamiento, un cambio en la pendiente de enfriamiento demuestra la formación de martensita (BCT), desde la austenita (FCC).

En la Figura 4 se observa una curva típica de dilatometría. En ella se observan las temperaturas de transformación tanto para el inicio y fin de austenita y el inicio y fin de la martensita. Las flechas indican el calentamiento y el enfriamiento del material, es claro que las contracciones drásticas que sufre el material cuando ocurre la transformación de fase.

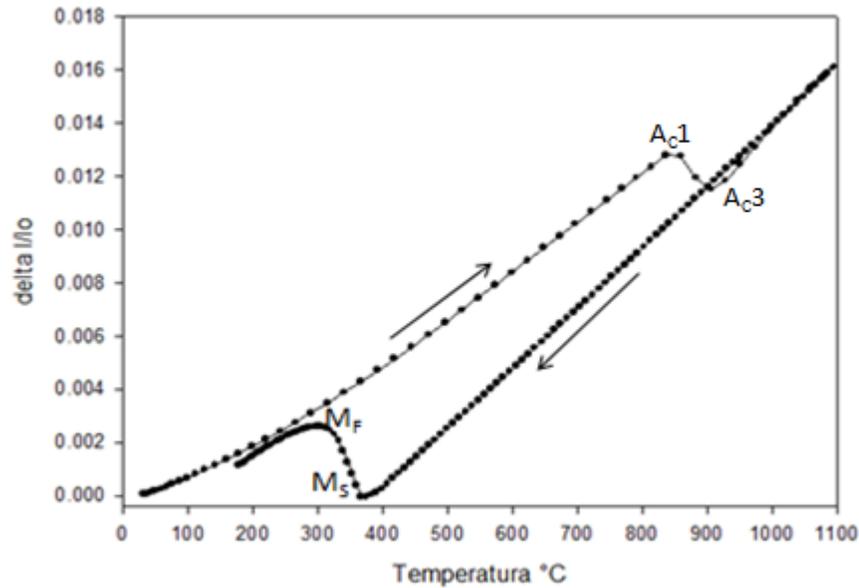


Figura 4: Curva típica de dilatometría

Este tipo de medición plantea dificultades debido a que la desviación en la curva no siempre es claro en las mediciones. En recientes trabajos la temperatura M_S ha sido identificada más allá del punto donde la curva se despega de la linealidad del enfriamiento desde altas temperaturas⁶⁷. Generalmente se determina la temperatura de M_S en el punto donde la expansión es detectada pero esto es incierto debido a que la curva no es siempre perfecta, los resultados contienen “ruido” los cuales algunas veces son ignorados. Uno de los objetivos de este trabajo es el de interpretar los resultados obtenidos de la prueba de dilatometría y compararlos para determinar la temperatura de M_S .

Parte de lo más importante de este trabajo fue determinar las temperaturas de la transformación martensítica, porque representa la temperatura a la cual comienza la transformación de austenita a martensita y puede obtenerse la curva elongación en función de la temperatura de la Figura 4. Otra información que se puede obtener con una prueba de dilatometría es el coeficiente de expansión térmica, este es una medida del cambio de dimensión que se produce en un material al variar la temperatura.

La mayor parte de los materiales se dilatan cuando se realiza una transformación isóbara (a presión constante) en la que aumente su temperatura, siempre que no haya ningún proceso de cambio de fase en dicha transformación. Generalmente, en el caso de sustancias sólidas, el calor que se introduce en el sistema para aumentar su temperatura hace aumentar la amplitud de vibración de los átomos que componen el material y con ello la separación media entre ellos, este efecto corresponde a una dilatación macroscópica⁶⁸.

Si suponemos un objeto de longitud (l), sometido a un cambio de temperatura ΔT , suficientemente pequeño, podemos considerar proporcional la dependencia entre el aumento de longitud total de la muestra (Δl), y su aumento de temperatura.

Matemáticamente, lo podríamos expresar como en la Ecuación 2

Ecuación 2
$$\frac{\Delta l}{l_0} = \alpha \Delta T$$

Donde α es el denominado coeficiente de expansión térmica, siendo sus unidades ($1/^\circ\text{C}$) o ($1/\text{K}$) en el Sistema Internacional de unidades (SI).

Los coeficientes de expansión térmica de los aceros son, en principio, característicos para cada tipo de acero, y pueden variar de uno a otro durante el calentamiento de los mismos, pero la variación de este coeficiente es importante si observamos su comportamiento durante el enfriamiento del material, teniendo en cuenta la dimensión final del producto. Experimentos con hierro puro han mostrado el efecto de la temperatura sobre el parámetro de celda de ferrita a austenita^{69 70 71}. Dichos estudios demostraron que el parámetro de red de austenita incrementa casi linealmente con la temperatura hasta aproximadamente 1200°C , aunque pequeñas diferencias pueden existir

entre experimentos para la obtención de coeficientes de expansión lineal. Algunos ejemplos de coeficientes de expansión térmica reportados por la literatura se encuentran en la TABLA 11. Generalmente la adición de elementos aleantes no afecta la dependencia lineal del parámetro de red con la temperatura⁷².

TABLA 11: Coeficientes de expansión térmica para un acero

Temperatura °C	300	400	500	600	700	800	Autor
α ($1 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$)	14.87	14.85	14.83	14.81	14.78	14.76	Straumanis ⁷³
α ($1 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$)	15.5	16.2	16.25	15.80	15.80	15.40	Sounders ⁷⁴
α ($1 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$)	17.55 de 527 a 927°C						Onink ⁷⁵

Cuando se realiza un prueba de dilatometría y el material experimenta una transformación martensítica existe una deformación debido a la transformación, es decir el $\Delta l/l_0$ inicial es diferente al final, esto se puede explicar por dos razones la primera es porque existe un cambio de estructura cristalina de una BCC a temperatura ambiente a una FCC a altas temperaturas y después a una BCT al enfriarse, esto genera un cambio en las dimensiones del material, la otra razón se explica por el número de dislocaciones, cuando pasa una dislocación a través de un cristal causa la formación de un escalón donde el plano de deslizamiento intercepta la superficie libre (Figura 5 a y b). El paso de muchas dislocaciones sobre planos de deslizamiento paralelos causa una deformación macroscópica (Figura 5 c y d). El deslizamiento causa un cambio en la forma, pero no un cambio en la estructura cristalina⁷⁶.

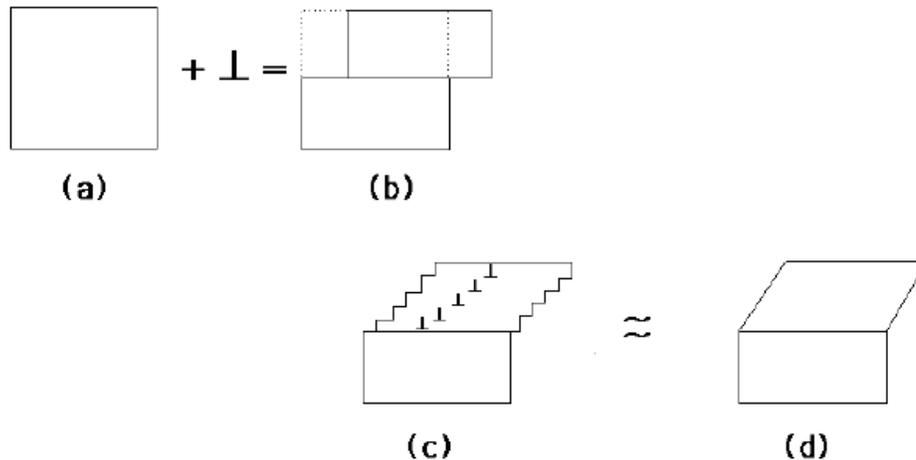


Figura 5: (a y b) Escalonamiento debido al paso de una dislocación de deslizamiento. (b y c) Paso de dislocaciones de deslizamiento causa un cambio en la forma macroscópica.

Análisis térmicos

Las transformaciones cinéticas en aceros de baja aleación son bastante complejas. La transformación de fase de austenita a martensita depende principalmente de la composición del acero, la microestructura previa austenítica y la velocidad de enfriamiento⁷⁷. La microestructura como resultado de la transformación dependerá del efecto combinado de todos estos factores. Los métodos más comúnmente utilizados para determinar transformaciones estructurales de aceros de baja aleación en términos de ciclos térmicos son, análisis térmicos y dilatometría⁷⁸.

La definición generalmente aceptada de análisis térmico abarca al grupo de técnicas en las que se mide una propiedad física de un sistema (sustancia o un material) en función de la temperatura mientras se le somete a un programa de temperatura controlado. Se pueden distinguir más de una docena de métodos térmicos que difieren en las propiedades medidas y en los programas de temperatura. Estos métodos encuentran una amplia aplicación tanto en el control de calidad como en investigación de productos farmacéuticos, arcillas y minerales, metales y aleaciones, polímeros y plásticos.

Los efectos del calor sobre los materiales pueden ser varios y producir cambios en muchas de sus propiedades. En el análisis térmico, los cambios de peso configuran la base de la termogravimetría (TG), mientras que la medida de los cambios de energía constituye la base del análisis térmico diferencial (DTA) y de la calorimetría diferencial de barrido (DSC). Así por ejemplo, la termogravimetría nos dice cuándo una muestra pierde o gana peso y cuánto, mientras que el DTA y el DSC nos dice si una reacción o cambio físico es endotérmico o exotérmico, y a menudo es capaz de medir la variación de calor. Las técnicas de DTA y DSC son frecuentemente las más aplicadas para el estudio de transformaciones cinéticas en aceros. Mientras que el cambio de longitud o volumen con respecto a la temperatura es indicado por la técnica de dilatometría⁷⁹.

DTA

La técnica de análisis térmico diferencial (DTA, Differential thermal analysis), mide la diferencia de temperatura entre la muestra y un material inerte de referencia mientras son sometidos al mismo programa de temperaturas, el DTA involucra el calentamiento así como el enfriamiento, posteriormente la diferencia de temperatura es graficada con respecto al tiempo o temperatura^{80 81}.

Supongamos un programa de temperaturas que implique el calentamiento de un bloque metálico. Al principio, si la muestra no sufre ninguna transformación, la energía suministrada por el horno se emplea simplemente para aumentar la temperatura tanto de la muestra como de la referencia por lo que la temperatura en ambos portamuestras será la misma y la diferencia de temperatura nula. Si se registra la diferencia de temperaturas en función de la temperatura programada se debería observar una línea paralela al eje de abscisas con valor cero. Si en un momento dado del programa de temperaturas la muestra experimenta alguna transformación, por ejemplo una fusión, la energía aportada

por el horno se empleará para llevar a cabo la fusión en lugar de emplearla para aumentar la temperatura de la muestra, mientras que la temperatura de la referencia seguiría aumentando según la rampa de temperaturas programada. En este caso la traza generada por la diferencia de temperaturas ΔT , debería ser tal que se observará un aumento hasta llegar al punto en el que la velocidad de la transformación fuera máxima para finalmente disminuir y recuperar la línea base en el valor cero al terminar la transformación. En este caso se observa una curva endotérmica debido a que la transformación implica absorción de energía. En el caso de que la transformación implicara un desprendimiento de energía, por ejemplo, una cristalización, se obtendría un pico hacia abajo o exotérmico⁸².

DSC

La calorimetría diferencial de barrido (DSC; Differential Scanning Calorimetry) permite el estudio de aquellos procesos en los que se produce una variación entálpica como puede ser la determinación de calores específicos, puntos de ebullición, cristalización, pureza de compuestos cristalinos, entalpías de reacción y determinación de otras transiciones de primer y segundo orden.

En general la mayoría de los DSC puede trabajar en un intervalo de temperaturas que va desde la temperatura del nitrógeno líquido hasta unos 600 °C. Por esta razón esta técnica de análisis se emplea para caracterizar aquellos materiales que sufren transiciones térmicas en dicho intervalo de temperaturas. La familia de materiales que precisamente presenta todas sus transiciones térmicas en ese intervalo es la de los polímeros.

La finalidad de la calorimetría diferencial de barrido es registrar la diferencia en el cambio de entalpía que tiene lugar entre la muestra y un material inerte de referencia en función de la temperatura o del tiempo, cuando ambos están sometidos a un programa controlado de temperaturas. La muestra y la

referencia se alojan en dos portamuestras idénticos que se calientan mediante resistencias independientes. Esto hace posible emplear el principio de “balance nulo” de temperatura. Cuando en la muestra se produce una transición térmica (un cambio físico o químico que da lugar a una liberación o absorción de calor), se adiciona energía térmica a la muestra o a la referencia, con objeto de mantener ambas a la misma temperatura. Debido a que la energía térmica es exactamente equivalente en magnitud a la energía absorbida o liberada en la transición, el balance de energía proporciona una medición calorimétrica directa de la energía de la transición.

La calorimetría diferencial de barrido es una técnica similar al DTA y suministra una información semejante. La diferencia entre el DTA y el DSC estriba en que el DSC en lugar de medir una diferencia de temperaturas entre la muestra y una referencia, mide la energía que es necesaria suministrar a la muestra para mantenerla a idéntica temperatura que la referencia^{80 81}.

M. Gojic⁷⁹ y colaboradores realizaron un estudio de un acero de bajo carbono Cr-Mo mediante análisis térmicos realizando dilatometría, DTA y DSC, logrando obtener las temperaturas Ac_1 y Ac_3 durante el calentamiento en dilatometría y en DTA, siendo de 745 y 775°C respectivamente además de obtener la temperatura de inicio de la martensita que fue de 230°C, el experimento de dilatometría consistió en calentar la muestra a una temperatura de 850°C a una velocidad de 2°C/s(120°C/min) después se mantuvo a esta temperatura por 20 minutos. Para homogenizar y posteriormente se realizó un templado mediante un flujo de argón con lo cual se alcanzó una velocidad de enfriamiento de 30°C/s.

CAPÍTULO 3

EXPERIMENTACION

Análisis del material de estudio

Corte del material

El material se recibió en su forma de recocido. Se realizó un corte para su análisis químico y así obtener la concentración de los elementos aleantes. También se realizaron cortes transversales y longitudinales para observar las características microestructurales, la representación gráfica de estos cortes se encuentran en la Figura 6.

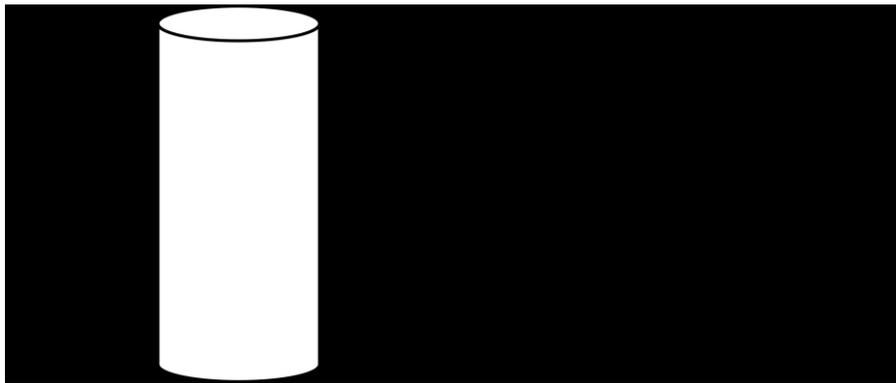


Figura 6: Esquema de los diferentes cortes realizados a la muestra.

Dureza

El primer estudio que se realizó fue la determinación de dureza Rockwell C. Para esto se utilizó un equipo Rockwell marca Wilson de la serie 500, con una carga de 100 Kg. El estándar ASTM E 10 presenta las siguientes exigencias a las probetas utilizadas para la medición de la dureza Rockwell: para evitar que el efecto de la indentación aparezca en el lado opuesto de la probeta, el espesor de ésta debe ser al menos 10 veces más que la profundidad de la indentación. Las probetas se deben limpiar para retirar el óxido, suciedad y escamas de una de sus caras donde se realizarán las mediciones, se debe tener especial cuidado en no calentar la superficie durante el procedimiento de limpieza. La probeta debe ser montada de tal forma que la superficie esté en la normal del eje del indentador, se acostumbra montarlas en resinas epóxicas acrílicas o baquelita, que son materiales de alta dureza además de tener excelente resistencia mecánica así como resistencia a la corrosión.

Preparación de muestra

Las muestras se montaron en baquelita, utilizando una máquina marca Struers modelo LaboPress-1. Se obtuvieron dos tipos de probetas que se identificaron según el tipo de corte.

La preparación metalográfica de la superficie de las probetas observadas se llevó a cabo por los métodos tradicionales de desbaste mecánico utilizándose lijas del número 500, 800, 1200 y 2400. Se utilizó agua como lubricante. Al finalizar el desbaste mecánico se realizó un pulido de forma manual, se utilizó un paño así como partículas abrasivas de óxido de aluminio (Al_2O_3) de tamaño de 1 y $0.3\mu m$. Estas probetas fueron utilizadas tanto para microscopía óptica como para microscopía electrónica de barrido.

Experimentación de dilatometría

Preparación de las muestras

El material se recibió en estado de recocido, posteriormente se maquinó para obtener barras de tamaño como se muestra en la Figura 7.

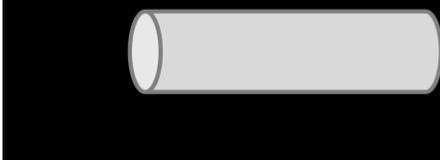


Figura 7: Dimensiones de la probeta usada para dilatometría

Equipo utilizado

Se uso un dilatómetro modelo DIL402 cuyo diagrama se presenta en la Figura 8. Las temperaturas máximas del equipo varían según el horno y el soporte de la muestra, el soporte utilizado fue de Al_2O_3 que es útil hasta los 1700°C el horno del dilatómetro puede calentar y enfriar a una velocidad de 0.01 hasta $50^\circ\text{C}/\text{min}$, a continuación se enlistan otras especificaciones del dilatómetro:

- Intervalos de medición: 500/5000 μm
- Longitud de la muestra: 25/50 mm
- Diámetro de la muestra: max. 12 mm
- resolución Δl : 0,125 nm / 1,25 nm

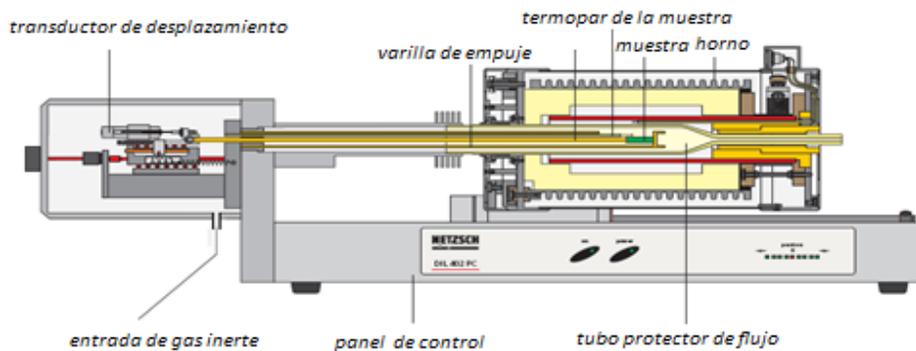


Figura 8: Diagrama del dilatómetro usado para las pruebas

Ciclo térmico

Se usaron barras de un diámetro de 6.0mm y una longitud de 38 mm. Ya dentro del dilatómetro el sistema se calibró para obtener el $\Delta l = 0$. Los cilindros se calentaron a una velocidad de 20°C/min desde temperatura ambiente hasta 1100°C, después se mantuvo a esta temperatura por 5 min, posteriormente se realizó un templado con flujo de argón. Este gas tenía 2 funciones en específico: la primera, evitar la oxidación que pudieran afectar las mediciones de cambio de longitud y la segunda, enfriar la muestra a diferentes velocidades. A cada muestra se le aplicó una velocidad diferente, esto se logró variando el flujo de gas durante cada experimento, éste fue de 0.283 a 1.698 m³/h (10 a 60 pie³/h) y las velocidades obtenidas por la técnica de dilatometría fueron de 8.6 a 40.3 °C/min. El diagrama de experimentos que se utilizó en esta técnica se presenta en la Figura 9.



Figura 9: Diagrama de experimentos realizados para la técnica de dilatometría.

Métodos de interpretación propuestos

En los resultados obtenidos se grafico, el $\Delta l/l_0$ en función de la temperatura para observar las transformaciones de fases, se determinaron las temperaturas A_{C1} y A_{C3} para todos los ciclos de calentamiento, el calentamiento fue el mismo

para todas las muestras. Lo que varió en este estudio fue la velocidad de enfriamiento con la finalidad de determinar M_S y M_F . Se usaron dos métodos para determinar las temperaturas de transformación, el primero conocido como método de líneas⁸³ y el segundo método de cambio de pendiente. El primero consiste en unir con líneas rectas usando una extrapolación en la gráfica de $\Delta l/l_0$ en función de la temperatura, en el punto en el cual se unen las dos líneas se consideró la temperatura a la cual ocurre la transformación.

El segundo método consiste en un análisis numérico de las curvas de dilatomería para determinar las derivadas del cambio en la longitud del material con respecto a la temperatura, esta se graficó en función de la temperatura, en este análisis, el punto en donde la derivada produce un salto en la curva se consideró como el inicio de la transformación, cuando la derivada vuelve a estabilizarse, se tomó dicha temperatura como la finalización de la transformación.

Durante la primera etapa las muestras fueron calentadas a una misma velocidad de calentamiento, los resultados de dilatometría permiten medir el cambio en la expansión del material en función de la temperatura, la teoría dice que todo material al ser calentado presenta una expansión por la temperatura multiplicado por un coeficiente como se observa en la Ecuación 2.

Los resultados fueron graficados, en el eje de las ordenadas el cambio en la longitud de la muestra ($\Delta l/l_0$) y en el eje de las abscisas el cambio en la temperatura, así que la pendiente en estas es el coeficiente de expansión térmica (α). Se determinó el coeficiente para todos los experimentos, se obtuvo un valor medio así como la desviación estándar.

La segunda etapa del experimento consistió en enfriar la muestra a diferentes velocidades con el fin de evaluar el efecto de la velocidad de enfriamiento sobre la temperatura de transformación, una vez que se obtuvieron los resultados de

todos los experimentos para ambos métodos fueron graficados en función de la velocidad de enfriamiento.

Además, se determinó el porcentaje de la deformación debido a la transformación, $(\Delta l/l_0 \times 100)$ después que se ha enfriado hasta temperatura ambiente, este análisis se realizó para todos los experimentos, se graficaron en función de la velocidad de enfriamiento.

Montaje de las muestras tratadas

Después de los experimentos de dilatometría las probetas se cortaron para realizar la caracterización de las mismas, el corte se muestra esquemáticamente en la Figura 10.

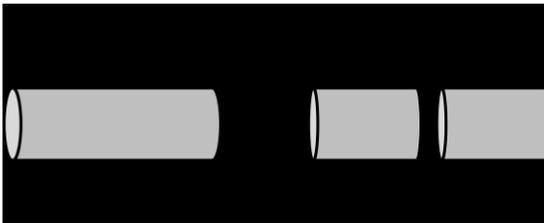


Figura 10: Esquema del corte de la probeta de dilatometría después de realizar el tratamiento térmico

Una vez que se cortaron todas las probetas, éstas se montaron en baquelita. La manera como se montaron se muestra en la Figura 11.



Figura 11: Representación del acomodo de las muestras en baquelita

DTA y DSC

Las muestras para DTA y DSC se prepararon de la misma manera ya que para ambas técnicas las especificaciones son las mismas, las principales son el tamaño y la masa, el tamaño varía en un pequeño intervalo dependiendo del portamuestras que se utilice y con respecto a la masa, en los equipos utilizados para este trabajo se permiten muestras con peso no mayor a 20mg.

La manera de obtener estas especificaciones fue cortar una probeta para dilatometría en secciones lo más delgadas posibles, el peso después de obtener dichas rodajas fue de 50 mg aproximadamente, la manera como se obtuvo el peso final fue mediante desvaste y pulido convencional hasta obtener pequeños discos de 15 mg aprox. Estas muestras fueron usadas para DTA y DSC.

Para las pruebas de DTA se utilizó un equipo marca Perkin Ekmer instruments modelo Pyris Diamond TG/DTA, las muestras fueron calentadas en un crisol de platino y se uso gas nitrógeno para proveer una atmosfera inerte a un flujo de 100 mL/min (0.006m³/h), como material de referencia se utilizó alúmina.

La rampa de temperatura consistió en calentar la muestra hasta una temperatura de 1100°C a una velocidad de 10°C/min, la muestra se mantuvo a esta temperatura por 5 min para homogenizar el material, posteriormente se enfrió esta a una velocidad controlada de 10 °C/min.

Las temperaturas de transformación fueron estimadas por dos métodos, el primero fue el análisis convencional de la curva de DTA en donde se mide la diferencia de temperatura entre la muestra y una referencia al aumentar o al disminuir la temperatura, toda transformación de fase involucra un cambio de energía en el material, esto se ve reflejado en el termograma. El segundo método consistió en obtener la derivada de la temperatura con respecto al

tiempo y posteriormente se graficó en función de la temperatura para poder observar un cambio en la velocidad de enfriamiento conforme disminuye la temperatura.

Para las pruebas de DSC se utilizó un equipo marca Perkin Ekmer instruments. Para la determinación de la capacidad calorífica por DSC se estabilizó la muestra a 45°C por 1 minuto, después se calentó hasta una temperatura de 550°C a una velocidad de 30°C/min, posteriormente se dejó estabilizar a esta temperatura por 5 minutos, y después se enfrió desde 550°C hasta 45°C a una velocidad de 30°C/min. Como referencia se utilizó platino y la línea base fue determinada calentando el crisol al mismo programa de temperatura. Se utilizó nitrógeno para proveer una atmósfera inerte a un flujo de 20 mL/min (0.0012 m³/h). Los resultados fueron graficados como la variación de flujo de calor en función de la Temperatura.

Enfriamiento continuo

Preparación de la muestra

Este experimento se realizó debido a que las velocidades obtenidas en el dilatómetro eran relativamente bajas, a pesar de tener el flujo de gas más alto. El experimento consistió en obtener probetas de dimensiones como las que se muestra en la Figura 12.

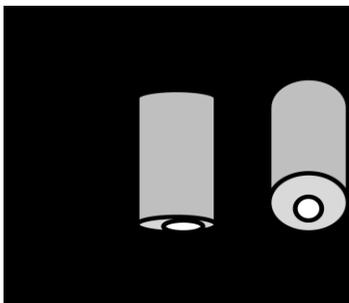


Figura 12: Dimensiones de la probeta utilizada en el experimento de enfriamiento continuo.

Descripción del experimento

Un termopar tipo K se insertó dentro de la probeta y después esta se colocó dentro de un crisol de alúmina con la finalidad de poder mantener el control del flujo de calor en la muestra durante el experimento, como se muestra en la Figura 13.

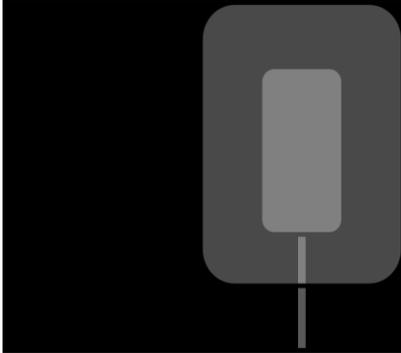


Figura 13: Descripción del acomodo de la probeta dentro del crisol de alúmina.

El crisol con la probeta se colocó en un sistema hidráulico el cual introducía al crisol dentro de un horno elevado como se muestra en la Figura 14.

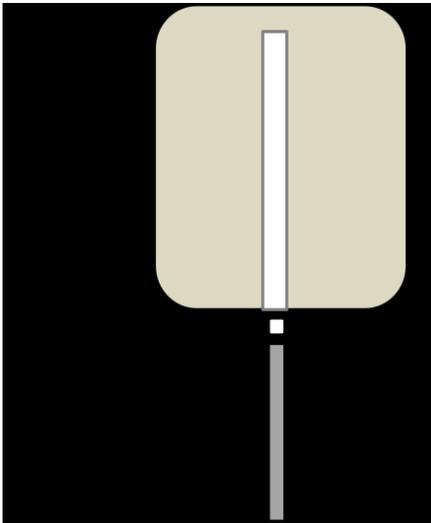


Figura 14: Descripción de la introducción y extracción de la muestra dentro del horno

Ciclo térmico

El horno se programó para calentarse de temperatura ambiente hasta 1100°C a una velocidad de 10°C/min, una vez que el horno alcanzó la temperatura se mantuvo por 5 min para homogenizar la temperatura en la muestra, después la

muestra fue extraída del horno y templada en aire forzado, en este experimento se registró continuamente la velocidad de enfriamiento de la muestra. Cuando la probeta se extrajo del crisol se determinó su microdureza así como también se caracterizó microestructuralmente mediante microscopía óptica y electrónica de barrido.

Microdureza después del tratamiento térmico

Todas las muestras a la cuales se les realizó microdureza fueron montadas en baquelita. Se montaron varias muestras en una sola probeta, se utilizó un equipo de la marca Wilson Instrument modelo 300 FM y una carga de 500 gf, se realizaron 10 repeticiones por muestra eliminando la mayor y menor obteniéndose de las restantes su valor medio así como su desviación estándar. Posteriormente estos valores fueron graficados en función de la velocidad de enfriamiento tomándose como 0°C/min el material a el cual no se le realizó tratamiento térmico.

Microscopía óptica

Para la observación de la microestructura en las muestras tratadas fue necesario realizar un desbaste mecánico usando una máquina de la marca Struers modelo LaboPol-1. Se utilizaron lijas de nivel más fino conforme se avanzaba para finalmente llevar a cabo un pulido manual utilizándose un paño y alumina en polvo de tamaño de 1 y 0.3 μm para obtener un acabado tipo espejo.

Se realizó un ataque químico para revelar la microestructura, el reactivo de Vilella resulto ser el más adecuado para revelar la martensita, el tiempo que se atacó la muestra fue de 15 segundos. Se obtuvieron micrográficas a diferentes aumentos (50, 100, 200, 400 y 1000x) para conocer la variación en la microestructura por efecto de la velocidad de enfriamiento. Para este análisis se utilizó un microscopio de la marca Nikon.

