

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



FRAGILIDAD KRUPP

192

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO METALURGICO

P R E S E N T A N

JORGE GISHOLT OROZCO

EDUARDO YAÑEZ JURADO



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

CLAS Desi
ADQ _____
FECHA 1976
PROC Ut
S 195



QUÍMICA

JURADO ASIGNADO ORIGINALMENTE SEGUN EL TEMA

PRESIDENTE ING. KURTH NADLER GUNDEISHIERMER
VOCAL ING. JOSE CAMPOS CAUDILLO
SECRETARIO ING. HUMBERTO MALAGON ROMERO
1er SUPLENTE ING. HECTOR E. CURIEL REYNA
2° SUPLENTE M. en C. MA. EUGENIA NOGUEZ AMAYA

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:

LABORATORIO DE METALURGIA DE LA FACULTAD DE QUIMICA

SUSTENTANTES:

JORGE GISHOLT OROZCO

EDUARDO YAÑEZ JURADO

ASESOR DEL TEMA: I.Q.M. HUMBERTO MALAGON ROMERO

A G R A D E C I M I E N T O S

De la manera más sincera queremos dar las gracias a nuestros padres, por su gran apoyo en nuestra formación.

A nuestros profesores de la Facultad de Química, y muy en especial al Ing. Humberto Malagón Romero.

Asimismo a Aceros Ecatepec, S.A., por habernos proporcionado los aceros necesarios para la elaboración de esta tesis.

Y a todas aquellas personas quienes en una forma - directa o indirecta contribuyeron a la realización de este trabajo.

I N D I C E

	Pag.
INTRODUCCION	1
I FRAGILIDAD KRUPP	3
I (A) INTRODUCCION	3
I (B) FRAGILIZACION MARTENSITICA	14
I (C) FRAGILIZACION POR HIDROGENO	23
I (D) EFECTO DE LAS IMPUREZAS	35
I (E) INFLUENCIA DEL TAMAÑO DE GRANO	50
I (F) ESTRUCTURAS MARTENSITICAS EN SOLDADURA	57
II PARTE EXPERIMENTAL	73
III OBSERVACIONES	80
BIBLIOGRAFIA.	82

INTRODUCCION

La carrera profesional de Ingeniero Químico Metalúrgico es relativamente nueva en México, y por esto, la investigación no se ha llevado al paso que lo requiere la industria teniéndose que importar la mayoría de las veces la tecnología.

De ahí que la poca tecnología propia nos deberá conducir a una mejor preparación e información de los problemas que aquejan al desarrollo industrial.

Cuando nos vimos en la situación de elegir tema de tesis creímos oportuno desarrollar un trabajo que nos redituara un mayor conocimiento del acero.

Analizando cuidadosamente los campos posibles para desarrollar este trabajo nos detuvimos en la metalurgia física, dando un enfoque preferente hacia los tratamientos térmicos.

Encontramos que dentro de los tratamientos térmicos y en particular en el revenido existe un curioso fenómeno denominado "fragilidad krupp".

Desde los tiempos en que se observó esta fragilidad se han investigado las causas que la provocan, obteniéndose teorías- algunas un poco sofisticadas- pero aún no se ha podido dar una respuesta definitiva.

En la actualidad hay muy poco publicado sobre este

tema, y lo consideramos de mucho interés y beneficio para la industria cuyo producto se basa en los tratamientos témicos del acero. El punto específico del tema, o sea, la fragilidad krupp tiene una aplicación en la industria, ya que las causas están íntimamente ligadas con la estructura y composición química de los aceros, y , por lo tanto, el conocimiento de este tema puede significar un beneficio muy práctico y tangible a la industria, y a la Universidad.

CAPITULO I

FRAGILIDAD KRUPP

I (A) INTRODUCCION

Las estructuras obtenidas por transformación de la austenita durante el temple, constituyen estados de equilibrio termodinámico. Un nuevo calentamiento a distintas temperaturas, que favorece a los procesos de difusión, - produce modificaciones apreciables de dicha estructura que naturalmente, tiende a alcanzar estados más próximos al estable.

El tratamiento posterior, que consiste en calentar de nuevo al acero a una temperatura más baja que su temperatura crítica inferior Ac_1 y enfriándolo después, se denomina tratamiento de revenido. Las variaciones en la estructura dependen como en todos los procesos de difusión, de la temperatura y duración del mismo.

Los respectivos procesos de revenido se desarrollan con más rapidez cuando más alta sea la temperatura del mismo, y las sucesivas etapas se superponen ampliamente, haciendo difícil la separación y el estudio de cada una de ellas; en particular el comportamiento del carbono y

la cinética del proceso en la primera etapa del revenido son aún objeto de investigación.

En la primera etapa del revenido, que se desarrolla para temperaturas de 100-200°C, pero que puede tener lugar incluso a la temperatura ambiente, empieza transformándose la red atómica tetragonal de la martensita en una red cúbica, aún fuertemente distorsionada. Meta-lógicamente se pone de manifiesto, porque se ennegrece rápidamente con un ligero ataque y las agujas de martensita aparecen fuertemente contrastadas sobre un fondo blanco de austenita. En la observación microscópica permanece casi invariable la estructura acicular, y el carbono precipitado en forma de carburo de hierro no es visible para los aumentos usuales de trabajo, solo en el microscopio electrónico es reconocible.

El mecanismo de este proceso parece tener lugar a través de una fase de transición, por la formación intermedia de un carburo de hierro, denominado carburo épsilon que precipita de la martensita tetragonal sobresaturada, principalmente en los límites de los subgranos heredados de la austenita original. La formación del carburo épsilon origina una pérdida importante de carbono en la martensita, de 0.9% pasa a 0.25% de carbono, y a causa de ello la red tetragonal se transforma en una red cúbica parcialmente distorsionada, pero más estable. Este

carburo cristaliza en forma hexagonal y su fórmula más admitida es $Fe_{2,4}C$; es decir, se trata de un carburo de hierro distinto de la cementita. El proceso va acompañado de una reducción de volumen que, a su vez provoca una disminución de las tensiones de endurecimiento, pero sin embargo, no se produce todavía ninguna pérdida notable de dureza. La austenita retenida, todavía en esta primera etapa permanece invariable, pero la martensita formada a las temperaturas más elevadas (entre M_s y M_f , pero más cerca de M_s), se reviene durante el enfriamiento subsecuente y aparece aquí ya parcialmente transformada.

Cuando el enfriamiento del acero austenizado alcanza la temperatura M_f termina la transformación martensítica y parte de la austenita que no llega a transformarse, queda retenida en ella. Durante el tratamiento de revenido a temperaturas un poco elevadas, $200-250^{\circ}C$, al mismo tiempo que la martensita, se transforma también la austenita retenida. El proceso de transformación en esta etapa depende principalmente de la temperatura de revenido y se desarrollará en una transformación perlítica, o en una transformación bainítica; en otras palabras la transformación se realizará como lo hacía la austenita en la reacción isotérmica a la misma temperatura. Un acero con austenita retenida, (siempre hay un pequeño por

centaje de ella) revenido a la temperatura correspondiente a esta segunda etapa, presentará una estructura compleja formada por los productos de descomposición de ambas, martensita y austenita, y se precipitará carburo de hierro con una formación final de ferrita y cementita. El carburo ϵ para revenidos muy largos puede transformarse ya en esta segunda etapa en cementita. En la etapa final, tercera etapa del revenido, que normalmente se superpone con la segunda, tiene lugar la transformación del carburo ϵ inestable antes formado, re-disolviéndose y precipitándose entonces en cementita que se localiza dentro y en las agujas de martensita hasta la desaparición total del carburo ϵ . El proceso se desarrolla de acuerdo con diferentes formas intermedias; los pequeñísimos nódulos de carburo, al aumentar la temperatura y el tiempo, van haciéndose más gruesos, intensificándose la precipitación en los contornos de las agujas originales, cuya forma se mantiene durante un tiempo muy pequeño, y, finalmente al seguir aumentando la temperatura, la cementita coalesce y se globuliza, dispersándose por toda la antigua martensita que, por pérdidas sucesivas de carbono está ya transformada en ferrita. A temperaturas de revenido próximas a A_{c1} , aparece una estructura clara y definida de matriz ferrítica y cementita globulizada.

En el caso de aceros con alto contenido de carbono ó de aleantes, se considera una etapa más, a altas temperaturas de revenido, que corresponden a la precipitación y coalescencia de la cementita y de los carburos de aleación.

El efecto más importante del revenido desde el punto de vista práctico, es parcialmente modificar las características obtenidas por el temple, disminuyendo la dureza y eliminando las tensiones producidas.

Debido a la segregación y coalescencia de la cementita, disminuye la dureza y la resistencia a la tracción a medida que aumenta la temperatura y el tiempo de revenido, en tanto de que aumenta el alargamiento, la estricción y la resiliencia. De esta manera eligiendo adecuadamente el ciclo tiempo-temperatura se puede llegar a alcanzar todas las propiedades intermedias entre el estado templado y el recocido de ablandamiento, con lo cual las propiedades de tenacidad y la relación límite elástico-resistencia a la tracción sean las mejores para las condiciones de trabajo exigidas al acero que se utilice.

En la práctica nos encontramos, muchas veces con que la disminución de dureza provocada por el revenido, no es regular al aumentar la temperatura o el tiempo del mismo, sino por el contrario, presenta varias irre-

gularidades. Las diversas etapas en que hemos visto se desarrolla el proceso de revenido y la amplia superposición de ellas justifican dichas irregularidades.

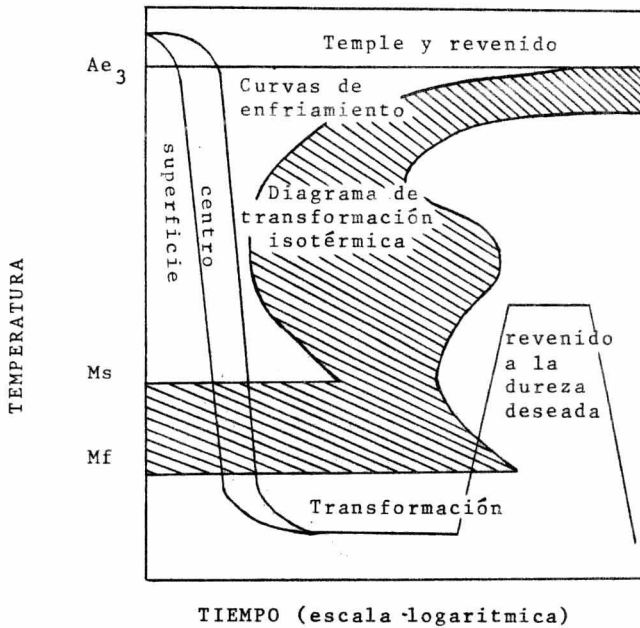


Figura 1.- Representación esquemática de un tratamiento de temple y revenido.

En algunos tipos de aceros a temperaturas de revenido entre 250°C y 400°C, a pesar que experimentan un ablandamiento, la dureza disminuye sensiblemente y se presenta una zona de fragilidad que no desaparece hasta haber rebasado esta temperatura. El proceso de revenido nos explica también esta zona de fragilidad; en efecto, en la tercera etapa, caracterizada por la re-disolución del carburo épsilon y precipitación del carbono que aún tiene la martensita, formando cementita, antes de coalescer dicho carburo, se concentra contorneando las agujas de martensita, formando una película extraordinariamente frágil a la cual es debida la fragilidad de los aceros.

Revenidos a temperaturas más altas provocan la coalescencia de esta cementita y su dispersión en la matriz-ferrítica, haciendo desaparecer esta fragilidad perjudicial. Este fenómeno de fragilidad se conoce con el nombre de FRAGILIDAD A LOS REVENIDOS BAJOS.

Recientemente la necesidad de utilizar aceros de muy alta resistencia, 150-200 Kg/mm², ha conducido a la investigación de elementos de aleación que desplazan esta zona de fragilidad a temperaturas más altas, tales como el silicio (0.5-2%), permitiendo emplear los aceros con características de resistencia a la tracción muy superiores a las que hasta ahora venían utilizándose.

En la figura No.2 se presenta el desplazamiento hacia temperaturas de revenido más altas, de la zona de fragilidad en un acero con silicio como elemento de aleación.

En revenidos a temperaturas más elevadas, 450° 550°C, y específicamente en aceros aleados con manganeso ó, al cromo-níquel, se presenta otra zona de fragilidad muy pronunciada y de características muy particulares. Este fenómeno de fragilidad es más conocido con el nombre de FRAGILIDAD DE REVENIDO O FRAGILIDAD KRUPP.

La fragilidad krupp es aún objeto de investigación y no contamos todavía con una teoría completa capaz de explicarla.

Una de tantas teorías que trata de explicar dicha fragilidad es que: a altas temperaturas se disuelve nitrógeno en la austenita y después, en el temple se transfiere a la martensita. Cuando ésta se transforma en el revenido, queda retenido en la red del hierro alfa de la ferrita, si bien en estado de sobresaturación. A causa del calentamiento precipita durante el revenido en forma de nitruro de hierro, verificándose dicha precipitación por un proceso de nucleación y crecimiento en la forma acostumbrada para todas las reacciones en el estado sólido. La precipitación

ocurre, precisamente en los bordes de grano, que son los lugares de máxima energía, y por lo tanto, en donde se inicia la nucleación; la gran fragilidad - provocada por el nitruro allí precipitado, provoca la rotura en dichos límites.

Así se explican los graves efectos que provoca tan pequeña precipitación. Es muy posible que los elementos de aleación Mn, Cr, y Ni modifiquen favorablemente las condiciones de solubilidad del nitrógeno en el acero, y por ello, el fenómeno se presente en estos aceros con mayor intensidad.

