



UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN NICOLAS
DE HIDALGO



**INSTITUTO DE INVESTIGACIONES
METALÚRGICAS**

CARACTERIZACIÓN NO DESTRUCTIVA DEL ENDURECIMIENTO POR PRECIPITACIÓN DE
UN ACERO 17-4PH

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRO EN METALURGIA Y CIENCIAS DE LOS MATERIALES

PRESENTA:

ING. IVAN XICOTENCATL GARCIA PEREZ

ASESOR:

DR. ALBERTO RUIZ MARINES

ENERO 2008



INSTITUTO DE INVESTIGACIONES
METALURGICAS

Morelia, Mich., Diciembre 4 del 2007.

**C. ING. IVAN XICOTENCATL GARCIA PEREZ
P R E S E N T E**

La dirección del Instituto de Investigaciones Metalúrgicas de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, hace de su conocimiento que le ha sido aprobada la tesis titulada:

**“CARACTERIZACION NO DESTRUCTIVA DEL ENDURECIMIENTO
POR PRECIPITACION DE UN ACERO 17-4PH”**

A fin de obtener el Grado de Maestro en Metalurgia y Ciencias de los Materiales. Por tal razón se le autoriza a usted la **Impresión Definitiva** de la misma, en base al oficio recibido de la mesa sinodal para realizar su examen.

Sin otro particular por el momento, me es grato saludarle muy cordialmente.

Atentamente



INSTITUTO
DE

DR. JOSE LEMUS RUIZ
DIRECTOR DE INVESTIGACIONES
METALURGICAS
INST. DE INVEST. METALURGICAS

JLR/letg'



INSTITUTO DE INVESTIGACIONES
METALURGICAS

Morelia, Mich., Septiembre 24 del 2007.

**C. ING. IVAN XICOTENCATL GARCIA PEREZ
PRESENTE**

Esta Dirección del Instituto de Investigaciones Metalúrgicas de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, tiene a bien informar a usted que se aprueba el desarrollo y tema de tesis titulado:

***“CARACTERIZACION NO DESTRUCTIVA DEL ENDURECIMIENTO
POR PRECIPITACION DE UN ACERO 17-4PH”***

Para presentar su examen de Grado de Maestría en Metalurgia y Ciencias de los Materiales.

La tesis se desarrollará de acuerdo al siguiente capítulo:

- RESUMEN
- OBJETIVOS
- I. INTRODUCCIÓN
- II. REVISIÓN BIBLIOGRAFICA
- III. DESARROLLO EXPERIENTAL
- IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN
- V. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES
- REFERENCIAS

Sin otro particular, me es grato saludarle muy cordialmente.

Atentamente

DR. JOSE LEMUS
DIRECTOR
INST. DE INVEST. METALURGICAS
INSTITUTO
DE
INVESTIGACIONES
METALURGICAS

JLR/letg'



INSTITUTO DE INVESTIGACIONES
METALURGICAS

Morelia, Mich., Septiembre 24 del 2007.

**C. ING. IVAN XICOTENCATL GARCIA PEREZ
P R E S E N T E**

Por medio de la presente, esta dirección del Instituto de Investigaciones Metalúrgicas de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, tiene a bien informarle que para presentar su examen de grado de Maestría en Metalurgia y Ciencias de los Materiales, con la tesis titulada **“CARACTERIZACION NO DESTRUCTIVA DEL ENDURECIMIENTO POR PRECIPITACION DE UN ACERO 17-4PH”**, le ha sido asignado la siguiente mesa sinodal:

9700394-8	DR. ALBERTO RUIZ MARINES	(Presidente)
9400258-4	DR. AMADEO SANCHEZ CASTILLO	(Vocal)
0300379-5	DR. H. GUILLERMO CARREON GARCIDUEÑAS	(Vocal)
0100048-9	DR. JORGE A. VERDUZCO MARTINEZ	(Vocal)
9300267-0	DR. IGNACIO MEJIA GRANADOS	(Vocal)
0500269-9	DR. VICTO HUGO LOPEZ MORELOS	(Suplente)

Agradeciendo de antemano las atenciones que se sirvan prestar a la presente, aprovecho para enviarle un cordial saludo.

ATENTAMENTE



DR. JOSE LEMUS RUIZ
DIRECTOR
INST. DE INVESTIGACIONES METALURGICAS
D E
INVESTIGACIONES
METALURGICAS

JLR/letg'

Dedicatoria

Dedicado a mis padres María Mercedes Pérez Gutiérrez y Lorenzo García Zarco, a mis hermanos Nely Adriana García Pérez y Fernando Arturo García Pérez y a Nancy Vargas Becerril. Gracias por darme su apoyo incondicional en todo momento y por el cariño y afecto que siempre han demostrado.

Agradecimientos

Dr. Arnoldo Bedolla Jacuinde y Dr. H. Guillermo Carreón Garcidueñas. Por el apoyo brindado para la realización de este trabajo.

Índice

	Página
Resumen.	1
Justificación.	3
Objetivos.	4
Introducción.	5

Capítulo I

Revisión Bibliográfica.	
1 Termoelectricidad.	7
1.1 Efecto Seebeck.	7
1.2 Efecto Peltier.	8
1.3 Efecto Thomsom.	9
1.2 Leyes de la termoelectricidad.	10
1.2.1 Ley de los circuitos homogéneos.	10
1.2.2 Ley de los metales intermedios.	10
1.2.3 Ley de las temperaturas intermedias.	10
1.3 El papel de los electrones de valencia.	11
1.4 Niveles de energía y bandas de energía.	12
1.5 Ultrasonido.	16
1.5.1 Ondas ultrasónicas.	17
1.5.1.1 Onda longitudinal.	17
1.5.2.2 Onda transversal.	18
1.5.2 Velocidad ultrasónica.	19
1.5.3 Efecto de la orientación cristalográfica en la velocidad de ondas de corte.	20
1.6 Aceros inoxidable.	22
1.6.1 Designación de clases de los aceros inoxidable.	23
1.6.1.1 Aceros inoxidable ferríticos.	24
1.6.1.2 Aceros inoxidable martensíticos.	24

1.6.1.3 Aceros inoxidables austeníticos.	24
1.6.1.4 Aceros inoxidables dúplex.	24
1.6.1.5 Aceros inoxidables endurecibles por precipitación (PH).	24
1.7 Endurecimiento por precipitación.	26
1.7.1 Requisitos para el endurecimiento por precipitación o envejecido.	26
1.7.2 Tratamiento de solución.	26
1.7.3 Envejecimiento.	27
1.7.4 Efecto de la temperatura y del tiempo de envejecido.	29
1.7.5 Envejecimiento del acero inoxidable 17-4PH.	31
1.8 Solidificación de lingotes.	32
1.9 Segregación.	33
1.10 Trabajo en caliente.	34
1.11 Recuperación y recristalización.	34

Capítulo II

Desarrollo experimental.

2.1 Fabricación del acero.	37
2.2 Conformado del acero 17-4 PH.	38
2.3 Tratamiento térmico de solubilización y envejecido.	39
2.4 Mediciones de termoelectricidad.	40
2.5 Ensayo de dureza.	43
2.6 Ensayo de impacto Charpy.	44
2.7 Mediciones de velocidad ultrasónica de ondas de corte.	45
2.8 Metalografía.	47

Capítulo III

Resultados y discusión.

3.1 Análisis químico.	49
3.2 Potencial termoeléctrico (PTE).	49
3.3 Mediciones de dureza.	53
3.4 Ensayos de impacto.	55
3.5 Mediciones de velocidad ultrasónica de ondas de corte.	58
3.6 Caracterización metalográfica.	59

Capítulo IV

Conclusiones.	64
Trabajo a futuro.	65
Referencias.	66

Índice de Tablas

Número de Tabla	Título	Página
1.1	Densidad y velocidad acústica.	20
1.2	Composición de algunos aceros inoxidables normales y especiales.	24
2.1	Composición nominal de acero 17-4 PH según norma AISI.	37
2.2	Balance de carga empleado para la fabricación del acero 17-4PH	38
2.3	Lecturas de potencial termoeléctrico relativo y potenciales termoeléctricos absolutos conocidos para diferentes materiales.	42
3.1	Comparación entre composición nominal según norma AISI y composición obtenida.	49
3.2	Potencial termoeléctrico relativo y absoluto correspondiente a las temperaturas de envejecido.	50
3.3	Dureza Rockwell C para las diferentes temperaturas de envejecido.	54
3.4	Resultados de energía de impacto a diversas temperaturas de envejecido.	56
3.5	Estimación del tamaño de grano en función de la temperatura de envejecido.	60
3.6	Porcentaje de fases presentes a diferentes tiempos de envejecido.	62

RESUMEN

El acero endurecible por precipitación 17-4 PH ha sido usado ampliamente, debido a que presenta una combinación balanceada de propiedades mecánicas y una buena resistencia a la corrosión. La temperatura de trabajo de este acero está por debajo de los 390 °C. Existe una gran preocupación en la industria ya que después de una exposición prolongada a esta temperatura, presentan degradación de sus propiedades, causada por envejecimiento.

Los ensayos no destructivos ofrecen gran versatilidad, para su aplicación en la caracterización de materiales y componentes, sin producir algún efecto nocivo sobre estos y se pueden aplicar en condiciones de servicio o como control de calidad. Con el objeto de que los componentes fabricados con este material sigan en funcionamiento es necesario que se evalúe en forma no destructiva el grado de deterioro, la cual puede ser mediante el potencial termoeléctrico.

En este trabajo de investigación se reportan mediciones experimentales de potencial termoeléctrico y mediciones de velocidad de ondas ultrasónicas de corte en un acero endurecido por precipitación 17-4 PH según norma AISI. Para ello se realizaron tratamientos térmicos de envejecido, en varias etapas de tratamiento térmico que van desde 100 °C hasta 800 °C, con la finalidad de evaluar el efecto que este tiene sobre el potencial termoeléctrico y la velocidad de ondas ultrasónicas de corte. Los resultados experimentales indican que es posible evaluar un cambio sustancial altamente característico en el potencial termoeléctrico de los especímenes tratados térmicamente a diferentes temperaturas. El potencial termoeléctrico cambia a partir de la temperatura de 250 °C, en el intervalo de temperaturas de 400 °C a 600 °C la variación de potencial termoeléctrico es más significativa. Los resultados de dureza mostraron cambios a partir de la temperatura de envejecido de 100 °C y los más altos se obtuvieron en el intervalo de temperaturas de 400 °C a 600 °C. La energía al impacto mostró sus valores más bajos en el intervalo de 300 °C a 550 °C. Estos resultados confirman que el potencial termoeléctrico puede ser empleado como una técnica de ensayos no destructivos, ya que la variación más significativa en el potencial termoeléctrico que se observó corresponde al intervalo de temperaturas de

tratamiento térmico en el que se obtuvieron los mayores cambios en la medición de dureza y energía de impacto. Lo que también muestra que el potencial termoeléctrico es sensible al proceso de envejecimiento térmico, ya que este se ve afectado por la formación y crecimiento de precipitados a lo largo de los tratamientos térmicos que se llevaron a cabo. Los resultados indican que el potencial termoeléctrico puede ser usado para monitorear el envejecimiento térmico que se presenta en esta aleación durante el servicio.

JUSTIFICACIÓN

Los aceros endurecidos por precipitación son usados ampliamente en la industria química, industria generadora de energía, en donde se les da uso en componentes estructurales, recipientes a alta presión, etc. Sin embargo, los componentes o estructuras fabricados con este tipo de materiales se degradan al sufrir envejecimiento. Por lo que surge la necesidad de monitorear este grado de deterioro, este monitoreo puede ser mediante el uso de técnicas no destructivas, que brinden información confiable del estado de degradación en que se encuentran, evitando así, el retiro prematuro de estos o bien indicando el momento en que su vida útil termina, dando la oportunidad de que sean remplazados antes de la falla, evitando así el riesgo de accidentes y gastos generados por el remplazo innecesario de componentes.

Existen varios tipos de ensayos no destructivos, como son radiografía, partículas magnéticas, corrientes de Eddy, potencial termoeléctrico, ultrasonido, etc. Sin embargo, el potencial termoeléctrico ha demostrado ser una importante herramienta en el campo de los ensayos no destructivos, por las diversas aplicaciones que se le pueden dar, como es la caracterización de materiales, ya que este muestra cambios al presentarse variaciones de composición química, cambio en el porcentaje de fases presentes en materiales de ingeniería, etc.

Por estas razones se plantea la posibilidad de que tanto el potencial termoeléctrico como la velocidad de ondas de corte, sean capaz de detectar cambios microestructurales en probetas, al aplicar tratamientos térmicos de envejecido, en el acero 17-4 PH, y de esta forma determinar el nivel de deterioro.

OBJETIVOS

Objetivo general

- Aplicar la técnica de ensayos no destructivos de potencial termoeléctrico a especímenes de un acero 17-4 PH, tratados térmicamente, mediante envejecimiento, para determinar el efecto de la precipitación sobre el potencial termoeléctrico.

Objetivos particulares

- Fabricar y conformar el acero 17-4PH según norma AISI
- Establecer la eficiencia de las mediciones de potencial termoeléctrico, en la evaluación no destructiva de componentes fabricados con este tipo de acero.
- Correlacionar las mediciones de dureza e impacto con mediciones de PTE.
- Evaluar del efecto del tratamiento térmico sobre la velocidad de ondas de corte, mediante birrefringencia.

INTRODUCCIÓN

En años recientes, se han dirigido esfuerzos significativos para el desarrollo y perfeccionamiento de técnicas no destructivas que presenten información sobre el estado que guarda un componente en servicio.

El uso del potencial termoeléctrico para la evaluación de cambios microestructurales en materiales de ingeniería ha sido objeto de muchos estudios debido a los cambios que éste muestra cuando los materiales de ingeniería han pasado por procesos de conformado o tratamiento térmico. D. Benkirat [1] mostraron el efecto que causa la precipitación de aleaciones hierro carbono sobre el potencial termoeléctrico, mostrando que este decrece al tener condiciones de solución tratada y que este incrementa al presentarse la precipitación de carburos. Y. Kawaguchi [2] estudiaron el cambio en el potencial termoeléctrico causado por el envejecimiento de aceros inoxidables dúplex (Fe-Cr-Ni), encontrando que este incrementa al envejecer a causa de la variación en la concentración de Cr presente en la fase ferrita de la aleación. A. N. Lasseigne [3] utilizaron mediciones de potencial termoeléctrico para la determinación del contenido de nitrógeno intersticial en refuerzos de soldadura aplicados a aleaciones de acero inoxidable austenítico, demostrando que el potencial termoeléctrico medido cambia linealmente en función del contenido intersticial de nitrógeno. H. Carreón [4] caracterizó la textura en una aleación de titanio, causada por el proceso de manufactura del material con lo que comprobaron que el material muestra variaciones en las mediciones realizadas cuando éste muestra textura característica del proceso de manufactura y cuando fue tratado térmicamente para eliminar la presencia de textura. R. Rana [5] estudiaron el cambio en el potencial termoeléctrico provocado por la precipitación de cobre en un acero, relacionando la variación del potencial termoeléctrico con la formación de precipitados de cobre formados a partir de la condición de solución tratada del acero.