SEM

De las diferentes muestras que se obtuvieron por dilatometría y atacadas con el reactivo de Vilella se analizaron por microscopía electrónica de barrido (SEM), las muestras analizadas correspondieron a las velocidades de 11.4 y 40.3 °C/min, consideradas velocidades de enfriamiento baja y media respectivamente. Y para obtener información relacionada con condiciones de enfriamiento alto se utilizó la probeta del experimento de enfriamiento continuo (830°C/min).

Difracción de rayos X

Las pruebas de difracción se realizaron con el objetivo de observar la diferencia en la microestructura entre una muestra tratada térmicamente y el material como fue recibido, el tratamiento térmico consistió en calentar el material hasta una temperatura de 1100°C con el objetivo de austenitizar la muestra, posteriormente se dejó a esta temperatura por 5 minutos para homogenizar la temperatura, una vez que finalizó el tiempo el material se sacó del horno y se templó al aire.

Para realizar el experimento de difracción de rayos X fue necesario obtener piezas de dimensiones como se muestra en la Figura 15.



Figura 15: Dimensiones de la muestra que fue utilizada para difracción

La superficie de análisis de la muestra se recomienda que tenga acabado espejo así que previo a este estudio, cada muestra se preparó mediante un procedimiento metalográfico convencional. Se utilizó un equipo de difracción de

rayos X de la marca Philips modelo TW-340 con goniómetro vertical equipado con cámara de alta temperatura con filamento de platino.

Efecto de la deformación a alta temperatura sobre la transformación M_s

Parte del tratamiento termomecánico que recibe el material en la industria es deformación en caliente, el material puede ser llevado hasta su temperatura de austenitización y después conformado por distintos métodos y posteriormente, en la mayoría de los casos es enfriado al aire.

Para evaluar este efecto se desarrollaron experimentos a nivel laboratorio los cuales consistieron en calentar el material hasta 1100°C, estabilizar por 5 minutos y deformar a diferentes niveles las muestras y finalmente enfriar al aire, esto con el fin de determinar el efecto del porcentaje de deformación sobre la temperatura de transformación.

Preparación de las muestras

Para este experimento se utilizó una máquina universal de ensayos mecánicos marca Instron modelo 8502, además de un horno de inducción marca Ameritherm y termopares tipo K instalados para monitorear continuamente la temperatura de la muestra. Se usó un modulo de entrada de termopares modelo NI 9211 con una resolución de 24 bits, un rechazo de ruido de 50/60 Hz y una velocidad de adquisición de 5 datos por segundo. Las dimensiones de la muestra se presentan en la Figura 16.

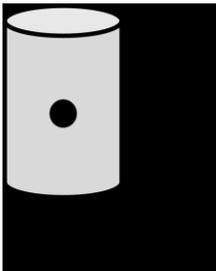


Figura 16: Dimensiones de la muestra usada para el experimento del porcentaje de deformación

Ciclo térmico

En la parte central de la probeta se realizó un orificio para poder colocar el termopar, este procedimiento es muy importante ya que las temperaturas de transformación se determinarán por los cambios de temperatura que experimenta la muestra durante el enfriamiento y pueden ser sensibles a la adecuada colocación del termopar. La Figura 17 muestra la secuencia del experimento.

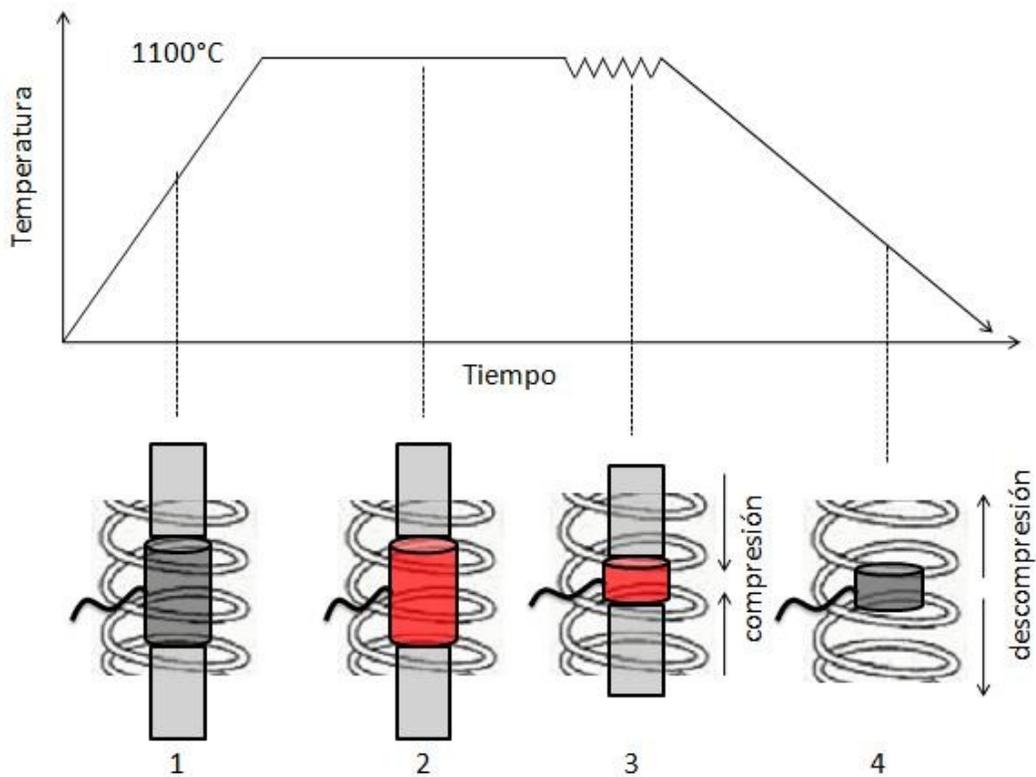


Figura 17: Procesamiento que recibió el material en los diferentes pasos del tratamiento térmico.

Etapas del experimento

Calentar la muestra de temperatura ambiente hasta 1100°C a una velocidad de 220°C/min en un horno de inducción (Figura 17-1), mientras se calentaba la muestra las mordazas de compresión se encontraban ajustadas en la muestra.

Una vez que se alcanzó la temperatura se dejó estabilizar por 5 minutos para homogenizar la temperatura en la muestra (Figura 17-2).

Cuando transcurrieron los 5 minutos se realizó el ensayo de compresión a diferentes porcentajes de deformación (Figura 17-3).

Una vez que el ensayo terminó se retiraban las mordazas de compresión y se monitoreaba la temperatura durante el enfriamiento (Figura 17-4).

CAPÍTULO 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Material de estudio

Composición química

Los resultados del análisis químico que se le realizó al material de estudio se presentan en la TABLA 12

TABLA 12: Composición de porcentaje en peso del material de estudio

C	Cr	Ni	Mo	Mn	V	Si	Nb	P	W	Fe
0.085	10.500	0.456	0.765	0.939	0.251	0.602	0.315	0.039	0.105	Rem.

Los resultados de la composición química concuerdan con el reportado en la literatura para un acero inoxidable martensítico. Esta composición química será utilizada para predecir las temperaturas de transformación mediante el uso de las ecuaciones de Andrews⁵⁵. Los resultados de las pruebas de dureza realizadas se exhiben en la TABLA 13.

Dureza

TABLA 13: Resultados de las pruebas de dureza realizadas al material de referencia tanto en un corte horizontal como vertical

Numero de ensayo	Corte horizontal		Corte vertical	
	Rockwell C	HV	Rockwell C	HV
1	21	241	22	238
2	21	241	22	238
3	21	241	23	248
4	21	241	23	248
5	21	241	23	248
6	20	235	24	255
7	21	241	23	248
8	21	241	23	248
9	22	238	23	248
$\bar{x} \pm S_D$	21.00 ± 0.50	240 ± 2.12	22.89 ± 0.60	246.5 ± 5.36

Como se puede observar en los resultados, la dureza del material es baja esto es un requerimiento necesario para facilitar el trabajo en frío del material y se evita que éste pueda sufrir fracturas durante su manejo y procesamiento. Takano¹⁹ et, al mencionan que el máximo valor de dureza aceptable en un acero inoxidable martensítico AISI 304 en su estado de recocido es de 28 HRC (280 HV).

La diferencia en dureza del corte horizontal y corte longitudinal no es significativa. Cabe señalar que algunos autores recomiendan no utilizar valores de Rockwell C menores a 20 y mayores a 100; si se da esta situación se debe cambiar la escala, pero se decidió utilizar ésta en los datos por estar solo cerca del límite, sin embargo ningún valor se reportó por debajo de 20 Rc. El valor de dureza tanto en un corte horizontal y vertical se localizó dentro de un rango de 21-23 HRC que equivalen a 240-246 HV.

Microscopía óptica

Se realizó microscopía óptica al material de referencia para observar la microestructura. Se utilizó el reactivo de Vilella que de acuerdo con la literatura es el ideal para observar la estructura martensítica en este tipo de aceros, los datos de este reactivo se encuentran en la TABLA 14. Un ejemplo de la microestructura revelada del acero utilizando este reactivo se observa en la Figura 18.

TABLA 14: Especificaciones del atacante utilizado

Atacante	Ingredientes	Aplicaciones
Agente de vilella	-1 g de ácido pícrico -5 mL de ácido clorhídrico -95 mL de etanol	Bueno para estructuras ferrita-carbono, produce contraste de granos para la estimación del tamaño de grano austenítico previo. Resulta mejor en martensita revenida a 300-500°C.

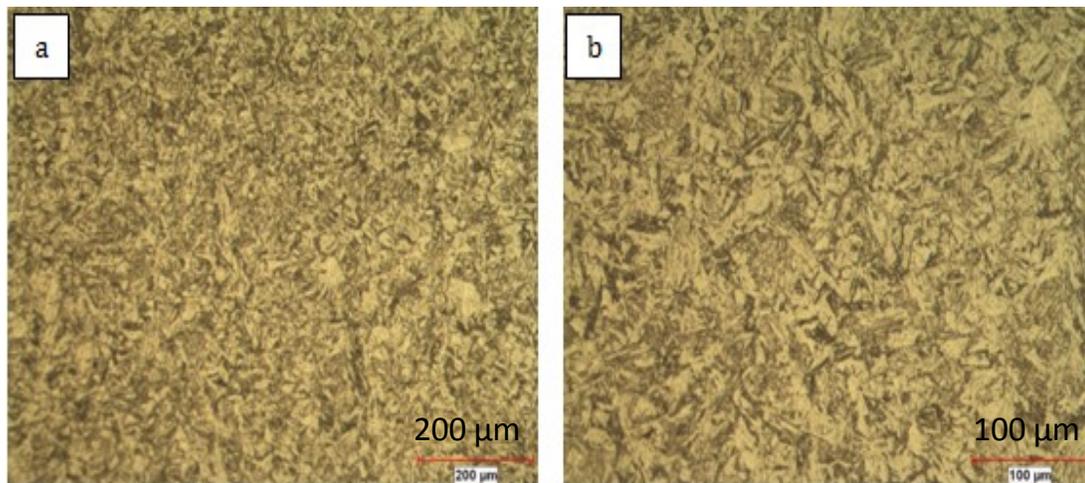


Figura 18: Micrografías del material de referencia atacado con el reactivo de vilella a) 100x b) 200x

En la Figura 18 se observa placas de martensita, lo cual concuerda con la literatura donde se menciona que los aceros martensíticos inoxidables de bajo carbono están formados por placas de martensita en forma de agujas de tamaño grueso⁷⁶.

Las agujas presentan diferentes ángulos de formación. Entre ellas se observan agujas de primera y de segunda generación que han crecido unas con respecto a otras, además se observa que entre las placas de martensita se impide el crecimiento de ellas mismas estacándose en tamaños pequeños.

En la Figura 19 se observa una micrografía del material de referencia, en ella se observan varios granos previos austeníticos. Estos granos, en este tipo de aceros pueden destacarse porque la martensita suele crecer y tapar los rastros que dejó la austenita.

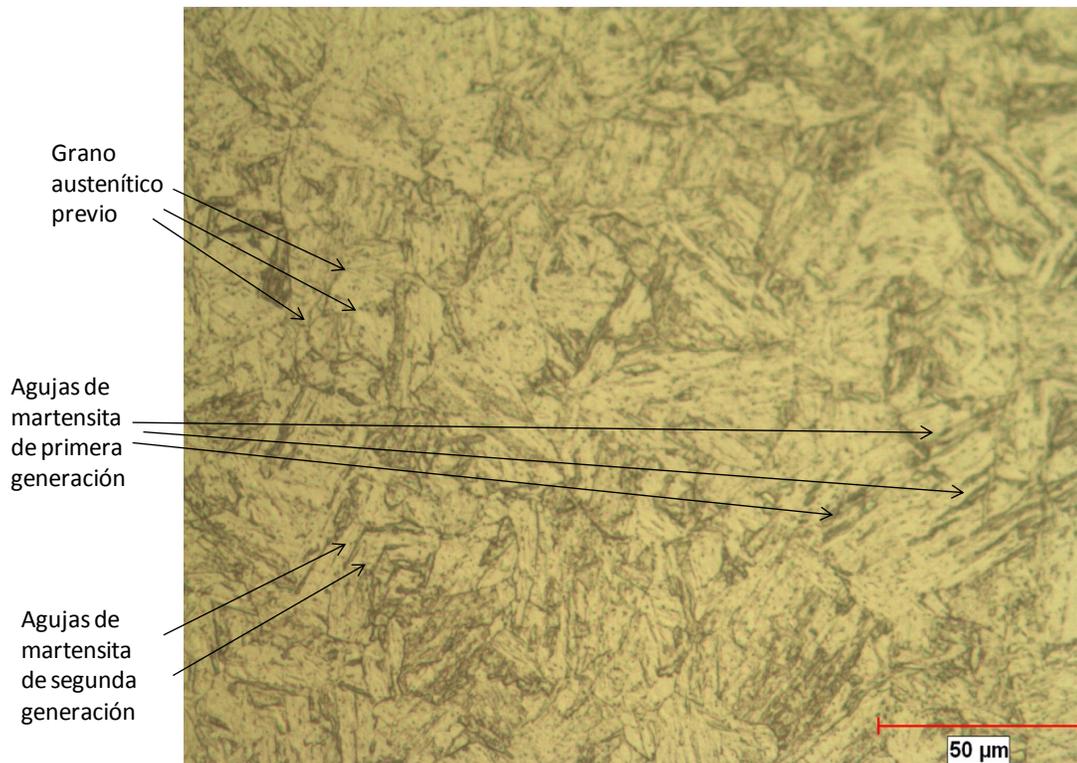


Figura 19: Micrografía del material de referencia atacado con reactivo de vilella a 400x

Además en la Figura 19 se pueden apreciar con mayor claridad las agujas de primera y segunda generación de martensita, así como los diferentes ángulos que forman.

SEM

Una vez que se obtuvieron las micrográficas en el microscopio óptico el material de referencia se pulió una vez más hasta un acabado espejo y se analizó en el microscopio electrónico de barrido (SEM). Se observaron pequeños precipitados en un orden entre 250- 400 nm, distribuidos en el material como se muestra en la Figura 20.

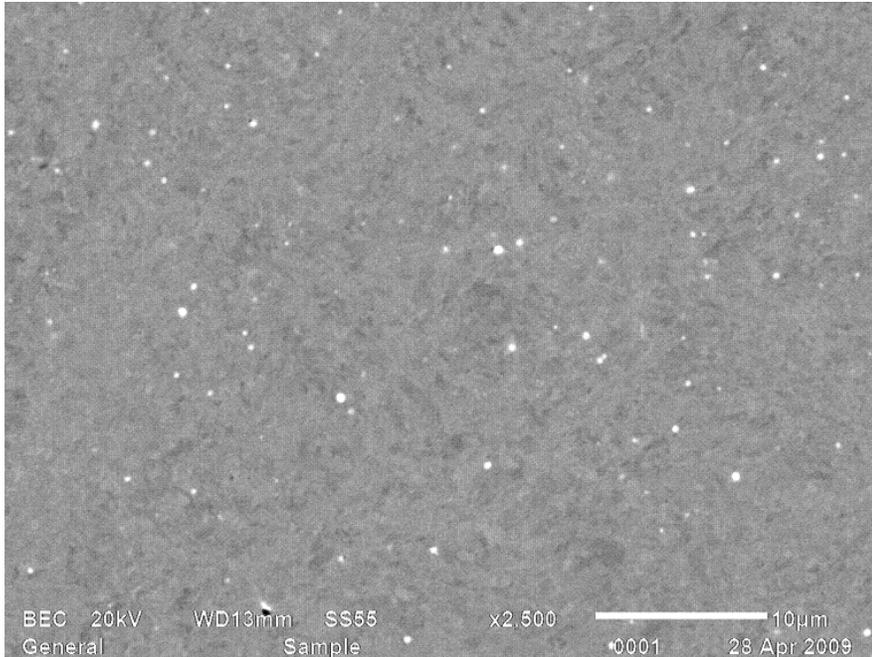


Figura 20: Imagen de SEM de los precipitados a 2500 aumentos.

En este estudio se localizaron 3 regiones de interés en el material de referencia, por lo que se analizaron dichas regiones mediante espectroscopia de dispersión de energía (EDS), las zonas de interés se muestran en la Figura 21.

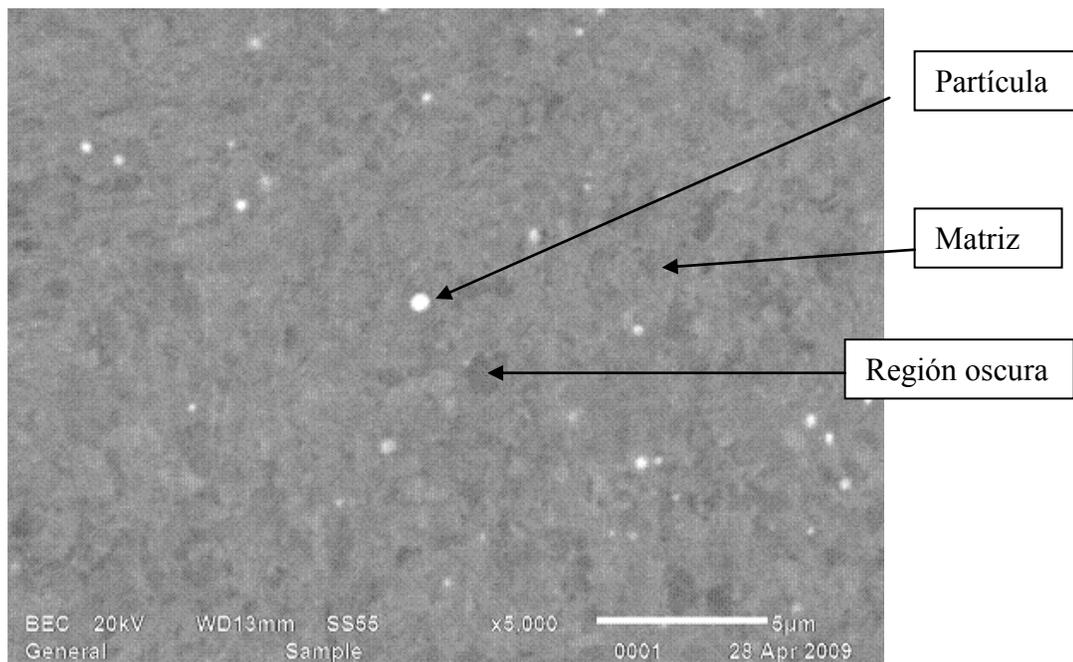
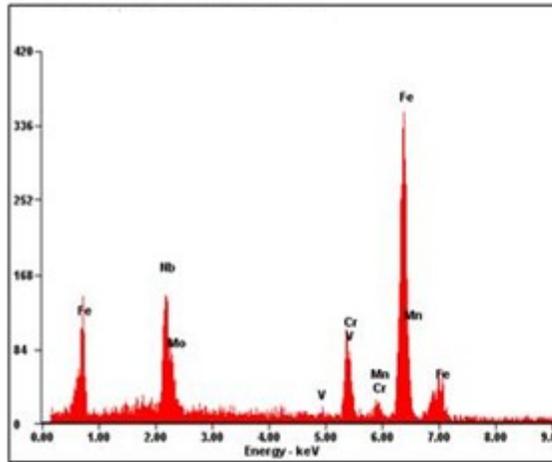


Figura 21: Micrografía de SEM donde se indica las fases a la que se le realizó análisis químico por EDS

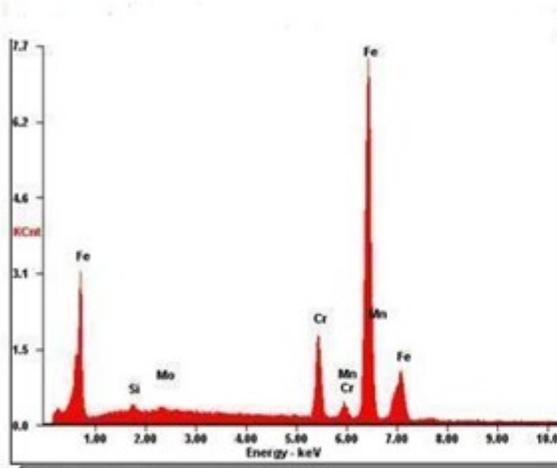
EDS

Se realizaron análisis por EDS para obtener información semicuantitativa de la concentración en peso de los componentes de la aleación en las 3 regiones antes mencionadas los resultados se muestran en la Figura 22.



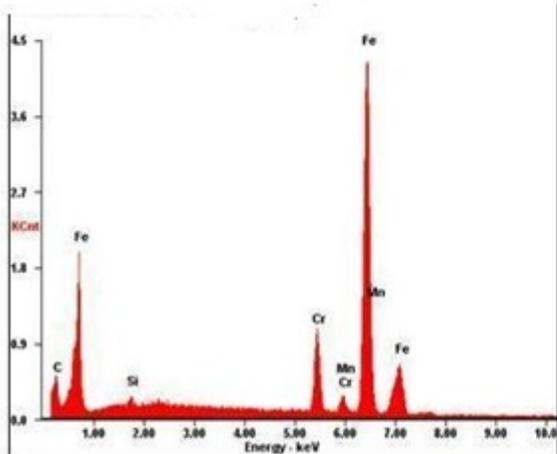
Element	Wt%	At%
NbL	17.88	11.60
MoL	02.61	01.64
VK	00.77	00.91
CrK	10.74	12.45
MnK	01.54	01.69
FeK	66.46	71.71
Matrix	Correction	ZAF

Partícula



Element	Wt%	At%
SiK	01.00	01.96
MoL	01.47	00.84
CrK	11.18	11.86
MnK	01.21	01.22
FeK	85.14	84.11
Matrix	Correction	ZAF

Matriz



Element	Wt%	At%
CK	12.45	39.43
SiK	00.61	00.83
CrK	09.58	07.01
MnK	01.29	00.90
FeK	76.07	51.83
Matrix	Correction	ZAF

Región oscura

Figura 22: Resultados de EDS para las 3 fases identificadas en las micrografías de SEM.

Los resultados de EDS muestran que el cromo, manganeso y hierro aparecen en las 3 regiones y solamente cambia su concentración dependiendo de la región analizada. El primer análisis se realizó en las partículas que presentaban un rango de tamaño de 250-400 nm. Los resultados de la técnica de EDS muestran que estas partículas contienen una gran cantidad de elementos aleantes como niobio, vanadio y molibdeno. Se realizó también EDS a la matriz y se observó que la fracción en peso es igual a la reportada en la literatura¹⁰ para este tipo de aceros; además se detectó silicio, que no había sido cuantificado en los precipitados analizados, por lo que se estima que este elemento solamente se encuentra en la matriz. Además se analizaron las regiones oscuras y se observó un incremento en el contenido de carbono, en esta región no es detectado el molibdeno y el vanadio, esto se debe a que la mayoría de estos elementos se encuentran formando los precipitados. El manganeso se encuentra en las 3 regiones y la fracción en peso de dicho elemento no cambia considerablemente. Según Wang¹³ y colaboradores este tipo de material forma carburos en forma precipitados del tipo $M_{23}C_6$, M_7C_3 , M_6C , M_7C_3 . Esto es la razón por la cual la concentración de elementos como niobio, molibdeno, vanadio aumenta su concentración en los precipitados a los cuales se les realizó la técnica de EDS y no son detectados en las otras dos regiones.

Dilatometría

Interpretación de resultados

De los resultados de dilatometría se obtuvieron las temperaturas de transformación tanto en el calentamiento así como en el enfriamiento utilizando dos métodos, además se obtuvo la variación del coeficiente de expansión térmica durante el calentamiento del material. En recientes investigaciones⁸⁴ respecto a dilatometría, los autores han establecido diferentes métodos para determinar las temperaturas de transformación en un material. A continuación se presenta una descripción detallada de los métodos utilizados para este estudio.

Descripción del método de líneas

El método utilizado en este trabajo llamado método de líneas es el que comúnmente es empleado y consiste en extrapolar la gráfica en donde el material experimenta una expansión o contracción casi lineal con respecto a la temperatura. Cuando la transformación empieza a ocurrir esta “deformación” ya no es lineal por la aparición de la nueva fase. Cuando la transformación se completa, la gráfica regresa a una tendencia a deformarse linealmente con respecto a la temperatura, donde ambas líneas de extrapolación se cruzan esta será la temperatura de transformación de fase. En la Figura 23 en la parte a) se muestra el resultado del experimento a una velocidad de enfriamiento de 18.4 °C/min, se observan la transformación tanto en el calentamiento y enfriamiento, en la parte b) se realiza un acercamiento solo a la transformación durante el enfriamiento y se observa la extrapolación de las curvas durante el cambio de pendiente para determinar las temperaturas de transformación M_S (inicio de martensita) y M_F (final de martensita).

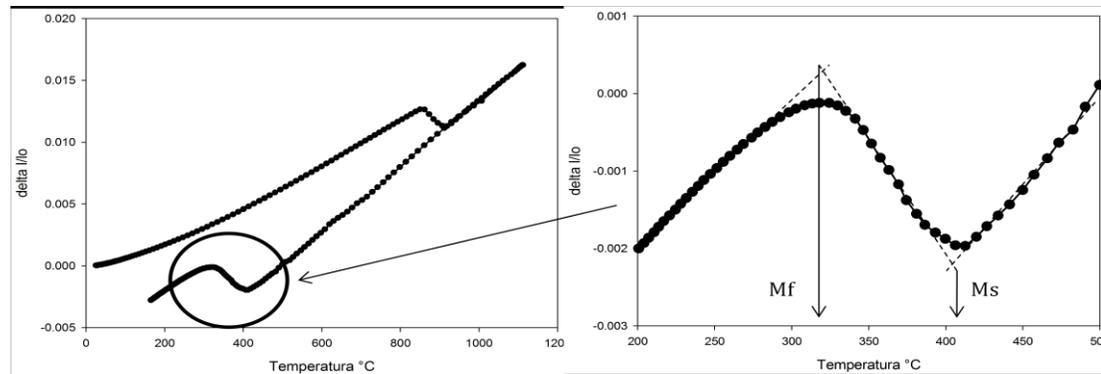


Figura 23: a) Curva de dilatometría para una velocidad de enfriamiento de 18.4 °C/min. b) Método de líneas empleado para determinar M_S y M_F .

Al comienzo del experimento se ajusta la longitud en la muestra de tal manera que la deformación del material a temperatura ambiente es igual a cero. Con el incremento en la temperatura la muestra comienza a expandirse reflejando una deformación positiva, la transformación de ferrita a austenita ($\alpha \rightarrow \gamma$) comienza a aproximadamente a 800°C y termina alrededor de 900°C estas son las temperaturas A_{C1} y A_{C3} respectivamente para el acero que se estudió, entre estas temperaturas la gráfica experimenta un cambio hacia una pendiente negativa cuando empieza la transformación (A_{C1}), lo cual se explica por la contracción debido al empaquetamiento atómico de la austenita: una celda unitaria cubica centrada en el cuerpo (ferrita) puede contener 2 átomos por celda mientras que la austenita (cubica centrada en las caras) puede contener 4 átomos por celda. Por esta razón el material se contrae conforme avanza la transformación y la temperatura, cuando dicha transformación finaliza (A_{C3}), el material vuelve a la tendencia de expandirse casi linealmente conforme aumenta la temperatura.

Después del tiempo de homogenización (5 min) a 1100°C, las muestras fueron enfriadas a diferentes velocidades en el caso de la Figura 23 la velocidad fue de 18.4°C/min, se observa una contracción a 400°C. La pendiente comienza a cambiar indicando el inicio de la transformación martensítica, esto se explica por el cambio en la estructura cristalina de la austenita (FCC) a martensita que tiene una estructura tetragonal centrada en el cuerpo (BCT).

El inicio de la transformación martensítica (M_S) se identifica como la temperatura a la cual existe un cambio de una pendiente positiva a una pendiente negativa durante el enfriamiento. De igual manera la finalización de la transformación martensítica (M_F) se precisa cuando la gráfica vuelve a la tendencia lineal. Es importante medir la deformación del espécimen, debido a la transformación cuando el material vuelve a la temperatura ambiente, esto para controlar los esfuerzos residuales en el material después del tratamiento térmico.

Descripción del método de cambio de pendiente

El segundo método llamado cambio de pendiente, se utilizó debido a que algunos autores⁸⁸ indican que la temperatura de la transformación será cuando la gráfica “se salga” de la linealidad durante el calentamiento o enfriamiento. El método de cambio de pendiente consistió en monitorear la transformación con los resultados de dilatometría determinando la derivada del cambio en longitud respecto a la temperatura y graficándolo en función la temperatura como se muestra en la Ecuación 3.

Ecuación 3

$$\frac{d\Delta l/l_0}{dT} \text{ vs } T$$

El objetivo es obtener una derivada aproximadamente constante cuando el material se expande casi linealmente conforme aumenta la temperatura. Cuando ocurre la transformación, se observa un salto y un cambio de signo en la derivada. Cuando la transformación finaliza la derivada tiende a ser constante. En la Figura 24 se muestra una gráfica solo durante la transformación en el enfriamiento. En el eje de las ordenadas de lado izquierdo se encuentran los valores obtenidos por dilatometría con respecto al cambio de longitud y del lado derecho se encuentran graficados los valores de la derivada del cambio de la longitud respecto a la temperatura. El eje de la temperatura se encuentra de mayor a una menor para representar que la transformación es durante el enfriamiento.