Por otro lado tenemos más teorías que tratan de explicar esta fragilidad: la re-disolución de un carburo metaestable que precipita junto con otro carburo más estable, incrementándose lógicamente la densidad de dislocaciones en los subsecuentes pasos de re-precipitación. La fragilidad por hidrógeno en la que éste actúa como formador de micro-fisuras, y de ahí - que con la teoría de Griffith se explique dicha fragilidad en términos de fractura, o la segregación de impurezas en los bordes de grano provocando una des-cohesión en dichos bordes.

Así pues, en la práctica, solo se puede evitar la fragilidad krupp en los aceros susceptibles a la misma, procurando no realizar nunca revenidos muy lar

gos en la zona peligrosa o añadiendo en la composición del acero cierta cantidad de molibdeno (0.20 - 0.50%) que en parte, evite o retrase el fenómeno de la fragilidad.

RESISTENCIA
EN Kg/mm.

RESILIENCIA
EN Kg/cm².

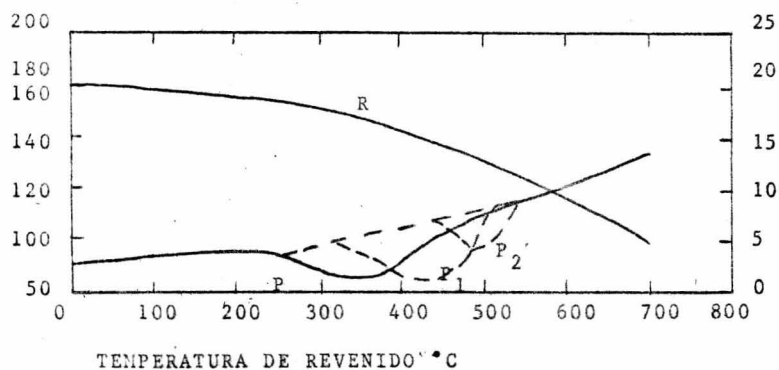


Figura No.2.- Influencia sobre la resistencia a la tracción y resiliencia de los aceros con silicio como elemento de aleación.

Si a pesar de todo, y con un acero de composición poco favorable, es preciso realizar un revenido en esta zona, se procurará que la duración del mismo sea lo más corta posible; cuando el revenido debe de realizarse a temperaturas superiores a 550°C, se puede tratar de evitar la fragilidad enfriando rápidamente el acero hasta la temperatura ambiente, para evitar una permanencia prolongada del mismo en

la zona peligrosa. En los aceros aleados sensibles al fenómeno de fragilidad, tiene una significación especial la velocidad de enfriamiento después del revenido, y particularmente, para cada composición, la influencia de la forma de enfriamiento es distinta, En la figura 3 se expresan algunos resultados interesantes obtenidos sobre un acero al níquel-cromo.

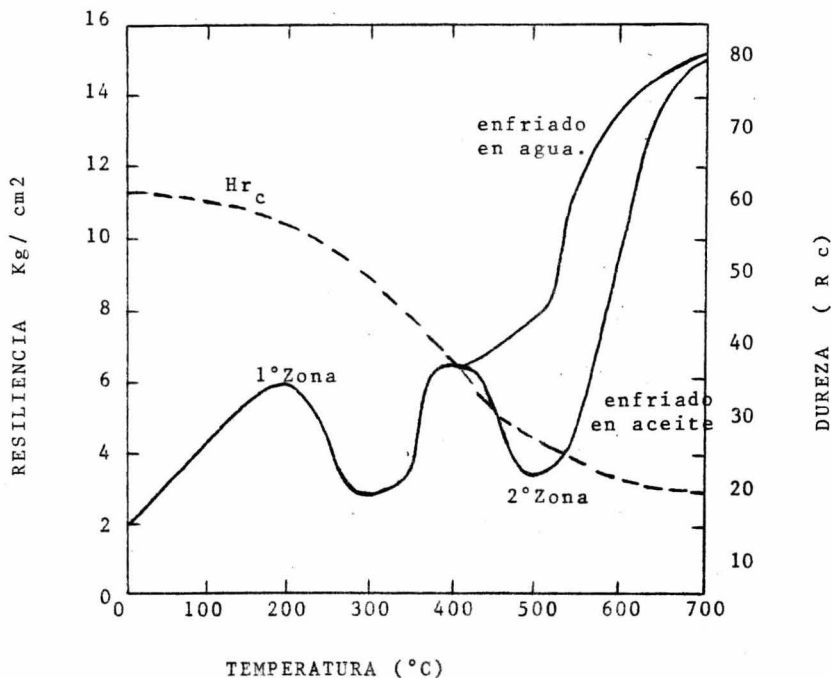


Figura 3.- Influencia de la temperatura de revenido y de la velocidad de enfriamiento sobre la resiliencia de aceros al Cr-Ni sensible al fenómeno de fragilidad.

I (B) FRAGILIZACION MARTENSITICA

Los aceros de alta resistencia, basados en revenidos de aleaciones martensíticas, tienden a ser más frágiles después del revenido en dos distintos niveles de temperatura.

Así los aceros de baja y media aleación exhiben una fragilidad en el revenido en el rango de temperaturas de 200-375°C, mientras que los aceros de alta aleación muestran una fragilidad en el rango de los 450-550°C. Así pues para un acero 4340 que fué austenizado a 845°C durante media hora, y posteriormente templado en aceite y con una refrigeración de -195°C e inmediatamente revenido, el tiempo de revenido fué de dos horas, para ambos niveles de temperatura, los resultados mostraron una fragilización por revenido, típica a los 260°C, y además; en el análisis de carburos que se llevó a cabo se encontró que tenían carburos de la forma $M_{23}C_6$ como partículas residuales. Y se cuantificó por medio de los rayos X que las muestras templadas contenían menos del 3% de austenita residual.

Se obtuvieron las réplicas para el microscopio electrónico de transmisión directa, para poder estudiar su morfología y la dispersión de carburos que se lleva a cabo a diferentes temperaturas.

Y en este acero, fué en el que se obtuvo la primera evidencia definitiva de un precipitado muy fino, que se identificó como carburo épsilon, y es el resultado del autorevenido durante el enfriamiento del acero.

En revenidos arriba de los 150°C, la precipitación del carburo épsilon continua progresivamente, y ya a los 200°C, las laminillas de M_3C alcanzan una longitud de 0.15 mili-micras, y al mismo tiempo el carburo épsilon desaparece gradualmente, ya para los 315°C solamente se detectan trazas de éste.

El carburo estable de este acero es el M_3C y persiste a altas temperaturas de revenido; la mayor aglomeración de éste carburo fué observada a los 480°C.

Este estudio nos sugiere que en la precipitación de carburos, hay una re-disolución de carburo épsilon, y su reemplazamiento casi instantáneo por otro más estable. Y esto se asocia con la fragilidad en términos de fractura.

Como ejemplo tenemos, para el acero 4340 donde el carburo épsilon es re-disuelto, y a su vez reemplazado por el M_2C , en el rango de 200-315°C, una fragilidad muy pronunciada.

Por otro lado con ayuda del microscópico electrónico se observó que el acero templado muestra una alta densidad de dislocaciones y algunas micro-maclas. Y de esta manera observamos que a los 150°C suceden muy pocos re-arreglos de dislocaciones, pero en cambio hay una grán tendencia hacia las maclas a través de la precipitación del carburo ϵ .

A los 200°C la re-disolución del carburo ϵ , empieza en una precipitación del carburo M_3C y de esta manera lo observamos en la interfase martensita-maclado. Y esto hace que la grán densidad de dislocaciones en la estructura martensítica de por resultado que se vea casi irresoluble.

Para los 315°C, ocurren precipitaciones en cadena, las fases que se encuentran finamente dispersas, y por lo tanto los nodos de dislocaciones interseccionados, aparecen frecuentemente. Efectos similares a éstos también fueron observados a los 375°C.

Sin embargo a ésta temperatura de revenido, 375°C, se recupera el crecimiento de carburos y la aglomeración de estos tienden a reducir algunas tensiones internas, resultando con ello, un decremento en la densidad de dislocaciones.

Y es aquí donde tenemos la primera evidencia del carburo esferoidal, el cual precipita precisamente en este punto. A los 480°C, los procesos de climb-dislocaciones

han conducido a una distinta poligonización y fragmentación de la estructura martensítica. Las láminas del carburo M_3C son todavía visibles en una distribución widmanstätten.

A altas temperaturas de revenido, se llevan a cabo múltiples reacciones de recristalización en la matriz, la precipitación de los aglomerados y su crecimiento posterior nos conduce a un continuo declive de sus propiedades de resistencia y por lo tanto aumenta rápidamente su ductilidad.

Así el fenómeno de fragilidad ocurre en una región de revenido, donde las altas densidades de dislocación, persisten todavía, y este hecho significativo es frecuentemente pasado por alto en la consideración de la cinética del revenido.

Ahora bien, para la fragilización de la martensita revenida en un acero de baja aleación con un 0.4% C, tenemos aparentemente un átomo de carbón en 30 celdas unitarias de martensita, pero la fase hexagonal del carburo épsilon contiene 25 a 30 % de carbono.

Por otra parte tenemos que la cristalografía del carburo épsilon y de la martensita, se corresponden ya que están considerados en los planos $(101)_\epsilon$ y $(101)_\alpha$, y ésto nos conduce a una concentración de carbón equivalente de un átomo de carbón por 1-1.5 celdas unitarias

de martensita.

Así cuando el carburo épsilon llega a su inestabilidad crítica, en la región de revenido, de 200-315° C, la mayor parte se re-disuelve en la matriz.

Solamente los movimientos locales del hierro sobre los planos $(101)_f \approx (101)_a$ serán suficientes para la formación de ésta estructura enrejada. Sin embargo esta transformación de rejilla con alta sobresaturación de carbón presentará a la matriz altamente deformada, a causa de los diferentes volúmenes que intervienen, además éste tipo de estructura rechaza sustancialmente la sobresaturación del carbón dentro de los alrededores de la matriz.

Este momentáneo gradiente de difusión de carbón (a la temperatura de revenido) se puede visualizar en términos de una localización estricta, del gradiente de distorsión de la rejilla, la cual se acomoda en los alrededores de la matriz.

El conjunto o sistema de dislocaciones, quizás proveerán la acomodación necesaria, y estos conjuntos inter-actuarán con la maraña de dislocaciones existentes en la matriz, dejando con ello sistemas o conjuntos irregulares a lo largo de todo el trayecto de difusión del carbón, como son realmente observados después del revenido en el rango de la disolución del car

buro.

También porque de la sobresaturación del carbón, el M_3C estable tiende a precipitar sobre las interacciones de las dislocaciones y de los jogs, como sitios preferidos para la nucleación, como lo sugiere el análisis de Cahn, estos precipitados están espaciados más cercanamente, a lo largo de las dislocaciones, que en otras partes.

Y por lo tanto nos conduce a un precipitado más cerrado, por supuesto que algunos precipitados del carburo épsilon quizá se transformen en M_3C , sin embargo vemos que la principal transformación es a través de la re-disolución y re-precipitación.

En cada caso, la re-disolución de un carburo metaestable, precipita junto con otro carburo más estable, que a su vez induce a la precipitación de dislocaciones y de jogs. Y con la alta densidad de dislocaciones se produce un incremento de tensiones, pero la dureza baja (teoría de Cottrell) durante la re-disolución del precipitado y la precipitación simultánea de otro.

La alta densidad de dislocaciones efectivamente aumenta la tensión interna, y a su vez permitirá el rompimiento sin la deformación plástica, (fractura frágil), así la energía superficial es reducida, pero los precipitados de alta densidad de carburos sobre las dis

locaciones hace más difícil encontrar el origen de ésta fractura.

Finalmente en la temperatura de revenido de 480°C, drásticamente se reducen las densidades de dislocación, y precipitan los aglomerados de carburo, y se crean subestructuras las cuales eventualmente reemplazarán enteramente la estructura martensítica.

Estas reacciones son producidas por las vacan - cías inducidas en el climb de dislocaciones, y con una difusión rápida.

Sin embargo, desde el punto de vista de alta resistencia, esta región de revenido es de poco interes, excepto para enfatizar que la fragilidad de revenido, ocurre a temperaturas bajas; en una región de revenido donde la alta densidad de dislocaciones, todavía per - siste, a pesar de la relajación, por el proceso de re - cuperación en el deslizamiento.

Para el caso de aceros de alta aleación (como - ejemplo los aceros crucible 218 y 422) que exhiben una fragilidad en el rango de temperatura de los 450-550°C; la cinética del revenido no dista mucho de la de los aceros de baja y media aleación.

Se realizó el análisis de carburos y se encontra - ron de la forma MC y M_7C_3 ; claro está como partículas residuales. Después del temple tenemos que se encontró

una fina película de precipitado, pero no se identificó el carburo épsilon.

Ya durante el revenido a la temperatura de 250°C , se encontraron películas tanto de carburo épsilon, como del M_3C (en forma de laminillas), que se identificaron por medio de la difracción electrónica.

Además se pudo observar que el carburo épsilon - persiste a altas temperaturas, y relativamente en cantidades mayores a las observadas para el caso de los aceros de baja aleación.

Se observa que el precipitado de M_3C , envuelve una película que suponemos, son los precipitados del carburo épsilon.

Se pudo confirmar la presencia de carburo épsilon en dicha película, hasta una temperatura de 375°C, en donde el carburo épsilon persiste con su morfología - propia característica. A su vez llega a encontrarse - arriba de los 480°C, en contraste con los aceros de baja y media aleación. El carburo M_3C en este tipo de acero, empieza a redisolverse a la temperatura de 480°C, y es reemplazado por carburos aleados de la forma M_2C y M_7C_3 en una manera finamente dispersa.

