



**INSTITUTO DE
TECNOLOGIA**

PROF. JORGE A. SABATO

**UNIVERSIDAD NACIONAL
DE GENERAL SAN MARTIN**

**COMISION NACIONAL
DE ENERGIA ATOMICA**

**MAESTRIA EN
CIENCIA Y
TECNOLOGIA
DE MATERIALES**

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
CENTRO DE INVESTIGACIONES CAC

APLICACION DE LA METALOGRAFIA NO DESTRUCTIVA PARA LA EVALUACION CUANTITATIVA DE LA FRAGILIZACION POR REVENIDO DE UN ACERO FERRITICO

Juan Manuel Angulo Cortés

UNIVERSIDAD NACIONAL DE GENERAL SAN MARTÍN

INSTITUTO DE TECNOLOGÍA

Prof. "Jorge A. Sabato"

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
CENTRO DE INFORMACION CAC

**APLICACIÓN DE LA METALOGRAFÍA NO
DESTRUCTIVA PARA LA EVALUACIÓN
CUANTITATIVA DE LA FRAGILIZACIÓN POR
REVENIDO DE UN ACERO FERRÍTICO^(*)**

Por Ing. Juan Manuel Elpidio Angulo Cortés

Directores

Dr. José Ovejero García

Ing. Guillermo O. Anteri

^(*) Tesis para optar al título de "*Magister en Ciencia y Tecnología de Materiales*"

República Argentina

1997

UNIVERSIDAD NACIONAL DE GENERAL SAN MARTÍN

INSTITUTO DE TECNOLOGÍA

Prof. “Jorge A. Sabato”

**APLICACIÓN DE LA METALOGRAFÍA NO
DESTRUCTIVA PARA LA EVALUACIÓN
CUANTITATIVA DE LA FRAGILIZACIÓN POR
REVENIDO DE UN ACERO FERRÍTICO^(*)**

Por Ing. Juan Manuel Elpidio Angulo Cortés

Directores

Dr. José Ovejero García

Ing. Guillermo O. Anteri

^(*) Tesis para optar al título de “*Magister en Ciencia y Tecnología de Materiales*”

República Argentina

1997

A mis Padres:

Estanislao Angulo Colores y

Victorina Cortés de Angulo

A mi amada Esposa:

Dra. Edith Molina García

AGRADECIMIENTOS

A la República Argentina.

Al "Proyecto Multinacional de Materiales", de la Organización de los Estados Americanos-Comisión Nacional de Energía Atómica.

A mis directores de tesis el Dr. José Ovejero García y el Ing. Guillermo Anteri, por su amplia colaboración y apoyo para el desarrollo de este trabajo.

A mis amigos y compañeros del Centro Atómico Constituyentes (CNEA) que me apoyaron y desinteresadamente colaboraron en la realización del presente trabajo, especialmente a:

Ramón Castillo Guerra

Ricardo Montero

Susana Bermudez

Adriana Dominguez

Sara Novas y

Oscar Carpineta

A mis amigos de la secretaria del Instituto de Tecnología, por todo su apoyo a lo largo de todo el trayecto de la maestría:

Dra. Alicia Sarce

Dr. Manuel Iribarren

Lic. Luis Quesada

Sra. Lidia Montes de Novoa

Sra. Edith Laiker

Sr. Julio Paz

A la empresa W.H. Chemical y al Jefe de laboratorio Ing. Quím. Albeto Giñazú.

ÍNDICE

RESUMEN

INTRODUCCIÓN	2
1. FRAGILIZACIÓN POR REVENIDO	6
1.1. GENERALIDADES	6
1.2. CARACTERÍSTICAS DE LA FRAGILIZACIÓN POR REVENIDO	7
1.2.1. CARACTERÍSTICAS PRINCIPALES	7
1.2.2. CARACTERÍSTICAS SECUNDARIAS	8
1.3. PRINCIPALES VARIABLES EN LA FRAGILIZACIÓN POR REVENIDO	9
1.3.1. Influencia de la Composición Química	9
1.3.2. Influencia del Tiempo y Temperatura	14
1.3.3. Efecto de la Microestructura	16
1.3.4. Efecto de la Deformación Plástica	18
1.4. TEORÍAS DE FRAGILIZACIÓN POR REVENIDO	18
1.4.1. Primeras Teorías	18
1.4.2. Teoría de la Segregación de Equilibrio	21
1.4.3. Teoría de la Doble Segregación de Equilibrio	22
2 MÉTODOS PARA EVALUAR FRAGILIZACIÓN POR REVENIDO	26
2.1 MÉTODOS SEMI DESTRUCTIVOS	26
2.1.1 Análisis Químico del Volumen	26
2.1.1.1 Correlación Basada en el Estudio de ASTM	27
2.1.1.2 Correlación basada en el factor J	28
2.1.1.3 Correlación basada en el contenido de Sn y P	29
2.1.2 Análisis Químico del Borde de Grano	29
2.1.2.1 Espectroscopia de Electrones Auger (AES)	29
2.1.2.2 Microscopio Electrónico Analítico (AEM)	32
2.1.2.3 Espectroscopia de Masa de Iones Secundarios (SIMS)	33
2.1.3 Ensayos Mecánicos	34
2.1.3.1 Ensayo de Impacto (Charpy-V) con Probetas Miniatura	34
2.1.3.2 Ensayo Biaxial de Mini Discos (small punch test)	34
2.2 MÉTODOS NO DESTRUCTIVOS	35

2.2.1 Corrientes De Eddy.....	35
2.2.2 Ensayo Electroquímico	36
2.2.3 Ensayo de Ataque Químico o “Picric Acid Etch Test” (PAE Test) ...	37
3. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	44
3.1. SELECCIÓN DEL MATERIAL.....	44
3.1.1. Análisis Metalográfico	44
3.2. ANÁLISIS QUÍMICO.....	45
3.3. TRATAMIENTOS TÉRMICOS.....	45
3.3.1. Temple y Revenido (T&R).....	46
3.3.2. Tratamientos Térmicos de Fragilización.....	47
3.3.2.1. Tratamiento Isotérmico (TI)	47
3.3.2.2. Enfriamiento Escalonado o Step Cooling (EE).....	48
3.3.3. Análisis Metalográfico	49
3.3.4. Ensayos de Dureza.....	49
3.4. ENSAYOS DE IMPACTO.....	50
3.4.1. Análisis Fractográfico	52
3.5. ENSAYOS DE ATAQUE QUÍMICO O PAE TEST (PICRIC ACID ETCH TEST) ..	53
3.5.1. Análisis Metalográfico	57
3.5.2. Evaluación Cuantitativa de la fragilización por Revenido.....	57
3.5.2.2.1. Metalografia Cuantitativa	59
4. RESULTADOS	61
4.1. ANÁLISIS METALOGRAFICO INICIAL	61
4.2. ANÁLISIS QUÍMICO.....	63
4.3. TRATAMIENTOS TÉRMICOS.....	64
4.3.1. Temple y Revenido (T&R).....	64
4.3.1.1. Análisis Metalográfico	64
4.3.1.2. Ensayos de Dureza.....	68
4.3.2. Tratamientos Térmicos de Fragilización.....	70
4.3.2.1. Tratamiento Isotérmico (TI)	70
4.3.2.1.1. Análisis Metalográfico	70
4.3.2.1.2. Ensayo de Microdureza.....	71
4.3.2.2. Enfriamiento Escalonado (EE).....	72
4.3.2.2.1. Análisis Metalográfico	72

4.3.2.2.2. Ensayo de Microdureza	73
4.4. ENSAYOS DE IMPACTO.....	73
4.4.1. Análisis Fractográfico	79
4.4.1.1. Temple y Revenido (T&R).....	80
4.4.1.2. Tratamiento Isotérmico (TI)	84
4.4.1.3. Enfriamiento Escalonado (EE)	87
4.5. ENSAYOS DE ATAQUE QUÍMICO O PAE TEST (PICRIC ACID ETCH TEST) ..	90
4.5.1. Análisis Metalográfico	98
4.5.1.1. Muestras Metálicas (tamaño de grano “chico”)	99
4.5.1.2. Muestras Metálicas (tamaño de grano “grande”)	104
4.5.2. Medición de la Profundidad de Ataque	108
4.5.2.1. Muestras Metálicas	108
4.5.2.2. Réplicas Metalográficas	114
4.5.2. Metalografía Cuantitativa	120
4.5.2.1. Réplicas Metalográficas	120
5. ANÁLISIS DE RESULTADOS	124
5.1. ANÁLISIS METALOGRAFICO INICIAL	124
5.2. ANÁLISIS QUÍMICO.....	124
5.3. TRATAMIENTOS TÉRMICOS.....	125
5.3.1. Temple y Revenido	125
5.3.2. Tratamientos de Fragilización	125
5.3.2.1. Tratamiento Isotérmico (TI)	125
5.3.2.2. Enfriamiento Escalonado (EE)	125
5.4. ENSAYOS DE IMPACTO.....	126
5.4.1. Temple y Revenido	126
5.4.2. Tratamientos de Fragilización	126
5.4.2.1. Tratamiento Isotérmico (TI)	126
5.4.2.2. Enfriamiento Escalonado (EE)	126
5.4.3. Análisis Fractográfico	127
5.4.3.1. Temple y Revenido	127
5.4.3.2. Tratamiento Isotérmico (TI)	127
5.4.3.3. Enfriamiento escalonado (EE).....	127
5.5. ENSAYOS DE ATAQUE QUÍMICO O PAE TEST (PICRIC ACID ETCH TEST) ..	127

5.5.1. Análisis Metalográfico	128
5.5.2. Medición de la Profundidad de Ataque	129
5.5.1.1. Muestras Metálicas	129
5.5.1.2. Réplicas Metalográficas	130
5.6. ANÁLISIS COMPARATIVO DE LAS TÉCNICAS NO DESTRUCTIVAS	131
5.6.1. Evaluación Cuantitativa de la Fragilización por Revenido	131
5.6.1.1. Rugosidad de la Réplica	131
5.6.1.2. Enfoque-Desenfoque en el Microscopio Óptico	132
5.6.1.3. Metalografía Cuantitativa	132
6. CONCLUSIONES	135
7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	138
APÉNDICE A “TÉCNICA DE REPLICACIÓN”	142
APÉNDICE B “METALOGRAFÍA CUANTITATIVA”	146
B.1. ANÁLISIS DE IMÁGENES	146

RESUMEN



RESUMEN

En este trabajo se presentan resultados de la evaluación cuantitativa de la fragilización por revenido en un acero ferrítico, a través de la aplicación del método de ataque químico o PAE Test (Picric Acid Etch Test).

La aplicación del método consta de dos partes, en la primera se llevar a cabo un ataque químico con una solución acuosa saturada de ácido pícrico a la cual se le adiciona un tensioactivo y la segunda, es hacer la evaluación cuantitativa de la profundidad de ataque que provocó el reactivo.

En este trabajo la primera parte del método se realizó utilizando un tensioactivo distinto (nonil fenol) al comúnmente utilizado (tridecibenceno sulfonato de sodio), con el cual se obtuvieron buenos resultados.

La evaluación cuantitativa se realizó con el método metalográfico (destrutivo) en primer lugar y en una segunda etapa utilizando las técnicas no destructivas de rugosidad, la técnica metalográfica de enfoque-desenfoque en el microscopio óptico y una tercera fue la metalografía cuantitativa, la cual se probó como técnica alternativa. La evaluación mediante las primeras dos técnicas no destructivas no dieron resultados satisfactorios; la tercera dio buenos resultados..

Los resultados de la evaluación cuantitativa utilizando la metalografía cuantitativa -por medio de análisis de imágenes- fueron acordes con los de la evaluación destructiva; con estos resultados se trazaron curvas de correlación entre la Temperatura de Transición por Apariencia de Fractura (FATT) “Fracture-Appearance Transition Temperature” vs Profundidad de Ataque y entre la FATT vs % Área Oscura. Los resultados muestran la potencialidad de la metalografía cuantitativa, como técnica alternativa para la evaluación no destructiva de la fragilización por revenido.

INTRODUCCIÓN



INTRODUCCIÓN

La **fragilización por revenido** (*temper embrittlement*) es un problema clásico de la metalurgia física que se conoce desde finales del siglo pasado. Este fenómeno se caracteriza, principalmente, por la pérdida gradual de la tenacidad que sufren los aceros de baja aleación por exposiciones isotérmicas o al ser calentados o enfriados lentamente dentro del rango de temperatura de 400 a 600 °C.

Este mecanismo de fragilización no debe confundirse con otros dos mecanismos denominados fragilización de alta temperatura (*high temperature embrittlement*) y fragilización de martensita revenida (*tempered martensite embrittlement*), en el primer caso el fenómeno ocurre por un crecimiento de carburos en bordes de grano, mientras que el segundo debe a la precipitación de carburos. Las características principales de este fenómeno son las siguientes:

1. La temperatura de transición frágil-dúctil se desplaza hacia temperaturas altas (ver figura I.1).
2. La fractura frágil tiende a seguir un camino a través de los bordes de grano austeníticos.
3. El fenómeno ocurre en aceros de baja aleación, por la segregación de elementos de impureza (Sb, P, Sn y/o As) hacia los primitivos bordes de grano austeníticos.
4. Los elementos de aleación que aumentan la susceptibilidad al fenómeno son el Ni, Cr, Mn y Si, principalmente; el Mo retarda la fragilización.
5. Cuando en el acero está presente el Cr como elemento de aleación y el fenómeno de fragilización ocurre por la segregación de P, un ataque químico con una disolución acuosa a base de ácido pícrico produce un ataque preferencial en los bordes de grano austeníticos.
6. El fenómeno es “reversible” si el acero es recocido por arriba de 600 °C. (Los otros dos mecanismos de fragilización -mencionados con anterioridad-, no lo son).

Las investigaciones sobre este tema se desarrollaron mucho en las últimas décadas con lo cual pudo entenderse el fenómeno[1,2,5,11]; a pesar de eso la fragilización por revenido sigue siendo la causa principal de la pérdida de la tenacidad en los aceros ferríticos[32].

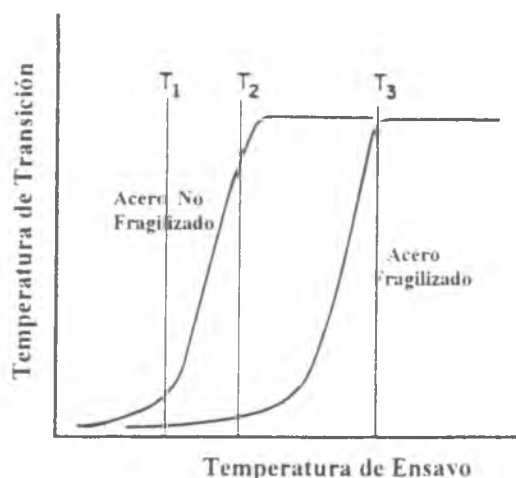


Figura I.1 Corrimiento de la temperatura de transición Frágil-Dúctil.

Para solucionar totalmente este problema existen dos alternativas:

- A) La fabricación de aceros “limpios”, es decir, la eliminación de los elementos fragilizadores (Sb, P, Sn y As).
- B) El uso de aleación no susceptibles al fenómeno.

Ninguna de estas dos alternativas son económica ni tecnológicamente posibles, sin embargo aceros de baja aleación -susceptibles por el contenido de elementos aleantes- siguen siendo ampliamente utilizados para aplicaciones diversas, como por ejemplo en los rotores de turbinas de vapor de baja presión (Ni-Cr-Mo-V), en los de alta presión (Cr-Mo-V), en tuberías de vapor principal (Cr-Mo) de centrales térmicas y en recipientes a presión (Ni-Cr y Cr-Mo) para la industria química petroquímica y otras; en todos estos casos la fragilización es inevitable pero al mismo tiempo la integridad estructural también lo es.

La necesidad de evaluar la pérdida gradual de la tenacidad, para evitar fallas catastróficas, en este tipo de aceros ha llevado a la búsqueda y al desarrollo de distintos métodos para este propósito; algunos de ellos semi destructivos y otros no destructivos. Por este motivo **el objetivo del presente trabajo fue desarrollar la adaptación de un método no destructivo para evaluar en forma cuantitativa el fenómeno de fragilización por revenido haciendo uso de la metalografía no destructiva y de la metalografía cuantitativa.**

A continuación se presenta, en el capítulo 1 una revisión bibliográfica sobre el fenómeno de fragilización por revenido, incluyendo el efecto de variables

como la composición química de los aceros, la dureza, la microestructura, el tamaño de grano y otras, así como las teorías propuestas para explicar este fenómeno.

En el capítulo 2 se comentarán los métodos semi destructivos y no destructivos hasta ahora propuestos para evaluar en forma cuantitativa este fenómeno, sus ventajas, desventajas y dificultades de aplicación.

Los capítulos siguientes presentan el esquema de trabajo desarrollado, así como los resultados obtenidos y el análisis de éstos, finalizando con las conclusiones donde se mencionaran los aportes hechos a la adaptación del método y las propuestas para trabajos futuros.

Dos apéndices son incluidos al final de este trabajo, en los cuales se comentan aspectos relacionados con las 2 técnicas más importantes para la aplicación del método que permite evaluar en forma cuantitativa la fragilización por revenido -por medio del ensayo de ataque químico o PAE Test (Picric Acid Etch Test)-, el primero trata sobre la técnica de replicación (**metalografía no destructiva**) y el segundo, sobre el análisis de imágenes (**metalografía cuantitativa**); éste último propuesto como técnica alternativa dentro del método antes mencionado.

1

**FRAGILIZACIÓN
POR REVENIDO**



1. FRAGILIZACIÓN POR REVENIDO

1.1. Generalidades

La fragilización por revenido (*temper embrittlement*) es un fenómeno que se conoce desde finales del siglo pasado y que frecuentemente se confundió con otros fenómenos de fragilización que hoy en día conocemos como fragilización de alta temperatura (*high temperature embrittlement*) y fragilización de martensita revenida (*tempered martensite embrittlement*), en el primer caso el fenómeno ocurre por un engrosamiento de carburos, mientras que el segundo se debe a la precipitación de cementita en forma de láminas o placas en bordes de grano.

Los primeros progresos significativos en el entendimiento del fenómeno y las primeras acciones para solucionarlo se hicieron en el período de 1917-1925, particularmente por Brearley¹ en Inglaterra. Lo primero (1917) fue el reconocimiento de la pérdida de la tenacidad por un enfriamiento lento o por el revenido (o un doble revenido) en el rango crítico de temperatura. En ese mismo año fue Dickenson quién utilizó, por primera vez, el término de "*temper embrittlement*"[2].

Jovilet y Vidal mostraron, en 1944, que la característica fundamental del fenómeno es el corrimiento de la temperatura de transición frágil-dúctil hacia temperaturas más elevadas. En la década siguiente Woodfine sugirió que el término de fragilización por revenido "*temper embrittlement*" se aplicara exclusivamente al fenómeno observado originalmente en aceros al Ni-Cr y que los otros mecanismos que causaban pérdida de tenacidad después del temple, como la fragilización de la martensita revenida (o de "500 °F" o "350 °C") y la fragilización de alta temperatura fueran excluidos[2].

Hoy se sabe que la fragilización por revenido es un fenómeno que se caracteriza, principalmente, por la pérdida gradual de la tenacidad que sufren los aceros de baja aleación al ser sometidos a exposiciones isotérmicas o a enfriamientos lentos dentro del rango de temperatura de 400 a 600 °C; y aunque existen varias características particulares de este fenómeno, la más importante, que lo distingue de los otros dos, es que éste es "reversible", en tanto que los otros dos no lo son.

A pesar de que el fenómeno se empezó a estudiar a principios de este siglo, empezó a considerarse crítico solo alrededor de la primera guerra mundial, cuando el uso de aceros aleados se difundió ampliamente. Hoy en día sigue

¹ Bradley, H., discussion to paper by R.K. Bagnall-Wild, Proceedings, *Institute of Automotive Engineers*, Vol. 11, 1916-17, p.347.

siendo la mayor causa para la pérdida de tenacidad en los aceros ferríticos[32], razón por la cual sigue habiendo un amplio interés en su estudio.

1.2. Características de la Fragilización por Revenido

1.2.1. Características Principales

1. La fragilización puede ocurrir en aceros aleados que tengan una microestructura de ferrita + carburos y los cuales son calentados o enfriados lentamente a través del rango de temperatura de 400 a 600 °C.
2. Hay un corrimiento de la temperatura de transición frágil-dúctil (ΔTT) hacia temperaturas altas. En consecuencia el ensayo más eficaz para determinar la fragilización por revenido es el ensayo de impacto.
3. El fenómeno ocurre en aceros de baja aleación, por la segregación de elementos de impureza (Sb, P, Sn y/o As) hacia los primitivos bordes de grano austeníticos. La severidad de fragilización se incrementa con el aumento de la segregación.
4. Antimonio (Sb), fósforo (P), estaño (Sn) y arsénico (As) son los mayores fragilizantes y están ordenados de manera decreciente en su efecto individual (considerando porcentajes en peso). Manganeso (Mn) y silicio (Si) tienen un efecto menor, sin embargo su presencia potencializa el efecto de las impurezas como el P.
5. Los diagramas de fragilización-tiempo-temperatura muestran un grupo de curvas con forma de “C”. La fragilización puede ocurrir en un grado menor a temperaturas por arriba de la nariz, mientras que por abajo de la nariz, a temperaturas bajas, la fragilización está limitada por la difusión de impurezas.
6. La fragilización es reversible. Aún, aceros fragilizados severamente pueden ser defragilizados en cuestión de pocos minutos cuando son calentados por arriba de la nariz de la curva “C” (600 °C).
7. La segregación de impurezas a bordes de grano provoca un decremento en la energía cohesiva interfacial de los grano (austeníticos), en consecuencia la fractura frágil tiende a seguir un camino a través de estos bordes de grano (fractura intergranular).
8. La decohesión puede ocurrir en bordes de grano ferríticos que coincidan con los bordes de grano austeníticos primitivos.
9. El grado y velocidad de fragilización es intensamente afectada por el contenido de elementos aleantes. La susceptibilidad aumenta grandemente por Cr y Mn (figura 1.4) y menos fuertemente por la presencia de Ni. Decrementos en el contenido de carbono pueden disminuir, pero no evitar la fragilización.

10. El Mo es el único elemento que disminuye o retarda la fragilización por revenido cuando está presente en cantidades mayores a 0.5 %. Grandes cantidades actúan de forma inversa.
11. Aceros al carbono (con menos de 0.5 % de Mn) no son susceptibles.
12. La única indicación metalográfica de un estado fragilizado son las hendiduras en bordes de grano austeníticos, cuando el acero es atacado con reactivos específicos (a base de ácido pícrico). Estos ocurren cuando la fragilización se debe a la segregación de fósforo y cuando el Cr está presente en el acero.

1.2.2. Características Secundarias

- A) La resistencia máxima a la tracción y la reducción de área no se ven afectadas significativamente por la fragilización, razón por la cual un ensayo de tracción no sirve para evaluar este fenómeno.
- B) Un tratamiento de defragilización prolongado a temperaturas por arriba de la nariz de la curva "C" (pero por abajo de A_1) produce un retardo en un nuevo proceso de fragilización.
- C) El corrimiento en la temperatura de transición (ΔTT) después de la fragilización es mayor para aceros con microestructura de martensita revenida y menor para las perlíticas, mientras que las microestructuras bainíticas tienen un comportamiento intermedio.
- D) Incrementos en el tamaño de grano austenítico provocan un incremento proporcional en el (ΔTT).
- E) La deformación plástica después de la fragilización pero antes de un ensayo de impacto parece bajar la temperatura de transición. Deformación plástica después de la fragilización retarda el desarrollo de ésta [2].

Estas características muestran que el fenómeno de fragilización por revenido está estrechamente relacionado a los bordes de grano austeníticos primitivos y a su composición; pero también las condiciones metalúrgicas del acero como por ejemplo la microestructura tienen un papel importante.

Para dar explicación a las características antes citadas, a continuación se presenta una descripción de la influencia de las principales variables involucradas en la fragilización por revenido. Posteriormente se hará mención a las teorías que han surgido para explicar el fenómeno de fragilización por revenido.

1.3. Principales Variables en la Fragilización por Revenido

1.3.1. Influencia de la Composición Química

La primera gran interrogante que surgió cuando se reconoció el fenómeno fue que aceros de aparentemente una misma composición podían mostrar una variedad amplia de susceptibilidad para las mismas condiciones de tratamiento térmico.

Fueron Steven, Balajiva y col², quienes observaron que este peculiar fenómeno ocurría sólo en cierto tipo de aceros (comerciales), con lo cual ellos prepararon aceros de composiciones similares a partir de elementos de alta pureza; después del tratamiento de fragilización observaron que la temperatura de transición permaneció sin cambio y la fractura frágil fue transgranular. Con esto ellos concluyeron que la fragilización en aceros comerciales era debido a la presencia de elementos de impurezas. Después de estudiar la influencia por separado de varios elementos encontraron que los elementos de impurezas con mayor poder fragilizante son el antimonio (Sb), fósforo (P), estaño (Sn) y arsénico (As); otros elementos como el silicio (Si) y el manganeso (Mn), los cuales funcionan como desoxidantes en las prácticas comunes de aceración, tuvieron un ligero poder fragilizante.

El comportamiento acerca del efecto relativo de los elementos de impureza en el fenómeno de fragilización por revenido fue reportado por Steven y Balajiva, ver figura 1.1.

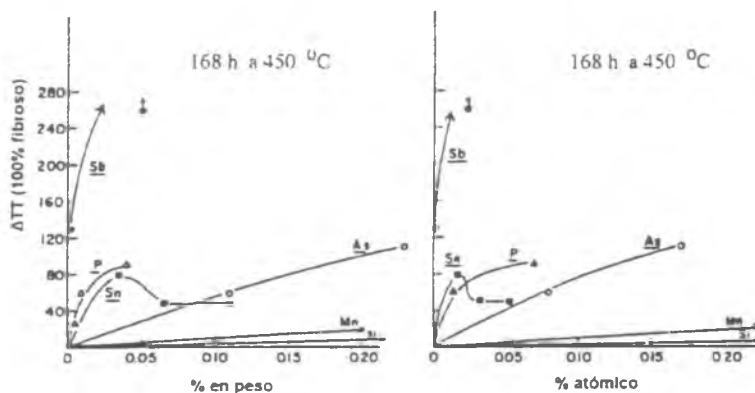


Figura No.1.1. Efecto de los elementos de impureza (Sb, P, Sn y As) y del Si y Mn en el corrimiento de la temperatura de transición. La composición base del acero fue 0.2-0.3% C, 3% Ni y 0.8% Cr.

² Steven, W., and Balajiva, K., "The influence of Minor Elements on the Isothermal Embrittlement of Steels", *Journal of the Iron and Steel Institute*, Vol. 193, 1959, pp. 141-147.

Como un paso siguiente para un mejor entendimiento del fenómeno de fragilización por revenido se estudio la influencia de los elementos de aleación; el trabajo más exhaustivo en este aspecto fue por parte de Steven y Balajiva, ellos investigaron el rol del Ni y Cr juntos y por separado y con los principales 4 elementos fragilizantes (P, Sb, Sn y As). La composición del acero base fue 3.5% Ni, 1.7% Cr y 0.4% C.

A partir de estos estudios se demostró que en un acero de alta pureza la fragilización no aparecía (figura 1.2.).

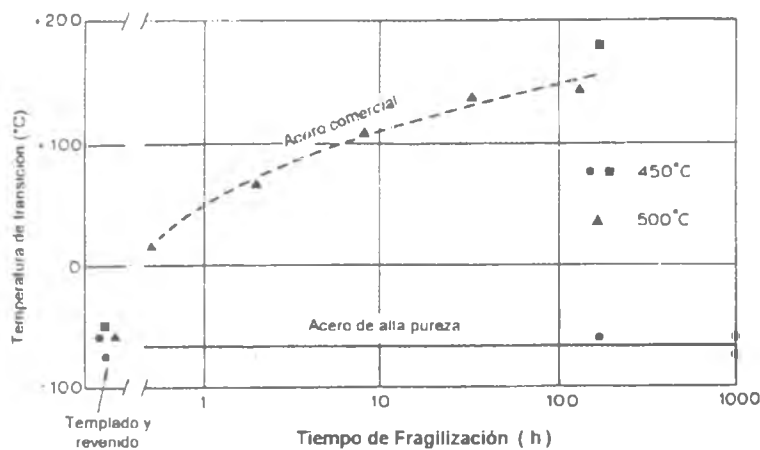


Figura No.1.2. Comportamiento de la temperatura de transición en un acero comercial y en uno de alta pureza.

El criterio de fragilización fue el corrimiento de la temperatura de transición con un 50% de apariencia dúctil en la fractura (ΔTT_{50}). De estos estudios de interrelación entre elementos aleantes e impurezas se concluyó que (ver figura 1.3.):

1. El ΔTT_{50} para el acero base de alta pureza fue de 27 °C y fue considerado despreciable. El hecho de que no sea 0 °C (o casi cero) fue atribuido a las 53 ppm (w/o) de impurezas residuales.
2. El Sb es el que ha tenido el mayor efecto en todos los casos, seguido por Sn, P y As respectivamente.
3. La combinación de Ni y Cr siempre produjo un mayor ΔTT que en el caso de aceros con sólo Ni o Cr. El efecto relativo de Ni o Cr, cada uno por separado, depende específicamente de la impureza presente.
4. La fragilización es posible aún en ausencia de C. Esto fue realmente pronunciado con 800 ppm de Sb.
5. Pero la fragilización no ocurre, aún con 800 ppm de Sb, si los elementos aleantes no están presentes. Por lo que un acero al carbono común, pero

con menos de 0.5% Mn, no manifiesta susceptibilidad a la fragilización por revenido.

En este sentido, Low y col., opinaban que la combinación Ni-Cr debería ser evitada en aquellos aceros que fueran a ser usados, donde la fragilización por revenido es inevitable.

Otros trabajos como el de Preece y Carter³ mostraron el efecto de Cr. Cantidades de aproximadamente 0.1 %P manifiestan una gran poder fragilizante en aceros con contenidos de Cr menores a 0.6%; mientras que con altos contenidos de Cr, mayores a 1.5%, pequeñas cantidades de P, cerca del 0.01%, tienen un gran efecto fragilizador.

A pesar de que Steven y Balajiva identificaron cuales son los elementos con mayor poder fragilizante, la evidencia de la segregación de éstas a bordes de grano no existía. Fue Arkharov⁴ quien mostró, utilizando un acero Ni-Cr fragilizado, que el fósforo segrega a los bordes de grano austeníticos y que esta segregación se ve disminuida por la adición de Mo. El método consistió en atacar la superficie de fractura con una disolución 1:1 de ácido nítrico y después lavar con agua destilada y analizar la solución resultante. Arkharov encontró que 1.7 veces el contenido total de fósforo se encontraba en la superficie de la fractura intergranular (en aceros que contenían 0.025 a 0.058 %P). Cuando el Mo fue adicionado en cantidades entre 0.18 a 0.80 % para el mismo acero y tratamiento térmico (3 h a 550 °C) el resultado fue incierto, sin embargo un sobreenviejecimiento produjo aproximadamente 1.4 veces la composición del seno.

Con el advenimiento de la microscopía de electrones Auger (AES), la evidencia fue contundente[6,7,10,12], el fósforo estaba presente en las facetas de bordes de grano de aceros fragilizados.

Pero tanto los elementos de aleación como los de impureza tienen un efecto particular y sinérgico; estos efectos se puede resumir de la siguiente forma.

Carbono

La reducción en el contenido de carbono en un acero con cromo produce una reducción en la fragilización, pero no la elimina. Tanto el carbono como el nitrógeno son necesarios para la fragilización por revenido[2].

³ Preece, A., and Carter, R.D., "Temper-Brittleness in High-Purity Iron-Base Alloys", *Journal of the Iron and Steel Institute*, Vol. 173, 1953, pp. 387-398.

⁴ Arkhrov, V.I. et al., *Fizika Metallov I Metallovedenie*, Vol. 2, 1956, p. 57.

Níquel, Cromo y Manganeso

Cualesquiera de las combinaciones de estos tres elementos aumenta la susceptibilidad a la fragilización por revenido. Las combinaciones más desfavorables son las Ni-Cr, le siguen las Ni-Cr-Mn y Cr-Mn. Los aceros al Ni solo son ligeramente susceptibles (figura 1.3.).

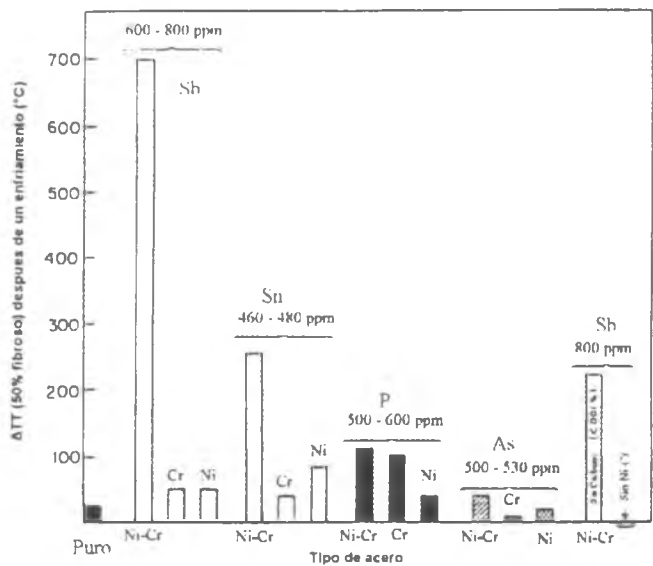


Figura No.1.3. Efecto de los elementos de aleación y las combinaciones más susceptibles a la fragilización por revenido.

En cuanto al manganeso (Mn), su comportamiento es muy parecido al del Cr, la figura 1.4., muestra que ambos potencializan el efecto fragilizador del P. La siguiente tabla muestra el efecto combinado de estos elementos, a partir de los estudios de Preece y Carter.

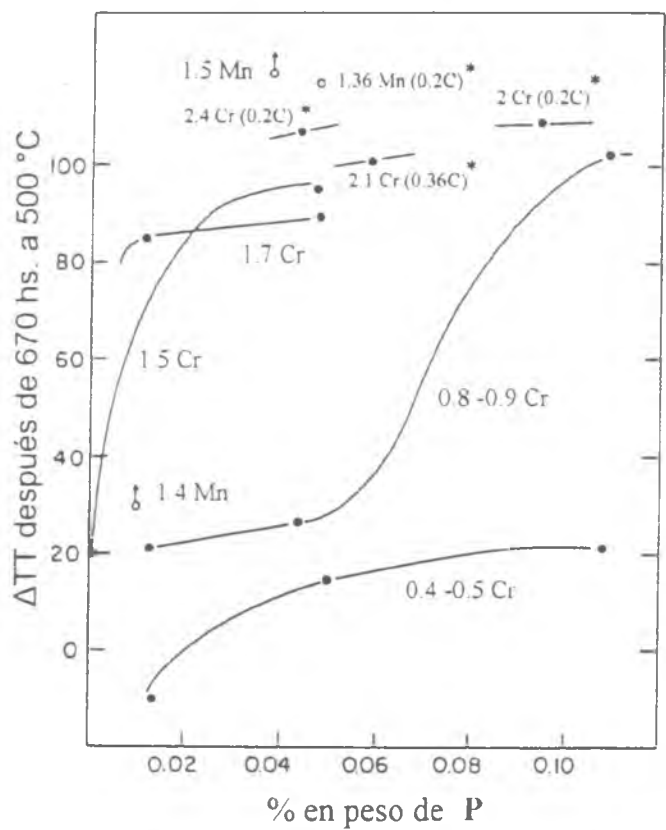


Figura No.1.4. Comportamiento del P en aceros conteniendo Cr o Mn. En ambos casos el efecto del P se ve potencializado por la presencia de estos elementos. Los tratamientos isotérmicos se realizaron a 500 °C y 670 h y en el caso de asteriscos(*) la temperatura fue 450 °C.

Composición			ΔTT (°C)
Ni	Cr	Mn	
0.1	2.3	1.0	228
3.0	--	1.6	166
3.2	2.1	0.1	132

Tabla No.1.1 Efecto de la combinación de Ni, Cr y Mn en un acero con 0.2% de C y 0.05% de P; después de 670 h a 450 °C.

Molibdeno

En cantidades superiores al 0.5 %, el Mo es el único que retarda o "reduce", significativamente, la (susceptibilidad a la) fragilización, mientras que grandes cantidades permiten que la fragilización vuelva a ocurrir.

Hoy en día la adición de Mo sigue siendo una solución práctica para reducir la fragilización por revenido.

Vanadio y Tungsteno

La adición de V (0.23 % por ejemplo) a un acero con cromo aumenta la fragilización. La adición de W presenta un "ligero" beneficio por ser un formador de carburos, esto produce una disminución "ligera" en el contenido de carbono en la matriz y en consecuencia la susceptibilidad a la fragilización por revenido se ve disminuida[2,5].

Fósforo

La presencia de fósforo aumenta la fragilización aún en niveles tan bajos como 0.008 %[2,5].

Antimonio y Arsénico

Tanto el Sb como el As producen fragilización en aceros Ni-Cr y, en el caso del Sb el efecto es tan marcado que se puede detectar con un ensayo de tensión a baja temperatura[1,2].

La información sobre la influencia de otros elementos como el S, O, Si, N, Al, B, Pt, Ti, La y Zr es poca y además tienen que ver poco con este fenómeno. también se desconoce las diferentes tendencias en el poder fragilizante de cada uno o la influencia particular en cada tipo de acero[5].

1.3.2. Influencia del Tiempo y Temperatura

Los trabajos posteriores de Greaves y Jones (en 1920), donde se reconoció la pérdida de la tenacidad, solo revelaron que el grado de fragilización incrementa con el tiempo (en el rango crítico de temperatura). Posteriormente Hollomon reportó los datos de Greaves y Jones regraficándolos de tal modo que mostró la aparente naturaleza del fenómeno[2], obteniendo curvas con forma de "C", (ver figura 1.5.).

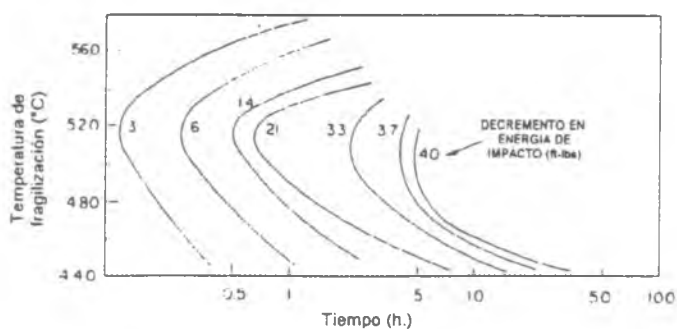


Figura No.1.5. Curvas con forma de “C” (temperatura de fragilización-tiempo-decremento en la energía de impacto), donde se muestra el comportamiento de la fragilización por revenido (reportada por Hollomon)[1].