Se utilizó la siguiente nomenclatura para describir el cambio de longitud como se muestra en la Ecuación 4.

Ecuación 4
$$\frac{\Delta l}{l_0} = \varepsilon$$

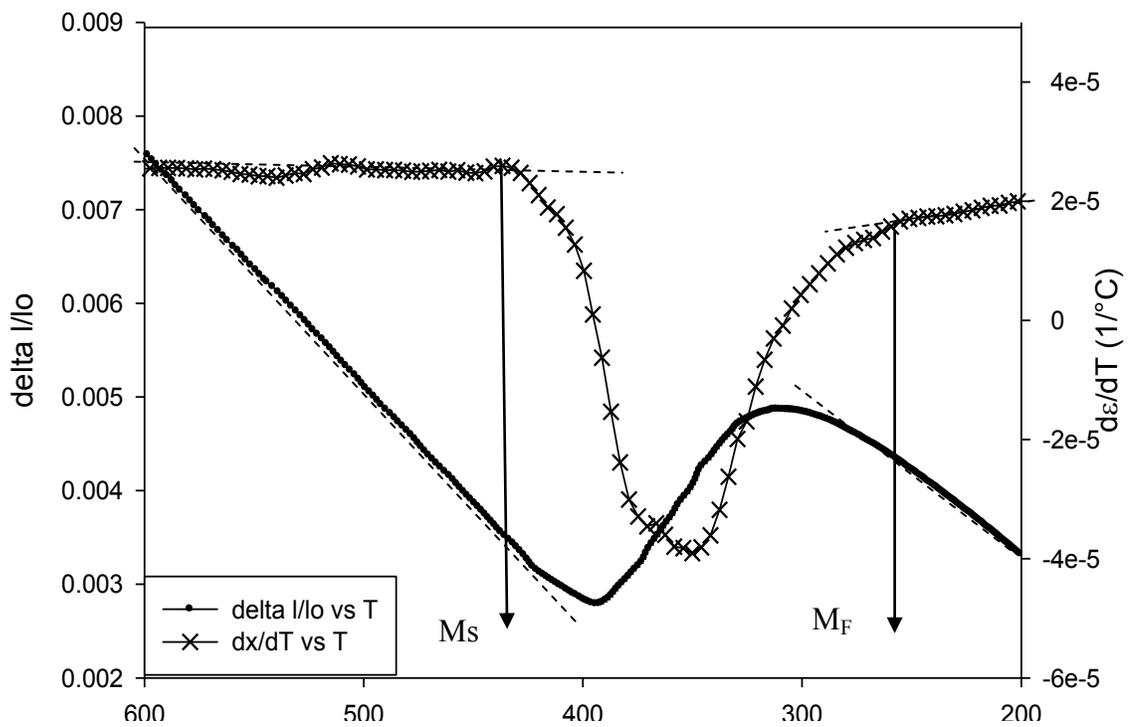


Figura 24: Gráfica en la cual se muestra el cambio en la longitud vs la temperatura además de la derivada del cambio de longitud con respecto a la temperatura vs la temperatura

La gráfica muestra el método que se utilizó para obtener M_S y M_F , si comparamos ambos métodos notaremos que la diferencia entre $M_S - M_F$ será mayor para el caso de cambio de pendiente ya que tomamos el inicio de la transformación antes que en el método de líneas. Nótese que coincide en ambas gráficas de la Figura 24 el momento en que se despega de la linealidad con el cambio en la derivada. Las líneas punteadas representan la extrapolación realizada trazando una línea sobre las gráficas, la gráfica

representa al enfriamiento de $17.8^{\circ}\text{C}/\text{min}$ y para este caso las temperaturas que se obtuvieron para la transformación fueron de 408 y 298°C para M_S y M_F respectivamente.

Como ya se mencionó anteriormente, las pruebas de dilatometría se dividieron en dos partes:

- La primera parte consistió en calentar todas las muestras a una misma velocidad y a una misma temperatura, esto para determinar A_{C1} y A_{C3} por ambos métodos.
- La segunda parte del experimento consistió en enfriar a diferentes velocidades, con lo que se promovieron variaciones en un rango de 8 a $40^{\circ}\text{C}/\text{min}$ aproximadamente.

El calentamiento

La Figura 25 muestra los resultados de dilatometría durante el calentamiento: todas las muestras fueron calentadas a una misma velocidad y a una misma temperatura. Se observa homogeneidad en los resultados y mediante esta gráfica se obtuvieron los resultados para las temperaturas de transformación A_{C1} y A_{C3} mediante el método de líneas. Los resultados de las temperaturas de transformación se encuentran en la TABLA 15. Cabe mencionar que se mantuvo la misma nomenclatura, es decir, a cada experimento se le nombró con la velocidad a la cual fue enfriada, aunque en esta parte cada experimento es una repetición, por lo que en la tabla de resultados aparece como número de experimento además se determinó un valor medio y una desviación estándar.

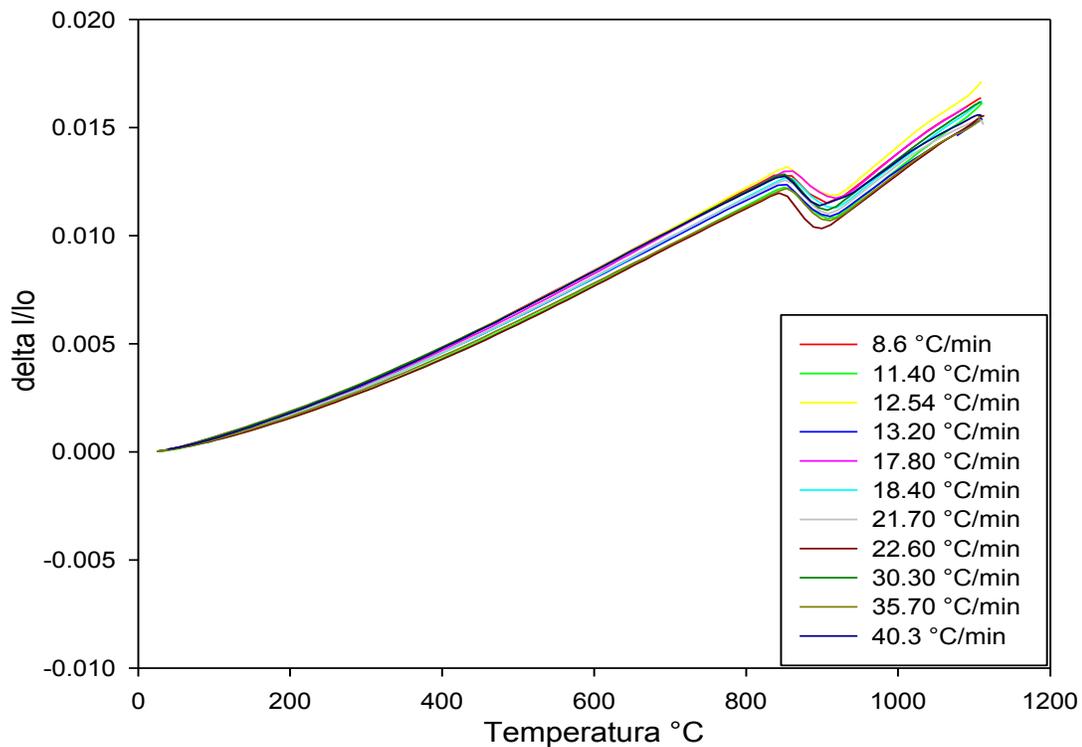


Figura 25: Cambio en la longitud de la muestra con respecto a la temperatura durante el calentamiento

TABLA 15: Temperaturas de transformación durante el calentamiento por el método de líneas

Experimento Vel. de calentamiento 20°C/min	A _{C1} (°C)	A _{C3} (°C)
1	852	908
2	848	912
3	854	916
4	850	909
5	856	920
6	854	916
7	855	906
8	846	895
9	848	905
10	851	910
11	848	902
\bar{X}	851.1	908.9
SD	± 3.36	± 6.98

Los resultados muestran que todos los experimentos presentaron repetitividad y muy poca variación en el comienzo y fin de la transformación. Se observa una desviación estándar apenas de $\pm 3.36^{\circ}\text{C}$ lo cual indica que la técnica de dilatometría mediante el método de líneas resulta ser efectivo para determinar transformación de ferrita a austenita. La transformación A_{C3} presenta el doble de desviación estándar $\pm 6.98^{\circ}\text{C}$ esto concuerda con resultados previos que indican que A_{C3} varía más que A_{C1} ⁸⁵.

La Figura 26 Muestra la gráfica de las derivadas del cambio de longitud con respecto a la temperatura en función de la temperatura, en la primera parte se observa que todas las muestras presentan una derivada casi constante hasta aproximadamente 700°C : esto es porque los materiales tienden a expandirse conforme se aumenta la temperatura de una manera prácticamente lineal.

Cuando empieza la transformación, la gráfica tiende a pasar a un valor negativo por el cambio de la pendiente, así que se traza una línea recta y cuando se observa el cruce con la derivada, ese será tomado como el valor, y una vez que se observe un nuevo cruce de la línea trazada ese será determinada como la temperatura de finalización en la transformación.

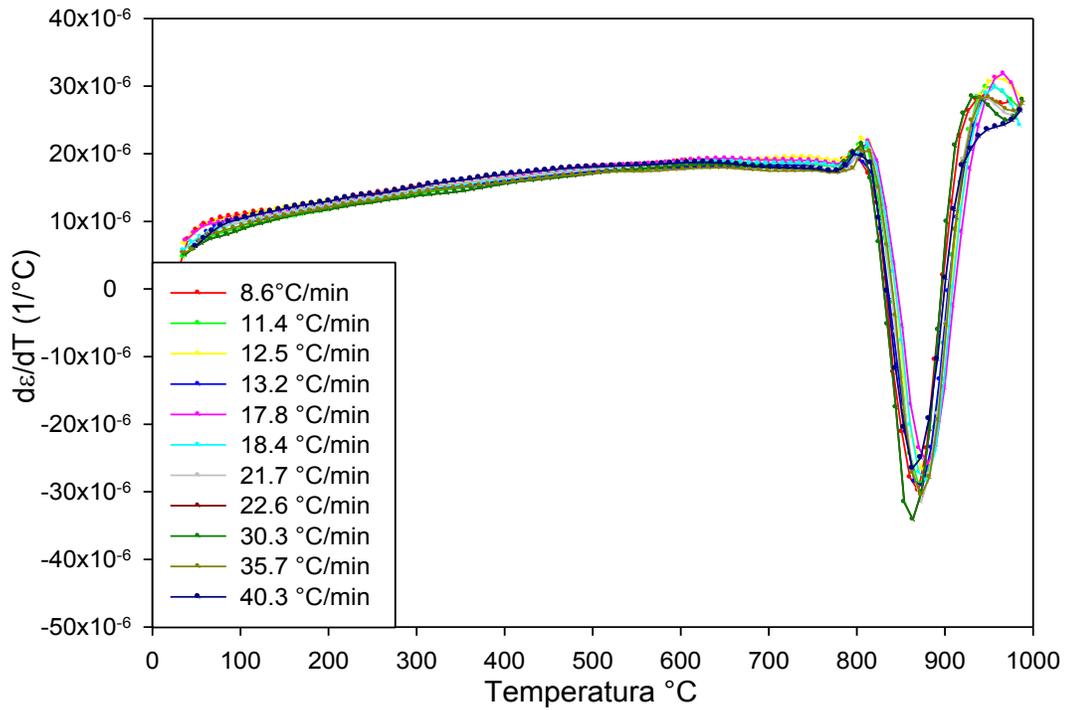


Figura 26: Gráfica de la derivada del cambio de longitud vs la temperatura

Se observa que la derivada es prácticamente igual para todos los experimentos, lo cual indica una buena reproducibilidad. Los resultados de las temperaturas de transformación A_{C1} y A_{C3} mediante el método de cambio de pendiente se encuentran en la TABLA 16.

TABLA 16: Resultados de las temperaturas de inicio y fin de la transformación a austenita

Experimento Vel. de calentamiento 20°C/min	A _{C1} (°C)	A _{C3} (°C)
1	812	934
2	816	946
3	821	956
4	818	954
5	824	964
6	822	956
7	821	938
8	814	930
9	816	936
10	820	939
11	818	946
\bar{X} SD	818.4 ± 3.64	945.2 ± 10.60

En la Figura 26 se observa en la primera parte una derivada prácticamente constante hasta que empieza la transformación, después tiende a cambiar de signo y luego vuelve a una derivada positiva. Cuando la gráfica de la derivada cambia de signo representa un máximo y, cuando lo vuelve a cruzar representa un mínimo, este método se muestra en la Figura 27.

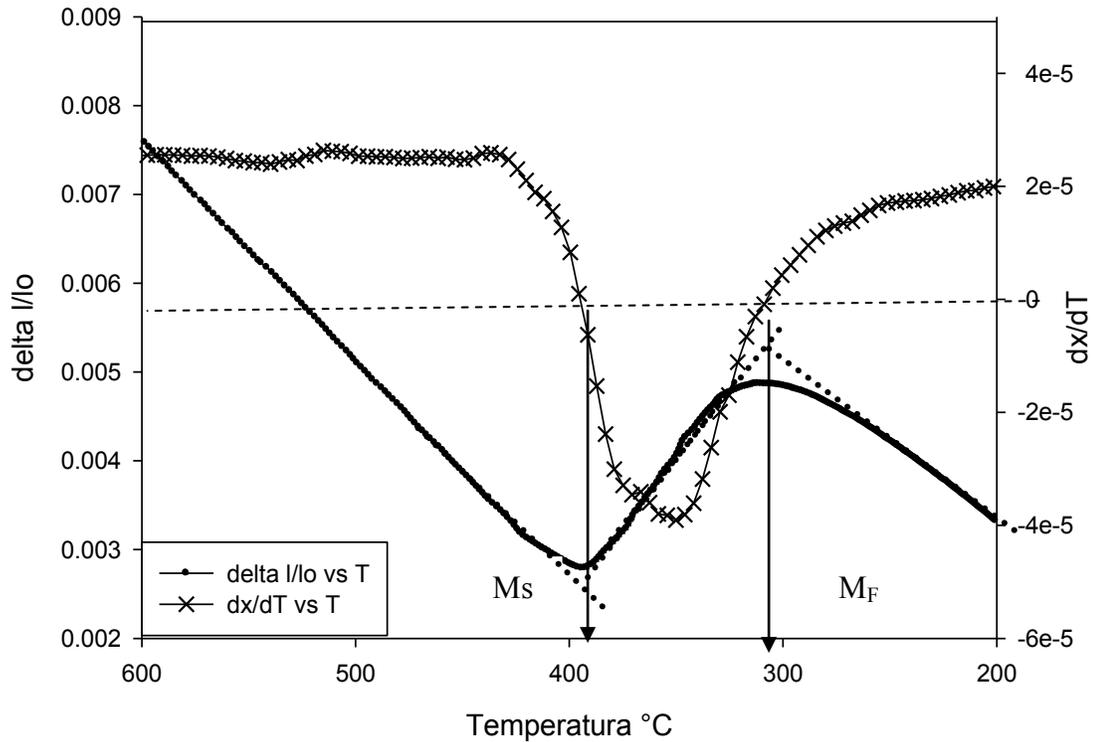


Figura 27: Gráfica en el enfriamiento a una velocidad de 18.4°C/min para el método propuesto llamado máximos y mínimos.

En la Figura 27 se observa el tercer método propuesto de máximos y mínimos, este consistió en obtener la derivada del cambio en la longitud respecto al tiempo y graficarlo en función de la temperatura. Cuando la gráfica de la derivada es igual a cero se considera a ese punto como la temperatura de inicio y fin de la transformación respectivamente. En la Figura 27 se exhiben ambos métodos. El eje de las ordenadas del lado izquierdo corresponde a los valores de la técnica de dilatometría, en esta figura se muestran también los puntos de la extrapolación trazados para determinar la transformación mediante el método de líneas, en este mismo eje del lado derecho muestra el valor de la derivada, y los puntos en medio de la gráfica representa el cero en la derivada, si se interpreta la temperatura a la cual la derivada es cero, ésta coincide con la unión de la extrapolación en el método de líneas.

Comparación con temperaturas teóricas de transformación A_{C1} y A_{C3}

Andrews⁵⁵ determinó una ecuación para calcular las temperaturas a la cuales se llevaría a cabo la transformación de ferrita a austenita. Se propone que dicha temperatura de transformación dependerá de la composición química y los elementos aleantes presentes en el acero. La Ecuación 5 muestra la temperatura de inicio de la fase austenita y la Ecuación 6 muestra la temperatura a la cual finaliza la transformación.

Ecuación 5 $A_{C1} (^{\circ}\text{C}) = 723 - 10.7 (\% \text{Mn}) - 16.9 (\% \text{Ni}) + 29.1 (\% \text{Si}) + 16.9 (\% \text{Cr}) + 290 (\% \text{As}) - 7.5 (\% \text{Mo})$

Ecuación 6 $A_{C3} (^{\circ}\text{C}) = 910 - 203 (\% \text{C}^{1/2}) - 15.2 (\% \text{Ni}) + 44.7 (\% \text{Si}) + 104 (\% \text{V}) + 31.5 (\% \text{Mo}) + 13.1 (\% \text{W})$

Los resultados de las temperaturas de transformación teóricas A_{C1} y A_{C3} para el calentamiento se encuentra en la TABLA 17.

TABLA 17: Temperaturas de transformación teóricas

	Temperatura de transformación ($^{\circ}\text{C}$)
A_{C1}	894.5
A_{C3}	922.1

Determinación del coeficiente de expansión térmica

Se denomina coeficiente de dilatación al cociente que mide el cambio relativo de longitud o volumen que se produce cuando un cuerpo sólido (o un fluido dentro de un recipiente) experimenta un cambio de temperatura, experimentando una dilatación térmica. De forma general, durante una transferencia de calor, la energía que está almacenada en los enlaces interatómicos entre 2 átomos cambia. Cuando esta energía almacenada aumenta, también lo hace la longitud de estos enlaces⁸⁶. Así, los sólidos normalmente se expanden al calentarse y se contraen al enfriarse; este comportamiento de respuesta ante la temperatura se expresa mediante el coeficiente de dilatación térmica (unidades $^{\circ}\text{C}^{-1}$). El coeficiente se determina mediante la Ecuación 2.

Los resultados de los experimentos se presentan en la Figura 28. Se observa que se presenta un cambio en la longitud del material al aumentar la temperatura. Esta expansión tiende a ser lineal hasta antes de la transformación y con una pendiente que corresponde al coeficiente de expansión térmica.

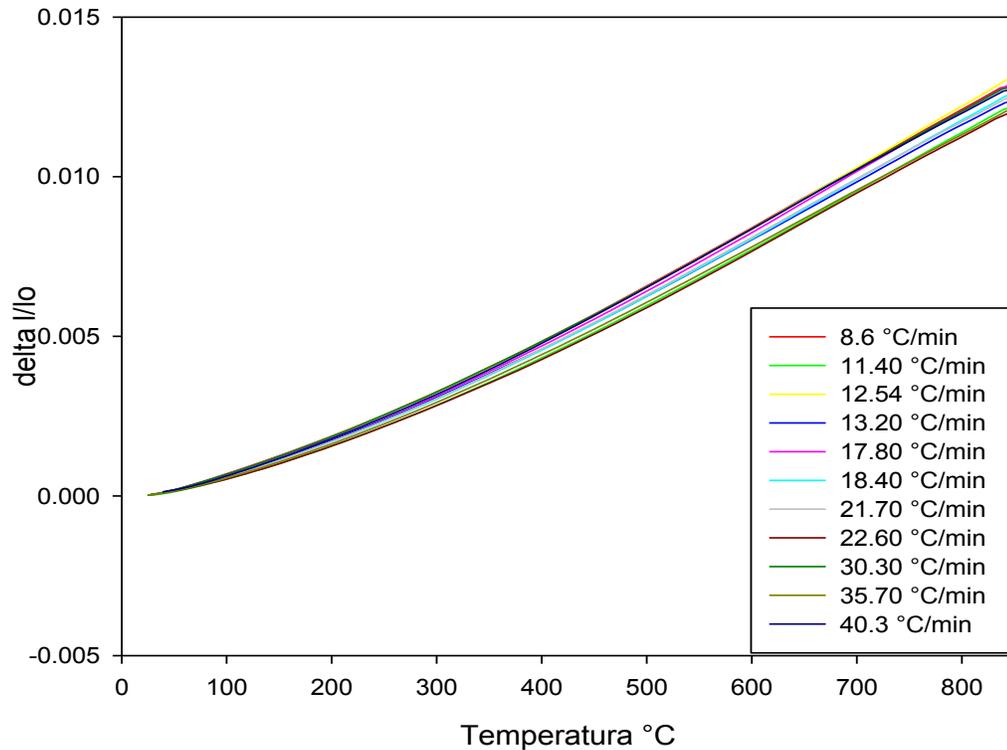


Figura 28: Gráfica en la cual se muestran los resultados de los experimentos de dilatación térmica durante el calentamiento hasta antes que ocurra la transformación.

Es importante mencionar nuevamente, que todos los experimentos de dilatación térmica fueron programados a una misma velocidad de calentamiento ($20^{\circ}\text{C}/\text{min}$) y a una temperatura final de 1100°C , a pesar de que cada gráfica tiene el nombre de la velocidad de enfriamiento, esto se realizó para usar una misma nomenclatura para cada tipo de experimento.

Se obtuvieron las pendientes para todos los experimentos a diferentes temperaturas obteniéndose para cada temperatura un valor medio y una desviación estándar, los resultados de la variación del coeficiente de expansión térmica en función de la temperatura se muestra en la Figura 29.

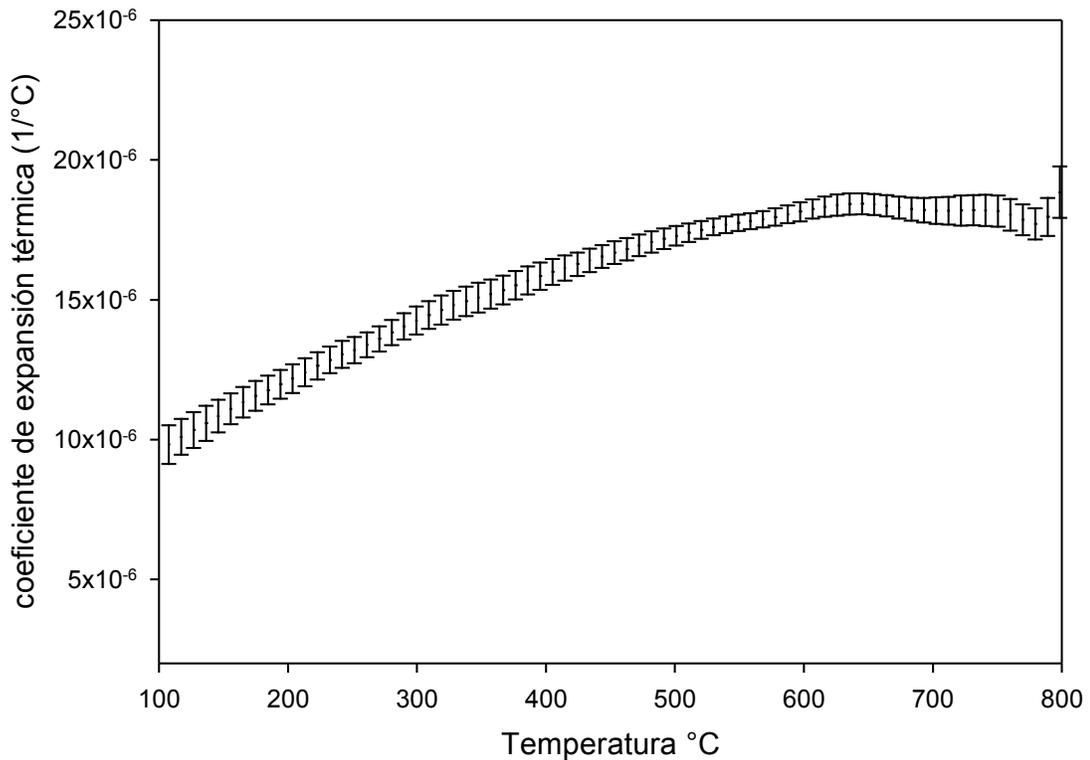


Figura 29: Variación del coeficiente de expansión térmica vs la temperatura además de la desviación estándar para cada medición

Los resultados muestran que el coeficiente tiene muy poca variación desde 10×10^{-6} ($1/^\circ\text{C}$) a temperaturas bajas, hasta un valor de aproximadamente 18×10^{-6} ($1/^\circ\text{C}$) hasta justo antes de la transformación a austenita. El valor teórico del coeficiente de expansión térmica para un acero estructural es de 12×10^{-6} ($1/^\circ\text{C}$) y este valor se maneja para todo el rango de temperatura, es decir, se considera como un coeficiente de expansión lineal⁸⁶. A pesar de que el valor reportado por la literatura es para un acero estructural, estudios demuestran que la adición de elementos aleantes no afecta significativamente el coeficiente de expansión en el acero⁷². Los resultados concuerdan con estudios realizados por diferentes investigadores sobre el cambio del coeficiente de expansión a diferentes temperaturas.^{73,74,75}

Enfriamiento en dilatometría

La velocidad de enfriamiento se obtuvo modificando el flujo de argón que entraba al horno. La Figura 30 muestra los resultados en la velocidad al variar el flujo de gas. Durante todo el experimento se utilizó una atmosfera de argón.

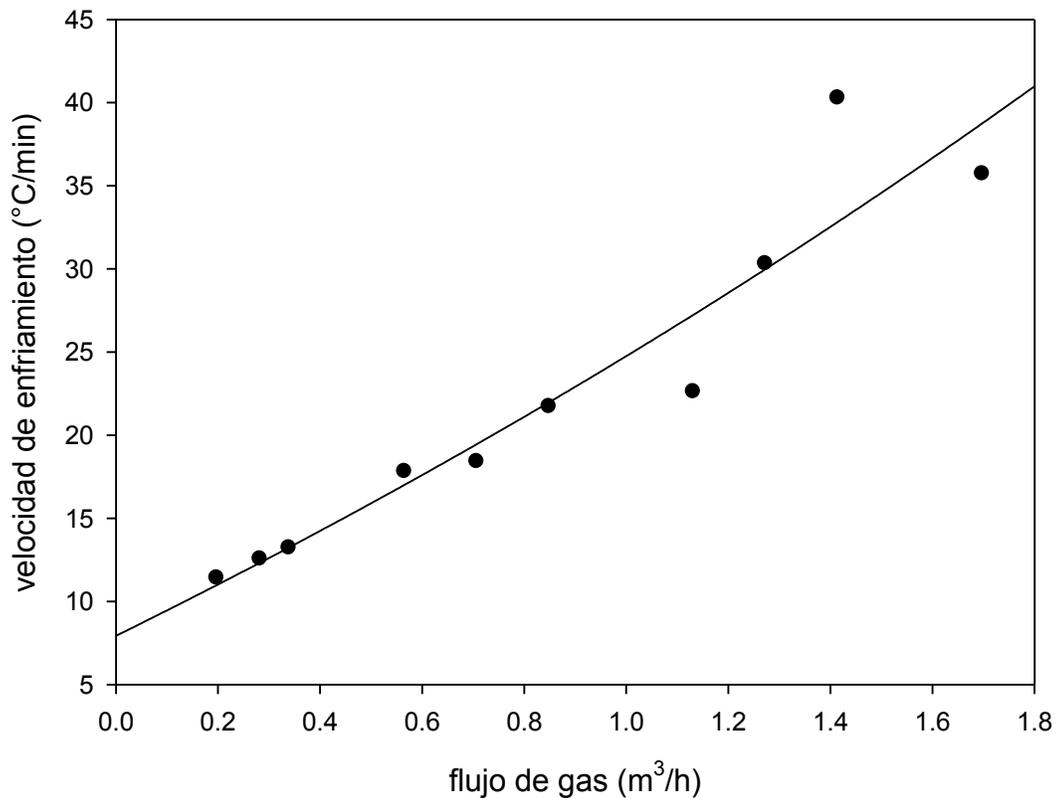


Figura 30: Variación de la velocidad de enfriamiento vs el flujo de gas inyectado al horno

Los resultados muestran que a mayor flujo de gas la muestra se enfriaría más rápido. Sin embargo, las temperaturas de transformación se midieron con respecto a la velocidad de enfriamiento y no con respecto al flujo de gas.

Curvas de enfriamiento alcanzadas en el equipo de dilatometría

Los resultados que reporta el equipo de dilatometría son la longitud de la muestra, la temperatura y el tiempo. En la Figura 31 se muestran las gráficas de enfriamiento continuo que se alcanzaron por medio del dilatómetro.