Por los antecedentes mencionados se propone la utilización del potencial termoeléctrico, como una alternativa no destructiva para monitorear el desarrollo del endurecimiento por precipitación y envejecido en el acero 17-4 PH según norma AISI.

La degradación causada por el envejecimiento de este acero, puede causar diversos fenómenos en el material, como por ejemplo, disminución de la dureza, la cual es de suma importancia en aplicaciones en donde los componentes son sujetos a fricción, con lo que cualquier cambio en la dureza, se reflejará en el tiempo en el que el componente estará en servicio. Por otra parte, éste material puede ser utilizado en aplicaciones donde el incremento de dureza no sea benéfico, ya que al presentarse aumento de dureza, en los componentes, esta induce fragilización del componente por lo que sus propiedades de impacto se afectarán. En ambos casos, es de gran importancia contar con métodos capaces de detectar la degradación que un componente puede sufrir en servicio, con ello, se podría dictaminar si los componentes pueden seguir en operación o no, sin la necesidad de retirarlos antes de que su vida útil termine o de sobrepasar la misma, reduciendo los costos y riesgos de operación.

CAPITULO I

REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

En esta sección se revisarán en forma general los fundamentos teóricos del efecto termoeléctrico el cuál es causado por la conversión directa de diferenciales térmicos en voltaje y viceversa. Se tocan aspectos relacionados con el fenómeno de endurecimiento por envejecimiento los cuales son necesarios para la realización de este trabajo.

1. Termoelectricidad

Es un fenómeno en el cuál una diferencia de temperatura origina un potencial eléctrico o un potencial eléctrico genera una diferencia de temperaturas. El término de potencial termoeléctrico se refiere en forma colectiva a los efectos de **Seebeck**, de **Peltier** y de **Thomson** descritos a continuación [6,7].

1.1 Efecto Seebeck

En 1821, Thomas Johann Seebeck descubrió el efecto que hoy en día lleva su nombre, éste ocurre al conectar dos alambres conductores de metales disímiles y mantener las uniones a temperaturas diferentes surge una corriente eléctrica. La observación de este hecho experimental convirtió a Seebeck en el descubridor de la termoelectricidad, en la figura 1.1 se muestra una representación esquemática del efecto de Seebeck. La f.e.m. (fuerza electromotriz) o voltaje producido es llamado coeficiente de Seebeck [6,7].

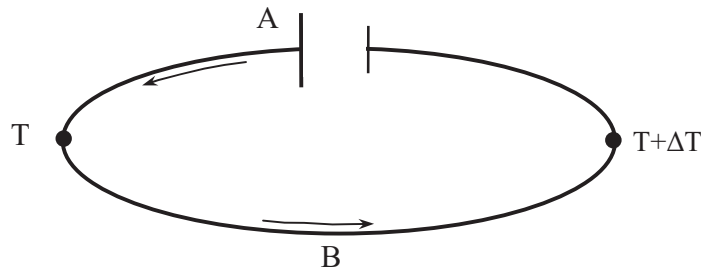


Figura 1.1 Representación esquemática del circuito de coeficiente de Seebeck donde A y B representan materiales disímiles y T y $T+\Delta T$ representan un gradiente de temperatura [7].

La historia cuenta que Johann Seebeck no fue el primero en observar este efecto [6-8]. En 1794 el italiano Alessandro Volta descubrió que al calentar el extremo de un conductor de acero o mantenerlo a distintas temperaturas, surge una corriente eléctrica.

Una de las aplicaciones del efecto Seebeck es la de emplearse para la medición precisa de temperaturas mediante un termopar, en el que una de las uniones se mantiene a una temperatura de referencia conocida y la otra se coloca en el lugar cuya temperatura quiere medirse [8], actualmente se emplea en la caracterización de materiales debido a su bajo costo, facilidad al momento de usarse.

1.2 Efecto Peltier

La esencia de este efecto, que lleva el apellido de Jean Peltier y que básicamente es el contrario del efecto Seebeck, consiste en que al pasar una corriente eléctrica por dos metales disímiles que son conectados el uno al otro en dos uniones (uniones Peltier), una unión absorbe calor y la otra lo cede. En la figura 1.2 se muestra una representación esquemática del efecto Peltier [7-9].

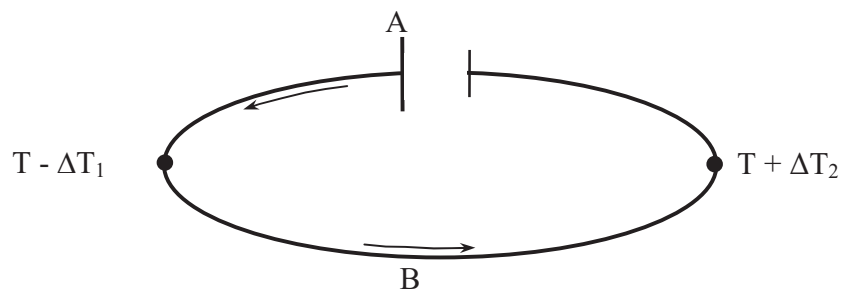


Figura 1.2 Representación esquemática del circuito del efecto Peltier, donde A y B representan materiales disímiles, $T - \Delta T$ representa el calor que se cede y $T + \Delta T$ representan el calor liberado [7].

De esta forma, la diferencia de temperaturas en las uniones de un circuito formado por dos materiales conductores distintos genera una corriente eléctrica. La corriente eléctrica que pasa por este circuito crea en la unión una diferencia de temperatura. Es interesante que Peltier no haya descubierto esta relación, a pesar de que sus experimentos los realizó con un circuito termoelectrónico. Peltier estaba interesado en la distribución de la temperatura cerca de las uniones, por lo que la termoelectricidad sólo jugaba el papel de fuente de corrientes eléctricas débiles [9].

1.3 Efecto Thomson

El efecto Thomson, descubierto por William Thomson, consiste en la absorción o generación de calor por parte de un conductor eléctrico homogéneo, en el que existe un gradiente de temperatura y por el que circula una corriente eléctrica [7].

Se puede mostrar el rendimiento de un termocople, este puede ser descrito como la suma de las contribuciones de cada material presente en el circuito [7]:

$$v_{total} = \int_0^L S_1 \frac{dT}{dx} + \int_L^0 S_2 \frac{dT}{dx} \quad (1)$$

Donde:

S = Potencial termoeléctrico del material; igual a la suma de los efectos de Peltier y Thomson

T = Temperatura

x = Distancia a lo largo del alambre

L = Longitud del alambre

Cuando el alambre es un iforme en composición S dejará de ser una función de la composición,

$$v_{total} = \int_{T_0}^{T_L} S_1 dT + \int_{T_L}^{T_0} S_2 dT \quad (2)$$

Cuando se usan dos alambres en el circuito y estos se encuentran a una temperatura T_0 en un extremo y al otro extremo a una temperatura T_L entonces el problema se simplifica ya que las integrales se pueden coleccionar:

$$v_{total} = \int_{T_0}^{T_L} (S_1 - S_2) dT \quad (3)$$

Consideraciones de la ecuación reducida:

1. S no es función de la posición (alambres homogéneos).
2. Hay sólo dos alambres.
3. Cada alambre empieza a T_0 y al otro extremo se encontrará a T_L .

1.2 Leyes de la termoelectricidad

1.2.1 Ley de los circuitos homogéneos

Si la unión de dos materiales disímiles A y B es mantenida a una temperatura T_1 en uno de sus extremos, mientras que el otro extremo esté a una temperatura T_2 , el voltaje (fem) desarrollado no será afectado y será independiente de la distribución de temperaturas a lo largo de los alambres [7].

1.2.2 Ley de los metales intermedios

Si dos materiales disímiles A y B, con uniones a temperaturas T_1 y T_2 y un tercer metal C son unidos a uno de sus extremos y son mantenidos a una temperatura uniforme a lo largo de su longitud el voltaje (fem) total no será afectado. Al utilizar termocoples usualmente es necesario adicionar metales en el circuito, esto sucede cuando una unión es soldada [7].

1.2.3 Ley de las temperaturas intermedias

Esta menciona que la suma de los voltajes (fem) generado por los termocoples a una temperatura en su unión y una temperatura de referencia, la temperatura media o resultante es equivalente al voltaje (fem).

En resumen, la suma algebraica de los voltajes generados en el circuito, que contiene cualquier número de metales homogéneos disímiles esta en función solamente de la temperatura de la unión.

Si todas las uniones en el circuito, o una de las uniones en el circuito es mantenida a una temperatura de referencia, el voltaje (fem) dependerá sólo de la unión de referencia, y puede ser usado como una medida de su temperatura [7].

La figura 1.3 se muestra de manera esquemática la fem producida por varios materiales en función de la temperatura.

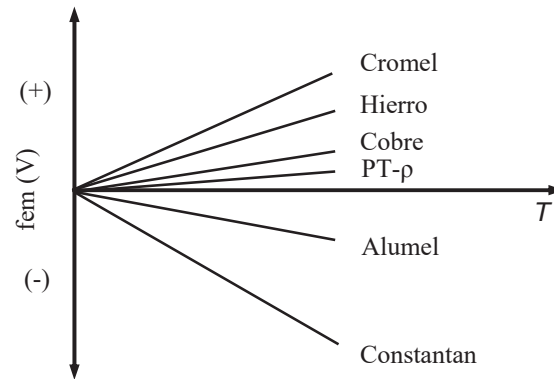


Figura 1.3 Calibración de la fem en función de la temperatura para varios materiales [8].

De acuerdo a la teoría de Seebeck se ha denominado potencial termoeléctrico (TPE) a $\Delta V/\Delta T$ y la manera de expresarlo es $\mu V/^{\circ}C$ [1,2].

El coeficiente de Seebeck o PTE es dependiente de la composición química lo cual lo hace una herramienta útil en la caracterización de materiales, debido a que cada material tiene un coeficiente de Seebeck (PTE) característico. En estudios más recientes se ha mostrado que el coeficiente de Seebeck (PTE) es sensible a otros parámetros presentes en los materiales de ingeniería tales como anisotropía textural, fatiga y efecto del tratamiento térmico, lo cual lo hace un candidato fuerte para ser relacionado con las propiedades de los materiales de ingeniería [1].

El potencial termoeléctrico es función de la concentración electrónica, de la masa efectiva de electrones, de la distribución y comportamiento del electrón en el metal o aleación, el cual está influenciado por el contenido de soluto, cambios microestructurales, tratamiento termomecánico. En aleaciones metálicas el valor del potencial termoeléctrico depende de la cercanía con el nivel de energía de Fermi, la densidad electrónica y de la distribución y comportamiento de los electrones. El valor de la energía de Fermi muestra cambios cuando electrones pasan a la banda de conducción [2].

1.3 El papel de los electrones de valencia

En el caso de la conducción eléctrica en los metales, los electrones de valencia que participan en el enlace metálico son los que probablemente participan en la conducción. Estos electrones de valencia en el metal no sólo son capaces de salir de los átomos que los contienen, sino que además pueden moverse con libertad por la red cristalina de iones.

Así mismo los electrones se dispersan de manera uniforme en toda la red cristalina; un electrón que se desplaza en determinada dirección y velocidad constante, se comporta como una onda plana, pero estas ondas no pueden ser estacionarias, ya que estas tienen máximos y mínimos locales en la distribución de probabilidad.

Un electrón puede desplazarse sin sufrir desviaciones a través de una red cristalina perfectamente regular y se comporta como si no hubiera iones en ella [10].

1.4 Niveles de energía y bandas de energía

En la figura 1.4 se muestra un diagrama de niveles de energía para un átomo de sodio ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$), el cual indica que en realidad hay tres orbitas asociadas con el nivel de energía $2p$ y que cada una de las orbitas $1s$, $2s$ y $2p$ están ocupadas por dos electrones. La distribución electrónica entre las orbitas es una manifestación del principio de exclusión de Pauli. Este importante concepto de mecánica cuántica, indica precisamente que dos electrones no pueden ocupar el mismo estado. Cada línea horizontal que se muestra en la figura representa una orbita diferente. Cada una de estas orbitas puede estar ocupada por dos electrones debido a que están en estados diferentes, esto es, los electrones tienen espines opuestos o antiparalelos. La orbita externa $3s$ que se muestra en la figura esta medio llena con un sólo electrón.

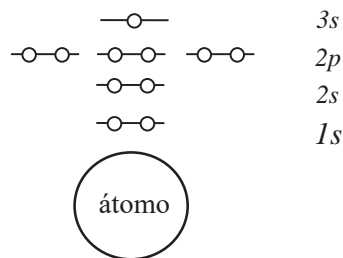


Figura 1.4 Diagrama de niveles de energía para un átomo de sodio aislado.

En el caso hipotético de una molécula de sodio de cuatro átomos (figura 1.5), los niveles de energía para los electrones del núcleo del átomo ($1s^2 2s^2 2p^6$) no tienen cambios. Sin embargo, la situación para los cuatro electrones de las orbitas externas es afectada por el principio de exclusión de Pauli. Esto es por que los electrones fuera de localización están ahora siendo compartidos por los cuatro átomos de la molécula. El resultado es una

partición del nivel de energía $3s$ en cuatro niveles ligeramente diferentes. Esto hace único a cada nivel y satisface el principio de exclusión de Pauli. El resultado de esta partición es una banda angosta de niveles de energía correspondientes al que fue un sólo nivel $3s$ en el átomo aislado. Un aspecto importante de esta estructura electrónica es que la banda $3s$ de la molécula formada por cuatro átomos está medio llena y como resultado la movilidad de los electrones entre átomos adyacentes es bastante alta.

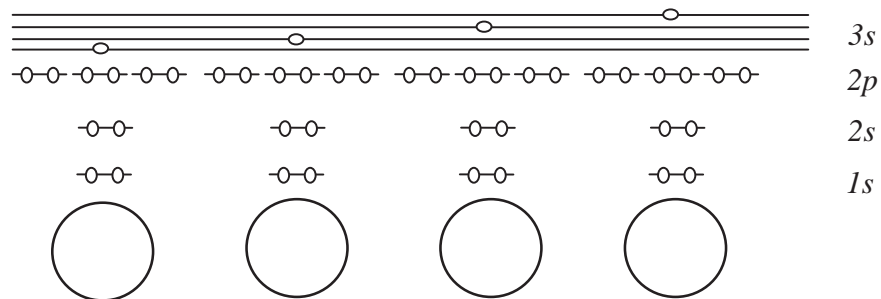


Figura 1.5 Diagrama de energía para una molécula Na^4 hipotética.

