

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA**



TESIS

**“CINÉTICA DE LA TRANSFORMACIÓN DE FASES
PARA UN ACERO L6 GRADO HERRAMIENTA”**

PRESENTADA POR

DOUGLAS IVAN QUIÑONES SALINAS

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTORADO EN INGENIERÍA DE MATERIALES**

MARZO 2026

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA

SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO



“CINÉTICA DE LA TRANSFORMACIÓN DE FASES PARA UN ACERO L6 GRADO HERRAMIENTA”

Por

DOUGLAS IVAN QUIÑONES SALINAS

TESIS

Como requisito para obtener el Grado de Doctor en Ciencias en
Ingeniería de Materiales.

CIUDAD UNIVERSITARIA

Marzo, 2026

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica
Posgrado

Los miembros del Comité de Evaluación de Tesis recomendamos que la tesis "Cinética de la transformación de fases para un acero L6 grado herramienta", realizada por el estudiante Douglas Iván Quiñones Salinas, con número de matrícula 1331432, sea aceptada para su defensa como requisito parcial para obtener el grado de Doctorado en Ingeniería de Materiales.

El Comité de Evaluación de Tesis

Dr. Rafael David Mercado Solís
Director

Dr. Luis Adolfo Leduc Lezama
Co-director

Dr. Edgar Omar García Sánchez
Revisor

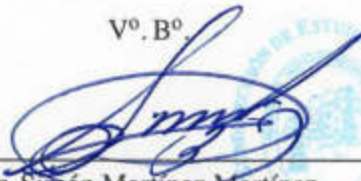
Dra. Patricia del Carmen Zambrano Robledo
Revisora

Dra. Lizangela Guerra Fuentes
Revisora

Dr. Edgar Iván Saldaña Garza
Revisor

Dr. Omar López Botello
Revisor

Vº. Bº.



Dr. Simón Martínez Martínez
Subdirector de Estudios de Posgrado

Institución 190001

Programa 122608

Acta núm. 371

Ciudad Universitaria, a 2 de febrero de 2026.

Dedicatoria y Agradecimientos

A mis padres, a mis hermanos, a mis sobrinos, a mi “cuadro chico”.

A todas esas personas que me acompañaron y apoyaron en diferentes etapas de mi vida personal y profesional para poder continuar y poder terminar esta importante parte de mi vida...

Sobre todo, muchas gracias al Dr. Rafael David Mercado Solís. Sin tu apoyo, consejos y doctrina en más de 10 años, no hubiera podido ser el profesional que soy. ¡Muchas gracias! “Doctor de mi corazon” ...

Platón una vez dijo:

- *“Elige como pareja a alguien mejor que tú”*

No necesitas a alguien que te quiera tal y como eres, necesitas a alguien que te ayude a crecer día a día.

“El amor verdadero es la admiración”, por eso la pareja que escojas debería tener aquellas cualidades que a ti te falten. Si los dos están comprometidos con ayudar al otro a crecer asumirán los periodos tormentosos de toda relación, como oportunidades de crecimiento mutuo.

Por eso la persona correcta para ti no es sólo la que te acepta, si no la que te hace desarrollar tu máximo potencial en esta vida...

Dialogo, Melvin Udall (Jack Nicholson), “Mejor imposible”:

- *“Me haces querer ser un mejor hombre”*



.....

En mis palabras, “Elige en cualquier relación a alguien mejor que tú”. Ya sea relación amorosa, de amistad, laboral etc. Siempre rodeate de los mejores, que te hagan crecer.

Por eso tuve la fortuna o los elegí a ustedes, porque me hacen ser una mejor persona...

“The science is usually in the form of the detailed mechanisms of phase transformations, but this alone cannot lead to better steels.”

H.K.D.H. Bhadeshia.

INDICE

INDICE.....	7
Resumen.	9
CAPITULO 1	11
INTRODUCCIÓN	11
CAPITULO 2.....	14
REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.....	14
2.1. Estudio de la cinética de transformación mediante análisis térmico.	14
2.2. AISI L6 acero grado herramienta.	42
2.3. Tratamientos térmicos para aceros grado herramienta.....	43
2.4. Diseño de experimentos del presente proyecto de investigación..	67
CAPÍTULO 3.....	68
PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	68
3.1 Introducción de la metodología	68
3.2 Material	69
3.3 Caracterización de bloque de forja en laboratorio de la compañía forjadora.....	71
3.4 Calculo de curvas de transformación mediante JMatPro.....	74
3.5 Material para pruebas de laboratorio.	74
3.6 Tratamiento térmico.	74
3.7 Microestructura.	76
3.8 Evaluación de propiedades mecánicas.....	77
3.9 Análisis térmico.....	79
3.10 Diagrama de transformación a calentamiento continuo CHT (por sus siglas en inglés “ <i>continuous heating transformation diagram</i> ”).....	86
3.11 Simulador de tratamientos térmicos mediante inducción magnética .	86
CAPÍTULO 4.....	88
RESULTADOS	88
4.1 Introducción de los resultados.	88
4.2 Caracterización de bloque de forja en laboratorio de la compañía forjadora.....	88

4.3 Cálculo de curvas de transformación mediante JMatPro.....	91
4.4 Caracterización de las muestras tratadas en mufla.	93
4.5 Análisis térmico.....	99
4.6 Caracterización de las muestras tratadas en el simulador de tratamientos térmicos mediante inducción magnética.	115
CAPÍTULO 5.....	119
DISCUSIÓN	119
5.1 Introducción de la discusión de resultados.	119
5.2 Caracterización de bloque de forja en laboratorio de la compañía forjadora.....	119
5.3 Curvas de transformación calculadas mediante JMatPro.	120
5.4 Caracterización de las muestras tratadas en mufla.	121
5.5 Análisis térmico.....	128
5.6 Caracterización de las muestras tratadas en el simulador de tratamientos térmicos mediante inducción magnética.	133
CAPÍTULO 6.....	135
CONCLUSIONES.....	135
CAPÍTULO 7	138
TRABAJO A FUTURO / RECOMENDACIONES.....	138
ANEXO I	139
ANEXO II	142
ANEXO III	143
ANEXO IV.....	147
Referencias.....	148
Lista de figuras.	152
Lista de tablas.....	156

RESUMEN

El presente trabajo tuvo como objetivo generar conocimiento sobre la cinética de transformación de fases durante el proceso de revenido. El material por analizar es un acero AISI L6 grado herramienta, proporcionado por FRISA FORJADOS. Esta compañía tenía como propósito el desarrollo de un nuevo producto: dados de forja en caliente. A partir del material sobrante de algunas pruebas industriales finales se tomaron probetas para poder desarrollar la experimentación del presente proyecto.

El procedimiento experimental se llevó a cabo principalmente mediante tratamientos térmicos en mufla, análisis térmico, caracterización de microestructura y propiedades mecánicas.

El análisis térmico abarcó las técnicas de calorimetría diferencial de barrido (DSC), dilatometría y difracción de rayos X a alta temperatura. Estas técnicas permitieron identificar la cinética de transformación de algunas fases durante revenido y fue posible analizar diferentes tasas de calentamiento y obtener información tal como energías de activación y temperatura a las que ocurren estas. Por otro lado, mediante difracción de rayos X a altas temperaturas fue posible identificar fenómenos de precipitación a diferentes temperaturas de revenido.

También fue posible realizar un intercambio académico, este se llevó a cabo en la Universidad de Sheffield en Sheffield, Inglaterra, donde se utilizó una máquina única en su tipo. Esta máquina es un simulador de tratamientos térmicos mediante inducción de campo magnético. Este equipo se utilizó para simular revenidos y configurar diferentes tasas de calentamiento lo cual permitió repetir las tasas de calentamiento en calorimetría y tratar probetas de mayor dimensión para luego ser caracterizadas.

La caracterización se repitió para las muestras tratadas en mufla y para aquellas tratadas en el simulador. La caracterización principalmente constó de análisis microestructural mediante microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido. También se evaluaron propiedades mecánicas como dureza e impacto.

Se obtuvieron resultados muy interesantes ya que fue posible relacionar resultados de propiedades mecánicas con la microestructura y algunas curvas de análisis térmico y difracción de rayos X.

Se habla sobre algunos autores que reportan transformación cinética durante revenido en aceros martensíticos, transformaciones simultáneas de austenita retenida y la precipitación de cementita que produce fuertes señales en los ensayos de análisis térmico.

Dentro de la revisión de literatura, algunos investigadores describen la cinética de transformación de fases durante calentamiento continuo a partir de aceros endurecidos y posteriormente enfriados. Además, muestran como la velocidad de calentamiento es una variable importante para la transformación de fases de un acero endurecido por temple.

A partir de esa investigación, fue posible definir 3 principales etapas de transformación durante el revenido:

“Etapa I”: La transformación de los carburos de transición y la disminución del contenido de carbono en la fase martensita. Esto consiste en la segregación de átomos de carbono hacia los defectos de red y la formación de grupos de átomos de carbono en la matriz del acero. Esta etapa ocurre alrededor de los 100°C a 200°C.

“Etapa II”: La transformación de austenita retenida a ferrita y los grupos de átomos de carbono transforman a una cementita más estable y carburos. Esta etapa ocurre alrededor de los 200°C a 450°C.

“Etapa III”: Esta etapa ocurre entre los 500°C y 650°C y consiste en la disolución de cementita y la formación de carburos aleación más estables ocurriendo solo en fuertes elementos formadores de carburos como cromo, molibdeno, tungsteno y vanadio.

Al final, con los resultados obtenidos y las referencias bibliográficas fue posible construir con diagrama CHT (continuous heating transformation) y describir la cinética de transformación durante el revenido del acero AISI L6 grado herramienta.

CAPITULO 1

INTRODUCCIÓN

La empresa FRISA es líder en la manufactura de anillos sin costura mediante el proceso de forja y rolado para aplicaciones aeroespaciales y de generación de energía. El crecimiento y adaptación en nuevos mercados ha llevado a FRISA a invertir en el desarrollo de nuevos productos. Es ahí donde nace una nueva convergencia entre el campo académico y de investigación y la compañía forjadora.

Sin embargo, y a pesar de haber desarrollado con éxito un bloque de forja con alto desempeño en propiedades como impacto y resistencia al desgaste, el presente trabajo científico se enfocó en la cinética de transformación durante tratamiento térmico, más específicamente durante el revenido.

El revenido de aceros templados es sin duda una de las operaciones industriales de tratamiento térmico más importantes. Por esta razón, los mecanismos subyacentes al proceso, así como el efecto del revenido sobre las propiedades mecánicas finales, han recibido una amplia atención en el mundo de la investigación de aceros aleados. Gran parte de esta información está bien resumida en una variedad de referencias sobre el tratamiento térmico del acero.

Muchos investigadores han reportado el proceso de descomposición de aleaciones mediante análisis térmico usando técnicas como calorimetría diferencial de barrido y dilatometría.

Para el caso de calorimetría diferencial de barrido cuando ocurre un proceso endotérmico o exotérmico, el equipo recompensa la energía requerida para mantener la temperatura configurada.

Esta técnica ha llegado a definir la medición de la capacidad de calor y por ejemplo relacionarlos con fenómenos de relajación estructural. Es posible llegar a determinar temperaturas de transformación o transiciones del tipo vítrea, transición ferro-paramagnética, cristalización, transformación polimórfica, etc. También la definición de estabilidad térmica de los materiales y la cinética de cristalización de los materiales.

La técnica de calorimetría diferencial de barrido tiene un complemento que muchos investigadores han utilizado, la dilatometría. Con esta es posible encontrar relación entre la fracción de las fases transformadas, la temperatura, la composición de la fase y principalmente el cambio volumétrico, por lo tanto, la técnica de dilatometría puede ser aplicada en el estudio de cinética de transformación de fases para aceros.

A partir de los resultados obtenidos del análisis térmico es posible construir un diagrama CHT que permite ver la influencia de la tasa de calentamiento y la cinética de transformación de fases a través de la temperatura. El principal hallazgo encontrado en literatura es que, con el aumento de la tasa de calentamiento, las transformaciones de temperatura también aumentan. Los diagramas CHT pueden ser especialmente útiles para la selección de parámetros de tratamiento térmico.

El acero grado herramienta tiene aplicación a altas temperaturas, por esto, la técnica de difracción de rayos X a alta temperatura es muy útil. Con esta prueba y junto con las técnicas de análisis térmico es posible encontrar la descomposición de austenita, la cinética de cementita y la precipitación de carburos.

La caracterización metalúrgica es una herramienta básica en el análisis de un determinado acero y evaluaciones de microdureza y absorción de energía mediante impacto Charpy se han llevado a cabo por distintos investigadores. Lo anterior con la finalidad de comprender y definir los rangos de temperaturas a los que suceden fenómenos como el endurecimiento secundario y la fragilización por revenido.

Objetivo.

Describir la cinética de transformación de fases durante el revenido de un acero grado herramienta.

Objetivos particulares.

- Analizar la influencia de la temperatura de revenido en la microestructura y propiedades mecánicas.
- Analizar la influencia de la variación en la tasa de calentamiento en la microestructura y propiedades mecánicas después de revenido.
- Analizar la cinética de transformación de fases mediante análisis térmico durante el calentamiento de un acero en condición de temple.
- En forma de un diagrama CHT, describir la cinética de las transformaciones de fase durante calentamiento continuo para un acero grado herramienta endurecido.

Hipótesis.

La variación en la tasa de calentamiento y temperatura tienen un efecto importante sobre la cinética de transformación de fases durante el tratamiento térmico de revenido.

Justificación

Necesidad de optimizar y predecir las propiedades mecánicas finales del acero grado herramienta L6 después del tratamiento de revenido.

Hallazgos.

La tasa de calentamiento durante el revenido tiene influencia en las propiedades mecánicas del acero grado herramienta.

Posible austenita retenida continúa transformando durante el enfriamiento en revenido.

Limitaciones.

Para la descripción de la transformación de fases en el diagrama CHT.

Palabras clave.

Revenido, cinética transformación de fases, diagrama CHT, AISI L6, acero grado herramienta.

CAPITULO 2

REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

2.1. Estudio de la cinética de transformación mediante análisis térmico.

Diversas investigaciones han reportado el proceso de descomposición de aleaciones comerciales mediante análisis térmico usando técnicas como calorimetría diferencial de barrido, dilatometría y se ven complementadas por difracción de rayos X a alta temperatura.

2.1.1. Calorimetría.

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) es una técnica experimental dinámica que permite determinar la cantidad de calor absorbido o liberado, cuando es mantenido a una temperatura constante a un tiempo dado, o cuando es calentado o enfriado a una velocidad constante sobre un rango de temperatura.

La calorimetría diferencial de barrido consta de dos cápsulas donde una contiene la muestra a analizar y la otra generalmente vacía, esta última llamada cápsula de referencia. Para esta técnica cuando ocurre un proceso endotérmico o exotérmico, el instrumento recompensa la energía requerida para mantener la misma temperatura en ambas capsulas.

Algunos puntos que pueden remarcarse de la prueba de calorimetría son:

- Medición de la aparente capacidad de calor (fenómenos de relajación estructural).
- Determinación de las características y temperaturas de transformación o transición tales como: transición vítrea, transición ferro-paramagnética, cristalización, transformación polimórfica, entre otras.
- Estabilidad térmica de los materiales.
- Cinética de cristalización de los materiales (Surinach, 1992).

Es virtualmente imposible trazar la evolución de varias fases en una manera estrictamente continua, por esta razón la calorimetría diferencial de barrido y dilatometría son técnicas complementarias.

Si hay relación entre la fracción de las fases transformadas, la temperatura, la composición de la fase y el cambio volumétrico, entonces la técnica de dilatometría puede ser aplicada en el estudio de cinética de transformación de fases para aceros.

Dilatometría es una de las técnicas clásicas, junto con análisis térmico diferencial y análisis cuantitativo de microestructura, comúnmente usado para determinar el inicio y fin de la transformación de fases en aceros (M. Gomez, 2003).

S. Primig, investigó las reacciones de diferentes descomposiciones, las transformaciones simultáneas de austenita retenida junto con la precipitación de cementita que se genera dentro de extensas regiones de temperatura traslapadas. Lo anterior durante revenidos isocrónicos en aceros martensíticos (S. Primig, 2011).

Algunas investigaciones muestran las diferentes descomposiciones que pueden reaccionar durante revenido y explican que algunas de estas toman lugar dentro del mismo rango de temperatura o tiempo que otras reacciones.

Mediante la combinación de calorimetría y dilatometría se puede obtener una muy útil base de datos, ya que por ejemplo algunas reacciones como aglomeración de carbono produce altas señales en DSC y poco cambio dimensional. Por otro lado, reacciones como precipitación de cementita alerta una fuerte dilatación en comparación a los flujos de calor que se pudieran detectar en DSC.

Según la literatura consultada, la cinética de transformación durante calentamientos isocrónicos en aceros endurecidos ha sido clasificada en las siguientes etapas:

Etapas 0 (-200 °C a +100 °C):

Durante esta etapa ocurre un proceso de precipitación (aglomeración de carbono y/o formación de carburos de transición coherentes).

Etapas I (80 – 200 °C):

Los carburos de transición (ϵ o η) precipitan. Algunos autores dividen esta etapa en dos subetapas: aglomeración de ϵ o precipitación de η .

Etapas II (200 – 350 °C):

Descomposición de austenita retenida a ferrita y cementita en el caso de aceros con alto contenido de carbono.

Etapas III (250 – 350°C):

Los carburos de transición y los átomos aglomerados de carbón transforman a cementita más estable (Michael Reich, 2013), (Liu Cheng, 1990), (M. van Rooyen, 1982).

Primig observó que las temperaturas de cada etapa varían dependiendo de la velocidad de calentamiento y de la composición química.

Dentro de sus experimentos, templó muestras en dos escenarios: Hasta temperatura ambiente (RTQ) y a -100°C en nitrógeno líquido (LNQ), la segunda a una velocidad de -88K/s . No se detectó austenita retenida para las muestras con LNQ, pero en las muestras de RTQ se detectó austenita retenida en hasta un 10 vol.% mediante XRD. Previo a revenido las muestras se mantuvieron a temperatura ambiente por 2 días, después se trataron a velocidades de calentamiento de 6, 10, 15 y 23 K/min hasta una temperatura objetivo de 450°C .

Como resultado, se obtuvieron reacciones exotérmicas alrededor de los 100°C , relacionadas a precipitación de carburos de transición ϵ o η (etapa I). El principal pico exotérmico con un flujo de calor máximo a 295°C , se relaciona con el traslape con la etapa II vinculado con la descomposición de austenita retenida y la etapa III, reacciones de precipitación de cementita.

La energía de activación de la reacción de precipitación de cementita puede ser determinada por el cálculo de Kissinger, con un flujo de calor máximo tomado de la muestra LNQ. La reacción de descomposición de austenita retenida puede ser estudiada individualmente mediante la extracción de la línea base corregida de las curvas de los calentamientos de LNQ y RTQ.

Es posible que haya ocurrido un proceso de precipitación a temperatura ambiente por aproximadamente dos días posterior al temple y antes del revenido simulado en DSC. Este proceso puede ocasionar una paridad de calor lo cual afecta a la precisión para determinar los valores de entalpía.

S. Primig denota que la diferencia entre LNQ y RTQ es la ubicación de los átomos de carbono en cada fase individual. Estos átomos se encuentran en solución sólida en la fase austenita, mientras que en martensita se encuentran en solución forzada en la red distorsionada.

Para las **etapas II y III**, los límites de los picos, pueden ser una indicación de la presencia de más de una reacción. La **Figura 2.1** muestra etapas y sus reacciones divididas apropiadamente.

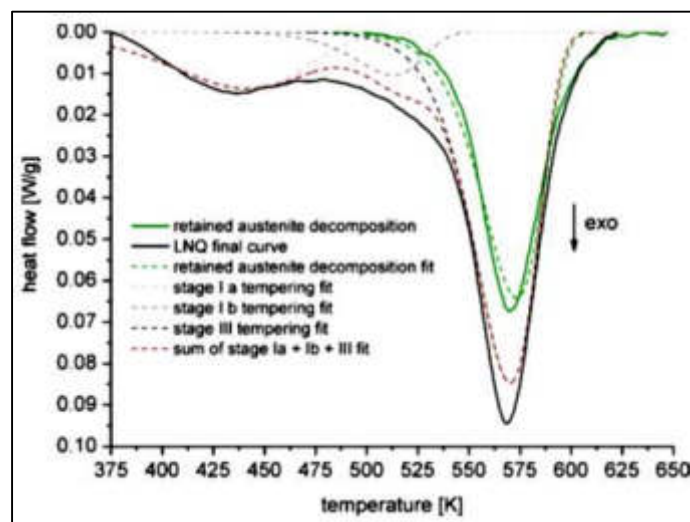


Figura 2.1 Etapa I, se divide en dos subetapas para obtener un ajuste adecuado, **Ia** y **Ib**. Fue posible determinar las reacciones de entalpía de estas dos reacciones por separado ajustando los picos de la etapa II, descomposición de austenita retenida y etapa III, precipitación de cementita (S. Primig, 2011).

El autor reporta parámetros para aleaciones similares en amplios rangos, donde la energía de activación para la precipitación de cementita en aproximadamente 1% de masa en aceros al carbono es de 79 – 81kJ/mol versus 163 – 212kJ/mol. La **Tabla 2.1** presenta la energía de activación (E) obtenida por S. Primig para cada reacción de precipitación y etapas de transformación durante revenido.

Tabla 2.1 Principales resultados encontrados de la investigación de S. Primig.

Etapa	$-\Delta H$ (J/g)	E (kJ/mol)
I a	4	88
I b	3	166
II	10	166
III	13	144

Las energías de activación se han obtenido realizando un análisis tipo Kissinger y se utilizaron para definir la velocidad determinante para cada etapa de descomposición.

2.1.2. Dilatometría

Además, S. Primig también muestra resultados de cambio de volumen en experimentos de dilatometría, que exhiben cambios de longitud negativos, traslapándose con la precipitación de carburos ϵ y/o η y cementita arriba de los 234°C. Para las muestras de RTQ, mostro resultados de variación positiva en la longitud a temperaturas de 267°C, donde se transforma la austenita retenida a fases α (S. Primig, 2011).

P.V. Morra investigó el proceso de descomposición en aleaciones Fe-C, Fe-Cr-C y comerciales como SAE 52100, con 1 %C en masa. Este estudio se llevó a cabo mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) y dilatometría.

El proceso de revenido de estas aleaciones, según P. V. Morra, se divide en seis etapas. Estas ocurren en diferentes rangos de temperatura, el cual varía dependiente de la composición química y microestructura:

Las primeras dos etapas, se refieren como las del “proceso de precipitación” y corren debajo de los 80°C, consisten en la segregación de los átomos de carbono a los defectos de la red y la formación de aglomeraciones de átomos de carbono dentro de la matriz de hierro.

La tercera etapa, asociada con la precipitación de los carburos de transición (primero descubierto por Jack y referenciando primero al carburo ϵ de luego η), ocurre en el rango de temperaturas de 80 a 150°C.

La cuarta etapa, toma lugar en el rango de temperatura alrededor de los 200 a 350°C. Se asocia con la transformación de austenita retenida a ferrita (α) y cementita (θ , carburo ortorrómbico M_3C). Se ha encontrado que ocurre en dos etapas sucesivas: la transformación de austenita a ferrita y la austenita enriquecida de carbono, que comienza justo durante la última parte de la tercera etapa del revenido y la descomposición de la austenita enriquecida de carbono a ferrita y cementita.

La quinta etapa, ocurre a temperaturas entre 250 y 500°C e involucra la conversión de carburos de transición a cementita.

La sexta etapa, asignada a la disolución de partículas de cementita y la formación de carburos metálicos más estables, ocurre solo si fuertes formadores de carburos como cromo, molibdeno, tungsteno, vanadio están presentes y toman lugar en temperaturas alrededor de los 450 – 700°C (P. V. Morra, 2001, Vol. 64).

P.V. Morra, reporta energías de activación calculadas a partir del análisis de Kissinger, estos datos se muestran en la **Tabla 2.2** (P. V. Morra, 2001, Vol. 64).

Tabla 2.2 Energías de activación para el proceso de revenido en aceros martensíticos, Fe-C, derivados de experimentos de recocido no isotérmicos (kJ/mol).

	DSC alloy A BQ/BQ+LNQ	DSC alloy B BQ/BQ+LNQ	DSC SAE 52100 BQ/BQ+LNQ	DSC carburised Fe- 0.93+-0.05 mass% C BQ/BQ+LNQ	Dilatometry alloy A DC	Dilatometry alloy B QM	Dilatometry alloy SAE 52100 QM
Segregation and clustering of C atoms	_/81	_/89	_/94	_/82	–	–	–
Precipitation of ϵ/η transition carbide	118/106	114/103	111/105	142/129	135	115	120
Decomposition of retained austenite	135/138	141/141	144/145	141/141	–	156	150
Precipitation of cementite	_/198	–	–	_/212	195	164	163

P. Bala, describe la cinética durante revenido de un “Nuevo acero Cr-Mo-V, alto carbón (1.22%C)” en condición de temple. Los rangos de temperatura de las transformaciones observadas durante el revenido se esquematizan en un diagrama CHT y se identificaron cuatro etapas:

Primera etapa, en el rango de temperaturas de 100 a 200°C, carburos ϵ (Fe₂.4C) con estructura cristalina hexagonal precipita a partir de martensita super saturada.

Segunda etapa, en el rango de temperaturas de 200 a 320°C, ocurre la transformación de austenita retenida. Esta ocurre solo en aceros con porcentajes de carbono arriba del 0.3%, ya que la austenita retenida después del temple depende del contenido de carbono.

Tercera etapa, formación de cementita en el rango de 200 a 420°C, esto da como resultado una mayor decarburización de la matriz y la disolución de carburos ϵ metaestables que permiten la relajación de la matriz de acero.

Cuarta etapa, arriba de los 400°C ocurre la difusión de elementos de aleación como V, Mo y W (P. BALA, 2007).

Años después, mediante dilatometría J. Pacyna, investigó la transformación de fases durante el calentamiento y enfriamiento de un acero no aleado y de alto carbono. Para esta investigación experimento con muestras sin templar (recocidas) y subtempladas mediante nitrógeno líquido, después calentó hasta 700°C a una velocidad de 0.05°C/s. Encontró una pequeña fracción de austenita retenida en la estructura y ésta cambio a “martensita fresca” solo durante el enfriamiento del revenido a temperaturas alrededor de los 280°C a 170°C. Después, Pacyna observo que esta pequeña fracción de austenita retenida indicaba que es necesario revenir dos veces.

Algunas investigaciones confirman que la derivada de las curvas revela con mayor detalle la cinética de transformación de fases durante revenido, la cual en ocasiones no puede ser fácilmente visible en los principales termogramas. Con esto se facilita indicar las transformaciones y definir temperaturas iniciales y finales.

Los fenómenos que ocurren durante dilatometría lo describen de la siguiente manera:

El primer efecto es negativo, alrededor de los 200°C y se presenta como una contracción, relacionada a la precipitación de carburos de transición, $\chi\text{-Fe}_{2.5}\text{C}$ de una red monoclinica, $\epsilon\text{-Fe}_{2.4}\text{C}$ de una red hexagonal y $\eta\text{-Fe}_2\text{C}$ de una red rómbica.

El segundo efecto también es negativo, alrededor de los 200°C y continúa hasta los 425°C aproximadamente, se presenta como una contracción, relacionada a la precipitación de cementita $M_3\text{C}$. Esta fase precipita arriba de los 200°C, tomando carbono principalmente de los carburos de transición en disolución y solo una menor parte de la matriz de martensita.

Al mismo tiempo como tercer efecto se presenta un cambio de volumen positivo, el cual se relaciona a la transformación de austenita retenida. Así dentro del mismo rango de temperatura ocurren dos efectos, primero la contracción causada por la precipitación de cementita independiente Fe_3C y el incremento en volumen causando por la transformación de austenita retenida a bainita inferior. La bainita inferior en algunas investigaciones se le ha llamado “martensita revenida” debido a la similitud en la morfología y en dilatometría se identifica con un efecto positivo de dilatación.

Esta etapa continúa a temperaturas alrededor de los 325°C y el efecto positivo cambia a contracción en relación con la precipitación de cementita. Esta fase comienza directamente después de que finaliza la precipitación de carburos $\chi\text{-Fe}_{2.5}\text{C}$, $\epsilon\text{-Fe}_{2.4}\text{C}$, $\eta\text{-Fe}_2\text{C}$.

J. Pacyna tuvo un hallazgo importante sobre la “austenita persistente”. Esta ocurre entre 500 a 600°C, precisamente en el rango de temperatura donde ocurre la fragilización por revenido del segundo tipo. Entonces define que la transformación de la austenita persistente contribuye a la formación de la fragilización. Además, un efecto de dilatación se presentó en las muestras revenidas y se relacionó con la transformación de austenita.

Los termogramas (**Figura 2.2**) obtenidos indicaron que durante el enfriamiento después del punto más alto de temperatura en revenido la austenita retenida transforma a “martensita fresca” y esto ocurre entre los 280°C y 170°C.

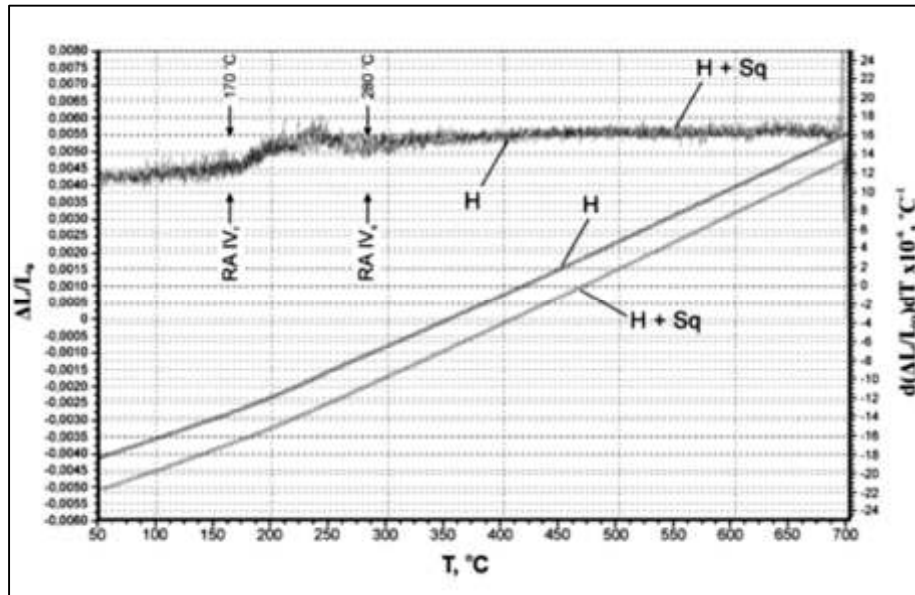


Figura 2.2 Dilatogramas de enfriamiento con una tasa de 0.05°C/s de muestras de acero previamente templadas (H) y endurecidas y luego subenfriadas (H+Sq), calentadas a 700° , ilustran los cambios relativos de acortamiento de muestras ($\Delta L/L_0$) en función de la temperatura ($T, ^{\circ}\text{C}$) y las correspondientes curvas diferenciales $d(\Delta L/L_0)/dT$.

Este volumen de austenita retenida no muestra efectos de dilatación en las curvas derivadas de los termogramas de las muestras de temple. Sin embargo, después de calentar hasta 700°C una pequeña fracción de la austenita retenida se mantiene en el acero no aleado, transformando en “martensita fresca” solo durante el enfriamiento posterior al revenido. Esto indica que cada grado de acero, incluso no aleado debe ser revenido al menos dos veces después de haber pasado por un tratamiento térmico de temple (Pacyna, 2011).

Algunos resultados y discusión de P. Bala se muestran en el dilatograma de la **Figura 2.3** de la muestra calentada a una velocidad de 0.05°C/s e indica lo siguiente:

Primero, se muestra contracción que se atribuye a la precipitación de **carburos** ϵ , este efecto de contracción empieza a una temperatura marcada por ϵs y termina en ϵf .

Segundo, se da lugar otra contracción casi inmediatamente y es asociada con la precipitación de cementita. Así se asume que la temperatura de ϵf es igual a la temperatura donde la precipitación de cementita comienza (M_3C s).

Tercero, P. Bala reporta que un fuerte efecto de dilatación positiva se muestra, relacionándose con la transformación de austenita retenida. Este efecto de

dilatación es muy notable en el rango de temperatura donde la austenita retenida inicia y finaliza. Esta transformación de fase toma lugar en el rango de temperatura de la precipitación de cementita, entre $(M_3C)_s$ y $(M_3C)_f$ (P. BALA, 2007).

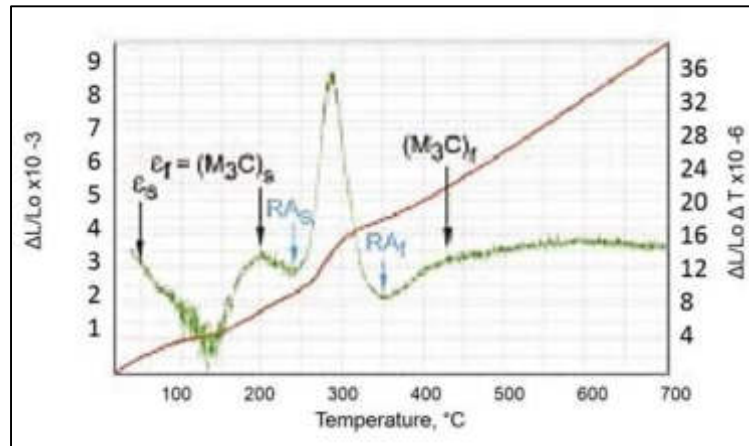


Figura 2.3 Termograma y curva derivada de las muestras calentadas a una velocidad de 0.05°C/s.

Por otro parte, Rafal Dziurka estudió el efecto del volumen de austenita retenida y su efecto sobre las transformaciones durante revenido. Durante el revenido la cantidad de austenita retenida puede afectar significativamente las propiedades finales del acero. Una alta fracción de austenita retenida puede incrementar la fragilización por revenido causada por la generación de grandes cantidades de “martensita fresca”.

Rafal Dziurka reportó cuatro efectos dimensionales durante el calentamiento del acero endurecido mediante el procedimiento experimental de dilatometría:

La **primera dilatación negativa** asociada con la precipitación de carburos de transición. Esta precipitación comienza a temperaturas de 70°C y la intensidad máxima de precipitación ocurre alrededor de los 150°C.

La **primera dilatación positiva** se asocia con la transformación de austenita retenida, esto para las muestras templadas en tratamiento criogénico a partir de los 830°C, el rango de temperaturas de transformación fue entre 200 a 320°C.

El **segundo efecto positivo de dilatación** está asociado con la transformación de la austenita retenida. El rango de temperatura de transformación de austenita retenida para la muestra solo enfriada desde 830°C es de 200 a 320°C. Una diferencia importante es la intensidad de estos efectos. Para la muestra, el efecto de dilatación tratado criogénicamente es muy débil.

El **segundo efecto de dilatación negativo** ocurrido proviene de las precipitaciones de cementita.

El **tercero y último efecto positivo de la dilatación** está relacionado con las precipitaciones de los carburos **MC**. Para cada muestra, la temperatura de inicio de estas transformaciones de fase es igual a 500°C.

El **tercero y último efecto de dilatación negativo** está relacionado con la recristalización (Rafal, 2014).

2.1.3. Difracción de rayos X

Un acero AISI L6 grado herramienta puede seguir transformando en condiciones de aplicación de forja en caliente, por esta razón, con la finalidad de estudiar la cinética de transformación durante revenido la técnica de difracción de rayos-X a alta temperatura también resulta muy útil.

Carburos compuestos por cromo y molibdeno (**M₃C**, **Mr₂₃C₆** y **Mr₇C₃**) son analizados como fases transformadas a partir de cementita. En la **Tabla 2.3** se puede ver información para estos carburos como su sistema de red cristalina y composición química.

Tabla 2.3 Información encontrada de carburos aleados para aceros grado herramienta (HANDBOOK).

Carburo	Sistema cristalino	Características
M_3C	Ortorrómbico	Carburo de cementita (Fe_3C). La “M”, puede indicar Fe , Mn , Cr con pequeñas porciones de W , Mo , V .
M_7C_3	Hexagonal	Comúnmente se encuentra en aceros aleados con Cr . Con resistencia a la disolución a altas temperaturas. Duro y con alta resistencia a la abrasión. Se encuentra como producto de revenido en “aceros de alta velocidad”.
$M_{23}C_6$	CCC	Presente en aceros con alto contenido de Cr y aceros de alta velocidad. El Cr puede ser reemplazado por Fe para producir carburos con W y Mo .
M_6C	CCC	Carburos ricos en W o Mo , pueden contener cantidades moderadas de Cr , V y Co . Presente en todos los aceros de alta velocidad. Alta resistencia a la abrasión.
M_2C	Hexagonal	Carburos ricos en W o Mo . Se producen posterior al revenido y pueden disolver una cantidad considerable de Cr .
MC	CCC	Carburos ricos en V , resistentes a la disolución. En pequeñas cantidades puede disolver precipitados durante el endurecimiento secundario. Una pequeña cantidad que disuelve precipitados en el endurecimiento secundario.

Salvatore Cusenza caracteriza mediante rayos X un acero AISI 316, sometido a diferentes técnicas de carburación, en las que un ambiente que contiene carbono se transfiere a una solución sólida de carbono en la formación de metal o carburo. Por lo general, esto conduce a un equilibrio bien establecido entre el carbono disuelto y el ambiente. Existen procesos de carburación en los que los aceros endurecidos se tratan a altas temperaturas, arriba de 1000°K, utilizando atmósferas naturales como, por ejemplo, metano. Después de la carburación, se observaron varios carburos en aceros como M_3C , M_7C_3 , $M_{23}C_6$ y M_6C (Figura 2.5). A pesar de que existen muchos estudios que se ocupan de estos procesos de cementación, sus fenómenos dominantes aún no están claros, especialmente para los aceros inoxidables (Salvatore Cusenza, 2009).

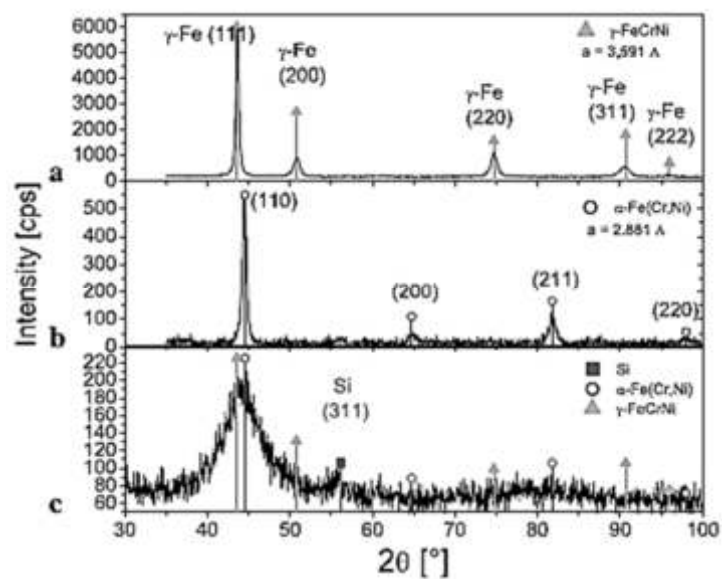


Figura 2.4 Referencia de patrones de difracción de hierro gamma en un acero AISI 316.

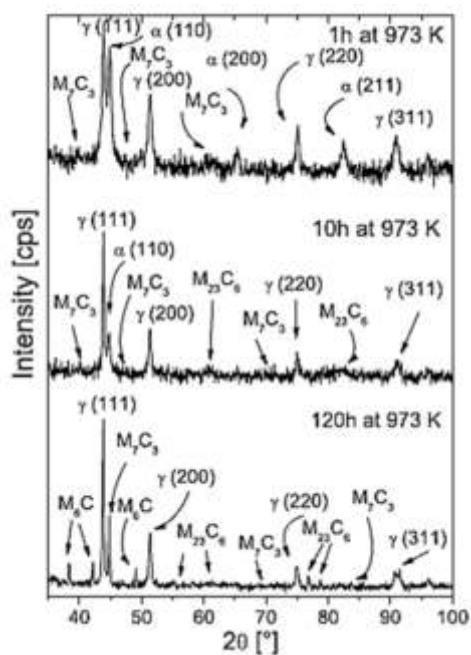


Figura 2.5 Referencia de patrones de difracción para diferentes carburos. Acero AISI 316 en condición de envejecido.

Seyyed Hesamodin Talebi investigó el efecto del templeado isotérmico sobre la descomposición de austenita retenida y la precipitación de carburo en un acero bainítico de baja aleación de carbono medio.

Se utilizó dilatometría de alta resolución para realizar un revenido isotérmico a 350°C, 550°C y 600°C para diferentes tiempos de mantenimiento de hasta 16 h.

El contenido de carbono de la austenita retenida antes del revenido se determinó mediante XRD a partir de las mediciones de los parámetros de la red. La **Figura 2.6** muestra el pico (111) de austenita retenida. El contenido de carbono de la austenita retenida se estimó en 0,24% en peso.

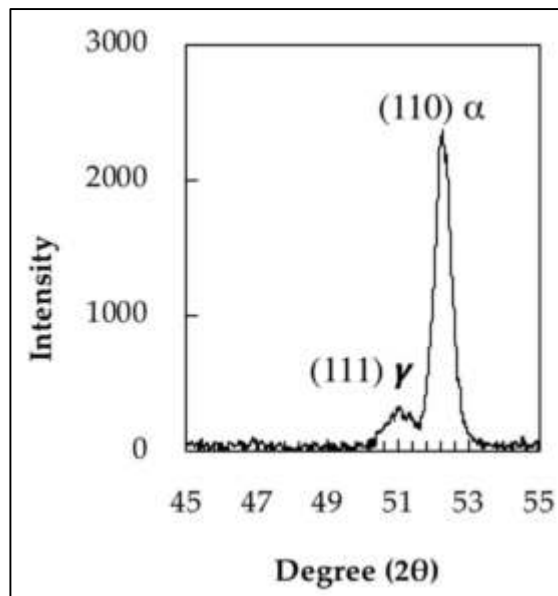
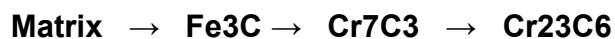


Figura 2.6. XRD (111) pico de austenita retenida.

Durante el revenido de aceros bainíticos que contienen cromo a temperaturas superiores a 500°C, se observan con frecuencia carburos de cromo **Cr₇C₃** y **Cr₂₃C₆**, que se forman según la siguiente secuencia:



Los carburos **M₃C**, en su mayoría ricos en **Fe** pero también en **Cr** y **Mo**, existen en la matriz y también precipitan debido a la descomposición de austenita retenida. Estos carburos **M₃C** se disuelven y se forman los carburos **Cr₇C₃** y **Cr₂₃C₆**. **Cr₂₃C₆** es el carburo de equilibrio y se observa un pico en las curvas de dilatometría después de la precipitación de este carburo.

Generalmente, los carburos se pueden clasificar en cuatro tipos según su forma:

1. en forma de aguja,
2. en forma de varilla,
3. lenticular y
4. rombo o globular.

La **Tabla 2.4** resume la morfología, el tamaño y la estructura cristalina de los carburos que se identificaron en el acero investigado por Talebi.

Tabla 2.4. Estructura cristalina, morfología y tamaño de los carburos identificados en la bainita templada de baja aleación de carbono medio.

Carburo	Tratamiento de templado	Sistema de cristal	Morfología	Diámetro equivalente
Fe_3C	1 ha 550 °C	Ortorrómico $a = 5.092 \text{ \AA}$, $b = 6.741 \text{ \AA}$, $c = 4.527 \text{ \AA}$	lenticular	-
Cr_7C_3	16 ha 600 °C	Ortorrómico $a = 7.01 \text{ \AA}$, $b = 12.142 \text{ \AA}$, $c = 4.526 \text{ \AA}$	forma de rombo	98 nm
Cr_{23}C_6	16 ha 600 °C	Cúbico $a = 10,65 \text{ \AA}$	globular en forma de varilla	95 nm 404 nm

Talebi concluyó que la descomposición de austenita retenida comienza a 350°C, pero no puede descomponerse completamente a esta temperatura ni a 550°C. El producto final de la descomposición de austenita retenida depende de la temperatura de revenido. La austenita retenida sin descomponer permanece en la microestructura durante el enfriamiento desde 350°C, lo que requiere un mayor templado a temperaturas más altas. En el caso de 550°C, se forma martensita fresca a partir de la austenita retenida sin descomponer durante el enfriamiento. Sin embargo, el aumento de la temperatura de revenido a 600°C condujo a una descomposición completa de la austenita retenida durante el revenido isotérmico.

Los análisis de dilatometría de las curvas de templado isotérmico a 550°C mostraron que la descomposición de la austenita retenida solo se produjo durante la primera hora de templado. La precipitación de carburo de cromo acompañada de endurecimiento se produjo aproximadamente a las 11.4 horas de revenido a 550°C. Este tiempo de precipitación se redujo a 4.7 horas al aumentar la temperatura a 600°C.

No precipitó carburo de cromo durante la primera hora de revenido a 550°C. Los carburos ricos en Fe se transformaron en Cr_7C_3 en forma de rombo, así como Cr_{23}C_6 en forma globular precipitado de la matriz durante el revenido a 600°C, pero no se observó carburo de molibdeno (Seyyed Hesamodin Talebi, 2018).

2.1.4. Diagrama de Transformación calentamiento continuo (Continuous Heating Transformation CHT diagram).

Con la finalidad de investigar la cinética de las transformaciones de fase durante revenido, se construyen los diagramas CHT. Con estos, es posible identificar diferentes cambios ocurridos durante el revenido. Muchas investigaciones presentan la información importante que se puede obtener de estos diagramas (Dziurka, 2013) (Rafal, 2014) (J. Pacyna, 2012).

Las mejores herramientas son los diagramas tiempo – temperatura – transformación, que permiten desarrollar el análisis de las transformaciones de la fase austenita subenfriada.

Desde un punto de vista práctico, los diagramas CHT son más importantes, ya que dan un detalle más preciso de la cinética de transformación durante el calentamiento de aceros endurecidos. Con estos diagramas es fácil trazar e identificar los diferentes cambios ocurridos durante el revenido (J. Pacyna, 2012).

2.2. Influencia de la velocidad de calentamiento en la cinética de transformación y las propiedades mecánicas durante el revenido para aceros.

2.2.1. Para aceros con medio contenido de carbono.

Kokosza et al., investigó la influencia de la tasa de calentamiento sobre la formación de austenita en un acero TRIP de medio carbono. Esto lo realizó mediante el uso de dilatometría, calentando varias tasas de calentamiento: 0,1; 0,5; 1; 5; 10; 25; 50; 100; 200°C/s hasta alcanzar la temperatura de 1100°C.

En esta investigación se determinaron las temperaturas críticas para cada tasa de calentamiento, encontrando que la formación de austenita comienza a mayores temperaturas a medida que se aumenta la tasa.

También se encontró que antes de la formación de austenita, ocurren otras transformaciones y fueron detectadas por el incremento de volumen.

A partir de los resultados de dilatometría Kokosza diseñó un diagrama CHT como herramienta para la selección adecuada de parámetros de tratamiento térmico dentro del rango de temperatura crítica.

Como principal hallazgo encontró que la dependencia de la tasa de calentamiento y el rango de temperatura en el que se forma la austenita.

Los aceros TRIP se componen de múltiples fases con austenita retenida mecánicamente inestable y son aplicados en situaciones en las que se requiere que el material tenga una buena conformabilidad y buenas propiedades de resistencia.

Durante la formación se refuerzan debido a una transformación plástica de austenita en una martensita reforzada.

Para los aceros TRIP (*Transformation Induced Plasticity*), su composición química no es costosa; problema básico en su producción es el tratamiento térmico adecuadamente seleccionado y desarrollado.

Este tipo de aceros debe permitir crear en ellos una microestructura formada por ferrita, martensita o bainita y, en primer lugar, grandes cantidades de austenita retenida mecánicamente inestable (5-15% vol.). Esto, significa una alta plasticidad y después del trabajo plástico también una alta resistencia.

El proceso de tratamiento térmico para aceros TRIP no es un trabajo sencillo. Se debe lograr la microestructura antes mencionada en proporciones adecuadas, esto, mediante la selección de parámetros óptimos como tasa de calentamiento, tiempo de permanencia a cierta temperatura y medio enfriamiento.

El parámetro de tiempo de permanencia puede ser especialmente difícil en un acero TRIP. En diferentes tamaños de pieza, el tratamiento térmico puede experimentar problemas aún con una selección adecuada de los parámetros de este proceso. Por ejemplo, con una mayor velocidad de calentamiento, se pueden cambiar las temperaturas críticas de transformación.

Kokosza decidió diseñar un diagrama CHT ya que el conocimiento de los estos diagramas, especialmente en los rangos de transformación: perlita → austenita y ferrita → austenita, ayuda a contribuir a una determinación o selección más fácil y precisa de los parámetros de tratamiento térmico de un acero TRIP dentro del rango de temperatura crítica. Gracias a los diagramas CHT es posible ajustar los parámetros de este procedimiento al tamaño o espesor de las piezas en tratamiento térmico y realizar un empape en bajo las limitantes tecnológicas del fabricante de acero.

El acero que investigó Kokosza fue un 41MnSi6-5, con composición química de: 0.41%C, 1.52%Mn, 1.22%Si, 0.015%S, 0.015%P, 0.02%Cr, 0.02%Ni, 0.05%Cu, 0.019%Al, 0.004%N, 0.003%O.

El acero 41MnSi6-5 es hipoeutectoide, casi 85%Vol en fracción de perlita. Se puede suponer que las adiciones de manganeso y silicio contribuyen a desplazar el punto eutectoide a concentraciones de carbono más bajas, y son responsables de una sustancial fracción de perlita.

Un alto contenido de carbono (0,41%) brinda la posibilidad de obtener una alta resistencia. Después del tratamiento térmico, se debe obtener una alta ductilidad y plasticidad, ya que una fracción de ferrita más pequeña en su microestructura puede compensarse con una fracción aumentada de la austenita retenida.

La **Figura 2.7** muestra un termograma de dilatometría donde se puede observar que, con un aumento de temperatura a 700°C, la longitud de la muestra calentada aumenta proporcionalmente. Ligeramente por encima de los 700 ° C, primero se da una contracción y luego un efecto de dilatación positivo, con un pequeño aumento de un valor diferencial. Tal dilatación positiva se relaciona a que puede cambiar las propiedades magnéticas de las aleaciones de Fe-C, observadas en un rango de temperatura similar. También es posible la disolución de la cementita terciaria en ferrita, que también puede estar indicada por el aumento de temperatura, en un inicio de tal efecto de dilatación (ver **Tabla 2.1** y **Figura 2.7**).

Kokosza explica que la razón de una contracción seguida de un aumento de volumen requiere de investigaciones adicionales (mediante procedimientos de análisis como microscopio electrónico físico) las cuales no llevó a cabo.

Se observó que a 0.1°C/s a una temperatura de 720°C inicia la transformación de la austenita, lo que provoca una contracción. Mientras que de 720°C a 770°C: se observa una contracción cada vez menor.

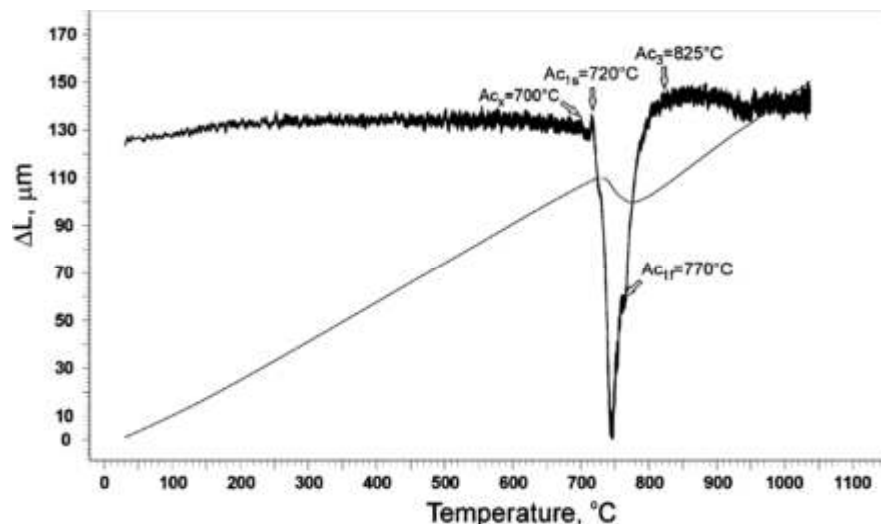


Figura 2.7 Termograma de dilatometría ΔL con la tasa de calentamiento 0,1°C/s y su correspondiente curva diferencial $d(\Delta L) / dT$.

Tabla 2.5 Velocidades de calentamiento y temperaturas críticas correspondientes, determinadas mediante el uso de dilatometría en el acero 41MnSi6-5.

Heating rate, °C/s	Temperature, °C			
	Ac_x	Ac_{1s}	Ac_{1f}	Ac_3
0.1	700	720	770	825
0.5	700	720	780	825
1	710	725	770	830
5	710	730	785	850
10	710	740	800	850
25	720	745	815	865
50	710	750	810	875
100	735	760	840	880
200	720	760	860	900

Según la **Figura 2.7** los cambios en las vías de ambas curvas relacionados con la transformación de la perlita en austenita, supuso que 770°C era **Ac_{1f}** para la tasa de calentamiento de 0.1°C/s. Tal cambio por encima de 770°C forma la austenita solo a partir de la ferrita anterior no transformada. Por encima de 825°C indica que la transformación de ferrita en austenita ha terminado. Por lo tanto, se supuso que 825°C era **Ac₃** con una tasa de 0.1°C/s. Cuando la tasa de calentamiento aumentó se detectaron efectos de dilatación similares, la secuencia de su aparición, tanto en las curvas de alargamiento $\Delta L=f(T)$ como en las curvas diferenciales $d(\Delta L)/dT=f(T)$, también fue idéntica.

Cuanto mayor fue la velocidad de calentamiento, más fuerte se retrasó y se desplazó a temperaturas más altas.

Todo lo listado en la **Tabla 2.5** son la aproximación de estos puntos permitidos para determinar los rangos de los cambios de microestructura del acero 41MnSi6-5, durante su calentamiento. El inicio de perlítico-ferrítico se muestra por debajo de Ac_{1s} , y por encima de la temperatura de Ac_3 solo hay austenita.