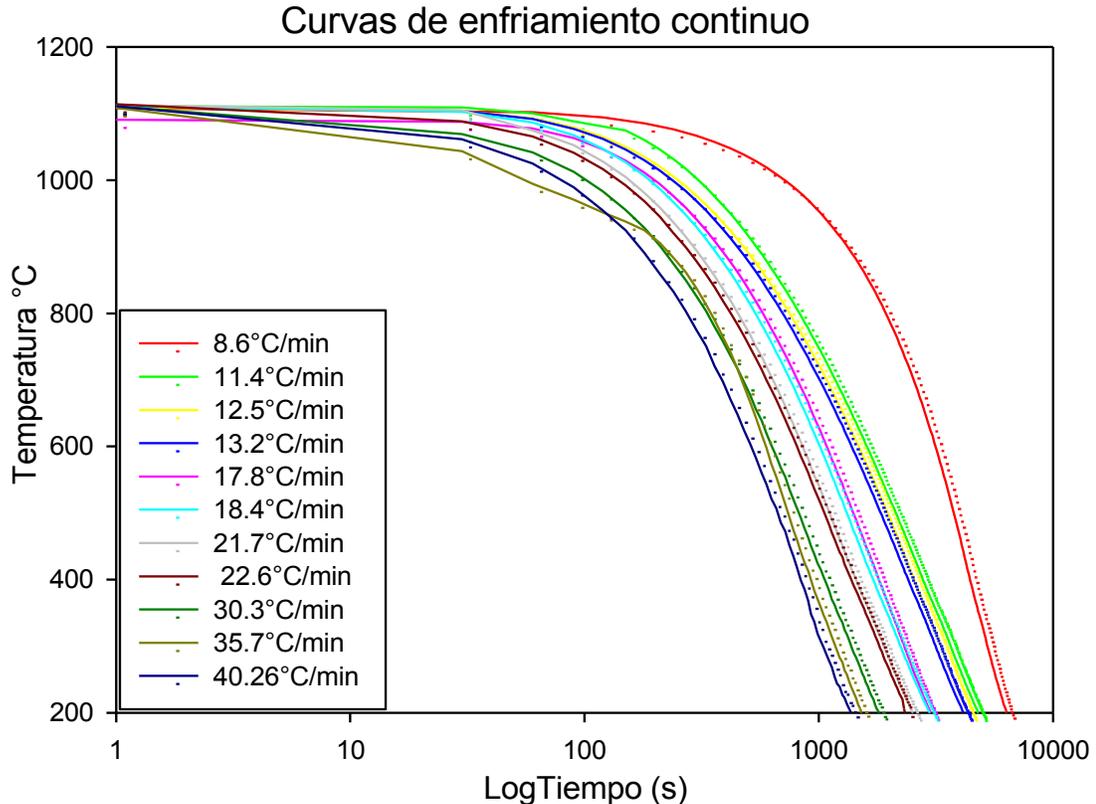


Figura 31: Curvas de enfriamiento continuo obtenidas en el dilatómetro

Los resultados muestran que algunas velocidades de enfriamiento son similares, incluso se traslapan, esto es porque se realizaron repeticiones de algunos experimentos y se consideraron pequeñas variaciones del mismo flujo.

En la Figura 32 se muestran los resultados de los experimentos de dilatometría para todas las velocidades de enfriamiento. Se muestran las 2 etapas del experimento, tanto para el calentamiento como para el enfriamiento, para fines de comparación, cuando se utilizaba una misma velocidad de calentamiento y diferentes velocidades de enfriamiento.

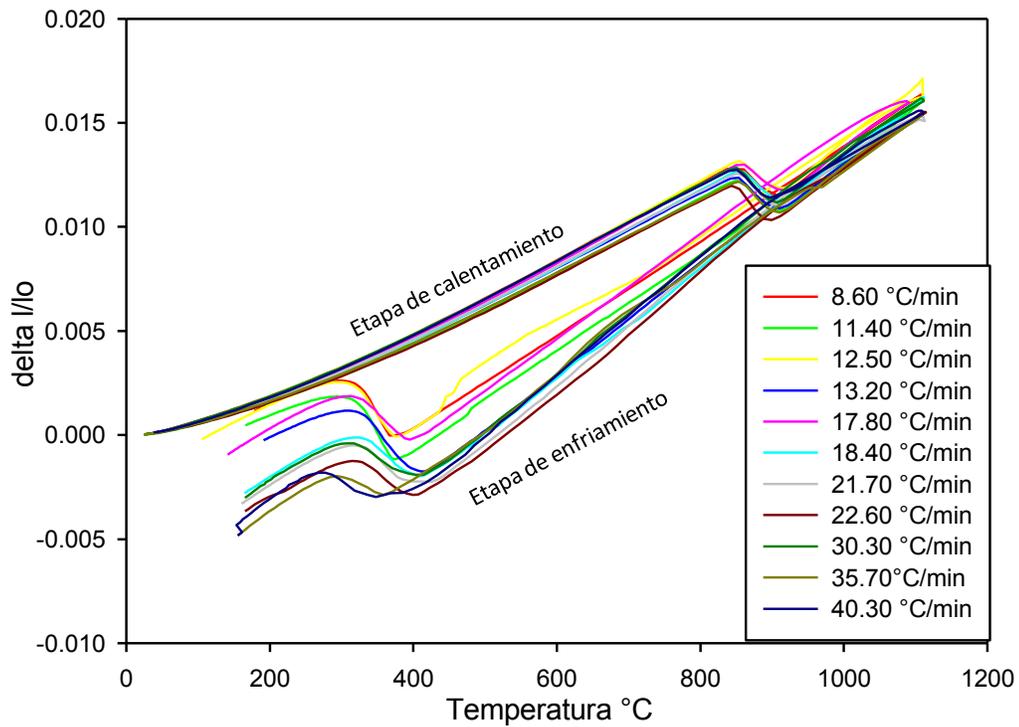


Figura 32: Cambio en $\Delta l/l_0$ vs la temperatura

Los resultados muestran varios temas a discutir. El primero es que resulta evidente que el material se comporta diferente en ambas fases del experimento, es decir, que durante el calentamiento se refleja una gran homogeneidad en cambio en el enfriamiento se nota que la temperatura de transformación es diferente para casi todas las velocidades utilizadas. Esto demuestra que la velocidad de enfriamiento afecta la temperatura de transformación. Las temperaturas de transformación se obtuvieron tanto por el método de líneas como por el método de cambio de pendiente. La Figura 32 también muestra la expansión final a causa de la transformación que se presenta conforme cambia la velocidad de enfriamiento.

Temperaturas de transformación M_S y M_F

Debido a que las temperaturas de transformación martensítica están muy cercanas entre sí, se dividió el experimento en 2 rangos de velocidades de enfriamiento, llamados velocidad baja y velocidad alta. La Figura 33 y la Figura 34 muestran los resultados de dilatometría en la región donde aparece la transformación martensítica.

Resultados método de líneas

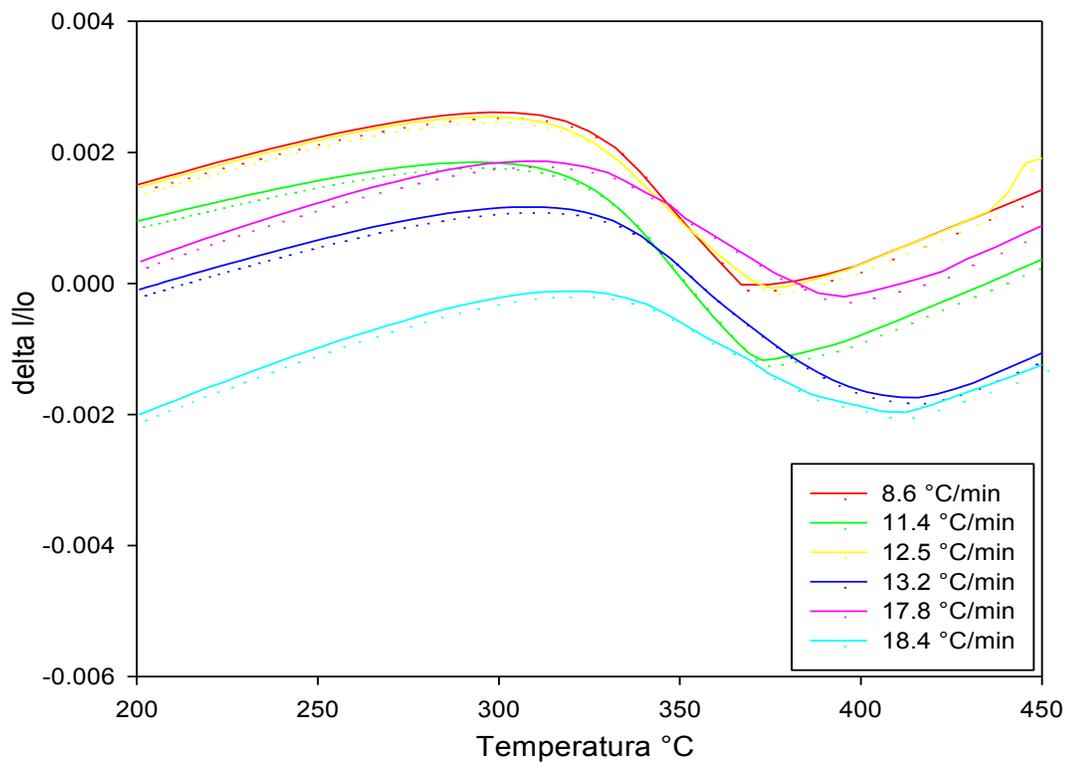


Figura 33: Cambio en la longitud del material vs la temperatura a una velocidad de enfriamiento baja

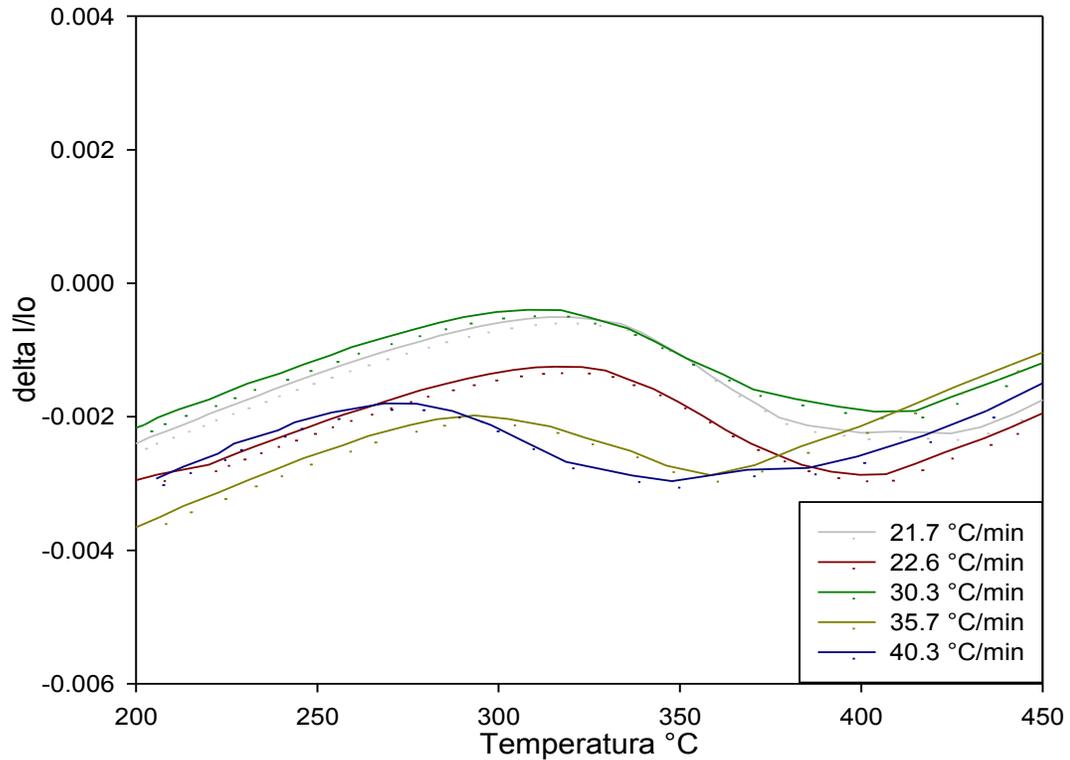


Figura 34: Cambio en la longitud del material vs la temperatura a una velocidad de enfriamiento alta

Las diferencias entre las gráficas son evidentes: nótese que las escalas en ambas gráficas son las mismas, a mayor velocidad de enfriamiento la deformación a causa de la transformación resulta ser más intensa. Esto se explica en base a que existe una mayor distorsión en la red atómica por el menor tiempo que tiene para reagruparse. Las gráficas en las Figura 33 y Figura 34 se analizaron por el método de líneas para determinar las temperaturas de transformación del inicio y finalización de la martensita, los resultados se encuentran en la TABLA 18.

TABLA 18: Temperaturas de transformación M_S y M_F mediante el método de líneas

Velocidad de enfriamiento (°C/min)	M_S (°C)	M_F (°C)
8.6	372	317
11.4	374	316
12.5	376	316
13.2	400	322
17.8	396	319
18.4	400	320
21.7	398	322
22.6	396	320
30.3	396	308
35.7	362	290
40.3	345	274

Los resultados muestran una variación tanto en el inicio como en la finalización de la transformación cuando cambia la velocidad de enfriamiento, lo cual confirma lo propuesto por Payares⁸⁷ que menciona que dicha velocidad de enfriamiento afecta la temperatura de transformación, en un grado que es difícil de medir, y que no es tan evidente como el efecto de la cantidad y concentración de elementos aleantes o el tamaño de grano austenítico previo⁸⁸. Parte de la dificultad para medir la variación en la temperatura durante las pruebas es la sensibilidad del equipo y la manera en que se determina las temperaturas, es por eso que en este trabajo se estudia la transformación por dos métodos ya antes mencionados.

En la Figura 35 muestran las temperaturas de inicio y finalización de la transformación martensítica (M_S - M_F) cuando las muestras son sometidas a diferentes velocidades de enfriamiento, esto con la finalidad de observar la diferencia que existe entre las temperaturas de transformación.

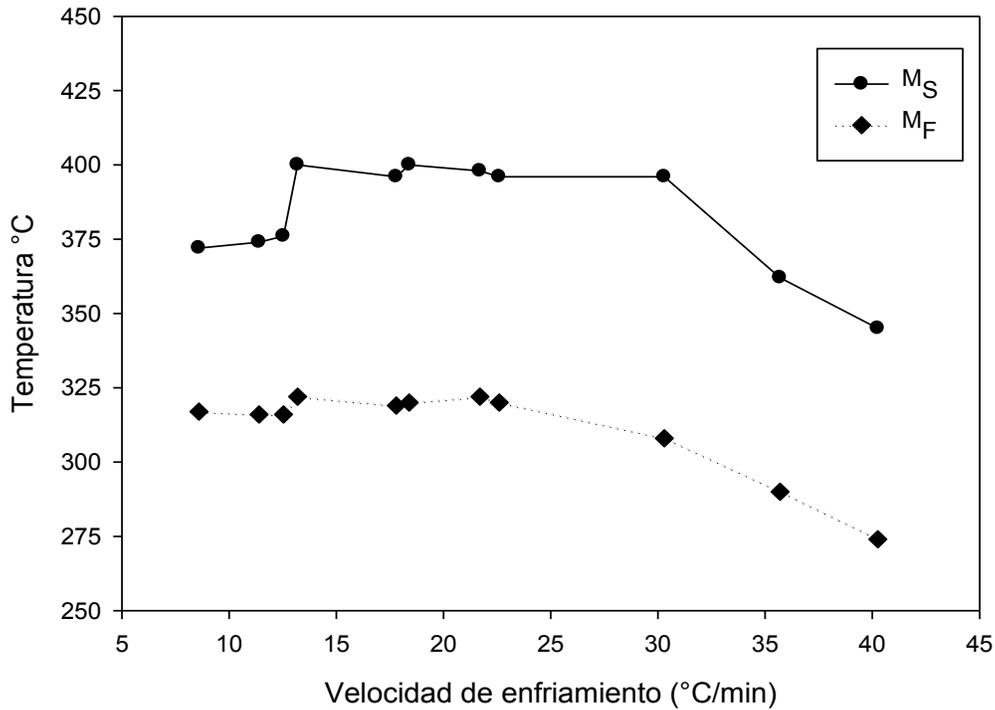


Figura 35: Efecto de la velocidad de enfriamiento sobre las temperaturas de transformación M_S y M_F determinado por el método de líneas.

Como puede observarse, la temperatura M_S empieza a 375°C aproximadamente a velocidades bajas de enfriamiento y conforme aumentan dichas velocidades, la temperatura de transformación aumenta hasta cerca de 400°C y se mantiene a esta temperatura en un pequeño rango de velocidad ($15 - 30^\circ\text{C}/\text{min}$). Posteriormente, a velocidades altas se observa que la temperatura de transformación baja una vez más hasta valores cercanos a 350°C . En esta gráfica también se observa que la diferencia entre el inicio y finalización de la transformación ($M_S - M_F$) varía según la temperatura M_S debido a que los resultados muestran que la temperatura M_F se mantiene casi constante a velocidades bajas. Sin embargo, a velocidades por encima de $30^\circ\text{C}/\text{min}$ ésta tiende a disminuir. Se observa cierta dependencia de M_F hacia M_S , ya que si la temperatura de inicio aumenta, M_F también aumenta en menor proporción y cuando M_S disminuye, M_F también lo hace. Para poder observar este efecto se realizó la gráfica en la Figura 36 en la cual se grafica la diferencia que existe entre M_F y M_S en función de la temperatura.

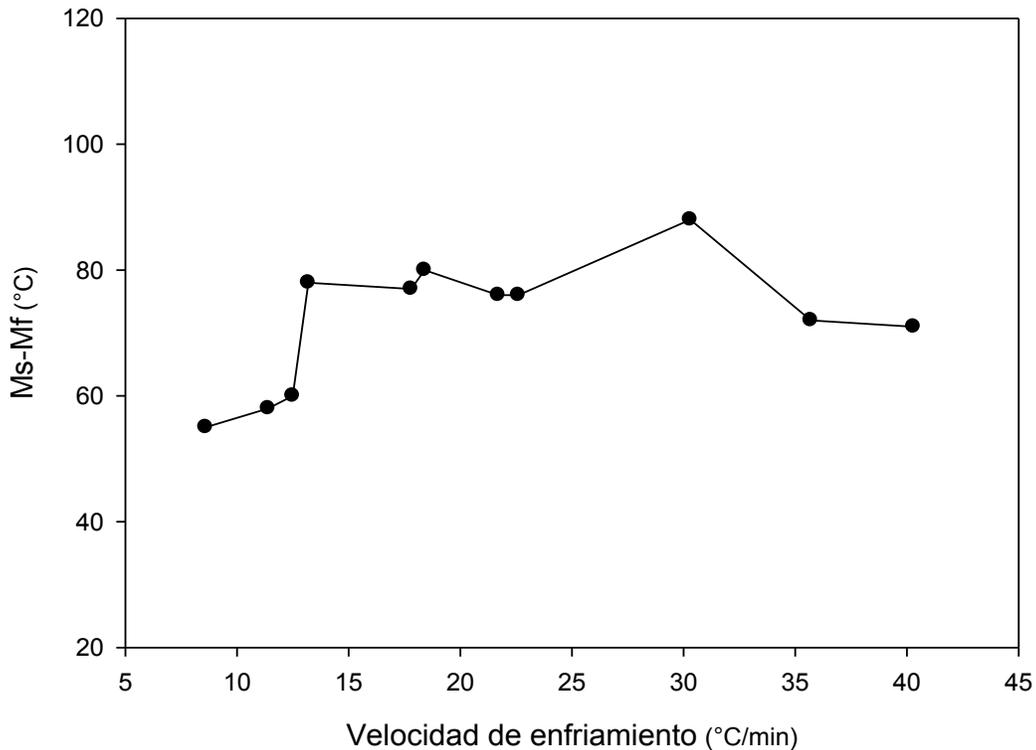


Figura 36: Diferencia entre la temperatura de inicio y la finalización de la transformación martensítica por el método de líneas

Los resultados muestran que a mayores velocidades de enfriamiento la diferencia entre M_S y M_F tiende a aumentar. Mediante este método, la diferencia resultó ser de aproximadamente de 80°C . Dicha diferencia resulta importante debido a que en este intervalo ocurre la transformación. La literatura menciona que la transformación martensítica en aceros ocurre normalmente atómicamente⁷⁶ es decir, que la fracción transformada dependerá solo del subenfriamiento debajo de la temperatura de inicio de la martensita (M_S). El grado de transformación no parece depender del tiempo, lo cual se expresa en la Ecuación 7 de Koistenen y Marburger⁷⁶, la cual describe el progreso de la transformación debajo de la temperatura M_S .

Ecuación 7

$$1 - V_{\alpha'} = \exp[\beta(M_S - T_q)]$$

$$\beta \cong -0.011$$

Donde $V_{\alpha'}$ es la fracción de martensita y T_q es la temperatura a la cual la muestra es enfriada debajo de M_s . Esta característica atérmica es una consecuencia de la rápida nucleación y crecimiento de la martensita, a tal rapidez que el tiempo puede ser despreciado. La velocidad de crecimiento de la martensita puede ser tan alta como la velocidad de propagación de una onda elástica en el acero (alrededor 1100ms^{-1}). Así que la fracción transformada dependerá solo del número de sitios de nucleación de la martensita.

De la Ecuación 7 se desprende que no es posible alcanzar el 100% de martensita durante la transformación es decir, puede mantenerse algo de austenita retenida sin transformar cuando T_q alcanza la temperatura ambiente. Para fines prácticos es frecuente definir el punto donde el 95% de la transformación se ha alcanzado como una transformación martensítica completa.

Resultados método de cambio de pendiente

La Figura 37 y la Figura 38 muestran cómo la longitud del material va cambiando conforme disminuye la temperatura a temperaturas entre 450 y 700 °C. Esta derivada no cambia porque la aleación se encuentra en la zona donde la longitud depende casi linealmente de la temperatura a la cual se encuentra el material, pero a temperaturas cercanas a los 400°C se observa un cambio en la derivada, incluyendo un cambio de signo: es decir existe un cambio de pendiente drástico debido a la transformación martensítica.

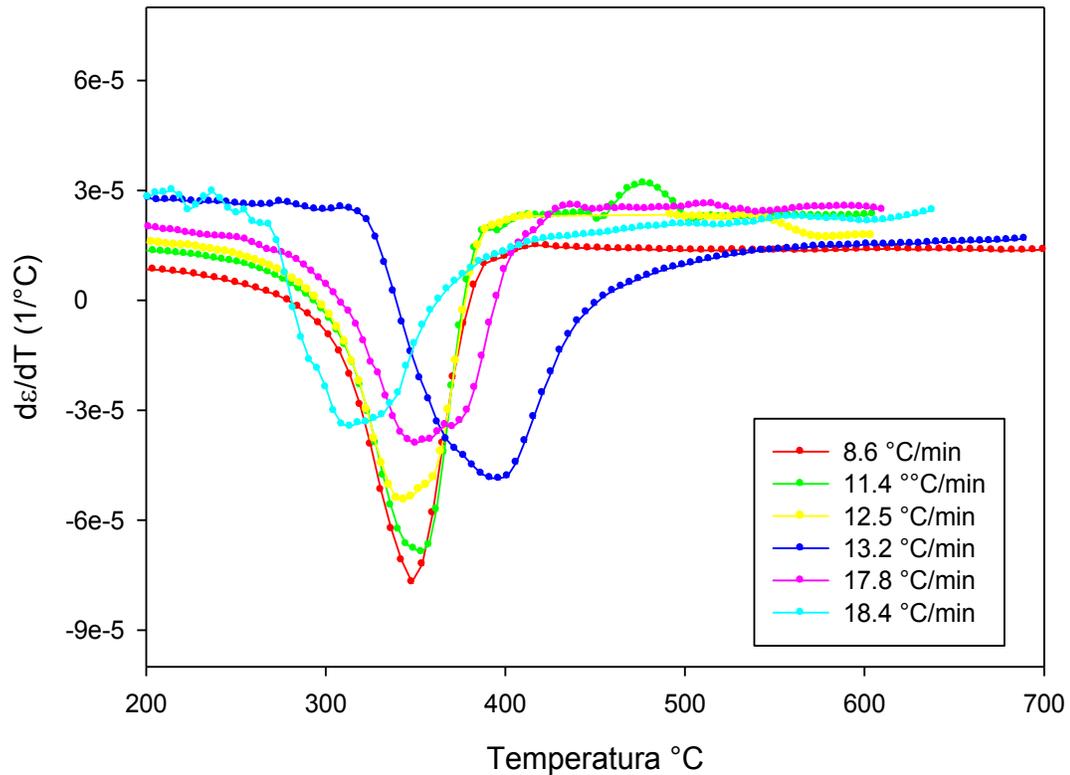


Figura 37: Derivada del cambio en la longitud del material con respecto a la temperatura vs la temperatura a bajas velocidades de enfriamiento

A temperaturas bajas se observa claramente el cambio de pendiente. En esta gráfica se observa que la transformación ocurre a distintas temperaturas para las diferentes velocidades de enfriamiento y que cada velocidad de enfriamiento exhibe un diferente mínimo alcanzado, es decir, el material se deforma a diferente magnitud para cada experimento cuando la transformación ocurre.

La Figura 38 muestra las velocidades de enfriamiento altas. Se observan diferencias entre ambos tipos de velocidades: mientras que a velocidades bajas se observa un mayor número de puntos, éstos exhiben una tendencia entre ellos, mientras que a velocidades altas se observa un menor número de puntos y existe una alta variación entre ellos. Esto se justifica en base a que el programa que registra los datos se programa como datos por unidad de tiempo. Al tener velocidades altas de enfriamiento, tendremos un menor número de puntos

registrados. La variación entre los puntos se debe a que a mayor velocidad de enfriamiento, la muestra cambiará drásticamente sus dimensiones.

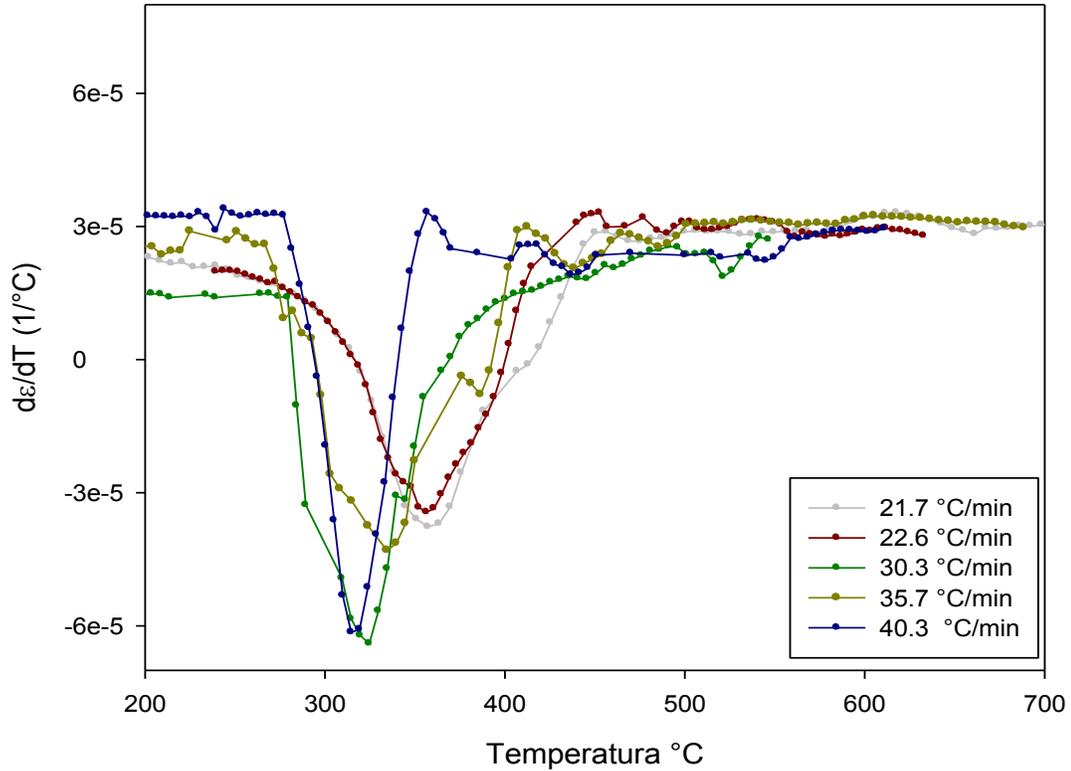


Figura 38: Derivada del cambio en la longitud del material con respecto a la temperatura vs la temperatura para velocidades de enfriamiento altas

El método para obtener las temperaturas de enfriamiento se encuentra en la Figura 24. A velocidades altas de enfriamiento y debido a que existe variación en los resultados, resulta difícil medir dichas temperaturas, pero por el método propuesto los resultados se encuentran en la TABLA 19.

TABLA 19: Resultados de las temperaturas M_S y M_F por el método de cambio de pendiente

Velocidad de enfriamiento (°C/min)	M_S (°C)	M_F (°C)
8.6	386	304
11.4	382	302
12.5	384	302
13.2	448	324
17.8	408	298
18.4	372	268
21.7	420	306
22.6	412	290
30.3	370	280
35.7	406	286
40.3	382	260

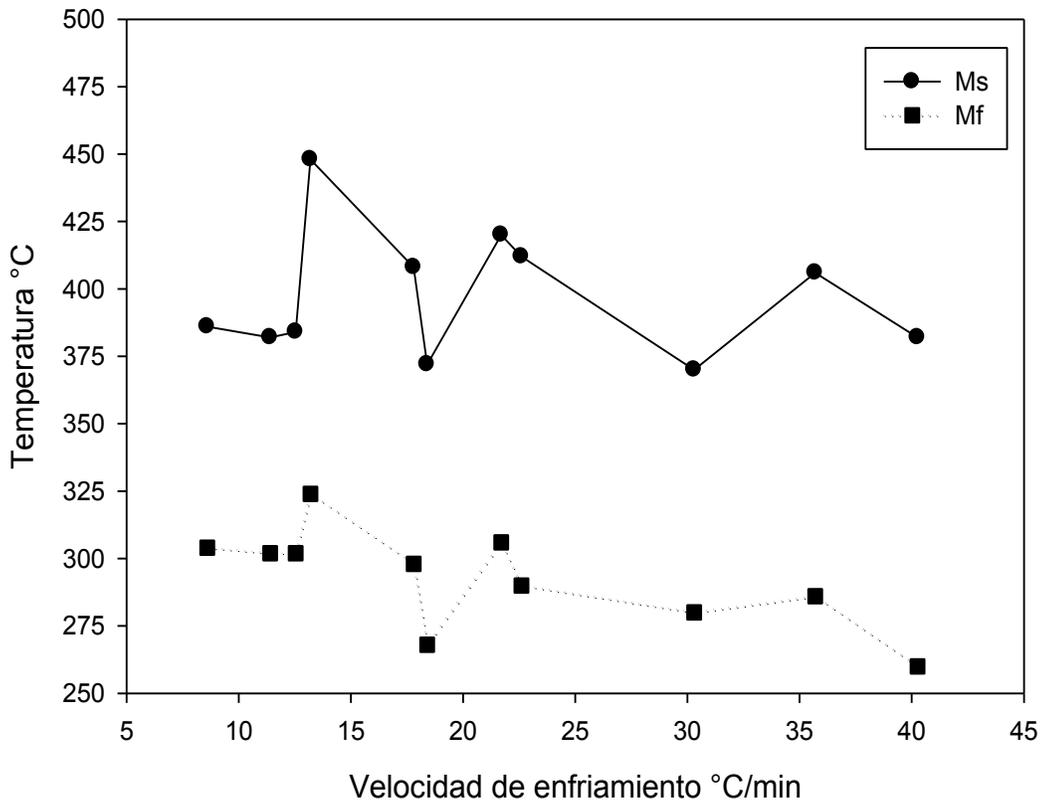


Figura 39: Variación de la temperatura de transformación por el método de cambio de pendiente

En la Figura 39 se muestran los resultados por el método de cambio de pendiente. En este caso es posible observar la misma tendencia en los resultados. La dispersión en estos se debe puede atribuir a la naturaleza de la técnica de análisis.