En el sólido metálico los electrones del núcleo tampoco están directamente involucrados en el enlace y sus niveles de energía permanecen sin cambio. No obstante el gran número de átomos involucrado produce un gran número de particiones de energía para las orbitas externas $3s$ (figura 1.6). Contrariamente, el espaciamiento entre orbitas externas $3s$ es en extremo pequeño, el resultado es una banda pseudocontinua que corresponde al nivel de energía $3s$, la cual permite una alta movilidad de electrones por todo el sólido. La banda de la figura 1.6 también se le llama banda de valencia, por que es producida a partir de los electrones de valencia. Por lo que se concluye que los metales son buenos conductores eléctricos, porque su banda de valencia se encuentra parcialmente llena.

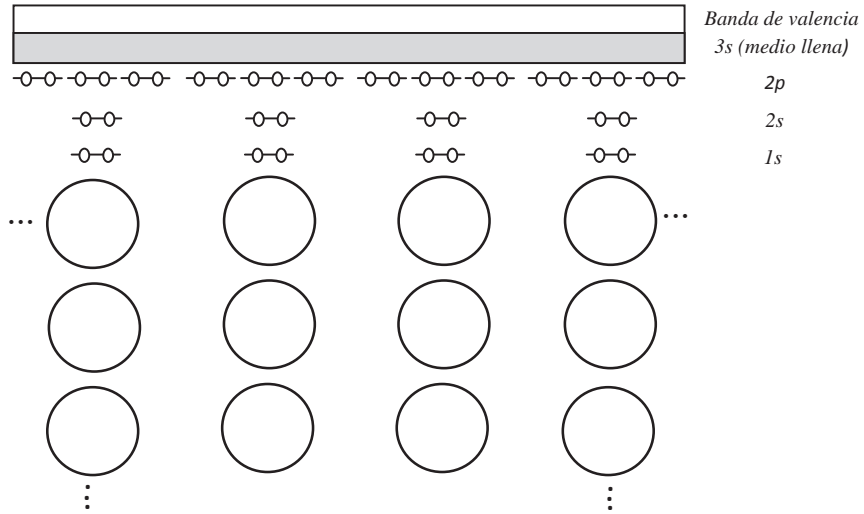


Figura 1.6 Diagrama de niveles de energía para el sodio sólido.

La naturaleza de la conducción eléctrica en los metales se obtiene al considerar cómo varía la naturaleza de la banda de energía con la temperatura. La figura 1.6 muestra que los niveles de energía de la banda de valencia están llenos hasta el punto medio y completamente vacíos por arriba de éste. Lo que sólo es válido a una temperatura absoluta de cero (0 K) y en la figura 1.7 (a) se ilustra esta condición [11].

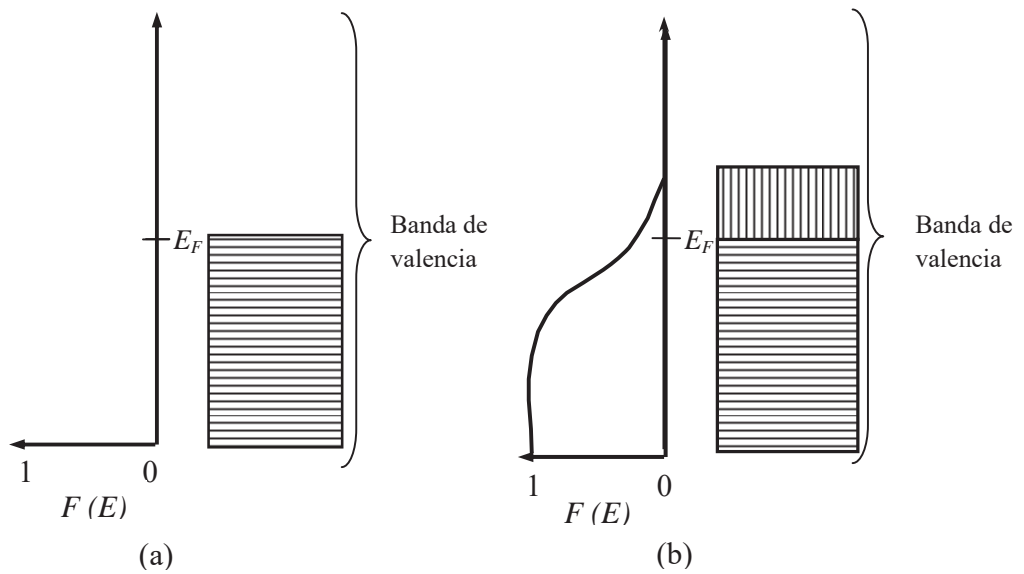


Figura 1.7 (a) Función de Fermi, $F(E)$ describe el llenado relativo de niveles de energía a 0 K , todos los niveles de energía están por completo llenos hasta el nivel de Fermi E_F , y completamente vacíos por arriba de E_F . (b) A $T > 0$, la función de Fermi $F(E)$ indica la promoción de algunos electrones por encima de E_F .

La energía del estado lleno más alto en la banda de energía (a 0 K) se conoce como nivel de Fermi (E_f). El grado con el cual un determinado nivel es llenado, está indicado mediante la función de Fermi, $f(E)$. Esta representa la probabilidad de que un nivel de energía E , esté ocupado por un electrón y puede tener valores entre 0 y 1. A 0 K, $f(E)$ es igual a 1 hasta E_f e igual a cero por encima de E_f . Este caso limite (0 K) no lleva a la conducción eléctrica. Ya que los niveles por debajo de E_f están llenos, la conducción requiere que los electrones incrementen su energía hasta un nivel justo por encima de E_f . Esta promoción de energía requiere de alguna fuente de energía externa. Una forma de proporcionar esta energía es la energía térmica que se obtiene al calentar el material por arriba de 0 K. La función de Fermi resultante se muestra en la figura 1.7 (b). Para $T > 0$ K, algunos de los electrones justo por debajo de E_f son promovidos a niveles desocupados justo por encima de E_f . La relación entre la función de Fermi, $F(E)$ y la temperatura absoluta T , es

$$F(E) = \frac{1}{e^{(E-E_f)/kT} + 1} \quad (4)$$

Donde

$$\begin{aligned} k &= \text{constante de Boltzmann (13.8 x 10}^{-24} \text{ J/K)} \\ (E-E_f) &= \text{banda de valencia} \\ T &= \text{temperatura} \end{aligned}$$

Los metales son buenos conductores eléctricos porque la energía térmica es suficiente para promover los electrones por encima del nivel de Fermi a niveles de energía normalmente desocupados. En estos niveles donde $E > E_f$, la accesibilidad de los niveles desocupados en los átomos adyacentes produce alta movilidad de los electrones libres a través del sólido.

En el efecto de Seebeck existe un desarrollo de potencial entre los extremos frío y caliente el cual se muestra en la figura 1.8 [2], en la que se aprecia el efecto de la aplicación de calor en un extremo, en la función de Fermi correspondiente al extremo caliente, se indica la promoción de algunos electrones sobre el nivel de Fermi, mientras que para el extremo de frío la función de Fermi no muestra una promoción de electrones.

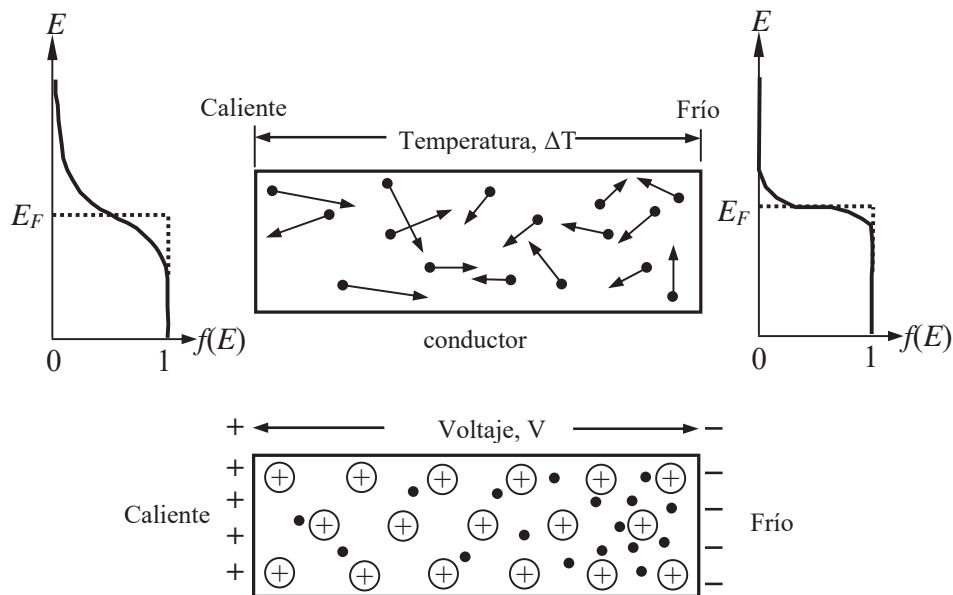


Figura 1.8 Un gradiente de temperatura (ΔT) genera una diferencia de potencial el cual es el efecto de Seebeck, en donde los portadores libres son los electrones [2].

1.5 Ultrasonido

El ultrasonido trata con la generación y uso de ondas acústicas de alta frecuencia arriba del rango audible de los 20 kHz. Está relacionado con las partículas del material, ya que al hacer incidir ondas ultrasónicas en un material, estas provocaran que las partículas que lo forman y a su vez los átomos que forman estas partículas se mueven al unísono, de tal manera que el resultado de la aplicación de ondas ultrasónicas, se puede asociar a las microestructuras de los materiales. [12,13].

Las propiedades del medio influirán decisivamente en las características de las ondas. Así, la velocidad de una onda dependerá de la rapidez con la que cada partícula del medio sea capaz de transmitir la perturbación a su compañera. Por lo que los medios más rígidos dan lugar a velocidades mayores que los más flexibles [13].

1.5.1 Ondas ultrasónicas

Una onda es una perturbación que avanza o que se propaga en un medio material. A pesar de la naturaleza diversa de las perturbaciones que pueden originarlas, todas las ondas tienen

un comportamiento semejante. El sonido es un tipo de onda que se propaga únicamente en presencia de un medio que haga de soporte de la perturbación.

Algunas clases de ondas precisan para propagarse de la existencia de un medio material que, se denominan genéricamente ondas mecánicas. El sonido, las ondas que se forman en la superficie del agua, las ondas en muelles o en cuerdas, son algunos ejemplos de ondas mecánicas y corresponden a compresiones, deformaciones y, en general, a perturbaciones del medio que se propagan a través suyo.

El tipo de movimiento característico de las ondas se denomina movimiento ondulatorio. Su propiedad esencial es que no implica un transporte de materia de un punto a otro. Como sucede en la onda que se genera en la superficie de un lago o en la que se produce en una cuerda al hacer vibrar uno de sus extremos. En todos los casos las partículas constituyentes del medio se desplazan relativamente poco respecto de su posición de equilibrio. Lo que avanza y progresa no son ellas, sino la perturbación que transmiten unas a otras. El movimiento ondulatorio supone únicamente un transporte de energía y cantidad de movimiento [10,12,13]. Existen dos tipos fundamentales de ondas acústicas que se pueden propagar en un sólido, la onda longitudinal y la onda transversal, a continuación se dará una breve descripción de estas.

1.5.1.1 Onda longitudinal

En este tipo de desplazamiento las oscilaciones de las partículas ocurren en dirección paralela a la aplicación de la onda. En la figura 1.9 se muestra una representación esquemática de este tipo de onda, en donde podemos apreciar que el efecto que causa la onda sobre las partículas asemeja a fuerzas compresivas y dilatacionales. Por lo que a esta onda también se le llama onda de presión o dilatacional [12,13].

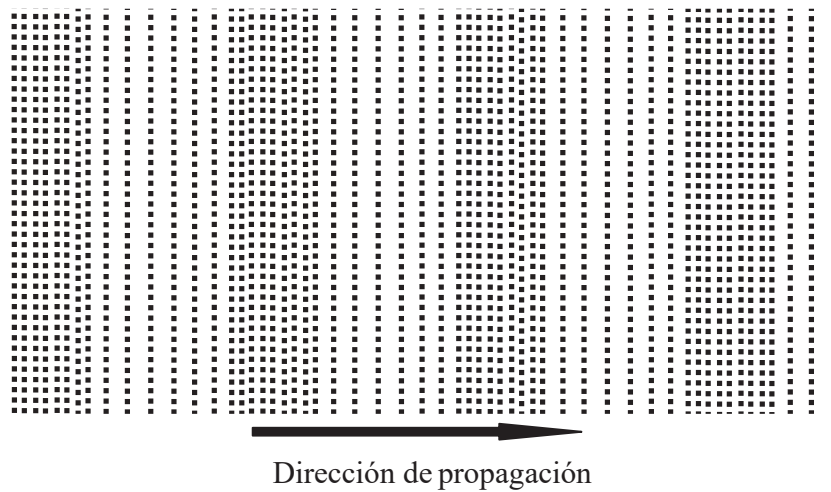


Figura 1.9 Ondas longitudinales.

1.5.1.2 Onda transversal

Las oscilaciones de las partículas ocurren de forma perpendicular a la aplicación de la onda. En la figura 1.10 se muestra una representación esquemática de este tipo de onda. En esta podemos observar como el movimiento de las partículas se da de arriba abajo, este movimiento es producido por una fuerza constante periódica, y por esto es que también se le llama onda de corte [12,13].

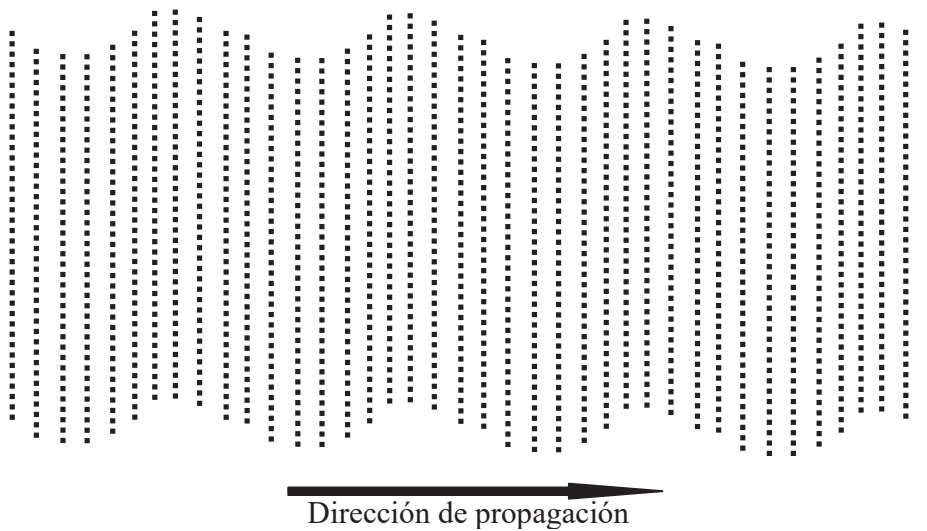


Figura 1.10 Ondas transversales.