A los 540°C, se puede observar una masa turbia ocasionada por la presencia de los carburos aleados que se encuentran dispersos, así mismo las laminillas

de M_3C han disminuido de tamaño por la disolución, y de esta manera tanto los carburos aleados como otras aglomeraciones, continúan añadiéndose a los precipitados $M_{23}C_6$ y M_6C hasta una temperatura de $590^\circ C$.

Se observa que el carburo épsilon es estabilizado en la región de revenido de los $250-375^\circ C$, probablemente debido al efecto del silicio en el carbón activado. Y por lo tanto no es redissuelto hasta después que la precipitación del M_3C ha sido completada. Pero todavía no se observa en esta región de revenido la fragilidad en la martensita revenida.

A los $430^\circ C$, el M_3C empieza a re-disolverse y es simultáneamente acompañado por una precipitación de carburos aleados que se dispersan finamente (M_2C_7 y M_7C_3); y como resultado obtenemos la fragilidad por revenido.

Ahora bien los cambios estructurales que se pudieron observar durante el tratamiento de revenido son los siguientes: a los $150^\circ C$, muestra una alta densidad de dislocaciones, además de unos re-acomodos de dislocaciones producidas en cadena; y ya para los $250^\circ C$, es en donde empiezan a aparecer algunas precipitaciones, pero continúa en una forma simultánea el arreglo de dislocaciones que sigue progresando pero todavía no en forma definitiva. A los $375^\circ C$, se obser

va la primera precipitación de nodos de dislocaciones, y a los 480°C, sigue abundando dicha precipitación, y para los 540°C, ésta se estabiliza, y da lugar a la formación de otras sub-estructuras en la celda, mucho muy diferentes con lo que ocasiona que baje la producción de tensiones internas y obviamente su resistencia se ve disminuida, y como una consecuencia de todo lo anterior ocurre una fragmentación en la matriz.

Finalmente a los 590°C, se reduce la densidad de dislocaciones así como la precipitación de carburos, que ocasionará la creación de sub-estructuras las cuales reemplazarán a la estructura martensítica.

Entonces tenemos, de esta fragilidad en sus dos distintas temperaturas una explicación simple: en cada caso, la redisolución de un carburo metaestable, que precipita junto con otro carburo más estable incrementando lógicamente la densidad de dislocaciones durante la disolución de carburos y los subsecuentes pasos de re-precipitación en los dos casos de fragilizado.

I (C) FRAGILIZACION POR HIDROGENO

Ahora bien, dentro del estudio de la fragilidad por revenido se ha podido comprobar en estudios recientes que cantidades de hidrógeno muy pequeñas pueden -

producir fragilidades muy intensas, y por lo tanto en la literatura se ha denominado como fragilización por hidrógeno.

Los metales más sensibles son los cúbicos centrados en el cuerpo y los hexagonales compactos. Basta un 0.0001% en peso de hidrógeno para producir agrietamiento en el acero. Los metales cúbicos de caras centradas no suelen ser tan sensibles a la fragilización por hidrógeno. Este elemento puede introducirse durante la fusión y quedar atrapado durante la solidificación, ó adquirirse durante los tratamientos térmicos, en el electroplaqueado, el decapado con ácidos o la soldadura.

Las características fundamentales de la fragilidad debida al hidrógeno son la sensibilidad a la velocidad de deformación, la dependencia con la temperatura y la tendencia a la fractura frágil.

A diferencia de la mayoría de los fenómenos de fragilidad, la debida al hidrógeno se hace más patente para las velocidades de deformación pequeñas. A temperaturas altas y bajas es despreciable, pero es más severa para una determinada temperatura intermedia.

En el caso de los aceros, la temperatura más peligrosa está próxima a la ambiente. Los ensayos de flexión lenta y los de tracción, con ó sin entalla, denun

cian la fragilidad debida al hidrógeno por una marcada disminución de la ductilidad, pero no se emplean los ensayos de choque para poner de manifiesto el fenómeno. Un método corriente de estudiar la fragilidad debida al hidrógeno consiste en cargar con cantidades conocidas de Hidrógeno probetas de tracción con entalla, someterlas a una tensión determinada en una máquina y observar el tiempo que transcurre hasta la fractura. En la figura 4 se muestra una curva típica de fractura diferida. Nótese que la resistencia a la tracción de una proeeta cargada con hidrógeno puede ser mucho más pequeña que la de una exenta del mismo.

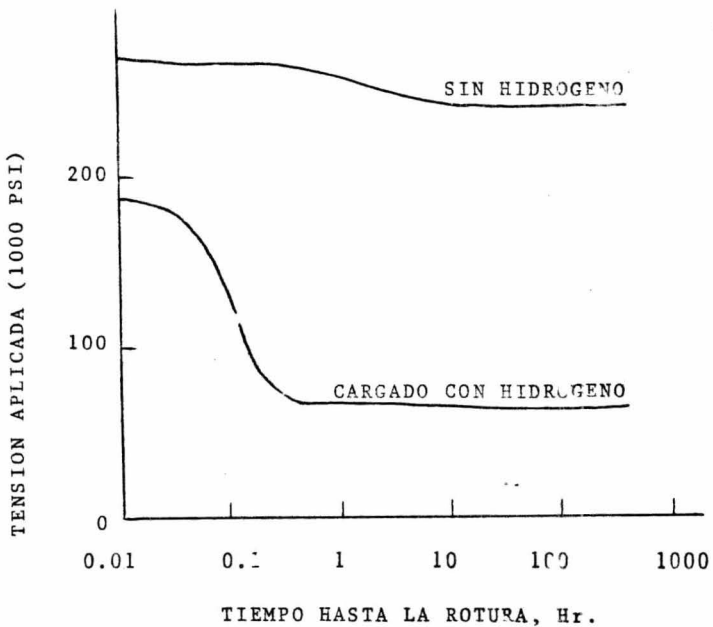


Figura 4.- Curva de fractura diferida.

Hay una zona en que el tiempo transcurrido hasta la fractura solo varía muy ligeramente con la tensión aplicada, y hay un valor crítico mínimo, bajo el cual no se produce la fractura frágil. La similitud de la curva de fractura diferida con una curva de fatiga ha llevado al empleo del término fatiga estática. Para el fenómeno de la fractura diferida la tensión crítica mínima se llama límite de fatiga estática; esta aumenta al disminuir el contenido de hidrógeno ó la severidad de la entalla.

El hidrógeno en solución está presente como hidrógeno monoatómico. Es un átomo intersticial muy pequeño, por lo que se difunde con rapidéz a temperaturas superiores a la ambiente. Se supone usualmente que la fragilidad producida por el hidrógeno es debida al hidrógeno monoatómico que precipita como molécula en el interior de las cavidades. Estas pueden ser verdaderas cavidades, microgrietas ó quizá, simples regiones de elevada densidad de dislocaciones.

Cuando el hidrógeno se difunde al interior de las cavidades se crea una presión que produce la fractura. Aunque éstas ideas explican de una forma muy general la fragilización producida por el hidrógeno, no están completamente de acuerdo con respecto a los resultados experimentales. Y así el trabajo de Troiano y sus colabo

radores han proporcionado un mejor conocimiento del mecanismo del fenómeno, midiendo el tiempo de propagación de la grieta con ayuda de medidas de resistividad, pudieron comprobar que ésta se propagaba discontinuamente. Esto indica que la velocidad de propagación está controlada por la difusión del hidrógeno en la región de tensiones triaxiales elevadas, que se encuentran justamente en el frente del avance de la grieta.

Cuando se alcanza una concentración crítica de hidrógeno se forma una pequeña grieta que crece hasta enlazarse con la grieta principal. El hecho de que el tiempo necesario para que se inicie la primera grieta no sea sensible a la tensión aplicada, confirma la idea de que el proceso depende de que se alcance una concentración determinada de hidrógeno. El efecto fundamental de la tensión es ayudar a la acumulación de hidrógeno para que se alcance esta concentración.

Cuando más elevado sea el contenido medio de hidrógeno, más baja es la tensión crítica necesaria.

La formación de copos o de grietas capilares en los lingotes y piezas forjadas grandes, durante el enfriamiento ó el envejecimiento a la temperatura ambiente, se ha atribuido durante mucho tiempo a la presencia del hidrógeno.

Los estudios relativos a la formación de copos han mostrado que el acero además de contener hidrógeno, debe estar sometido a tensiones de transformación para que se produzcan las grietas capilares.

El contenido de hidrógeno necesario para que se formen los copos varía mucho con respecto a la composición, tamaño y segregación; se han observado en aceros con solo tres partes por millón de hidrógeno.

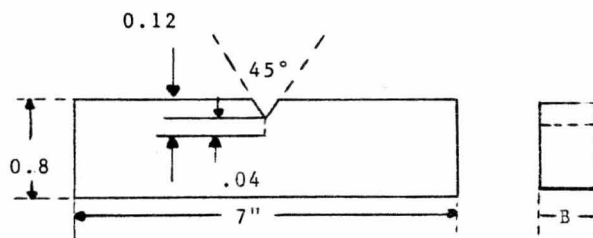
En cambio, se pueden tolerar cantidades muy elevadas de hidrógeno, sin que se formen copos, si se hacen mínimas las tensiones de transformación descomponiendo la austenita, a temperaturas superiores a Ms, antes del enfriamiento.

Ahora bien, analicemos la posible relación en una forma cooperativa entre la fragilidad de revenido y la fragilización debida al hidrógeno en un acero de alta resistencia tal como el HY 130 de una composición de 0.1% C, 5% Ni, 0.5% Cr, 0.5% Mo y 0.1% V en el que se pudo comprobar que es bastante susceptible a la fragilidad de revenido que fué estudiado por la determinación de las temperaturas de transición dúctil-frágil. Las probetas usadas fueron barras con una circunferencia de 0.63 cm (1/4 de pulgada) con muesca y probadas sobre diferentes temperaturas, según el método hecho por Low. Las temperaturas fueron obtenidas por inner-

sión en baños de nitrógeno líquido, isopentano, ó aceite de silice.

Las muestras fueron tratadas térmicamente en cápsulas al vacío, y austenizadas a 1200°C y 820°C respectivamente, templadas en salmuera y revenidas a 625°C durante dos horas. Algunas probetas fueron fragilizadas con enfriamiento controlado y otras isotérmicamente a 480°C durante intervalos de tiempo de 25, 100 y 200 hrs.

Las propiedades mecánicas después del enfriamiento controlado fueron de: límite de elasticidad 848 MN/m² (123 ksi) ; resistencia a la tensión 931 MN/m² (135 ksi) ; dureza 32 Rc. La resistencia a la fractura fué evaluada en probetas como la que se muestra a continuación:



B = 0.125, 0.25, 0.50, 1.00 Pulg.

A este acero se le había dado anteriormente un tratamiento a 260°C, durante 48 hrs. y esto ocasionó un cambio de fractura transgranular a una fractura en los bordes de grano, en un estudio muy exhaustivo que se llevó a cabo muy recientemente sobre los discos de las turbinas (forjadas) con un contenido de 3.25% Cr-0.6% Mo, llegaron a la conclusión de que el disco había sido revenido durante su manufactura y - que el fracaso fué debido al lento crecimiento de una fisura intergranular, bajo la influencia de un condensado, el cual actuó más tarde como un concentrador de tensiones. En las pruebas se hicieron ensayos de fatiga a temperatura ambiente para las muestras no-fragilizadas, y a 250°C, para las probetas fragilizadas (enfriamiento controlado) esto fué para asegurar que la fractura fuera estable en ambos casos, el plano de la fractura por fatiga fué perpendicular al plano rotante, el medio usado fué una solución 0.1 N de H₂SO₄ conteniendo 5 mg. de pentóxido de arsénico/litro de solución. Y fué colocado alrededor de la muesca por medio de una cámara plexiglas, fijada con un sellador GE RTV, se aplicó la carga y posteriormente se inyectó la solución en dicha cámara.

La carga estática aplicada fué tal que dió intensidades de tensión en diferentes niveles abajo del va-

lor de K_c necesario para romper la barra, en la misma prueba pero llevada a cabo en aire.

no-fragilizado - 135°C TT (°C)
 enfriamiento controlado 105°C TT (°C)
 no fragilizado - 50°C TT (°C)
 enfriamiento controlado 260°C TT (°C)

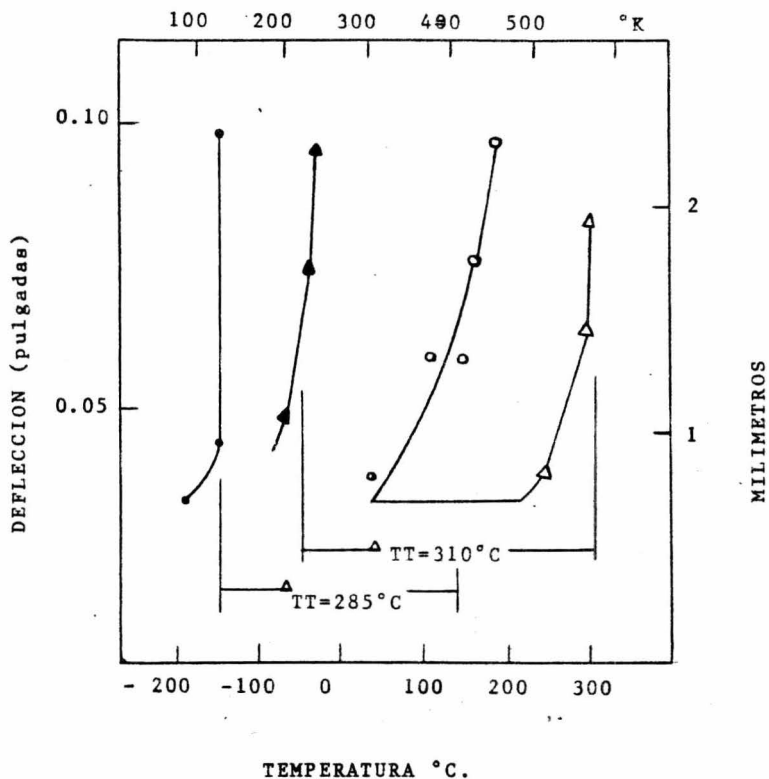


Figura 5.- Cambios en la temperatura de transición debidos a la fragilización por el enfriamiento controlado.