El método de cambio de pendiente resultó ser efectivo para determinar las temperaturas de transformación. Existen diferencias entre ambos métodos: la primera es la diferencia entre las temperaturas de transformación y además entre M_S y M_F es mayor por el método de cambio de pendiente.

Se aplicó la Ecuación 8 de Andrews para determinar la temperatura M_S teórica, en el caso de M_F no existe ecuación para poder determinarla. El valor de M_S de acuerdo a a ecuación de Andrews es de 333.6°C.

Ecuación 8 $M_s (^{\circ}C) = 539 - 423 (\%C) - 30.4 (\%Mn) - 17.7 (\%Ni) - 12.1 (\%Cr) - 7.5 (\%Mo)$

Porcentaje de contracción en el material debido a la transformación

Los resultados en la Figura 32 muestran que al comienzo del experimento el $\Delta l/l_0$ es cero a temperatura ambiente. Después del tratamiento térmico y cuando la muestra está una vez más a temperatura ambiente $\Delta l/l_0$ es menor a cero. Esto es debido a que ocurrió una transformación de fase que se ve reflejado en un cambio a nivel macroscópico en las dimensiones del material. Los datos se obtuvieron en el enfriamiento hasta 200°C aproximadamente y para conocer la disminución en el material debido a la transformación final del material se realizó una extrapolación calculando mediante regresión lineal la contracción a temperatura ambiente. Los resultados se presentan en la Figura 40.

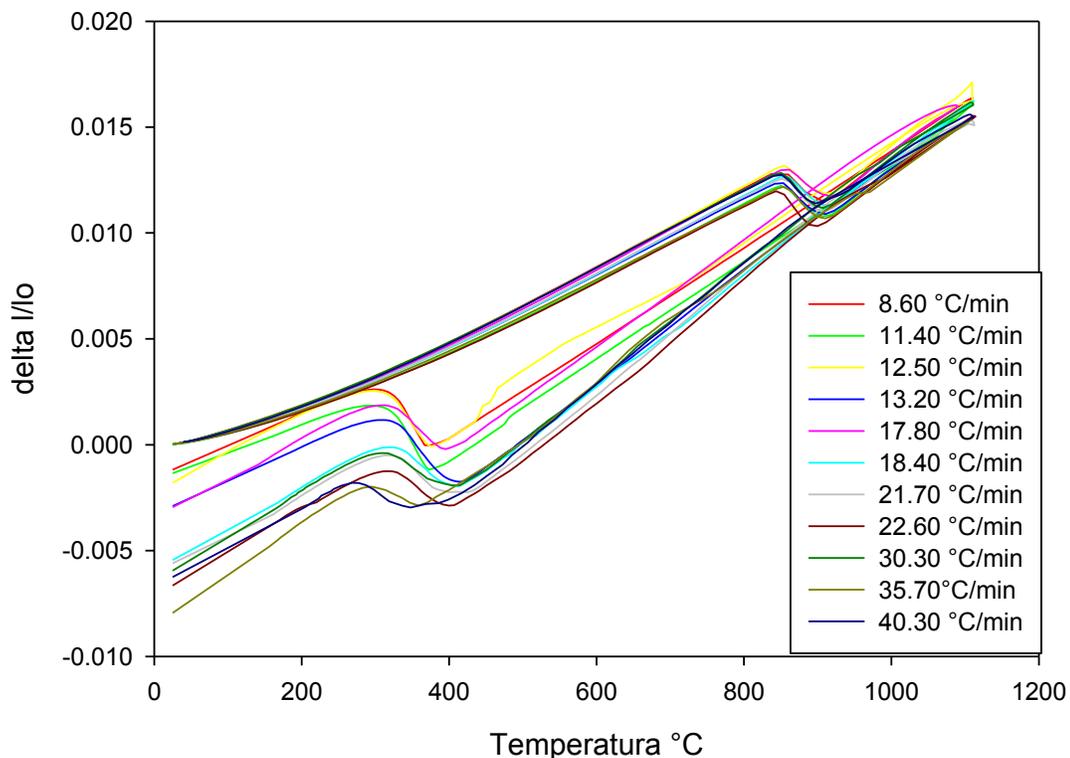


Figura 40: Cambio en la longitud del material vs la temperatura con valores extrapolados durante el enfriamiento hasta temperatura ambiente.

De la Figura 40 se obtuvieron los valores de $\Delta l/l_0$ a temperatura ambiente después de que se enfrió la muestra y la transformación se completó para cada velocidad de enfriamiento. Los resultados se graficaron de acuerdo a la Figura 41.

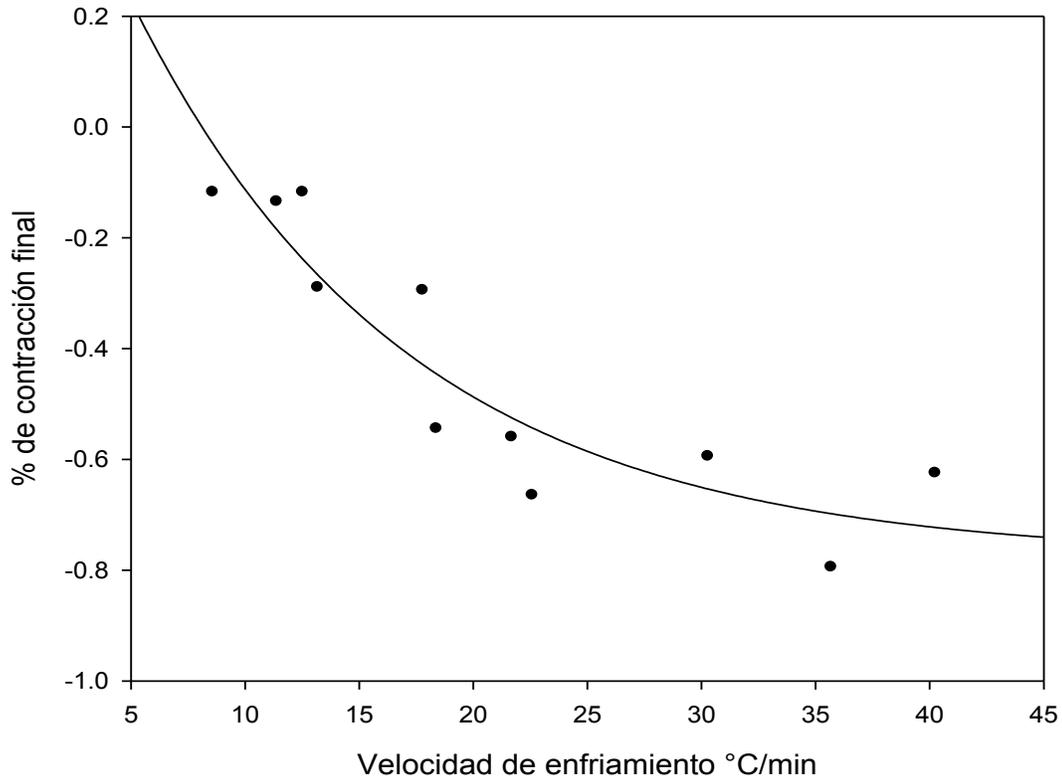


Figura 41: Porcentaje de la deformación debido a la transformación vs la velocidad de enfriamiento

La Figura 41 muestra que a mayor velocidad de enfriamiento existe una mayor contracción debido a la transformación. A bajas velocidades se observa que la gráfica tiende a cero y esto se explica porque teóricamente a muy bajas velocidades la transformación a martensita no se llevaría a cabo y el $\Delta l/l_0$ inicial sería igual al final. Conforme se aumenta la velocidad de enfriamiento se observa una mayor contracción en la muestra hasta alcanzar una velocidad que al parecer el porcentaje de contracción en el material ya no depende de la velocidad de enfriamiento.

Esto se justifica con lo mencionado en los antecedentes⁷⁶ donde la deformación en el material es asociado al cambio en la estructura cristalina y también a la cantidad de dislocaciones en el material. Todos los experimentos muestran una

estructura martensítica, por lo tanto la variación en la contracción no es causada por el cambio en la estructura, pero sí por la cantidad de dislocaciones en el material: a mayor velocidad de enfriamiento mayor número de dislocaciones y mayor deformación a nivel macroscópico.

Microdureza

Este estudio se realizó para conocer la variación de la dureza del material cuando es enfriado a diferentes velocidades. Las muestras que se obtuvieron por dilatometría se cortaron y se montaron en baquelita para determinar su dureza. Se utilizó una carga de 500gf por un tiempo de 15 segundos y se realizaron 10 indentaciones por muestra eliminando la más alta y la más baja. Los resultados se dividieron en dos rangos de velocidad de enfriamiento. Los resultados se reportan en la TABLA 20 para velocidades bajas y en la TABLA 21 para altas, además en la Figura 42 se encuentra graficada la variación de la dureza en función de la velocidad de enfriamiento, incluyendo la desviación estándar.

TABLA 20: Resultados de microdureza (HV) cuando se aplica una velocidad de enfriamiento baja.

Velocidad de enfriamiento °C/min	Material de referencia	11.40	13.20	18.40
Repetición 1	257.29	359.64	363.21	393.78
Repetición 2	253.06	366.83	363.2	397.87
Repetición 3	257.29	359.64	389.75	393.78
Repetición 4	275.35	378.03	374.24	406.23
Repetición 5	259.46	370.51	363.21	381.88
Repetición 6	248.93	366.83	363.21	378.03
Repetición 7	257.3	359.64	370.51	374.24
Repetición 8	244.9	374.24	363.21	363.21
media	256.70	366.92	368.82	386.13
SD	9.02	7.06	9.47	14.19

TABLA 21: Resultados de microdureza (HV) cuando se aplica una velocidad de enfriamiento alta.

Velocidad de enfriamiento °C/min	21.70	22.6	30.30	35.70	40.30
Repetición 1	402.02	397.87	406.25	402.03	423.81
Repetición 2	389.75	389.75	406.25	381.88	393.78
Repetición 3	374.24	397.87	385.79	393.78	414.90
Repetición 4	406.24	410.53	402.23	393.78	381.88
Repetición 5	385.78	381.88	393.78	381.88	402.03
Repetición 6	406.24	402.02	402.03	406.25	393.78
Repetición 7	366.83	393.78	393.78	397.87	370.51
Repetición 8	389.75	381.88	375.04	393.78	385.78
media	390.11	394.45	395.64	393.91	395.81
SD	14.52	9.84	10.94	8.65	16.32

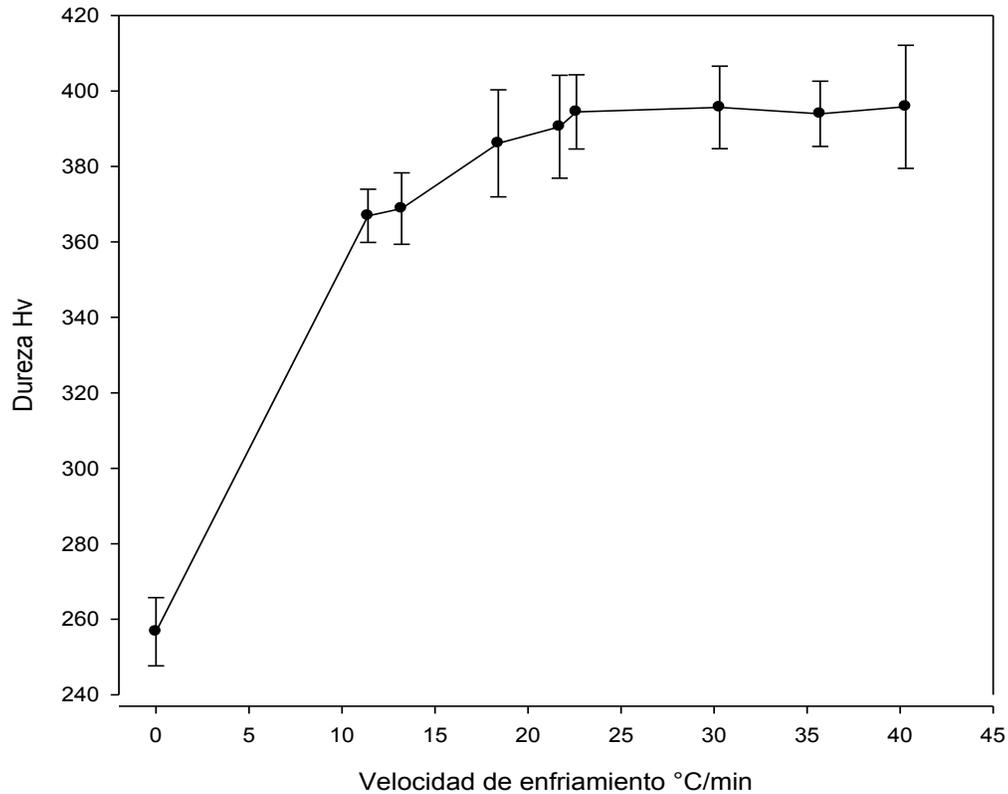


Figura 42: Variación de la dureza vs la velocidad de enfriamiento incluyendo la desviación estándar

Los resultados indican que la dureza en el material de referencia es relativamente baja, aproximadamente 260 HV (25HRC). Existe una diferencia notable entre el material en esta condición de revenido y después del primer tratamiento que fue de un enfriamiento de 11.4°C/min: después de haber sido austenitizado a 1100°C por 5 min, la diferencia es de 111 HV, posteriormente existe muy poca diferencia en la dureza de la velocidad de enfriamiento más baja y la velocidad de enfriamiento más alta, que fue de 40.3°C/min. Esta diferencia es de apenas 29 HV, pero se observa que la dureza aumenta conforme aumenta la velocidad de enfriamiento.

DTA

Los resultados de las pruebas de DTA se analizaron para comprobar la eficiencia de las técnicas realizadas en la determinación de las temperaturas de transformación. Los resultados que arroja el DTA son la diferencia de temperaturas que existe entre la muestra y una referencia al variar la temperatura o el tiempo. En la Figura 43 se encuentra la diferencia de temperatura entre la muestra y la referencia cuando se enfría desde 1100°C en el eje de las ordenadas de lado izquierdo y en el eje de las ordenadas del lado derecho se muestra graficado la derivada de la temperatura con respecto al tiempo.

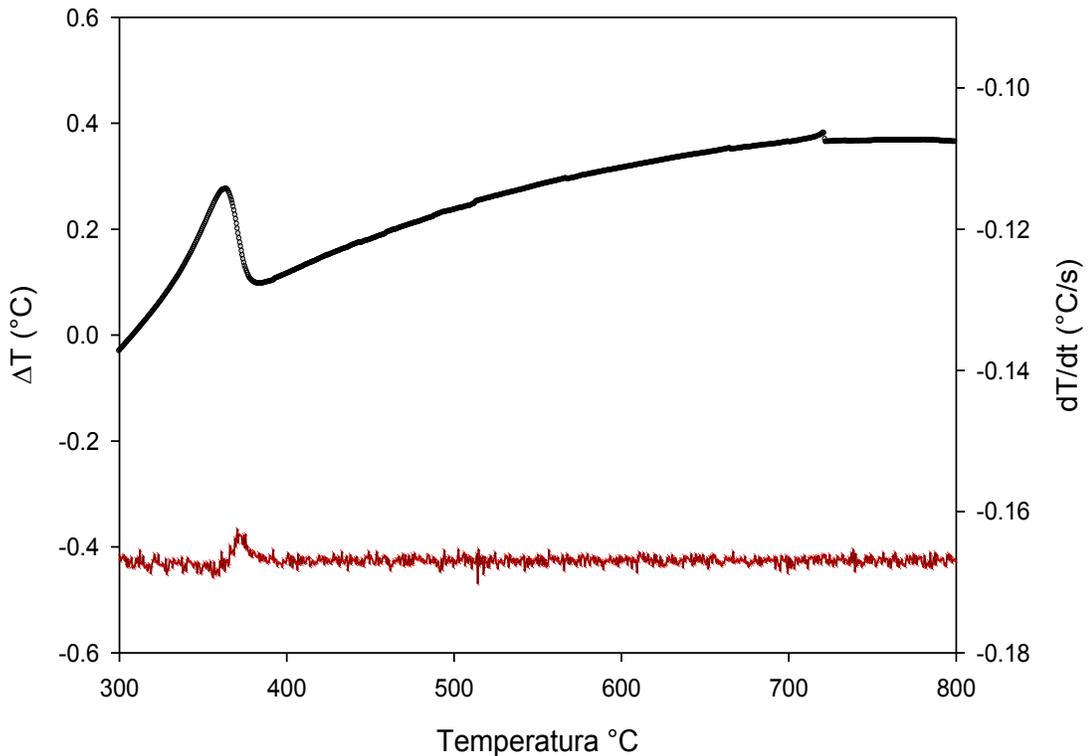


Figura 43: Resultados de la prueba de DTA realizada al material de referencia

Los resultados muestran que existe una diferencia entre la muestra y la referencia debajo de los 400°C en donde la muestra empieza a calentarse debido a la transformación martensítica. El inicio se representa cuando esta diferencia de temperatura se observa en la gráfica.

Considerando los resultados de la derivada de la temperatura con respecto al tiempo (velocidad de enfriamiento) vs la temperatura, se observa que la temperatura es controlada por el horno ya que la velocidad de enfriamiento programada fue de 10°C/min. En la gráfica se observa la derivada con un valor constante de aproximadamente 0.167°C/s (10.2°C/min) desde altas temperaturas hasta antes de la transformación. Este valor se ve afectado por dicha transformación por la cantidad de energía desprendida provocando que la velocidad de enfriamiento sea más lenta conforme avanza, posteriormente el horno se encarga de volver a hacer constante este valor, las 2 técnicas

muestran el mismo resultado de la temperatura de inicio de la transformación que fue de 385°C. Con respecto a la finalización de la transformación, ésta no se logra visualizar debido a que el horno interviene para mantener la temperatura constante y no se alcanza a observar cuando la gráfica vuelve a tener la misma pendiente que tenía antes de la transformación.

Esta técnica resulta ser efectiva, pero solo para velocidades de enfriamiento lentas como en el caso del experimento anterior, ya que cuando se utilizan temperaturas mayores de enfriamiento, el horno ya no puede mantener dicha temperatura y se pierde control sobre los parámetros que involucran esta técnica.

DSC

Esta prueba se realizó con el fin de observar los cambios energéticos que presenta el material cuando es sometido a un proceso de revenido. Ya que no es posible monitorear las temperaturas de transformación debido a que el equipo de DSC disponible al momento de los estudios tiene limitada su temperatura máxima de operación a 600°C. Los resultados para la prueba de DSC se presentan en la Figura 44 para dos muestras diferentes. La primera, es el material de referencia y la segunda después de haber sido templada al aire.

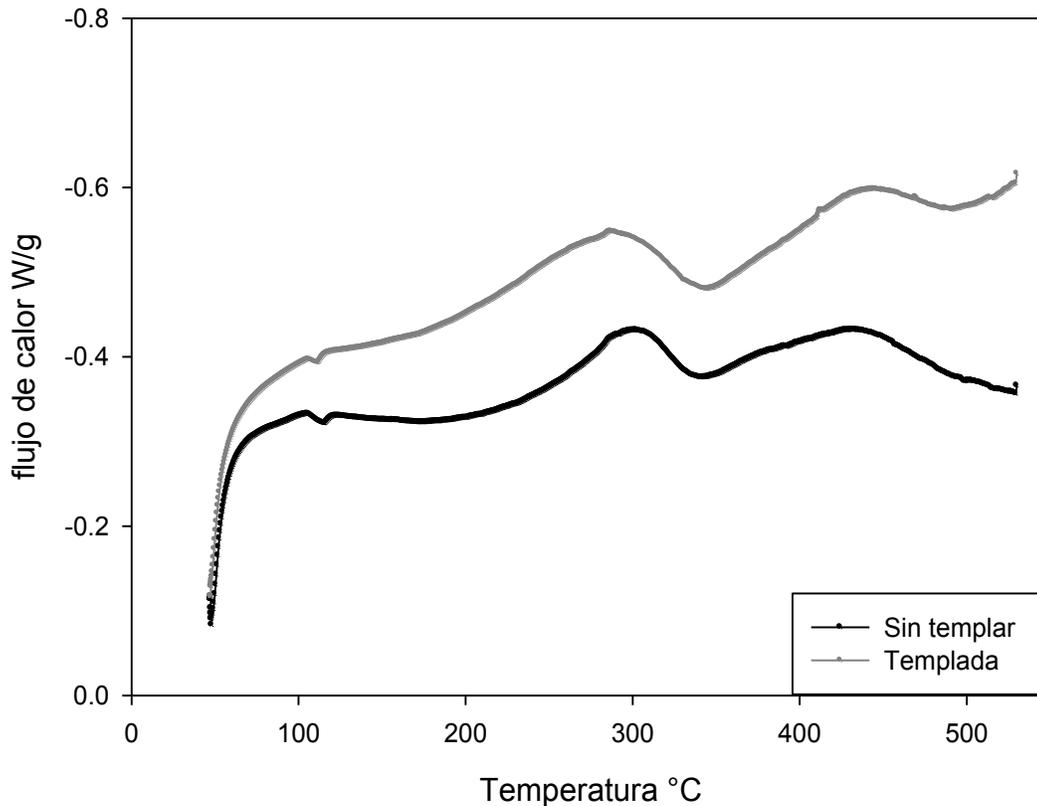


Figura 44: Resultados de DSC para el material antes y después de ser templada.

El proceso de revenido de martensita ha sido sujeto a numerosas investigaciones para aceros de baja aleación. Estudios previos indican que diferentes cambios energéticos tienen lugar durante el revenido y estos pueden ser agrupados en 3 etapas⁸⁹. La primera etapa tiene lugar a una temperatura alrededor de 100°C, la segunda esta cercana a los 280°C y la tercera en una región comprendida entre 280 y 530 °C⁹⁰.

Para el material de estudio se presentaron las 3 etapas, éstas en los rangos de temperaturas que indican los estudios previos para las 2 condiciones del material. La muestra templada presentó mayor liberación de energía en las etapas que se presentan a 107, 290 y 430°C. Estos cambios de energía están asociados con el inicio de la conversión de carburo de transición en cementita

así como la descomposición de austenita retenida que podría presentar el material⁹¹.

Enfriamiento Continuo

Esta prueba se realizó con el fin de obtener las temperaturas de transformación para velocidades de enfriamiento superiores a las obtenidas dentro del dilatómetro. Los resultados que se obtuvieron de este experimento fueron la temperatura en el material y el tiempo, en base a que toda transformación de fase involucra un desprendimiento o absorción de energía, en este experimento se trató de observar el efecto de la transformación martensítica sobre la curva de enfriamiento continuo, debido a que es altamente exotérmica⁹².

Ciclo térmico

El experimento consistió en calentar la muestra a una velocidad de 10°C/min desde temperatura ambiente hasta 1100°C. La temperatura se registró mediante un sistema de adquisición de datos cada décima de segundo. La transformación de ferrita a austenita no es tan exotérmica como la de austenita a martensita, por lo tanto no pudo ser posible determinar las temperaturas A_{C1} y A_{C3} usando solamente el monitoreo de temperatura en este método. Después de estabilizar la muestra a 1100°C se enfrió en aire forzado lográndose enfriar la muestra de 1100°C a temperatura ambiente en aproximadamente 100 segundos. La gráfica de enfriamiento continuo se encuentra en Figura 45.

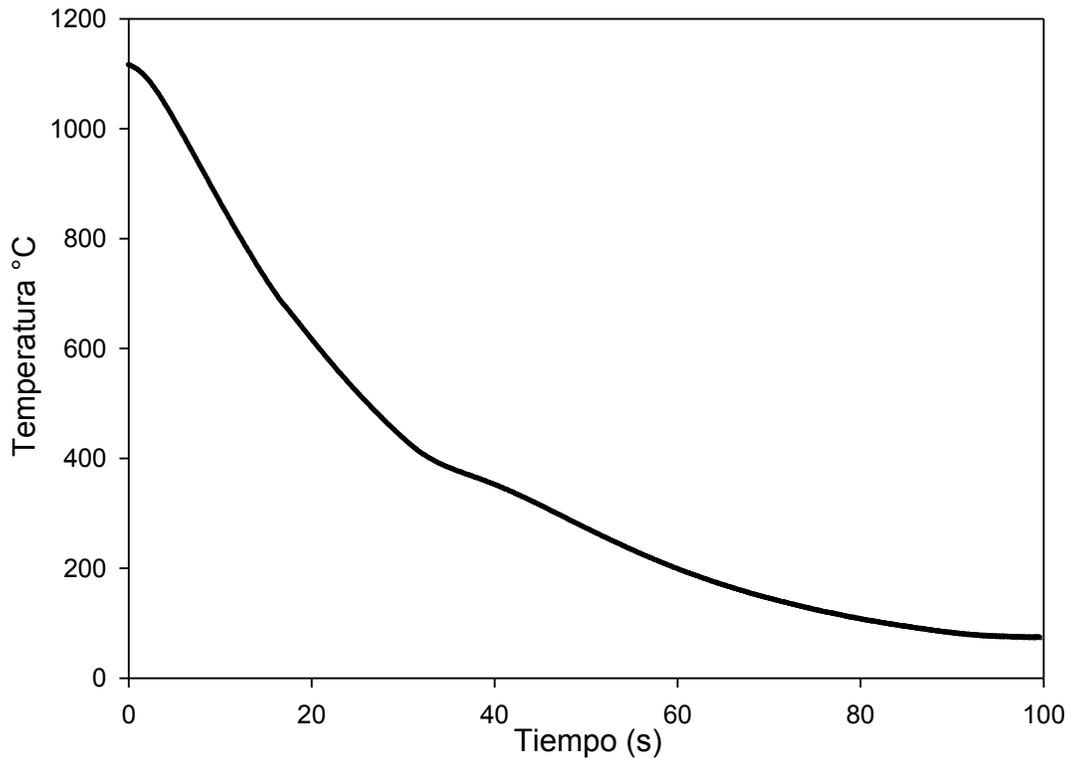


Figura 45: Gráfica del monitoreo de la temperatura de la muestra durante el enfriamiento vs el tiempo

En la curva de enfriamiento continuo se observa una inflexión en la curva aproximadamente a 400°C. Esto se relacionó con el inicio de la transformación martensítica ya que la reacción libera calor, y esto se refleja en el monitoreo de la temperatura; posteriormente a 250°C aproximadamente, se observa otra inflexión en la curva. Sin embargo, esta curva no resulta ser suficientemente clara para establecer las temperaturas de la transformación de forma directa. Para poder obtener las temperaturas M_S y M_F se determinó la derivada de la temperatura con respecto al tiempo.

En la Figura 46 se muestra la velocidad de enfriamiento en función de la temperatura.

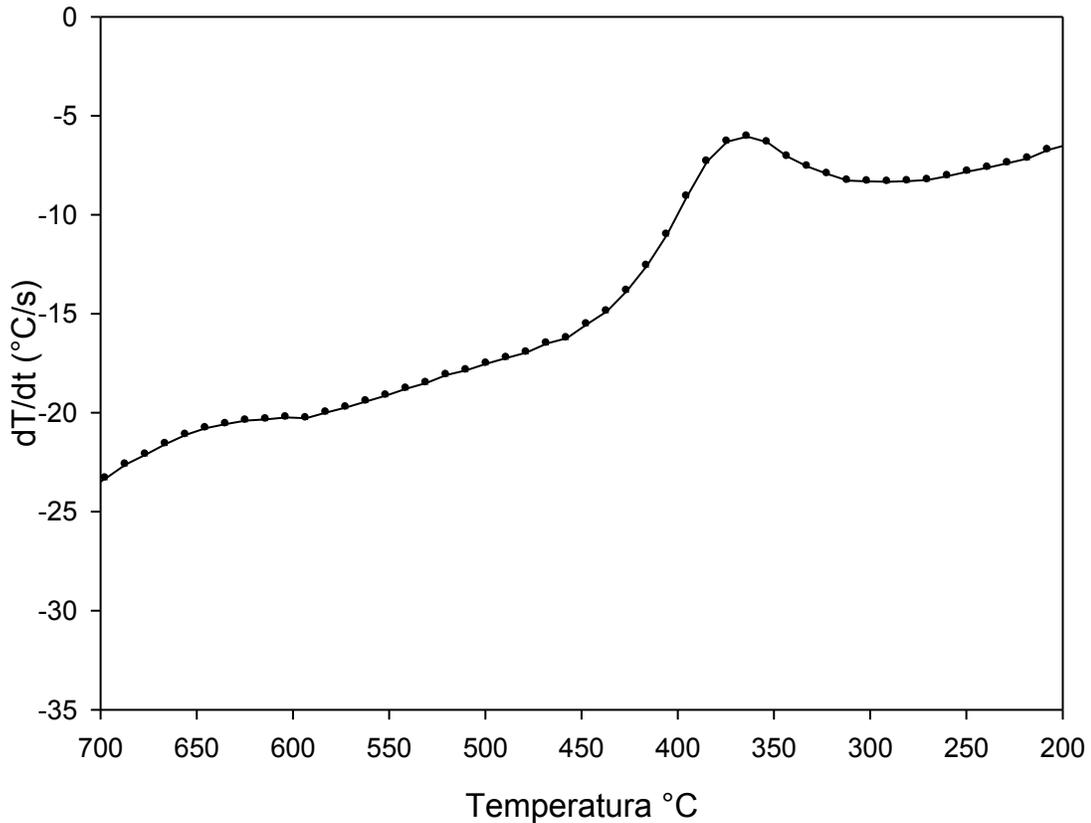


Figura 46: Variación de la velocidad de enfriamiento vs la temperatura

Interpretación de resultados

La temperatura de inicio de la martensita se consideró en el punto donde la gráfica aumenta drásticamente y la temperatura de finalización se toma en el punto donde la gráfica vuelve a tomar la tendencia casi lineal. La velocidad de enfriamiento se obtuvo de la misma manera que en los resultados de dilatometría. Además de las temperaturas de transformación, también se realizaron pruebas de microdureza a la muestra para observar la dureza final del material después del enfriamiento a velocidades altas. Los resultados se encuentran en la TABLA 22.