En vista de la similitud de estas curvas con algunas de transformaciones de fase, surgió una de las primeras teorías; Hollomon postuló que el fenómeno de fragilización por revenido era causado por una precipitación a partir de hierro alfa, lo cual ocurre preferencialmente en bordes de grano austeníticos. Esta teoría fue descartada posteriormente.

A partir de estas curvas, un punto importante fue que la cinética del fenómeno se pudo explicar de la siguiente manera. En la región superior del rango de temperatura donde se da el fenómeno, la solubilidad de elementos de impurezas es alta pues el coeficiente de difusión es alto, por lo tanto la segregación de éstos es poca.

Por otra parte en la fragilización por revenido la fuerza impulsora para la segregación de los elementos de impureza es la diferencia de energía que existe entre la red cristalina (matriz) y el borde de grano. La distorsión elástica de la matriz, por la presencia de átomos distintos, promueve la segregación de esos átomos (de impureza) hacia bordes de grano; a alta temperatura la red cristalina se encuentra más relajada en consecuencia la fuerza impulsora es baja y la segregación poca.

En el rango inferior de temperatura la solubilidad de impurezas es baja y la fuerza impulsora -por una mayor distorsión de la red cristalina- es alta, sin embargo la baja temperatura hace que el fenómeno de difusión sea lento.

Respecto al comportamiento del fenómeno (curvas con forma de “C”) Power hizo dos aportaciones importantes[2]. La primera fue la determinación cuantitativa de la defragilización, con tratamientos por arriba del rango crítico (ver figura 1.6). Él encontró que para los aceros sin Mo la defragilización completa duraba 5 minutos a 593 °C, con lo cual, todos los aceros deberían defragilizarse en 1 minuto a 677 °C; pues la solubilidad de elementos de impureza a esa temperatura es elevada y la difusión rápida.

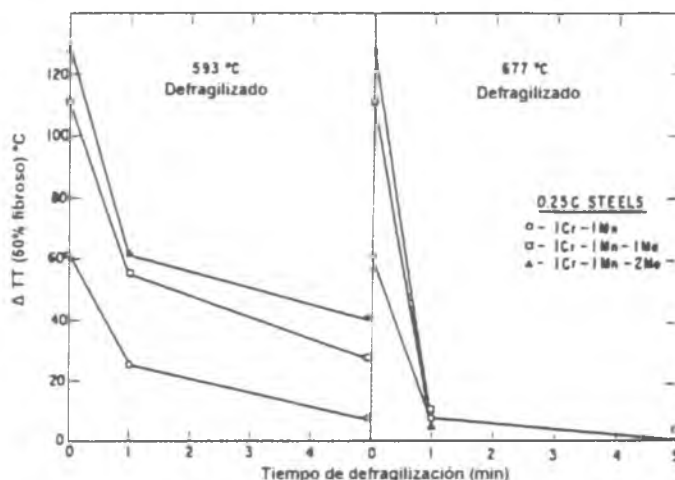


Figura No.1.6. Resultados de Power donde se muestra la naturaleza reversible del fenómeno de fragilización por revenido.

La segunda contribución significativa fue el descubrimiento un tratamiento para la fragilización. Se trataba de un enfriamiento escalonado (*step cooling*) a partir de 590 °C, con el cual se producía un grado mayor de fragilización que con un tratamiento isotérmico a la temperatura de máxima fragilización (480 °C). Power dedujo esto a partir de analizar la figura 1.5, pues la fragilización inicialmente es rápida a 540 °C, pero con el paso del tiempo la nariz de máxima fragilización se mueve hacia temperaturas inferiores. Con este tratamiento de *step cooling*, Power, trato de optimizar el efecto, aprovechando todo el rango crítico de temperatura y conseguir la máxima fragilización en el menor tiempo posible.

1.3.3. Efecto de la Microestructura

El papel de la microestructura en el mecanismo de fragilización es muy importante; pues tanto la microestructura misma como el tamaño de grano, determinan las propiedades mecánicas del acero.

Por una parte están los elementos de aleación como el Ni, Cr y Mn, le confieren al acero un a alta templabilidad, obteniéndose microestructuras de alta resistencia como la martensita o las bainitas. Son precisamente las estructuras martensíticas las más susceptibles al fenómeno, le siguen las bainíticas y finalmente estás las ferrítico-perlíticas[2,5,8].

Y por otra están los elementos de impureza los cuales segregan a los primitivos bordes de grano austeníticos causando la fragilización. Esta segregación provoca una disminución en resistencia cohesiva entre granos y da lugar a la fractura frágil intergranular; de ahí que sea tan importante el tamaño de grano.

A mayor tamaño de grano la relación área/volumen es menor, con lo cual la cantidad de soluto segregado por unidad de área es mayor y los bordes de grano se saturan más rápido; esto explica porque el efecto de fragilización se acentúa más en microestructuras con tamaño de grano grande.

La figura 1.7 ilustra la influencia del tamaño de grano y la dureza en un acero al Ni-Cr dopado con P. Nótese que la temperatura de transición aumenta a medida que aumenta la concentración de fósforo, la dureza y el tamaño de grano.

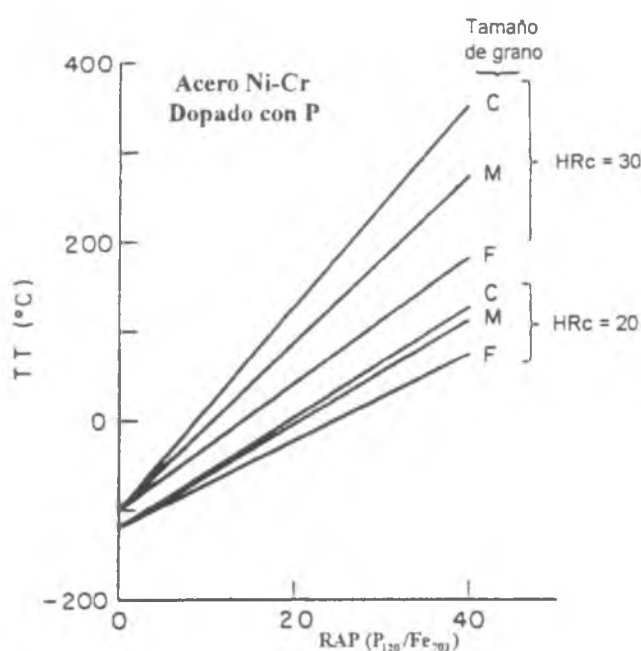
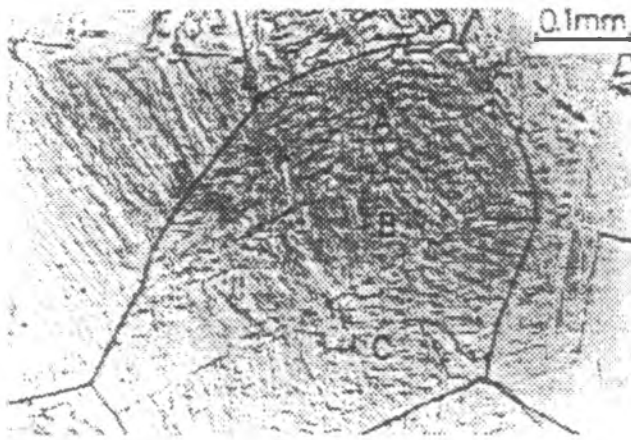


Figura No.1.7. Efecto del tamaño de grano, dureza y contenido de P Relación de Altura de Picos P_{120}/Fe_{703} en la temperatura de transición (acero dopado con P y tratamiento isotérmico a 480 °C).

En aceros de alta pureza no ocurre segregación de elementos fragilizantes y por lo tanto el tamaño de grano tiene una influencia insignificante en el ΔTT .

Un descubrimiento peculiar fue el ataque preferencial de los bordes de grano austeníticos en aceros fragilizados. El ataque se hace con una disolución acuosa a base de ácido pícrico, esto ocurre solo si el Cr está presente en el acero y si la fragilización se da por la segregación de fósforo. Para el caso cuando la fragilización se debe a la segregación de antimonio, esto no ocurre.

Más recientemente Ogura y col.[20], mostraron que este tipo de ataque ocurre solo en las interfases incoherentes o semi coherentes, por ejemplo las interfases de maclas no son atacadas, ver fotografía 1.1.



Fotografía No.1.1. Microestructura martensítica con maclas, nótese que las interfases de macla (interfases coherentes) no son atacadas por la disolución de ácido pícrico[20].

1.3.4. Efecto de la Deformación Plástica

Respecto a esta variable Ken y Porr⁵ encontraron que la cantidad de decremento en la fragilización era proporcional a la cantidad de deformación plástica en frío. Esto fue explicado de la siguiente manera, la deformación genera gran cantidad de dislocaciones que actúan como trampas en el recorrido de los elementos que segregan hacia bordes de grano austeníticos[2].

Cuando la deformación se hace en frío las dislocaciones permanecen en el material si este no es sometido a un tratamiento térmico; esto disminuye la fragilización.

1.4. Teorías de Fragilización por Revenido

1.4.1. Primeras Teorías

La primera sugerencia como mecanismo para explicar el fenómeno de fragilización por revenido apareció con Hollomon⁶, después de que mostró que el comportamiento del fenómeno tenía curvas en forma de “C” (1946). En vista de la similitud que esto tenía con las transformaciones de fase, él sugirió que la

⁵ Keh, A.S., Porr, W.C., “Effect of Cold Work on Temper Brittleness”, *Transactions, American Society for Metals*, Vol. 52, 1960, pp.81-93.

⁶ Hollomon, J.H., “Temper Brittleness”, *Transactions, American Society for Metals*, Vol. 36, 1946, pp. 473-540.



fragilización era causada por una precipitación a partir de la fase alfa, lo cual ocurría preferencialmente en bordes e grano austeníticos.

Se asumió que los precipitados eran solubles por arriba de 600 °C y que la velocidad de precipitación (o difusión controlada) era máxima a 500 °C.

Después Cohen y col⁷ (1947), descubrieron que los bordes de grano austeníticos en un acero fragilizado eran atacados fuertemente por una solución éter y ácido pícrico conteniendo cloruro de zefiran (un tensioactivo común)[2]; Posteriormente McLean y Northcott⁸ (1948) encontraron que otras disoluciones con ácido pícrico daban resultados similares, en particular, la disolución acuosa de ácido pícrico la cual funcionaba también como cualquier otra y además era de fácil preparación.

Pero unos años después Woodfine⁹ (1953) mostró que el ataque con este tipo de reactivos producía un cierto tipo de hendidura a lo largo de bordes de grano austeníticos, como si fuera debido a la segregación de impurezas.

Esto dio lugar para pensar que podría ser la segregación de soluto (impurezas) la causante de la fragilización. Aparecieron entonces teorías en torno a este concepto.

Teoría 1

Esta teoría postuló que un incremento en la concentración de soluto en el borde de grano provocaba un efecto drástico en la energía interfacial de los granos; consecuentemente, cuando el acero era fracturado sólo un pequeño incremento neto en la energía interfacial era involucrado, si la fractura avanzaba siguiendo los bordes de grano austeníticos e lugar de avanzar a lo largo de los planos de clivaje[1].

Con esto se trato de explicar la fractura intergranular y el incremento en la fragilidad. El soporte más importante de esta hipótesis estuvo en la evidencia experimental de la segregación de fósforo a bordes de grano en hierro puro.

Teoría 2

⁷ Cohen, J.B., Hurlich, A., and Jacobson, M., "A Metallographic Etchat to Reveal Temper Brittleness in Steel", *Transactions, American Society for Metals*, Vol.39, 1947, pp. 109-138.

⁸ McLean, D., and Northcott, L., "Micro-Examination and Electrode-Potencial Measurements of Temper-Brittle Steels", *Journal of the Iron and Steel Institute*, Vol.158, 1948, pp. 169-177.

⁹ Woodfine, B.C., "Some Aspects of Temper Brittleness", *Journal of the Iron and Steel Institute*, Vol.173, 1953, pp. 240-255.

El segundo mecanismo propuesto es uno que avanzó en conexión con la segregación de azufre a bordes de grano en hierro puro. En este caso los átomos sustitucionales de impurezas difunden hacia un borde de grano y en respuesta a esto, se da un flujo de vacancias en sentido opuesto[1].

Como resultado del flujo de vacancias, una multiplicación de dislocaciones ocurría por medio del proceso de “down-climb”. La fragilización del borde de grano se daba entonces por un endurecimiento localizado. Esta fue la explicación a la hipótesis de Brammar & Honeycombe quienes consideraron que este podría ser un mecanismo para la fragilización por revenido.[1].

Teoría 3

Una tercera sugerencia fue hecha en relación con fragilización de bordes de grano por compuestos intermetálicos como en el caso de la aleación plata-magnesio; este mecanismo parecía igualmente aplicable a la fragilización de aceros. La teoría propone que los átomos de soluto segregan a bordes de grano causando una fragilización local debido al endurecimiento de la solución sólida; este fenómeno tan característico había sido observado directamente en compuestos intermetálicos por mediciones de microdureza[1].

Teoría 4

Una cuarta sugerencia fue hecha por Hill y Martin; en esta hipótesis la segregación de elementos de impureza a bordes de grano promueve un crecimiento de carburos tipo listones (alargados). Esto promueve una fractura intergranular y la fragilización por un enriquecimiento de soluto alrededor de cada partícula, esto reduce la energía de superficie de las facetas de fractura.

En esta teoría los precipitados intergranulares en forma de listones delgados tienen una analogía con las láminas de sulfuro que fragilizan a un acero por sobrecalentamiento[1,2].

La fragilización y una fractura intergranular se deben a un enriquecimiento de elementos segregados alrededor de cada partícula (carburos), reduciendo así la energía de superficie de las facetas de fractura[1].

A pesar de que todas estas teorías explicaron de algún modo el fenómeno, todas ellas estuvieron lejos de explicar aspectos cruciales. Por un lado la fragilización por revenido es un fenómeno que ocurre en aceros aleados debido a la segregación de átomos de elementos de impurezas; estos mismos elementos de impurezas no provocan fragilización en aceros al carbono comunes.

Otro aspecto que no explican estas teorías es la participación de bordes de grano austeníticos en el fenómeno, el cual ocurre en estado ferrítico; otro más

es el papel de la microestructura y finalmente otro es el papel de los elementos aleantes.

En general se puede decir que cuando se examinaban en detalle estos mecanismos propuestos se podía distinguir la falta del soporte basado en evidencias experimentales. Por ejemplo no se ha reportaron imágenes de microscopía electrónica de transmisión (a partir de láminas delgadas) de aceros fragilizados por revenido, que muestren evidencias de la posible formación de marañas de dislocaciones en bordes de grano. En el caso de evidencias indirectas a partir de mediciones de microdureza para verificar el endurecimiento por solución sólida en bordes de grano, los resultados fueron negativos.

En el caso de la teoría de Hill & Martin, se buscó la evidencia de los carburos de tipo listón. Los carburos esferoidales y de tipo listón se observaron antes y después del tratamiento de fragilización; por consiguiente la teoría fue descartada.

1.4.2 Teoría de la Segregación de Equilibrio

Años después de la teoría de precipitación en bordes de grano (Hollomon, 1946), hubo otra que postulaba la segregación de soluto (McLean, 1953).

Esta teoría explicó el mecanismo en términos de la segregación de soluto al equilibrio. La fuerza motriz para la segregación de átomos de impurezas es suministrada por la deformación de acomodo de éstos en la red cristalina del solvente. El rango de temperatura de fragilización está limitado en su parte inferior por la difusión de elementos de impureza y en su parte superior por la disminución de la diferencia de energías entre la matriz y el borde de grano[1].

Un punto importante de comparación entre la teoría de segregación de equilibrio y los resultados experimentales es el tiempo de segregación para elementos específicos.

McLean consideró el problema de segregación de equilibrio a borde de grano, derivando una expresión para el caso particular de un tratamiento isotérmico en una aleación a una temperatura T_2 , después de haber sido templada desde una temperatura T_1 . Como era de esperarse la segregación crece rápidamente al inicio pero en la etapa final disminuye considerablemente; el $t_{1/2}$ es el tiempo al cual se alcanza la mitad de la concentración de equilibrio, la expresión es:

$$t_{1/2} = \frac{(9 * a^2 * \delta^2)}{64 * D}$$

donde:

a es la relación de concentraciones de equilibrio entre el borde de grano y el interior del grano a la temperatura T_2 . La concentración en el interior de grano se considera constante.

δ es el espesor del borde de grano y,

D es el coeficiente de difusión del soluto en la red cristalina a la temperatura T_2

La teoría asume que el espesor del borde de grano es mucho menor que el diámetro de grano y que la concentración inicial en el borde de grano es mucho menor que la concentración de equilibrio en el mismo.

A pesar de que esta teoría estuvo mejor estructurada, aún quedaban preguntas sin responder, como por ejemplo la segregación de átomos de impureza a los bordes de grano austeníticos, el papel de los elementos de aleación y el cambio en el modo de fractura frágil, entre otros.

1.4.3. Teoría de la Doble Segregación de Equilibrio

Se puede pensar que la fuerza motriz para la segregación de elementos impurezas, como el fósforo, hacia los bordes de grano austeníticos es la interacción química de éstos con la mayoría de los elementos aleantes, los cuales fueron previamente concentrados en los bordes de grano durante la austenitización.

Una teoría de "doble segregación" de este tipo está soportada por muchos resultados aún inconexos con la fragilización por revenido. Por ejemplo, Philibert y col. mostraron que aún en aleaciones binarias de hierro se da la segregación durante la solidificación; esta segregación es aumentada por la presencia de C en aleaciones ternarias Fe-X-C; pero por otra parte es bien sabido que la segregación se da y persiste en aceros aleados como "bandeado" aún muchos después del procesado y el tratamiento térmico[1].

En estos términos la teoría de la doble segregación propone el siguiente mecanismo. Durante la austenitización la difusión se acelera a lo largo de los bordes de grano por átomos de elementos aleantes que van de regiones de alta concentración hacia toda la red de bordes de grano de baja concentración, los elementos que más fuerte segregan serían los estabilizadores de la fase ferrítica con el Cr. Esos elementos no difunden desde regiones muy alejadas del borde de grano, sino más bien cercanas, pues la difusión a través de la red es lenta (esto se hace evidente con la persistencia del bandeado). Así un



enriquecimiento total de elementos aleantes en los bordes de grano austeníticos es llevado a cabo[1].

La tendencia que tienen los elementos aleantes a segregar, es la siguiente:

	Mo	> Cr	> Mn	> Ni
C _{max} /C _{min} :	1.8 / 2.2	~1.5	1.3	1.1

C_{max} y C_{min} son las concentraciones máximas y mínimas, respectivamente.

Esta también es la tendencia, en orden decreciente, para formar carburos estables y por lo tanto tiene una significancia química. Esto significa que los elementos aleantes segregar en orden en el que incrementan su afinidad por el carbono (y probablemente este también es el orden de aumento de afinidad química para los elementos de impurezas como P, As, Sb y Sn, aún cuando todos estén en la solución sólida de hierro).

Power encontró por ejemplo que pequeñas cantidades de Mo y W -los cuales son formadores de carburos- retardan la fragilización, pero grandes cantidades actúan de forma inversa[2].

Otro punto interesante es que los cuatro principales elementos fragilizantes (Sb, P, Sn y As) presentan diagramas de equilibrio con el hierro (Fe), similares; en todos ellos se encuentra una región denominada gamma muy restringida. Estos elementos tienden a estabilizar la fase alfa y por lo tanto se espera que muestren fuerte tendencia a segregar en fase gamma por la baja solubilidad [2].

La propuesta es que los elementos fragilizantes cosegreden junto con algunos elementos de aleación a bordes de grano durante la austenitización; por ejemplo cuando átomos de cromo son segregados en estado austenítico también se promueve (o atrae) la difusión de átomos de fósforo[1].

Se postula que los elementos fragilizantes al segregar a interfases actúan disminuyendo la fuerza cohesiva interfacial; esto es especialmente perjudicial en interfases ferrita-carburo por la falta de plasticidad del carburo. Así los bordes de grano austeníticos son caminos preferenciales para la fractura por dos razones: a) son las regiones más ricas en elementos fragilizantes y b) ellos contienen gran densidad de carburos.

Con este mecanismo propuesto se da explicación a dos de las mayores objeciones hacia la teorías de segregación de equilibrio, primero la importancia

de los principales elementos aleantes y, segundo, la explicación de la ausencia de segregación de átomos de impurezas a los bordes de grano ferríticos.

La reversibilidad de la fragilización puede ser fácilmente comprendida dentro del presente esquema en términos de las diferentes velocidades de difusión de los elementos de impureza y de aleación, pues al calentar el acero por arriba del rango crítico esto permite a los elementos de impurezas difundir rápidamente y dispersarse, mientras que los elementos aleantes permanecen en los bordes de grano.

Otro aspecto que se puede entender es que el Ni segrega sólo ligeramente en los aceros, mientras que el Mn y el Cr lo hacen significativamente. Esto también está ligado al efecto del fósforo en aceros que contienen Cr y Mn, pues como se sabe los dos potencializan su efecto.

El Mo es el que tiene un comportamiento anormal dentro de la teoría pues se un fuerte formador de carburos y segrega fuertemente, pero reduce o retarda significativamente la fragilización. Al respecto deben considerarse dos aspectos acerca del Mo:

- A) El Mo muestra retardar la difusión de elementos impurezas, por ejemplo, 0.47 % de Mo aumentan la energía de activación para la difusión del fósforo en hierro a aproximadamente 62 Kcal/mol, comparada con 52 Kcal/mol en el caso de hierro puro.
- B) El Mo tiene un efecto más marcado que el Ni, Mn o Cr en las características de revenido de la martensita; por ejemplo ya con 0.5 % Mo el nivel de recuperación que puede ocurrir durante el revenido a 650 °C es menor pues la microestructura es mayoritariamente martensita con una gran densidad de dislocaciones; así durante el tratamiento de fragilización, la gran densidad de dislocaciones actúan como sitios alternativos para el atrapamiento de los átomos de impurezas que segrega, dando como resultado una disminución o frenado en el proceso de fragilización. Lo anterior concuerda con algunas observaciones de Keh y Porr a cerca de la influencia del trabajado mecánico en frío.

Con respecto al mecanismo de fractura poco se puede decir, pues la segregación de elementos aleantes no afectan la transición frágil-dúctil, pero la segregación de elementos impurezas modifican de manera drástica la temperatura de transición y el modo de fractura frágil. En este punto se piensa que la segregación de ciertos elementos a los bordes de grano austeníticos, particularmente el fósforo, reduce la energía interfacial entre los granos y como consecuencia el esfuerzo necesario para la propagación de una fractura frágil intergranular, disminuye.

La teoría de la doble segregación sigue siendo la más aceptada pues explica muchos de las características del fenómeno. Aunque la evidencia de segregación de elementos de aleación que se postula no se haya encontrado.

2

MÉTODOS PARA EVALUAR FRAGILIZACIÓN POR REVENIDO



2 MÉTODOS PARA EVALUAR FRAGILIZACIÓN POR REVENIDO

En los últimos años ha surgido como una necesidad, principalmente de la industria generadora de energía eléctrica, poder terminar de entender el fenómeno de fragilización por revenido, por una parte para poder disminuirlo y por otra, para monitoriar su evolución en aquellos equipos y componentes que son fabricados con aceros susceptibles que serán usados en el rango crítico de fragilización o aquellos que por sus dimensiones -durante su fabricación- no se pudo evitar un enfriamiento lento a través de éste. Otro caso más son las soldaduras en este tipo de aceros.

Una área de investigación que más se ha desarrollado sobre este tema ha sido la que tiene como propósito poder predecir la pérdida de la tenacidad en los casos donde el fenómeno es inevitable. Esto ha dado lugar al desarrollo de métodos que utilizan la medición de algunas propiedades químicas o físicas en el acero de modo que se pueda estimar la temperatura de transición por apariencia de fractura ($\Delta FATT$) “Fracture-Appearance Transition Temperature” con la menor incerteza posible mediante un método que afecte lo mínimo posible la integridad del equipo o componente. Estos métodos son denominados métodos semi destructivos y no destructivos.

2.1 Métodos Semi Destructivos

2.1.1 Análisis Químico del Volumen

Si por una parte se sabe que el fenómeno de fragilización por revenido en aceros aleados es causado por la presencia de elementos de impureza como estaño (Sn), fósforo (P), antimonio (Sb) y arsénico (As) y elementos de aleación como el manganeso (Mn) y el silicio (Si), y por otra, los aceros de mayor interés son los de tipo NiCrMoV y los CrMoV que se ocupan para la fabricación de rotores de turbinas de vapor de baja y alta presión respectivamente, es claro que un primer análisis nos conduce a identificar cuales son los elementos con mayor poder fragilizante y cuales son las combinaciones de elementos aleantes más susceptibles. De los elementos fragilizantes el As es el menos potente y el Sb es el que se encuentra, generalmente, en menores cantidades en los aceros, con lo cual quedan el P y el Sn y las combinaciones Ni-Cr como las más susceptibles como se vio en el capítulo anterior.

Por esta razón la mayoría de las correlaciones de composición química consideran al P, Sn, As, Mn y Si para estimar el $\Delta FATT$.

2.1.1.1 Correlación Basada en el Estudio de ASTM¹

Esta correlación se obtuvo en base a un estudio con aceros NiCrMoV, donde los tratamientos de fragilización fueron recocidos isotérmicos a 400 °C y el contenido de P, Sn, Sb, As y Mo fue variado de manera controlada; el $\Delta FATT$ se midió después de 10 000 h de exposición, encontrándose la siguiente relación[9]:

$$\Delta FATT = 7524P + 7194Sn + 1166As - 52Mo - 450\,000(P*Sn)$$

donde el $\Delta FATT$ está expresado en °C y todas las concentraciones en % en peso. A partir de esta correlación se deduce que el molibdeno (Mo) y la interacción P-Sn disminuyen la susceptibilidad a la fragilización por revenido.

Todos los datos disponibles para el mismo tipo de acero y con 10 000h de fragilización a 400 °C y 343 °C fueron graficados (figura 2.1) utilizando la ecuación 2.1 de donde en general se observa una buena correlación.

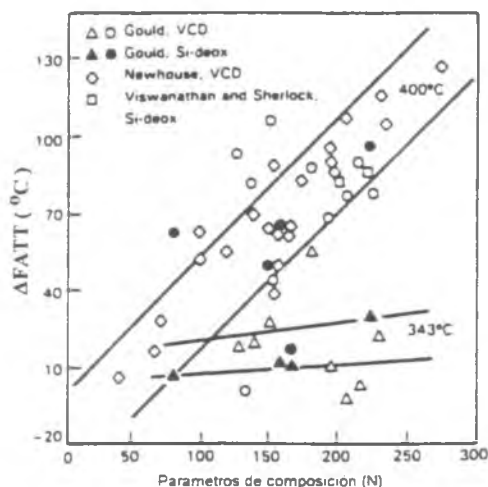


Figura No.2.1. Correlación entre el parámetro de composición y el corrimiento de la temperatura de transición ($\Delta FATT$), para un acero NiCrMoV con exposiciones isotérmicas de 343 y 400 °C.

Las primeras correlaciones basadas en composición química fueron hechas para 10 000 h de exposición, con lo cual los datos para 100 000 h de exposición son más escasos. Sin embargo los $\Delta FATT$ para períodos tan largos como 100 000h se pueden estimar a partir de los primeros por una extrapolación de éstos; la figura 2.2 muestra los resultados de la extrapolación y de éstos se deduce que la cinética del proceso a 400 °C tiene tres etapas, una inicial de

¹ Research subgroup on temper embrittlement (subcommittee VI, ASTM committee A-1)

incubación, una intermedia donde la velocidad de fragilización aumenta rápidamente y la última donde la velocidad decrece.

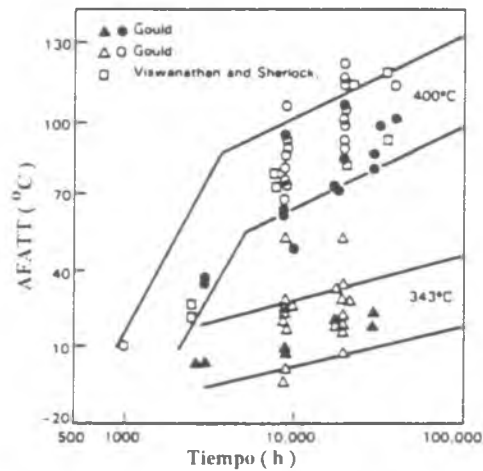


Figura No.2.2. Corrimiento de la temperatura de transición ($\Delta FATT$) como función del tiempo de exposición a 343 y 400 °C, para un acero NiCrMoV.

Aún cuando los resultados muestran una buena correlación es conveniente no olvidar que la extrapolación se hizo con los datos que tienen una dispersión grande, además de los datos están basados sólo en análisis de composición y no están consideradas otras variables que tienen una influencia significativa en el proceso de fragilización, como son el tamaño de grano, el nivel de resistencia del material y los productos de transformación[8,11,14].

2.1.1.2 Correlación basada en el factor J

Un factor comúnmente utilizado en la industria fue sugerido por Watanabe² y colaboradores, el cual considera el efecto sinérgico que tienen el Mn y Si con el P y el Sn.

$$J = (Mn + Si) * (P + Sn) \times 10^{-4}$$

El valor de J debe ser menor a 150 para considerar un acero no susceptible[19]. En este caso la ecuación es usada para aceros CrMo.

Las estimaciones de $\Delta FATT$ están dentro de una banda de gran dispersión y el error de estimación es aún mayor que el de la correlación de ASTM.

² Watanabe, J. et al., presented at the 29th Petroleum Mech.Eng. Conference, Dallas, Sept. 15-18, 1974.

2.1.1.3 Correlación basada en el contenido de Sn y P

Estudios realizados por Gould[4] mostraron que el Si tiene influencia en el fenómeno de fragilización por revenido a 454 °C pero no a bajas temperaturas, lo que significa que en el caso de rotores de turbinas de baja presión donde la temperatura normal de operación está por abajo de ésta, la presencia del Si puede no considerarse.

Por otra parte en los aceros tipo NiCrMoV los niveles de Mn se mantienen normalmente constantes ($\sim 0.3\%$), por lo que el contenido de Mn puede considerarse una variable con influencia constante; con estas dos consideraciones acerca del Si y el Mn es posible relacionar los valores de $\Delta FATT$ con los contenidos exclusivamente de Sn y P[13]; la figura 2.3 muestra los resultados obtenidos, observándose nuevamente una banda ancha de dispersión ($\pm 16\text{ }^{\circ}\text{C}$ para las exposiciones a 400 °C y $\pm 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ para 343 °C).

A pesar de todas las deficiencias las correlaciones de composición química son muy útiles para de $\Delta FATT$ de rotores en servicio.

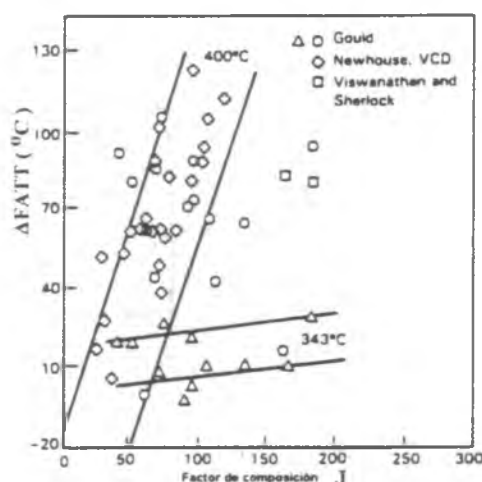


Figura No.2.3. Correlación obtenida considerando exclusivamente el contenido de Sn + P y el corrimiento de la temperatura de transición ($\Delta FATT$), para exposiciones isotérmicas a 343 y 400 °C, en un acero NiCrMoV.

2.1.2 Análisis Químico del Borde de Grano

2.1.2.1 Espectroscopia de Electrones Auger (AES)

Dado que el fenómeno de fragilización por revenido es un proceso que se lleva a cabo por la segregación de ciertas impurezas a los bordes de grano austeníticos

en las últimas décadas se desarrolló un método para analizar la composición química del borde de grano. Una de las técnicas que más éxito ha tenido es la de la espectroscopia de electrones Auger o electrones secundarios (AES) [13], pues se pueden analizar superficies de fractura frescas libres de contaminación.

La técnica aprovecha el hecho de que la fractura en aceros fragilizados es de tipo intergranular con lo cual utiliza probetas miniaturas (con muesca) que son fracturadas dentro de la cámara de vacío del microscopio electrónico Auger; después de la rotura de la probeta quedan expuestas las facetas de los granos, lo que garantiza el análisis los bordes de grano mismos. Para calcular la composición del borde de grano C_i [14] se ocupa el modelo de Seah y Hondros³:

$$C_i = \lambda_i (S_{Fe} / S_i) (I_i / I_{Fe}) = Q (I_i / I_{Fe})$$

donde C_i es la concentración del elemento "i" que se desea calcular, λ_i es la profundidad de escape de los electrones Auger, S_i y S_{Fe} son los factores de sensibilidad relativa para los elemento i y Fe⁴, respectivamente y I_i e I_{Fe} son la altura de los picos correspondientes y Q es un factor de corrección.

Las investigaciones para el empleo de este método [8,21,23,27] se han enfocado principalmente a aceros NiCrMoV, cuya composición nominal es 3-5Ni-1.7Cr-0.5Mo-0.12V, utilizados típicamente en rotores de turbinas de vapor de baja presión; estos estudios han considerado también la influencia del tamaño de grano y la dureza, propiedades de suma importancia en este tipo de componentes.

La correlaciones obtenidas (ver figura 2.4) incluyen todas estas variables para el cálculo del $\Delta FATT$, la ecuación siguiente ha mostrado dar buenos resultados para este propósito.

$$\Delta FATT = + 4.8P + 24.5Sn + 13.75 (7 - GS) + 2 (Rc - 20) + 0.33 (Rc - 20) \\ (P + Sn) + 0.036 (7 - GS)(Rc - 20)(P + Sn)$$

donde $\Delta FATT$ es expresado en °C, P y Sn son la relación de la altura de picos Auger (como promedio global) con respecto al pico del Fe, Rc es la dureza en escala rockwell "C" y GS es el tamaño de grano ASTM.

³ Hondros, E D and Seah, M.P., *Int. Metall. Review*, Vol.22(262), 1977.

⁴ Davis, L.E., McDonald, N.C., Palmberg P.W., Risch G.E. and Weber R.E., *Handbook of Auger Electron Spectroscopy*, Physical Electronics Div. Perkin Elmer Corp., 1986

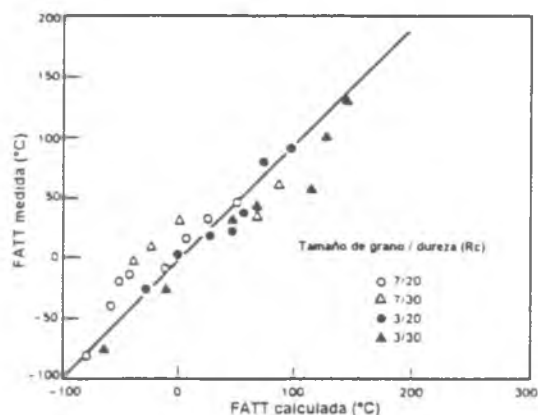


Figura No.2.4 Correlación entre la temperatura de transición medida y la calculada a partir de la ecuación anterior, para aceros de tipo NiCrMoV.

Para aceros CrMoV, los cuales son utilizados ampliamente en rotores de turbinas de vapor de alta presión; una composición típica es 1Cr-1Mo-0.25V. En este tipo de aceros la fragilización es mucho menor que en los NiCrMoV, esto se debe principalmente a dos factores, el primero es que la combinación CrMo es menos susceptible que la NiCr y segundo, la temperatura a la cual operan este tipo de componentes (alrededor de 520 °C) está por arriba de la temperatura de máxima fragilización (~ 480 °C), lo que significa que los $\Delta FATT$ esperados deben ser menores; por otra parte parece ser que el efecto del Sn es casi "nulo" pues no se ha podido encontrar en bordes de grano[23], siendo entonces el P el único que contribuye al proceso de fragilización[27]; estas últimas condiciones han hecho que no se pueda desarrollar una ecuación como la anterior [21] que de una buena correlación con los resultados de aceros reales, aún cuando el $\Delta FATT$ incremente como una función lineal con la altura del pico de P (ver figura 2.5).

A pesar de estas dificultades los análisis de composición química por medio de espectroscopía Auger son ampliamente prometedores pues requieren de la remoción de muestras miniaturas, del rotor mismo, de solo 3 mm de diámetro x 10 mm de longitud para estimar la degradación de la tenacidad de estos componentes en servicio.

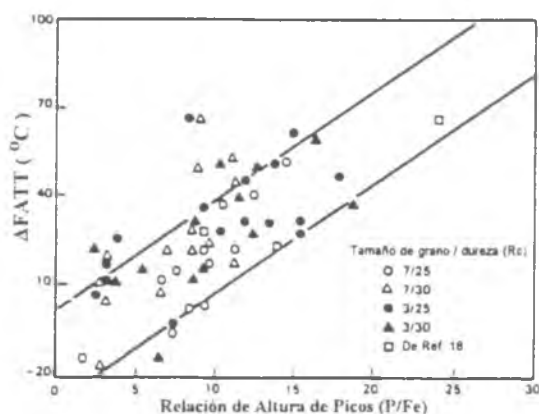


Figura No.2.5. Comportamiento entre el $\Delta FATT$ y la concentración de fósforo (P) en bordes de grano para un acero CrMoV.

2.1.2.2 Microscopio Electrónico Analítico (AEM)

Un método alternativo y comparable al AES para estimar la composición del borde de grano es con la energía dispersiva de rayos X “energy dispersive X-ray” (EDS) en un microscopio analítico “Analytical Electron Microscopy” (AEM) [21,27], el cual ofrece la ventaja de analizar la microestructura interfacial con una resolución más alta que el AES.

A pesar de que el estudio de bordes de grano se puede hacer en pocos minutos, está aún lejos de ser procedimiento experimental simple, pues hay muchas variables asociadas con el instrumental, la muestra y el análisis de resultados.