El resultado de dicha investigación fué la grán susceptibilidad que se observó en el acero Hy 130 - para la fragilidad de revenido, la cual se muestra en la figura, los resultados para los tamaños de grano de 0.01 y 0.03 mm obtenidos desde la austenización a 820°C y 1200°C respectivamente, (figura 5), en estos experimentos la deflección que produce una fractura - frágil es graficada vs. la temperatura en que se lleva a cabo la prueba.

En cambio en la temperatura de transición, la cual ha sido encontrada para correlacionar el valor - con los datos obtenidos en las pruebas charpy, muestran que el grano grueso del acero es ligeramente más susceptible, y con esta condición se empleó a lo largo de este trabajo.

Cuando fragilizamos isotermicamente en una temperatura seleccionada arbitrariamente de 480°C, fué la de llevar a cabo el cambio en la temperatura de transición, hacia arriba con respecto al tiempo, como se puede apreciar en la figura 6.

Pero se alcanza solamente a los 170°C, durante 200 hrs como se pudo comprobar con la temperatura de transición (260°C) producida por el tratamiento térmico de enfriamiento controlado durante 168 hrs, y de esta manera tenemos que el tipo de fractura cuando se

encuentra en la solución de ácido sulfúrico es intergranular y al comienzo de la carga la fractura tiene un crecimiento muy lento, pero inmediatamente cambia a una coalescencia que está formada de la mezcla de vacancias y microfisuras.

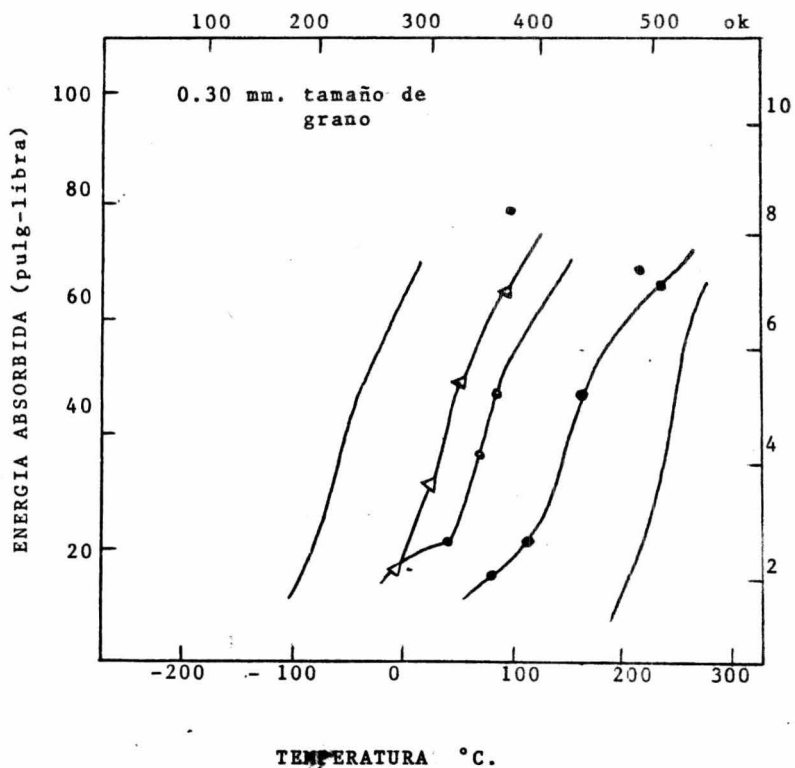


Figura 6.- Cambios en la temperatura de transición debidos a la fragilización isotérmica a 480°C/

Entonces tenemos que la grieta debida al hidrógeno se propaga rápidamente a la porción central de la probeta donde el estado triaxial de tensiones está mucho más desarrollado, cabe mencionar que la dirección de propagación de la fractura debida al hidrógeno sigue una trayectoria más o menos en línea recta y de tipo intergranular.

El efecto cooperativo entre las impurezas que inducen a la fragilidad, así como el hidrógeno presente puede ser entendido cualitativamente con la reciente teoría de Oriani.

Bajo la contracción triaxial que hay en la punta de una grieta y con una mayor componente de tensiones normales al plano donde se lleva a cabo la fractura, nos ocasionará una mayor relajación al flujo plástico, en suma, esta región de tensión hidrostática se expande en la rejilla del hierro y por lo tanto los bajos potenciales químicos del hidrógeno hacen que se disuelvan en el extremo de la grieta, con lo cual creamos una abertura para el hidrógeno, y de esta manera podemos postular que al aumentar la concentración de hidrógeno decrementaremos la fuerza cohesiva que existe en el hierro.

Podemos hacer un postulado similar al anterior, que la máxima fuerza cohesiva a lo largo de los bordes de

grano es reducida por la segregación de impurezas.

A su vez concluimos que la presencia de hidrógeno en los bordes de grano con una concentración más baja puede ocasionar también valores bajos de las intensidades de tensión, con lo cual obtendremos pequeñas zonas plásticas.

I (D) EFEECTO DE LAS IMPUREZAS

A través de diferentes investigaciones se han ido acumulando evidencias de que la presencia de elementos como impurezas en los aceros son el principal factor que produce la fragilidad por revenido. Estos elementos generalmente son: Fósforo, antimonio, arsénico y estaño. Así mismo se ha encontrado que los aceros con mayor tendencia a la fragilidad son aleados, principalmente con cromo, níquel, ó manganeso. También se ha llegado a la conclusión de que el molibdeno disminuye esta susceptibilidad.

Partiendo de la base que los aceros con níquel, cromo, ó manganeso son los que más comunmente presentan fragilidad, son los que se han investigado con más profundidad para ver cual es la influencia que tienen estos elementos de aleación con las impurezas. También se ha experimentado con aceros altamente puros

para ver su comportamiento durante el revenido.

Un trabajo presentado por Steve-Balajiva, demostró que en ausencia de éstos elementos de impureza, los aceros de baja aleación no fueron susceptibles a la fragilidad krupp. Además se ha observado que la fractura siempre ocurre en los bordes de grano, por lo cual se sospecha que la fragilidad es debida a la segregación de impurezas en estos bordes resultando un debilitamiento general en la interfase. La causa más sugestiva que ocasiona la fragilidad, es la segregación de impurezas a los bordes de grano.

Gracias al desarrollo de técnicas de análisis de superficies como son el espectroscopio electrónico "auger" y la retrodispersión de iones energéticos, se ha podido estudiar la segregación intergranular de las impurezas durante las diferentes etapas del proceso de fragilización .

En los trabajos que se han realizado, aunque no se han llegado a determinar exactamente los factores que producen este fenómeno, se han obtenido conclusiones satisfactorias al respecto.

Una de ellas y quizá la más importante, es que no hay segregación de las impurezas ó de los aleantes a los bordes de grano durante la austenización. Esto se demostró en experimentos hechos por Smith-Low que

analizaron los bordes de grano de un acero con níquel y cromo como aleantes y antimonio como impureza, por medio del espectroscópio electrónico "auger"; antes y después de la austenización encontraron que la composición en el borde de grano fué la misma. En este experimento no se pudo determinar si hay segregación de cromo, porque se encuentra una cantidad de oxígeno que lo enmascara.

En otro experimento hecho por Guttman, variando los tiempos de permanencia en la austenización, y utilizando la técnica de la retrodispersión de iones energéticos, en un acero aleado con manganeso, teniendo como impureza antimonio, llegó a la misma conclusión.

En 1970 Viswanatan encontró que la fragilidad en los aceros es un proceso reversible, esto es: haciendo un calentamiento posterior a una temperatura de 650°C (aproximadamente Ac_1) la segregación en el borde de grano desaparece. De esto podemos concluir que la segregación ocurre durante el revenido a temperaturas inferiores de 600°C . Sin embargo la temperatura de transición ductil frágil de un acero no-fragilizado (únicamente revenido a 650°C .) es aproximadamente 25°C más arriba que la del acero desfragilizado. Bajo este mismo punto Smith-Low basados en la técnica del grabado informaron que no hay segregación del interior al

borde de grano, el único cambio es una transformación de martensita a ferrita, carburos y una fase no identificada, (que no interviene en la fragiliación), debido a la redistribución de carbono, cromo y antimonio.

Así también Guttman presenta que el grado de fragilización es mayor cuando el acero ha sido pre-revenido a 650°C, que cuando es fragilizado directamente después del temple, pero en tiempos mayores de 20 minutos no influye el pre-revenido. Esto parece lógico porque va haber un mayor número de espacios abiertos en la red cristalina dentro de los cuales la segregación podrá tomar lugar cuando el acero entre al rango de fragilización.

El rango de fragilización para aceros aleados se ha encontrado experimentalmente entre 375 y 575°C. La mayor velocidad de segregación al borde de grano ocurre entre 500 y 550°C.

Haciendo una comparación a diferentes temperaturas y variando los tiempos de permanencia, se observó que cuando más alta es la temperatura la segregación va a ser más rápida, pero a una temperatura menor y más largo tiempo de permanencia, se alcanza una mayor segregación. (ver figura 7).

Muestras que fueron fragilizadas a 500°C, se des-

fragilizaron por 5 minutos, una hora y 15 horas a una temperatura de 650°C, luego fueron re-fragilizadas y se observó que sucedía una re-segregación, no alterándose el grado de fragilización obtenido anteriormente. Por lo tanto el tiempo de des-fragilizado es mínimo.

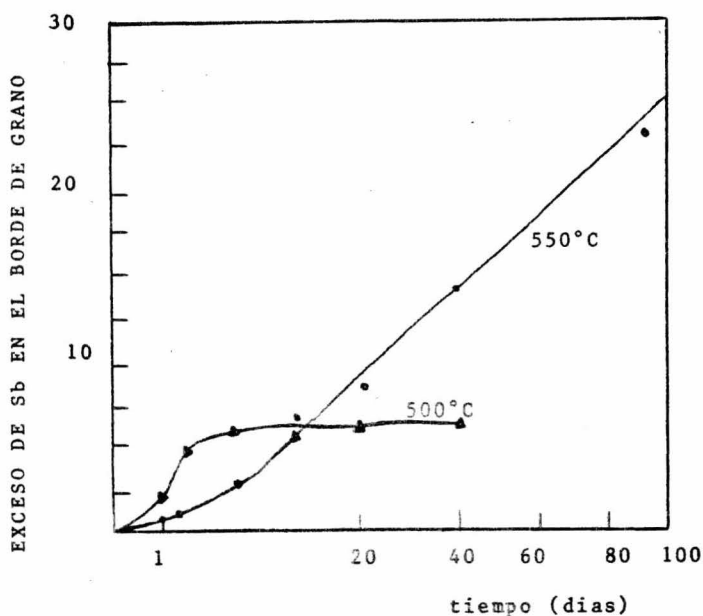


Figura 7.- Cinética de segregación en el rango crítico Acero C-Mn-Sb.

Basándonos en las leyes de Fick para la difusión de la de-segregación de impurezas, obtenemos que el tiempo para des-fragilizar es de aproximadamente 1 minuto.

La segregación tiene lugar abajo de Ac_1 y dentro de la fase ferrítica, esto es: después del temple obtenemos como microconstituyentes martensita y austenita retenida, durante el revenido hay una transformación a martensita-revenida, y una precipitación de carburos. En el tiempo que dura esta evolución de microestructuras es muy pequeña la segregación. Esta ocurre hasta que termina la transformación.

Esto se puede ver fragilizando un acero directamente del temple, obtenemos una cierta segregación. Por otro lado si primero hacemos un pre-revenido a $650^{\circ}C$ no hay segregación pero si una homogeneización, después de esto la fragilizamos y obtenemos una mayor segregación de impurezas que en el acero anterior.

Cuando partimos para fragilizar de un acero previamente revenido hay mayor segregación, que cuando partimos directamente del temple, esto es debido a que hay una recristalización de la estructura.

Con una temperatura de revenido cercana a Ac_1 , el tiempo de homogenización es de aproximadamente 20 minutos, (para aceros de baja y media aleación) y esto lo confirma Guttman en un experimento en que fragiliza un acero dando un revenido previo a $650^{\circ}C$ variando el tiempo de permanencia entre 0 y 24 hrs. Los resultados obtenidos de la segregación muestran que la cantidad

de antimonio en los límites de grano es menor cuando el tratamiento de pre-revenido a 650°C es eliminado, pero muy pequeños cambios cuando el revenido excede 20 minutos.

Por otro lado la segregación será más o menos pronunciada de acuerdo a la cantidad de espacios abiertos en la red, aprovechable para acomodar los átomos de antimonio en los límites de grano. Cuando el acero es pre-revenido antes de fragilizarlo, el alto ángulo de los bordes de grano rápidamente adquirirán la configuración de equilibrio y se desarrollará una cierta cantidad de vacancias, esto es, al formarse una estructura más estable. Si el pre-revenido a 650°C es suprimido, por ejemplo si un acero lo llevamos después del temple directamente a la fragilización, no solamente la baja temperatura, sino que también existe una fuerte interacción entre las impurezas y el alto ángulo de borde de grano, la cual cambia la configuración de equilibrio y por lo tanto la cantidad de vacancias. Entonces para un tiempo de fragilización dado es concebible que la concentración de impurezas intergranulares será menor si el pre-revenido a altas temperaturas es suprimido.

