



**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**

**EVALUACIÓN CUANTITATIVA DE
LA FRAGILIZACIÓN POR REVENIDO
POR MEDIO DE UNA TÉCNICA
METALOGRÁFICA NO DESTRUCTIVA**

Gastón Eduardo Gerome

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE GENERAL SAN MARTÍN
COMISIÓN NACIONAL DE ENERGÍA ATÓMICA
INSTITUTO DE TECNOLOGÍA
"Prof. Jorge Sábato"**

Evaluación cuantitativa de la fragilización por revenido por medio de
una técnica metalográfica no destructiva

Por Ing. Gastón Gerome

Director

Ing. Guillermo O. Anteri

*Tesis para optar por el título de Magister en ciencia y tecnología de
materiales*

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA CENTRO DE INFORMACION CAC

República Argentina

2006

Agradecimientos

A mi director de tesis, el Ing. Guillermo Anteri, por su gran apoyo y colaboración a lo largo de todo el desarrollo de esta tesis.

A Ramón Castillo Guerra y Ricardo Montero por su ayuda, préstamo de equipos, uso de instalaciones y su buena predisposición en todo momento.

A Oscar Carpinetta, Gonzalo Porta, José Cuccinello y Marcelo Navarro por su colaboración en los tratamientos térmicos, fabricación de probetas, ensayos charpy y medición de durezas.

A Daniel Goicochea por su asistencia en los tratamientos térmicos de fragilización.

A Pablo Bruzzoni, Gladis Domizzi, M. Inés Luppo, Alfredo Hazarabedian, Gustavo Vigna y José Ovejero García, miembros del grupo de daño por hidrógeno, por el uso de sus instalaciones y su disposición continua ante cualquier necesidad.

A Adriana Domínguez y Sara Novas por su apoyo en la operación de SEM.

A Arturo Burkan y a Ricardo Carranza por el préstamo de equipamiento.

A Urao por su colaboración en la interpretación de artículos en japonés.

A Darío Torres, Liliana Lanzani y Gustavo Duffó, siempre dispuestos a cualquier consulta.

1. Introducción.....	5
2. Fragilización por revenido.....	6
2.1. Generalidades.....	6
2.2. Variables que afectan la susceptibilidad a la fragilización por revenido8	
2.2.1. Influencia de la composición química	8
2.2.2. Factores térmicos y mecánicos.....	14
2.2.3. Influencia de la microestructura	14
2.3. Cinética de la fragilización por revenido.....	17
2.4. Teorías de la fragilización por revenido	20
3. Incumbencia tecnológica de la fragilización por revenido	25
4. Métodos para evaluar la fragilización por revenido	27
4.1. Métodos semi destructivos.....	27
4.1.1. Análisis químico del volumen.....	27
4.1.2. Espectroscopía de electrones Auger	30
4.1.3. Microscopio electrónico analítico	32
4.1.4. Ensayo biaxial de minidiscos (Small Punch Test).....	33
4.2. Métodos no destructivos	35
4.2.1. Ensayo electroquímico.....	35
4.2.2. Ensayo de ataque químico	37
5. Trabajos realizados en la tesis precedente.....	41
5.1. Obtención de los diferentes estados de fragilización	41
5.2. Ensayos de ataque químico.....	41
5.3. Evaluación del ataque químico	43
6. Desarrollo experimental.....	45
6.1. Selección del material	45
6.1.1. Análisis Metalográfico	46
6.2. Tratamientos Térmicos	46
6.2.1. Temple y revenido	46
6.2.2. Tratamientos térmicos de fragilización.....	47
6.2.3. Análisis metalográfico	48
6.2.4. Ensayos de dureza	49
6.3. Ensayos de impacto.....	49
6.3.1. Análisis fractográfico	50
6.4. Ensayos de ataque químico.....	51
6.4.1. Ataque químico	51
6.4.2. Evaluación del ataque.....	56
6.4.3. Técnica de replicación de la superficie	61

7. Resultados	62
7.1. <i>Análisis metalográfico del estado de recepción del material.....</i>	62
7.2. <i>Tratamientos térmicos.....</i>	62
7.2.1. <i>Análisis metalográficos</i>	63
7.2.2. <i>Ensayos de dureza</i>	69
7.2.3. <i>Ensayos de Impacto</i>	70
7.2.4. <i>Análisis fractográfico.....</i>	78
7.3. <i>Ensayos de ataque químico con ácido pícrico (PAE Test).....</i>	90
7.3.1. <i>Primera tanda de ensayos</i>	90
7.3.2. <i>Segunda tanda de ensayos</i>	97
7.3.3. <i>Tercera tanda de ensayos</i>	105
7.3.4. <i>Cuarta tanda de ensayos.....</i>	117
7.4. <i>Técnica de replicación de la superficie</i>	123
8. Análisis de resultados	127
8.1. <i>Estructura y propiedades mecánicas de los estados obtenidos.....</i>	127
8.2. <i>Ensayos de ataque químico, parámetros medidos y correlaciones encontradas.....</i>	130
8.3. <i>Técnica de réplicas</i>	134
9. Conclusiones	136
10. Referencias	139

Resumen

La fragilización por revenido en aceros de baja aleación es un fenómeno que ha sido objeto de estudio por muchos años. Es uno de los mecanismos de degradación de las propiedades que ocurre durante el servicio y se hace imprescindible poder detectarla en forma no destructiva.

Durante 1996, y en el marco de otra tesis de Maestría, se realizaron trabajos con el objeto de adaptar y poner a punto la técnica del ataque con ácido pícrico (PAE Test) utilizada para evaluar cuantitativamente la fragilización por revenido. El objetivo de la presente tesis es continuar con dichos trabajos para optimizar la técnica.

Los trabajos se realizaron sobre un acero comercial al Ni-Cr. A partir de un estado inicial de temple y revenido se obtuvieron cuatro estados fragilizados por medio de tratamientos isotérmicos. Para cada uno de los estados se determinó la FATT (Fracture Appearance Transition Temperature) mediante ensayos de Charpy con entalla en V.

Se realizaron ataques químicos controlando y modificando diversas variables con el objeto de establecer las condiciones óptimas para el ataque.

Para la evaluación del ataque se utilizaron distintos parámetros estructurales o topográficos: profundidad de los surcos, porcentaje de área oscura, relieve, y ancho de borde de grano. Estos parámetros se midieron sobre muestras y/o sobre réplicas extraídas a partir de la superficie atacada. Para cada parámetro se determinó su correlación con los corrimientos en la FATT con el objeto de determinar el más confiable para evaluar cuantitativamente la fragilización.

Por otra parte se utilizaron diferentes materiales para las réplicas y se investigó su aptitud para aplicarse en la técnica del PAE Test.

Los mejores resultados se obtuvieron midiendo el ancho promedio de los bordes de grano atacados y utilizando una resina acrílica para la réplica.

Abstract

Temper embrittlement in low alloy steels has been a matter of study for many years. As one of the degradation mechanisms that occur during service, its detection by means of a non-destructive test is of utmost importance.

In 1996, in the context of another Master Thesis, studies were made aiming to improve and adapt the Picric Acid Etch Test (PAE Test). This technique is used to quantitatively evaluate temper embrittlement. The purpose of the present thesis is to continue these studies in order to optimize the PAE Test.

A commercial Ni-Cr low alloy steel has been used for this work. The steel was quenched and tempered in order to obtain a reference state. Four other embrittled states were obtained by isothermal heat treatments. The FATT (Fracture Appearance Transition Temperature) was determined by means of Charpy-V notch tests for each of these states.

Chemical etching tests were made controlling and modifying several variables with the intention of establishing the optimal conditions for the attack.

For the attack evaluation, different structural or topographic parameters were measured: grooves' depth, percentage of dark area, crests' height, and the width of grain boundary. These parameters were measured on steel samples and on replicas extracted from the etched surface. For each parameter, its correlation with Δ FATT was determined in order to establish the most reliable parameter to quantitatively evaluate temper embrittlement.

At the same time, different replica materials were used to investigate its suitability for the PAE Test.

The best results were obtained measuring the average width of the grain boundaries of attacked grains and using an acrylic resin for the replica.

1. Introducción

La fragilización por revenido es uno de los clásicos problemas de la metalurgia física. Los aceros de baja aleación, largamente empleados en la construcción de rotores de turbina, recipientes a presión, tuberías de vapor y válvulas, son susceptibles a este fenómeno, que tiene como característica principal la pérdida gradual de tenacidad cuando son expuestos a temperaturas entre 375°C y 575°C. Una cuantificación de esta pérdida de tenacidad se puede obtener midiendo el corrimiento de la temperatura de transición dúctil-frágil hacia temperaturas más altas.

El fenómeno se debe a la segregación de impurezas (P, Sb, Sn y As) hacia los primitivos bordes de grano austeníticos. Suele fragilizar durante el servicio a los componentes de aleaciones susceptibles que operan en el rango de temperaturas de fragilización.

Por su relevancia, tamaño y costo, los rotores de turbinas de vapor de las centrales térmicas son uno de los componentes afectados más importantes. Muchos rotores han superado las 100.000 horas de uso y muchos otros lo harán en un futuro cercano. La situación de éstos y otros componentes de alto costo que se encuentran en similares condiciones indican que es importante detectar esta fragilización por medio de una técnica no destructiva.

Si bien hay numerosos trabajos en esta dirección, aún no hay ningún método de evaluación de la fragilización enteramente no destructivo que tenga una aceptación muy extendida. Dentro de todos los métodos no destructivos existentes, explicados en el capítulo 4, el que mejores resultados ha tenido ha sido el del ataque químico. El mismo se basa en el ataque preferencial de los bordes de grano austeníticos cuando se ataca el material con una solución acuosa de ácido pícrico. Este ataque preferencial es proporcional a la cantidad de P segregado en los bordes de grano, y a su vez esta cantidad guarda relación con el grado de fragilización del material, de modo que midiendo el grado de ataque se puede evaluar la fragilización provocada por el P.

En el marco de una tesis de Maestría del año 1996 se realizaron trabajos para desarrollar algunos aspectos de esta técnica y ponerla a punto. El objetivo de esta tesis se centró en la continuación de esos trabajos.

Tanto en la tesis precedente como en el presente trabajo el objetivo es desarrollar una técnica que permita evaluar cuantitativamente la fragilización por revenido por medio de la metalografía no destructiva.

En el capítulo 2 se presenta un resumen del fenómeno de fragilización por revenido, se exponen las variables influyentes y también algunas teorías sobre el mecanismo del fenómeno. En el capítulo 3 se da una breve explicación sobre la incumbencia e importancia de la fragilización por revenido en la industria. Los métodos para evaluar la fragilización por revenido se comentan en el capítulo 4, y en el 5 se da un resumen sobre los trabajos realizados en la tesis precedente cuyos resultados fueron el punto de partida en la presente tesis.

Los siguientes capítulos exponen el desarrollo experimental, los resultados obtenidos y sus análisis, las conclusiones y las propuestas para los trabajos futuros.

2. Fragilización por revenido

2.1. Generalidades

Los aceros de baja aleación usados entre 375°C y 575°C o enfriados lentamente a través de ese rango de temperaturas, muestran un cambio de sus características de fractura desde transgranular a intergranular a lo largo de los primitivos bordes de grano austeníticos y una disminución de tenacidad que se manifiesta en un corrimiento de la temperatura de transición frágil-dúctil a mayores temperaturas. Este fenómeno, conocido desde fines del siglo XIX, se denomina fragilización por revenido y se debe a la segregación de impurezas (P, Sb, Sn, As) a los bordes de grano austeníticos.

El término de fragilidad por revenido fue acuñado por Dickenson en 1917, aunque el fenómeno era conocido con anterioridad. El problema se hizo crítico durante la primera guerra mundial, cuando se expandió el uso de aceros aleados de espesor grueso. Las armaduras Krupp se hicieron famosas a principios del siglo XX por su fractura frágil al impacto, por lo que en ese momento a la fragilización por revenido se la llamó "enfermedad Krupp" (Krupp Krankheit) y, aún hoy, algunos la conocen como fragilidad Krupp. Debido a sus características, se lo denomina también, fragilización reversible y fragilización de dos etapas.

Las características principales de este fenómeno son las siguientes:

1. Produce un aumento de la temperatura de transición dúctil-frágil. El criterio más comúnmente utilizado para cuantificar este aumento es el corrimiento de la FATT (Fracture Appearance Transition Temperature).
2. Los diagramas de fragilización-tiempo-temperatura tienen curvas con forma de "C". La velocidad de fragilización es lenta a altas temperaturas como a bajas temperaturas, y existe un rango de temperaturas intermedias de 480°C a 550°C donde la fragilización se establece más rápidamente. Sin embargo, el rango completo de temperaturas donde el fenómeno se presenta va desde los 375°C hasta los 575°C aproximadamente (ver figura 9).
3. El fenómeno es reversible. Con un tratamiento a temperaturas levemente mayores a 600°C aceros fragilizados severamente recuperan la tenacidad en pocos minutos. A su vez, fragilizan nuevamente, si luego son expuestos a temperaturas dentro del rango de fragilización.
4. La resistencia a la tracción y la reducción de área no son en general afectadas por este mecanismo. Sólo en casos de fragilización muy severa se detectan cambios en estas propiedades (principalmente en la reducción de área).

5. La susceptibilidad es mayor para las microestructuras de martensita revenida, intermedia para las bainíticas y menor para las perlíticas.
6. La susceptibilidad aumenta proporcionalmente con el tamaño de grano austenítico y con la dureza.
7. En estado fragilizado, la fractura frágil tiende a ser intergranular a lo largo de los primitivos bordes de grano austeníticos.
8. La cantidad de aleantes influye proporcionalmente en el grado y la velocidad de fragilización. La susceptibilidad aumenta con el contenido de Cr y Mn, y en menor grado con la cantidad de Ni. Las combinaciones de estos aleantes son muy importantes ya que provocan un efecto sinérgico.
9. Cantidades cercanas a 0,5 % de Mo retardan la fragilización por revenido. Un efecto similar ocurre con el W y más levemente con el V.
10. El grado de fragilización aumenta con la segregación hacia los primitivos bordes de grano austeníticos de elementos de impureza y ésta a su vez depende de la composición total del sistema.
11. Las impurezas fragilizantes son elementos del grupo IV, V y VI, como P, Sb, Sn, As. Si bien la velocidad y grado de fragilización son proporcionales a la cantidad de estas impurezas, bastan cantidades muy pequeñas para ocasionar la fragilización.
12. El efecto fragilizante para una cantidad de impureza determinada es mayor, en orden decreciente, con el Sb, luego con el P, el Sn y el As.
13. La segregación de impurezas se produce en las primeras capas atómicas de los bordes de grano austeníticos.
14. El estado de fragilización es revelado con un ataque a base de ácido pícrico que crea surcos en bordes de grano austeníticos de tamaño proporcional al grado de segregación de fósforo.

2.2. Variables que afectan la susceptibilidad a la fragilización por revenido

2.2.1. Influencia de la composición química

Impurezas: Sb, P, Sn, As: A fines de la década del 50 Steven y Balajiva [25] encontraron las pruebas de que el Sb, el P, el Sn y/o el As son las impurezas esenciales para la fragilización por revenido. Ellos prepararon aceros de composiciones controladas de aleantes y de impurezas a partir de elementos de alta pureza, los sometieron a tratamientos de envejecimiento isotérmicos a 450°C y obtuvieron el corrimiento en la FATT. Luego, estudiaron el poder fragilizante de cada una de estas impurezas por separado en aceros NiCr y NiCrMo. Los resultados se exponen en las figuras 1 y 2 para aceros NiCr y NiCrMo.

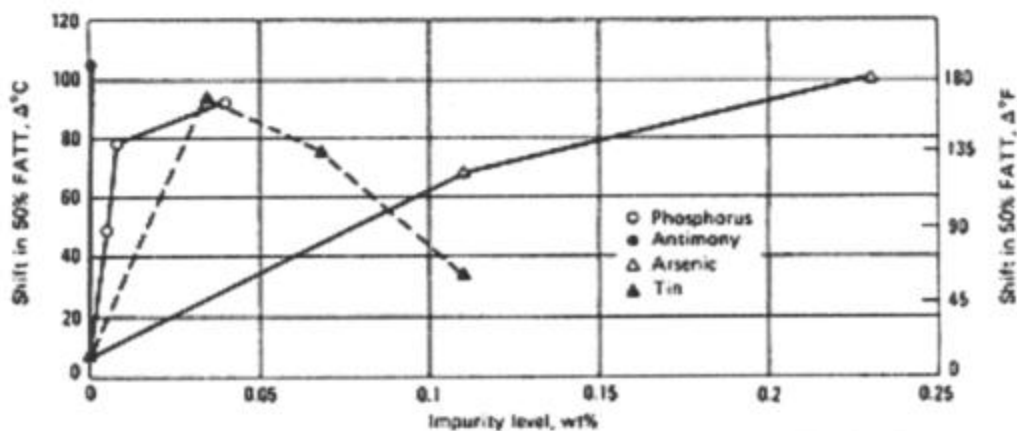


Figura 1: Influencia del Sb, P, Sn y As en la susceptibilidad a la fragilización por revenido de un acero NiCr sometido a un tratamiento de 1000 horas a 450°C basado en el cambio de la FATT [25].

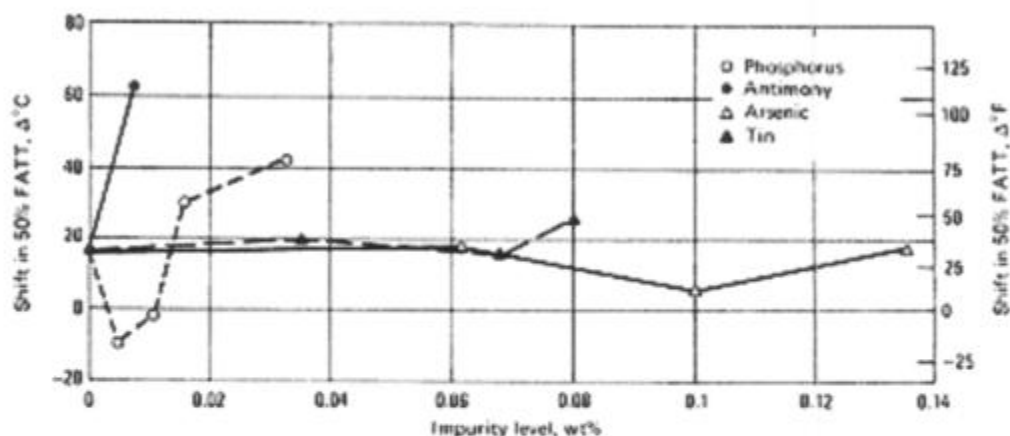


Figura 2: Influencia del antimonio, fósforo, estaño y arsénico en la susceptibilidad a la fragilización por revenido de aceros NiCrMo luego de un tratamiento de 1000 horas a 450°C basado en el cambio de la FATT [25].

En este estudio se pudo ver que las impurezas que más afectan la susceptibilidad a la fragilización por revenido son, principalmente, Sb, P y Sn. El As influye en una medida intermedia y otros elementos como el Mn y el Si tuvieron una ligera influencia.

Aunque Steven y Balajiva identificaron cuales son los elementos fragilizantes, no existía evidencia de la segregación a borde de grano de estas impurezas. Arkharov [29] demostró que había segregación a borde de grano mediante un estudio en el que atacó la superficie de fractura intergranular de un acero NiCr fragilizado con una solución de ácido nítrico. Al analizar la solución resultante, Arkharov encontró que en la superficie de fractura había 1,7 veces la cantidad total de P en el acero. Otra evidencia importante encontrada en este estudio fue que el Mo disminuye la cantidad de P segregado. En efecto, al agregar cantidades entre 0,18 % y 0,80 % de Mo el contenido de P en solución era, aunque con resultados más erráticos, 1,4 veces la cantidad total de P.

Sin embargo, fue recién en la década del 60 que gracias al desarrollo de la espectroscopía electrónica Auger (AES) se pudo determinar en forma directa la composición química de las superficies de fractura intergranulares de aceros fragilizados. Se comprobó, entonces, que los elementos de impureza segregan a las primeras capas atómicas de los bordes de grano fragilizados. En ellas la concentración de dichos elementos puede ser de 100 a 1000 veces la concentración del elemento en el material. También se detectó segregación de los elementos aleantes, aunque en este caso la concentración era sólo de 2 ó 3 veces la concentración del aleante en el material. La figura 3 muestra un ejemplo de un perfil de concentraciones de Sb, S y P segregados a superficies de fractura intergranular o a superficies libres [59].

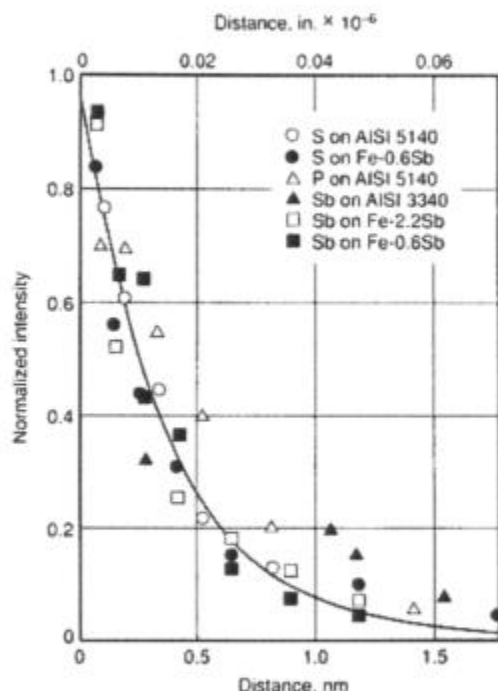
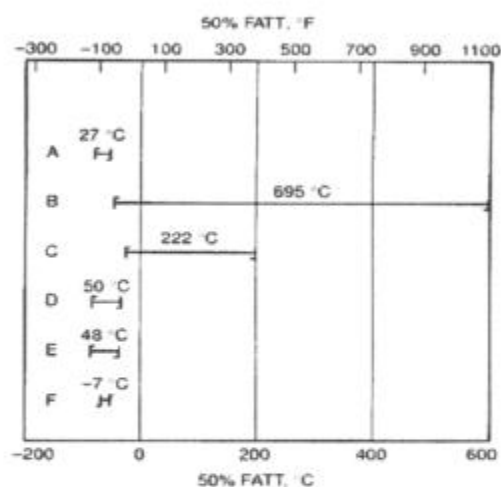


Figura 3: Intensidades normalizadas de los picos Auger de los elementos Sb, S y P en función de la profundidad bajo la superficie. La profundidad se obtuvo mediante el pulido con bombardeo de iones de argón [59].

Azufre: El efecto del S fue estudiado por Low et al. [30] en aceros NiCr de alta pureza llegando a la conclusión que su efecto sobre la fragilización es muy leve.

Elementos aleantes: La importante influencia de los elementos aleantes fue demostrada por Low et. al. [30]. Se realizaron ensayos usando aceros de composición controlada con 0,4% C y aleados con Ni, Cr y NiCr, además del acero al carbono sin aleantes. Se le agregaron cantidades controladas de Sb, P, Sn y As y se evaluaron las FATT para cada composición luego de los tratamientos térmicos (austenización: 1 hora a 870°C, temple en aceite y revenido a 625°C por 1 hora y enfriado en agua) y luego del tratamiento *enfriamiento escalonado* (tratamiento térmico que se encuentra explicado más adelante). Los resultados se muestran en las figuras 4 y 5:

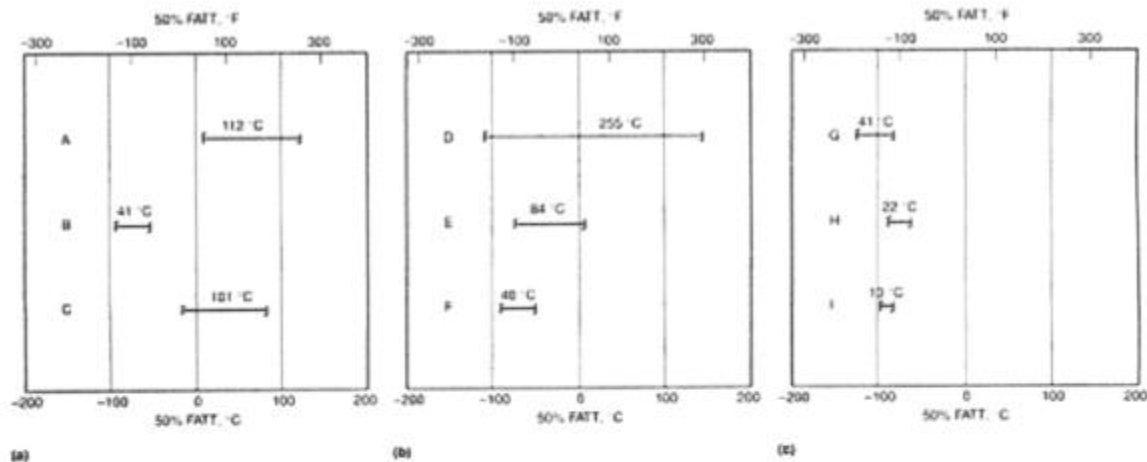


Acero	Composición, peso %			
	Ni	Cr	C	Sb
Línea A	3.5	1.7	0.4	...
Línea B	3.5	1.7	0.4	0.06-0.08
Línea C	3.5	1.7	...	>0.08
Línea D	3.5	...	0.4	0.06-0.08
Línea E	...	1.7	0.4	0.06-0.08
Línea F	...	...	0.4	>0.08

a)

b)

Figura 4: a) Influencia de los elementos aleantes en la fragilización por revenido de aceros que contienen de 600 a 800 ppm de Sb. El extremo izquierdo de la barra muestra la FATT del estado no fragilizado y el derecho la FATT luego de la fragilización (excepto en el caso del acero F). b) Tabla con las composiciones de los aceros utilizados en el estudio.



Acero	Composición, peso %				Acero	Composición, peso %				Acero	Composición, peso %			
	Ni	Cr	C	P		Ni	Cr	C	Sn		Ni	Cr	C	As
Línea A	3.5	1.7	0.4	0.05-0.06	Línea D	3.5	1.7	0.4	0.046-0.048	Línea G	3.5	1.7	0.4	0.05-0.053
Línea B	3.5	...	0.4	0.05-0.06	Línea E	3.5	...	0.4	0.046-0.048	Línea H	3.5	...	0.4	0.05-0.053
Línea C	...	1.7	0.4	0.05-0.06	Línea F	...	1.7	0.4	0.046-0.048	Línea I	...	1.7	0.4	0.05-0.053

d) e) f)

Figura 5: Influencia de los elementos aleantes en la fragilización por revenido de los aceros. (a) Acero con 500 a 600 ppm de P. (b) Acero con 460 a 480 ppm de Sn. (c) Acero con 500 a 530 ppm de As. El extremo izquierdo de la barra muestra la FATT del estado no fragilizado y el derecho la FATT luego de la fragilización. d), e) y f) Composiciones correspondientes a a), b) y c) respectivamente [30].

En la figura 4 se muestran los corrimientos de temperaturas de transición luego del *enfriamiento escalonado* para adiciones de antimonio en aceros de diversas composiciones. Se observa que el mayor corrimiento sucede con la combinación de los elementos aleantes níquel y cromo, mientras que los aceros aleados solamente con Cr o solamente con Ni fueron fragilizados en menor grado. El acero al carbono no mostró fragilización debido al antimonio. La figura 5 hace lo propio para adiciones de fósforo, estaño y arsénico (a, b y c, respectivamente). En el caso de los aceros NiCr-P y Cr-P se obtuvieron altas FATT en los estados sin fragilizar, probablemente por la segregación de P durante la austenización. Se encontró también, que el P fragiliza al acero aleado con Cr más que al aleado con Ni, al revés que el Sn, que fragiliza más al acero aleado con Ni que al aleado con Cr. El Sn produjo un corrimiento de temperatura de transición mucho mayor en el acero NiCr que el P, sin embargo, el tamaño de grano del acero NiCr-P era ASTM No. 8, mientras que el del NiCr-Sn era ASTM No. 6. El arsénico demostró ser un elemento fragilizante débil. Se observó que los aceros al carbono no mostraron susceptibilidad a la fragilización por revenido.

A continuación se presenta un breve resumen de los aleantes más influyentes en la fragilización por revenido:

Carbono: Como se vio en el estudio anteriormente expuesto, la reducción de carbono disminuye la susceptibilidad sin eliminarla por completo.

Níquel y Cromo: La combinación Ni-Cr con C es por lejos la más susceptible, tal como puede verse en la figura 5. Sin embargo, debido a que la FATT inicial (antes de la fragilización) puede ser menor en estos aceros, la tenacidad de un acero NiCr fragilizado puede ser mayor que la de un acero aleado sólo con Cr o sólo con Ni, esto también se aprecia en la figura 5 (línea G) [30].

Manganeso y Silicio: Al igual que el Ni y el Cr, el Mn aumenta la susceptibilidad a la fragilización por revenido. El efecto, sin embargo, no es el de aumentar la segregación de fósforo hacia borde de grano austenítico, como en el caso del cromo y el níquel, sino que el manganeso mismo es el que segrega a borde de grano disminuyendo la cohesión entre los granos. Además, esta segregación de manganeso se incrementa con la presencia de fósforo [52]. Por otro lado, la cantidad de la fragilización debida al Mn parece depender del contenido de Si. Un contenido mayor a 0,1% de silicio incrementa la fragilización debida al manganeso [53]. Siendo este efecto mayor a mayores porcentajes de Si, con un máximo para un contenido de 0,2% Si.

Molibdeno y Vanadio: El uso del Mo como aleante es el paliativo más antiguo que se conoce para disminuir la susceptibilidad a la fragilización por revenido. Cantidades de hasta aproximadamente 0,5% de Mo reducen significativamente la susceptibilidad al fenómeno, mientras que mayores cantidades no son tan efectivas. Sin embargo, estudios de Wada y Hagel sugieren [51] que a mayores contenidos de cromo es beneficioso una mayor cantidad de Mo.

En un principio se pensó que el Mo afectaba sólo la segregación del P, aunque más tarde se encontró que también retarda la fragilización debida a la segregación de estaño y al antimonio, y que, luego de largos tiempos a altas temperaturas, la fragilización vuelve a aparecer. Se cree que el Mo actúa cuando se encuentra en solución sólida atrapando los átomos de P e impidiendo su segregación a borde de grano. Al precipitar el Mo en carburos, se libera el P permitiendo la segregación a borde de grano del mismo. El vanadio, siguiendo este modelo, actúa impidiendo la precipitación del Mo y, por lo tanto, prolongando la acción del Mo sobre el P, aunque no indefinidamente [54].

Los mecanismos por los que actúa el Mo siguen siendo tema de investigación. En un estudio muy reciente, Geng et al. manifiesta que con el Mo segregado a borde de grano, la potencia fragilizadora del P aumenta. Sin embargo, el Mo tiene un efecto fortalecedor que compensa el debilitamiento debido al P segregado, en consecuencia produce un leve aumento de la cohesión intergranular. Además, al tener el Mo un tamaño superior al Fe, éste reduce el volumen disponible para el P en el borde de grano [68].

Tungsteno: La adición de W presenta un ligero beneficio, ya que al ser un formador de carburos, disminuye el carbono disuelto en la matriz y en consecuencia la susceptibilidad a la fragilización por revenido.

Zirconio: Las investigaciones de Low [30] no resultaron en cambios significativos en la temperatura de transición para adiciones de 0,05% de Zr.

No obstante, hay otros estudios que indican que adiciones de Zr en el rango de 0,05-0,5% son beneficiosas [53].

Cobre: Hasegawa [57] investigó el efecto del cobre sobre la fragilización por revenido en un acero MnMoNi (A533-B). Al someter el material a distintos tratamientos de fragilización se determinó que el cobre tuvo el mismo comportamiento que el fósforo, causando la fragilización del acero por la segregación a los antiguos bordes de grano austeníticos en el mismo rango de temperaturas.

2.2.2. Factores térmicos y mecánicos

Tratamientos termomecánicos: Diversos estudios [53] sugieren que la deformación plástica en el estado austenítico antes del temple suprime la fragilización. Los requerimientos son que el acero sea deformado a una temperatura lo suficientemente baja para que no haya recrystalización y luego templado dentro de los 30 segundos. También se encontró que la deformación plástica en frío reduce proporcionalmente la fragilización. Esto último puede deberse a la gran cantidad de dislocaciones que actúan como trampas en el recorrido de los elementos que segregan hacia los bordes de grano austeníticos [24].

2.2.3. Influencia de la microestructura

Tamaño de los primitivos granos austeníticos: Debido a que los elementos de impureza y los aleantes segregan a los primitivos bordes de grano austeníticos, el tamaño de esos granos tiene gran influencia en la fragilización por revenido. A medida que el grano se hace más grande, la superficie total de borde de grano disminuye. Por lo tanto, para un nivel fijo de impurezas y tiempo y temperatura de fragilización constantes, en un acero de tamaño de grano austenítico grueso habrá una mayor cantidad de impurezas segregadas por unidad de longitud de borde de grano. Aún cuando también es cierto que las distancias que las impurezas deben atravesar aumenta con el tamaño de grano, los aceros de grano austenítico grande son reconocidos por ser fragilizados más severamente que los de grano fino. La figura 6 muestra los resultados de un tratamiento de fragilización isotérmico a 500°C seguido de un enfriamiento en agua de un acero NiCr, previamente austenizado a 850°C (grano fino) y a 1200°C (grano grande) con un revenido de 1 hora a 650°C (enfriado en aceite). Como puede verse, el estado de tamaño de grano austenítico grande resultó más fragilizado que el de grano chico [55].

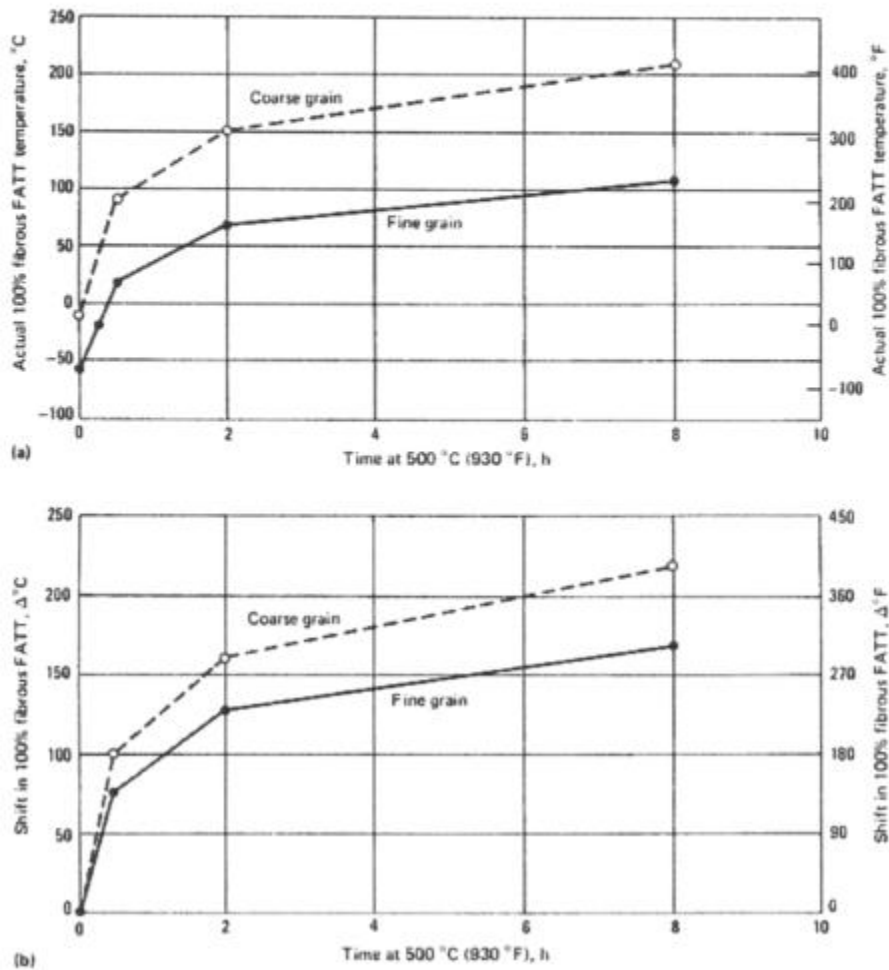


Figura 6: Influencia del tamaño del primitivo grano austenítico en la fragilización por revenido de un acero NiCr tratado para producir 2 niveles de tamaño de grano. El acero fue revenido a 650°C y fragilizado por distintos tiempos a 500°C. a) Temperatura de transición para la apariencia de fractura 100% dúctil. b) Corrimiento de temperatura de transición para la apariencia de fractura 100% dúctil [55].

Microestructura: la susceptibilidad a la fragilización por revenido varía sensiblemente según cual sea la microestructura inicial del acero. La martensita revenida es la estructura más susceptible, siguiéndole las estructuras bainíticas y por último las ferrítico-perlíticas. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que, dada la alta tenacidad que poseen las estructuras martensíticas revenidas a altas temperaturas, puede ocurrir que la tenacidad de estas estructuras en estado fragilizado sea superior a la de las estructuras bainíticas sin fragilización. Esto es especialmente cierto si se trata de bainita superior. Lo mismo vale para la comparación de las estructuras bainíticas con las perlítico-ferríticas. Un ejemplo de esto puede verse en la figura 7 para aceros CrMoV [56]. Si bien la tenacidad de la martensita revenida fragilizada fue mayor que la de la bainita revenida no fragilizada en el rango de dureza

ensayado, el corrimiento de la FATT fue mayor en el caso de la martensita revenida que en la bainita revenida. En el caso del estado ferrítico-perlítico el corrimiento fue de sólo 5°C.

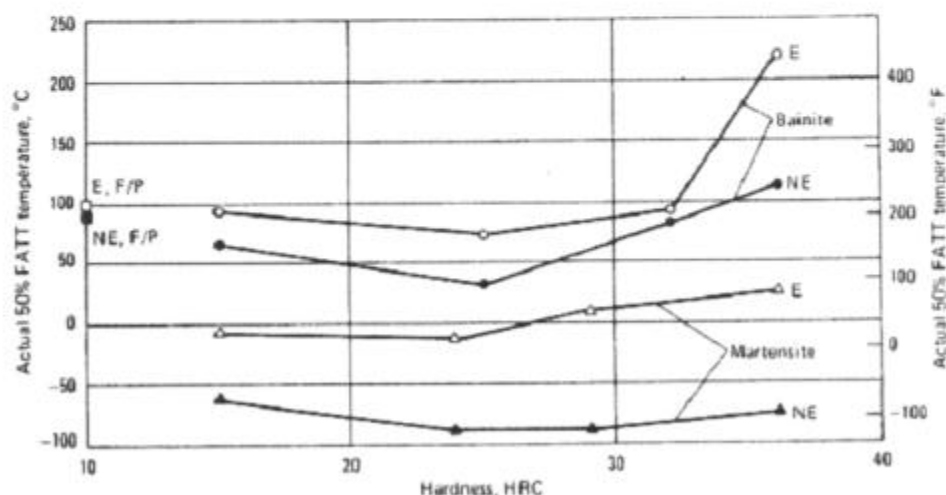


Figura 7: Influencia de la microestructura en la fragilización por revenido de un acero CrMoV en función de la dureza [56]. F/P: Ferrita-perlita, E: estado fragilizado, NE: estado no fragilizado.

Ogura et al. [48] encontró que la cantidad de fósforo segregado depende del grado de desorientación de los bordes de grano, siendo los bordes de mayor energía los que absorben mayor cantidad de fósforo. Esta podría ser la razón de la mayor susceptibilidad de la martensita revenida sobre la bainita, ya que en la estructura bainítica los átomos de P podrían segregarse hacia los bordes de alto ángulo entre listones y así habría menos P para difundir hacia los primitivos bordes de grano austeníticos. Por el contrario, los bordes entre listones martensíticos son de baja energía (con una débil desorientación) de modo que el P difunde principalmente hacia los primitivos bordes de grano austeníticos [58].

Dureza: La dureza afecta tanto la tenacidad inicial del material como la susceptibilidad a la fragilización por revenido. En las figuras 7 y 8 se observa que, en general, a mayor dureza mayor es la susceptibilidad. En la figura 8 se puede ver, además, el efecto del tamaño de grano.

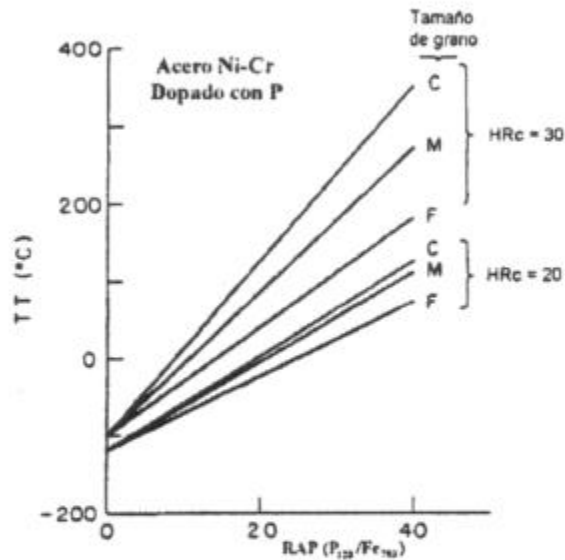


Figura 8: Temperatura de transición vs. contenido de P (relación de altura de picos P_{120}/Fe_{703}) en el borde de grano para distintos tamaños de grano y durezas de un acero NiCr dopado con P [3]. C: tamaño de grano grande, M: tamaño de grano medio, F: tamaño de grano fino.

2.3. Cinética de la fragilización por revenido

El grado de fragilización depende de la temperatura y el tiempo que permanece el acero dentro del rango de fragilización. Bajo condiciones isotérmicas de fragilización se pueden separar los efectos de la temperatura y del tiempo. En cambio, durante un enfriamiento continuo la fragilización alcanzada depende de la velocidad de enfriamiento a través del rango de temperaturas de fragilización.

Jaffe y Buffum [60] estudiaron extensivamente la cinética de fragilización isotérmica de un acero AISI/SAE 3140 (NiCr). Los cupones fueron austenizados, templados, revenidos a 675°C por 1 hora con enfriamiento en agua y luego fragilizados isotérmicamente a distintas temperaturas y tiempos. Los resultados de este estudio fueron complementados por Carr et al. [61] y se presentan en la figura 9.

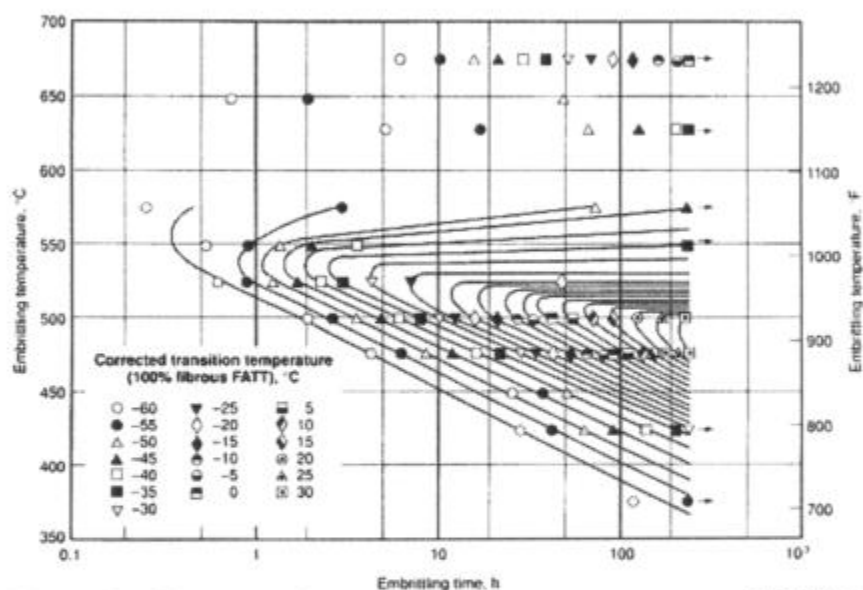


Figura 9: Diagrama tiempo-temperatura para un acero AISI/SAE 3140 templado y revenido, fragilizado isotérmicamente. Las curvas muestran niveles de fragilización constantes (Temperatura de transición bajo el criterio de 100% apariencia de fractura fibrosa - 100% fibrous FATT) [60].