Para analizar una región de 1 nm de ancho (es decir, un borde de grano) por ejemplo, el éxito depende del tamaño de haz incidente, el voltaje de aceleración, la densidad de corriente del haz y la estabilidad del equipo; con respecto a la muestra los factores más relevantes son el espesor de la lámina, la orientación del borde de grano con respecto al haz, la contaminación de la superficie, la densidad de bordes de grano altamente segregados y el número atómico del elemento a detectar.

Otro dos problemas importantes que no depende directamente de las dificultades anteriores es primero, la localización e identificación de los primitivos bordes de grano austeníticos libres de partículas de segunda fase, pero tampoco la identificación de éstos garantiza que sean los más segregados[21], el segundo, es la gran cantidad de interfaces (bordes de grano) que hay que examinar, lo cual se complica cuando ocurre una rápida propagación de fisura que produce una fractura mixta, es decir clivaje más fractura intergranular, lo que por otra parte significa menos cantidad de área para poder analizar.

Una limitante más para el análisis de la energía dispersiva de rayos X, en materiales metálicos, es lograr un buen contraste en las interfaces el cual llega a

ser un poco mayor que el espesor (o ancho) de la capa segregada, aproximadamente 0.5 nm lo cual es muy delgado si se compara con el ancho del borde de grano que es entre 2 y 5 nm, dificultándose la orientación del borde de grano con el haz incidente de forma paralela.

Los análisis realizados, utilizando esta técnica, en una aleación binaria Fe-P y aceros NiCrMoV o CrMoV, mostraron que en la aleación binaria donde había 20 % atómico de P segregado en bordes de grano, en menos del 5 % del total de interfaces analizadas se pudo detectar el contenido real de P[21,27], mientras que en el resto ni siquiera se pudo detectar.

En conclusión se puede decir que para la medición cuantitativa y reproducible de la segregación de este tipo esta técnica no es aún práctica.

2.1.2.3 Espectroscopia de Masa de Iones Secundarios (SIMS)

La espectroscopia de masa de iones secundarios ha sido sugerida⁵ como una técnica alternativa para medir la composición del borde de grano sin requerir de la fractura intergranular de una probeta.

Aunque teóricamente con la sensibilidad de la técnica podría medirse la composición del borde de grano, estudios realizados en una aleación Fe-P y un acero CrMoV⁶ mostraron que la evidencia de un enriquecimiento de P en el borde de grano, es nula.

Al igual que en la técnica anterior existe la dificultad de una imagen clara lo que no permite una identificación sencilla de las zonas de interés; y por otra parte está la sobreposición (o traslape) de los picos de masa de iones moleculares y iones elementales de doble carga, como por ejemplo la masa del $P = 30.974$ con la masa del $^{62}\text{Ni}^{++} = 30.964$, problema que se acentúa más cuando se trata de aleaciones complejas pues otras especies moleculares o iones moleculares se pueden formar a partir del metal con el gas del ambiente y causar severas interferencias[21].

Un factor más es el debido a la calidad del vacío y donde el H_2O , H_2 , CO y CH_4 están presentes, aún cuando la presión sea del orden de 10^{-8} torr; lo que significa que los gases activos como el O, H, OH y C se adsorben sobre la superficie de la muestra formando compuestos iónicos del metal.

Tanto la complejidad química de la aleación como la microestructura son las dificultades más serias para ocupar SIMS como una técnica eficaz para detectar segregación de impurezas a bordes de grano.

⁵ Fufushima, H. and Birnbaum, H.K., Scripta Metall., Vol. 16, 1982, p.753.

⁶ Bruemmer, S.M., Charlot, L.A., Thomas, M.T., and Jones, R.H., "Grain Boundary Composition and Intergranular Fracture Steel, Vol. 1: Detection of Grain Boundary Segregation in Steel", EPRI Report RD-3859, Project RP-2257-1, Jan. 1985.

2.1.3 Ensayos Mecánicos

2.1.3.1 Ensayo de Impacto (Charpy-V) con Probetas Miniatura

Los ensayos de impacto siguen siendo el método más eficaz para estimar el $\Delta FATT$ pero requiere de una gran cantidad de material en el caso de realizarlo bajo el procedimiento estándar; sin embargo una alternativa atractiva para determinar la FATT con este tipo de ensayo es utilizar una sola probeta miniatura, en lugar de 10 a 14 que necesita el procedimiento estándar.

Fue Gould [4] quien con sus primeros trabajos encontró que la FATT en aceros NiCrMoV y CrMoV se puede estimar a partir del porcentaje de fibrosidad (% fractura dúctil) o energía de impacto de una sola probeta a una temperatura dada. La correlación encontrada es mostrada en la figura de fibrosidad vs. un factor de temperatura de exceso (o Temperatura de Ensayo-FATT). La técnica parece ser ampliamente promisoría para aplicaciones prácticas.

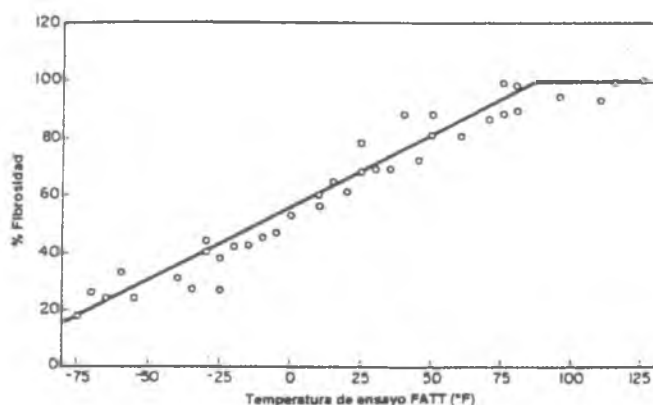


Figura No.2.6. Relación entre el % de fibrosidad y la Temperatura de Ensayo- $\Delta FATT$, para un acero NiCrMoV.

2.1.3.2 Ensayo Biaxial de Mini Discos (small punch test)

Recientemente (1981) se ha propuesto un ensayo biaxial miniaturizado utilizando probetas tipo disco para evaluar fragilización por revenido[21,22].

El estudio se realizó con aceros Ni-Cr dopados con P y Sn, 3 tamaños de grano distintos (fino, medio y grueso) y dos niveles de dureza $HRC=20$ y $HRC=30$; los ensayos se llevaron a cabo a distintas temperaturas utilizando una maquina de tracción con un dispositivo donde una bola de acero de 2.4 mm es empleada para tal fin.

Del ensayo se obtienen curvas de deflexión de carga y a partir de éstas se calcula la energía de fractura y se gráfica como una función de la temperatura de ensayo (figura 2.7). La correlación empírica entre la temperatura de transición de ensayos de charpy estándar y la obtenida a partir del *small punch test* (T_{sp}) es:

$$FATT = \alpha T_{sp} + \beta$$

donde α es un factor de correlación mecánico (2.5) y β es ajuste para la temperatura de transición, pues la temperatura estimada a partir del *small punch test* es menor que la del ensayo de charpy (a lo cual no se le ha encontrado explicación aún).

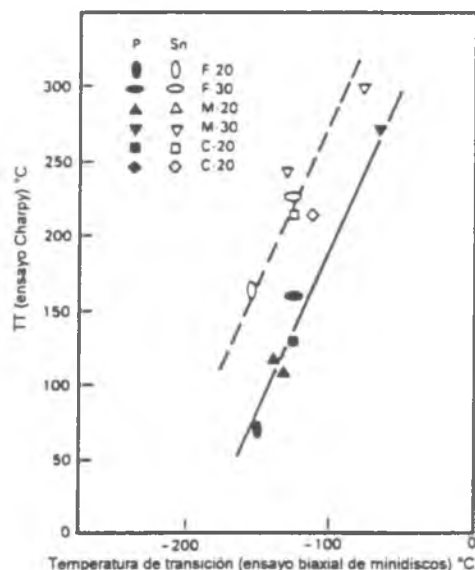


Figura No.2.7. Relación lineal entre Temperatura de Transición estimada a partir del ensayo estándar Charpy-V y la obtenida a partir ensayo biaxial de mini discos.

2.2 Métodos No Destructivos

2.2.1 Corrientes De Eddy

Partiendo de la suposición de que la conductividad eléctrica y/o la permeabilidad magnética pueden verse modificadas por la segregación de impurezas a bordes de grano, se intentó evaluar el fenómeno a través de la aplicación de la técnica de corrientes de Eddy¹ [21]. Y aunque los primeros resultados fueron promisorios un análisis más riguroso de las variables involucradas tanto en la técnica como en la muestra misma como por ejemplo: el acabado superficial, las tensiones reales aplicadas y las residuales, la temperatura de ensayo y los cambios de resistencia en el material, permitieron concluir que se requiere un extraordinario cuidado en la preparación de los patrones para poder estimar la pérdida de tenacidad en aceros tipo NiCrMoV causada por el fenómeno de fragilización por revenido.

¹ Clarke, W.G. Jr., and Junker, W., "Eddy Current Characterization of Temper Embrittlement in a NiCrMoV Steel", EPRI Final Report RD-3720, Project TPS 83-603, July 1984.

2.2.2 Ensayo Electroquímico

Un método común para acelerar o retardar la solución de un metal es a través del control del potencial electroquímico; el ataque preferencial de los bordes de grano austeníticos en aceros fragilizados es un fenómeno corrosivo propiamente dicho; esta particular característica se debe al poder oxidante de las soluciones empleadas y a la alta susceptibilidad de los bordes de grano por la segregación de impurezas [13,20]. Lo anterior es el fundamento bajo el cual se ha intentado desarrollar un método electroquímico que permita la evaluación no destructiva del fenómeno con la característica adicional de poderse aplicar “in-situ”².

La evaluación electroquímica consiste en obtener una curva de polarización electroquímica utilizando alguna solución altamente oxidante, de donde después los parámetros de mínima y máxima densidad de corriente son obtenidos. Posteriormente una polarización anódica a velocidad constante (mV/s) es llevada a cabo desde (un potencial catódico o desde) el potencial natural de corrosión hasta un valor que permita alcanzar la región pasiva, lo que en otras palabras quiere decir, un barrido potenciodinámico. Manteniendo el potencial en la región pasiva se espera un tiempo suficiente para que el sistema se estabilice y la capa pasiva se haya formado, con lo cual finaliza la primera etapa.

La segunda etapa consiste en regresar al potencial natural de corrosión a la misma velocidad que se utilizó antes y registrando la respuesta del sistema en términos de la corriente[21,25,27]; la densidad de corriente mínima que aparece durante la reactivación del sistema es denominada “densidad de corriente mínima” (I_r), una curva típica de este método se muestra en la figura 2.8.

Estudios electroquímicos en aleaciones Fe-P ha mostrado que la densidad de corriente incrementa consistentemente con los contenidos de fósforo en el borde de grano³. La potencialidad que ofrecieron los métodos electroquímicos dieron lugar para analizar aleaciones comerciales como las NiCrMoV y CrMoV.

Aunque varias soluciones ($\text{Ca}(\text{NO}_3)$ al 55% a 60 °C, NaOH 9M a 90 °C y soluciones de ácido pícrico) han sido probadas con este método[21,25], las que mejores resultados han proporcionado son las de ácido pícrico por la reactividad del P con éste. Los resultados más satisfactorios han sido para el caso de aceros CrMoV[27], como se puede observar en la figura 2.9.

² Shoji, T., and Takahash, H., “Non-Destructive of Materials Degradation During Service Operation by Means of Electro-Chemical Method”, Conference on Life Extension and Assessment of Fossil Plants by EPRI, EEI, ASME and ASM, Wa. D.C.; 1986.

³ Kupper, J., Erhart, H., and Grabke, H.J., Corrosion Science, Vol.21, 1981, p. 227.

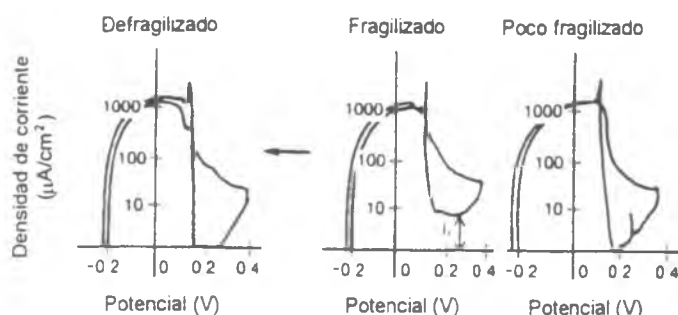


Figura No.2.8 Curvas de polarización (I_r vs V) para aceros CrMoV defragilizado, fragilizado y poco fragilizado.

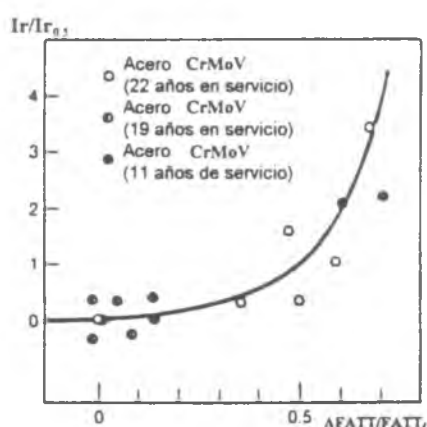


Figura No.2.9 Relación entre densidades de corriente mínima ($I_r / I_{r0.5}$) y el cociente ($\Delta FATT / FATT_i$), para aceros CrMoV. $I_r = 0.5 \text{ A/cm}^2$, $FATT$ inicial = 148°C .

2.2.3 Ensayo de Ataque Químico o "Picric Acid Etch Test" (PAE Test)

El ataque selectivo de los bordes de grano austeníticos, con una solución a base de ácido pícrico, en un acero fragilizado (por la segregación de fósforo) fue descubierto por Cohen⁴; estas soluciones promueve el ataque tanto del borde de grano como los bordes de las agujas de martensita (lath boundary)[21]. Posterior a esto, soluciones acuosas de ácido pícrico fueron utilizadas ampliamente para determinar la fragilización por revenido en aceros. Años después Ogura y col.[13,20] encontraron que podía ser utilizado para estimar cuantitativamente el $\Delta FATT$ a partir de la profundidad de ataque del borde de grano[13,23,27], ya que la profundidad de ataque está en relación a la cantidad de fósforo segregado (ver figura 2.10) y esta a su vez con el corrimiento de la temperatura de transición ($\Delta FATT$)[23].

⁴ Cohen, J.B., Hurlich, A., and Jacobson, M., "A Metallographic Etchant to Reveal Temper Brittleness in Steel", Transactions, American Society for Metals, Vol. 39, 1947, pp. 109-138.

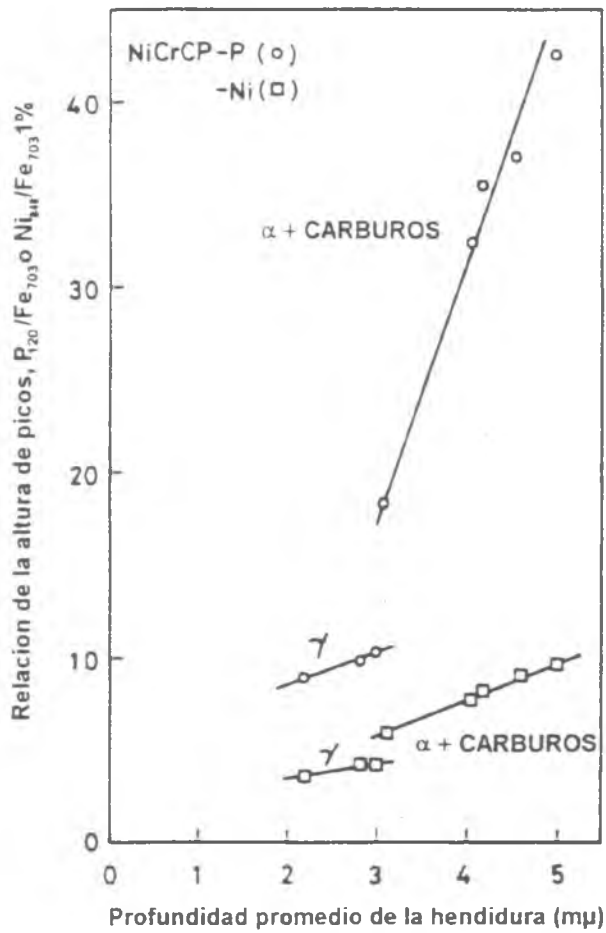


Figura No.2.10. Correlación entre la relación de altura de picos (P_{120}/Fe_{703}) vs profundidad media de ataque (μm), para un acero 3.5 % Ni-1.7 % Cr-0.3 % C.

El método propuesto consta de 2 etapas, la primera es realizar un ataque selectivo del primitivo borde de grano austenítico y la segunda, medir la profundidad de ataque o medir el ancho del borde de grano, para lo cual las técnicas empleadas son:

Métodos Destructivos

A) Sobre la superficie atacada se hace una electrodeposición de Ni, después un corte transversal de la muestra y un nuevo ataque, para diferenciar el depósito de Ni. La profundidad de ataque se mide en el microscopio óptico sobre la cara del corte transversal[11].

B) Sobre la superficie atacada se hace una impronta de microdureza vickers; después pulidos mecánico con pasta de diamante $1\ \mu\text{m}$ o alúmina (Al_2O_3) de $0.05\ \mu\text{m}$, se realizan de forma “leve” y periódica hasta borrar el 100 % de los bordes de grano que fueron atacados[20].

Las diagonales de la impronta son medidas antes y al final del pulido (ver figura 2.11. La profundidad se calcula a partir de la siguiente ecuación:

$$\text{Prof.} = 1/7 * (\text{Prom. Diagonales iniciales} - \text{Prom. Diagonales finales})$$

Esta es la denominada técnica de la impronta vickers.

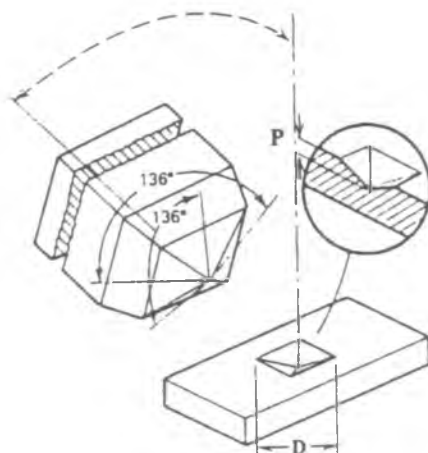


Figura No.2.11. Colocación de la impronta vickers sobre la muestra metálica; “P” es la profundidad de la huella y “D” las diagonales..

A) Una variante al método anterior es a través de una estimación gráfica[30]. El primer paso es tomar fotografías de al menos 4 niveles distintos de cantidad de bordes de grano borrados. Sobre las fotografías se miden las diagonales de la impronta y el % de bordes de grano borrados; luego se grafican Profundidad de ataque (calculada con la ecuación anterior) vs % de Borde de Grano Borrado. La recta trazada permite trabajar con criterios diferentes; los

más utilizados son P_{90} y P_{100} . Lo que significa, profundidad de ataque con el 90 % de los bordes de grano borrados o con el 100 %.

Métodos No Destructivos

A) Después del ataque químico se hace una réplica metalográfica y se mide la alturas de los picos o crestas en ésta, lo que equivale a medir, de forma indirecta, la profundidad de la hendidura en el borde de grano. En este caso las técnicas propuestas son varias:

B)

- ♦ Medir la rugosidad máxima directamente sobre la réplica metalográfica[25]. Los resultados a partir de esta técnica son mostrados en la figura 2.12.

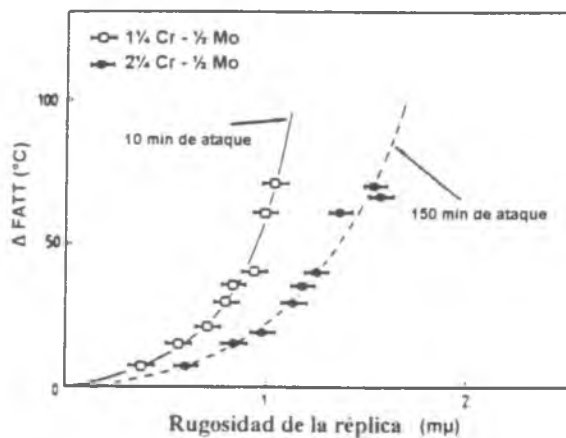


Figura No.2.12. Correlación entre el $\Delta FATT$ y la rugosidad de la réplica metalográfica.

- ♦ Colocar microesferas de vidrio o poliestireno de diámetro conocido sobre la réplica antes de la preparación para su observación y medición en el microscopio electrónico de barrido[23,24].

Un método recientemente propuesto es medir el ancho del borde de grano y no la profundidad del surco.

A) La técnica consiste en medir el ancho del borde de grano a partir de fotomicrografías de microscopio óptico[25]. Las correlaciones que se obtienen son $\Delta FATT$ vs Ancho de borde de grano (ver figura 2.13).

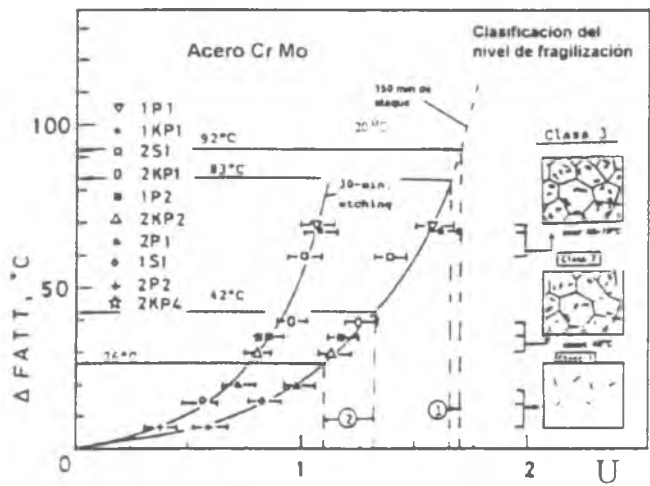


Figura No.2.13 Correlación entre el ancho del borde de grano U (μm) y el corrimiento en la temperatura de transición (ΔFATT).

Para el ataque químico se utiliza una solución acuosa saturada de ácido pícrico (1.3 g en 100 ml) con la adición de un tensioactivo (1 g por cada 100 ml de solución), siendo el más utilizado el tridecibenceno sulfonato de sodio[21,23,24,25,26,27,28], aunque también otros son utilizados, como el dodecibenceno sulfonato de sodio[30] y el laurylbenceno sulfonato de sodio[29].

El ataque estándar se realiza a temperatura ambiente (20 a 25 °C) durante 150 minutos (2.5 h), aunque otros tiempos pueden ser utilizados[29]. A pesar de que los ataques a temperaturas más elevadas permiten reducir el tiempo de ataque y las mediciones de profundidad tienden a eliminar algunas diferencias que se presentan a baja temperatura, no es una medida práctica cuando se desea aplicar en campo[21].

Las correlaciones encontradas para aceros NiCrMoV -los cuales son típicamente utilizados para la fabricación de rotores de turbinas-, aplicando el método de PAE Test y mediciones indirectas de la profundidad han sido acordes con las mediciones sobre muestras metálicas; la figura 2.14 muestra algunos resultados reportados para estos casos, la expresión analítica correspondiente es la siguiente[23]:

$$\Delta\text{FATT} = 9 \text{ PA}_{90} - 34$$

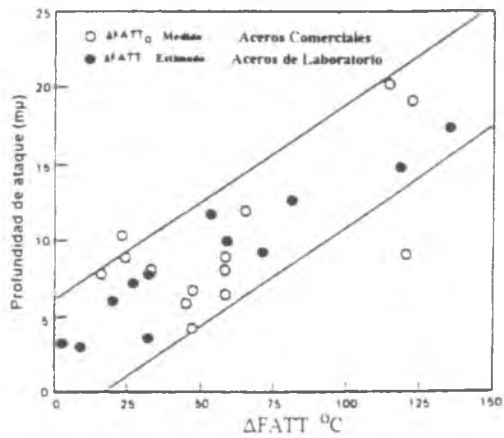


Figura No.2.14 Comparación entre la la profundidad de ataque y el $\Delta FATT$, tanto para aceros comerciales como para aceros fabricados en el laboratorio.

A pesar de que el método ha mostrado la potencialidad, los inconvenientes más grandes están en medir con precisión la profundidad de ataque y además contar con una base de datos más grande, de modo que el grado de confianza sea mayor.

3

**DESARROLLO
EXPERIMENTAL**



3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1. Selección del Material

Como un primer paso en el desarrollo del presente trabajo se procedió a la elección de un acero que por su composición química y calidad comercial, principalmente la presencia de ciertos elementos de impureza y de aleación, aseguraran una alta susceptibilidad a la fragilización por revenido.

Si bien el fenómeno se presenta, principalmente, en aceros de baja aleación, los que manifiestan una mayor susceptibilidad al fenómeno son los de alta resistencia, es decir, aquellos que presentan un estado microestructural martensítico, bainítico o mezclas de estas microestructuras, esta última condición se consigue con facilidad cuando los aceros contienen elementos aleantes como por ejemplo Ni, Cr, Mo o Mn o alguna combinación de éstos. De entre la variedad de aceros que cumplen con estas características —baja aleación y alta resistencia—, los más susceptibles a la fragilización por revenido son los que tienen al menos dos de los elementos mencionados, exceptuando al Mo, pues recordemos que éste actúa disminuyendo o retardando el fenómeno. Por lo anterior, los aceros comerciales que más se ajustaron a las necesidades del presente trabajo, fueron aquellos de la serie AISI 33XX, es decir, con Ni y Cr, como elementos principales de aleación.

El material se recibió en secciones de 140 x 45 x 14 mm, que de aquí en adelante llamaremos “cupones”, los cuales fueron identificados con una numeración consecutiva y en cada caso acompañados de las letras A y B para identificar los extremos.

3.1.1. Análisis Metalográfico

El análisis microscópico que se realizó en esta etapa tuvo como propósito, no solamente determinar la dirección de laminación en el acero en su estado de recepción, lo que por otra parte indicaría el tipo de orientación que tendrían las probetas de impacto (Charpy-V) que se maquinarían a partir de éstos (ver figura 3.1); sino también para determinar la homogeneidad y estado microestructural del mismo. Estas metalografías se hicieron extrayendo probetas tanto en la dirección longitudinal como transversal de dos de estos cupones,

Las metalografías fueron observadas a distintos aumentos (100, 200, 500 y 1000X), de modo que permitieran una evaluación amplia y confiable; esta evaluación permitió caracterizar la condición microestructural del acero en su estado de recepción. Las fotografías correspondientes se presentan en el capítulo siguiente.

El tamaño de grano se midió por un método comparativo en el microscopio óptico.

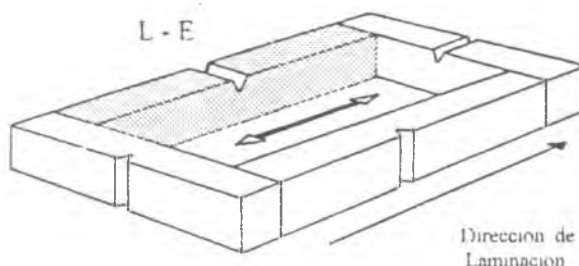


Figura No.3.1 Representación esquemática de la dirección de laminación en los cupones de acero y de la orientación de las probetas de charpy-V después de ser maquinadas.

3.2. Análisis Químico

Una vez seleccionado y adquirido el acero, se realizó un análisis químico cuantitativo a fin de conocer con precisión la cantidad de elementos aleantes e impurezas presentes para saber si cumplía con la condición de ser potencialmente altamente susceptible.

El análisis químico se realizó sobre 4 muestras seleccionadas al azar, 2 de las cuales fueron de zonas que en apariencia (a simple vista) corresponderían a una de las superficies laterales del planchón original y las 2 restantes que podrían corresponder a zonas internas del mismo planchón.

El análisis se realizó en dos laboratorios distintos, uno de ellos fue en la compañía ACINDAR y el otro en SIDERCA, en ambos casos se utilizó la técnica de espectroscopia ; los resultados son mostrados en la tabla No.4.1.

3.3. Tratamientos Térmicos

Caracterizada la condición microestructural del acero en la condición de recepción, la etapa siguiente fue la de los tratamientos térmicos, los que en un inicio proporcionarían la condición microestructural de referencia o fragilización “nula” y, con tratamientos térmicos posteriores, las condiciones de fragilización. Las condiciones de fragilización en el acero se conseguirían por dos medios distintos; el primero sería un recocido isotérmico y el segundo un enfriamiento escalonado (con velocidades controladas); con éste último se pretendió una fragilización máxima, mientras que con el primero se buscó una condición intermedia entre la de fragilización “nula” y la fragilización máxima.

3.3.1. Temple y Revenido (T&R)

Como se mencionó en el primer capítulo, la condición microestructural que permite la máxima susceptibilidad posible es la martensítica, aún por arriba de las bainíticas o las ferrítico-perlíticas; por esta razón el tratamiento térmico necesario fue el de temple y revenido y con ello obtener este tipo de microestructura, la cual sería la condición inicial de referencia o de fragilización “nula”.

Las metalografías iniciales mostraron que la condición microestructural del material era homogénea, por lo que no se consideró realizar un tratamiento de normalizado previo al de temple y por consiguiente se procedió directamente a este último.

Para el tratamiento de temple se eligió una temperatura de austenitización de 870 °C y 40 minutos de permanencia, lo que permitiría, por una parte, disolver todos los carburos observados en las metalografías iniciales de la condición de recepción y segundo, asegurar una austenitización completa y garantizar una estructura óptima para el temple.

Por otra parte, los resultados del análisis químico cuantitativo pusieron de manifiesto la presencia de elementos aleantes, Ni y Cr principalmente, lo que en términos metalúrgicos significa una buena templabilidad del acero; esto permitió elegir aceite como medio de temple acompañado de agitación fuerte para lograr una microestructura 100 % martensítica. La tabla No.3.1 presenta las condiciones generales del ciclo térmico de temple y revenido.

TRATAMIENTO TÉRMICO	
<u>Temple y Revenido</u>	
Austenitización :	a 870 °C ±10 °C durante 40 minutos
Temple :	en aceite (~33 °C) con agitación fuerte de la pieza
Revenido :	a 650 °C ± 10 °C durante 60 minutos
Temple :	en agua (~30 °C) con agitación moderada del fluido

Tabla No. 3.1 Condiciones generales para el tratamiento térmico de temple y de revenido, empleadas en el acero 0.3%C - 0.7%Mn - 3%Ni - 0.8%Cr - 0.024%P

La austenitización del acero se realizó en un horno (convencional) con atmósfera endotérmica cuya composición base es 40 % H₂, 38 % N₂, 20 % CO y el resto CO₂, CH₄ y H₂O y, una estabilidad térmica de ± 10 °C. Inmediatamente después se realizó el tratamiento térmico de revenido a una temperatura de 650 °C por una 1 h seguido de un enfriamiento brusco en agua, esto último para permanecer el menor tiempo posible en el rango crítico de fragilización (600-400 °C).

El revenido se realizó a una temperatura alta con el propósito obtener una microestructura de martensita revenida suficientemente estable como para que los posteriores tratamientos de fragilización no produjesen cambios microestructurales importantes (o significativos) y así obtener los tres estados con la misma microestructura de partida. Esto significa que los tratamientos de fragilización se llevarían a cabo a temperaturas inferiores a la de revenido.

En el caso del temple, éste se realizó en 4 tandas con intervalos de aproximadamente 45 minutos cada uno entre tanda y tanda, tiempo suficiente en el cual el baño de aceite recuperaba la temperatura inicial de 33 °C; mientras que el revenido se realizó en un horno sin atmósfera controlada y estabilidad térmica de ± 10 °C y en una sola tanda fueron tratados todos los cupones.

3.3.2. Tratamientos Térmicos de Fragilización

Una vez conseguida la condición microestructural de martensita revenida, la cual fue considerada como de fragilización “nula”, los tratamientos térmicos subsecuentes tuvieron como propósito fragilizar al acero. Estos tratamientos tuvieron que ser realizados en hornos cuya región de estabilidad térmica garantizada en ± 1 °C es “pequeña”, lo que obligó a seccionar todos los cupones y dividirlos en grupos para llevar a cabo el tratamiento térmico.

Aunque para fragilizar un acero es condición suficiente con llevarlo a cualquier temperatura dentro del rango crítico, existen dos tratamientos clásicos para conseguir esta condición como se menciona en el primer capítulo de este trabajo; el primero de ellos es un tratamiento isotérmico a la temperatura de máxima fragilización y el segundo un enfriamiento escalonado con el que se pretende aprovechar el rango completo de fragilización.

Para este trabajo se buscó conseguir dos estados de fragilización distintos, por tal motivo se eligió un tratamiento de enfriamiento escalonado para lograr una condición de fragilización máxima y, un tratamiento isotérmico para lograr una condición intermedia entre fragilización máxima y fragilización “nula”.

3.3.2.1. Tratamiento Isotérmico (TI)

Este tratamiento térmico se realizó en un horno horizontal marca “Schevenart” equipado con un controlador “Honeywell 2000” que permite una estabilidad térmica de ± 1 °C. La temperatura que se eligió fue la de máxima fragilización, es decir, 480 °C y el tiempo 50 h, después del cual las probetas

fueron enfriadas al aire hasta temperatura ambiente; la tabla No. 3.2 presenta las condiciones generales de este tratamiento.

TRATAMIENTO TÉRMICO	
Tratamiento Isotérmico	
Temperatura :	480 ± 1 °C
Tiempo :	50 h
Enfriamiento :	Al aire (a partir de 315 °C)

Tabla No.3.2 Condiciones generales para el tratamiento isotérmico (TI) de fragilización.

3.3.2.2. *Enfriamiento Escalonado o Step Cooling (EE)*

Este tratamiento al igual que el anterior se llevó a cabo en un horno “Schevenart” equipado con un controlador “Honywell 2000”, en el cual se programaron las mesetas de temperatura constante y las velocidades de enfriamiento que se necesitan para este tratamiento (ver figura No.3.2). La tabla 3. muestra las temperaturas, tiempos y velocidades de enfriamiento de las distintas etapas del ciclo completo, el cual tiene una duración total de 193 h (8 días y 1 hora).

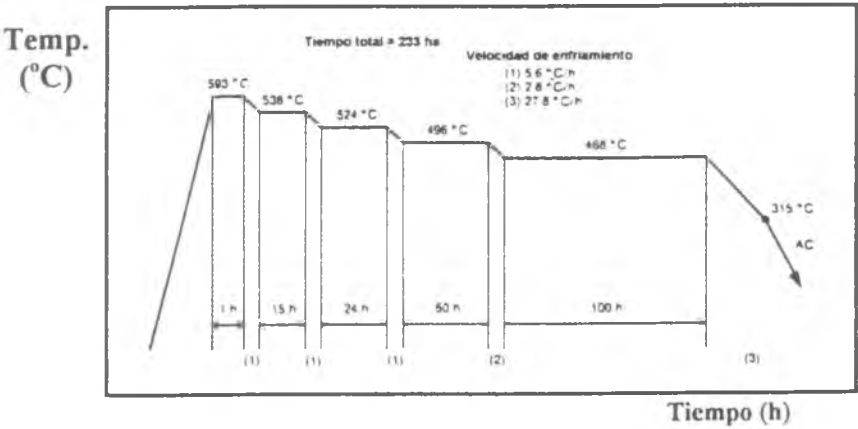


Figura No.3.2 Representación esquemática del tratamiento térmico de Enfriamiento escalonado (EE) o “Step Cooling”.

3.3.3. Análisis Metalográfico

En cada una de las etapas de la historia térmica (i.e. temple, revenido, recocido isotérmico y enfriamiento escalonado) a la que fue sometido el acero se extrajeron probetas al azar para su preparación metalográfica y examinación microscópica; con el análisis metalográfico y los ensayos de dureza (rockwell “C” y vickers) se verificó que los tratamientos se hayan realizado correctamente y que los resultados fuesen los deseados, de lo contrario había que rediseñar los tratamientos y retratar el acero, según la etapa en la que se estuviese.

Las metalografías se observaron en un microscopio óptico a distintos aumentos 100, 200, 500 y 1000X, posteriormente se prepararon para su observación al microscopio electrónico de barrido; este análisis permitió caracterizar microestructuralmente cada uno de los estados a lo largo de la historia térmica a la que fue sometido el acero; las características más relevantes y las fotografías correspondientes se presentan en el capítulo siguiente.

3.3.4. Ensayos de Dureza

En el caso de los ensayos de microdureza se realizó un perfil a lo largo del espesor de las probetas (que tenían aproximadamente 1 X 1 cm) para saber si el tratamiento térmico había sido homogéneo o si el tratamiento había producido cambios significativos; estos resultados son mostrados en las figuras 4.1, 4.2 y 4.3, del capítulo siguiente. Cabe mencionar que los ensayos realizados mediante el método rockwell “C” solo se realizaron después de los tratamientos de temple y de revenido como una forma de verificar que estos tratamientos hayan sido realizados correctamente.

Para los ensayos de dureza realizados mediante el método rockwell “C” se utilizó una durómetro marca “Galileo”, observándose las recomendaciones citadas en la especificación ASTM E-18[17], mientras que para los ensayos por el método vickers se utilizó un microdurómetro marca “Leitz” (modelo Durimet), en este los ensayos se llevaron a cabo siguiendo la especificación ASTM E-384[15].

TRATAMIENTO TÉRMICO			
<u>Enfriamiento Escalonado</u> (<u>Step Cooling</u>)			
Etapa (No.)	Temperatura (°C)	Tiempo (h)	Velocidad de Enfriamiento (°C / h)
1	593	1	--
2	593 → 538	10	5.5
3	538	15	--
4	538 → 524	2.5	5.5
5	524	24	--
6	524 → 496	5	5.5
7	496	48	--
8	496 → 468	10	2.8
9	468	72	--
10	468 → 315	5.5	28 ± 1
11	315 → 25	--	al aire

Tabla No. 3.3 Condiciones generales del tratamiento térmico de fragilización denominado “enfriamiento escalonado” (o *step cooling*).

3.4. Ensayos de Impacto

El ensayo de impacto es el método más confiable para evaluar el fenómeno de fragilización por revenido. Por esta razón y para tener los valores de referencia reales del corrimiento de las temperaturas de transición contra los cuales se compararía los resultados del método metalográfico no destructivo, después de los tratamientos térmicos se realizó el maquinado de las probetas para llevar a cabo los ensayos de impacto (Charpy - V).