1.5.2 Velocidad ultrasónica

Es la velocidad de propagación de una onda en una condición dada. La velocidad acústica c , es la rapidez de propagación de la energía de un pulso propagándose en el material el cual está afectado por sus constantes elásticas E y por la densidad del material ρ que a su vez está afectada por su composición química.

$$c = \sqrt{\frac{E}{\rho}} \quad (5)$$

Donde:

E = Módulo de Young, y

ρ = densidad del material.

El módulo elástico y la densidad afectan la propagación de la onda, por consiguiente a la velocidad acústica, la que se mide en términos de la razón de distancia por unidad de tiempo.

$$c = \frac{2d}{t} \quad (6)$$

Donde:

d = espesor de la muestra, y

t = el tiempo de propagación de la onda ultrasónica.

La velocidad acústica es una propiedad particular de los materiales que ha sido ampliamente utilizada para su caracterización [13]. En la tabla 1.1 se muestran densidades y velocidades ultrasónicas correspondientes a distintos materiales. En la que se observa la velocidad característica de cada material.

Tabla 1.1 Densidad y velocidad acústica [13].

Material	Densidad (10 ³ kg/m ³)	Velocidad acústica (10 ³ m/s)	
		Longitudinal	Corte
Aluminio	2.7	6.32	3.08
Acero	7.85	5.9	3.23
Cobre	8.9	4.7	2.26
Bronce	8.55	3.83	2.05
Níquel	8.9	5.63	2.96
Tungsteno	19.3	5.46	2.62
Resina	1.5	2.6	1.1
Vidrio	2.5	5.66	3.42

La velocidad ultrasónica se afecta por la anisotropía textural (orientación cristalográfica preferencial). La anisotropía se manifiesta a través de la dependencia de la velocidad acústica en la velocidad.

Esta anisotropía textural puede ser producida durante la conformación de los materiales de ingeniería, el ejemplo más común de esto es durante el proceso de deformación (rolado), el cual inducen textura al material. La orientación preferencial puede ser detectada midiendo la diferencia de tiempo de viaje de las ondas en un material.

La dependencia de velocidad acústica con la orientación puede ser medida con ondas longitudinales y ondas de corte. Al hacer las mediciones con ondas longitudinales se tiene que considerar el aspecto geométrico del material, ya que la señal puede ser afectada por las dimensiones del material que se esté evaluando [12-14].

1.5.3 Efecto de la orientación cristalográfica en la velocidad de ondas de corte

La mayoría de los materiales de ingeniería tienen una estructura policristalina, lo cual significa que están constituidos de granos que tienen tamaños, formas y orientaciones diferentes. Si un material presenta una orientación cristalográfica preferencial de granos, se dice que el material tiene textura. Esta reorientación cristalográfica produce un comportamiento anisotrópico del material de tal forma que las propiedades del material varían dependiendo de la orientación en la que son medidas. La textura del material afecta

la velocidad de la onda por el llamado fenómeno birrefringente. En 1958 se descubrió el fenómeno de birrefringencia de ondas acústicas [14]. Ellos encontraron que bajo la influencia de un esfuerzo inicial, la velocidad de ondas de corte propagándose en la misma dirección es ligeramente diferente a la velocidad de las ondas en un espécimen libre de esfuerzo. Este fenómeno es análogo al fenómeno foto elástico (cambio de la velocidad de la luz en un sólido transparente sometido a esfuerzos). Birrefringencia significa la refracción de la onda ultrasónica que se propaga en una dirección con velocidad ligeramente diferente y polarización mutuamente ortogonal. Por lo que, la orientación preferencial en un espécimen laminado puede ser determinada midiendo la diferencia en tiempo de viaje de las dos ondas de corte generadas por el fenómeno de birrefringencia.

La anisotropía se manifiesta así misma además del fenómeno de birrefringencia en el fenómeno de la dependencia de la velocidad acústica en la orientación. Como se muestra en la figura 1.11 la dependencia de velocidad acústica con la orientación puede ser medida con ondas longitudinales y ondas de corte. Al hacer las mediciones con ondas longitudinales se tiene que considerar el aspecto geométrico del material, ya que la senda de propagación puede ser diferente dependiendo de donde se posicione el transductor debido a que el sonido recorre dos sendas diferentes d_A y d_B [14] con lo que la medición involucra entre otras cosas determinar con gran precisión las dimensiones d_A y d_B . En cambio utilizando ondas de corte solamente una dimensión d es necesaria para establecer la textura del material.

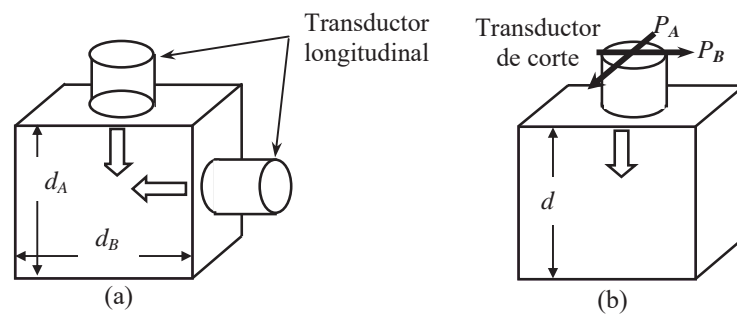


Figura 1.11 (a) Configuración geométrica usada para evaluar la dependencia de la velocidad longitudinal en la orientación. (b) Configuración geométrica para mediciones por birrefringencia.

En la figura 1.12 se muestra de manera esquemática, cómo el fenómeno de birrefringencia tiene lugar al presentarse anisotropía textural en una material. El cual da origen en principio al modo rápido, pero al girar el transductor sobre la superficie del material se presenta la aparición del modo lento, hasta que sólo se tiene la presencia del modo lento.

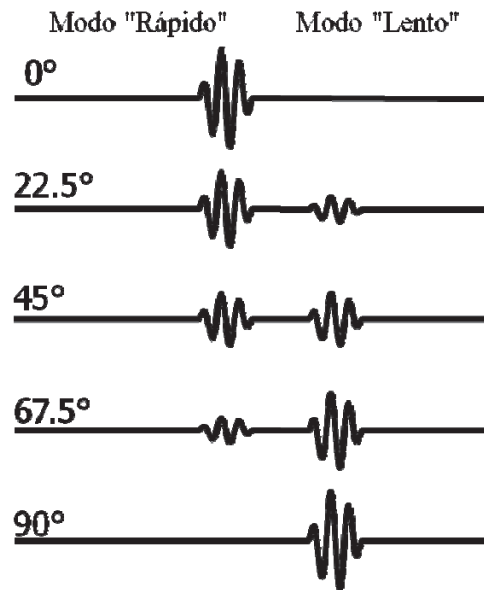


Figura 1.12 Representación esquemática de la división de la señal en dos componentes uno rápido y otro lento cuando la dirección de polarización esta entre las direcciones puras debido al fenómeno de birrefringencia.

1.6 Aceros inoxidables

Los aceros inoxidables se distinguen principalmente por el contenido de cromo, el cual es del 10.5% hasta el 30%, y el 50% mínimo de hierro. Así mismo el contenido de carbono va desde 0.03% hasta el 1.2% [19,20].

La característica principal por la cual son seleccionados los aceros inoxidables es su resistencia a la corrosión. Esto se debe a la capa de óxido de cromo que se forma en la superficie del acero al ser expuesto al oxígeno. Se agregan otros elementos para mejorar las propiedades que caracterizan a cada tipo de acero. Estos elementos son: Cu, Ni, Al, Si, Mo, S, Se, Ti y Nb [20].

1.6.1 Designación de clases de los aceros inoxidable

La designación de los aceros inoxidable está basada en los números del AISI (American Iron and Steel Institute), con base en el UNS (Uniform Numbering System) y también por medio de marcas registradas. La designación AISI consiste en un número de tres dígitos, mientras la designación UNS consiste en la letra S seguida de un número con cinco dígitos. La tabla 1.2 muestra algunos ejemplos de aceros inoxidable y su designación según su composición química. Se distinguen cinco grupos de aceros inoxidable; ferríticos, martensíticos, austeníticos, dúplex y los endurecidos por precipitación [11,12,16,17,20].

En el sistema AISI los aceros inoxidable austeníticos son de calidad 200 y 300, mientras los ferríticos y martensíticos son de calidad 400. El sistema UNS considera a un número mayor de aceros inoxidable, ya que incluye los más recientes. Los tres primeros números de la designación UNS corresponden al número AISI, los dos últimos números indican las modificaciones a la calidad. Si el acero inoxidable contiene Ni en cantidades de 25% a 30%, la designación comienza con una N seguida de cinco dígitos [18,19].

Tabla 1.2 Composición de algunos aceros inoxidable normales y especiales [17].

Designación		Composición (% Peso)			
AISI	UNS	C	Cr	Ni	Otros
409	S40900	0.08	11		1.0 Mn
446	S44600	0.20	25		0.75 Ti y 1.5 Mn
304	S30400	0.08	19	9	2.0Mn
316L	S31603	0.03	17	12	2.0 Mn y 2.5Mo
410	S41000	0.15	12.5		1.0 Mn
440A	S44002	0.70	17		1.0 Mn y 0.75 Mo
17-4PH	S17400	0.07	16	4	4 Cu y Nb+Ta 2.5

Las cinco clases de aceros inoxidable que existen actualmente se enuncian a continuación se basan en la estructura y mecanismos de endurecimiento [11,12,16,17,20]:

1.6.1.1 Aceros inoxidable ferríticos

Tienen la estructura cúbica centrada en el cuerpo a temperatura ambiente y temperaturas altas. Contienen de 10.5 a 30 % de cromo además de carbono, nitrógeno y níquel en cantidades pequeñas. Ofrecen buena resistencia mecánica y ductilidad moderada debido al endurecimiento por solución sólida y endurecimiento por deformación, así como resistencia al agrietamiento por corrosión.

1.6.1.2 Aceros inoxidable martensíticos

Contienen de 11.5 a 18 % de cromo y son muy altamente aleados. Adicional a esto contienen Al, Nb, Ta, Cu, y deben sus propiedades al endurecimiento por solución sólida, endurecimiento por deformación y endurecimiento por envejecimiento. Estos aceros son magnéticos, se trabajan en frío, tienen buena tenacidad, resistencia a la corrosión atmosférica y a algunos agentes químicos. La máxima dureza y resistencia dependen del contenido de carbono.

1.6.1.3 Aceros inoxidable austeníticos

Tienen la estructura cúbica centrada en las caras a temperaturas altas y temperatura ambiente. No son magnéticos y ofrecen muy buena ductilidad, formabilidad y tenacidad. Contienen de 16 a 26 % de cromo, hasta 35% de níquel y hasta 20% de manganeso, también se utilizan nitrógeno y oxígeno ya que se disuelven fácilmente en la austenita.

1.6.1.4 Aceros inoxidable dúplex

Presentan cantidades iguales de austenita y ferrita en la microestructura, lo cual les da mejores propiedades que los aceros ferríticos y austeníticos. Poseen buena resistencia al agrietamiento por corrosión, esfuerzo tenacidad y ductilidad. Con contenidos del 20 al 26% de cromo, 1.5 hasta 7% Ni y de 2 a 4%Mo.

1.6.1.5 Aceros inoxidable endurecibles por precipitación (PH)

Contienen poco C, Al, Nb o Ta y sus propiedades se deben a los endurecimientos por solución sólida, deformación, envejecimiento y la transformación martensítica. Aún con un

bajo contenido de carbono se obtienen altas propiedades mecánicas. A continuación se describen los efectos que proporcionan algunos de los elementos aleantes [19,20]:

Níquel es un elemento sustitucional básico para estabilizar a la austenita, disminuye la cantidad de endurecimiento por trabajado.

Molibdeno estabiliza la ferrita, reduce la solubilidad de C en la austenita acelerando la formación de carburos, aumenta la resistencia mecánica, promueve la formación de ferrita y fases intermetálicas, da resistencia a la corrosión por picaduras en ambientes con cloruros y resistencia a la fluencia.

Carbono el cual se disuelve fácil en la austenita, aumenta la resistencia, estabiliza la austenita, reduce ligeramente la corrosión por picadura, incrementa la resistencia mecánica con bajo contenido de C y reduce la corrosión asistida bajo esfuerzo.

Aluminio mejora la resistencia a la corrosión en ambientes salinos y en aceros con alto contenido de Ni. El aluminio puede precipitar compuestos que den lugar al endurecimiento estructural

El *romo* estabiliza la ferrita, tiene fuerte afinidad por el C para formar carburos, incrementa el endurecimiento, proporciona resistencia a la oxidación, corrosión y calor.

Titanio evita la precipitación de carburos de Cr durante la soldadura, estabiliza al carbono y reduce la ductilidad.

Niobio previene la corrosión intergranular después de la exposición a altas temperaturas y reduce la ductilidad.

Silicio aumenta la resistencia a la formación de escamas a altas temperaturas. Estabiliza la ferrita, incrementa la resistencia mecánica en caliente y disminuye la resistencia a la corrosión intergranular.

Manganeso reduce la rapidez de endurecimiento por trabajado, aumenta la solubilidad del N en la austenita, incrementa el endurecimiento, inhibe la fragilidad en caliente al formarse el sulfuro de manganeso y es formador de austenita.

Nitrógeno se disuelve fácil en la austenita, aumenta la resistencia, estabiliza a la austenita, reduce ligeramente la corrosión por picadura, incrementa la resistencia mecánica con bajo contenido de carbono y reduce la corrosión asistida bajo esfuerzo [15,16,19].

1.7 Endurecimiento por precipitación

En el proceso del tratamiento térmico de endurecimiento por precipitación o endurecido por envejecido, generalmente son necesarias dos etapas en un tratamiento térmico para producir endurecimiento por precipitación o envejecido [12]. El endurecimiento por envejecimiento, se produce por una secuencia de transformaciones, que conducen a una dispersión uniforme de precipitados coherentes de tamaño fino en una matriz más blanda y dúctil [16].