La forma de los diagramas tiene la clásica apariencia de C. La nariz de la curva se encuentra a 550°C, y la máxima fragilización se obtiene entre 475°C y 500°C luego de 240 horas. En estudios posteriores [62] se analizó esta información y mediante análisis AES se calcularon las monocapas de P segregado en los antiguos bordes de grano austeníticos (se asumió un contenido muy bajo del resto de las impurezas fragilizantes). El resultado se muestra en la figura 10 donde se comprueba una correspondencia con los corrimientos de temperatura de transición.

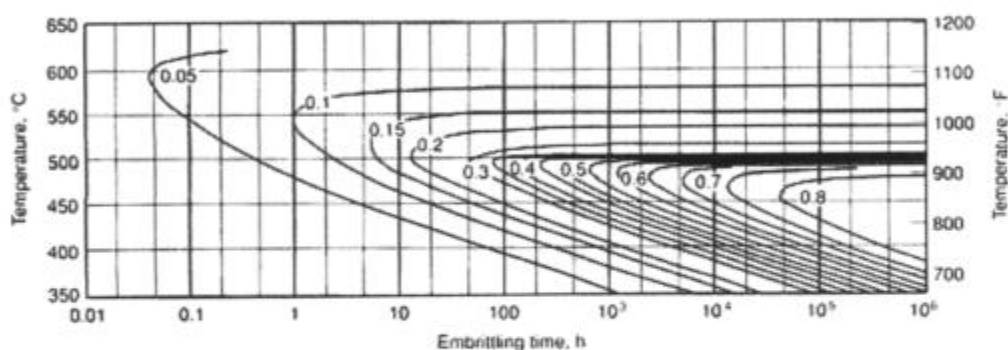


Figura 10: Diagrama tiempo-temperatura para la segregación de fósforo en un acero AISI/SAE 3140 fragilizado por revenido. Los números sobre las curvas describen la cantidad de fósforo segregado durante el tratamiento de fragilización (sin incluir la 0.06 monocapa de fósforo segregada antes de los tratamientos isotérmicos) [62].

Una explicación para las curvas con forma de C es que a altas temperatura la solubilidad de elementos de impurezas es alta y, por lo tanto, la segregación hacia los antiguos bordes de grano austeníticos es poca. A menor temperatura aumenta la fuerza impulsora para la segregación pues es mayor diferencia de energía que poseen los átomos de impurezas entre la matriz y el borde de grano. Sin embargo, el coeficiente de difusión de las impurezas disminuye a medida que baja la temperatura de fragilización, de modo que hay una competencia entre ambos factores y así se obtiene una curva con forma de C.

A fines de los años 40, Powers realizó dos aportes importantes [24]. El primero fue la determinación cuantitativa de la reversibilidad de la fragilización por revenido, que ocurre cuando un acero fragilizado es sometido a un tratamiento a temperaturas por encima del rango de fragilización. Esto es tecnológicamente muy importante ya que puede resultar en un gran ahorro si se toma en cuenta que el costo de una pieza nueva puede ser significativo. Powers encontró que los aceros sin Mo se pueden desfragilizar en 5 minutos a 593°C y que es suficiente con 1 minuto a 677°C para restaurar completamente las propiedades de cualquier acero fragilizado. Los resultados de sus estudios se muestran en la figura 11.

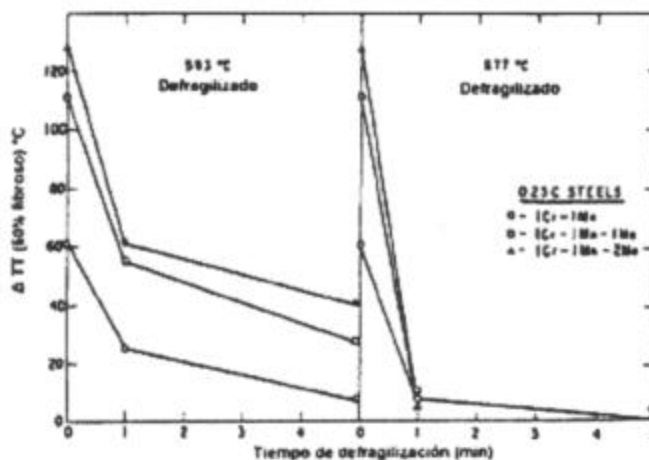


Figura 11: Resultados de Powers donde se muestra la velocidad de desfragilización para distintos tipos de aceros.

La segunda contribución fue el descubrimiento de un tratamiento que permite obtener la fragilización de un acero a una velocidad mucho mayor que si el tratamiento fuera isotérmico. Se trata de un tratamiento denominado *enfriamiento escalonado*. Éste consiste en una serie de mantenciones isotérmicas escalonadas a partir de 590°C [24]. Powers encontró este tratamiento de la observación de la figura 9 donde se muestra que la fragilización es más rápida a altas temperaturas (~550°C), pero con tiempos más largos se logran mayores fragilizaciones a temperaturas más bajas (~480°C).

2.4. Teorías de la fragilización por revenido

Primeras teorías: La primera teoría fue sugerida por Hollomon (1946) [24], que al observar el comportamiento en forma de C del fenómeno, lo atribuyó a la precipitación preferencial sobre borde de grano austenítico de una fase a partir de la fase alfa. Estos precipitados deberían ser solubles por encima de los 600°C y su velocidad máxima de precipitación estaría alrededor de los 500°C.

Más tarde (1947), Cohen descubre que una solución etérica de ácido pícrico produce una hendidura en los bordes de grano austeníticos de los aceros fragilizados. McLean y Northcott (1948) probaron que esto también sucede con otros ataques a base de ácido pícrico [24].

La teoría de Hollomon fue posteriormente descartada por McLean (1953) y otros investigadores [2], quienes, estudiando los cambios en los bordes de granos austeníticos de aceros NiCr luego de tratamientos prolongados a 500°C, encontraron que el surco hecho por el ataque a base de ácido pícrico en el borde de grano austenítico no tenía cambios, mientras que se notaba un engrosamiento de los carburos. Era de esperarse que si hubiera habido algún precipitado en borde de grano, éste hubiera sufrido el mismo proceso de engrosamiento.

Fue precisamente este surco en borde de grano austenítico creado por el ataque con ácido pícrico que indujo a Woodfine (1953) a pensar que la segregación de soluto era la causante de la fragilización. A partir de ello, surgieron cuatro teorías [2].

En la primera de ellas, se considera que el aumento en la concentración de soluto en el borde de grano tiene un drástico efecto sobre la energía superficial, por lo que si una fisura se propaga por los bordes de granos segregados, la energía consumida sería mucho menor que si lo hiciese transgranularmente.

La segunda teoría propone que la difusión de impurezas sustitucionales a borde de grano va acompañada de un flujo de vacancias en sentido opuesto, lo que genera múltiples dislocaciones en la zona. Esto provoca la fragilización de los bordes de grano por endurecimiento localizado.

La tercera se basa en una analogía de lo que ocurre en la fragilización de compuestos intermetálicos como Ag-Mg, la que pareciera igualmente aplicable a la fragilización de aceros. Este mecanismo consiste en la fragilización del borde de grano debido al endurecimiento por solución sólida que ocasionan los átomos de soluto.

La cuarta sugiere que la segregación de elementos de impureza a borde de grano provoca la precipitación de carburos en forma de listones. Éstos promueven la fragilidad y la fractura intergranular debido a la reducción de la energía superficial por las impurezas que rodean a los precipitados.

A pesar de que estas teorías pueden explicar algunos aspectos de la fragilización por revenido, no pueden explicar otras características como el porqué de la fragilización de los bordes de granos austeníticos en un fenómeno que se da en el rango ferrítico, el papel de los elementos aleantes ni la influencia de la microestructura.

Por otro lado, al buscar algunas evidencias que den soporte a estas teorías, se encontró, por ejemplo, que los carburos de tipo listón se observaron antes y después del tratamiento de fragilización en aceros susceptibles y no susceptibles, por lo que se descartó esa teoría.

Segregación de equilibrio y doble segregación: Al mismo tiempo, por otro lado, McLean en 1953 intentó dar una explicación al mecanismo basada en la segregación de equilibrio donde la fuerza impulsora está dada por la deformación en la red que provocan los átomos de soluto. El rango de fragilización está determinado en el punto inferior por la difusión y en el punto superior por la disminución de la fuerza impulsora. Esta teoría, si bien logra poner un formalismo y justificar algunos aspectos de la fragilización por revenido, no llega a contestar los anteriores interrogantes como el porqué de la ocurrencia sólo en aceros aleados o el porqué de la segregación a los antiguos bordes de grano austeníticos.

Con el objetivo de poder explicar la segregación de impurezas en borde de grano austenítico durante la fase ferrítica, Capus [2], en 1969 elaboró una modificación a la teoría de la segregación de equilibrio y la llamó teoría de la doble segregación. En ella supone que la fuerza impulsora para la segregación de elementos de impureza es la interacción química con los elementos aleantes que segregaron previamente durante la austenización a borde de grano.

El mecanismo propuesto es el siguiente. Durante la austenización, la difusión por borde de grano lleva los elementos aleantes a toda la red de bordes de grano. Estos elementos no se alejan de los bordes de grano porque tienen coeficientes de difusión muy bajos. Por lo tanto, los bordes de grano austeníticos quedan enriquecidos en elementos aleantes. Éstos elementos ejercen una atracción sobre los elementos de impureza, que al ser más pequeños pueden difundir en el rango ferrítico, concentrándose en los bordes de grano austeníticos.

La tendencia a segregar de los elementos de aleación es, en orden decreciente, Mo, Cr, Mn y Ni, esta es la misma tendencia que para formar carburos. Capus [2] supone que ese también es el orden para la afinidad química con los elementos de impureza que provocan la fragilización por revenido. Propone entonces, que si los átomos de Cr segregados previamente a los antiguos bordes de grano austeníticos ejercen, por ejemplo, una atracción sobre los átomos de P, consecuentemente tendría lugar una segregación marcada de átomos de ese elemento hacia los antiguos bordes de grano austeníticos a determinadas temperaturas.

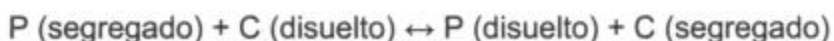
Con esta teoría se explicaba dos fenómenos que habían sido difíciles de explicar hasta ese momento: la importancia de los elementos de aleación y la segregación a los bordes de grano austeníticos en fase ferrítica. La reversibilidad se entiende también, ya que calentar el acero por encima del rango de fragilización permite difundir a las impurezas pero no a los aleantes. Para el aumento de la fragilidad se propone que los elementos de impureza segregados reducen la energía interfacial intergranular facilitando así la fractura frágil intergranular.

En el caso del efecto del Mo, al ser un elemento con gran tendencia a la segregación y un fuerte formador de carburos, esta teoría indicaría que aceleraría la fragilización por revenido, mientras que lo que se observa en realidad es un efecto retardante sobre la fragilización. Capus admite esta contradicción y supone las razones de la misma. Por un lado, el Mo pareciera retardar la difusión de los elementos de impureza subiendo la energía de activación de difusión de los mismos. Por otro lado, el Mo otorga mayor resistencia al revenido que los otros aleantes, por lo tanto, se produce menos

recuperación y el acero queda con mayor densidad de dislocaciones. Éstas proveen lugares alternativos que actúan como trampas para fijar a las impurezas, reduciendo aun más el proceso de fragilización.

Más tarde, por mediciones obtenidas en AES se comprobó que tanto los elementos aleantes como las impurezas segregan durante el tratamiento de fragilización [53] lo que desvirtúa uno de los principales argumentos de esta teoría, en el cual los aleantes segregan primero y luego las impurezas.

Sin embargo, basados en la segregación de equilibrio, muchos autores continuaron buscando un modelo termodinámico que explique completamente el fenómeno. Más aun, se ha generado una controversia en torno a la forma en que afectan los elementos de aleación a la segregación de impurezas. Por un lado, algunos autores (Guttmann [63], entre otros), apoyados en la teoría de la doble segregación, proponen una interacción química entre impurezas y aleantes provocando la cosegregación simultánea de ambos hacia borde de grano. Por el otro lado, otros autores (Grabke, Briant, entre otros [64]), rechazan esa propuesta alegando que no pudieron detectarla. La explicación de ellos al efecto de los aleantes en la segregación de impurezas es que los aleantes disminuyen el límite de solubilidad de las impurezas o disminuyen la concentración de carbono libre en el acero. La disminución del carbono libre (disuelto) desplaza la ecuación de equilibrio de desplazamiento mutuo hacia la izquierda. Esta ecuación es la siguiente [64]:



Esta ecuación ha sido estudiada en aleaciones Fe-P, Fe-M-P, Fe-C-P, y Fe-M-C-P en el campo austenítico y ferrítico. Refleja la competencia por los sitios que hay entre el P y el C.

A pesar de las diferencias en cuanto a la influencia de los aleantes, ambos autores, Briant y Guttmann, proponen el mismo formalismo basados en la teoría de la solución regular, aunque con diferencias en interpretación de un parámetro.

Más recientemente, el debilitamiento de la cohesión entre los granos provocada por las impurezas segregadas ha sido explicado en base a la teoría electrónica [66].

Luego de todos estos estudios, sigue quedando pendiente la respuesta al porqué de la segregación a los bordes de grano austeníticos y, sólo a muy bajos niveles de C, a bordes de grano ferríticos también.

Demixing: Militzer y Wieting [66], notaron que los cálculos de los tiempos de fragilización para una segregación controlada por la difusión en volumen realizados hasta el momento usaban los parámetros de la región paramagnética para extrapolar los valores de coeficientes de difusión en la región ferromagnética. Si esto se hubiera tenido en cuenta, los coeficientes de difusión en la región ferromagnética serían un par de órdenes de magnitud menor. Es decir, si se usaran los coeficientes de difusión verdaderos para calcular los tiempos de fragilización, éstos serían más largos que los encontrados experimentalmente. Por lo tanto, dedujeron que la difusión en volumen no es la responsable del enriquecimiento de P en la mayoría de los casos de fragilización por revenido. La difusión, entonces, debía ser por borde de grano.

Para verificar esto y responder a los anteriores interrogantes, propusieron otro mecanismo. Asumieron una separación 2D (demixing) entre C y P en el borde de grano por debajo de los 600°C, y una distribución uniforme correspondiente al estado no fragilizado por encima de los 600°C. La repulsión entre el C y el P a distintas temperaturas se puede ver en la figura 12.

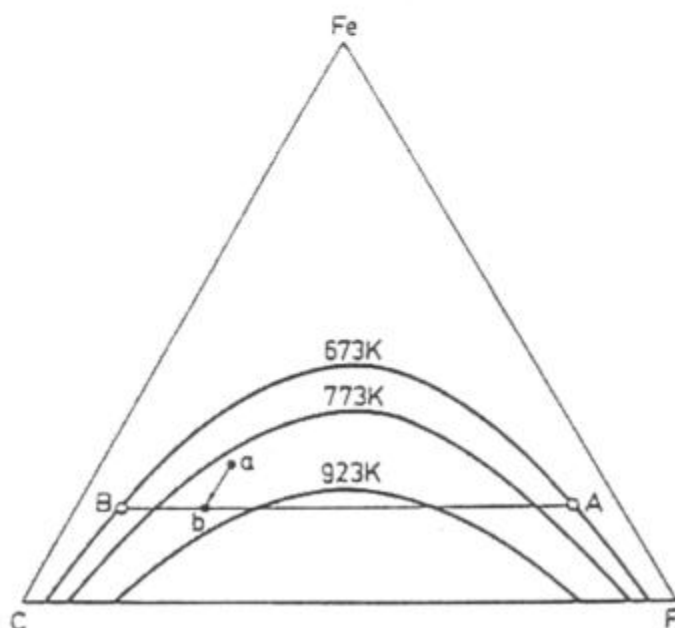


Figura 12: Hueco de miscibilidad interfacial debido a la repulsión C-P a diferentes temperaturas. El nivel de concentración promedio en borde de grano (a: equilibrio a 923K) se muestra con su posible cambio debido a segregación adicional de C a temperaturas más bajas (b: 673K) así como también la separación en una fase rica en P (A) y una rica en C (B) a 673K [66].

Al aplicar el modelo y comparar los tiempos de enriquecimiento observados experimentalmente con los calculados quedó en claro que el proceso no puede estar controlado por una difusión en volumen que conduzca al equilibrio entre los bordes de grano y la matriz. Como la difusión del C en borde de grano es mayor que la del P, la separación puede ser considerada como la formación de una fase rica en P, donde la gran cantidad de irregularidades en borde de grano (escalones, kinks, etc.) generan la nucleación heterogénea de esta fase. Para la ubicación de esta fase rica en P se deben tener en cuenta diferencias menores en las energías libres de segregación entre diferentes bordes de grano. Estas diferencias son insignificantes en cuanto a las concentraciones de equilibrio, pero alcanzan para favorecer ciertas áreas de los bordes de grano para formar la fase metaestable rica en P, tal como se puede ver en la figura 13.

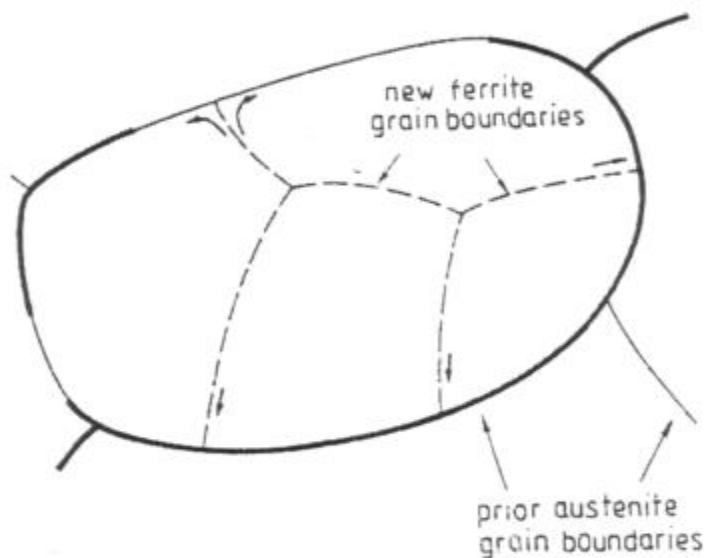


Figura 13: Representación esquemática de la distribución del P segregado luego del demixing. Las líneas gruesas indican las áreas de la fase rica en P. Las flechas muestran el movimiento del P desde los bordes de grano ferríticos hacia los antiguos bordes de grano austeníticos [66].

La energía libre de segregación a los bordes de grano ferríticos es levemente inferior a la de los bordes de grano austeníticos, por eso, por encima del rango de fragilización no hay diferencia en la velocidad de segregación entre ambos tipos de bordes de grano. Pero si ocurre el demixing, esa leve diferencia es suficiente para localizar a la fase rica en P en los antiguos bordes de grano austeníticos y a la fase rica en C en los bordes de grano ferríticos.

Con esto, el modelo justifica la fragilización preferida de los antiguos bordes de grano austeníticos. El grado de cubrimiento de éstos con la fase rica en P debería ser dependiente de la relación entre áreas de nuevos bordes ferríticos al área de bordes austeníticos. Por lo tanto, a igualdad de otras condiciones, un acero de grano austenítico grande es más susceptible a la fragilización por revenido que un acero de grano fino. Con este mismo razonamiento, se entiende la mayor susceptibilidad de microestructuras con mayor área de bordes de granos ferríticos.

El Ni y el Mn toman parte de este modelo en la influencia de éstos sobre la energía libre de segregación del P, aumentándola, mientras que el Cr, Mo y V actúan sobre la solubilidad del C, disminuyéndola.

A pesar de ser el demixing un estado metaestable, es comúnmente observado porque llegar al equilibrio por la difusión en volumen requeriría tiempos de envejecimiento extremadamente largos.

Posteriormente, se estudió la fragilización debida al Sb, ya que es esperable un comportamiento similar al P, y se obtuvieron cinéticas de segregación consistentes con las predicciones de este modelo de demixing [67].

3. Incumbencia tecnológica de la fragilización por revenido

La fragilización por revenido se produce en un rango de temperaturas que abarca las temperaturas de operación de numerosos componentes en las plantas térmicas de generación de energía, plantas químicas y petroquímicas, entre otras aplicaciones. Por ello, la fragilización por revenido es uno de los mecanismos de degradación de las propiedades del material que debe tenerse en cuenta no sólo durante el servicio, sino también al seleccionar el material en la etapa de diseño del componente.

Por otro lado, existen piezas que se someten a ciertos tratamientos térmicos durante su fabricación y que, debido a su gran tamaño, pasan mucho tiempo dentro del rango de fragilización durante el calentamiento y/o enfriamiento.

Los dos ejemplos de mayor importancia en componentes que sufren la fragilización por revenido durante su servicio son los rotores de turbinas de vapor en centrales térmicas convencionales y algunos recipientes a presión de las refinerías. La necesidad de aumentar las tensiones, la temperatura de operación y el tamaño de estos componentes, obliga al uso de aceros de mayor templabilidad y resistencia a alta temperatura, lo que implica una mayor cantidad de aleantes. Estos aceros suelen ser más susceptibles a la fragilización por revenido, con lo cual, se hace imprescindible la elección adecuada de los aleantes utilizados.

Las condiciones de operación, la geometría y tamaño de los componentes, los procesos aplicados para su fabricación, y la experiencia acumulada en la operación de los mismos, han hecho que para cada aplicación se usen sólo una pequeña cantidad de tipos de aceros bien probados y respaldados por la práctica. Es así como encontramos aceros NiCrMoV en los rotores de turbina de baja presión, aceros CrMoV en los rotores de turbina de alta presión, aceros CrMo, CrMoV, o NiCrMo en algunos recipientes a presión de refinerías, y aceros CrMo en las tuberías de vapor y válvulas.

Uno de los casos donde más se ha investigado el fenómeno de fragilización por revenido es el de los rotores de turbina de vapor. A pesar de que en la mayoría de los casos la temperatura de operación está por debajo de la temperatura de máxima fragilización, la vida esperada es muy grande y, por lo tanto, la fragilización existe.

Dentro de esta clase de componentes, el problema es mucho más grave en los rotores de baja presión de las centrales térmicas por varias razones. Los rotores de baja presión son componentes muy grandes, de gran sección, y por lo tanto necesitan ser fabricados con aceros de muy alta templabilidad para poder obtener suficiente resistencia aún en el centro de la pieza. Esto obliga a elegir aceros de mayor cantidad de aleantes (especialmente Ni y Cr, además de Mo y V) y por lo tanto más susceptibles a la fragilización por revenido. Por otra parte, para asegurar una baja FATT inicial, la estructura que se prefiere es la de martensita revenida. Si bien no es posible obtener 100% de martensita en el centro de la pieza, una alta fracción de la estructura del rotor en las zonas periféricas es martensítica. Tal como se explicó, este tipo de estructura es más susceptible a la fragilización por revenido que la bainítica o perlítica.

Por el contrario, los rotores de alta presión son de un tamaño bastante menor que los de baja presión, por lo que no se necesita tanta templabilidad. Los aceros usados poseen menor cantidad de aleantes (en particular el Ni está ausente o se encuentra en pequeña proporción) y suelen ser menos

susceptibles a la fragilización por revenido. Por otro lado, la temperatura de operación de estos rotores es mucho más alta que la de los de baja presión, con lo que pasa a ser fundamental la resistencia al creep del material. Esto trae a su vez dos consecuencias: los aceros usados poseen fundamentalmente Cr, Mo y V pues los tres elementos incrementan la resistencia al creep, y la estructura más conveniente para aumentar la resistencia al creep es la bainítica (generalmente superior) y no la martensítica. Se debe considerar, sin embargo, que la optimización de la resistencia al creep a través de la obtención de una estructura bainítica implica un sacrificio de la tenacidad. La FATT de estos rotores es considerablemente más alta que la de los de baja presión.

La menor cantidad de aleantes, en especial ausencia de Ni, y una estructura principalmente bainítica, hacen al material de los rotores de alta presión menos susceptible que en el caso de los rotores de baja presión.

El efecto principal de la fragilización por revenido en los rotores de turbina de baja presión es la disminución de la tenacidad, con la consecuente disminución del defecto máximo admisible. Esta disminución en la tenacidad impone restricciones adicionales en los procedimientos de arranque y parada de la turbina, lo que a su vez aumenta los costos de operación y disminuye la flexibilidad y disponibilidad de la central.

Debido al costo y tamaño de estos componentes y a las consecuencias que traería una falla en ellos, se hace indispensable la evaluación periódica de su integridad estructural. Para resguardarse frente a una eventual falla frágil es necesario inspeccionar periódicamente el rotor en búsqueda de defectos y hacer una evaluación fractomecánica de los mismos comparándolos con el defecto máximo admisible. La determinación de los corrimientos en la FATT mediante técnicas no destructivas permite conocer el valor real de la FATT del material. Este valor se utiliza en la evaluación fractomecánica de los defectos y en la determinación de la frecuencia de las inspecciones.

A pesar de que el número de fallas en rotores de turbina reportadas hasta 1992 no era demasiado grande (aproximadamente 30 en todo el mundo [72]), las consecuencias de estas fallas son tan graves y costosas que cualquier frecuencia de falla debe considerarse grande y debe reducirse. En la actualidad, hay muchas centrales térmicas que operan turbinas de vapor que han estado funcionando por más de 100.000 horas, y el número de ellas se incrementa rápidamente [23].

4. Métodos para evaluar la fragilización por revenido

Debido a la gran cantidad de factores que influyen en la fragilización por revenido se hace imposible la predicción de la vida útil del componente sólo a partir de datos de la cinética de fragilización isotérmica obtenidos en laboratorio para la composición química de interés. Por otra parte, las condiciones de servicio de los componentes afectados suele ser compleja, involucrando variaciones de temperatura, paradas, arranques, ciclos térmicos diversos, etc., que afectan obviamente el tiempo que el componente pasa dentro del rango de fragilización. El tamaño, importancia y tipo de componentes sujetos a este fenómeno hace imprescindible extremar las precauciones para evitar una posible falla de los mismos. Aún en el caso en que estas fallas hipotéticas puedan no ser catastróficas, el costo involucrado es muy alto pues conlleva en general una parada no programada de larga duración para reparar o reemplazar el componente.

Todo esto hace necesario disponer de métodos que permitan cuantificar la fragilización por revenido para poder monitorear su evolución en forma razonablemente confiable durante la vida del componente. La medición directa de la fragilización a partir del ensayo de probetas de flexión por impacto (Charpy) está limitada a muy pocos casos donde pueda extraerse material suficiente sin afectar la integridad del componente. Son evidentes las ventajas de los métodos indirectos semi o no destructivos pues no requieren de la extracción de gran cantidad de material. Entre estos últimos métodos, los más desarrollados tienen como objetivo estimar la pérdida de tenacidad, generalmente medida como la variación en la temperatura de transición ($\Delta FATT$), a partir de la medición de alguna propiedad química o física.

4.1. Métodos semi destructivos

4.1.1. Análisis químico del volumen

Mucha de la investigación sobre fragilización por revenido se concentró en la influencia de la composición química sobre la susceptibilidad al fenómeno para condiciones fijas de fragilización. En general, estos estudios se focalizaron en dos tipos de aceros: CrMo [17] y NiCrMo [14, 27, 48]. El objetivo de estas investigaciones fue obtener una ecuación que permita relacionar el corrimiento de FATT con la composición química del acero.

Ecuaciones predictivas de la fragilización:

ASTM: En un estudio de ASTM (American Society for Testing Materials) con aceros NiCrMoV, fragilizados por un tratamiento isotérmico 10.000 horas a 400°C, se obtuvo la correlación entre el contenido de impurezas y la concentración de molibdeno (en porcentaje en peso) con el corrimiento de FATT (en °C). La ecuación encontrada fue:

$$\Delta FATT = 7524 \cdot P + 7194 \cdot Sn + 1166 \cdot As - 52 \cdot Mo - 450000 \cdot (P \cdot Sn)$$

De acuerdo a esta correlación, el Sb, aunque es un potente agente fragilizante, no tiene influencia en la fragilización de estos aceros. Esto es razonable, ya que su presencia se encuentra limitada generalmente por debajo de las 20 ppm [9]. Por otro lado, también se infiere de la ecuación, que el P y el Sn aumentan la susceptibilidad en un grado similar, el As lo hace en un orden menor, mientras que el Mo y la interacción P-Sn, la disminuye.

Todos los datos disponibles para el mismo tipo de acero y con tratamientos de fragilización isotérmicos a 400°C y a 343°C por 10000 horas fueron graficados en la figura 1.

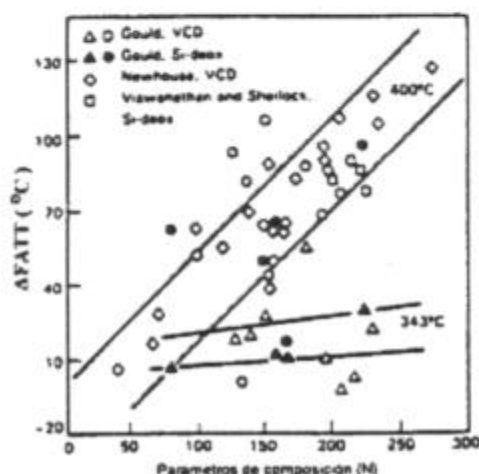


Figura 1: Correlación entre el parámetro de composición N y el corrimiento de FATT ($\Delta FATT$), para un acero NiCrMoV con tratamientos isotérmicos de 10.000 horas a 343 y 400°C.

Se observa una buena correlación en general con la excepción de unos pocos puntos. La dispersión aproximada es $\pm 15^\circ\text{C}$ para el tratamiento de 400°C y $\pm 10^\circ\text{C}$ para el de 343°C.

Factor J: Una correlación comúnmente utilizada en la industria es el factor J. Éste fue creado por Watanabe et al. [32] para aceros 2,25Cr-1Mo y NiCrMoV. La ecuación, que al igual que las otras surge de correlacionar la composición química de numerosas coladas de estos aceros con los datos de fragilización obtenidos experimentalmente, es la siguiente:

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

La correlación entre J y $\Delta FATT$ luego de 10.000 horas a 343 y 400°C para aceros NiCrMoV se puede ver en la figura 2.

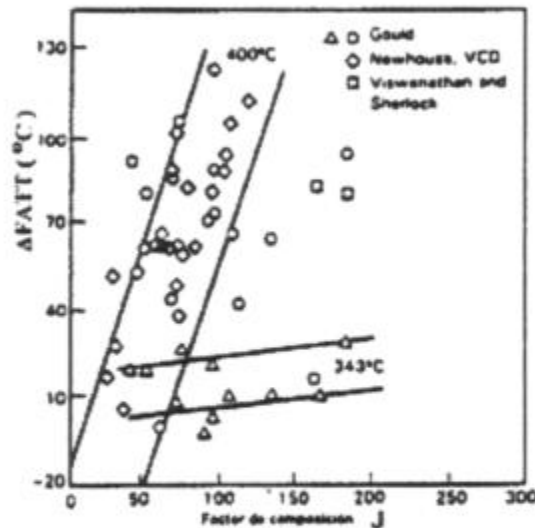


Figura 2: Correlación entre el parámetro J y el corrimiento de FATT ($\Delta FATT$), para un acero NiCrMoV con tratamientos isotérmicos de 10.000 horas a 343 y 400°C.

Como la variación de J con $\Delta FATT$ tiene una gran pendiente, el error de estimación que se obtiene con esta ecuación es mayor aún que con la dada por ASTM.

Este factor se utiliza en algunas especificaciones de compra de aceros al CrMo para limitar su susceptibilidad a la fragilización por revenido. Lo mismo ocurre con el factor X utilizado para el metal de soldadura y que se presenta más adelante. Usualmente se impone un límite máximo que depende del tipo de acero.

Contenido (Sn + P): Estudios realizados por Gould [33] indicaron que el Si sólo tiene influencia a partir de los 454°C. Como los niveles de Mn se mantienen constantes (~0,3%), una mejora a la ecuación del factor J se obtiene tomando en cuenta sólo el contenido de P y de Sn. En la figura 3 se grafica la correlación obtenida entre $\Delta FATT$ y los contenidos de Sn y P para las mismas condiciones.

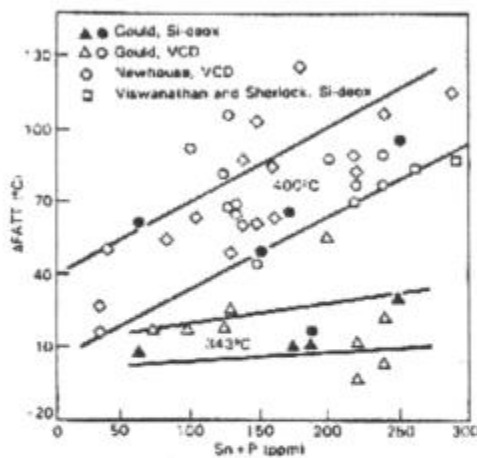


Figura 3: Correlación entre el contenido (P + Sn) y el corrimiento de FATT ($\Delta FATT$), para un acero NiCrMoV con tratamientos isotérmicos de 10.000 horas a 343 y 400°C.

La dispersión obtenida es de $\pm 16^\circ\text{C}$ para el tratamiento de 400°C y $\pm 10^\circ\text{C}$ para el de 343°C, menor que en el caso del parámetro J y similar a la obtenida por el método de ASTM.

Factor X: Bruscato [69] fue uno de los primeros en tratar de correlacionar la composición química con la fragilización y encontró el siguiente factor.

$$X = (100 \cdot P + 5 \cdot Sb + 4 \cdot Sn + As) / 100$$

Todas las cantidades de los elementos se expresan en ppm.

Este factor se usa para limitar la susceptibilidad a la fragilización del metal de aporte en la soldadura de componentes expuestos a la fragilización por revenido. Varios proveedores de material de aporte lo usan para certificar que su producto es de alta calidad y resiste a la fragilización por revenido.

Se debe tener mucho cuidado al aplicar todas estas ecuaciones ya que si bien muestran buena correlación, no tienen en cuenta las variables microestructurales ni de dureza que son altamente influyentes en el fenómeno como ya se expuso en el capítulo anterior.

4.1.2. Espectroscopía de electrones Auger

Las impurezas segregadas a borde de grano austenítico debido a la fragilización por revenido se ubican sólo en una o dos capas atómicas, lo que las hace indetectables para muchas técnicas. Una de las técnicas más exitosas para obtener la composición de superficies es la espectroscopía de electrones Auger (AES). Para obtener la composición intergranular se fractura una probeta en miniatura en forma frágil dentro de la cámara de ultra alto vacío del microscopio electrónico Auger. Al estar la probeta fragilizada, la fractura es intergranular, lo que deja expuesta a la superficie las facetas de los granos

austeníticos. El análisis del espectro de energía de los electrones Auger de los átomos en los bordes de grano permite el cálculo de la composición de los mismos.

Numerosos estudios han demostrado distintas relaciones entre la FATT y la composición química del borde de grano [13]. Sin embargo, una correlación más detallada debe tener en cuenta, además de la composición química, la dureza y el tamaño de grano. Esta relación fue encontrada para aceros NiCr dopados con P, Sn y Si [3]. Como los resultados de esta ecuación fueron promisorios, se continuaron los estudios y se extendió la ecuación para aceros NiCrMoV. El estudio se realizó con aceros de durezas de 20 y 30 Rc y tamaños de grano entre ASTM N° 3 y 7. Los tratamientos de fragilización consistieron de exposiciones isotérmicas a 480°C por un tiempo de hasta 6.000 horas. La ecuación que se obtuvo se expone a continuación [9]:

$$\Delta FATT = 4,8 \cdot P + 24,5 \cdot Sn + 13,75 \cdot (7 - GS) + 2 \cdot (HRC - 20) + 0,33 \cdot (HRC - 20) \cdot (P + Sn) + 0,036 \cdot (7 - GS) \cdot (HRC - 20) \cdot (P + Sn)$$

Donde $\Delta FATT$ está en °C, HRC es la dureza Rockwell C, GS es el tamaño de grano ASTM y P y Sn son las concentraciones de fósforo y estaño expresadas como la relación de altura de los picos Auger (como promedio global) con respecto al pico de Fe.

La correlación entre la FATT calculada y la medida está dada en el siguiente gráfico (figura 4).

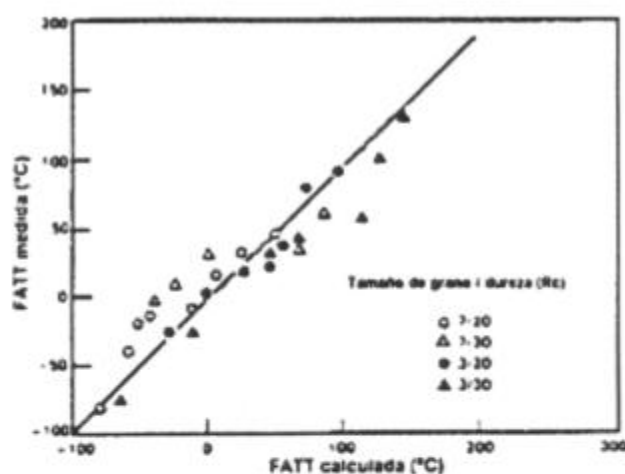


Figura 4: Correlación entre la FATT calculada y la FATT medida, para aceros NiCrMoV con distintas durezas y tamaños de grano fragilizados isotérmicamente hasta 6000 horas a 480°C.

La coincidencia entre las dos es muy buena, como se desprende del gráfico, sobretodo teniendo en cuenta que hay diferencias de dureza y de tamaño de grano entre los aceros.

Otros estudios que utilizaron el mismo método pero con una temperatura de fragilización de 520°C y para los aceros CrMoV, determinaron que el corrimiento de la FATT es menor que para los aceros NiCrMoV. Los aceros

CrMoV no presentaron grandes corrimientos aún en los casos de mayor cantidad de impurezas agregadas. Por otra parte, no se encontró Sn segregado en bordes de grano, siendo el P el único contribuyente a la fragilización. En consecuencia, no pudo aplicarse la ecuación predictiva de la fragilidad. La única relación que se encontró para los aceros CrMoV se muestra en la figura 5, donde se ve una mayor dispersión que con la anterior ecuación [9].

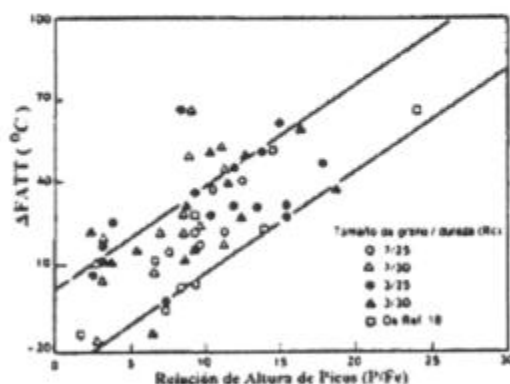


Figura 5: Correlación entre la concentración de P en borde de grano y la FATT medida, para aceros CrMoV con distintas durezas y tamaños de grano fragilizados isotérmicamente hasta 6000 horas a 480°C.

4.1.3. Microscopio electrónico analítico

Un método alternativo para evaluar la composición de los bordes de grano es por medio del microscopio electrónico analítico (AEM). El AEM es básicamente un TEM (transmission electron microscope) con los lentes necesarios para formar un haz de electrones fino (desde <1nm hasta 10nm) y con la capacidad de formar imágenes analíticas, es decir, un STEM (scanning transmission electron microscope) acompañado de un espectrómetro dispersivo de rayos X (XEDS) que permite el microanálisis de la muestra. Esto permite focalizar la señal de rayos X a un volumen muy pequeño, limitado por el tamaño del haz de electrones y el espesor de la muestra. Además, el análisis de rayos X se realiza simultáneamente con la reproducción de la imagen electrónica de la superficie (al igual que un SEM) y con la difracción de la misma región (al igual que un TEM).

Esta técnica ofrece la ventaja de poder evaluar las interfaces sin la necesidad de fractura y con una resolución más alta que la técnica de AES (<0,1% de monocapa). Esto significa que también puede detectar elementos que no fragilizan la matriz. En este sentido, AEM es el complemento natural para la técnica clásica AES la que, aunque es capaz de analizar muchas más interfaces que con AEM, requiere de la fractura in-situ del espécimen. Más aún, el AEM puede ser usado para determinar la relación de orientación entre los granos en la lámina delgada y relacionar la composición química interfacial con dicha orientación [35].

A pesar de todas estas ventajas, esta técnica está lejos de ser un simple procedimiento experimental. El análisis de una región interfacial con un espesor

de aproximadamente 1 nm depende de muchas variables, como tamaño del haz de electrones, voltaje de aceleración, densidad de corriente del haz, espesor de la lámina delgada, orientación del borde de grano con respecto al haz incidente, la contaminación superficial, densidad de granos segregados y el número atómico del elemento a detectar.

La aplicabilidad de la técnica fue explorada por Bruemmer et al. [45]. Se seleccionaron materiales con bordes de granos segregados significativamente y se examinaron más de 200 bordes de grano. El resultado fue que sólo unos pocos mostraron señales de segregación de impurezas. Los malos resultados en esta y otras investigaciones llevaron a concluir que AEM no era una técnica práctica para la evaluación cuantitativa de la segregación tipo monocapa [13].

Los problemas experimentales reportados, aparte del control de las variables mencionadas, fueron las dificultades en la localización e identificación de los primitivos bordes de grano austeníticos libres de partículas de segunda fase y la gran cantidad de interfaces que hay que examinar. Además, el punto más débil de la técnica XEDS es la baja resolución en energía, la cual puede resultar en el solapamiento de los picos, los cuales limitan la habilidad para detectar elementos en pequeñas cantidades (por ejemplo, P $K\alpha$ con Mo L_1).

Sin embargo, estudios más recientes han propuesto soluciones para estos problemas. Para la localización de los primitivos bordes de grano austeníticos se propone hacer llegar dos haces de electrones a la lámina delgada [34], lo que pone al descubierto la periodicidad de la estructura de listones, y por lo tanto, resalta los primitivos bordes de grano austeníticos. Por otro lado, la cantidad de interfaces analizadas se puede aumentar realizando mapeos de rayos X (XRM) que indican la variación de la composición en láminas delgadas con buena resolución espacial [35], pudiéndose así obtener también la orientación cristalográfica de muchos granos diferentes. Esto resulta de gran ayuda al estudiar la fragilización por revenido ya que la orientación cristalográfica es un factor muy importante en la segregación de impurezas. El problema del solapamiento de los picos del P y del Mo es estudiado por Williams et al. [36] quien obtiene las condiciones experimentales en las que el solapamiento puede ser deconvolucionado con la ayuda de un software.

Finalmente, esta técnica ha sido aplicada con éxito en el estudio de la segregación de impurezas a borde de grano austenítico en diversas publicaciones [37, 38, 41].

4.1.4. Ensayo biaxial de minidiscos (Small Punch Test)

En 1981 se propuso un ensayo de tracción biaxial [39] utilizando probetas de tipo disco en miniatura para evaluar los efectos de la irradiación en materiales de reactores nucleares. Más tarde, J.M. Baik et al. [40] propuso la aplicación de este método a la evaluación de la fragilización por revenido en aceros NiCr dopados con P y Sn.

El método se basa en someter los minidiscos a un estado de tracción biaxial mediante la aplicación de una carga central a través de una bola de acero. Se obtienen gráficos de carga vs. deflexión a diferentes temperaturas, y

a partir de ellas se calcula la energía de fractura. Por último, del gráfico energía de fractura vs. temperatura se determina la temperatura de transición (T_{sp}).

La correlación entre la temperatura de transición estándar, medida con ensayos de Charpy, y la obtenida a partir del Small Punch Test se muestra en la figura 6.