El tipo de probeta que se maquinó fue de tamaño estándar y de tipo “A” (según la especificación ASTM E 23[18]), lo que significa 55 mm de longitud, 10 X 10 mm de sección transversal y una muesca de 2 mm de profundidad con

ángulo de 45° , (ver figura 3.3). Los ensayos de impacto se realizaron en una maquina marca “Riehle” (modelo PI - 2), cuya capacidad máxima es de 240 lb-ft (325 J) y escalas intermedias de 60 y 30 lb-ft (81 - 41 J). Todos los ensayos se realizaron siguiendo las recomendaciones citadas en la especificación ASTM antes mencionada.

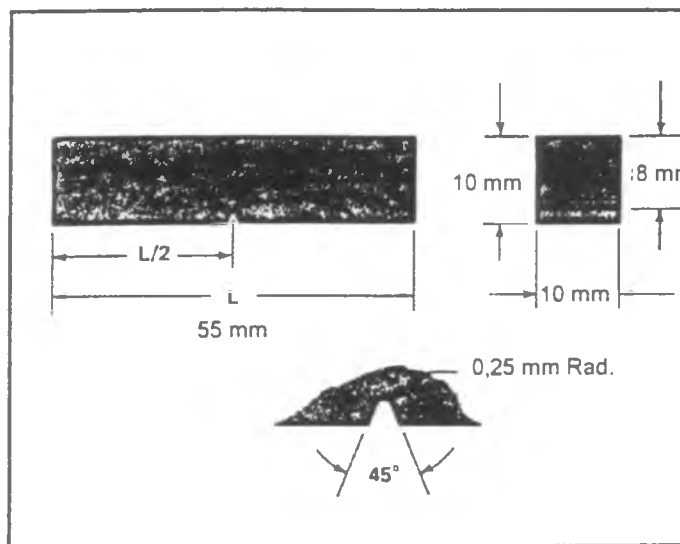


Figura No.3.3 Medidas de la probeta de charpy-V tipo “A”, según la especificación ASTM E-23.

Las temperaturas en las probetas estuvieron dentro de un rango de $\pm 1^\circ\text{C}$ dejando que se estabilizara un mínimo de 5 minutos para los medios líquidos y 30 minutos cuando los medios circundantes a la probeta fueron gases. Los medios de enfriamiento utilizados se presentan en la tabla siguiente.

Para cada una de las 3 diferentes condiciones metalúrgicas, es decir, T&R, T&R fragilizado por TI y T&R fragilizado por EE, se ensayaron 13 probetas como mínimo, los resultados se muestran en las tablas No. 4.3 a 4.5.

MEDIOS PARA ESTABILIZAR LA TEMPERATURA DE ENSAYO		
Temperatura (°C)	Medio	Termocupla
- 192	Nitrógeno líquido	No se utilizó
- 192 < X > - 140	Vapores de nitrógeno	Tipo J (Fe-Constant)
- 140 < X > 0	Alcohol etílico dentro de vapores de nitrógeno	Tipo K (Niquel-Cromo)
0	Hielo	Tipo K
40 < X > 150	Aceite de silicona	Tipo K
150 < X > 400	Horno eléctrico	Tipo K

Tabla No. 3.4 Medios utilizados para lograr las temperaturas deseadas durante los ensayos de impacto y tipo de termocupla correspondiente.

3.4.1. Análisis Fractográfico

Después de realizados los ensayos de impacto para cada uno de los estados (T&R, T&R + TI y T&R + EE), se procedió a un análisis fractográfico para lo cual se eligieron probetas que por el tipo de fractura observada a ojo desnudo y por el valor de energía resultante del propio ensayo, fueran 100% dúctil, 100% frágil y otras de la zona de transición dúctil-frágil.

De las probetas seleccionadas una de las mitades fue preparada para su observación al microscopio electrónico de barrido (MEB) y así poder analizar las fracturas en cada caso; los resultados de este análisis y las fotografías correspondientes se presentan en el siguiente capítulo.

Uno de los criterios más conocidos y utilizados para estimar el corrimiento de la temperatura de transición es aquel que utiliza la apariencia de fractura 50% dúctil “*Fracture-appearance transition temperature*” (FATT₅₀). En el presente trabajo también se utilizó este criterio, por lo que después del análisis fractográfico se procedió a la medición de la zona dúctil sobre las 2 superficies de fractura de cada probetas. La medición de la zona dúctil se realizó de acuerdo al criterio sugerido por la especificación ASTM E 23[18], utilizando un microscopio estereoscópico marca “Mitutoyo” equipado con un vernier.

Con el propósito de poder obtener la temperatura de transición bajo el criterio de la apariencia de fractura 50% dúctil (FATT₅₀), los resultados de la medición de la zona dúctil se graficaron y se ajustaron mediante el método de

la tangente hiperbólica, pues este método permite estimar la temperatura de transición con mayor confianza[30]; la ecuación ocupada para el ajuste es la siguiente:

$$\% \text{Ductilidad} = A + B * \tanh [(T - T_0) / C]$$

Donde A,B y C son los coeficientes de ajuste, T la temperatura del ensayo y T_0 la temperatura de transición (50% dúctil-50% frágil).

3.5. Ensayos de Ataque Químico o PAE Test (Picric Acid Etch Test)

Como pudo verse en el capítulo anterior, los bordes de grano austeníticos de un acero fragilizado por revenido son fuertemente atacados cuando se utilizaban una solución acuosa de ácido picrico conteniendo un tensioactivo. Aunque en un inicio este tipo de ataque tuvo como propósito solamente identificar si un acero estaba fragilizado o no, en los últimos años se presenta como uno de los métodos que más potencialidad ofrece para poder evaluar cuantitativamente el fenómeno de fragilización por revenido en aceros de baja aleación[20,21,25]; razón por la cual un primer objetivo fue realizar el ensayo de ataque químico o “PAE Test” (Picric Acid Etch Test) con las condiciones generales que se reportan en la literatura[20,21,23,25,26,27]; las que a continuación se dan.

ENSAYO DE ATAQUE QUÍMICO	
<u>Condiciones</u> <u>Generales</u>	
Disolución :	1.3 g de ácido picrico por cada 100 ml de H ₂ O
Tensioactivo :	Tridecibenceno sulfonato de sodio
Cantidad de tensioactivo :	1 g por cada 100 ml de disolución
Vol. Reactivo :	100 ml / cm ²
Agitación :	Continua y moderada
Tiempo :	150 minutos (2.5 h)
Temperatura :	20 - 25 °C

Tabla No. 3.5 Condiciones generales recomendadas por la literatura para realizar el ensayo de ataque químico o “PAE Test” (Picric Acid Etch Test).

Una vez realizado el “PAE Test” como lo llamaremos en adelante, se procedió a la evaluación correspondiente, la cual consistió de una examinación metalográfica a distintos aumentos (100, 200 y 500X) y la medición de la profundidad de ataque mediante la técnica de colocación de la impronta Vickers (que se describió en el capítulo anterior) y pulidos subsecuentes con pasta de diamante de 1 μm , hasta borrar el 100% de los bordes de grano atacados.

Los ensayos realizados con el tridecibenceno sulfonato de sodio como tensioactivo, fueron infructuosos. Pero cabe mencionar que fue difícil de conseguir y cuando esto se logró se adquirió sin un certificado de calidad pro-análisis, lo cual de inicio no garantizaba su pureza.

La evaluación que permitió determinar la falta de eficacia del ataque fue en su inicio complementando, el método de la impronta vickers con el del método gráfico (también mencionado en el capítulo anterior). El pulido periódico y “leve” de la superficie atacada y la adquisición de imágenes fotográficas permitió trazar curvas de “Profundidad de Ataque” vs “% de Borde de Grano Borrado”, como se muestra en el siguiente capítulo (figura 4.).

Aplicando las condiciones generales de ataque, reportadas en la literatura, no se obtuvieron buenos resultados; los principales problemas fueron:

- 1.- La superficie atacada quedaba muy ondulada e irregular, por consiguiente no era adecuada para medir con precisión la huella vickers.
- 2.- Había arranque numeroso de granos, principalmente los más pequeños y en las bandas de alta segregación. Esto estaba asociado al tamaño de grano “pequeño” en el acero.
- 3.- La presencia de picados asociados con las inclusiones. Esto influiría en la medición de la rugosidad sobre la réplica metalográfica.
- 4.- La superficie de la probeta después del ataque químico presentaba una película “abundante” de color gris oscuro, la cual tenía que ser removida con agua y detergente antes de su observación al microscopio.
- 5.- Las profundidades de ataque eran muy pequeñas comparadas con las y reportadas en la literatura[23,26,27,30].

Como consecuencia de estos resultados desfavorables una segunda etapa se llevo a cabo modificando el tiempo de ataque y conservando constantes el resto de las variables. Los resultados fueron que metalográficamente el PAE Test funcionó, es decir, los picados ya no aparecían, la superficie presentaba buena planicidad, el arranque de granos casi desapareció y el borde de grano parecía bien atacado; sin embargo las profundidades de ataque eran inferiores a las anteriores y casi idénticas en los dos estados fragilizados (T&R + TI y T&R + EE) lo que no permite distinguir diferencia entre éstos.

Los resultados poco promisorios de estas primeras experiencias utilizando las condiciones generales recomendadas por la literatura, nos condujeron a buscar otras con las cuales se lograra profundidad de ataque y un ataque preferencial en el borde de grano. Para iniciar esta etapa lo primero fue identificar las variables más relevantes y organizar un grupo de pruebas que nos permitieran encontrar las condiciones particulares del ensayo para este caso.

El primer grupo de pruebas realizado fue sin la adición de tensioactivo y tiempos variables, un segundo grupo se realizó con la adición de distintos tensioactivos en distintas cantidades y distintos tiempos de ataque. Los tensioactivos utilizados fueron:

- 1.- Dodecilbenceno sulfonato de sodio es otro tensioactivo recomendado por la literatura[30]. En este caso este tensioactivo se logró por la neutralización del ácido dodecilbencénico sulfónico con hidróxido de sodio (NaOH), hasta lograr un pH de aproximadamente 7.
- 2.- Detergente común de marca comercial que tiene como principio activo dodecilbencénico sulfonato de sodio al 30 %.
- 3.- Nonil fenol 10 M

Paralelamente a la realización de este grupo de pruebas, se hizo un tratamiento de crecimiento de grano a 1050 °C durante 3 h, transcurrido este tiempo los cupones de acero se colocaron en otro horno a una temperatura de 870 °C y 20 minutos para estabilizar la temperatura a partir de la cual se realizarían los tratamientos de temple, revenido y después los recocidos isotérmicos para lograr la fragilización del acero.. Esto con la finalidad de ver la influencia del tamaño de grano, ya que las primeras pruebas mostraron que había un arranque de granos como consecuencia del ataque químico.

Posterior a esto los cupones fueron tratados isotérmicamente a 480 °C y duración de 1 h, 10 h y 62 h para lograr su fragilización, lo que nos permitió tener 4 estados con distintos niveles de fragilización y un tamaño de grano diferente.

El tamaño de grano fue una variable más con la cual se podría evaluar el PAE Test.

Otra variable, que se manejó como alternativa, fue el grado de agitación pensando que quizás el reactivo no se renovaba lo suficiente sobre la superficie y por lo que no se lograba profundidad de ataque; esta variable fue intercalada en el grupo general de pruebas como podrá apreciarse en las tablas de resultados.

Las variables como la temperatura (20 a 25 °C) y el volumen mínimo de disolución se mantuvieron constantes, porque una característica importante de la técnica de ataque es poder aplicarse “in-situ” y con la mínima cantidad de equipamiento;

Finalmente, la secuencia de preparación de las probetas para el PAE Test y las condiciones particulares con las que se consiguieron los mejores condiciones son las siguientes:

- 1.- Preparación metalográfica común (en probetas de 1 X 1 cm) hasta pulido fino con pasta de diamante de 1 μm .
- 2.- Limpieza de la(s) probeta(s) con agua y detergente y posteriormente 5 minutos de limpieza ultrasónica.
- 3.- Enmascaramiento de las 5 caras restantes con la intención de mantener constante el volumen de reactivo por unidad de área.
- 4.- PAE Test según las condiciones de la tabla No.3.6.
- 5.- Limpieza de la(s) probeta(s) con agua y detergente y posteriormente 5 minutos de limpieza ultrasónica.
- 6.- i) Replicación de la(s) probeta(s) y posteriormente la estimación de la profundidad de ataque según el o los métodos elegidos. (Ver técnica de replicación en el apéndice A).
 ii) Metalografía cuantitativa mediante el análisis de imágenes. La adquisición de fotografías digitales se realizó en el microscopio electrónico de barrido (más detalles sobre este punto se presentan en el apéndice B de este trabajo).
- 7.- Medición de la profundidad de ataque con la técnica de la impronta vickers.

ENSAYO DE ATAQUE QUÍMICO	
<u>Condiciones Particulares</u>	
Disolución :	1.3 g de ácido pícrico por cada 100 ml de H ₂ O
Tensioactivo :	Nonil fenol 10 M
Cantidad de tensioactivo :	0.01g por cada 100 ml de disolución
Vol. Reactivo :	100 ml / cm ²
Agitación :	Continua y moderada
Tiempo :	30 minutos (0.5 h)
Temperatura :	20 - 25 °C

Tabla No. 3.6 Condiciones particulares para realizar el ensayo de ataque químico o "PAE Test" (Picric Acid Etch Test) en el presente trabajo.

3.5.1. Análisis Metalográfico

En este caso, el análisis al microscopio se utilizó no solamente para observar y evaluar la calidad del ataque químico, al ir modificando las diferentes variables, sino también como herramienta para poder estimar la profundidad de ataque, pues la técnica de la impronta vickers[13] requiere de la observación constante de la superficie para determinar que los bordes de grano hayan sido borrados completamente.

En el primer caso se utilizaron distintos aumentos (100, 200, 500 y 1000X), mientras que en el segundo se utilizó alternativamente 200 y 500X para verificar que la totalidad de los bordes de grano atacados hayan sido borrados con los pulidos intermitentes, a pesar de ello solo un aumento se utilizó para la toma de fotografías y medición de las diagonales de la impronta.

Durante la observación y evaluación metalográfica de los ensayos de ataque químico se identificó una característica muy particular en las probetas; la intensidad de ataque siempre fue mayor en los estados más fragilizados, esto da la apariencia de una microestructura más oscura, comparada con un estado de menor fragilización o fragilización “nula”, bajo las mismas condiciones de ataque.

Esta característica, los intentos infructuosos de la medición de la rugosidad sobre la réplica y el antecedente de otros investigadores de medir el ancho de borde de grano[25] como alternativa para evaluar la fragilización por revenido, nos presentó la oportunidad de aplicar la metalografía cuantitativa a través del análisis de imágenes; evaluando el % de área oscura en cada uno de los tres estados.

Las opciones fueron dos:

- A) Medir la contribución de área oscura proveniente exclusivamente de bordes de grano o
- B) Medir el % total de área oscura en la imagen.

La segunda opción fue la que se decidió tomar como alternativa para la evaluación de la fragilización por revenido, en este trabajo. Detalles más particulares sobre la técnica son presentados en el apéndice “B”.

3.5.2. Evaluación Cuantitativa de la fragilización por Revenido

Como se mencionó en los capítulos anteriores la profundidad de ataque es el parámetro más importante para poder evaluar cuantitativamente la fragilización por revenido cuando se aplica el método de ataque químico.

Las mediciones se realizaron mediante el método destructivo, el cual sirvió de referencia para cualificar a los métodos no destructivos.

Esto significa que se tuvo que medir la profundidad de ataque tanto en las muestras metálicas para evaluar la eficacia de la técnica de ataque y posteriormente sobre las réplicas metalográficas como parte de método no destructivo.

3.5.2.1. Método Destructivo

Muestra Metálica

- ♦ **Técnica de la impronta Vickers**

Esta técnica se aplicó a lo largo de los ensayos realizados hasta encontrar las condiciones particulares del PAE Test. La técnica se aplicó como se describió en el capítulo anterior, utilizando pasta de diamante de 1 μm .

En los primeros ensayos (con tridecibenceno sulfonato de sodio) la medición de la profundidad fue calculada a través del método gráfico; sin embargo una vez encontradas las condiciones de ataque óptimas, la evaluación se realizó exclusivamente con las observaciones en el microscopio óptico.

En todos los casos la colocación de la huella vickers se hizo sobre una de las bandas segregadas, considerando que son las zonas más críticas.

3.5.2.2. Métodos No Destructivos

Réplicas Metalográficas

- ♦ **Técnica del enfoque-desenfoco con el microscopio óptico**

Como medio para evaluar la técnica de replicación, al mismo tiempo que estimar la profundidad de ataque se empleó la técnica de enfocar los valles (o superficie de los granos) y posteriormente enfocar las crestas (o hendiduras de los bordes de grano atacados). El número de mediciones fueron de 8 a 10 por cada muestra; de las mediciones se consideró la máxima y el promedio de todas ellas.

- ♦ **Medición de la rugosidad máxima**

La técnica se aplicó directamente sobre la réplica metalográfica y el objetivo en este caso fue obtener un perfil de rugosidad a partir del cual se puede obtener la rugosidad máxima o altura de la cresta más alta. La

altura máxima es la profundidad que se logra copiar con la réplica metalográfica.

Así la copia topográfica a través de la réplica metalográfica es una medida indirecta de la profundidad de ataque.

3.5.2.2.1. Metalografía Cuantitativa

Las observaciones al microscopio óptico y electrónico de barrido de las probetas luego de ser atacadas (PAE Test) mostraron que la intensidad de ataque (% de áreas oscuras) era distinto para los diferentes estados de fragilización. Esta característica nos llevó a ver la posibilidad de aplicar la metalografía cuantitativa -a través del análisis de imágenes- como técnica alternativa para evaluar la fragilización por revenido.

Después de realizado el PAE Test las probetas se prepararon para su observación al microscopio electrónico de barrido y poder seleccionar las zonas para adquisición de imágenes digitales, con las cuales se trabajaría posteriormente, según los lineamientos que se citan en el apéndice B.

Con los resultados se esperaba obtener la correlación que hay entre el corrimiento de la temperatura de transición ($\Delta FATT$) y el % de área oscura en la imagen.

4

RESULTADOS



4. RESULTADOS

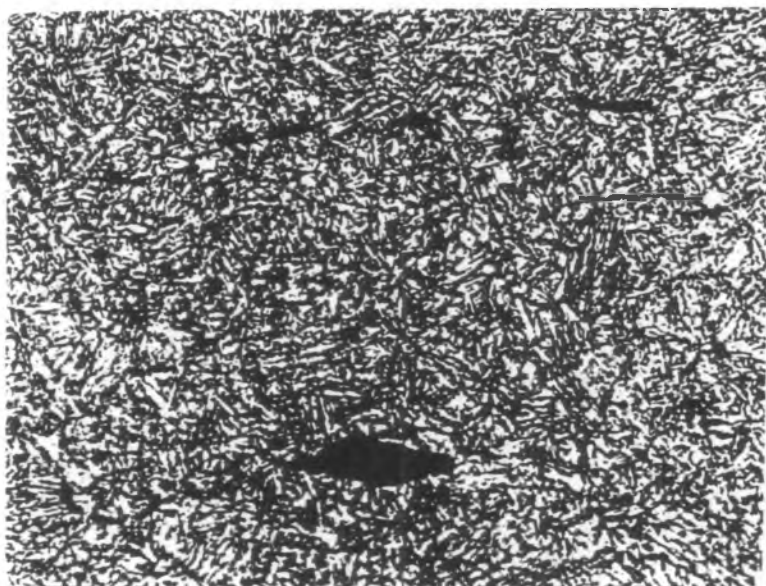
4.1. Análisis Metalográfico Inicial

Las metalografías iniciales realizadas tanto en la dirección longitudinal (L) como transversal (T) de los “cupones”, mostraron una microestructura bastante homogénea y refinada, con lo cual no se consideró necesario un tratamiento de normalizado previo al tratamiento de temple.

La microestructura observada fue la que se muestra en las fotografías 4.1 a 4.3, donde la matriz es martensita en forma de agujas con carburos precipitados en su interior. También se observaron inclusiones (alargadas) de tipo sulfuro lo que permitió establecer el sentido de la dirección de laminación en los cupones.

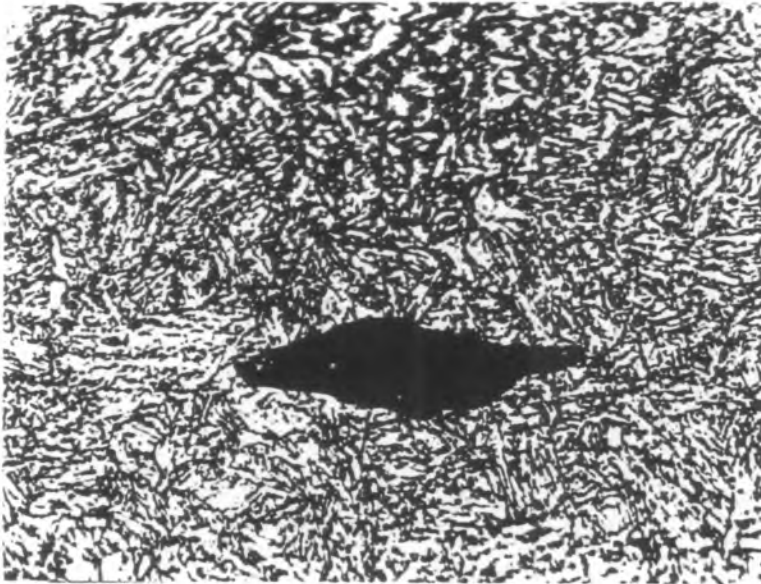
La medición del tamaño de grano por métodos comparativos en el microscopio óptico dio como resultado un rango promedio de números ASTM de 8.0 a 8.5; lo que significa un diámetro nominal de 19 a 22 μm . Pero granos de tamaño mayor (ASTM No. 5) y menor al promedio fueron observados.

Para las muestras donde se hizo tratamiento de crecimiento de tamaño de grano, el valor promedio de No. ASTM fue 00, lo que equivale a 0.51 mm.



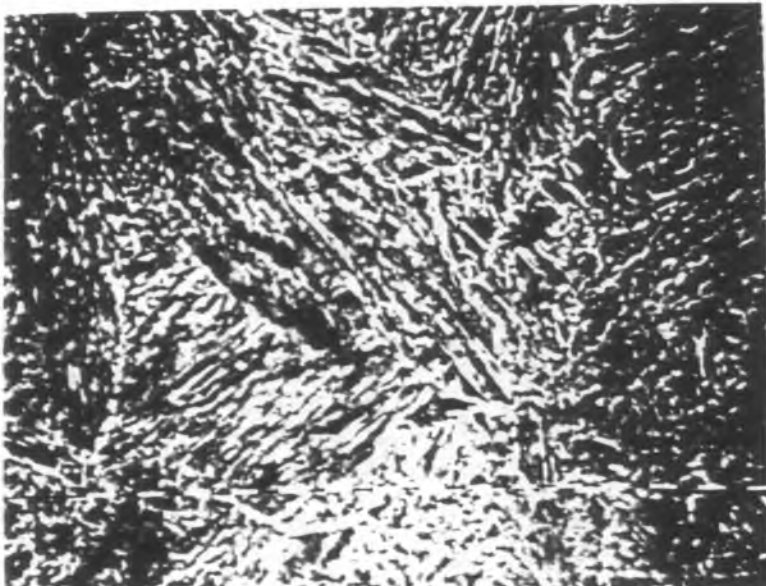
X200

Fotografía No.4.1 Microestructura de martensita en forma de agujas y carburos (probeta 1L). Reactivo de ataque Nital 2. Microscopía Óptica (MO).



X500

Fotografía No.4.2 Microestructura de matriz martensítica y carburos, (probeta 1L). Reactivo de ataque Nital 2, (MO).



X2500

Fotografía No.4.3 Microestructura de martensita en forma de agujas y carburos, tanto en bordes de grano como en su interior (probeta 1L). Reactivo de ataque Nital 2 y picral 4. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).

4.2. Análisis Químico

Los resultados del análisis químico cuantitativo, realizado en las muestras 3C, 3S, 11C y 11S, se muestran en las siguientes tablas.

Los valores obtenidos en este análisis revelaron que la composición del acero no corresponde a la especificada por la clasificación AISI 3335; pues tanto el contenido de Ni y Cr estuvieron por abajo de la composición nominal (3.8 de Ni y 1.8 de Cr). Por otra parte no se encontraron diferencias significativas entre las probetas correspondientes al centro (C) de los cupones y las de la superficie (S).

A pesar de eso, el contenido de Ni y Cr y de elementos de impureza como el P, Sn y As y de Mn y Si, imparten al acero dos características importantes; la primera es la buena templabilidad, como también lo confirmó la metalografía inicial, lo segundo es la susceptibilidad a la fragilización por revenido por la presencia de los elementos tanto de aleación como de impurezas.

Por esta razón el acero se consideró totalmente apto para los objetivos de esta tesis.

ANÁLISIS QUÍMICO CUANTITATIVO							
Muestra	% C	% Mn	% Si	% S	% P	% Ni	% Cr
3C	0.34	0.65	0.25	0.010	0.024	3.05	0.78
3S	0.34	0.66	0.25	0.010	0.024	3.05	0.78
11c	0.34	0.65	0.24	0.008	0.022	3.00	0.78
11S	0.34	0.65	0.25	0.010	0.025	3.05	0.78

Muestra	% Cu	% Al	% Co	% As	% Sn	% N	% Sb
3C	0.17	0.028	0.30	0.035	0.025	--	--
3S	0.17	0.030	0.30	0.035	0.025	--	--
11c	0.17	0.030	0.30	0.035	0.025	--	--
11S	0.17	0.028	0.30	0.036	0.025	--	--

Tabla No.4.1 Resultados del análisis químico cuantitativo, utilizando la técnica de espectroscopia (Realizado en la empresa ACINDAR).

ANÁLISIS QUÍMICO CUANTITATIVO							
Muestra	% C	% Mn	% Si	% S	% P	% Ni	% Cr
1S	0.31	0.68	0.25	0.008	0.018	2.86	0.82
3C	0.31	0.68	0.25	0.007	0.018	2.86	0.82
11C	0.31	0.68	0.25	0.007	0.019	2.86	0.82

Muestra	% Cu	% Al	% Co	% As	% Sn	% N	% Sb
1S	0.20	0.027	--	0.04	0.022	0.0087	--
3C	0.20	0.026	--	0.04	0.022	0.0088	--
11C	0.20	0.026	--	0.04	0.022	0.0093	--

Tabla No.4.2 Resultados del análisis químico cuantitativo, utilizando la técnica de espectroscopia (Realizado en la empresa SIDERCA).

4.3. Tratamientos Térmicos

Dentro de la etapa del tratamiento térmico de temple y revenido, se extrajeron probetas para el análisis metalográfico y ensayos de microdureza.

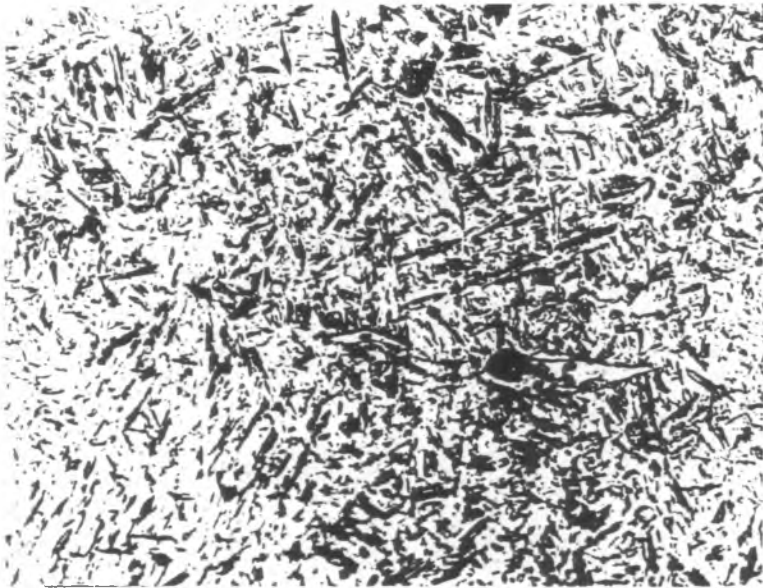
4.3.1. Temple y Revenido (T&R)

4.3.1.1. Análisis Metalográfico

El análisis metalográfico realizado por microscopía óptica (MO) y electrónica de barrido (MEB), mostraron que después del temple la microestructura en el acero fue martensita en forma de agujas en más del 95 %, como lo muestran las fotografías 4.4 a 4.6.

Después del temple se realizó el revenido y en este caso el análisis metalográfico mostró una microestructura típica de temple y revenido, es decir, una matriz martensítica, en este caso en forma de agujas y carburos precipitados homogéneamente en su interior.

Las fotografías 4.7 a 4.9 presentan las microestructuras observadas después del tratamiento térmico de temple y revenido. Nótese que aparecen bandas de segregación y que éstas coinciden con la dirección de laminación.



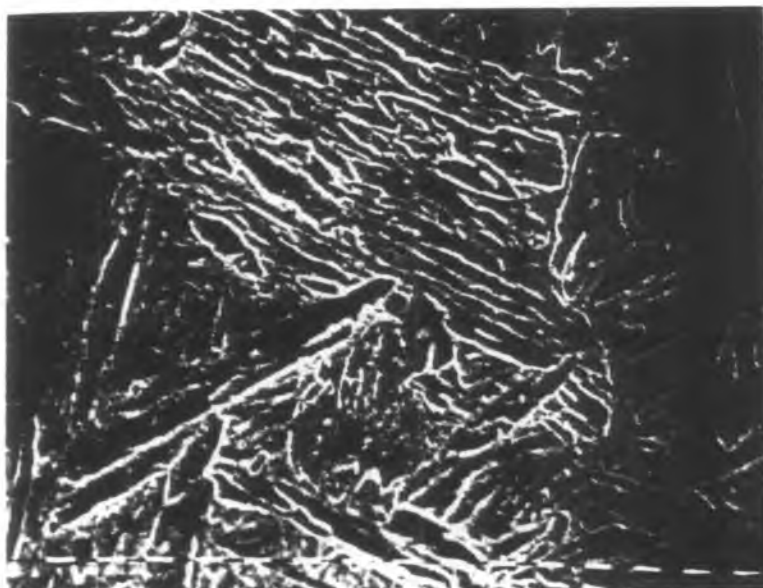
X500

Fotografía No.4.4 Martensita en forma de agujas (probeta 9, Temple). Reactivo de ataque Nital 2, (MO).



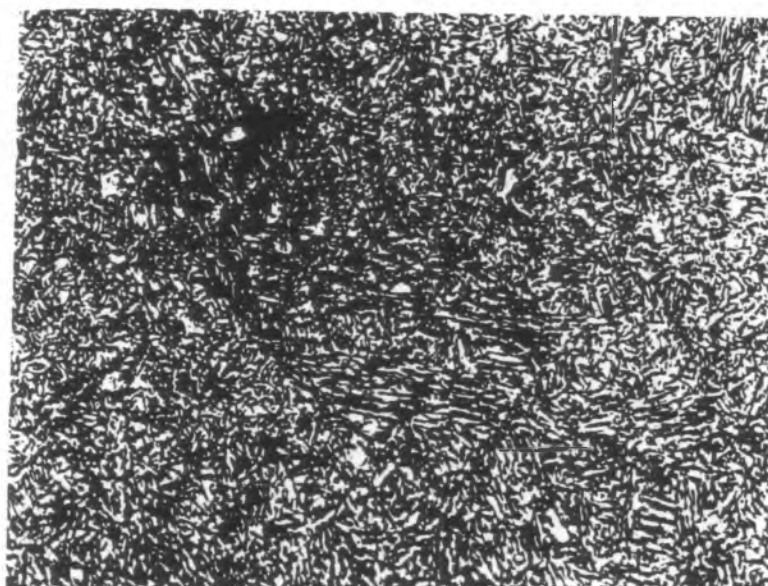
X1000

Fotografía No.4.5 Martensita en forma de agujas (probeta 9, Temple). Reactivo de ataque Nital 2, (MO).



X4100

Fotografía No.4.6 Martensita en forma de agujas (probeta 9, Temple). Reactivo de ataque Nital 2 y picral 4, (MEB).



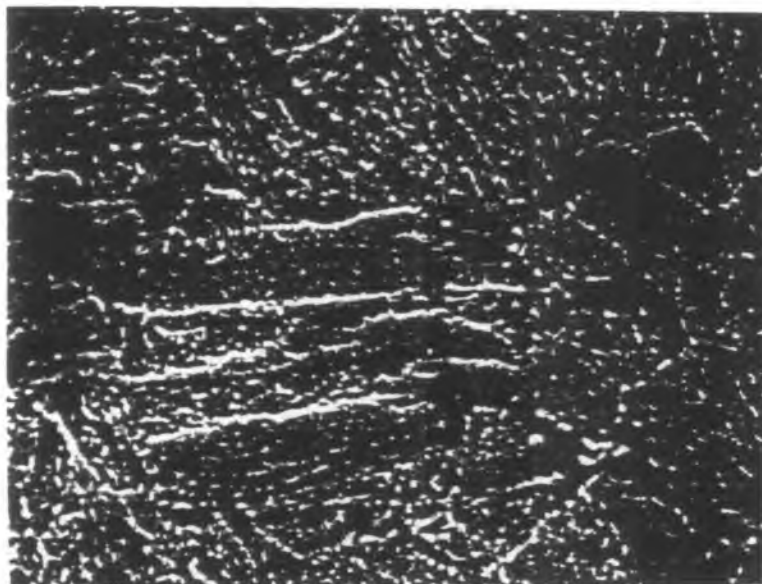
X500

Fotografía No.4.7 Martensita en forma de agujas y carburos homogéneamente distribuidos en toda la microestructura (probeta 8, T&R). Reactivo de ataque Nital 2, (MO).



X1000

Fotografía No.4.8 Martensita en forma de agujas y carburos finos homogéneamente distribuidos (probeta 8, T&R). Reactivo de ataque Nital 2, (MO).



X3800

Fotografía No.4.9 Martensita en forma de agujas y carburos finos homogéneamente distribuidos en la microestructura (probeta 8, T&R). Reactivo de ataque Nital 2 y picral 4, (MEB).



4.3.1.2. Ensayos de Dureza

Inmediatamente después del temple se realizaron ensayos de dureza por el método rockwell “C” y los resultados estuvieron dentro de un rango de valores de 52 a 50.

Posteriormente se realizó un perfil de microdureza (ver figura 4.1) a través del espesor de los cupones; los resultados obtenidos confirmaron que el tratamiento de temple había sido homogéneo y que los valores de dureza rockwell “C” de 52 a 50, obtenidos inmediatamente después del temple, eran acordes con éstos.

El perfil de dureza en escala rockwell “C” que se muestra en la figura 4.1 fue obtenido utilizando la tabla 1 de equivalencias (*Approximate hardness conversion numbers for non-austenitic steel, rockwell “C” to other hardness numbers*) de la especificación ASTM E-140[16].

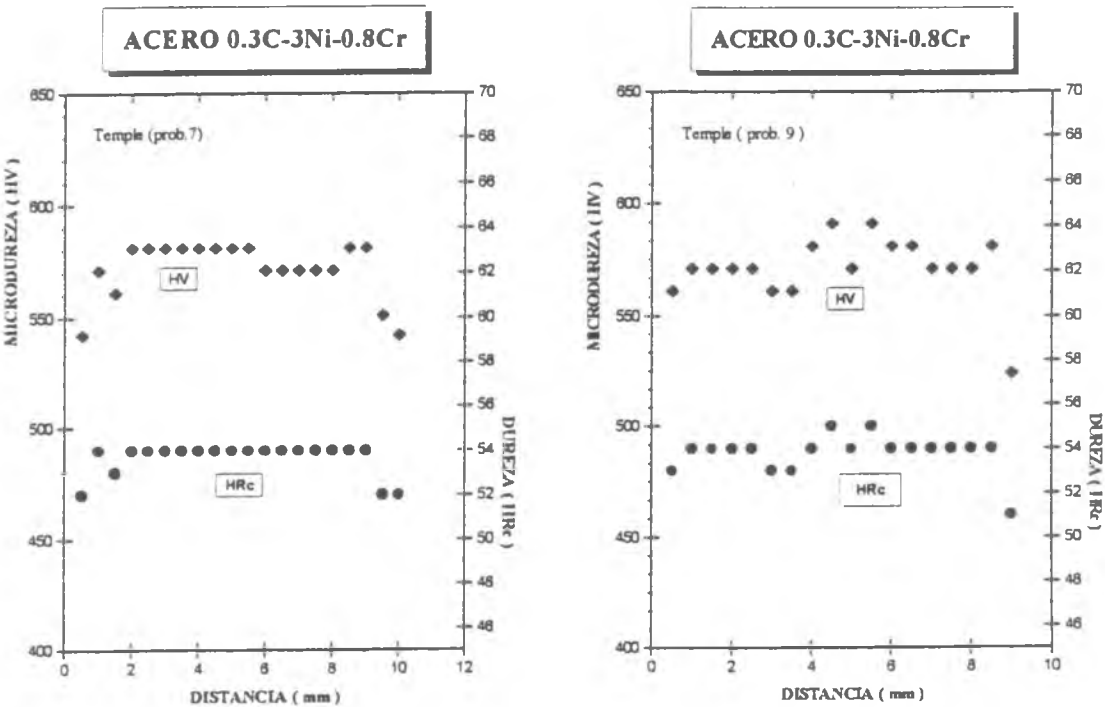


Figura No.4.1 Perfiles de microdureza vickers realizados a lo largo del espesor de los cupones 7 y 9 después del tratamiento térmico de temple y los valores de dureza equivalente en la escala rockwell “C”, según la especificación ASTM E-140.

Después del tratamiento térmico de temple se realizó el de revenido; este tratamiento tiene como propósito disminuir la dureza en el acero y aumentar su tenacidad. En este caso el perfil de microdureza a través del espesor (de los cupones) mostró que esta propiedad pasó de un rango de 580-550 HV, para el temple, a un rango de 280-265 HV (54-52 HRc a 27-25 HRc), para la condición de temple y revenido.

Las variaciones en los perfiles de microdureza nunca fueron mayores a 2 puntos en la escala rockwell "C", lo cual se consideró sin relevancia. Los perfiles de dureza se muestran en la figura 4.2.