Resultados del experimento enfriamiento continuo

TABLA 22: Resultados del experimento de enfriamiento continuo

Velocidad de enfriamiento	830°C/min
Dureza	423.15 ± 7.58 HV
Temperaturas de transformación	
M _S	410 °C
M _F	270°C

Los resultados muestran que se logró el objetivo de alcanzar una velocidad de enfriamiento alta en comparación con las obtenidas en dilatometría, donde la más alta fue de 40.30°C/min. Con respecto a la dureza los valores más altos obtenidos en dilatometría fue de aproximadamente 395 HV. Si lo comparamos con los que se obtuvieron por el método de enfriamiento continuo, se concuerda con la literatura que menciona que, a mayor velocidad de enfriamiento, mayor dureza³⁵. Sin embargo, esta diferencia es de aproximadamente 30 HV y la diferencia de velocidades es aproximadamente 750°C/min.

Con respecto a las temperaturas de transformación, se observa que la temperatura de inicio de la martensita cae dentro del rango que se obtuvo por el método de cambio de pendiente (370-448°C) y está ligeramente superior al rango que se obtuvo por el método de líneas (345-400°C).

La temperatura de finalización de la martensita presenta el mismo patrón, reportándose dentro del rango que se obtuvo por el método de cambio de pendiente y está ligeramente abajo del rango obtenido por el método de líneas, donde los rangos fueron de (260-324°C) para el de cambio de pendiente y de (274-322°C) para el de líneas.

Es importante mencionar que los métodos de dilatometría se basan en el cambio de la longitud del material en función de la temperatura y este método se basa en el cambio de la velocidad de enfriamiento, el método propuesto a

este respecto puede servir para determinar temperaturas de transformación y dicha comparación sirvió para plantear los experimentos en donde se evaluó el efecto del porcentaje de deformación sobre la transformación.

Microscopía óptica

Se realizó microscopía óptica para todas las muestras templadas a diferentes velocidades de enfriamiento, esto con el fin de observar la diferencia en la microestructura. Todas las muestras fueron austenitizadas a la misma temperatura y homogenizadas por el mismo tiempo, así que la microestructura cambiará solo en función de la velocidad de enfriamiento. Las muestras se acomodaron en grupos utilizando una misma magnificación con el fin de realizar un análisis comparativo. En la Figura 47 se muestran las micrografías de muestras representativas enfriadas a diferentes velocidades a una magnificación de 100x.

100x

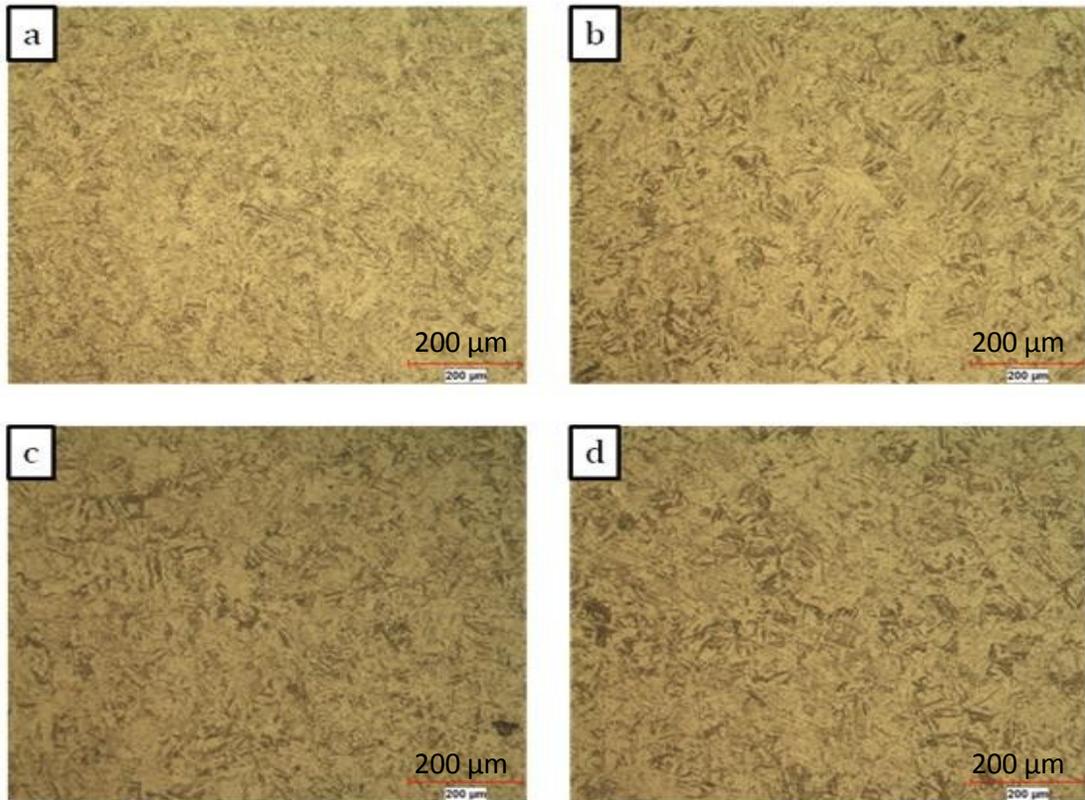


Figura 47: Micrografías del material después de ser templado a velocidades de enfriamiento: a) 13.20, b) 22.60, c) 35.70 y d) 40.30 °C/min a una magnificación de 100 aumentos.

Los resultados muestran que al aumentar la velocidad de enfriamiento la microestructura parece cambiar: las placas de martensita se observan más gruesas y en mayor cantidad. En la Figura 48 se presentan las muestras a 200 aumentos donde es posible una mejor visualización de las placas de martensita.

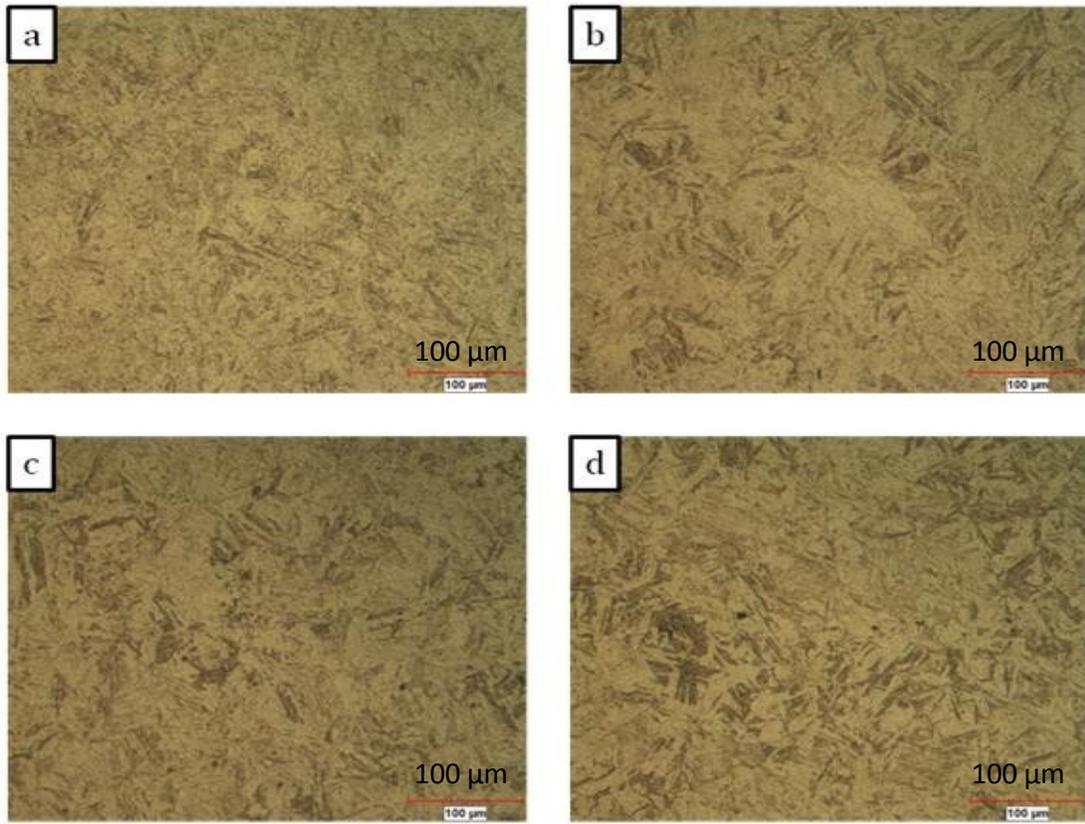
200x

Figura 48: Micrografías del material después de ser templado a velocidades de enfriamiento: a) 13.20, b) 22.60, c) 35.70 y d) 40.30 °C/min a una magnificación de 200 aumentos.

En la Figura 48 se logra observar con mayor claridad los distintos tamaños de las placas de martensita presentes en el material templado: se visualiza en la velocidad de enfriamiento más baja una concentración mayor de placas más pequeñas, esto se justifica porque la martensita crece en los sitios activos presentes en el material. Al enfriar a una temperatura baja estos sitios empiezan a nuclear todos al mismo tiempo, creciendo la cantidad de placas y por la gran cantidad de placas de martensita se impiden mutuamente el crecimiento entre ellas lográndose obtener tamaños muy pequeños de estas placas de martensita. Esto se observa a mayores magnificaciones como en la Figura 49 a 400 x.

400x

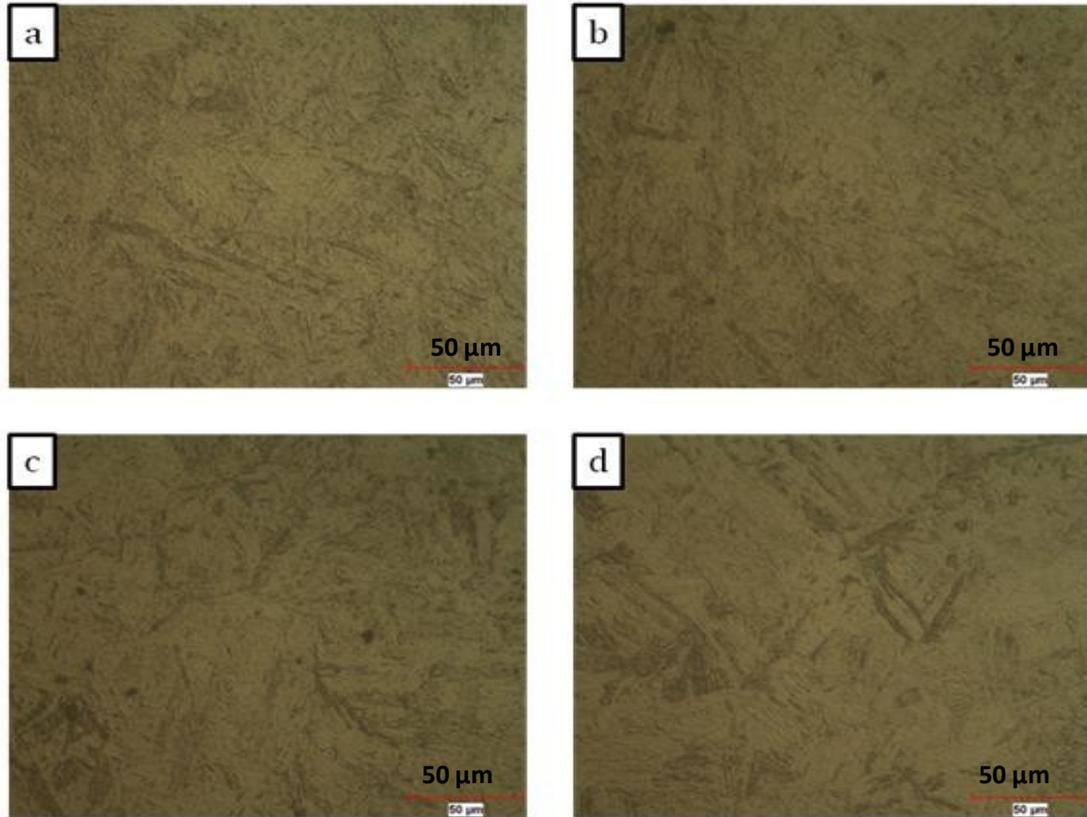


Figura 49: Micrografías del material después de ser templado a velocidades de enfriamiento: a) 13.20, b) 22.60, c) 35.70 y d) 40.30 °C/min a una magnificación de 400 aumentos.

En la Figura 49 se observa la gran cantidad de placas de martensita y cómo éstas se bloquean con otras impidiendo su crecimiento cuando se enfría la muestra lentamente (13.20 °C/min). Cuando la muestra se enfría a una temperatura alta, como 40.30°C/min, se observan placas muy grandes y gruesas: a estas placas tan grandes se observa que no es fácil de impedir su crecimiento con otras placas más pequeñas.

Se tomaron micrografías a magnificaciones de 1000x los resultados se muestran en la Figura 50.

1000x

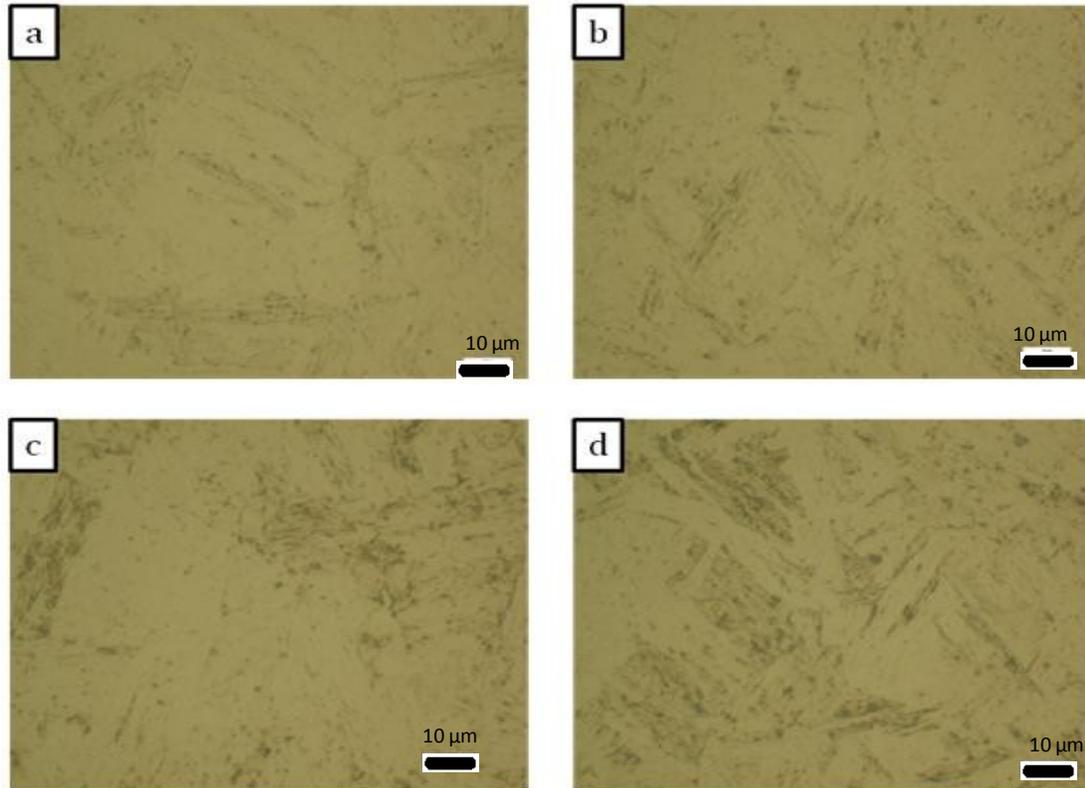


Figura 50: Micrografías del material después de ser templado a velocidades de enfriamiento: a) 13.20, b) 22.60, c) 35.70 y d) 40.30 °C/min a una magnificación de 1000 aumentos. la escala que se observa es de 10 μm.

En ésta serie de micrografías a 1000x se observa a menor escala, el patrón de que a menor velocidad de enfriamiento se observan mayor concentración de placas de tamaño pequeño se mantiene, además se observa el tamaño aproximado de las placas de martensita cuando se utilizó la velocidad de enfriamiento más baja, que es de aproximadamente de 1 a 4 μm, conforme aumenta la velocidad de enfriamiento se ve cómo la morfología de las placas cambia haciéndose más gruesas sobrepasando los 10μm cuando se usó la velocidad más rápida de enfriamiento y observándose menor concentración de placas.

SEM

Se realizó microscopía electrónica de barrido (SEM) a las muestras enfriadas a 11.40, 40.26, y 830°C/min y atacadas con el reactivo de Vilella. Las 2 primeras se obtuvieron de las pruebas de dilatometría y la tercera se obtuvo del experimento de enfriamiento continuo. Se obtuvieron micrografías a magnificaciones de 700 y 1500X. Los resultados para la velocidad de enfriamiento de 11.4°C/min se exhiben en la Figura 51.

Velocidad de enfriamiento 11.4°C/min

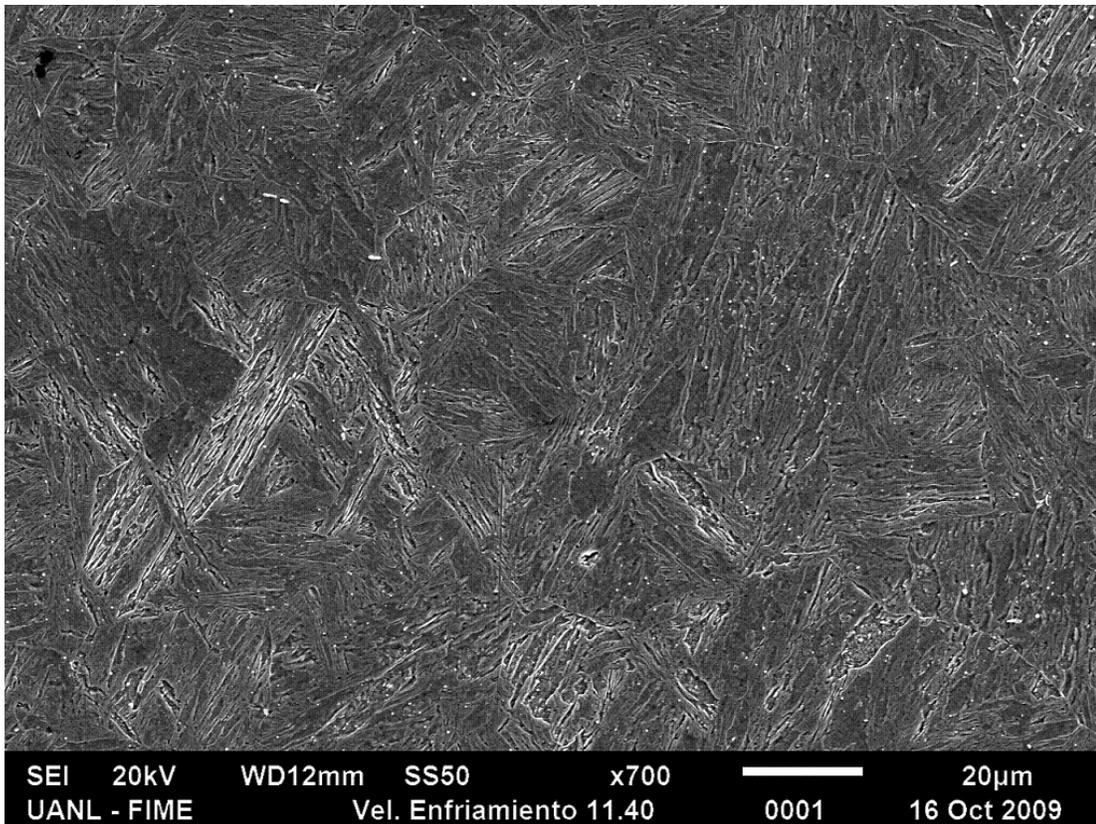


Figura 51: Micrografía de SEM para el material templado a una velocidad de enfriamiento de 11.4°C/min vista a 700 aumentos.

En la Figura 51 se observan las placas de martensita con un grosor y tamaño pequeño, lo que concuerda con lo observado mediante microscopía óptica, donde la velocidad más baja produce este tipo de microestructura. Se observa cómo las placas chocan unas con otras. Además se observan placas que pasan encima de otras. Generalmente las placas de martensita más grandes durante su crecimiento no pueden ser detenidas por otras de menor tamaño. El crecimiento de las placas se observa hacia diferentes ángulos de formación.

Esto concuerda con la morfología de la martensita de bajo carbono: cuando el contenido de carbono no es superior a 0.5% en peso⁷⁶, la morfología es en forma de láminas de tamaño grande y un grosor de 0.5 μ m, agrupadas en paquetes muy juntas y con un ángulo de intercesión bajo entre ellas, aunque también es posible observar un número pequeño de placas separadas por un alto ángulo de intercesión.

Velocidad de enfriamiento de 40.3°C

En la Figura 52 se muestra una micrografía del espécimen enfriado a 40.3°C/min.

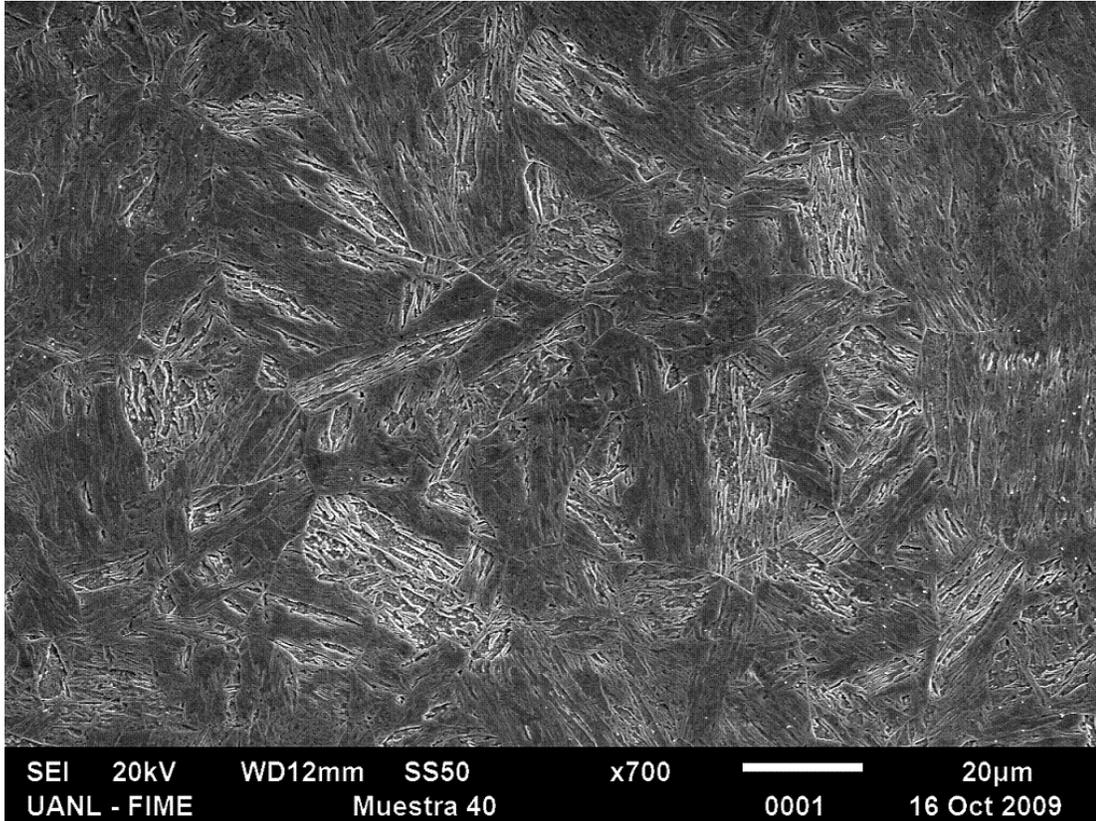


Figura 52: Micrografía de SEM para el material templado a una velocidad de enfriamiento de 40.3°C/min vista a 700 aumentos.

Los resultados muestran que las placas gruesas que se observaron en microscopía óptica parecen ser varias placas que crecieron todas hacia un mismo ángulo (esto contradice lo mencionado por Bhadeshia⁷⁶) en donde menciona que con frecuencia las láminas de martensita en aleaciones ferrosas no son paralelas sino perpendiculares como resultado de contracciones en la matriz, la cual se opone al cambio de forma resultado de la transformación. Por lo tanto, las placas gruesas son una misma y debido a los relieves que presentan se confunden haciendo parecer que son varias placas.

Velocidad de enfriamiento de 830°C/min

En la Figura 53 se muestra los resultados de microscopía electrónica de barrido de una muestra del acero de estudio enfriada a una velocidad de 830°C/min.

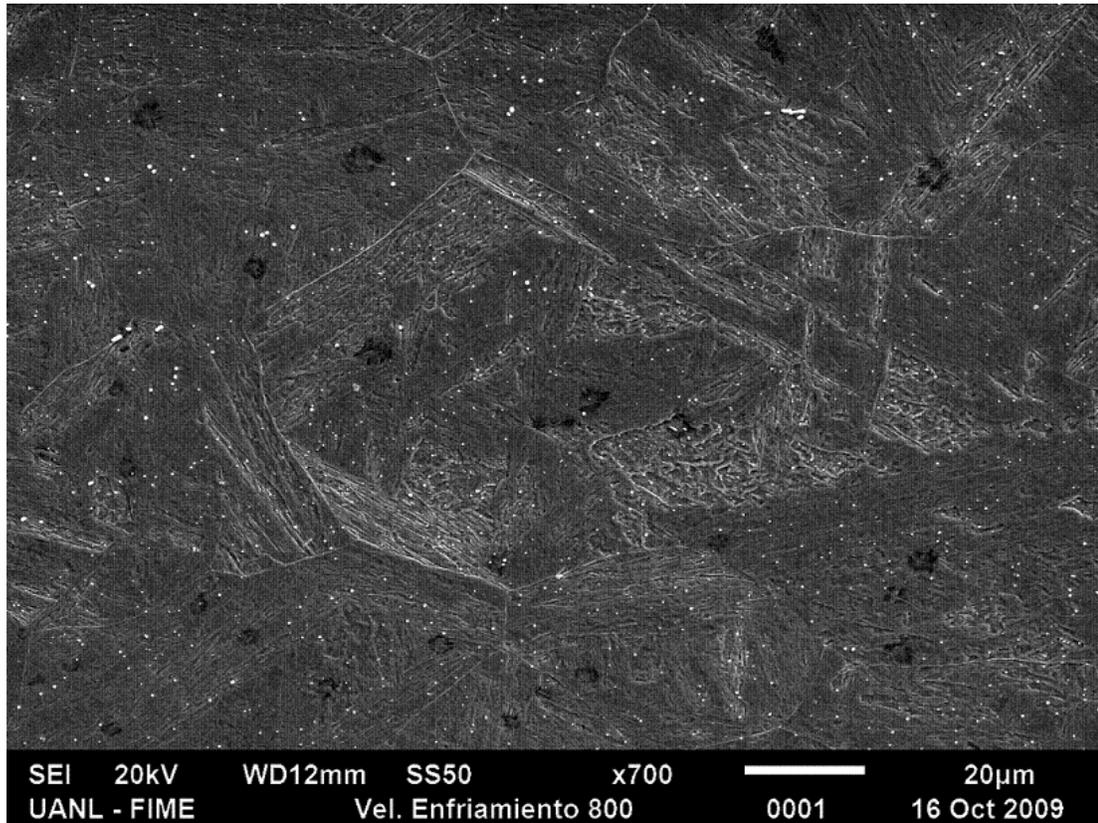
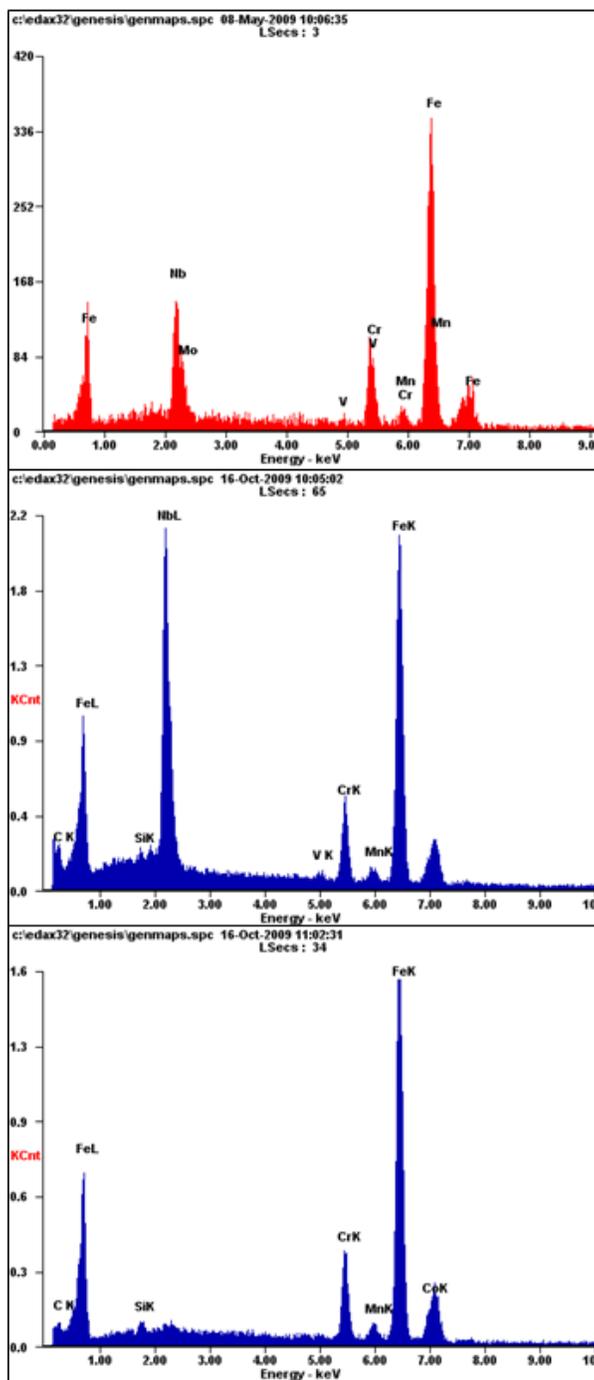


Figura 53: Micrografía de SEM para el material templado a una velocidad de enfriamiento de 830°C/min vista a 700 aumentos.