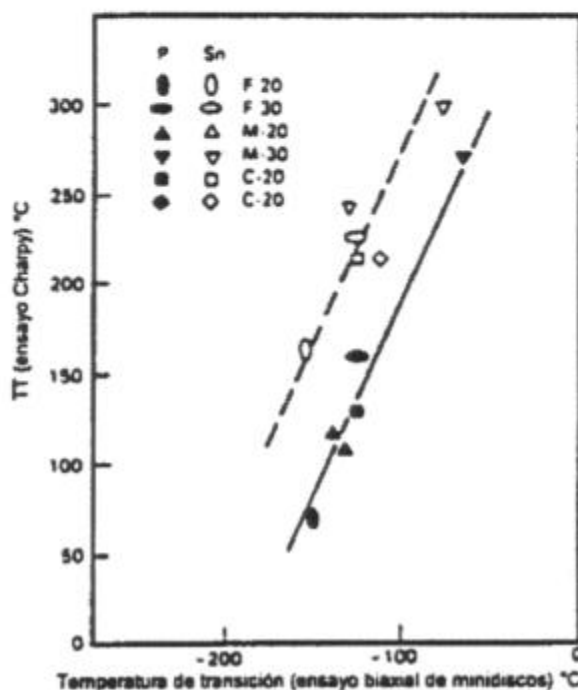


Figura 6: Correlación entre la temperatura de transición medida con ensayo de Charpy y con el Small Punch Test para aceros dopados con P y con Sb, grano fino (F), medio (M), grande (C), y durezas de 20 y 30 Rc.

En el gráfico se observa una buena correlación entre ambas temperaturas para cada uno de los aceros dopados con P y Sn, independientemente de los distintos tamaños de grano y las variaciones de dureza.

Este método proporciona la menor dispersión entre las diversas técnicas en la evaluación de la FATT y además, al ser un método directo para medir la tenacidad, es independiente de muchos otros factores que afectan a los métodos indirectos. Inclusive, es aplicable a la medición de la pérdida de tenacidad por otros mecanismos de fragilización. Sin embargo, tiene la desventaja de no ser un método totalmente no destructivo.

4.2. Métodos no destructivos

4.2.1. Ensayo electroquímico

La evaluación electroquímica, llamada EPR (electrochemical polarisation kinetic reactivation testing), consiste en obtener una curva de polarización de un material utilizando alguna solución oxidante. De esta curva, se obtienen los parámetros de mínima y máxima densidad de corriente. Es decir, se realiza un barrido del potencial eléctrico desde el potencial de corrosión hasta un valor en la región pasiva donde se mantiene un tiempo suficiente para que se establezca y se forme la capa pasivante. Luego, se regresa al potencial natural de corrosión a la misma velocidad que se utilizó para llegar a la zona pasiva y se registra la corriente del sistema. La mínima densidad de corriente (i_r) que aparece durante la reactivación del sistema se puede correlacionar, según distintos estudios [9, 12, 13], con la cantidad de fósforo segregado en borde de grano. Esto se puede observar gráficamente en la siguiente figura 7.

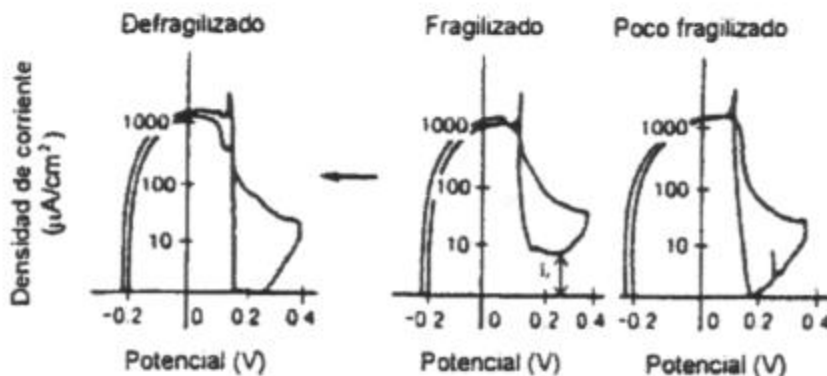


Figura 7: Curvas de polarización (i_r vs. V) para aceros CrMoV en los estados desfragilizado, fragilizado y poco fragilizado.

Esta técnica fue usada [13] en la evaluación de la fragilización de un rotor de turbina de vapor de acero CrMoV retirado de servicio. Se extrajeron probetas para la evaluación de la FATT por el método de Charpy de distintos sectores del rotor. Éstos exhibieron distintas FATT de acuerdo a las distintas temperaturas de trabajo (a altas temperaturas, mayor FATT y viceversa), indicando fragilización en las zonas del rotor que habían trabajado a alta temperatura. Mediante análisis AES se detectó la presencia intergranular de P segregado. También se observó agrandamiento de los carburos en los sectores de alta temperatura de trabajo, con mayor presencia de Mn en los carburos que de Cr, Mo y V.

Se sugirió la fragilización por revenido como causa de la pérdida de tenacidad. Se obtuvieron las curvas de polarización anódicas usando como electrolito ácido pícrico mediante el barrido desde el potencial de corrosión hasta la zona pasiva, permitiendo la formación de la capa pasivante. El potencial fue, luego, nuevamente barrido, hasta el potencial de corrosión.

Se encontró que I_r fue $9,4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ para la porción de alta temperatura, mientras que para las probetas de sectores de baja y media temperatura se observó que I_r era $0 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ o muy pequeña. Además, en el análisis al microscopio óptico, se pudo ver un fuerte ataque intergranular en las muestras fragilizadas mientras que en las probetas no fragilizadas el ataque intergranular fue muy leve.

Se propuso, entonces que la capa pasivante, que es uniforme en las muestras no fragilizadas, es inhibida por el fósforo segregado en el borde de grano. Por lo tanto, se produce mayor corriente anódica a través de estas áreas intergranulares sin capa pasivante produciendo una densidad de corriente, I_r , positiva.

Más tarde, se probó [13] que I_r depende claramente de la longitud total de borde de grano y, por lo tanto, del tamaño de grano.

La figura 8 muestra una correlación entre I_r y ΔFATT de algunos aceros CrMoV. En base a curvas de este tipo se pueden estimar corrimientos de FATT de componentes en servicio en forma no destructiva a partir de la medición de I_r .

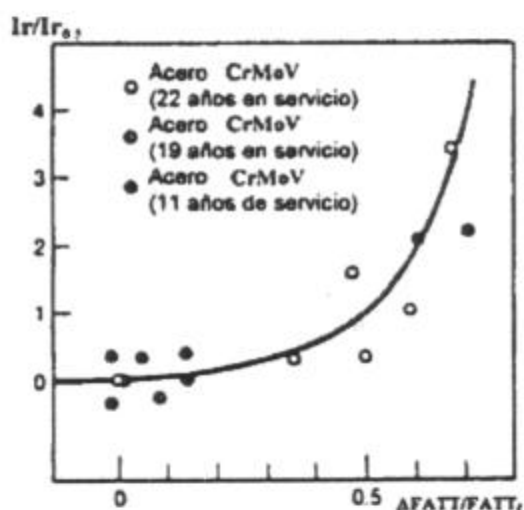


Figura 8: Relación entre las densidades de corriente mínimas ($I_r/I_{r_{0,5}}$) y el cociente $\Delta\text{FATT}/\text{FATT}$ para aceros CrMoV.

Aunque esta técnica fue aplicada con éxito en algunos estudios [12], otros no encontraron buenos resultados, ya que no hubo una variación consistente entre I_r y el fósforo segregado [7], o bien la dispersión fue muy grande [23].

4.2.2. Ensayo de ataque químico

Ataque químico: El ataque preferencial de los antiguos bordes de grano austeníticos con una solución a base de ácido pícrico, cuando éstos se encuentran degradados por la fragilización por revenido, fue descubierto por Cohen [42]. Posteriormente, se demostró que el fósforo acelera la corrosión de aleaciones base hierro en una variedad de electrolitos [8, 43, 44] y que se podía usar el ataque químico para estimar la cantidad de fósforo segregado [8, 44] a partir del grado de ataque en borde de grano como se ve en la figura 9. Con estos resultados, y como la cantidad de fósforo segregado está relacionada con el corrimiento de FATT, Bruemmer [45, 46] decidió explorar la posibilidad de poder estimar el corrimiento de FATT por medio de la medición de la severidad de ataque.

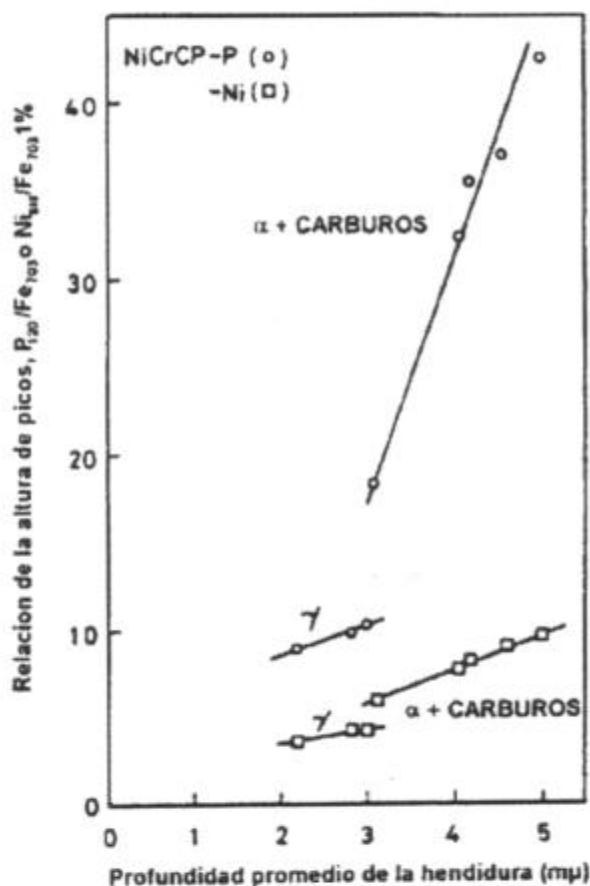


Figura 9: Relación de altura de picos, medidos por AES en borde de grano (P_{120}/Fe_{703} y Ni_{848}/Fe_{703}) vs. la profundidad media de ataque (μm), para un acero NiCr. Se observa una buena correlación entre la cantidad de P segregado y el grado de ataque químico [8].

El principio de funcionamiento de este ataque se basa en la formación de una celda galvánica local entre el interior del grano y los antiguos bordes de grano austeníticos segregados. La disolución anódica de las zonas

circundantes a los antiguos bordes de grano austeníticos resulta en la formación de surcos a lo largo de los mismos [13]. La velocidad de disolución anódica es proporcional a la diferencia de potencial en la celda galvánica, la cual es proporcional a la cantidad de fósforo segregado al primitivo borde de grano austenítico. Por lo tanto, el tamaño del surco formado bajo condiciones de ataque fijas es proporcional a la cantidad de fósforo segregado.

El método consiste en preparar metalográficamente la superficie metálica y atacarla con una solución acuosa saturada de ácido pícrico (1,3 g/100 ml de H₂O) con la adición de un agente tensioactivo. Luego se mide la profundidad de ataque en los antiguos bordes de grano austeníticos, magnitud que está relacionada con la cantidad de P segregado y por lo tanto con el nivel de fragilización. En consecuencia, se puede estimar el nivel de fragilización (usualmente medido como corrimiento en la temperatura de transición dúctil-frágil) siempre que se disponga de una curva de correlación previamente establecida.

Entre los tensioactivos, el más utilizado es el tridecilbenceno sulfonato de sodio [7-13, 17, 45-47], aunque también se utilizan otros como el dodecilbenceno sulfonato de sodio [14] y el laurilbenceno sulfonato de sodio [16]. La duración del ataque es en general 2,5 horas (150 minutos) a temperatura ambiente (22-25°C), aunque en algunos casos se usan tiempos menores [12]. Intentos por reducir el tiempo de ataque mediante el aumento de la temperatura de ataque a 35-40°C provocaron más dispersión en la medición del ataque que a bajas temperaturas [7, 45, 46]. Sin embargo, un ataque de 3 minutos a 50-60°C fue aplicado con éxito por Kadoya et al [23].

Evaluación del ataque químico: Si bien la técnica original utilizaba la profundidad de ataque como parámetro para predecir el $\Delta FATT$, varios autores han tratado de correlacionar otros parámetros metalográficos o topológicos con la fragilización. Esto ha sido impulsado principalmente por la necesidad de medir un parámetro directamente sobre réplicas extraídas de la superficie del componente y así independizarse de la extracción de una muestra por pequeña que sea.

A continuación se describen los diferentes parámetros propuestos y sus técnicas de medición.

Tal como se explicó, el primer parámetro utilizado fue la profundidad del ataque [7-11, 14, 27, 28, 45-47] y el método de medición del mismo fue el denominado "método de la impronta". El mismo consiste en hacer una impronta de microdureza vickers sobre la superficie atacada. Luego se realizan pulidos en varias etapas con pasta de diamante de 1 μm o alúmina de 0,3 μm en forma periódica hasta borrar el 100% de los bordes de grano atacados. Después de cada una de las etapas de pulido se miden las diagonales de la impronta y además se toma una fotografía en la que se mide el porcentaje de bordes de grano borrados en dicha etapa de pulido. A medida que se avanza en el pulido, las diagonales de la impronta disminuyen y aumenta la proporción de bordes de granos borrados a causa del pulido. Generalmente se utilizan no menos de cuatro etapas de pulido antes de llegar al 100% de bordes de grano borrados. A partir de la medición de las diagonales de la huella de microdureza se obtiene la profundidad o espesor (P) de la capa removida de acuerdo a la fórmula:

$$P = \frac{D_f - D_i}{7}$$

Donde D_f es el promedio de las diagonales finales y D_i , el promedio de las diagonales iniciales.

Luego, se grafica profundidad de ataque (P) para cada etapa de pulido vs. % de borde de grano borrados en dicha etapa. El gráfico permite obtener la profundidad de ataque para el 90% (P_{90}) o el 100% (P_{100}) de bordes de grano borrados. Éstos últimos son los dos parámetros más utilizados para correlacionar con $\Delta FATT$ [14, 26-28, 45-47], aunque se encuentra que P_{90} tiene menos dispersión que P_{100} . Esto se debe a que es muy probable encontrar un borde de grano con un surco mucho más profundo que el resto, aunque esto no refleje la profundidad del ataque en general.

Otra variante para medir la profundidad de ataque es mediante una electrodeposición de Ni sobre la superficie atacada, luego se hace un corte transversal 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].

El problema con estos dos métodos de medición es que ninguno de los dos es no destructivo. Para su aplicación en forma no destructiva el ensayo de ataque químico debe recurrir a las réplicas. Es decir, se debe realizar el ataque químico in-situ para después extraer una réplica metalográfica sobre la cual se deberá medir el parámetro que se correlacione con el $\Delta FATT$.

Una opción es medir la altura de los picos o crestas [11, 14, 26-28, 47], lo que equivale a medir, de forma indirecta, la profundidad de la hendidura en el borde de grano. En este caso, las técnicas para realizar las mediciones son varias:

- Medir la rugosidad máxima sobre la réplica metalográfica [12, 49].
- Mediante la técnica de enfoque-desenfoco, que consiste en enfocar con el microscopio óptico la superficie de los granos y, posteriormente, enfocar las crestas.
- 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 [10, 11, 47].
- Mediante microscopía estereoscópica en el microscopio electrónico de barrido [26].

Además de la profundidad del ataque, otro parámetro aplicado exitosamente [12, 22] es la medición del ancho del antiguo borde de grano austenítico. Si bien el fundamento teórico para que exista una correlación entre el ancho del borde de grano atacado y el $\Delta FATT$ es mucho más débil que para el caso de la profundidad de ataque, la correlación ha mostrado ser efectiva y ya se ha utilizado con éxito. La técnica consiste en medir el ancho de borde de grano a partir de las micrografías obtenidas en microscopio óptico. Las

correlaciones obtenidas entre $\Delta FATT$ y este parámetro se muestran en la figura 10.

Otro parámetro que se puede medir sobre réplica es la apariencia metalográfica. Sugerido por Bruemmer y Viswanathan [9, 46], es luego desarrollado y aplicado por Nogata et al. [12, 22]. La técnica consiste en correlacionar $\Delta FATT$ con la apariencia de la superficie atacada. En la figura 10, a la derecha, se puede ver un esquema de esta clasificación. El cuadro en la esquina inferior derecha muestra un esquema básico de la clase 1, que tiene un $\Delta FATT < 20^\circ\text{C}$. El cuadro del medio indica la degradación clase 2, con un $\Delta FATT$ de aproximadamente 40°C y, por último, el cuadro superior derecho grafica la clase 3 de degradación, es decir, un $\Delta FATT$ entre 60°C y 70°C .

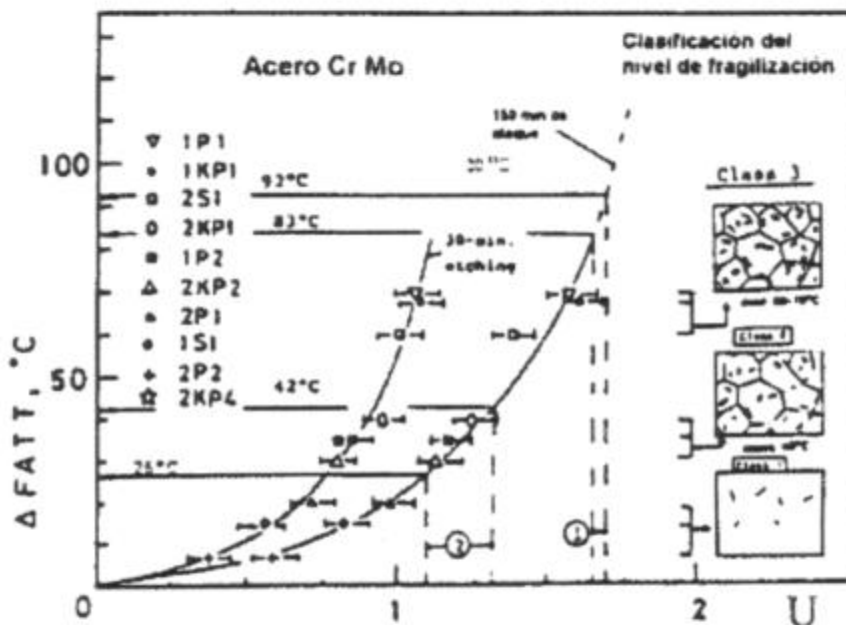


Figura 10: Correlación entre el ancho del borde de grano U (μm) y el corrimiento de temperatura de transición ($\Delta FATT$, $^\circ\text{C}$) y esquema de los diferentes grados de fragilización (derecha) para aceros CrMo.

5. Trabajos realizados en la tesis precedente

Como ya se adelantó en la introducción, sobre este tema se ha realizado una tesis en el año 1996 [1]. Debido a que el presente trabajo es una continuación de aquella, aquí se dará un breve resumen sobre los trabajos realizados y los resultados obtenidos en 1996. Sin perjuicio de ello, en los capítulos siguientes se hará mención a los trabajos de la tesis precedente cuando sea necesario o relevante.

5.1. Obtención de los diferentes estados de fragilización

En la tesis precedente se trabajó con un acero NiCr al que se le hizo una austenización de 40 minutos a 870°C con un enfriamiento en aceite y luego un revenido de 1 hora a 650°C con enfriamiento en agua para obtener una estructura de martensita revenida. Se obtuvieron 2 estados de fragilización mediante 2 tratamientos térmicos. Un tratamiento térmico denominado *enfriamiento escalonado* y un tratamiento isotérmico de 50 horas a 480°C.

El *enfriamiento escalonado*, como ya se adelantó en el capítulo 2, es un tratamiento térmico en el que se lleva al material a una temperatura cercana a los 590°C y luego se va enfriando a velocidades controladas y con distintos periodos isotérmicos a temperaturas cada vez menores hasta salir del rango de fragilización. Con esto se busca obtener una máxima fragilización para un material dado en un tiempo más corto que si el tratamiento fuera isotérmico.

Se maquinaron probetas de Charpy y, mediante ensayos de impacto, se obtuvieron las FATT para los 3 estados, no fragilizado, fragilizado isotérmicamente por 50 horas y fragilizado por *enfriamiento escalonado*. Los resultados se muestran en la tabla 1.

Tabla 1: resultados de ensayos Charpy de la tesis precedente [1].

Condición de los cupones	FATT	Δ FATT
Templado y revenido	-115°C	0°C
Ti: 480°C por 50 hs.	109°C	224°C
Enfriamiento escalonado	142°C	257°C

5.2. Ensayos de ataque químico

Luego de los tratamientos térmicos y ensayos de impacto, se realizaron los ensayos de ataque químico. Para ello, se prepararon probetas metalográficamente y se las sometió a un ataque químico. Se comenzó realizando una primera serie sobre los 2 estados de fragilización disponibles en ese momento donde primero se probó con las condiciones generales que se

reportan en la literatura [8, 9, 10, 11, 12, 13]. Estas condiciones, si bien varían en algunos detalles según los autores, en general tienen características comunes, las cuales se presentan a continuación en la tabla 2.

Tabla 2: Condiciones iniciales de ataque de la tesis precedente.

Condiciones de ataque en el PAE Test [8, 9, 10, 11, 12, 13]	
Solución	Saturada en agua de ácido pícrico (1,3 g/100 ml de H2O)
Tensioactivo	Tridecibenceno sulfonato de sodio.
Cantidad de tensioactivo	1 gramo por cada 100 ml de solución
Vol. reactivo	100 ml por probeta
Tiempo	2,5 horas

Con estas condiciones, los ataques realizados sobre los estados con el “enfriamiento escalonado” y el tratamiento isotérmico de 50 horas no obtuvieron buenos resultados. En general el ataque era excesivo y además había otros problemas como la dificultad de conseguir el tridecibenceno sulfonato de sodio. Luego de diversos ensayos y modificaciones empíricas a las condiciones generales, se llegó a las condiciones de ataque mostradas en la tabla 3, las cuales sirvieron como punto de partida para la presente tesis.

Tabla 3: Condiciones finales de ataque en la tesis precedente.

Condiciones de ataque en el PAE Test [1]	
Solución	Saturada en agua de ácido pícrico (1,3 g/100 ml de H2O)
Tensioactivo	Nonil Fenol 10M
Cantidad de tensioactivo	0,01 gramos por cada 100 ml de solución
Vol. reactivo	100 ml por probeta
Tiempo	0,5 horas (30 minutos)
Temperatura	Ambiente (18-25°C)
Agitación	Continua y moderada
Dispositivo de agitación	Agitador magnético (Imán que acopla a un motor eléctrico)

5.3. Evaluación del ataque químico

Para la evaluación del ataque químico, el parámetro adoptado fue la profundidad de ataque, la cual se midió por el método de la impronta en el caso de las muestras, mientras que sobre las réplicas se utilizaron las técnicas de enfoque-desenfoco y de la rugosidad máxima.

En los últimos ensayos de la tesis precedente, y en la búsqueda de una mejor correlación con $\Delta FATT$, se probó con un nuevo parámetro, el porcentaje de área oscura. Para medir este parámetro se tomaron fotografías de las réplicas en el microscopio electrónico de barrido. La cuantificación del porcentaje de área oscura (rango de grises cercano al negro), se realizó mediante un software de análisis de imagen.

El área oscura está formada por las zonas más atacadas en la estructura, como ser los antiguos bordes de grano austeníticos y los bordes entre listones y entre paquetes de listones de la martensita. Dichas zonas son aquellas en donde se encuentra mayor cantidad de P segregado. La idea original en la aplicación de este parámetro era que la contribución de los antiguos bordes de grano austeníticos al área oscura sería mayor a mayor estado de fragilización.

Los resultados de las mediciones hechas por el método de la impronta sobre muestra pueden verse en la figura 1.

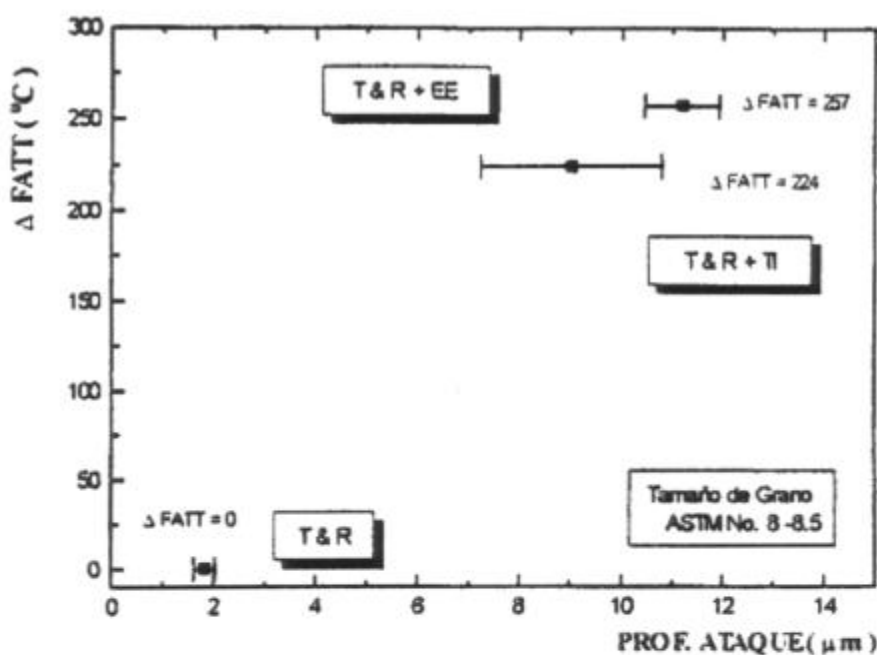


Figura 1: Correlación entre la profundidad de ataque (μm) medida por el método de la impronta y el corrimiento de temperatura de transición ($\Delta FATT$).

La técnica de medir la rugosidad sobre réplica tuvo resultados infructuosos. No se pudieron distinguir picos máximos y las réplicas se rayaron con la medición.

Las mediciones por la técnica de enfoque-desenfoco estuvieron de acuerdo con el grado de fragilización, indicando diferencias en la medición entre el estado sin fragilizar y los estados fragilizados. Sin embargo, no pudieron discernir entre los dos estados fragilizados y además, tuvieron poca reproducibilidad y gran dispersión.

Finalmente, los resultados de la medición del área oscura se muestran en la figura 2, donde se puede observar una buena correlación entre el área oscura y $\Delta FATT$.

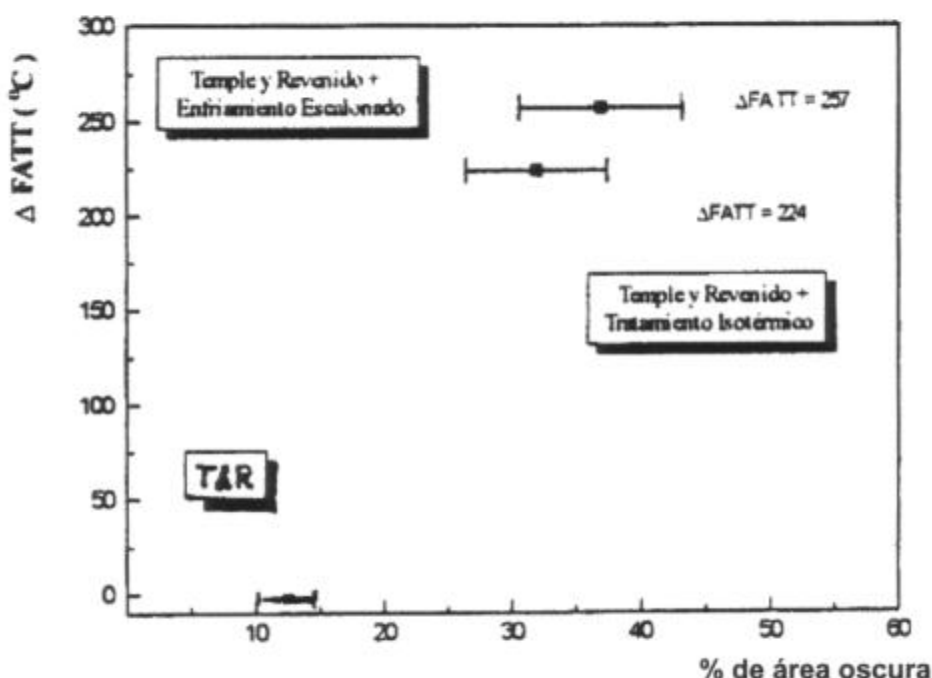


Figura 2: Correlación entre el área oscura, medida con un analizador de imágenes, y el corrimiento de temperatura de transición ($\Delta FATT$).

Se concluyó, entonces, que a pesar de que la profundidad de ataque muestra una buena correlación con el $\Delta FATT$, la confiabilidad de las mediciones indirectas de la profundidad de ataque depende de la técnica de replicación y de la técnica que se usa para medirla. En este caso, los resultados no fueron buenos con ninguna de las dos técnicas utilizadas.

Sin embargo, los resultados de la medición del área oscura mostraron una correlación relativamente buena, aunque estuvieron basados en pocas mediciones. Como continuación lógica de estos trabajos, se pensó en seguir perfeccionando el método.

6. Desarrollo experimental

6.1. Selección del material

En el presente trabajo se utilizó el mismo material que en la tesis precedente efectuada sobre el mismo tema y en el mismo laboratorio en el año 1996 [1]. Se trata de un acero de medio C de calidad comercial y aleado con Cr y Ni cuya composición se muestra en la tabla 1.

Tabla 1: Composición del acero utilizado (% en peso).

% C	% Mn	% Si	% Ni	% Cr	% P	% S
0,33	0,67	0,25	2,95	0,80	0,021	0,008

% Cu	% Al	% Co	% As	% Sn	% N	% Sb
0,18	0,28	0,30	0,038	0,023	0,0089	--

Los valores presentados en la tabla son los promedios entre dos análisis químicos realizados en diferentes laboratorios.

La elección del acero se basó, por un lado, en la búsqueda de un material que fuera muy susceptible a la fragilización por revenido de modo de acortar los tiempos necesarios para lograr los distintos niveles de fragilización y permitir así realizar los mismos en el laboratorio a un costo razonable. La combinación de Cr y Ni como aleantes principales, la ausencia de Mo, y los niveles comerciales de P y otras impurezas que posee este acero, aseguran una alta susceptibilidad.

Por otra parte, la composición química de este acero guarda cierta similitud con la que poseen los rotores de turbina de vapor de baja presión. Como ya se ha expuesto en la introducción, este tipo de componente es uno en los que es más necesaria e incumbente la aplicación de técnicas no destructivas para predecir el grado de fragilización por revenido.

El material se recibió en forma de planchón laminado de 45 mm de espesor. A partir de éste se cortaron cupones de 140 x 45 x 14 mm, los cuales fueron identificados y sometidos a los tratamientos térmicos indicados más adelante. Todas las probetas metalográficas y de ensayo de flexión por impacto (Charpy) se extrajeron de los cupones tratados térmicamente. Un esquema del planchón original se puede ver en la figura 1.

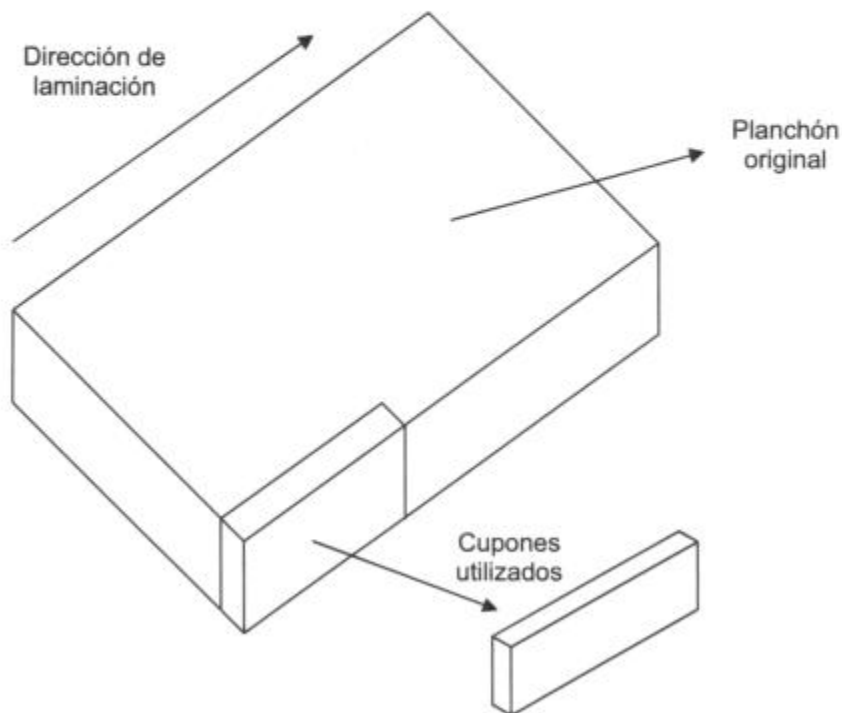


Figura 1: Esquema de la obtención de los cupones a partir del planchón original.

6.1.1. Análisis Metalográfico

El análisis metalográfico del material en estado de recepción fue parte de los trabajos realizados durante la tesis precedente [1]. El mismo sirvió para determinar la dirección de laminación del planchón, el estado microestructural de recepción, y la homogeneidad del mismo.

6.2. Tratamientos Térmicos

6.2.1. Temple y revenido

Todos los cupones fueron sometidos a un tratamiento térmico de temple y posteriormente a un revenido fuera del rango de temperaturas de fragilización con el objeto de obtener un estado de referencia o de fragilización nula a partir del cual medir los corrimientos en la temperatura de transición. Las condiciones para estos tratamientos se encuentran en la tabla 2 y coinciden con aquellas utilizadas en la tesis precedente [1].

Tabla 2: Condiciones de los tratamientos térmicos de temple y revenido.

Tratamiento Térmico de Temple	
Austenización	870°C durante 40 minutos Atmósfera de 20% CO, 40% H ₂ , ~38% N ₂ con restos de CO ₂ (<1%), H ₂ O saturada (-10°C) y CH ₄ (<1%)
Templado	en aceite con agitación fuerte
Tratamiento Térmico de Revenido	
Revenido	650°C durante 1 hora Atmósfera no controlada (aire)
Enfriamiento	en agua con agitación moderada

Las condiciones de austenización elegidas aseguran una disolución completa de los carburos y por ende una austenización completa.

Debido a la alta templabilidad de este acero, el aceite como medio de temple es suficiente para evitar la aparición de perlita y bainita en la microestructura templada.

La elección de una temperatura de revenido alta tuvo tres objetivos fundamentales; evitar el rango de fragilización, obtener una estructura con una alta tenacidad y baja temperatura de transición que pudiera usarse como estado de referencia, y lograr una estructura suficientemente estable como para minimizar los efectos de revenido de los tratamientos de fragilización posteriores.

El enfriamiento rápido luego del revenido obedece a la necesidad de minimizar el tiempo en que el acero pasa por el rango de fragilización.

La estabilidad térmica de los hornos usados en la austenización y el revenido es de $\pm 10^{\circ}\text{C}$.

6.2.2. Tratamientos térmicos de fragilización

Luego de obtener la condición de fragilización nula en todos los cupones, se efectuaron tratamientos de fragilización isotérmicos con el objeto de obtener diferentes corrimientos en la temperatura de transición por apariencia de fractura (FATT). Los parámetros elegidos para estos tratamientos se detallan en la tabla 3.

Tabla 3: Condiciones de los tratamientos isotérmicos de fragilización.

Tratamientos isotérmicos de fragilización	
Temperatura:	480 ± 1°C
Atmósfera	No controlada (aire)
Tiempo de permanencia 1:	1 hora 10 minutos
Tiempo de permanencia 2:	3 horas 30 minutos
Tiempo de permanencia 3:	5 horas
Tiempo de permanencia 4:	10 horas
Enfriamiento:	en agua con agitación moderada

Los tratamientos de fragilización se hicieron en hornos horizontales con una estabilidad térmica de $\pm 1^\circ\text{C}$.

Para obtener una correlación razonablemente confiable entre los corrimientos de la FATT (ΔFATT) y el parámetro geométrico, topográfico o microestructural que se medirá sobre las réplicas, es importante obtener valores de ΔFATT más o menos equiespaciados en el rango de aplicación de la técnica. Esto obliga a una elección adecuada de los tiempos de fragilización lo que a su vez requiere de datos confiables sobre la cinética de fragilización a la temperatura elegida. Como no se disponía de estos datos para el acero elegido, se decidió tomar como guía la cinética de fragilización a 480°C en un acero Ni-Cr parecido al elegido en esta tesis pero con un nivel de P mayor [3]. Los gráficos encontrados en este trabajo corresponden a dos estados de durezas de 20 HRC y 30 HRC.

Aunque el contenido de P es mayor que en nuestro acero, éste es uno de los pocos gráficos que hay en la literatura correspondiente a un acero al Ni-Cr sin Mo.

Se supuso la misma cinética de fragilización para nuestro acero y, en base a los datos de los gráficos referidos, se calcularon en forma aproximada los tiempos necesarios para la obtención de cuatro estados de fragilización cuyas ΔFATT estuviesen aproximadamente equiespaciadas. Dichos tiempos son los que figuran en la tabla 3.

6.2.3. Análisis metalográfico

Se realizó un análisis metalográfico en probetas al azar luego de los tratamientos térmicos de templado y revenido y también después de los

tratamientos de fragilización. Con este análisis y junto a los ensayos de dureza se verificó la validez de los tratamientos térmicos.

Para las metalografías se siguieron las recomendaciones ASTM E 3 [4]. Se pulieron las muestras con papeles abrasivos cada vez más finos para luego seguir el pulido con paño y pasta de diamante de 6 y de 1 μm , se atacaron con nital al 2% y luego se examinaron por microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido (MEB).

6.2.4. Ensayos de dureza

Las durezas luego del temple y del temple y revenido se determinaron según la especificación estándar ASTM E-18 [5]. Los ensayos se realizaron por el método Rockwell C con un durómetro marca Galileo.

6.3. Ensayos de impacto

Se efectuaron ensayos de Charpy-V sobre probetas obtenidas a partir de los cupones tratados térmicamente, tanto en el estado de referencia como en los estados fragilizados. Para ello, se maquinaron probetas de 10 x 10 x 55 mm con una entalla en V de 2 mm de profundidad con un ángulo de 45° (de tipo "A" [6]). Un plano esquemático de la posición de las probetas con respecto al cupón y al sentido de laminación se puede ver en la figura 2. Luego, se ensayó cada probeta en una máquina marca Riehle modelo PI-2 con capacidad máxima de 240 lb-pie (325 J) y escalas intermedias de 60 y 30 lb-pie (81 y 41 J). Estos ensayos se hicieron siguiendo la especificación ASTM E 23 [6].

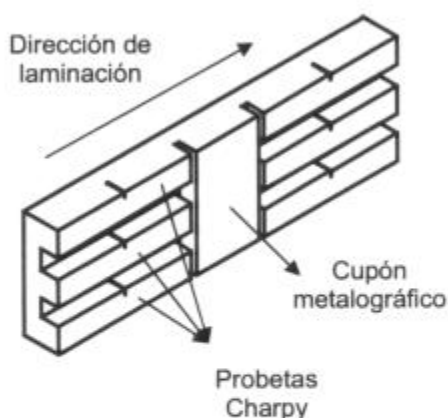


Figura 2: Ubicación del cupón metalográfico y de las probetas de Charpy en el cupón extraído del planchón. Se observa además la ubicación de la entalla con respecto a la dirección de laminación.

Las temperaturas de ensayo de las probetas fueron medidas con una termorresistencia con un registrador Honeywell de una precisión de $\pm 1^\circ\text{C}$.

El rango de temperaturas utilizado fue obtenido sumergiendo las probetas en diferentes baños líquidos termostatzados o bien mediante el uso de aparatos de refrigeración comerciales. Una vez alcanzada la temperatura de ensayo requerida se dejó estabilizar por al menos 5 minutos en todos los casos.

Se ensayaron 9 probetas para cada uno de los cuatro estados de fragilización. La poca cantidad de material disponible y la imposibilidad de conseguir más impidieron ensayar más probetas, sin embargo, al saber en forma anticipada en qué zona aproximadamente estaría la transición, se pudieron ensayar todas las probetas en dicha zona sin tener que utilizar probetas para obtener fracturas 100% frágiles o bien 100% dúctiles.

Las especificaciones ASTM E 23 [6] sugieren diferentes criterios para determinar el porcentaje de zona dúctil. El adoptado fue el de medir la zona dúctil sobre las 2 superficies de fractura de cada probeta con un microscopio estereoscópico marca Mitutoyo equipado con un vernier e interpolar el porcentaje de zona dúctil de la tabla proporcionada por dicha especificación.

Para obtener la temperatura de transición bajo el criterio de la apariencia de fractura 50% dúctil, se graficaron los datos y se ajustaron con una curva de tendencia sigmoideal. En ella se fijaron los valores máximos y mínimos como 100% dúctil y 0% dúctil.

Las curvas de ajuste fueron modeladas mediante la ecuación:

$$\% \text{ Fractura dúctil} = \frac{A_1 - A_2}{1 + e^{\frac{T - T_0}{dT}}} + A_2$$

Donde A_1 y A_2 son los valores mínimos (0%) y máximos (100%), respectivamente. T es la temperatura de ensayo y T_0 es la temperatura de transición buscada.

6.3.1. Análisis fractográfico

Después de la cuantificación de la FATT para cada estado, se eligieron las probetas con mayor porcentaje de fractura frágil y se observaron en el microscopio electrónico de barrido (MEB).

6.4. Ensayos de ataque químico

6.4.1. Ataque químico

Esta técnica fue puesta a punto en la tesis precedente. En ella, como se dijo anteriormente, luego de diversos ensayos y modificaciones empíricas a las condiciones generales, se llegó a las condiciones de ataque mostradas en la tabla 4, las cuales sirvieron como punto de partida para la presente tesis.

Tabla 4: Condiciones de ataque iniciales.

Condiciones de ataque en el PAE Test [1]	
Solución	Saturada en agua de ácido pícrico (1,3 g/100 ml de H ₂ O)
Tensioactivo	Nonil Fenol 10M
Cantidad de tensioactivo	0,01 gramos por cada 100 ml de solución
Vol. reactivo	100 ml por probeta
Tiempo	0,5 horas (30 minutos)
Temperatura	Ambiente (18-25 °C)
Agitación	Continua y moderada
Dispositivo de agitación	Agitador magnético (Imán que acopla a un motor eléctrico)

La secuencia de preparación recomendada [1] fue:

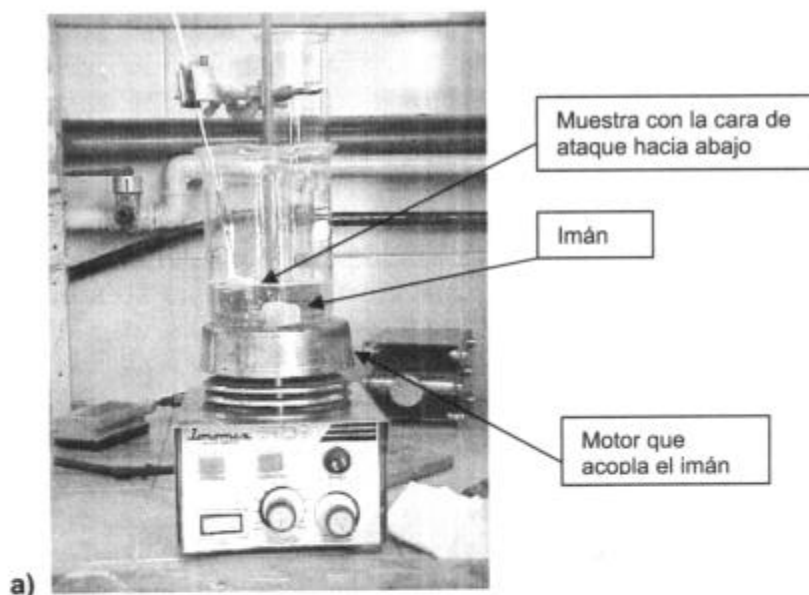
1. Preparación metalográfica (en probetas de 1 x 1 cm) hasta pulido en paño fino con pasta de diamante de 1 µm.
2. Limpieza con agua y detergente.
3. 5 minutos de limpieza ultrasónica.
4. Enmascaramiento con pintura epoxi de las caras no pulidas para mantener constante el volumen de reactivo por área a atacar.
5. PAE Test según tabla 4.
6. Limpieza con agua y detergente.
7. 5 minutos de limpieza ultrasónica.
8. Medición del ataque sobre muestra y sobre réplica por diversos medios, por ejemplo, la profundidad de ataque sobre muestra por el método de la impronta vickers.