La transformación (no identificada en estas investigaciones), que primero generó una contracción y luego un aumento de volumen, se marcó en gris.

Los datos de la **Tabla 2.5** y el diagrama CHT (**Figura 2.8**) indican la influencia significativa de las tasas de calentamiento en las temperaturas críticas del acero investigado. Con el aumento de la tasa de calentamiento, aumentan las temperaturas iniciales y finales de las transformaciones individuales, así como los rangos en los cuales aparece.

Kokosza reportó que la tasa de calentamiento de 1°C/s e inferiores a esta, cambió ligeramente las temperaturas críticas del acero 41MnSi6-5.

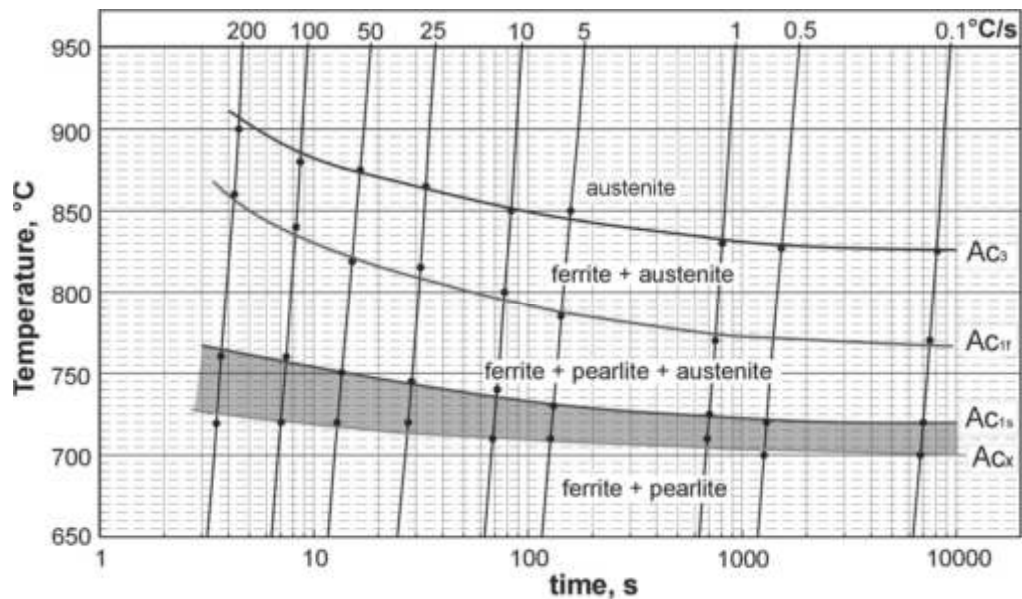


Figura 2.8 Diagrama de transformación a calentamiento continuo (CHT) para un acero 41MnSi6-6.

De lo anterior Kokosza concluyó que:

- Con el aumento de la tasa de calentamiento, las transformaciones de temperatura también aumentan.
- El diagrama CHT diseñado con base a los resultados, permite una selección con mejor precisión de los parámetros de tratamiento térmico en acero 41MnSi6-5 dentro del rango de temperatura crítica, es decir, en el rango en el que se forma la austenita.
- Un diagrama CHT permite tener en cuenta, en el proceso de diseño de tratamiento térmico, la influencia de la tasa de calentamiento a la temperatura seleccionada en el rango de temperatura de la formación de austenita.
- Este diagrama puede ser especialmente útil para seleccionar los parámetros de calentamiento en el rango de temperaturas críticas para elementos (piezas) de muy pequeño espesor, que se calientan muy rápido y requieren un tiempo de calentamiento corto (A. Kokosza, 2013).

2.2.2. Para aceros con alto contenido de carbono.

Se ha investigado sobre la influencia de la cinética de las transformaciones de fase durante el revenido para aceros con alto contenido de carbono.

P. Bała et al., describen la cinética de transformación de fases en un acero Cr-Mo-V con alto contenido de carbono (1.22%C) mediante pruebas de dilatometría y convirtiendo los resultados a un diagrama CHT.

En sus antecedentes comenta que durante el calentamiento desde la condición de temple (revenido) en aceros sin alear, de medio y alto carbono, es posible que ocurran tres transformaciones principales:

1. La precipitación de carburos.
2. La transformación de austenita retenida en bainita inferior y
3. precipitación de cementita.

Sin embargo, para aceros aleados con V, Mo, W, se puede presentar el fenómeno de endurecimiento secundario y entonces puede ocurrir una cuarta transformación:

4. Precipitación de carburos aleados de tipo MC y M₂C.

La *primera transformación* ocurriría entre los 100 a 200°C, el carburo metaestable (Fe_{2.4}C) con una estructura cristalina hexagonal precipita de la martensita sobresaturada. La precipitación de este carburo altamente disperso mejora la resistencia del acero. También se menciona que una martensita con menor contenido de carbono contribuye a la disminución de dureza.

La *segunda transformación* en el rango de 200 a 320°C y es una transformación de austenita retenida. Como resultado se genera una mezcla de ferrita sobresaturada y cementita, es decir, bainita inferior. Esta transformación ocurre solo en aceros que contienen más de 0.3% de C debido a la cantidad de austenita que queda en el acero. Lo anterior quiere decir que la austenita no se encuentra en aceros que contengan menos de 0.3% C.

Durante la *tercera transformación* se forma cementita que ocurre durante el revenido en el rango de temperatura de 200 a 420°C. Esto da como resultado una decarburización adicional de la matriz y la disolución de carburos metaestables que permiten la recuperación de la matriz de acero. Es importante mencionar que el mecanismo de nucleación de la fase de cementita aún no se comprende completamente.

Cementita nuclea de forma independiente, principalmente en los límites de grano de la austenita preliminar o en los límites de subgranos de la estructura celular recién formada. Por encima de 400°C, se produce la difusión de elementos de aleación como V, Mo y W. Luego, cementita se disuelve para hacer posible que los carburos **MC** y **M₂C** sean coherentes con la matriz de la aleación. Esto

conduce a un aumento de la dureza del acero revenido y, por lo tanto, se denomina endurecimiento secundario o *cuarta transformación*.

P. Bala llevo a cabo el procedimiento experimental utilizando un dilatómetro Adamel, DT 1000, con una velocidad de calentamiento en el rango de 0.05 a 35°C/s. Los dilatogramas se diferenciaron, lo que facilitó la determinación de las temperaturas de inicio y final de transformaciones ocurridas y ayudó a construir un diagrama CHT.

Los resultados de dilatometría encontrados se muestran en la **Figura 2.9** y a partir de estos definió lo siguiente:

Una *primera etapa* de revenido presenta contracción, la cual es atribuida a "precipitación de carburos". Esta contracción comienza a la temperatura de " ϵ_s " y termina en " ϵ_f ".

Para la *segunda etapa*, se produce un efecto de contracción y comienza casi de inmediato, asociándose con la precipitación de cementita. La temperatura de terminación de la precipitación del "carburo ϵ " (ϵ_f) es igual a la temperatura a la que comienza la precipitación de cementita (M_3C)_s.

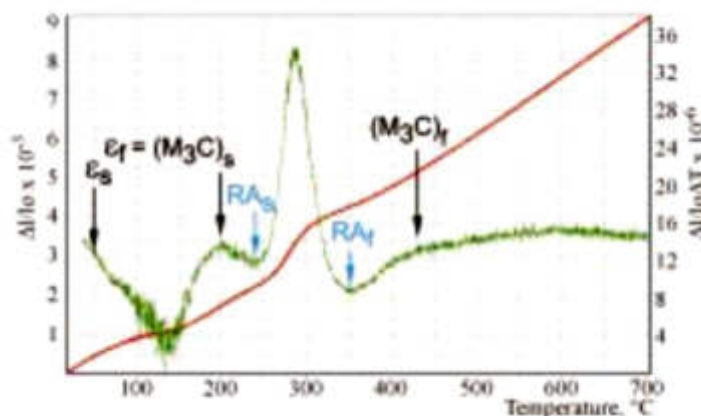


Figura 2.9 Dilatograma de calentamiento de las muestras con una tasa de calentamiento de 0.05°C/s y su curva diferencial correspondiente.

En esta investigación, P. Bala nunca define una tercera etapa sin embargo se pudiera asociar a la ocurrencia de una fuerte dilatación positiva que se relaciona con la transformación de austenita retenida y tiene lugar dentro del rango de temperatura de la precipitación de cementita, entre las temperaturas (M_3C)_s y (M_3C)_e.

Un importante hallazgo fue encontrar que las temperaturas de inicio y final de la transformación aumentan al aumentar la velocidad de calentamiento de 0.05 a 35°C/s.

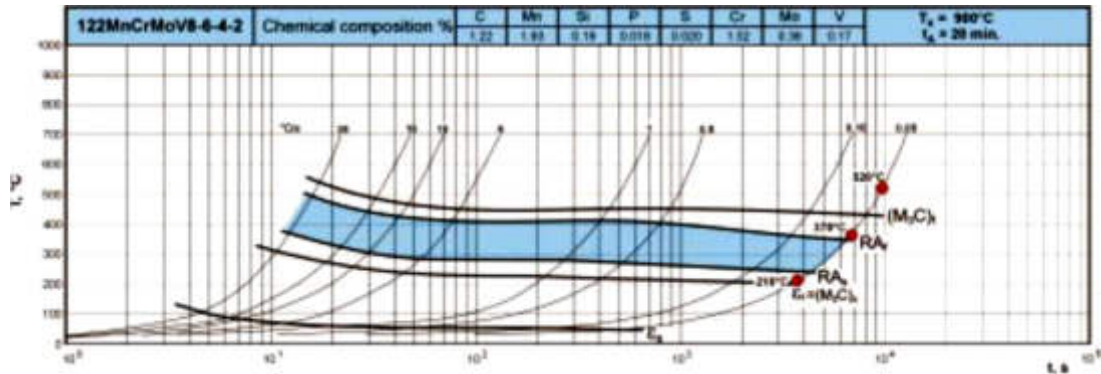


Figura 2.10 Diagrama CHT para el acero investigado. Las temperaturas al final del calentamiento de las muestras con una velocidad de calentamiento de 0.05°C/s están marcadas en rojo.

No se registraron efectos asociados con la precipitación de carburos *MC* nucleados independientemente.

Hablando de microestructura (**Figura 2.11** y **Figura 2.12**), para la muestra templada, esta consistió en martensita (parcialmente maclada), austenita retenida y cementita secundaria sin disolver durante el proceso de austenización. Tal cementita (precipitados esferoidales grandes) se puede observar en micrografías TEM.

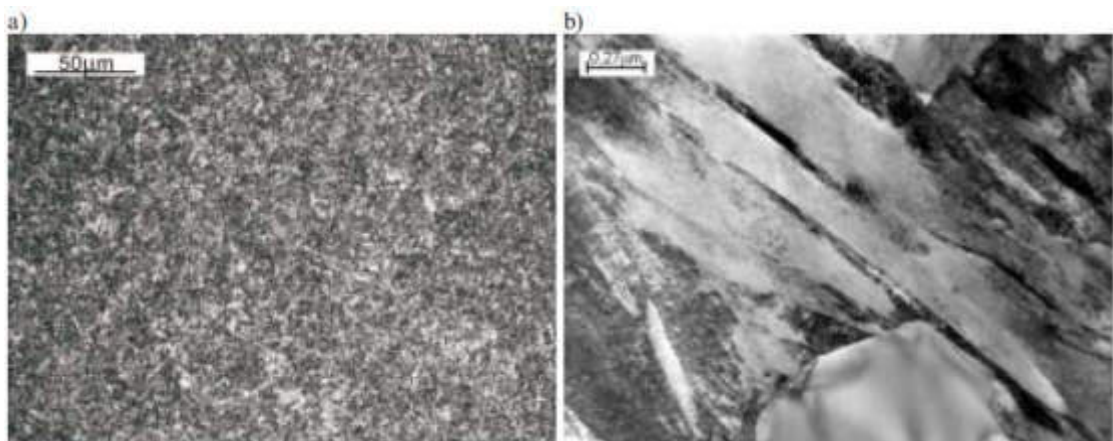


Figura 2.11 Microestructuras de las muestras templadas a una temperatura de 900°C: a) microscopio óptico, ataque con nital, b) TEM (P. BAŁA, 2007).

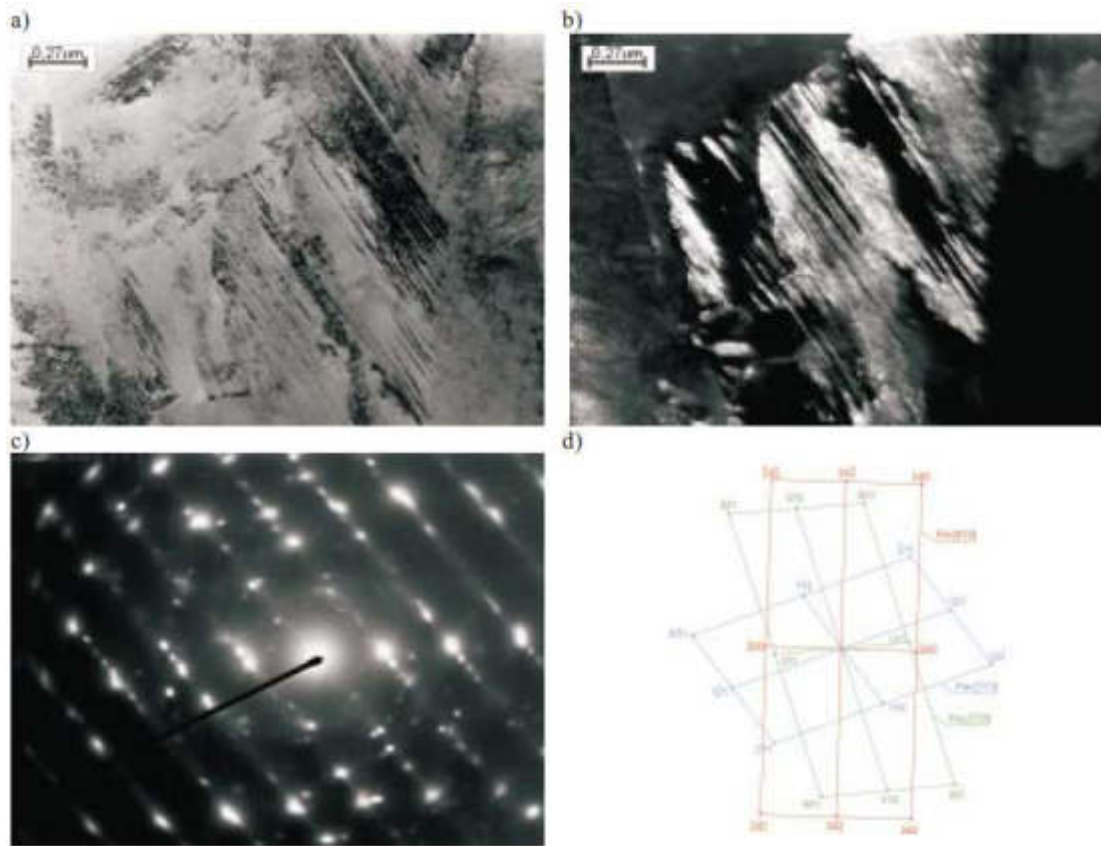


Figura 2.12 Microestructura (TEM) del acero templado desde los 900°C: a) campo brillante, b) campo oscuro del reflejo (200) Fe γ , c) patrón de difracción del área visible en la figura a, d) solución del patrón de difracción de la figura C (P. BAŁA, 2007).

Las **Figura 2.13** a **Figura 2.16** muestran las microestructuras de con una velocidad de calentamiento de 0.05C/s a 210, 370 y 520°C respectivamente.

- 210°C, el final de la "precipitación de carburo ϵ (antes del inicio de la transformación de austenita retenida).
- 370°C, el final de la austenita retenida transformando a bainita inferior.
- 520°C, se completó la precipitación de cementita.

Durante el calentamiento, la morfología de los carburos secundarios no cambia, lo que se puede ver en las microfotografías ópticas y en SEM (**Figura 2.13**).

Los límites maclados de martensita se observaron en la microestructura (**Figura 2.14**).

Se pueden observar cambios bien definidos después de revenir a 370°C. Las microfotografías SEM muestran un relieve de la superficie que proviene de una transformación de austenita retenida (**Figura 2.15 b**). TEM (**Figura 2.15 c y d**)

muestra la tira de martensita en los límites, en la que se encontró cementita precipitada.

El revenido a 520°C provoca el crecimiento de las partículas precipitadas de cementita (**Figura 2.16**).

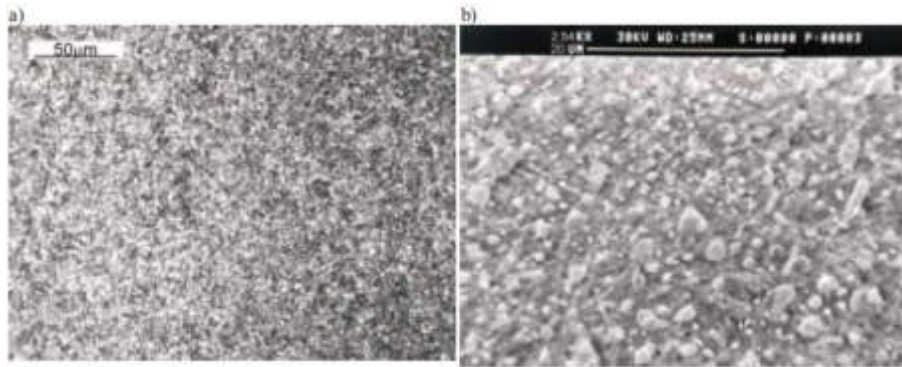


Figura 2.13 Microestructura del acero templado desde 900°C y posterior revenido a temperatura de 210°C con una tasa de calentamiento de 0.05°C/s: a) imagen de un microscopio óptico, b) imagen de SEM. Reactivo nital (P. BAŁA, 2007).

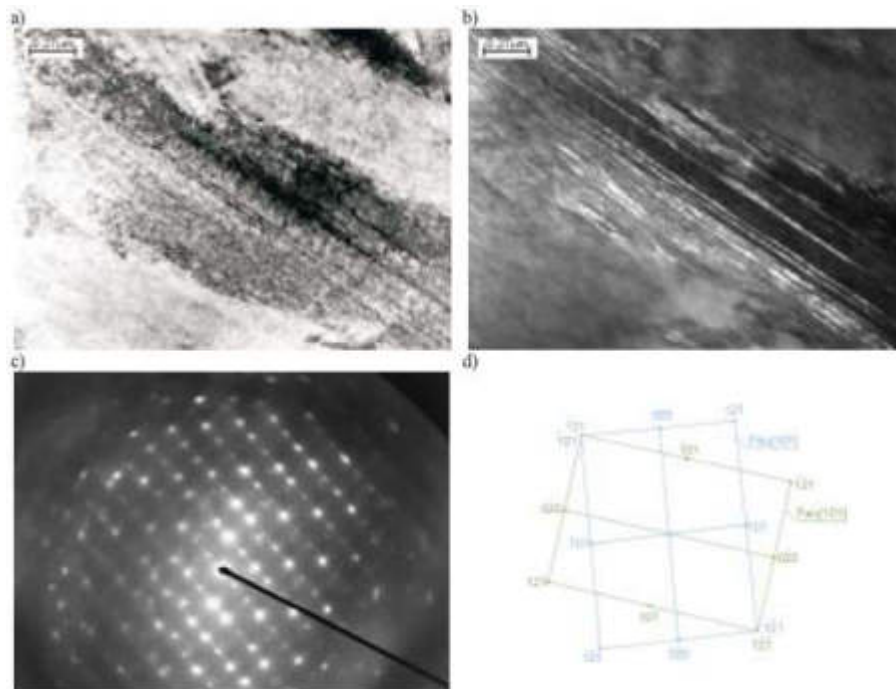


Figura 2.14 Microestructura del acero templado a partir de los 900°C y revenido a 210°C con una tasa de calentamiento de 0.05°C/s: a) campo brillante, b) campo oscuro, c) patrón de difracción para el área visible en la figura a) y d) solución del patrón de difracción de la figura c) (P. BAŁA, 2007).

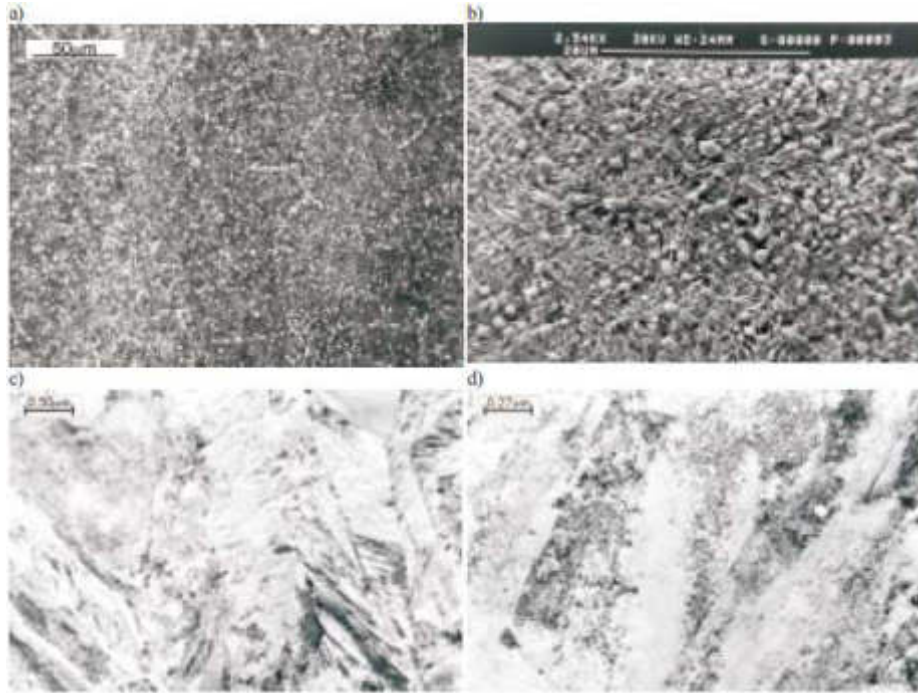


Figura 2.15 Microestructura del acero templado a 900°C y posteriormente revenido a 370°C con una tasa de calentamiento de 0.05°C/s: a) imagen de un microscopio óptico (reactivo nital), b) imagen SEM (muestra grabados con nital) y c), d) imágenes TEM (P. BAŁA, 2007).

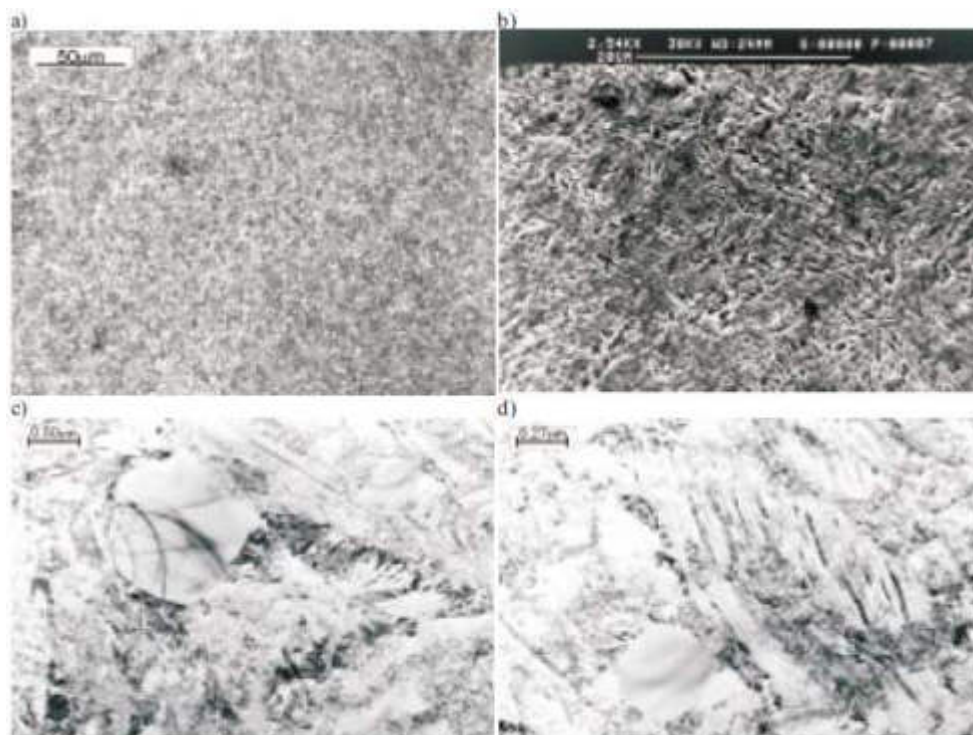


Figura 2.16 Microestructura del acero templado desde 900°C y revenido a 520°C con una tasa de calentamiento de 0.05°C/s: a) microscopio óptico, reactivo nital b) SEM, reactivo nital y TEM en c) y d) (P. BAŁA, 2007).

P. Bala concluyó que la fase de cementita (M_3C) relacionada con una segunda contracción y la transformación de la austenita retenida resulta en un fuerte efecto de dilatación positiva. También se notó que la transformación de la austenita retenida ocurre en el mismo rango de temperatura que la formación de la fase de cementita.

Para el tema de microestructura concluyó que, los sitios más preferenciales para la precipitación de cementita son las bandas de martensita, lo que indica que su nucleación es independiente. También se observó que la precipitación de cementita tiene lugar sólo cuando están presentes en la microestructura precipitaciones de carburo metaestable. La morfología de las estructuras obtenidas es similar a la de la bainita inferior, lo que sugiere que es una probable razón de fragilidad por temple (P. BAŁA, 2007).

2.2.3. Cinética de transformación de fases.

Por otro lado, con referencia a las investigaciones mencionadas previamente, J. Pacyna ha señalado la siguiente transformación de fases durante el revenido en aceros templados:

1) Precipitación de carburos:

a) De transición:

χ -Fe_{2.5}C, ε -Fe_{2.4}C, η -Fe₂C - Nucleación independiente, a temperaturas aprox. de 200°C, tomando carbono directamente de martensita, precipitan en aceros templados de medio y alto contenido de carbono. Conforme aumenta la temperatura de revenido estos precipitados sufren disolución, para nuclear de forma independiente a cementita **M_3C** ;

M_3C - Nucleación independiente, por encima de 200°C, precipitan en aceros templados, que contienen una matriz endurecida fuertemente con elementos formadores de carburo tales como V, W, Mo, - a temperaturas superiores a 450°C se disuelven y forman carburos independientes de nucleación del tipo: **MC** y **M_2C** a partir de esos elementos;

M_2C - Nucleación independiente, precipitan a temperaturas superiores a 450°C, en aceros templados que contienen Mo o W en una matriz endurecida. A temperaturas de revenido de aprox. 700°C sufre una transformación a carburos del tipo: **M_6C** y **MC** mediante el mecanismo de nucleación "in situ";

M_7C_3 - Nuclea a temperaturas superiores a 450 ° C en aceros que contienen Cr mediante mecanismo "in situ", cuando la concentración de Cr en cementita **M_3C** alcanza aprox. 18%, y luego en contenido de Cr de aprox. 50% sufre transformación a carburos **$M_{23}C_6$** , también por mecanismo "in situ".

b) Estables:

M_3C - Nucleación independiente, en un rango: 200°C - 425°C, precipitando en aceros templados de baja aleación, junto con la disolución de carburos metaestables **χ -Fe_{2.5}C, ε -Fe_{2.4}C, η -Fe₂C**;

M_7C_3 - Nuclea por mecanismo "in situ" a temperaturas superiores a 450°C en aceros que contienen Cr, cuando la concentración de Cr en cementita **M_3C** alcanza aprox. 18%, pero donde la concentración de Cr en la matriz de acero templado es insuficiente para formar carburos **$M_{23}C_6$** , más ricos en Cr;

$M_{23}C_6$ - Nuclea por mecanismo "in situ" mediante la acumulación de Cr por encima del 50% en carburos del tipo **M_7C_3** ;

MC - Nucleación independiente, a temperaturas superiores a 450°C, precipitando en aceros aleados templados que contienen V o Nb en una matriz endurecida, precipita a medida que se disuelven los carburos metaestables del tipo **M₃C**.

2) Transformación de la austenita retenida:

a) Durante el calentamiento transforma en bainita inferior, generalmente dentro del rango de temperaturas de precipitación de cementita **M₃C**, en aceros con contenido de carbono medio y alto, para aceros aleados y sin alear;

b) Durante el enfriamiento después del revenido - en martensita, en aceros de alta aleación.

3) Recristalización de una matriz endurecida (con defectos) a temperaturas generalmente superiores a 650°C.

El proceso de revenido puede ser considerado un proceso de transformación de fase el cual depende de difusión de martensita (en estado inestable) a un estado, referido por Zhang, como un estado casi estable, en el cual puede presentarse una mezcla de ferrita y carburos globulares.

Sin embargo, lo difícil es que los valores de dureza para un material no definen solo un estado si no una mezcla que produce la misma dureza (CANALE, 2008).

Los cambios estructurales que ocurren durante el revenido para aceros dependen de la temperatura, de uno o múltiples calentamientos, tiempo del proceso y el contenido de carbono. Después de revenir aceros de baja aleación medio carbono arriba de los 200°C carburos ϵ de transición transforman en cementita y la austenita retenida transforma en martensita “fresca” también definida como bainita inferior (Dziurka, 2013).

La martensita formada por temple es tan dura y frágil para usarse en aplicaciones parciales, por lo tanto, debe ser revenida para mejorar la tenacidad del material.

El revenido es calentar la martensita del acero con el propósito de (i) cambiar la estructura de la martensita BCT hasta su cuasi equilibrio donde la ferrita y carburos se forman por nucleación, posiblemente por difusión y por un efecto de la velocidad de calentamiento, (ii) relevar la mayoría del estrés no deseado e inducido durante el temple, y (iii) transformar la austenita retenida, si es que hay presente, a ferrita y carburos.

Variables como tiempo y temperatura son importantes para una transformación controlada donde la difusión toma lugar.

2.3. AISI L6 acero grado herramienta.

Los aceros grado herramienta altamente aleados (e.g. high-speed- and hot-work steels) comúnmente requieren de temperaturas de revenido entre 500°C y 600°C por 1 hora de dos a tres veces. A este rango de temperatura elementos de disolución sustitucional difunden y es posible la nucleación de carburos con elementos de aleación.

Aceros grado herramienta baja aleación (e.g. low-alloy special-purpose and water-hardening steels) son revenidos a bajas temperaturas para evitar la disminución de dureza y la fragilización por revenido.

Aceros grado herramienta, como aceros al carbón y aceros baja aleación, exhiben endurecimiento secundario, el cual es usualmente atribuido a la precipitación de carburos secundarios aleados coherentes con la matriz.

La presente investigación se trabajó en colaboración con una empresa forjadora que empezó un desarrollo de nuevo producto. Un dado de forja con alta resistencia al desgaste y altas propiedades mecánicas fue el objetivo para el proyecto industrial. Finalmente se definió un acero grado herramienta y acorde a la investigación de mercado y de aplicación metalúrgica se llegó a la conclusión de seleccionar un acero AISI L6.

El acero L6 es de tipo L para aceros grado herramientas de uso especial, “L” por “Low alloy” en inglés y es uno de los muchos aceros **Cr-Ni** de baja aleación. La **Tabla 2.6** muestra algunas de las designaciones en diferentes países para el acero L6 grado herramienta.

El acero para herramientas AISI L6 es adecuado para su uso como herramientas, dados de forja y piezas de máquinas, que requieren una buena combinación de dureza y tenacidad.

Estos aceros de baja aleación semi-termoestables son usados como dados de formado en caliente, operando con altas cargas dinámicas y trabajan con alta tenacidad en flujo longitudinal y transversal. Esta característica solo se cumple por el contenido limitado de elementos formadores de carburos. Las fases de carburos presentes se conforman principalmente de cementita con pequeñas cantidades del carburo. Los elementos de aleación suelen ser empleados para mejorar distribución de carburos y mejorar la tenacidad en productos de dimensiones grandes.

El acero para herramientas AISI L6 pertenece a la clase general de aceros para herramientas de aleación, endurecido con aceite, que se caracteriza por una buena tenacidad.

Cuando esta aleación es fabricada en piezas de grandes dimensiones, puede templarse a altas velocidades de enfriamiento en agua, resultando con una superficie dura y un núcleo de menor dureza y alta tenacidad. En dimensiones pequeñas, puede ser templado a más bajas velocidades de enfriamiento.

Debido a su contenido de carbono más bajo y contenido de níquel relativamente alto, el acero para herramientas L6 tiene una resistencia a los golpes ligeramente mejor que los tipos más aleados y debe usarse donde se pueda sacrificar cierta resistencia al desgaste por una mayor tenacidad.

Como referencia, la dureza superficial del acero AISI L6 o DIN 55NiCrMoV7 para una solera de 400 x 300 x 300 mm es solo 1 o 2 HRC debajo de la dureza superficial. Esta característica está asociada con la alta estabilidad de la austenita "super enfriada" ("L6 technical data sheet", Low alloy special purpose tool steel).

Tabla 2.7 Algunas de las diferentes designaciones por norma para el acero L6 grado herramienta (<https://www.bohler-edelstahl.com/de/>, 2015).

País	NORMA	Designación
EUA	ASTM A681	LG/T61206
Alemania	DIN EN ISO 4957	1.2714/55NiCrMoV7
Japón	JIS G4404	SKT4
Inglaterra	BS 4659	BH224/5

2.4. Tratamientos térmicos para aceros grado herramienta.

Aceros de contenido medio de carbono se componen de 0.25 a 0.65 %C, y son aceros típicamente tratados mediante temple y revenido.

Los tratamientos térmicos para esta designación grado herramienta son aquellos desarrollados mediante endurecimiento en aceros de baja aleación. Lo anterior quiere decir que las propiedades mecánicas finales se obtienen después de austenización, formar martensita y revenir.

2.4.1. Temple y austenita retenida.

Uno de los grandes problemas asociados al contenido de austenita retenida es que es una fase suave e inestable a bajas temperaturas y durante la aplicación es posible que transforme a martensita frágil (Rafal).

Para el estudio de A. Kokosza el acero grado herramienta fue austenizado a 820°C, templado en aceite y posteriormente revenido a 120°C, 170°C, 220°C, 300°C, 350°C and 400°C. Con la finalidad de diversificar la austenita retenida, las muestras fueron templadas en nitrógeno líquido durante 1hr. La fracción de austenita retenida en las muestras no templadas en nitrógeno líquido resultaron con alrededor de 0.3%, mientras que las muestras templadas en nitrógeno líquido presentaron hasta 1.3% (KOKOSZA, 2008).

Es sabido que la martensita formada por temple es muy frágil para usarse en aplicaciones directas y entonces tiene que ser revenida.

Las propiedades mecánicas del acero AISI L6 grado herramienta, usado para metales de formado en caliente operan a altas temperaturas y están influenciados principalmente por la transformación de fases que ocurren durante el revenido.

Por estas razones, aceros L6 deben tener un buen diseño de tratamiento térmico para cumplir el balance entre carburos aleados dentro de una matriz de martensita revenida y tener una aplicación específica como herramienta.

2.4.2. Revenido

Revenido es el proceso de tratamiento térmico aplicado a aleaciones ferrosas, usualmente después de temple que permite obtener determinadas propiedades. Se define por uno o varios calentamientos a determinada temperatura debajo de Ac₁, manteniéndose en esta temperatura y enfriándose a velocidad determinada. Usualmente este proceso disminuye dureza, sin embargo, en algunos casos se puede presentar un incremento.

El revenido puede ser definido dependiendo de la temperatura a la que se trate:

1. Bajo (150 - 250°C),
2. Medio (250 - 500°C),
3. Alto (500 - Ac₁°C).

y la estructura martensítica del acero templado previamente pueden ser:

1. martensita de bajo revenido,
2. martensita de revenido medio,
3. martensita de revenido alto.

En estructuras total o parcialmente martensíticas el revenido a temperatura por debajo de 200°C se puede definir como relevado de esfuerzos. Se trata de un revenido que se realiza normalmente para eliminar esfuerzos inducidos por tratamiento de envejecimiento (redistribución de una parte de elementos intersticiales, principalmente carbono, en defectos en martensita) y para generar

precipitaciones de los primeros carburos metaestables sin una reducción significativa de la dureza (Pacyna*, 2011).

2.4.3. Efecto de la austenita retenida.

Kokoszka y colaboradores (A. Kokoszka*, 2008) (A. Kokoszka, 2013), estudiaron el fenómeno de fractura de un acero grado herramienta relacionado a la austenita retenida. Descubrió que la austenita retenida que quedaba después del enfriamiento aumentaba su tenacidad a la fractura de forma directamente proporcional a la fracción de volumen. Señaló que la influencia más beneficiosa de la austenita retenida existe cuando el acero después de ser templado es revenido a bajas temperaturas. Al revenir arriba de 220°C se mostró que es posible combinar la transición de austenita retenida y la “fragilización irreversible por revenido”.

Una desventaja importante es la morfología de la austenita retenida, cuando esta se presente en forma de bloques distribuidos desigualmente (islas), ya que, son lugares donde las tensiones plásticas están dominando. La austenita retenida en forma de isla posee una mayor inclinación a la desestabilización mecánica y térmica, a generar una martensita frágil y, finalmente, al agrietamiento fácil a través de sus áreas frágiles.

La falta de estabilidad de la austenita retenida, resulta ser un factor más desfavorable. La inestabilidad térmica de esta fase da como consecuencia, la fácil desintegración a la fase α y carburos durante el revenido, puede conducir a la creación de una capa de cementita en los límites de grano entre la austenita y las bandas de martensita, facilitando el agrietamiento por fragilidad. Este hecho, según muchos metalúrgicos físicos, todavía se considera una de las principales causas de la “fragilidad por revenido”.

En las muestras de prueba para resistencia al impacto, debido al aumento en la intensidad de la tensión aplicada cerca de la parte superior de la muesca, produciría una desestabilización mecánica de la austenita, lo que además favorecería su transición a “martensita fresca” y probablemente frágil, lo que conduciría a una disminución de la tenacidad a la fractura dentro de tales áreas. Tal transición resulta adversa para la tenacidad a la fractura con la presencia de austenita retenida mecánicamente inestable en la estructura y es particularmente peligroso en aceros para herramientas. La transición progresiva de austenita mecánicamente inestable a “martensita fresca” puede resultar en un aumento de tensión en su volumen y conducir a la iniciación de grietas en su interior.

Dentro de las investigaciones de Kokoszka, se afirmó que el aumento del contenido de austenita retenida distribuido correctamente en la estructura de un acero aumentaría considerablemente la tenacidad a la fractura.

Estas observaciones se confirmaron posteriormente durante las pruebas de aceros para herramientas, donde por cada 1% vol. de austenita retenida aumentaría la tenacidad a la fractura en aproximadamente un 5%.

Dentro de la experimentación de Kokosza, diversificó el contenido de austenita retenida en las muestras de prueba, sometiéndolas a tratamiento en frío en nitrógeno líquido (durante 1 hora) durante el temple. Como resultado obtuvo austenita retenida con fracción de esta fase en las muestras no sometidas a tratamiento en frío en aprox. 0,3% mientras que en muestras sometidas a tratamiento en frío por aprox. 1,3%. Esto quiere decir que, menor velocidad de enfriamiento genera menor austenita retenida y mayor velocidad de enfriamiento genera mayor contenido de austenita retenida.

Kokosza dedujo a partir de un diagrama CHT construido (**Figura 2.17**) que un efecto del ablandamiento más intenso del acero para experimentación puede corresponder a la precipitación del carburo épsilon. La intensificación del ablandamiento entre 120°C y 220°C va acompañada de un aumento en la fracción de volumen de austenita retenida, lo que también contribuiría a disminuir la dureza del acero probado.

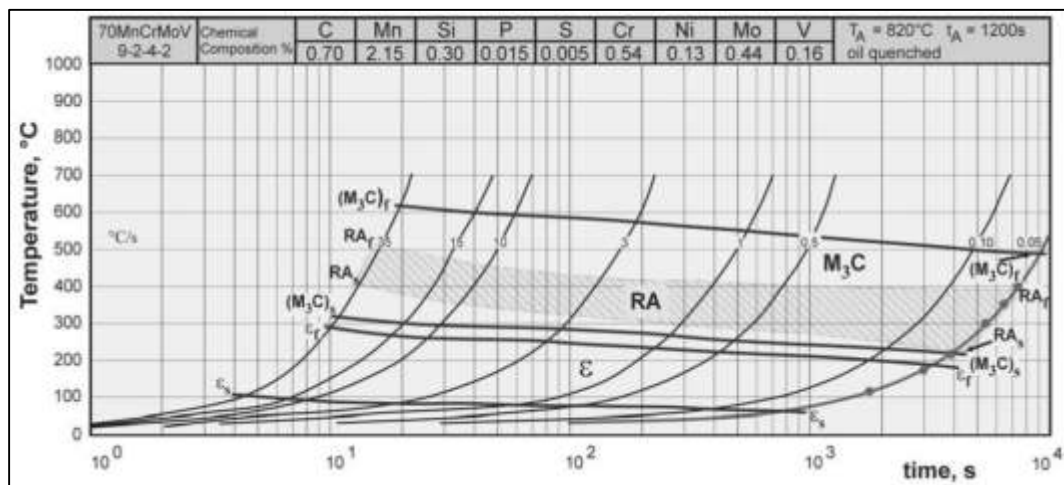


Figura 2.17 Diagrama de la cinética de transformación de fase durante el revenido para un acero 70MnCrMoV9-2-4-2.

Se puede suponer que la dureza final de las muestras templadas a 300°C fue influenciada por dos efectos superpuestos:

- La dureza que reduce la precipitación del exceso de carbono de la martensita templada y

- La desestabilización térmica de la austenita retenida blanda y su transición a martensita dura y fresca (o bainita).

Por encima de 300°C, una disminución rápida repetida de la dureza del acero en prueba es el resultado de la precipitación de cementita, así como del ablandamiento de la martensita revenida a baja temperatura formada previamente (bainita inferior).

A 400°C ya no se observan efectos de dilatación distintos correspondientes a la transición de austenita retenida (comparar la **Figura 2.17**).

En las figuras **Figura 2.18** y **Figura 2.19**, dentro de todo el rango de temperaturas de revenido, la tenacidad a la fractura alcanza el máximo local después del revenido a 220°C, mientras que el revenido a 300°C resultó en una disminución de su tenacidad a la fractura al mínimo local.

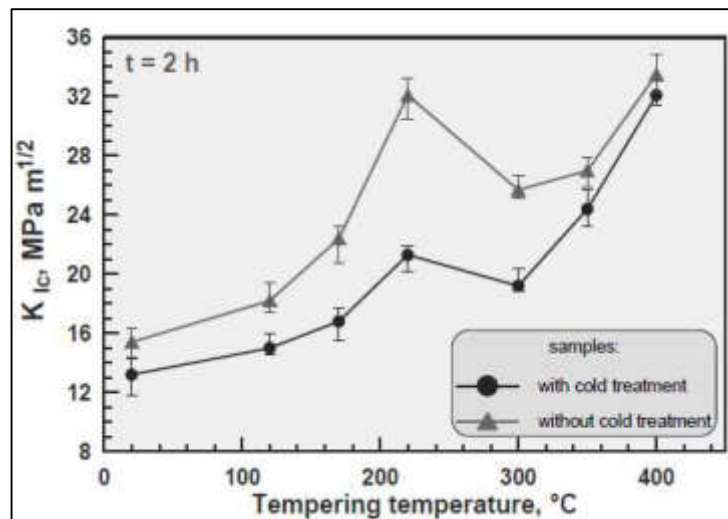


Figura 2.18 Influencia de la temperatura de revenido en los cambios del factor de intensidad de tensión K_{Ic} del acero 70MnCrMoV9-2-4-2.

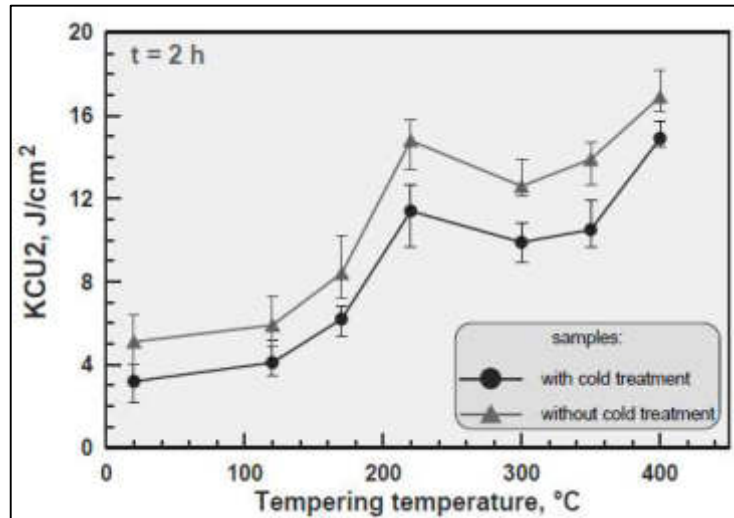


Figura 2.19 Influencia de la temperatura de revenido en la resistencia al impacto KCU2 del acero 70MnCrMoV9-2-4-2.

La tenacidad a la fractura alcanza un máximo local a 220°C acompañado de un aumento de la fracción de austenita retenida. Se confirma entonces que la presencia de austenita retenida en la estructura del acero aumenta su tenacidad a la fractura. Las **Figura 2.20** y **Figura 2.21** muestran que, durante el revenido a 300°C, la tenacidad a la fractura de las muestras alcanzó el mínimo local y se encontró una disminución significativa de la fracción de austenita retenida en la estructura de las muestras.

De lo anterior Kokosza reportó que la disminución de la fracción de austenita retenida estuvo acompañada de una disminución de la tenacidad a la fractura.

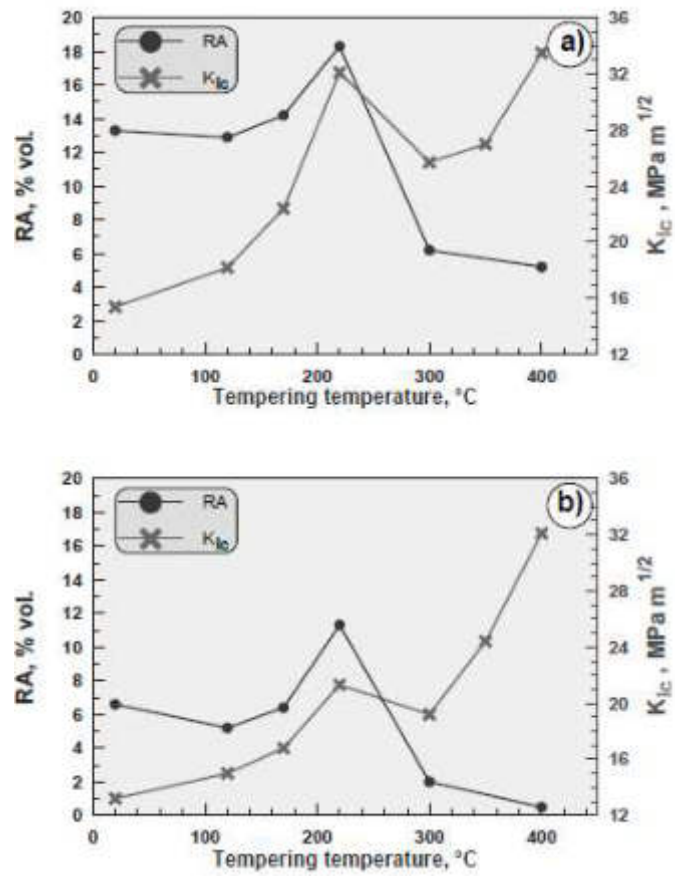


Figura 2.20 Influencia de la temperatura de revenido en el factor de intensidad de tensión (K_{IC}) y en la fracción de volumen de austenita retenida (% vol.) para el acero 70MnCrMoV9-2-4-2 templado desde los 820°C en estado: a) sin tratamiento en frío; b) después del tratamiento con frío a -196°C.

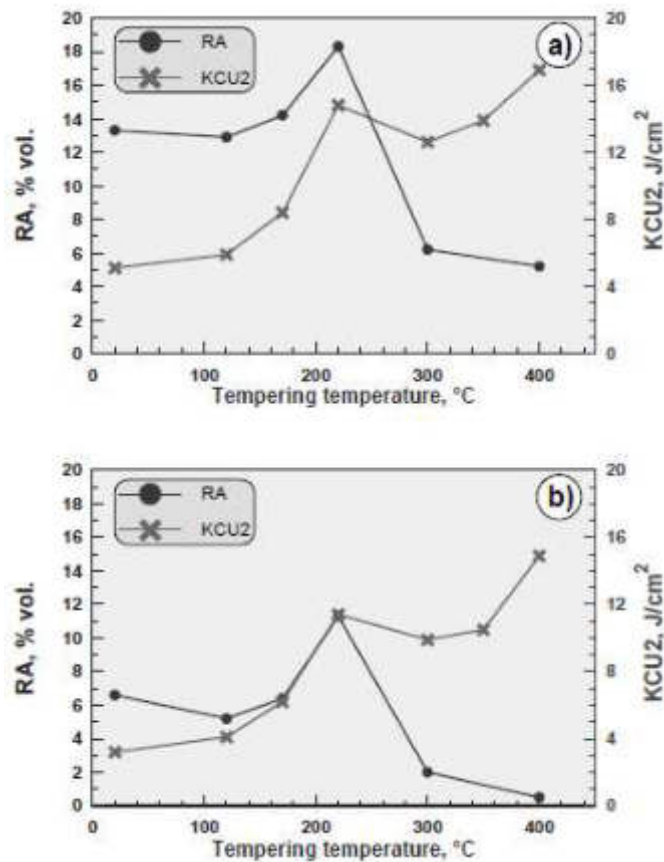


Figura 2.21 Influencia de la temperatura de revenido en la resistencia al impacto (KCU2) y fracción de volumen de austenita retenida (% vol.) para el acero 70MnCrMoV9-2-4-2 templado desde los 820°C en estado: a) sin tratamiento en frío; b) después del tratamiento con frío a -196 °C

Entonces, la disminución relativa de la tenacidad a la fractura debido al aumento de la temperatura de revenido de 220 a 300°C es proporcional a la disminución de la fracción de austenita retenida.

La influencia de la presencia de austenita retenida en la tenacidad de la fractura y su desestabilización térmica a 300°C puede ser una de las razones por las que se produce un fenómeno de “fragilización por revenido” del primer tipo.

La causa principal de la “fragilización por revenido” puede ser la disolución de carburo ϵ y la redistribución del carbono no solo a los sitios de nucleación de fase estable (cementita) sino también a las marañas de dislocaciones que determinan los límites de la estructura celular.

Por lo tanto, es posible suponer con alta probabilidad que después del revenido arriba de 220°C se produzca una disminución de la tenacidad a la fractura, como consecuencia de la transición ϵ a M_3C .

El aumento en la temperatura de revenido de 120°C a 220°C provocó una fracción de crecimiento distinta de fracturas dúctil con característica de huecos.

Después de revenir a 300°C, se alcanza el mínimo local con numerosas grietas secundarias. Tal característica de fractura puede indicar la pérdida del efecto favorable de la austenita retenida.

Revenir a 400°C resulta en la restauración de la fractura dúctil con características de huecos, aunque en este caso lo más probable es que haya partículas de cementita precipitadas en los huecos.

Kokosza concluyó, lo siguiente:

- La austenita retenida, presente en el rango de los 220 a 400°C, estaba sujeta a desestabilización térmica y se estaba transformando en “martensita fresca” (o bainita).
- Dado que se encontró que dicha transición de austenita iba acompañada de una disminución de la tenacidad a la fractura, se recomienda revenir las herramientas del acero en prueba a una temperatura no superior a 220°C.
- La “fragilización por revenido” puede estar relacionada, al menos parcialmente, con la desestabilización térmica de la austenita retenida y su transición a martensita o bainita.

P. Bala realizó “*múltiples revenidos*” para investigar la estabilidad de la austenita retenida en el acero grado herramienta puesto a prueba. Los tres termogramas consecutivos de dilatometría muestran los revenidos en un acero HS18-0-1. Se observa, que el segundo y tercer revenido, acorde a los procedimientos generales de tratamiento térmico para estos aceros se pueden justificar desde el punto de vista de la transformación de austenita retenida ya que mínimos efectos de dilatación se presentaron en las curvas de los termogramas, probablemente originadas por la transformación de la fase (P. Bala, 2006).

2.4.4. Microestructura mixta de martensita y bainita.

Khodamorad Abbaszadeh y colaboradores, hablan sobre la influencia de la bainita sobre las propiedades mecánicas de una microestructura mixta de bainita + martensita.

La microestructura mixta que contiene martensita y 28% de bainita inferior exhibió mayor cedencia y resistencia a la tensión que la microestructura completamente martensítica. Esto podría atribuirse principalmente al proceso de "*partitioning*" donde se parte desde la austenita hasta llegar a bainita inferior y al aumento en resistencia de la bainita inferior en la microestructura mixta por restricción plástica.

La energía de impacto y la ductilidad de Charpy V-notch (CVN) se mejoraron aumentando la fracción de volumen de la bainita inferior. También se encontró fractura por clivaje en la superficie de las muestras de impacto CVN, con microestructuras de martensita y bainita superior, las cuales confirman la tendencia al comportamiento frágil.

Khodamorad Abbaszadeh realizó un reporte sobre aceros de baja aleación y medio carbono Cr-Mo-Ni-V que tienen uso limitado debido a su mala ductilidad a altos niveles de resistencia.

La ductilidad y tenacidad de estos aceros se puede mejorar mediante el austemperizado, un proceso de tratamiento térmico que puede formar una microestructura bainítica o mixta de bainita + martensita en lugar de una microestructura completamente martensítica.

Por encima y cerca de MS, se forma la bainita inferior, las temperaturas cercanas y por debajo de la temperatura de transformación de la perlita, es donde se forma la bainita superior.

La bainita inferior exhibió propiedades mecánicas superiores debido a los carburos distribuidos más finos y uniformes, todas estas características están relacionadas con las temperaturas de transformación más bajas a las que se forma la bainita inferior.

En la investigación de Khodamorad Abbaszadeh, la bainita inferior aparece en forma acicular, proporcionando una mejor combinación de propiedades mecánicas.

La mezcla bainita superior + martensita muestra propiedades mecánicas mucho más bajas en comparación con la microestructura de solo martensita.