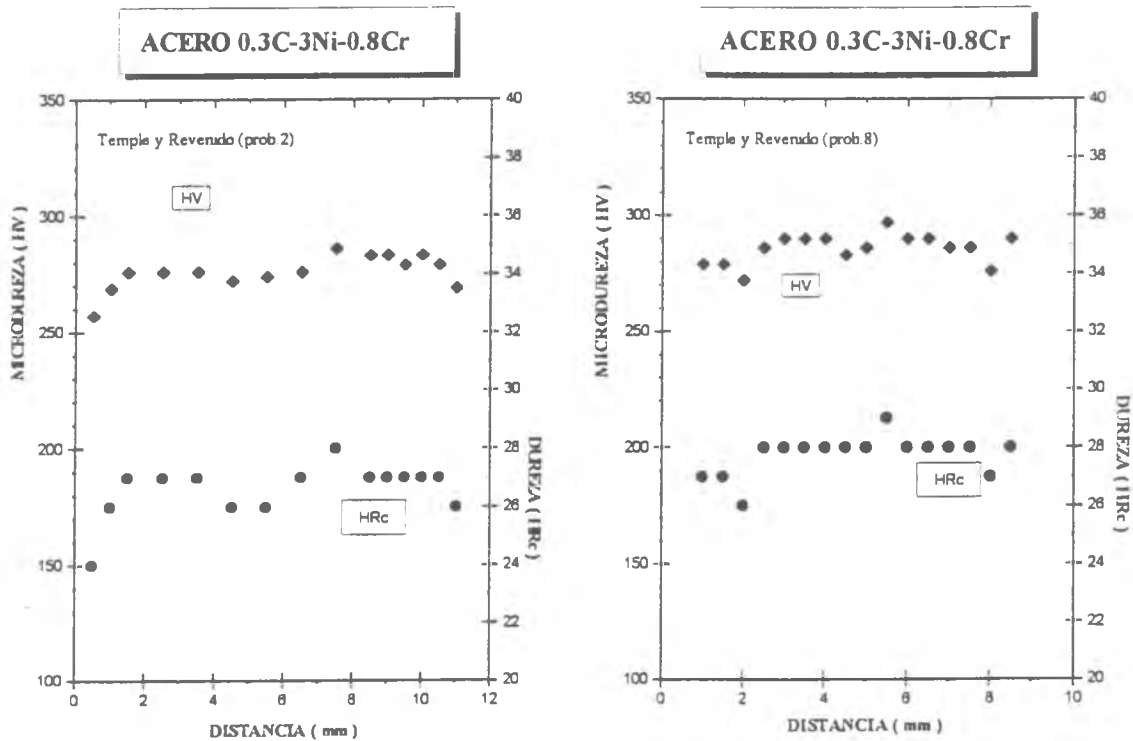


Figura No.4.2 Perfiles de microdureza vickers realizados a lo largo del espesor de los cupones 2 y 8 después del tratamiento térmico de revenido y los valores de dureza equivalente en la escala rockwell "C", según la especificación ASTM E-140.

Tanto las metalografías como los ensayos de dureza confirmaron que el tratamiento térmico de temple y de revenido se realizaron correctamente y la siguiente etapa sería la realización de los tratamientos de fragilización.

4.3.2. Tratamientos Térmicos de Fragilización

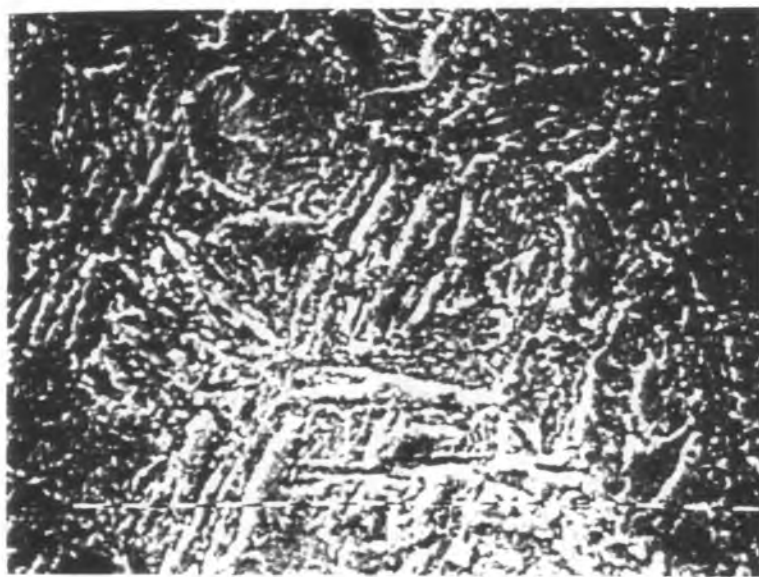
4.3.2.1. Tratamiento Isotérmico (TI)

4.3.2.1.1. Análisis Metalográfico

Recordemos que el tratamiento de revenido se realizó a una temperatura alta con el propósito de obtener una microestructura estable frente a los tratamientos térmicos posteriores.

El examen metalográfico por microscopía electrónica de barrido, que se llevó a cabo después del tratamiento isotérmico (50 h a 480 °C), no reveló cambios microestructurales en el acero.

El tamaño y distribución de los carburos parecen ser idénticos con respecto a la condición de temple y revenido; la fotografía 4.10 muestra la microestructura correspondiente.



X2200

Fotografía No.4.10 Microestructura de martensita revenida con una distribución homogénea de carburos (probeta 10, T&R + TI). Reactivo de ataque Nital 2 y picral 4, (MEB).

4.3.2.1.2. Ensayo de Microdureza

En cuanto a la dureza se notó que hubo una disminución homogénea a lo largo del espesor de 1 y 2 puntos en la escala HRc, (figura 4.3) con respecto a la condición de temple y revenido.

Las variaciones de esta propiedad no fueron significativas y en cuanto a la disminución, se considera normal por el tiempo y temperatura a la cual estuvieron sometidos los cupones.

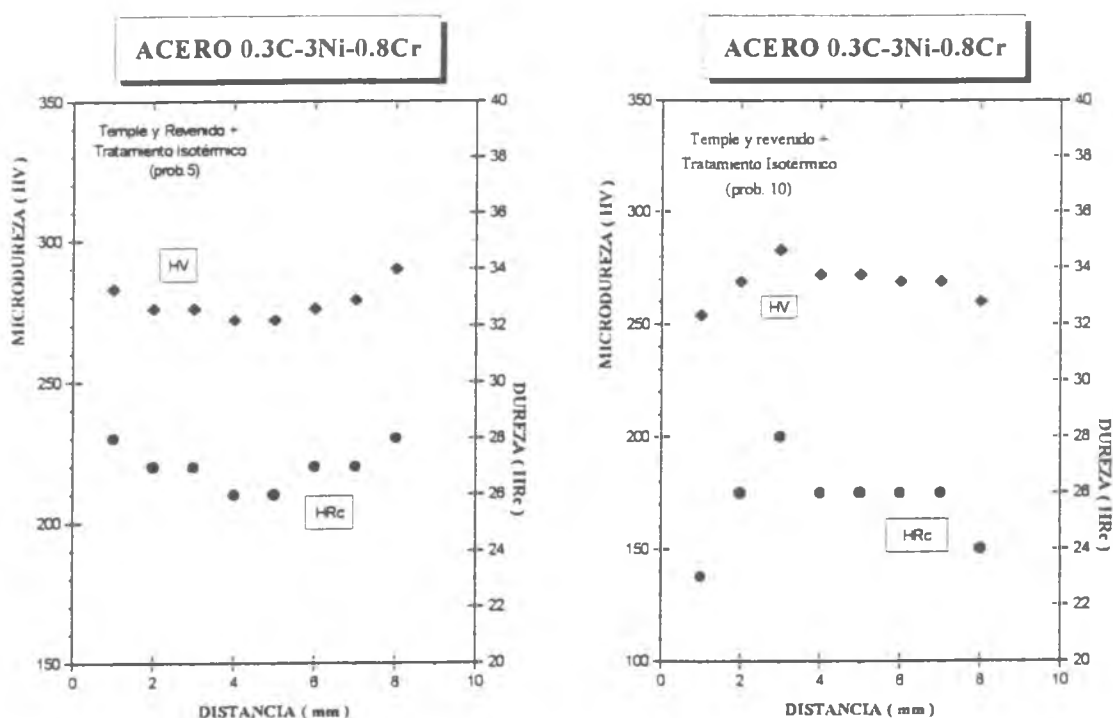


Figura No.4.3 Perfiles de microdureza vickers realizados a lo largo del espesor de los cupones 5 y 10 después del tratamiento isotérmico (TI) y los valores de dureza equivalente en la escala rockwell "C", según la especificación ASTM E-140.

En términos generales se puede comentar que el tratamiento isotérmico para fragilizar al acero, no modificó significativamente ni la microestructura ni la dureza del mismo.

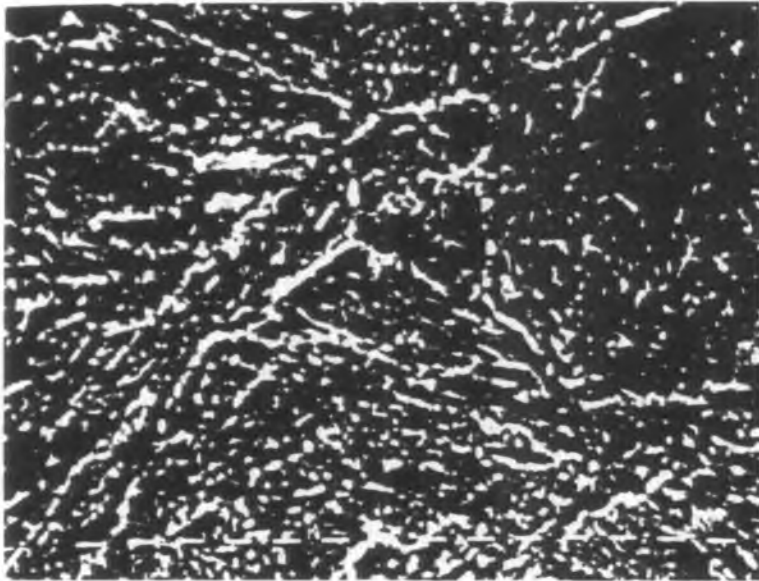
4.3.2.2. Enfriamiento Escalonado (EE)

El enfriamiento escalonado fue el otro tratamiento de fragilización al que fue sometido el acero. Una vez concluido este tratamiento se realizó un análisis metalográfico y un perfil de microdureza.

4.3.2.2.1. Análisis Metalográfico

La examinación metalográfica por microscopía óptica no reveló cambios aparentes, sin embargo por microscopía electrónica de barrido se observó un ligero engrosamiento de los carburos en los bordes de grano austeníticos; notándose una cadena más o menos continua de carburos a lo largo de éstos; la fotografía 4.11 muestra claramente estos detalles.

En este caso este tratamiento de fragilización sí produjo un cambio microestructural, observándose diferencias con respecto a las otras dos condiciones restantes.



X4400

Fotografía No.4.11 Microestructura de martensita en forma de agujas y carburos distribuidos en el interior (probeta 4, T&R + EE), nótese carburos más gruesos en bordes de grano austeníticos. Reactivo de ataque Nital 2 y picral 4, (MEB).

4.3.2.2.2. Ensayo de Microdureza

Después del tratamiento escalonado se realizó un perfil de microdureza vickers, el cual puso de manifiesto que la dureza en el acero había descendido 1 y 2 puntos en la escala HRc, con respecto a la condición de temple y revenido.

El rango inicial de microdureza vickers era de 280-265 (27-25 HRc) y descendió a 270-260 (26-24 HRc), los perfiles de dureza correspondientes de presentan en la figura 4.4.

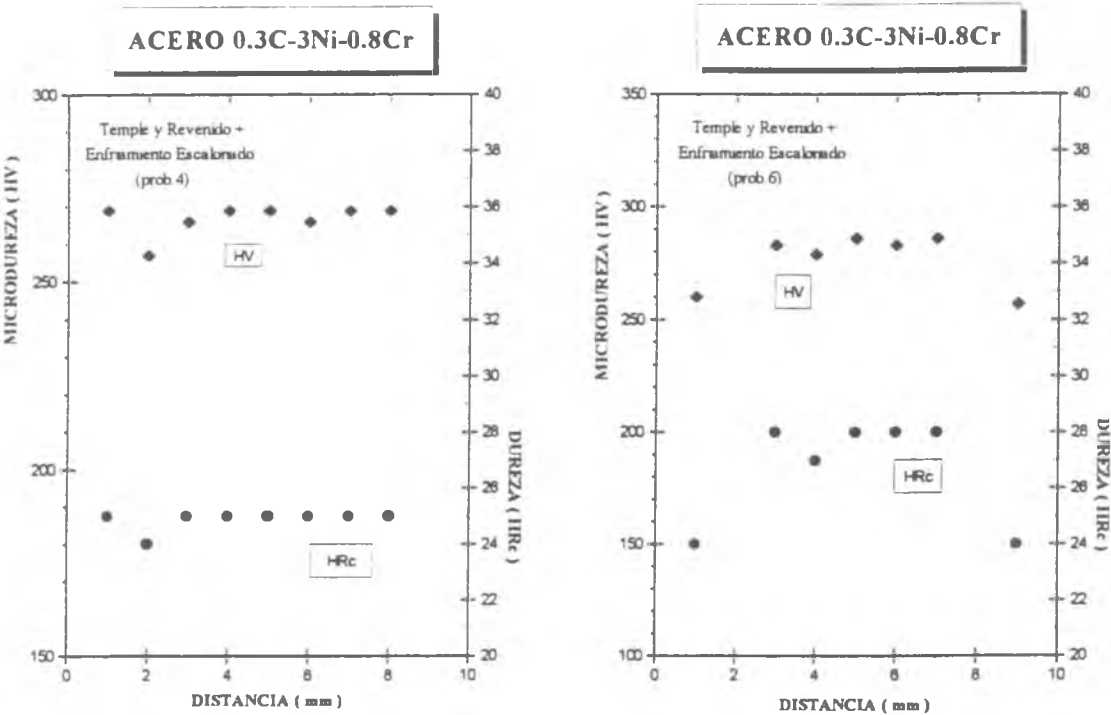


Figura No.4.4 Perfiles de microdureza vickers realizados a lo largo del espesor de los cupones 4 y 6 después del tratamiento térmico de enfriamiento escalonado (EE) y los valores de dureza equivalente en la escala rockwell “C”, según la especificación ASTM E-140.

4.4. Ensayos de Impacto

Los ensayos de impacto (Charpy-V) se realizaron siguiendo las recomendaciones dadas en la especificación ASTM E-23[18]. Los resultados obtenidos en ningún caso estuvieron fuera de la tendencia general de la curva. Solo en la condición de temple y revenido un ensayo fue declarado no válido porque la probeta se atoró.



ENSAYO DE IMPACTO (CHARPY-V) [§]				
Material : Acero al Ni-Cr		Condición : Temple y Revenido		
Probeta (No.)		Temperatura (°C)	Energía (J)	Fractura Dúctil (%)
1	5B1	-192 ±1	28	0
2	8B	-142 ±1	24	6
3	9B'	-123 ±1	25	11
4	2A''	-116 ±1	75	53
5	8B'	-115 ±1	No válido	Golpeada
6	7A'	-106 ±1	71.5	58
7	8B''	-105 ±1	67.5	60
8	2A	-100 ±1	68	62
9	5B3	-80 ±1	97	69
10	2A'	-70 ±1	110	90
11	7A''	-63 ±1	112	95
12	5B2	0 ±1	138	100
13	9B	+50 ±1	132	100
§ Realizado según la especificación ASTM E-23				

Tabla No.4.3 Resultados obtenidos de los ensayos de impacto para la condición de temple y revenido (condición de referencia de o fragilización “nula”).

La tabla 4.3 muestra las temperaturas de ensayo y los resultados en cada caso, las curvas correspondientes de Energía (J) vs Temperatura de Ensayo (°C) y %Fractura Dúctil vs Temperatura de Ensayo (°C) se muestran en las figuras 4.5 y 4.6.

Realizados los ensayos de impacto se procedió a la medición del área dúctil sobre la superficie de fractura, lo cual serviría para calcular la temperatura de transición de acuerdo al criterio de una apariencia de fractura 50% dúctil (FATT) “*Fracture-Appearance Transition Temperature*”.

Para la condición de temple y revenido o fragilización “nula” la FATT fue de -115 °C ; ver figura 4.6.

ENSAYO DE IMPACTO (CHARPY-V) [§]				
Material : Acero al Ni-Cr		Condición : T&R fragilizado por TI		
Probeta (No.)		Temperatura (°C)	Energía (J)	Fractura Dúctil (%)
1	5A	-63 ±1	8	0
2	8A'	-26 ±1	13.5	0
3	5A''	0 ±1	20	0
4	6A'	20.5 ±1	24	6
5	6A	40 ±1	30	11
6	8A	55 ±1	43	26
7	4B'	74 ±1	47	26
8	10B''	94 ±1	61	35
9	6A''	110 ±1	76	39
10	8A''	125 ±1	82	74
11	5A'	134 ±1	97	100
12	10B'	149 ±1	112	100
13	4B	176 ±1	119	100
14	10B	201 ±1	116	100
15	4B''	301 ±1	132	100

§ Realizado según la especificación ASTM E-23

Tabla No.4.4 Resultados obtenidos de los ensayos de impacto para la condición de fragilización por tratamiento Isotérmico.

Para las condiciones de fragilización por tratamiento isotérmico y enfriamiento escalonado un número mayor de probetas fueron ensayadas con el propósito de tener una curva con mayor cantidad de puntos, sobre todo en la región de transición.

Nuevamente las curvas tuvieron una tendencia normal y en estos dos casos no tuvo que declararse “no válido”, ningún ensayo.



ENSAYO DE IMPACTO (CHARPY-V) [§]				
Material : Acero al Ni-Cr		Condición : T&R fragilizado por EE		
Probeta (No.)		Temperatura (°C)	Energía (J)	Fractura Dúctil (%)
1	6B	0 ±1	19	0
2	9A	16 ±1	16	0
3	4A	51 ±1	24.5	6
4	2B	80 ±1	32	11
5	6B''	90 ±1	34	16
6	4A'	105 ±1	53	21
7	4A''	122 ±1	57	36
8	13A'	130 ±1	59	44
9	6B'	150 ±1	90.5	48
10	7B	166 ±1	107	74
11	9A'	181 ±1	108	90
12	13A''	200 ±1	108	100
13	2B''	225 ±1	111	100
14	7B''	251 ±1	127	100
15	7B'	301 ±1	132	100
16	13A	350 ±1	127	100
17	2B'	400 ±1	113	100

§ Realizado según la especificación ASTM E-23

Tabla No.4.5 Resultados obtenidos de los ensayos de impacto para la condición de fragilización por enfriamiento escalonado.

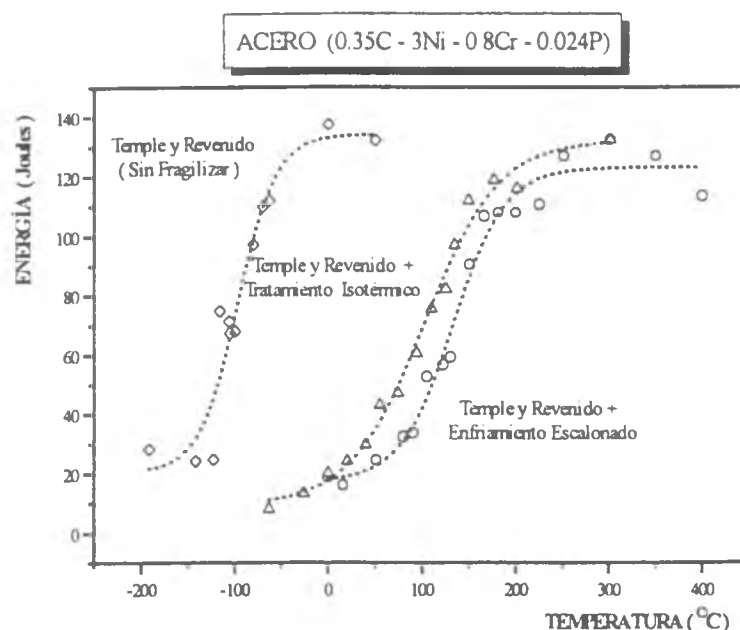


Figura No.4.5 Curvas de los ensayos de impacto (energía vs temperatura de ensayo) para las condiciones de fragilización “nula” y fragilización por tratamiento isotérmico y enfriamiento escalonado.

La figura 4.5 muestra que una gran cantidad de ensayos se realizó en la zona de transición frágil-dúctil. Nótese que en las curvas de Energía (J), tanto la meseta superior (upper shelf) como la inferior (lower shelf), se observa una “ligera” tendencia a descender con respecto a la condición de temple y revenido y de igual modo el rango de temperatura para la transición frágil-dúctil es “ligeramente” más amplio.

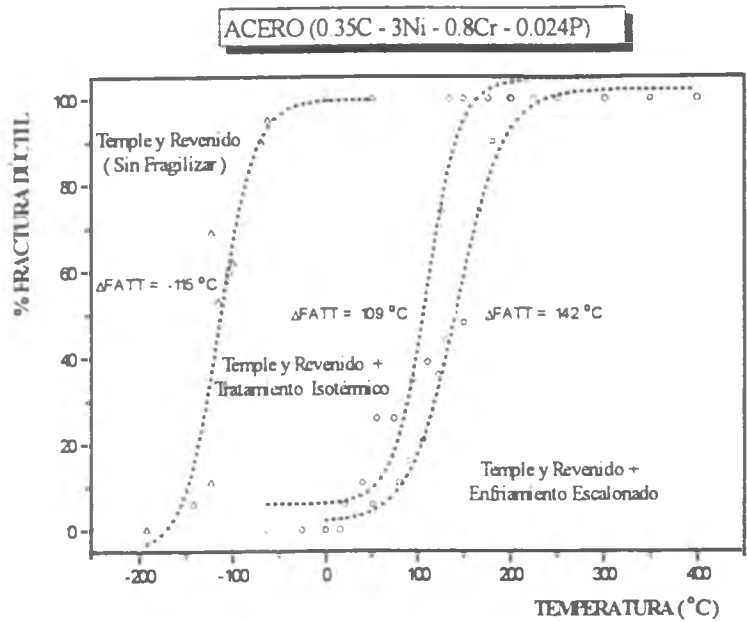


Figura No.4.6 Curvas de los ensayos de impacto (% fractura dúctil vs temperatura) para las condiciones de fragilización “nula” y fragilización por tratamiento isotérmico y enfriamiento escalonado.

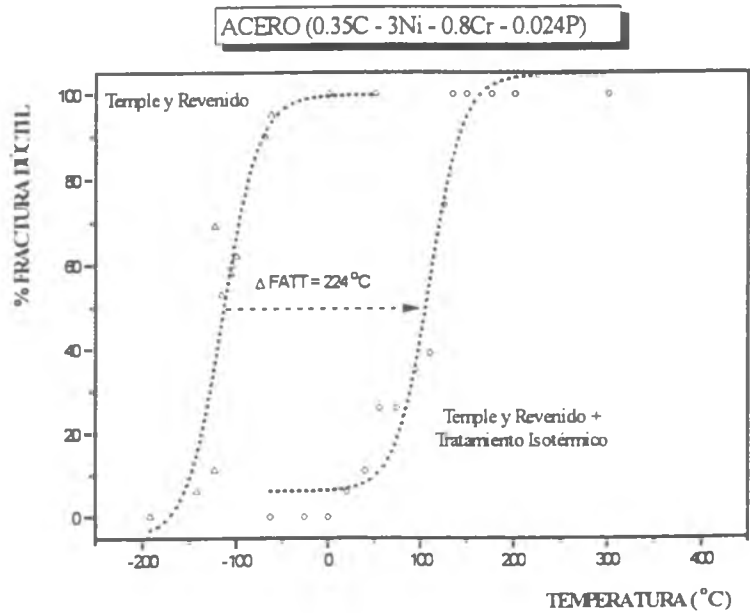


Figura No.4.7 Corrimiento de la temperatura de transición frágil-dúctil debido al tratamiento de fragilización por recocido isotérmico.

Los valores de temperatura de transición fueron de 109 °C para la condición de fragilización por tratamiento isotérmico y de 142 °C para el caso de enfriamiento escalonado. Esto da como resultado que el corrimiento en la temperatura de transición $\Delta FATT$ (Fracture-Appearance Transition Temperature) fuera de 224 °C y 257 °C, respectivamente, con respecto a la condición no fragilizada, ver figuras 4.7 y 4.8.

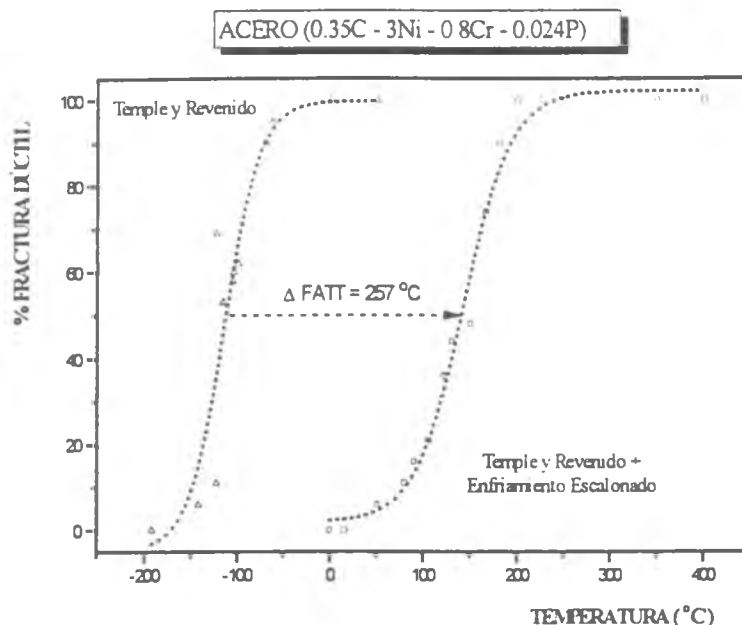


Figura No.4.8 Corrimiento de la temperatura de transición frágil-dúctil debido al tratamiento de fragilización por recocido isotérmico.

En términos generales estos dos últimos tratamientos cumplieron con el objetivo de fragilizar al acero, lográndose corrimientos de más de 200 °C.

Después de estos ensayos las muestras fueron preparadas para el análisis fractográfico, punto que se comenta a continuación.

4.4.1. Análisis Fractográfico

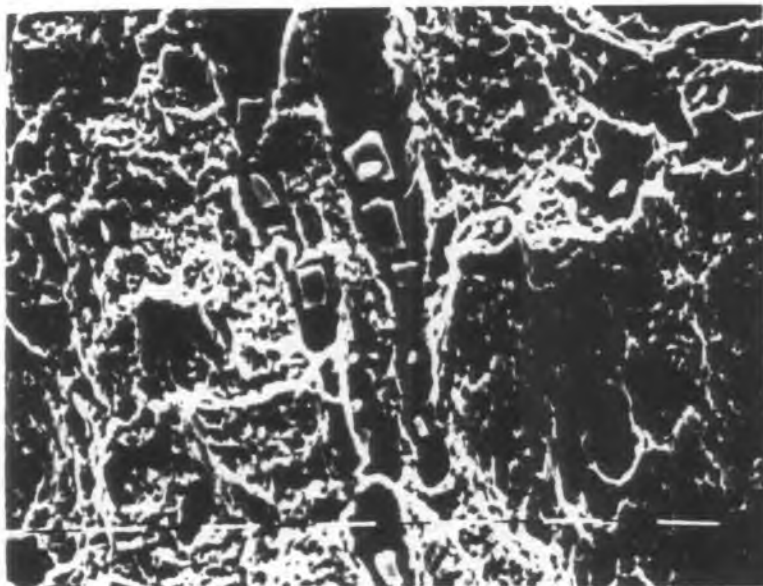
Para el examen fractográfico se eligieron probetas con fractura 100% dúctil, 100% frágil y de la transición frágil-dúctil; todas las probetas fueron observadas en el microscopio electrónico de barrido.

4.4.1.1. Temple y Revenido (T&R)

Fractura Totalmente Dúctil

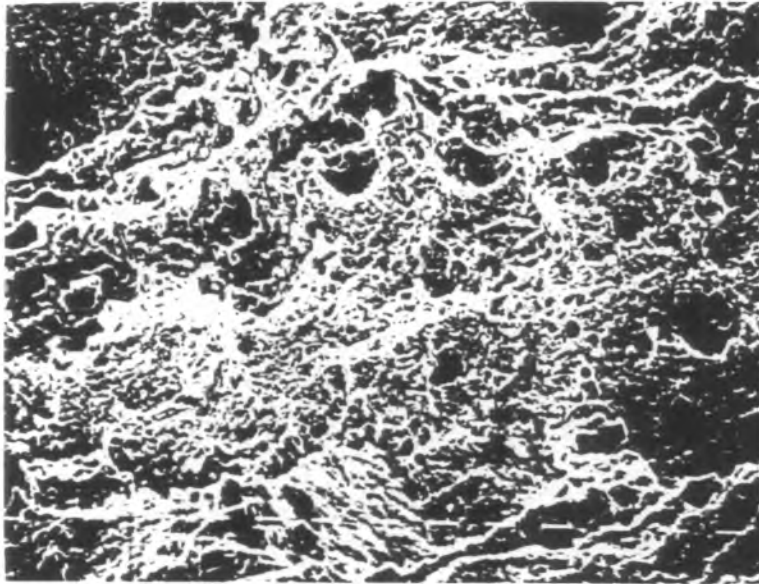
La examinación al microscopio permitió observar las siguientes características (fotografías 4.12 a 4.14):

1. Hoyuelos (dimples) de distintos tamaños, tanto alargados como de forma equiaxial. Los hoyuelos alargados estuvieron presentes en la región final de la fractura.
2. Huellas y fragmentos de las inclusiones alargadas (tipo sulfuro), presentes en el material.



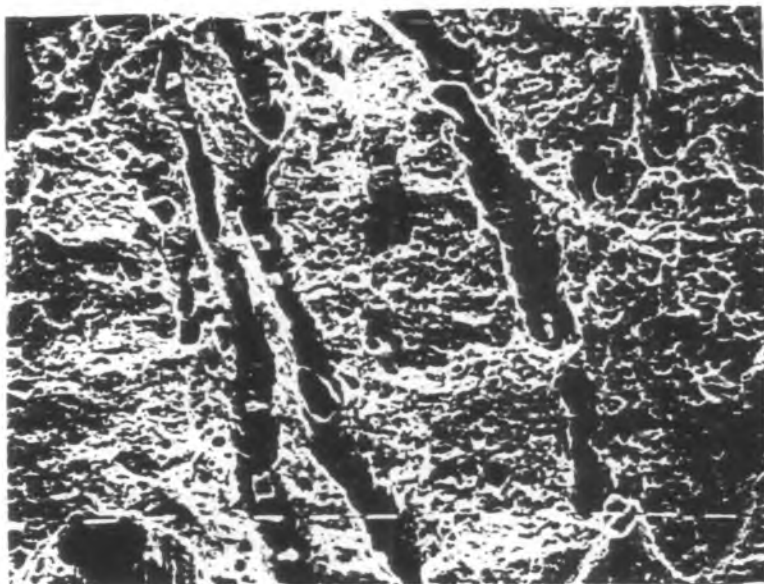
X960

Fotografía No.4.12 Fractografía correspondiente a zona final de la fractura de la probeta 9B (50 °C), templada y revenida. Fractura 100 % dúctil.



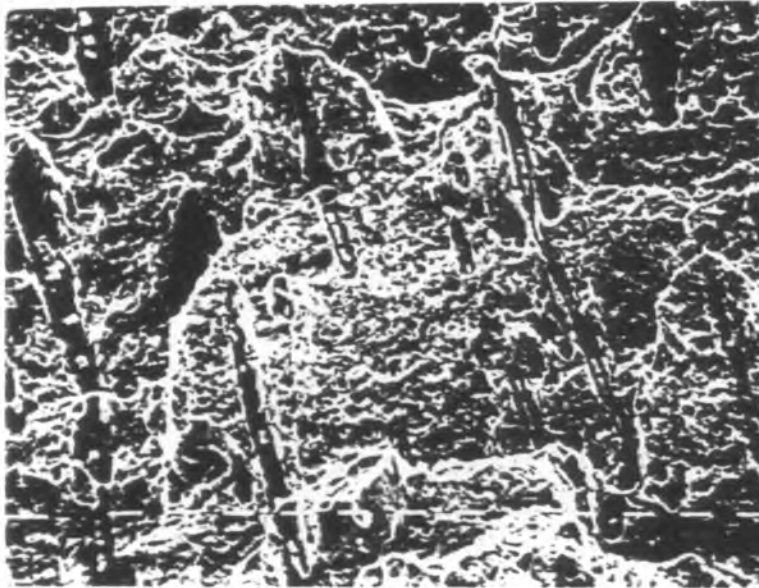
X340

Fotografía No.4.13 Fractografía correspondiente a zona inicial de la fractura de la probeta 5B2 (0 °C), templada y revenida. Fractura 100% dúctil.



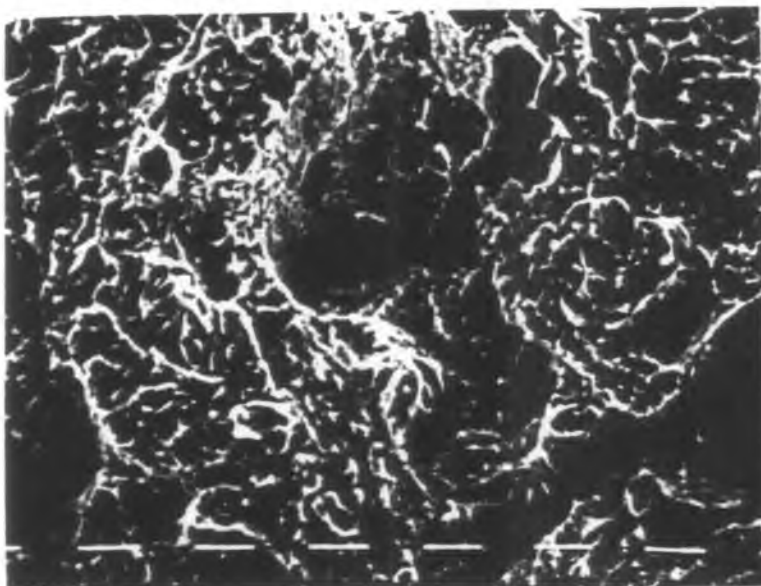
X340

Fotografía No.4.14 Fractografía correspondiente a zona final de la probeta 5B2 (0 °C), templada y revenida. Fractura 100 % dúctil.



X440

Fotografía No.4.16 Fractografía correspondiente a zona final de la fractura de la probeta 5B3 (-80 °C), templada y revenida. Fractura de la zona de transición frágil-dúctil.



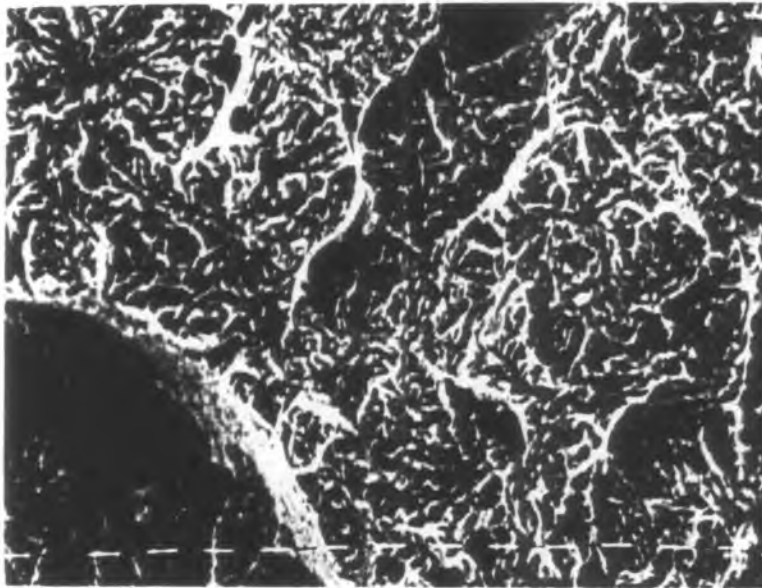
X960

Fotografía No.4.17 Fractografía correspondiente a zona inicial de la fractura de la probeta 7A' (-106 °C), templada y revenida. Fractura de la zona de transición frágil-dúctil.

Fractura Totalmente Frágil

La probeta que mostró una fractura 100% frágil fue enfriada en nitrógeno líquido (-192 °C).

La fotografía muestra una “pared” de fractura y pequeñas facetas que constituyen en su totalidad la superficie. Nuevamente es difícil reconocer las marcas de río, a pesar de ello es claro que la fractura es frágil y de tipo transgranular.



X480

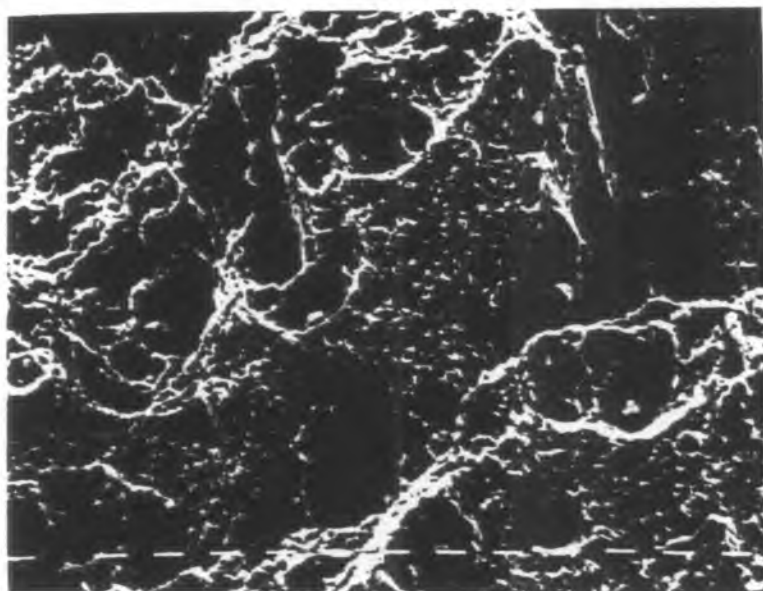
Fotografía No.4.18 Fractografía correspondiente al inicio de la fractura de la probeta 5B1 (-192 °C), templada y revenida. Fractura 100 % frágil.

4.4.1.2. Tratamiento Isotérmico (TI)

Fractura Totalmente Dúctil

La fotografía 4.19 muestra una superficie de con características propias de una fractura dúctil. Nótese los hoyuelos equiaxiales de distintos tamaños con inclusiones en su interior.

Las inclusiones se alcanzan a observar fragmentadas y de tipo esférica.



X480

Fotografía No.4.19 Fractografía correspondiente a zona inicial de la fractura de la probeta 4B" (301 °C), templada y revenida más tratamiento isotérmico. Fractura 100 % dúctil.