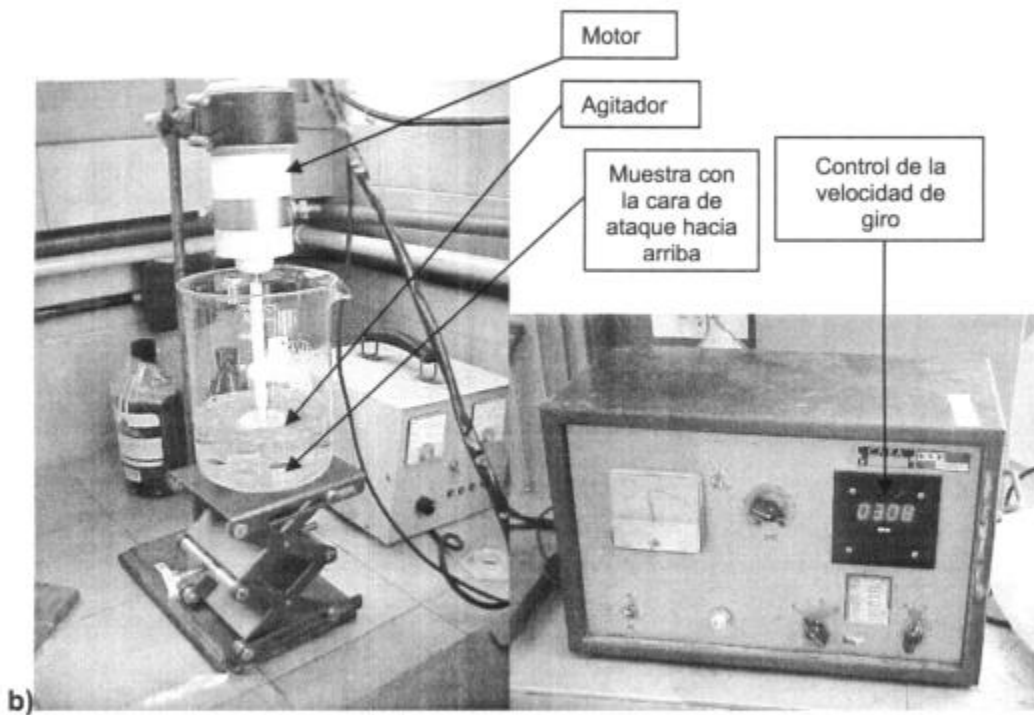
Éste fue el procedimiento seguido en los primeros ensayos realizados en esta tesis.

Los resultados obtenidos en los ensayos iniciales indicaron que las condiciones elegidas para el ensayo PAE en la tesis precedente no eran adecuadas para poder discernir o diferenciar entre los estados cuyas FATT eran más cercanas al estado no fragilizado, es decir, aquellos estados con menor fragilización. Esto obligó a efectuar una nueva puesta a punto del ataque mediante la variación de algunos de los parámetros del ensayo.

Se hicieron progresivamente varios intentos modificando alguna de las variables que intervienen en el ataque. Cada uno de estos intentos constituyó una **tanda** de ensayos. Los resultados de cada una de estas tandas sirvieron de guía para elegir las condiciones de la siguiente. Gran parte del trabajo experimental de la presente tesis se insumió en esta puesta a punto.

Para comenzar con la nueva puesta a punto se decidió volver a implementar algunas características del ataque que figuran en la literatura [8-13]. El cambio más importante fue el tiempo. Se optó por un tiempo de ataque de 2,5 horas. Luego, se realizaron ensayos para distintos niveles de agitación y distintas cantidades de tensioactivo. También se comenzó a controlar la temperatura.





Fotografía 1: Dispositivo de ataque utilizado. a) Con agitador magnético. b) Con agitador mecánico.

Durante los primeros ataques se usó un agitador magnético. La solución de ataque era agitada desde el fondo mientras las probetas estaban en la superficie con la cara a atacar hacia abajo (fotografía 1a). Este agitador es un imán que gira acoplado a un motor que se encuentra debajo del recipiente que contiene la solución. Por problemas en el acoplamiento, la constancia de la velocidad de agitación necesaria para la repetibilidad de los resultados no estaba asegurada. Por ello, al comprobar que los resultados del ataque eran muy sensibles a la velocidad de agitación, se decidió cambiar por un agitador mecánico y se cambió la configuración del dispositivo. Las probetas se fijaron en el fondo del recipiente con la cara de ataque hacia arriba y el agitador actúa en la superficie (fotografía 1b). Con este nuevo dispositivo se pudieron obtener condiciones de agitación más constantes y reproducibles, y además se pudieron ensayar mayor cantidad de probetas en un sólo ataque, acortando los tiempos de experimentación.

A continuación se describe la secuencia de ensayos realizados variando las condiciones del mismo, comenzando por los primeros ataques efectuados con las condiciones de ataque usadas en la tesis precedente, hasta aquellos hechos bajo las condiciones finales adoptadas. Las tablas 4, 5, 6 y 7 muestran las condiciones generales de ataque de cada tanda y los resultados se presentan en el siguiente capítulo. Dentro de cada tanda hubo condiciones que variaron sin llegar a producir grandes cambios en los resultados. La tabla 7 define, además, las condiciones finales de ataque. En estas tablas no se incluye la cantidad de ensayos que tuvo que ser descartada por variaciones en las condiciones de ataque, principalmente de temperatura y en la geometría de agitación, y que afectaron mucho los resultados. Tampoco se incluyen los ataques que se destinaron a observaciones en el microscopio electrónico de barrido.

Primera tanda de ensayos: Como ya se explicó, se comenzó atacando con las condiciones utilizadas en la tesis precedente (tabla 4).

Segunda tanda de ensayos: Las condiciones de ataque en esta tanda se dan en la tabla 5. Las principales diferencias con la primera consisten en el tiempo de ataque, que fue extendido a 2,5 horas, y en la cantidad de Nonil Fenol, que fue aumentada considerablemente. En esta tanda las probetas se atacaron incluidas en acrílico dejando sólo una cara libre para atacar.

Tabla 5: Condiciones de ataque en la segunda tanda de ensayos.

Condiciones de ataque en la segunda tanda de PAE Tests	
Cantidad de ataques	6
Cantidad de probetas atacadas	16
Solución	Saturada en agua de ácido pícrico (1,3 g/100 ml de H ₂ O)
Tensioactivo	Nonil Fenol 10M
Cantidad de tensioactivo	0,5 gramos por cada 100 ml de solución
Vol. reactivo	100 ml por probeta
Tiempo	2,5 horas (150 minutos)
Temperatura	Ambiente (18-25°C)
Agitación	Continua y fuerte
Dispositivo de agitación	Agitador magnético (Imán que acopla a un motor eléctrico)

Tercera tanda de ensayos: El cambio más importante en esta tanda fue la cantidad de Nonil Fenol presente en solución, como se puede ver en la tabla 6. Durante esta tanda, que fue la más grande, se fueron cambiando variables que si bien afectaron los resultados, lo hicieron en menor medida que el cambio en la cantidad de Nonil Fenol. El primer cambio fue que al sexto ataque se dejó de incluir las probetas debido a que el acrílico se agrietaba en la unión con la probeta. Esto, además de cambiar la cantidad de superficie a atacar, cambió la geometría de la probeta y, por lo tanto, la agitación. El segundo cambio fue al duodécimo ataque cuando se enmascararon las probetas con pintura epoxi, dejando al descubierto sólo la cara a atacar. Este cambio redujo nuevamente la cantidad de superficie a atacar sin cambiar la agitación. El tercer cambio consistió en sumergir completamente las probetas en la solución, lo que afectó la agitación.

Tabla 6: Condiciones de ataque en la tercera tanda de ensayos.

Condiciones de ataque en la tercera tanda de PAE Tests	
Cantidad de ataques	20
Cantidad de probetas atacadas	58
Solución	Saturada en agua de ácido pícrico (1,3 g/100 ml de H ₂ O)
Tensioactivo	Nonil Fenol 10M
Cantidad de tensioactivo	0,05 gramos por cada 100 ml de solución
Vol. reactivo	100 ml por probeta
Tiempo	2,5 horas (150 minutos)
Temperatura	18-23°C
Agitación	Continua y fuerte
Dispositivo de agitación	Agitador magnético (Imán que acopla a un motor eléctrico)

Cuarta tanda de ensayos: en ésta tanda se comenzó a utilizar el agitador mecánico. Por otra parte, como los ensayos anteriores demostraron que el ataque es bastante sensible a la temperatura de la solución, se incrementó el control de la misma manteniéndola en un rango de 2°C.

La ventaja de este nuevo dispositivo es la mayor rapidez con que se efectúan los ensayos y el mayor control que se tiene sobre las variables principales. Esto se tradujo en una menor cantidad de probetas descartadas por un ataque no válido, ya sea por inhomogeneidades en la superficie atacada, ataques excesivos o demasiado leves. Los resultados obtenidos en esta tanda demostraron ser aceptables y en consecuencia las condiciones utilizadas se tomaron como las finales. Las mismas se encuentran en la tabla 7.

Tabla 7: Condiciones de ataque en la cuarta tanda de ensayos.

Condiciones de ataque en la cuarta tanda de PAE Tests	
Cantidad de ataques	6
Cantidad de probetas atacadas	27
Solución	Saturada en agua de ácido pícrico (1,3 g/100 ml de H ₂ O)
Tensioactivo	Nonil Fenol 10M
Cantidad de tensioactivo	0,05 gramos por cada 100 ml de solución
Vol. reactivo	100 ml por probeta
Tiempo	2,5 horas (150 minutos)
Temperatura	22-24°C
Agitación	Continua y fuerte
Dispositivo de agitación	Hélice comandada por un motor eléctrico con contador de r.p.m.

El procedimiento definitivo utilizado para la realización del ensayo de ataque con ácido pícrico (PAE) es el siguiente:

1. Preparación metalográfica (en probetas de 1 x 1 cm) hasta pulido en paño fino con pasta de diamante de 1 μ m.
2. Limpieza con agua y detergente.
3. Enmascaramiento con pintura epoxi de las caras no pulidas para mantener constante el volumen de reactivo por área a atacar.
4. PAE Test según tabla 7.
5. Limpieza con agua y detergente.
6. 5 minutos de limpieza ultrasónica.
7. Medición del ataque sobre muestra y sobre réplica por diversos medios, de los cuales se habla en el próximo punto en este capítulo.

6.4.2. Evaluación del ataque

Para efectuar una correcta evaluación del ataque, es necesario tener en cuenta la variación que se produce entre las bandas no segregadas y las

bandas segregadas. Esta variación fue reportada en la tesis precedente [1] y en otros trabajos [14].

Debido a su composición química, las bandas segregadas son más sensibles a la fragilización por revenido y además se ha encontrado que la dispersión de los resultados del ataque es menor en las mismas que en el resto del material [14]. En consecuencia, se decidió evaluar los ataques efectuando mediciones siempre sobre las bandas segregadas, al igual que en la tesis precedente.

Uno de los objetivos de la presente tesis fue definir qué parámetro metalográfico, geométrico, o topográfico guarda una mayor correlación con el corrimiento de la FATT. Para cumplir con este objetivo se midieron distintos parámetros con distintos métodos de medición, sobre réplica y sobre muestra. Algunos de estos métodos tuvieron que ser descartados por la gran dispersión en los resultados o por la imposibilidad de ser aplicados in-situ.

A continuación se describen los métodos utilizados.

6.4.2.1. *Método de la impronta*

Como un primer modo de evaluación se continuó con la medición de la profundidad de ataque con el método de la impronta Vickers como en la tesis precedente. Se efectuaron de 2 a 5 improntas Vickers con una carga de 1 kg en cada muestra atacada. Luego, con pulidos sucesivos, se midió el porcentaje de bordes de grano desaparecidos a distintas profundidades. Esto requiere la constante observación de la superficie para medir la cantidad de bordes de grano borrados a medida que se va puliendo la muestra, lo que se hizo en 6 pasos aproximadamente. El conteo se realizó mediante un analizador de imágenes, midiendo en cada foto el porcentaje área oscura cuya determinación se detalla en el punto siguiente. El procedimiento seguido para aplicar éste método fue el siguiente:

1. Se hicieron de 2 a 4 improntas sobre las bandas de segregación, se midieron sus diagonales y se calculó la profundidad para cada impronta según la fórmula: $H = D/7$, donde D es el promedio de las dos diagonales y H la profundidad. El promedio de estas medidas es la profundidad inicial.
2. Se tomaron de 2 a 4 fotos alrededor de cada impronta y se midió el área oscura de cada foto. Se promediaron las mismas y se obtuvo un área oscura para cada impronta. Estos valores se promediaron para obtener un área oscura inicial. A partir de este valor se calculó el porcentaje de área oscura eliminada o borrada en los pasos sucesivos de pulido.
3. Se realizó un pulido breve y se volvieron a realizar todas las mediciones y promedios sobre las mismas improntas para obtener la profundidad y el área oscura correspondientes al primer paso. La diferencia entre la profundidad inicial y la obtenida en el primer paso es el espesor de la capa removida durante el pulido en este paso.

4. Se calculó el porcentaje de área oscura borrada en el primer paso, esto es, la cantidad de área oscura que desapareció en relación con la cantidad inicial: $(1 - \frac{a_1}{a_0}) \times 100$; siendo a_1 : área oscura del primer paso y a_0 : área oscura inicial.
5. Se repitieron los puntos 2 a 4 para cada paso de pulido para obtener el porcentaje de área oscura borrada correspondiente a cada profundidad hasta llegar casi al 100% del área oscura inicial borrada.
6. Se graficaron los resultados y por interpolación se obtuvieron las profundidades de ataque para un 90% y un 100% de área oscura borrada para cada estado fragilizado.

Este método se utilizó para verificar los resultados obtenidos en la tesis precedente y para tener una aproximación de la profundidad de ataque.

6.4.2.2. Método del área oscura

El método del área oscura había dado resultados promisorios durante la tesis precedente [1]. Por lo tanto, se continuaron las mediciones con este método en esta tesis.

El método consiste en la medición directa del porcentaje de área oscura en las probetas atacadas con la intención de correlacionarlo con la fragilización. Este método se basa en la idea de que a mayor fragilización será mayor el grado de ataque, y por lo tanto también será mayor la contribución al área oscura (atacada) en las probetas atacadas previamente. A diferencia del método de la impronta, donde también se utilizó la medición del porcentaje de área oscura, en éste método no es necesaria la medición en diferentes pasos de pulido, la medición se hace directamente sobre las probetas atacadas.

Para determinar el porcentaje de área oscura correspondiente a cada estado fragilizado se tomaron fotos a 200x con el microscopio óptico. Se tomaron de 3 a 6 fotos por muestra y se hizo una medición por cada foto.

Para que el programa analizador de imágenes pueda efectuar la cuantificación del área oscura fue necesario determinar un nivel umbral a partir del cual se considera área "oscura" y por debajo del cual se considera área "blanca". Éste umbral se determinó comparando las mediciones de área oscura obtenidas mediante el analizador de imágenes usando diferentes umbrales, con los valores obtenidos mediante el conteo por puntos usando una grilla de 100 puntos. Los niveles de umbral utilizados fueron 100, 95 y 105 y en la figura 2 pueden verse las diferencias encontradas respecto de la medición por conteo de puntos por el método de la grilla. Como puede verse, las menores diferencias se obtuvieron para un umbral de 100, el cual fue elegido para efectuar todas las mediciones siguientes.

Este método del área oscura se aplicó siempre sobre muestras y se discontinuó antes de que se empezara a medir sobre réplicas debido a la gran

dispersión de los resultados, los que se presentan en el capítulo correspondiente.

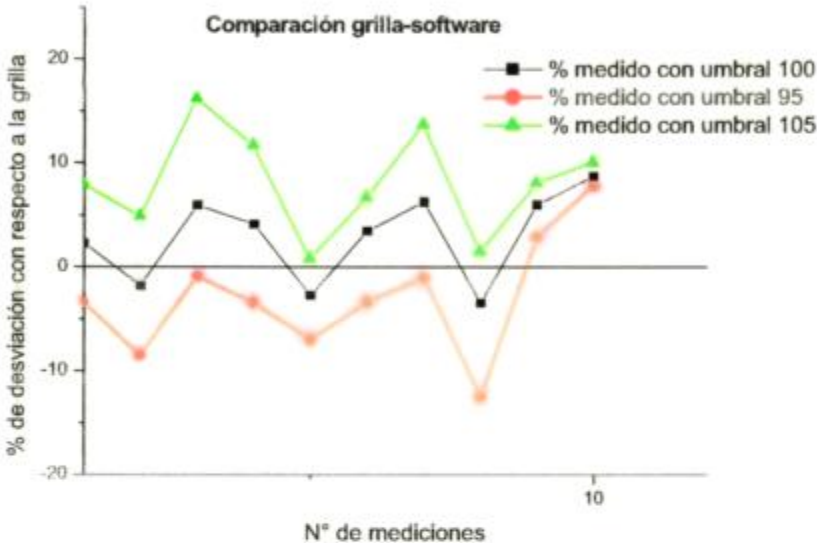


Figura 3: Comparación del % de área oscura medida con grilla sobre foto con el % de área oscura medida con el analizador de imágenes para distintos umbrales.

6.4.2.3. *Método del enfoque-desenfoque*

Esta técnica se aplicó sobre réplicas de acetato y de barniz a base de nitrocelulosa. El procedimiento consiste en estimar la profundidad de ataque mediante el enfoque de los valles en la réplica (o superficie de los granos en las muestras) y luego enfocar las crestas (o las hendiduras de los bordes de grano atacados en el caso de las muestras).

Las mediciones se efectuaron en el microscopio óptico mediante la graduación que posee el enfoque fino del mismo. La presentación de las técnicas de replicado de la superficie se da más adelante en este capítulo.

Se realizaron de 3 a 5 mediciones por muestra a un aumento de x1000. Esta técnica tiene una gran incertidumbre de medición, ya que la mínima división en la escala del microscopio es de 1 μm y además, la profundidad de campo para el objetivo de 100x utilizado es de 0,73 μm [15]. La suma de estos errores es un alto porcentaje de la medición total. Debido a esto, no se realizaron muchas mediciones.

Otro inconveniente para esta técnica fue que las réplicas de la resina acrílica (Technovit) no copiaban fielmente la profundidad del ataque.

6.4.2.4. Medición del ancho de borde de grano

Los malos resultados obtenidos utilizando los métodos anteriores llevaron a la búsqueda de un nuevo parámetro para correlacionar con el corrimiento de la FATT. La elección del ancho de borde de grano como posible parámetro a correlacionar se basó en los antecedentes de la literatura [12, 16, 17, 22 y 23].

Como ya se expuso en el punto 4.2.2, al igual que la profundidad de ataque, el ancho de borde de grano atacado guarda relación con la cantidad de fósforo segregado y, por lo tanto, con el corrimiento de la FATT.

Esta técnica se aplicó sobre muestras y sobre réplicas. Para ello se tomaron fotos digitales en el microscopio óptico con un aumento de x1000. Luego, se tomaron las medidas con la ayuda de un analizador de imágenes (Matrox Inspector 2.1). Para decidir la cantidad de mediciones, se observó la variación del promedio con el número de mediciones (a modo de ejemplo se expone un caso en la figura 3). Finalmente se optó por tomar 5 fotos en cada muestra sobre 5 bandas diferentes y sobre cada foto hacer de 7 a 10 mediciones. Esto da un total de 35 a 50 mediciones, que es muy superior a la cantidad propuesta por otros autores [16] quienes miden de 8 a 10 bordes de grano. Otros grupos de trabajo que utilizan la medición de la profundidad de ataque, proponen medir sobre réplica aproximadamente 50 bordes de grano [26], lo que equivale a evaluar el grado de ataque en una cantidad de bordes de grano comparable a la aquí propuesta.

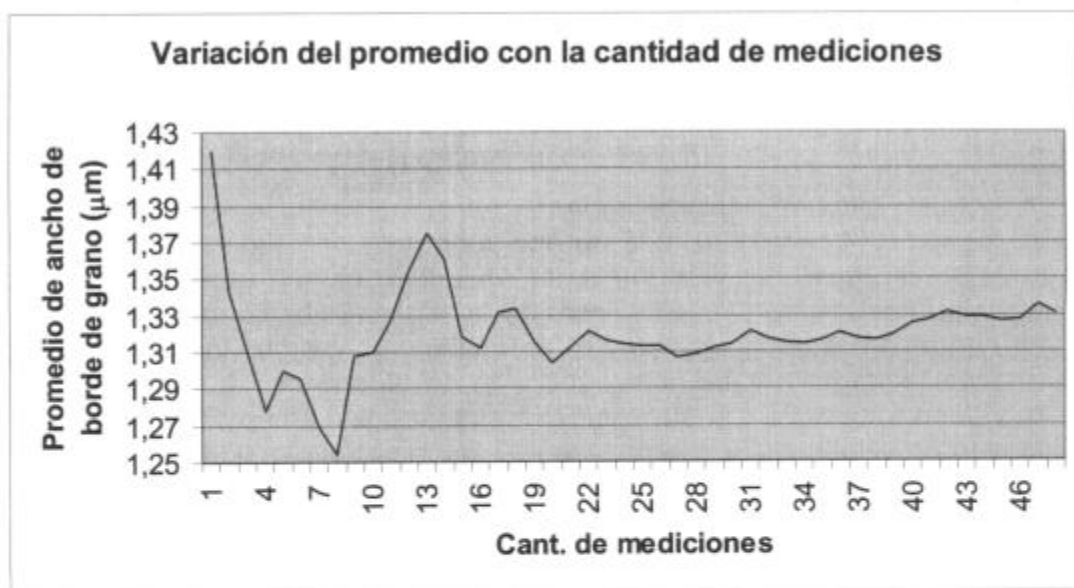


Figura 4: Variación del promedio del ancho de borde de grano con la cantidad de mediciones sobre foto.

6.4.3. Técnica de replicación de la superficie

Para cada ataque y luego de fotografiar las muestras, se tomaron réplicas utilizando diferentes materiales: barniz de base nitrocelulosa, láminas de acetato, y finalmente una resina acrílica que se comercializa con la marca Technovit.

Las réplicas se prepararon para su observación al microscopio óptico mediante la deposición de una capa de oro.

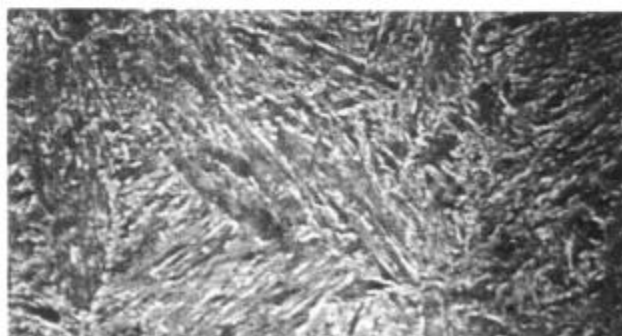
Con el objeto de decidir cuál de los materiales de réplica es el que copia más fielmente el relieve de las muestras y por lo tanto da mejores resultados en las mediciones del ancho de los bordes de grano, se realizó un estudio en el microscopio electrónico de barrido.

7. Resultados

7.1. Análisis metalográfico del estado de recepción del material

Este análisis fue realizado en la tesis precedente [1] sobre cupones extraídos de la chapa original tal como se la recibió, los resultados principales se transcriben a continuación.

Las metalografías mostraron una microestructura fina y homogénea de martensita revenida a alta temperatura. Los carburos observados fueron esferoidales y se ubicaban dentro de los listones, en los bordes de los mismos y también en los antiguos bordes de grano austeníticos. En éste último caso eran más gruesos que el resto.



Fotografía 1: x 3200 Estado de recepción. Se observan carburos tanto entre los listones como en los antiguos bordes de grano [1].

La observación de la sección longitudinal permitió detectar cierto bandeo en el material. Este bandeo fue verificado en la presente tesis.

También se observaron inclusiones alargadas, tipo MnS, lo que permitió establecer el sentido de laminación de los cupones.

La medición del tamaño de grano austenítico por métodos comparativos en el microscopio óptico dio como resultado un tamaño de grano promedio ASTM N°8 (19 μm).

7.2. Tratamientos térmicos

Estos resultados comprenden los análisis metalográficos que se hicieron para ver la microestructura obtenida con los tratamientos térmicos, los ensayos de dureza y de impacto, y los análisis fractográficos hechos sobre algunas de las probetas de impacto.

7.2.1. Análisis metalográficos

Temple y revenido:

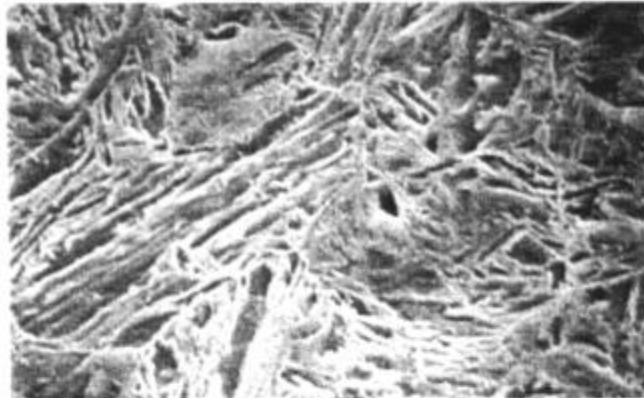
La estructura del tratamiento térmico de temple puede verse en las fotografías 2 y 3 donde se observa la estructura martensítica obtenida, las mismas fueron extraídas de los trabajos precedentes [1].

Se observa una estructura típica de martensita en listones formando paquetes dentro de los antiguos granos austeníticos.

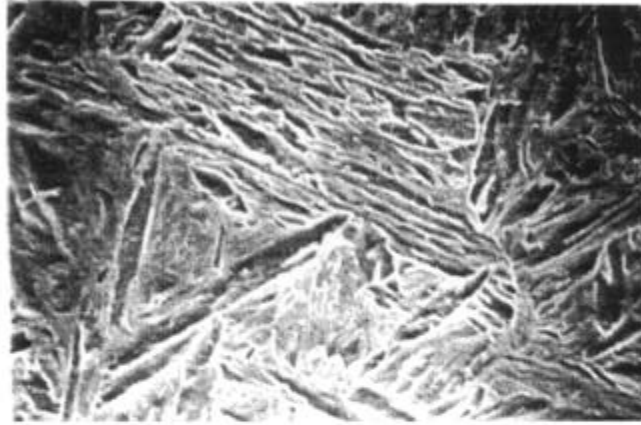
En el estado de temple y revenido la estructura resultó muy similar a la del estado de recepción ya descrita. En las fotografías 4 a 8 pueden verse los carburos precipitados durante el revenido.

En la fotografía 4 puede verse una de las bandas de segregación que presenta el material. La comparación de la estructura de temple y revenido dentro y fuera de dicha banda se puede observar en las fotografías 5 a 8.

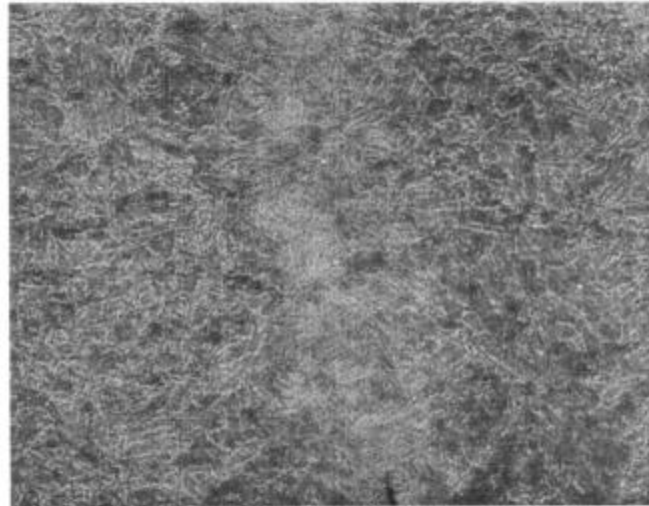
Dentro de la banda segregada la estructura de listones martensíticos es más gruesa.



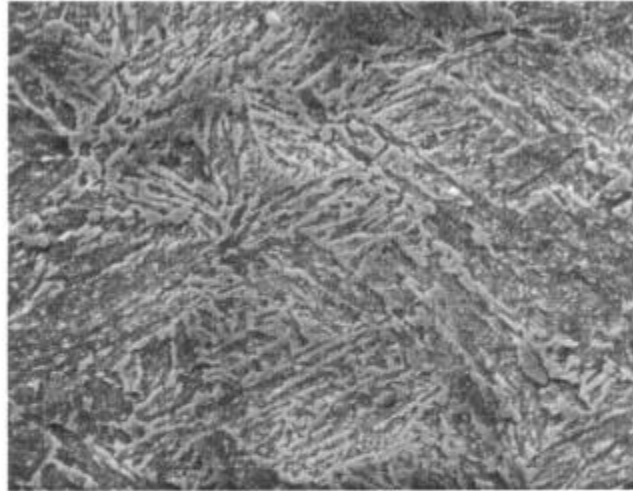
Fotografía 2: x 4160 Estructura de temple. Se observan los listones de martensita [1].



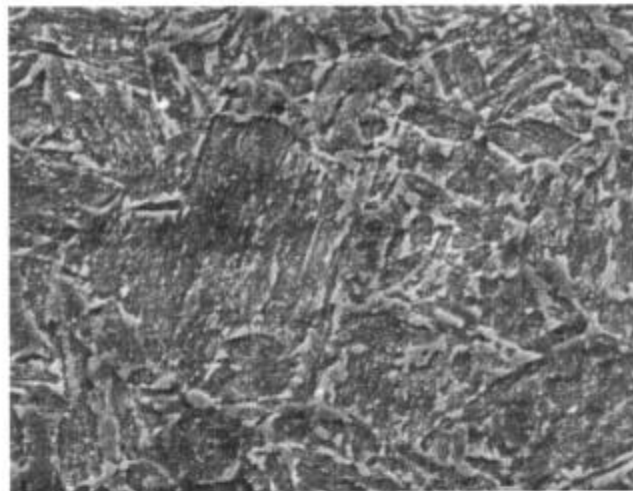
Fotografía 3: x 4160 Estructura de temple. Se observan los listones de martensita [1].



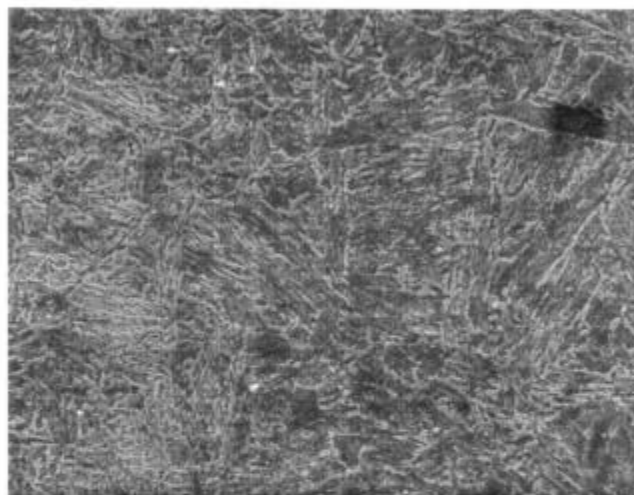
Fotografía 4: x 1040 Martensita revenida. En la parte central de la fotografía y en orientación vertical, puede observarse una banda de segregación. Ataque con nital 2%.



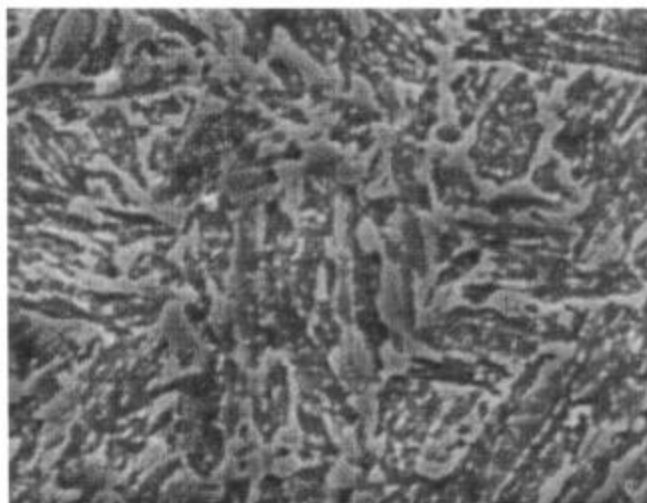
Fotografía 5: x 4160 Estructura de martensita revenida dentro de la banda segregada. Ataque con nital 2%.



Fotografía 6: x 4160 Estructura de martensita revenida fuera de la banda. Se ve menor relieve de los listones que dentro de la banda. Ataque con nital 2%.



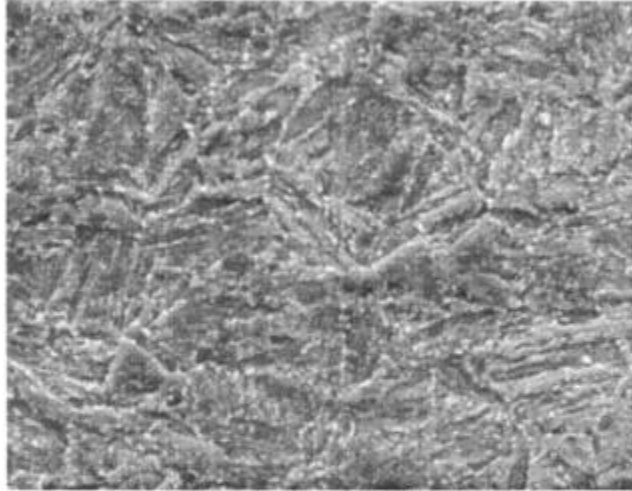
Fotografía 7: x 2080 Estructura de martensita revenida. Límite entre la banda segregada (izquierda) y la zona no segregada (derecha). Ataque con nital 2%.



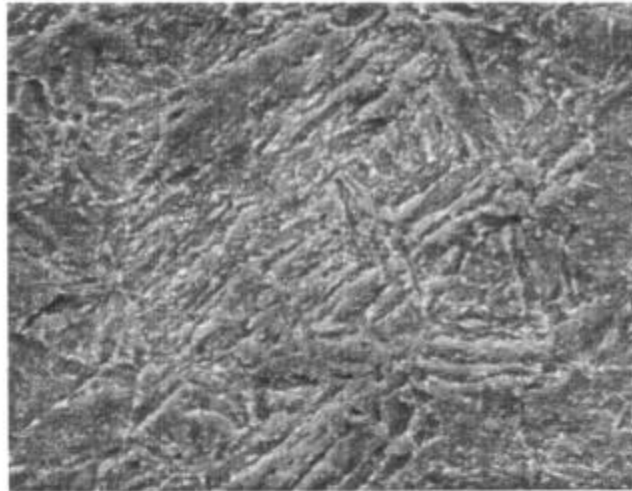
Fotografía 8: x 8320 Estructura de martensita revenida dentro de la banda segregada. Se aprecian además los carburos precipitados durante el revenido. Ataque con nital 2%.

Tratamientos de fragilización:

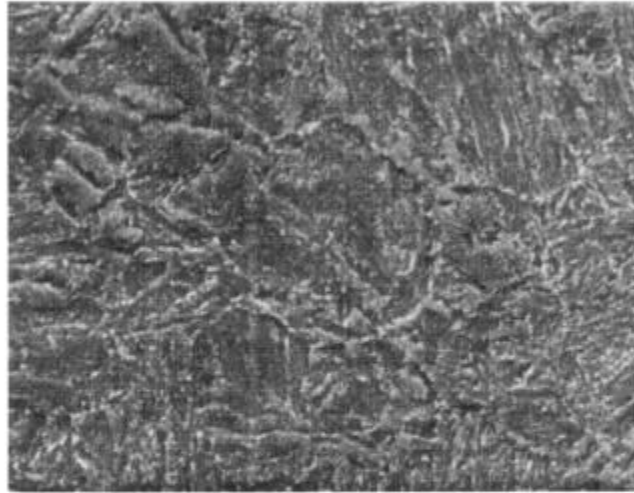
En las fotografías 9 a 14 se presentan las estructuras observadas para los distintos estados fragilizados. Debido a la similitud en las estructuras para los diferentes tratamientos de fragilización, sólo se consideró necesario presentar algunos ejemplos.



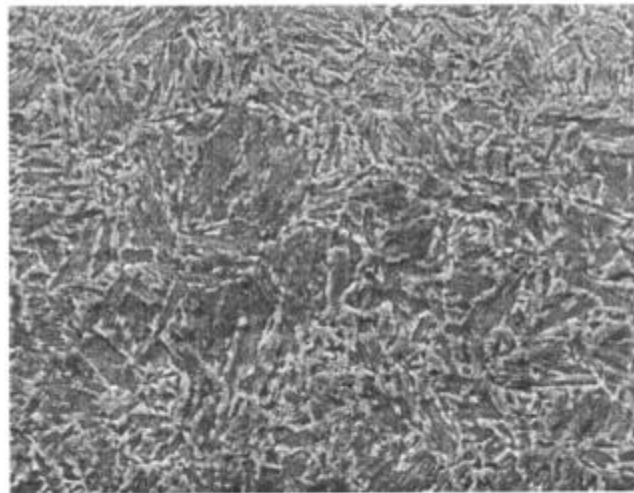
Fotografía 9: x 4160 Tratamiento de fragilización de 1 hora 10 minutos. Estructura de martensita revenida. Carburos precipitados dentro y entre los listones, así como en los antiguos bordes de grano austeníticos. Ataque con nital 2%.



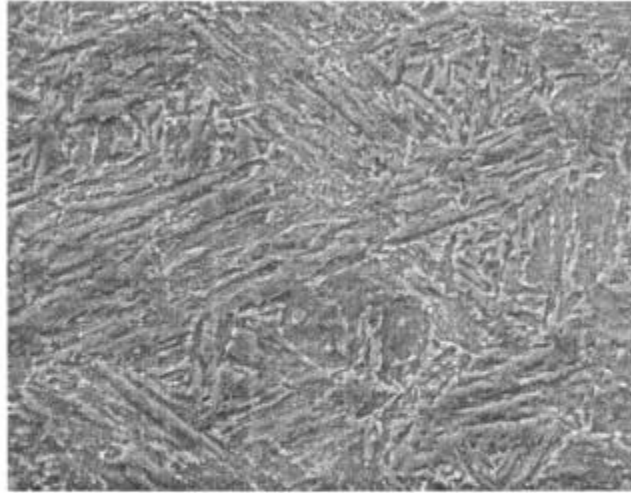
Fotografía 10: x 4160 Tratamiento de fragilización de 1 hora 10 minutos. Estructura de la banda segregada. Se ven listones más gruesos y con mayor relieve que en la fotografía anterior. Ataque con nital 2%.



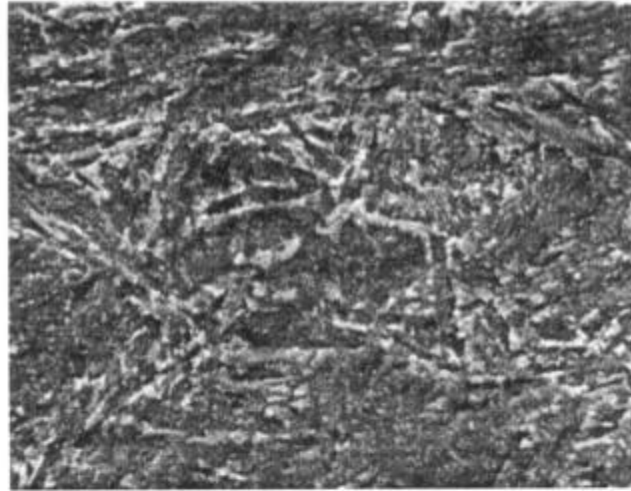
Fotografía 11: x 4160 Tratamiento de fragilización de 1 hora 10 minutos. Límite entre la banda segregada (izquierda) y la zona no segregada. Ataque con nital 2%.



Fotografía 12: x 2080 Tratamiento de fragilización de 3,5 horas. Ataque con nital 2%.



Fotografía 13: x 2080 Tratamiento de fragilización de 5 horas.
Ataque con nital 2%.



Fotografía 14: x 4160 Tratamiento de fragilización de 5 horas.
Ataque con nital 2%.

7.2.2. Ensayos de dureza

La dureza se midió en todos los cupones y luego de los distintos tratamientos térmicos. La dureza de temple tuvo un promedio de HRC 43, mientras que los ensayos de dureza efectuados sobre varios cupones en estado de temple y revenido dieron un promedio de HRC 24,3 con una desviación estándar de 1,6. Posteriormente, se midió la dureza en todos los estados fragilizados. En los estados tratados isotérmicamente por 1 hora 10 minutos y 3,5 horas no se obtuvo variación con respecto al estado de temple y

revenido. Sin embargo, en los estados fragilizados por 5 y 10 horas se puede observar una leve disminución en la dureza con respecto al estado sin fragilizar. En la tabla 1 se presentan los resultados:

Tabla 1: Mediciones de dureza.

Estado	Cantidad de mediciones	Promedio	Desviación estándar
Templado	7	43,1	2,0
Templado y revenido	66	24,3	1,6
TI: 1 hora 10 minutos	24	24,5	1,5
TI: 3,5 horas	20	24,5	1,6
TI: 5 horas	24	22,8	1,8
TI: 10 horas	33	21,6	1,1

7.2.3. Ensayos de Impacto

Los resultados de los ensayos de impacto para el estado de referencia (temple y revenido) y para los estados fragilizados se muestran en las tablas 2 a 6 y en las figuras 1 a 10.

Las curvas de ajuste fueron modeladas mediante la ecuación:

$$\% \text{ Fractura dúctil} = \frac{A_1 - A_2}{1 + e^{\frac{T - T_o}{dT}}} + A_2$$

A₁ y A₂ son los valores mínimo y máximo respectivamente de la curva de transición. Para el ajuste, se fijó A₁=0 (meseta inferior) y A₂=100 (meseta superior). El T_o resultante es la FATT.

Tabla 2: Resultados de los ensayos Charpy para el estado temple y revenido

Ensayos de impacto con el cupón templado y revenido Dureza HRC 23 FATT = -90°C			
Probeta	Temperatura [°C]	Energía [J]	% Fract. dúctil
14R2	-70	73,224	72
14R1	-80	58,308	62
14R3	-100	52,884	55
14A2	-89	46,104	31
14A3	-110	47,46	40
14A1	-109	43,392	26

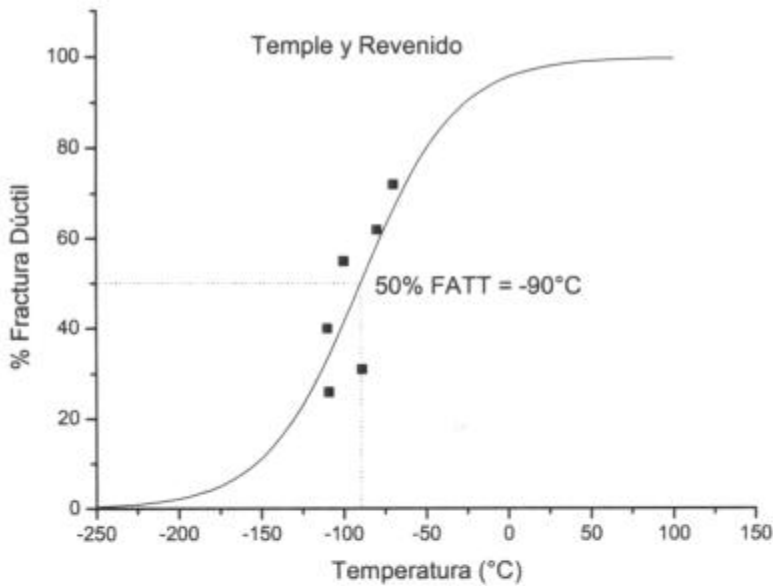


Figura 1: % Fractura dúctil vs. temperatura para el estado de referencia (temple y revenido). La temperatura de transición por apariencia de fractura fue -90°C.