El autor no observó ningún efecto beneficioso de la bainita inferior sobre las propiedades mecánicas en la microestructura de la bainita inferior + martensita.

Khodamorad, concretó que era necesario realizar más investigación para obtener una comprensión concluyente a este hallazgo. Por lo tanto, en su trabajo estudia el efecto de la morfología de la bainita en las propiedades mecánicas de la microestructura mixta de bainita + martensita en un acero D6AC de ultra alta resistencia, baja aleación y medio carbono.

Después de austenización, la metodología experimental que realizó Khodamorad Abbaszadeh consto de tres métodos diferentes de enfriamiento:

- a) Temple directamente en aceite para producir microestructura martensítica.
- b) Temple en baño de sal a 330°C por encima de M_s para obtener una microestructura mixta de bainita inferior + martensita con diferentes fracciones de volumen de bainita inferior.
- c) Temple en baño de sal a aproximadamente $425 \pm ^\circ\text{C}$ para obtener una microestructura mixta de bainita superior + martensita con diferentes fracciones de volumen de la bainita superior.

Después de los diferentes temple, todas las muestras pasaron por revenido a $200 \pm ^\circ\text{C}$ durante 2 h.

Las muestras para metalografía se cortaron de las probetas de impacto y se usó una solución de picral al 4% en peso más HCl al wt1% para revelar la microestructura.

Las fracciones de volumen de las bainitas inferior y superior se determinaron en función de la diferencia de color entre la bainita inferior (oscura) y la martensita (blanca).

La técnica de difracción de rayos X se empleó mediante el uso de radiación **CuK α** para detectar austenita retenida.

En algunos resultados Abbaszadeh reporta micrografías tal como se muestran en la **Figura 2.22**. Las regiones grabadas oscuras corresponden a bainita y las regiones blancas corresponden a martensita.

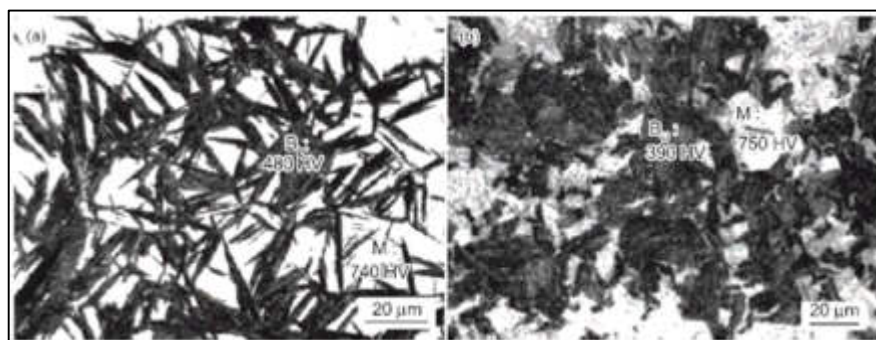


Figura 2.22 Micrografías ópticas de microestructura mixta: (a) bainita inferior (BL) + martensita (M), (b) bainita superior (BU) + martensita (M).

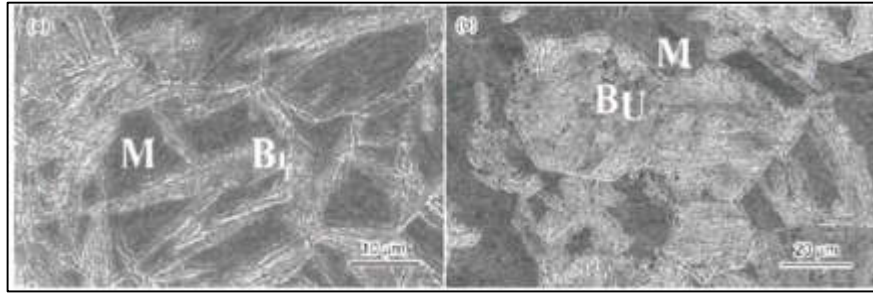


Figura 2.23 Micrografías SEM de microestructura mixta: (a) bainita inferior (BL) + martensita (M), (b) bainita superior (BU) + martensita (M).

Las mediciones de microdureza mostraron que los valores de dureza de la bainita inferior, la bainita superior y la martensita son 480, 390 y 740 - 750 HV, respectivamente, lo que confirma aún más las observaciones metalográficas.

La bainita superior e inferior tienen un mecanismo de crecimiento diferente porque se forman a diferentes temperaturas.

El crecimiento de la bainita superior puede describirse como el movimiento de una interfaz de ferrita / austenita de baja coherencia que necesita cierto grado de autodifusión, lo que conduce a una predominante inmovilidad de la interfaz.

Por el contrario, en el caso de la bainita inferior se hace posible la propagación de una interfaz más coherente y, por tanto, se requiere poca o ninguna autodifusión. Esto da como resultado un movimiento más rápido de la interfaz.

Así, la razón de la diferente morfología de la bainita se ha atribuido a los diferentes mecanismos a partir de los cuales se produce el crecimiento y la nucleación.

El efecto de la microestructura mixta de bainita + martensita inferior sobre las propiedades mecánicas el límite elástico de la microestructura mixta de bainita + martensita disminuye linealmente con el aumento de la fracción de volumen de bainita, esto porque el límite elástico de martensita es mayor que el límite elástico de bainita.

Como se observa en la **Figura 2.23**, la bainita inferior divide los granos de austenita existentes y, por lo tanto, disminuye el tamaño del paquete de martensita.

El mismo fenómeno ocurre cuando las placas de bainita inferior se forman en la austenita que posteriormente se transforma en una martensita mucho más fuerte. En otras palabras, la placa de bainita juega el papel de una capa blanda.

El alto límite elástico que brinda la bainita inferior se puede atribuir a: (1) difícil difusión del carbono a largas distancias en bainita inferior, debido a la baja

temperatura de transformación, lo que provoca un bajo ancho de placa de ferrita/bainítica. La relación del límite elástico con el ancho de la placa coincide con la ecuación de Hall-Petch; (2) la bainita inferior tiene más densidad de dislocación y la probabilidad de acumulación de dislocaciones es mayor; (3) en la bainita inferior, los carburos son más finos con una distribución más uniforme; por lo que se necesita un mayor esfuerzo para que las dislocaciones pasen el carburo.

Se puede concluir que la forma y distribución de la bainita en la microestructura mixta de bainita + martensita probablemente sea el principal factor de control de las propiedades de tracción.

Khodamorad encontró, que la bainita inferior aparece con forma acicular y divide los granos de austenita y que al encontrarse en un 28% en volumen éste aumenta el límite elástico de la microestructura mixta de bainita inferior + martensita. Pero la bainita superior aparece como una masa de mayor volumen y llena el grano de austenita, por lo tanto, disminuye el límite elástico de la microestructura mixta de bainita superior + martensita.

La elongación y la tenacidad al impacto aumentaron al aumentar la fracción de volumen de bainita inferior.

Esta mejora en la ductilidad y la tenacidad al impacto no es resultado de la austenita retenida. Los patrones de difracción de rayos X no han mostrado picos de difracción en (200) γ , (220) γ , (113) γ , (222) γ y (004) γ . Por tanto, se especula que la cantidad de austenita retenida no era suficiente para ser detectada.

La elongación y la tenacidad al impacto disminuyeron al aumentar la fracción de volumen de bainita superior. El incremento en tenacidad al impacto y ductilidad de la bainita inferior en comparación con la bainita superior se puede atribuir a la presencia de partículas de carburo más finas en la bainita inferior, ya que las posibles grietas que se formaron por el agrietamiento de estas partículas son más pequeñas y la propagación de grietas no ocurre fácilmente. Además, la resistencia a la fractura está inversamente relacionada con el espesor del carburo. Así, los ensayos de tracción e impacto muestran que la microestructura bainítica inferior es más dúctil y resistente que las microestructuras martensítica y bainítica superior.

Las microfisuras fueron detenidas por regiones de huecos (correspondiente a el área de bainita inferior). Esto sugiere que la bainita inferior es responsable del aumento de la tenacidad al impacto.

Sin embargo, al aumentar la fracción de volumen de bainita inferior, las muestras exhibieron más rotura de huecos.

Al aumentar la fracción de volumen de bainita inferior, aumenta la tenacidad al impacto. Además, la muestra de completamente bainita inferior tiene una mayor energía de impacto que las otras muestras.

Una grieta en las muestras de martensita + bainita superior se propagó de manera frágil, produciendo facetas de clivaje y cuasi clivaje. Los resultados son consistentes con la tenacidad de bajo impacto en las muestras con martensita + bainita superior.

Las microestructuras mixtas de bainita-martensita formadas por enfriamiento continuo y templado flojo tienen menor tenacidad que las microestructuras martensíticas.

Abbaszadeh concluyó que revenir a 330 y $425 \pm ^\circ\text{C}$ resulta en la formación de bainita inferior y superior, respectivamente.

El límite elástico, la resistencia máxima a la tensión, la elongación y la energía de impacto Charpy de las muestras con bainita inferior son superiores a las de las muestras con bainita superior. Esto puede atribuirse principalmente a una distribución más fina y uniforme de carburos, menor ancho de placa de ferrita/bainita y mayor densidad de dislocación en la bainita inferior.

Al aumentar la fracción de volumen de bainita inferior en las microestructuras mixtas de bainita inferior + martensita, el alargamiento, el área de reducción y la energía de impacto de la muesca en V de Charpy aumentaron debido a una ductilidad y resistencia al impacto significativamente mayores de la bainita inferior en comparación con la martensita.

Al aumentar la fracción de volumen de bainita superior en las microestructuras mezcladas de bainita superior + martensita, disminuyó el límite elástico, la resistencia a la tracción máxima, el alargamiento y la energía de impacto Charpy con muesca en V. Estos comportamientos pueden estar relacionados con la forma y distribuciones de la bainita superior con una morfología voluminosa que ocupa la austenita previa (Khodamorad Abbaszadeh, 2012).

Por otro lado, Hesamodin Talebi estudió un acero bainítico de baja aleación, medio carbono después de templado isotérmico y la descomposición de austenita retenida y la precipitación de carburos.

Seyyed investigó sobre la descomposición de la austenita retenida, la morfología y la composición de los carburos mediante el análisis de las curvas de dilatometría y se confirmaron mediante observaciones de microscopía electrónica de barrido (Seyyed Hesamodin Talebi, 2018).

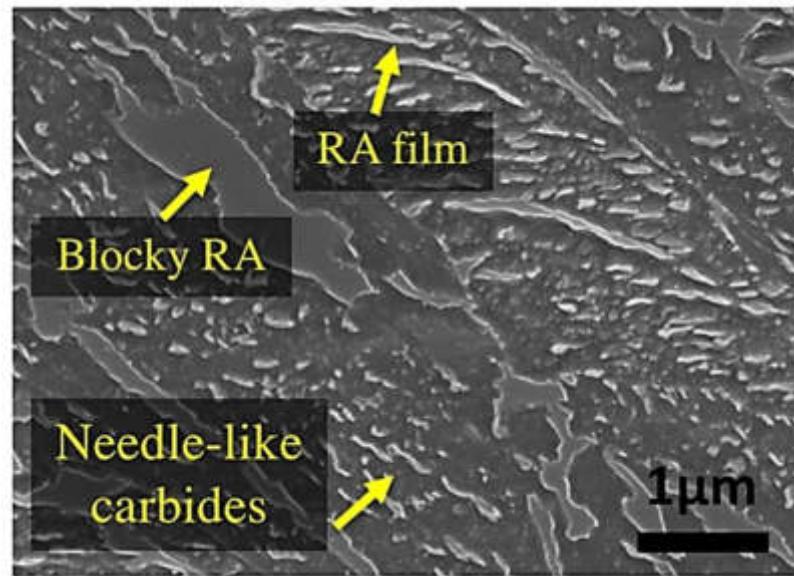


Figura 2.24. Microestructura primaria de bainita con austenita retenida antes del revenido.

Durante el revenido, la austenita retenida se transformó en bainita inferior. La **Figura 2.25.a** muestra que a 350°C todavía hay muchas islas sin transformar de austenita retenida, lo que indica que esta temperatura no es lo suficientemente alta para su transformación completa. En contraste, como se muestra en **Figura 2.25.b**, después de 16 horas de revenido a 550°C, se puede ver martensita fresca, en lugar de austenita descompuesta, lo que confirma la formación de martensita en la microestructura durante el ciclo de enfriamiento.

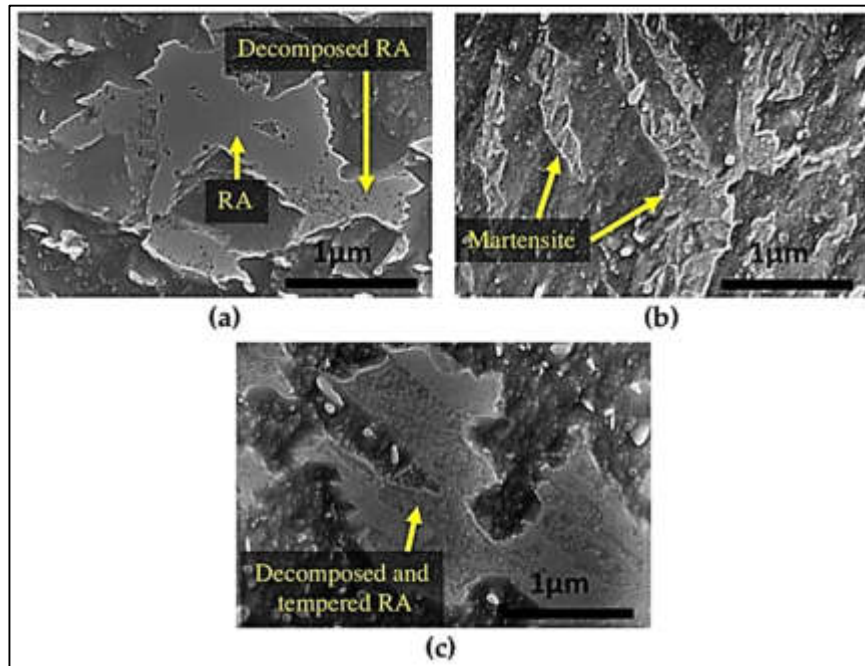


Figura 2.25. Imágenes SEM de (a) bloques de austenita retenida parcialmente descompuesta después de 16 horas de revenido a 350°C; (b) martensita fresca formada durante el enfriamiento después de 16 h de revenido a 550°C y (c) bloques de microestructura retenidos y de austenita retenida completamente descompuestos después de 16 horas de revenido a 600°C.

La **Figura 2.26** ilustra que el revenido a 350°C conduce solo a cambios parciales en la microestructura. Similar a la microestructura de bainita primaria (**Figura 2.26**), los carburos en forma de aguja todavía pueden verse después de 16 horas de revenido a esta temperatura, y no hay un cambio evidente en la forma de los carburos y la bainita.

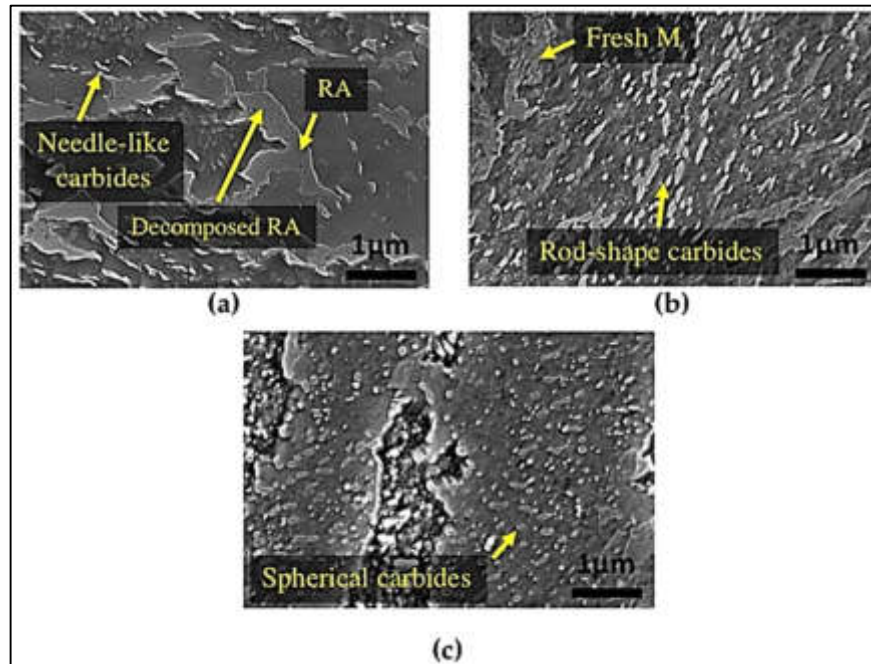


Figura 2.26. Imágenes SEM de especímenes bainíticos después de temprar durante 16 horas a) 350°C; b) 550°C y c) 600°C.

2.4.5. Fragilización por revenido.

Este fenómeno de fragilidad por revenido se descubrió por primera vez en 1883 cuando se observó que algunos aceros tienen que enfriarse en agua después de altas temperaturas de revenido para evitar la fragilización (Zabil'skii, 1987).

A veces, el fenómeno de la irreversible fragilización por revenido también llamado “fragilización azul” (*blue embrittlement*) debido al color azul de los óxidos formados en la superficie de una fractura apenas hecha, ocurre en revenidos alrededor de los 300°C. Entonces, es también llamado “fragilización 300”. Y es totalmente relacionada a la transformación de fase que ocurre en aceros de matriz templada y revenido en temperaturas alrededor de los 300°C.

El fenómeno de fragilización por revenido se refiere a la disminución de la tenacidad lo cual comúnmente ocurre en aceros aleados cuando son calentados o enfriados lentamente después de temperaturas entre los 400°C y 600°C. Esto se puede convertir en un problema importante en piezas de secciones pesadas que no pueden ser enfriadas desde este rango de temperaturas con suficiente rapidez y evitar la fragilización.

La presencia de fragilización por revenido es determinada por la medición de la temperatura de transición mediante la prueba de impacto. Las propiedades mecánicas como dureza y tensión no son sensibles a la fragilización, excepto por

casos muy extremos. La temperatura de transición se puede aumentar alrededor de 100°C con tratamientos térmicos ordinarios. Una característica importante en la fractura en aceros fragilizados por revenido es que suele ser intergranular y se propaga a lo largo del límite de grano austenítico. La fragilización ocurre solo en la presencia de impurezas específicas e incrementa severamente con la concentración de estas impurezas. Los principales elementos de fragilización son antimonio, fósforo, estaño y arsénico (en importancia descendiente). Aceros al carbono, con menos de 0.5% de Mn no son susceptibles a la fragilización por revenido. La susceptibilidad puede aumentar de manera importante con Cr, Mn y Ni. Pequeñas cantidades de Mo y W inhiben la fragilización, pero en grandes cantidades pueden crear un acero más susceptible.

Lo mencionado anteriormente lleva a un mecanismo el cual elementos de fragilización segregan en los límites del grano austenítico durante la austenización. Esta segregación ha sido analizada en elementos como Sb y P mediante espectroscopia electrónica de Auger. La segregación es retenida en el temple y durante el calentamiento del revenido la segregación debilita la cohesión en interfaces de ferrita-carburos. La fractura inicia a lo largo de la interfase ferrita-cementita, pero propaga a través de los límites de grano austenítico debido a que estos tienen mayor contenido de elementos que generan la fragilización y ellos contienen una alta densidad de carburos en forma de placas.

Un acero que haya sufrido fragilización por revenido se puede reponer aumentando su tenacidad original, calentándose arriba de 600°C y enfriándose rápido hasta debajo de los 300°C. Sin embargo, el mejor proceso es reducir las impurezas a través del control de la materia prima y las prácticas de fundición (DIETER, 1988).

En aceros de medio y alto carbono la precipitación de cementita es en general precedida por la precipitación de carburos ϵ con fórmula similar a $Fe_{2.4}C$, siendo 2.4 la fracción de átomos de hierro en carbono. Arriba de los 200°C es posible disolver el carburo ϵ metaestable, proporcionando átomos de carbono para generar un carburo más estable como M_3C . Investigaciones como las de J. Pacyna and R. Dziurka, explican el fenómeno de “fragilización irreversible por revenido” en aceros bajo carbono y alto carbono, el porcentaje de austenita retenida y su efecto sobre la transformación de fases y como esto afecta las propiedades mecánicas (PACYNA, 2013). La **Figura 2.27** muestra un esquema de fragilización irreversible en aceros de medio carbono.

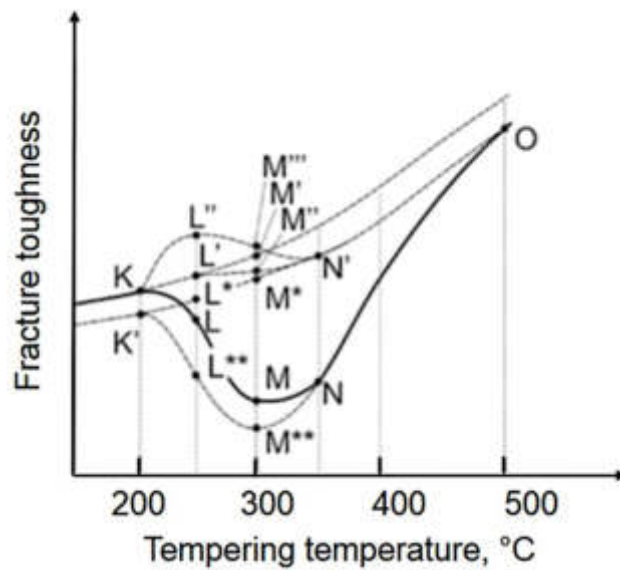


Figura 2.27 Fragilización por revenido para aceros de medio carbono.

Si el acero mostrado en la **Figura 2.27** no contienen austenita retenida y solo martensita, su resistencia a la fractura después de un revenido a 200°C correspondería al punto **K'** y cambia su tenacidad a la fractura, controlada solo por átomos de carbono redistribuidos y habría un comportamiento de tenacidad pasando a través de la línea **K'L**M**NO**. Sin embargo, si hubiera presencia de un porcentaje de austenita retenida en la matriz templada, la tenacidad a la fractura es mayor para el acero revenido a 200°C, con un valor de **K'K** y corresponde al punto **K**.

Si en la matriz de martensita, debido a la disolución de carburos ϵ , ningún átomo de carbono se redistribuye a la frontera de grano austenítico, comenzando las células de la estructura y si la fracción de la austenita retenida no aumenta con relación a la disolución, entonces la tenacidad a la fractura del acero revenido a 250°C llegara al punto de la gráfica **L'**. Sin embargo, debido al incremento de la fracción de austenita retenida, la tenacidad a la fractura incrementa en valores de **L'L''**, mientras que debido a la redistribución de carbono en la martensita la tenacidad disminuye a **L*L****. La influencia de estos dos resultados, después de revenir a 250°C, la tenacidad a la fractura correspondería al valor **L**.

Revenir a 300°C generaría un valor de tenacidad a la fractura de **M'**. Sin embargo, debido a la transformación de la "vieja austenita", esta tenacidad disminuye del punto **M'** al punto **M''** y debido a que existen partes de "nueva austenita" esta tenacidad aumenta del punto **M'** al punto **M'''**. La tenacidad a la fractura disminuye del punto **M*** a **M**** como resultado de la redistribución de

carbono en la martensita de la matriz. Finalmente, al revenir a 300°C, la tenacidad obtiene valores correspondientes al punto **M**.

Después de revenir a 350°C, cuando no hay austenita retenida en la matriz (ni “vieja” ni “nueva”) y no hay beneficios por la presencia de esta fase, la tenacidad a la fractura del acero revenido es entonces determinado por la martensita revenida, en donde átomos de carbono todavía no logran formar cementita y se ubican principalmente en las fronteras de grano o subgrano. Así, entonces la tenacidad correspondería al punto **N**.

Al revenir a temperatura de 500°C significa que la precipitación de cementita finaliza, la distribución de átomos de carbono desaparece y solo ocurre el proceso de agrupación de partículas de cementita en la estructura del acero revenido, entonces la matriz también finaliza el proceso de recuperación y se está preparando para la recristalización (J. Pacyna*, 2013).

A. Kokosza, estudió el proceso de agrietamiento en estructuras con austenita retenida. Puntualizo que el beneficio con mayor influencia de tener austenita retenida existe cuando el acero es revenido a bajas temperaturas. Lo anterior debido a que son las temperaturas donde hay mayor estabilidad de esta fase. Mientras que a temperaturas arriba de 220°C, se indica que es posible combinar la transición de austenita retenida con una “irreversible fragilización por revenido”.

Este autor, también explica que una influencia a desventaja es la morfología de la austenita retenida la cual se revela cuando la fase se presenta en forma de bloques o islas irregulares. Tales áreas se localizan donde se acumulan esfuerzos plásticos. La austenita retenida en forma de islas posee alta inclinación a una desestabilización mecánica y térmica y una fácil transformación a martensita frágil y finalmente a una fractura fácil a través de las áreas frágiles.

Pero incluso habiendo mencionado lo anterior, de acuerdo con varios autores la falta de austenita retenida estable suele ser un factor negativo. La inestabilidad térmica de esta fase y su consecuencia, una fácil desintegración de fase α y carburos durante el revenido puede liderar la nucleación de placas de cementita sobre las fronteras de grano entre bandas de martensita y austenita, haciendo más fácil la fractura frágil. Por muchos metalúrgicos, este hecho es considerado aun como la mayor causa de la fragilización por revenido (A. Kokosza*, 2008) (J. Pacyna*, 2013).

La transición progresiva de austenita mecánicamente inestable a martensita recién transformada puede resultar en el incremento de esfuerzos y esto lleva al inicio de agrietamiento interno. Tal efecto resulta adverso para la tenacidad a la fractura debido a la presencia de austenita retenida mecánicamente inestable en la estructura lo cual es particularmente peligroso en los aceros para herramientas.

A. Kokosza realizó un estudio donde detalla que el incremento en austenita retenida y distribuida proporcionalmente en la estructura del acero incrementa fuertemente la tenacidad a la fractura.

Diversas investigaciones concuerdan e indican que la principal causa de fragilización por revenido puede ser la disolución de “carburos ϵ ” y la redistribución de carbono no solo a los sitios de nucleación estables, como cementita, sino también a la dislocación de enredaderas que determinan el límite de estructuras celulares. Esto ha sido la verdadera disminución de la tenacidad a la fractura, seguido por la transición de $\epsilon \rightarrow M_3C$ (A. Kokosza*, 2008) (J. Pacyna*, 2013).

Zabil'skii también habla sobre el proceso de fragilización por revenido, aborda sus regularidades básicas, las representaciones de modelos y también los métodos para controlar este fenómeno en aceros de baja aleación.

En su investigación, Zabil'skii enumeró algunas causas del problema de fragilidad por revenido:

- 1) Se induce la fragilización por revenido mediante un enfriamiento lento después de una alta temperatura de revenido.
- 2) La fragilización por revenido a veces interfiere con el funcionamiento normal de los componentes a temperaturas elevadas.
- 3) La formación de segregaciones en los límites de los granos de elementos de aleación "perjudiciales" provoca el desarrollo acelerado de fragilidad por hidrógeno, corrosión bajo tensión, fragilización de metal líquido, etc.

La fragilización por revenido puede ocurrir en aceros de baja aleación templados con martensita o bainita, sino también en aceros normalizados y recocidos, en aceros inoxidables con alto contenido de cromo con 12% Cr y en fundición ferrítica. Ocurre en el rango de temperatura entre los 400-600°C y en condiciones de enfriamiento lento o por etapas y puede revertirse, reviniendo entre 650 - 700°C e inducirse nuevamente. Una característica distintiva de la fragilización es la naturaleza de una fractura intergranular en aceros con alto contenido de fósforo (> 0,05-0,1%).

Para el control de este fenómeno se encontró la adición de molibdeno y tungsteno. Al alear con molibdeno se retardan los procesos de fragilización, pero no previene por completo el fenómeno. Estas aleaciones, junto con un contenido limitado de fósforo y antimonio, siguen siendo los medios más fiables para controlar la fragilidad por revenido.

En la actualidad se sabe que el mayor efecto de la adición de molibdeno se logra cuando su contenido tiene una determinada magnitud: ~ 0,4-0,8%. Por lo tanto, la pregunta no es solo por qué el molibdeno con tal contenido reduce la

susceptibilidad del acero a la fragilización por temple, sino también por qué, con un mayor contenido de molibdeno, encontramos el efecto contrario.

En los aceros aleados con elementos formadores de carburo (Cr, Mn), el mayor efecto de fragilización se logra mediante la adición de P y Sb, en los aceros al Cr-Ni mediante la adición de Sb, Sn y P, mientras que el arsénico tiene un efecto menor. Se presenta principal atención a los aceros que contienen fósforo porque este elemento prácticamente siempre está contenido en el acero, mientras que el antimonio y el estaño suelen introducirse en el acero cuando la chatarra está contaminada.

La fragilización por revenido no se encuentra en los aceros no aleados, y durante mucho tiempo se creyó que la fragilidad por revenido era causada por los elementos de aleación, siendo la principal causa la segregación en los límites de grano.

"En acero ordinarios", el fósforo juega un papel decisivo en los procesos que provocan la fragilidad por revenido reversible. Acero al Cr-Ni tienen un mayor contenido de fósforo en los límites de grano de austenita.

La mayor cantidad de fases de carburos en los límites de grano después del revenido se produce principalmente debido al crecimiento de las partículas de los carburos existentes (formadas durante el primer revenido elevado), no por la formación de nuevos carburos.

Algunos resultados de espectroscopia localizada en las fronteras de grano muestran el contenido de fósforo, antimonio y estaño es 2-3 órdenes de magnitud mayor que en la mayor parte de los granos, y el contenido de elementos de aleación es 3-10 veces mayor. Indicando que los límites de los granos están enriquecidos con fósforo, carbono, molibdeno y otros elementos.

Parte de la reseña de Zabil'skii, habla sobre la teoría termodinámica de la fragilización por revenido y sugiere este modelo basado en la noción de interacción química entre elementos de aleación y elementos de dopaje en la solución sólida y en los límites de grano. Según el modelo, el efecto retardante del molibdeno sobre la segregación del fósforo se manifiesta cuando el contenido de este elemento en la solución sólida supera el 0,35%, de cromo en más del 5%. El aumento del contenido de Mn y Ni no tiene ningún efecto retardador sobre la segregación debido a la baja energía de interacción de estos elementos con el fósforo. En aceros aleados con elementos fuertemente formadores de carburo (V, W, Ti) el efecto retardador está limitado por el hecho de que durante el revenido estos elementos pasan de la solución sólida a la fase de carburo.

Según los resultados de otro modelo dentro de la revisión de Zabil'skii, la fragilización por revenido se origina como resultado de la absorción interna intercrystalina de fósforo en oposición con el enriquecimiento de los límites de

grano con carbono, y el papel de los elementos de aleación se reduce a afectar la oposición entre C y P al cambiar la actividad termodinámica del carbono en la solución sólida. Según este modelo, los elementos formadores de carburo (Cr, Mn, V) están destinados a mejorar la segregación del fósforo y el níquel (un elemento que aumenta la actividad termodinámica del carbono) la reduce.

En lo que respecta al papel de los elementos de aleación, específicamente los formadores de carburos, el cromo y en particular el molibdeno, el elemento de aleación en un límite de grano pudiera encontrarse en estado de segregación o en carburos. Durante el proceso de fragilización por revenido el contenido de los elementos mencionados cambia en la solución sólida y en las fases de carburo que se forman en ese momento. La cuestión del papel de la formación de carburo en la fragilización por revenido es, por tanto, como en el pasado, de primera importancia.

2.4.6. El papel del molibdeno.

En la investigación de Zabil'skii se señala que con 0.017 y 0.036% P, la menor susceptibilidad a la fragilización por revenido se encuentra en aceros aleados con 0.7 Mo. Cuando el contenido de molibdeno es mayor (1,1%), la susceptibilidad es mayor.

También investigó sobre el efecto de los elementos de impureza Mn y Si sobre la fragilización por revenido en aceros Cr-Mo. El punto crítico de fragilidad del acero que contiene únicamente fósforo (0,036%) aumenta aproximadamente de 20 - 40°C. Cuando el contenido de Mn y / o Si es más alto, aumenta la sensibilidad del acero a la fragilización por revenido, entonces las temperaturas de este fenómeno son más altas por alrededor de 120 - 150°C. La susceptibilidad a la fragilización por revenido aumenta especialmente cuando el acero contiene simultáneamente P, Mn, Si.

También variables como temperatura y el tiempo de revenido tienen un efecto importante sobre la cinética de la fragilización y sobre su sensibilidad en aceros que contienen molibdeno. Estas variables tienen que ver con el hecho de que durante el proceso de revenido a altas temperaturas cambia el contenido de molibdeno de la solución sólida (principalmente debido a la formación del carburo de Mo_2C). Otro ejemplo es que en un acero con 1% de Mo después de ser revenido a 625°C durante 6h, aproximadamente un 0,7% de Mo permanece en la solución sólida, después de siete horas de revenido a 700°C no es más del 0,6%. Es bien sabido, que el molibdeno disminuye la fragilización por revenido solo cuando sus átomos están en la solución sólida y no están unidos a la fase de carburo.

Una de las hipótesis de la revisión de Zabil'skii, reporta que el molibdeno forma el fosfuro Mo_3P con fósforo en la mayor parte de los granos o mantiene el fósforo en grupos de Mo-Fe-P . Esta hipótesis se basa en el supuesto de que la energía de interacción Mo-P es alta y algunas referencias indican que la solubilidad del fósforo en el hierro disminuye considerablemente en presencia de molibdeno. Este mecanismo actúa en aleaciones ternarias de Fe-Mo-P y aceros aleados que contienen menos de 0,02% de fósforo. Cuando las fronteras de grano se enriquecen con molibdeno, la concentración de carbono aumenta (debido a la fuerte interacción entre Mo y C), y esto reduce la fragilización por temple.

La fragilización de los aceros que contienen molibdeno no depende únicamente del enriquecimiento con fósforo en los límites de grano, sino también del contenido reducido de molibdeno en la solución sólida (como consecuencia de la formación de carburo Mo_2C).

Las referencias revisadas por Zabil'skii no permiten concluir que el molibdeno tenga un fuerte efecto "retardador" en el proceso de segregación del fósforo. Las energías de interacción de Mo-P calculadas, las referencias son demasiado grandes porque en los cálculos se utilizaron datos de literatura inexactos sobre el efecto del molibdeno sobre la solubilidad del fósforo en hierro. Parece que lo más cercano a la realidad es la suposición, de que el enriquecimiento de los límites de grano con molibdeno reduce la fragilización en los límites de grano iniciada por el fósforo.

La adición de molibdeno (con contenido constante de fósforo en los límites de los granos) conduce a una mayor resistencia de los límites de los granos y una adición de manganeso reduce la resistencia.

No se han encontrado métodos universales para controlar la fragilización por revenido reversible de aceros de baja aleación. Una de las soluciones al problema es la mejora de la pureza de los aceros.

Otro método es obtener límites de grano dentados mediante el uso del efecto del historial estructural. En algunos casos (con calentamiento lento o, por el contrario, muy rápido del acero templado) se produce una restauración completa de las dimensiones, forma y orientación de los granos de austenita. Este dentado, que es un rasgo inherente de la estructura restaurada, no genera fallas intergranulares y mejora la tenacidad del acero.

Otro método prometedor para controlar la fragilización por temperamento es el enfriamiento en el rango de temperatura intercrítica (Zabil'skii, 1987).

2.5. Diseño de experimentos del presente proyecto de investigación.

Acorde a la revisión de literatura previamente reportada, donde se presentan procedimientos experimentales y resultados obtenidos por diferentes investigadores, este proyecto de tesis doctoral diseña una metodología experimental la cual se muestra en la **Figura 2.28**.

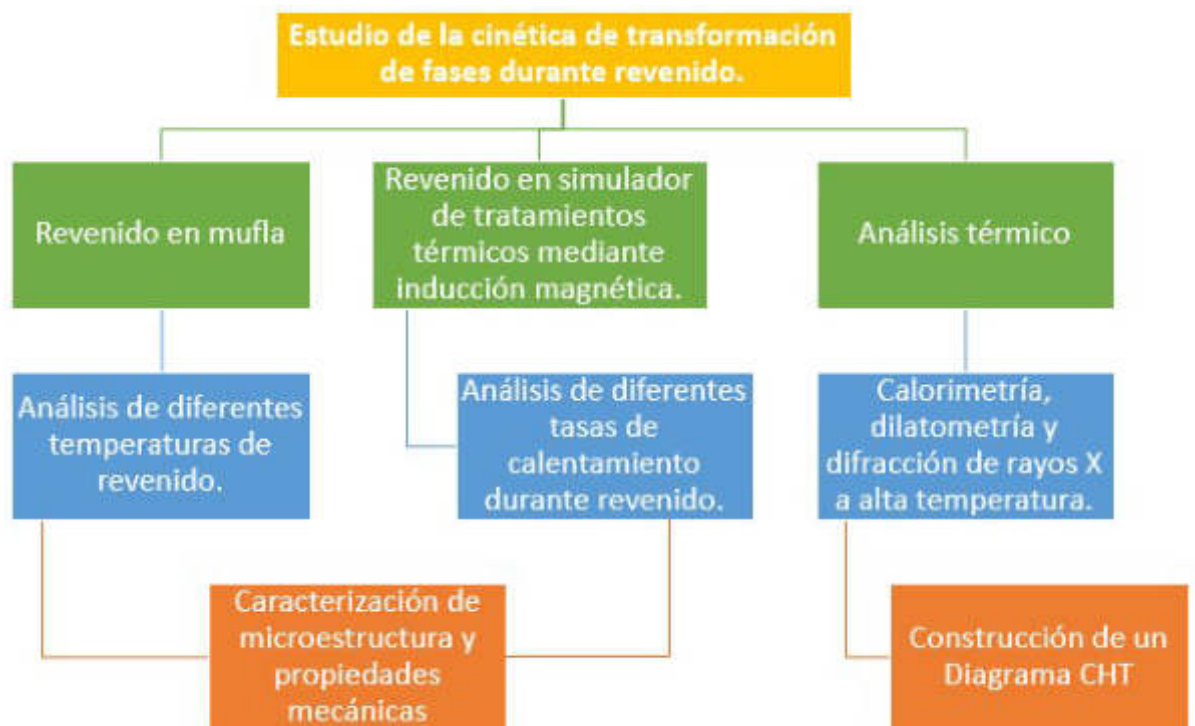


Figura 2.28. Metodología del presente proyecto.

CAPÍTULO 3

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1 Introducción de la metodología

Inicialmente el proyecto contenía un objetivo industrial para una compañía forjadora, el cual es el desarrollo de proceso integral de aceros grado herramientas de alto desempeño. Con base en un bloque forjado y tratado previamente en una condición casi final para aplicación, es con el cual se realizó ingeniería inversa, para diseñar un producto nuevo con una química más sencilla, pero mismas o mejores propiedades mecánicas.

El material de estudio es un acero de medio carbono AISI L6, al cual se le dio seguimiento desde su proceso en forja abierta y diferentes tratamientos térmicos. Se caracterizó en la etapa de forja y posterior a los tratamientos térmicos sugeridos por el equipo de investigadores de la UANL. El procedimiento experimental, así como los resultados y desarrollo de este nuevo producto no se presentarán en este proyecto, ya que no es el objetivo principal de la tesis doctoral.

El objetivo y experimentación del presente trabajo se llevó a cabo principalmente en el análisis del efecto de la velocidad de calentamiento durante el revenido, tratamiento térmico que define las principales propiedades mecánicas del producto y estudiar la cinética de transformación de fases durante las temperaturas de este proceso de tratamiento térmico.

Para este análisis fue necesario llevar a cabo pruebas de análisis térmico como calorimetría diferencial de barrido, dilatometría y difracción de rayos X a altas temperaturas principalmente.

Estas técnicas de análisis térmico fueron seleccionadas ya que con ellas es posible controlar las velocidades de calentamiento durante temperaturas de revenido y así estudiar su efecto en la cinética de transformación del acero grado herramienta. También se controló la velocidad de enfriamiento durante revenido, la cual no era el objetivo principal de estudio de este trabajo, sin embargo, se obtuvieron algunos resultados importantes.

También se empleó otra metodología de análisis como tratamientos térmicos en horno mufla, tratando a distintas temperaturas de revenido, con la finalidad de llegar a una caracterización de evaluación de microestructura y propiedades

mecánicas, y así complementar las características metalúrgicas del material tratado en distintas condiciones del tratamiento térmico de revenido.

3.2 Material

El material utilizado para esta investigación es una aleación AISI L6 grado herramienta, cuya composición química se muestra en la **Tabla 3.1**. Los resultados de esta composición se obtuvieron mediante un espectrómetro de chispa de la compañía forjadora en una muestra de la colada fabricada por esta misma compañía.

Tabla 3.1 Composición química (peso %) para el acero AISI L6 grado herramienta.

C	Mn	P	S	Si	Ni	Cr	Mo	V	Cu	Al	Hppm	Ti	As
.54	.80	.006	.004	.24	1.63	1.09	.51	.092	.17	.026	1.0	.001	.003
Sn	Co	W	Pb	B	Sb	Nb	Ca	Zr	N				
.009	.012	.003	.0027	.0003	<.001	.004	.0002	.002	.0084				

En la **Figura 3.1** se presenta un esquema con los tratamientos térmicos experimentales que se realizaron a nivel industrial. Al final el producto con temple en polímero al 8 - 9% y agitación fue el seleccionado como material para las pruebas de análisis térmico en laboratorios de la UANL.

El material para pruebas industriales consistía en dos bloques de acero AISI L6 grado herramienta y dos bloques de acero 105 para instrumentación. La **Figura 3.2** muestra el acomodo en tarimas previo a tratamiento térmico y temple, también se puede ver el bloque para instrumentación. Se utilizaron termopares de contacto, tipo K de 1/8 de pulgada insertados en cada agujero y fijados con una fibra cerámica. Se conectaron a un registrador grafico Eurotherm 6000 Series con el cual se extrajeron las curvas tiempo/temperatura de cada tratamiento térmico para después transferirlas a una hoja de trabajo de Excel.

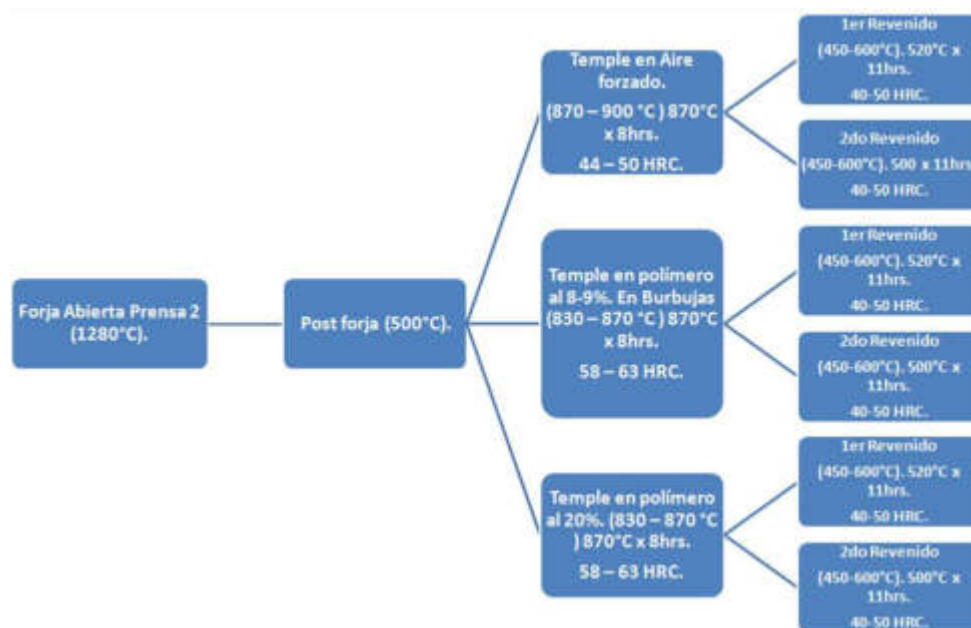


Figura 3.1 Esquema de los tratamientos térmicos experimentales que se realizaron a nivel industrial.



Figura 3.2 Muestra el acomodo en tarimas previo a tratamiento térmico y temple, también se muestran los bloques para instrumentación.

Debido a la cantidad de material disponible, el sentido transversal fue el que se empleó para la evaluación de propiedades mecánicas tal como se muestra la **Figura 3.3**.

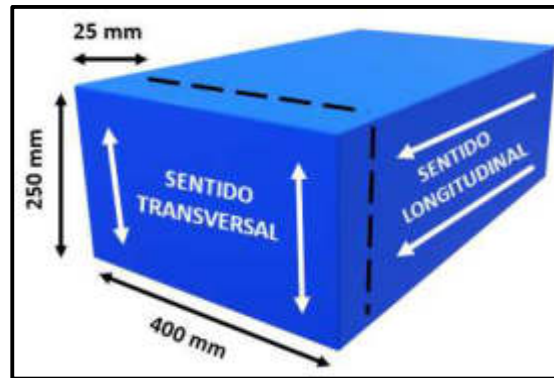


Figura 3.3 Esquema con representación del sentido / flujo de deformación en el dado de forja y el segmento de material que se extrajo para las pruebas de laboratorio.

3.3 Caracterización de bloque de forja en laboratorio de la compañía forjadora.

3.3.1 Macroataque en condición post forja

Con la finalidad de analizar la deformación post forja, se realizó un macroataque en la sección transversal, la muestra se extrajo de una laja de sección transversal del dado de forja (**Figura 3.4**). La superficie transversal se desbastó con un disco pulidor, hasta un acabado similar al de una lija malla 500. Para revelar la macroestructura se empleó un reactivo de 40% de ácido nítrico (NO_2) y 60% de agua destilada a temperatura ambiente. El espécimen se removió del ataque para observar el progreso del revelado superficial. Después se limpió con un algodón y agua para remover espuma producida por el reactivo del ataque. Al final la sección se fotografió.



Figura 3.4 Sección transversal del material seleccionado para pruebas en laboratorio de la universidad.

3.3.2 Tamaño de grano austenítico.

Para la evaluación de tamaño de grano se siguió la norma ASTM E 112 – 96, bajo el procedimiento de comparación (ASTM D. T., 2004). Las zonas para analizar se muestran en la **Figura 3.5**, para el presente trabajo solo se mostrarán resultados de superficie y medio radio.

La preparación constó en segmentar dos muestras de 25 mm³, una en la zona cerca de superficie y otra a medio radio. Se utilizaron lijas para desbaste, desde 200 hasta 1200 μ m. Posteriormente cada muestra se ingresó a un horno mufla a una temperatura de 860°C por 15 minutos, con la finalidad de lograr calentar solo la superficie y poder oxidar la frontera de grano para una mejor visualización en microscopio óptico. Después se continuó con pulido en paño y pasta de diamante hasta acabado espejo. Al final la muestra fue sumergida por alrededor de 5 min en un baño de reactivo picral sobre saturado a 60°C.

El tamaño de grano fue determinado mediante el procedimiento de comparación, el cual involucra la comparación de la morfología del grano con una serie de plantillas graduadas.

En el laboratorio se cuenta con un microscopio con un ocular especial para la medición del tamaño de grano mediante el procedimiento de comparación. En la **Figura 3.6** se observan las distintas plantillas de comparación visualizadas a través de dicho ocular. El círculo exterior debe coincidir con el borde de la imagen de la micrografía para respetar las magnificaciones. El número de cada plantilla corresponde al tamaño de grano, con una magnificación de 100x.

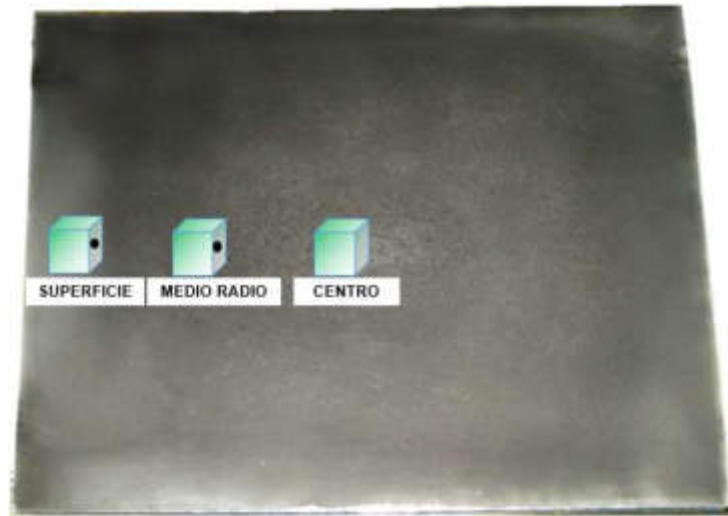


Figura 3.5 Zonas de análisis de microestructura y tamaño de grano.

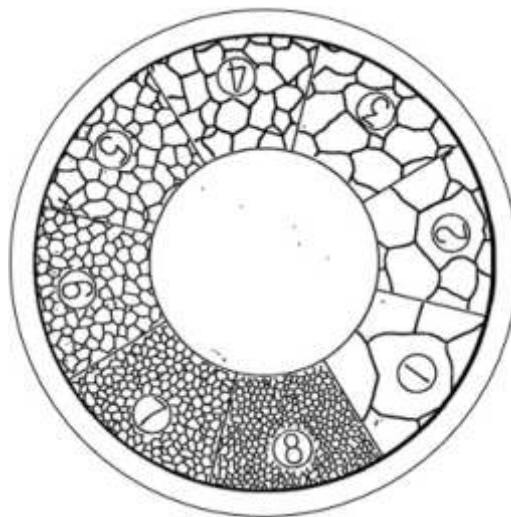


Figura 3.6 Plantillas de comparación visualizadas a través del ocular del microscopio óptico de la compañía forjadora.

3.3.3 Microestructura en condición de tratamiento térmico.

Después de los tratamientos térmicos a nivel industrial, las muestras se prepararon para metalografía en cubos de 25 mm³. Para análisis de microestructura en el laboratorio de la compañía forjadora, las muestras se desbastaron y pulieron con lijas y paños. Posteriormente, para revelar la microestructura, se utilizó un reactivo de picral saturado a 60°C. Las zonas para

analizar se muestran en la **Figura 3.5**, para el presente trabajo solo se mostrarán resultados de superficie y medio radio.

3.4 Cálculo de curvas de transformación mediante JMatPro.

Con la finalidad de tener una base de las curvas de transformación del acero AISI L6, se llevó a cabo un estudio mediante el uso del programa JMatPro. Con este fue posible definir las curvas de transformación de fases que posiblemente se presentaran en el material y bajo que velocidades de enfriamiento y temperaturas ocurren.

Los parámetros que se incluyeron en el programa para calcular las curvas fueron la química mostrada en la **Tabla 3.1**, una temperatura Ac3 de 850°C y tamaño de grano austenítico de 8 ASTM.

3.5 Material para pruebas de laboratorio.

El material para pruebas de laboratorio en UANL se obtuvo a partir de un bloque forjado y tratado térmicamente en “normalizado + temple en polímero + revenido”. Se segmentó con una sección transversal de aproximadamente 24 cm x 40 cm x 2.5 cm (**Figura 3.4**). De esta laja se obtuvieron muestras más pequeñas para las pruebas de tratamiento térmico y en probetas maquinadas más pequeñas para análisis térmico. Todas las muestras se obtuvieron de la periferia (zona amarilla) tal como muestra la **Figura 3.4**.

3.6 Tratamiento térmico.

Con la finalidad de normalizar la estructura revenida del material obtenido, este fue normalizado y templado al polímero para lograr una estructura de martensita. La temperatura de normalizado fue determinada usando la **ecuación 3.1** (Meza, 2003) para obtener la temperatura de transformación de Ac3 y JMatPro versión 2015 se usó como referencia.

Termopares tipo K fueron utilizados para monitorear el ciclo de TT y estos fueron incrustados al centro de una muestra de referencia con una sección transversal de 10 mm² y 100 mm de largo aproximadamente. A partir de esta instrumentación se pudo tener control de temperaturas y tiempos. Cada tratamiento térmico en mufla se realizó a tiempos de 24 minutos aproximadamente. Lo anterior a partir

de la regla de 1 hora por 25 milímetros y se calcula el proporcional de la pared de nuestra muestra de 10 milímetros. No fue posible controlar las velocidades de calentamiento dentro del horno. La **Figura 3.7** muestra una referencia del acomodo de las muestras dentro del horno mufla.

$$Ac3(^{\circ}C) = 910 - 203\sqrt{C} + Si - Ni + Mo + V + W - Mn + Cr + Cu - P - Al - As - Ti \quad \text{Eq.3.1}$$



Figura 3.7 Acomodo en horno mufla de muestras para caracterización de microestructura, dureza y tenacidad a la fractura.

El medio de temple fue polímero de 8-9% obtenido de una tina de temple de la compañía forjadora. Este se depositó en una tina de lámina con cerámicos al fondo para evitar que las muestras calientes toquen el fondo de la tina. El set de 3 muestras por cada temperatura de revenido se sujetó con unas pinzas y se agitaron dentro del baño de temple por 5 minutos aproximadamente. Este tiempo se definió a partir de una prueba calentando hasta 700°C una muestra de mismas dimensiones y sumergiéndose, se encontró que en 5 minutos las muestras alcanzaban temperaturas por debajo de los 70°C. Después se dejaban enfriar 5 minutos más sin agitar sobre la superficie cerámica.

La **Figura 3.8** muestra el diseño de tratamiento térmico propuesto para esta investigación. La caracterización se enfocó principalmente en evaluar microestructura y propiedades mecánicas como dureza y tenacidad a la fractura de un solo revenido.