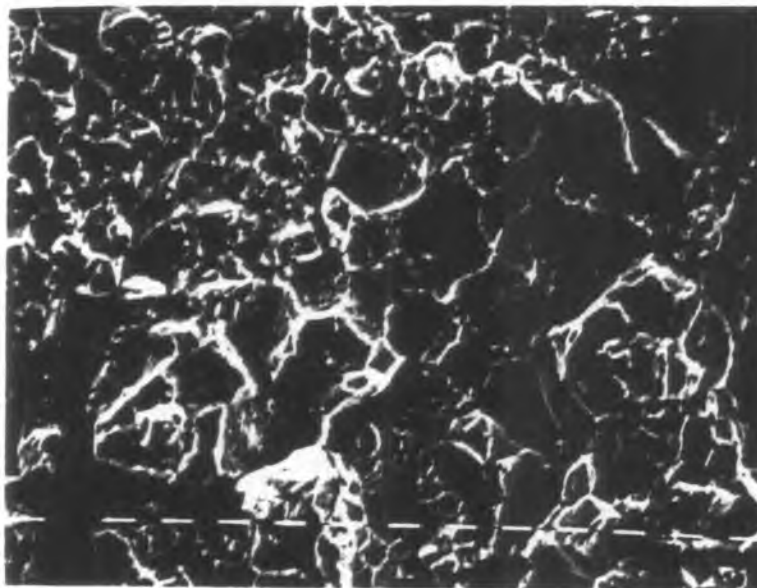
Fractura Totalmente Frágil

Las dos fotografías siguientes muestran una fractura típicamente intergranular; esto es una característica muy particular de la fragilización por revenido.

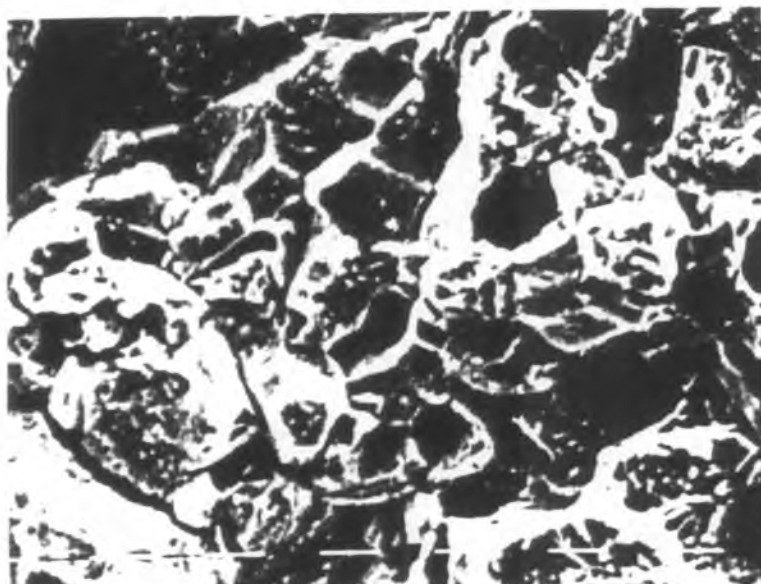
La fractura fue 100% frágil y 100% intergranular, lo cual era de esperarse con un corrimiento de más de 200 °C en la temperatura de transición.

Otras dos características importantes que se observan son la presencia de fisuras secundarias y la heterogeneidad en el tamaño de grano.

Las probetas ensayadas a -26 °C y 0 °C , mostraron las mismas características.

**X440**

Fotografía No.4.20 Fractografía correspondiente a zona de inicio de la fractura de la probeta 5A (-63 °C), templada y revenida más tratamiento isotérmico. Fractura 100 % frágil.

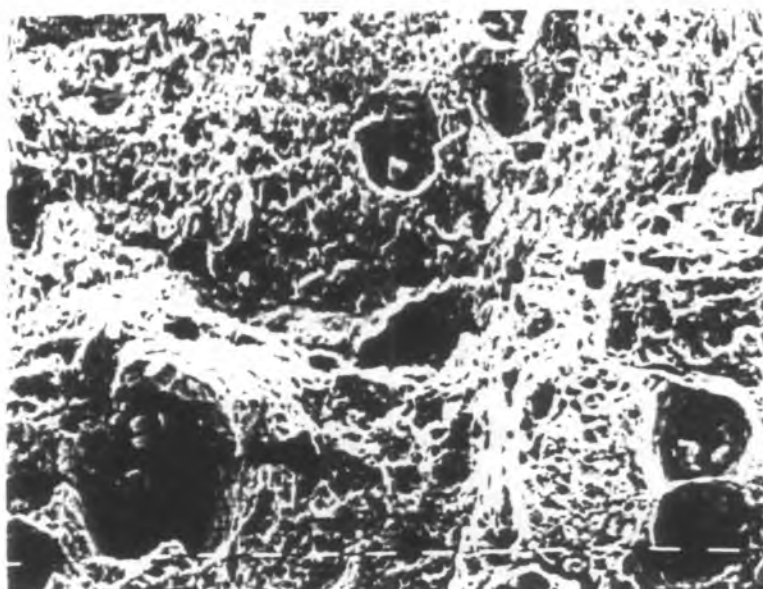
**X960**

Fotografía No.4.21 Fractografía correspondiente a zona central de la fractura de la probeta 5A (-63 °C), templada y revenida más tratamiento isotérmico. Fractura 100 % frágil.

4.4.1.3. Enfriamiento Escalonado (EE)

Fractura Totalmente Dúctil

La fotografía siguiente corresponde a una probeta cuya fractura fue 100% dúctil. Nótese que los hoyuelos son de distinto tamaño pero de forma equiaxial y con inclusiones en su interior.



X440

Fotografía No.4.22 Fractografía correspondiente a zona central de la fractura de la probeta 7B' (301 °C), templada y revenida más enfriamiento escalonado. Fractura 100 % dúctil.

Fractura Frágil-Dúctil

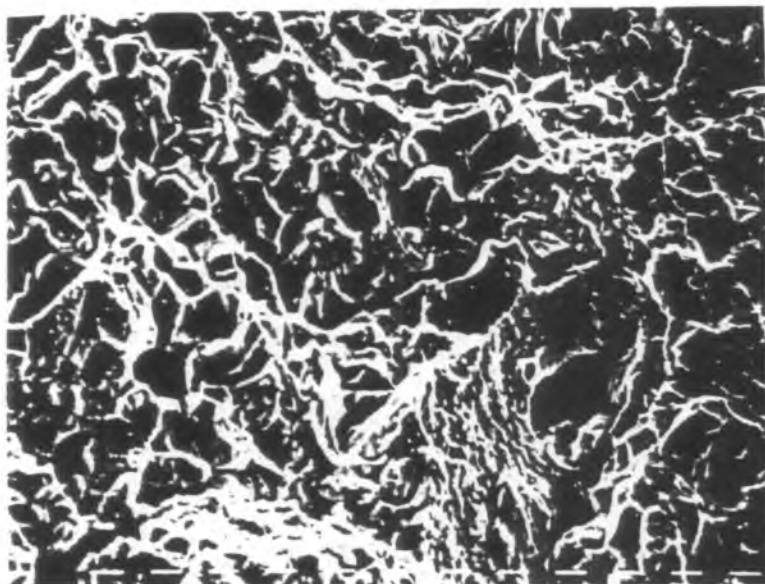
La próxima fotografía muestra las características representativas de las probetas que tuvieron un comportamiento mixto en su modo de fractura después de los tratamientos de fragilización.

Por un lado se observan los típicos hoyuelos equiaxiales con inclusiones en su interior en el caso de una fractura dúctil; y por otra parte la fractura frágil de tipo intergranular.

Para el caso de la fotografía 4.24, donde la probeta fue ensayada a una temperatura inferior que la anterior, la fractura es mayoritariamente frágil de tipo intergranular. En la imagen también pueden observarse marcas que parecieran ser fisuras secundarias.

X960

Fotografía No.4.23 Fractografía correspondiente a zona central de la fractura de la probeta 9A' (181 °C), templada y revenida más enfriamiento escalonado. Fractura de la zona de transición frágil-dúctil.



X400

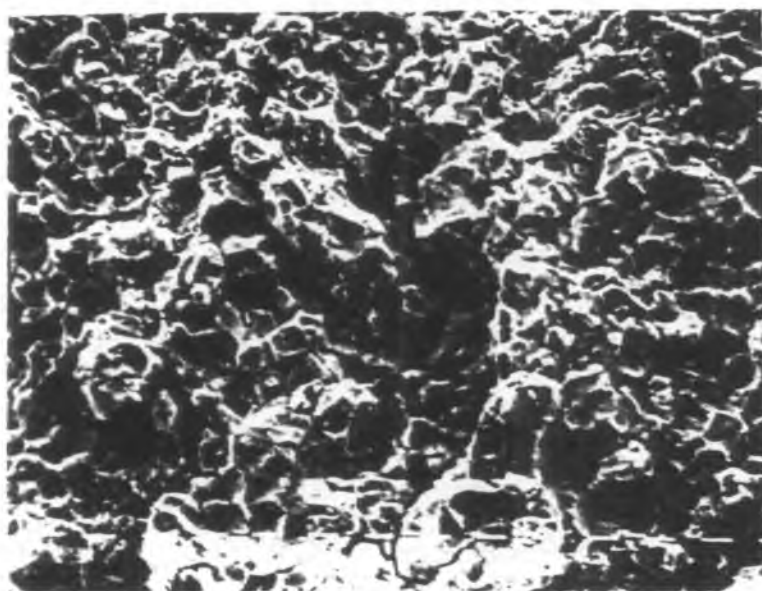
Fotografía No.4.24 Fractografía correspondiente a zona central de la fractura de la probeta 9A'' (122 °C), templada y revenida más enfriamiento escalonado. Fractura de la zona de transición frágil-dúctil.

Fractura Totalmente Frágil

Los dos fotografías siguientes corresponden a una fractura típicamente frágil y de tipo intergranular. La temperatura de ensayo fue 0 C.

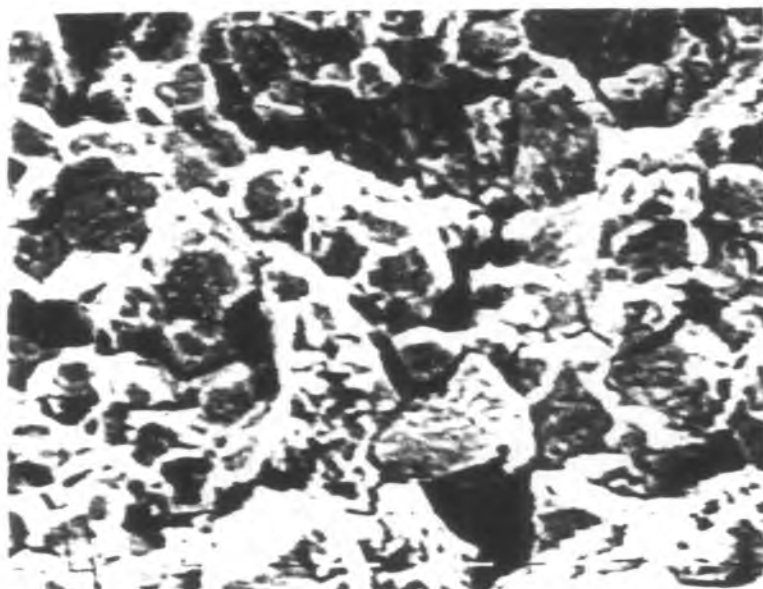
Las características más relevantes que pueden observarse son:

1. El tamaño de grano es muy inhomogéneo.
2. Sobre las facetas o caras de los granos están presentes “pequeñas” partículas.
3. Las fisuras secundarias se observan con claridad.



X480

Fotografía No.4.25 Fractografía correspondiente a zona central de la fractura de la probeta 6B (0 °C), templada y revenida más tratamiento isotérmico. Fractura 100 % frágil.



X960

Fotografía No.4.26 Fractografía correspondiente a zona central de la fractura de la probeta 6B (0 °C), templada y revenida más tratamiento isotérmico.. Fractura 100 % frágil.

4.5. Ensayos de Ataque Químico o PAE Test (Picric Acid Etch Test)

Como se mencionó en el capítulo anterior el primer paso para realizar este tipo de ataque fue adoptar las condiciones recomendadas en la literatura.

Para evaluar la calidad y eficacia del ataque químico se tendrían que observar dos aspectos:

1. Realizar observaciones al microscopio óptico para el caso de la microestructura y,
2. Medir la profundidad de ataque. Para esto último se siguió la técnica de la impronta vickers, la cual consiste en hacer una impronta que sirve de referencia para calcular la cantidad de material removido después del pulido que se hace para borrar el 100% de los bordes de grano atacados.

El método recomendado para un cálculo confiable de la profundidad de ataque es el método gráfico (como se mencionó en el capítulo 2). La figura 4.9 y las fotografías 4. 1 a 4.3 ilustran este método, el cual se presenta a modo de ejemplo para los casos de ataques con 0.1 g de tridecibenceno sulfonato de sodio, en una probeta con tratamiento isotérmico y en una con enfriamiento escalonado. Los tiempos de ataque fueron 60 y 120 minutos respectivamente.

PAE TEST				
Con 1g de tridecibenceno sulfonato de sodio				
Tiempo variable				
Condición (probeta)	No.Pasos	Diagonales Inicial/Final	Profundidad (μm)	Observaciones
T&R (-)	1 de 60'	118/103	2.1	Microestructura bien atacada.
T&R + TI (5)	1 de 60'	1118/91.5	3.4 [▲]	Microestructura ligeramente sobreatacada, BG atacados.
T&R+ EE (6)	1 de 60'	117/88	4.6	ídem que el anterior.

T&R + TI (5)	1 de 120'	120/85.5	4.9	Microestructura ligeramente sobreatacada, BG atacados. Picados de ataque.
T&R+ EE (4)	1 de 120'	118/89	4.1 [▲]	ídem que el anterior.

▲ Se aplicó el método gráfico para el cálculo de la profundidad.

Tabla No.4.6 Ensayos de ataque químico realizados con el tensioactivo recomendado por la literatura (tridecibenceno sulfonato de sodio), variando el tiempo.

Después de realizados los ensayos de ataque químico con las condiciones estándar recomendadas en la literatura (ver tabla 3. del capítulo anterior), los resultados fueron los siguientes:

1. Para los tiempos de ataque de 150 minutos la microestructura se observó sobreatacada, es decir, una superficie irregular la cual es difícil poner en foco en el microscopio, además de picados de ataque; con lo cual se decidió disminuir los tiempos de ataque.

Una característica adicional fue la gran cantidad de granos arrancados, lo cual está directamente relacionado con el tamaño de grano pequeño. El arranque de granos más pequeños que el tamaño promedio fue claramente evidente en el examen microscópico. Este factor es realmente relevante pues las regiones con granos arrancados no permiten una lectura confiable de las diagonales de la impronta vickers.

Otro medio que se utilizó de referencia para evaluar la calidad del ataque químico fue con las fotografías que se han reportado en la literatura[30].

2. Disminuyendo el tiempo de ataque se mejoró la calidad de éste. La microestructura se observó solo ligeramente sobreatacada y los bordes de grano se identificaban con claridad; sin embargo la profundidad de ataque nunca fue mayor a 5 μm -en el mejor de los casos.

Pero el mayor problema fue que las profundidades de ataque eran muy similares para los dos estados fragilizados (ver figura 4./ como ejemplo), esto no permitía discriminar entre uno y otro; con lo cual en lo siguientes ensayos se probó modificando el nivel o velocidad de agitación.

En la literatura las profundidades de ataque que se han reportado están en el rango de 15 a 25 μm , para FATT del orden que se obtuvieron en este caso y aceros de composiciones similares[23,27,30].

Con la variación en la velocidad de agitación, no se mejoró la profundidad de ataque, por lo que se decidió realizarlos sin la adición de tensioactivo. Los resultados se muestran en la tabla No.4.7 y 4.8.

Los buenos resultados sin la adición de tensioactivo y los problemas resultantes de los primeros ensayos (corrosión generalizada de la superficie, formación de picados, formación de la abundante película gris oscuro y arranque de granos) nos llevaron a sospechar de la pureza del tridecibenceno sulfonato de sodio, pues además recordemos que se adquirió sin certificado de calidad pro-análisis.

La solución sin la adición de tensioactivo dio mejores resultados que en el caso donde había sido adicionado; pero además esto permitió reconocer que los problemas -de sobreataque y poca profundidad de penetración- se debían al a éste.

PAE TEST				
Sin tensioactivo				
30 minutos				
Condición (probeta)	No.Pasos	Diagonales Inicial/Final	Profundidad (μm)	Observaciones
T&R (-)	--	--	--	
T&R + TI (10)	1	116/76	5.7	Microestructura bien atacada, BG atacados y bien definidos.
T&R + EE (6)	1	116/76	5.8	ídem que el anterior.

Tabla No. 4.7 Ensayos de ataque químico realizados sin la adición de tensioactivo y tiempo de 30 minutos.

Las primeras experiencias al realizar los ataque en los tres estados (T&R, T&R + TI, T&R + EE), marcaron la pauta para decidir que los ataque se realizarían primero en los estados fragilizados y si estos daban buenos resultados, el ataque químico sería realizado en el acero T&R. Los resultados para el estado T&R se mantuvieron casi invariantes en todas las pruebas realizadas como puede verse en las tablas siguientes.

Los ensayos sin tensioactivo se realizaron para dos tiempos distintos, 30 y 40 minutos. Tanto la microestructura como el borde de grano se observaban con claridad y en ningún momento se observó el sobreataque antes mencionado.

A pesar de los buenos resultados sin la adición de tensioactivo se buscó la sustitución del tridecibenceno sulfonato de sodio por algún otro que recomendase la literatura, además de intentar con otros.

Los que se probaron fueron:

1. Dodecibenceno sulfonato de sodio.
2. Detergente común con 30% de dodecibenceno sulfonato de sodio como materia activa.
3. Nonil fenol 10M a distintas concentraciones



PAE TEST				
Sin tensioactivo				
40 minutos				
Condición (probeta)	No.Pasos	Diagonales Inicial/Final	Profundidad (μm)	Observaciones
T&R (2)	2 de 20'	120/98	3.2	Microestructura bien atacada, BG bien definidos
T&R + TI (5)	2 de 20'	120/60	8.5	Microestructura bien atacada, BG bien definidos, bastantes granos desprendidos.
T&R + EE (6)	2 de 20'	120/56	9.1	ídem que el anterior.

T&R (8)	2 de 20'	126/105 116/96	3.0 2.8	Microestructura bien atacada, BG bien definidos
T&R + TI (5)	1 de 30' 1 de 10'	120/78	6	ídem que el anterior.
T&R + EE	--	--	--	
T&R (8)	1 de 30' 1 de 10'	116/104	1.7	ídem que el anterior.

T&R +TI (10)	1 de 20'	121/76	6.5	ídem que el anterior.
--------------	----------	--------	-----	-----------------------

Tabla No. 4.8 Ensayos de ataque químico realizados sin la adición de tensioactivo y tiempo de 40 minutos; otro ataque de 20 minutos para una condición intermedia de fragilización.

PAE TEST				
Con NONIL FENOL 10 M				
Tiempo variable				
Condición (probeta)	No.Pasos	Diagonales Inicial/Final	Profundidad (μm)	Observaciones
T&R (8)	2 de 30'	115/95	2.8	0.01 g de tensioactivo Microestructura bien atacada.
T&R + EE (4)	2 de 30'	122/50 122/40	10.3 ↑ 11.7 ↑	0.01 g de tensioactivo. Microestructura bien atacada, BG ensanchados, bien definidos y bastantes arrancados en zona de alta segregación.
T&R + EE (6)	1 de 30'	121/48	10.4	1 g de tensioactivo. BG bien atacados y muchos desprendidos en zonas de alta segregación

Tabla No. 4.9 Ensayos de ataque químico realizados con la adición de nonil fenol 10M, cantidad y tiempo variable.

Los ensayos con dodecilbenceno sulfonato de sodio y con detergente común no dieron resultados satisfactorios, pues en términos generales el principal problema fue la poca profundidad de ataque.



PAE TEST				
Con NONIL FENOL 10 M (0.01g)				
30 minutos				
Condición (probeta)	No.Pasos	Diagonales Inicial/Final	Profundidad (μm)	Observaciones
T&R (-)	--	--	--	
T&R + TI (10)	1	117/91	3.9	Microestructura bien atacada, BG atacado.
T&R + EE (6)	1	120/84	5.2	ídem que el anterior.

Tabla No. 4.10 Ensayos de ataque químico realizados con la adición de nonil fenol 10M; cantidad 0.01g en 100 ml de solución y tiempo 30 minutos.

PAE TEST				
Con NONIL FENOL 10 M (0.01 g)				
40 minutos				
Condición (probeta)	No.Pasos	Diagonales Inicial/Final	Profundidad (μm)	Observaciones
T&R (8)	1	115/98	2.5	Microestructura bien atacada y BG bien atacados en zonas segregadas.
T&R + TI (5)	1	117/65	7.4	ídem que el anterior, con varios granos desprendidos.
T&R + EE (6)	1	119/80	5.5	ídem que el anterior.

T&R + EE (4)	1	120/55	9.3	ídem que el anterior.
-----------------	---	--------	-----	-----------------------

Tabla No. 4.11 Ensayos de ataque químico realizados con la adición de nonil fenol 10M; cantidad 0.01g en 100 ml de solución y tiempo 40 minutos.

Los resultados obtenidos con nonil fenol fueron buenos desde los primeros ensayos. La adición de 1 g de este tensioactivo presentó el inconvenientes de que el ataque en los bordes de grano era demasiado intenso y con ello muchos granos se desprendían.

Después de esto las primeras acciones fueron disminuir el tiempo de ataque y la cantidad adicionada a la solución. Las tablas 4.9 a 4.11 presenta los resultados.

Posterior a esto se realizaron los ensayos de repetitividad para verificar que los primeros resultados fueron aceptados como “buenos”. Las figuras 4.10 y 4.11 muestran los resultados de estos ensayos y el ajuste de éstos.

PAE TEST				
Con NONIL FENOL 10 M (0.01g)				
30 minutos (Tamaño de Grano Grande)				
Condición (probeta)	No.Pasos	Diagonales Inicial/Final	Profundidad (μm)	Observaciones
T&R (3)	1	125/103	3.2	Microestructura y BG bien atacados, se observó un BG bastante atacado y varios picados.
T&R + TI (3) 10 h	1	114/70	6.3	Microestructura y BG bien atacados, pocos picados.
		117/66	7.2	

Tabla No. 4.12 Ensayos de ataque químico realizados con la adición de nonil fenol 10M; cantidad 0.01g en 100 ml de solución y tiempo 30 minutos.

Los ensayos con nonil fenol también se realizaron en probetas con tamaño de grano grande; los resultados se presentan en las tablas 4.12 y 4.13.

Una gráfica del comportamiento entre la profundidad de ataque y el tiempo de fragilización (tratamiento isotérmico) es mostrado en la figura 4.12.

Después de todos estos ensayos, usando nonil fenol en lugar de tridecibenceno sulfonato de sodio, los resultados tanto con el acero de tamaño “chico” y tamaño de grano “grande” se encontraron satisfactorios.



Las nuevas condiciones de ataque por el acero de tamaño de grano “chico” serían 30 minutos de ataque con una solución que tuviera 0.01g de nonil fenol por cada 100 ml. La agitación sería “moderada”, es decir, sin generar burbujas de aire en la solución y la temperatura entre 20 °C a 25 °C.

PAE TEST				
con NONIL FENOL 10M				
Tiempo Variable (Tamaño de Grano Grande)				
Condición (probeta)	No.Pasos	Diagonales Inicial/Final	Profundidad (μm)	Observaciones
T&R (3)	2 de 30'	117/96	3	Microestructura y BG bien atacados.
T&R + TI (10) 1 h	2 de 30'	120/70	7.1	Microestructura y BG bien atacados.
T&R + TI (3) 10 h	2 de 30'	117/51	9.4	Microestructura y BG bien atacados.
T&R + TI (10) 62 h	2 de 30'	114/81→ 118/72	11.3	Microestructura y BG bien atacados, la intensidad de ataque fue mayor para tiempos de fragilización mayores, notándose más oscura la superficie.

Tabla No. 4.13 Ensayos de ataque químico realizados con la adición de nonil fenol 10M, cantidad 0.01g en 100 ml de solución y tiempo 40 minutos.

4.5.1. Análisis Metalográfico

Las fotografías siguientes (4.27 a 4.44) muestran las microestructuras observadas después de realizados los ensayos de ataque químico con las condiciones particulares, utilizando nonil fenol, ver tabla 3.6 del capítulo anterior.

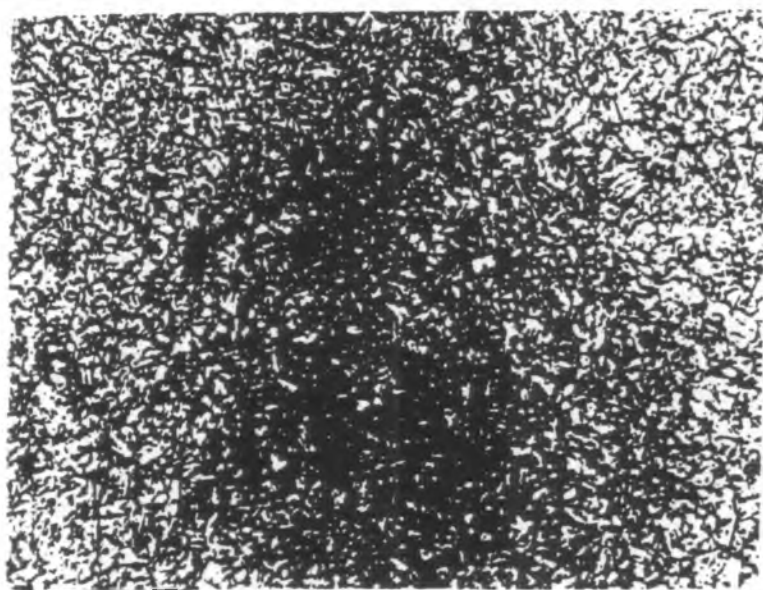
Las primeras fotografías corresponden a probetas con tamaño de grano “chico” y las segundas a tamaño de grano “grande”.

Las características más relevantes que se pueden observar son las siguientes:

1. La microestructura no se observa sobreatacada.
2. El borde de grano se resuelve con claridad.
3. El ancho del borde de grano es mayor para las probetas más fragilizadas.
4. Las microestructuras aparecen más oscuras a medida que aumenta el nivel de fragilización.
5. Para el caso de probetas con tamaño de grano "chico" se llegan a observar granos desprendidos de la microestructura (ver fotografía 4.34).

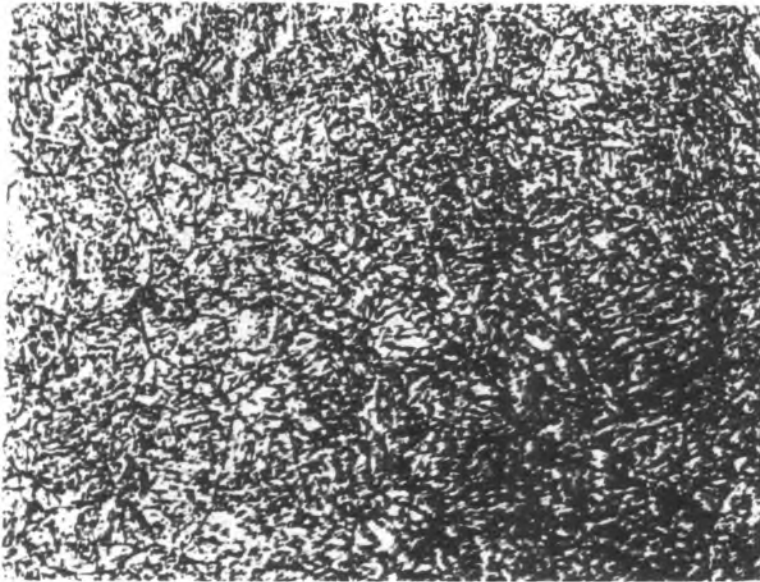
4.5.1.1. Muestras Metálicas (tamaño de grano "chico")

Fragilización "Nula" (Temple y Revenido)



X200

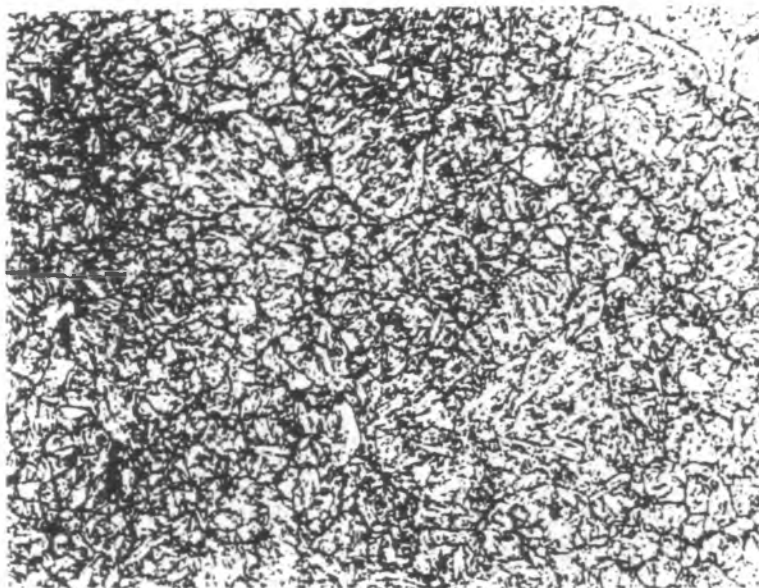
Fotografía No.4.27 Microestructura observada después de realizado el ensayo de ataque químico o PAE Test. Probeta templada y revenida de tamaño de grano chico.



X500

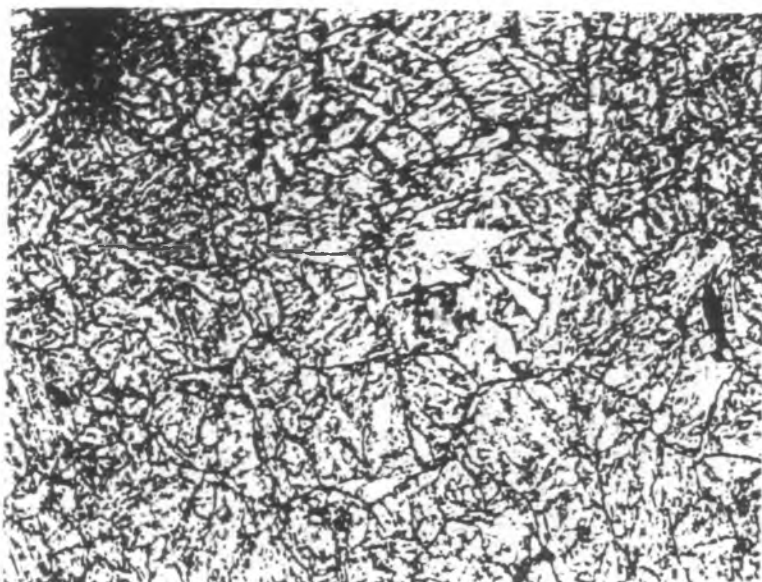
Fotografía No.4.28 Microestructura observada después de realizado el ensayo de ataque químico o PAE Test. Probeta templada y revenida de tamaño de grano chico.

Fragilizado por Tratamiento Isotérmico



X200

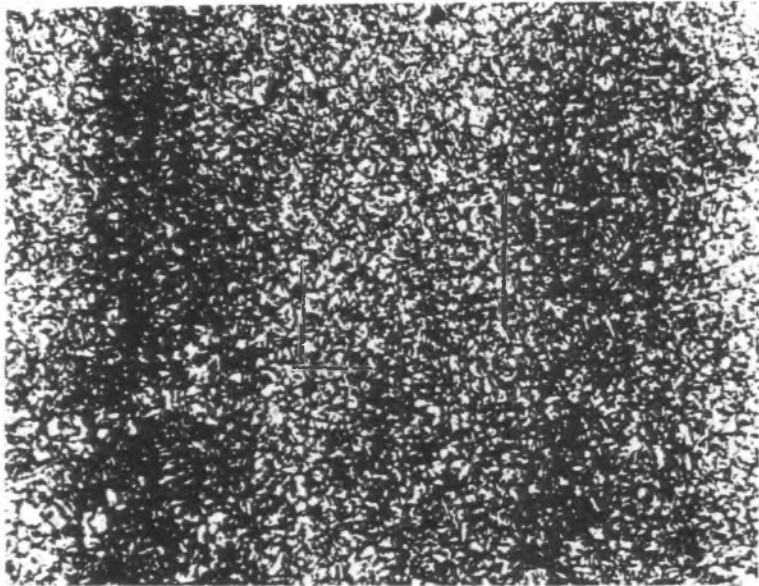
Fotografía No.4.30 Microestructura observada después de realizado el ensayo de ataque químico o PAE Test. Probeta templada y revenida más tratamiento isotérmico de tamaño de grano chico.



X500

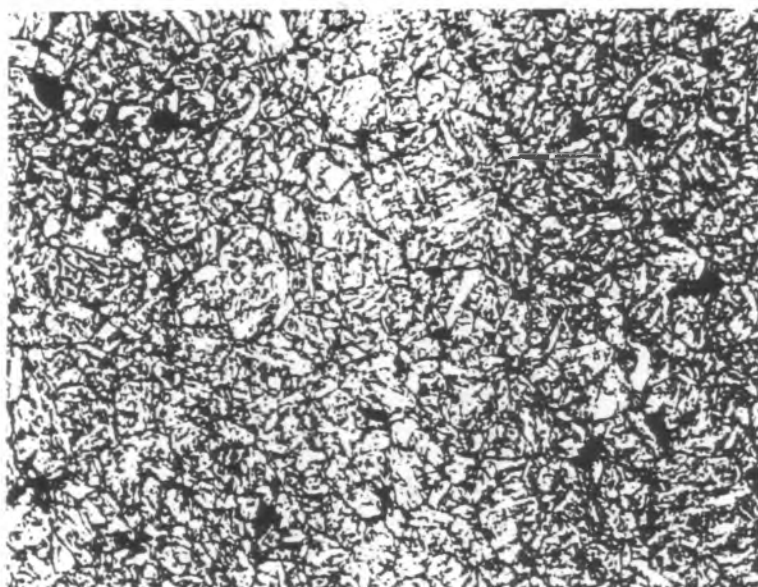
Fotografía No.4.31 Microestructura observada después de realizado el ensayo de ataque químico o PAE Test. Probeta templada y revenida más tratamiento isotérmico de tamaño de grano chico.

Fragilizado por Enfriamiento Escalonado



X100

Fotografía No.4.33 Microestructura observada después de realizado el ensayo de ataque químico o PAE Test. Probeta templada y revenida más enfriamiento escalonado de tamaño de grano chico.

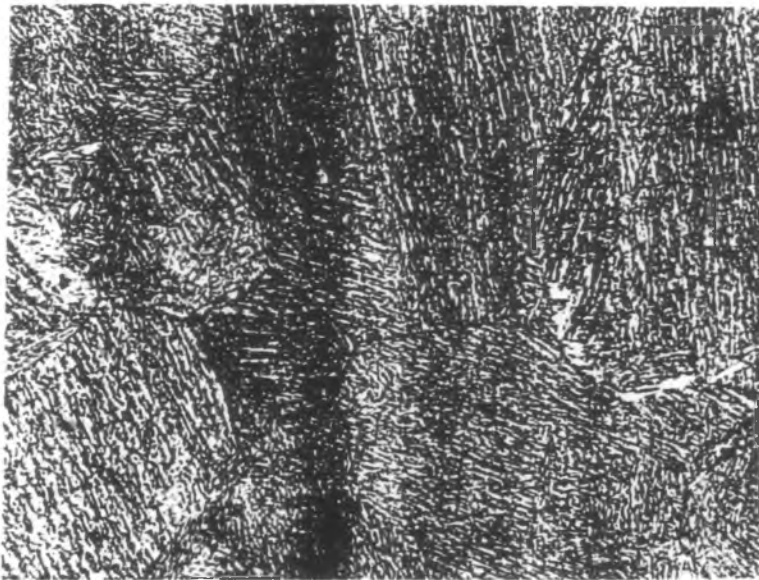


X200

Fotografía No.4.34 Microestructura observada después de realizado el ensayo de ataque químico o PAE Test. Probeta templada y revenida más enfriamiento escalonado de tamaño de grano chico.

4.5.1.2. Muestras Metálicas (tamaño de grano “grande”)

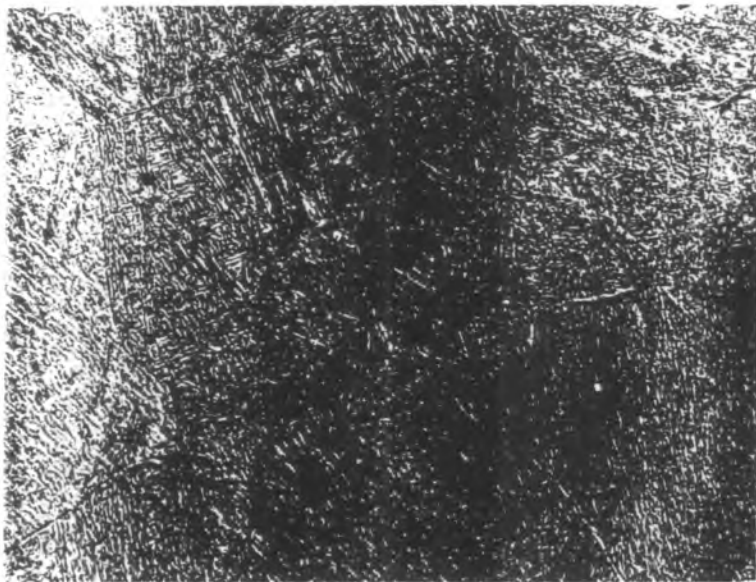
Fragilización “Nula” (Temple y Revenido)



X100

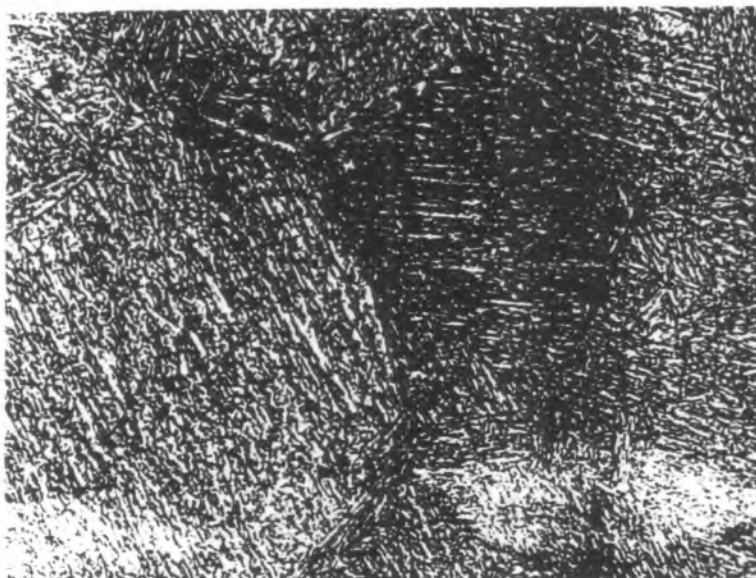
Fotografía No.4.37 Microestructura observada después de realizado el ensayo de ataque químico o PAE Test. Probeta templada y revenida de tamaño de grano grande.