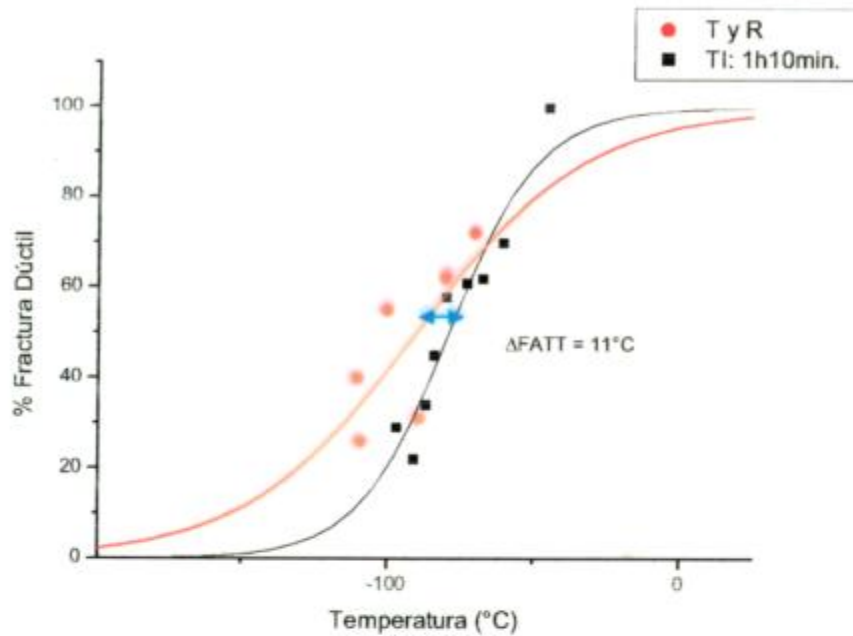


Figura 3: Curvas de los ensayos de impacto para los estados de referencia y fragilizado por 1 hora 10 minutos. Se aprecia un corrimiento de temperatura de transición para el estado fragilizado de 11°C respecto del estado de referencia.

Tabla 4: Resultados de los ensayos Charpy. Temple y revenido más tratamiento isotérmico de fragilización de 3,5 horas.

Ensayos de impacto con el cupón templado y revenido + tratamiento isotérmico de 3,5 horas Dureza HRC 24-26 FATT = -31°C			
Probeta	Temperatura (°C)	Energía [J]	% Fract. dúctil
1B4	0	107,1	94
1B5	-27	67,8	50
1B6	-43	51,5	41
11A3	-56	63,7	34
3A7	-68	35,3	24
11A1	-17	75,9	51
3A8	-35	54,2	36
11A2	-11	97,6	76
3A9	-26	70,5	52

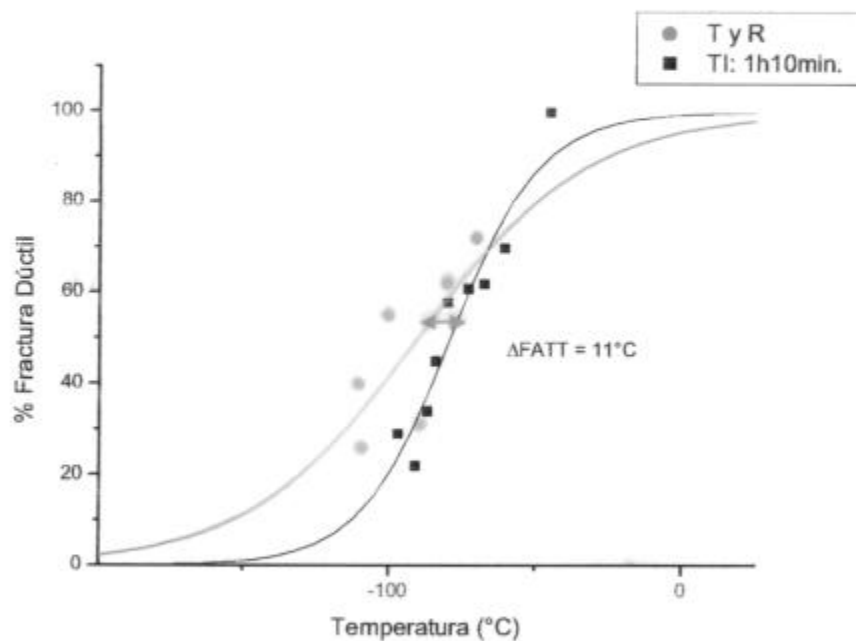


Figura 3: Curvas de los ensayos de impacto para los estados de referencia y fragilizado por 1 hora 10 minutos. Se aprecia un corrimiento de temperatura de transición para el estado fragilizado de 11°C respecto del estado de referencia.

Tabla 4: Resultados de los ensayos Charpy. Temple y revenido más tratamiento isotérmico de fragilización de 3,5 horas.

Ensayos de impacto con el cupón templado y revenido + tratamiento isotérmico de 3,5 horas Dureza HRC 24-26 FATT = -31°C			
Probeta	Temperatura (°C)	Energía [J]	% Fract. dúctil
1B4	0	107,1	94
1B5	-27	67,8	50
1B6	-43	51,5	41
11A3	-56	63,7	34
3A7	-68	35,3	24
11A1	-17	75,9	51
3A8	-35	54,2	36
11A2	-11	97,6	76
3A9	-26	70,5	52

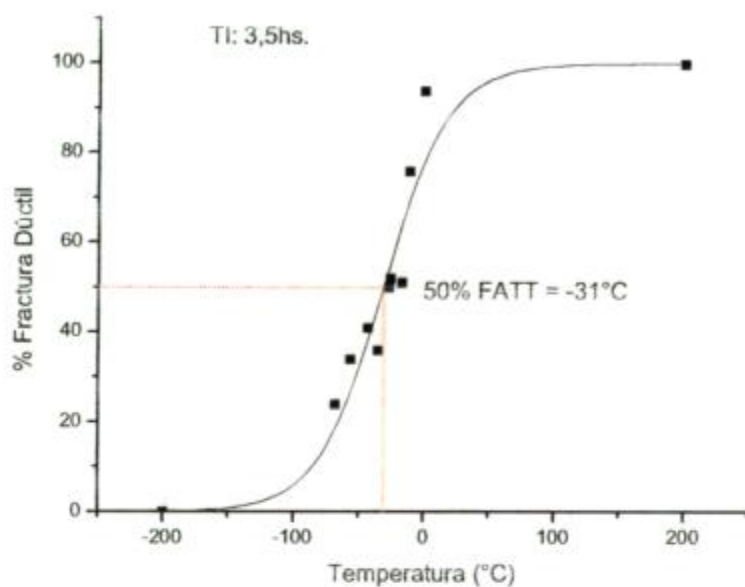


Figura 4: % Fractura dúctil vs. temperatura para el estado fragilizado por 3,5 horas. La temperatura de transición por apariencia de fractura fue -31°C.

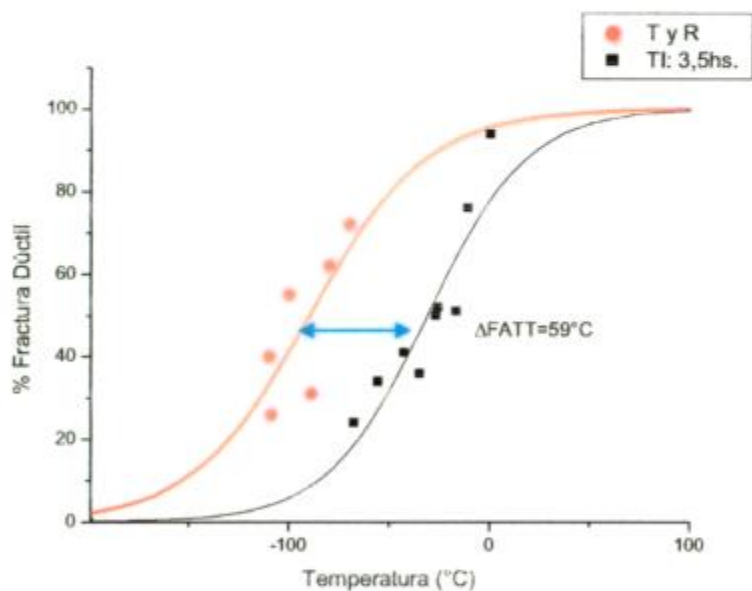


Figura 5: Curvas de los ensayos de impacto para los estados de referencia y fragilizado por 3,5 horas. Se aprecia un corrimiento de temperatura de transición para el estado fragilizado de 59°C respecto del estado de referencia.

Tabla 5: Resultados de los ensayos Charpy. Temple y revenido más tratamiento isotérmico de fragilización de 5 horas.

Ensayos de impacto con el cupón templado y revenido + tratamiento isotérmico de 5 horas Dureza HRC 23 y 26 FATT = -18°C			
Probeta	Temperatura (°C)	Energía [J]	% Fract. dúctil
16A0	-28	57,0	42
12A1	-34	50,2	40
12A2	18	97,6	75
12A3	-58	35,3	26
12B4	-43	48,8	30
12B5	0	84,1	62
12B6	-16	63,7	48,7
16B7	-22,5	52,9	43
16A8	-8	71,9	62

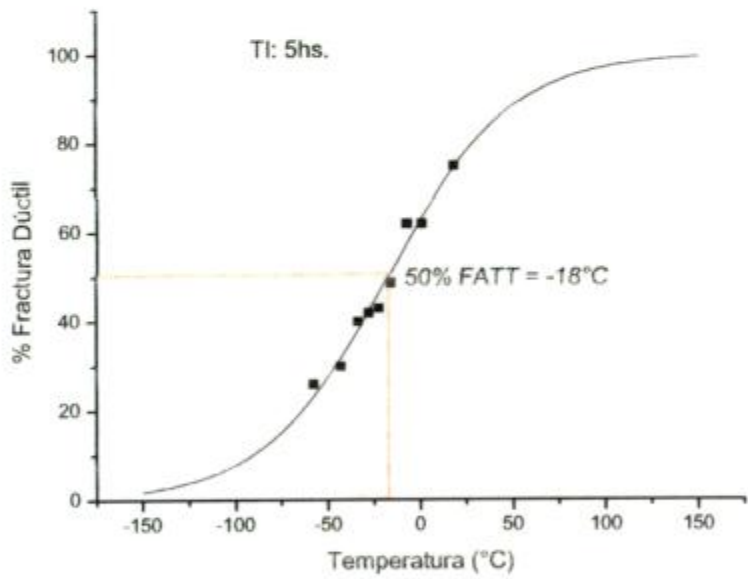


Figura 6: % Fractura dúctil vs. temperatura para el estado fragilizado por 5 horas. La temperatura de transición por apariencia de fractura fue -18°C.

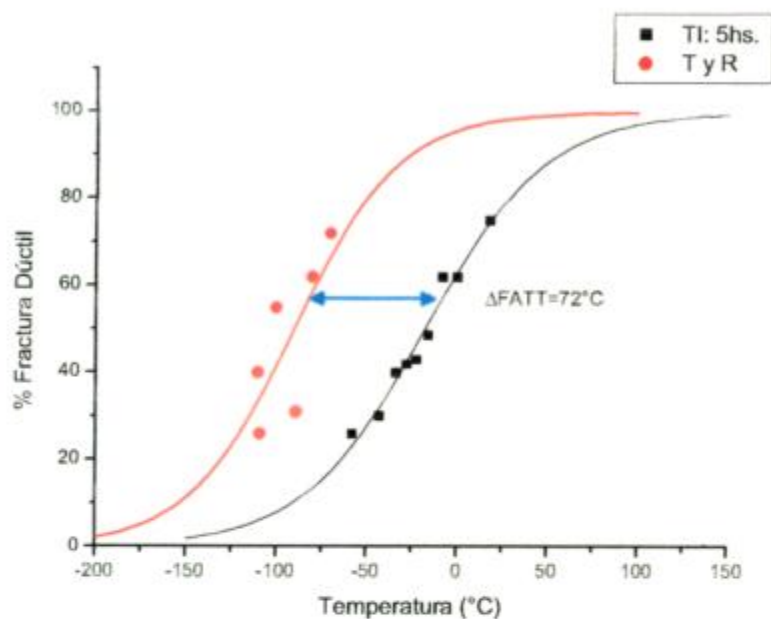


Figura 7: Curvas de los ensayos de impacto para los estados de referencia y fragilizado por 5 horas. Se aprecia un corrimiento de temperatura de transición para el estado fragilizado de 72°C respecto del estado de referencia.

Tabla 6: Resultados de los ensayos Charpy para el estado temple y revenido más tratamiento isotérmico de fragilización de 10 horas.

Ensayos de impacto con el cupón templado y revenido + tratamiento isotérmico de 10 horas Dureza HRC 21 FATT = 41°C			
Probeta	Temperatura (°C)	Energía [J]	% Fract. dúctil
18B1	0	47,46	35
18B2	-45	28,48	4
17A4	22	59,66	34
17A6	40	66,44	43
17A5	51	73,22	56
18B3	63	96,28	77
17B8	35	63,73	37
17B9	30	58,99	41
17B7	35	71,19	47

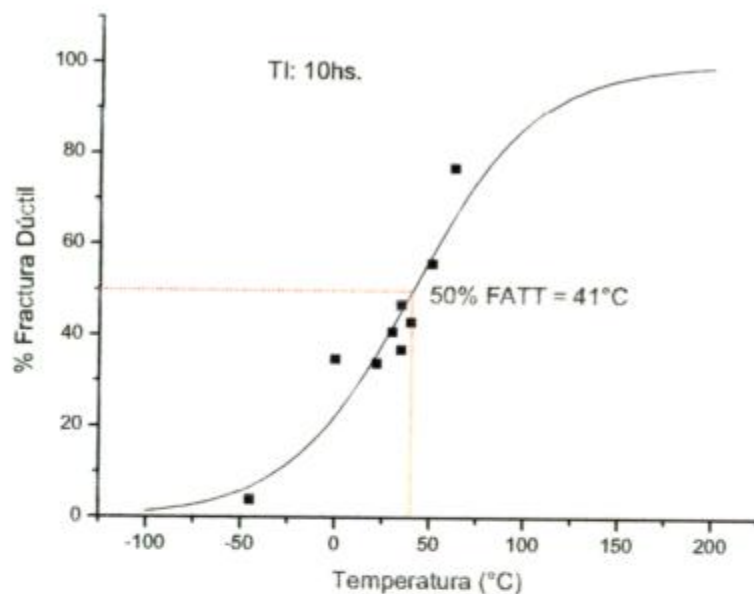


Figura 8: % Fractura dúctil vs. temperatura para el estado fragilizado por 10 horas. La temperatura de transición por apariencia de fractura fue 41°C.

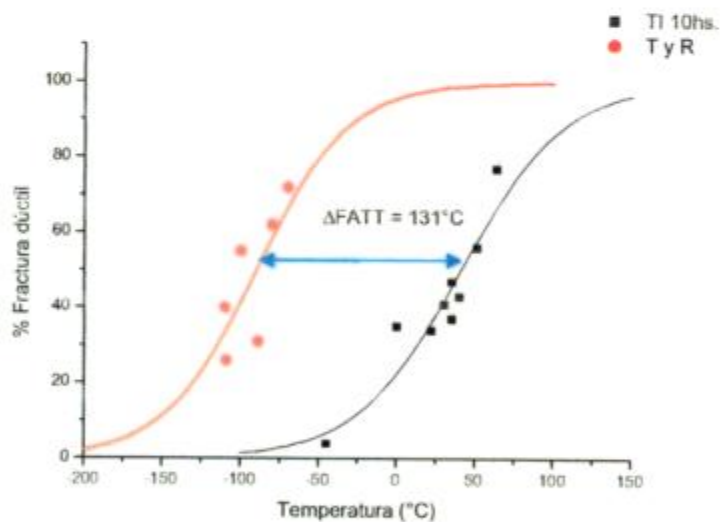


Figura 9: Curvas de los ensayos de impacto para los estados de referencia y fragilizado por 1 hora 10 minutos. Se aprecia un corrimiento de temperatura de transición para el estado fragilizado de 131°C respecto del estado de referencia.

En la figura 10 se muestra el gráfico donde se puede ver la cinética de fragilización de este acero. Para completar los datos, se incluye un punto para 50 horas de fragilización a 480°C, que pertenece a los trabajos de la tesis precedente.

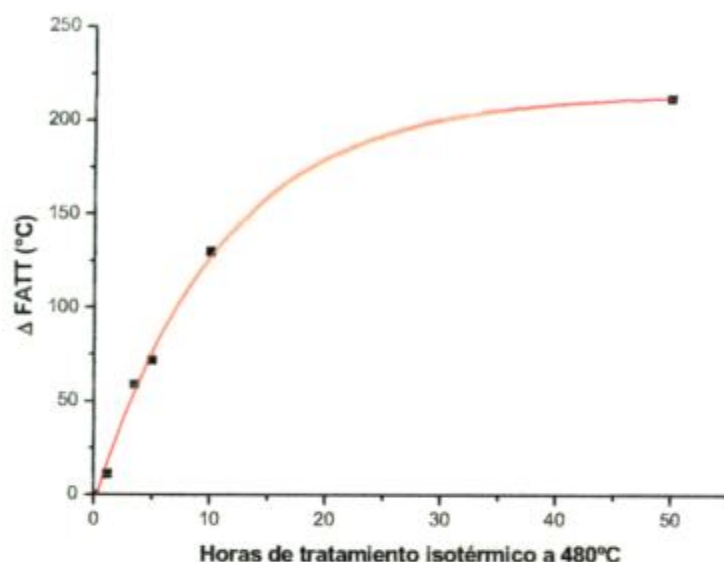


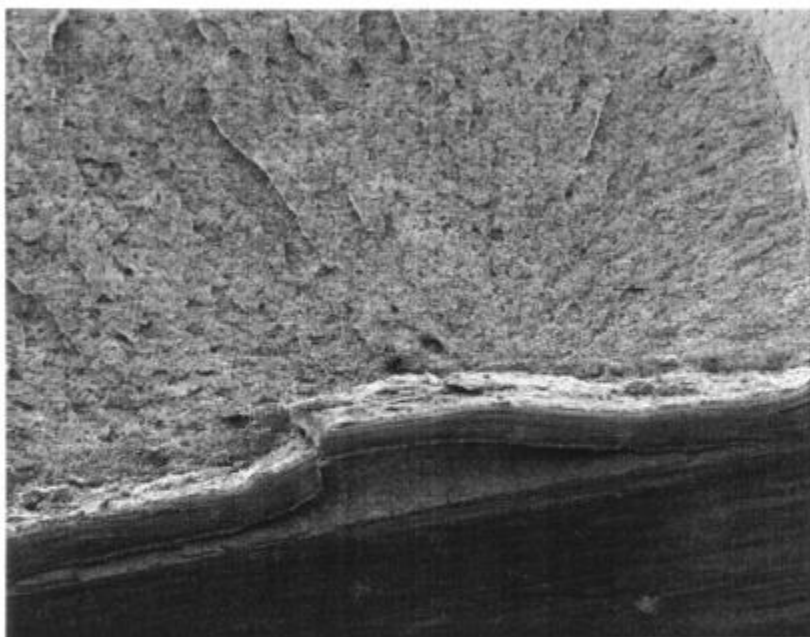
Figura 10: $\Delta FATT$ vs. horas de tratamiento isotérmico a 480°C.

7.2.4. Análisis fractográfico

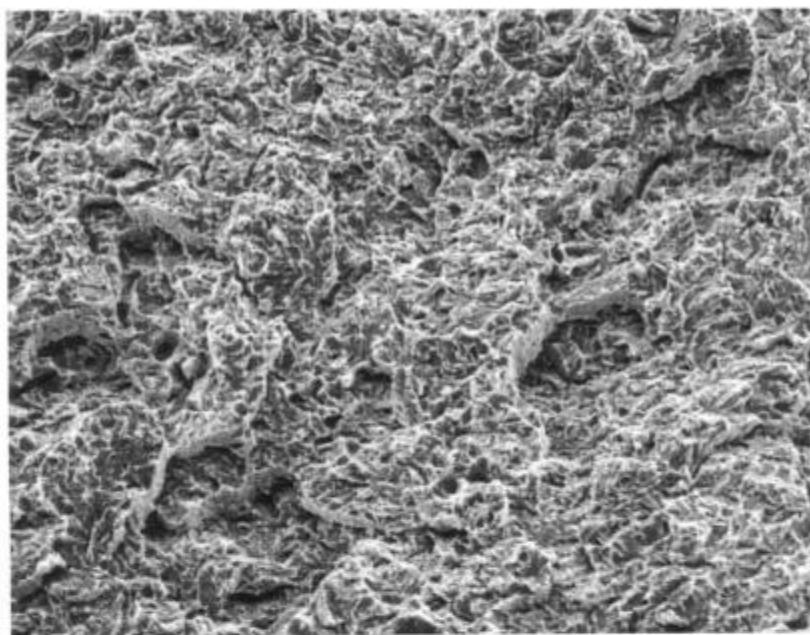
A continuación se presentan las fractografías de las probetas de impacto. Tal como se explicó en el procedimiento experimental, para cada uno de los estados fragilizados se seleccionó la probeta de impacto ensayada a la menor temperatura.

Temple y revenido

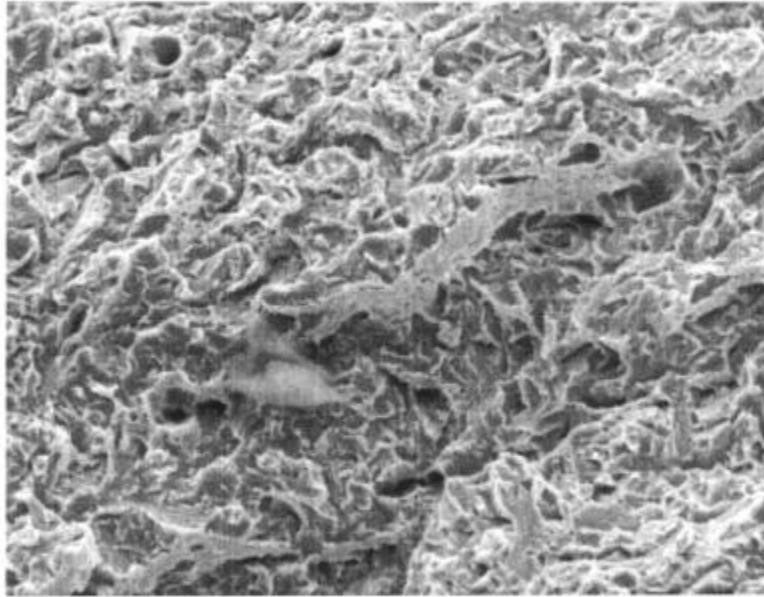
La probeta observada fue la ensayada a -109°C y cuyo análisis fractográfico cuantitativo macroscópico dio un 30% dúctil. En las fotografías 15 a 18, se ven las fractografías para este estado. Dentro de la zona de fractura frágil, la fractura es 100% transgranular.



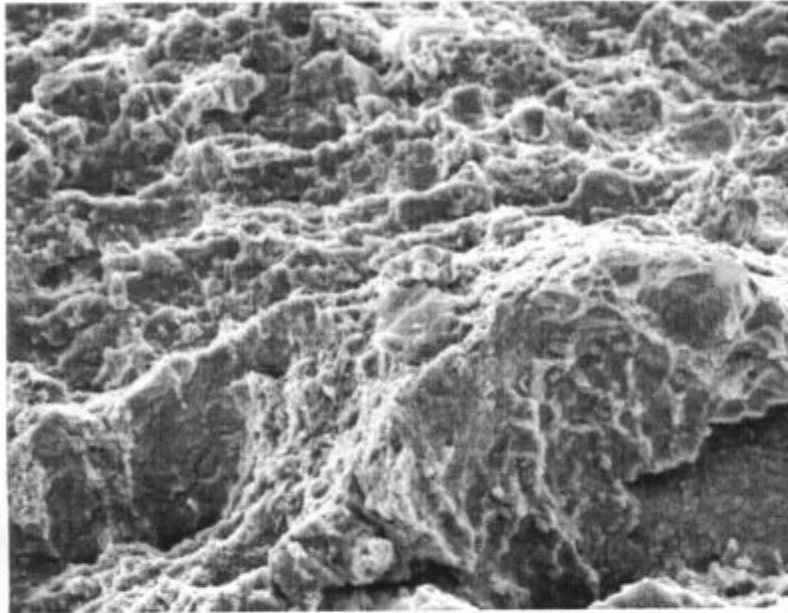
Fotografía 15: x 25 Fondo de la entalla, zona de inicio de fractura. Se observan una fisura secundaria y varias marcas chevron mostrando el inicio.



Fotografía 16: x 400 Aspecto de la fractura en la zona de inicio. Fractura frágil.



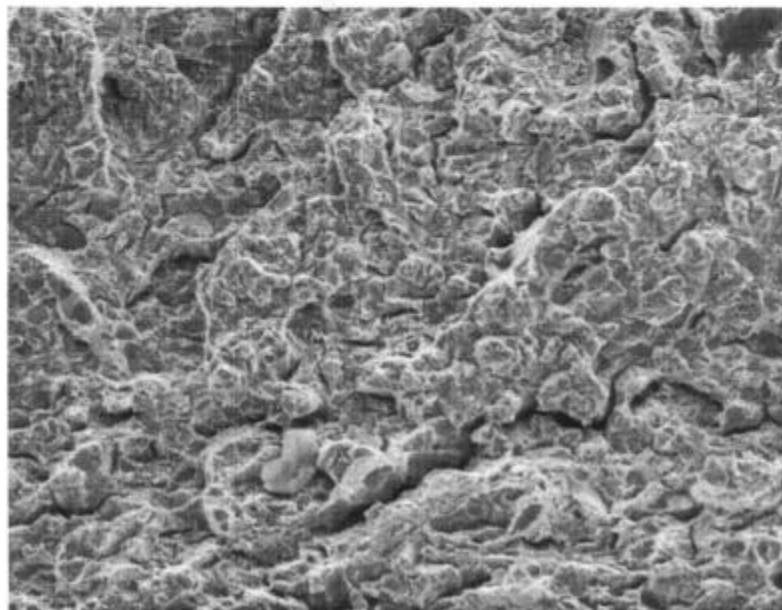
Fotografía 17: x 800 Fractura frágil transgranular con paredes de desgarramiento.



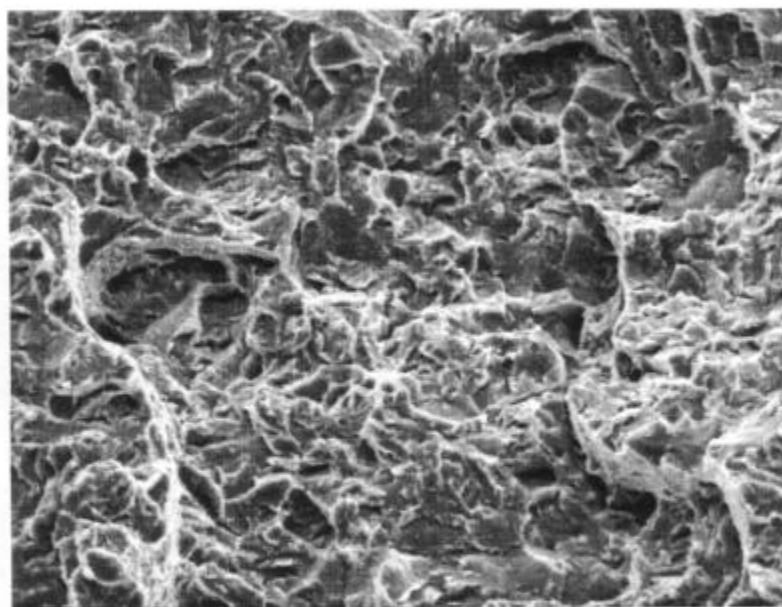
Fotografía 18: x 800 Zona final de fractura. Fractura dúctil. Se ven hoyuelos de distintos tamaños con algunas partículas dentro de los mismos.

Temple y revenido más tratamiento isotérmico de fragilización de 1 hora 10 minutos:

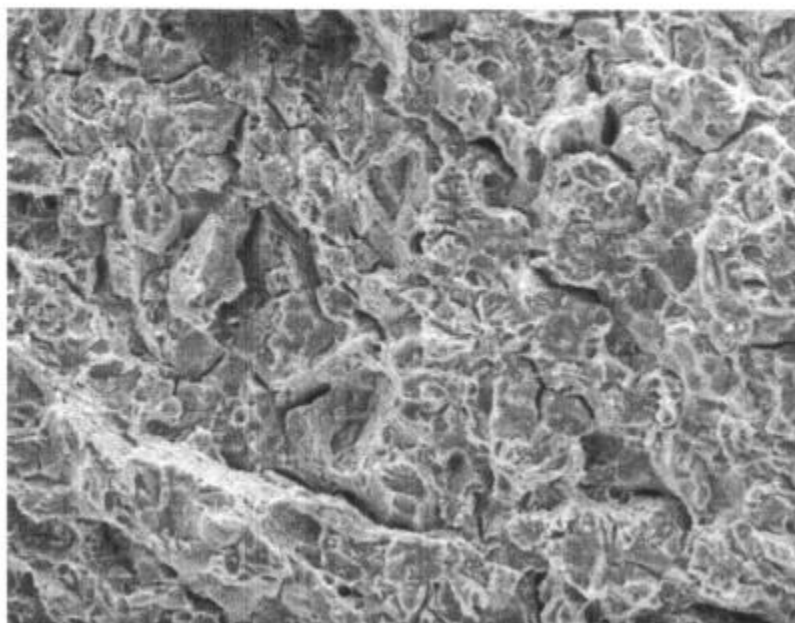
La fractura frágil en este estado de fragilización se encontró casi totalmente transgranular con algunas fisuras intergranulares. La probeta de impacto usada en este caso fue la ensayada a una temperatura de -91°C con un 22% de fractura dúctil.



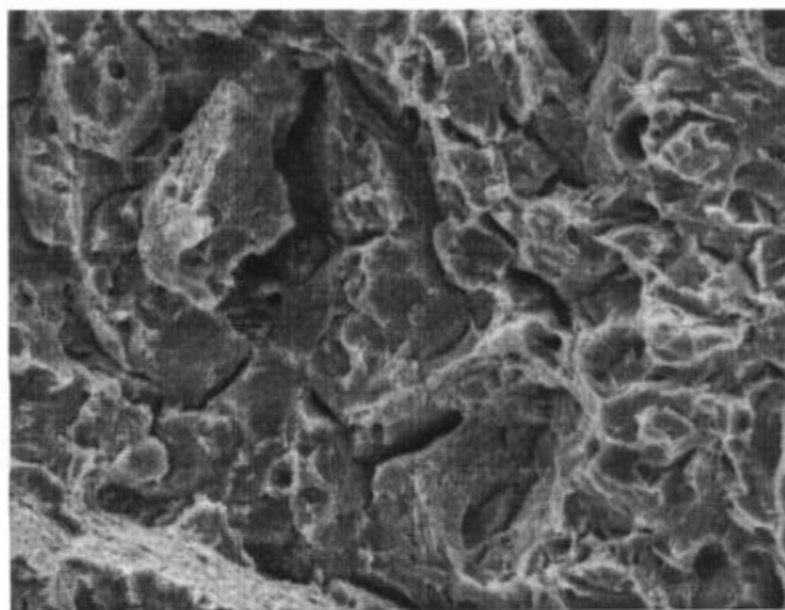
Fotografía 19: x 400 Zona inicial de la fractura. La fractura frágil es principalmente transgranular aunque se ven fisuras secundarias intergranulares.



Fotografía 20: x 1040 Aquí se puede apreciar la fractura frágil totalmente transgranular.



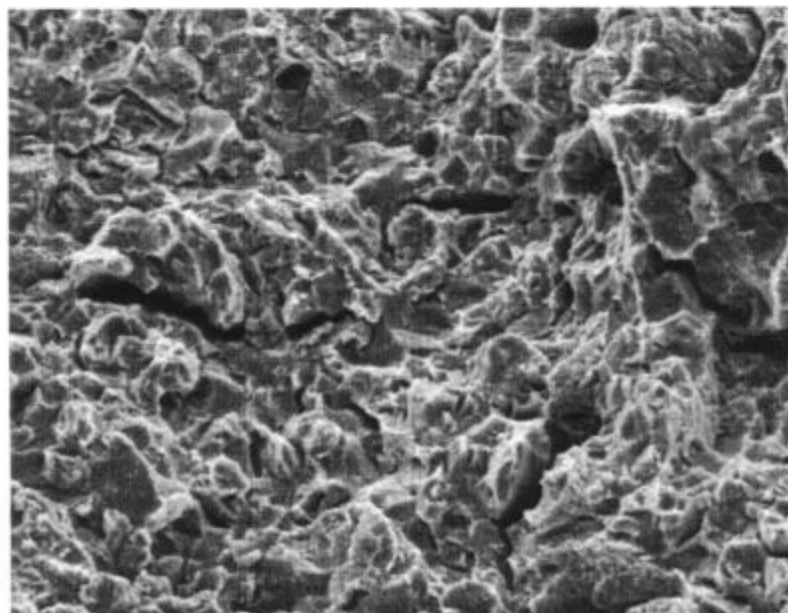
Fotografía 21: x 760 Zona con fisuras secundarias intergranulares y algunas facetas intergranulares.



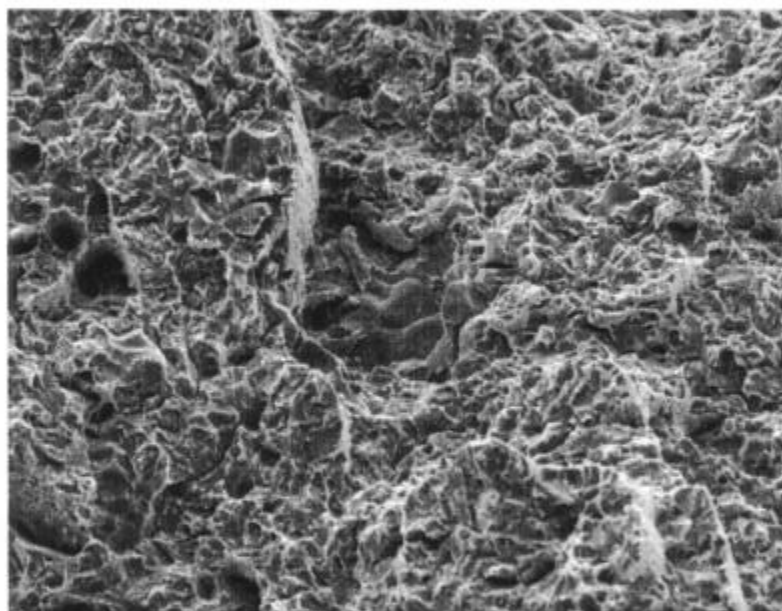
Fotografía 22: x 1520 Ídem fotografía anterior a mayor aumento.

Temple y revenido más tratamiento isotérmico de fragilización de 3,5 horas:

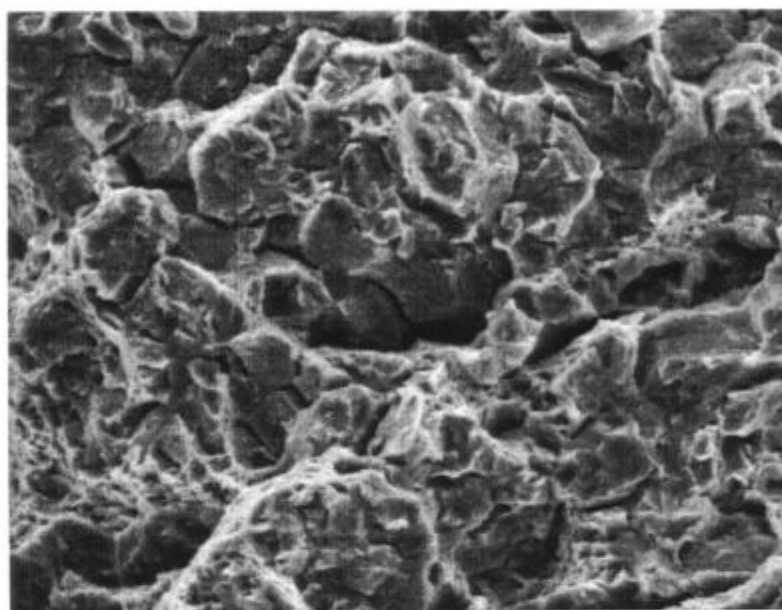
La probeta de impacto usada en este caso fue la ensayada a una temperatura de -68°C y que presentó un 24% de fractura dúctil. Se puede ver aquí que la fractura frágil es mayormente transgranular con algunas zonas intergranulares.



Fotografía 23: x 880 Zona inicial de la fractura. Se observan facetas y fisuras intergranulares, además de la fractura frágil transgranular.



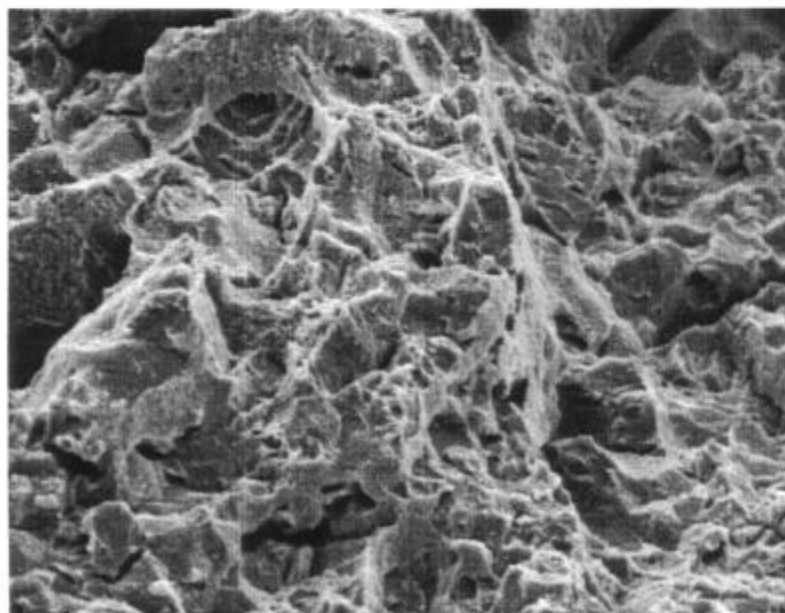
Fotografía 24: x 880 Fractura frágil mayoritariamente transgranular. Sin embargo, en el centro se observan algunas facetas intergranulares.



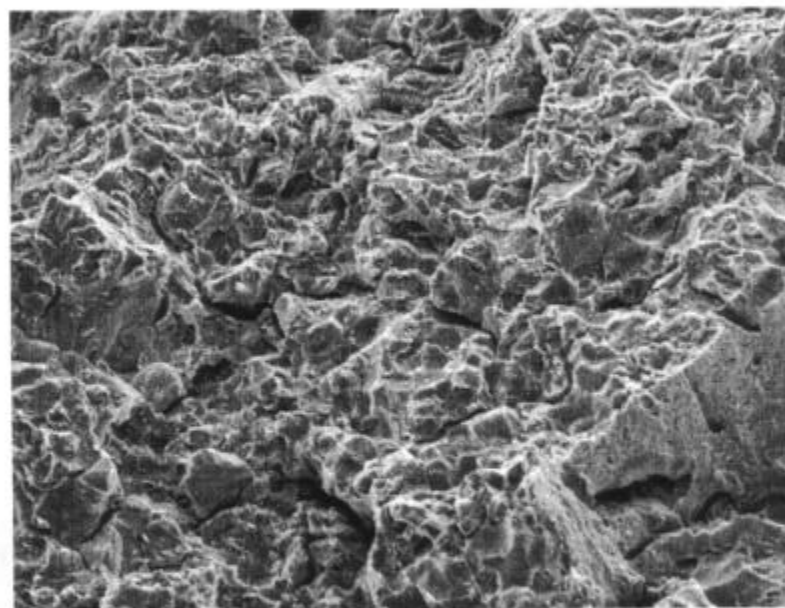
Fotografía 25: x 1520 Una de las zonas con fractura mixta inter y transgranular.

Temple y revenido más tratamiento isotérmico de fragilización de 5 horas:

En este caso el porcentaje de fractura frágil intergranular fue menor que el anterior. La probeta de impacto utilizada en este análisis fue la ensayada a una temperatura de -58°C con un 26% de fractura dúctil.



Fotografía 26: x 880 Zona inicial de la fractura. Se observan algunas facetas y fisuras intergranulares, además de hoyuelos de fractura dúctil.



Fotografía 27: x 440 Zona principalmente intergranular con fisuras secundarias.

Evaluación del ataque por el método del área oscura:

Las mediciones del área oscura inicial luego del ataque para esta primera tanda de ensayos se presentan en la tabla 10. En la misma se encuentran también los valores de $\Delta FATT$.

En la figura 12 se muestra la correlación entre el porcentaje de área oscura y el $\Delta FATT$.

Tabla 10: Medidas de % de área oscura y su comparación con $\Delta FATT$. Primera tanda de ensayos.

Tratamiento	$\Delta FATT$ [°C]	% Área oscura
T y R	0	16,00
TI: 10 hs.	131	17,50
TI: 50 hs.	224	41,00
Enf. Esc.	257	48,75

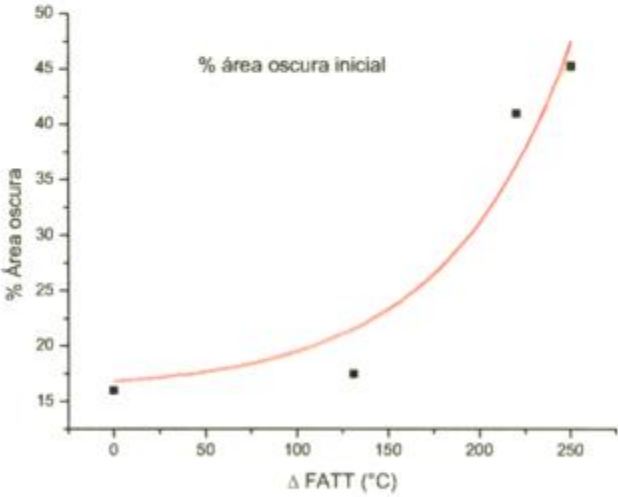
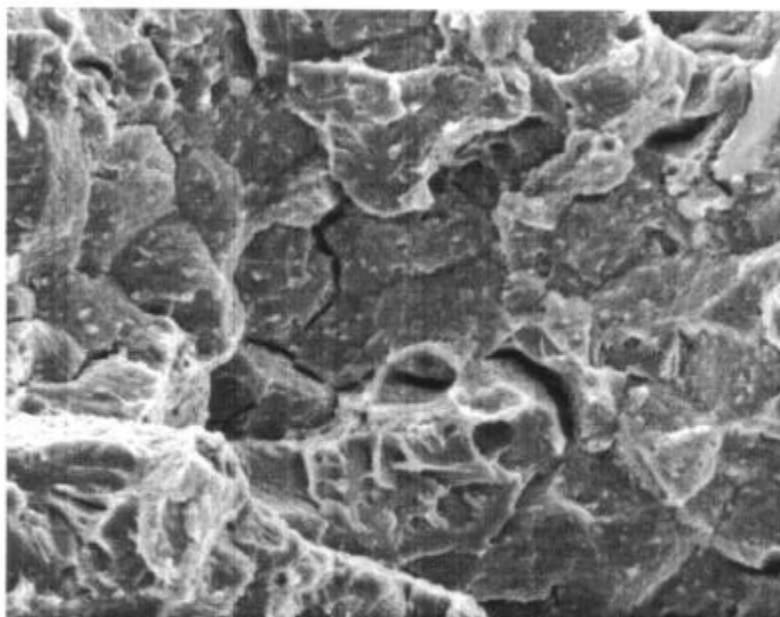


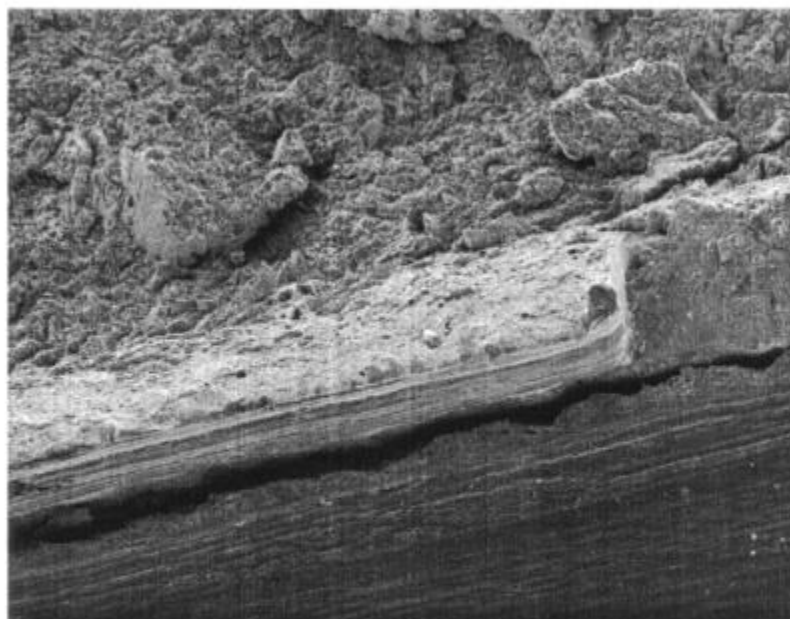
Figura 12: % Área oscura vs. $\Delta FATT$.