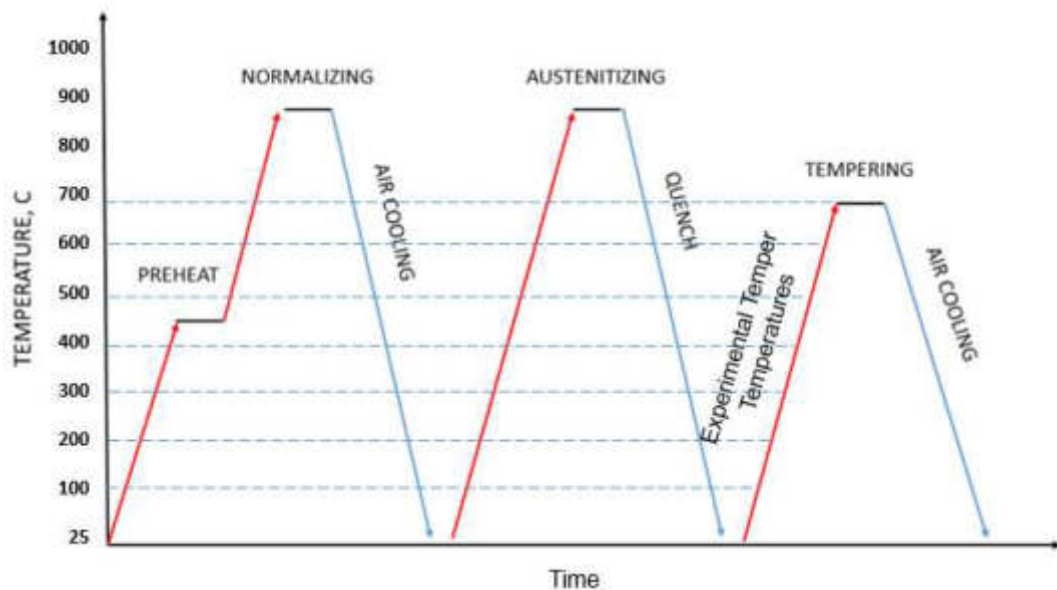


Figura 3.8 Ciclo de tratamiento térmico diseñado para las muestras tratadas en mufla.

3.7 Microestructura.

Después del tratamiento térmico en mufla, las muestras se prepararon para metalografía como cubos de 10 mm³. Para análisis de microestructura, las muestras se montaron en baquelita, se desbastaron y pulieron con lijas y paños magnéticos en un equipo Labopol-21, marca Struers.

Posteriormente, para revelar la microestructura, se utilizó un reactivo de picral saturado. Se utilizó un microscopio óptico Nikon, modelo MM – 400/SL junto con un controlador Nikon DS-L2 para la adquisición de imágenes digitales. También se hizo uso de un microscopio electrónico de barrido (MEB) marca Jeol modelo JSM 6510 LV para la toma de micrografías a mayor magnificación del material en condición de temple y revenido. Los equipos utilizados para la preparación y análisis de micrografías se muestran en la **Figura 3.9**.

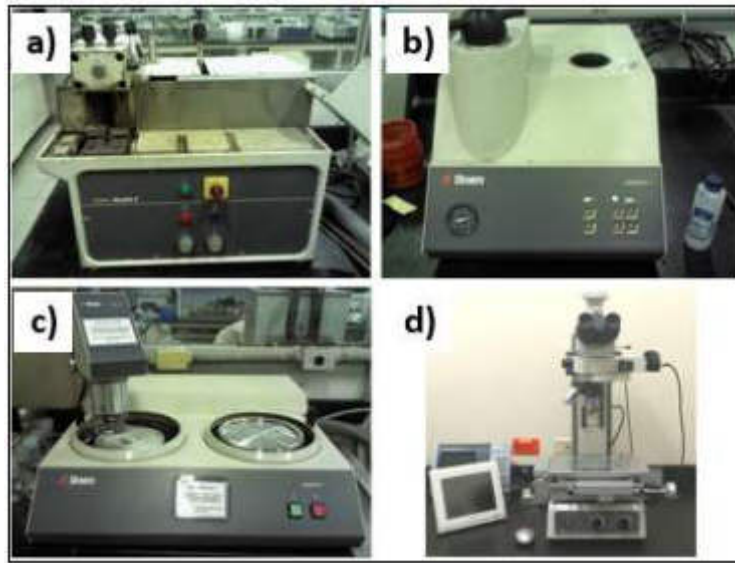


Figura 3.9 a) cortadora Discotom-2 marca Struers, b) montadora de baquelita semiautomática LaboPress-1 marca Struers, c) Pulidora LaboPol-21 marca Struers y d) microscopio óptico Nikon y analizador de imágenes utilizados para la captura de micrografías.

3.8 Evaluación de propiedades mecánicas

Para determinar las propiedades mecánicas del dado de forja en condición de temple y a diferentes temperaturas de revenido, se llevaron a cabo pruebas mecánicas de dureza e impacto Charpy extrayendo probetas de las muestras tratadas en mufla.

3.8.1 Microdureza Vickers

La muestra en condición de temple y revenido fueron medidas por microdureza Vickers. Los ensayos fueron realizados en un microdurómetro marca Shimadzu, bajo una carga de 5 Newton con una permanencia de 15 segundos. Se calculó el valor promedio de las 30 mediciones el cual presenta una desviación estándar en Vickers. Este valor promedio en Vickers (HV) también fue convertido a Rockwell C (HRC) para fines de comparación con los resultados de otras investigaciones.

La **ecuación 3.2** muestra la predicción de dureza para aceros revenidos, esta ecuación fue hecha por Liu, la cual fue desarrollada para un acero AISI 4340, sin

embargo, puede ser utilizada para otros aceros mientras que el trabajo experimental sea bien desarrollado (Lauralice C.F. Canale, 2008). El análisis se realizó calculando cada temperatura de revenido, desde los 100 °C hasta 700 °C, cada 100 °C.

$$H_o - HRC = \left(1.087 \times 10^{20} t e^{-100.9/RT} \right)^{0.12} \quad \text{Eq. 3.2}$$

Donde:

H_o = dureza en condición de temple.

HRC = objetivo de dureza en condición de revenido.

t = tiempo de revenido (horas).

100.9 = energía de activación (Q) durante el proceso de revenido (KJ/mol)

T = temperatura de revenido (K)

R = constante ideal de gases (8.31 J/K mole).

3.8.2 Ensayo de impacto Charpy

Las probetas tratadas térmicamente (temple + revenido) se prepararon para la prueba de impacto Charpy a temperatura ambiente, siguiendo la norma ASTM E-23 (ASTM, 2007). Los ensayos se llevaron a cabo con probetas del tipo A (**Figura 3.10**) y se obtuvieron del sentido transversal al flujo de forja (**Figura 3.3**).

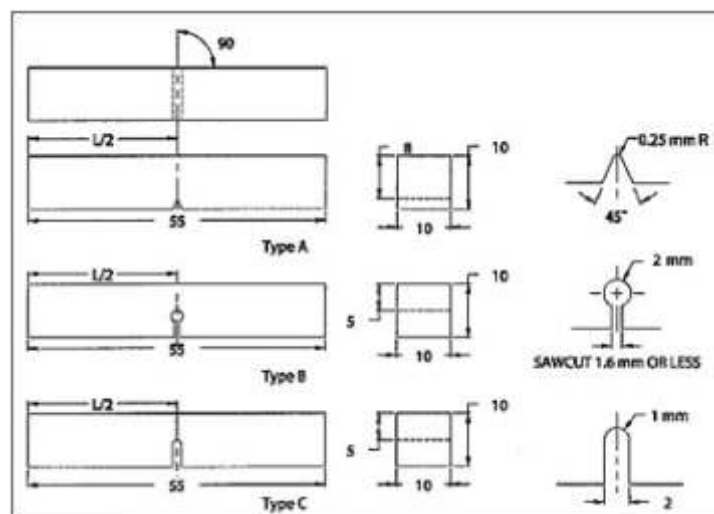


Figura 3.10 Tipo de probetas para ensayo de impacto Charpy.

Después, la morfología de las fracturas se capturó mediante un estereoscopio con la finalidad de evaluar el porcentaje de área cortante siguiendo la platilla de la norma ASTM E-23 (**Figura 3.11**).

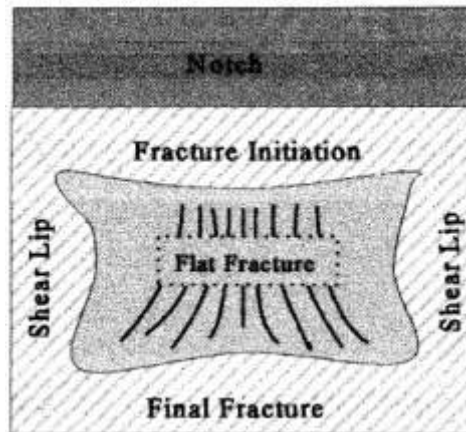


Figura 3.11 Esquema para la determinación del porcentaje cortante de fractura.

3.9 Análisis térmico

Durante el calentamiento continuo de revenido en aceros martensíticos con mayor contenido de carbono, hay lugar para varias reacciones de descomposición dentro de cierto rango de temperaturas que se traslapan. Por ejemplo, la transformación simultánea de la austenita retenida y la precipitación de cementita producen señales fuertes de entalpía, así como dilataciones positivas o negativas. Para la determinación de los parámetros cinéticos individuales y las entalpías de reacción, estas reacciones deben separarse, lo que se intenta en el presente trabajo. Para el análisis de la cinética de transformación de estas reacciones, técnicas como calorimetría diferencial de barrido, dilatometría y difracción de rayos X a altas temperaturas son técnicas experimentales complementarias. La combinación de estas tres técnicas es muy importante y permite la identificación de las transformaciones que ocurren durante el revenido.

Las energías de activación se han obtenido realizando un análisis tipo Kissinger y se utilizaron para definir la velocidad determinante para cada etapa de descomposición. Revisar sección 1.1.1 Calorimetría.

Es posible que en el acero grado herramienta investigado surja cierto volumen de austenita retenida después de templear a temperatura ambiente, esta es otra

razón por la cual es importante la evaluación de transformación de fases mediante difracción de rayos-X.

El procedimiento de evaluación de datos se explica y los resultados también se comparan con los datos de la literatura revisada.

3.9.1 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La **Figura 3.12** muestra la máquina empleada de calorimetría diferencial de barrido (DSC por sus siglas en ingles) de modelo DSC 404 F3, marca Netzsch.



Figura 3.12 Calorímetro diferencial de barrido.

Las muestras con geometría tipo discos, de 6 mm de diámetro y entre 25 y 35 mg de masa, con acabado espejo. Para llegar a este peso las muestras tuvieron que ser preparadas por pulido metalográfico en cada cara hasta llegar a acabado espejo. Previamente se maquinó un cilindro de 6 mm de diámetro x 30 mm de largo, esta longitud para poder evitar vibraciones en la cortadora de diamante, en donde se obtienen muestras de aproximadamente 2 mm de espesor. Estas se pegaron con pegamento instantáneo líquido a una cara de la pastilla de baquelita (**Figura 3.13 a**) y **b**). Así es posible desbastar y pulir la muestra por las dos caras hasta adelgazarla. No fue posible encontrar un método preciso para definir cuanto tiempo se tiene que dejar desbastando la muestra por cada cara hasta llegar a los 25 mg mínimos requeridos, las muestras fueron pesadas mediante una balanza de precisión de laboratorio Ohaus Pioneer. Este procedimiento de

preparación se llevó a cabo mediante la experiencia y calidad visual, la base es la metodología de preparación metalográfica.

Durante el desbaste y pulido es posible que se genere una microdeformación plástica superficial y esto se reflejen como posibles picos de energía debido a la relajación de esfuerzos durante el calentamiento en las pruebas de calorimetría. Para evitar esos posibles picos y relevar estos esfuerzos inducidos en las pequeñas muestras, estas tuvieron que pasar por un electropulido utilizando un electrolito que consistió en una solución de alcohol y ácido perclórico al 60%, donde después de varias pruebas, se definieron los parámetros de 10 segundos de sumergido y un voltaje de 10 Volts para un electropulido óptimo (**Figura 3.14**).

Al sumergir la muestra en la solución, se logran visualizar pequeñas burbujas generadas desde la superficie pulida, a partir de este “burbujeo” se comenzó a contar el tiempo. Al salir la muestra se introduce inmediatamente en un contenedor con alcohol para evitar que se oxide a la intemperie (**Figura 3.13 d**)). Es importante que toda la preparación antes mencionada se realice minutos previo al inicio del análisis térmico en el calorímetro, ya que es difícil mantener la muestra totalmente en acabado espejo, pulida y libre de óxidos. Volver a pulir en lijas y paños llevaría a volver a electropulir.

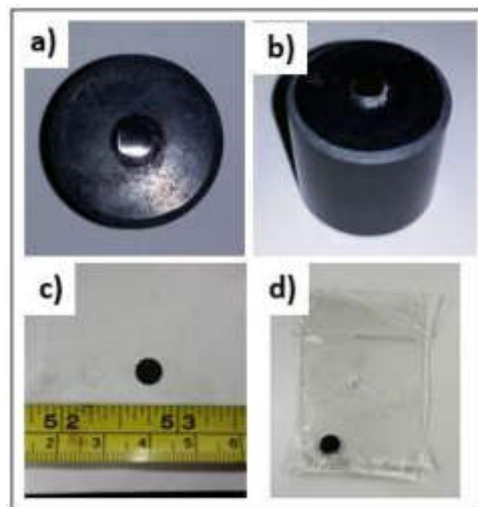


Figura 3.13 Preparación y conservación de muestras para calorimetría.



Figura 3.14 Electropulido en electrolito de una solución de alcohol y ácido perclórico al 60%.

Una vez preparadas, las muestras para calorimetría fueron sometidas a ciclos de calentamientos desde la temperatura ambiente hasta 700°C a cinco diferentes tasas de calentamiento: 0.1, 0.25, 0.35, 0.55 y 1°C/s. Estas tasas se definieron después de varias pruebas hechas en esta misma investigación y por otras que se realizaban a la par (**Tabla 3.2**).

Tabla 3.2 Diseño de experimentos para prueba de calorimetría.

Temperatura inicial (°C)	Tasa de calentamiento (°C/s)	Temperatura final (°C)	Tasa de enfriamiento (°C/s)
25	0.1	700	0.1
25	0.25	700	0.25
25	0.35	700	0.35
25	0.55	700	0.55
25	1	700	1

Durante las pruebas de calorimetría, las muestras fueron colocadas en crisoles de alúmina sellados, en un ambiente de argón para proveer una atmosfera no reactiva (**Figura 3.15**). Cada velocidad de calentamiento se repitió 1 vez más con el propósito de estudiar posibles reacciones de transformación de fase después del primer revenido.

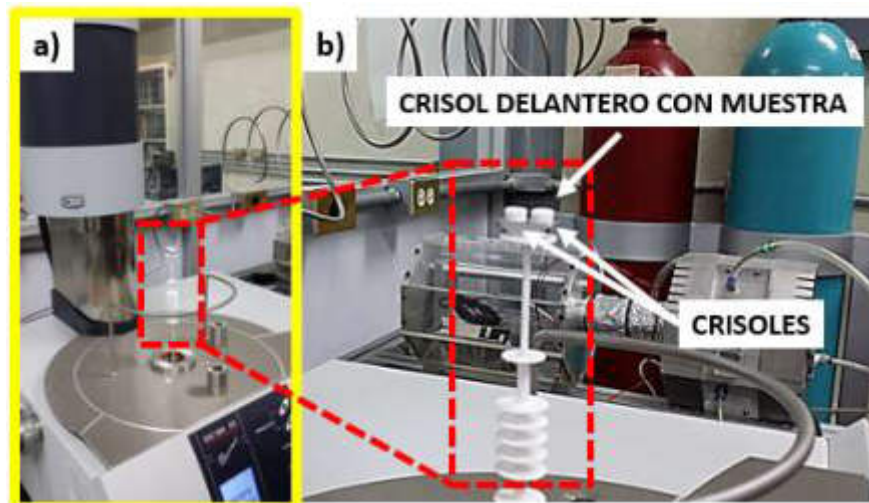


Figura 3.15 a) Montaje de crisoles de alúmina sobre plataforma de platino, b) dentro del crisol frontal se encuentra la muestra a analizar.

El software Proteus se utilizó como herramienta incorporada en el DSC para analizar los “picos de energía” presentes en los ciclos con diferentes velocidades de calentamiento. Proteus utiliza la ecuación de Kissinger para calcular energía cinética durante los ciclos térmicos, selecciona el máximo pico medido en la curva y lo define como una transformación de fase. Fue necesario derivar las curvas para identificar con mayor precisión las lecturas durante el TT simulado.

3.9.2 Dilatometría

Cilindros de 3 mm de diámetro x 10 mm de longitud fueron utilizados como muestras para análisis térmico de dilatometría. Un dilatómetro horizontal modelo RITA, marca Linseis se empleó para los experimentos de monitoreo de cambio dimensional ubicado en los laboratorios de materiales del CINVESTAV Saltillo (**Figura 3.16**).

Las muestras se soldaron al centro de la longitud en la superficie a dos alambres, uno de alumel (95%Ni 2%Mg 2%Al 1%Si) y otro de cromel (90% Cr 10% Ni) con la finalidad de formar un termopar tipo K, los alambres fueron conectados en el dilatómetro para medir la temperatura. Posteriormente, las muestras con los alambres soldados se montaron entre escáneres de cuarzo conectados a un transformador diferencial de línea variable (LVDT por sus siglas en inglés) usado como detectar los cambios dimensionales ocurridos durante los ciclos térmicos.

La definición de las tasas de calentamiento seleccionadas para dilatometría se llevó con base a las limitantes del equipo y con la finalidad de estudiar la cinética de transformación en un rango de velocidades altas en contraste a lo realizado en calorimetría. Las velocidades seleccionadas para este ensayo fueron tres: 5, 50 y 150°C/s, seleccionando estas ya que eran las óptimas para el dilatómetro.

Los ciclos de calentamiento se llevaron de 25°C a 700°C simulando temperaturas de revenido en condiciones previamente templadas. Los ensayos fueron realizados dentro de una atmosfera de vacío para minimizar el efecto de oxidación y decarburización de la superficie. Para el ciclo de enfriamiento se utilizó un flujo controlado de helio dentro de la misma cámara del dilatómetro bajo una tasa de enfriamiento similar a la de calentamiento. La

Tabla 3.3 muestra los parámetros configurados para las pruebas de dilatometría.

Tabla 3.3 Diseño de experimentos para prueba de dilatometría.

Temperatura inicial (°C)	Tasa de calentamiento (°C/s)	Temperatura final (°C)	Tasa de enfriamiento (°C/s)
25	5	700	5
25	50	700	50
25	150	700	150

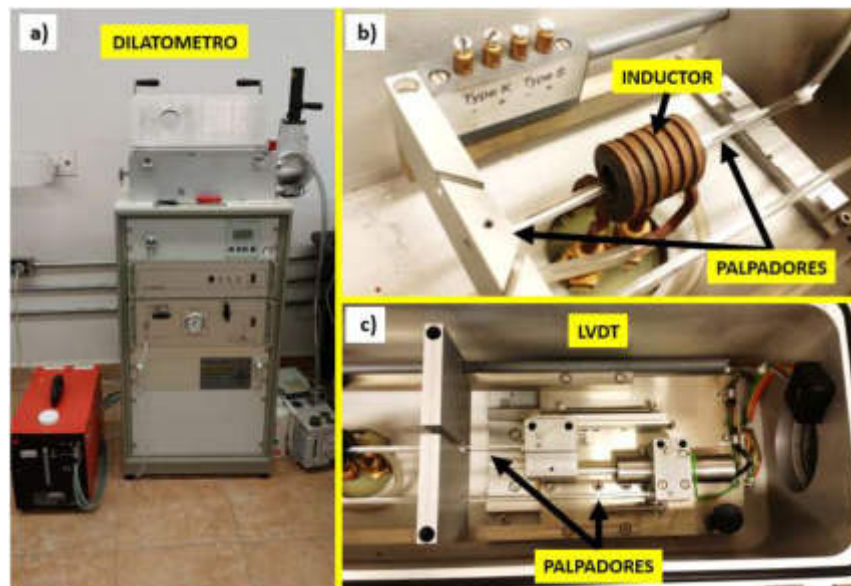


Figura 3.16 a) Dilatómetro compuesto de b) inductor de cobre donde la muestra se encuentra al interior, la cual está en contacto con los palpadores de cuarzo que conectan c) al transformador diferencial de línea variable (LVDT).

Con los datos exportados y procesados en una hoja de Excel, fue necesario derivar las curvas adquiridas para identificar con mayor precisión las lecturas de cambio volumétrico durante el ciclo de tratamiento térmico dentro del dilatómetro, los resultados se mostrarán y discutirán en la **sección 4.2**.

3.9.3 Difracción de rayos-X a alta temperatura

Las muestras para los ensayos de difracción de rayos-X, se segmentaron a dimensiones de 10 x 20 x 3 milímetros. Igual que el procedimiento de preparación de muestras para calorimetría, las muestras para rayos – X tuvieron que pasar por un procedimiento de pulido y paño hasta acabado espejo.

El equipo utilizado fue de modelo “PANatycal Empyrean”, con un detector de área “PIXcel3D”, (**Figura 3.17**) un tubo de ánodo de Cu fue utilizado para la obtención de reflexiones y se utilizó un paquete de software EVA V2.0 para la lectura de picos indexados y adquisición de datos.

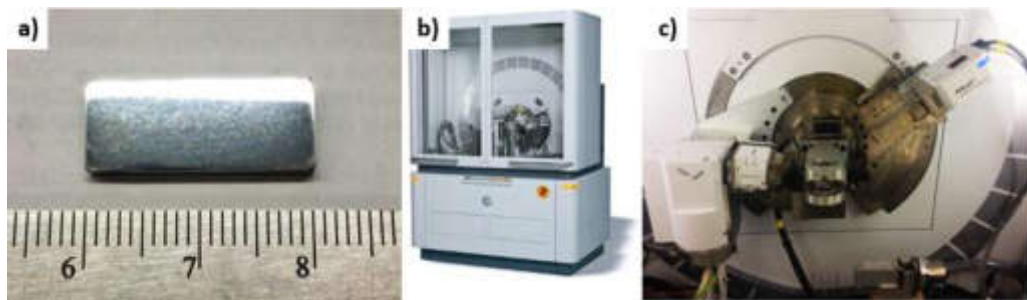


Figura 3.17 a) Muestra preparada en acabado espejo, b) difractómetro de rayos X, c) cabina de difracción con detector de área “PIXcel3D” a la derecha.

La experimentación realizada en el difractómetro de rayos-X a alta temperatura, se llevó a cabo simulando ciclos de calentamiento dentro de las temperaturas de revenido, desde temperatura ambiente hasta los 700°C para evitar cualquier transformación de austenita (Ac1).

Se definió la velocidad de enfriamiento en 10°C/min en una atmosfera al vacío.

El escaneo de difracción se llevó a cabo cada 100°C a partir de los 100°C hasta 700°C, cada temperatura a una permanencia aproximada de 8 minutos. Los escaneos de difracción también se llevaron a cabo antes del calentamiento, en condición de temple y después del enfriamiento del ciclo térmico de revenido simulado, ambos a temperatura ambiente. El ánodo utilizado para difracción fue de cobre y los parámetros configurados para las pruebas se muestran en la **Tabla 3.4**.

Tabla 3.4 Parámetros utilizados para difracción de rayos X a altas temperaturas.

Parámetro	Valor / rango
Rango de escaneo	20° - 140°
Tamaño de paso	0.0131303
Tipo de escaneo	Continuo
Tiempo por escaneo (s)	8.67
Temperatura (°C)	200

3.10 Diagrama de transformación a calentamiento continuo CHT (por sus siglas en inglés “*continuous heating transformation diagram*”)

Con los datos obtenidos por las técnicas de calorimetría y dilatometría fue posible dibujar un diagrama CHT, graficando las velocidades de calentamiento en escala logarítmica contra las temperaturas de revenido y cruzando los resultados de los principales cambios de temperatura, esto sobre las curvas de las velocidades de calentamiento.

3.11 Simulador de tratamientos térmicos mediante inducción magnética

También se utilizó una máquina de calentamiento por inducción magnética, construida en la universidad de Sheffield en Sheffield, Inglaterra (**Figura 3.18**). Con esta máquina fue posible simular ciclos de revenido controlados a diferentes velocidades de calentamiento, en muestras de mayor masa, con las cuales fue posible caracterizar para pruebas mecánicas de impacto, microdureza y análisis de microestructura.

Las muestras fueron barras maquinadas de geometría cilíndrica con 15 mm de diámetro y 150 mm de longitud. Las muestras cilíndricas se monitorearon con 2

termopares de contacto incrustados al centro dimensional para el control de tiempo y temperatura y la adquisición de datos de los ciclos de tratamiento térmico procesados en el inductor magnético.

El primer proceso de tratamiento térmico en el simulador fue el mismo temple en todas las muestras, se seleccionó una velocidad de 1°C/s para calentamiento y enfriamiento y se utilizó un flujo de aire forzado como medio de temple. La experimentación principal se compuso de ciclos térmicos a temperaturas de revenido a diferentes velocidades de calentamiento, con base a lo realizado en calorimetría (0.1, 0.25, 0.35, 0.55 y 1°C/s).

Las muestras fueron calentadas desde temperatura ambiente hasta 700°C , las rampas de calentamiento se controlaron mediante campos magnéticos y un flujo de aire, todo dentro de una bobina de cobre, con una cubierta cerámica. La temperatura máxima no sobrepasó los 700°C , lo anterior para evitar el inicio de la transformación de la fase austenítica (Ac1). Posterior a los ciclos simulados de revenido, a diferentes velocidades, se enfrió a una velocidad de 1°C/s con un flujo continuo de aire hasta alcanzar la temperatura ambiente.

Cada cilindro en condición de temple y en las diferentes condiciones de revenido, se preparó para analizarse en microestructura y propiedades mecánicas como microdureza e impacto.

Las muestras revenidas a diferentes velocidades de calentamiento también fueron ensayadas mediante microdureza e impacto Charpy siguiendo la misma metodología mencionada en la **sección 3.8.2**.

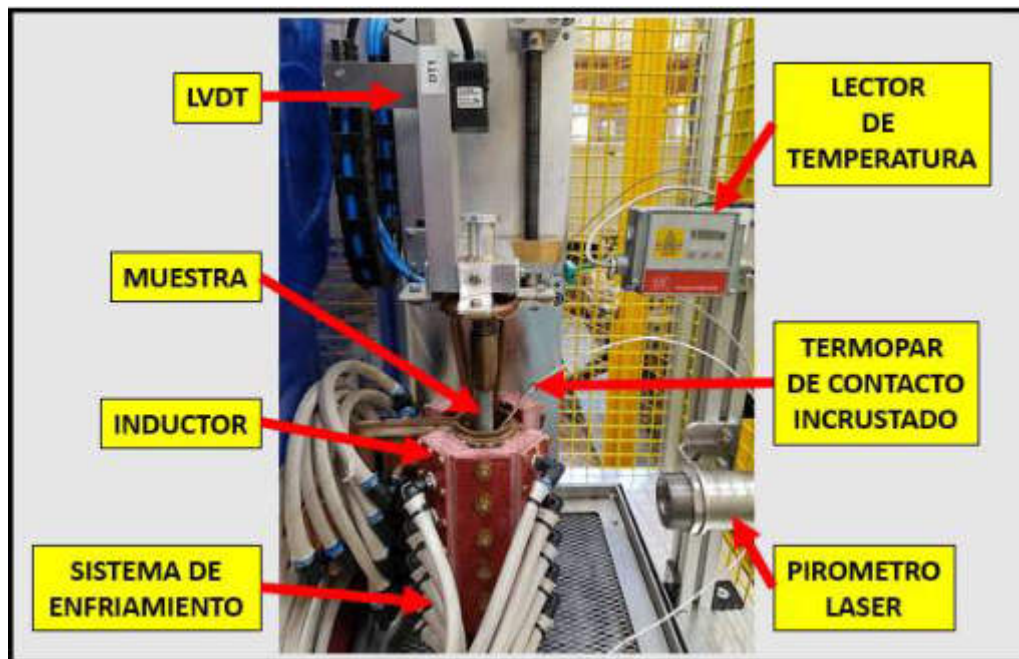


Figura 3.18 Simulador de tratamientos térmicos mediante inducción magnética.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS

4.1 Introducción de los resultados.

Este capítulo presenta los resultados de la experimentación realizada para el análisis de cinética de transformación de fases en el acero AISI L6, grado herramienta. Cada sección trató de seguir el mismo orden presentado en el **capítulo 3** de experimentación.

4.2 Caracterización de bloque de forja en laboratorio de la compañía forjadora.

4.2.1 Macroataque en condición post forja.

Una laja de 25 mm de espesor por 250 mm x 400 mm fue el material disponible para las pruebas de análisis térmico en laboratorios de la UANL. Se analizó la macroestructura de la sección transversal y se encontró una zona con mejor deformación en la periferia con 25 mm aproximadamente de la superficie hacia el centro. Mientras que el centro presentaba poca deformación con una morfología más heterogénea (**Figura 4.1**).



Figura 4.1 Macroataque de la sección transversal del bloque de forja en condición de forja.

Con base a los resultados del macroataque se definió la periferia, cerca de la superficie como las zonas óptimas para obtener las muestras de los ensayos de laboratorio, tal como se muestra en la **Figura 4.2**.



Figura 4.2 Sección transversal del material para pruebas en laboratorio de la universidad.

4.2.2 Tamaño de grano austenítico.

Las muestras analizadas para evaluación de tamaño grano austenítico se obtuvieron a 25 y 75 mm de la superficie, tal como las muestras para análisis de microestructura. En la **Figura 4.3** se puede observar las muestras ya preparadas y en cada micrografía el resultado de un tamaño de grano aproximado de 7 a 8 ASTM.

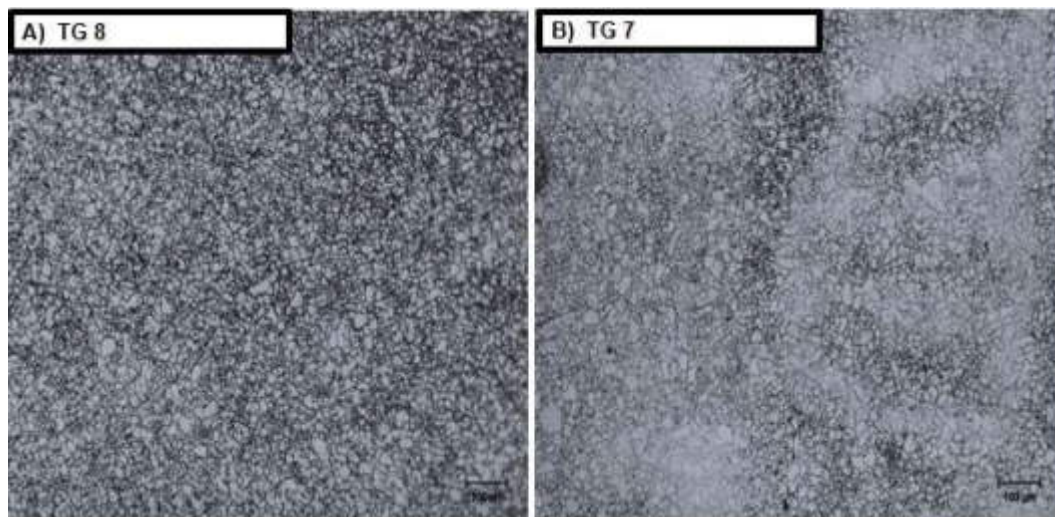


Figura 4.3 Micrografías para evaluación de tamaño de grano austenítico de las muestras obtenidas en la zona cercana a **a)** la superficie (25mm) y **b)** medio radio (75 mm) de la superficie aproximadamente.

4.2.3 Microestructura en condición de tratamiento térmico.

La microestructura localizada en las zonas cerca de la superficie y medio radio de la sección transversal del dado de forja con temple y doble revenido se presentan en las **Figura 4.4** y **Figura 4.5** respectivamente. La microestructura revelada muestra una morfología densa a bajas magnificaciones, mientras que a medida que se aumenta la magnificación es posible visualizar mayores zonas de tonos más claros. Estas últimas relacionadas a austenita retenida desde el temple y las zonas oscuras con formas más aciculares se relacionan a martensita.

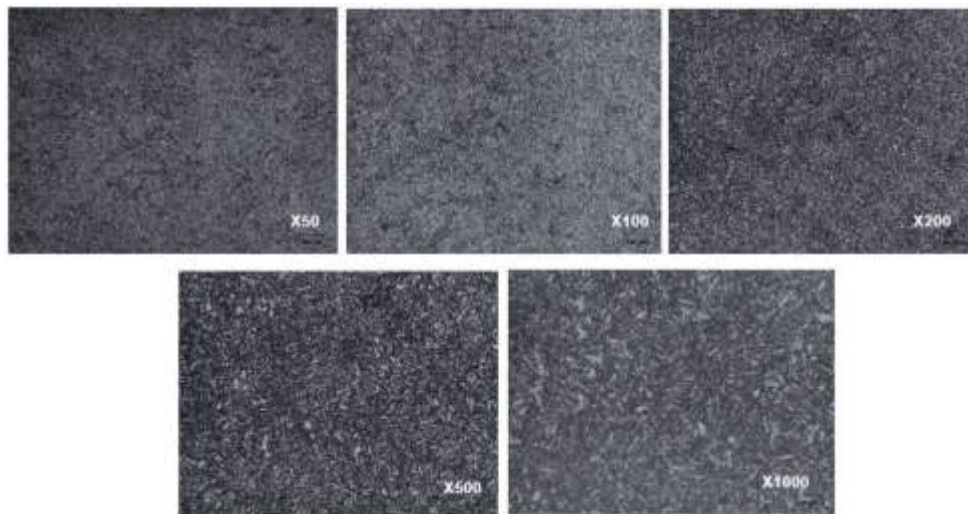


Figura 4.4 Micrografías a 25 mm de la superficie del bloque de forja.

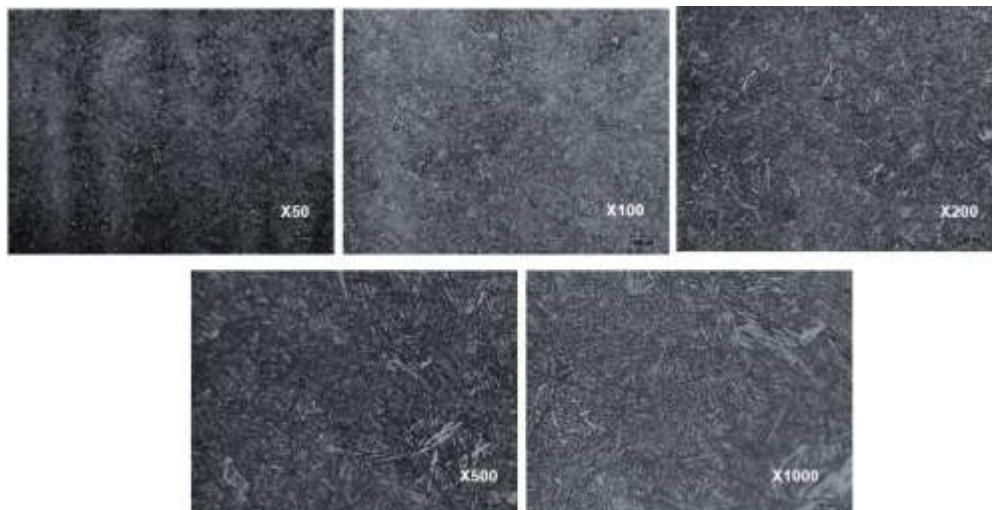


Figura 4.5 Micrografías a 75 mm de la superficie del bloque de forja.

4.2.4 Caracterización de dureza e impacto de las condiciones de tratamiento térmico.

La **Tabla 4.1** muestra los tratamientos térmicos diseñados por la compañía forjadora junto con los resultados de propiedades mecánicas como dureza e impacto, evaluadas en el bloque de forja en su sección transversal. La dureza corresponde a los valores esperados para el acero AISI L6 grado herramienta después de tratamiento térmico. Sin embargo, los resultados de impacto resultan muy por debajo de lo esperado, esto se relaciona con el hecho de que las muestras se obtuvieron en el sentido transversal al flujo de forja, por lo tanto, las propiedades mecánicas suelen resultar menores en comparación a aquellas obtenidas en sentido longitudinal.

Tabla 4.1 Efecto de doble revenido sobre dureza y pruebas de impacto.

TEMPLE EN POLIMERO °C/h	1° REVENIDO °C/h	2° REVENIDO °C/h	DUREZA BRINELL	CVN ft/lb
850 / 4	520 / 2	490 / 4	471, 471, 471	9,11,11
850 / 4	520 / 4	490 / 4	474, 474, 475	9,9,9
850 / 4	520 / 6	490 / 4	468, 469, 463	9,11,10

4.3 Cálculo de curvas de transformación mediante JMatPro.

Con base a los datos de las temperaturas de experimentación y resultados de caracterización de la **sección 4.2** fue posible configurar JMatPro para el cálculo de diagramas CCT y TTT (**Figura 4.6** y **Figura 4.7**). La **Tabla 4.2** muestra los parámetros que fueron alimentados en el programa de simulación para poder obtener los diagramas de transformación.

Tabla 4.2 Valores configurados en los parámetros del programa JMatPro para el cálculo de diagramas CCT y TTT.

Parámetro	Valor / rango
Química del acero	Tabla 3.1
Tamaño de grano austenítico (ASTM)	8
Temperatura Ac3, selección de usuario (°C)	850
Transformación TTT / CCT	Estándar, empezar en 0.1% y finalizar en 99.99%

También con el diagrama TTT calculado por JMatPro de la **Figura 4.7** fue posible complementar las temperaturas de transformación de martensita.

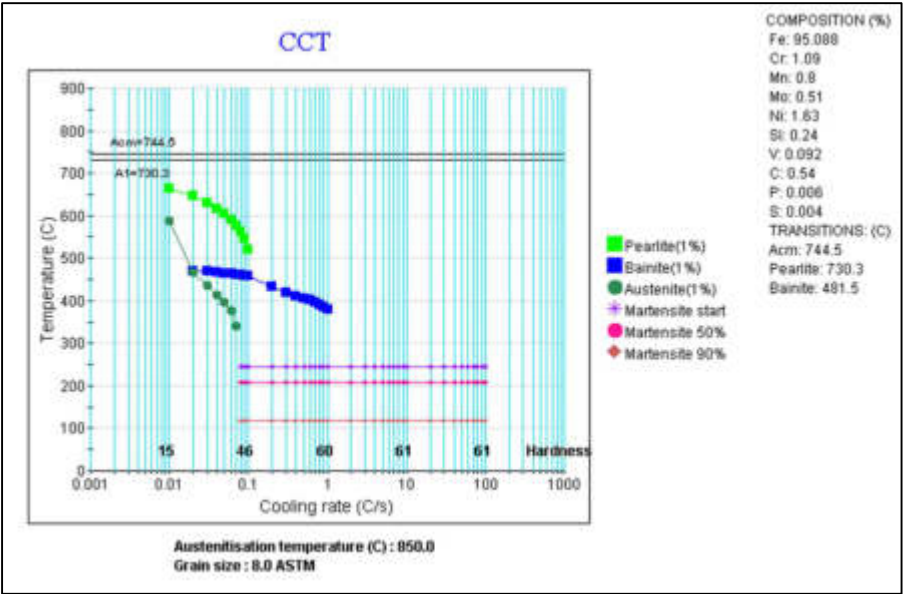


Figura 4.6 Diagrama CCT con el cálculo aproximado de dureza Rockwell C para la química del acero AISI L6 de la compañía forjadora.

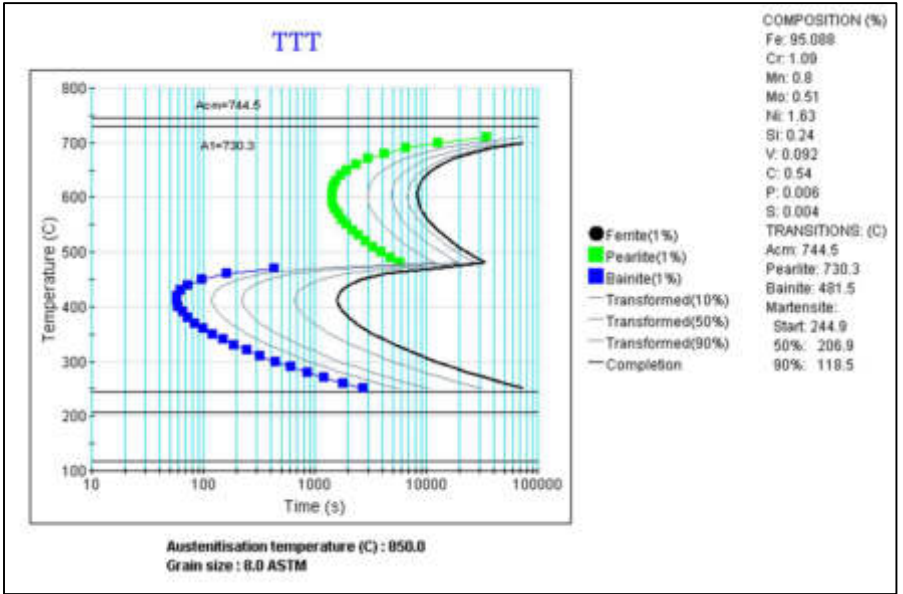


Figura 4.7 Diagrama TTT para la química del acero AISI L6 de la compañía forjadora.

4.3.1 Curvas de enfriamiento real dentro del diagrama CCT.

En la **sección 3.2** se mostró la instrumentación del bloque barrenado con 3 termopares de contacto en superficie, medio radio y centro (**Figura 3.2 INSTRUMENTACION**). A partir de estos se controlaron las temperaturas de los tratamientos térmicos y fue posible conocer las curvas de enfriamiento de las pruebas industriales. Estas curvas se presentan en la **Figura 4.8** y están sobrepuestas en el diagrama CCT calculado por el programa JMatPro. Con el procedimiento antes mencionado, fue posible tener una guía de las fases presentes en el bloque de forja en su sección transversal.

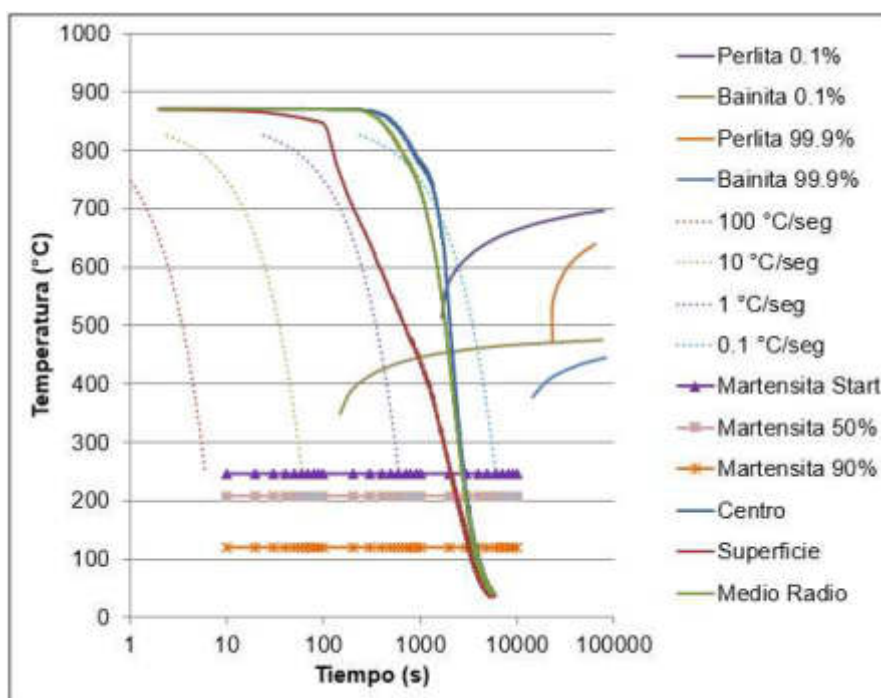


Figura 4.8 Diagrama CCT con las curvas de enfriamiento reales obtenidas en las pruebas industriales.

4.4 Caracterización de las muestras tratadas en mufla.

El objetivo de este análisis es principalmente estudiar la cinética de transformación mediante la evaluación de microestructura y propiedades mecánicas a diferentes temperaturas de revenido.

4.4.1 Microestructura.

La microestructura de la condición de temple y los diferentes revenidos tratados en horno mufla se muestran en la **Figura 4.9**, cada micrografía se puede identificar con la temperatura a la que fue tratada.

En la **Figura 4.10** se muestran las micrografías obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido. La condición de temple se muestra en las figuras A y B, mientras que, para el caso de las muestras revenidas solo fue posible obtener micrografías de aquellas tratadas a temperaturas de 200°C (C y D) y 500°C (E y F).

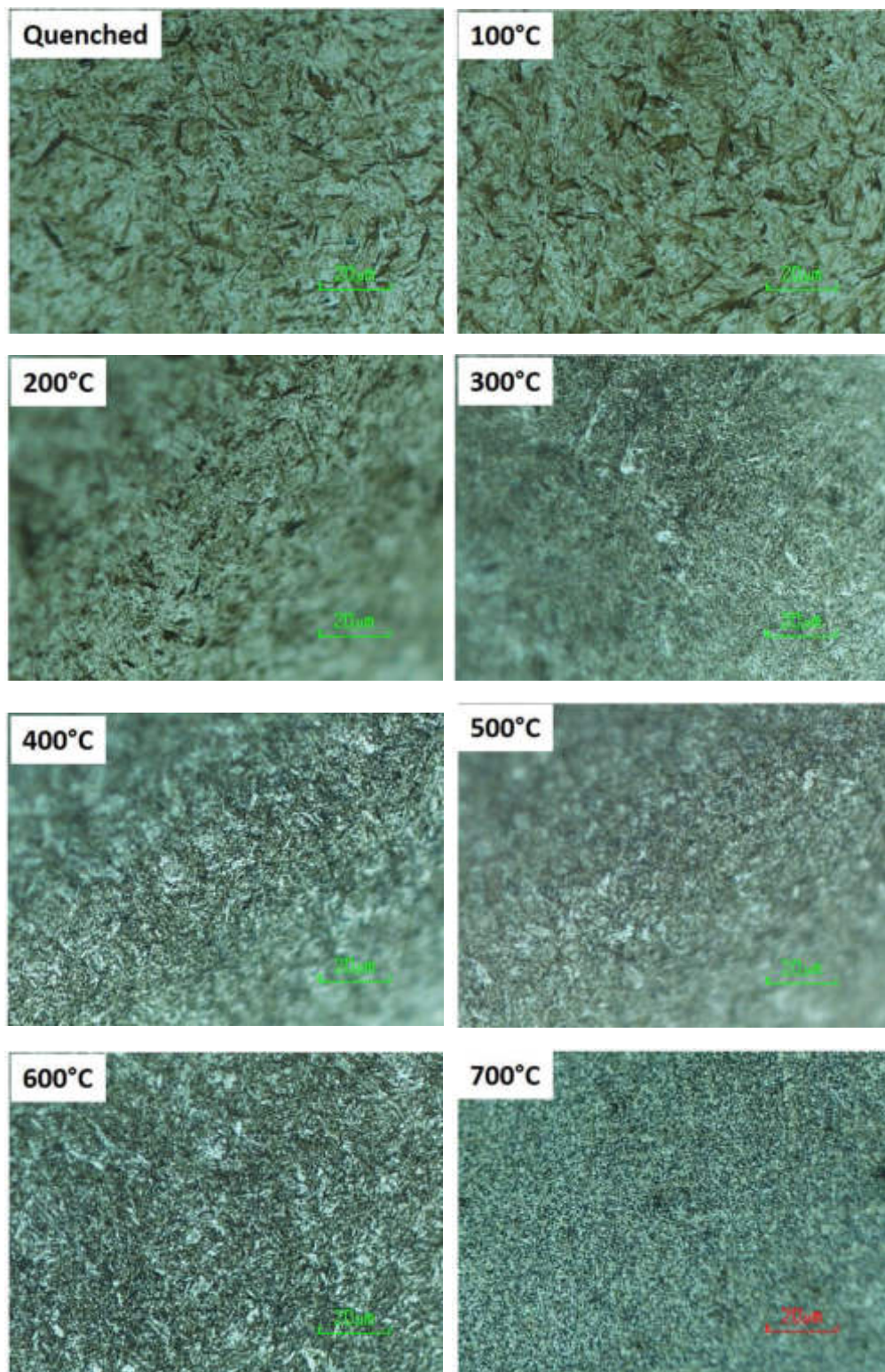


Figura 4.9 Micrografías de la condición de temple y diferentes temperaturas de revenido tratadas en horno mufla.

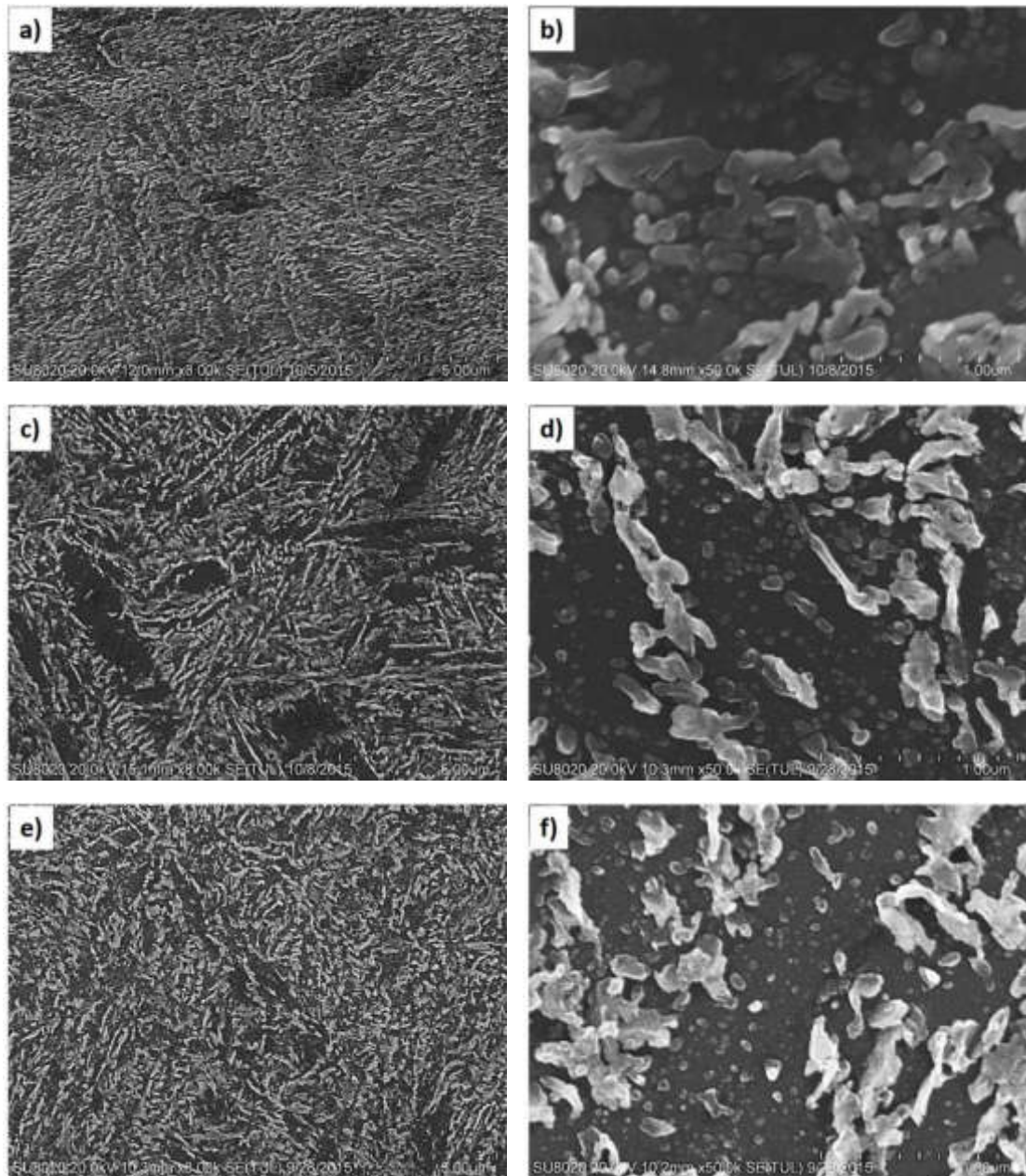


Figura 4.10 Micrografías de SEM. Comparativa de microestructura en condiciones de temple (A y B), revenido a temperaturas de 200°C (C y D) y 500°C (E y F).

4.4.2 Propiedades mecánicas, evaluación de dureza e impacto Charpy.

En la **Figura 4.11** se muestra una gráfica con la comparativa de dureza Rockwell C y la calculada por la ecuación de predicción de dureza de Lui y los resultados de los tratamientos experimentales de revenido tratados 2 veces a la misma temperatura.

La **Figura 4.12** muestra la comparativa de dureza e impacto Charpy de las muestras con temple y un revenido. La línea continua muestra la dureza mientras que la línea punteada en la parte inferior muestra los resultados de energía absorbida en los ensayos de impacto Charpy.

En la **Figura 4.13** se muestran las fractografías de cada muestra ensayada por impacto Charpy. Cada imagen se identifica con la condición de tratamiento térmico que se llevó en mufla (temple y revenidos) y con su porcentaje de área cortante.

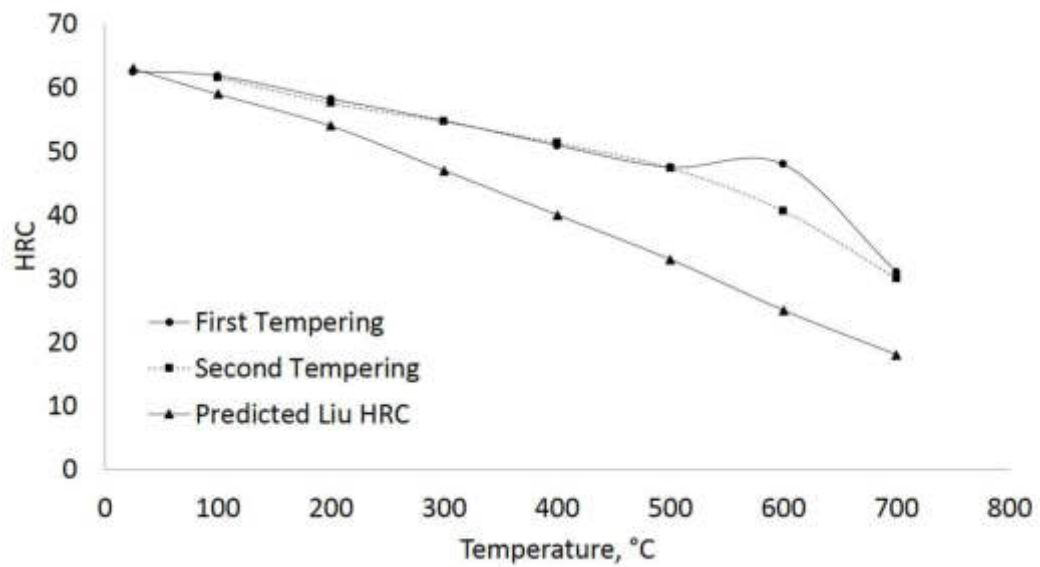


Figura 4.11 Comparativa entre las durezas calculadas por la ecuación de Liu contra los resultados experimentales en los TT de revenido en mufla.