Los resultados de SEM para una velocidad alta de enfriamiento se observan diferentes a los que se obtuvieron por velocidades más bajas: se observan pocas placas de martensita, otra observación interesante es que se logra visualizar los límites de grano previo austenítico, lo cual es de un gran interés ya que se puede apreciar cómo las láminas de martensita son detenidas por estos límites de grano en la parte central. Se logra visualizar un tamaño de grano aproximadamente de 50.0 µm; en este grano se observan láminas de martensita formadas hacia diferentes direcciones en su interior y cómo éstas no pueden crecer más allá de los límites del grano, esto se puede observar en la Figura 51 y la Figura 52.

En esta micrografía se logró visualizar un gran número de precipitados de un tamaño de 500 nm aproximadamente. Si se observan las micrográficas de velocidades más bajas, también se ven estos precipitados, pero en un número aparentemente menor y solamente en regiones donde no se visualizan placas de martensita.

Para comprobar si los precipitados que se observan son los mismos que los que están en el material de referencia, se realizaron análisis químicos mediante la técnica de EDS con el microscopio electrónico de barrido. En la Figura 54 se muestran los resultados de la composición química para el material de referencia así como para dos velocidades de enfriamiento: 40.30 y 830 °C/min.



Element	Wt%	At%
NbL	17.88	11.60
MoL	02.61	01.64
VK	00.77	00.91
CrK	10.74	12.45
MnK	01.54	01.69
FeK	66.46	71.71
Matrix	Correction	ZAF

Material de Referencia

Element	Wt%	At%
CK	12.94	44.01
SiK	00.53	00.76
NbL	29.25	12.86
VK	00.65	00.52
CrK	07.35	05.77
MnK	00.74	00.55
FeK	48.55	35.52
Matrix	Correction	ZAF

Velocidad de enfriamiento de 40.30°C/min

Element	Wt%	At%
CK	08.09	28.74
SiK	00.91	01.38
CrK	09.88	08.11
MnK	01.21	00.94
FeK	73.16	55.93
CoK	06.75	04.89
Matrix	Correction	ZAF

Velocidad de enfriamiento de 830°C/min

Figura 54: Resultados de EDS para 3 diferentes estados del material

Los resultados muestran que los elementos que se encuentran en las partículas son los mismos, variando solamente elementos que se encuentran en concentraciones muy pequeñas. Esta variación puede estar relacionada con el tamaño de la partícula, ya que si este es diferente para cada medición, presentará error porque el haz de electrones no solamente cuantificaría la partícula sino también parte de la matriz.

Los elementos que se presentan con mayor concentración son el carbono, cromo, niobio y por supuesto el hierro. Estas partículas son principalmente carburos de cromo y niobio, que se presentan en todos los tratamientos térmicos e incluso en el material de referencia, debido probablemente a que algunos de estos carburos no se solubilizan a la temperatura de austenitización que se utilizó (1100°C), ya que incluso el rango de tamaño que presentaban era el mismo para todas las muestras. Esto coincide con lo mencionado por Liu Ning²¹, donde menciona que este tipo de aceros requieren de altas temperaturas de austenitización para una completa disolución de carburos de cromo. Sin embargo, cuando aumenta la temperatura de austenitización, el tamaño de grano austenítico aumenta y esto afecta las propiedades finales del acero cuando es templado. Es por eso que esta temperatura se debe tomar en consideración según las propiedades finales del material.

Los resultados de SEM a una velocidad de enfriamiento de 11.4°C/min se presentan en la Figura 55 en donde se observan las placas de martensita así como los precipitados antes mencionados. En la Figura 56 se observa la micrografía para una velocidad de 40.3°C/min.

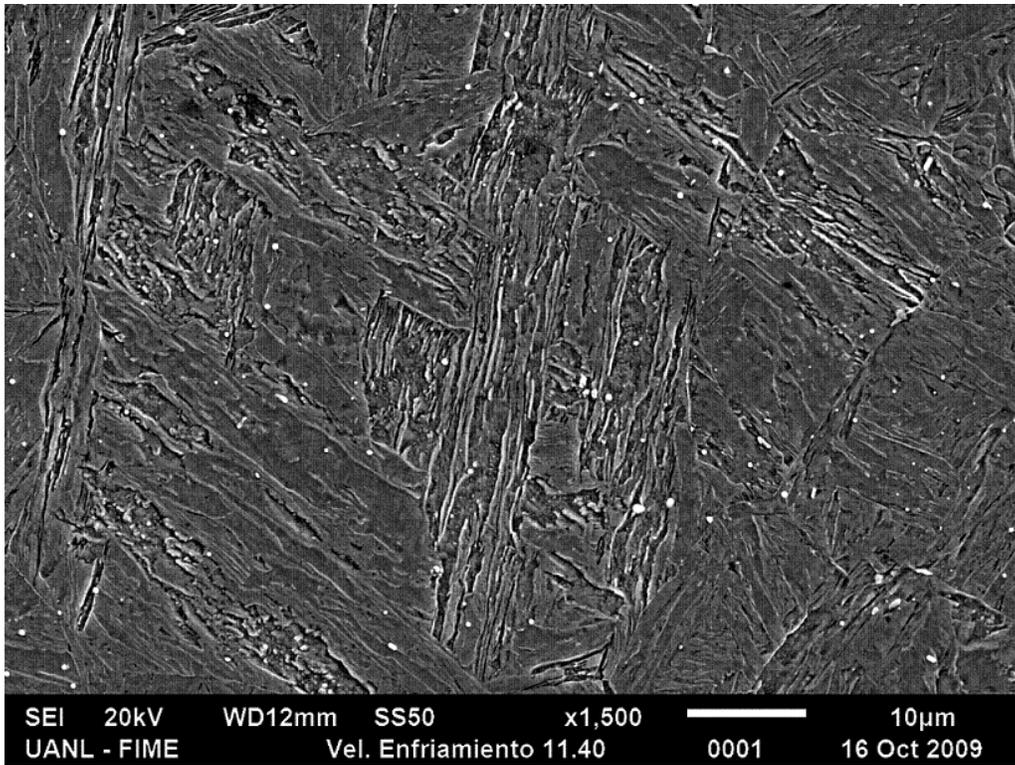


Figura 55: Micrografía de SEM para el material templado a una velocidad de enfriamiento de 11.4°C/min vista a 1500 aumentos.

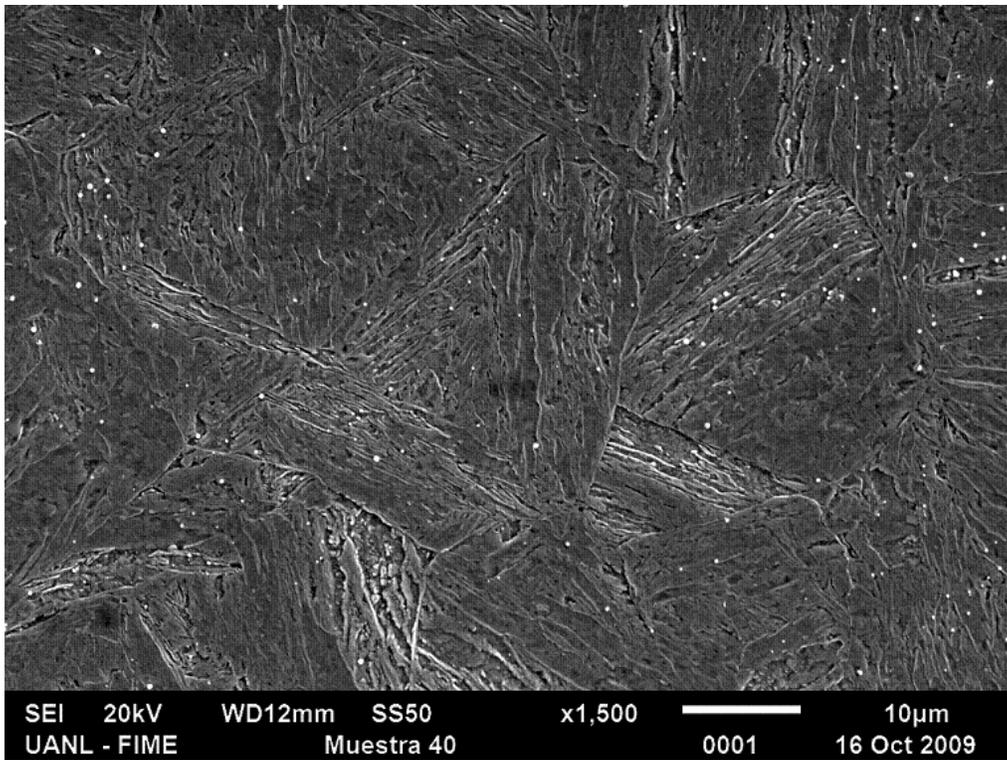


Figura 56: Micrografía de SEM para el material templado a una velocidad de enfriamiento de 40.3°C/min vista a 1500 aumentos.

En la Figura 57 se muestran los resultados de SEM. En esta imagen se logran visualizar límites de grano previo austenítico así como una gran cantidad de precipitados.

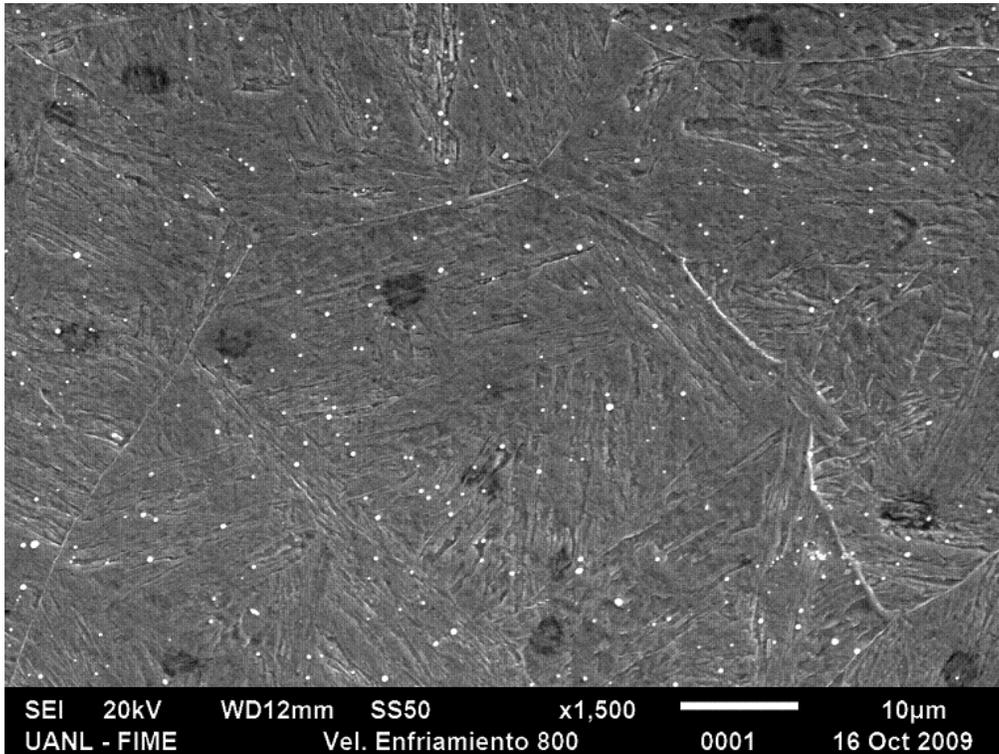


Figura 57: Micrografía de SEM para el material templado a una velocidad de enfriamiento de 830°C/min vista a 1500 aumentos.

Difracción de rayos X

Esta técnica se realizó con el fin de conocer la estructura cristalina del material antes así como después del tratamiento térmico. Se analizaron el material de referencia y una muestra después de un temple al aire. Los resultados para el material de referencia se presentan en la Figura 58.

Muestra sin templar

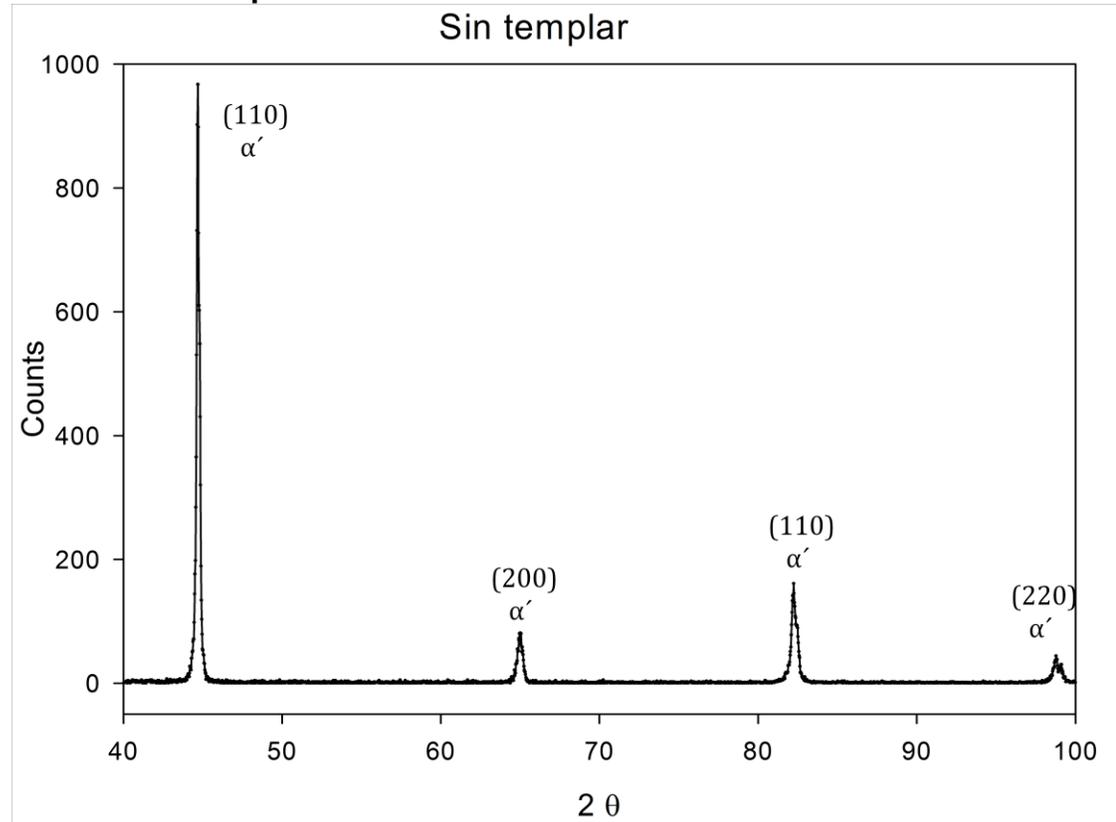


Figura 58: Difractograma de una muestra en estado de referencia

La Figura 58 muestra el difractograma para la muestra como se recibió, en estado de recocido. El difractograma muestra solamente la fase de martensita la cual es representada por los picos indicados⁹³. Los planos cristalográficos presentes son (110) , (200) , (110) y (220) a ángulos 2θ de 44.69, 65.01, 82.24 y 98.76 respectivamente siendo el más intenso el primero. Estos resultados coinciden con los reportados por Yulin Li³⁹ cuando se estudió un acero inoxidable martensítico 0.63C-12.7Cr mediante difracción de rayos X. Estos resultados demuestran que el material de referencia viene en una condición de

martensita con al menos un 95% eso se justifica por la alta templabilidad del material, que por su cantidad y concentración de elementos aleantes, se necesitan de tiempos muy largos a temperaturas adecuadas para poder obtener otra fase que no sea martensita. En la Figura 59 se muestra un difractograma para el material templado en aire.

Muestra templada

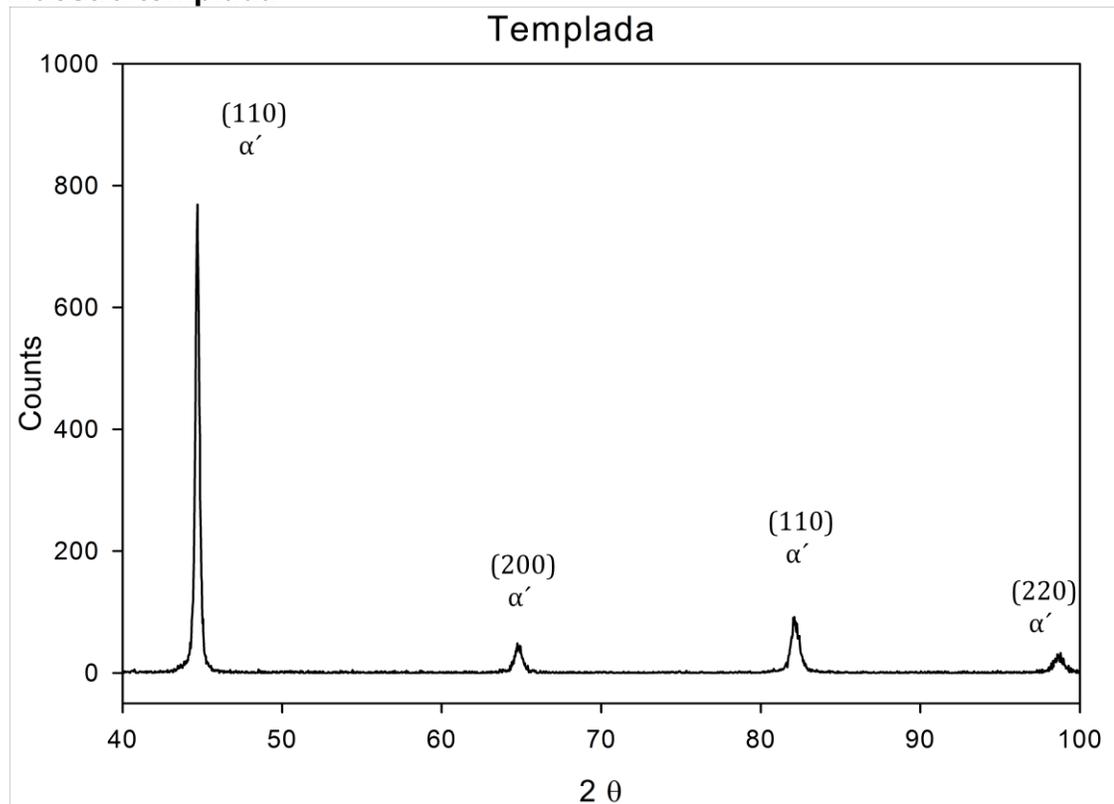


Figura 59: Difractograma del acero de estudio templado en aire

En la Figura 59 se observan los mismos planos cristalográficos los cuales son (110), (200), (110) y (220) para ángulos 2θ de 44.69, 64.74, 82.11 y 98.59 respectivamente. Sin embargo, se pueden apreciar algunas diferencias entre la muestra sin temprar y la muestra templada. En la primera se observan todos los picos más altos es decir existe un número mayor de cuentas y en la muestra templada se observan los picos más anchos, esto se justifica con la velocidad de enfriamiento, el material de referencia se enfría a una velocidad baja además se somete a un tratamiento de revenido para bajar la dureza del material lo cual

se demostró en el capítulo de microdureza. Estos dos factores provocan una menor distorsión de la red cristalina en el material, que se refleja en el difractograma al tener una mayor altura los picos. Cuando el material se temple a una velocidad alta, como puede ser al aire, se observa una menor cristalinidad que provoca una pequeña distorsión en el material y se refleja en el difractograma ensanchándose los picos.

Este experimento demostró que la fase cristalina del material es la misma antes y después del tratamiento térmico, con algunas diferencias en la cristalinidad debido a la velocidad de enfriamiento a la cual se somete el material.

Efecto del porcentaje de deformación sobre la transformación

Este experimento busca evaluar el efecto de la deformación en el procesamiento que recibe el material en condiciones industriales, normalmente consiste en austenitizar hasta 1100°C y posteriormente someter al material a un proceso de rolado a alta temperatura para la fabricación de anillos, trabajos previos demuestran que el porcentaje de deformación afecta ligeramente las temperaturas de transformación. Previamente en el apartado de enfriamiento continuo, se demostró que la temperatura de transformación martensítica puede determinarse mediante el monitoreo de la temperatura durante el enfriamiento.

La primera etapa del experimento fue calentar el material hasta una temperatura de 1100°C y mantenerlo a esta temperatura por 5 minutos. Posteriormente se deformó la muestra a diferentes porcentajes a esta temperatura, después de alcanzar el nivel de deformación el material se enfrió continuamente. Los resultados de las curvas de enfriamiento continuo se muestran en la Figura 60.

Curvas de enfriamiento a diferentes % de deformación

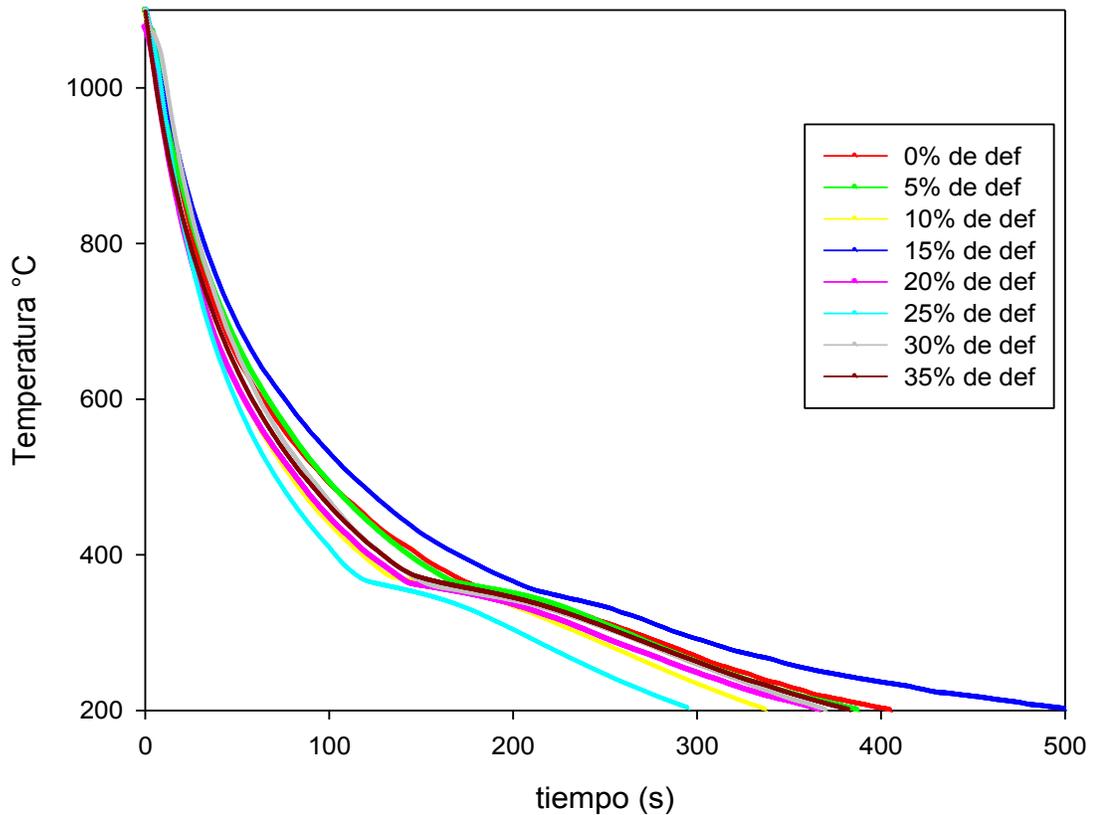


Figura 60: Curvas de enfriamiento continuo para todos los porcentajes de deformación

Se observa en todas las gráficas el cambio en la pendiente a una temperatura aproximada de 400°C: este es el inicio de la transformación martensítica. Debido al grado exotérmico de la reacción, se ve cómo la temperatura aumenta ligeramente en vez de disminuir. La finalización de la transformación martensítica se establece donde la gráfica vuelve a tomar la pendiente, pero como ésta cambia drásticamente durante el enfriamiento, entonces es difícil de detectar su finalización. Es por eso que de los resultados del enfriamiento se obtienen de las derivadas de la temperatura con respecto al tiempo y se grafica en función de la temperatura, es decir se monitorea la velocidad de enfriamiento a cada muestreo de la temperatura para poder observar la transformación. Los resultados se encuentran en la Figura 61.

Interpretación de resultados

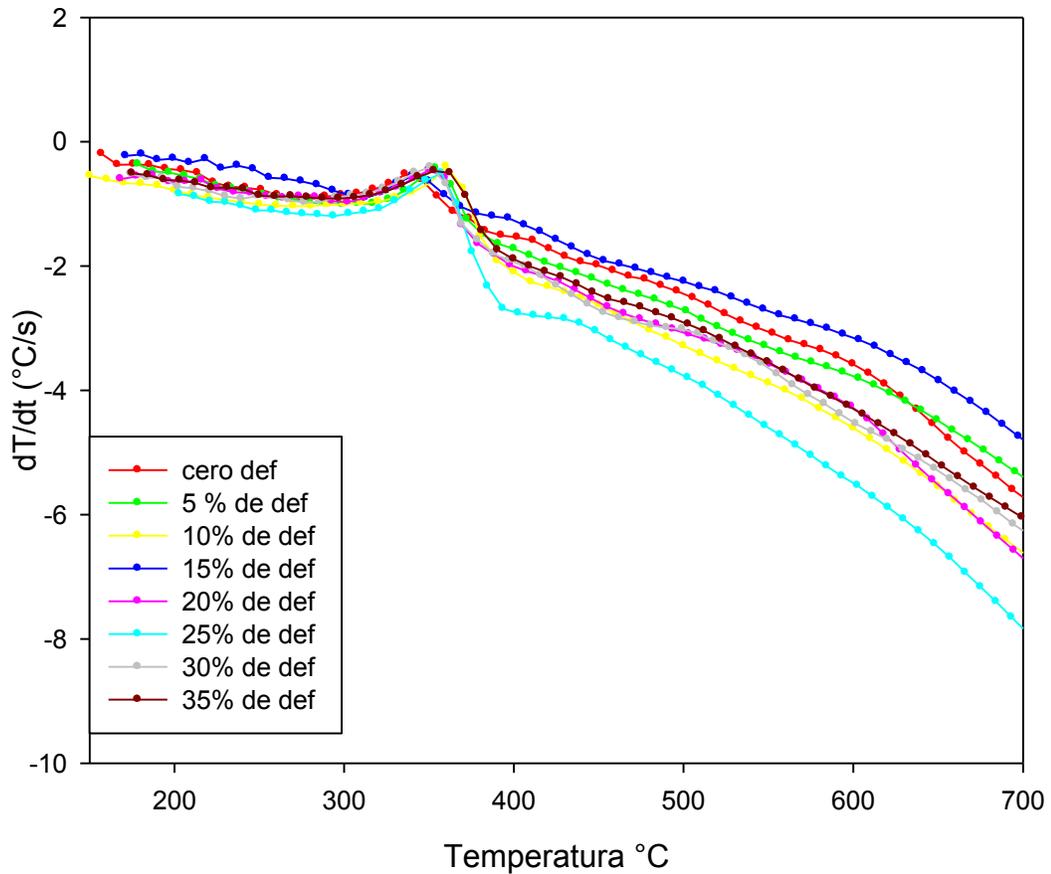


Figura 61: Variación de la velocidad con respecto a la temperatura vs la temperatura

Cuando se realiza el análisis de los datos, se logra observar tanto el inicio como la finalización de la transformación, tomando el inicio como la temperatura a la cual cambia la pendiente de la velocidad de enfriamiento y la finalización donde vuelve a retomar la linealidad la gráfica. Los resultados de las temperaturas de transformación se encuentran en la TABLA 23.