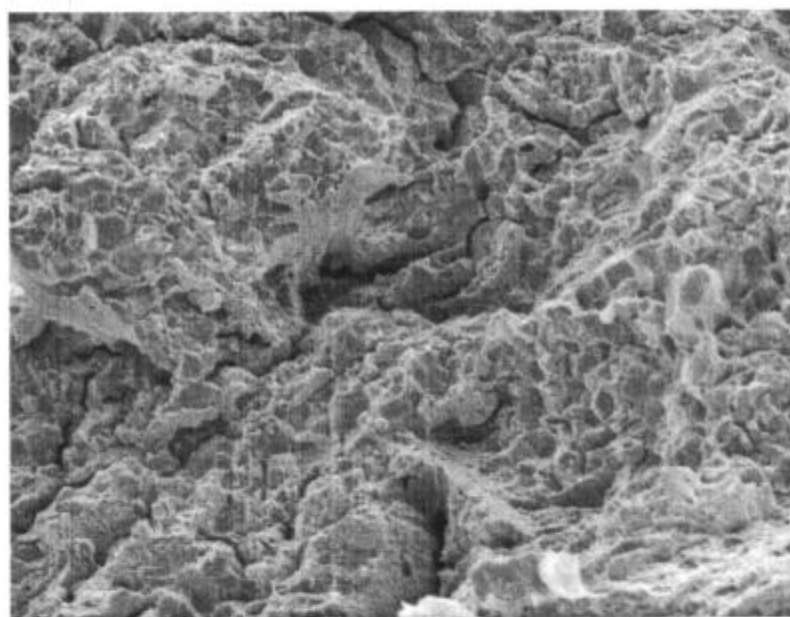
Fotografía 30: x 1440 Ídem foto anterior. El mayor aumento permite ver algunas partículas sobre las facetas de la fractura intergranular. Probablemente se trate de carburos.

Temple y revenido más tratamiento isotérmico de fragilización de 10 horas:

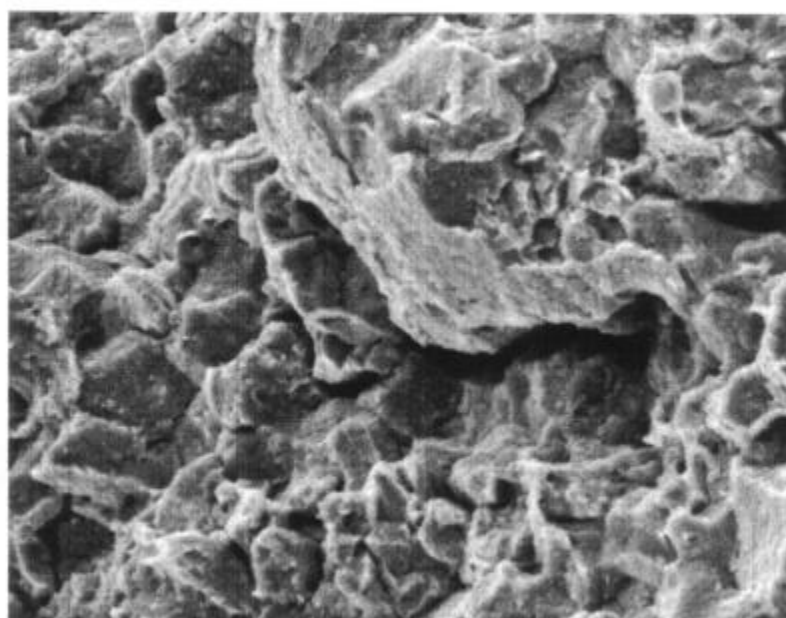
Se observa fractura frágil mayoritariamente intergranular con muy pocas zonas frágiles transgranulares. La probeta de impacto usada en este caso fue la ensayada a una temperatura de -45°C con un 4% de fractura dúctil.



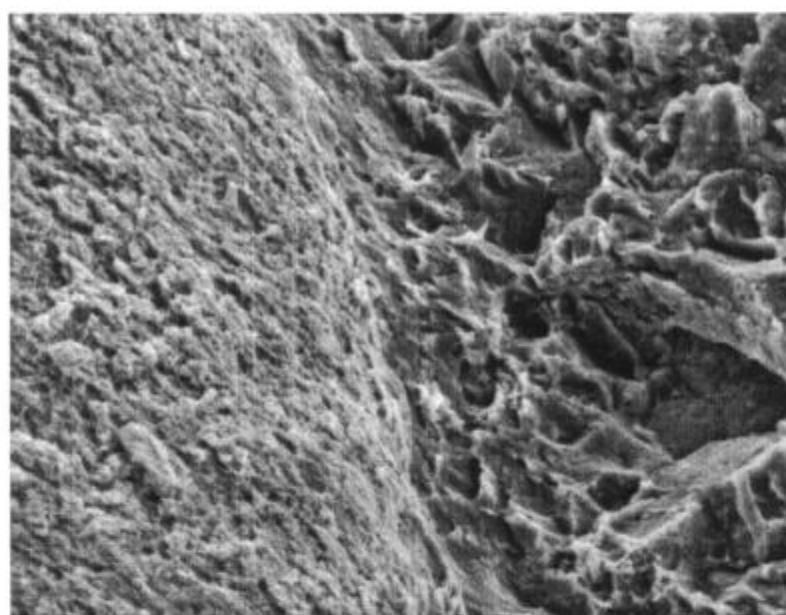
Fotografía 31: x 100 Fondo de la entalla, zona inicial de fractura.



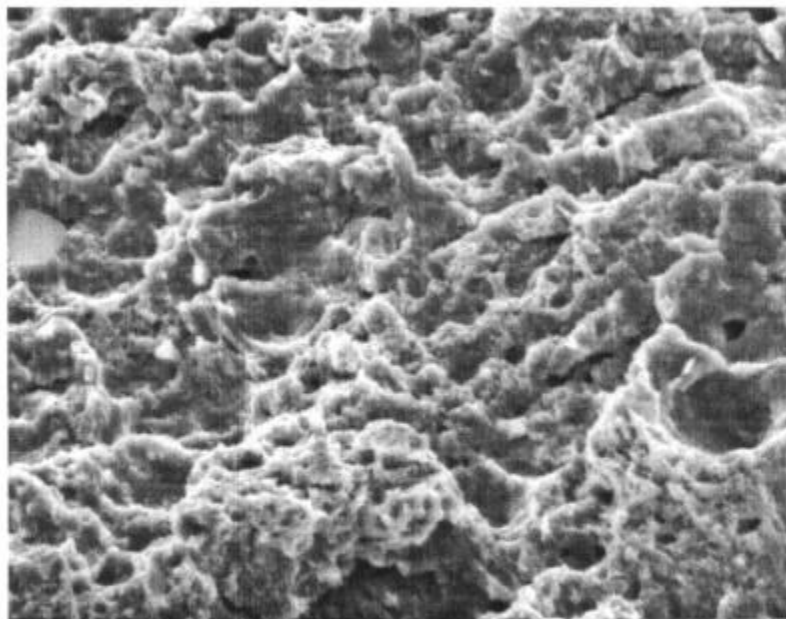
Fotografía 32: x 400 Zona inicial de fractura. Fractura intergranular con fisuras secundarias intergranulares.



Fotografía 33: x 1440 Fractura intergranular con fisuras secundarias también intergranulares.



Fotografía 34: x 1440 Límite entre la pared o labio de corte y la zona plana frágil.



Fotografía 35: x 1520 Zona dúctil muy cerca de las paredes de corte.

7.3. Ensayos de ataque químico con ácido pícrico (PAE Test)

Con el objetivo de exponer claramente los resultados se presentan cronológicamente las tandas de ensayos realizados tal como se las describió en el capítulo de procedimiento experimental.

7.3.1. Primera tanda de ensayos

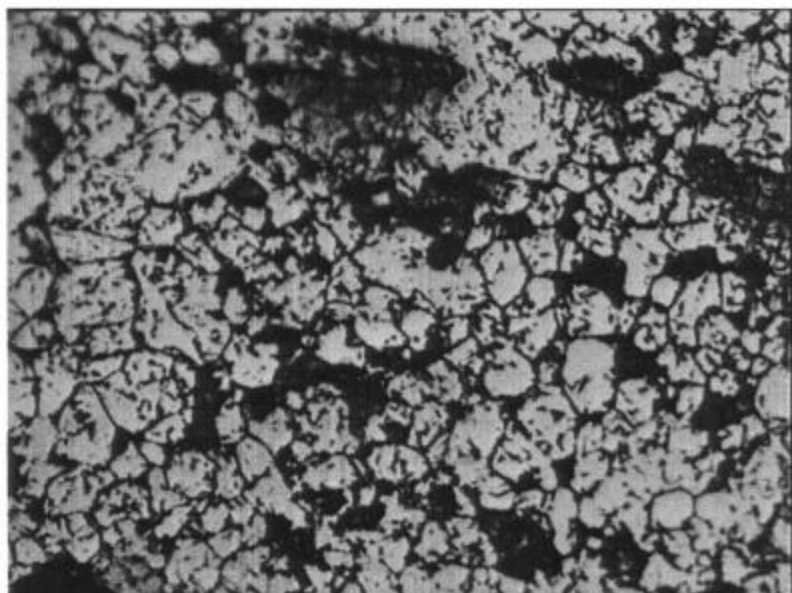
Los primeros ensayos se realizaron bajo las condiciones que ya se habían puesto a punto en la tesis precedente e involucraron sólo mediciones sobre probetas y no sobre réplicas. Por otra parte, además de medir la profundidad de ataque por el método de la impronta Vickers, se comenzó a medir el parámetro del porcentaje de área oscura con la intención de correlacionarlo con los $\Delta FATT$, ya que es el que había mostrado cierta potencialidad en los trabajos finales de la tesis precedente.

En ésta primera tanda de ensayos se involucraron, además de las probetas obtenidas con los tratamientos de fragilización isotérmicos que se presentaron en el capítulo de procedimiento experimental, probetas que sufrieron los tratamientos de fragilización de la tesis precedente, es decir, 480°C durante 50 horas y el enfriamiento escalonado.

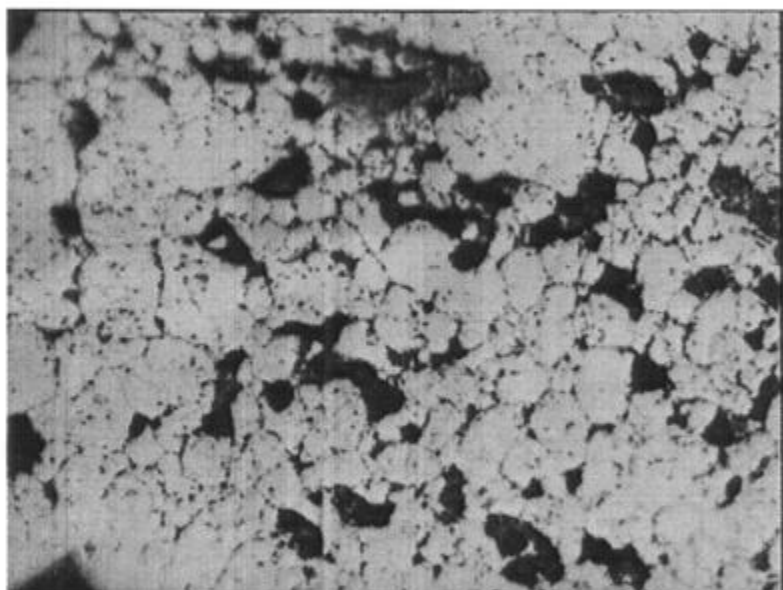
Como ejemplo se presentan a continuación los resultados obtenidos en 2 ensayos hechos sobre muestras de enfriamiento escalonado, tratamiento isotérmico de 50 horas, tratamiento isotérmico de 10 horas y temple y revenido.

Medición de la profundidad de ataque por el método de la impronta:

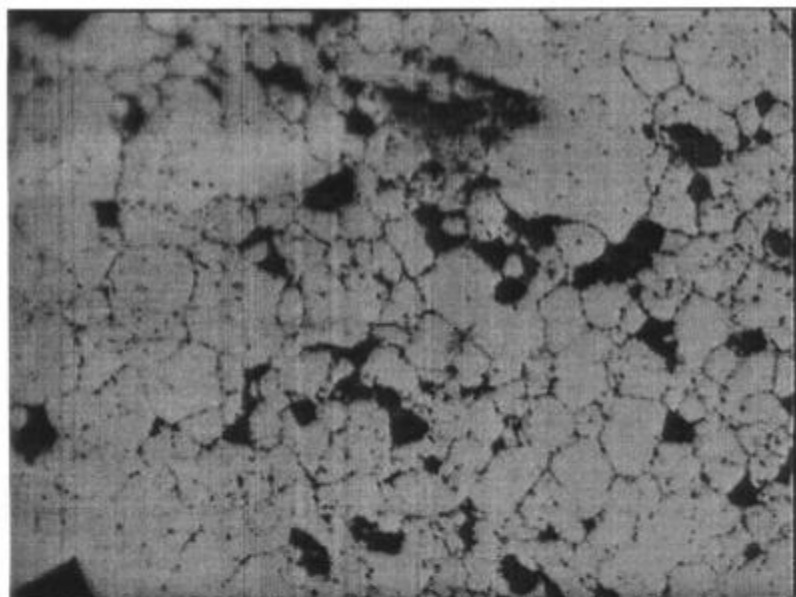
Tal como se expuso en la parte de procedimiento experimental, se usó el porcentaje de área oscura para determinar la profundidad de ataque en el método de la impronta. En las fotografías 36 a 40 puede verse el aspecto de la microestructura resultante a medida que se realizan las etapas de pulido en una zona cercana a la impronta Vickers para una probeta del estado de tratamiento isotérmico de fragilización por 50 horas.



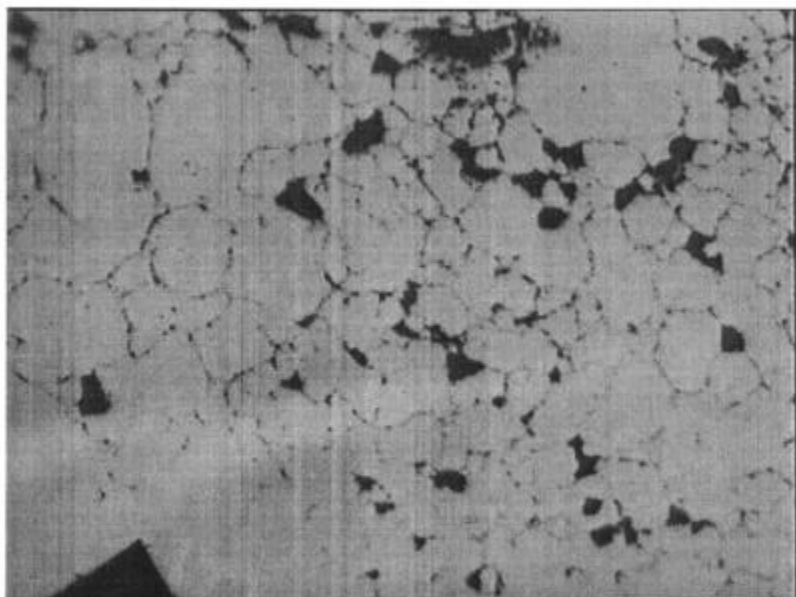
Fotografía 36: x 200 Estado fragilizado 480°C, 50 h. PAE Test, aspecto inicial antes del comienzo del pulido. Se puede ver la impronta en el costado inferior izquierdo. 0% del área oscura borrada. Primera tanda de ensayos.



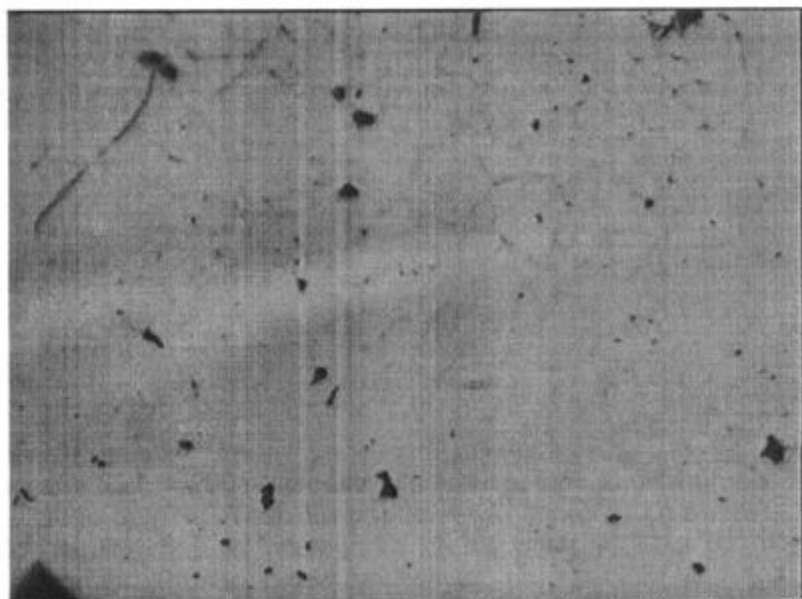
Fotografía 37: x 200 Estado fragilizado 480°C, 50 h. PAE Test. 49% del área oscura borrada. Primera tanda de ensayos.



Fotografía 38: x 200 Microestructura del estado fragilizado por 50 horas luego del PAE Test. Se puede ver la impronta en el costado inferior izquierdo. Esta micrografía corresponde al 68% del área oscura borrada. Primera tanda de ensayos.



Fotografía 39: x 200 Microestructura del estado fragilizado por 50 horas luego del PAE Test. Se puede ver la impronta en el costado inferior izquierdo. Esta micrografía corresponde al 87% del área oscura borrada. Primera tanda de ensayos.



Fotografía 40: x 200 Microestructura del estado fragilizado por 50 horas luego del PAE Test. Se puede ver la impronta en el costado inferior izquierdo. Esta micrografía corresponde al 97% del área oscura borrada. Primera tanda de ensayos.

En las tablas 8 y 9 y en la figura 11 se representan las profundidades de ataque medidas en los distintos pasos de pulido para los estados de enfriamiento escalonado y fragilizado por 50 horas.

Las profundidades de ataque para los estados de fragilizado por 10 horas (tabla 7) y para el estado de referencia (sin fragilizar) fueron lo suficientemente leves como para que en el primer paso de pulido se borrarán todos los bordes de grano. Como en el primer paso de pulido se logra una profundidad de unos $0,8\ \mu\text{m}$, sólo puede decirse que la profundidad del ataque para ambos estados es menor que dicha magnitud. Los bajos valores de la profundidad de ataque para el estado fragilizado por 10 horas, la imposibilidad de medirlos en forma confiable mediante este método, y el hecho de que el mismo no es práctico de aplicar in situ, condujo a discontinuar estas mediciones en el resto de los estados fragilizados.

Tabla 7: Profundidades de ataque para las distintas etapas de pulido medidas por el método de la impronta para el estado de tratamiento isotérmico de 10 horas.

Ti:10hs			
Etapas	Profundidad	%Área oscura	%Área borrada
0	0,00	17,50	0,00
1	0,80	0,00	100,00

Tabla 8: Profundidades de ataque para las distintas etapas de pulido medidas por el método de la impronta para el estado de tratamiento isotérmico de 50 horas.

Ti:50hs			
Etapas	Profundidad [μm]	%Área oscura	%Área borrada
0	0,00	41,00	0,00
1	2,06	20,75	49,39
2	3,43	13,00	68,29
3	5,21	5,50	86,59
4	8,73	1,00	97,56
5	10,04	0,25	99,39
6	10,91	0,25	99,39

Tabla 9: Profundidades de ataque medidas para las distintas etapas de pulido por el método de la impronta para el estado de enfriamiento escalonado.

Enfriamiento escalonado			
Etapas	Profundidad [μm]	%Área oscura	%Área borrada
0	0,00	48,75	0,00
1	1,98	27,00	44,62
2	3,51	21,00	56,92
3	5,12	11,00	77,44
4	7,91	4,00	91,79
5	11,50	1,25	97,44
6	13,24	0,00	100,00

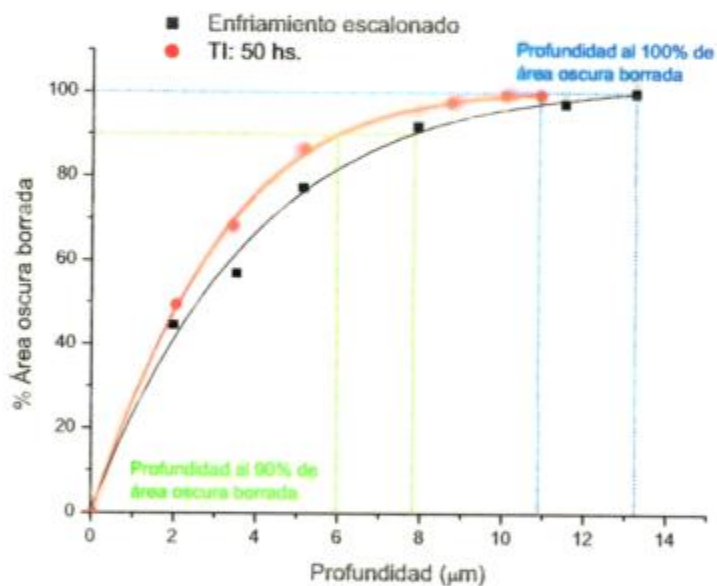


Figura 11: Profundidades de ataque medidas en los distintos pasos de pulido para los estados de enfriamiento escalonado y fragilizado por 50 horas.

Evaluación del ataque por el método del área oscura:

Las mediciones del área oscura inicial luego del ataque para esta primera tanda de ensayos se presentan en la tabla 10. En la misma se encuentran también los valores de $\Delta FATT$.

En la figura 12 se muestra la correlación entre el porcentaje de área oscura y el $\Delta FATT$.

Tabla 10: Medidas de % de área oscura y su comparación con $\Delta FATT$. Primera tanda de ensayos.

Tratamiento	$\Delta FATT$ [°C]	% Área oscura
T y R	0	16,00
TI: 10 hs.	131	17,50
TI: 50 hs.	224	41,00
Enf. Esc.	257	48,75

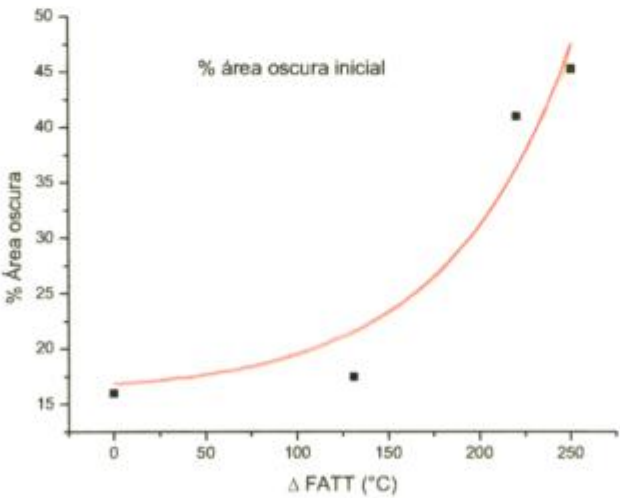


Figura 12: % Área oscura vs. $\Delta FATT$.

Como puede observarse en esta figura, el ataque en estas condiciones puede diferenciar bien entre los estos muy fragilizados (enfriamiento escalonado y tratamiento isotérmico de 50 horas), pero no parece ser capaz de hacerlo para los estados de menor fragilización, que por otra parte son los de mayor interés práctico para la aplicación de la técnica. Por lo tanto, se decidió intensificar el ataque prolongando el tiempo de ataque de 0,5 a 2,5 horas e incrementando la cantidad de tensioactivo. El tiempo de 2,5 horas es muy utilizado por otros investigadores [8, 9, 10, 11, 12, 13]. Esto dio origen a una segunda tanda de ensayos.

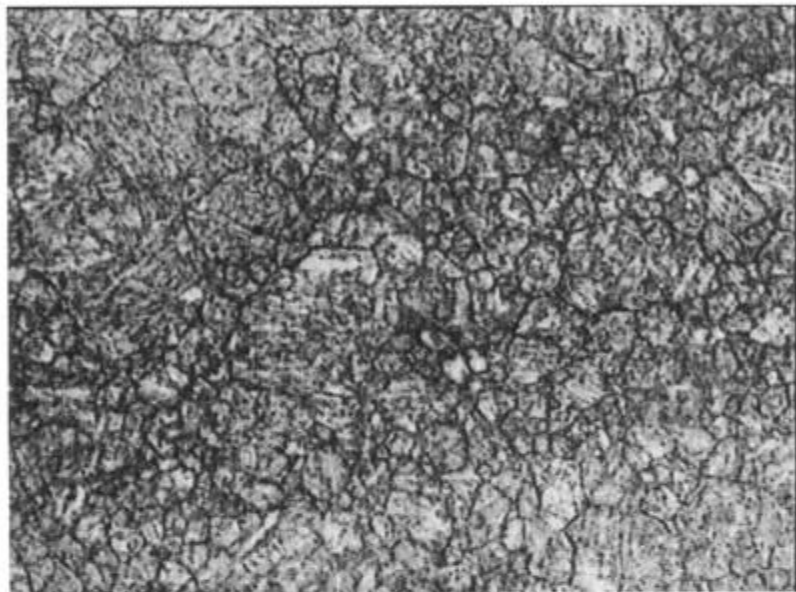
7.3.2. Segunda tanda de ensayos

Las condiciones en que se realizaron los ensayos de esta tanda se encuentran en la tabla 5 del capítulo de procedimiento experimental.

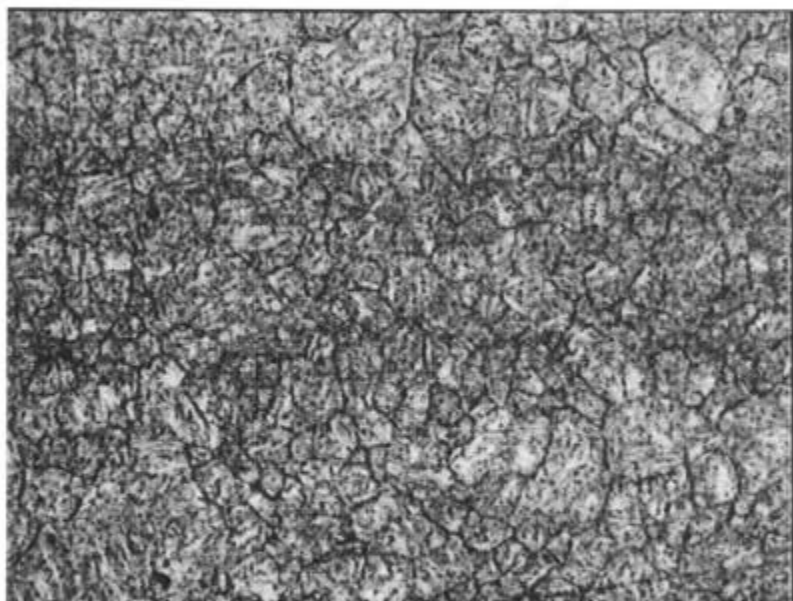
En la evaluación de los ensayos de esta tanda se discontinuó la medición de la profundidad de ataque por el método de la impronta, y en cambio se continuó con la medición del porcentaje de área oscura.

Evaluación del ataque por el método del área oscura:

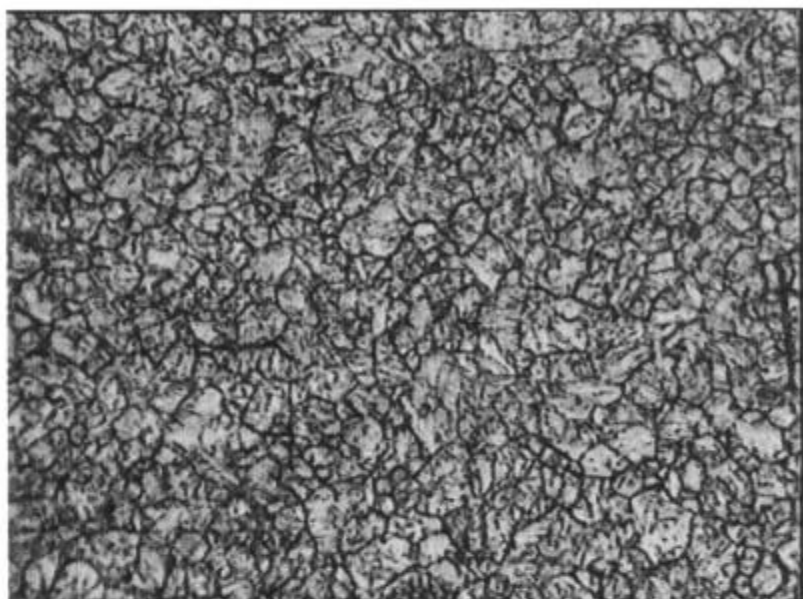
A continuación se muestran algunas de las fotografías sobre las que se midió el área oscura luego de atacar las muestras en estas condiciones.



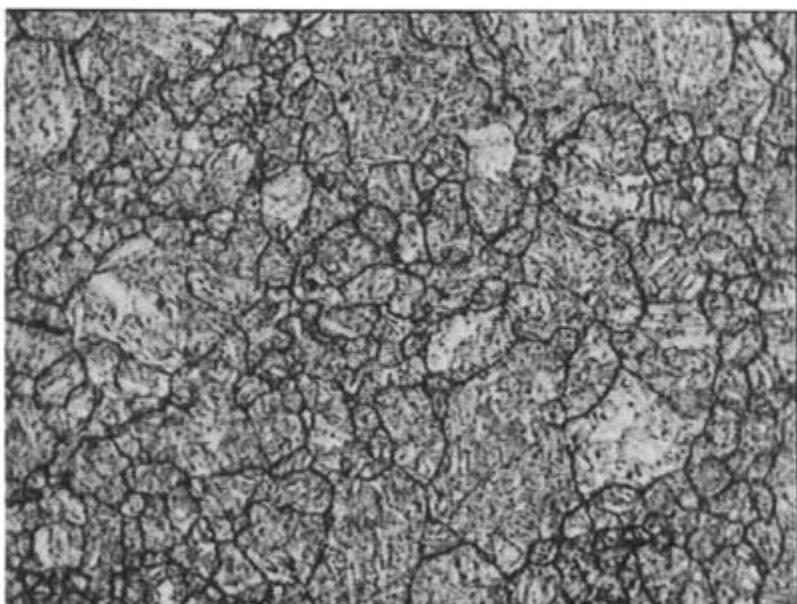
Fotografía 41: x 200 Microestructura del estado sin fragilizar luego del PAE Test. Además de los antiguos bordes de grano austeníticos, el reactivo también ataca la estructura de listones martensíticos y los carburos. Segunda tanda de ensayos.



Fotografía 42: x 200 Microestructura del estado fragilizado por 3,5 horas luego del PAE Test. Segunda tanda de ensayos.



Fotografía 43: x 200 Microestructura del estado fragilizado por 5 horas luego del PAE Test. Segunda tanda de ensayos.



Fotografía 44: x 200 Microestructura del estado fragilizado por 10 horas luego del PAE Test. Segunda tanda de ensayos.

Los resultados obtenidos se presentan en la tabla 11 y luego se grafican en la figura 13.

Tabla 11: Resultados de los ensayos de ataque químico de la segunda tanda de ensayos.

Ensayo	Tratamiento	$\Delta FATT$ [°C]	% de área oscura
1	T y R	0	--
	TI: 3,5 hs.	59	--
	TI: 5 hs.	72	22
	TI: 10 hs.	131	12,5
2	T y R	0	23,3
	TI: 3,5 hs.	59	20,7
	TI: 5 hs.	72	--
	TI: 10 hs.	131	--
3	T y R	0	--
	TI: 3,5 hs.	59	19
	TI: 5 hs.	72	24,5
	TI: 10 hs.	131	24,4
4	T y R	0	20,8
	TI: 3,5 hs.	59	21,8
	TI: 5 hs.	72	24,6
	TI: 10 hs.	131	--
5	T y R	0	17,3
	TI: 3,5 hs.	59	9,9
	TI: 5 hs.	72	--
	TI: 10 hs.	131	24,25
6	T y R	0	20,7
	TI: 3,5 hs.	59	22,6
	TI: 5 hs.	72	--
	TI: 10 hs.	131	29,7

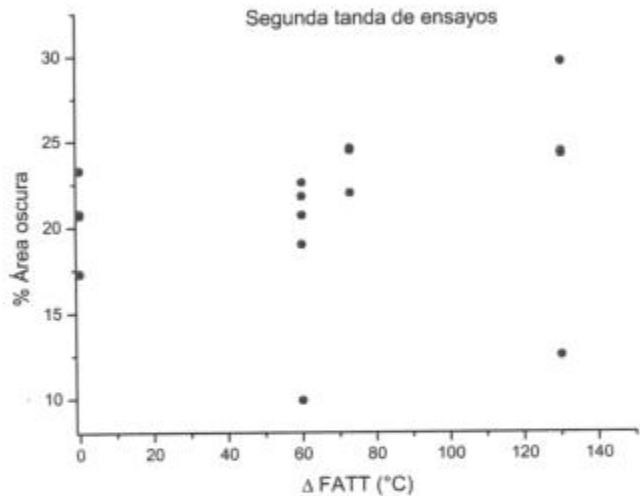


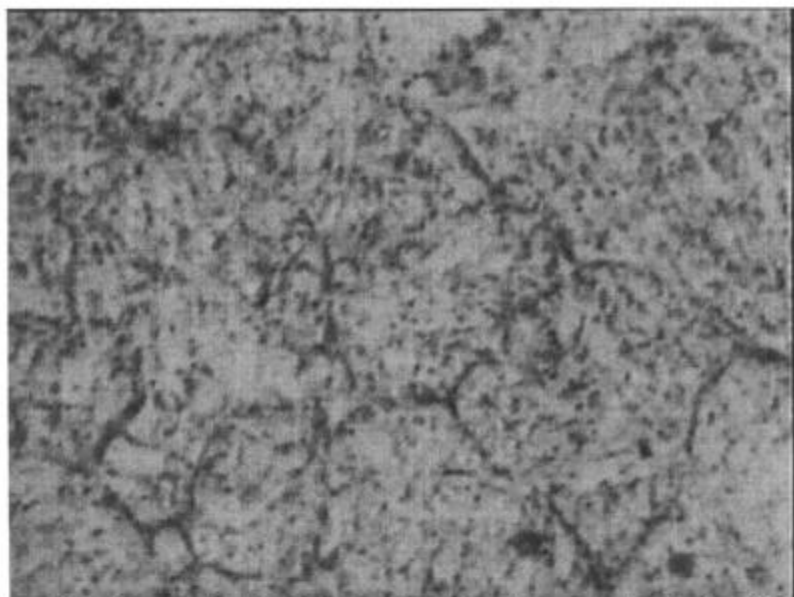
Figura 13: Porcentaje de área oscura vs. corrimiento de temperatura de transición.

La gran dispersión de resultados de las mediciones de porcentaje de área oscura condujo a la decisión de intentar la medición de un nuevo parámetro que pudiera correlacionarse mejor con el grado de fragilización. Se decidió comenzar a medir el ancho de borde de grano atacado, las razones de la elección de éste parámetro se encuentran en el capítulo de análisis de resultados.

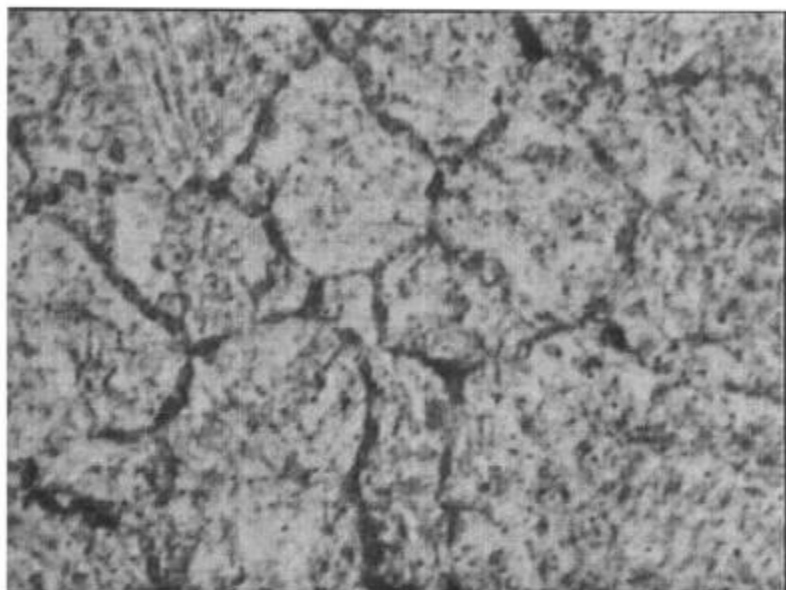
A pesar de los pobres resultados iniciales, se decidió seguir midiendo el porcentaje de área oscura en la siguiente tanda de ensayos contemplando la posibilidad de que el cambio en las condiciones de ataque pudiera revertir la baja correlación con los $\Delta FATT$.

Evaluación del ataque por el método de la medición del ancho de borde de grano:

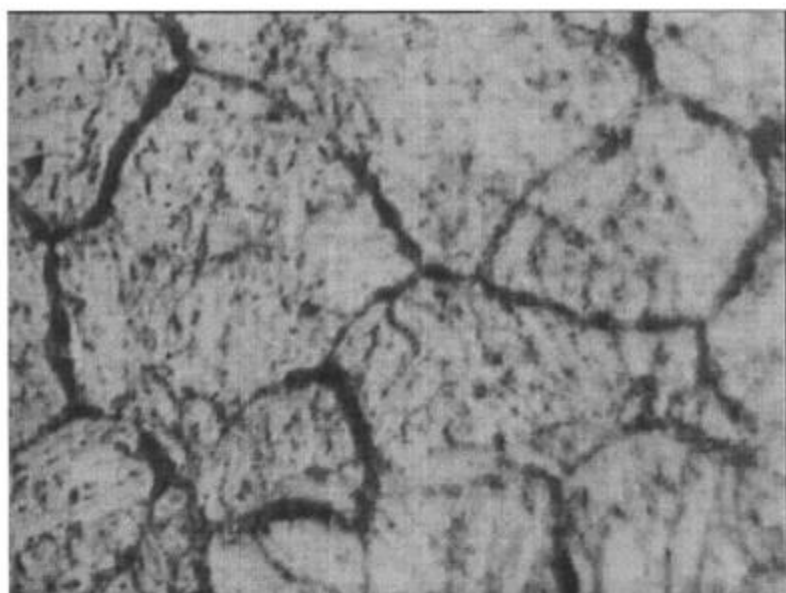
A continuación, a modo de ejemplo, se muestran algunas de las fotos usadas en las mediciones del ancho de los bordes de grano de los distintos estados de fragilización luego de los PAE Tests.



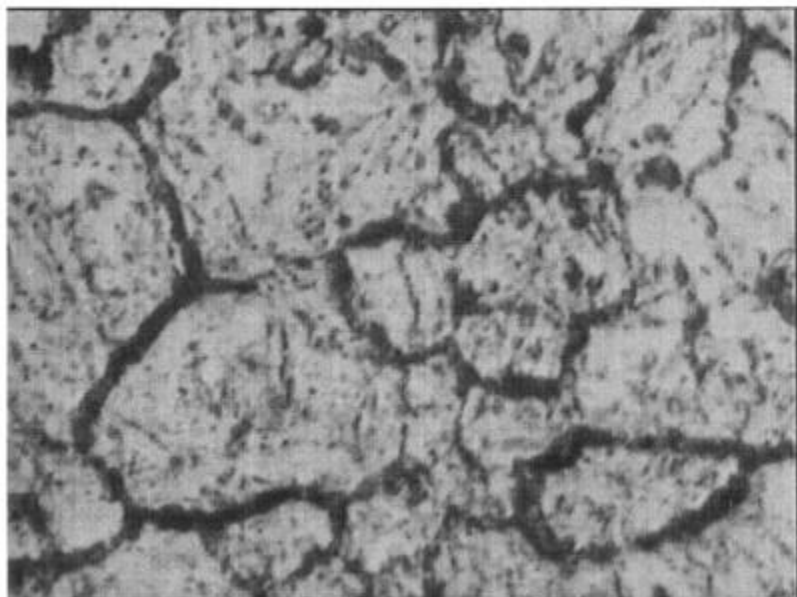
Fotografía 45: x 1000 Microestructura del estado sin fragilizar luego del PAE Test. Segunda tanda de ensayos.



Fotografía 46: x 1000 Microestructura del estado fragilizado por 3,5 horas luego del PAE Test. Segunda tanda de ensayos.



Fotografía 47: x 1000 Microestructura del estado fragilizado por 5 horas luego del PAE Test. Segunda tanda de ensayos.



Fotografía 48: x 1000 Microestructura del estado fragilizado por 10 horas luego del PAE Test. Segunda tanda de ensayos.

Los resultados obtenidos por la medición del ancho de borde de grano encuentran en la tabla 12 y su correlación con los corrimientos de las FATT en la figura 14.

Tabla 12: Resultados de los ensayos de ataque químico de la 2a tanda de ensayos. Medición del ancho de borde de grano.

Ensayo	Tratamiento	$\Delta FATT$ [°C]	Ancho de borde de grano [μm]
1	T y R	0	---
	Tl: 3,5 hs.	59	---
	Tl: 5 hs.	72	1,16
	Tl: 10 hs.	131	1,68
2	T y R	0	1,3
	Tl: 3,5 hs.	59	0,98
	Tl: 5 hs.	72	---
	Tl: 10 hs.	131	---
3	T y R	0	---
	Tl: 3,5 hs.	59	1,09
	Tl: 5 hs.	72	1,33
	Tl: 10 hs.	131	1,65
4	T y R	0	0,94
	Tl: 3,5 hs.	59	1,25
	Tl: 5 hs.	72	1,33
	Tl: 10 hs.	131	---
5	T y R	0	0,77
	Tl: 3,5 hs.	59	0,95
	Tl: 5 hs.	72	---
	Tl: 10 hs.	131	1,5
6	T y R	0	0,78
	Tl: 3,5 hs.	59	1,02
	Tl: 5 hs.	72	---
	Tl: 10 hs.	131	1,57

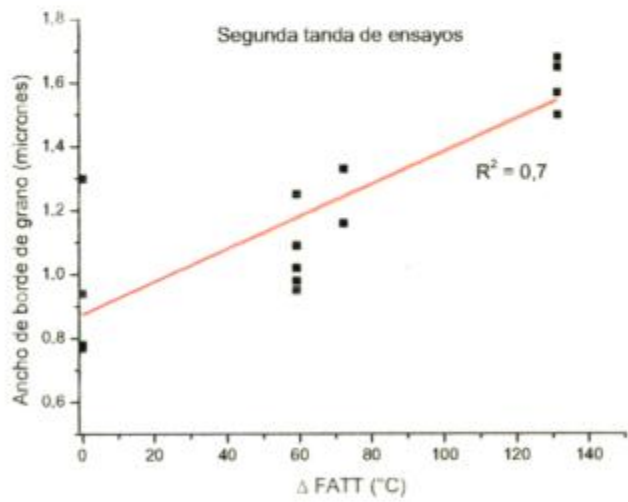


Figura 14: Ancho de borde de grano vs. corrimiento de temperatura de transición. Segunda tanda de ensayos.

Los resultados obtenidos no se consideraron satisfactorios debido a la gran dispersión y al bajo coeficiente de correlación. Sin embargo, fueron superiores a los obtenidos para el porcentaje de área oscura, de modo que se decidió continuar con la medición del ancho de borde de grano aunque modificando las condiciones de ataque para mejorar los resultados.

7.3.3. Tercera tanda de ensayos

En esta tanda el mayor cambio en las condiciones de ataque fue la reducción del contenido del tensioactivo (Nonil Fenol), tal como se indica en la tabla 8 del capítulo de procedimiento experimental.