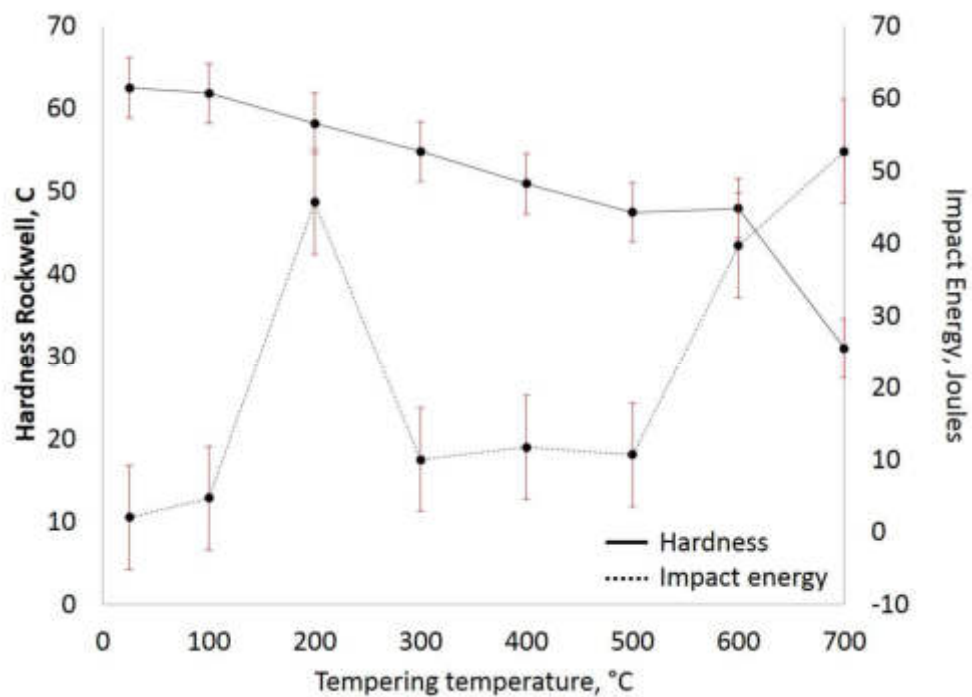


Figura 4.12 Influencia de temple y un primer revenido sobre la energía absorbida de impacto y la dureza para un acero AISI L6.

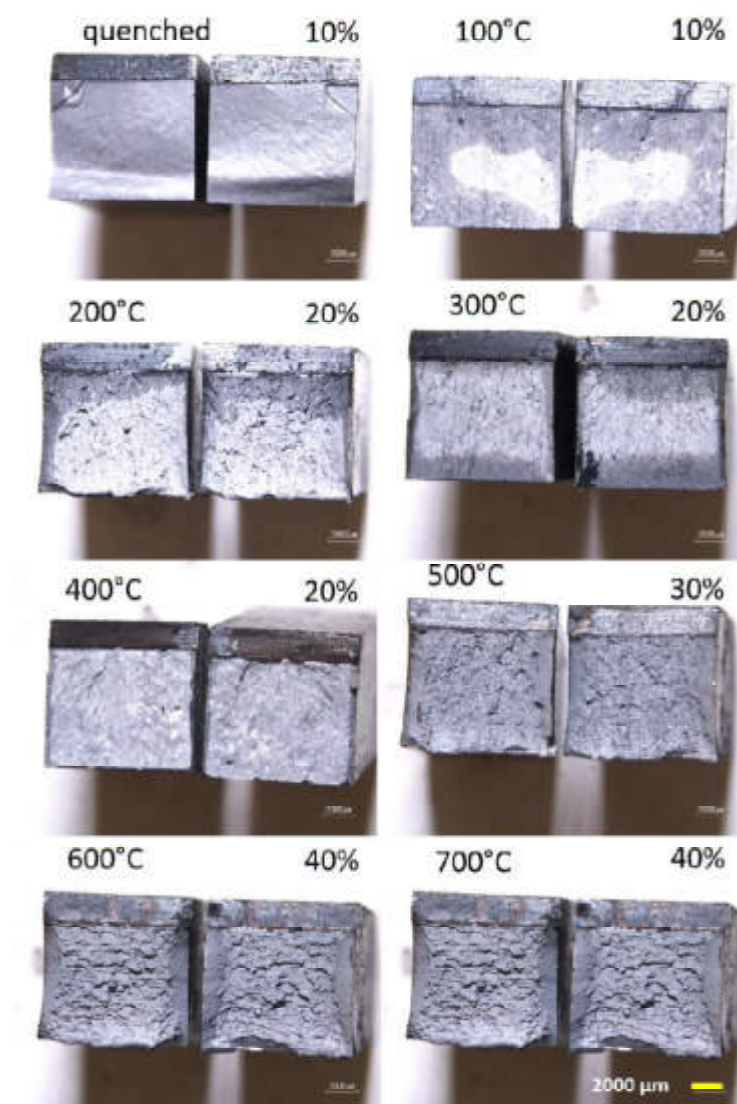


Figura 4.13 Tipo de fracturas resultantes después del ensayo de impacto Charpy para las condiciones de temple y revenido tratadas en mufla.

4.5 Análisis térmico.

4.5.1 Calorimetría diferencial de barrido (DSC).

Las **Figura 4.14** a **Figura 4.23** muestran las curvas real y derivada del cambio relativo del flujo de calor durante los tratamientos térmicos a diferentes tasas de calentamiento/enfriamiento. En cada gráfica se puede observar una curva punteada que describe el flujo de calor generado en calentamiento y

enfriamiento. Para apreciar con mejor detalle los picos de energía y un aproximado de las temperaturas a las que inicia y termina cada posible transformación de fase en la misma gráfica, se presenta la derivada del flujo de calor a través del tiempo y se observan con líneas continuas.

A partir del software Proteus con el cual está equipado el calorímetro diferencial de barrido, fue posible calcular temperaturas y energías relacionadas a la cinética de transformación durante el calentamiento. En el **ANEXO I** se muestran las gráficas de como Proteus identifica los valores mencionados. Para este proyecto solo se reportan los valores donde hubo reacciones de entalpia detectadas por el software.

La **Tabla 4.3** muestra temperaturas y entalpia (J/g) del “pico principal” de cada tasa de calentamiento experimental calculadas por el software Proteus.

Tabla 4.3 Temperatura inicial (Ts), temperatura en el pico más alto (Tm) y temperatura final (Tf), lo anterior para las entalpías y reacciones de energía de los picos detectados durante los tratamientos térmicos simulados en DSC.

Tasa de calentamiento (°C/s)	Ts (°C)	Tm (°C)	Tf (°C)	-ΔH (J/g)	E (KJ/mol)
0.1	344	416	441	37.66	210
0.25	367	440	462	37.44	209
0.35	366	426	464	35.79	200
0.55	387	443	503	42.4	236
1	462	539	565	29.48	164

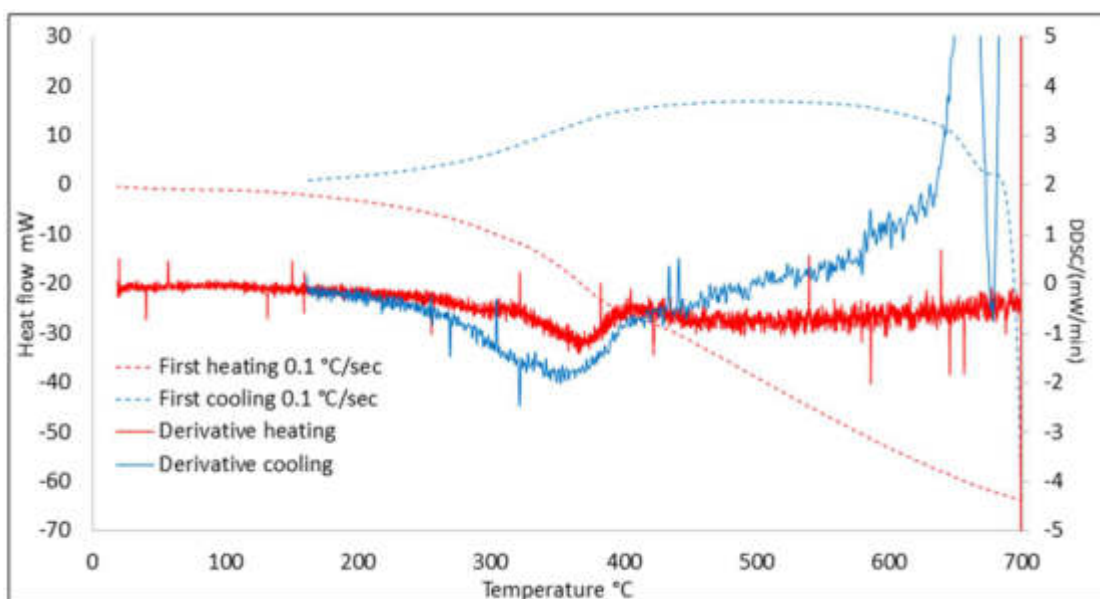


Figura 4.14 Primer revenido en DSC a velocidad de 0.1°C/s.

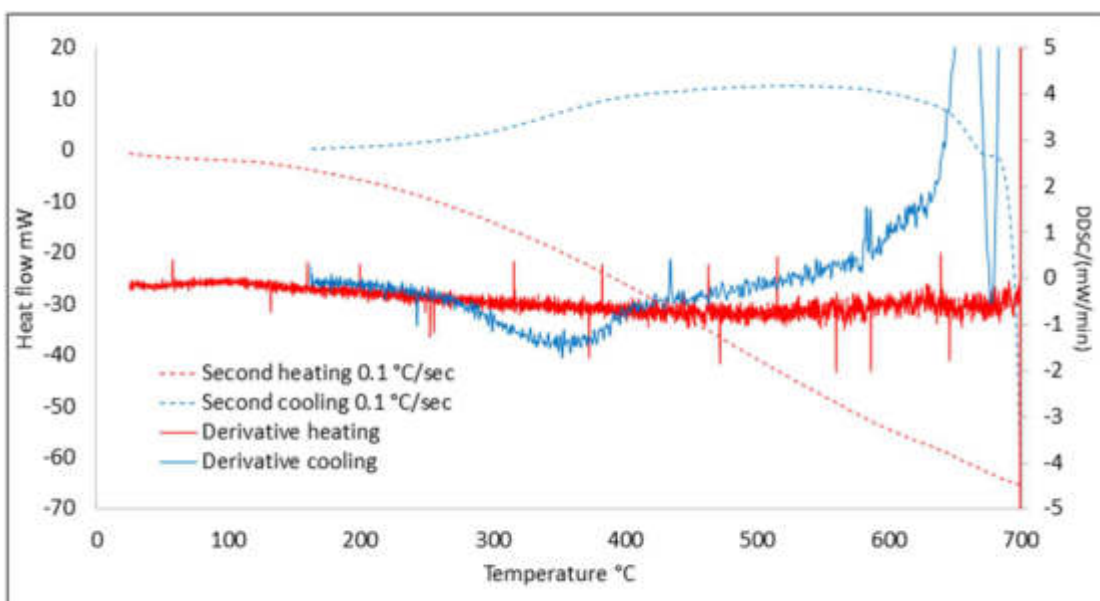


Figura 4.15 Segundo revenido en DSC a velocidad de 0.1°C/s.

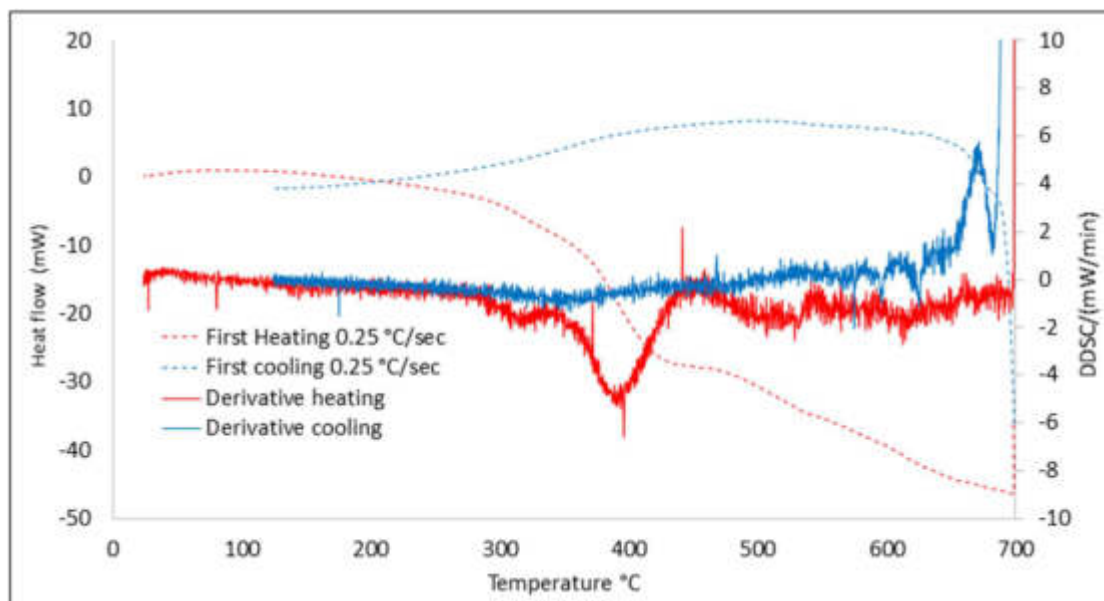


Figura 4.16 Primer revenido en DSC a velocidad de 0.25 °C/s.

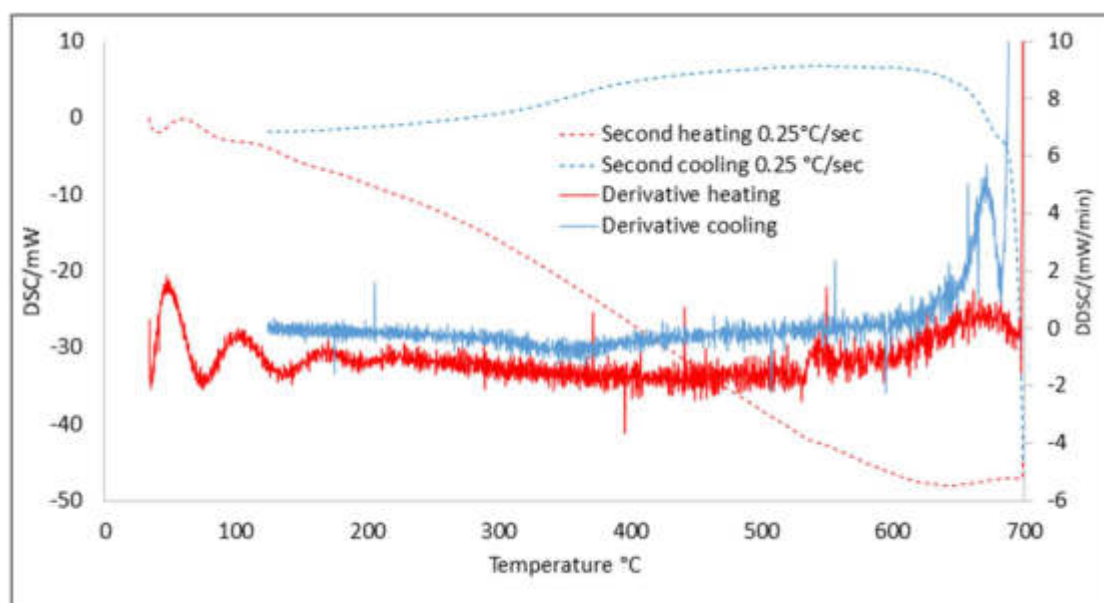


Figura 4.17 Segundo revenido en DSC a velocidad de 0.25 °C/s.

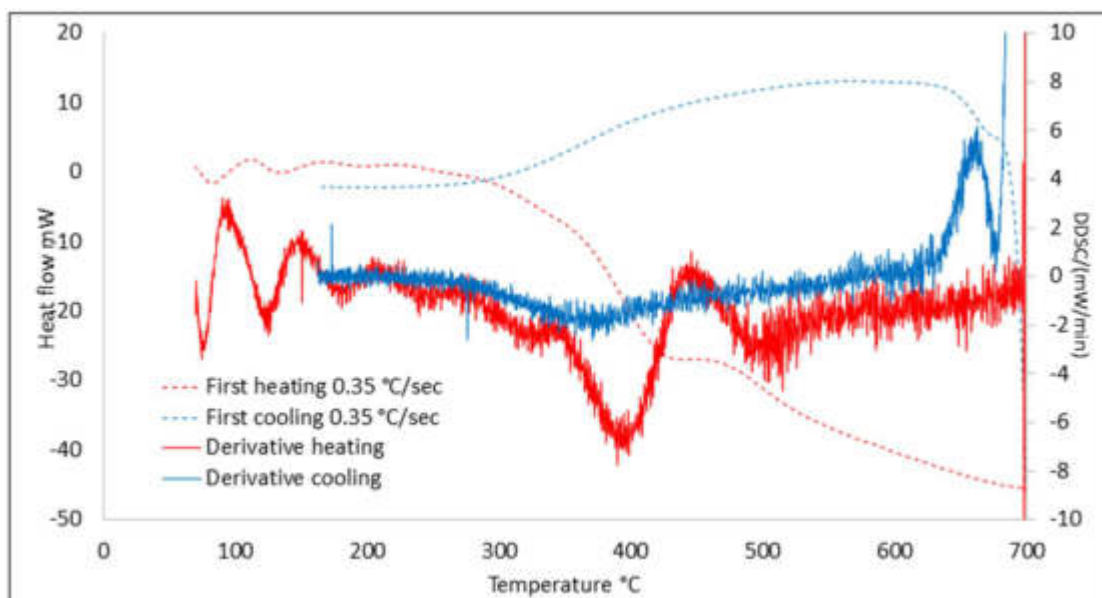


Figura 4.18 Primer revenido en DSC a velocidad de 0.35 °C/s.

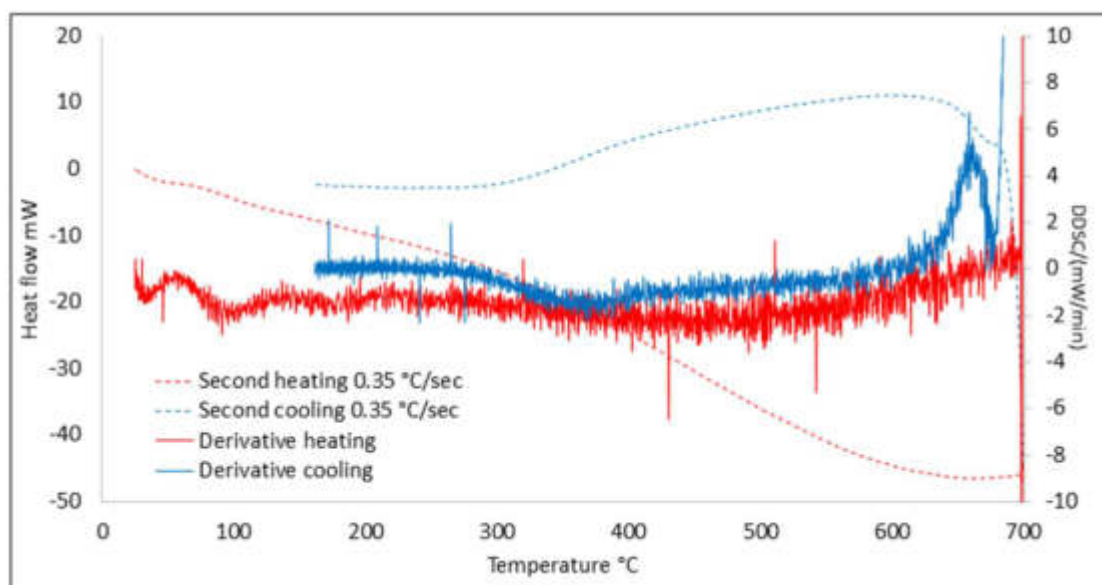


Figura 4.19 Segundo revenido en DSC a velocidad de 0.35 °C/s.

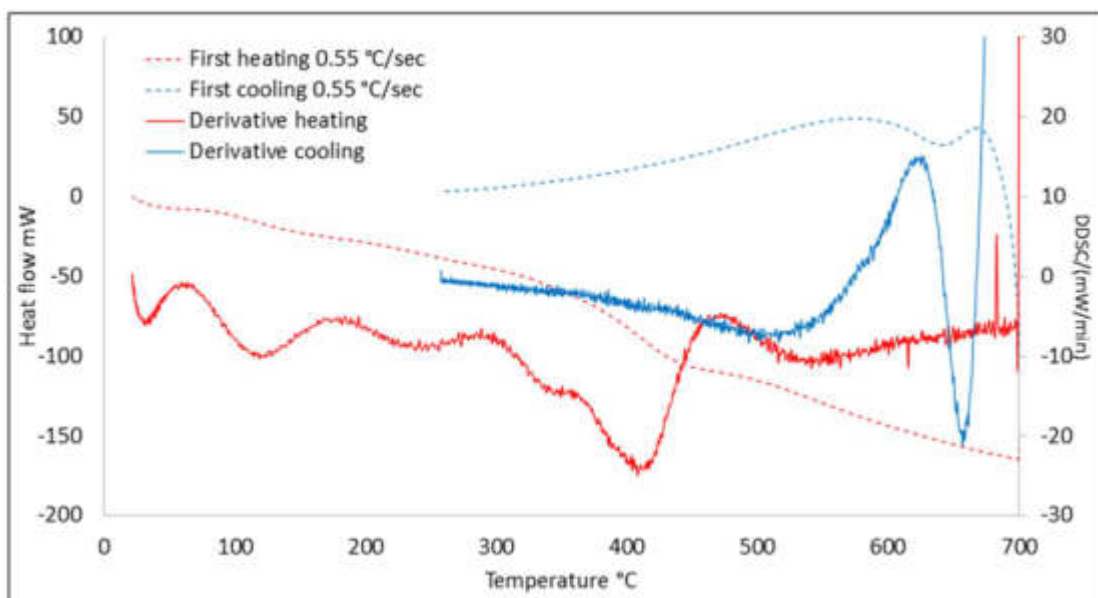


Figura 4.20 Primer revenido en DSC a velocidad de 0.55 °C/s.

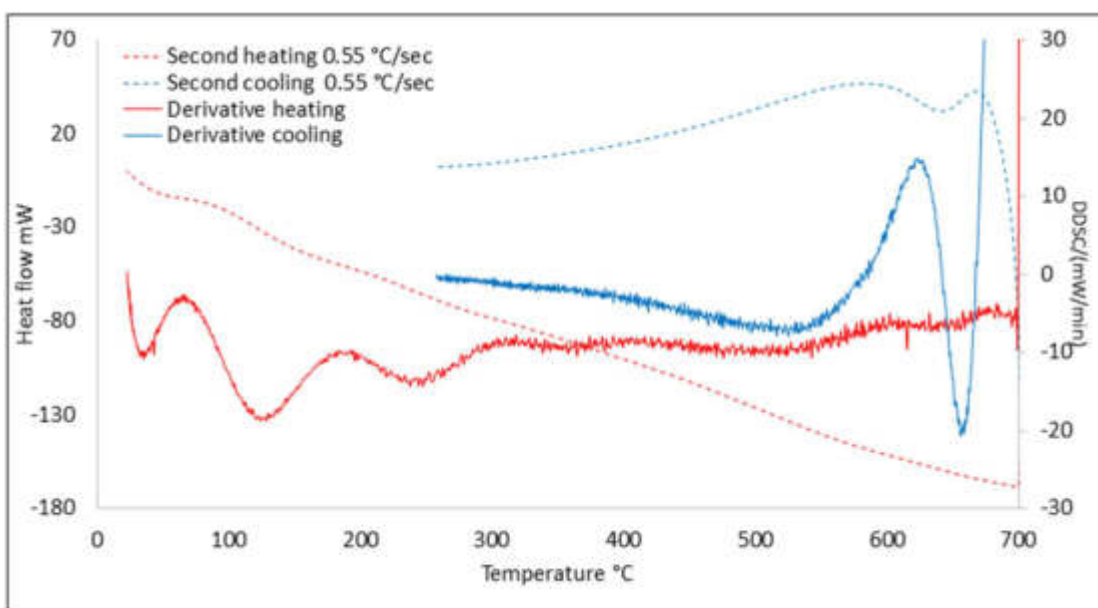


Figura 4.21 Segundo revenido en DSC a velocidad de 0.55 °C/s.

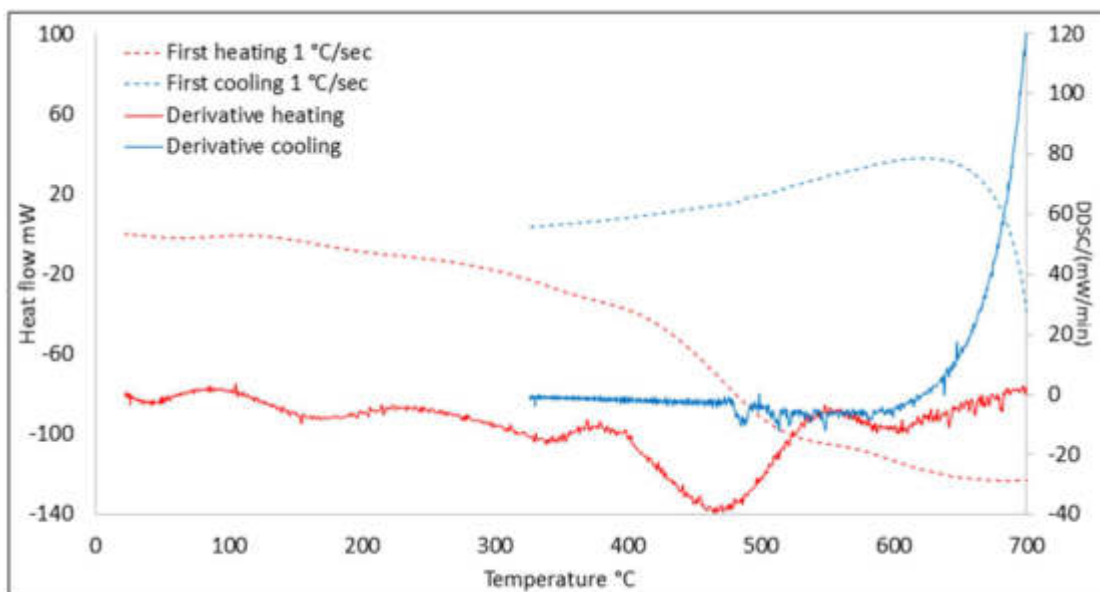


Figura 4.22 Primer revenido en DSC a velocidad de 1°C/s.

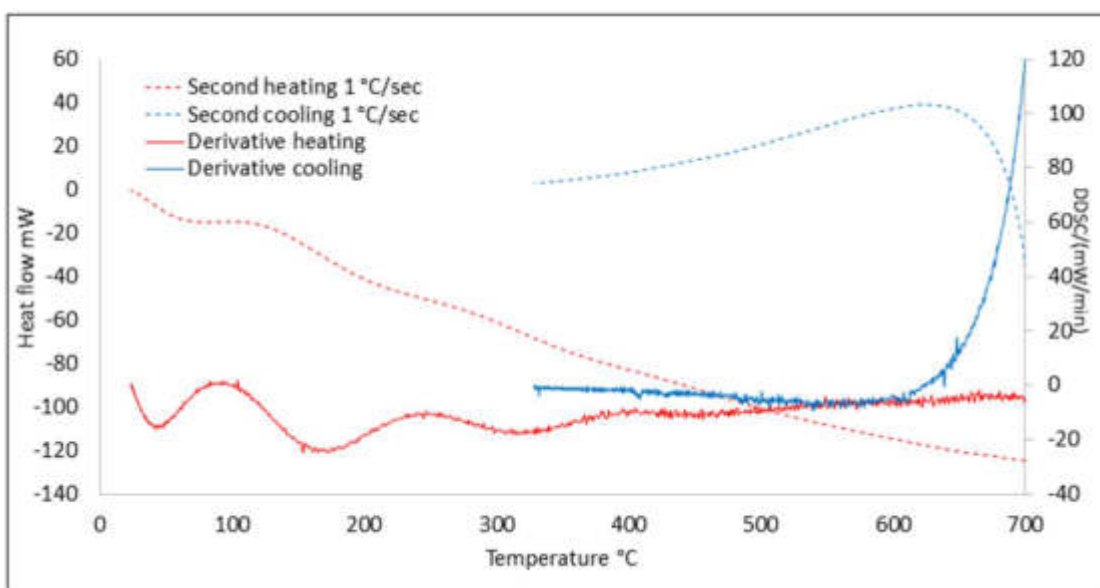


Figura 4.23 Segundo revenido en DSC a velocidad de 1°C/s.

4.5.2 Dilatometría.

Una de las limitantes del ensayo de calorimetría diferencial de barrido eran las bajas tasas de calentamiento que puede alcanzar, llegando hasta 1°C/s . Dado lo anterior con la finalidad de estudiar el efecto de mayores tasas de calentamiento y a su vez estudiar el cambio volumétrico del acero grado herramienta durante revenido, se definieron tasas de 5, 50 y 150°C/s para las pruebas en dilatometría.

Las **Figura 4.24** a **Figura 4.29** muestran las curvas reales y derivadas de los termogramas obtenidos a partir de la prueba de dilatometría. La curva color rojo define el calentamiento, mientras que la azul es el enfriamiento después del punto más alto de temperatura que llegó de 700°C .

La derivada del delta de longitud “**ddl**” se representa en unidades de $\mu\text{m}/^{\circ}\text{C}$ del lado derecho de los termogramas. Al igual que en calorimetría, fue necesario obtener la curva derivada, pero en el caso de dilatometría para definir los principales cambios volumétricos de las curvas reales. Como caso especial, para las derivadas de los termogramas de 5°C/s se aplicó una media móvil para obtener una mejor definición visual de la curva.

En el **ANEXO II** es posible observar las curvas experimentales de dilatometría para los resultados de este ensayo.

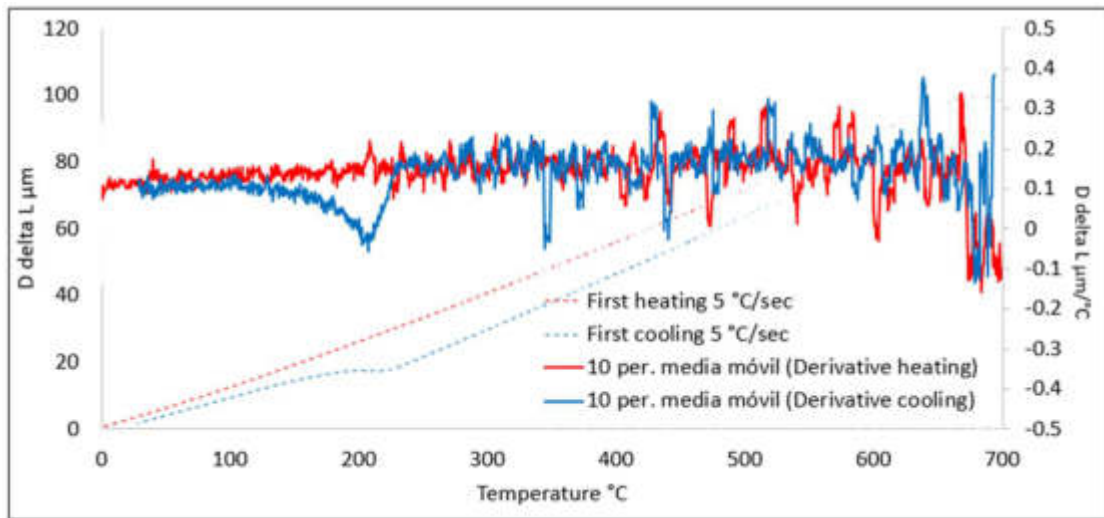


Figura 4.24 Curva real y derivada de los resultados de dilatometría del primer revenido a velocidad de 5°C/s.

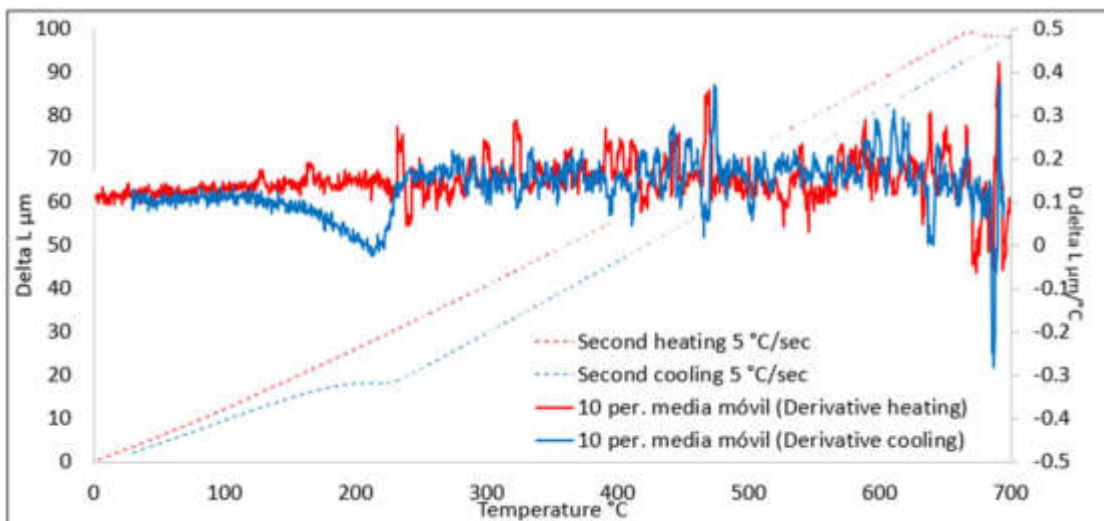


Figura 4.25 Curva real y derivada de los resultados de dilatometría del segundo revenido a velocidad de 5°C/s.

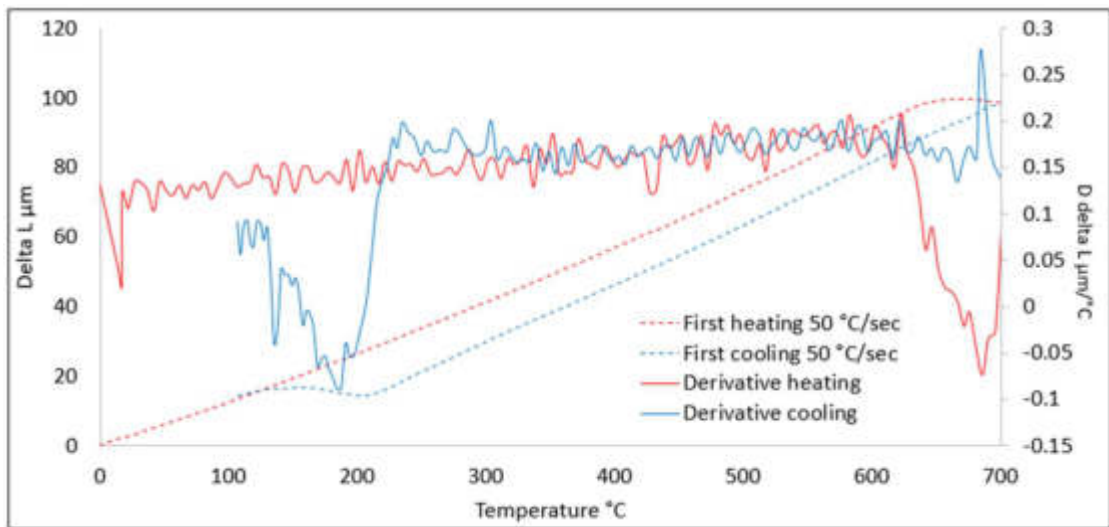


Figura 4.26 Curva real y derivada de los resultados de dilatometría del primer revenido a velocidad de 50°C/s.

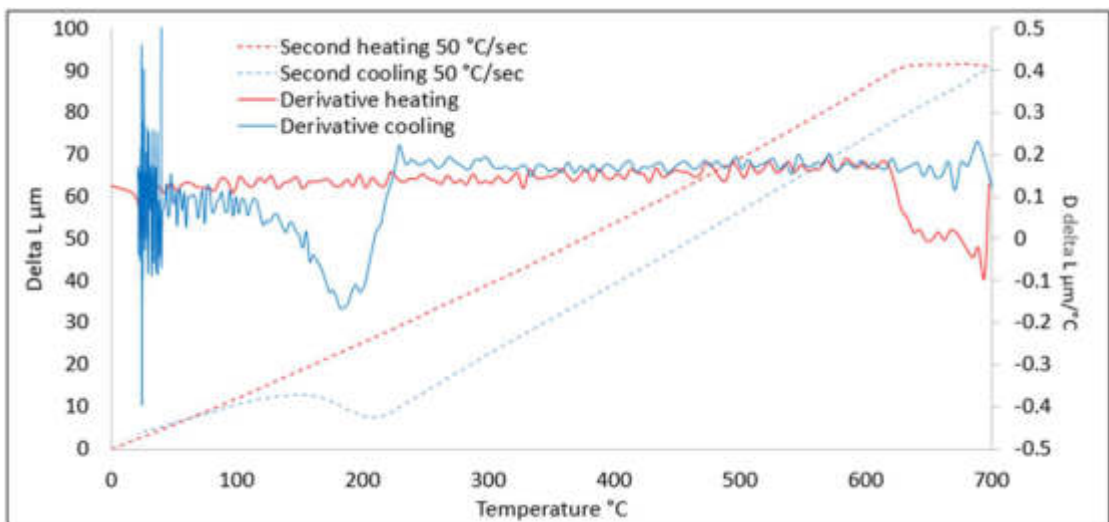


Figura 4.27 Curva real y derivada de los resultados de dilatometría del segundo revenido a velocidad de 50°C/s.

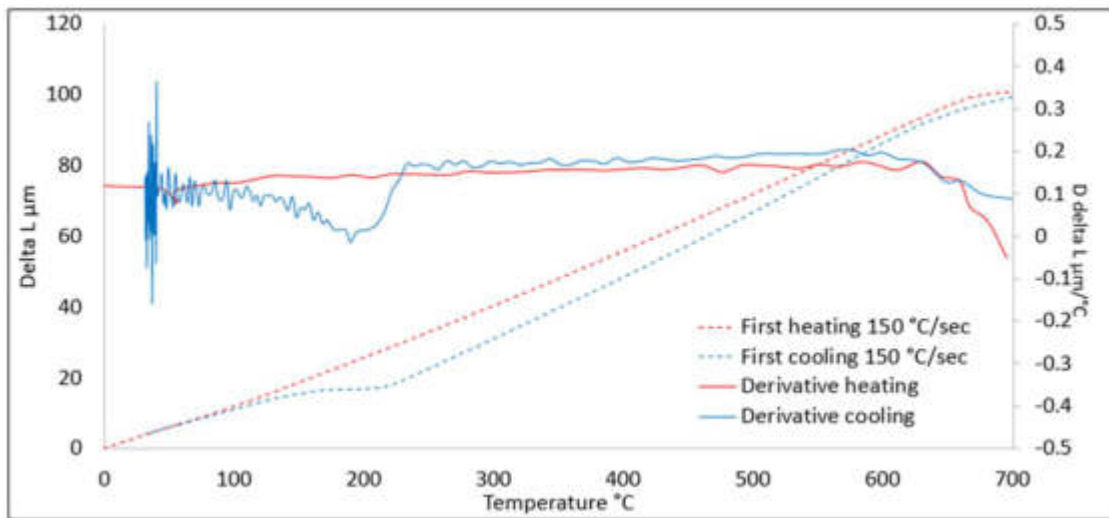


Figura 4.28 Curva real y derivada de los resultados de dilatometría del primer revenido a velocidad de 150°C/s.

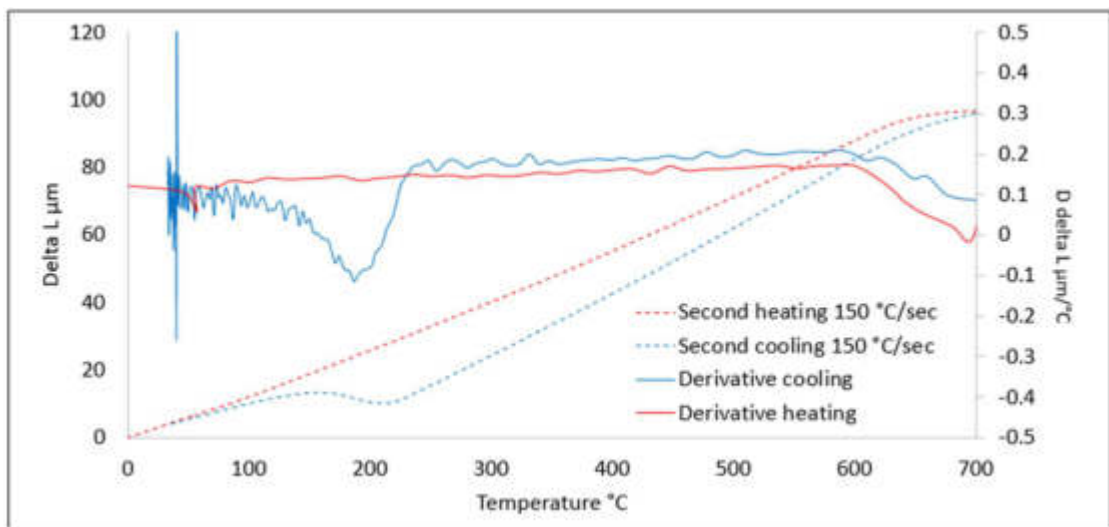


Figura 4.29 Curva real y derivada de los resultados de dilatometría del segundo revenido a velocidad de 150°C/s.

4.5.3 Difracción de rayos-X a alta temperatura.

Para analizar la cinética de transformación de fases durante el revenido también fue empleada la técnica de difracción de rayos-X a alta temperatura.

La **Tabla 4.4** muestra las cartas de los picos indexados obtenidas a partir de la base de datos del paquete EVA 2.0. La **Tabla 4.5** muestra las características de las “cartas” que coinciden con los picos de difracción indexados del escaneo de cada temperatura de revenido. Para completar la información de cada carta y fase detectada, se consultó y documentó la información de investigaciones previas presentadas en el **Capítulo 2**. Y a partir de estos se pudo deducir la presencia de algunas fases como martensita (α'), ferrita (α), austenita retenida (γ), cementita (**Fe₃C**) y carburos (**Fe₃C**, **Cr₇C₃** y **Cr₂₃C₆**).

El ensayo de difracción de rayos-X también se realizó en la condición de temple, y después del enfriamiento de revenido, ambas pruebas a temperatura ambiente.

Los difractogramas de cada temperatura analizada se muestran en la **Figura 4.30**. En estos difractogramas se observan los picos indexados y sobre estos mismos las fases identificadas por el software EVA 2.0 y la comparativa con algunas referencias.

El **anexo III**, muestra mayor detalle de los difractogramas cada 100°C de la rampa de calentamiento de revenido, así como los escaneos a temperatura ambiente en condición de temple y después del calentamiento de revenido.

Tabla 4.4 Cartas de datos identificada con los picos indexados.

Nombre	Formula	Numero de patrón
Carburo de cromo	Cr ₂₃ C ₆	PDF2010 PDF 01-075-2661
Cementita	Fe ₃ C	PDF2010 PDF 00-003-1056
Carburo de cromo	Cr ₇ C ₃	PDF2010 PDF 01-071-3789
Martensita / Ferrite	Fe	/
Austenita retenida	Fe	/

Tabla 4.5 Fases detectadas por el difractómetro de rayos-X a alta temperatura en las condiciones de temple y revenido para un acero AISI L6 grado herramienta (software, 2016) (M. Gomez, 2003) (M. L. Fedoseev, 2013) (S. Raju, 2007) (SALVATORE CUSENZA, 2009).

Ángulo	h, k, l	Formula	Nombre	Sistema cristalino	a	b	c
40.041	1,2,0	Cr23C6	Carburo de cromo	Cubico	10.903	/	/
35.452	0,2,0	Fe3C	Cementita	Ortorrómbico	5.04	6.72	4.48
43.019	2,0,0						
49.287	1,0,6	Cr7C3	Carburo de cromo	Hexagonal	4.526	7.01	12.142
54.019	1,1,5						
57.12	2,2,4						
89.71	0,2,0						
44.689	1,1,0	Fe	Martensita / Ferrite	Cubico	2.8863	/	/
64.849	2,0,0						
82.129	2,1,1						
98.689	2,2,0						
115.88	3,1,0	Fe	Austenita retenida	Cubico	3.564	/	/

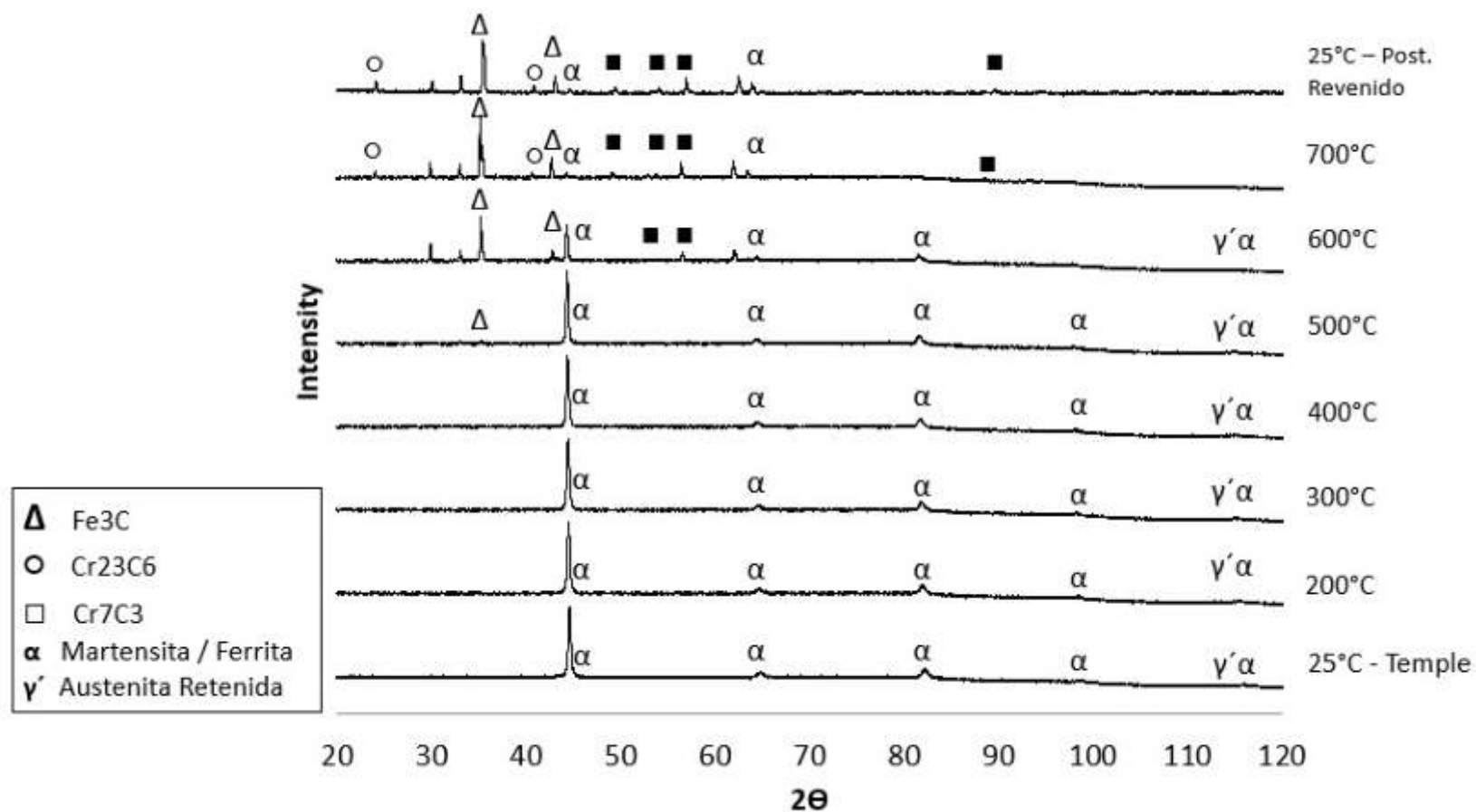


Figura 4.30 Fases detectadas mediante difracción de rayos - X a temperatura ambiente y altas temperaturas.

4.5.4 Diagrama de transformación a calentamiento continuo CHT (por sus siglas en inglés “*continuous heating transformation diagram*”)

A partir de los datos obtenidos principalmente de las pruebas de calorimetría, fue posible construir un diagrama CHT en un sistema de tiempo y temperatura.

En el diagrama CHT construido se graficó el logaritmo de las velocidades de calentamiento a través de las temperaturas de transformación definidas en calorimetría.

La **Figura 4.31** muestra puntos marcados sobre la derivada de las curvas de calorimetría, que representan las temperaturas de transformación relacionadas a las fases de cementita (M_3C) y austenita retenida (γ').

Las temperaturas relacionadas a la transformación de fases durante el calentamiento en revenido se muestran en el diagrama CHT construido.

Estas temperaturas representan el inicio y fin de las reacciones de entalpía que ocurrieron durante el calentamiento a temperaturas de revenido en la prueba de calorimetría. Sin embargo, los picos no representan una sola fase, como se mencionó es posible que se haya presentado un efecto de traslape de transformaciones y es por eso que la línea punteada, de austenita retenida se presenta dentro de la aparente transformación de cementita.

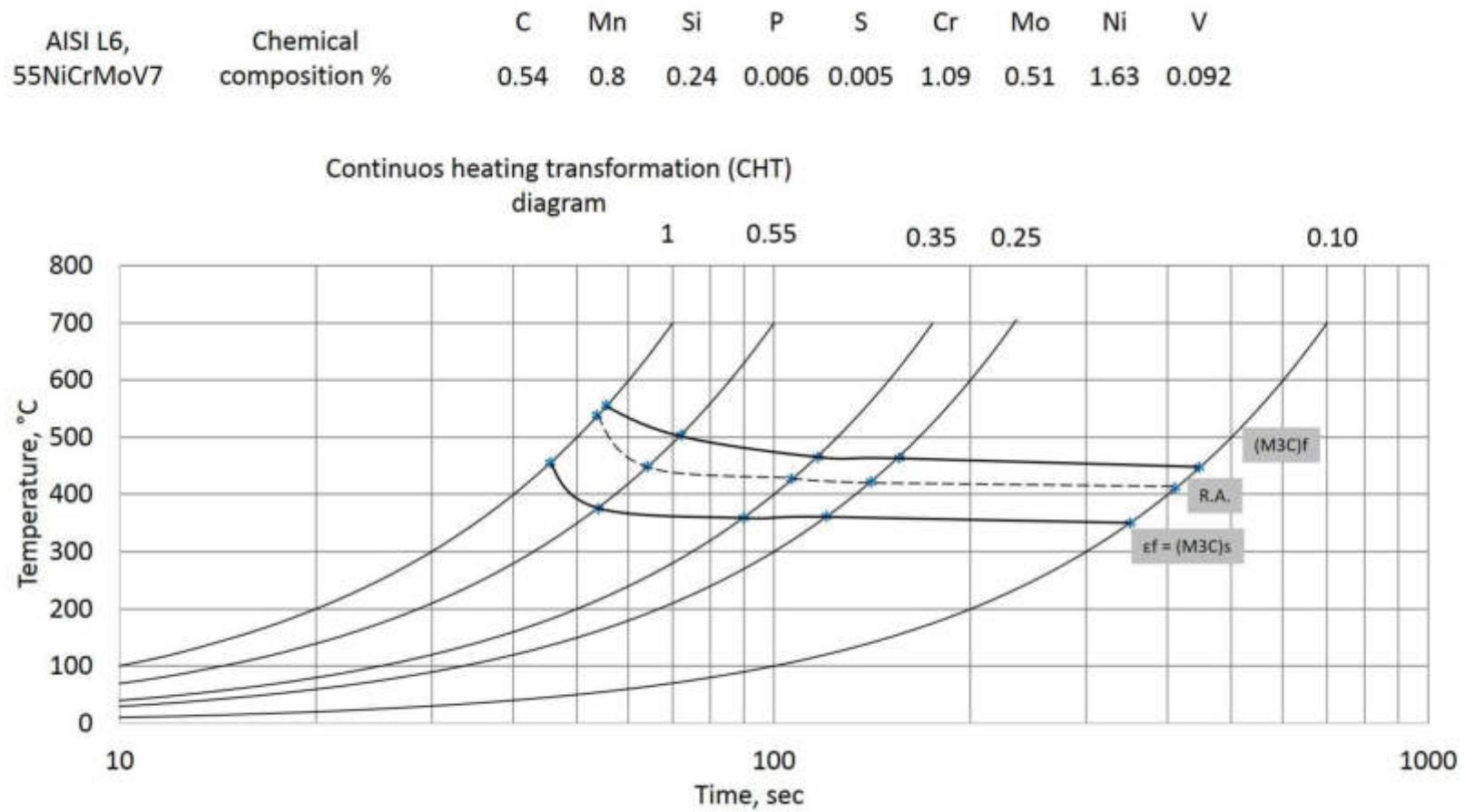


Figura 4.31 Diagrama CHT con la cinética de transformación de fases durante calentamiento a diferentes velocidades para un acero AISI L6 endurecido grado herramienta.

4.6 Caracterización de las muestras tratadas en el simulador de tratamientos térmicos mediante inducción magnética.

4.6.1. Microestructura.

Para las muestras tratadas en la máquina de calentamiento mediante inducción magnética, también fue posible controlar las tasas de calentamiento, tratando a 0.1, 0.25, 0.35, 0.55 y 1 °C/s. Las muestras fueron previamente templadas en la misma máquina a 1°C/s como tasa de calentamiento y enfriamiento y se resguardo la condición de temple para futura caracterización.

Los calentamientos en revenido constaron de calentar la muestra desde temperatura ambiente hasta 700°C a diferentes tasas de calentamiento, no hubo tiempo de permanencia a ninguna temperatura, ni para ninguna tasa experimental.