1.7.1 Requisitos para el endurecimiento por precipitación o envejecido

No todas las aleaciones pueden ser endurecidas por envejecido, deben satisfacer ciertas condiciones, para que una aleación tenga respuesta de endurecimiento, durante el tratamiento de envejecimiento:

1. El sistema de la aleación debe mostrar una solubilidad sólida decreciente al reducirse la temperatura. En otras palabras la aleación debe formar una sola fase al ser calentada por arriba de la línea de solvus, y después pasar a una región de dos fases durante el enfriamiento.
2. La matriz deberá ser relativamente blanda y dúctil; el precipitado duro y frágil.
3. La aleación debe poder templarse. Algunas aleaciones no pueden enfriarse con rapidez para suprimir la formación de precipitados.

A continuación se hará una breve descripción de las etapas necesarias para este tipo de tratamiento.

1.7.2 Tratamiento de solución

En el tratamiento por solubilización, primero se calienta la aleación por encima de la línea del solvus (Figura 1.13) y se mantiene así hasta que se produzca una solución sólida α homogénea. Este paso disuelve el precipitado de fase β , reduciendo cualquier segregación presente en la aleación original formada por α y β (Figura 1.13). Después del tratamiento por solubilización, la aleación, que en su estructura sólo contiene α , se enfría rápidamente, es decir, se temple (figura 1.14). Los átomos no tienen tiempo para difundir hacia sitios de nucleación potenciales por lo que no se forma el precipitado β . Después del templado, la

estructura es una solución sólida sobresaturada α_{ss} que contiene un exceso de soluto de β y que no es una estructura en equilibrio [13,16-18].

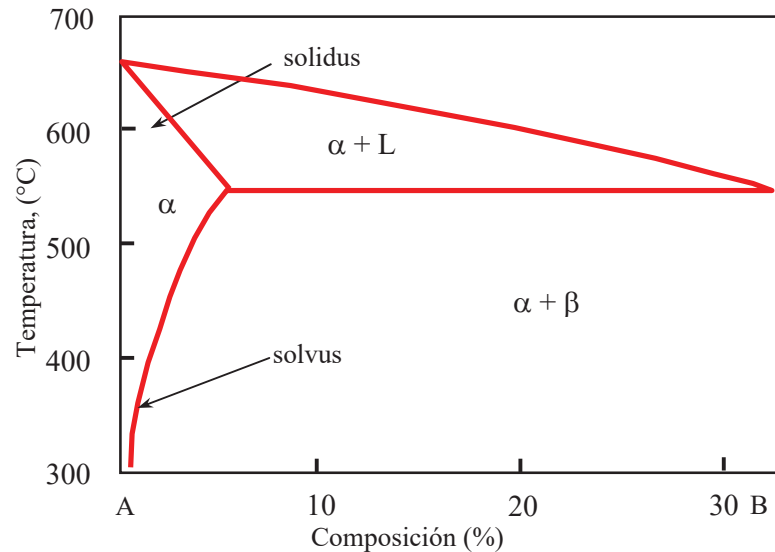


Figura 1.13 Representación esquemática de diagrama de fases donde se muestran las líneas de solidus y solvus.

1.7.3 Envejecimiento

Finalmente la solución sobresaturada se calienta a una temperatura por debajo de la línea de solvus (Figura 1.14). A esta temperatura los átomos únicamente pueden difundir distancias cortas dado que la solución sobresaturada es metaestable, los átomos que formarán el precipitado difunden a numerosos sitios de nucleación y los precipitados crecen. Si mantenemos la aleación a la temperatura de envejecimiento durante un tiempo suficiente, se llega al equilibrio en la estructura $\alpha + \beta$.

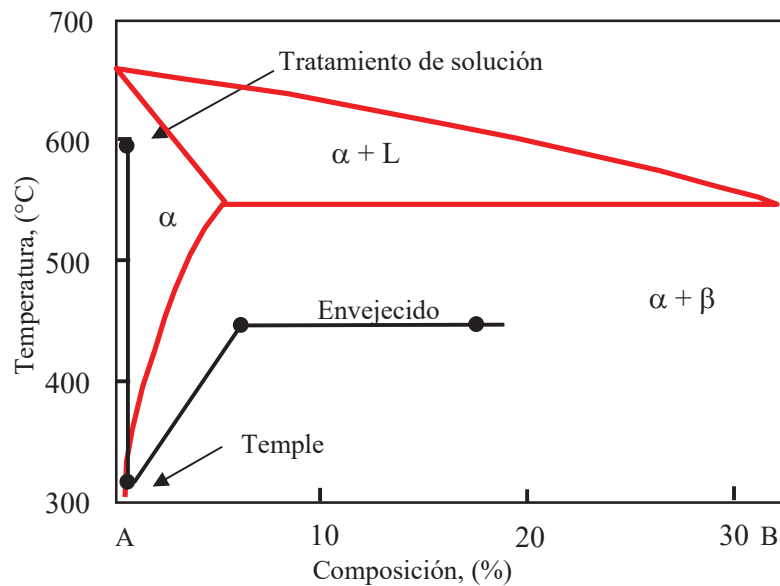


Figura 1.14 Representación de los pasos del tratamiento térmico de solución y envejecido.

Cuando seguimos los pasos necesarios en el tratamiento de solución y envejecido, se produce la fase β en forma de partículas finas de precipitado, lo que es necesario para un endurecimiento eficaz por envejecimiento.

Si producimos una distribución uniforme de precipitados discontinuos, estos quizás no desordenen la estructura de la matriz circundante de una manera significativa.

Cuando se forma un precipitado coherente, los planos de los átomos en la estructura cristalina del precipitado están relacionados con los planos en la estructura cristalina de la matriz (figura 1.15).

Cuando se obtienen los precipitados β' no coherentes, la resistencia de la aleación empieza a decaer, entonces la aleación está en un estado de sobre envejecimiento. El precipitado β sigue proporcionando algo de endurecimiento por dispersión, pero con el transcurso del tiempo crecerá y el efecto del endurecimiento alcanzado se verá reducido [16-18].

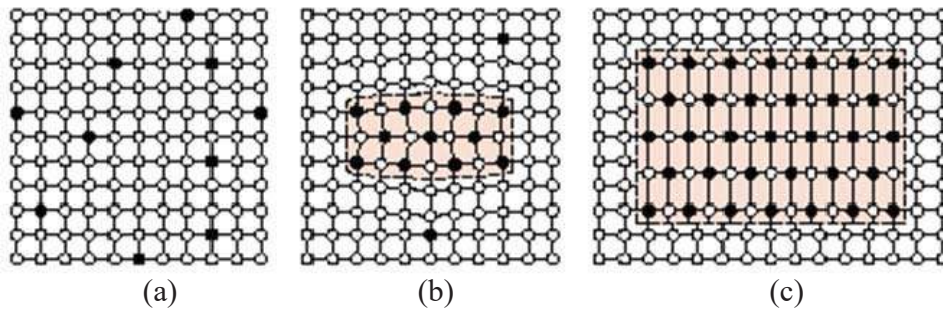


Figura 1.15 Representación esquemática de la formación de precipitados. (a) Solución súper saturada, α , (b) formación del precipitado β' y (c) precipitado β en equilibrio [16].

Durante el endurecimiento las aleaciones forman una serie continua de precipitados precursores antes de la formación en equilibrio del precipitado β . Esto es bastante común en las aleaciones endurecidas por precipitación. Al iniciarse el envejecimiento los átomos de soluto que formarán el precipitado se concentran en la matriz α , produciendo precipitados muy delgados conocidos como zonas de Guinier-Preston (GP). Conforme sigue el envejecimiento más átomos de soluto se difunden en el precipitado y las zonas GP-I aumentan de espesor formando discos delgados o zonas GP-II. Al seguir la difusión, los precipitados se desarrollan en grado mayor de orden y se conoce como β' . Al final se produce el precipitado β estable. Los precipitados fuera de equilibrio son precipitados incoherentes [16,17].

1.7.4 Efecto de la temperatura y del tiempo de envejecido

Las propiedades de una aleación endurecible por envejecimiento dependen tanto de la temperatura como del tiempo de envejecido. En la figura 1.16 se muestra el efecto del tiempo y la temperatura sobre la dureza durante el envejecimiento y la figura 1.17 muestra como varía el esfuerzo de tensión durante el envejecido. A temperaturas elevadas cercanas de la línea de solidus, la difusión se dará más rápido y los precipitados se formarán más rápido. Pero como todo tiene sus inconvenientes ya que al efectuar envejecimientos a temperaturas elevadas y tiempos cortos, no garantiza que las propiedades del material sean homogéneas, ya que la superficie del material alcanzará una temperatura adecuada pero no garantiza que sea de igual manera al interior del material, lo cual, nos dará como resultado que las propiedades del material no sean homogéneas [17,18].

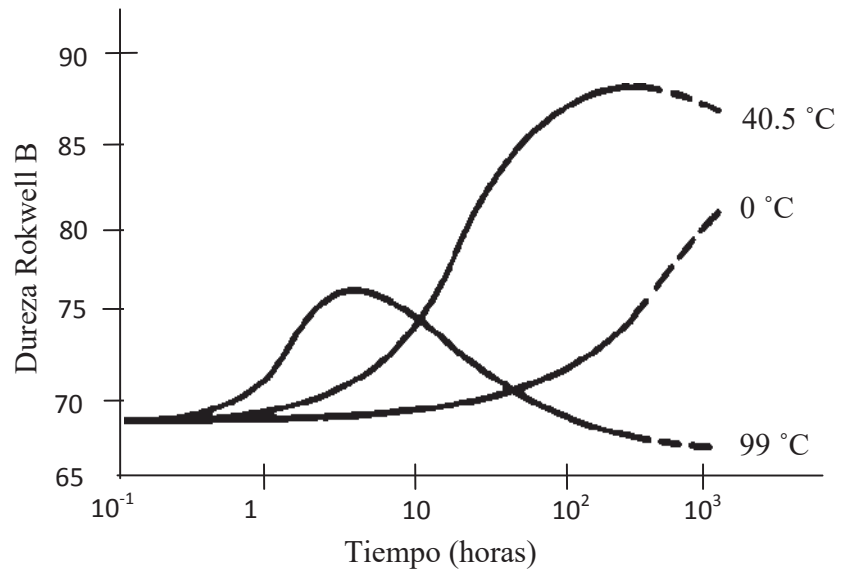


Figura 1.16 Efecto de la temperatura sobre la dureza durante el endurecimiento por precipitación. Curvas para acero 0.06% de C [17].

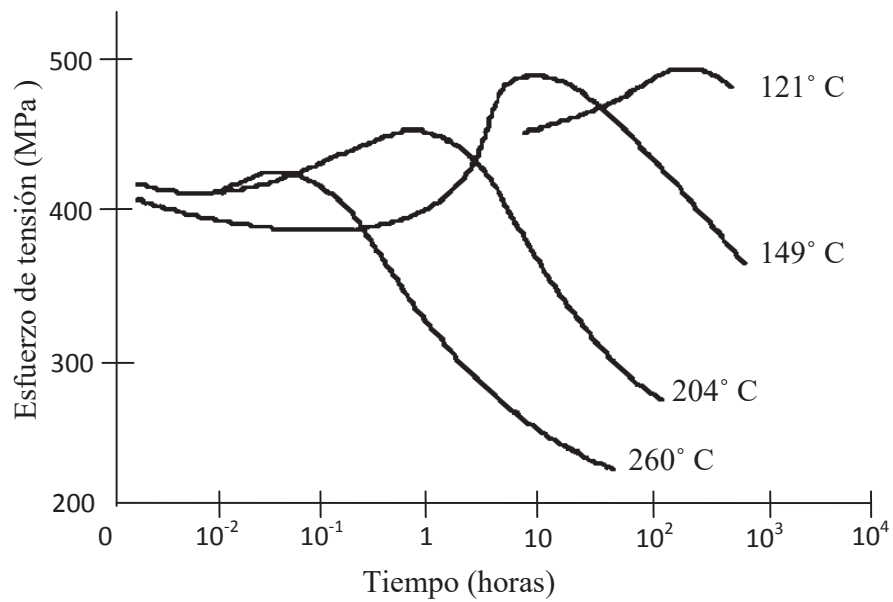


Figura 1.17 Efecto de la temperatura sobre el esfuerzo de tensión durante el endurecimiento por precipitación. Curvas para una aleación de aluminio 2014 [18].

1.7.5 Envejecimiento del acero inoxidable 17-4 PH

La temperatura típica de trabajo de este acero es ta entre los 300 y 450°C, se han desarrollado estudios a estas temperaturas de servicio con el f in de tener una mejor comprensión del proceso de envejecido que este tipo de acero presenta. A continuación se presenta la manera en que se da este envejecido y la relación que tiene con sus propiedades mecánicas [24-26].

El acero inoxidable endurecible por precipitación 17-4 PH, es un acero martensítico, este acero se encuentra constituido en su m icroestructura mayormente por martensita y fracciones menores de ferrita [24-26].

Se partió de la solución tratada a 1050°C durante una hora, después del tratamiento de solución, muestran una fina dispersión de partículas de cobre, sobre la matriz de martensita y ferrita. Posteriormente, se som etió la aleación a largos periodos de envejec imiento a 400°C, dando como resultado una descomposición espinodal de la martensita, formando zonas ricas en cromo y la precipitación de carburos tales como $M_{23}C_6$ y $Ni_{16}Si_7M_6$ (donde M puede ser Fe, Mn, V, Nb, etc), pero esta no es la única causa del envejecimiento que esta aleación presenta, aunado a esto tenemos la formación y crecimiento de precipitados de cobre en la ferrita, que se presume son los mayores causantes en la pérdida de propiedades mecánicas de esta aleación [24].

Al tener la aleación en condiciones de solución tratada, se observa una dispersión fina de precipitados de cobre, que son coherentes con la matriz, estos precipitados de cobre al incrementarse el tiempo de envejecido, provocan una gran cantidad de dislocaciones, a los que se atribuye en mayor parte el debilitamiento de la aleación, a continuación se presenta la secuencia de precipitación en esta aleación [24-26], partiendo de la condición de solución tratada y envejeciéndola a una temperatura de 350°C [25].

En la primera etapa por arriba de 0 a 6000 horas, se evidencia la descomposición espinodal de la martensita, dando lugar a la formación zonas ricas en cromo y zonas ricas en hierro, aunado a esto se da el crecimiento de precipitados de cobre, tanto en la matriz de martensita como en la ferrita, pero mayormente en la ferrita, sin embargo esto no es suficiente para lograr un incremento drástico en las propiedades del material, lo cual da como resultado un bajo incremento en la dureza que fue de 40.8 a 41.2 HRC[25].