Por otra parte, ésta fue la primera tanda de ensayos donde se realizaron tanto mediciones sobre probetas como sobre réplicas.

Las primeras réplicas se hicieron con barniz de base nitrocelulosa y sobre las mismas se realizaron mediciones de ancho de borde de grano y de relieve por la técnica enfoque-desenfoque.

Evaluación del ataque por el método del área oscura sobre muestra:

Los resultados de las mediciones de área oscura sobre algunos ensayos de esta tanda se encuentran en la tabla 13 y su correlación con los $\Delta FATT$ en la figura 15.

Tabla 13: Resultados de los ensayos de ataque químico de la tercera tanda de ensayos para la medición del área oscura.

Ensayo	Tratamiento	$\Delta FATT [^{\circ}C]$	% de área oscura
1	T y R	0	17,3
	TI: 3,5 hs.	59	20,3
	TI: 5 hs.	72	23,7
	TI: 10 hs.	131	----
2	T y R	0	23,4
	TI: 3,5 hs.	59	18,3
	TI: 5 hs.	72	25,8
	TI: 10 hs.	131	----
3	T y R	0	24,9
	TI: 1 h 10 min.	11	31
	TI: 3,5 hs.	59	28,1
	TI: 5 hs.	72	----
	TI: 10 hs.	131	----
4	T y R	0	----
	TI: 1 h 10 min.	11	26,6
	TI: 3,5 hs.	59	19,6
	TI: 5 hs.	72	----
	TI: 10 hs.	131	31,7
5	T y R	0	----
	TI: 1 h 10 min.	11	26,8
	TI: 3,5 hs.	59	----
	TI: 5 hs.	72	20,8
	TI: 10 hs.	131	21,7
6	T y R	0	----
	TI: 1 h 10 min.	11	18,7
	TI: 3,5 hs.	59	16,8
	TI: 5 hs.	72	14,9
	TI: 10 hs.	131	13,0

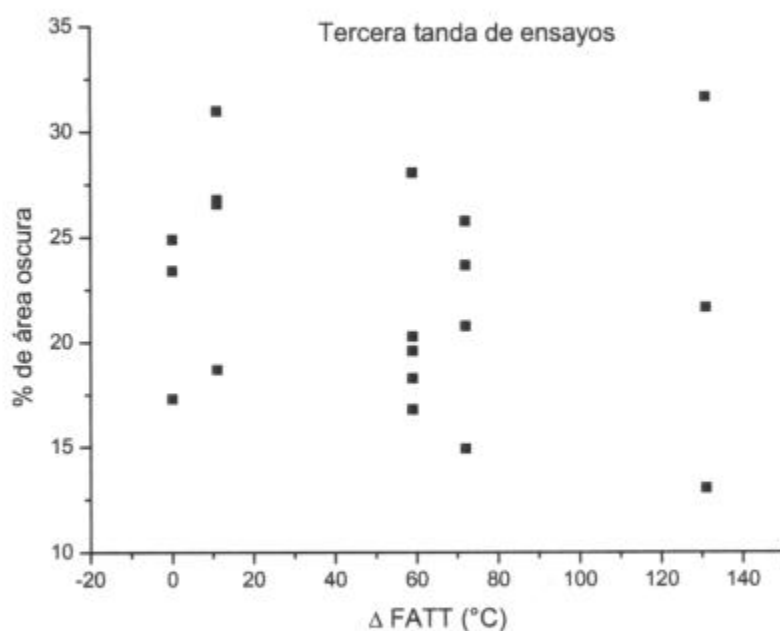
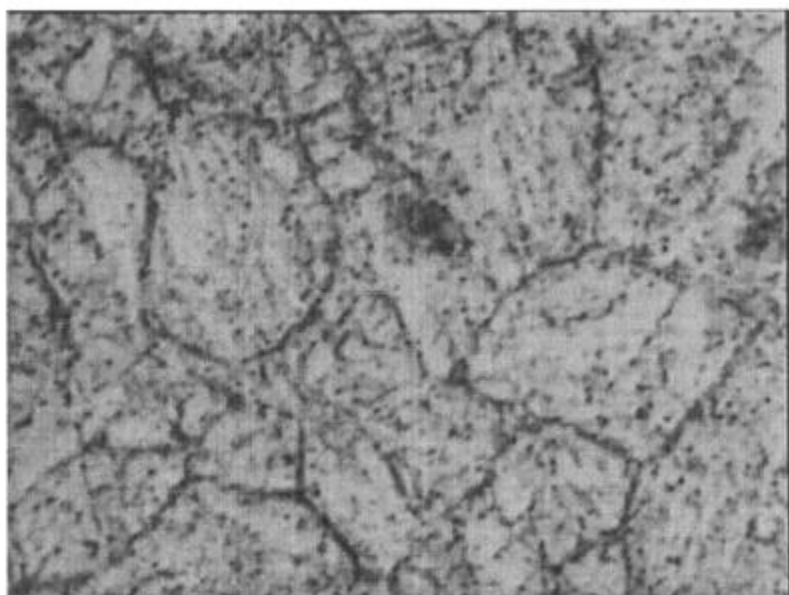


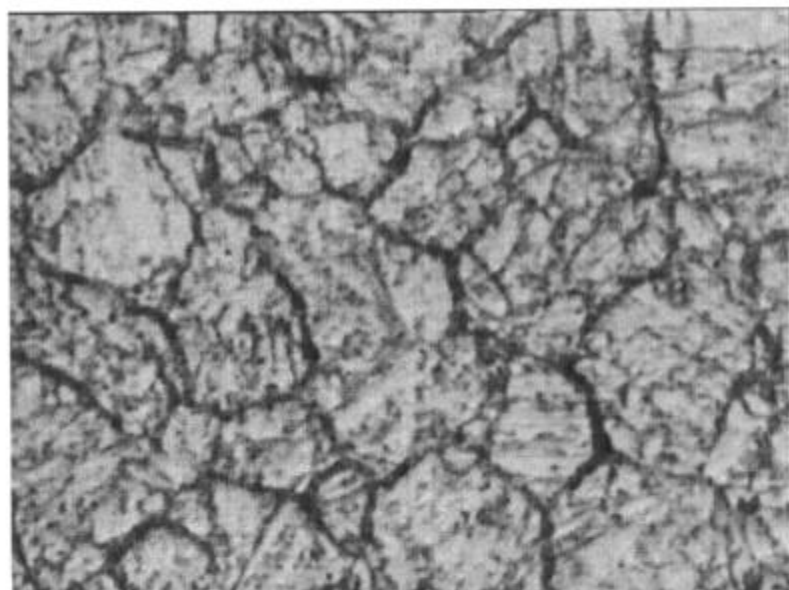
Figura 15: Porcentaje de área oscura vs. $\Delta FATT$ con las condiciones de ataque de la tercera tanda.

Evaluación del ataque por el método de la medición del ancho de borde de grano sobre muestra:

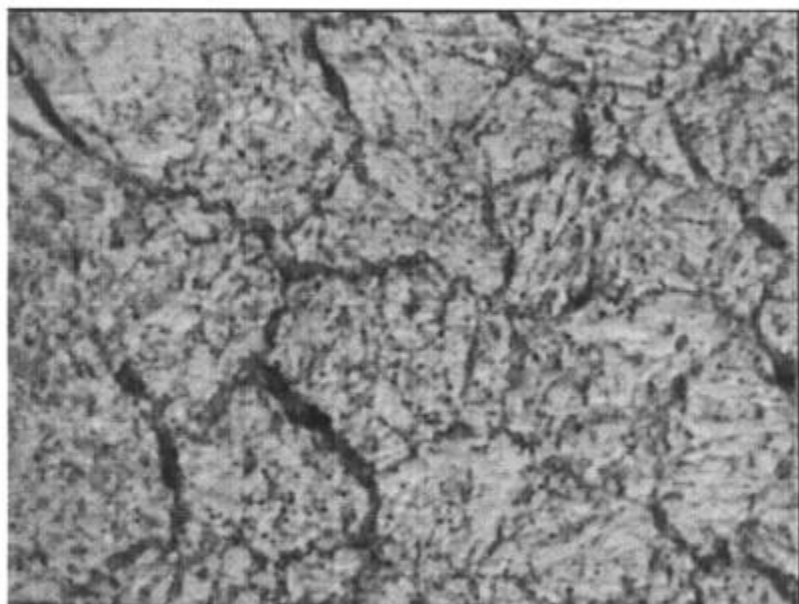
En las fotografías 49 a 53 se puede ver las microestructuras obtenidas sobre las probetas con este nuevo ataque para los distintos grados de fragilización.



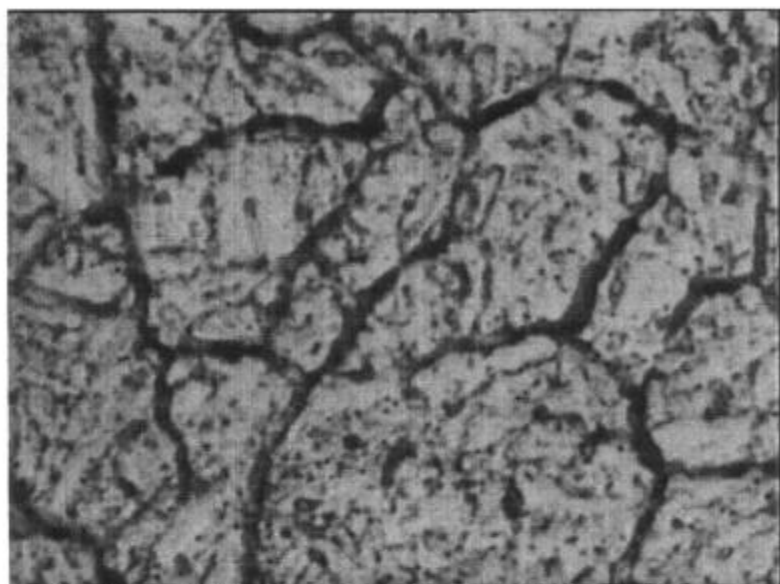
Fotografía 49: x 1000 Microestructura del estado sin fragilizar luego del PAE Test. Tercera tanda de ensayos.



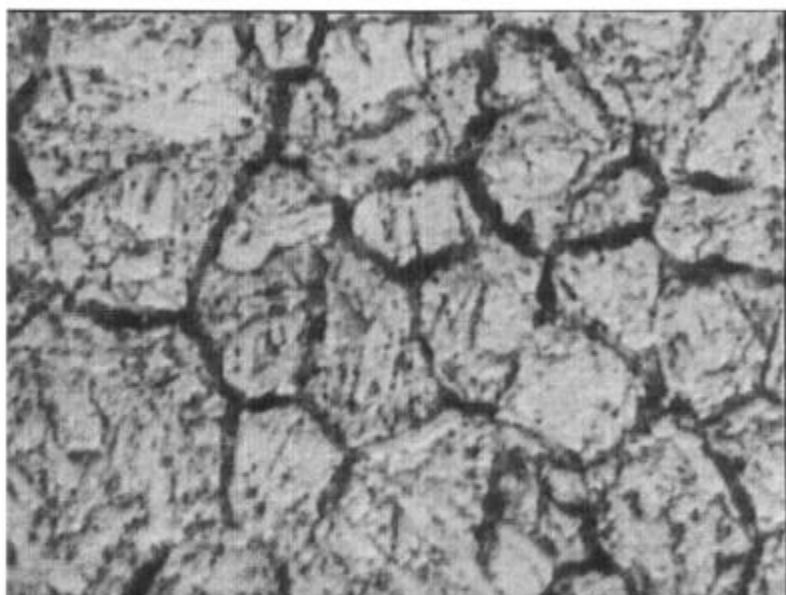
Fotografía 50: x 1000 Microestructura del estado fragilizado por 1 hora 10 minutos luego del PAE Test. Tercera tanda de ensayos.



Fotografía 51: x 1000 Microestructura del estado fragilizado por 3,5 horas luego del PAE Test. Tercera tanda de ensayos.



Fotografía 52: x 1000 Microestructura del estado fragilizado por 5 horas luego del PAE Test. Tercera tanda de ensayos.



Fotografía 53: x 1000 Microestructura del estado fragilizado por 10 horas luego del PAE Test. Tercera tanda de ensayos.

En la tabla 14 se encuentran los resultados para el ancho de borde de grano y en la figura 16 se encuentra la correlación con los $\Delta FATT$.

Tabla 14: Resultados de los ensayos de ataque químico de la tercera tanda de ensayos para el ancho de borde de grano medido sobre muestra.

Ensayo	$\Delta FATT$ [°C]	Ancho de borde de grano [μm]
1	0	0,69
	59	1,10
	72	1,18
2	0	0,74
	59	0,99
	72	1,08
3	0	0,69
	11	0,97
	59	1,06
4	11	0,90
	59	0,87
	131	1,34
5	11	1,05
	72	1,17
	131	1,36
6	0	0,65
	72	1,18
	131	1,41
7	59	1,09
	72	1,22
8	0	0,61
	11	0,71
	59	1,11
9	0	0,48
	11	0,90
	59	1,28
10	11	0,68
	131	1,23
11	11	0,68
	72	1,15

	131	1,13
12	0	0,56
	11	0,79
	59	1,11
13	11	0,84
	59	1,24
	131	1,32
14	11	0,96
	72	1,19
	131	1,33
15	11	1,04
	59	1,09
	72	1,13
16	0	0,50
	11	0,98
	72	1,19
17	0	0,61
	59	1,04
	131	1,12
18	0	0,53
	11	0,76
	72	1,08
19	59	1,06
	72	0,99
	131	1,11
20	0	0,48
	11	0,92
	72	1,15

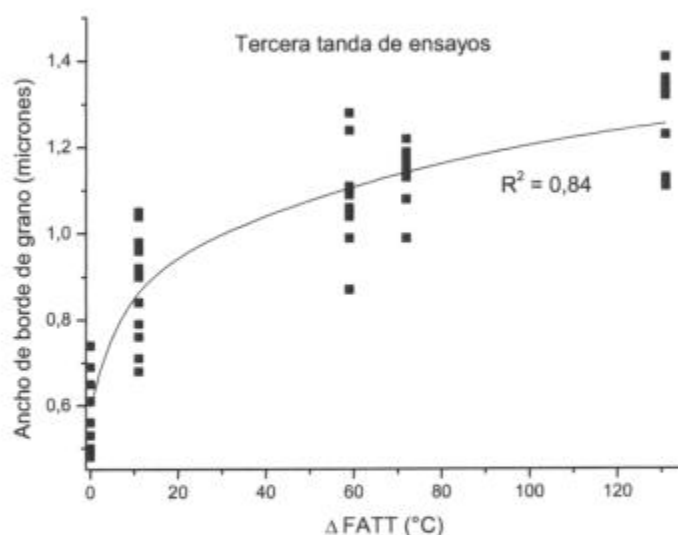
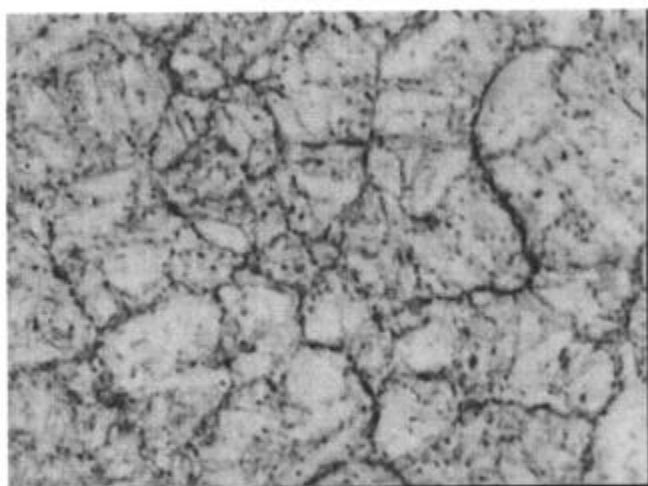


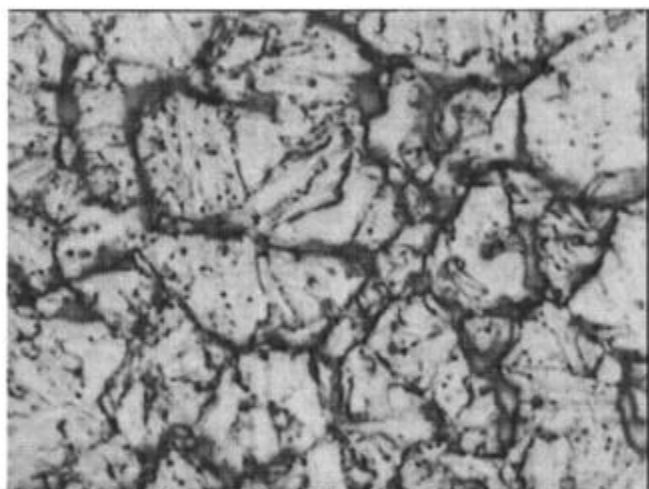
Figura 16: Ancho de borde de grano vs. $\Delta FATT$.

Evaluación del ataque por el método de la medición del ancho de borde de grano sobre réplica de barniz de base nitrocelulosa:

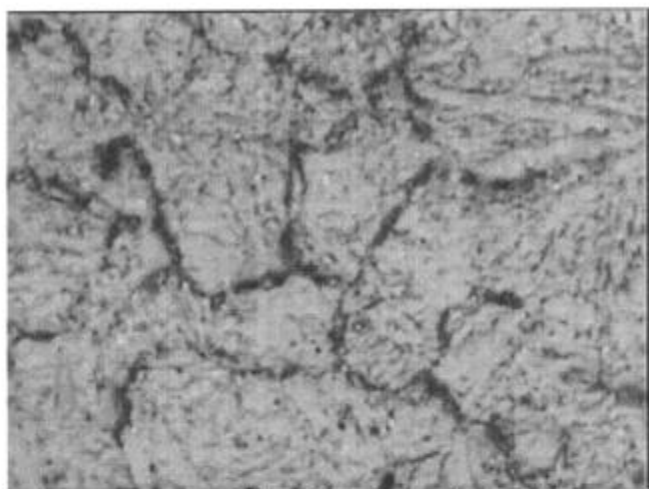
Algunos ejemplos de las imágenes que se obtuvieron y utilizaron en la medición del ancho de borde de grano sobre las réplicas pueden verse en las fotografías 54 a 58.



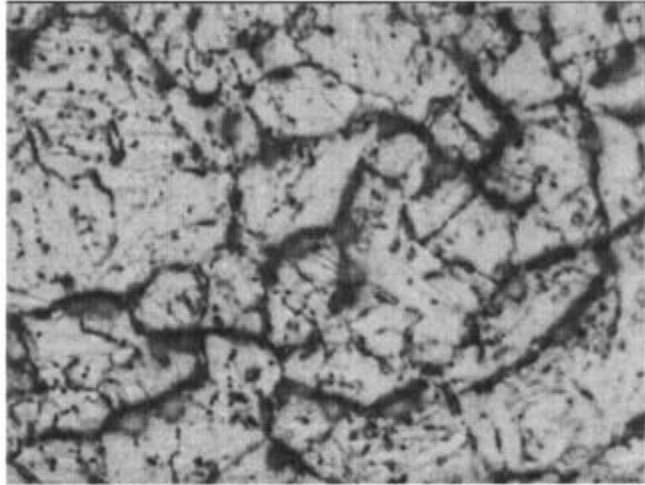
Fotografía 54: x 1000 Superficie de la réplica tomada luego del PAE Test al estado sin fragilizar. Réplica de barniz de base nitrocelulosa. Tercera tanda de ensayos.



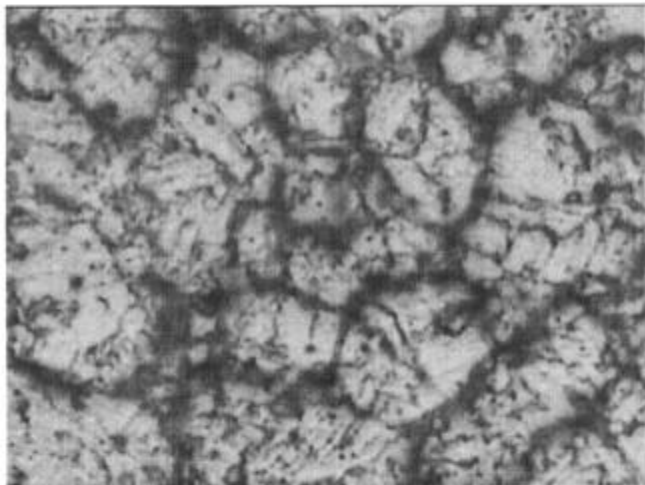
Fotografía 55: x 1000 Superficie de la réplica tomada luego del PAE Test al estado fragilizado por 1 hora 10 minutos. Réplica de barniz de base nitrocelulosa. Tercera tanda de ensayos.



Fotografía 56: x 1000 Superficie de la réplica tomada luego del PAE Test al estado fragilizado 3,5 horas. Réplica de barniz de base nitrocelulosa. Tercera tanda de ensayos.



Fotografía 57: x 1000 Superficie de la réplica tomada luego del PAE Test al estado fragilizado 5 horas. Réplica de barniz de base nitrocelulosa. Tercera tanda de ensayos.



Fotografía 58: x 1000 Superficie de la réplica tomada luego del PAE Test al estado fragilizado 10 horas. Réplica de barniz de base nitrocelulosa. Tercera tanda de ensayos.

Los resultados de las mediciones se encuentran en la tabla 15 y su correlación con los $\Delta FATT$ en la figura 17.

Tabla 15: Resultados de los ensayos de ataque químico de la tercera tanda de ensayos para el ancho de borde de grano medido sobre réplica.

Ensayo	Tratamiento	$\Delta FATT$ [°C]	Ancho de borde de grano [μm]
1	T y R	0	0,57
	Tl: 1 h 10 min.	11	0,85
	Tl: 3,5 hs.	59	0,97
2	Tl: 1 h 10 min.	11	0,89
	Tl: 3,5 hs.	59	1,20
	Tl: 10 hs	131	1,41
3	Tl: 1 h 10 min.	11	0,99
	Tl: 5 hs.	72	1,09
	Tl: 10 hs.	131	1,55
4	T y R	0	0,50
	Tl: 3,5 hs.	59	0,99
	Tl: 10 hs.	131	1,24
5	T y R	0	0,55
	Tl: 1 h 10 min.	11	0,81
	Tl: 5 hs.	72	1,03

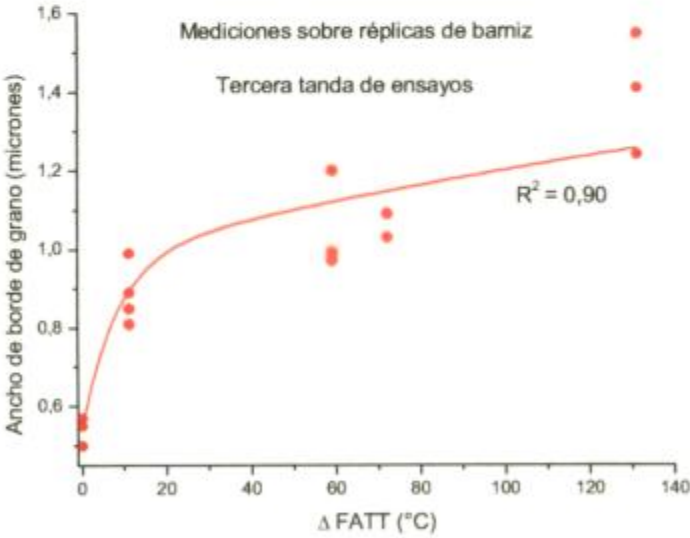


Figura 17: Ancho de borde de grano medido sobre réplica vs. $\Delta FATT$.

Evaluación del ataque por el método de la medición del relieve en la réplica con la técnica de enfoque-desenfoco:

Los resultados de las mediciones se encuentran en la tabla 16 y su correlación con los $\Delta FATT$ en la figura 18.

Tabla 16: Resultados de los ensayos de ataque químico de la tercera tanda de ensayos. Medición del relieve sobre réplica.

Ensayo	Tratamiento	$\Delta FATT [^{\circ}C]$	Altura de crestas en réplica [μm]
1	T y R	0	0,05
	TI: 1 h 10 min.	11	1,73
	TI: 3,5 hs.	59	3,28
2	TI: 1 h 10 min.	11	1,96
	TI: 3,5 hs.	59	2,93
	TI: 10 hs	131	3,06
3	TI: 1 h 10 min.	11	2,85
	TI: 5 hs.	72	2,6
	TI: 10 hs.	131	3,28
4	T y R	0	0,30
	TI: 3,5 hs.	59	1,30
	TI: 10 hs.	131	2,35
5	T y R	0	0,36
	TI: 1 h 10 min.	11	1,76
	TI: 5 hs.	72	2,22

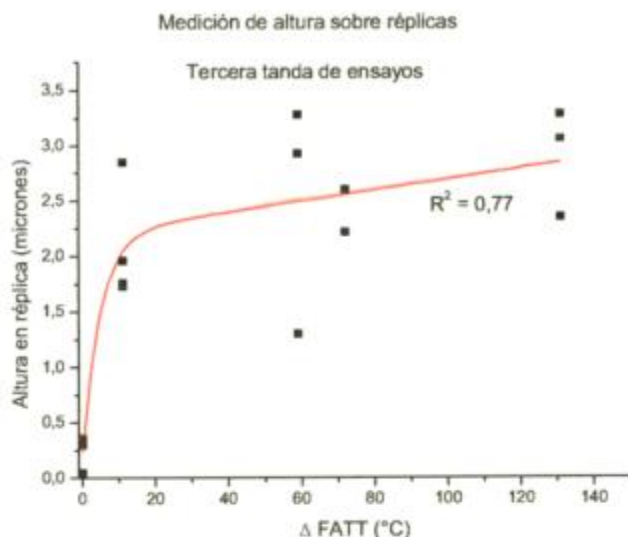


Figura 18: Medición de altura sobre réplicas de barniz usando la técnica enfoque-desenfoco.

Debido al gran error experimental, a la gran dispersión y a los malos resultados obtenidos durante la tesis precedente, esta técnica fue discontinuada.

7.3.4. Cuarta tanda de ensayos

El cambio en esta tanda fue el uso de un nuevo dispositivo que permitió un control mucho más preciso, confiable y reproducible sobre el grado de agitación durante el ataque.

Además, se intentó con otro material para las réplicas. Se trata de una resina acrílica de uso comercial (Technovit).

Las microestructuras obtenidas sobre probetas atacadas bajo estas condiciones son similares a las de la tanda anterior.

Evaluación del ataque por el método de la medición del ancho de borde de grano sobre muestra:

Los resultados se muestran en la tabla 17 y su correlación con los $\Delta FATT$ en la figura 19.

Tabla 17: Resultados de los ensayos de ataque químico de la cuarta tanda de ensayos para el ancho de borde de grano medido sobre muestra.

Ensayo	Tratamiento	$\Delta FATT$ [°C]	Ancho de borde de grano [μm]
1	T y R	0	0,50
	TI: 1 h 10 min.	11	0,88
	TI: 3,5 hs.	59	1,07
	TI: 5 hs.	72	1,03
	TI: 10 hs.	131	1,35
2	T y R	0	0,71
	TI: 1 h 10 min.	11	0,83
	TI: 3,5 hs.	59	1,07
	TI: 5 hs.	72	1,05
	TI: 10 hs.	131	1,36
3	T y R	0	0,48
	TI: 1 h 10 min.	11	0,74
	TI: 3,5 hs.	59	1,02
	TI: 5 hs.	72	1,01
	TI: 10 hs.	131	1,34
4	T y R	0	0,56
	TI: 1 h 10 min.	11	0,79
	TI: 3,5 hs.	59	0,91
	TI: 5 hs.	72	1,07
	TI: 10 hs.	131	1,36
5	T y R	0	0,53
	TI: 1 h 10 min.	11	0,93
	TI: 3,5 hs.	59	1,02
	TI: 5 hs.	72	1,04
	TI: 10 hs.	131	1,27
6	TI: 10 hs.	131	1,31
	TI: 10 hs.	131	1,33

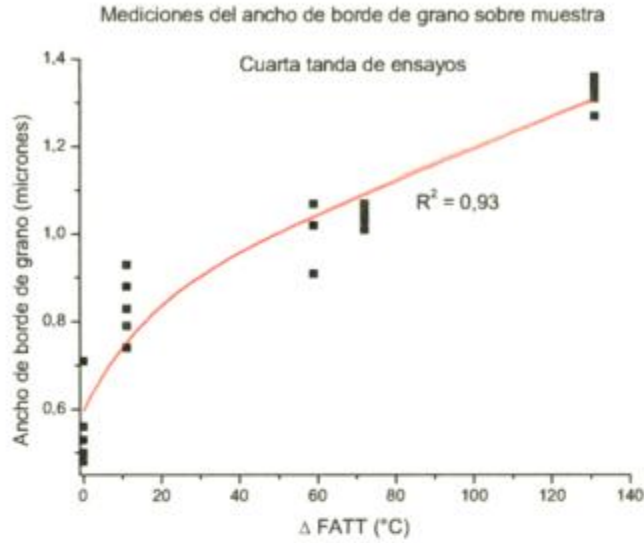
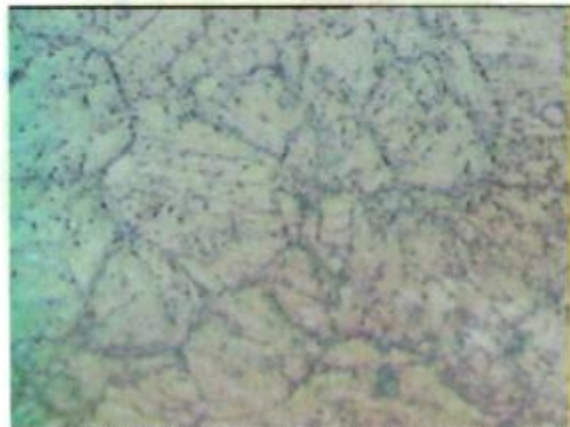


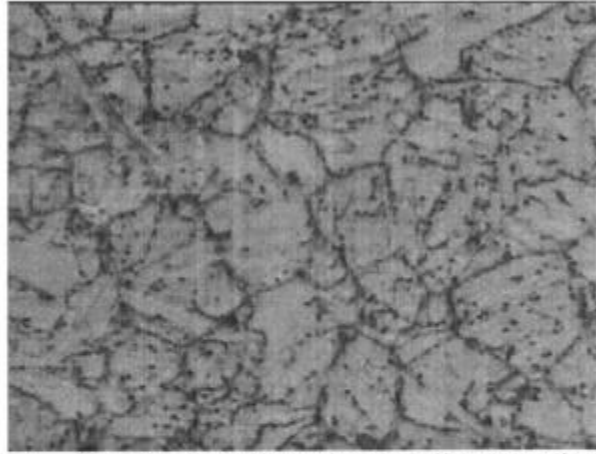
Figura 19: Ancho de borde de grano medido sobre muestra vs. $\Delta FATT$.

Evaluación del ataque por el método de la medición del ancho de borde de grano sobre réplica de resina acrílica:

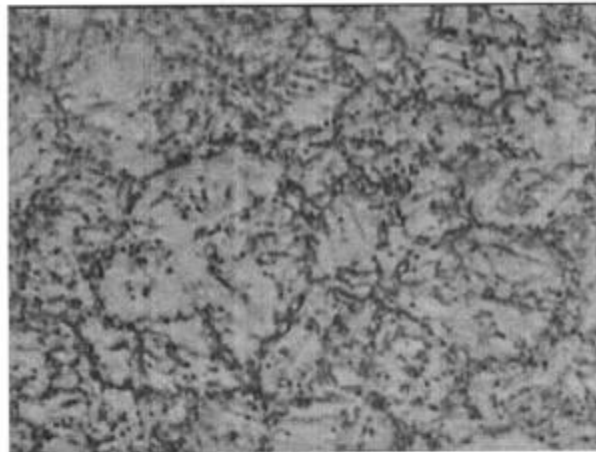
En las fotografías 59 a 63 pueden verse las imágenes obtenidas sobre réplicas y utilizadas para la medición del ancho de borde de grano.



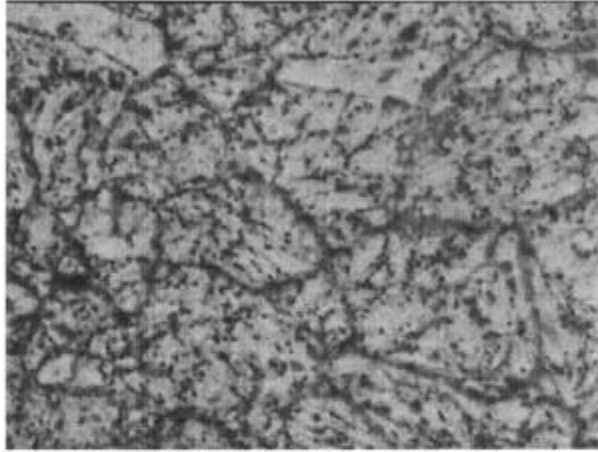
Fotografía 59: x 1000 Superficie de la réplica tomada luego del PAE Test. Estado sin fragilizar. Réplica de resina acrílica. Cuarta tanda de ensayos.



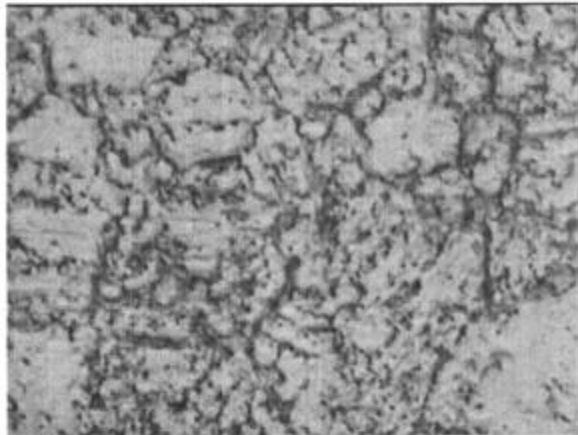
Fotografía 60: x 1000 Superficie de la réplica tomada luego del PAE Test. Estado fragilizado por 1 hora 10 minutos. Réplica de resina acrílica. Cuarta tanda de ensayos.



Fotografía 61: x 1000 Superficie de la réplica tomada luego del PAE Test. Estado fragilizado por 3,5 horas. Réplica de resina acrílica. Cuarta tanda de ensayos.



Fotografía 62: x 1000 Superficie de la réplica tomada luego del PAE Test. Estado fragilizado por 5 horas. Réplica de resina acrílica. Cuarta tanda de ensayos.



Fotografía 63: x 1000 Superficie de la réplica tomada luego del PAE Test. Estado fragilizado 10 horas. Réplica de resina acrílica. Cuarta tanda de ensayos.

En la tabla 18 se encuentran los resultados obtenidos sobre estas réplicas y en la figura 20 su correlación con los $\Delta FATT$.

Tabla 18: Resultados de los ensayos de ataque químico de la cuarta tanda de ensayos para el ancho de borde de grano medido sobre réplica.

Ensayo	Tratamiento	$\Delta FATT$ [°C]	ancho de borde de grano en réplica de technovit
1	T y R	0	0,64
	Tl: 1 h 10 min.	11	0,72
	Tl: 3,5 hs.	59	0,99
	Tl: 5 hs.	72	0,96
2	T y R	0	0,57
	Tl: 1 h 10 min.	11	0,77
	Tl: 3,5 hs.	59	0,99
	Tl: 5 hs.	72	0,91
	Tl: 10 hs.	131	1,18
3	T y R	0	0,67
	Tl: 1 h 10 min.	11	0,76
	Tl: 3,5 hs.	59	0,99
	Tl: 5 hs.	72	1,03
	Tl: 10 hs.	131	1,13
4	Tl: 10 hs.	131	1,25
	Tl: 10 hs.	131	1,21

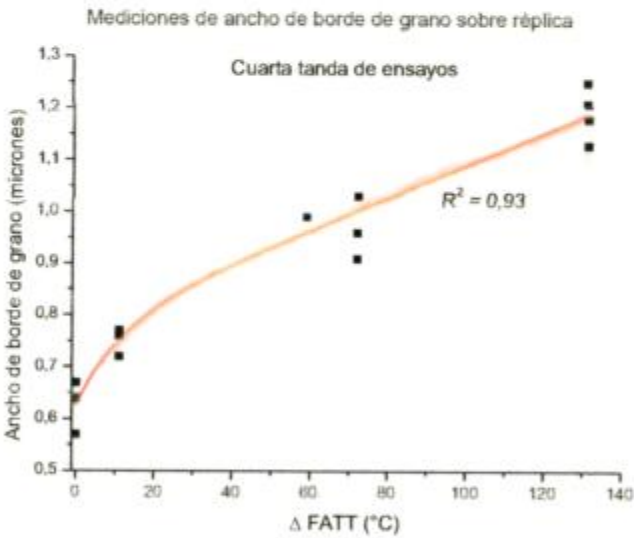


Figura 20: Ancho de borde de grano medido sobre réplica de resina acrílica vs. $\Delta FATT$.

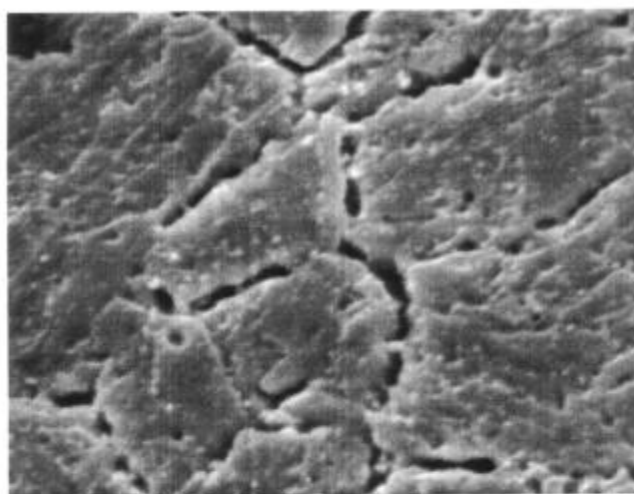
En la tabla 19 se presenta un cuadro comparativo con el promedio de los resultados obtenidos sobre muestra y sobre réplica en los ensayos de la cuarta tanda. El error está calculado como el desvío estándar de esos valores.

Tabla 19: Promedio de resultados de los ensayos de ataque químico de la cuarta tanda para el ancho de borde de grano medido sobre muestra y sobre réplica.

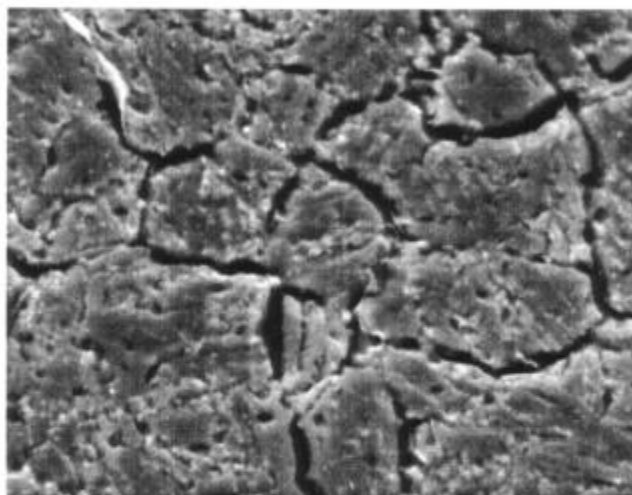
Tratamiento	$\Delta FATT [^{\circ}C]$	Mediciones sobre muestra [μm]	Mediciones sobre réplica [μm]
T y R	0	$0,56 \pm 0,09$	$0,63 \pm 0,05$
Tl: 1 h 10 min.	11	$0,83 \pm 0,07$	$0,75 \pm 0,03$
Tl: 3,5 hs.	59	$1,02 \pm 0,07$	$0,99 \pm 0,00$
Tl: 5 hs.	72	$1,04 \pm 0,02$	$0,97 \pm 0,06$
Tl: 10 hs.	131	$1,33 \pm 0,04$	$1,19 \pm 0,05$

7.4. Técnica de replicación de la superficie

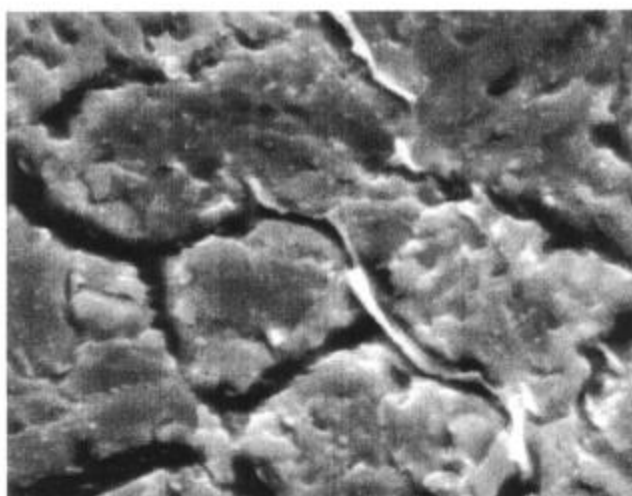
En las fotografías 64 a 66 se observa el aspecto que presentan las muestras luego de realizado el ensayo de ataque químico en las condiciones de la cuarta tanda. En ellas se observan claramente los surcos en los antiguos bordes de grano austeníticos, así como también su forma irregular. Esto constituye la superficie que deben reproducir las réplicas.



Fotografía 64: x 5760 Relieve creado por el ataque sobre muestra. Estado fragilizado por 5 horas.

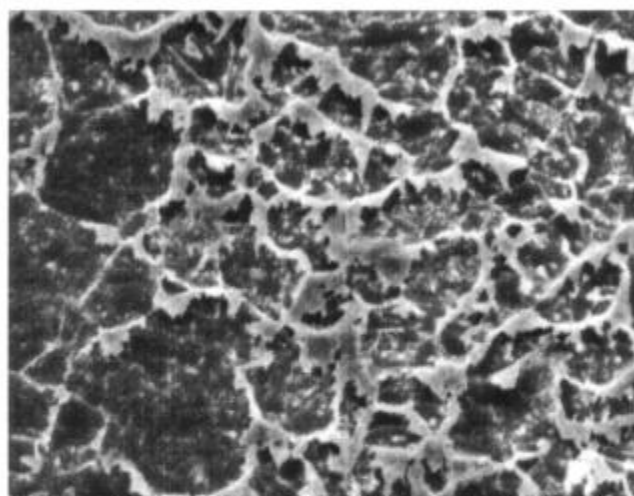


Fotografía 65: x 3200 Relieve creado por el ataque sobre muestra. Estado fragilizado por 10 horas.

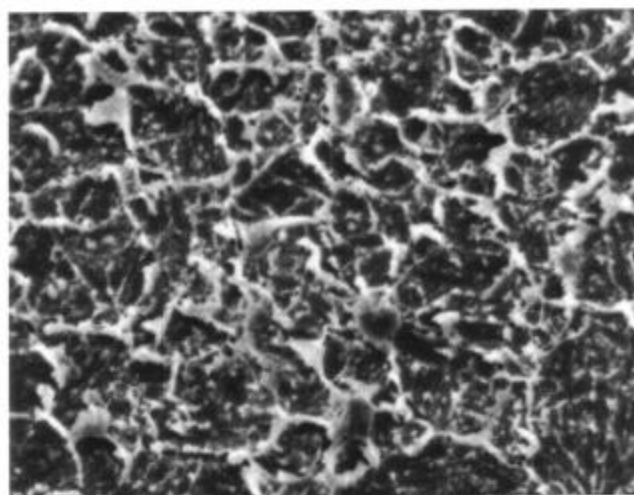


Fotografía 66: x 6400 Relieve creado por el ataque sobre muestra. Estado fragilizado por 10 horas. Se observan restos de la réplica de resina acrílica en los surcos de los bordes de grano.