Que haya pequeños cambios en el revenido, después de 20 minutos demuestra que la recuperación no inter-

fiere grán cosa con respecto a la segregación que toma lugar en los previos límites de grano austenítico, y que el cambio en la temperatura de transición ductil-frágil se observa cuando prolongamos la temperatura de revenido antes de fragilizar, y esto se debe exclusivamente a cambios en la estructura.

Si el revenido a altas temperaturas es más prolongado, la recristalización será recuperada, sin embargo en los aceros que contienen impurezas, la recristalización no puede ser completamente inducida por largas permanencias a 650°C.

Los revenidos arriba de la temperatura de fragilización aumentan la segregación, Como mencionamos previamente la segregación intergranular en la cinética de fragilizado es muy rápida. La figura 7 muestra que un importante exceso de antimonio puede ser detectado después de fragilizarse por solo un día.

La fragilidad de los aceros de baja aleación ocasiona una fractura intercrystalina, es decir a lo largo del borde de grano. Aún cuando la fragilidad dá al carbón libertal, pero el antimonio está depositado como impureza, la fractura es intergranular en los bordes de grano ferrita-ferrita. El cambio en la temperatura de transición ductil-frágil y el tipo de fractura son los que nos dan el grado de fragilidad. Con calentamientos

cortos arriba de 600°C , se puede cambiar de temperatura de transición de una aleación fragilizada y esto se demuestra porque la fractura cambia de intercrystalina a transcristalina.

En la estructura recuperada dentro del rango crítico de revenido (aproximadamente 650°C) se inducen variaciones de parámetros micro-estructurales que juegan un papel muy importante en el tipo de fractura.

Smith-Low compararon la fragilización obtenida por un enfriamiento controlado y por un enfriamiento rápido, así como una muestra desfragilizada. El enfriamiento controlado se hizo de la siguiente manera: 600°C por 1 hora, 540°C por 15 hrs., 525°C por 24 hrs., 495°C por 48 hrs., 468°C por 72 hrs., se enfrió dentro del horno hasta 315°C y después se enfrió al aire hasta la temperatura ambiente.

La temperatura de transición ductil-frágil reportó un valor de 485°C . El enfriamiento rápido se hizo desde 450°C reportando un valor de 95°C en la forma no-fragilizada, hasta un valor de 535°C después de 500 hrs. Otra muestra enfriada rápidamente desde 480°C da un valor de 95 a 440°C después de 100 hrs, lo que demuestra que hay una segregación mayor con más temperatura, pero alcanza más rápido la saturación. Por otro lado la muestra desfragilizada tiene un valor de 78°C y comparada

con la muestra no fragilizada que tiene un valor de 82°C no se nota prácticamente ninguna diferencia.
(figura 3)

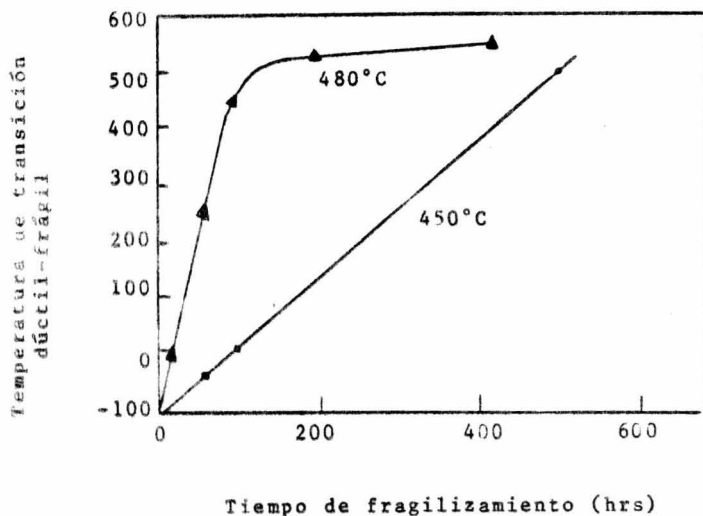


Figura 8.- Cinética de segregación
acero C-Ni-Cr-Sb

En un acero C-Mn-Sb estudiado por Guttman se encontró que varía la temperatura de transición dúctil-frágil debido a la segregación del Sb y esto es porque baja la cohesión en los límites de grano, pero es independiente de la correlación lineal que existe en las concentraciones de los límites de grano y la temperatura de transición.

Por otra parte, la energía superficial tiende a decrecer muy pronunciadamente con pequeñas cantidades de impurezas hasta alcanzar un mínimo, el cual nunca es menor que la mitad del valor inicial. En suma la cohesión de los bordes de grano es muy sensible a la segregación en el primer estado del proceso, y por lo tanto pequeñas cantidades segregadas son capaces de inducirnos una fragilidad que nos causará fractura intergranular.

Las curvas presentadas en la figura 7 obtenidas experimentalmente son muy parecidas a la solución analítica de Mclean basada en la solución de la segunda ley de Fick. Pero la profundidad de esta segregación calculada analíticamente no está de acuerdo con la experimentación tal, porque las condiciones matemáticas del límite de grano escogido es considerado como una segunda fase de concentración uniforme, separado del interior del grano por una capa de transición, y el "auger" ha demostrado todo lo contrario, o sea que la concentración de impurezas se está incrementando continuamente en el límite de grano, especialmente después de largos tiempos de segregación. Esto está de acuerdo con la teoría de segregación de Gibbsian: la concentración en el equilibrio decrece así como se incrementa la temperatura, dicha teoría está controla

da por la difusión de impurezas. (Los coeficientes de difusión se incrementan con la temperatura).

Por lo tanto la segregación intergranular es cualitativamente consistente con la hipótesis de un mecanismo de adsorción de Gibbsian. Cuando menos en el acero estudiado (con antimonio como impureza) la cinética de segregación del antimonio muestra estas tendencias.

Por otro lado Viswanathan experimentando con aceros C-Ni-Cr, con y sin fósforo como impureza, reporta que el fósforo incrementa la temperatura de transición de un acero no-fragilizado aproximadamente 50°C. Y además no fué observada la fragilización en un acero sin fósforo.

Por medio del espectroscópio electrónico "auger" en un acero C-Ni-Cr-Sb estudiado por Smith=Low, observaron que después de una hora a 650°C se obtuvo una mezcla, con 94% de ferrita y 6% de carburos, la ferrita tiene una composición de 1.2% de Cr y 0.07% de Sb, lo que demuestra que el antimonio está todo presente en la fase ferrítica. Se vió también que la densidad de los carburos en el borde de grano, no cambia durante el fragilizado. Los carburos formados durante el revenido son aproximadamente el 6% del volumen total de la aleación, y el 7% de estos son de Cr. Los datos obtenidos con el espectroscópio electrónico "auger"

muestran un incremento constante en la concentración de níquel con la fragilización, y una posible localización para esta segregación con las interfases ferrita-carburo en los bordes de grano, lo cual tiene del 10 al 12% de esta área.

Sin embargo en el fragilizado hay mucho más segregación que en el no-fragilizado. En el acero sin impurezas la segregación de níquel es de 1.7% en volumen, mientras que en un acero con impurezas la segregación del níquel fué 2.5% del total. Pero siempre es mucho mayor la segregación de impurezas que la de elementos aleantes. La concentración de fósforo va disminuyendo en valor dentro de una profundidad de 10 A° de la fractura, y decrece constantemente de ahí en adelante.

La segregación del Ni sin embargo, fué encontrada a una distancia de 50 A° (figura 9)

Hay alguna evidencia de la interacción fósforo-níquel basado en el hecho que el acero sin fósforo contiene menos segregación de Ni que el acero con fósforo. Esta interacción parece ser muy débil y sin consecuencia en lo que a fragilidad por revenido se refiere. Esto lo demostró Low que hizo la adición de 3.7% Ni en un acero C-Cr-P incrementándose la temperatura de transición dúctil-frágil solamente 10°C.

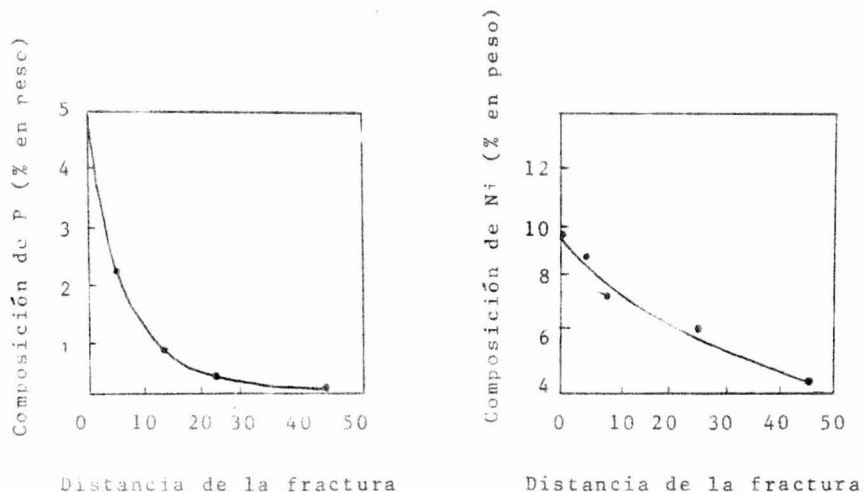


Figura 9.- Concentración de Ni y P a distintas profundidades de la fractura intergranular de un acero C-Ni-Cr-P.

La cantidad agregada de Ni no es lo que regula la fragilización, por lo que el valor de la temperatura de transición dúctil-frágil podría ser correlacionada a la segregación de fósforo. Una gráfica de segregación de P contra la temperatura de transición ductil-frágil en un acero Ni-Cr-P en el fragilizado, desfragilizado, y no fragilizado indica una relación lineal como puede ser visto en la figura 10. Aunque esta gráfica está basada en datos insuficientes, la dirección general está bien definida.

Por otro lado, Smith-Low afirman que hay razón para creer que el Ni y el Sb están interactuando duran

te la segregación en alguna parte, como también sin definir en qué manera ocurre para producir fragilidad, de ahí que la fragilidad por revenido no sucede en una forma simple en las aleaciones Fe-C-Sb ó Fe-C-Ni.

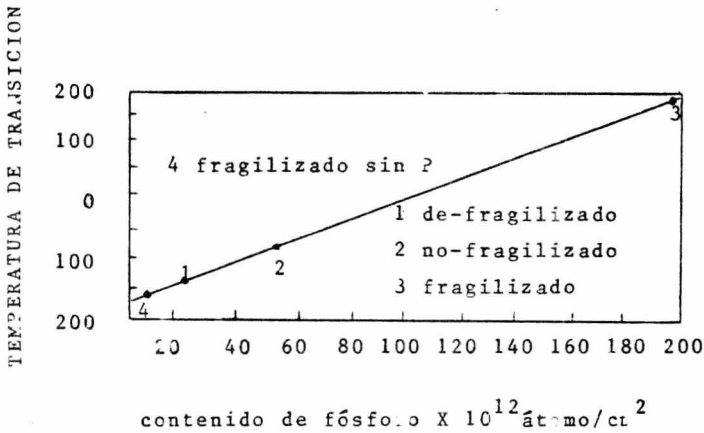


Figura 10.- Correlación de temperatura de transición y concentración de P en el borde de grano.

Guttman por su parte, reporta que sí hay segregación del elemento aleante, en este caso el Mn, y cuando se hace un re-fragilizado de la aleación, los segregados de Mn son más fuertes que en el primer fragilizado.

El papel del C resalta la fragilidad, aunque la segregación exacta no se ha podido determinar, si se detecta un incremento en la fragilidad.

Por último, Viswanatan informa que también fueron observadas las concentraciones de carbono y oxígeno, y aparentemente no tienen relación con la fragilidad.

I (E) INFLUENCIA DEL TAMAÑO DE GRANO

Uno de los factores que aparentemente tienen influencia en la fragilidad por revenido en los aceros comerciales de baja aleación, es el tamaño de grano. Algunas investigaciones previas han demostrado que los aceros enfriados desde temperaturas más altas que la temperatura normal de austenización, son caracterizados por el incremento de susceptibilidad a la fragilidad por revenido, pero Bennek-Woodfine obtuvieron resultados que sugieren que este aumento en la susceptibilidad fué debido al crecimiento de grano y no a la temperatura. Se ha encontrado que la fragilidad por revenido es el resultado de la segregación de átomos de soluto en los límites de grano. Por lo tanto el tamaño de grano es de considerable interés en la explicación del mecanismo de fragilización.

Para confirmar ésto, Capus determinó el grado de fragilización en aceros Ni-Cr, conteniendo cantidades perjudiciales de fósforo o de estaño, en muestras con un mismo tamaño de grano, y se hizo una comparación

con la prueba de impacto a la temperatura de transición dúctil frágil.

Los aceros fueron austenizados a una temperatura superior a la utilizada normalmente, para hacer crecer el grano. Las muestras fueron fragilizadas a 450°C por 168 hrs y enfriadas en agua.

El tamaño de grano fué determinado y se observó la temperatura de transición. En el acero puro fué de 84°C a 68°C, y el tamaño de grano creció del No.7 a No. 0 según la norma de ASTM. Este acero después del fragilizado no muestra ningún cambio (ni en la temperatura de transición, ni en el tamaño de grano).

La introducción de algún elemento de impureza (fósforo o estaño), hacen que la temperatura de transición sea altamente sensible al tamaño de grano, (figura 11). El estaño tuvo más influencia y elevó la temperatura de transición muchos grados más que el fósforo.

La fragilidad de revenido se incrementa con el crecimiento del tamaño de grano. La variación con el tamaño de grano se observó más marcada con el estaño, sin embargo el mayor grado de fragilidad se obtuvo en el fósforo, esto es por la resultante en el cambio de la temperatura de transición dúctil-frágil. (figura 12).

Los tipos de fractura se determinaron metalográficamente, y se observó de un 90 a 100% de fractura frágil,

el acero puro no mostró fractura intergranular.