En la segunda etapa de 6000 a 9000 horas, la descomposición de la martensita da lugar a la formación de precipitados $M_{23}C_6$ y un mayor crecimiento de los precipitados de cobre, en esta etapa se obtuvieron los mayores incrementos de dureza que van de 42.1 a 46.5 HRC, siendo estos los máximos valores alcanzados [25].

La tercera etapa de 8400 a 10800 horas, continua el crecimiento de los precipitados de cobre, que causan el debilitamiento de la aleación y se da también la formación de algunos precipitados de $Ni_{16}Si_7M_6$, pero estos no son capaces de lograr contrarrestar el efecto causado por los precipitados de cobre y los niveles de dureza caen a valores similares a los de la condición de tratamiento de solución [25].

1.8 Solidificación de lingotes

En está, ocurren tres fases separadas durante en las cuales se desarrolla una disposición de tamaños y formas de granos. En la figura 1.18 se ilustran las formas y tamaños básicos. En las regiones más cercana al molde, se forma una estructura conocida como la zona de enfriamiento rápido, que consiste en pequeños cristales de ejes iguales o tamaños similares. Posterior a esta zona se forman granos de mayor tamaño, de forma alargada, con orientación paralela a la dirección de flujo de calor. Estos granos tienen una orientación preferente, con crecimiento dendrítico, y es costumbre llamarla zona columnar. Y por último se forma una zona central y representa el metal que más tarda en solidificar. En esta región los granos son de dimensiones similares y no muestran una orientación preferencial [17,22].

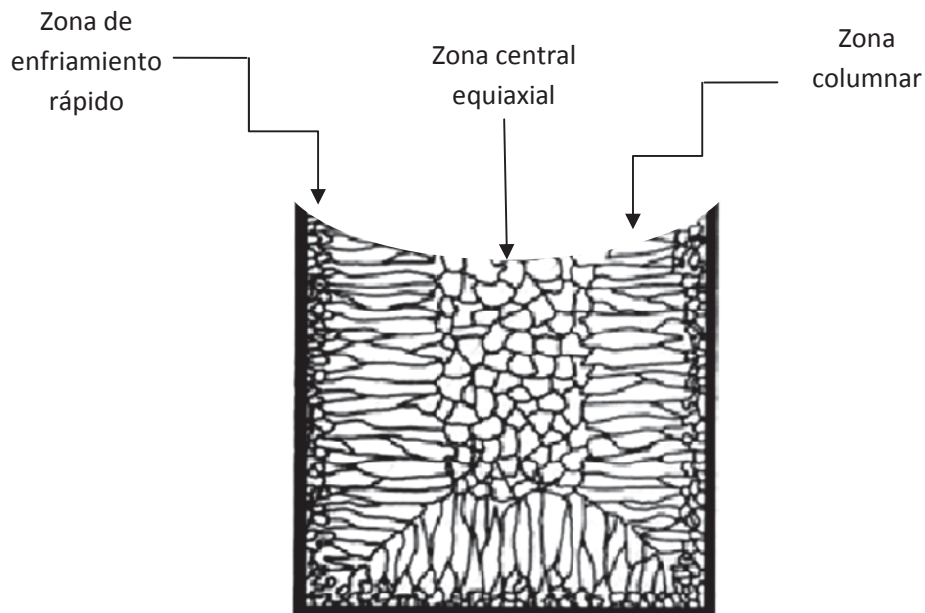


Figura 1.18 Zonas de solidificación en un lingote.

1.9 Segregación

Los líquidos que han solidificado en la formación de aleaciones, contienen los elementos de soluto adicionados por sus efectos benéficos y la formación de compuestos.

Cuando solidifica una aleación, los elementos de soluto presentes, como elementos de aleación o impurezas, son más solubles en estado líquido que en sólido. Este hecho conduce a una segregación del soluto en la fundición terminada. Produciendo una falta de uniformidad o homogeneidad del soluto. Según progresa la solidificación, las concentraciones de soluto en las fundiciones tienden a elevarse en las regiones que solidifican al último. Pero la segregación no siempre es causada por la solidificación, ya que los efectos gravitacionales son un efecto importante, en especial al formarse la zona central equiaxial, ya que los cristales que se están formando dentro del líquido, tiene una densidad diferente al resto del líquido, como resultado de esto algunos cristales ricos en soluto tienden a moverse a la superficie o a sedimentarse en el fondo.

Pero la segregación también puede darse por el crecimiento del grano, debido a la intercara líquido-sólido y una zona muy estrecha de sobre enfriamiento. En consecuencia el líquido que los rodea está enriquecido en soluto.

La segregación puede ser eliminada por tratamiento térmico, en el cual se permite la difusión que homogenice a la estructura, pero aún así tendríamos el problema de la estructura típica de colada la cual se verá afectada al realizar un tratamiento térmico de homogenización, pudiendo llegar a recrystalizar, pero aún así se tendría una distribución de tamaños de grano grande o amplia, por lo que es necesario otro proceso [18].

1.10 Trabajo en caliente

La mayoría de las formas metálicas se producen a partir de lingotes, en este se utilizan temperaturas elevadas para promover la uniformidad del material. La temperatura de recrystalización, es la temperatura a la cual un metal recrystaliza en período de tiempo finito, usualmente una hora.

Cuando un material se trabaja o deforma a temperatura alta como para que se produzca recrystalización simultánea se dice que es trabajo en caliente. Las operaciones de deformación plástica en metales y aleaciones a menudo se realizan a temperaturas superiores a la de recrystalización, esto es entre $0.5T_m$ y $0.7T_m$, la temperatura de trabajo en caliente o de recrystalización varía para los diversos tipos de metales y aleaciones, los metales puros tienen temperaturas de recrystalización bajas de alrededor de $0.3T_m$ y esta temperatura se ve afectada por el contenido de aleantes presentes en una aleación, siendo la temperatura de trabajo en caliente mayor para las aleaciones [18,23].

1.11 Recuperación y recrystalización

El efecto de la recuperación y recrystalización a temperatura elevada es el movimiento de las dislocaciones resultantes de la deformación plástica en subgranos o límites de granos. A mayores grados de deformación tendremos un mayor movimiento de planos y dislocaciones, que formarán núcleos donde se formarán nuevos granos. Este proceso se da durante la deformación plástica, dando lugar a una estructura celular y orientación cristalográfica preferencial formada por granos alargados, que tienden a ser uniformes. Sin embargo, al aumentar la deformación la tendencia a formar una estructura celular es mayor.

La movilidad de los planos y dislocaciones aumenta con la temperatura, por lo que la recuperación es un factor importante durante la deformación en caliente. Gracias a la recuperación, en donde se da el ascenso y descenso de dislocaciones, la aniquilación de dislocaciones y el movimiento de planos cristalográficos se da la recristalización, presente durante el conformado de materiales, en donde es posible obtener materiales, donde su estructura cristalográfica no muestran una orientación preferencial asociada al proceso de deformación plástica al que se someten los metales. Además de que se logran obtener materiales con mayores grados de homogeneidad en tamaño de grano, y la reducción de la segregación causada por el proceso de solidificación [16].

CAPITULO II

DESARROLLO EXPERIMENTAL

En esta parte se describen los pasos seguidos en el desarrollo experimental de este trabajo. En la figura 2.1 se muestran las etapas que se siguieron en la realización de este trabajo de investigación. Se partió de la fabricación del acero 17-4 PH, seguido de la conformación del mismo mediante laminado en caliente, posteriormente se prepararon 18 muestras que se sometieron al tratamiento de endurecimiento por envejecimiento, variando la temperatura de envejecido de 100 °C hasta 800 °C, con intervalos de 50 °C, dándoles un tiempo de permanencia a dichas temperaturas de 4 horas. A las muestras obtenidas del tratamiento de envejecido se les realizó mediciones de potencial termoeléctrico y se realizaron mediciones de velocidad ultrasónica de ondas de corte, con lo que se pudo observar la variación de este en función de la temperatura de envejecido el resultado de estas mediciones se relacionó con los resultados de las mediciones de dureza, impacto y metalografía.

Más adelante se hará una descripción mas detallada de cada una de estas en el orden en que aparecen en el diagrama.

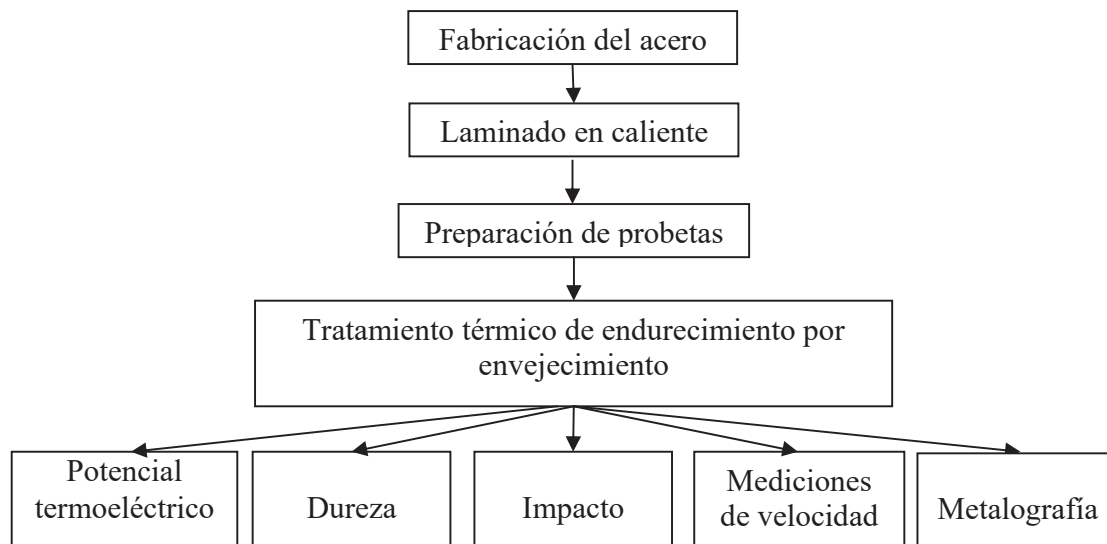


Figura 2.1 Diagrama del desarrollo experimental.

2.1 Fabricación del acero

Se fabricó el acero 17-4PH con composición según norma AISI, mediante fusión en un horno de inducción. En la tabla 2.1 se muestra la composición nominal que dicta la norma mencionada.

Se utilizó una base cálculo de 22 kg. debido a la capacidad de carga del horno utilizado, se utilizaron Mn, Cr, Ni, Cu, Ta y Si con un grado de pureza de 99.99% y para el caso de Nb se utilizó ferroniobio con un contenido del 56% de Nb y el resto en Fe. El hierro utilizado para la fabricación del acero, tenía contenidos de .05% de C y 0.2% de Si.

Tabla 2.1 Composición nominal de acero 17-4 PH según norma AISI [21].

Elemento	% Peso
C	0.07
Mn	1.00
Si	1.00
Cr	15.5-17.5
Ni	3.0-5.0
Cu	3.0-5.0
Nb + Ta	0.15-0.45
S	0.04
P	0.04
Fe	69.9-76.6

Se estimaron pérdidas del 10% en Si y Mn, 20% en Cr y 15% en Nb, ya que el horno que se utilizó es de hogar abierto y estos elementos reaccionan con la atmósfera formando óxidos. Para el caso de los elementos de aleación que muestran intervalos de composición se

promedió el contenido de estos. Se utilizaron dos lingoteras con capacidad aproximada de 12 kg. Basándose en lo mencionado anteriormente el balance de carga quedó de la manera en que se muestra en la tabla 2.2.

Tabla 2.2 Balance de carga empleado para la fabricación del acero 17-4PH.

Elemento	% Peso	Peso de aleantes kg.
C	0.07	-----
Mn	1	0.245
Si	1	0.195
Cr	16	4.230
Ni	4	0.890
Cu	4	0.890
Nb + Ta	3	0.135
Fe	70.45	15.414

2.2 Conformado del acero 17-4 PH

En la realización de este trabajo se realizó conformado en caliente en particular el laminado, con el fin de tener un material más homogéneo.

El conformado del material se realizó mediante laminado en caliente, que consiste en pasar una preforma entre dos rodillos. El laminado se da al aplicar una fuerza de compresión entre ambos rodillos, dando como resultado la disminución en espesor de la preforma.

De los lingotes obtenidos de la fabricación del acero, se cortaron 4 secciones cuadradas con una longitud aproximada de 6.5 cm por lado, a los que se realizó una reducción en área aproximada del 65%, en las cuatro secciones trabajadas. En la figura 2.2 se muestra un esquema representativo del proceso de laminación. La temperatura de trabajo en caliente que se utilizó fue de 1050°C, esta temperatura se encuentra 50°C por arriba de $0.7T_m$, se empleó esta temperatura ya que se tienen reportes de que el intervalo de temperatura de trabajo es de 950 a 1200°C [20].

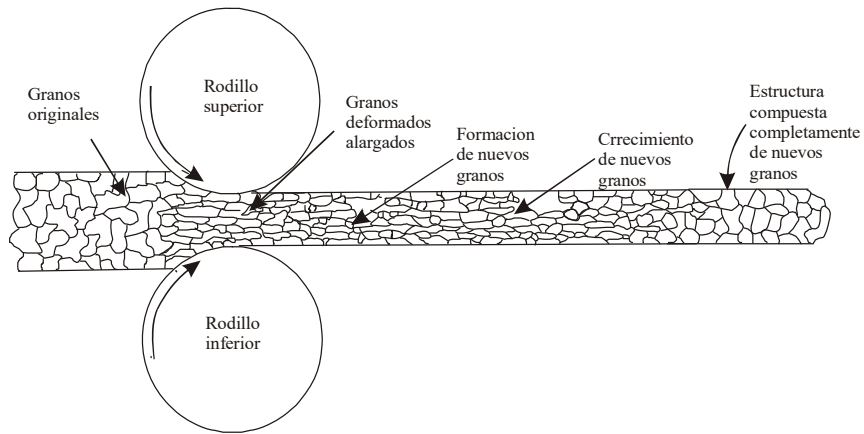


Figura 2.2 Representación esquemática del proceso de conformado.

Las piezas se mantuvieron a 1050°C por un período aproximado de 2.5 horas, con la finalidad de que el material se homogeneizara, la reducción del material del 65% se obtuvo en un total de 50 pasos (1.3% de reducción por paso) de laminación y se dejaron enfriar al aire. En la figura 2.3 se muestra un esquema representativo del ciclo térmico empleado en el proceso de conformado en caliente.