La **Figura 4.32** muestra las microestructuras de las condiciones de temple y de revenido a diferentes tasas de calentamiento. Aparentemente el método de calentamiento tiene influencia sobre la morfología de la microestructura, ya que las muestras tratadas mediante radiación térmica tienen aspecto distinto en microestructura que aquellas tratadas mediante inducción de campo magnético.

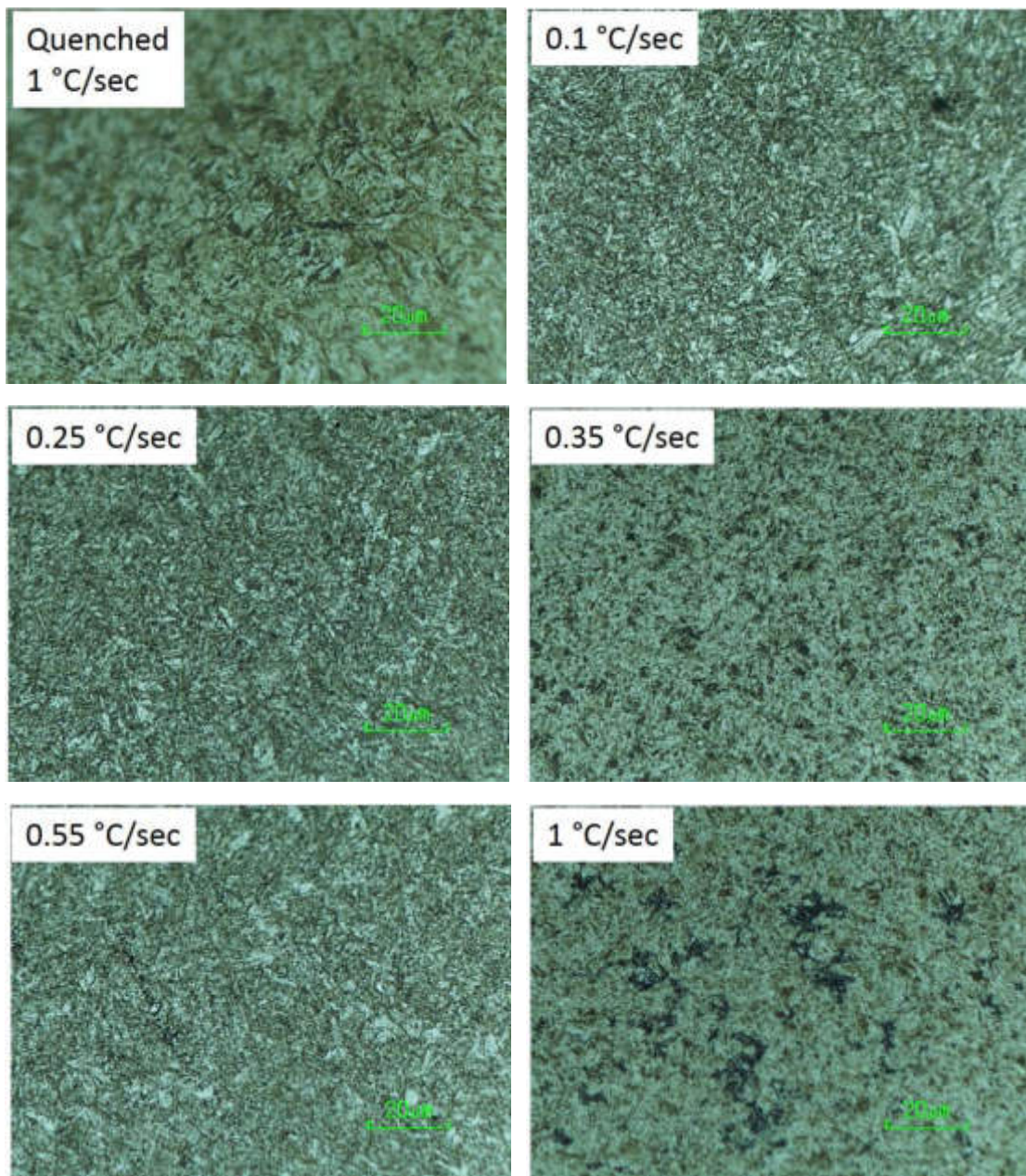


Figura 4.32 Microestructura de las condiciones de temple y revenido para las muestras tratadas en el simulador de inducción magnética.

4.6.2. Propiedades mecánicas.

También se evaluaron propiedades mecánicas en las muestras tratadas en el simulador de inducción magnética a diferentes tasas de calentamiento.

En la **Figura 4.33**, se muestran resultados de impacto y dureza, la curva punteada muestra la energía de impacto resultante en las muestras tratadas en el simulador de inducción magnética.

Para el caso de los ensayos de impacto Charpy, la menor tasa de calentamiento de 0.1°C/s , resulta con una energía promedio de 25 Joules, mientras que la tasa más alta de 1°C/s termina la curva punteada con una energía promedio de 5 Joules. Después de medir la energía de impacto mediante el ensayo Charpy, se evaluó el tipo de fractura y las fractografías se pueden observar en la **Figura 4.34**.

En las fractografías se puede notar que las tasas de 0.1 , 0.25 , 0.35 y 0.55°C/s presentan fractura dúctil, mientras que las condiciones de temple y revenido con tasas de calentamiento a 1°C/s muestran fracturas frágiles.

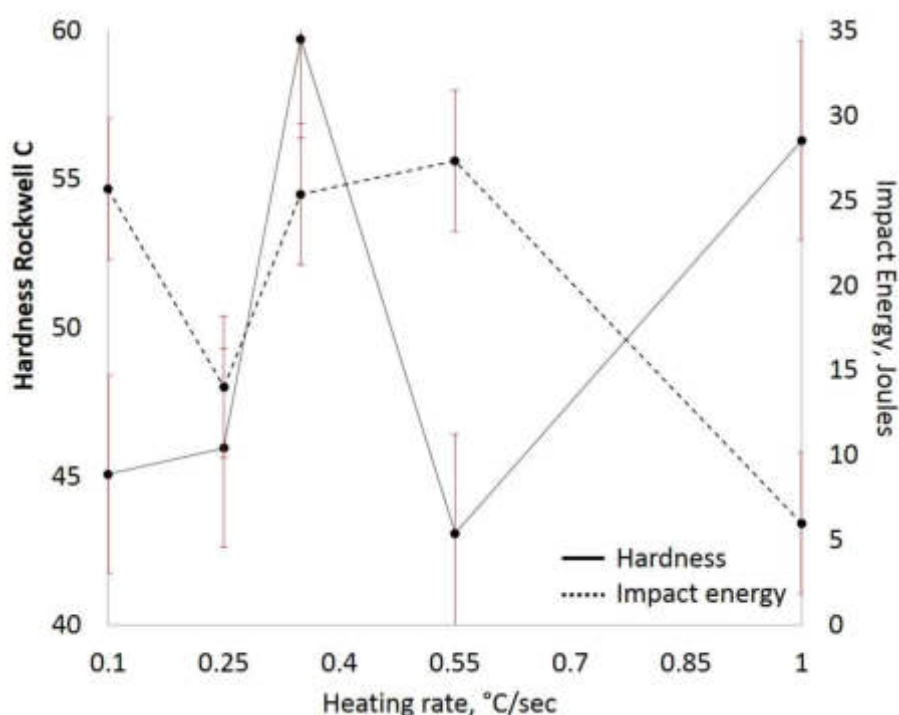


Figura 4.33 Efecto de la velocidad de calentamiento en revenido sobre las propiedades mecánicas como dureza e impacto.

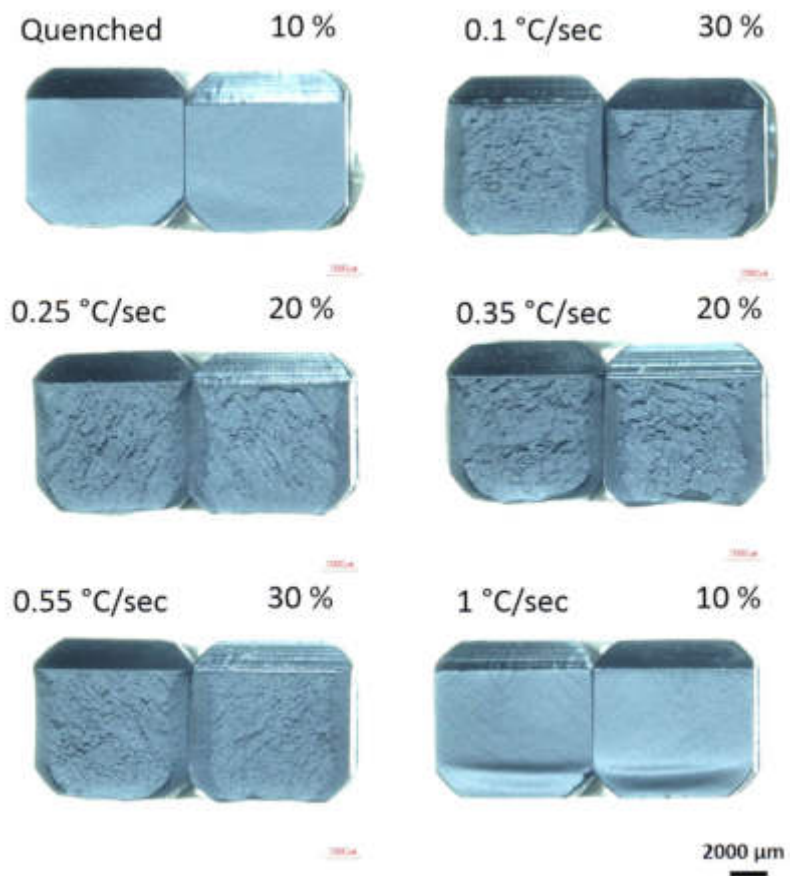


Figura 4.34 Tipo de fractura y el porcentaje de área cortante para el AISI L6 grado herramienta tratado en el simulador de inducción magnética.

CAPÍTULO 5

DISCUSIÓN

5.1 Introducción de la discusión de resultados.

Este capítulo presenta la discusión de los resultados presentados para el análisis de cinética de transformación de fases principalmente durante el revenido del acero AISI L6. Cada sección trató de seguir el mismo orden presentado en el **Capítulo 4**. Los resultados son discutidos con base a algunas teorías y referencias bibliográficas, así como hechos respaldados por la experimentación del mismo trabajo.

5.2 Caracterización de bloque de forja en laboratorio de la compañía forjadora.

5.2.1 Tamaño de grano austenítico.

De las muestras analizadas para tamaño de grano a 25 y 75 mm de la superficie, no se obtuvo una significativa variación en el tamaño de grano, resultando de 7 a 8 ASTM. Lo anterior indica un buen proceso de calentamiento y empape durante el tratamiento térmico de normalizado y temple.

5.2.2 Microestructura en condición de tratamiento térmico.

La microestructura revelada de las distintas zonas analizadas del bloque de forja (**Figura 4.4** y **Figura 4.5**) muestra una morfología densa a bajas magnificaciones, a medida que se aumenta la magnificación es posible visualizar mayores zonas de tonos más claros. Estas últimas relacionadas a austenita retenida desde el temple y las zonas oscuras con formas más aciculares se relacionan a martensita.

5.2.3 Caracterización de dureza e impacto de las condiciones de tratamiento térmico.

A continuación, se discuten los resultados de la caracterización de la sección transversal del bloque de forja con los diferentes tratamientos térmicos diseñados (**Tabla 4.1**).

La dureza resultante corresponde a los valores esperados para el acero AISI L6 grado herramienta después de tratamiento térmico. Sin embargo, los resultados de impacto resultan muy por debajo de lo esperado, esto se relaciona con el hecho de que las muestras se obtuvieron en el sentido transversal al flujo de forja, por lo tanto, las propiedades mecánicas suelen resultar menores en comparación a aquellas obtenidas en sentido longitudinal.

5.3 Curvas de transformación calculadas mediante JMatPro.

La **Figura 4.6** muestra el diagrama CCT calculado por JMatPro, la química del acero grado herramienta cargada en el software corresponde a la de un acero eutectoide, donde la transformación de fase no cruza el límite de la temperatura eutectoide, en este caso de 730.3°C.

Debajo de la temperatura eutectoide de 730.3°C es posible transformar desde austenita a la fase de perlita y fases metaestables como bainita y martensita, dependiendo de la tasa de enfriamiento.

Por ejemplo, a tasas de enfriamiento en el rango de 0.01 a 0.1°C/s y a partir de los 730°C transforma perlita, bainita y puede haber austenita retenida. Esta última dentro del rango de tasa de enfriamiento de 0.01 a 0.07°C/s y a partir de los 744.5°C.

Para tasas de enfriamiento en el rango de 0.02 hasta 1°C/s y a partir de los 481.5°C podemos encontrar la fase metaestable de bainita.

Al final, con tasas de enfriamiento dentro del rango de 0.08 a 1°C/s se obtiene martensita en combinación con bainita y un mínimo porcentaje de perlita (entre los 0.08 y 0.1°C/s). Mientras que a tasas de 1 a 100°C/s, es seguro obtener una microestructura compuesta únicamente por la fase de martensita.

Del diagrama TTT calculado (**Figura 4.7**) es posible observar que para el caso de todas las tasas de enfriamiento donde transforma martensita, JMatPro calculó que ésta comienza a una temperatura aproximada de 244.9°C, se puede encontrar a su 50% a 206.9°C y alrededor de los 118.5°C la transformación de martensita casi se completa llegando hasta un 90% de su capacidad.

5.3.1 Curvas de enfriamiento real dentro del diagrama CCT.

Mediante la instrumentación y procesamiento de datos de las curvas de enfriamiento reales sobre un diagrama CCT calculado por el programa JMatPro (**Figura 4.8**) fue posible tener una guía de las fases presentes en el bloque de forja en su sección transversal.

Para el caso de la zona centro, el termopar registró una tasa de enfriamiento tal que el material cruzaría las narices de transformación de bajo contenido de perlita, con una mezcla de bainita y martensita como fases principales. El termopar de la zona de medio radio reportó una tasa de enfriamiento similar a la de la zona centro. Mientras que, la zona de superficie tiene una tasa de enfriamiento que cruza solo por bainita y martensita.

A partir de las curvas CCT (**Figura 4.8**) es posible relacionar los resultados de microestructura (**Figura 4.4** y **Figura 4.5**). Las principales fases presentes son de martensita y bainita, sin embargo, es importante mostrar que la zona de medio radio del bloque de forja contiene más zonas claras relacionadas a fases blandas como posible austenita retenida.

5.4 Caracterización de las muestras tratadas en mufla.

La caracterización del material para pruebas de laboratorio en UANL no comparte las mismas características de calentamiento y enfriamiento que se lograron en las pruebas industriales, desde el hecho que los tratamientos térmicos se realizaron en un horno mufla de laboratorio.

5.4.1 Microestructura.

La microestructura para la condición de temple después de enfriar en un baño de polímero desde los 900°C resulta una microestructura aparentemente de martensita acicular y se nota un patrón de mayor refinamiento en relación con el incremento de temperatura en revenido. Lo anterior con relación a la difusión de carbono desde la matriz martensítica y austenita retenida (**Figura 4.9**).

En las micrografías obtenidas en MEB (**Figura 4.10**) de todas las condiciones se observaron partículas de morfología esférica entre placas de posible martensita y se pueden notar algunas variaciones poco significativas, como densidad en la aglomeración de las partículas esféricas y una ligera modificación de tamaño y acomodo.

Para la condición de temple se muestran en aglomeraciones más densas, mientras que las condiciones de revenido se puede ver una morfología con distribución más espaciada y una pequeña disminución de tamaño.

5.4.2 Propiedades mecánicas, evaluación de dureza e impacto Charpy.

Con la finalidad de simular el efecto del doble revenido sobre la dureza del acero AISI L6 grado herramienta, se evaluó la dureza por diferentes métodos, desde teóricos hasta físicos (**Figura 4.11**).

La ecuación de Liu predice resultados con un comportamiento dentro de lo esperado del acero templado y revenido con un comportamiento de disminución de dureza a medida que aumenta la temperatura de revenido. Sin embargo, los resultados son menores en comparación con las muestras tratadas en mufla.

El primer revenido en mufla de cada temperatura, grafica valores de dureza con una tendencia descendente. Sin embargo, sale de la tendencia en el revenido a 600°C, donde la dureza aumenta lo cual se relaciona a un “endurecimiento secundario”. Mientras que, los resultados del segundo revenido no muestran este efecto de aumento de dureza en el revenido a 600°C.

La muestra en condición de temple arroja 63 HRC, mientras que los resultados de dureza de revenido muestran 62 HRC a 100°C hasta bajar a 31 HRS después de revenir a 700°C (**Figura 4.12**).

Se puede notar que para las condiciones de revenido hay una disminución de dureza con relación al incremento de temperatura. La energía tiene una tendencia de aumento paralelo al incremento de la temperatura de revenido. Se presenta una pendiente iniciando en 5 Joules a 100°C y terminando en 52 Joules a 700°C.

Es importante notar la muestra revenida a 200°C, la cual presenta un incremento considerable en la energía absorbida aumentando hasta 45 Joules después de los 5 Joules a 100°C y posteriormente vuelve a disminuir a 10 Joules en el revenido a 300°C.

Las macrografías de las fracturas de las muestras Charpy muestran un comportamiento de fragilidad para las condiciones de temple y revenido a 300°C y 400°C, mientras que las muestras revenidas a 200°C, 500°C, 600°C y 700°C presentan fracturas con morfología dúctil (**Figura 4.13**).

5.4.3 Discusión de la cinética de transformación acorde a la caracterización de las muestras tratadas en mufla.

A continuación, se discutirán la cinética de transformación acorde a las temperaturas de revenido a las cuales fueron tratadas las muestras para horno mufla. Cada condición desde temple y los diferentes revenidos se discuten con la finalidad de mostrar los cambios importantes que se observaron en microestructura, dureza y energía absorbida de impacto Charpy y la relación entre estos tres.

Temple.

Microestructura acicular relacionada a fase martensítica (gris), bainita (placas oscuras), austenita retenida (zonas blancas). Pareciera que las placas de bainita delimitan la frontera de grano austenítico, dando indicio que es aquí donde la fase bainítica se origina “consumiendo” a la austenita retenida.

Dureza esperada en la condición de temple con rangos arriba de los 60 HRC. Este resultado es muy coherente con la ecuación de predicción de dureza de Lui, la cual se presenta en la **Figura 4.11**. Entonces esto podría definir que la ecuación de Liu es confiable para el cálculo de dureza para un acero grado herramienta en condición de temple.

Tenacidad baja resultando alrededor de 3 Joules según lo esperado para un acero en condición de temple sin revenido y con estructura martensítica en gran medida (**Figura 4.12**). La macrografía (**Figura 4.13 Quenched**) muestra una fractura frágil, con una superficie completamente lisa, lo cual corresponde para un material con alta dureza y baja tenacidad.

Revenido a 100°C.

Microestructura sin cambio significativo en comparación a la condición de temple. Las zonas grises, se tornan ligeramente más oscuras mientras que las placas oscuras (bainita) no tienen cambio aparente.

Dureza disminuye unos cuantos puntos en comparación a la condición de temple, aun manteniéndose arriba de los 60 HRC. Se mantiene igual para el primer y segundo revenido. La ecuación de Liu ya sale de los resultados de dureza real.

Tenacidad se eleva unos cuantos puntos arriba de la condición de temple, resultando alrededor de 5 Joules. La macrografía de la fractura se sigue observando frágil con un ligero cambio en la textura de la superficie, siendo un poco más rugosa. En general la morfología de la fractura se muestra frágil.

Revenido a 200°C.

Microestructura. En las micrografías de microscopio óptico se distingue que las placas oscuras (bainita) disminuyen de dimensión, mientras que las zonas grises (martensita) comienzan a volverse más oscuras. Lo anterior pudiera relacionarse con la difusión de carbono desde la matriz de martensita para la precipitación de carburos de transición del tipo ϵ . En las micrografías de MEB (**Figura 4.10**) se notan pequeñas esferas de tonos claros entre aglomeraciones o partículas de mayor longitud, estas pequeñas esferas están relacionadas a la precipitación de cementita y carburos desde la temperatura de 200°C.

Dureza. La dureza desciende por debajo de los 60 HRC, se mantiene igual para el primer y segundo revenido (**Figura 4.11**).

Tenacidad muy elevada en comparación al anterior a 100°C. Después de revenir a 200°C el resultado de energía absorbida rompe la tendencia, donde se esperaría que aumentara un par de unidades. La resultante es de alrededor de 45 Joules y si nos adelantamos a los resultados del revenido a 600 y 700°C estos son muy similares al revenido de 200°C.

Este aumento en la energía absorbida es un efecto relacionado con la presencia de austenita retenida obtenida desde el enfriamiento en temple y que se revela después de revenir a 200°C. Algunas investigaciones reportan que, debido al incremento de la fracción de austenita retenida, la tenacidad a la fractura incrementa (J. Pacyna*, 2013).

Hay estudios del proceso de agrietamiento en estructuras con austenita retenida, en estos se puntualiza que el beneficio con mayor influencia de tener austenita retenida existe cuando el acero es “revenido a bajas temperaturas”. Esto, debido a que son las temperaturas donde hay mayor estabilidad de esta fase (A. Kokosza*, 2008).

La fractografía muestra una morfología más dúctil.

Revenido a 300°C.

En la **microestructura** se marcan islas de tonos claros (posible austenita retenida), las placas oscuras (bainita) se empiezan a segregar y las zonas grises (martensita) ahora se tornan muy oscuras y uniformes. Posible precipitación de carburos en martensita es la razón de que ésta se vuelva en un tono más oscuro.

La **dureza** continúa disminuyendo, pero manteniéndose en niveles altos, alrededor de los 58 HRC para el primer y segundo revenido. La ecuación de Liu también continúa disminuyendo, esta vez hasta 48 HRC aprox. y se aleja cada vez más de la curva real de dureza del primer revenido.

La **tenacidad** cae hasta alrededor de los 10 Joules, disminuyendo considerablemente en comparación a 45 Joules del revenido a 200°C. La morfología de la fractura se muestra con un porcentaje de área cortante del 20% y de carácter frágil. “Marcas de playa” se notan con origen en la muesca de la probeta Charpy y a diferencia de las probetas de 200°C, a 300°C se nota una morfología más plana.

La importante disminución en la energía absorbida de impacto se relaciona con el fenómeno de “fragilización por revenido”, donde la tenacidad a la fractura alcanza el máximo local después del revenido a 200°C. Mientras que el revenido a 300°C resultó en una disminución de su tenacidad a la fractura al mínimo local. Kokosza encontró que este efecto es relacionado con el porcentaje de austenita retenida presente en el acero, donde la disminución relativa de la tenacidad a la fractura debido al aumento de la temperatura de revenido de 200 a 300°C es proporcional a la disminución de la fracción de austenita retenida.

Este tipo de “fragilización por revenido” es considerada de primer tipo y, de nuevo, es influenciada por la presencia de austenita retenida y su desestabilización térmica a los 300°C.

También se encontró en literatura (A. Kokosza*, 2008) que es posible suponer con alta probabilidad que después del revenido arriba de alrededor de los 220°C se produzca una disminución de la tenacidad a la fractura, como consecuencia de la transición de carburos ϵ a fase M_3C .

Revenido a 400°C.

La **microestructura** muestra una aparente desaparición de las placas oscuras (bainita) y disminuyen las islas de tonos claros (austenita). No hay una morfología definida, hay zonas desde aciculares hasta equiaxiales, se pueden ver desde pequeñas placas, hasta pequeñas islas “redondas”. Posible precipitación de carburos se dejan observar como pequeños aglomeraciones o masas. Entre estos pequeños bloques o masas hay fronteras muy oscuras relacionadas a la matriz de martensita.

Dureza de 55 HRC aproximadamente para el primer y segundo revenido. La ecuación de Liu continua la tendencia de los revenidos anteriores y se mantiene disminuyendo, esta vez llegando hasta alrededor de los 42 HRC.

Tenacidad, apenas unos Joules arriba de lo resultante a 300°C, se continúa relacionando a fragilización por revenido. La morfología de la fractura se muestra frágil, y marcas de playa con origen en la muesca de la probeta.

Algunas investigaciones con químicas similares a las del L6 muestran resultados con incremento en la tenacidad después de revenir a los 400°C. Sin embargo, no

se ve un incremento considerable, entonces se entendería que la precipitación de cementita y austenita retenida a “martensita fresca” o bainita está en ocurriendo.

Revenido a 500°C

Microestructura con morfología similar a 400°C.

Para el caso de las micrografías en MEB no se ve una diferencia notable en comparación con las micrografías capturadas a 200°C.

Dureza alrededor de los 50 HRC en los múltiples revenidos. La ecuación de Liu sigue su tendencia con disminución de dureza, ahora resultando en 35 HRC aprox.

Tenacidad con resultados similares a los revenidos previos a 300°C y 400°C, alrededor de 10 Joules, pero con la diferencia de que el porcentaje de área cortante aumenta a un 30% y con una morfología de carácter más frágil. Al igual que los 400°C se entiende que la precipitación de cementita y austenita retenida a bainita está sucediendo.

Revenido a 600°C

Microestructura sin cambio significativo, con morfología similar a la muestra con revenido a 500°C.

Dureza del primer revenido sale de la tendencia de disminuir y se mantiene en el mismo rango que el revenido a 500°C, con un par de unidades más, resultando alrededor de 55 HRC.

El efecto de mantener la dureza sin disminuir durante el primer revenido se relaciona con el fenómeno de “endurecimiento por precipitación” o “endurecimiento secundario”. Algunas investigaciones lo relacionan con aceros aleados con V, Mo y W.

Para algunos aceros revenir por encima de 400°C, produce la difusión de elementos de aleación como V, Mo y W. Luego, cementita se disuelve para hacer posible que los carburos **MC** y **M₂C** sean coherentes con la matriz de la aleación. Esto conduce a un aumento de la dureza del acero revenido y es lo que se denomina “*endurecimiento secundario*” y tiene relación con la “*cuarta transformación*” o cuarta etapa de transformación durante el revenido (P. BAŁA, 2007).

Por otro lado, para el segundo revenido sí se continua con la tendencia a la disminución de dureza y a diferencia del primer revenido este cae a 48 HRC aprox.

Tenacidad. La energía absorbida tiene un incremento importante alcanzando los 40 Joules aproximadamente, con una morfología en fractura del tipo dúctil y un incremento del 40% en área cortante.

El incremento en la energía absorbida tiene relación con el engrosamiento en los carburos aleados y su distribución homogénea. En la **Figura 4.10** se muestra la micrografía **f)** de un revenido a 500°C. En esta se puede ver un espaciamiento entre los carburos más pequeños sobre la matriz de martensita lo que se entiende como una distribución homogénea. Para el caso del revenido a 600°C, a pesar de que no fue posible obtener micrografías de MEB, se esperaría que tuviera la misma o mejor distribución de carburos.

Revenido a 700°C.

Microestructura más homogénea con morfología globular, las zonas blancas se hacen notar más relacionándose a precipitación de carburos y posible recristalización a austenita.

Dureza. El cálculo de Liu alcanza su mínimo de dureza a 700°C y continua la tendencia de la pendiente a disminuir. Los revenidos en horno mufla resultan en durezas iguales disminuyendo alrededor de los 30 HRC.

Tenacidad. La energía de absorción de impacto resulta ser la máxima con 50 Joules después de revenir a 700°C. Esto podría relacionarse a la precipitación de carburos y cementita e incluso se pudiera atribuir a la recristalización de nueva austenita ya que revenir a 700°C es una temperatura cercana a la Ac1.

5.5 Análisis térmico.

5.5.1 Calorimetría diferencial de barrido (DSC).

Se realizó la siguiente discusión de resultados después de obtener las curvas real y derivada (**Figura 4.14 a Figura 4.23**) del cambio relativo del flujo de calor durante los tratamientos térmicos a diferentes tasas de calentamiento/enfriamiento.

Se observa que las temperaturas de transformación aumentan a medida que aumenta la tasa de calentamiento. Este fenómeno se pudiera expresar como que a bajas tasas el tiempo que pasa el flujo de calor inducido es mayor en la masa de la muestra ensayada. Lo anterior da oportunidad a una mayor difusión de carbono a partir de precipitados de transición tipo ϵ y átomos de carbono aglomerados y es donde pudiera comenzar la transformación de cementita inicial ($(M_3C)_{start}$).

Algunos autores reportan que elementos de aleación como **Cr** (también **Ni** y **Mn**) aumentan la temperatura de transformación, mientras que otros elementos como **Si**, igualmente tienden a incrementar las temperaturas de transformación incluso en pequeñas cantidades (P. V. Morra, 2001, Vol. 64).

De los datos calculados por el software Proteus se presentan temperaturas y energías de entalpía (J/g) del “pico principal” de los termogramas de cada tasa de calentamiento experimental (**Tabla 4.3**).

El pico principal detectado por Proteus se presenta en el rango de 344°C y 565°C, este pico se relaciona con el inicio y fin de la transformación de cementita (M_3C). En el caso del acero AISI L6 del presente trabajo, con 0.54%C, es muy posible que la descomposición de “*austenita retenida*” este sucediendo. Entonces entre las temperaturas de inicio y fin de la transformación de cementita (M_3C), también se pudiera presentar el inicio de la descomposición de “*austenita retenida*” posiblemente convirtiéndose a bainita inferior (también llamada “*martensita fresca*”). Esta transformación solo ocurre en aceros con contenidos de carbono mayor a 0.3% debido a la cantidad de austenita retenida posterior al temple (P. Bala, 2006).

Otro fenómeno, alrededor de los 300°C y presente desde la tasa de 0.25°C/s, se observa previo al “pico principal” de energía, detectado por Proteus. Este es un pico de menor proporción y podría ser un indicio de transformación de fase donde hay descomposición de precipitados de transición del tipo ϵ . De lo anterior se podría dar pie a un efecto de “*traslape de picos*” para tasas menores referentes a transformación de fases.

Este efecto de “*traslape de fases o picos*” ya ha sido estudiado por otros autores, (S. Primig, 2011), y se ha podido evitar mediante el uso de diferentes métodos experimentales en donde la velocidad de calentamiento es el común denominador.

Para el presente trabajo las tasas de 0.25 y 0.35°C/s aparentemente reportaron otro pico de menor dimensión previo al principal detectado por el software. A estas tasas se pudiera deducir que se evita el mencionado traslape. Sin embargo, Proteus no detectó energías a menores temperaturas que las del pico principal y fue complicado poder obtener mediciones de entalpia fuera de este debido a la gran variación de los resultados calculados.

Los revenidos múltiples ya han sido estudiados con anterioridad en distintos aceros. Una de las principales justificantes de múltiples revenidos es con el objetivo de relajación de esfuerzos y estabilidad de la fase de austenita retenida (P. Bala, 2006).

Un dato importante, es que, en todas las tasas de calentamiento experimentadas en calorimetría, no se observaron picos de entalpia para el segundo calentamiento. Lo anterior relacionado con la fase de austenita retenida, donde aparentemente se transforma en gran porcentaje a cementita y carburos desde el primer calentamiento y ya no hace presencia en el segundo calentamiento de revenido.

Otro dato importante, fue el efecto en el aumento de la tasa de calentamiento, a medida que se aumenta, no solo se ve un cambio en las temperaturas de transformación de fase, sino que también a menores temperaturas surgen más picos y más pequeños. Estos picos que aparecen a menores temperaturas tampoco fueron detectados por el programa Proteus para calcular temperaturas y entalpias. Sin embargo, se relacionan con inestabilidad térmica que pueda presentar el equipo de calorimetría, puesto que también se presentan en el segundo calentamiento.

Un ejemplo de lo anterior es el del revenido múltiple a 0.25°C/s (**Figura 4.17**), donde este presenta picos a bajas temperaturas de revenido, mientras que para el primer revenido con esta misma tasa de calentamiento no hay picos a menores temperaturas.

Durante el enfriamiento con tasas de 0.1, 0.25 y 0.35°C/s, se muestra un pico en el rango de 400°C a 300°C, con mayor acentuación. Es posible que ocurra la transformación de austenita retenida a “*martensita fresca*”. Otro indicador que establece que la fase de austenita retenida muy posiblemente no termina de transformar para el acero grado herramienta, aun y cuando este fue calentado hasta 700°C, donde se esperaría que la austenita retenida transformara a cementita y carburos. Es importante mencionar que este pico en enfriamiento

también se presenta para los revenidos múltiples. Mientras que para las tasas de enfriamiento a 0.55 y 1°C/s este pico no aparece.

El presente trabajo solo se enfocó en la cinética de transformación durante las rampas de calentamiento y enfriamiento sin permanencia de temperatura (isotermas). Sin embargo, la falta de isotermas en revenido es una posible causa de que la austenita retenida no haya terminado de transformar a cementita y precipitados a una determinada temperatura durante el calentamiento.

Otra característica importante que se notó para la técnica de calorimetría, fue que el aumento en velocidad significó mayor definición en los picos de mayor energía durante el calentamiento. Lo anterior debido a que las bajas velocidades dan más tiempo y entonces fenómenos de menor energía surjan y se den lectura en los termogramas, generando mayor densidad de picos.

5.5.2 Dilatometría.

Como resultados principales, para los termogramas de dilatometría a 50 y 150°C/s, durante calentamiento solo se detectó un pico de cambio de volumen entre los 600 y 700°C. Se definieron como “picos inconclusos” ya que solo se logra definir donde hay una dilatación negativa, llega a su punto mínimo y después se enfría el revenido interrumpiendo la posible transformación de fase (**Figura 4.24 a Figura 4.29**).

Tal como vimos en los termogramas de calorimetría, mayores tasas de calentamiento inducen mayores temperaturas de transformación. De lo anterior pudiéramos deducir que en este pico presente durante el calentamiento está iniciando la transformación de precipitados, pero a mayores temperaturas de transformación debido al incremento en la tasa de calentamiento.

Para el caso del enfriamiento, tanto en las curvas reales y derivadas, se observa un pico entre los 250°C y 100°C que se relaciona a la “austenita retenida” que no terminó de transformar durante el calentamiento en revenido y que durante el enfriamiento de revenido a sigue transformando a lo que algunas investigaciones llaman “martensita fresca” (Pacyna, 2011). Este mismo efecto se mencionó en los enfriamientos en calorimetría para las tasas de 0.1, 0.25 y 0.35°C/s.

5.5.3 Difracción de rayos-X a alta temperatura.

Con base a los picos indexados de cada condición y temperatura de revenido analizada, se definió lo siguiente:

En la condición de temple, se detectaron cinco picos identificados como “ α ”. Estos picos se relacionan con las fases de martensita y ferrita que tienen similitud en parámetros de red, ángulos y planos debido a la semejanza de sus redes cristalinas (M. L. Fedoseev, 2013).

La fase de cementita, identificada como “**Fe₃C**”, se observa en el difractograma a partir de los 500°C, se genera un segundo pico de esta fase a 600°C y permanecen hasta el enfriamiento posterior al revenido.

La transformación de **Fe₃C** tiene relación con los resultados de las pruebas realizadas en calorimetría, donde posterior al revenido a 500°C termina de transformar la fase de cementita. Entonces coincide con su aparición en el difractograma de 500°C.

Con el software EVA V2.0 también fue posible detectar algunos picos de carburos como **Cr₇C₃**, los cuales se observan en los difractogramas del revenido a 600°C. También fue posible detectar picos de **Cr₂₃C₆** después de la difracción a la temperatura de 700°C.

Algunos picos no fue posible ser detectados mediante el software EVA V2.0, como el caso de aquellos identificados como “**Martensita / Ferrita**”, la cual aparece en la condición de temple. Pero con la referencia de algunos autores, fue posible definir como patrones de hierro “**Fe (α)**” a la fase de “**Martensita / Ferrita**” (S. Raju, 2007) (SALVATORE CUSENZA, 2009).

Alrededor de los 115° se generó otro pico que no pudo ser identificado por el software EVA V2.0. Algunas investigaciones muestran que después de diferentes tratamientos térmicos la fase austenita retenida (γ), se ubica en este ángulo (SALVATORE CUSENZA, 2009). A partir de este pico se fortalece la teoría sobre la presencia de “**austenita retenida**” y su relación con los resultados en calorimetría y dilatometría.

En las pruebas de calorimetría, durante el calentamiento se muestra una transformación de **austenita** → **bainita inferior** y en el enfriamiento se muestra una posible transformación de **austenita** → **martensita**. La transformación de ambos casos en literatura también es conocida como “**martensita fresca**”. La fase de martensita se mantiene en los difractogramas en los picos indexados con ángulos: 44.689°, 64.849° y 82.129°.

A partir de los 500°C el ángulo 35.42° coincide con cementita (Fe_3C), la cinética de esta fase es descomponerse a mayor temperatura y comenzar la precipitación de carburos.

El difractograma a temperatura de 600°C mostró dos ángulos más en 57.12°, 54.019° y según el software EVA V2.0 corresponde a Cr_7C_3 . Para este mismo precipitado se agregan más ángulos a 49.287° y 89.71° y Cr_7C_3 se mantiene sin disolverse en los cuatro picos hasta el enfriamiento posterior a revenido.

Un precipitado más se presenta en el difractograma a 700°C y corresponde al carburo Cr_{23}C_6 . Este precipitado se indexo en los ángulos 25° y 40.041°, sin disolverse y permanecer hasta el enfriamiento posterior a revenido.

Un dato importante es que se observa que la fase de “*austenita retenida*” aparece desde la condición de temple en el escaneo de difracción a temperatura ambiente y se mantiene hasta los 600°C. La cinética de esta fase en el escaneo a alta temperatura muestra que el pico indexado en la posición de 115° disminuye de intensidad paulatinamente a medida que se aumenta la temperatura de revenido. Esto indica que la fase de “*austenita retenida*” transforma y disminuye mediante la difusión de carbono dando pie a la nucleación de cementita y carburos. Dado lo anterior y con relación a los resultados de los difractogramas, se muestra que después de 500°C comienza a nuclear cementita y a 600°C comienza la precipitación de carburos.

5.5.4 Diagrama de transformación a calentamiento continuo CHT (por sus siglas en inglés “*continuous heating transformation diagram*”)

Las temperaturas relacionadas a la transformación de fases durante el calentamiento en revenido se muestran en el diagrama CHT construido (**Figura 4.31**). Se logró definir mejor las fases detectadas durante el calentamiento de revenido mediante el ensayo de difracción de rayos - X a alta temperatura. Con los resultados de los ángulos indexados y las referencias de literatura fue posible respaldar las posibles fases presentes y su cinética de transformación durante el calentamiento revenido.

En el diagrama CHT se puede notar que las temperaturas de transformación tienden a incrementar a la vez que incrementa la velocidad de calentamiento (de 0.1 a 1°C/s), tal como se discutió en la **sección 4.5.1** de calorimetría.

Las principales transformaciones de fase durante el calentamiento a temperaturas de revenido se obtuvieron mediante las temperaturas calculadas por el programa Proteus según los cambios de entalpia (**Tabla 4.3**).

Las tres principales transformaciones que se pudieron identificar son:

- i) nucleación de cementita ((M_3C) start),
- ii) transformación de austenita retenida (γ') a “martensita fresca” o bainita;
- iii) a partir de la austenita retenida también podría comenzar la precipitación de carburos y cementita final ((M_3C) final) que es la temperatura donde la nucleación de cementita termina.

5.6 Caracterización de las muestras tratadas en el simulador de tratamientos térmicos mediante inducción magnética.

5.6.1. Microestructura.

En esta sección solo se discutirán los resultados de las muestras tratadas por inducción de campo magnético.

La condición de temple muestra una morfología acicular relacionada a martensita, placas oscuras identificadas con bainita y posible austenita retenida en islas claras.

Para las muestras en condición de revenido, la morfología de la microestructura tiende a refinarse con relación al incremento en la tasa de calentamiento. Sin embargo, solo las muestras tratadas a tasas de 0.35 y 1°C/s, presentan una microestructura similar, teniendo zonas más finas y aglomeradas que se aprecian en tonos más oscuros.

Aunque no fue posible obtener las curvas de calentamiento y enfriamiento de los tratamientos térmicos en el simulador de inducción magnética, es importante explicar que el comportamiento de la maquina presentaba “inercia térmica”, elevando la temperatura de las muestras hasta alrededor de los 350 a 450°C a tasas variables. Después había una estabilización bajando hasta temperatura ambiente y volvían a calentar a la velocidad configurada.

Es posible que este primer salto de temperatura haya afectado la morfología de la microestructura y sea la razón por la cual los revenidos tratados a tasas de 0.35 y 1°C/s tienen distinta morfología al resto de las tasas, pero similares entre estos dos. Esto quiere decir que, es posible que las muestras tratadas a tasas de 0.35 y 1°C/s hayan pasado por el mismo rango de temperatura máxima en el primer calentamiento y sea la razón en la similitud de su morfología.

Por otro lado, para las muestras tratadas a tasas de calentamiento de 0.1, 0.25 y 0.55°C/s se observa una alta similitud de morfología de microestructura entre ellas. Y la morfología similar de estas tres tasas de calentamiento pudiera

corresponder a i) martensita, ii) bainita o “martensita fresca” transformada desde austenita retenida, iii) cementita y iv) carburos.

De lo anterior se define entonces, que las tasas de calentamiento experimentales no definen la morfología final de la microestructura del acero L6 grado herramienta. Pero los resultados de microestructura de las muestras tratadas en mufla (**sección 4.4.1**) definen que las diferentes temperaturas de revenido pueden tener una importante influencia sobre la morfología microestructural.

5.6.2. Propiedades mecánicas.

Para los resultados de dureza de las muestras tratadas en el inductor magnético, se puede ver el comportamiento de las tasas de calentamiento de 0.35°C/s y 1°C/s donde la dureza en Rockwell C incrementa, saliendo de la tendencia que conforman el resto de las tasas experimentales de 0.1, 0.25 y 0.55 °C/s (**Figura 4.33**).

Es importante mencionar que la energía de impacto resultante de la muestra tratada con una tasa de 0.25°C/s, tuvo una disminución considerable, mientras que las tasas de 0.35 y 0.55 aumentan casi al mismo rango que 0.1°C/s.

Es difícil explicar la razón de los resultados de propiedades mecánicas con relación a la tasa de calentamiento experimental. Lo anterior, ya que, el comportamiento de la curva de calentamiento no fue estable para todas las tasas. Algunas curvas llegaron a tener elevaciones de temperaturas de 300°C hasta 450°C, después cayeron a temperatura ambiente y se estabilizaron acorde a la tasa de calentamiento configurada. No fue posible adquirir los datos de las curvas experimentales del simulador de inducción magnética, trabajarlos en un archivo y reportarlos para este trabajo.

Es posible que la muestra revenida a tasa de 1°C/s no haya experimentado por suficiente tiempo el calentamiento de las temperaturas de revenido y sea la razón por la cual tiene resultados de impacto Charpy similares a la condición de temple. Lo anterior pudiera indicar, que el tiempo de permanencia, isoterma o “empape” durante temperaturas de revenido es una variable importante para las propiedades mecánicas del acero revenido L6 grado herramienta.

Todas las muestras se enfriaron bajo un flujo de aire forzado a una misma tasa controlada de 1°C/s. Esta tasa de enfriamiento configurada en el inductor magnético no influyó sobre los resultados de energía absorbida.

CAPÍTULO 6

CONCLUSIONES

Según JMatPro, a partir de la química del acero AISI L6 es posible encontrar fases de ferrita, perlita, bainita y martensita dependiendo de la velocidad de enfriamiento del temple.

Para el caso del bloque de forja fabricado por la empresa forjadora, se encuentran fases de martensita con bainita. Lo anterior en relación con los datos arrojados por las curvas de enfriamiento obtenidas mediante termopares de contacto y colocando estas sobre la gráfica C.C.T. calculada con JMatPro.

Acorde a la comparativa de los resultados de dureza real contra los calculados por la ecuación de Liu, esta última es confiable para el cálculo de dureza para un acero AISI L6 grado herramienta en condición de temple.

Continuando con los resultados de la ecuación de Liu, en las temperaturas de revenido llegan a presentarse una variación fuerte alejándose de los resultados reales, pero mantiene la tendencia de disminución de dureza a medida que se aumenta la velocidad de revenido.

En los ensayos de energía absorbida realizados por el ensayo Charpy se logró observar que la presencia de austenita retenida tiene un efecto de aumento de energía absorbida para las condiciones de revenido a bajas temperaturas (200°C).

Sin embargo, hay efecto de “fragilización por revenido” en el acero grado herramienta. La presencia de austenita retenida influye en gran medida la disminución en energía absorbida de impacto a 300°C debido a la desestabilidad térmica a esta temperatura y a la posible difusión de carbono y precipitados a las fronteras de grano.

Resultados similares de energía absorbida de impacto en temperaturas de revenido de 300°C, 400°C y 500°C. Esto se relaciona con las temperaturas intermedias de la transformación de cementita.

A mayores temperaturas de revenido, hay presencia del efecto de “endurecimiento secundario” y este se presenta a los 600°C del primer revenido. El incremento significativo de tenacidad después del revenido a 600°C se relaciona con la precipitación de carburos y su distribución más estable y homogénea.

La probabilidad de que el dado de forja presente austenita retenida se fortalece desde el punto de vista donde, acorde a la literatura, esta fase tiene presencia en aceros con contenidos de carbono mayor a 0.3%. El caso del acero AISI L6 del presente trabajo, con 0.54%C, es muy posible que esté presente y este

sucediendo la descomposición de “*austenita retenida*” teniendo efectos en las propiedades mecánicas como absorción de energía.

En cuanto a los revenidos múltiples y su ventaja al estabilizar la fase de austenita retenida. Todas las tasas de calentamiento experimentales en calorimetría, no se observaron picos de entalpia para el segundo calentamiento. Es muy posible que la fase de austenita (retenida), transformándose a cementita y carburos desde el primer calentamiento y sin tener presencia en el segundo calentamiento de revenido.

La transformación de austenita retenida a “*martensita fresca*” ocurre y esta se presentó durante el enfriamiento en revenido con tasas de 0.1, 0.25 y 0.35°C/s, donde se muestra un pico en el rango de 400°C a 300°C. Este pico en enfriamiento también se presenta para los revenidos múltiples. Mientras que para las tasas de enfriamiento a 0.55 y 1°C/s no aparece. Estas últimas dos tasas de velocidad más altas indican que altas velocidades no dan permisión a que la austenita transforme.

La falta de isothermas en revenido ocasiona que la fase de austenita retenida no termine de transformar a cementita y también a determinada temperatura durante el calentamiento transforme a precipitados.

Para la técnica de calorimetría, el aumento en velocidad significó mayor definición los picos de energía durante el calentamiento. Esto, debido a que las bajas velocidades dan más tiempo para el efecto de difusión y transformación de precipitados. Menores velocidades generaron fenómenos de menor energía y lectura en los termogramas, generando mayor densidad de picos de diferentes niveles de energía.

Para la aleación a estudiar se encontró que las técnicas de calorimetría y dilatometría comparten la característica donde a mayores tasas de calentamiento generan una mejor apreciación de fenómenos de transformación a altas temperaturas.

Para dilatometría, tanto en las curvas reales y derivadas, se observó un pico entre los 250°C y 100°C que se relaciona a la “austenita retenida”, donde posiblemente no termino de transformar durante el calentamiento en revenido y sigue transformando durante el enfriamiento de revenido a “martensita fresca”.

Los métodos de difracción de rayos-X a alta temperatura son informativos y permiten obtener información sobre las transformaciones de fase estructural en rangos de temperaturas. Estos ensayos confirman la presencia de austenita retenida en el acero grado herramienta y llega a disminuir sus picos de difracción a medida que se aumenta la temperatura de revenido. Paralelo a esto se presenta la precipitación de cementita y carburos en ferrita.

El diagrama CHT (continuous heating transformation) es una herramienta importante para la definición de parámetros de tratamiento térmico como temperatura y velocidad de calentamiento.

Acorde a las micrografías obtenidas, el método de calentamiento influencia sobre la morfología de la microestructura. Las muestras tratadas mediante radiación térmica tienen aspecto distinto en microestructura que aquellas tratadas mediante inducción de campo magnético. Pudiera tener relación con la difusión de carbono y como este difunde convirtiéndose en precipitados y cementita.

Las muestras tratadas en el simulador de tratamientos térmicos mediante inducción magnética presentan microestructuras con fases de i) martensita, ii) bainita y iii) cementita.

Las tasas de calentamiento experimentales mediante las técnicas de análisis térmico no influenciaron la morfología final de la microestructura del acero L6 grado herramienta. Pero los resultados de microestructura de las muestras tratadas en mufla definieron que las diferentes temperaturas de revenido pueden tener una importante influencia sobre la morfología microestructural.

Para el caso de las muestras tratadas en el simulador de tratamientos térmicos por inducción magnética si hay un efecto de las tasas de calentamiento con respecto a la dureza y energía absorbida por impacto. Sin embargo, no fue posible encontrar una relación clara de la tasa de calentamiento versus propiedades mecánicas.

El comportamiento de la curva de calentamiento no fue estable para todas las tasas haciendo más complicado el entendimiento de la cinética de transformación. Esto pudo haber tenido efecto sobre los resultados de propiedades mecánicas con relación a la tasa de calentamiento experimental.

La energía de impacto resultante de la muestra tratada en el simulador de tratamientos térmicos por inducción magnética, a una tasa de 0.25°C/s tuvo una disminución considerable a 15 Joules, mientras que las tasas de 0.35 y 0.55°C/s aumentan casi al mismo rango que 0.1°C/s alcanzando aproximadamente los 25 y 27 Joules respectivamente. Al parecer, al igual que la temperatura de revenido, la velocidad de calentamiento durante el revenido, también influyen la difusión de carbono en austenita y su transformación en carburos y precipitados resultando en propiedades mecánicas específicas.

Es posible que la muestra revenida a tasa de 1°C/s no haya experimentado por suficiente tiempo el calentamiento de las temperaturas de revenido y sea la razón por la cual tiene resultados de impacto Charpy tan bajos similares a la condición de temple. Esto nos pudiera indicar, que el tiempo de permanencia, isoterma o “empape” durante el calentamiento en revenido es un parámetro importante para las propiedades mecánicas del acero AISI L6 revenido.

CAPÍTULO 7

TRABAJO A FUTURO / RECOMENDACIONES

Para los ensayos de análisis térmico como calorimetría y dilatometría se recomienda tener mayor repetitividad, para obtener mejores estadísticas a partir de las tendencias de los picos de energía, cambio volumétrico y calcular promedios de varias curvas. Lo más recomendable sería realizar hasta 100 repeticiones de la misma configuración de parámetros de las técnicas de calorimetría y dilatometría.

Realizar pruebas de calorimetría con muestras de mayor dimensión y por lo tanto mayor peso. Muestras cilíndricas de más de 0.5 y 1 gramo de peso y con corte en disco de diamante en sus caras. Comparar los resultados con los resultados de este proyecto de investigación y con referencias experimentales.

Mayor repetitividad de pruebas en rayos X a altas temperaturas, ahora sería interesante ver el efecto en “escalones” de temperatura más cortos. En este proyecto se llevaron a cabo cada 100°C, para trabajo a futuro se podría utilizar cada 10°C.

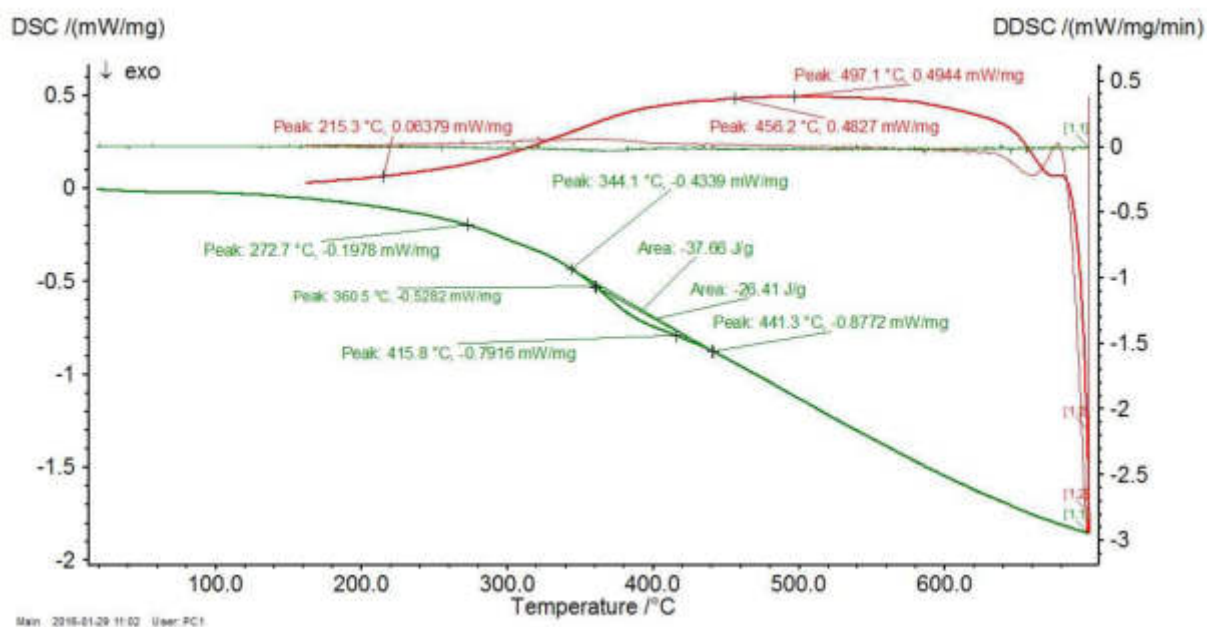
Analizar mediante microscopio electrónico de barrido la superficie de las fracturas de las probetas Charpy. Estudiar las fronteras de grano y confirmar si la fragilización por revenido se da por grupos de carbono localizados en las fronteras de grano.

Mediante técnicas estandarizadas realizar conteo de fases y obtener un porcentaje más específico de la austenita retenida y sus transformaciones a ferrita y carburos.