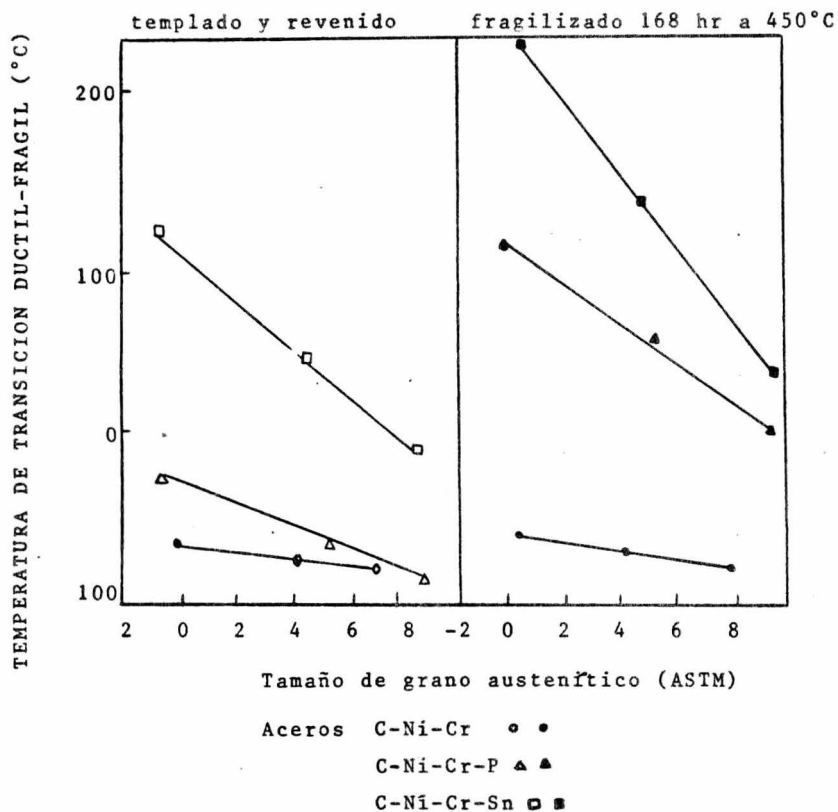


Figura 11.- Influencia del tamaño de grano austenítico en la temperatura de transición dúctil-frágil.

La porción de fractura intergranular aumenta con el tamaño de grano, y en las muestras que fueron fragilizadas aumentan considerablemente la fractura, en

las muestras que contenían estaño se incrementó más la fractura intergranular en relación con el tamaño de grano, pero comparada con los aceros con fósforos se incrementó solo ligeramente con el tratamiento de fragilizado.

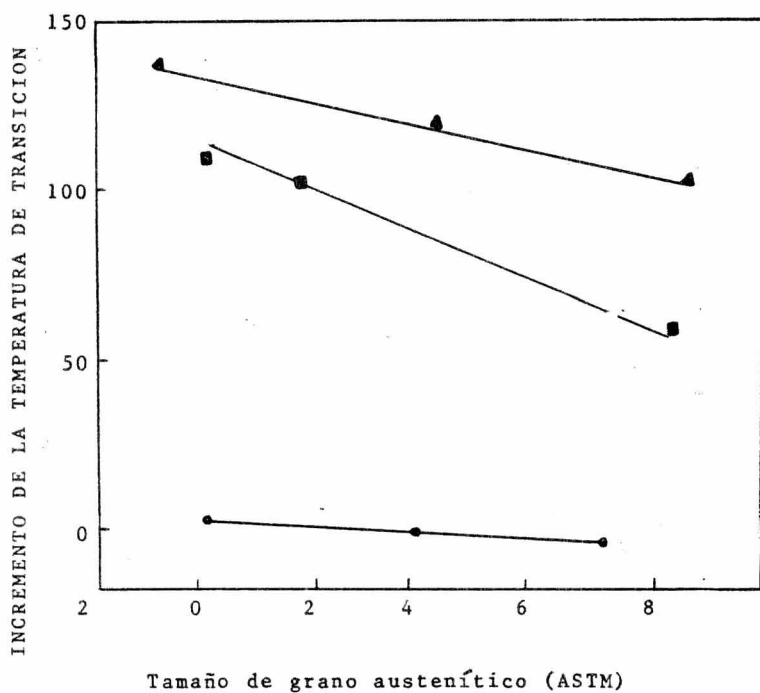


Figura 12.- Influencia del tamaño de grano austenítico en la temperatura de transición dúctil-frágil

Aceros	C-Ni-Cr	●
	C-Ni-Cr-p	▲
	C-Ni-Cr-Sn	■

Woodfine encontró que cuando el acero es fragilizado, y el grano se ataca con picral, el borde de grano se marca mucho más oscuro que el interior. Partiendo de esto, se encontró que el acero puro no muestra ninguna marca en particular, mientras que el acero con fósforo en condición de fragilizado sí lo muestra. Y estos bordes también se muestran en el acero templado y revenido.

El acero templado y revenido, según la temperatura de transición, no ha llegado a ningún grado de fragilización, por lo que se determina que la marca en los límites de grano aparece no tanto debido a la fragilidad en si, sino a los elementos de fragilización como el fósforo y el estaño, esto no es una sorpresa, ya que el fósforo y el estaño aunque sean completamente diferentes químicamente reaccionan con un mismo reactivo.

La influencia del fósforo y el estaño difieren en algunos aspectos en términos de los cambios de las temperaturas de transición dúctil-frágil, por ejemplo después del revenido a 650°C el acero conteniendo estaño es mucho más frágil que el que contiene fósforo, pero además de esto no hay evidencia de que el mecanismo de fragilización sea diferente en ambos casos.

Se ha confirmado que son más bien las impurezas -

que los elementos de aleación lo que produce la fragilidad. La segregación de fósforo o estaño en los bordes de grano es favorable por los espacios que estos ocupan en la red. El átomo de fósforo es considerablemente más pequeño y el de estaño mucho más grande que el tipo sustitucional que ocupan.

Otras conclusiones que se pueden obtener vienen de la interrelación del tamaño de grano, la temperatura de transición y el tipo de fractura. En el acero puro la temperatura de transición es prácticamente independiente del tamaño de grano, y la no-fragilidad está asociada con un tipo de fractura transgranular. En contraste, los aceros que contienen impurezas muestran que el tamaño de grano tiene una dependencia sobre la temperatura de transición y que al incrementar se tienden a la fractura intergranular.

Si la fractura no es intergranular será esperado que la relación entre el tamaño de grano austenítico y la prueba de impacto a la temperatura de transición está controlada por dos factores: El tamaño de grano y la dispersión de carburos.

El tamaño de grano depende de la temperatura de transición para las fracturas intergranulares, y pueden ser explicados por la intervención de dos factores más.

Primeramente el area de la fractura requiere más energía superficial y es mucho más sensible al cambio en el tamaño de grano, debido al clivaje. El segundo punto y no menos importante que el primero es que en el tamaño de grano más grande, es poco frecuente el cambio de dirección de la fractura intergranular, y si cambia será a un clivaje debido a que la energía absorbida se propaga a través de la probeta.

De una manera más práctica obtenemos dos conclusiones: la primera y más obvia es que hay un efecto de los elementos de impureza y el tamaño de grano en relación a las propiedades de impacto en los aceros aleados. La segunda conclusión es que en ausencia de impurezas la temperatura de transición de temple y revenido es independiente del tamaño de grano austenítico. El tamaño de grano austenítico tiene influencia en la temperatura de transición de los aceros comerciales, de ahí que la fragilidad es debida a elementos de impureza. Después del revenido a 600°C., la temperatura de transición de los aceros que contienen fósforo o estaño como impureza muestran un significativo incremento, así como los tamaños de grano.

La fragilidad puede ser eliminada por un enfriamiento rápido después de un revenido a 600°C. Las condiciones óptimas para evitar ésta fragilidad en los

aceros comerciales son: minimizar los contenidos de impurezas perjudiciales y conservar el tamaño de grano pequeño.

En resumen, tenemos que: la fragilidad de revenido en aceros que contienen fósforo ó estaño se incrementa con el crecimiento del tamaño de grano austenítico, y se explica por la segregación de impurezas al límite de grano.

En ausencia de elementos de impureza la temperatura de transición en los aceros níquel cromo es independiente del tamaño de grano.

Observamos que el fragilizamiento en los aceros que contienen fósforo o estaño ocurren en un revenido cercano a 600°C durante una hora y que este efecto se intensifica con el aumento del tamaño de grano.

I (F) ESTRUCTURAS MARTENSITICAS EN SOLLADURA

Como hemos podido observar, el esfuerzo hecho en los diferentes aspectos que comprenden la transformación martensítica en investigación ha sido hecho en las siguientes áreas; en cristalografía, en mecanismos de cinética, y de endurecimiento, y lógicamente los avances en estos campos han sido sujetos de muchas revisiones en recientes artículos.

La principal aplicación de las estructuras martensíticas es solamente como un estado intermedio en la producción de acero, los cuales tienen que ser revenidos o envejecidos (aceros maraging) para poder obtener una combinación adecuada de resistencia y ductilidad.

Hay dos áreas importantes donde se encuentran las estructuras martensíticas y que son encontradas frecuentemente en la práctica: 1.- en soldadura, 2.- en temple antes de ser revenidos.

Hay muchos problemas asociados con la eficiencia de la soldadura en los aceros, y una de las más importantes y quizá la principal es el evitar la zona afectada por calentamiento (Heat-Affected Zone) y que nos ocasiona el agrietamiento.

Este tipo de agrietamiento, también es conocido como agrietamiento retardado, agrietamiento frío o agrietamiento inducido por hidrógeno, y ocurre en el temple en la zona afectada por el calentamiento adyacente a la línea de fusión de la soldadura.

Los principales efectos son el contenido de hidrógeno, la existencia de tensiones residuales, y una microestructura responsable debida a su susceptibilidad. Claro está que para nosotros el último factor es de interés o sea la presencia de martensita en el HAZ la cual podrá ser tolerada o tendrá efectos supresores de acuer-

do al tipo de acero que va a ser soldado.

Hay la posibilidad de producir algún control sobre el HAZ de la micro-estructura, en la selección de la composición de uno u otro acero, o por el cambio en el procedimiento de la soldadura, y en forma esquemática se puede observar en la figura 13.

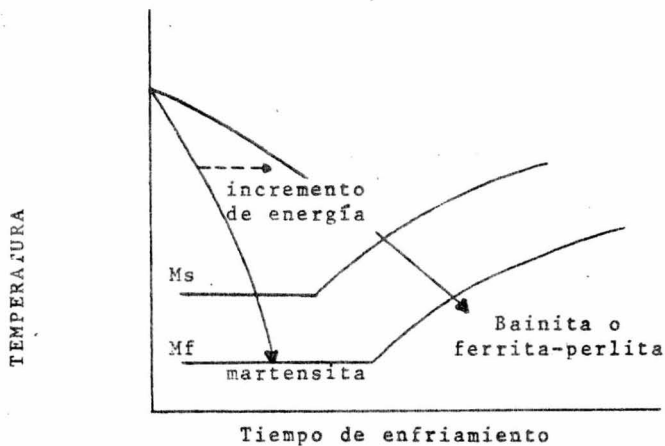


Figura 13.- Diagrama esquemático CCT para soldadura.

El cual es un diagrama esquemático CCT. Tales diagramas muestran el tipo de transformación esperado en la zona afectada por calentamiento (HAZ), también nos muestra desde el punto de vista de temperatura de austenización de 1300-1400°C generalmente usadas en la determinación de lo que ocurre a altas temperaturas en

la formación del metal en todas las soluciones sólidas, las cuales controlan parámetros tales como el tamaño de grano, y de ahí su endurecimiento, como lo muestra la figura 13.

Para rangos de enfriamiento lento en soldadura pueden ser realizados por el incremento de energía o sea por el uso del precalentamiento.

Para los aceros de estructura ferrita-perlita se ha demostrado que el HAZ de agrietamiento solamente ocurre cuando hay una transformación total o parcial de martensita en el HAZ, y de ahí se desprende que el endurecimiento que presenta el acero es de considerable importancia.

Este aspecto de control de la composición ha conducido al concepto de la fórmula de carbón equivalente, de la cual procuraremos dar razón por el efecto de los elementos aleantes, sobre el incremento a la susceptibilidad de agrietamiento para aceros de contenidos de carbón muy similares.

Así los aceros pueden ser clasificados de acuerdo a su carbón equivalente, y de esta manera varias fórmulas han sido desarrolladas, basadas en una u otra dureza que se presenta en el HAZ o también con pruebas de susceptibilidad a la fractura. Como se puede apreciar en la siguiente fórmula, el papel del carbón tiene una

importancia predominante.

$$C_{eq} = C + \frac{Mn}{6} + \frac{(Cr + Mo + V)}{5} + \frac{N + Al}{15}$$

porque es el mayor efecto sobre la dureza martensítica y se ha observado que la susceptibilidad en las microestructuras generalmente tienen durezas mayores de 35 Rc.

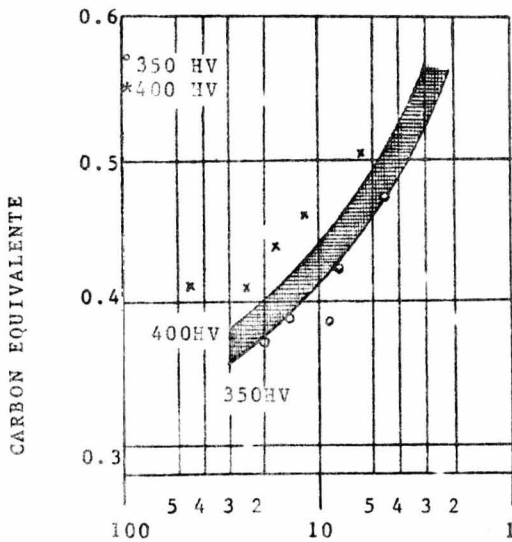
Brisson ha desarrollado una fórmula para determinar la dureza martensítica en el HAZ de los aceros de baja aleación, el cual incorpora en dicha fórmula un término nuevo que él toma en cuenta y le denomina "efecto del rango de enfriamiento"

$$33 + 1066 (\% C) + 29 (\% Si) + 37.5 (\% Mn) + 15.5 (\% Ni) + 215 (\% Cr) + 23 \log V.$$

'V' es el rango de enfriamiento que acabamos de definir a 300°C el cual es usado comunmente como una temperatura de referencia para poder correlacionar parámetros de dureza y de soldadura, los cuales influyen en el rango de enfriamiento.