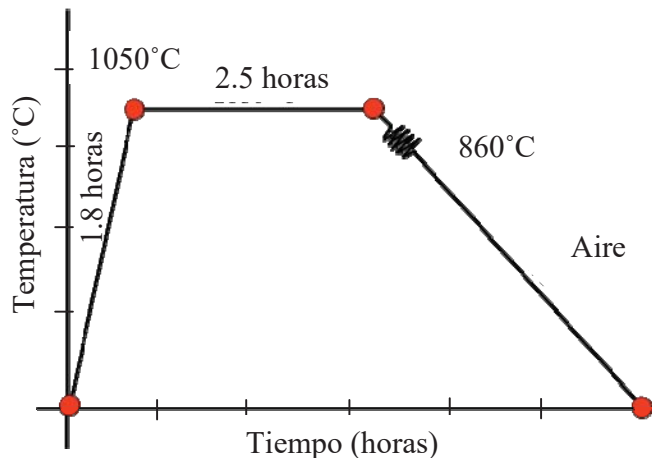


Figura 2.3 Ciclo térmico de proceso de laminado.

2.3 Tratamiento térmico de solubilización y envejecido

Se cortaron y maquinaron 18 muestras, se les realizó el proceso de envejecido. En primer lugar se solubilizó el material a una temperatura de 1050°C , dándole un tiempo de permanencia en horno de una hora. Posteriormente se enfrió de manera rápida para lograr retener la estructura de solubilizado, en donde se obtuvo una estructura metaestable,

formada por ferrita sobresaturada de un precipitado fino y disperso. Posterior a esto se envejecieron las muestras un tiempo de 4 horas, variando la temperatura de 100°C hasta 800°C, con intervalos de 50°C, dejándolas enfriar al aire. En la figura 2.4 se muestra una representación del ciclo de tratamiento térmico al que fueron sujetos los especímenes tratados.

El tratamiento térmico se eligió de esta manera ya que la mayor dureza obtenida para este tipo de acero son reportadas a tiempos de 4 horas y temperaturas de entre 350°C y 400°C [24], es por esta razón que se eligió el tiempo de permanencia en el horno de 4 horas.

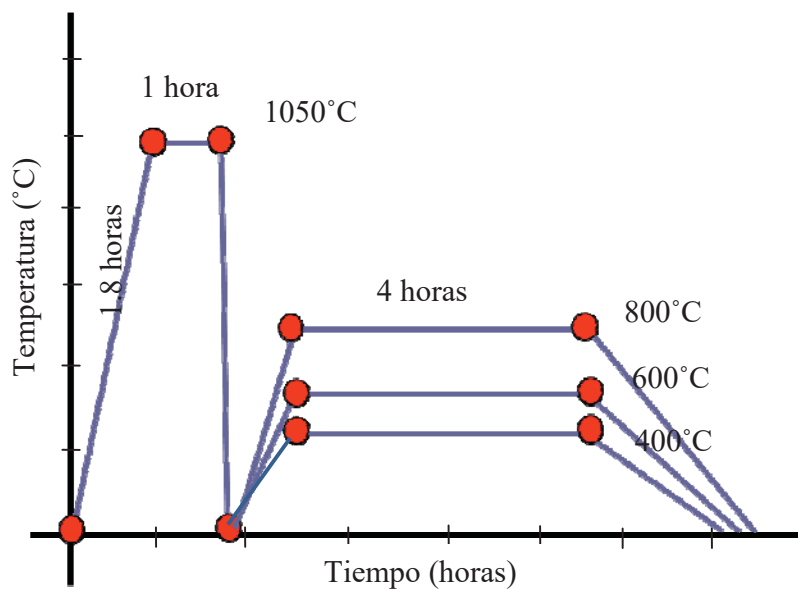


Figura 2.4 Representación del ciclo de tratamiento térmico de envejecido utilizado.

En el intervalo de temperaturas de 400 a 500°C se hizo más estrecho el incremento de temperaturas (425°C, 450°C y 480°C), con el fin de apreciar de manera más detallada el incremento en la dureza y los cambios en potencial termoelectrónico (PTE).

2.4 Mediciones de termoelectricidad

Las piezas obtenidas del tratamiento térmico fueron sujetas a limpieza, para retirar el óxido, que se forma durante el tratamiento térmico, para asegurar que las mediciones de PTE que se realicen sean correctas, ya que si no se hiciera la remoción del óxido de la superficie tendríamos valores erróneos de PTE.

Las mediciones de termoelectricidad fueron realizadas con un equipo Walker Scientific Inc. y con un termocople con punta de oro. En la figura 2.5 se muestra una representación esquemática del funcionamiento del equipo y en la figura 2.6, se muestra la apariencia física del equipo. Se realizaron un número de 100 mediciones de potencial termoeléctrico a los especímenes tratados térmicamente, con el fin de tener repetitividad en las mediciones efectuadas y reducir error al hacer la evaluación del potencial termoeléctrico.

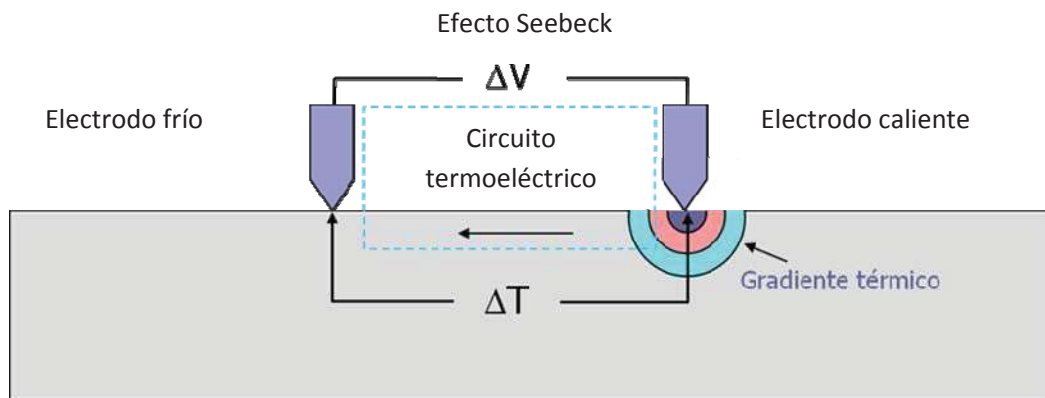


Figura 2.5 Representación esquemática del efecto Seebeck.



Figura 2.6 Equipo usado para mediciones de potencial termoeléctrico.

Las mediciones realizadas mediante el uso del equipo antes mencionado, arrojan valores de potencial termoeléctrico relativo, por lo que se hace necesaria la calibración del equipo mediante la utilización de materiales con potenciales termoeléctricos absolutos conocidos. En la tabla 2.3 se muestran los materiales utilizados para la calibración, el potencial

termoeléctrico absoluto de los mismos así como el resultado de las mediciones hechas con el equipo empleado.

Tabla 2.3 Lecturas de potencial termoeléctrico relativo y potenciales termoeléctricos absolutos conocidos para diferentes materiales.

Material	Lecturas (u.a.)	PTE absoluto ($\mu\text{V}/^\circ\text{C}$)
Alumel	-169	-18,5
Cobre	31	1,72
Cromel	250	22,3
Ti6Al-4V	-49	-4,9

Se utilizaron estos materiales, ya que presentan valores de PTE absoluto a extremos, tal como se muestra en la tabla 2.3, los valores obtenidos de las mediciones hechas a estos materiales se graficaron con los de valores de PTE absoluto y se realizó un ajuste a los datos graficados, para obtener la gráfica de calibración del equipo. En la figura 2.7 se muestra la gráfica de calibración que se utilizó para la determinación del PTE absoluto en función de las mediciones realizadas a los especímenes tratados térmicamente, en donde se muestra el lugar en que cae el PTE absoluto del acero fabricado.

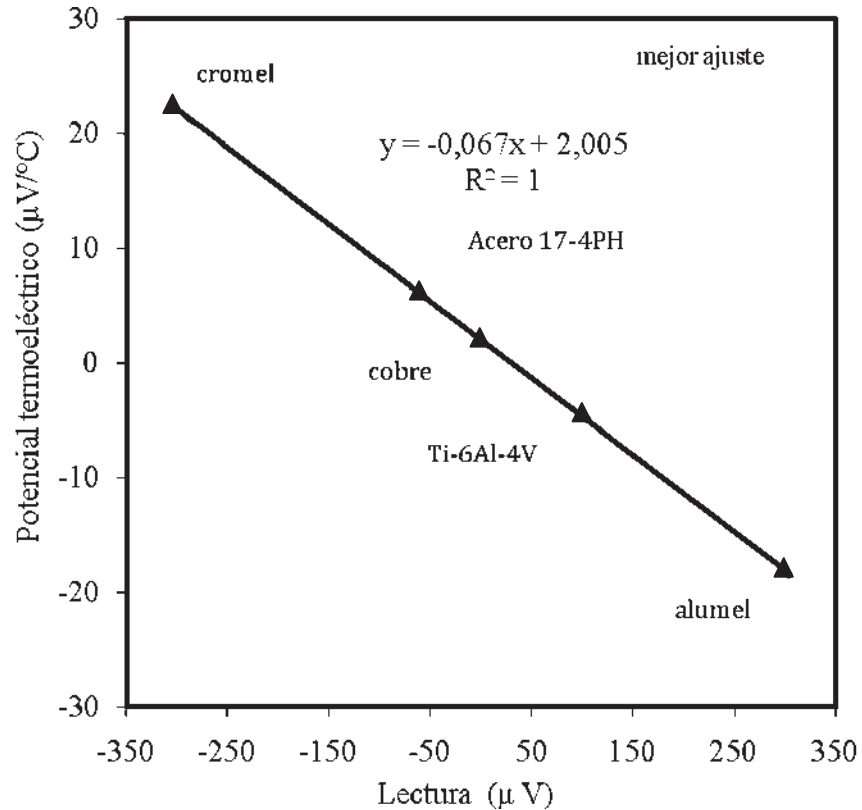


Figura 2.7 Gráfica de calibración del equipo utilizado.

La manera de obtener los valores de PTE absoluto de los especímenes tratados se puede hacer mediante el uso de la ecuación de ajuste que se muestra en la figura 2.7 o mediante interpolación haciendo uso directo de la gráfica de calibración obtenida.

2.5 Ensayo de dureza

Los ensayos de dureza se usan principalmente como base cualitativa de comparación entre materiales o de manera más específica para evaluar los efectos de los tratamientos térmicos. Los resultados de ensayos de dureza pueden relacionarse con la resistencia al desgaste, y fragilidad entre otras cosas. El ensayo de dureza mide la resistencia a la penetración en un material dado.

El equipo utilizado fue un durómetro Wilson modelo 4JR (Figura 2.8). Se efectuó el ensayo de dureza Rockwell en la escala C, utilizando un indentador de diamante y una carga de 150 kg.



Figura 2.8 Durómetro utilizado en la medición de dureza.

Las mediciones de dureza se realizaron en la cara correspondiente a la dirección de laminado y en la dirección perpendicular al laminado, para detectar si existe variación entre estas, el número de mediciones hechas fue de un total de 5 mediciones por lado. Esperando tener variaciones en las mediciones de dureza al aumentar la temperatura de envejecido y así poder establecer una relación con los resultados de potencial termoeléctrico.

2.6 Ensayo de impacto Charpy

Con frecuencia se usa el ensayo de impacto para evaluar la fragilidad de un material, el resultado que nos da este ensayo, nos brinda la energía que absorbe un material al fallar bajo la aplicación de cargas súbitas, y se puede emplear como una medida de tenacidad a la fractura. La energía de impacto Charpy se expresa en Joules (J) [16]. En la figura 2.9 (a) se ilustra la forma y dimensiones de las probetas de la prueba de impacto y en la figura 2.9 (b) un esquema representativo del equipo utilizado.

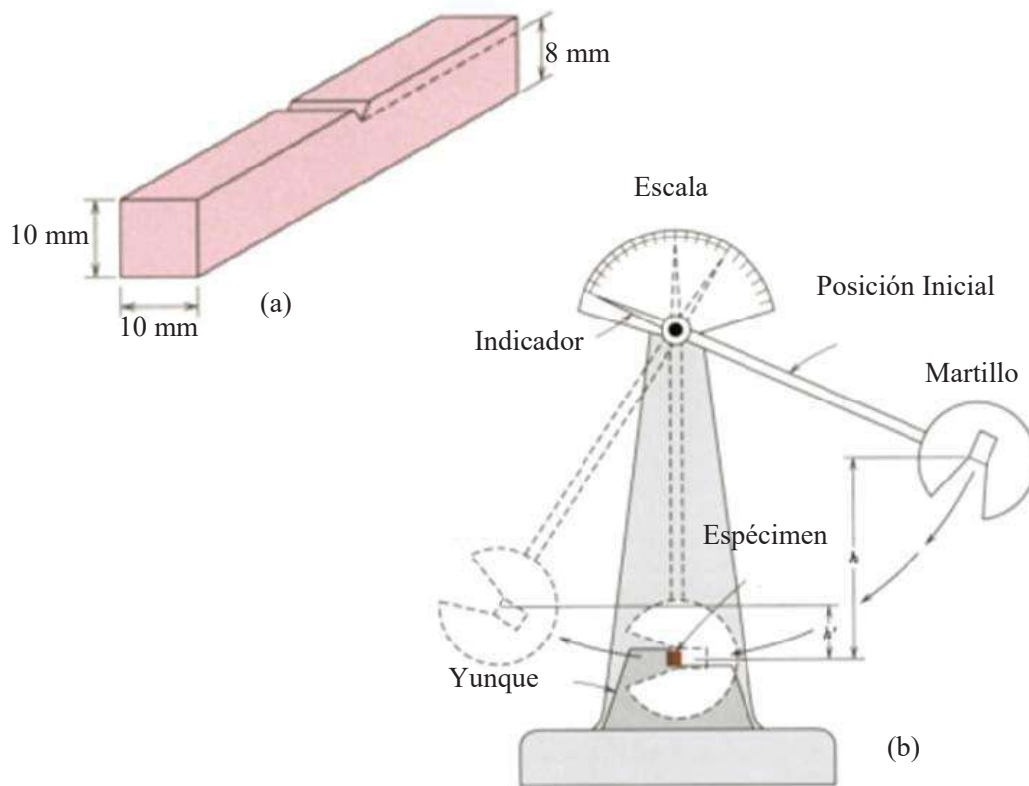


Figura 2.9 (a) Dimensiones de la probeta de ensayo, (b) Esquema del equipo de prueba de impacto Charpy [15].

Se prepararon las probetas con dimensiones según la norma ASTM E23 [23]. El ensayo se realizó a temperatura ambiente, utilizando tres probetas correspondientes a cada temperatura de envejecido. Con los resultados obtenidos del ensayo de impacto, se espera poder establecer una correlación con los resultados de PTE.