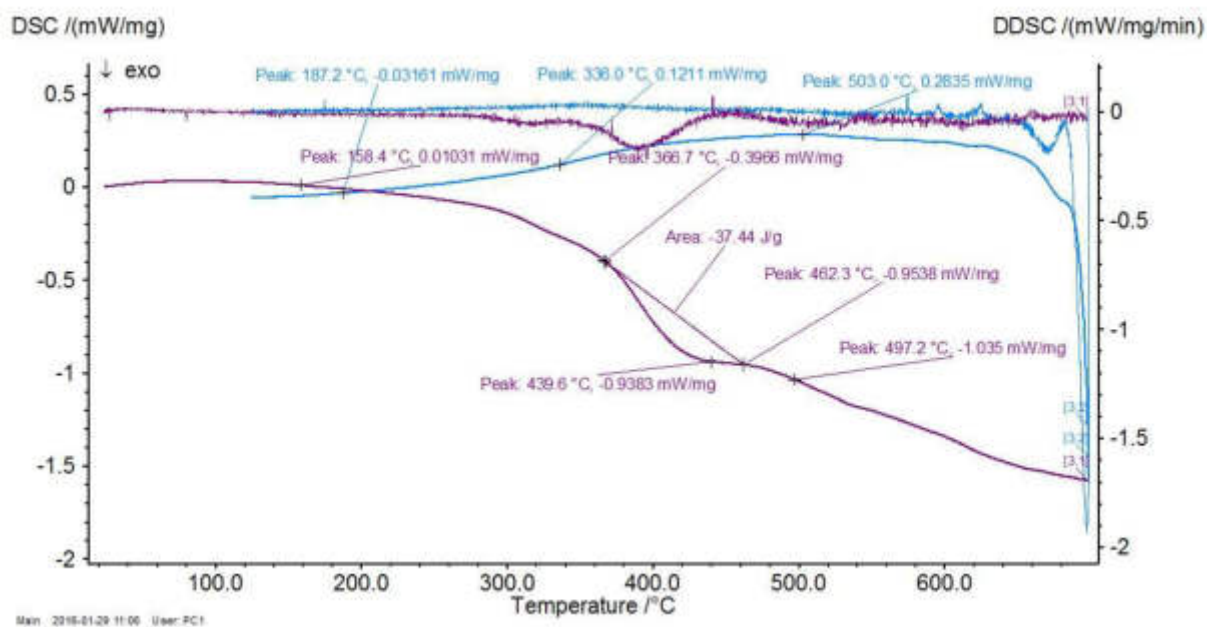
Algo que no se estudió en este proyecto y no menos importante, realizar investigación sobre efecto del tiempo a diferentes temperaturas de revenido.

ANEXO I

Primer revenido experimental de calorimetría a 0.1 °C/s.

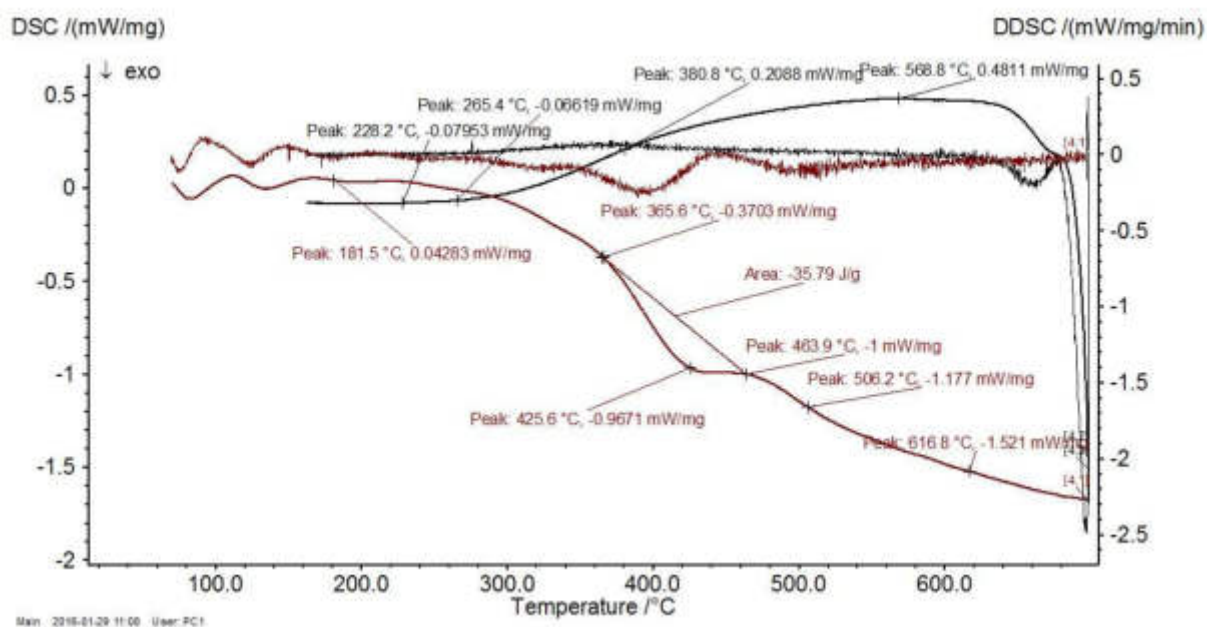


Primer revenido experimental de calorimetría a 0.25 °C/s.

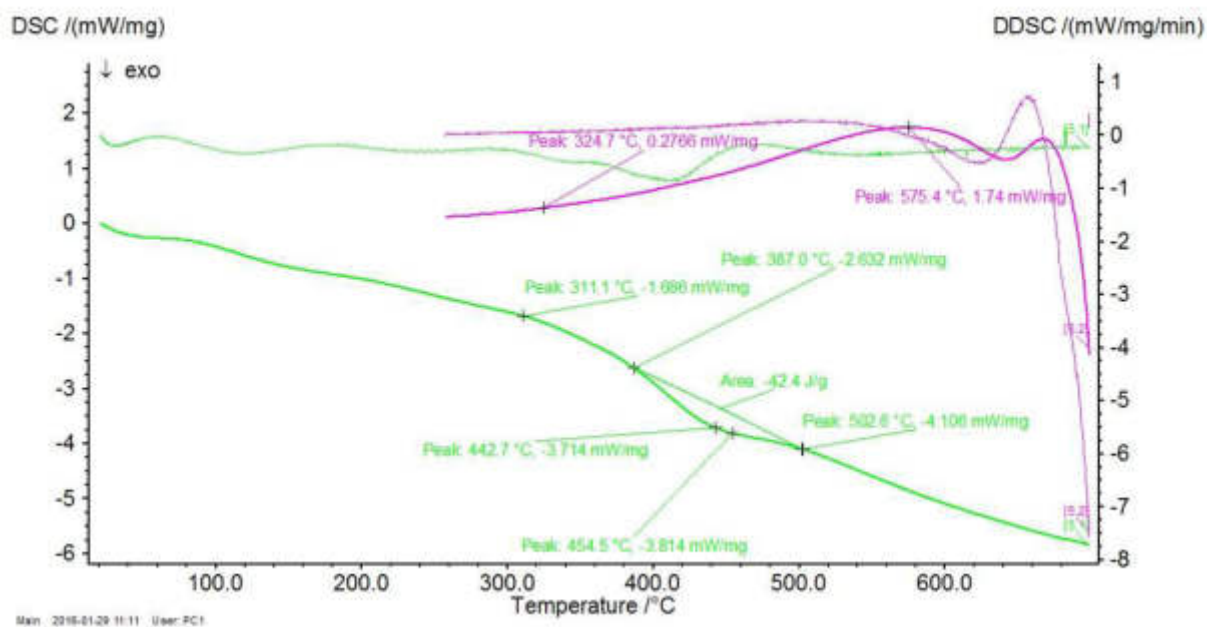


...continuacion de ANEXO 1.

Doble revenido experimental de calorimetría a 0.35 °C/s.

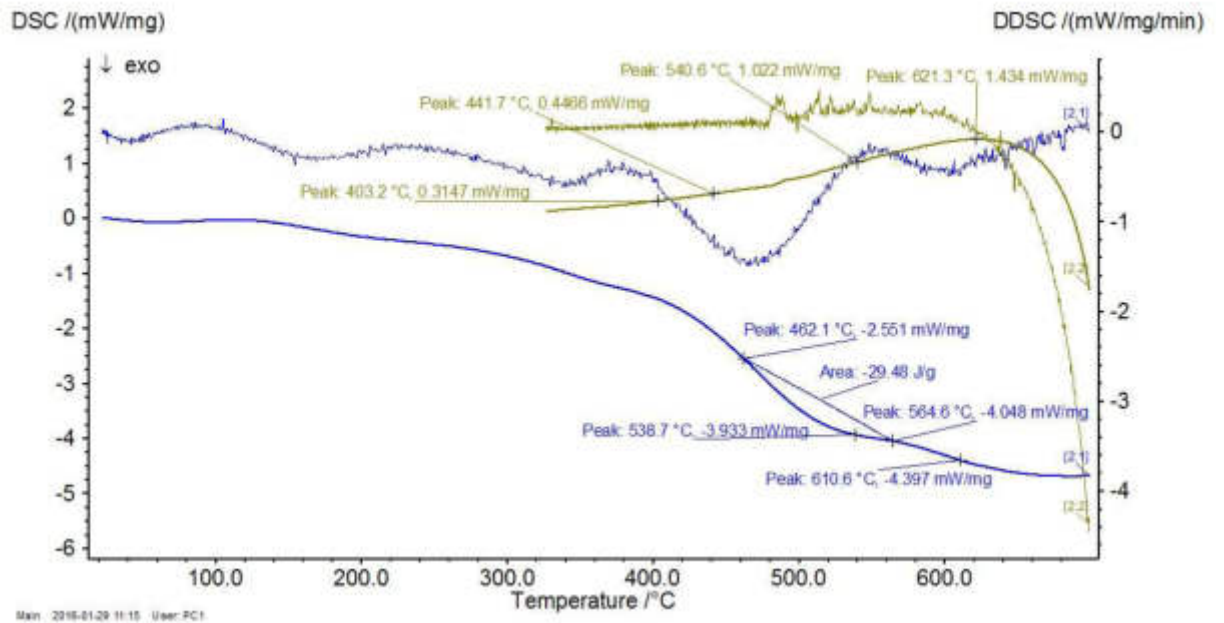


Doble revenido experimental de calorimetría a 0.55 °C/s.



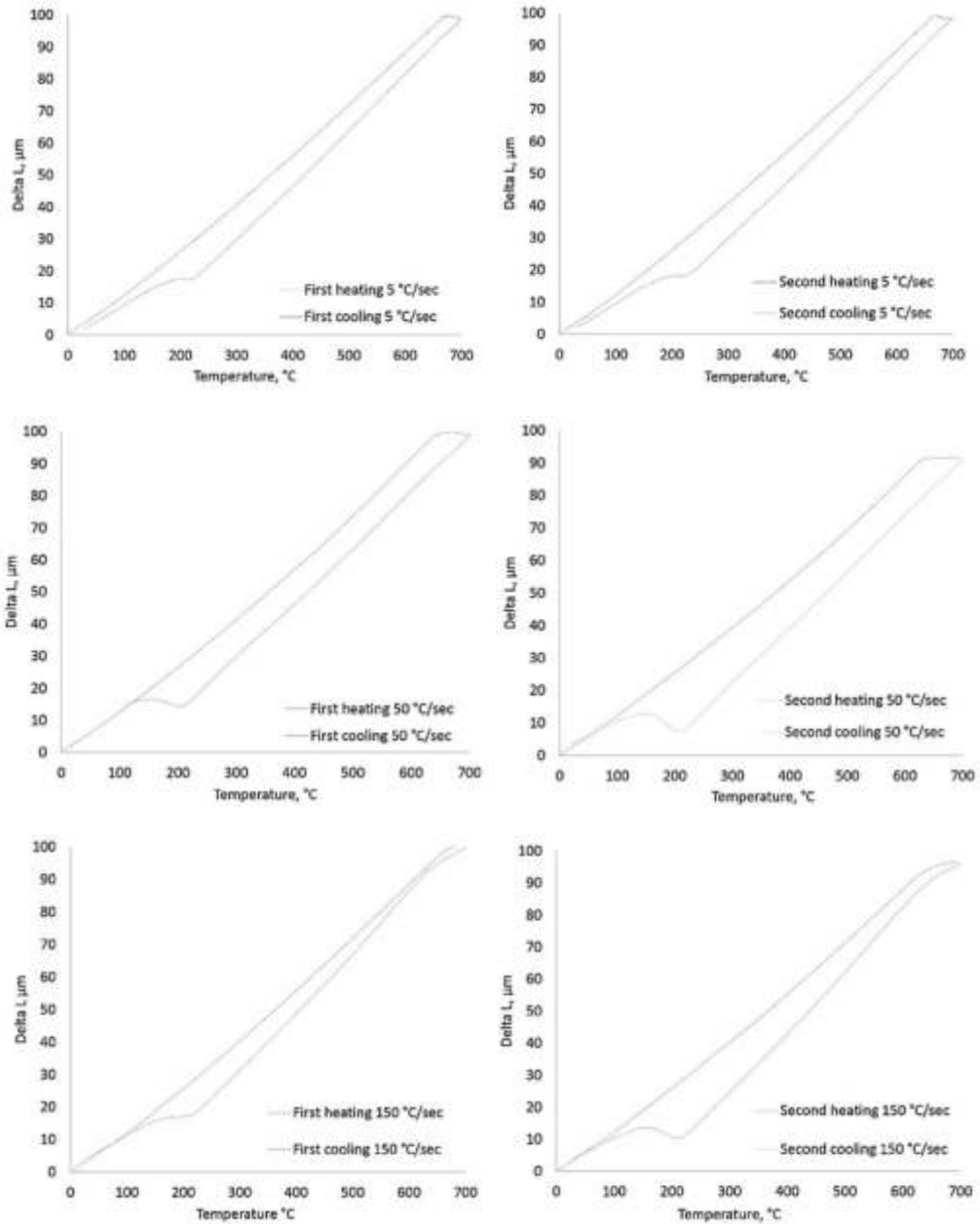
...continuacion de ANEXO 1.

Doble revenido experimental de calorimetría a 1 °C/s.

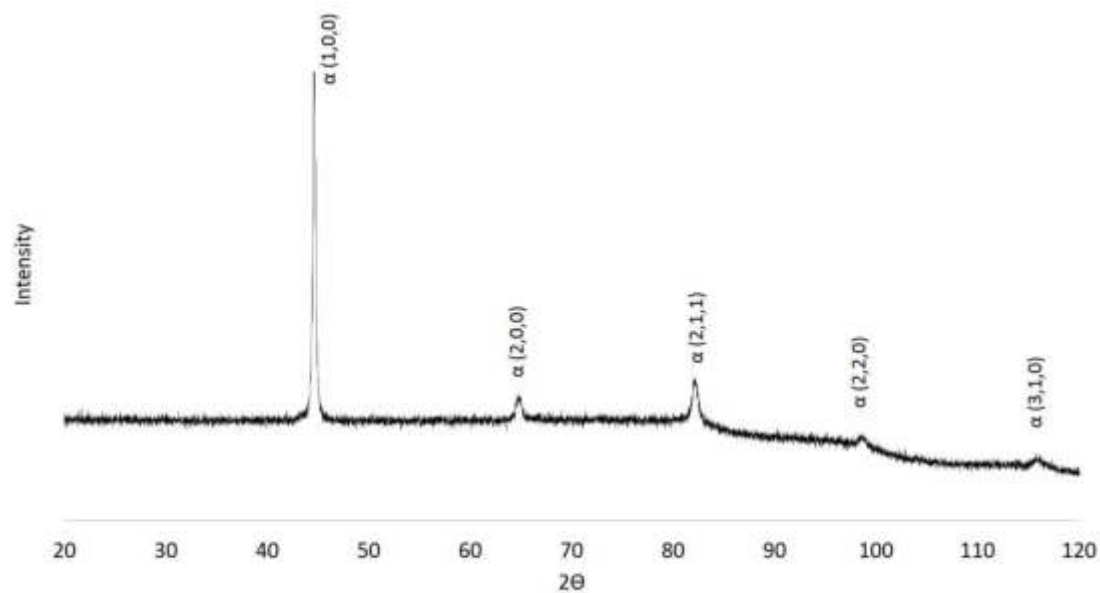


ANEXO II

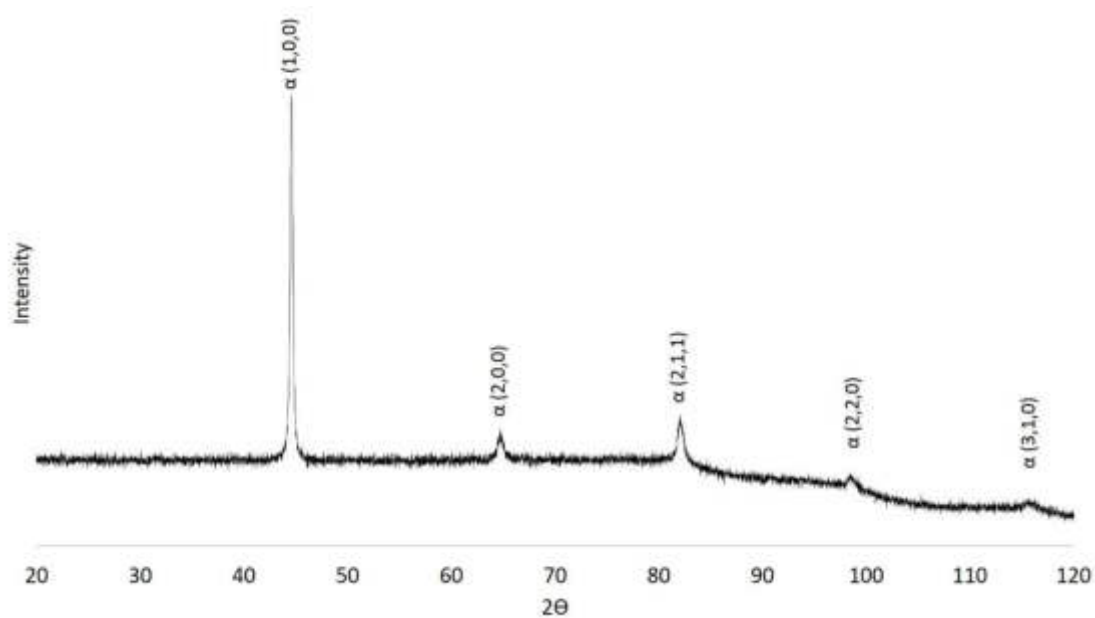
Doble revenido experimental en dilatometría a 5 °C/s, 50 °C/s y 150 °C/s.



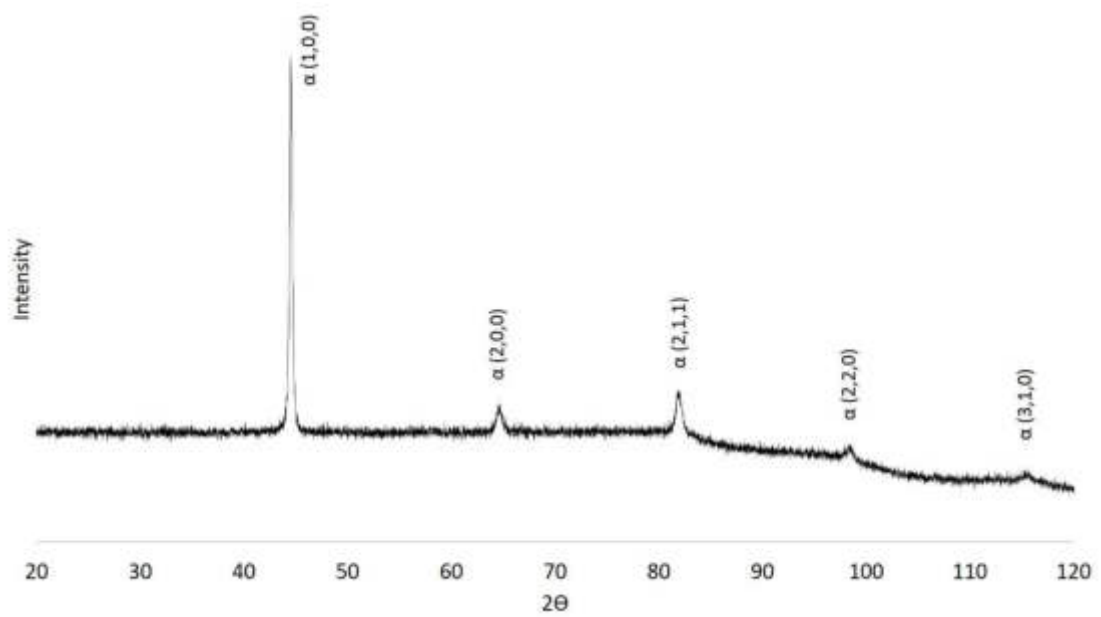
ANEXO III



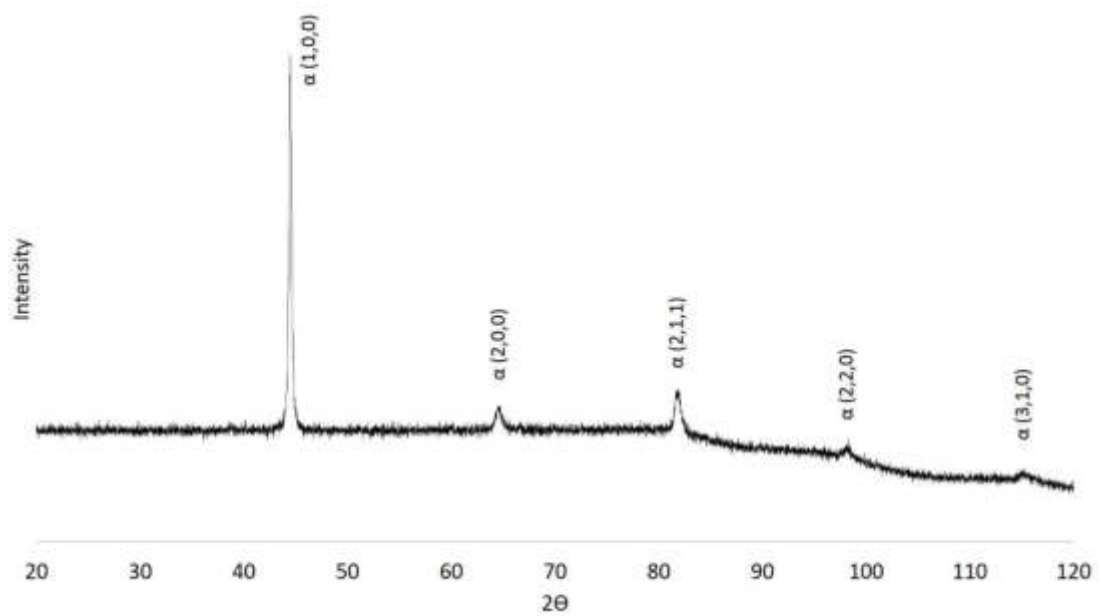
Patrón de difracción en la condición de temple.



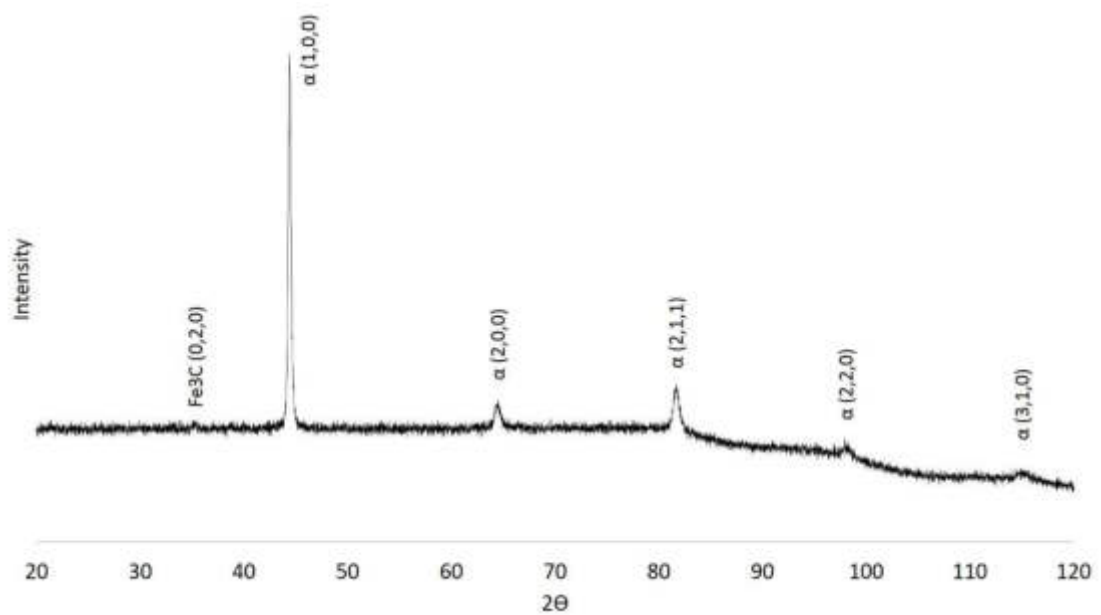
Patrón de difracción en la condición de revenido a 100 °C.



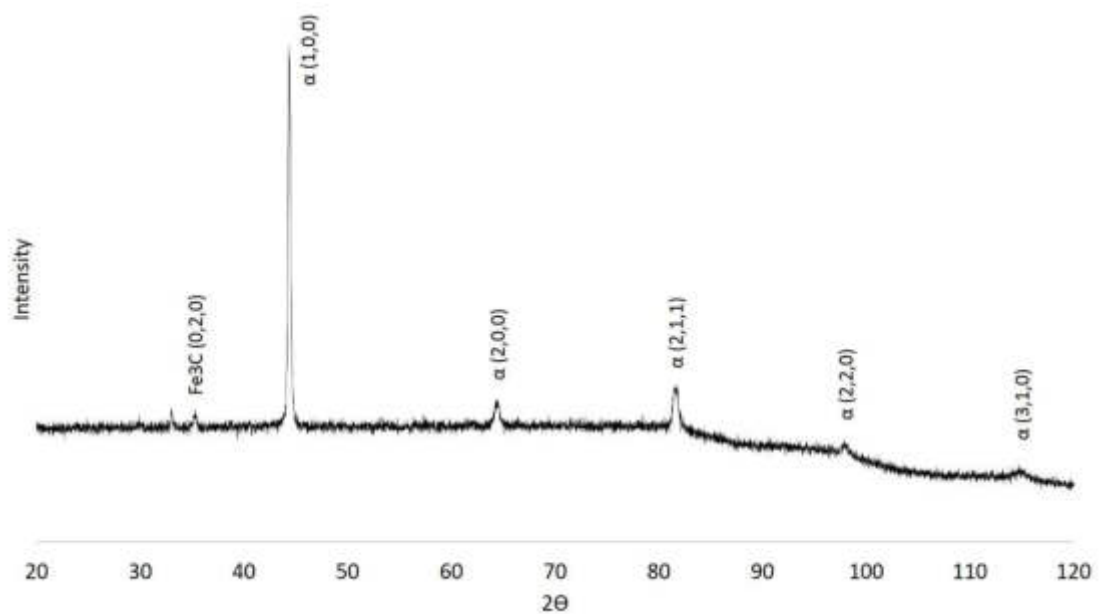
Patrón de difracción en la condición de revenido a 300 °C.



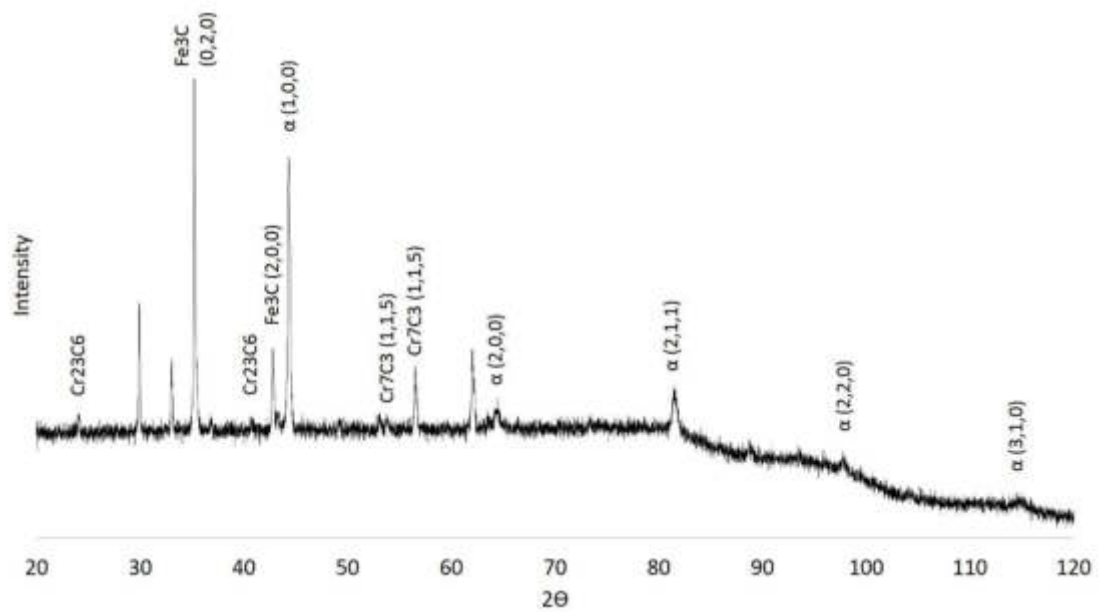
Patrón de difracción en la condición de revenido a 400 °C.



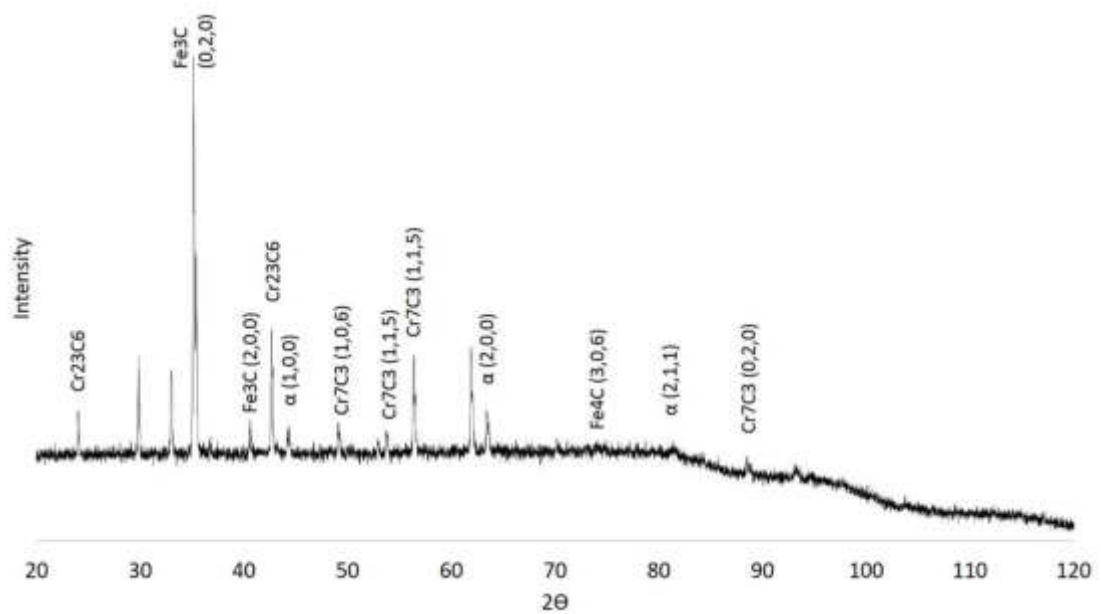
Patrón de difracción en la condición de revenido a 500 °C.



Patrón de difracción en la condición de revenido a 600°C.



Patrón de difracción en la condición de revenido a 700 °C.



Patrón de difracción a temperatura ambiente en la condición de enfriamiento posterior a revenido.

ANEXO IV

Detalle de propiedades mecánicas de las muestras tratadas en mufla.

Dureza Rockwell C							
Temple	1° REVENIDO (°C)						
25	100	200	300	400	500	600	700
61	59	58	54	50	46	45	30
64	63	59	55	52	49	51	37
63	62	58	55	51	47	48	34
/	2° REVENIDO (°C)						
/	100	200	300	400	500	600	700
/	61	53	54	51	47	39	29
/	63	59	56	52	48	43	31
/	62	58	55	51	47	41	30
Energía de impacto (Joules)							
Temple	Temperatura de revenido (°C)						
25	100	200	300	400	500	600	700
2	4	44	7	7	10	16	50
2	6	46	15	20	12	53	56
2	5	46	10	12	11	40	53
Área cortante							
10	10	20	20	20	30	40	40

Detalle de propiedades mecánicas de las muestras tratadas en el simulador de tratamientos térmicos mediante inducción magnética.

Tasas de Calentamiento °C/s					
1	0.1	0.25	0.35	0.55	1
Dureza Rockwell C					
TEMPLE	REVENIDO				
55	43	43	53	42	53
63	50	48	62	45	60
59	45	46	60	43	56
Energía de impacto (Joules)					
TEMPLE	REVENIDO				
1	0	0	0	1	1
2	26	14	25	27	6
Área cortante					
10	30	20	20	30	10

Referencias.

1. (s.f.). "L6 technical data sheet", *Low alloy special purpose tool steel*. ASM international.
2. A. Kokosza*, J. P. (2008). RETAINED AUSTENITE IN THE CRACKING PROCESS OF 70MnCrMoV9-2-4-2 TEMPERED STEEL. *JOURNAL OF ACHIEVEMENTS IN MATERIALS AND MONUFACTURING ENGINEERING*, 39-46.
3. A. Kokosza, J. P. (2013). The influence of continuous heating rate on the austenite formation in the medium carbon TRIP steel. *Archives of Materials Science and Engineering*, 22-27.
4. Askeland, D. R. (2009). Técnicas de Difracción para el Análisis de la Estructura Cristalina. En D. R. Askeland, *Ciencia E Ingeniería De Los Materiales* (págs. 110-113). México, D.F.: CENGAGE learning.
5. ASTM. (2007). Standard Test Methods for Notched Bar Impact Testing of Metallic Materials1. *Standard Test Methods for Notched Bar Impact Testing of Metallic Materials1*. West Conshohocken, PA 19428-2959, United States: ASTM International.
6. ASTM, D. T. (2004). Standard Test Methods for Determining Average Grain Size1. *Standard Test Methods for Determining Average Grain Size1*. West Conshohocken, PA 19428-2959, United States.: ASTM International.
7. CANALE, L. C. (2008). A HISTORICAL OVERVIEW OF STEEL TEMPERING PARAMETERS. *INT. J. MICROSTRUCTURE AND MATERIALS PROPERTIES*, 474 - 525.
8. DIETER, G. E. (1988). *MECHANICAL METALLURGY*. LONDON: MC GRAW HILL.
9. Dziurka, R. (2013). "Effect of heating rate on phase transformations during tempering of Cr-Mn-Mo alloy steels". *METAL*.
10. HANDBOOK, M. (s.f.). *HEAT TREATING*. ASM, METALS HANDBOOK, VOLUME 4.
11. <https://www.bohler-edelstahl.com/de/>. (ENERO de 2015). (Bohler) Recuperado el ENERO de 2015, de <https://www.bohler-edelstahl.com/de/>: <https://www.bohler-edelstahl.com/de/>
12. J. Pacyna*, A. K. (2013). Irreversible temper embrittlement. *AGH-University of Science and Technology*, 67-72.
13. J. Pacyna, R. D. (2012). Influence Of The Carbon Content On The Kinetics Of Phase Transformations During Continuous Heating From As-Quenched

State In A Cr-Mn-Mo Model Alloys. *Archives Of Metallurgy And Material*, 943-950.

14. JOSUE AMILCAR AGUILAR MARTINEZ, L. G. (junio de 2015). Platica sobre diseño de experimentos en difractometro CIIA. Apodaca, Nuevo León, México.
15. Khodamorad Abbaszadeh, H. S. (2012). Effect of Bainite Morphology on Mechanical Properties of the Mixed Bainite-martensite Microstructure in D6AC Steel. *Science Direct*, 336-342.
16. Luralice C.F. Canale, X. Y. (2008). A historical overview of steel tempering parameters . *Int. J. Microstructure and Materials Properties*, Vol. 3., 474-525.
17. Liu Cheng, B. K. (1990). *Phase Transformations in Iron-Based Interstitial Martensites*. China.
18. M. Gomez, S. M. (2003). Modelling Of Phase Transformations Kinetics By Correction Of Dilatometry Results For A Ferritic Nb-Microalloyed Steel. *ISIJ International*, Vol. 43, 1228-1237.
19. M. L. Fedoseev, A. V. (2013). Selection of Modes for Heat Treatment of the Alloy 21Cr43Ni2Mn2Si2Nb according to High Temperature Xray Diffraction Methods. *PHYSICAL METALLURGY, METALLURGY.*, 30-36.
20. M. van Rooyen, E. M. (1982). DIFFERENTIAL THERMAL ANALYSIS OF IRON-CARBON MARTENSITES. *Scripta METALLURGICA*, Vol. 16, 1255-1260.
21. Meza, M. A. (2003). Effect of the High Temperature Deformation on the Ms Temperature in a Low C Martensitic Stainless Steel. *Journal of Materials Engineering and Performance*, Vol 22.
22. Michael Reich, B. M. (2013). Advanced Dilatometry and Calorimetry For The Validation Of Materials Mechanical and Transformation Models. *2nd World Congress on Integrated Computational Materials Engineering* (págs. 177-182). Germany: TMS (The Minerals, Metals & Materials Society).
23. P. Bala, J. P. (2006). The Kinetics of phase transformations during the tempering of HS18-0-1 high-speed steel. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, 19-25.
24. P. BALA, J. P. (2007). THE INFLUENCE OF THE KINETICS OF PHASE TRANSFORMATIONS DURING TEMPERING OF THE STRUCTURE DEVELOPMENT IN A HIGH CARBON STEEL. *ACHIEVEMENTS IN MATERIALS*.

25. P. BAŁA, J. P. (2007). The influence of the kinetics of phase transformations during tempering on the structure development in a high carbon steel. *Archive of Metallurgy and Materials*, 52, 113-120.
26. P. V. Morra, A. J. (2001, Vol. 64). Decomposition of iron-based martensite, a kinetic analysis by means differential scanning calorimetry and dilatometry. *Journal of thermal analysis and Calorimetry*, 905-914.
27. Pacyna*, J. (2011). Dilatometric investigations of phase transformations at heating and cooling of hardened, unalloyed, high-carbon steels. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, 7-17.
28. Pacyna, J. (2011). Dilatometric investigations of phase transformations at heating and cooling of hardened, unalloyed, high-carbon steel. *JOURNAL OF ACHIEVEMENTS IN MATERIALS AND MANUFACTURING ENGINEERING*, 7-17.
29. PACYNA, J. A. (2013). IRREVERSIBLE TEMPER EMBRITTLEMENT. *ARCHIVES OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING*, 67-72.
30. Rafal, D. (2014). INFLUENCE OF THE RETAINED AUSTENITE VOLUME FRACTION ON THE PHASE TRANSFORMATIONS DURING TEMPERING IN HIGH CARBON ALLOY STEELS. *METAL. CZECH REPUBLIC*.
31. S. Primig, H. L. (2011). Separation of overlapping retained austenite decomposition and cementite precipitation reactions during tempering of martensitic steel by means of thermal analysis. *Thermochimica Acta, ELSEVIER*, 11-117.
32. S. Raju, B. J. (2007). Characterisation of thermal stability and phase transformation energetics in tempered 9Cr–1Mo steel using drop and differential scanning calorimetry. *ELSEVIER*, 29-37.
33. Salvatore Cusenza, P. S. (2009). Amorphous stainless steel coatings prepared by reactive magnetron-sputtering from austenitic stainless steel targets. *Appl Phys A, Materials Science and Processing*, 139-154.
34. SALVATORE CUSENZA, P. S. (2009). AMORPHOUS STAINLESS STEEL COATINGS PREPARED BY REACTIVE MAGNETRON-SPUTTERING FROM AUSTENITIC STAINLESS STEEL TARGETS. *APPLIED PHYSICS A MATERIALS SCIENCE & PROCESSING*, 139-154.
35. Seyyed Hesamodin Talebi, M. J. (15 de Agosto de 2018). *Retained Austenite Decomposition and Carbide Precipitation during Isothermal Tempering of a Medium-Carbon Low-Alloy Bainitic Steel*. Obtenido de NCBI:
<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC6119959/#:~:text=Retaine>

d%20austenite%20which%20remains%20undecomposed,to%20room%20temperature%20%5B13%5D.&text=Dilatometry%20curves%20of%20cooling%20cycle,(b)%20600%20%C2%B0C

36. software, E. V. (2016).

37. Surinach, S. (1992). La calorimetría diferencial de barrido y su aplicación a la Ciencia de Materiales. *Bol. Soc. Esp. CERAM. VIDR.* 31, 11-17.

38. Zabil'skii, V. V. (1987). TEMPER EMBRITTLEMENT OF STRUCTURAL ALLOY STEELS (REVIEW). 1.

Lista de figuras.

Figura 2.1 Etapa I, se divide en dos subetapas para obtener un ajuste adecuado, la y lb . Fue posible determinar las reacciones de entalpia de estas dos reacciones por separado ajustando los picos de la etapa II, descomposición de austenita retenida y etapa III, precipitación de cementita (S. Primig, 2011).....	17
Figura 2.2 Dilatogramas de enfriamiento con una tasa de 0.05°C/s de muestras de acero previamente templadas (H) y endurecidas y luego subenfriadas (H+Sq), calentadas a 700°, ilustran los cambios relativos de acortamiento de muestras ($\Delta L/L_0$) en función de la temperatura (T,°C) y las correspondientes curvas diferenciales $d(\Delta L/L_0)/dT$	21
Figura 2.3 Termograma y curva derivada de las muestras calentadas a una velocidad de 0.05°C/s.	22
Figura 2.4 Referencia de patrones de difracción de hierro gamma en un acero AISI 316.	25
Figura 2.5 Referencia de patrones de difracción para diferentes carburos. Acero AISI 316 en condición de envejecido.....	25
Figura 2.6. XRD (111) pico de austenita retenida.	26
Figura 2.7 Termograma de dilatometría ΔL con la tasa de calentamiento 0,1°C/s y su correspondiente curva diferencial $d(\Delta L)/dT$	30
Figura 2.8 Diagrama de transformación a calentamiento continuo (CHT) para un acero 41MnSi6-6.....	32
Figura 2.9 Dilatograma de calentamiento de las muestras con una tasa de calentamiento de 0.05°C/s y su curva diferencial correspondiente.....	34
Figura 2.10 Diagrama CHT para el acero investigado. Las temperaturas al final del calentamiento de las muestras con una velocidad de calentamiento de 0.05°C/s están marcadas en rojo.....	35
Figura 2.11 Microestructuras de las muestras templadas a una temperatura de 900 C: a) microscopio óptico, ataque con nital, b) TEM.....	35
Figura 2.12 Microestructura (TEM) del acero templado desde los 900°C: a) campo brillante, b) campo oscuro del reflejo (200) Fe γ , c) patrón de difracción del área visible en la figura a, d) solución del patrón de difracción de la figura C. .	36
Figura 2.13 Microestructura del acero templado desde 900°C y posterior revenido a temperatura de 210°C con una tasa de calentamiento de 0.05°C/s: a) imagen de un microscopio óptico, b) imagen de SEM. Reactivo nital.....	37
Figura 2.14 Microestructura del acero templado a partir de los 900°C y revenido a 210°C con una tasa de calentamiento de 0.05°C/s: a) campo brillante, b) campo oscuro, c) patrón de difracción para el área visible en la figura a) y d) solución del patrón de difracción de la figura c).....	37
Figura 2.15 Microestructura del acero templado a 900°C y posteriormente revenido a 370°C con una tasa de calentamiento de 0.05°C/s: a) imagen de un microscopio óptico (reactivo nital), b) imagen SEM (muestra grabados con nital) y c), d) imágenes TEM.....	38

Figura 2.16 Microestructura del acero templado desde 900°C y revenido a 520°C con una tasa de calentamiento de 0.05°C/s: a) microscopio óptico, reactivo nital b) SEM, reactivo nital y TEM en c) y d).....	39
Figura 2.17 Diagrama de la cinética de transformación de fase durante el revenido para un acero 70MnCrMoV9-2-4-2.	46
Figura 2.18 Influencia de la temperatura de revenido en los cambios del factor de intensidad de tensión K _{IC} del acero 70MnCrMoV9-2-4-2.....	47
Figura 2.19 Influencia de la temperatura de revenido en la resistencia al impacto KCU2 del acero 70MnCrMoV9-2-4-2.	48
Figura 2.20 Influencia de la temperatura de revenido en el factor de intensidad de tensión (K _{IC}) y en la fracción de volumen de austenita retenida (% vol.) para el acero 70MnCrMoV9-2-4-2 templado desde los 820°C en estado: a) sin tratamiento en frío; b) después del tratamiento con frío a -196°C.	49
Figura 2.21 Influencia de la temperatura de revenido en la resistencia al impacto (KCU2) y fracción de volumen de austenita retenida (% vol.) para el acero 70MnCrMoV9-2-4-2 templado desde los 820°C en estado: a) sin tratamiento en frío; b) después del tratamiento con frío a -196 ° C	50
Figura 2.22 Micrografías ópticas de microestructura mixta: (a) bainita inferior (BL) + martensita (M), (b) bainita superior (BU) + martensita (M).....	53
Figura 2.23 Micrografías SEM de microestructura mixta: (a) bainita inferior (BL) + martensita (M), (b) bainita superior (BU) + martensita (M).....	54
Figura 2.24. Microestructura primaria de bainita con austenita retenida antes del revenido.	57
Figura 2.25. Imágenes SEM de (a) bloques de austenita retenida parcialmente descompuesta después de 16 horas de revenido a 350°C; (b) martensita fresca formada durante el enfriamiento después de 16 h de revenido a 550°C y (c) bloques de microestructura retenidos y de austenita retenida completamente descompuestos después de 16 horas de revenido a 600°C.....	58
Figura 2.26. Imágenes SEM de especímenes bainíticos después de templar durante 16 horas a) 350°C; b) 550°C y c) 600°C.....	59
Figura 2.27 Fragilización por revenido para aceros de medio carbono.....	61
Figura 2.28. Diseño de experimentos del presente proyecto.	67
Figura 3.1 Esquema de los tratamientos térmicos experimentales que se realizaron a nivel industrial.	70
Figura 3.2 Muestra el acomodo en tarimas previo a tratamiento térmico y temple, también se muestran los bloques para instrumentación.	70
Figura 3.3 Esquema con representación del sentido / flujo de deformación en el dado de forja y el segmento de material que se extrajo para las pruebas de laboratorio.	71
Figura 3.4 Sección transversal del material seleccionado para pruebas en laboratorio de la universidad.	72
Figura 3.5 Zonas de análisis de microestructura y tamaño de grano.....	73

Figura 3.6 Plantillas de comparación visualizadas a través del ocular del microscopio óptico de la compañía forjadora.....	73
Figura 3.7 Acomodo en horno mufla de muestras para caracterización de microestructura, dureza y tenacidad a la fractura.	75
Figura 3.8 Ciclo de tratamiento térmico diseñado para las muestras tratadas en mufla.	76
Figura 3.9 a) cortadora Discotom-2 marca Struers, b) montadora de baquelita semiautomática LaboPress-1 marca Struers, c) Pulidora LaboPol-21 marca Struers y d) microscopio óptico Nikon y analizador de imágenes utilizados para la captura de micrografías.	77
Figura 3.10 Tipo de probetas para ensayo de impacto Charpy.	78
Figura 3.11 Esquema para la determinación del porcentaje cortante de fractura.	79
Figura 3.12 Calorímetro diferencial de barrido.	80
Figura 3.13 Preparación y conservación de muestras para calorimetría.	81
Figura 3.14 Electropulido en electrolito de una solución de alcohol y ácido perclórico al 60%.	82
Figura 3.15 Montaje de crisoles de alúmina sobre plataforma de platino, dentro del crisol frontal se encuentra la muestra a analizar.	83
Figura 3.16 a) Dilatómetro compuesto de b) inductor de cobre donde la muestra se encuentra al interior, la cual está en contacto con los palpadores de cuarzo que conectan c) al transformador diferencial de línea variable (LVDT).	84
Figura 3.17 a) Muestra preparada en acabado espejo, b) difractor de rayos X, c) cabina de difracción con detector de área “PIXcel3D” a la derecha.	85
Figura 3.18 Simulador de tratamientos térmicos mediante inducción magnética.	87
Figura 4.1 Macroataque de la sección transversal del bloque de forja en condición de forja.....	88
Figura 4.2 Sección transversal del material para pruebas en laboratorio de la universidad.....	89
Figura 4.3 Micrografías para evaluación de tamaño de grano austenítico de las muestras obtenidas en la zona cercana a a) la superficie (25mm) y b) medio radio (75 mm) de la superficie aproximadamente.	89
Figura 4.4 Micrografías a 25 mm de la superficie del bloque de forja.	90
Figura 4.5 Micrografías a 75 mm de la superficie del bloque de forja.	90
Figura 4.6 Diagrama CCT con el cálculo aproximado de dureza Rockwell C para la química del acero AISI L6 de la compañía forjadora.....	92
Figura 4.7 Diagrama TTT para la química del acero AISI L6 de la compañía forjadora.....	92
Figura 4.8 Presenta el diagrama CCT con las curvas de enfriamiento reales obtenidas en las pruebas industriales.....	93
Figura 4.9 Micrografías de la condición de temple y diferentes temperaturas de revenido tratadas en horno mufla.	95

Figura 4.10 Micrografías de SEM. Comparativa de microestructura en condiciones de temple (A y B), revenido a temperaturas de 200°C (C y D) y 500°C (E y F).	96
Figura 4.11 Comparativa entre las durezas calculadas por la ecuación de Liu contra los resultados experimentales en los TT de revenido en mufla.	98
Figura 4.12 Influencia de temple y un primer revenido sobre la energía absorbida de impacto y la dureza para un acero AISI L6.	98
Figura 4.13 Tipo de fracturas resultantes después del ensayo de impacto Charpy para las condiciones de temple y revenido tratadas en mufla.	99
Figura 4.14 Primer revenido en DSC a velocidad de 0.1°C/s.	101
Figura 4.15 Segundo revenido en DSC a velocidad de 0.1°C/s.....	101
Figura 4.16 Primer revenido en DSC a velocidad de 0.25 °C/s.	102
Figura 4.17 Segundo revenido en DSC a velocidad de 0.25 °C/s.....	102
Figura 4.18 Primer revenido en DSC a velocidad de 0.35 °C/s.	103
Figura 4.19 Segundo revenido en DSC a velocidad de 0.35 °C/s.....	103
Figura 4.20 Primer revenido en DSC a velocidad de 0.55 °C/s.	104
Figura 4.21 Segundo revenido en DSC a velocidad de 0.55 °C/s.....	104
Figura 4.22 Primer revenido en DSC a velocidad de 1°C/s.	105
Figura 4.23 Segundo revenido en DSC a velocidad de 1°C/s.....	105
Figura 4.24 Curva real y derivada de los resultados de dilatometría del primer revenido a velocidad de 5°C/s.	107
Figura 4.25 Curva real y derivada de los resultados de dilatometría del segundo revenido a velocidad de 5°C/s.	107
Figura 4.26 Curva real y derivada de los resultados de dilatometría del primer revenido a velocidad de 50°C/s.	108
Figura 4.27 Curva real y derivada de los resultados de dilatometría del segundo revenido a velocidad de 50°C/s.	108
Figura 4.28 Curva real y derivada de los resultados de dilatometría del primer revenido a velocidad de 150°C/s.	109
Figura 4.29 Curva real y derivada de los resultados de dilatometría del segundo revenido a velocidad de 150°C/s.	109
Figura 4.30 Fases detectadas mediante difracción de rayos - X a temperatura ambiente y altas temperaturas.....	112
Figura 4.31 Diagrama CHT con la cinética de transformación de fases durante calentamiento a diferentes velocidades para un acero AISI L6 endurecido grado herramienta.....	114
Figura 4.32 Microestructura de las condiciones de temple y revenido para las muestras tratadas en el simulador de inducción magnética.	116
Figura 4.33 Efecto de la velocidad de calentamiento en revenido sobre las propiedades mecánicas como dureza e impacto.....	117
Figura 4.34 Tipo de fractura y el porcentaje de área cortante para el AISI L6 grado herramienta tratado en el simulador de inducción magnética.....	118

Lista de tablas.

Tabla 2.1 Principales resultados encontrados de la investigación de S. Priming.	17
Tabla 2.2 Energías de activación para el proceso de revenido en aceros martensíticos, Fe-C, derivados de experimentos de recocido no isotérmicos (kJ/mol).	19
Tabla 2.3 Información encontrada de carburos aleados para aceros grado herramienta (HANDBOOK).	24
Tabla 2.4. Estructura cristalina, morfología y tamaño de los carburos identificados en la bainita templada de baja aleación de carbono medio.	27
Tabla 2.5 Velocidades de calentamiento y temperaturas críticas correspondientes, determinadas mediante el uso de dilatometría en el acero 41MnSi6-5.	31
El acero L6 es de tipo L para aceros grado herramientas de uso especial, “L” por “Low alloy” en inglés y es uno de los muchos aceros Cr-Ni de baja aleación. La Tabla 2.6 muestra algunas de las designaciones en diferentes países para el acero L6 grado herramienta.	42
Tabla 2.6 Algunas de las diferentes designaciones por norma para el acero L6 grado herramienta (https://www.bohler-edelstahl.com/de/ , 2015).	43
Tabla 3.1 Composición química (peso %) para el acero AISI L6 grado herramienta.	69
Tabla 3.2 Diseño de experimentos para prueba de calorimetría.	82
Tabla 3.3 Diseño de experimentos para prueba de dilatometría.	84
Tabla 3.4 Parámetros utilizados para difracción de rayos X a altas temperaturas.	86
Tabla 4.1 Efecto de doble revenido sobre dureza y pruebas de impacto.	91
Tabla 4.2 Valores configurados en los parámetros del programa JMatPro para el cálculo de diagramas CCT y TTT.	91
Tabla 4.3 Temperatura inicial (Ts), temperatura en el pico más alto (TM) y temperatura final (Tf), lo anterior para las entalpías y reacciones de energía de los picos detectados durante los tratamientos térmicos simulados en DSC.	100
Tabla 4.4 Cartas de datos identificada con los picos indexados.	110
Tabla 4.5 Fases detectadas por el difractómetro de rayos-X a alta temperatura en las condiciones de temple y revenido para un acero AISI L6 grado herramienta (software, 2016) (M. Gomez, 2003) (M. L. Fedoseev, 2013) (S. Raju, 2007) (SALVATORE CUSENZA, 2009).	111

"Calorimetry for the study of phase transformations during tempering of AISI L6 low alloy tool steel"

Douglas I. Quiñones-Salinas*, Rafael D. Mercado-Solís, Luis A. Leduc-Lezama,
Universidad Autonoma de Nuevo León, México

Florentino Fernandez-Guzman, Rene Cerda-Rojas.
Frisa Forjados S.A. de C.V., Nuevo León, México

Abstract

The present work shows the phase transformation and the influence of heating rate during tempering for as quenched AISI L6 tool steel. The tempering was made at the whole tempering temperature range (100°C to 700°C). The investigations of phase transformations during tempering of the steel were made by the means of calorimetry curves recorded during heating from as quenched state. Heating to 700°C was made at different rates (0.1, 0.25, 0.35, 0.55 and 1 C/sec). Activation energies have been obtained by performing Kissinger analysis and were used to reduce the rate for each stage of decomposition. Results show that the temperatures of starting and ending of individual phase transformations increase as the heating rate increases. It is possible to reduce probability of the occurrence of some phase transformations (cementite transformation) in favor of other (retained austenite). The different tempering temperature has effect on mechanical properties of the steels like toughness and hardness.