Resultados de las temperaturas de transformación a diferentes porcentajes de deformación

TABLA 23: Resultados de las temperaturas de transformación al variar el porcentaje de deformación

% de deformación	M _S (°C)	M _F (°C)	M _S -M _F (°C)
0	383	308	75
5	386	308	78
10	386	310	76
15	389	312	77
20	394	302	92
25	393	296	97
30	390	286	104
35	394	278	116

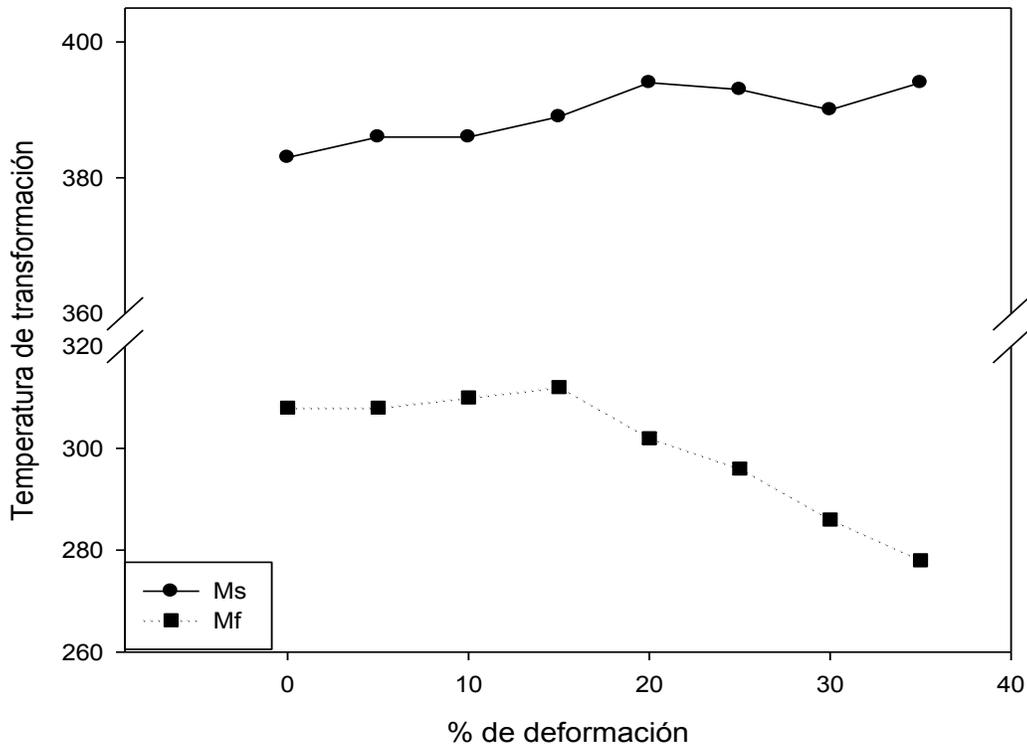


Figura 62: Gráfica de las temperaturas de Transformación M_S y M_F vs el porcentaje de deformación

En la Figura 62 se muestran los resultados graficados de las temperaturas de transformación. Se observa que M_S aumenta conforme la deformación también lo hace. No se realizaron deformaciones más altas debido a que el material no es sujeto a tanta deformación durante su procesamiento. Esto se conoce como M_d que es la temperatura superior a la cual no puede formarse martensita por efecto de la deformación, no importa lo elevada que sea. En todos los casos $M_d > M_S$ y la cantidad de martensita formada depende, al mismo tiempo, del grado de deformación y de la temperatura. Esto se justifica de dos maneras: primera, la deformación plástica proporciona energía al sistema el cual favorece la transformación a martensita. Esta energía puede aumentar la temperatura de la formación de martensita de M_S a M_d , y la segunda está relacionada con el número de dislocaciones introducidas al sistema por la deformación plástica, estas dislocaciones funcionan como sitios activos de nucleación de martensita y generan que dicha transformación ocurra a una temperatura superior a M_S .

Todos los tipos de aceros presentan diferentes temperaturas de transformación M_d , esta temperatura depende de la composición química del acero y de los elementos aleantes, siendo los más importantes el Cr, Ni, Mn, Mo, Si y C.

Con respecto a la temperatura M_F se observa que se mantiene constante a bajos porcentajes de deformación (310°C) hasta el 15 %, pero a mayores deformaciones la temperatura de transformación disminuye notablemente hasta una temperatura de 278°C . Es decir, existe una diferencia de 30°C desde la muestra con 0% de deformación hasta el 35 %. La finalización de la transformación se ve más afectada con la deformación del material. Esto concuerda con resultados obtenidos por Cuniberti⁹⁴ donde se determinaron las temperaturas de transformación en una aleación de Cu-Zn-Al al ser sometida a diferentes porcentajes de deformación, observando un decaimiento en las temperaturas de transformación, siendo M_F la más afectada.

Cualquier condición que afecte la temperatura M_S afectara a M_F , en la Figura 63 se encuentra graficada la diferencia que existe entre M_S y M_F cuando se varía la deformación del material.

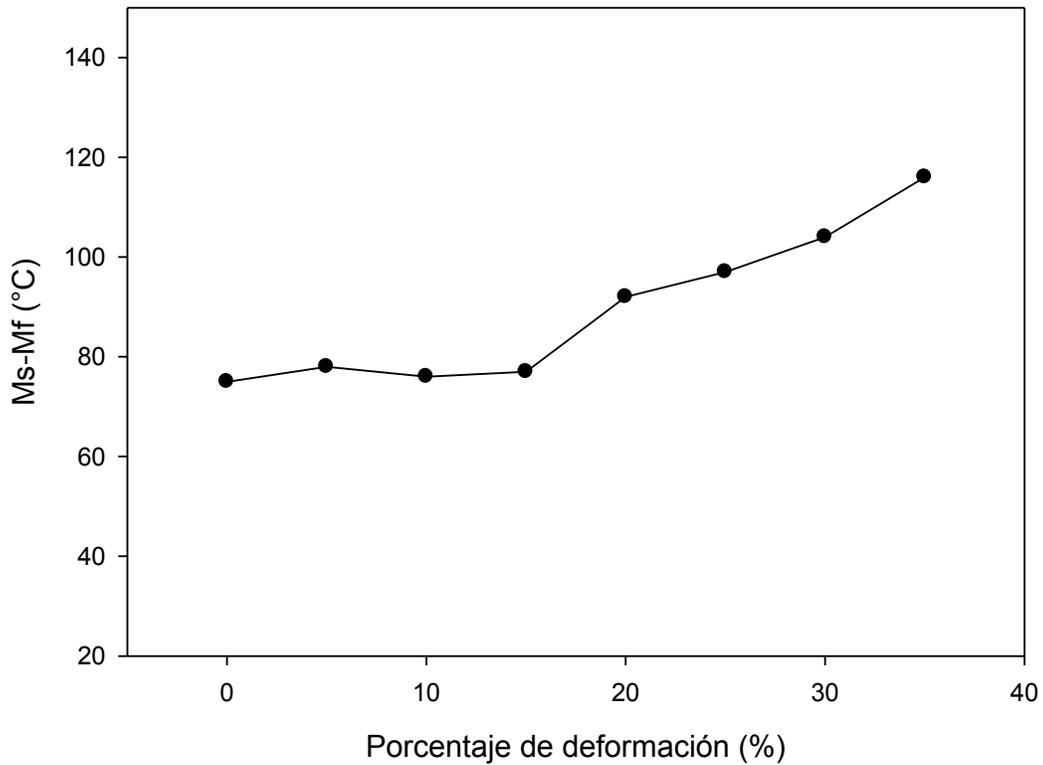


Figura 63: Diferencia en las temperaturas de transformación vs el porcentaje de deformación

La manera en cómo afecta más a M_F concuerda con autores que mencionan que (la temperatura de transformación) depende fuertemente de factores como la velocidad de enfriamiento¹³ y el tamaño de grano austenítico⁶⁵.

Comparacion de resultados obtenidos por las diferentes técnicas

En las TABLAS 24, 25, 26 y 27 se muestran los resultados de las temperaturas de transformación obtenidos por las diferentes técnicas utilizadas en este trabajo, en la TABLA 24 se muestra las temperaturas A_{C1} y A_{C3} por las técnicas de DTA, enfriamiento continuo, dilatometría además de la comparación con la temperaturas de transformación teoricas.

TABLA 24: Resultados de las temperaturas de transformación A_{C1} y A_{C3}

Técnica	Velocidad de calentamiento	A_{C1} (°C)	A_{C3} (°C)
Teórica (ecuación de Andrews)	-----	895	922
DTA	10°C/min	892	933
Enfriamiento continuo	10°C/min	814	926
Dilatometría (método de líneas)	20°C/min	851	909
Dilatometría (cambio de pendiente)	20°C/min	818	945

En la TABLA 25 se muestra los resultados de M_S y M_F para las técnicas de DTA y enfriamiento continuo además de la comparación con la temperatura de transformación teórica.

TABLA 25: Resultados de las temperaturas de transformación M_S y M_F mediante las técnicas de DTA y enfriamiento continuo

Técnica	Velocidad de enfriamiento	M_S (°C)	M_F (°C)
Teórica (ecuación de Andrews)	-----	334	-----
DTA	10°C/min	396	268
Enfriamiento continuo	830°C/min	410	270

En la TABLA 26 se muestra los resultados de la técnica de dilatometría a diferentes velocidades de enfriamiento por los 2 métodos utilizados en este trabajo.

TABLA 26: Resultados de las temperaturas de M_s y M_F a diferentes velocidades de enfriamiento mediante la técnica de dilatometría

Velocidad de enfriamiento (°C/min)	M_s (°C)		M_F (°C)	
	Método de líneas	Cambio de pendiente	Método de líneas	Cambio de pendiente
8.6	372	386	317	304
11.4	374	382	316	302
12.5	376	384	316	302
13.2	400	448	322	324
17.8	396	408	319	298
18.4	400	372	320	268
21.7	398	420	322	306
22.6	396	412	320	290
30.3	396	370	308	280
35.7	362	406	290	286
40.3	345	382	274	260

En la TABLA 27 se muestran los resultados de M_S y M_F cuando se aplicaron diferentes deformaciones al material a alta temperatura.

TABLA 27: Resultados de M_S y M_F cuando se aplicaron diferentes porcentajes de deformación en caliente

% de deformación	M_S (°C)	M_F (°C)	$M_S - M_F$ (°C)
0	383	308	75
5	386	308	78
10	386	310	76
15	389	312	77
20	394	302	92
25	393	296	97
30	390	286	104
35	394	278	116

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES

De este trabajo de investigación se concluye lo siguiente:

- 1) Se lograron determinar las temperaturas de transformación A_{C1} y A_{C3} por la técnica de dilatometría. Además, estos valores se pudieron comparar con los datos teóricos obtenidos por la ecuación de Andrews, en donde la transformación solo depende de la composición química del acero. La ecuación resulta ser útil para estimar las temperaturas, pero no de manera precisa, debido a que estas transformaciones son afectadas por otros factores.
- 2) El método de líneas fue el que mas coincidió con los resultados teóricos, recordando que no podemos precisar que este método resultó ser el más eficaz porque es comparado contra un resultado teórico.

- 3) Los resultados muestran que la temperatura de transformación A_{C1} presenta una menor variación que A_{C3} por ambos métodos. Comparando ambos métodos la temperatura A_{C1} presenta la misma variación en los 2 métodos, pero en A_{C3} el método de cambio de pendiente presenta el doble de variación.

- 4) Se logró obtener la variación del coeficiente de expansión térmica con respecto a la temperatura durante la parte del calentamiento en el experimento de dilatometría hasta una temperatura de 800°C , justo antes que ocurriera la transformación de fase. Este dato se comparó con el valor teórico, teniendo en cuenta que en la literatura se toma este valor como un coeficiente de expansión lineal para todo el rango de temperatura, antes de que ocurra la transformación, concluyendo que este valor teórico cae dentro de los resultados obtenidos por dilatometría.

- 5) Se determinaron las temperaturas de transformación M_S y M_F mediante dilatometría por 2 métodos diferente variando la velocidad de enfriamiento en un rango de $8.6- 40.3^{\circ}\text{C}/\text{min}$, comparándose la temperatura M_S con las teórica obtenida por la ecuación de Andrews donde la transformación solo depende de la composición química del acero. Se logró obtener la variación de las temperaturas de transformación al cambiar la velocidad de enfriamiento tanto para M_S como para M_F observando que M_F es afectada en mayor medida por la velocidad de enfriamiento que M_S .

- 6) Se compararon los 2 métodos de interpretación de resultados durante el enfriamiento observando que los resultados no varían mucho por ambos métodos. El método de líneas resultó ser más efectivo debido a que se observa el comportamiento de las temperaturas de transformación cuando cambia la temperatura. En cambio, por el método de cambio de pendiente se observa que los resultados varían mucho entre ellos, concluyendo que el método de líneas resulta ser efectivo para determinar temperaturas de transformación. Esta tendencia se observa también durante las temperaturas de transformación en el calentamiento.
- 7) Se determinó la tendencia del material a ser deformado debido a la transformación cuando se aumenta la velocidad de enfriamiento mediante la técnica de dilatometría, observando que a velocidades cercanas a cero, el material tiende a tener una deformación cero y, al aumentar la velocidad esta deformación aumenta hasta alcanzar un máximo en donde la velocidad de enfriamiento ya no afecta más la deformación del material. Concluyendo que al manipular esta velocidad de enfriamiento se podrán controlar los esfuerzos generados por la transformación martensítica en el material y prevenir grietas después del tratamiento térmico.
- 8) Se determinó la dureza antes y después de los tratamientos térmicos observándose que el material de referencia posee una baja dureza. Esta propiedad puede ser modificada en función de parámetros como la velocidad de enfriamiento desde una alta temperatura.

- 9) Se analizó la microestructura antes y después de los tratamientos, lográndose observar martensita en todos los casos. Se comparó la microestructura cuando el material es enfriado a diferentes velocidades viendo que las placas de martensita cambian en tamaño y en cantidad: a mayor velocidad de enfriamiento, se observan placas gruesas y largas. A velocidades bajas de enfriamiento se observa una mayor cantidad de placas, pero más pequeñas.
- 10) Se usó la técnica de SEM para analizar la microestructura, logrando observar el mismo patrón en ambas técnicas con respecto a las placas de martensita. Se realizó EDS para diferentes regiones del material, también se analizaron las partículas observadas en los diferentes tratamientos térmicos concluyendo que estas partículas se encuentran en todos los tratamientos e incluso en el material de referencia y que la composición no varía significativamente entre estos.
- 11) Los resultados de difracción de rayos X tanto para el material de referencia como para los especímenes después del tratamiento térmico comprobaron lo visto por microscopía óptica, en donde se observa principalmente martensita. Los resultados de difracción muestran solamente los picos de los planos cristalográficos de la martensita. La diferencia entre el material de referencia y templado es la altura de los picos y el ancho de estos, mostrando picos más altos para el material de referencia y más anchos para el material templado, concluyendo que este material presenta una estructura de martensita antes de ser templado.

- 12) El experimento de enfriamiento continuo mostró que es posible monitorear la transformación martensítica durante el enfriamiento. El objetivo de este experimento fue el de comprobar el efecto de M_S a velocidades muy altas obteniendo resultados que muestran que la temperatura de transformación es prácticamente la misma para velocidades de 830 como para 25°C/min sin embargo, las técnicas se basan en diferentes propiedades que experimenta la muestra durante su enfriamiento.
- 13) Los resultados del porcentaje de deformación sobre la transformación martensítica muestran que sí existe un efecto de ésta en la aleación. En el caso del inicio de la transformación martensítica esta aumenta cuando aumenta el porcentaje de deformación del material pero aproximadamente 11 °C entre la más alta y la más baja. Con respecto a la finalización de la transformación esta es afectada en mayor medida por la deformación pero solo a altos porcentajes ya que a bajas deformaciones M_F se mantiene casi constante; después la temperatura M_F disminuye al aumentar el porcentaje de deformación, lográndose una diferencia de 30°C entre la mayor y la menor.

REFERENCIAS

- ¹ Martensite: fundamentals and technology, J. Appl. Cryst. (1971). 4, 402-403
- ² Lillian Navea Dantagnan, universidad de Atacama, Departamento de metalurgia, capítulo7 transformaciones martensíticas
- ³ D.V. Shtansky, K. Nakai and Y. Ohmori: Acta Mater., Vol.48 (2000),p.969.
- ⁴ Davies JR (Ed). Stainless steels, ASM Specialty Handbook, ASM International, Ohio, 1994.
- ⁵ Elliott, D. and Tupholme, S. M. *An Introduction to Steel Selection: Part 2, Stainless Steels*, 1981 (Oxford University Press).
- ⁶ Brickner KG. Stainless steel for room and cryogenic temperatures. Met Eng Quart 1968:25–45
- ⁷ F. B. PICKERING, *Int. Metals Rev*, 21 (1976) 1.
- ⁸ Steel heat treatment, metallurgy and technology, second edition, cap 12.6 pag 723-728
- ⁹ <http://www.inoxidable.com/introduccion.htm>
- ¹⁰ Machining of martensitic stainless steel (JETHETE) with coated carbides, A Jawaid; K A Olajire; E O Ezugwu, *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers*; 2001; 215, 6; ProQuest Science Journals, pg. 769
- ¹¹ K. J. IRVINE, D. J. CROWE and F. B. PICKERING, *J. Iron. Steel Inst.* 195 (1960) 386.
- ¹² Bletton O. Les aciers inoxydables martensitiques. In: Lacombe P, et al., editors. Les aciers inoxydables. Les éditions de physique. Les ulix cedex; 1990. p. 491–518.
- ¹³ Tribocorrosion damage of a Jethete M152 type stainless steel, S.C. Wang, S. Quinn, M.J. Starink, R.J.K. Wood and J.A. Wharton, *Engineering Failure Analysis*, Materials Research Group, School of Engineering Sciences; University of Southampton, Southampton, SO17 1BJ, United Kingdom
- ¹⁴ Influence of post-weld heat treatments on microstructure and mechanical properties, A Rajasekhar; G M Reddy; T Mohandas; V S R Murti, *Materials Science and Technology*; Feb 2008; 24, 2; ProQuest Science Journals pg. 201
- ¹⁵ Effects of carbide-forming elements on the response to thermal treatment of the X45Cr13 martensitic stainless steel, García de Andres, L.P. Alvarez, V. Lopez, *JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE* 33 (1998) 4095–4100
- ¹⁶ W. STEVEN and A. G. HAYNES, *ibid.* 183 (1956) 349.
- ¹⁷ Development of 9Cr-ODS Martensitic Steel Claddings for Fuel Pins by means of Ferrite to Austenite Phase Transformation, Shigeharu, Shunji MIZUTA, Masayuki FUJIWARA, Takanari OKUDA3 and Toshimi KOBAYASHI, *Journal of NUCLEAR SCIENCE and TECHNOLOGY*, Vol. 39, No. 7, p. 778–788 (July 2002)
- ¹⁸ Wu W, Hwu LY, Lin DY, Lee JL. The relationship between alloying elements and retained austenite in steel welds. *Scripta Mater* 2000;42:1071–6.

- ¹⁹ Takano K, Sakakibara M, Matsui T, Takaki S. Effect of alloying elements and microstructure on corrosion resistance and hardness of martensitic stainless steels. *J Iron Steel Inst Jpn* 2000;86:123–30.
- ²⁰ Calliari, M. Zanesco, M. Dabala, K. Brunelli. *Materials and Design* 29 (2008) 246–250
- ²¹ Liu Ning, Deng Zhonggang, Huang Menggen. Effect of heat treatment on microstructure and mechanical properties of martensitic – ferritic stainless steel containing 17% Cr and 2% Ni. *Mater Sci Technol* 1991;7:1057
- ²² Irvine KJ, Crowe DJ, Pickering FB. *J Iron Steel Inst* 1960;195:386
- ²³ Pickering FB. London: Applied Science Publications Ltd.; 1978. p. 163..
- ²⁴ Brownrigg A. Transformation characteristics of type 431 stainless steel. In: Proceedings of the 16th international conference on ‘Heat treatment 76’, vol. 86. Stratford-upon-Avon: The Metals Society; 1976.
- ²⁵ Influence of austenitizing temperature on microstructure and mechanical properties of AISI 431 martensitic stainless steel electron beam welds, A. Rajasekhar, G. Madhusudhan Reddy, T. Mohandas, V.S.R. Murti
- ²⁶ Banerjee BR, Hauser JJ, Capenos JM. ASTM STP 369. American Society for Testing and Materials, 1965. p. 291
- ²⁷ Banerjee BR. ASTM STP 370. American Society for Testing and Materials, 1965. p. 94
- ²⁸ Brickner KG. Stainless steel for room and cryogenic temperatures. *Met Eng Quart* 1968:25–45.
- ²⁹ Sorokin MI, Kulkova MN, Rubenchik AE, Lipovotyi VH, Polonskaya SM. *Metallurgy* 1977;12:22.
- ³⁰ Pickering FB. Stainless steel ‘84’. London: The Institute of Metals; 1985. p. 2.
- ³¹ Clarke Jr WC, Gravin HW. Philadelphia: Advances in the Technology of Stainless Steels and Related Alloys. ASTM STP369; 1965. p. 151.
- ³² Dieter GE. Effect of microstructure and heat treatment on the mechanical properties of AISI type 431 stainless steels. *Trans ASM* 1950;50:722.
- ³³ Angstadt CC. *Met Prog* 1959;6:86. 75.
- ³⁴ P.M. Unterweiser, H.E. Boyer and J.J. Kubbs, American Society for Metals, Metals Park, Ohio, (1982), p.401.
- ³⁵ A New Continuous Cooling Transformation Diagram for AISI M4 High-Speed Tool Steel, Jalel Briki and Souad Ben Slima, *Journal of Materials Engineering and Performance*, Vol. 17, pag 864-869.
- ³⁶ Winston Revie R, Uhlig HH. *Uhlig’s corrosion handbook*. 2nd ed. John Wiley; 2000.
- ³⁷ Kaluba WJ, Kaluba T, Taillard R. The austenizing behaviour of high-nitrogen martensitic stainless steels. *Scripta Mater* 1999;41:1289–93
- ³⁸ Leda H. Nitrogen in martensitic stainless steels. *J Mater Process Technol* 1995;53:263–72.
- ³⁹ Yuli Lin, Chih-Chung Lin, Tsung-Hsien and Hong-Jen Lai, *Advanced Materials Research Vols. 47-50 (2008) pp 274-277*
- ⁴⁰ J.R. Yang, T.H. Yu, C.H. Wang. *Materials Science and Engineering 2006*, 276-280
- ⁴¹ Balan KP, Venugopal Reddy A, Sarma DS. Austenite precipitation during tempering in 16Cr–2Ni martensitic stainless steels. *Scripta Mater* 1998;39:901–5.

- ⁴² Miao B, Northwood DO, Lim LC, Lai MO. Microstructure of tempered AISI 403 stainless steel. *Mater Sci Eng* 1993;A171:21–33.
- ⁴³ K. Stiller, F Danoix and A. Bostel: *Appl. Surf. Sci.*, 1996, 94-95, 326-333.
- ⁴⁴ Z. Guo and W. Sha: *Intermetallics*, 2002, 10, 945-950.
- ⁴⁵ W. Sha and G.D.W. Smith: *Metall. Mater. Trans.* 1994,25A,2538-2539.
- ⁴⁶ A new kind of age hardenable martensitic stainless steel with high strength and toughness, F Akhtar; Y D Lian; S H Islam; S J Guo, *Ironmaking & Steelmaking*; Jul 2007; 34, 4; ABI/INFORM Trade & Industry pg. 285
- ⁴⁷ A CREEP-PROPERTIES EVALUATION OF P91 STEEL WELDMENTS USING SHORT-TERM TESTING, Roman turm, Monika Jenko, Boris Ule, *MATERIALI IN TEHNOLOGIJE* 36 (2002) 6
- ⁴⁸ J. C. Brachet, PhD. Thesis, Université de Paris-Sud (Orsay) 1996
- ⁴⁹ Stoic A, Kopac J, Cukor G (2005) *J Mater Process Technol* 164–165:1624
- ⁵⁰ Kosa T et al (1989) Machining of stainless steels, *Metals Handbook*, 9th edn. ASM International, 681
- ⁵¹ You S-J, Choi Y-S, Kim J-G, Oh H-J, Chi C-S (2003) *Mater Sci Eng A* 345:207
- ⁵² Poulachon G, Dessoly M, Le Calvez C, Lebrum JL, Prunet V, Jawahir IS (2001) *Wear* 250:334
- ⁵³ Akasawa T, Sakurai H, Tannka T, Takano K (2003) *J Mater Process Technol* 143–144:66
- ⁵⁴ Effects of copper content on the machinability and corrosion resistance of martensitic stainless steel, Hongming Geng *Æ* Xiaochun Wu *Æ* Hongbin Wang *Æ* Yongan Min, *J Mater Sci* (2008) 43:83–87.
- ⁵⁵ K W Andrews. Empirical Formulae for Calculation of Some Transformation Temperatures. *JISI*. 1965,203 (6) : 721-727
- ⁵⁶ Jiang Yue, Yin Zhong-da, Kang Peng-chao. *Journal of wuhan university of technology*.2004.Vol19No4.
- ⁵⁷ P Payson and C H Savage. Martensite Reactions in Alloy Steels. *Trans ASM*. 1944,33 : 261-280
- ⁵⁸ L A Carapella. Computing A or M, (Transformation Temperature on Quenching) forms Analysis. *Metals Progress*. 1944,46:108-108
- ⁵⁹ E S Rowland and S L Lyle. The Application of M_s Points Case Depth Measurement. *Trans, ASM*. 1946,37 : 27-47
- ⁶⁰ R A Grange and H M Stewart. The Temperature Range of Martensite Formation. *Trans. AIME*. 1946,167:467-501
- ⁶¹ W Steven and A G Haynes. The Temperature Formation of Martensite and Bainite in Low-alloy Steels Some Effects of Chemical Composition. *JISI*. 1956,183(4) : 349-359
- ⁶² H Flinkler and M Schirra. Transformation Behaviour of the High Temperature Martensitic Steels with 8 %-14 % Chromium. *Steel Research*. 1996,67 (8) : 328-342
- ⁶³ Fuzzy Modeling of Prediction Ms Temperature for Martensitic Stainless Steel, JIANG Yue YIN Zhong-da KANG Peng-chao LIU Yong, *Journal of Wuhan University of Technology - Mater. Sci. Ed.* Vol. 19 No. 4
- ⁶⁴ J. Z. Zhao, C. Mesplont and B. C. De Cooman, *ISIJ International*, Vol. 41 (2001), No. 5, pp. 492–497
- ⁶⁵ M. Takahashi and H. K. D. H. Bhadeshia: *J. Mat. Sci. Lett.*, 8 (1989), 477.
- ⁶⁶ M. Onink, F. D. Tichelaar, C. M. Brakman, E. J. Mittemeijer and S. Zwaag: *Z. Metallkd.*, 87 (1996),24

- ⁶⁷ S. Chupatanakul and P. Nash; *J. Mater. Sci.*, 2006, 41, 4965-4969
- ⁶⁸ Fundamentos de manufactura moderna: materiales, procesos y sistemas, 4ta edición, capítulo 3.7, pag 95.
- ⁶⁹ A. T. Gorton, G. Bitsianes G and T. L. Joseph: *Trans. Metall. Soc. AIME*, 233 (1965), 1519.
- ⁷⁰ R. Kohlhaas, Ph. Dünner and N. Schmitz-Pranghe: *Z. Angew. Phys.*, 23 (1967), 245.
- ⁷¹ T. I. Babyuk, G. P. Kushta and V. P. Mikhal'chenko: *Phys. Met. Metallogr.*, 38 (1974), 56.
- ⁷² G.H. Cockett and C.D. Davis: *J. Iron Steel Inst.* 201(1963),110
- ⁷³ M.E. Straumanis and D.C. Kim: *Z. metallkd.*,62(1997),272
- ⁷⁴ W. Sounders and P. Hidnert: *U.S.B.S.Sci.pap.*:21(1926/27),524.
- ⁷⁵ M. Onink, C.M. Brakman, F.D. Tichelaar, E.J. Mittemeijer and S. Zwaag: *Scr. Metall. mater.*,29(1993),1011
- ⁷⁶ Harry Bhadeshia, Harshad Kumar Dharamshi Hansraj Bhadeshia, Robert William Kerr Honeycombe, *STEELS: MICROSTRUCTURE AND PROPERTIES*, chapter 5, pag 95- 125
- ⁷⁷ P. V. Morra, A. J. Böttger and E. J. Mittemeijer, *J. Therm. Anal. Cal.*, 64 (2001) 905.
- ⁷⁸ G. P. Krielaart, C. M. Brakman and S. Van der Zwaag, *J. Mat. Sci.*, 31 (1996) 1501.
- ⁷⁹ M. Goji, M. Su_eska and M. Raji. *J. Therm. Anal. Cal.*, 75(2004)947-956
- ⁸⁰ R. Turcote, R. C. Fouchard, A.–M. Turcote and D. E. G. Jones, *J. Therm. Anal. Cal.*,73 (2003) 105.
- ⁸¹ J. P. Sandres and P. K. Gallagher, *J. Therm. Anal. Cal.*, 72 (2003) 777.
- ⁸² Albella, J.M.; Cintas, A.M.; Miranda, T. y Serratosa, J.M.: "Introducción a la ciencia de materiales". C.S.I.C., 1993.
- ⁸³ Kyung-Tae PARK, Eui Gil LEE, and Chong Soo LEE, Reverse Austenite Transformation Behavior of Equal Channel Angular Pressed Low Carbon Ferrite/Pearlite Steel, *ISIJ International*, Vol. 47 (2007), No. 2, pp. 294–298
- ⁸⁴ Uncertainties in dilatometric determination of martensite start temperature, Hong-Seok, H.K. Bhadeshia, *Materials Science technology*, 2007,23 No 5.
- ⁸⁵ Z.G. Wang , X.T. Zu , Y. Huo, Effect of heating/cooling rate on the transformation temperatures in TiNiCu shape memory alloys, *Thermochimica Acta* 436 (2005) 153–155
- ⁸⁶ Curso de introducción a las ciencias físicas, nivel intermedio, IPS, editorial reverté, cap 3.7 pag 50
- ⁸⁷ Payares-Asprino, H. Katsumoto, *Welding Journal*, 2008, vol 87, pag 279-288.
- ⁸⁸ Hong–Seok Yang and H. K. D. H. Bhadeshia, Austenite Grain Size and the Martensite–Start Temperature, *Scripta Materialia* 60 (2009) 493–495
- ⁸⁹ L. Cheng, C. M. Brakman, B. M. Korevaar and E. J. Mittemeijer, *Metallurgical Transactions*,19A (1988) 2415
- ⁹⁰ S. Nagakura, Y. Hirotsu, M. Kusunoki, T. Suzuki and Y. Nakamura, *Metallurgical Transactions*, 14A (1983) 1025.
- ⁹¹ E. J. Mittemeijer, L. Cheng, P. J. Van der Schaaf, C. M. Brakman and B. M. Korevaar, *Metallurgical Transactions*, 19A (1988) 925.

92 Dr. Peater Mayr, Evolution of microstructure and mechanical properties of the heat affected zone in B-containing 9%chromium steel

⁹³ Pedro de Lima Neto, Ricardo Pires dos Santos, Válter Nogueira Freire, Paulo Maria de Oliveira Silva, Sérgio Souto Maior Tavares, Deformation Induced Martensite in an AISI 301LN Stainless Steel: Characterization and Influence on Pitting Corrosion Resistance Materials Research, Vol. 10, No. 4, 359-366, 2007

⁹⁴ Adela Cuniberti, Ricardo Romero, influencia de la deformación plástica sobre la transformación martensítica en Cu-Zn-Al, Jornadas SAM-CONAMET-AAS 2001, 2001, 367-374