En la expresión anterior el rango de enfriamiento decrece originando un incremento de martensita-revenida en el autorevenido, por lo cual obtenemos baja dureza. Un ejemplo de la relación que existe entre el

carbón equivalente y el rango de enfriamiento se muestra en la figura 14. La cual fué hecha para varios aceros con un contenido de 0.15-0.27% de carbón, en el uso práctico pueden hacerse dichas gráficas, de aquí que este tipo de relación es mucho muy aprovechable.



rango de enfriamiento a 300°C.

Figura 14.- Relación entre el carbón equivalente y rango de enfriamiento crítico.

Como nota anterior, la susceptibilidad al HAZ de agrietamiento se incrementa como el aumento en la dureza. Muchos experimentos que han sido desarrollados para relacionar la tendencia a la fractura en la micro-

estructura han podido demostrar que las laminillas de martensita se enroscan y esto nos ocasiona que son mucho más susceptibles a la fragilidad, que las simples agujas de martensita en aceros sin elementos aleantes. Ahora bien, por otro lado la cantidad de laminillas de martensita gradualmente se incrementan, claro está al aumentar la cantidad de carbón observamos que dentro de una concentración de 0.2-0.8% C la martensita se nos presenta en una forma enroscada, por lo cual obtuvimos que este cambio va acompañado por un decremento regular en la temperatura M_s y de un incremento en la dureza.

Todavía no está claro si las propiedades que obtendremos posteriormente son responsables por el efecto que acabamos de mencionar ó por el cambio en la estructura, aunque en los aceros al carbón simples no es muy factible separar los dos parámetros y mucho menos de uniformizar, no es posible obtener martensita alargada y con una dureza comparable a la de los aceros de medio carbón (0.3%) y lógicamente con alta susceptibilidad a la fractura.

Sin embargo Boniszekski-Baker encontraron que el incremento al rango de enfriamiento de un acero al carbono con 9% Ni. causaba un marcado incremento en la fractura debido al hidrógeno inducido y éste fué rela-

cionado con la apariencia que presentaba la martensita enroscada y la alargada normal en el estado de temple, entonces se propuso que la nucleación de la fractura (iniciación) está formada por el choque de las laminillas de martensita alargada y enroscada, y a su vez el hidrógeno facilita su crecimiento bajo la aplicación de tensiones.

El efecto del rango de enfriamiento sobre la promoción de laminillas de martensita todavía no ha sido estudiada en detalle, además de que no se han tomado en cuenta recientes teorías sobre la transición en la morfología que sufren las aleaciones de hierro.

Y de esta manera tenemos que Davies-Magge han relacionado el tipo de estructura martensítica con los planos cristalográficos ocasionados a las tensiones relativas de la austenita y de la martensita, las cuales a su vez están controladas por la composición y la temperatura M_s . En austenitas débiles se favorece la martensita alargada o sea la que se presenta en forma enlistonada, $(111)_\alpha$, porque el enrejado no varía, proporcionando tensiones a la martensita enroscada y que no está en exceso, y por lo tanto se formarán laminillas de martensita $(225)_\alpha$. La adición de elementos aleantes nos prooverán en todos los casos de un endurecimiento aún cuando la temperatura M_s no decrez

ca y se promoverá el enroscamiento. Cuando la austenita tiene alta resistencia es que hay un movimiento de dislocaciones, y entonces se formarán laminillas de martensita de esta forma (2 5 9)

La resistencia de la martensita es también objeto de interés con respecto a la dureza esperada en la zona afectada por calentamiento, (HAZ), y se ha visto que en aceros al bajo carbono (menos de 0.3%) la martensita (ya sea enlistonada ó enroscada) se deforma por deslizamiento y por lo tanto la resistencia está determinada principalmente por el contenido de carbón.

La dureza también depende de la temperatura M_s y del rango de enfriamiento para aleaciones con similar contenido de carbono, y transformándolas arriba de la temperatura ambiente donde el auto-revenido ocurre.

Para poder soldar las estructuras de acero normalmente es deseable tener el contenido de carbón lo más bajo posible, y los aceros en esta categoría debían tener abajo del 0.2% de C.

El objeto del estudio de la fractura frágil en el HAZ es de considerable importancia en soldadura y de las propiedades de la martensita en diferentes zonas de fragilizado. Hay muchos problemas en los tratamientos térmicos los cuales pueden aparecer desde las transformaciones martensíticas como podría ser

el tamaño ó distorsión de la red, el agrietamiento por temple, por lo tanto alguno de estos factores que gobiernan a la susceptibilidad a la fractura en el temple han sido investigados recientemente por Kunitake-Sugisawa. Encontraron que hay una mayor tendencia a agrietarse con el incremento del contenido de carbón, aún cuando los elementos aleantes también tienen un efecto y por lo tanto mostramos la siguiente fórmula de carbón equivalente:

$$C_{er} = C + \frac{Mn}{5} + \frac{Mo}{5} + \frac{Cr}{10} + \frac{Ni}{50}$$

Diversos autores han propuesto que los dos factores más importantes que gobiernan la fragilidad o mejor dicho al agrietamiento por temple, son la transformación de tensiones que principian por la expansión de volumen de la austenita a la martensita, y la resistencia de los límites de grano austenítico.

Debido al mayor coeficiente de expansión térmica de la austenita comparada con la de la ferrita tenemos que el cambio de volumen aumenta con el incremento de carbón, porque es el rango de transformación Ms-Mf más bajo, y esta correlación fué determinada por dilatometría.

Las grietas del temple se propagan a lo largo de los bordes de grano. Una importante conclusión práctica de este trabajo fué que la composición química de estos aceros tienen un equivalente de endurecimiento por lo que pueden ser escogidos por su resistencia al agrietamiento que presentan durante el temple, en base a la anterior fórmula de carbón equivalente.

El efecto de las variables en los tratamientos térmicos sobre el agrietamiento en el temple ha recibido pequeña atención y recientemente se reportó que ya se está incrementando la velocidad de enfriamiento o la temperatura de austenización, y reducir así la cantidad de agrietamiento. Ambos hallazgos son algo que no esperábamos y es claramente un área donde el trabajo de investigación será provechoso en vista de la gran importancia práctica de realizar temples en agua o en aceite y desde luego la común escases de información de las causas de fragilización.

Sin embargo ha sido de interés sustancial mostrar en la literatura problemas relacionados de micro-fracturas en aceros al carbón, y ha permitido que algunos de los parámetros contribuyan con estos defectos para ser aislados.

Las micro-fracturas y las grietas de temple ocurren en el mismo acero templado, que son causadas básicamente por los choques de las laminillas de martensita y que se

incrementan con el aumento en el contenido de carbón, mientras que en el tamaño de grano, la austenita retenida, y la severidad del temple han sido reportados que no tienen ningún efecto.

Sin embargo Davies-Magge han considerado la longitud de las laminillas de martensita por ser una de las variables que afectan a las micro-fracturas, y de esta manera hay influencia del tamaño de grano.

Por otro lado Mendiratta-Krauss en sus observaciones al tamaño de la laminilla llegaron a la conclusión de la existencia de un tamaño crítico para que fuera el necesario para la iniciación de la fractura, uno de los papeles prácticos de este trabajo es el de las micro-fracturas, en casos de aceros carburizados los cuales pueden ser controlados por medio de tratamientos térmicos adecuados, ya sea refinar el tamaño de grano austenítico o reducir el contenido de carbón en la matriz por medio de una austenización en los rangos de temperatura intercríticos.

Se ha querido relacionar la presencia de micro-fracturas con las propiedades mecánicas, y Apple-Krauss solamente concluyeron que el mejoramiento a la resistencia a la fatiga de un acero carburizado después de un doble tratamiento térmico fué parcialmente atribuido a una reducción en el tamaño y su respectiva distribución de las microfracturas.

Y de esta manera se encontraron microfracturas de 1 a 6 milimicras de largo, en temple con un contenido de 0.46% y con la ayuda de las ecuaciones de Griffith para demostrar que la presencia de tales defectos, tendrían una resistencia a la tensión mucho muy baja, y por lo tanto fracturas frágiles.

Las fracturas son predominantemente intergranulares, y son el resultado de la formación de fisuras en los bordes de grano austeníticos ocasionados por el choque de laminillas de martensita.

Ahora bien si incrementamos la resistencia en dichos bordes de grano por el efecto de los aleantes, entonces, dicha susceptibilidad se podrá ver retardada, y cabe mencionar que un efecto similar ocurre con tamaños de grano mucho más pequeños, Hysøecka ha continuado la investigación del retardo en la fractura, utilizando para ello aleaciones con temperaturas Ms subcero. Y ha demostrado que el envejecimiento de la martensita es necesario para que ocurra la fragilización. El retardo de la fractura no fué observado a bajas temperaturas y fué supuesto que la fragilidad, la cual fué proporcional al contenido de carbón en aleaciones hierro-níquel-carbón de la misma temperatura Ms y que fué causada por la interacción intersticial de dislocaciones introducidas durante la transformación martensítica. También se

notó que las microfracturas serían producidas por el envejecimiento, de aquí que estas observaciones fueran similares a las de Pietikainen, quien pudo demostrar que la martensita sin revenir (con la misma aleación de Fe-Ni-C) tenían una considerable ductilidad y comparativamente una alta fragilidad. Estas aleaciones, sin envejecer dieron fracturas dúctiles, comparadas con las fracturas frágiles que se obtuvieron en las aleaciones envejecidas a temperatura ambiente, por lo cual se consideró que el envejecimiento era un pre-requisito en la formación de fracturas y por lo tanto de grietas. Y podemos inferir de este trabajo que tanto los defectos sub-microscópicos o microscópicos son la causa de ductilidades bajas y del retardamiento en la fractura de las martensitas convencionales. Entonces podemos afirmar que las grietas de temple son una forma muy extrema, de un agrietamiento retardado, aunque ahora no se ha procurado correlacionar la microestructura entre la susceptibilidad, por lo que respecta a microfracturas. Los defectos investigados son sub-microscópicos, por ejemplo el choque de laminillas de martensita, que aparecen en forma similar a las microfracturas en aceros al alto carbón. No han sido reportados casos de grietas en aceros de bajo carbón (menos del 0.2%) con estructuras de temple y revenido, y de aquí volvemos

a enfatizar que la susceptibilidad se incrementa con el contenido de carbón, los cuales serán relacionados a la transición en su morfología, de las láminas de martensita; así como la transformación de tensiones, a la resistencia en los bordes de grano austeníticos, y los efectos del auto-revenido el cual juega un papel muy importante.

Y para terminar diremos que aunque hay una gran investigación llevada a cabo sobre los fundamentos de los mecanismos de endurecimiento en aceros martensíticos y en aleaciones de hierro, los factores que previenen su uso son: baja ductilidad y baja dureza; y se ha puesto poca atención a estas propiedades.

El panorama para el desarrollo de estos aceros martensíticos aparece mucho más favorable para aceros de bajo carbón, donde un auto-revenido en la estructura martensítica es producido, el cual muestra un mínimo en la ductilidad en la prueba de tensión (comparadas con las fallas prematuras que aparecen en la producción de aceros con más alto contenido de carbón).

Para resumir los resultados anteriores, Thomas ha trazado los requerimientos necesarios para lograr la alta resistencia y desde luego la tenacidad en temple martensíticos:

- 1.- Austenizar arriba de 1100°C , para que todos -

los carburos entren en solución.

2.- Evitar el enroscamiento de las laminillas de martensita, esto es mantenerlas 300°C arriba de la temperatura M_s , con un contenido de carbón menor del 0.4%

3.- La prevención de bainitas superiores en la microestructura, por la adecuada adición de elementos de aleación para control de endurecimiento.

CAPITULO II

PARTE EXPERIMENTAL

Esta parte fué hecha para determinar bajo que ran go de tiempo y temperatura se encuentra la fragilidad krupp y, principalmente observar como influye la velocidad de enfriamiento en el revenido.

El experimento se hizo con cinco tipos de aceros comerciales: 1045, 1065, 4140, 8640 y 9840 según la norma AISI.

Todos los aceros fueron sometidos a un tratamiento de recocido de austenización completa; los valores críticos Ac_1 y Ac_3 , fueron calculados por las siguientes fórmulas:

$$Ac_1 = 723 - 10.7 (\%Mn) - 16.9 (\%Ni) + 29.1 (\%Si) + 16.9 (\%Cr)$$

$$Ac_3 = 910 - 203 (\%C) - 15.2 (\%Ni) + 44.7 (\%Si) + 104 (\%V) + \\ + 31.5 (\%Mo) + 13.1 (\%W) - 30 (\%Mn) - 11 (\%Cr)$$

para la temperatura de austenización se aumentaron 10°C al valor de Ac_3 , los valores de Ar_1 y Ar_3 fueron obtenidos de tablas. Estos valores para cada uno de los aceros están mostrados en la tabla I.

ACERO	Ac ₁	Ac ₃	T _v	Ar ₃	Ar ₁
1045	725	780	850	750	680
1065	725	770	840	705	675
4140	720	790	860	730	665
8640	750	800	870	745	685
9840	725	760	830	725	665

Tabla I.- Puntos críticos de calentamiento y enfriamiento, en °C.