Introduction

This project studies phase transformations in AISI L6 low alloy tool steel under tempering temperature range [1-2]. This experiment has been studied mainly by means of differential scanning calorimetry. This technique is very powerful and allows the identification of kinetics occurring during tempering. Activation energies have been obtained by performing a Kissinger and JMAK analysis and were used to deduce the rate for each stage of decomposition.

P. Bala, design CHT diagram, illustrating the kinetics of phase transformations during continuous heating (tempering) from as-quenched state of investigated steel, was elaborated using dilatometer. Heating of the investigated steel from the as-quenched state resulted in the occurrence of 3 primary transformations: precipitation of ϵ carbide, M_3C precipitation and transformation of retained austenite. The differences in

hardness and microstructure of samples of the investigated steel in relationship to the heat treatment were evaluated [2].

Some authors report during tempering, stages of martensitic steels, the simultaneous transformation of retained austenite and the precipitation of cementite produce strong signals as well in the differential scanning calorimeter as in the dilatometer [2-3].

Researchers as J. Pacyna describes the kinetics of phase transformations during continuous heating from hardened state and subsequent cooling by dilatometry investigations [4-5]. Also illustrating phase transformations occurring during heating from hardened state at specific rate.

P. Bala design a CHT diagram, illustrating the kinetics of phase transformations during continuous heating (tempering) from as-quenched state of a steel. Heating of the investigated steel from the as-quenched state resulted in the occurrence of 3 primary transformations: precipitation of ϵ carbide, M_3C precipitation and transformation of retained austenite. The differences in hardness and microstructure of samples of the investigated steel in relationship to the heat treatment were evaluated [6].

P. V. Morra, studied the decomposition processes of carburized cast alloys by means of differential scanning calorimetry and dilatometry. The combination of these two experimental techniques was very useful and allows the identification of the stages occurring during tempering. Activation energies were obtained by performing a Kissinger-like analysis and were used to infer the rate-determining step for each stage of decomposition [7].

Precipitation processes during the tempering can be summary in the following three stages:

"Stage I": The formation of transition carbides and lowering of the carbon content of the martensite. Consist of the segregation

of carbon atoms to lattice defects and the formation of clusters of carbon atoms in the iron matrix (100 to 200 °C).

“Stage II”: The transformation of retained austenite into ferrite and clustered carbon atoms transform into the more stable cementite and carbides (200 to 450 °C).

“Stage III”: Dissolution of cementite particles and the formation of more stable alloy carbides occurs only if strong carbide formers as chromium, molybdenum, tungsten, vanadium (500–650°C) [1-6].

The main aim of the present work is to build a continuous heating transformation (CHT) diagram of AISI L6 tool steel. The CHT diagram is presented in other work made by the same authors.

Methodology

The investigations were performed on L6 tool steel whose chemical composition is presented in Table 1. Before experiments, was necessary to apply a heat treatment of quench to obtain the martensitic structure. Therefore, for the tool steel was proposed the normalizing and quench heat treatments. The normalizing temperature for the quench heat treatment was determinate by JMatPro, using the chemical composition from table 1 and 8 as grain size [8].

C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	V	Ni
0.5	0.2	0.8	0.03	0.02	0.9	0.5	0.1	1.6

The tempering heat treatments for calorimetry and furnace samples were performed twice with the purpose of studying the kinetic precipitation for double tempering.

Calorimetry

Thermal analysis investigations were performed employing a differential scanning calorimeter Netzsch DSC 404 F3 model. The samples were discs with a 6 mm diameter and 25 mg of mass, electrolytically polished into 60% perchloric acid in alcoholic solution. The conditions for electropolished were 10 seconds under 10 Volts of voltage. Argon was used to provide a protective atmosphere. The tests were done from room temperature to 700°C at five heating rates (0.1, 0.25, 0.35, 0.55 and 1 °C/sec.) in a closed alumina pan. Double tempering was performed for each heating rate. Proteus software was used to analyze the temperature transformations during the heating. Kissinger-like analysis was performed to determine the phase kinetics during tempering. Choosing the maximum peak of the measured curve as the point where phase transformation happens.

Microstructure

The experimental samples were cubes of size 2.5 cm³ normalized in a laboratory furnace for 1 hour at 900 °C and oil quenched. Then samples were tempered for 1 hour at 100, 200, 300, 400, 500, 600 and 700 °C. Then double tempered for each temperature. After heat treatment the samples were prepared for metallography on the final dimension of 1 cm³. Saturated picral etchant was used for microstructure analysis. The photos of the microstructure of quenched and tempered samples were analyzed in a scanning electron microscopy Jeol model JSM 6510 LV.

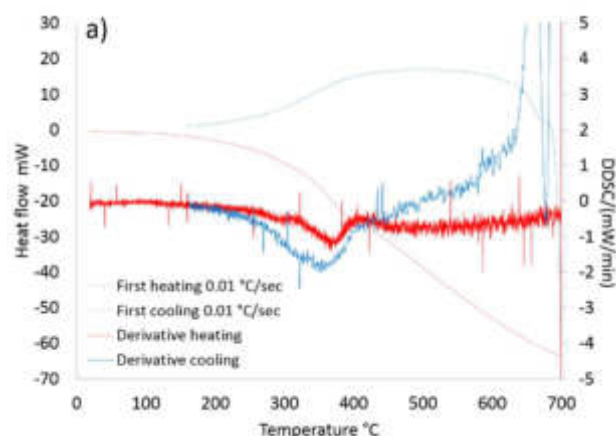
Micro hardness and Charpy impact

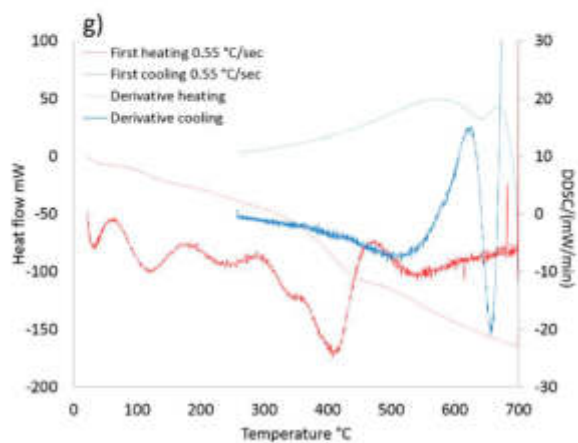
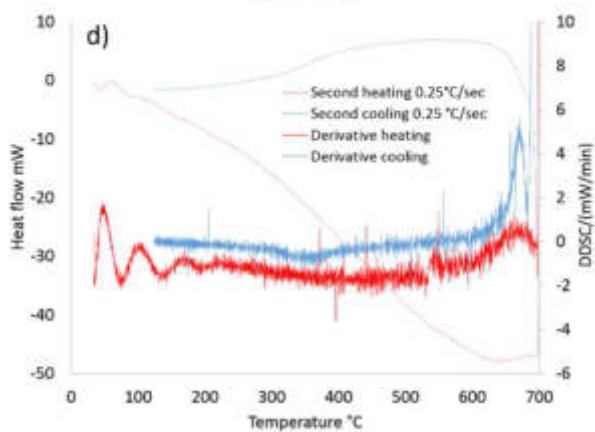
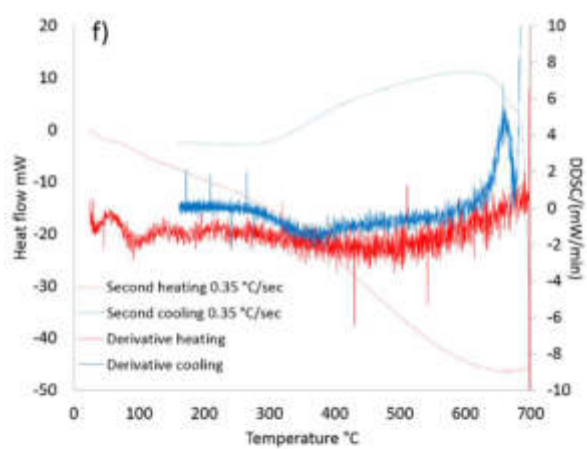
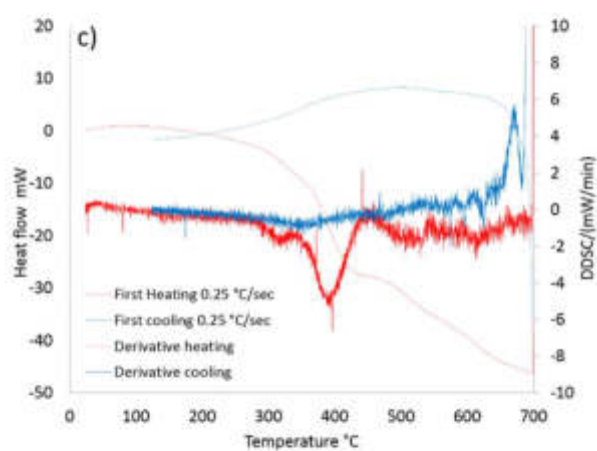
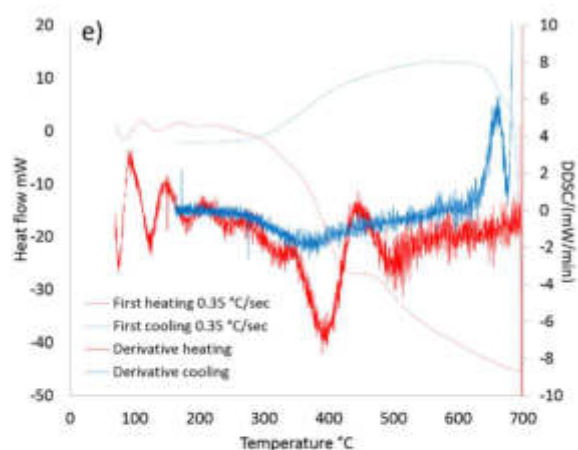
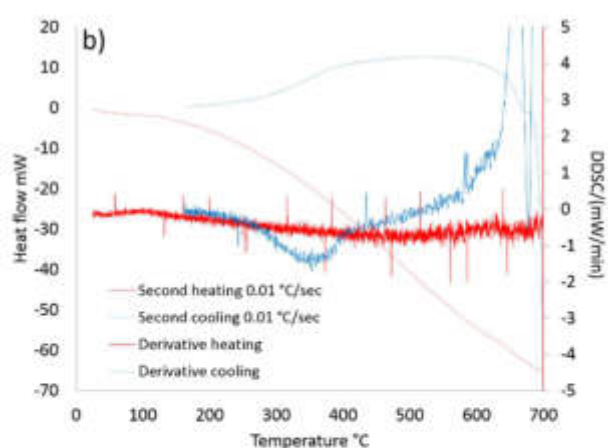
Every quenched and tempered sample was measured by micro hardness Vickers. The hardness tests were carried out under a load of 5 Newton and 15 seconds of indentation holding. Ten indentations were then used to calculate the Vickers average value for each tempering temperature. Finally, Vickers units were converted to Rockwell C. For impact test bars of 2.5x2.5x10 cm were heat treated by quenched and tempered. The impact tests were performed according to ASTM A370.

Results

Calorimetry

Fig 1 shows the thermograms of first and second tempering of the tool steel at different rates. Red curve represents the heating while the blue one represents the cooling. All the graphics are plotted with experimental heating and cooling curve versus the derivative. Derivate curves define better the reactions during the experiment. Table 2 shows temperatures and energy reaction of peaks detected during heating of first tempering experimental curves.





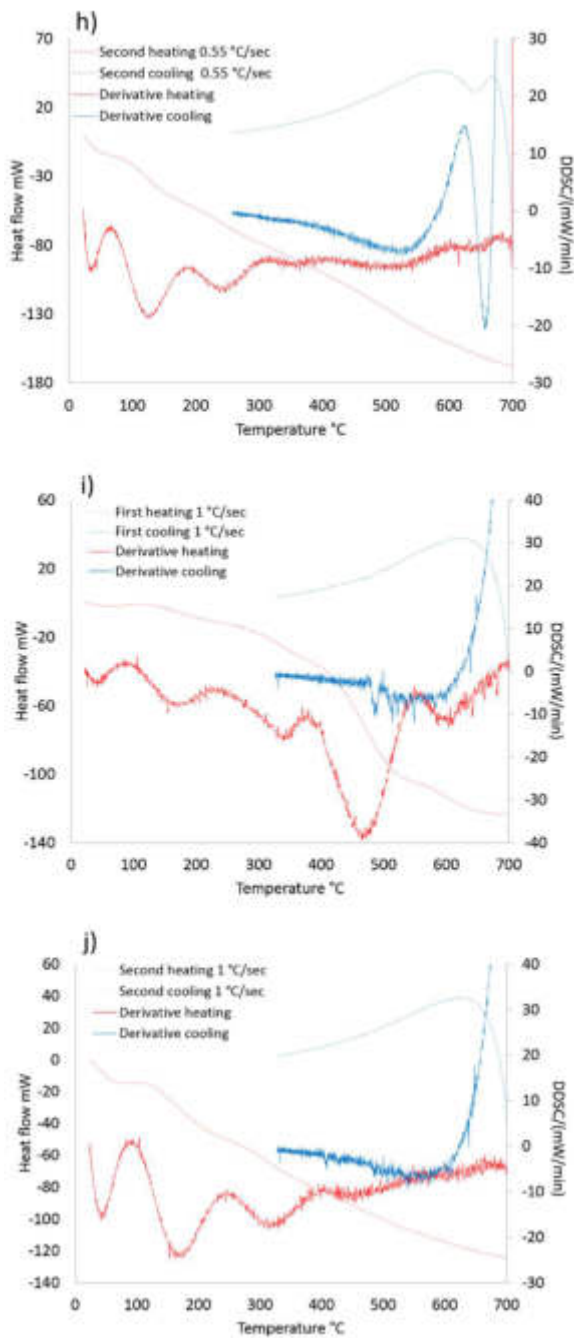


Fig. 1. Measurement of energy reactions during heating of AISI L6 tool steel at a)-b) 0.01, c)-d) 0.25, e)-f) 0.35, g)-h) 0.55 and i)-j) 1 °C/sec for first and second tempering respectively.

Table 2. Temperatures of the initial (Ti), maximum (Tm) and final (Tf) peak during the heating of the tempering and enthalpy for the detected peaks.				
°C/sec	Ti (°C)	Tm (°C)	Tf (°C)	J/g
0.001	344	416	441	-37.66

0.25	367	440	462	-37.44
0.35	366	426	464	-35.79
0.55	387	443	503	-42.4
1	462	539	565	-29.48

Microstructure

The microstructures of tested steel after quenching from 900°C and tempered are shown on Fig. 2 a). After quenching from 900°C microstructure consists of martensite. Apparently after all tempering heat treatments at 1 hr. the microstructure does not present change. Fig. 2 b) shows the micrograph of tempered sample at 500 °C. Fig. 3 and 4 show the quenched and tempered (500 °C) at low (x8000) and high (x50000) magnifications. Spherical particles were observed between martensite laths for both conditions.

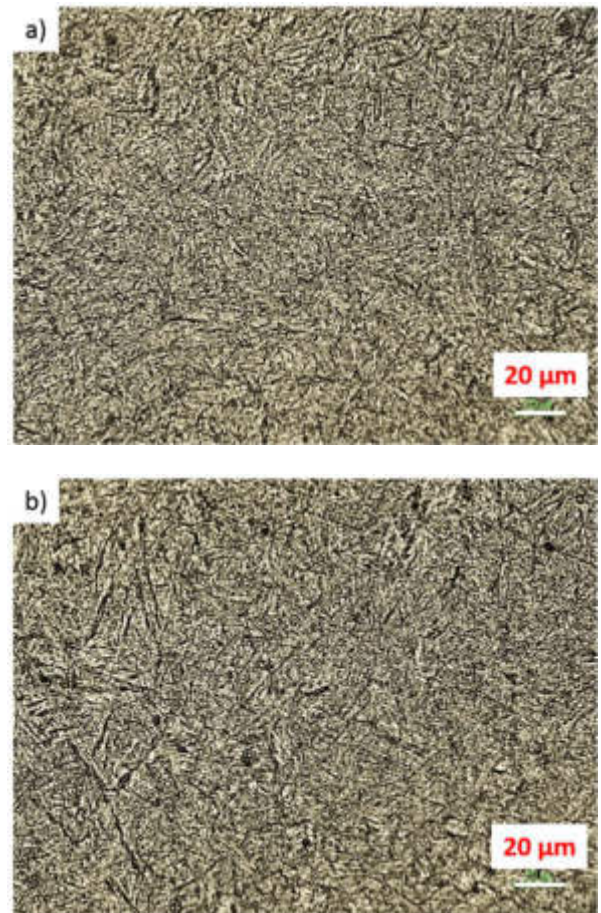


Fig. 2. Microstructure from a) quenched and b) tempered condition analyzed by optical microscopy.

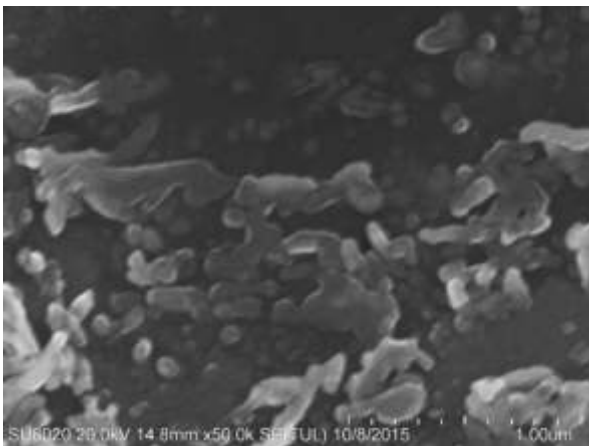
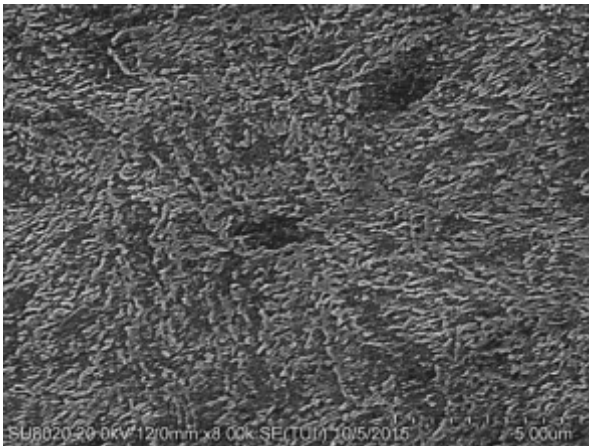


Figure 3. Microstructure from oil quenched condition analyzed by SEM at low and high magnifications.

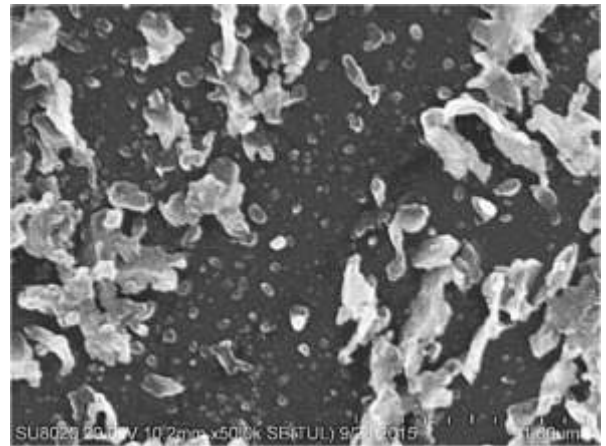
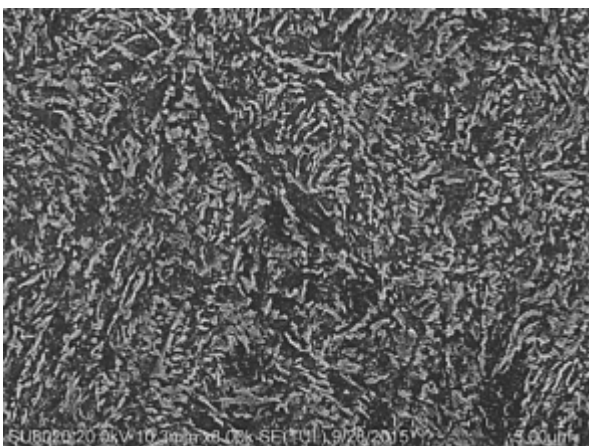


Figure 4. Microstructure from tempered at 500 °C analyzed by SEM.

Hardness and Impact Charpy

As shown in Fig. 5 the hardness of oil quenched sample is 62 HRC. Hardness has a dependence on tempering heat treatment due to the decreasing profile of 61 (100°C) to 31 (700°C) HRC. The grey curve in Fig. 5 presents results of Charpy impact test, where energy increase with tempering temperature, showing a profile from 4 (100 °C) to 52 (700°C) Joules. Only 200 °C Charpy impact sample results with 45 joules after 4 (100°C) joules and before 10 (300°C) joules outgoing from the trend line curve.

Impact Charpy fracture photographs are presented in fig. 6. Samples a) only quenched, d) 300°C and e) 400°C photos show fragile fracture, while the rest are ductile morphology.

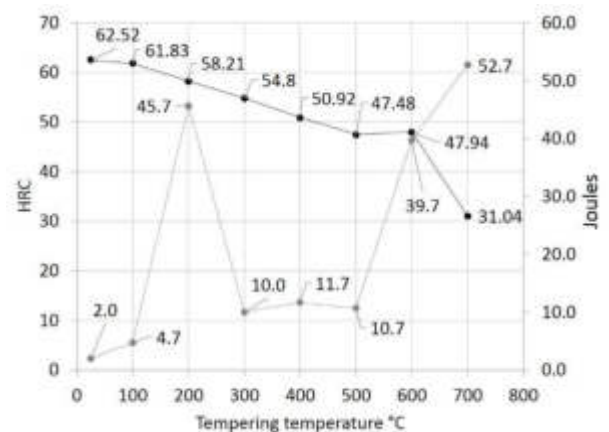


Fig. 5 Influence of the tempering temperature on impact energy and hardness of AISI L6 tool steel for samples oil quenched (900°C) and tempered once (100 °C – 700°C).

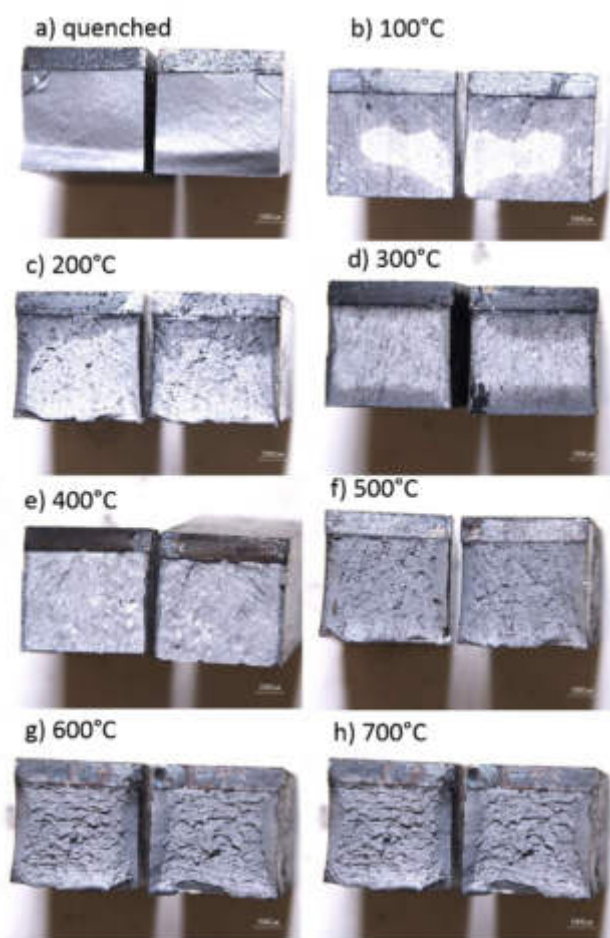


Fig 6. Photographs of the AISI L6 tool steel sample fractures: a) oil quenched from 900 °C and then tempered at: b) 100, c) 200, d) 300, e) 400, f) 500, g) 600, h) 700 °C.

Discussion

The results obtained of calorimetry, microstructure analysis and mechanical properties of AISI L6 tool steel are now discussed.

Calorimetry

Calorimetry thermograms show exothermic reactions at 340°C to 460°C. These reactions correspond to precipitation process at tempering temperatures. The first tempering in the curves shows two exothermic reactions. During heating one first reaction happens around 280°C to 350°C and the second one around the temperature of 380°C to 460°C. First reaction can correspond with the “stage II”, the nucleation of stable cementite from the carbides and the clustered carbon atoms. The calorimetry experiment with 0.01 °C/sec as heating-cooling rate just present one peak around 370 °C. However, the other rates experiments show two remarkable peaks in derivative curves. This could be the overlapping of nucleation of

cementite and the transformation of retained austenite [10]. The second peak is due to formation of alloy carbides from the dissolution of cementite particles.

First, tempering show peaks for every heating rate. Apparently kinetic precipitation only happens on the first tempering heating and there are no measurable calorimetry energy changes for a second heating. For figure 1, only the first tempering with a rate of 0.001 °C/sec didn't present double peak. It is possible that phase precipitation overlaps into the same reacted peak. Derivative curves show that heating rates of 0.55 and 1 °C/sec present an increase of intensity reaction and divide the two apparently overlapped phase transformations. But the energy of the transformation during heating only could be calculated for one peak over the experimental curve. This energy resulted in -42 and -29 J/g for the rates of 0.55 and 1 °C/sec respectively. The slower rates: 0.001, 0.25 and 0.35 °C/sec, show a very similar energy reaction around -37 J/g.

A possible martensite start peak was detected during the cooling of the derivative curves. These derivative curve cooling peaks were observed for the 0.001, 0.25 and 0.35 °C/sec cooling rates. J. Pacyna is another researcher that presents cooling after tempering peaks for one unalloyed high carbon steel, related with martensite transformation [4].

At 0.55 and 1 °C/sec rates, several peaks were observed before 300°C. The above cannot be related to phase precipitation but it does with thermal instability of the calorimeter system and the experimental sample. At higher rates, peaks shift to higher temperatures with high intensity.

Microstructure

Laths of martensite and spherical small particles of possible carbides appear for all the quenched and double tempered samples. The microstructure did not present changes for quenched and tempered samples. For this work it wasn't possible to measure the size and the distribution of the spherical particles, but probably these dimensions can differ with the tempered temperature.

Hardness and Charpy impact tests

The AISI L6 tool steel softens in a slow way and keeps hardness of around 48 HRC after tempering at 600 °C. Also, this good hardness corresponds to a high toughness, keeping good mechanical properties. High hardness level at high tempering temperatures (600°C) can be related to the precipitation hardening transformation. It should be noted that 400 and 500 °C tempering temperatures do not change the hardness level. Quenched sample, 100, 300 and 400 °C tempered samples as well show fragile fracture. The 200 °C tempered sample increase energy impact at 10 times of 100 °C energy. This can be due to transition temperature at this tempering temperature range. However, for 300 °C tempered sample impact decrease to 10 Joules and keep an expected energy increase behavior until 500 °C. The 600 °C tempered sample reaches 39 Joules and 52 Joules at 700 °C, showing other transition temperature.

It is possible that at 200°C stress relief increases energy impact that higher due to carbon atoms release from martensite matrix. Also being possible that this energy decreases due to the cementite precipitation between 300 °C to 450 °C. Thus, the dissolution of cementite particles and the formation of more stable alloy carbides precipitate, increasing energy impact from 500 °C tempering temperature.

Conclusions

The kinetics of phase transformation for tempered steel were investigated at different heating rates by calorimetry, hardness, and energy impact and microstructure analysis. Then the following results were obtained:

- Calorimetry is a powerful technique for phase transformation analysis at tempering temperatures at the range of 300°C to 650°C.
- For calorimetry technique the increase in heating rate shifts highly the possible transformation of retained austenite and cementite precipitation.
- It is possible to measure kinetics transformation during first tempering of AISI L6 tool steel. However, second tempering didn't present any calorimetry measurement during heating.
- Slow rates present peaks at the cooling after tempering, which can be related to martensite transformations.
- There are no morphological changes for microstructures of quenched and tempered samples. Quantitative chemical composition is a good option to be sure if the spherical particles are carbides and what type of alloyed carbides could be.
- Good mechanical properties were observed during increasing of the tempering temperature.
- The type of impact Charpy fracture can be related with the transition temperature and the phase precipitation as well.
- It is possible to have a relation of stress relief with the increasing energy impact.
- It is possible to adapt this work to an industrial application. The required information is the heating rate of the industrial furnace or system and the work piece dimensions.

References

- [1] ASM, Low alloy special purpose tool steel (L Series), "L6 Technical Data Sheet", International Heat Treaters Guide, p. 576 - 579.
- [2] Charlie R. Brooks *et al.*, ASM International, 1996, "Principles of the heat treatment of plain carbon and low alloy steels"
- [3] ASM, Metals Handbook Vol. 04, Heat Treating.
- [4] J. Pacyna, Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, "Dilatometric investigations of phase transformations at heating and cooling of hardened, unalloyed, high-carbon steels", Vol. 46, May 2011.
- [5] P. Bala, J. Pacyna, Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, "The kinetics of phase transformations during tempering of low alloy medium carbon steel", Vol. 28, May 2007.
- [6] P. Bala, J. Pacyna, J. Krawczyk, Achievements in Materials Science and Engineering, "The kinetics of phase transformations during tempering of low alloy medium carbon steel", Vol. 28, Feb 2007, pages 98-104.
- [7] P. V. Morra, Journal of thermal analysis and Calorimetry, "DECOMPOSITION OF IRON-BASED MARTENSITE, A kinetic analysis by means differential scanning calorimetry and dilatometry", Vol. 64, 2001, pages 905-914.
- [8] JMatPro software.
- [9] M. Goji, Journal of thermal analysis and Calorimetry, "Thermal analysis of low alloy Cr-Mo steel", Vol. 75, 2004, pages 947-956.
- [10] Rafal Dziurka, METAL, "Effect of heating rate on phase transformations during tempering of Cr-Mn-Mo alloy steels", 2013
- [11] S. Primig, Sep. 2011, Thermochemica Acta, El Sevier, "Separation of overlapping retained austenite decomposition and cementite precipitation reactions during tempering of martensitic steel by means of thermal analysis", pages 111-117.
- [12] R. D. Browski, R. Dziurka, Archives of Metallurgy and Materials, "Tempering Temperature Effects on Hardness and Impact Toughness of 56NiCrMo7 Steel", Volume 56, 2011.

"Study of phase transformations during tempering of AISI L6 tool steel by means of dilatometry and high temperature X-ray diffraction."

Douglas I. Quiñones-Salinas*, Rafael D. Mercado-Solís, Luis A. Leduc-Lezama,
Universidad Autónoma de Nuevo León, México

Florentino Fernandez-Guzman, Rene Cerda-Rojas.
Frisa Forjados S.A. de C.V., Nuevo León, México

Abstract

The phase transformation and the influence of heating rate during tempering (100°C to 700°C range) for as quenched AISI L6 tool steel are presented in this work. Phase transformations during tempering of the steel were analyzed by means of dilatometry curves recorded during heating from as quenched state. Heating to 700°C was made at different rates (5, 50 and 150°C/s). High temperature X-ray diffraction (XRD) was used to identify the existing phases in the material and to confirm the presence of carbide precipitate and retained austenite. It is possible that changing the rate reduces probability of the occurrence of some phase transformations (transition carbides) in favor of other (cementite carbides). The results of X-ray diffraction showed that it is possible observe a precipitation of carbide and cementite into retained austenite.

Introduction

This project studies phase transformations in AISI L6 low alloy tool steel under tempering temperature range [1-2]. This experiment has been studied mainly by means of dilatometry and high temperature X-ray diffraction. These techniques are very powerful and allow the identification of kinetics occurring during tempering.

Some authors report that during tempering stages of martensitic steels, the simultaneous transformation of retained austenite and the precipitation of cementite produce strong signals in the dilatometer [2-3].

Researchers, as J. Pacyna *et al*, describe the kinetics of phase transformations during continuous heating from hardened state and subsequent cooling by dilatometry investigations [4]. Also illustrating phase transformations occurring during heating from hardened state at specific rate.

P. Bala *et al*, design CHT diagram, illustrating the kinetics of phase transformations during continuous heating (tempering)

from as-quenched state of investigated steel, elaborated using dilatometer. Heating of the investigated steel from the as-quenched state resulted in the occurrence of 3 primary transformations: precipitation of ϵ carbide, M_3C precipitation and transformation of retained austenite. The differences in hardness and microstructure of samples of the investigated steel in relationship to the heat rate were evaluated [5].

P. V. Morra *et al*, studied the decomposition processes of carburized cast alloys by means of differential scanning calorimetry and dilatometry. The combination of these two experimental techniques was very useful and allows the identification of the stages occurring during tempering. Activation energies were obtained by performing a Kissinger-like analysis and were used to infer the rate-determining step for each stage of decomposition [6].

For all these above, for this project precipitation processes during tempering can be summarized in the following three stages:

"Stage I": The formation of transition carbides and lowering of the carbon content of the martensite. Consist of the segregation of carbon atoms to lattice defects and the formation of clusters of carbon atoms in the iron matrix (**100 to 200 °C**).

"Stage II": The transformation of retained austenite into ferrite and clustered carbon atoms transform into the more stable cementite and carbides (**200 to 450 °C**).

"Stage III": Dissolution of cementite particles and the formation of more stable alloy carbides occurs only if strong carbide formers such as chromium, molybdenum, tungsten, vanadium are present (**500–650°C**) [1-8].

X-ray is the other technique used by several authors to study kinetics during tempering. Cusenza *et al*, observe the carbide formation upon isothermal heat treatments by means X-ray diffraction. Cr and Mo rich carbides (M_3C , $Mr_{23}C_6$ and Mr_7C_3) are analyzed as transformed phases from cementite [9]. M. Wiessner *et al* employed the diffraction method to identify

austenitic and the ferritic/bainitic/martensitic phases, or the tetragonal lattice distortion and the interstitial carbon content in martensite. Also presented is an important study of the transformation of austenite through tempering heat treatment [10].

Mechanical properties have been studied at different heating rates and temperatures of tempered steels. Researchers report the influence of temperature on hardness of steel, up to which sample was heated after quenching. They observed the highest increase of hardness takes place in a temperature range. At a certain temperature range, precipitation slows down and matrix recovery occurs causing hardness decrease [11-12].

Methodology

The investigations were performed on one N-Cr-Mo-V tool steel whose chemical composition is presented in Table 1. Before the experiments it was necessary to apply a heat treatment with quench to obtain the martensitic structure. Therefore, for the tool steel was proposed the normalizing and quench heat treatments. The normalizing temperature for the quench heat treatment was determinate using the equation for Ac3 transformation temperature [13].

Table 1: Chemical composition (wt. %) of AISI L6 tool steel.

C	Si	Mn	P	Si	Cr	Mo	V	Ni
0.5	0.2	0.8	0.03	0.02	0.9	0.5	0.1	1.6

Dilatometry

R.I.T.A. horizontal dilatometer was employed for the dimensional change experiments. Cylindrical samples of 3 mm diameter and 10 mm length were machined. The sample was mounted between a quartz scanner connected to a linear variable differential transformer (LVDT). It was kept in a vacuum at all testing times to minimize oxidation and decarburization of the surface. The temperature of the sample was measured with K thermocouples welded at the surface. Dimensional changes were recorded by means of a LVDT. Tempering tests were performed on hardened samples at 100°C to 700°C using different heating rates (5, 50 and 150 °C/sec). Helium flow was used as quenching media.

High temperature X-ray diffraction

The equipment for high temperature X-ray experiments was a PANatycal Empyrean model, using the PIXcel^{3D} as area detector and EVA V2.0 software for peaks acquisition. The samples for high temperature X-ray diffraction were 10 x 20 x 3 mm³ polished. The experiments were heating from room temperature to 700°C before reaching the overall austenite phase content. The heating rate used was 10 °C/min in a vacuum atmosphere. Diffraction scanning was analyzed around the tempering temperatures every 100 °C. Phase transformations were analyzed after cooling. Double tempering was made to study the precipitation during tempering.

Microstructure

The experimental samples cubes of size 2.5 cm³ were austenized in a laboratory furnace for 1 hour at 900 °C and oil quenched. Then samples were tempered for 1 hour at 100, 200, 300, 400, 500, 600 and 700 °C. Then double tempered for each temperature. After heat treatment the samples were prepared for metallography on the final dimension of 1 cm³. Saturated picral etchant was used for microstructure analysis. The photos of the microstructure of quenched and tempered samples were analyzed in a scanning electron microscopy Jeol model JSM 6510 LV.

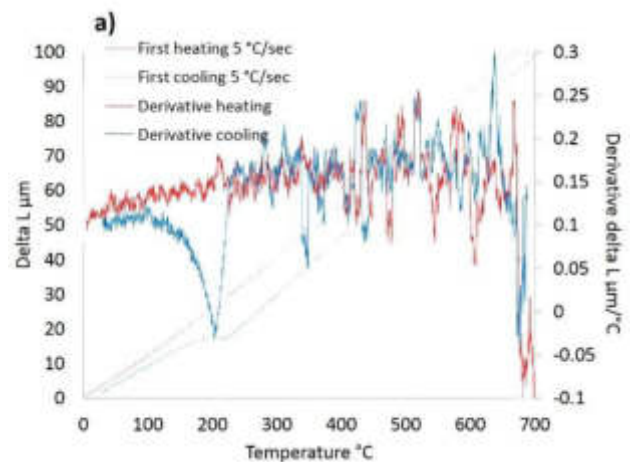
Micro hardness

Every quenched and tempered sample was measured by micro hardness Vickers. The hardness tests were carried out under a load of 5 Newton and 15 seconds of indentation holding. Ten indentations were then used to calculate the Vickers average value for each tempering temperature. Finally for a better assessment of the hardness value, the micro hardness Vickers was converted to hardness Rockwell C (HRC).

Results

Dilatometry

Figure 1 shows the dilatometric curves with their respective derivative curves at heating at rates of 5, 50 and 150 °C/sec for samples previously oil quenched. The red curves define the heating step and blue one is the cooling step. Delta L is represented in µm unites at the left side of the thermograms, while the derivate curve is in the right side at µm/°C.



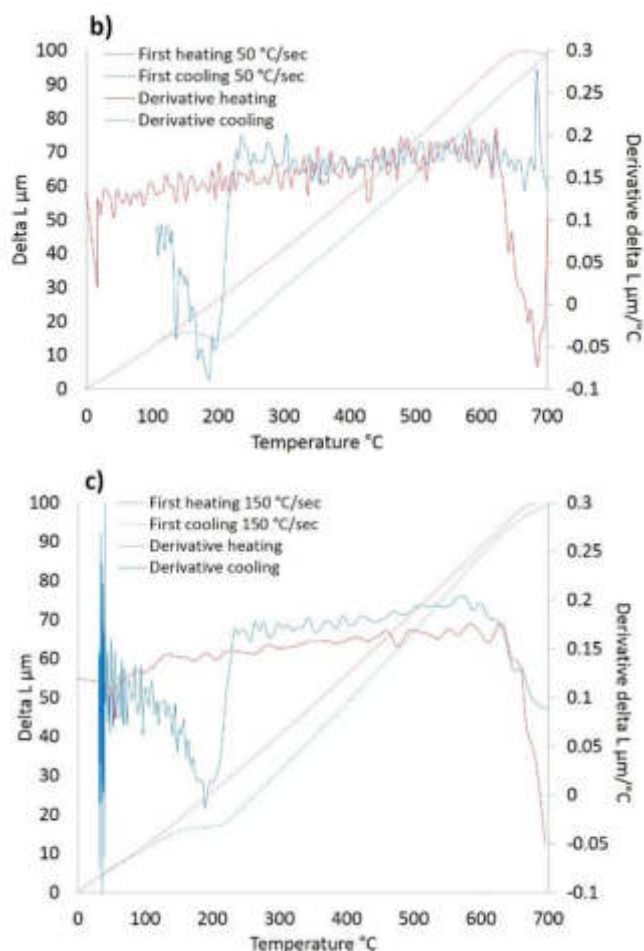


Figure 1. Dilatometry curves with its corresponding derivative of heating with the rate of a) 5 °C/sec, b) 50 °C/sec and c) 150 °C/sec for samples previously oil quenched from 900°C.

High temperature X-ray diffraction

To detect the phase transformation during the tempering, high temperature X-ray diffraction was employed too. Resultant diffractograms are shown in figure 2. Martensite-ferrite, retained austenite, and some carbides (Fe₃C, Cr₂₃C₆ and Cr₇C₃) are some of the phases detected and transformed during the heating. Retained austenite is a phase not detected for the EVA V2.0 software. However, some authors present the austenite phase around different heat treatments and identify 2 θ around 118° [14]. Carbide phases as Fe₃C precipitate since 500°C and are constant until 25°C after cooling. Two peaks of Cr₇C₃ were detected at 600°C and Cr₂₃C₆ precipitated for a single peak only at 700°C.

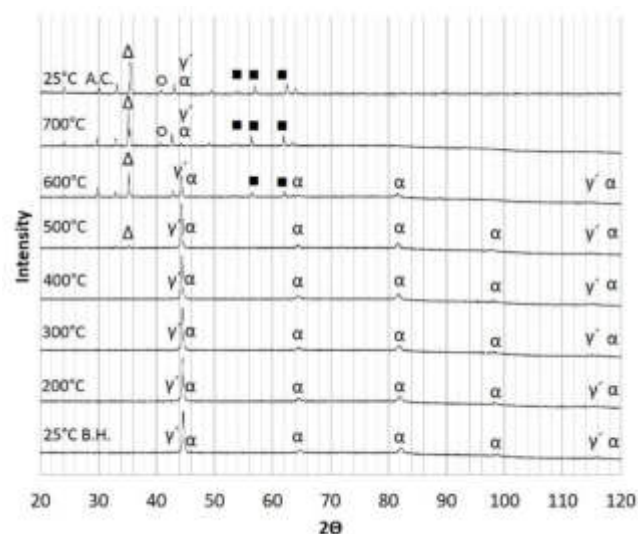


Figure 2. Phases detected during the tempering heating (200°C to 700°C) were carbides, martensite and probably residual austenite at high temperature X-ray diffraction. Fe₃C (Δ), Cr₂₃C₆ ($\circ$), Cr₇C₃ ($\square$), Martensite – Ferrite (α) and retained austenite (γ').

Also, diffractions measurements were obtained before heating (B.H.) and after cooling (A.C.) at room temperature. This comparative diffraction pattern shows mostly martensite phase and possibly retained austenite before heating to tempering. While after cooling presents precipitated carbides and martensite were.

Microstructure

Acicular martensite is shown in Fig. 3 a) for quenched (900°C) tool steel. The microstructure of all tempering heat treatments is very similar to the quenched condition as is observed in fig. 3.



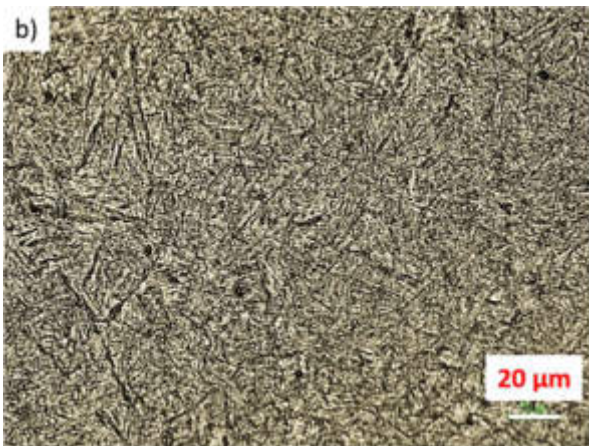


Figure 3. Microstructure from a) quenched and b) tempered condition analyzed by optical microscopy.

SEM was used to study the microstructure of the tool steel. Fig. 4 the quenched microstructure while Fig. 5 is the tempered at 500 °C microstructure. Spherical particles were observed between martensite laths for both conditions.

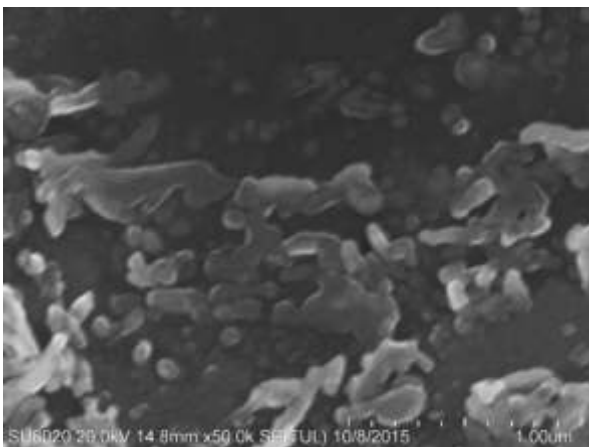
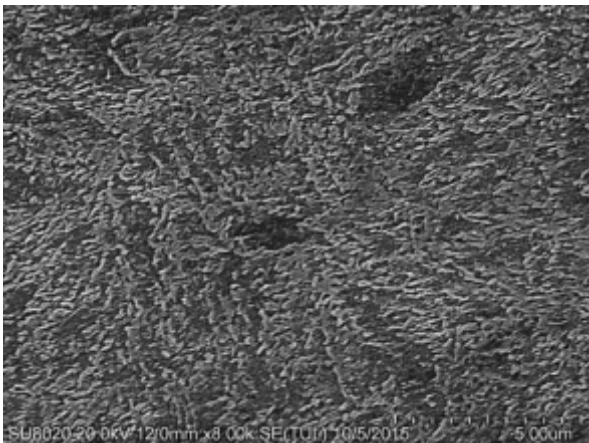


Figure 4. Microstructure of the tool steel heated at 900 °C and oil quenched.

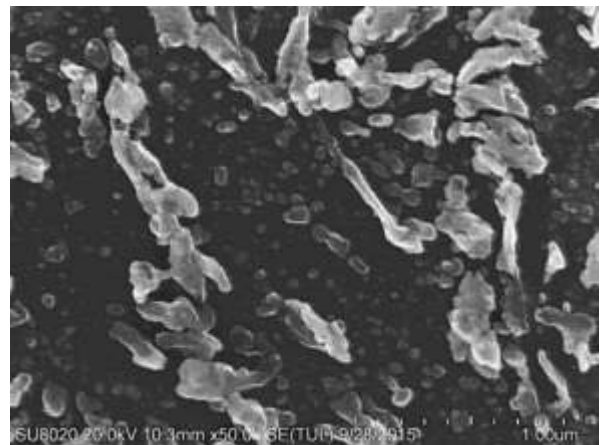
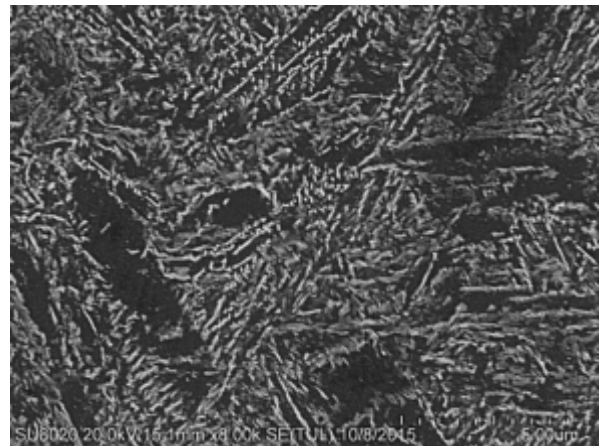


Figure 5. Microstructure of the tool steel oil quenched and then tempered at 500 °C.

Micro hardness

Fig. 6 shows the influence of tempering on hardness for the tool steel. Since the quench condition presenting 62 HRC and final tempered sample at 700°C show 31 HRC. Hardness has a decrease in relation to the tempering heating up. Only 500°C and 600°C temperings remain with the same hardness level.

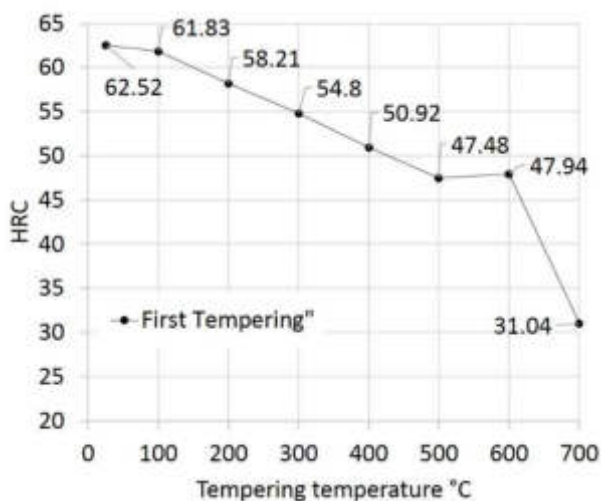


Figure 6. Influence of tempering on hardness for AISI L6 tool steel samples quenched in oil from 900 °C.

Discussion

Dilatometry

The three rates do not show an important volumetric change during the tempering heating. However, during cooling after tempering a contraction effect happens for the three rates around the 200 °C. Between 600°C to 700°C, derivative curves present a contraction effect. However, this is related to a decrease in heating rates and not a phase transformation. This occurs for each rate and could be related with a possibly martensitic transformation [4]. It is possible that the martensite did not end to transform after quenching and cooling after tempering works as other quenching heat treatment.

High temperature X-ray diffraction

The diffraction results during tempering show the nucleation of some precipitates and probably austenite turns to cementite. Austenite peak was referenced with the heat-treated steel investigated by Salvatore Cusenza [10].

Two peaks of austenite occur since room temperature diffractogram. Main precipitate carbide was detected since 500°C: Fe_3C , $Cr_{23}C_6$, and Cr_7C_3 . As the tempering temperature goes up, austenite peaks seem to decrease and almost disappear while cementite and carbides precipitate. Then the precipitation of carbide and cementite into retained austenite phase apparently occurs, remaining in the cooling after final tempering temperature.

Microstructure

For quenching and different tempering conditions it wasn't possible to observe any microstructural change. The microstructure looks acicular and finer. Spherical particles, apparently cementite and carbides, precipitated between the martensite laths. The spherical particles only could be observed at high magnifications and apparently have similar dimensions.

Hardness

The tempering temperature from quench (25°C) condition to 400°C have an expected hardness decrease influence. However the remaining hardness level at high tempering temperatures (500 and 600°C) can be related with a precipitation hardening. Probably related with dissolution of cementite particles and the formation of more stable alloy carbides.

Conclusions

The kinetics of phase transformation on the tempering process of steel was investigated at different heating rates by means of dilatometry, high temperature X-ray diffraction, microstructure and hardness.

- 5, 50 and 150 °C/sec heating rates result in fast kinetic phase transformation studies. It wasn't possible to measure a significant volumetric change that represents any carbide precipitation or phase precipitation.
- Possible martensite transformation is observed after tempering.
- By high temperature X-ray diffraction, it was possible to observe a precipitation of carbide and cementite into retained austenite.
- Main precipitate carbide was detected since 500°C, Fe_3C , $Cr_{23}C_6$, Cr_7C_3 .
- For quenching and tempering conditions results with an acicular and highly finer microstructure. Spherical particles precipitated between the martensite laths.
- Hardness test exhibited a probable precipitation hardening occurring at high tempering temperatures (600°C).

References

- [13] ASM, Low alloy special purpose tool steel (L Series), "L6 Technical Data Sheet", International Heat Treaters Guide, p. 576 - 579.
- [14] Charlie R. Brooks *et al.*, ASM International, 1996, "Principles of the heat treatment of plain carbon and low alloy steels"
- [15] ASM, Metals Handbook Vol. 04, Heat Treating.
- [16] J. Pacyna, Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, "Dilatometric investigations of phase transformations at heating and cooling of hardened, unalloyed, high-carbon steels", Vol. 46, May 2011.
- [17] P. Bala, J. Pacyna, Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, "The kinetics of phase transformations during tempering of low alloy medium carbon steel", Vol. 28, May 2007.
- [18] P. V. Morra, Journal of thermal analysis and Calorimetry, "Decomposition of iron-based martensite, A kinetic analysis by means differential scanning calorimetry and dilatometry", Vol. 64, 2001, pages 905-914.

- [19] M. Goji, Journal of thermal analysis and Calorimetry, "Thermal analysis of low alloy Cr–Mo steel", Vol. 75, 2004, pages 947-956.
- [20] Rafal Dziurka, METAL, "Effect of heating rate on phase transformations during tempering of Cr-Mn-Mo alloy steels", 2013
- [21] Salvatore Cusenza *et al*, Appl Phys A, "Amorphous stainless steel coatings prepared by reactive magnetron-sputtering from austenitic stainless steel targets", Springerlink.com, 2009.
- [22] M. Wiessner *et al*, "Advanced X-ray Diffraction Techniques for Quantitative Phase Content and Lattice Defect Characterization during Heat Treatment of High Speed Steels", BHM, Vol. 159, 2014.
- [23] P. Bala, METAL, "kinetics of phase transformations during continuous heating from as-quenched state of 17-4ph steel", 2015.
- [24] R. D. Browksi, R. Dziurka, Archives of Metallurgy and Materials, "Tempering Temperature Effects on Hardness and Impact Toughness of 56NiCrMo7 Steel", Volume 56, 2011.
- [25] M.A. Alvarado-Meza *et al.*, Journal of Materials Engineering and Performance, "Effect of the High-Temperature Deformation on the Ms Temperature in a Low C Martensitic Stainless Steel", Volume 22, February 2013.
- [26] D.L. Johannsen *et al.*, Metallurgical and Materials Transactions A, "Influence of Annealing Treatment on the Formation of Nano/Submicron Grain Size AISI 301 Austenitic Stainless Steels", Volume 37, August 2006