Fragilizado por Tratamiento Isotérmico (1 h a 480 °C)



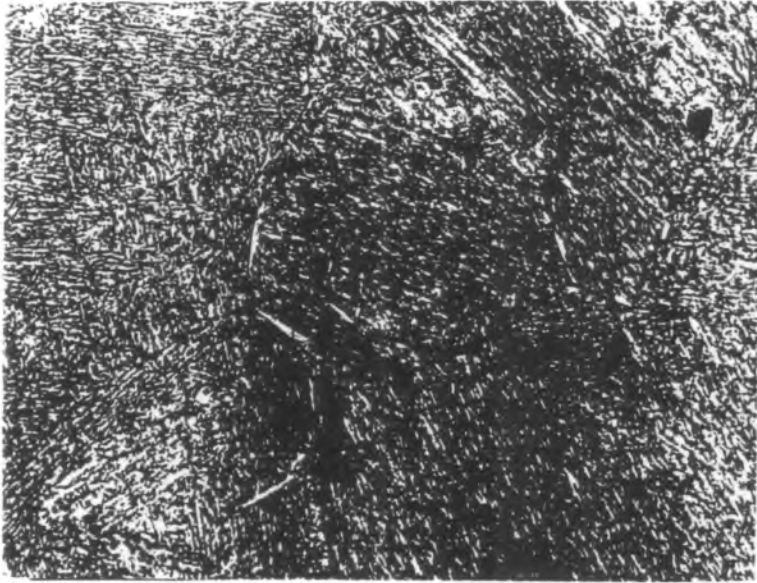
X100

Fotografía No.4.38 Microestructura observada después de realizado el ensayo de ataque químico o PAE Test. Probeta templada y revenida más TI (1 h) de tamaño de grano grande.

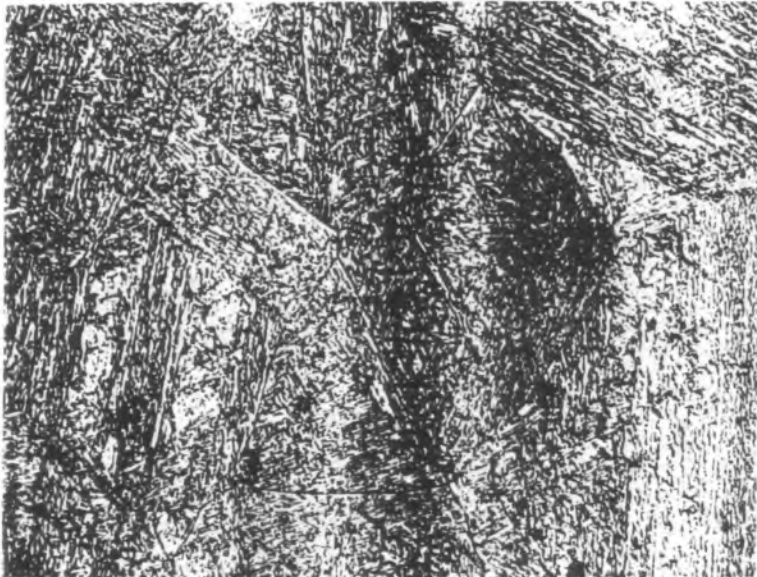


X200

Fotografía No.4.39 Microestructura observada después de realizado el ensayo de ataque químico o PAE Test. Probeta templada y revenida más TI (1 h) de tamaño de grano grande.

Fragilizado por Tratamiento Isotérmico (10 h a 480 °C)**X100**

Fotografía No.4.40 Microestructura observada después de realizado el ensayo de ataque químico o PAE Test. Probeta templada y revenida más TI (10 h) de tamaño de grano grande.

**X200**

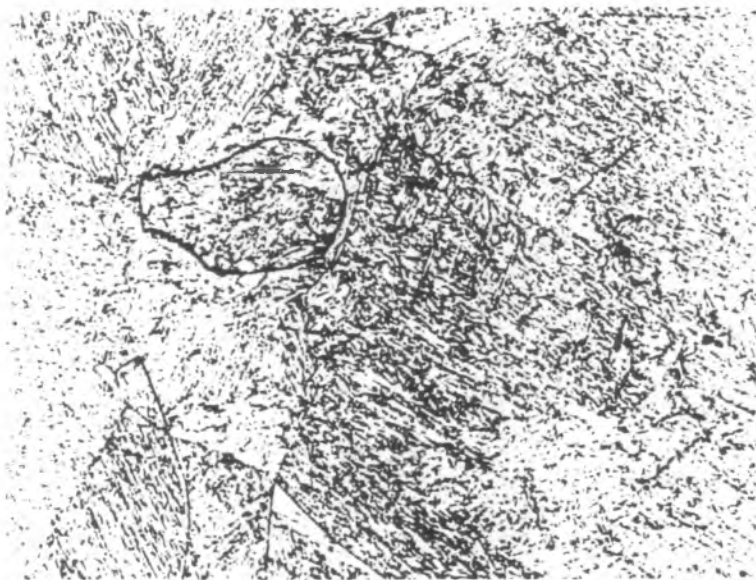
Fotografía No.4.41 Microestructura observada después de realizado el ensayo de ataque químico o PAE Test. Probeta templada y revenida más TI (10 h) de tamaño de grano grande.

Fragilizado por Tratamiento Isotérmico (62 h a 480 °C)



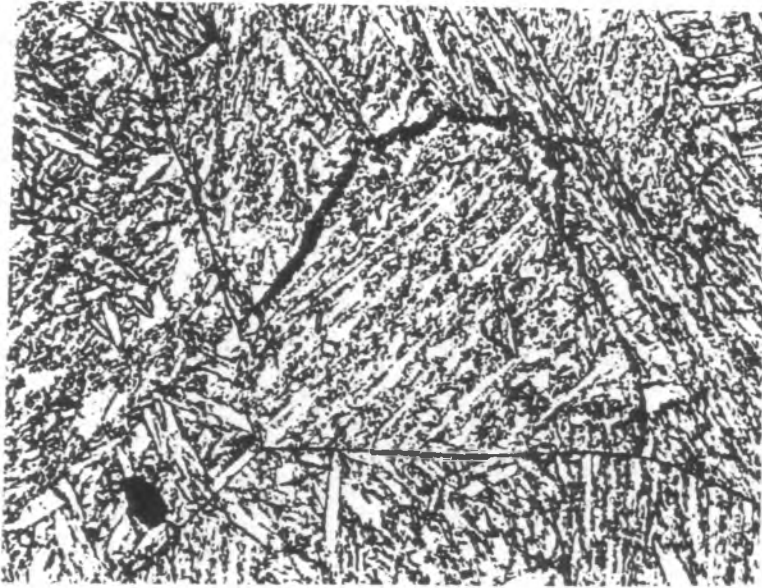
X100

Fotografía No.4.42 Microestructura observada después de realizado el ensayo de ataque químico o PAE Test. Probeta templada y revenida más TI (62 h) de tamaño de grano grande.



X200

Fotografía No.4.43 Microestructura observada después de realizado el ensayo de ataque químico o PAE Test. Probeta templada y revenida más TI (62 h) de tamaño de grano grande.



X500

Fotografía No.4.44 Bordes de grano, bordes de agujas y de paquetes de intensamente atacados después de realizado el ensayo de ataque químico o PAE Test. Probeta templada y revenida más TI (62 h) de tamaño de grano grande.

4.5.2. Medición de la Profundidad de Ataque

4.5.2.1. Muestras Metálicas

La medición de la profundidad de ataque se realizó con la técnica de la impronta vickers como ya se comentó con anterioridad.

La figura 4.9 muestra el ajuste de valores obtenidos para 2 casos distintos. Nótese que la profundidad de ataque es realmente poca comparada con los últimos resultados, cuando se ocupó nonil fenol 10M.

Las fotografías 4.45a, b, c y d, muestran la secuencia de pulido para determinar el 100 % de los bordes de grano borrados, utilizando la técnica de observación al microscopio óptico. Como se mencionó con anterioridad, esta técnica puede ser complementada con el método gráfico; sin embargo para los fines de determinar la eficacia del ataque químico no se consideró necesaria, pues en el objetivo básico fue ver si en tensioactivo funcionaba o no.

Los resultados de las profundidades de ataque para el acero con tamaño de grano chico y grande con las nuevas condiciones de ataque son mostradas en

las figuras 4.10-4.11 y 4.12-4.13 respectivamente. En el primer caso la profundidad de ataque se muestra como una función de la temperatura de transición y en el segundo, como función del corrimiento en la temperatura de transición ($\Delta FATT$).

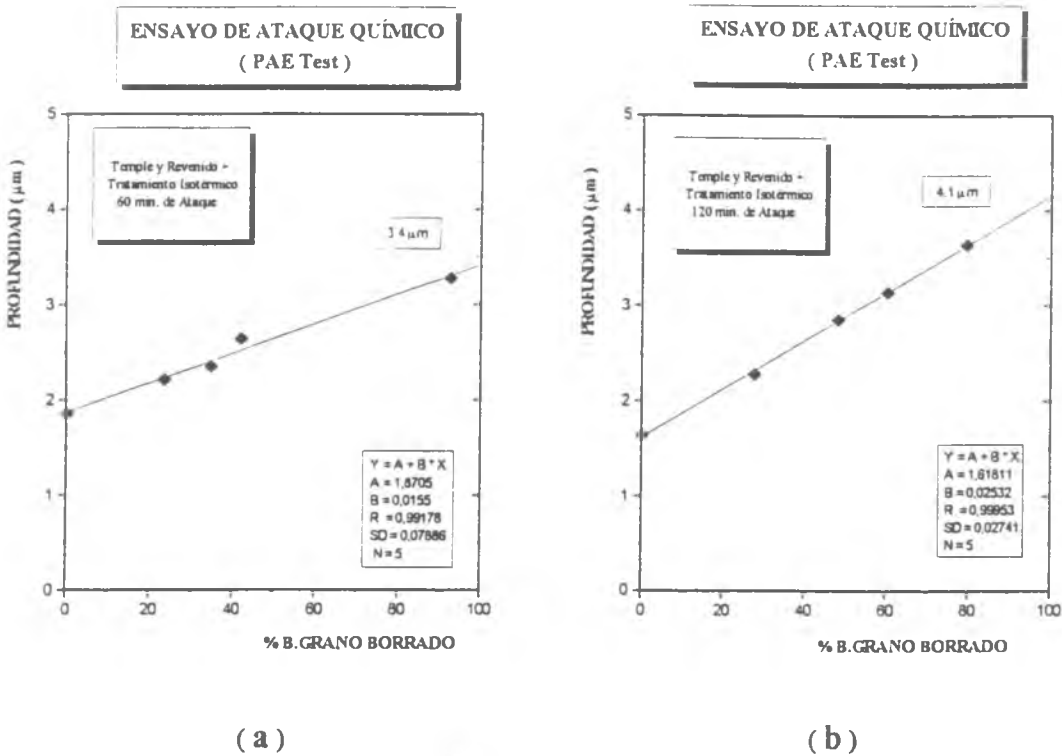
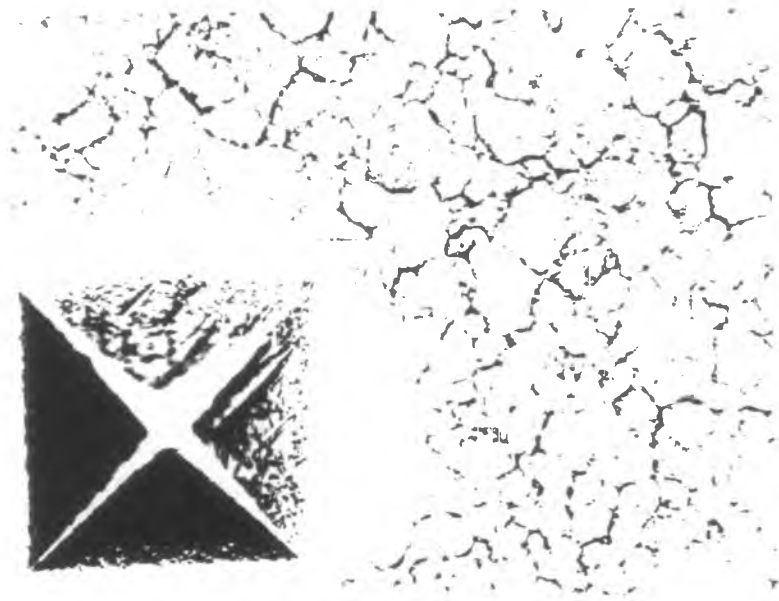


Figura No.4.9 Gráficos Profundidad de ataque vs % Borde de Grano Borrado, utilizado para calcular la profundidad de ataque al 90 (P_{90}) o 100% (P_{100}). PAE Test realizado con 0.1g de tridecilbenceno sulfonato de sodio, a)60 min. de ataque, acero con TI, b)120 min. De ataque, acero con EE.

**X200**

Fotografía No.4.45a Microestructura después del PAE Test con la impronta vicker colocada sobre una de las bandas de alta segregación (microestructura con el 100 % de los bordes de grano).

**X200**

Fotografía No.4.45b Microestructura después del PAE Test con la impronta vicker colocada sobre una de las bandas de alta segregación (microestructura con 70 % de bordes de grano).



X200

Fotografía No.4.45c Microestructura después del PAE Test con la impronta vicker colocada sobre una de las bandas de alta segregación (microestructura con 40 % de bordes de grano).



X200

Fotografía No.4.45d Microestructura después del PAE Test con la impronta vicker colocada sobre una de las bandas de alta segregación (microestructura con 10 % de bordes de grano).

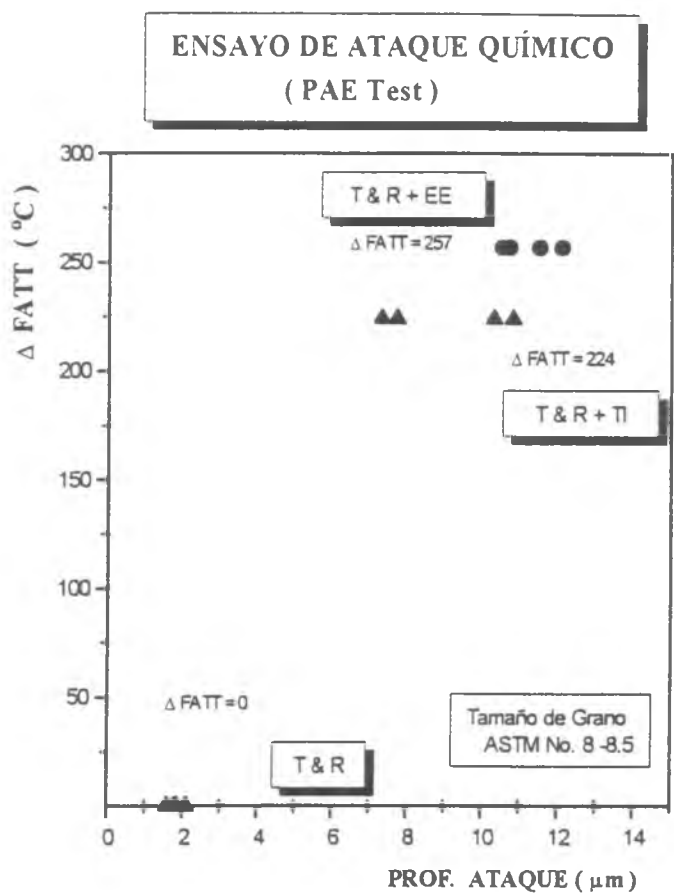


Figura No.4.10 Relación entre la profundidad de ataque y la temperatura de transición para el acero con tamaño de grano “chico”. PAE Test con 30 minutos y 0.01 g de nonil fenol 10M.

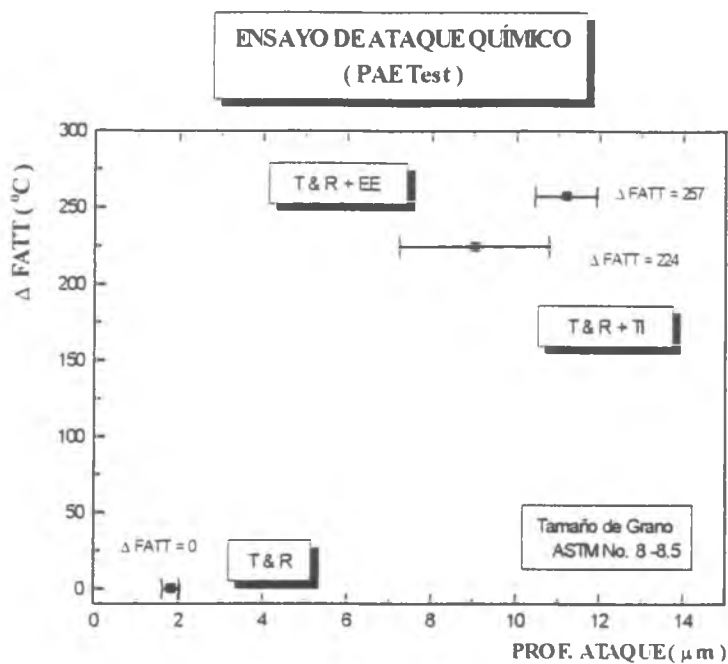


Figura No.4.11 Tendencia que presenta la relación entre la profundidad de ataque y la temperatura de transición para el acero con tamaño de grano “chico”. PAE Test con 30 minutos y 0.01 g de nonil fenol 10M.

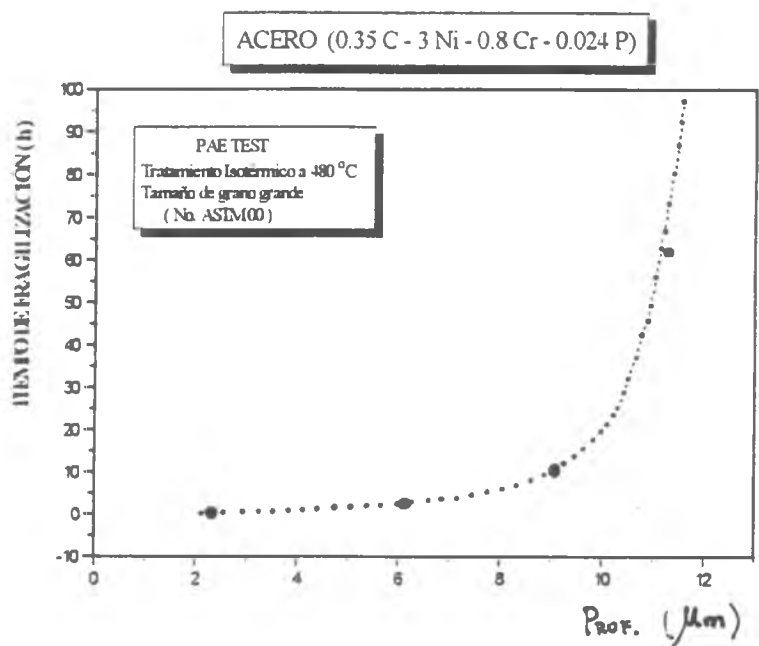


Figura No.4.12 Comportamiento entre el tiempo de fragilización (TI) y la profundidad de ataque para probetas con tamaño de grano “grande”.

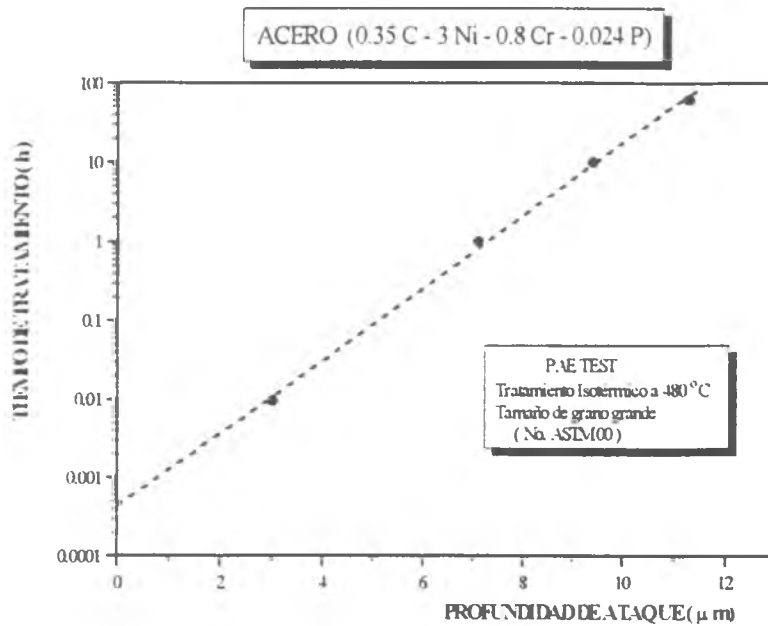


Figura No.4.13 Comportamiento entre el tiempo de fragilización (TI) y la profundidad de ataque para probetas con tamaño de grano “grande”.

4.5.2.2. Réplicas Metalográficas

Con el ataque químico puesto a punto, el siguiente paso fue hacer las réplicas metalográficas que permitirían conocer de manera indirecta la profundidad de ataque.

Un primer intento para medir la profundidad de ataque fue a través de la rugosidad máxima. Para esto se utilizó un rugosímetro con el cual se pueden obtener perfiles de la topografía.

Los resultados fueron infructuosos. el perfil no permitía distinguir picos máximos y además las mediciones no son reproducibles pues las réplicas se rayan con la medición, esto significa que solo se podía ocupar una sola vez.

Dos fueron los factores más relevantes en los malos resultados con esta técnica: a) el material blando de la réplica metalográfica no permite más que una lectura, pues el palpador raya la superficie y b) la planicidad de la réplica es un factor que se debe tomar en cuenta para obtener buenos resultados.

Como se mencionó con anterioridad, esta opción fue abandonada después de los malos resultados y se continuo con la otras técnicas.

MEDICIÓN PROFUNDIDAD DE ATAQUE			
Réplicas Metalográficas			
Medición (No.)	Profundidad en (μm)		
	T&R + EE (Prob. No. 8)	T&R + EE (Prob. No. 8)	T&R + TI (10 h) (Prob. No. 3)
1	2 ± 0.5	6 ± 0.5	6 ± 0.5
2	2 ± 0.5	5 ± 0.5	4 ± 0.5
3	4 ± 0.5	4 ± 0.5	4 ± 0.5
4	3 ± 0.5	5.5 ± 0.5	5 ± 0.5
5	3 ± 0.5	5.5 ± 0.5	4 ± 0.5
6	4 ± 0.5		5 ± 0.5
7	3 ± 0.5		5 ± 0.5
8			5 ± 0.5
9			4.5 ± 0.5
10			6 ± 0.5
11			4.5 ± 0.5

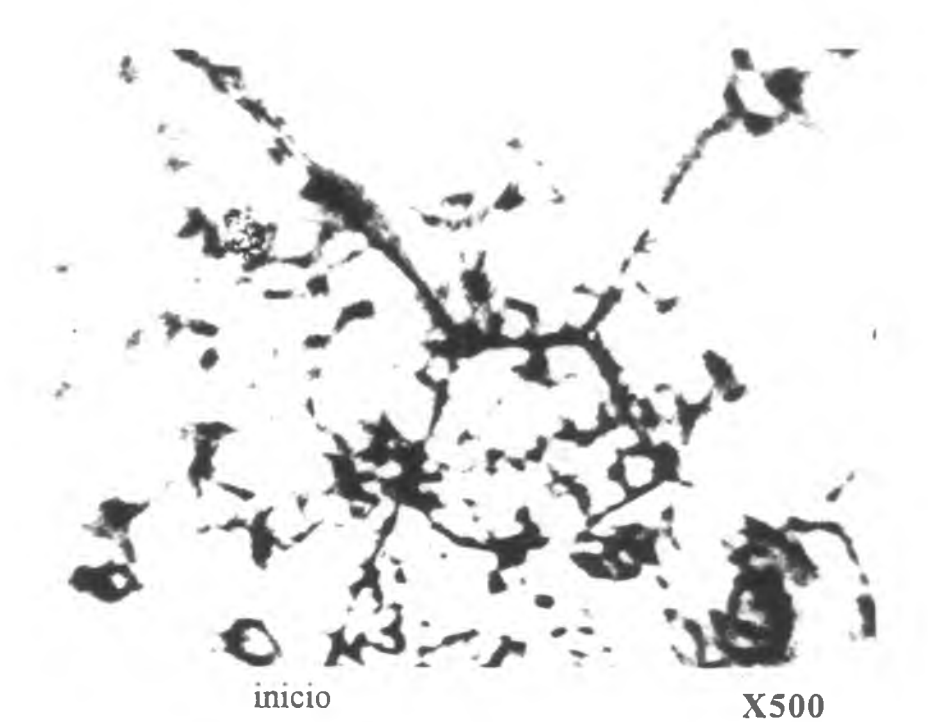
Prof. máxima	4	6	6
Prof. media	3	5.2	4.8
Desv. Estándar	0.816	0.758	0.716

Tabla No. 4.14 Resultados de las mediciones de la altura de los picos o crestas en las réplicas metalográficas, utilizando la técnica de enfoque-desenfoco.

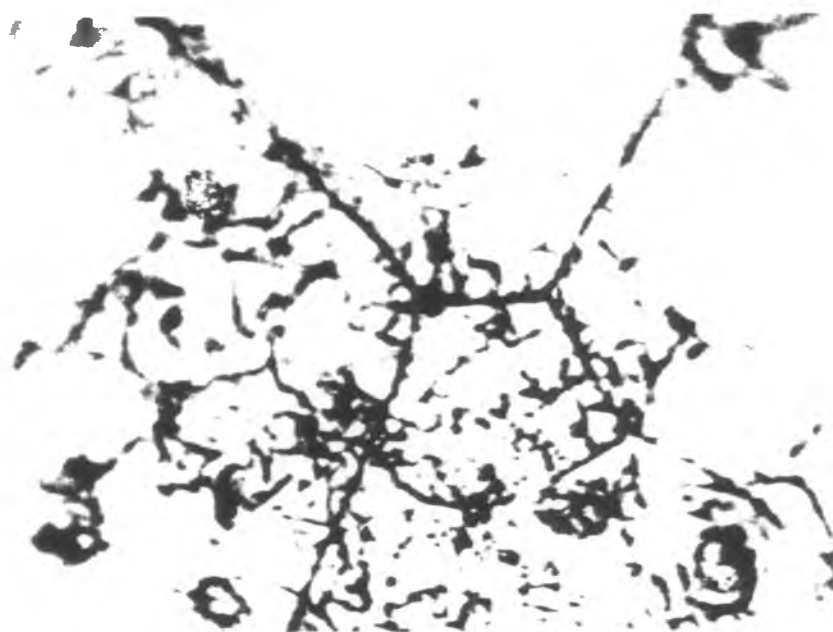
Otra de las técnicas utilizadas fue la de enfoque-desenfoco en el microscopio óptico. Los resultados estuvieron acordes con el grado de fragilización; sin embargo la técnica no ofreció rapidez y sencillez. A pesar de eso se hicieron algunas mediciones y se tomaron fotografías (4.46a, b, c, d y e) de casos representativos.

Los resultados de las mediciones muestran poca reproducibilidad y también gran dispersión (ver tabla 4.14). Esta fue la razón por la que no se hicieron más mediciones en otras réplicas.

Otro de los problemas más relevantes al aplicar esta técnica es la dificultad para encontrar de manera sencilla los picos más altos. Junto con esta dificultad se notó una característica que se presenta como un inconveniente para esta técnica y la de medición de rugosidad y la cual es que el ataque a lo largo de un borde de grano no es uniforme, como lo muestran las fotografías 4.47a y b.



Fotografía No.4.46a Microestructura observada a partir de réplicas metalográficas. Técnica de enfoque-desenfoco para la medición de la altura de las crestas en la réplica. Probeta templada y revenida más TI (62 h) de tamaño de grano grande. (0 μm)



X500

Fotografía No.4.46b Microestructura observada a partir de réplicas metalográficas. Técnica de enfoque-desenfoco para la medición de la altura de las crestas en la réplica. Probeta templada y revenida más TI (62 h) de tamaño de grano grande. (1 μm)



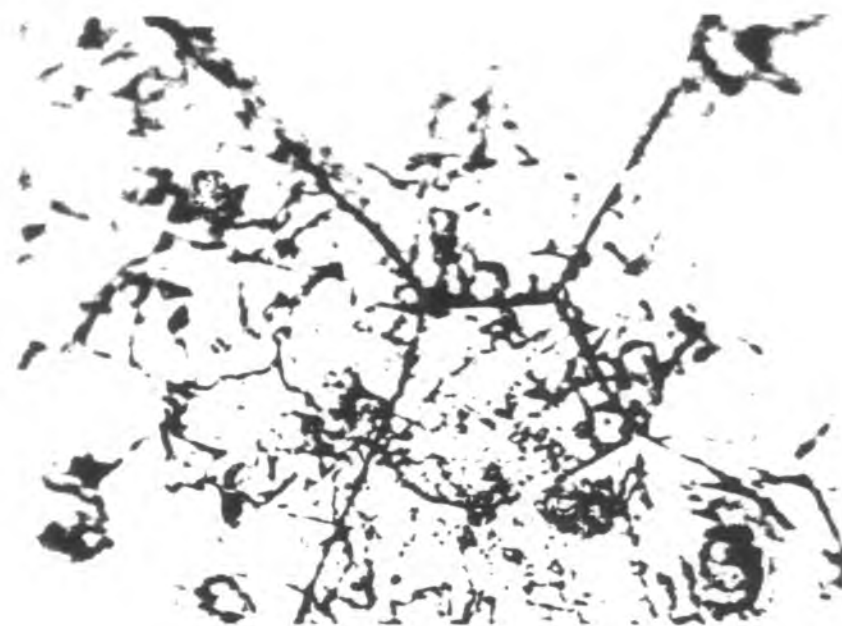
X500

Fotografía No.4.46c Microestructura observada a partir de réplicas metalográficas. Técnica de enfoque-desenfoco para la medición de la altura de las crestas en la réplica. Probeta templada y revenida más TI (62 h) de tamaño de grano grande. (2 μm)



X500

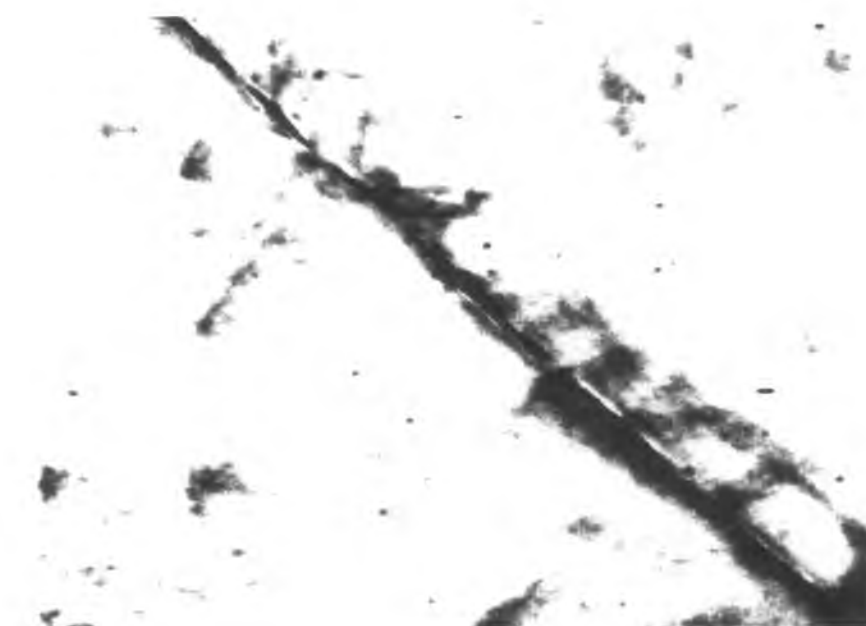
Fotografía No.4.46d Microestructura observada a partir de réplicas metalográficas. Técnica de enfoque-desenfoco para la medición de la altura de las crestas en la réplica. Probeta templada y revenida más TI (62 h) de tamaño de grano grande. ($3.5\ \mu\text{m}$)



fin

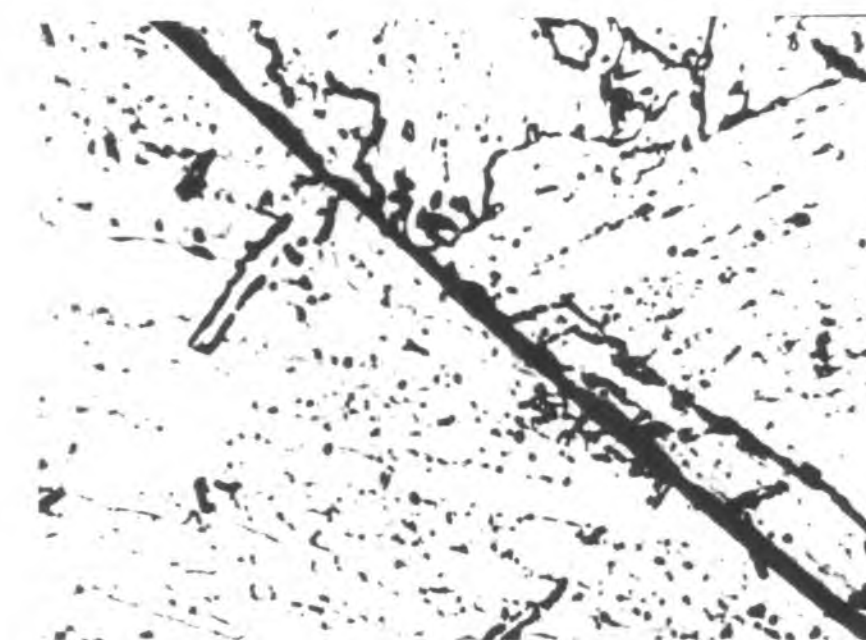
X500

Fotografía No.4.46e Microestructura observada a partir de réplicas metalográficas. Técnica de enfoque-desenfoco para la medición de la altura de las crestas en la réplica. Probeta templada y revenida más TI (62 h) de tamaño de grano grande. ($5\ \mu\text{m}$)



X1200

Fotografía No.4.47a Ataque irregular a lo largo del borde de grano. Microestructura observada a partir de réplicas metalográficas. Técnica de enfoque-desenfoco para la medición de la altura de las crestas en la réplica. Probeta templada y revenida más TI (10 h) de tamaño de grano grande.



X1200

Fotografía No.4.47b Ataque irregular a lo largo del borde de grano. Ídem que la anterior.

4.5.2. Metalografía Cuantitativa

4.5.2.1. Réplicas Metalográficas

La última fase de este trabajo estuvo dedicada al análisis de imágenes. Las mediciones se realizaron sobre réplicas metalográficas hechas al acero con tamaño de grano chico.

Los resultados son presentados en la tabla 4.15 y las figuras 4.14 y 4.15 muestran el comportamiento del % de área oscura como función del corrimiento de la temperatura de transición ($\Delta FATT$).

A pesar de la dispersión de las mediciones, la tendencia que se puede observar deja ver las buenas expectativas de la técnica.

ANÁLISIS DE IMÁGENES			
Réplicas Metalográficas (tamaño de grano chico)			
Medición (No.)	% de Área Oscura		
	T&R	T&R + TI	T&R + EE
1	10.86	28.59	39.76
2	11.67	12.98	41.90
3	12.89	31.51	30.65
4	12.55	24.64	28.57
5	12.64	19.63	32.74
6	8.29	34.58	43.63
7	21.33	42.30	44.85
8	14.80	26.69	33.30
9	15.19	34.29	36.53
10		32.93	
Promedio	13.35	28.81	36.88
Desv. Estándar	3.62	8.34	5.92

Tabla No. 4.15 Resultados del análisis de imágenes, midiendo % de área “oscura”.

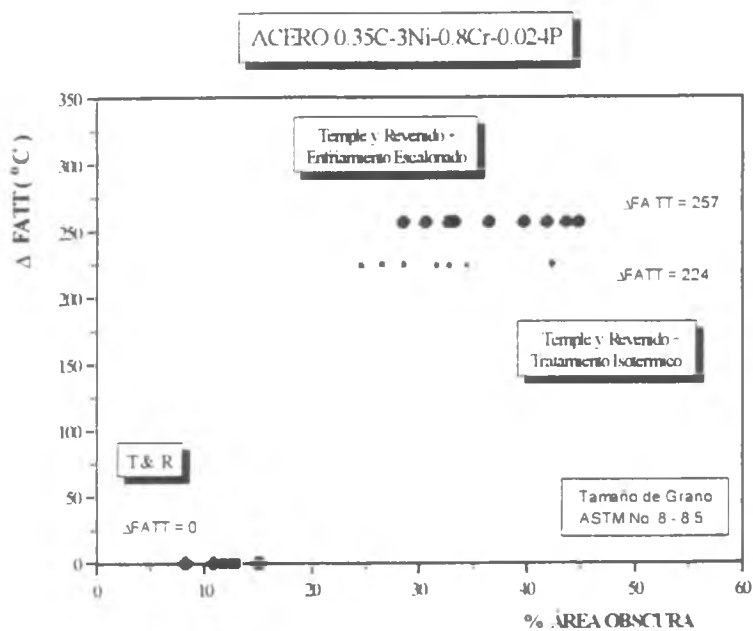


Figura No.4.14 Comportamiento del % de área “obscura” vs el Corrimiento de la Temperatura de Transición ($\Delta FATT$), en imágenes a 2000X adquiridas a partir de un aceros con distintos grados de fragilización.