La velocidad de calentamiento fué de 100°C/Hr, el tiempo de permanencia fué de 1 Hr/pulgada de sección, la velocidad de enfriamiento fué de 30°C/Hr, hasta una temperatura de 30°C abajo de Ar₁, después fueron enfriados dentro del horno.

El objeto de este tratamiento, fué el de homogeneizar todos los aceros, así como facilitar el maquinado para la fabricación de probetas tipo Charpy "V".

Se hicieron 10 probetas Charpy "V" de cada uno de los aceros; estas fueron empaquetadas en carbón vegetal con el objeto de evitar su descarburación durante el calentamiento térmico del temple. El medio de enfriamiento usado fué aceite, con agitación de la pieza.

Se tomó una de las probetas de cada acero y se determinó su dureza, posteriormente se cortó en cuatro partes, para analizar los efectos del revenido, a diferen

tes temperaturas que fueron de: 200, 350, 450 y 600°C. Así mismo también se variaron los tiempos de permanencia con el objeto de conocer en qué momento la dureza de dichos aceros se estabiliza. Así por ejemplo para el caso del acero 1045 que presentó una dureza de temple de 62 Rc, se sometió a un revenido de 200°C, y después de 30 minutos de permanencia su dureza reportó 55 Rc, se prosiguió el tratamiento de revenido en esta misma probeta por otros 30 minutos reportando un valor de 54 Rc, y observamos que después de dos horas de tratamiento la dureza permanece constante en 53 Rc. En la tabla II se muestran los valores a las diferentes temperaturas y tiempos de revenido en cada uno de los aceros.

Las nueve probetas restantes se distribuyeron en la siguiente forma: tres probetas se llevaron a una temperatura de revenido de 250°C con un tiempo de permanencia de 4 horas y se variaron los medios de enfriamiento: aire, aceite y agua. A otras tres probetas se les dió un revenido de 450°C con un tiempo de permanencia de 4 horas variándose también los medios de enfriamiento. Otras dos probetas se llevaron a un tratamiento de revenido de 250°C, y con un tiempo de permanencia de una y dos horas respectivamente y enfriándose en el medio que presentaron ser más sensibles a la fragilidad. La última probeta se sometió directamente del temple a la prueba

Acero 1⁴⁵ dureza 62 Rc

	<u>200°C</u>	<u>350°C</u>		<u>450°C</u>		<u>600°C</u>
30 minutos	55 Rc	50 Rc	15 minut	46 Rc	3 minut.	44 Rc
1 hora	54 Rc	50 Rc	30 minut	45 Rc	6 minut.	42 Rc
1 1/2 hora	54 Rc	46 Rc	45 minut	45 Rc	15 minut.	32 Rc
2 horas	53 Rc	46 Rc	1 hora	45 Rc	30 minut.	31 Rc
2 1/2 horas	53 Rc	46 Rc			45 minut.	31 Rc.
					1 hora	31 Rc.

Acero 1065 dureza 64.5 Rc

	<u>200°C</u>	<u>350°C</u>		<u>450°C</u>	<u>600°C</u>
15 minutos	63 Rc	57 Rc	5 minut	55 Rc	42 Rc
30 minutos	62 Rc	56 Rc	10 minut	54 Rc	42 Rc
45 minutos	62 Rc	56 Rc	15 minut	53.5"	42 Rc
1 hora	59 Rc	56 Rc	20 minut	53 Rc	42 Rc

Acero 4140 dureza 60 Rc

	<u>200°C</u>	<u>350°C</u>		<u>450°C</u>	<u>600°C</u>
15 minutos	56 Rc	54 Rc	5 minut	52 Rc	44 Rc
30 minutos	56 Rc	50 Rc	10 minut	51 Rc	42 Rc
45 minutos	55 Rc	50 Rc	15 minut	50.5"	41 Rc
1 hora	55 Rc	47 Rc	20 minut	50 Rc	41 Rc
1 1/4 hora	55 Rc	46 Rc	25 minut	49 Rc	40 Rc
			30 minut	48 Rc	39 Rc
			35 minut	48 Rc.	39 Rc

Acero 8640 dureza 57 Rc

	<u>200°C</u>	<u>350°C</u>		<u>450°C</u>	<u>600°C</u>
15 minutos	54 Rc	47 Rc	5 minut	48 Rc	41 Rc
30 minutos	53 Rc	46.5"	10 minut	47.5"	40 Rc
45 minutos	53 Rc	45.5"	15 minut	46 Rc	40 Rc
1 hora	53 Rc	44.5"	20 minut	46 Rc	39 Rc
			25 minut	46 Rc	39 Rc

Acero 5340 dureza 65 Rc.

	<u>200°C</u>	<u>350°C</u>		<u>450°C</u>	<u>600°C</u>
15 minutos	58 Rc	52 Rc	5 minut	54.5"	42 Rc
30 minutos	58 Rc	52 Rc	10 minut	51 Rc	42 Rc
45 minutos	58 Rc	52 Rc	15 minut	50 Rc	42 Rc
1 hora	57.5"	52 Rc	20 minut	50 Rc	41.5"

de impacto. Todos los valores de resiliencia obtenidos están mostrados en la tabla III

<u>Enfriamiento</u>	1045	1065	4140	8640	9840
TEMPLE					
	0.14	0.42	0.42	0.28	0.24
TEMPERATURA 250°C, PERMANENCIA 4 Hrs.					
Agua	4.57	5.34	6.00	1.05	1.55
Aceite	6.71	5.84	4.40	4.65	3.00
Aire	1.02	5.00	0.57	6.57	6.43
TEMPERATURA 450°C, PERMANENCIA 4 Hs					
Agua	2.64	4.07	3.25	4.93	8.64
Aceite	2.78	4.14	4.14	5.28	2.85
Aire	3.00	5.85	4.14	5.85	1.64
TEMPERATURA 250°C, PERMANENCIA 1 Hr.					
Agua	----	----	----	0.31	0.78
Aire	0.28	0.71	0.35	----	----
TEMPERATURA 250°C, PERMANENCIA 2 HRS.					
Agua	----	----	----	1.14	0.28
Aire	0.54	0.82	0.54	----	----

Tabla III.- Valores de resitencia, en $\frac{K}{cm} - \frac{M}{cm}$

En el desarrollo de esta parte experimental iniciamos con un revenido de 250°C y con un tiempo de ser

manencia de 4 hs. con el objeto de conocer en una forma cuantitativa la influencia de los diferentes medios de enfriamiento y de esta manera calculamos la susceptibilidad de cada uno de estos aceros.

Ahora bien, el acero que presenta mayor susceptibilidad en el rango de temperatura de 250°C, y con un tiempo de permanencia de 4 hs. es el 4140, con un valor $S = 10.5$ ("S" coeficiente de susceptibilidad), siguiéndole el acero 1045 con un valor $S = 4.48$, después el acero 1065 con un valor $S = 1.068$ y los dos restantes muestran una susceptibilidad mínima. Observándose que los tres primeros aceros presentan su mayor fragilidad cuando son enfriados en aire mientras que, los dos restantes la presentan cuando son enfriados en agua.

	<u>1045</u>	<u>1065</u>	<u>4140</u>	<u>8640</u>	<u>9840</u>
Susceptibilidad	4.48	1.07	10.5	0.16	0.24

La posible influencia que puede tener la temperatura de revenido en la fragilización de estos aceros nos llevó a realizar este mismo experimento a 450°C, obteniéndose que el mayor coeficiente de susceptibilidad lo presenta el acero 9840 con un valor $S = 5.27$ y los demás aceros presentan un coeficiente de susceptibilidad poco significativo.

	<u>1045</u>	<u>1065</u>	<u>4140</u>	<u>8640</u>	<u>9840</u>
Susceptibilidad	0.88	0.70	0.79	0.84	5.27

Por otro lado, los tiempos de permanencia se man tuvieron constantes para determinar los rangos de temperatura donde se presenta la fragilización, y de esta manera se observó que dicho rango corresponde a 250°C. Partiendo de ésto se variaron los tiempos de permanencia de 1 y 2 hr, y se escogieron como medios de enfriamiento aquellos que provocaron una mayor fragilidad, esto es, para los tres primeros aceros el aire, y para los dos últimos el agua.

Se observó que el tiempo de permanencia juega un papel muy importante en la fragilización, y cabe mencionar que el acero 4140 exhibe una fragilidad típica en el rango de 250°C y enfriado en aire donde después de una hora muestra un valor de resiliencia de $0.35 \frac{\text{Kg-m}}{\text{cm}^2}$, a las dos horas $0.54 \frac{\text{Kg-m}}{\text{cm}^2}$ y después de cuatro horas $0.57 \frac{\text{Kg-m}}{\text{cm}^2}$.

De esta manera se desprende que tanto la temperatura como el tiempo de permanencia, y el medio de enfriamiento están íntimamente ligados entre sí, y estos factores aunados a otros nos van a provocar la fragilidad.



QUÍMICA

CAPITULO IIIOBSERVACIONES

El acero 1045 exhibe una mayor susceptibilidad a los 250°C ($S = 4.48$), mientras que a los 450°C, presenta una susceptibilidad mucho más baja ($S = 0.88$). Este acero presentó su mayor fragilización a 250°C cuando fue enfriado en aire cuyo valor e de 1.02 $\frac{\text{Kg-M}}{\text{cm.}^2}$. La menor fragilización se obtiene a esta misma temperatura solo que enfriado en aceite.

Para el acero 1065, la mayor susceptibilidad se presenta a 250°C, ($S = 1.07$). sin embargo el máximo valor de fragilidad se adquiere a 450°C usando como medio de enfriamiento el agua. Encontrándose que el menor valor de fragilización es a esta misma temperatura solo que enfriándose al aire.

El acero 4140, presenta la mayor susceptibilidad de todos los aceros ($S = 10.5$) en el rango de temperatura de 250°C. Pero para el rango de temperatura de 450°C muestra un valor de susceptibilidad muy bajo apenas de 0.79. Ahora bien, la mayor fragilización se presenta a 250°C cuando el medio de enfriamiento es el aire y la menor fragilidad a esta misma temperatura

cuando se enfría en agua. Cabe mencionar para este acero que el valor de resiliencia después del temple es $0.4 \frac{\text{Kg-M}}{\text{cm.2}}$, mientras que después de una hora de permanencia a 250°C y enfriado en aire su resiliencia fué de $0.35 \frac{\text{Kg-M}}{\text{cm.2}}$, muestra por lo tanto una fragilización.

Para el caso del acero 8640, tuvo una susceptibilidad muy baja tanto para 250°C ($S = 0.16$), como para 450°C ($S = 0.84$). A una temperatura de 250°C , con un enfriamiento en agua mostró una mayor fragilización y en aire la mínima.

Y por último, el acero 9840, mostró una mayor susceptibilidad en el rango de temperatura de 450°C ($S = 5.27$). Este acero presentó su mayor fragilización a 250°C enfriado en agua y su menor fragilización fué obtenida a 450°C enfriado también en agua. Como caso particular tenemos que a una temperatura de 250°C , y con un tiempo de permanencia de una hora obtuvimos un valor de resiliencia de $0.78 \frac{\text{Kg-M}}{\text{cm.2}}$, en estas mismas condiciones pero variando el tiempo de permanencia a dos horas obtuvimos un valor de $0.28 \frac{\text{Kg-M}}{\text{cm.2}}$, el cual nos sugiere una fragilización.

B I B L I O G R A F I A

1.- R. VISWANATHAN

Temper Embrittlement in a Ni-Cr Steel Containing
Phosphorus as Impurity
Metallurgical Transactions
Volume 2, March 1971
Pag. 809-815

2.- CRAIG L. SMITH AND JOHN R. LOW, JR.

Effect of Prior Austenitic Grain Boundary Composition
on Temper Brittleness in a Ni-Cr-Sb Steel.
Metallurgical Transactions
Volume 5, January 1974
Pag. 279-287

3.- M. GUTTMANN, P.R. KRAHE, F. ABEL, G. AMSEL, M. BRUNEAUX
AND C. COHEN.

Temper Embrittlement and Intergranular Segregation
of Antimony: a Quantitative Analysis Performed With
the Backscattering of Energetic Ions.
Metallurgical Transactions
Volume 5, January 1974
Pag. 167-176

4.- J.M. CAPUS,

Austenite Grain Size and Temper Brittleness.

Journal of The Iron and Steel Institute

November 1962.

Pag. 922 -927

5.- B.R. BANERJEE.

Embrittlement of High-strength Tempered Alloy Marten

sites; Journal of The Iron and Steel Institute

February 1965

Pag. 166 - 174

6.- T.WADA AND D.V. DOANE

The Effect of an Intercritical Heat Treatment on

Temper Embrittlement of a Ni-Cr-Mo V Roco Steel.

Metalurgical Transaction

Volume 5, january 1974

Pag. 231- 237

7.- A. BROWNRIGG

The Occurrence and Implications of Untempered Marten
site in Commercial Steels.

The Journal of The Australian Institute of Metals.

Volume 19, march 1974

Pag. 19-27

8.- KENICHIRO YOSHINO AND C.J.MCMAHON, Jr.

The Cooperative Relation between Temper Embrittlement
and Hydrogen Embrittlement in a High Strength Steel.

Metallurgical Transactions

Volume 5, January, 1974

Pag. 363 -370

9.- TARO TAKEYAMA AND HEISHICHIRO TAKAHASHI

Strength and Dislocation Structure of Irons Deformed
in the Blue-brittleness Temperature Range.

Transactions ISIJ

Volume 13, 1973

Pag. 293-302

10.- DIETER

Metalurgia Mecánica

Editorial Aguilar

1972

11.- CHARLES S. BARRETT

Estructura de los Metales

Editorial Aguilar

1957