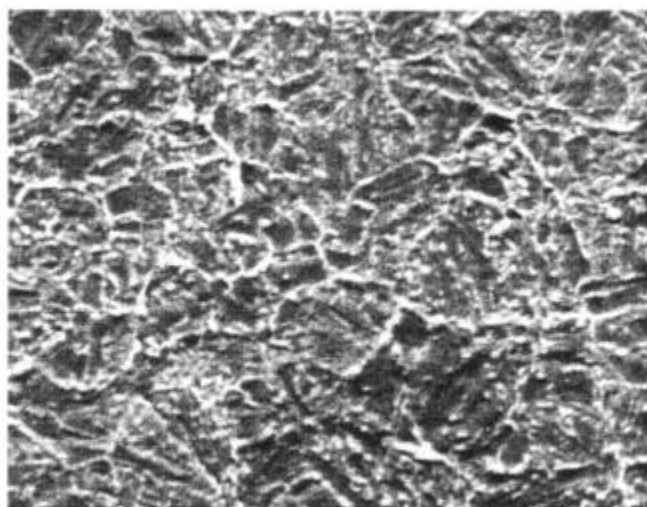
En las fotografías 67, 68 (ataques en condiciones de la tercera tanda) y 69 (condiciones de la cuarta tanda) se muestra la comparación del relieve obtenido con los distintos materiales de réplica para el estado fragilizado por 10 horas.



Fotografía 67: x 1280 Relieve obtenido con la réplica de acetato. Estado fragilizado por 10 horas.



Fotografía 68: x 1280 Relieve obtenido con la réplica de barniz de base nitrocelulosa. Estado fragilizado por 10 horas.



Fotografía 69: x 1280 Relieve obtenido con la réplica de resina acrílica (Technovit). Estado fragilizado por 10 horas.

8. Análisis de resultados

8.1. Estructura y propiedades mecánicas de los estados obtenidos.

El análisis de la estructura del material en estado de recepción fue realizado en los trabajos precedentes [1]. En esos trabajos se encontró una estructura relativamente homogénea con un tamaño de grano austenítico fino, por lo que se decidió no realizar un normalizado previo al temple. A pesar de ello, se encontró una fuerte segregación en forma de bandas. Este bandeado, como era de esperarse, persistió luego de los tratamientos térmicos e influyó en las mediciones obtenidas luego de los ataques. Algunos autores ya habían encontrado diferencias entre las zonas segregadas y no segregadas [14]. En el presente trabajo se adoptó como criterio trabajar sobre las bandas de segregación considerando que las zonas segregadas constituyen las zonas más críticas para el material.

La estructura obtenida luego del temple es la esperable según la composición del acero, su templabilidad y los parámetros del tratamiento efectuado. Sin embargo, los resultados de dureza indican una leve diferencia respecto de aquellas obtenidas en los trabajos de la tesis precedente. En promedio, las durezas medidas en estado templado son 7 puntos Rockwell C menores a las de la tesis anterior. Ya que se trata de un producto metalúrgico de gran espesor, estas diferencias podrían atribuirse a cierta inhomogeneidad macroscópica del material, o bien a alguna diferencia en el grado de agitación o tiempo de retraso antes de sumergir los cupones en el baño de temple.

En el caso del temple y revenido del estado tomado como referencia, subsisten las diferencias de unos 2 puntos en la escala Rockwell C respecto de los valores de la tesis precedente. Esto se considera una consecuencia inmediata de la menor dureza obtenida en el temple.

Las diferencias de dureza respecto de las probetas usadas en la tesis anterior obligaron a volver a determinar la FATT del estado de referencia, previendo un posible cambio a consecuencia de la menor dureza.

La FATT determinada para este estado de referencia es 25°C mayor que aquella encontrada en la tesis anterior. Esto indica que el temple en este caso fue menos efectivo o completo que en la tesis precedente, pues es sabido que un menor porcentaje de martensita en la estructura de temple eleva la FATT obtenida luego del revenido [19, 71]. En cambio, si el descenso de dureza en el estado templado y revenido hubiese sido consecuencia del propio tratamiento de revenido (por ejemplo debido a una temperatura y/o tiempo levemente superior) la FATT debería haber sido menor que la de la tesis anterior, pues, dentro de ciertos límites, el aumento de la temperatura y/o tiempo de revenido de una estructura mayoritariamente martensítica conduce a una disminución de la FATT.

Como es lógico, todos los corrimientos de la FATT en los estados fragilizados se midieron a partir de la nueva FATT obtenida en esta tesis.

Las estructuras de los estados templado y revenido y de los estados fragilizados isotérmicamente son muy parecidas, no encontrándose grandes diferencias en cuanto a tamaño y/o distribución de los carburos en la microestructura. En los ensayos de dureza tampoco se encontraron diferencias consistentes entre los estados sin fragilizar y fragilizados por 1 hora 10 minutos y 3,5 horas, las diferencias entre los mismos están dentro del orden de las dispersiones de las mediciones de dureza. Contrariamente a lo esperado, las durezas para los estados fragilizados por 5 y 10 horas fueron levemente inferiores a las del estado de referencia. Se notó una caída de 1,5 Rc para el estado tratado por 5 horas y de casi 3 Rc para el de 10 horas. Esto no coincide con los resultados obtenidos por otros investigadores en los que la dureza de una estructura templada y revenida a 650°C sólo decae luego de someterla varios cientos de horas a 480°C [20], o bien no cambia [51]. Tampoco está de acuerdo con lo que indicaría el parámetro de revenido: $T(20+\log t)10^{-3}$ [50], donde T es temperatura en Kelvin y t es el tiempo en horas. Según éste, 10 horas a 480°C es equivalente a $3,22 \cdot 10^{-6}$ horas (0,012 s) a 650°C en cuanto a la reducción de la dureza de la estructura, por lo que no se esperaría ningún cambio a causa del tratamiento de fragilización.

Los trabajos experimentales desarrollados no permitieron determinar la causa de la disminución de durezas durante los tratamientos de fragilización más prolongados, por lo que se cree que la inhomogeneidad del material en forma de bandeado detectada durante la caracterización del mismo en su estado de recepción podría ser la causa de esta anomalía. De hecho, el ancho de varias de las bandas segregadas encontradas es suficientemente grande como para poder justificar la aparición de puntos más duros o más blandos que el promedio. De todos modos, la disminución de dureza debida a los tratamientos de fragilización de 5 y 10 horas es tan leve que puede considerarse que los corrimientos en la FATT ocasionados por los mismos se deben sólo a la fragilización por revenido y no hay una contribución de los posibles efectos de revenido que ocasionarían.

La curva de transición para el estado de temple y revenido sin fragilizar se pudo obtener usando sólo 6 probetas Charpy-V ya que este mismo ensayo se había realizado sobre este material y con los mismos tratamientos térmicos durante la tesis precedente [1] y en consecuencia se conocía a priori la FATT aproximada. Por lo tanto, se pudieron fijar las temperaturas de ensayo para que pudiera barrerse la zona cercana a la FATT esperada. La FATT obtenida fue entre 18 y 25°C mayor que la de la tesis anterior, dependiendo del método usado para ajustar los datos provenientes de los trabajos precedentes. De todas maneras, la FATT medida en este trabajo (-90°C) se encuentra dentro del rango reportado en la literatura para aceros y tratamientos similares, es decir entre -80 y -130°C [18, 19, 20, 51].

Uno de los objetivos de esta tesis fue poner a punto la técnica para que pueda diferenciar estados fragilizados dentro del rango esperable en el servicio real de los componentes sometidos a este fenómeno de fragilización. Es evidente que la técnica sólo será útil si puede predecir con cierta aproximación razonable corrimientos en la FATT de por ejemplo 20 a 150°C, corrimientos mayores son lo suficientemente grandes en ciertos componentes como para que no tenga sentido pretender predecirlos pues es muy probable que dicho componente falle antes de alcanzarse semejante fragilización. En este sentido,

los corrimientos obtenidos en la tesis precedente (225 y 257°C) sólo han servido para realizar los trabajos iniciales de puesta a punto de la técnica, ya que son demasiado grandes y están fuera del rango de interés tecnológico que puede tener esta técnica.

Por lo anterior se pretendió en esta tesis lograr obtener valores de $\Delta FATT$ más o menos equiespaciados dentro del rango de interés tecnológico mencionado. Al no disponer de una gran cantidad de material y ante la imposibilidad de volver a conseguirlo, se extremaron las precauciones en su utilización. Esto condujo, por una parte a la elección de la mínima cantidad posible de probetas por cada estado de fragilización para obtener las curvas de transición. La mayoría de las mismas se trataron de ensayar dentro de la zona de transición sin interesar demasiado las zonas de la meseta superior o inferior de las curvas de transición. Esto está justificado pues el interés de los ensayos de impacto estuvo en determinar la FATT y no la curva de transición completa. La otra medida tomada para optimizar el uso del material disponible fue elegir muy cuidadosamente los tiempos de fragilización de modo de lograr valores de $\Delta FATT$ relativamente equiespaciados en el rango de interés.

Una búsqueda bibliográfica determinó que existen pocos datos disponibles sobre cinética de fragilización en aceros similares al utilizado. Afortunadamente se pudo acceder a un trabajo realizado sobre un acero parecido y de donde se extrajeron los datos para poder elegir los tiempos de fragilización a 480°C. Sin embargo, para los $\Delta FATT$ más pequeños esta información resultó insuficiente para decidir, a priori, qué tiempos eran los necesarios para obtener los $\Delta FATT$ deseados.

Consecuentemente, no se pudo conseguir ningún estado con un $\Delta FATT$ entre 11°C y 59°C (valores correspondientes a los tratamientos de 1 hora 10 minutos y de 3,5 horas, respectivamente) y, por otra parte, los corrimientos obtenidos con los tratamientos de 3,5 horas y 5 horas ($\Delta FATT = 72^\circ\text{C}$) quedaron con una diferencia de sólo 13°C. A pesar de todo, teniendo en cuenta la falta de información previa sobre la cinética de fragilización de este acero, los resultados fueron satisfactorios.

En el caso del tratamiento de fragilización de 10 horas, el $\Delta FATT$ obtenido estuvo muy cerca de lo esperado (131°C), ya que se pretendió inicialmente obtener un estado con $\Delta FATT$ del orden de la mitad de los obtenidos en la tesis anterior. El tiempo de duración del tratamiento para lograr este objetivo se calculó según se relata en el capítulo de desarrollo experimental y dio una predicción del $\Delta FATT$ de 140°C, lo cual es muy cercano al resultado obtenido.

El corrimiento de temperatura de transición obtenido con el tratamiento de 5 horas fue de 72°C, tal como se pretendió, pues es casi la mitad del corrimiento con el tratamiento de 10 horas.

Para el tratamiento de 3,5 h se obtuvo un $\Delta FATT$ muy cercano al del estado fragilizado durante 5 horas, ambos difieren en sólo 13°C. Esto no fue lo deseado ya que no se espera que el ensayo de ataque químico logre distinguir entre dos estados con una diferencia tan pequeña en la FATT. Según los trabajos realizados sobre la técnica por otros investigadores, la resolución de la misma estaría en el orden de $\pm 20^\circ\text{C}$ [23].

La FATT conseguida con el tratamiento de fragilización de 1 hora 10 minutos fue algo menor a la esperada ya que, siendo el menor corrimiento hasta ese momento de 59°C, se hubiera preferido un $\Delta FATT$ de ~30°C. Sin embargo, el corrimiento obtenido de sólo 11°C demostró ser importante en los ensayos de ataque químico, como se analiza más adelante.

La curva de cinética de fragilización a 480°C obtenida presenta una forma que coincide con la reportada en otros trabajos [3]. Se puede observar que gran parte de la fragilización ocurre durante las primeras horas y luego la velocidad de fragilización decae sensiblemente. Esta curva confirma la alta susceptibilidad que posee este acero a la fragilización por revenido, producto a su vez de la combinación de Ni y Cr, ausencia de Mo, y una cantidad relativamente alta de P en su composición química.

Las observaciones en el MEB de las fracturas de las probetas de la zona frágil para cada uno de los estados mostraron una gama de modos de fractura desde casi completamente intergranular hasta 100% transgranular. A pesar de no haberse hecho un análisis cuantitativo sobre las fractografías, se pudo observar que la proporción de fractura intergranular en las probetas de la zona frágil en la curva de transición, crece con el tiempo de permanencia a 480°C, es decir, con el nivel de fragilización.

En la probeta del estado templado y revenido la fractura frágil fue completamente transgranular. Para la fragilización de 1 hora 10 minutos también se observó una fractura frágil casi totalmente transgranular, pero con algunas pequeñas zonas conteniendo fisuras intergranulares. Para 3,5 horas y 5 horas se encontró algo similar, sólo que la proporción de zonas con fractura intergranular fue mayor. Recién para el tratamiento de 10 horas se observó una fractura frágil predominantemente intergranular.

Estos resultados indicarían que aún con una pequeña proporción de fractura intergranular en la zona frágil y zona de transición, la FATT se ve sensiblemente afectada. No es necesario entonces que en el estado fragilizado la fractura frágil sea mayormente intergranular para lograr corrimientos apreciables en la temperatura de transición.

8.2. Ensayos de ataque químico, parámetros medidos y correlaciones encontradas.

Las condiciones para el ataque con ácido pícrico fueron puestas a punto en la tesis precedente [1]. Estas condiciones fueron las adecuadas para poder diferenciar entre los estados fragilizados disponibles en ese momento y que presentaron $\Delta FATT$ mayores a 200°C.

Al reiterar estas mismas condiciones para los estados fragilizados obtenidos en la presente tesis, inmediatamente quedó en claro que el ataque era demasiado superficial, tal como lo demuestra la imposibilidad de medir la profundidad de ataque con el método de la impronta aún para el caso del estado fragilizado durante 10 horas a 480°C ($\Delta FATT=131^\circ\text{C}$). Esto comprobó que dichas condiciones no eran las adecuadas para aplicar en los casos en

que se encuentren corrimientos dentro del rango de interés tecnológico real. En consecuencia se decidió volver a poner a punto el ataque variando las condiciones del mismo.

Las diferentes tandas de ensayos que fue necesario realizar demostraron que el ataque es sensible a una serie de parámetros o variables: tiempo, cantidad de tensioactivo, grado de agitación y temperatura. Los dos últimos resultaron ser particularmente influyentes en los resultados de los ensayos.

De la comparación entre las condiciones de ataque de la tesis precedente y de la presente, se deduce que las condiciones óptimas del ataque varían según cual sea el rango de $\Delta FATT$ en que se desee optimizar el método. Por otra parte, el ataque óptimo también depende del parámetro que se utilice para evaluarlo, este aspecto se discute un poco más adelante.

A lo largo de todos los ensayos realizados para poner a punto el ataque, se buscó obtener la mayor repetibilidad posible para un mismo estado fragilizado y al mismo tiempo la mayor diferencia o variación entre los distintos estados fragilizados. Esto fue difícil de alcanzar debido a la gran cantidad de variables que influyen, ya sea durante el ataque como durante la evaluación del mismo.

El parámetro a medir sobre las réplicas y que es utilizado para predecir el grado de fragilización dentro del rango de interés, debe cumplir con varios requisitos elementales. Por un lado, debe ser capaz de discernir entre estados de diferente grado de fragilización; si bien esto también depende del propio ataque, a igualdad de condiciones de ataque, cuanto mejor sea este "poder de resolución" más apto será el parámetro. Por el otro lado, debe ser simple de medir aún sobre réplica, y en lo posible no debe requerir equipamiento sofisticado ya que se pretende que la técnica sea económicamente viable.

Los trabajos de la tesis precedente sobre esta técnica indicaban que la medición del porcentaje de área oscura mediante la digitalización de imágenes tomadas a partir de réplicas, era un parámetro que podría tener una buena correlación con el grado de fragilización. En consecuencia se comenzó midiendo este parámetro.

Los resultados obtenidos en esta tesis (figuras 12, 13 y 15 del capítulo de resultados) indican que el porcentaje de área oscura no es apto para la predicción de la fragilización en el rango de $\Delta FATT$ de interés. La correlación con los $\Delta FATT$ es muy mala, se presenta una gran dispersión en los resultados. Las razones de esta pobre correlación son varias:

- La contribución al área oscura debido a los bordes entre listones y carburos dentro del grano. Estos parámetros o características microestructurales contribuyen fuertemente al porcentaje de área oscura tal como lo indican los altos valores obtenidos para el estado de referencia. Sin embargo, no contribuyen a la fractura frágil intergranular ya que es sólo la segregación de impurezas hacia los antiguos bordes de grano austenítico la que fragiliza. Esto hace que el método no sea confiable para evaluar la fragilización.
- La sensibilidad de la técnica a las distintas condiciones de luz. Si bien el grado de iluminación en el microscopio y las condiciones de brillo, contraste, etc., en la cámara fueron controlados, había otras variables,

como el diafragma de la cámara, que eran controladas automáticamente, sin opción de control manual.

- La cantidad de bordes de grano que pese a estar fragilizados, en la fotografía se veían con distintas tonalidades de grises, con lo que se dificultó la elección del umbral.
- Por otra parte se trata de un parámetro que debería normalizarse respecto del tamaño de grano austenítico para que sus valores fuesen comparables.

La pobre correlación del porcentaje de área oscura con los valores de $\Delta FATT$ obligó a intentar medir otros parámetros que pudieran correlacionarse con la fragilización sin tener las dificultades del área oscura. Los intentos se focalizaron en la medición del ancho de borde de grano ya que es otro de los parámetros utilizados en la literatura [12, 16, 17, 21]. Las ventajas de éste parámetro respecto del porcentaje del área oscura son principalmente dos:

- Al medir sólo el borde de grano, el ataque en el interior de los granos no influye en la medición.
- No es necesario elegir un umbral como en el caso del área oscura y, por lo tanto, no importa la tonalidad de gris que tome el borde de grano siempre que se diferencie del resto del grano. Esto lo hace menos sensible a las condiciones de luz.

La desventaja es que es una medida local, mientras que el área oscura toma una medida que se relaciona con el total de los bordes de grano abarcados en una fotografía. Por eso es necesario efectuar una cantidad suficiente de mediciones de ancho de borde de grano para que la medida promedio sea representativa de la zona fotografiada.

Las curvas de correlación obtenidas entre el ancho de borde de grano y los $\Delta FATT$ para la cuarta tanda de ensayos son buenas tanto en las probetas como en las réplicas (figuras 19 y 20). Esto indica que este parámetro es apto para la predicción de la fragilización mediante una técnica de replicación no destructiva, al menos para este acero y para el rango de $\Delta FATT$ investigado.

Una característica muy importante encontrada en la curva obtenida es que para bajos valores de $\Delta FATT$ la variación del ancho de borde de grano es mayor que para altos valores de $\Delta FATT$. Esto significa que el poder de diferenciación entre estados con distinto grado de fragilización es mayor para bajos valores de $\Delta FATT$.

Los resultados obtenidos están de acuerdo con la curva obtenida por J.K. Kim et al para aceros CrMo [21]. La forma de la curva coincide además con los datos expuestos por Nogata et al. [12, 16, 17, 22]. A continuación se reproduce la curva de tendencia obtenida por J.K. Kim (figura 1) y se compara con la obtenida en la cuarta tanda de ensayos en el presente trabajo.

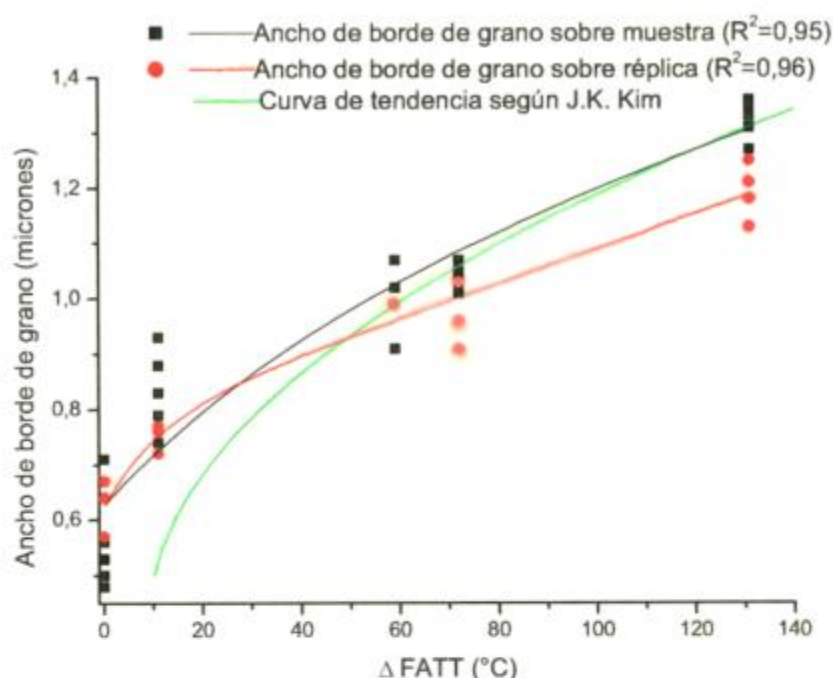


Figura 1: Comparación entre los resultados obtenidos en este trabajo con las obtenidas por J.K. Kim [21].

En los trabajos de la presente tesis, las mediciones fueron hechas sobre fotos con resolución de 768 x 576, es decir, menor a 0,5 megapíxeles, debido a que fueron obtenidas con una cámara de video. La distancia mínima entre 2 píxeles medidos horizontalmente fue de 0,07 μm . Este aspecto podría ser mejorado con una cámara digital con mayor resolución.

Además de las mediciones del ancho de bordes de grano, se efectuaron mediciones de profundidad de ataque tal como ya se explicó en los capítulos anteriores.

La medición de la profundidad de ataque por el método de la impronta sólo tuvo por objeto obtener valores que pudieran compararse con los obtenidos en la tesis precedente ya que esta técnica se usó extensamente para poner a punto la técnica de ataque en dichos trabajos. Sin embargo, al cambiar las condiciones de ataque a partir de la segunda tanda de ensayos en esta tesis, ya no tuvo sentido la medición de la profundidad por medio de esta técnica y se discontinuó.

Al igual que para el área oscura, las mediciones de la profundidad de ataque sobre réplica con el método de enfoque-desenfoco no mostraron una buena correlación con los $\Delta FATT$. Las posibles razones son principalmente dos y pasan a exponerse.

En primer lugar, la técnica de enfoque-desenfoque tiene un gran error. La menor división en la lectura de la altura es de $1\text{ }\mu\text{m}$ y además la profundidad de campo del objetivo de x100 utilizado es de $0,73\text{ }\mu\text{m}$ [15]. Si se comparan estos valores con los medidos, se concluye que en algunos casos el error llega a ser comparable al valor medido. En segundo lugar, la observación de la topografía de las réplicas de acetato y de barniz de base nitrocelulosa en el MEB permitió determinar que las protuberancias más grandes (correspondientes a los bordes de grano más atacados por el reactivo) se encuentran plegadas o inclinadas (fotografías 67 y 68 del capítulo de resultados), por lo que la altura medida no guarda relación con la verdadera profundidad original en la muestra. En el caso de las réplicas de resina acrílica lo que se determinó fue que, al ser un material rígido-frágil, no puede copiar fielmente la profundidad del ataque pues se producen fracturas al retirar la réplica de la muestra.

Para mejorar la confiabilidad de este parámetro y lograr una mejor correlación con la fragilización, sería necesario encontrar la forma de evitar el plegado de las protuberancias, además de asegurar una graduación más precisa en la medición de la altura.

8.3. Técnica de réplicas

En el microscopio óptico se pudieron observar y medir sobre réplica los anchos de borde grano (fotografías 54 a 58 y 59 a 63 del capítulo de resultados). Sin embargo, se notó una disminución en la definición de los límites de los mismos, es decir, una mayor incertidumbre sobre donde empieza y termina la medida del ancho con respecto a las medidas sobre muestra. Esta indefinición varía según el material de la réplica.

Por ello se estudió la topografía de las réplicas efectuadas con diferentes materiales mediante el examen en el MEB (ver fotografías 67 a 69 en el capítulo de resultados).

En el caso de las réplicas de acetato o de barniz, las protuberancias más altas resultan plegadas o simplemente inclinadas, lo que dificulta la medición ya que estos pliegues no permiten discernir confiablemente los puntos de inicio y finalización del ancho del borde de grano.

En las réplicas de technovit las protuberancias son mucho menos salientes que en el caso de las réplicas de acetato o barniz. Hay dos causas altamente probables que explican esto. La primera es que al tratarse de un material de réplica muy frágil se puede producir la fractura de la protuberancia al retirar la réplica de la muestra. La segunda es que la resina no logre penetrar completamente en el surco de algunos bordes de grano ya que es bastante más viscosa que el barniz. Se debe destacar sin embargo, que en cualquiera de los dos casos la magnitud que se ve afectada es el alto de la protuberancia pero no el ancho de la base de la misma, que es lo que se mide como el ancho del borde de grano. En el caso de la fractura es probable que se produzca cerca de la punta de la protuberancia pues allí ésta es más fina; mientras que en el caso de una penetración incompleta basta con que la resina penetre

levemente en la ranura que crea el ataque en el borde de grano para que copie el ancho del mismo, no hace falta una penetración completa. Una confirmación indirecta de lo anterior es la buena coincidencia entre los valores de ancho de bordes de grano medidos sobre muestras y sobre réplicas.

Por las razones explicadas, se prefieren las réplicas de technovit para medir el ancho de borde de grano.

Sin embargo, las réplicas de technovit presentan algunas desventajas. La principal es que la cara posterior de la réplica no resulta paralela a la superficie a analizar, por lo que se dificulta la puesta en foco de toda la superficie replicada. Otra desventaja importante que tiene este material es la dificultad que presenta su aplicación sobre una superficie curva.

9. Conclusiones

- Mediante tratamientos isotérmicos se obtuvieron 4 estados de fragilización cuyos corrimientos de temperatura de transición ($\Delta FATT$) están dentro del rango de interés tecnológico para la aplicación de la técnica y son sensiblemente menores que los obtenidos en los trabajos de la tesis precedente. Debido al desconocimiento de la cinética de fragilización para este acero, la distribución de los corrimientos $\Delta FATT$ obtenidos fue satisfactoria, aunque no ideal.
- La cinética de fragilización encontrada coincide con la obtenida en otros estudios realizados sobre aceros similares [3]. Gran parte de la fragilización se produce en las primeras 10 horas de tratamiento isotérmico a la temperatura elegida.
- Las condiciones del ensayo de ataque con ácido pícrico utilizadas en los trabajos de la tesis precedente no fueron adecuadas para evaluar los estados fragilizados obtenidos en la presente tesis, ya que produjeron ataques demasiado débiles como para diferenciar entre los distintos estados fragilizados. Esto obligó a encontrar nuevas condiciones óptimas de ataque.
- Además de la composición química del reactivo, los resultados del ataque mostraron ser muy sensibles a ciertas variables externas como la temperatura y el grado de agitación del mismo. En consecuencia, se deben controlar adecuadamente dichas variables para obtener resultados reproducibles.
- A pesar de los buenos resultados obtenidos en la tesis precedente [1], el porcentaje de área oscura no resultó ser un buen parámetro para evaluar los estados de fragilización obtenidos en esta tesis ya que se ve fuertemente afectado por la microestructura y la segregación que existe en el interior del antiguo grano austenítico. Por otra parte se trata de un parámetro que debería normalizarse respecto del tamaño de grano austenítico para que sus valores fuesen comparables. Este parámetro fue descartado como método para evaluar la fragilización.
- El relieve creado por el ataque y medido sobre réplicas no mostró una buena correlación con el grado de fragilización. Esto se debe, por una parte, a que el método de enfoque y desenfoque para la medición de este parámetro conlleva un error que es una fracción importante de la magnitud medida. Por otra parte, ninguno de los materiales utilizados para las réplicas pudo copiar fielmente la profundidad de los surcos creados por el ataque en los bordes de grano. Este parámetro también fue descartado como método para evaluar la fragilización.
- Se obtuvo una buena correlación entre el ancho de borde de grano promedio luego del ataque y los corrimientos de la temperatura de

transición ($\Delta FATT$). Esto se comprobó tanto en las mediciones sobre las muestras como sobre las réplicas con resina acrílica. En consecuencia, se eligió éste parámetro para evaluar los resultados del ensayo y poder predecir el grado de fragilización del material. En particular, la curva de correlación obtenida permite una buena cuantificación en la zona de pequeños corrimientos de la FATT.

- Para una medición representativa y confiable del ancho de borde de grano promedio generado por el ataque, se necesitan al menos 35 mediciones preferentemente repartidas en 5 zonas del material. Una vez obtenida la réplica, estas mediciones llevan aproximadamente 1 hora, por lo que se considera un método relativamente rápido y que además sólo necesita de un microscopio óptico y una cámara para digitalizar la imagen.
- Entre los diferentes materiales utilizados para efectuar las réplicas, el que mejor se adapta a la medición del ancho de borde de grano es la resina acrílica pues, debido a su mayor resistencia y fragilidad, no genera crestas demasiado extendidas que puedan plegarse generando mediciones de ancho de borde de grano artificialmente grandes. Este tipo de artefactos fue encontrado en las réplicas efectuadas con los otros materiales.
- Con las condiciones de ataque encontradas en esta tesis y el parámetro elegido para evaluar sus resultados, el ensayo de ataque químico con solución de ácido pícrico demostró ser una técnica no destructiva con potencialidad para cuantificar la fragilización por revenido en componentes de acero. Sin embargo, para que los resultados sean confiables y reproducibles, es necesario controlar ciertas variables como la temperatura y el grado de agitación. Esto es relativamente fácil de realizar en las condiciones de laboratorio, pero más complicado cuando el ataque debe realizarse in situ durante una parada. En este sentido se debe seguir trabajando para poder adaptarlo a esas condiciones menos favorables.

Trabajos futuros:

- Es necesario trabajar con otros aceros para saber hasta qué punto la curva de correlación encontrada entre el ancho de borde de grano y la fragilización es válida para otros materiales de interés. En este sentido sería conveniente incluir algunos aceros normalmente utilizados en componentes que trabajen a alta temperatura y que por sus condiciones de servicio sufren fragilización por revenido. También sería muy interesante aplicar la técnica sobre cupones extraídos de componentes que han trabajado efectivamente en el rango de fragilización y que se pudieran extraer probetas para realizar ensayos de impacto tanto en las condiciones en que se encuentra el acero como luego de un breve

tratamiento de desfragilización. Todo esto permitiría ganar confiabilidad en la curva de correlación.

- Se debe adaptar el método de ataque de modo que pueda realizarse in situ bajo condiciones variadas de posición de superficie a atacar, temperatura, vibraciones, etc. En esta adaptación es probable que deban retocarse algunas de las variables del ensayo para volver a optimizarlo. La relativamente alta sensibilidad de los resultados del ensayo respecto de variables externas como temperatura y grado de agitación dificultará esta adaptación.
- Respecto de la medición del ancho de borde de grano promedio, se propone mejorarla mediante el uso de fotografías de mayor definición.
- Evaluar la aplicación de la técnica de ensayo químico a otros fenómenos como la sensitización de los aceros inoxidable debido a la precipitación de carburos y fase sigma [12] o la evaluación de la vida remanente debido al creep [70].

10. Referencias

[1] Angulo Cortés, J. M. "Aplicación de la metalografía no destructiva para la evaluación cuantitativa de la fragilización por revenido de un acero ferrítico", Tesis de maestría en ciencias de los materiales, UNSAM, 1997.

[2] J.M. Capus, "The Mechanism of Temper Brittleness", Temper Embrittlement in Steel, ASTM STP 407, ASTM, 1968, pp.3-19.

[3] S. Takayama, T. Ogura, Shin-Cheng Fu, C.J. McMahon, Jr. "The Calculation of Transition Temperature Changes due to Temper Embrittlement", Metallurgical Transactions A. Vol. 11A, 1980, pp. 1513-1529.

[4] "Standard Practice for Preparation of Metallographic Specimens", ASTM E 3-95.

[5] "Standard Test Method for Rockwell Hardness and Rockwell Superficial Hardness of Metallic Materials", ASTM E 18.

[6] "Standard Test Methods for Notched Bar Impact Testing of Metallic Materials", ASTM E 23-98.

[7] S.M. Bruemmer, L.A. Charlot, B.W. Arey, "Grain Boundary Composition and Intergranular Fracture of Steels", RD-3859, Volume 2, Research Project 2257-1, EPRI, 1986.

[8] T. Ogura, A. Makino, T. Masumoto; "A Grain Boundary Etching Method for the Analysis of Intergranular P-Segregation in Iron-Based Alloys"; Metallurgical Transactions A, Vol. 15A, 1984, pp. 1563-1570.

[9] R. Viswanathan, S.M. Bruemmer, "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.

[10] R.H. Richman, "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.

[11] R. Viswanathan, S.M. Bruemmer, R.H. Richman, "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.

[12] F. Nogata, K. Seo, H. Takahashi, K. Tamagawa, S.H. Chung, "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.

[13] J.J. Hickey, J.H. Bulloch, "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.

[14] A. Lazzati, E. Lucon, N. Ricci, I. Raspini, "Metodologie per la Determinazione dell'Infragilimento au acciaio NiCrMo per segregazione a Bordo Grano", Rapporto Topico: CISE-SMS-93-16, CISE, 1993.

[15] Manual del microscopio Olympus BX60M.

[16] F. Nogata, K. Seo, S.H. Chung, J.J. Lee, H. Takahashi, K. Tamagawa, "Standardization of Grain Boundary Etching Test Method for Evaluating High Temperature Material Degradation".

[17] F. Nogata, K. Seo, S.H. Chung, K. Kawano, H. Takahashi, T. Shoji, L.Y. Sho, Y.B. Xian, "Detection of Material Degradation on CrMo Steel during Service Operation by a Chemical Etching Test", pp. 1109-1114.

[18] R. Viswanathan, "Temper Embrittlement in a Ni-Cr steels containing Phosphorus as Impurity", Metallurgical Transactions, Vol. 2, 1971, pp. 809-815.

[19] "Properties and Selection: Irons, Steels, and High-Performance Alloys", ASM Handbook, Vol. 1, 1993.

[20] R.A. Mulford, C.J. McMahon, Jr., D.P. Pope, H.C. Feng, "Temper Embrittlement of Ni-Cr Steels by Phosphorus", Metallurgical Transactions, Vol. 7A, 1971, pp. 1183-1195.

[21] J.K. Kim, "A Study on the Evaluation for In-Service Material Degradation of High Temperature Structural Components by Grain Boundary Etching Method", 1991 (en coreano).

[22] F. Nogata, K. Shimizu, K. Seo, Y. Hirose, S.H. Chung, "In-Service Detection Method for Material Degradation of High Temperature Structure Component for Oil Refinery Plant by Grain Boundary Etching Technique", Journal of the Japanese Society for Strength and Fracture of Materials, 1987, 22, pp. 106-114 (in japonés).

[23] Y. Kadoya, T. Goto, M. Takei, M. Haruki, K. Ikuno, Y. Nishimura, "Nondestructive Evaluation of Temper Embrittlement in Cr-Mo-V Rotor Steel", PWR-Vol. 13, Design, Repair, and Refurbishment of Steam Turbines, ASME 1991.

[24] C.J. McMahon, Jr, "Temper Brittleness-An Interpretive Review", Temper Embrittlement in Steel, ASTM STP 407, American Society for Testing Materials, 1968, pp. 127-167.

[25] W. Steven, K. Balajiva, "The Influence of Minor Elements on the Isothermal Embrittlement of Steels", Journal of the Iron Steel Institute, Vol. 193, 1959, p 141-147.

[26] "Metodologie per la Determinazione dell'Infragilimento in Esercizio", CISE-6133-23, CISE, 1991.

[27] A. Lazzati, E. Lucon, N. Ricci, C. Rinaldi, "Metodologie per la Determinazione dell'Infragilimento per Segregazione a Bordo Grano su Acciaio NiCrMo", Rapporto Topico: CISE 7519, CISE, 1993.

[28] A. Lazzati, S. Ripari, "Messa a Punto del Dispositivo per la Realizzazione del PAE Test in Impianto", CISE-SMI-94-50, CISE, 1994.

[29] Arkharov, V.I. et al. Fizika Metallov i Metallovedenie, Vol. 2, 1956, p. 57.

[30] J.R. Low *et al.*, "Alloy and Impurity Effects on Temper Brittleness of Steel", Trans. AIME, Vol. 242, 1968, pp. 14-24.

[31] D.L. Newhouse *et al.*, "Temper Embrittlement of Alloy Steels", ASTM STP 499, American Society for Testing and Materials, 1972, p 3-36.

[32] J. Watanabe and Y. Murakami, "Prevention of Temper Embrittlement of Chromium-Molybdenum Steel Vessels by Use of Low-Silicon Forged Steels", Proc. API Refin. Dept., Vol. 60, 1981, pp. 216-224.

[33] G.C. Gould, "Temper Embrittlement in Steels", ASTM STP 407, American Society for Testing and Materials, 1968, pp. 90-115.

[34] A.J. Papworth, D. Williams, "STEM Imaging of Prior Austenite Grain Boundaries", *Scripta Materialia*, Volume 42, Issue 7, 2000, pp. 627-630.

[35] D. Williams, M. Watanabe, A.J. Papworth, J.C. Li, "Quantitative characterization of the composition, thickness and orientation of thin films in the analytical electron microscope", *Thin Solid Films*, Volume 424, Issue 1, 2003, pp. 50-55.

[36] D. Williams, M. Watanabe, A.J. Papworth, "X-ray spectral simulation and experimental detection of phosphorus segregation to grain boundaries in the presence of molybdenum", *Ultramicroscopy*, Vol. 88, 2001, pp. 265-274.

[37] A.J. Papworth, D.B. Knorr, D.B. Williams, "The evolution of the segregation behaviour of alloying elements in a low-alloy steel", *Scripta Materialia*, Vol. 48, Issue 9, 2003, pp. 1301-1305.

[38] A.J. Papworth, D.B. Williams, "Segregation to prior austenite grain boundaries in low-alloy steels", *Scripta Materialia*, Vol. 42, Issue 11, 2000, pp. 1107-1112.

[39] M.P. Manahan, A.S. Argon, O.K. Harling, "The development of a miniaturized disk bend test for the determination of postirradiation mechanical properties", *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 103, 1981, pp. 1545-1552.

[40] J.M. Baik, J. Kameda, O. Buck, "Small punch test evaluation of intergranular embrittlement of an alloy steel", *Scripta Metallurgica*, Vol. 17, 1983, 1443-1447.

[41] P. Maier, R.G. Faulkner, "Effects of thermal history and microstructure on phosphorus and manganese segregation at grain boundaries in C-Mn welds", *Materials Characterization*, Vol. 51, 2003, pp. 49-62.

[42] J.B. Cohen, A. Hurlich, M. Jacobson, "A metallographic etchant to reveal temper brittleness in steel", *Transactions, American Society for Metals*, Vol. 39, 1947, pp. 109-138.

[43] J.J. Cleary, N.D. Green, "Corrosion properties of iron and steel", *Corrosion Science*, Vol. 7, 1967, pp. 821-831.

[44] T. Ogura, A. Makino, T. Masumoto; "Comparison of auger electron spectroscopy and etching method for analysis of grain boundary segregation of phosphorus", *Scripta Metallurgica*, Vol. 14, 1980, pp. 887-889.

[45] S.M. Bruemmer, L.A. Charlot, M.T. Thomas, R.H. Jones, "Grain Boundary Composition and Intergranular Fracture of Steels", RD-3859, Volume 1, Research Project 2257-1, EPRI, 1985.

[46] S.M. Bruemmer, "Evaluation of chemical and electrochemical etching techniques to determine phosphorus segregation in NiCrMoV rotor steels", Corrosion-NACE, vol. 42, 1986, pp. 180-185.

[47] R.H. Richman, R.L. Cargill, "Nondestructive Evaluation of Grain Boundary Segregation", EM-5154, Final Report, Research Project 2426-7, EPRI, 1987.

[48] T. Ogura, C.J. McMahon, Jr, H.C. Feng, V. Vitek, "Structure-dependent intergranular segregation of phosphorus in austenite in a NiCr steel", Acta Metallurgica, Vol. 26, 1978, pp. 1317-1330.

[49] F. Nogata, K. Seo, J. Masaki, K. Kawano, A. Yaegashi, S.H. Chung, "Non-Destructive Evaluation for In-Service Material Degradation of High Temperature Structural Components by Using Grain Boundary Etching Technique", Journal of the Japanese Society for Non Destructive Inspection, 1987, 36, pp. 535-539 (en japonés).

[50] G.F. Vander Voort, "Metallography and microstructures", Martensitic Structures, ASM Handbook, Volume 9, 2004.

[51] T. Wada, W.C. Hagel, "Embrittling characteristics of NiCrMoV steels designed to exhibit low susceptibility to temper embrittlement in large steam turbine rotor applications", Metallurgical Transactions A, Vol. 9, 1978, pp. 691-696.

[52] Y.Q. Weng, C.J. McMahon, Jr, "Interaction of phosphorus, carbon, manganese, and chromium in intergranular embrittlement of iron", Materials Science and Technology, Vol. 3, 1987, pp. 207-216.

[53] R. Narayan, M.C. Murphy, "A review of temper embrittlement as it affects major steam turbine and generator rotor forgings", Journal of the Iron and Steel Institute, July 1973, pp. 493-501.

[54] Z. Qu, C.J. McMahon, Jr., "The effects of tempering reactions on temper embrittlement of alloy steels", Metallurgical Transactions A, Vol. 14A, 1983, pp. 1101-1107.

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

[56] R. Viswanathan, A. Joshi, "Effect of Microstructure on the Temper Embrittlement of Cr-Mo-V Steels", Metallurgical Transactions A, Vol. 6A, 1975, pp. 2289-2297.

[57] M. Hasegawa, N. Nakajima, N. Kusunoki, K. Suzuki, "Effects of copper and phosphorus on temper embrittlement of Mn-Mo-Ni Low alloy steel (ASTM A533-B)", Trans. JIM, Vol. 16, 1975, pp. 641-646.

[58] S. Raoul, B. Marini, A. Pineau, "Effect of microstructure on the susceptibility of a 533 steel to temper embrittlement", *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 257, 1998, pp. 199-205.

[59] P.W. Palmberg and H.L. Marcus, "An Auger Spectroscopic Analysis of the Extent of Grain Boundary Segregation", *Trans. ASM*, Vol. 62, 1969, pp. 1016-1018.

[60] L.D. Jaffe, D.C. Buffum, "Isothermal Temper Embrittlement", *Trans. ASM*, Vol. 42, 1950, pp. 604-618.

[61] F.L. Carr *et al.*, "Isothermal Temper Embrittlement of SAE 3140 Steel", *Trans. AIME*, Vol. 197, 1953, pp. 998.

[62] M.P. Seah, "Grain Boundary Segregation and the T-t Dependence of Temper Brittleness", *Acta Metallurgica*, Vol. 25, 1977, pp. 345-357.

[63] M. Guttman, Ph. Dumoulin, M. Wayman, "The thermodynamics of interactive co-segregation of phosphorus and alloying elements in iron and temper-brittle steels", *Metallurgical Transactions*, Vol. 13A, 1982, pp. 1693-1708.

[64] H.J. Grabke, K. Hennesen, R. Möller, W. Wei, "Effectes of manganese on the grain boundary segregation, bulk and grain boundary diffusivity of P in ferrite", *Scripta Metallurgica*, Vol. 21, 1987, pp. 1329-1334.

[65] D. Torres, "Difusión Sn, Sb, y As en Fe- α y en aleaciones base Fe y su relación con la fragilización por revenido", Tesis de doctorado en ciencia y tecnología, UNSAM, 2003.

[66] M. Militzer, J. Wieting, "Segregation mechanisms of temper embrittlement", *Acta Metallurgica*, Vol.37, 1989, pp. 2585-2593.

[67] A. Krajnikov, M. Militzer, J. Wieting, "Interfacial segregation of competitive impurities in embrittled and de-embrittled Fe-3% Ni", *Journal of Materials Science and Technology (UK)*, Vol. 13, 1997, pp. 877-886.

[68] W.T. Geng, A.J. Freeman, G.B. Olson, "Influence of alloying additions on the impurity induced grain boundary embrittlement", *Solid State Communications*, Vol. 119, 2001, pp. 585-590.

[69] Bruscato R., *Welding Journal*, Vol. 49, 1970, pp. 148S.

[70] H.J. Kim, "Assessment of creep life fraction for in-service high-temperature components", *Engineering Failure Analysis*, 2004.

[71] R.F. Hehemann, V.J. Luhan, A.R. Troiano, "The Influence of Bainite on Mechanical Properties", *Trans. ASM*, Vol. 49, 1957, pp. 409-426.

[72] Handbook of Case Histories in Failure Analysis, ASM International, Vol. 1, 1992, pp. 234-238.

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
CENTRO DE INFORMACION CAC