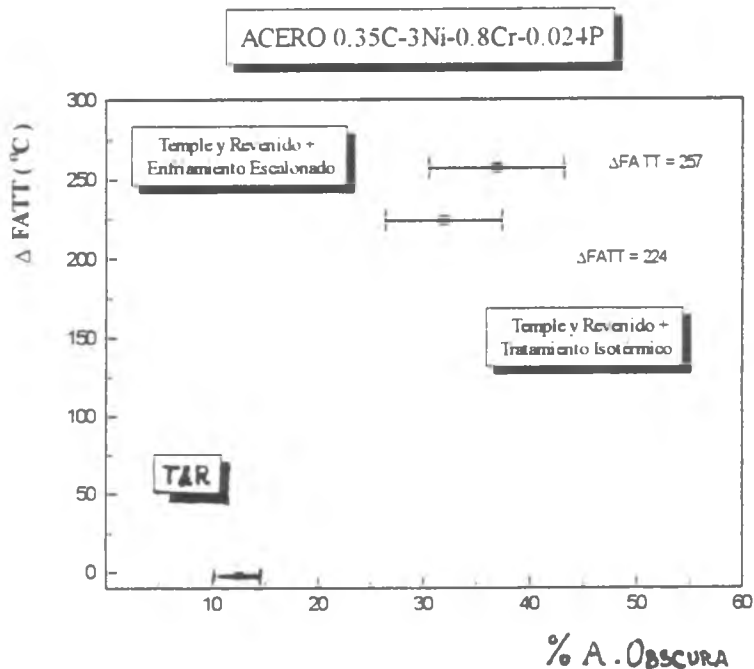


Figura No.4.15 Comportamiento del % de Área “obscura” vs el Corrimiento de la Temperatura de Transición ($\Delta FATT$) en imágenes a 2000X adquiridas a partir de un aceros con distintos grados de fragilización.

5

ANÁLISIS DE RESULTADOS



5. ANÁLISIS DE RESULTADOS

5.1. Análisis Metalográfico Inicial

Las metalografías iniciales, tanto de la dirección longitudinal como transversal, mostraron que la microestructura del material era bastante homogénea con lo cual no fue necesario un tratamiento de normalizado previo al de temple.

Este mismo análisis permitió determinar que la propagación de la fisura en las probetas durante los ensayos de charpy-V, sería transversal con respecto a la dirección de laminación, como se muestra en la figura 5.1.

La medición del tamaño de grano "chico" estuvo en el rango de No. ASTM de 8 a 8.5; pero no olvidemos que esto fue una medición promedio. Las metalografías realizadas a lo largo del trabajo y principalmente en la etapa de los ensayos de ataque químico mostraron una heterogeneidad de éste. Esta heterogeneidad fue una variable importante para determinar las condiciones particulares del ataque químico.

En cuanto al tamaño de grano grande, éste sirvió de referencia para los ensayos de ataque químico y por lo tanto cumplió con su objetivo.

5.2. Análisis Químico

A pesar de que la composición química del acero no se ajustó a la especificada para la clasificación AISI 3335, el contenido de elementos de aleación (Ni, Cr, Mn y Si) y de impureza (P; Sn y As), estuvieron presentes en cantidades que le conferieron al acero una buena templabilidad y una alta susceptibilidad a la fragilización por revenido, como se comprobó en los ensayos de impacto con los corrimientos de la temperatura de transición de más de 200 °C.

La combinación de NiCr y la presencia de impurezas deja ver la alta susceptibilidad del acero como se mencionó en el primer capítulo. Lo anterior nos llevó a considerar a este acero totalmente apto para los objetivos de este trabajo.

En el caso del antimonio (Sb) éste no se pudo determinar por falta de patrón en el equipo, pero se sabe que es el elemento de impureza con mayor poder fragilizante [1,2,5], pero también es normal que esté presente en los aceros en "muy pequeñas" cantidades [1,23], por lo que su influencia en la cinética de fragilización ha llegado a considerarse "casi" nula -algunas ecuaciones para calcular fragilización por revenido, basadas en composición química, no lo consideran.

5.3. Tratamientos Térmicos

Como se mencionó en los primeros capítulos de este trabajo, la microestructura más susceptibles a la fragilización por revenido es la martensita, razón por la cual se llevaron a cabo los tratamientos de temple y revenido y posteriormente los que permitirían tenerlo en la condición fragilizada.

5.3.1. Temple y Revenido

Con el tratamiento de temple se logró una microestructura con más del 95% de martensita, posterior a éste se realizó el revenido; esto permitió obtener la condición microestructural de partida o fragilización “nula”, deseada en el acero.

Tanto las metalografías como los ensayos de dureza confirmaron un tratamiento térmico uniforme a través de todo el espesor.

Después del revenido hubo una disminución en la dureza del material, a valores entre 265 a 280 HV (26 a 28 HRC), valores que se pueden considerarse equivalentes a los reportados [4,5,10,14] para aceros similares.

5.3.2. Tratamientos de Fragilización

5.3.2.1. Tratamiento Isotérmico (TI)

Microestructuralmente no se notaron cambios después de este tratamiento. El descenso de 1 a 2 puntos, en la escala rockwell “C”, en los valores de dureza se puede considerar normal por el tiempo y temperatura a la cual estuvieron sometidos los cupones[5,14].

5.3.2.2. Enfriamiento Escalonado (EE)

En este caso se observó la presencia de carburos ligeramente engrosados en los bordes de grano austeníticos, con respecto a la condición de temple y revenido como lo muestra la fotografía 4.11.

En este caso es evidente que este tratamiento si produjo cambios microestructurales y que el revenido de alta temperatura (650 °C), no es realmente tan estable frente a este tratamiento. Este tipo de precipitación y engrosamiento de carburos en borde de grano también ha sido observado en acero similares después de este tratamiento[14].

Recordemos que el revenido se realizó a una temperatura alta con el propósito de lograr una microestructura más estable frente a los tratamientos de fragilización.

Una disminución en los valores de dureza fue detectado después de realizado este tratamiento. La disminución fue nuevamente, al igual que el tratamiento

isotérmico, de 1 a 2 puntos en la escala rockwell “C”; esto no puede considerarse como un cambio significativo y sí “normal”[5] por el tiempo y temperatura a la que fueron tratados los cupones.

5.4. Ensayos de Impacto

5.4.1. Temple y Revenido

La tendencia general de las curvas obtenidas de los ensayos de impacto fue la esperada. La temperatura de transición para la condición de temple y revenido estuvo dentro de un rango de valores (-80 °C a -130 °C) reportados[5,10,12] para aceros bajo condiciones similares.

5.4.2. Tratamientos de Fragilización

Para los estados fragilizados el corrimiento de la temperatura de transición fue más de 200 °C, lo cual puede atribuirse a la alta susceptibilidad del acero.

5.4.2.1. Tratamiento Isotérmico (TI)

Con el tratamiento isotérmico se buscó una condición intermedia entre el temple y revenido o condición de fragilización “nula” y el tratamiento de enfriamiento escalonado; a pesar de que se cumplió el objetivo, el corrimiento de 224 °C para el caso del tratamiento isotérmico fue mayor al esperado.

Debido a que en la bibliografía no se encontraron datos que nos permitieran determinar el tiempo necesario para conseguir la condición intermedia, el tiempo de 50 h resulto demasiado. Este hecho comprueba además que los datos disponibles en la literatura deben tomarse con precaución y que la caracterización específica del acero es realmente importante.

Este corrimiento tan grande puede atribuirse a la gran susceptibilidad del acero; en otros estudios se ha encontrado que más del 50% de la fragilización ocurre dentro de las primeras 5 horas cuando la temperatura es la de máxima fragilización (480 °C)[8], como en este caso; la figura 5.3 muestra el comportamiento mencionado.

5.4.2.2. Enfriamiento Escalonado (EE)

Para el caso de tratamiento de fragilización por enfriamiento escalonado se esperaba el mayor corrimiento en la temperatura de transición, pues se sabe que este tratamiento es equivalente a 1000 h a la máxima temperatura de fragilización, 480 °C [5,6], el corrimiento resultante fue de 257 °C, lo cual es acorde con lo esperado, es decir un corrimiento mayor que para el tratamiento isotérmico.

5.4.3. Análisis Fractográfico

5.4.3.1. Temple y Revenido

Las características observadas en las fracturas de tipo dúctil y frágil fueron las esperadas; en ningún caso se observaron anomalías.

Los hoyuelos equiaxiales fueron siempre observados en la región central de la probeta, cuando se trataba de fracturas dúctiles, mientras que los de forma alargada estuvieron presentes hacia la zona de desgarro o final de la fractura.

Las características de las fracturas frágiles fueron de tipo transgranular, aunque las marcas de río no fueron identificadas con claridad; esto puede deberse a que se trataba de un acero templado y revenido con tamaño de grano “pequeño” (ASTM No.8 a 8.5), en los cuales la fractura no se da por clivaje, es decir, siguiendo planos cristalográficos definidos por lo que hay una pobre definición de estas marcas; esta característica y las facetas pequeñas son más propias de una fractura por cuasiclivaje.

5.4.3.2. Tratamiento Isotérmico (TI)

En este caso las características de las fracturas dúctiles fueron similares a la condición de temple y revenido. Lo más significativo fue el cambio en el modo de fractura frágil de transgranular a intergranular, lo cual es una característica típica del fenómeno de fragilización por revenido.

5.4.3.3. Enfriamiento escalonado (EE)

Para esta condición las fractografías mostraron ser similares a la condición de temple y revenido cuando las fracturas fueron de tipo dúctil; pero en el caso del comportamiento frágil, el modo cambio de transgranular a intergranular como con el tratamiento isotérmico.

Respecto a los carburos más gruesos que se observaron durante el análisis metalográfico, en probetas con esta condición, las fractografías no mostraron nada relevante, solo en algunos casos se observaron “pequeñas” partículas sobre la superficie o facetas de los granos. Lo que si se observó fue una mayor presencia de fisuras secundarias, lo cual puede deberse a que esta fue la condición de mayor fragilización.

5.5. Ensayos de Ataque Químico o PAE Test (Picric Acid Etch Test)

Los ensayos de ataque químico con las condiciones estándar recomendadas en la literatura[20,21,23,24,25,26,27], no dieron buenos resultados en este caso, los principales problemas fueron:

1. El reactivo de ataque provocaba una corrosión generalizada en la probeta dejando una superficie irregular. En muchos casos aparecían picados de ataque.

2. Disminuyendo los tiempos de ataque la microestructura se observó solo ligeramente sobreatacada, pero apareció otro problema; las profundidades de ataque eran muy pobres y además muy parecidas para las condiciones fragilizadas.
3. La velocidad de agitación tampoco fue una variable que estuviera influyendo negativamente en los ensayos.

Los buenos resultados de los ensayos sin tensioactivo permitieron identificar que el problema de los resultados desfavorables era el tensioactivo que se estaba utilizando.

Las funciones del tensioactivo en la disolución son básicamente dos, la primera es mantener constantemente mojado las paredes de la hendidura que se va formando como consecuencia del proceso corrosivo y segundo, como agente dispersante de los productos de corrosión.

En el caso del tidecibenceno sulfonato de sodio es probable que la primera característica la estuviese cumpliendo, por las microestructuras sobreatacadas uniformemente; pero la segunda, no, pues la profundidad de ataque siempre fue muy poca.

Los intentos con detergente común tampoco dieron buenos resultados, al igual que con el dodecibenceno sulfonato de sodio. A partir de estos resultados se puede decir que el tensioactivo en la disolución de ataque cumple una función específica que ninguno de los anteriores cumplió.

Al utilizar nonil fenol como tensioactivo los resultados fueron bastante satisfactorios desde el primer ensayo, de donde se identificaron las siguientes características en el ataque:

1. La microestructura se observada bien atacada con un ataque selectivo en los bordes de grano austeníticos.
2. El ataque era más intenso en las zonas segregadas como consecuencia propia del fenómeno.

A partir de esto lo que siguió fue encontrar las condiciones particulares del ensayo, para evitar granos desprendidos que interfirieran con la medición real de la profundidad de ataque.

Los ensayos con nonil fenol en las probetas con tamaño de grano grande dieron también buenos resultados y con ello se corroboró la eficacia del tensioactivo.

5.5.1. Análisis Metalográfico

La examinación metalográfica al microscopio óptico de las superficies de ataque reveló que, a medida que el nivel de fragilización es mayor:

- A) La profundidad de ataque es mayor.
- B) El ancho del borde de grano es mayor
- C) La intensidad de ataque es mayor, observándose una microestructura más oscura, pero no sobreatacada.

Todas estas características tienen su explicación por el hecho de que el ácido pícrico es muy reactivo con el fósforo, el cual segrega preferencialmente a los antiguos bordes de grano austeníticos, pero también a los bordes de las agujas o listones de martensita[20,21].

Estas características fueron presentadas en las fotografías 4.27 a 4.44 del capítulo anterior.

5.5.2. Medición de la Profundidad de Ataque

La medición de la profundidad de ataque es una de las etapas principales del método para evaluar cuantitativamente la fragilización por revenido. Por un lado se sabe que la profundidad de ataque es una función directa de la cantidad de fósforo segregado en el borde de grano y por otra parte, el corrimiento de la temperatura de transición es función de la cantidad de fósforo en el borde de grano[6,7,13,21,23,27].

5.5.1.1. Muestras Metálicas

La medición de la profundidad de ataque en las muestras metálicas cumplió con dos objetivos:

1. Evaluar la eficacia del ensayo de ataque químico
2. Como patrón de referencia para las mediciones indirectas como la rugosidad y la técnica de enfoque-desenfoque.

El comportamiento observado fue que, a medida que aumenta la temperatura de transición la profundidad de ataque es mayor (tamaño de grano chico) y, a medida que aumenta el tiempo de fragilización la profundidad de ataque también aumenta (tamaño de grano grande).

La tendencia asintótica del fenómeno tiene su explicación en la saturación de la propia segregación y en el propio contenido de elementos de impurezas en el borde de grano, en consecuencia el corrimiento en la temperatura de transición tiende a un valor límite.

Lo anterior permite pensar que la profundidad tiene un límite, el cual está establecido por el grado de fragilización, el tipo de acero y la propia geometría de la hendidura y los problemas para la remoción de productos de corrosión desde el interior..

Este mismo problema existe cuando se desea hacer una réplica metalográfica; el acetato no penetra totalmente llenando la hendidura, con lo cual la altura medida no es realmente una copia fiel de este tipo de topografía, un problema adicional es que la técnica de replicación debe garantizar la reproducibilidad de resultados para que los resultados sean confiables.

5.5.1.2. Réplicas Metalográficas

En cuanto a la técnica de replicación los detalles particulares se presentan en el apéndice “A”. De esta etapa se puede comentar que la réplica tiene en sí, problemas inherentes como lo son (ver figura 5.1):

1. La réplica no puede copiar con facilidad bordes de grano inclinados con respecto a la superficie (detalle “”).
2. En el caso de puntos triples cerca de la superficie de ataque, el acetato va hacia dos direcciones (hendiduras) de las cuales una de ellas generalmente se romperá (detalle “”).
3. Solo pocos bordes de grano están realmente perpendiculares a la superficie (detalle “”).

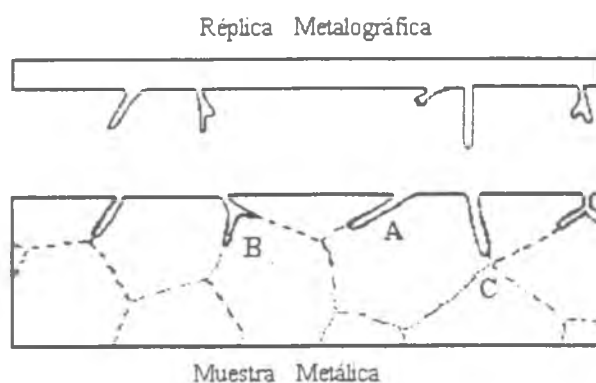


Figura 5.1 Representación esquemática de una réplica metalográfica.

Con las réplicas metalográficas se intentaron dos caminos el primero fue medir la rugosidad máxima y el segundo, la técnica de enfoque-desenfoque en el microscopio óptico.

Del primer camino los inconvenientes fueron que el palpador del rugosímetro raya la réplica y prácticamente la deja inservible, con lo cual las mediciones no prosperaron.

Con la técnica de enfoque desenfoque los mayores inconvenientes son:

1. Las mediciones dependen mucho de la pericia del operario.
2. La calidad de la réplica es importante en cuanto a limpieza, planicidad y reproducibilidad fiel de la hendidura.
3. Se necesita de muchas mediciones y requiere de mucho tiempo.
4. En el caso de bordes de grano inclinados las mediciones no son muy confiables.

A pesar de todos estos inconvenientes la examinación al microscopio de las réplicas permitió evaluar la calidad de las réplicas y dar pie para la última fase del presente trabajo, la medición del % de área oscura en las réplicas.

Los resultados de la medición del % de área oscura, utilizando un analizador de imágenes, presentan las siguientes ventajas:

1. Después de realizado el ataque químico, la preparación de la réplica es la rutinaria para las muestras que desean observarse en el microscopio electrónico de barrido.
2. Como no se necesita medir profundidad, un ataque prolongado tampoco es necesario, esto significa una disminución considerable en los tiempos de ataque.
3. La adquisición de imágenes es sencilla y no requiere de mucho tiempo.
4. La técnica requiere de una buena calidad de réplica, lo cual no es tan complicado como en el caso donde la réplica tiene que ser una copia fiel de las hendiduras.

Los resultados se mostraron favorables y el comportamiento de esta variable se mostró acorde con los otros métodos de medición con la ventaja de que este método sigue siendo no destructivo, es de rápida y sencilla aplicación comparado con los que aquí se analizaron.

La tendencia general de los resultados y los ajustes en las curvas dejan ver la potencialidad de la técnica.

5.6. Análisis Comparativo de las Técnicas No Destructivas

5.6.1. Evaluación Cuantitativa de la Fragilización por Revenido

5.6.1.1. Rugosidad de la Réplica

Ventajas

1. Es un método rápido.

2. Los resultados son fáciles de evaluar (perfil de rugosidad).
3. Se debe contar con un perfilómetro.

Desventajas

- A) La técnica de replicación debe garantizar una copia fiel de la topografía de la superficie atacada.
- B) Pocas mediciones se pueden hacer sobre una réplica metalográfica, pues ésta se raya.
- C) La réplica de tener buena planicidad.
- D) La sensibilidad del equipo tiene que poder medir con precisión alturas de al menos $1\text{ }\mu\text{m}$.

5.6.1.2. Enfoque-Desenfoque en el Microscopio Óptico

Ventajas

1. No se destruye la réplica metalográfica.
2. Se identifican claramente los bordes de grano.
3. Se tiene la certeza de estar midiendo los picos en la réplica.

Desventajas

- A) Depende mucho de la buena calidad de la réplica.
- B) Lleva mucho tiempo.
- C) Depende de la pericia del operador.
- D) Con picos no muy altos las lecturas son difíciles.
- E) La profundidad de ataque es irregular, aún en un mismo borde de grano.

5.6.1.3. Metalografía Cuantitativa

Ventajas

1. No se destruye la réplica metalográfica
2. La cuantificación se puede hacer a mano o con analizadores sencillos y económicos. Es relativamente rápido.
3. La técnica de replicación es menos complicada, pues la intención es medir “áreas oscuras” y no profundidad.

4. Los tiempos de ataque químico pueden disminuirse notablemente (hasta en una quinta parte del tiempo recomendado por la literatura).
5. Se pueden analizar muchos campos y a distintos aumentos.

Desventajas

- A) Las fotografías deben tomarse y procesarse bajo las mismas condiciones para que los resultados puedan ser comparados.
- B) Las curvas de calibración deben ser particulares para cada tipo de acero y tamaño de grano.
- C) En el caso de que la examinación y adquisición de imágenes se haga en el microscopio electrónico de barrido, se necesita metalizar la réplica.

6

CONCLUSIONES



6. CONCLUSIONES

CONCLUSIONES GENERALES

1. El ensayo de ataque químico es una técnica metalográfica muy eficiente para cuantificar fragilización por revenido; sin embargo, en este caso el ensayo no pudo aplicarse bajo las condiciones estándar que aparecen en la literatura y tuvieron que desarrollarse otras condiciones (tiempo, agitación, tensioactivo y concentración de éste) que resultaron satisfactorias.
2. A pesar de que la profundidad de ataque puede medirse indirectamente a través de una réplica metalográfica, la confiabilidad de las mediciones depende de la técnica de replicación y de la técnica que se utiliza para medir la altura de las crestas.
3. En nuestro caso la medición de la rugosidad no funcionó como técnica para medir la altura de las crestas en las réplicas. La técnica de enfoque-desenfoque depende de la pericia y habilidad del operario, además de llevar mucho tiempo.
4. Se probó un nuevo método, utilizando la metalografía cuantitativa para la evaluación de la fragilización por revenido, la cual sigue siendo no destructiva y es de fácil aplicación. Los resultados se mostraron promisorios pero aún necesita optimizarse el método completo para su aplicación en planta.
5. Se obtuvieron buenas correlaciones entre el corrimiento de la temperatura de transición ($\Delta FATT$) y el % de Área Oscura y entre el $\Delta FATT$ y la profundidad de ataque, a pesar de la dispersión de los resultados.

CONCLUSIONES PARTICULARES

- A) El nonil fenol es un tensioactivo que se puede utilizar como sustituto del tridecibenceno sulfonato de sodio o del dodecibenceno sulfonato de sodio.
- B) La técnica de análisis de imágenes (metalografía cuantitativa) es una herramienta alternativa dentro del método no destructivo para evaluar cuantitativamente fragilización por revenido, las principales ventajas son:

- ♦ Los tiempos de ataque se pueden reducir significativamente, entre un 50 a 80% o alternatively se podría prescindir de equipo para circulación constante del reactivo.
- ♦ A pesar de que se requiere réplicas metalográficas de buena calidad, en este caso no es necesario que el acetato copie fielmente la profundidad de la hendidura.
- ♦ La adquisición de imágenes es sencilla y el análisis de imágenes se puede realizar con rapidez barriendo muchos campos y/o varias réplicas para garantizar la confianza de los resultados.

PERPECTIVAS PARA FUTUROS TRABAJOS

Una vez puesto a punto las condiciones de ataque químico óptimas y habiendo encontrado una nueva forma de evaluar cuantitativamente de manera no destructiva la fragilización por revenido a partir de las réplicas metalográficas, se cree conveniente e importante continuar con el plan de trabajo sobre este tema realizando nuevos tratamientos de fragilización de condiciones intermedias sobre el mismo acero, a fin de reforzar la confiabilidad de las curvas de correlación entre la profundidad de ataque y el % de área obscura vs la $\Delta FATT$.

Otro aspecto importante está relacionado con el tamaño de grano, con lo cual también es importante considerarlo dentro de los trabajos futuros.

De igual modo se cree necesario optimizar el método de conteo del % de área obscura y efectuar numerosos ensayos de repetitividad, incluyendo los conteos a mano.

Por último resta continuar trabajando en la tarea de poder aplicar tanto el ensayo de ataque químico como la técnica de replicación, bajo condiciones de campo para transformar totalmente este método en una herramienta de evaluación no destructiva para el fenómeno de fragilización por revenido.

7

**REFERENCIAS
BIBLIOGRÁFICAS**



7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Capus, J.M. "The Mechanism of Temper Brittleness"; *Temper Embrittlement in Steel*, STP 407, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1968, pp. 3-19.
- [2] McMahon Jr. C.J., "Temper Brittleness-An Interpretive Review"; *Temper Embrittlement in Steel*, STP 407, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1968, pp. 127-167.
- [3] Newhouse, D.L., and Holtz, H.G., "Temper Embrittlement of Rotor Steel", *Temper Embrittlement in Steel*, STP 407, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1968, pp. 90-105.
- [4] Gould, G.C., "Long Time Isothermal Embrittlement in 3.5Ni, 1.75Cr, 0.50Mo, 0.20C Steel", *Temper Embrittlement in Steel*, STP 407, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1968, pp. 90-105.
- [5] Low, J.R.Jr., Stein, D.F., Turkalo, A.M. and Laforce, R.P. "Alloy and Impurity Effects on Temper Brittleness of Steel"; *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, Vol. 242, January 1968, pp. 14-24.
- [6] Stein, D.F., Joshi, A., and Laforce, R.P., "Studies Utilizing Auger Electron Emission Spectroscopy on Temper Embrittlement in Alloy Steels"; *Transactions of the ASM*, Vol. 62, 1969, pp. 776-783.
- [7] Marcus, H.L., and Palmberg, P.W. "Auger Fracture Surface Analysis of a Temper Embrittlement 3340 Steel"; *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, Vol. 245, July 1969, pp. 1664-1666.
- [8] Takayama, S., Ogura, T., Shin-Cheng Fu, and McMahon Jr. J.C., "The Calculation of Transition Temperature Changes in Steels Due to Temper Embrittlement"; *Metallurgical Transactions A*, Vol. 11A, September 1980, pp. 1513-1529.
- [9] Newhouse, D.L., and et al., in "Temper Embrittlement of Alloy Steel", ASTM STP 499, American Society for Testing and Materials, 1972, pp. 3-36.
- [10] Viswanathan, R., and Joshi, A., "Effect of Microstructure on the temper Embrittlement of Cr-Mo-V Steels"; *Metallurgical Transactions A*, Vol. 6A, December 1975, pp. 2289-2297.
- [11] Ogura, T. McMahon Jr. C.J., Feng, H.C. and Vitek, V., "Structure-Dependent Intergranular Segregation of Phosphorus in Austenite in a Ni-Cr Steel"; *Acta Metallurgica*, Vol. 26, 1978, pp. 1317-1330.



- [12] Viswanathan, R., "Temper Embrittlement in a Ni-Cr Steels Containing Phosphorus as Impurity"; *Metallurgical Transactions*, Vol. 2, March 1971, pp. 809-815.
- [13] Ogura, T., Makino, A. and Masumoto, T., "Comparison of Auger Electron Spectroscopy and Etching Method for Analysis of Grain Boundary Segregation of Phosphorus"; *Scripta Metallurgica*, Vol. 14, 1980, pp. 887-889.
- [14] Wirth, A. and Clarke, B., "Evidence for Formation of Grain-Boundary Precipitates During Temper Embrittlement"; *Metals Technology*, pp. 161-163, April 1981.
- [15] "Standard Test Method For Microhardness Materials", ASTM E 384-89; *American Society for Testing and Materials*, Philadelphia, 1994.
- [16] "Standard Hardness Conversion Tables for Metals", ASTM E 140-88; *American Society for Testing and Materials*, Philadelphia, 1994.
- [17] "Standard Test Method For Rockwell Hardness And Rockwell Superficial Hardness Of Metallic Materials", ASTM E 18-93; *American Society for Testing and Materials*, Philadelphia, 1994.
- [18] "Standard Test Methods for Notched Bar Impact Testing of Metallic Materials", ASTM E 23-93; *American Society for Testing and Materials*, Philadelphia, 1994.
- [19] Grosse-Woerdermann, J., and Dittrich, S. "Prevention of Temper Embrittlement in 2¼Cr-1Mo Weld Metal"; *Metal Progress*, July 1982, pp. 43-49.
- [20] Ogura, T., Makino, A. and Masumoto, T., "A Grain Boundary Etching Method for the Analysis of Intergranular P-Segregation in Iron-Based Alloys"; *Metallurgical Transactions A*, Vol. 15A, August 1984, pp. 1563-1570.
- [21] Viswanathan, R., and Bruemmer, S.M., "In-Service degradation of Toughness of Steam Turbine Rotors"; *Journal of Engineering Materials and Technology, Transactions of the ASME*, Vol. 107, October 1985, pp. 316-324.
- [22] Manahan, M.P., Argon, A. S., and Harling, O. K., *J. Nucl. Mater.*, 1981, pp. 103-104, p. 1545.
- [23] Viswanathan, R., Bruemmer, S.M. and Richman, R.H., "Etching Technique for Toughness Degradation of In-Service Components"; *Journal of Engineering Materials and Technology, Transactions of the ASME*, Vol. 110, October 1988, pp 313-318.

- [24] Richman, R.H., and Cargill, R.L. "Nondestructive Evaluation of Grain Boundary Segregation"; *Electric Power Research Institute*, EPRI EM-5154 May 1987.
- [25] Nogata, F., Seo, K., Takahashi, H., Tamagawa, K. and Chung, S.H., "Evaluation of Material Degradation in In-Service High Temperature Structural Component by a Chemical Etching Test"; *International Journal Pressure Vessel and Piping*, Vol. 45, 1991. pp. 367-379.
- [26] Richman, R.H., "Metallographic Evaluation of Temper Embrittlement"; *Microstructural Science*, Conference Structural-Property Relationships and Correlations With the Environmental Degradation of Engineering Materials; Vol. 19, 1991, pp. 161-172.
- [27] Hickey, J.J. and Bulloch, J.H., "Review of Nondestructive Techniques Designed to Evaluate Elevated Temperature Toughness Degradation", *Theoretical and Applied Fracture Mechanics*, Elsevier Science Publishers Vol. 18, pp. 1-13, 1992.
- [28] Nogata, F., Seo, K., Takahashi, H., Shoji, T., Sho, L.Y., Kawano, K., Shung, Se-Hi and Yang-Bing-Xian, "Detection of Material Degradation on CrMo Steel During Service Operation by Chemical Etching Test", pp. 1109-1114.
- [29] Nogata, F., Seo, K., Shung, Se-Hi, Lee, J.J., Takahashi, H. and Tamagawa, K., "Standardization of Grain Boundary Etching Test Method for Evaluating High Temperature Material Degradation", pp. 247-252.
- [30] Lazzati, A., Lucon, E., Ricci, N., and Raspini, I., "Metodologie per la Determinazione Dell'Infragilimento su Acciaio Nicrmo per Segregazione a Bordo Grano"; CISE - SMS-93-16.
- [31] Nikolaeva, A.V., Nikolaev, Yu.A., Shur, D.M. and Chernobaeva, A.A., "Prediction of the Susceptibility of Cr-Ni-Mo Steel to Temper Brittleness"; *The Physics of Metals and Metallography*, Vol. 76, No.5, 1993, pp. 538-543.
- [32] Viswanathan, R., "Damage Mechanisms and Life Assessment of High-Temperature components", *ASM International*, Metal Park, Ohio; 1989, pp. 21-58, 265-382.



A

**TÉCNICA
DE REPLICACIÓN**



APÉNDICE A “TÉCNICA DE REPLICACIÓN”

La réplica metalográfica es una técnica no destructiva ampliamente utilizada en el laboratorio y en la industria, su versatilidad ha permitido el desarrollo de métodos metalográficos para estimaciones de vida residual y estudios de extensión de vida en varios campos de la industria como por ejemplo, la industria química, la petroquímica, la de generación de energía eléctrica convencional y nuclear y, otras.

Según el tipo de réplica, éstas se pueden dividir en 2 grupos:

- ♦ Las réplicas metalográficas y
- ♦ Las réplicas extractivas

Las del primer grupo tiene por objetivo hacer una copia topográfica lo más fiel posible, mientras que con las segundas se intenta la extracción de partículas. En el presente estudio las réplicas del primer grupo son las más apropiadas pues el ensayo de ataque químico (PAE Test) produce una hendidura en el borde de grano por el ataque preferencial en esta zona.

El método de evaluación de la fragilización por revenido tiene su principio en la medición de la profundidad de ataque o en la medición del ancho del borde de grano. Por este motivo la técnica de replicación que se utiliza debe garantizar una buena copia topográfica y repetitividad de resultados.

Para hacer las replicas se utilizó láminas de acetato de celulosa de 0.034 mm de espesor y acetato de etilo como solvente. Los pasos de la técnica de replicación empleada se describen a continuación:

1. Un poco de acetato de celulosa es disuelto completamente en acetato de etilo; después unas 2 ó 3 gotas de esta solución se colocan sobre la superficie a replicar; pasado 1 ó 2 minutos y antes de que el solvente se haya evaporado totalmente, se coloca una gota más de la solución de modo de humectar toda la superficie y se deja nuevamente hasta que el solvente se haya evaporado casi por completo.
2. El acetato disuelto (líquido) aplicado en una cantidad tan pequeña permite penetrar con mayor facilidad en las hendiduras comparado con un acetato reblandecido que presenta alta viscosidad; con esto se logran dos aspectos importantes, a) una copia más fiel de la topografía de la superficie a replicar y b) la repetitividad en la calidad de las réplicas.

3. Una primer lámina de acetato es reblandecida “al máximo” en acetato de etilo, hasta el punto de seguir siendo manipulable y poder ser colocada sobre la superficie atacada, después dos láminas secas de acetato son colocadas sobre la primera (ver figura A.1).

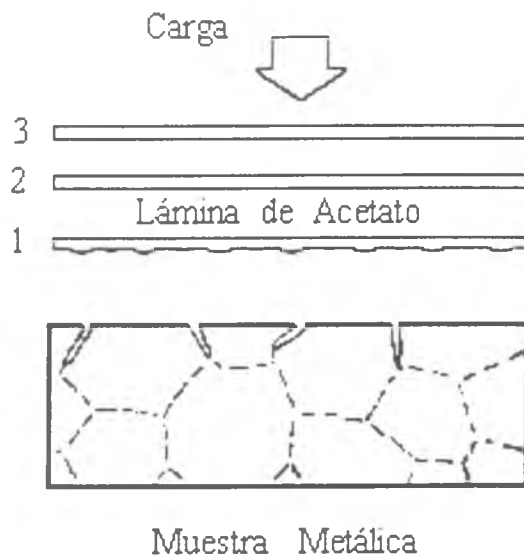


Figura No.A.1 Representación esquemática de la técnica de replicación, utilizando tres láminas de acetato de celulosa. 1) Lámina reblandecida, 2 y 3) Láminas secas.

4. Un vidrio portaobjetos debe ser colocado sobre las láminas de acetato antes de aplicar la carga para lograr una buena planicidad en la réplica metalográfica. Se recomienda que el vidrio portaobjetos deberá estar limpio y libre de imperfecciones.
5. Inmediatamente después de haber colocado las 3 láminas de acetato entre el vidrio portaobjetos y la superficie atacada una carga de 10 Kg. es aplicada sobre la cara opuesta durante por lo menos 4 horas. Transcurridas las 4 horas la carga de 10 Kg. puede retirarse pero una carga menor (de por lo menos 1 Kg.) deberá mantenerse por lo menos 4 horas más antes de despegar la réplica. Esto significa que el tiempo total de secado es por lo menos de 8 horas antes de despegar la réplica.

6. La aplicación de la carga debe ser normal a la superficie a replicar y deben evitarse los deslizamientos y giros de la probeta para lograr una buena calidad en la réplica y repetitividad de resultados.

7. Para la aplicación de la carga se utilizó un dispositivo que permite un movimiento vertical y deslizamiento lateral u horizontal despreciable, comúnmente utilizado en laboratorios metalúrgicos para conseguir planos paralelos en muestras montadas sobre plastilina.

8. El último paso es despegar la réplica, lo cual se hace con facilidad si ésta ha secado completamente, para esto se utiliza una pinza y posiblemente una navaja de afeitar o algo parecido para los rebordes. A pesar de ser sencillo debe hacerse con cuidado para evitar perder la "buena" planicidad.

B

**METALOGRAFÍA
CUANTITATIVA**



APÉNDICE B "METALOGRAFÍA CUANTITATIVA"

B.1. Análisis de Imágenes

La metalografía cuantitativa es una herramienta poderosa dentro del campo de la metalurgia; sus aplicaciones son diversas como por ejemplo la medición del tamaño de grano, la catidad, forma y tamaño de partículas de segunda fase, etc, esta cuantificación se puede hacer por distintos medio, desde papel y lápiz y analizadores analógicos, hasta los de última generación que son los digitales.

Aunque los analizadores de imágenes digitales son muy versátiles y "rápidos" y en varios casos son muy eficaces en otros simplemente no se pueden utilizar (como por ejemplo, la medición de tamaño de grano en microestructuras con maclas); un tercer grupo permite al operador valerse de otros medios para disminuir o eliminar los errores de la cuantificación.

En el presente trabajo la característica metalográfica que se cuantificó fue el % de área oscura que está presente en una imagen fotográfica. Para este propósito se utilizó un programa comercial de computación "*Image Analysis and Measurement, versión 1.66*" (iDXa).

La adquisición de imágenes se hizo a partir de réplicas metalográficas, con lo cual hay una serie de requisitos a tomar en cuenta durante esta etapa, los que a continuación se enumeran.

1. La réplica metalográfica debe ser pegadas sobre un material de buena conductividad, como por ejemplo aluminio, para lo cual se puede ocupar pintura de grafito recomendada para este tipo de aplicaciones. Posteriormente deben metalizarse con oro o aluminio, el espesor recomendado puede variar según las condiciones, como volatje, aumento, tiempo necesario para la adquisición de imágenes y otras.
2. Con las réplicas en el microscopio se procede a ~~una~~ ~~examinación~~ general de cada una de las condiciones del acero (T&R, T&R + TI, T&R + EE) a distintos aumentos 200, 500 y 2000X, por ejemplo.
3. Después de este breve análisis, se procede a buscar cuales van a ser las condiciones bajo las cuales se hará la adquisición de imágenes. Se elige la condición de temple y revenido (T&R) para establecer los parámetros base de contraste, brillo y aumento.
4. La adquisición de imágenes debe hacerse a un aumento tal que la cantidad de granos en la imagen sea representativa de todo el material, sobre todo si el tamaño de grano es heterogéneo, mientras que la cantidad de imágenes depende del aumento al que sean adquiridas. Un criterio práctico es

considerar que dentro de la imagen haya por lo menos 50 granos (como se sugiere en la especificación ASTM E-112, para medir tamaño de grano).

5.

Con las imágenes adquiridas los caminos a seguir pueden ser dos:

A) El análisis se hace directamente sobre las imágenes adquiridas estableciendo en el analizador un rango de grises, el cual sirve de referencia para el equipo.

El fundamento para elegir este criterio es que las disoluciones acuosas de ácido pícrico atacan aquellas zonas donde hay fósforo segregado, por esta razón no solamente se atacan los bordes de grano sino también los bordes entre listones y entre paquetes de listones de martensita[23].

B) Las imágenes pueden ser retocadas con la intención de lograr una imagen donde la contribución de área oscura (rango de grises cercano al negro) sea únicamente por el borde de grano. Para poder aplicar el este segundo método se debe tener en cuenta que la imagen al momento de ser adquirida tenga el mejor contraste de modo que el retoque sea el mínimo necesario y con lo cual los resultados son más confiables.

Elegir esta segunda opción esta estrechamente relacionada con el método propuestos para cuantificar el fenómeno de fragilización por revenido a través de la medición del ancho del borde de grano[25,28].

En ambas alternativas se cuantifica el % de área oscura, sin embargo en el presente trabajo se utilizó la primer opción y los resultados fueron prometedores.