2.7 Mediciones de velocidad ultrasónica de ondas de corte

Se realizaron mediciones de velocidad de ondas de corte haciendo uso del fenómeno de birrefringencia a los especímenes tratados, estas mediciones se realizaron, con la finalidad de comprobar si la velocidad de ondas de corte sufría cambios al variar la temperatura del tratamiento térmico de precipitación y envejecido, además por medio de este fenómeno se puede saber si el material recristalizó completamente en la etapa de laminado.

En la figura 2.10 se muestra un diagrama esquemático del arreglo utilizado en la realización de las mediciones de velocidad ultrasónica de ondas de corte.

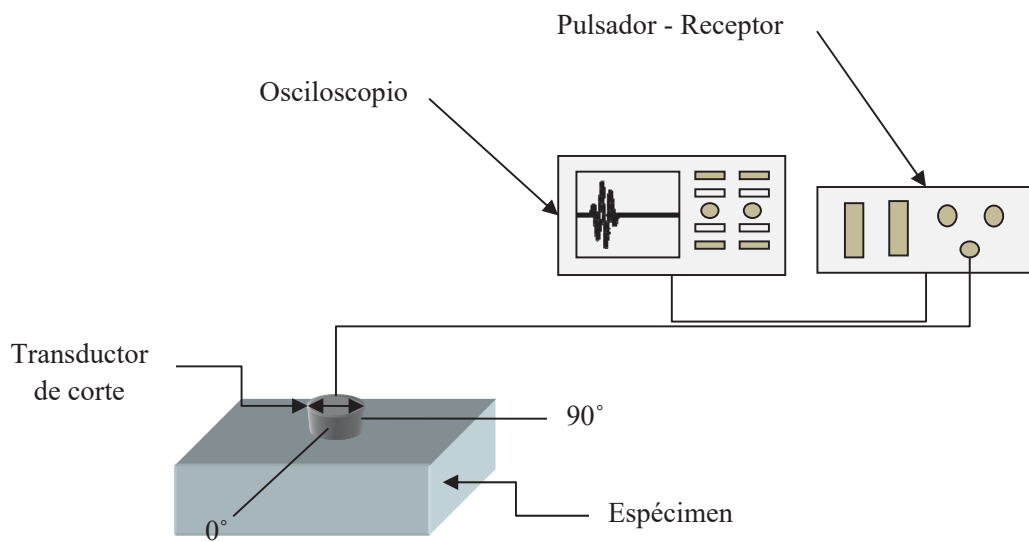


Figura 2.10 Representación del arreglo utilizado en las mediciones de velocidad ultrasónica de ondas de corte.

Las mediciones se realizaron con el uso de un osciloscopio Lecroy Wavejet 332, conectado a un Pulsador-Receptor 5073PR y un transductor de ondas de corte de 5 MHz. En la figura 2.11 se muestra el equipo utilizado. La velocidad de ondas de corte se realizó midiendo la diferencia de tiempo de viaje de las ondas en los especímenes tratados, en la dirección del laminado y en la dirección perpendicular a esta.

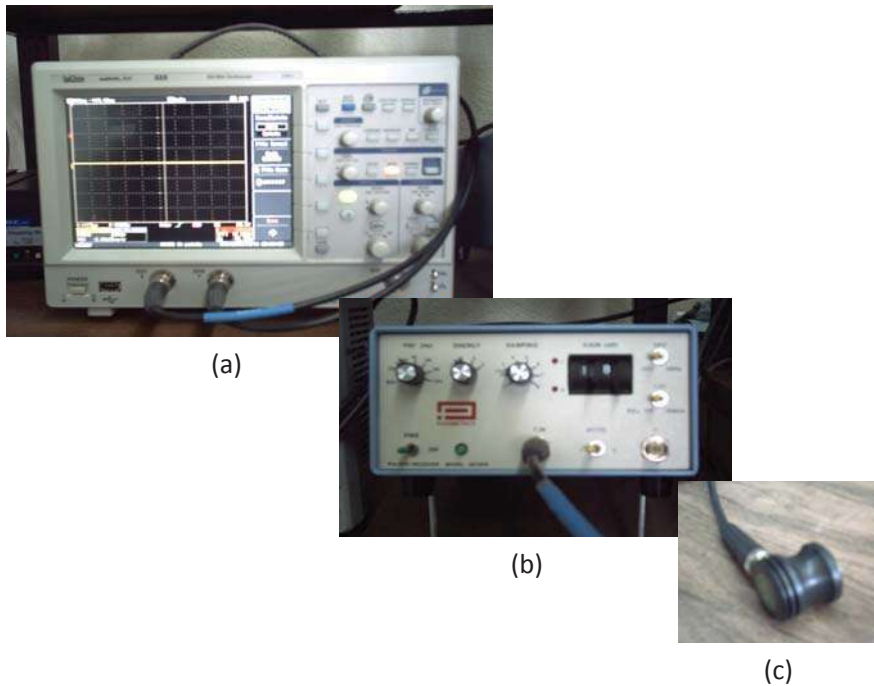


Figura 2.11 Equipo usado en las mediciones de velocidad ultrasónica (a) osciloscopio, (b) pulsador-receptor y (c) transductor.

Los especímenes estudiados se maquinaron y rectificaron, logrando tener muestras que no presentan variaciones de espesor, con la finalidad de obtener mediciones precisas.

2.8 Metalografía

El objetivo de la caracterización metalográfica, es el de determinar las fases presentes en el material, así como obtener información tal como: tamaño de grano promedio, porcentaje de las fases presentes.

A las muestras tratadas térmicamente se les realizaron los siguientes pasos para su observación al microscopio y toma de fotografías, se cortó, lijó y pulió hasta obtener un acabado espejo, posteriormente las muestras fueron limpiadas y expuestas a ataque químico, utilizando el reactivo de Fry (3.125 g de CuCl_2 , 12.5 mL de etanol y 7.5 mL de ácido hidroclorehídrico).

Una vez tomadas las fotografías se realizó análisis de imágenes por computadora, haciendo uso del software SigmaScan Pro versión 5.0.0, en donde se calibraron las imágenes por

medio de un patrón de comparación y se hizo la estimación de porcentaje de fases, haciendo posible la medición de áreas de manera muy precisa, lo cual es muy útil al momento de hacer estimaciones de porcentaje de fases.

Se realizó medición de tamaño de grano y estimación del porcentaje de fases presentes en los especímenes tratados térmicamente.

CAPITULO III

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Análisis químico

Se realizó análisis químico al acero fabricado, y el resultado muestra que el acero obtenido se encuentra cerca de la composición que dicta la norma. En la tabla 3.1 se muestra la composición nominal para este tipo de aceros en comparación con la composición obtenida mediante el análisis químico.

Tabla 3.1 Comparación entre composición nominal según norma AISI y composición obtenida.

Elemento	17-4PH (Según norma AISI) % peso	17-4PH % peso
C	0.07	0.024
Mn	1.00	0.960
Si	1.00	0.710
Cr	15.5-17.5	20.50
Ni	3.0-5.0	3.760
Cu	3.0-5.0	2.250
Nb + Ta	0.15-0.45	0.350
S	0.04 máximo	0.011
P	0.04 máximo	0.007

Este resultado mostro que la composición química del acero que se fabricó no se apega a la norma, ya que en el caso de algunos de los elementos de aleación sólo se obtuvieron valores cercanos a los que dicta la norma, particularmente el % de Cr y Cu.

3.2 Potencial termoelectrico (PTE)

Los resultados de potencial termoelectrico relativo y absoluto de los especímenes sometidos a tratamiento térmico de envejecido se muestran en la tabla 3.2.

La necesidad de mostrar los resultados de PTE relativo y PTE absoluto, surge de que los equipos empleados para este tipo de mediciones no tienen las mismas características, lo que

da como resultado una variación en las mediciones que se obtienen de diferentes equipos, por lo que se hace necesario obtener valores de PTE absoluto. Lo cual lo hace muy útil, ya que se reduce la posibilidad de cometer errores de comparación entre las mediciones realizadas con diferentes equipos.

Tabla 3.2 Potencial termoelectrónico relativo y absoluto correspondiente a las temperaturas de envejecido.

Temperatura (°C)	PTE relativo (µV)	PTE absoluto (µV/°C)	Desviación estándar
1050 (Solubilizado)	-19.2	3.2	2.05
100	-19.4	3.3	0.89
150	-19.7	3.3	1.60
200	-19.2	3.2	1.27
250	-23.0	3.5	0.80
300	-24.0	3.6	1.30
350	-25.6	3.7	1.74
400	-30.0	4.0	2.12
425	-41.7	4.7	1.40
450	-48.6	5.2	1.27
480	-47.9	5.2	1.60
500	-46.1	5.0	1.81
550	-42.6	4.8	2.66
600	-34.4	4.3	1.85
650	-29.0	3.9	2.21
700	-29.9	4.0	1.67
750	-27.0	3.8	2.35
800	-26.6	3.7	1.61

Los resultados de la tabla 3.2 mostraron que el potencial termoeléctrico cambia a partir de la temperatura de 250°C, estos se hacen más notables en el intervalo de temperaturas de 400°C a 600°C, la visualización de estos cambios se facilita al observarlos en una grafica, la figura 3.1 muestra los resultados obtenidos de PTE relativo y absoluto en función de la temperatura de envejecido.

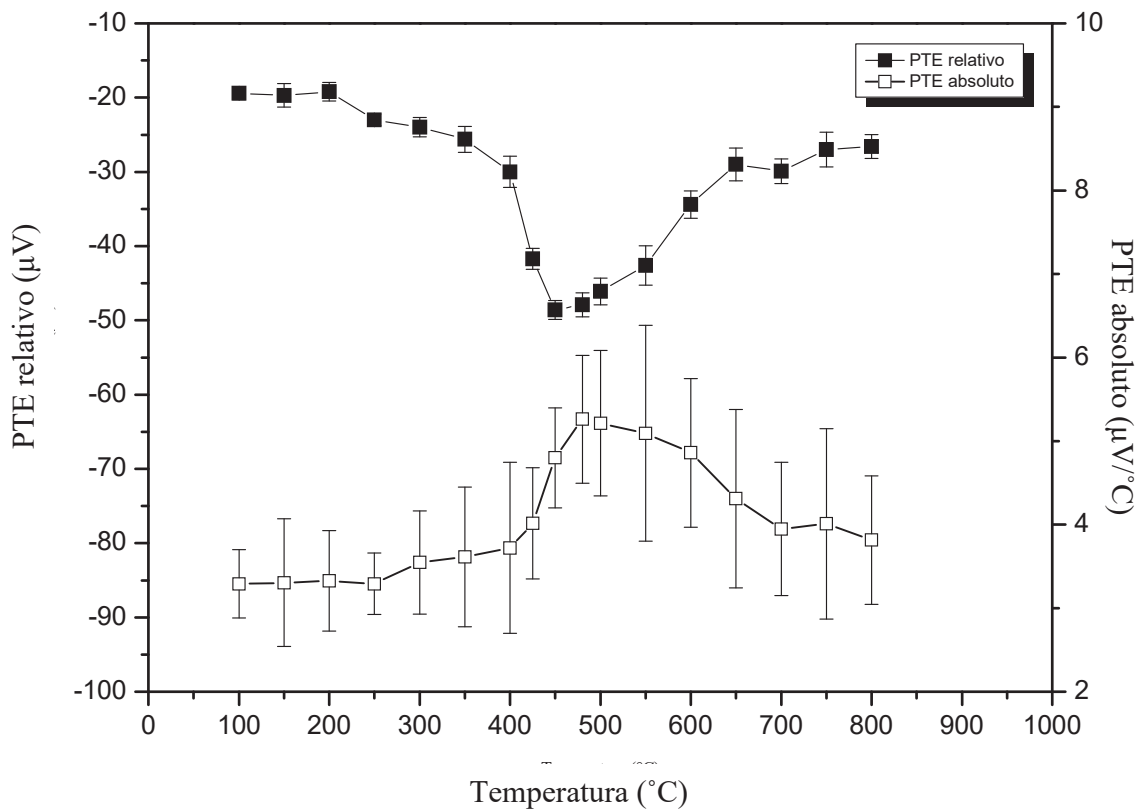


Figura 3.1 PTE relativo y absoluto en función de temperatura de tratamiento térmico de envejecido.

En la figura 3.1 el potencial termoeléctrico relativo y absoluto muestran un comportamiento inverso, el resultado de este comportamiento se da al hacer la calibración de las mediciones hechas a los especímenes, así que la discusión se enfocara al intervalo de temperaturas de 400°C a 600°C.

La presencia de estos cambios en el PTE esta totalmente relacionada con el proceso de envejecido, en el cual partimos de un material el cual consiste en una matriz sobresaturada del soluto que formará los precipitados [11, 15-17], en el material al ir aumentando la temperatura de envejecido.

Partiendo de lo mencionado anteriormente tendremos un material con una matriz que forma una red de átomos coherentes al tener el material en condiciones de sobresaturación y al darse la formación de los precipitados esta red, coherente, se deforma, sufre tensión y al envejecer el precipitado forma una interface incoherente hasta salir propiamente de la matriz original. Lo anterior se ve reflejado en el PTE y las propiedades del material, ya que esta distorsión o grado de coherencia entre matriz y precipitados es la responsable de que las propiedades del material se vean modificadas [15-17].

En la condición de solución tratada el acero inoxidable endurecible por precipitación 17-4 PH, se encuentra constituido en su microestructura por martensita y fracciones menores de ferrita.

En esta condición se obtiene una fina dispersión de partículas de cobre y otros elementos de aleación como el niobio, manganeso, vanadio, silicio, níquel sobre la matriz de martensita y ferrita [24-26]. Al someter esta aleación a mayores temperaturas de envejecido, se da la descomposición espinodal de la martensita, formando zonas ricas en cromo y la precipitación de carburos tales como $M_{23}C_6$ y $Ni_{16}Si_7M_6$ y además tenemos la formación y crecimiento de precipitados de cobre en la ferrita, que se presume son los mayores causantes en la pérdida de propiedades mecánicas de esta aleación [24-26]. En primer lugar se forman los precipitados de Cu y posteriormente los precipitados de cromo, los cuales mantienen cierto grado de coherencia, pero a tiempos mayores se da la incoherencia entre los precipitados de Cu y la matriz del material, sumada a la incoherencia que pueden provocar precipitados de cromo y carburos que se forman durante el envejecido [25,26]. Se ha reportado que las partículas de Cu en principio son coherentes con la matriz del material, pero con el tiempo de envejecido estas partículas crecen y forman un precipitado incoherente, por ser Cu-FCC [25].

3.3 Mediciones de dureza

Los resultados obtenidos mostraron ligeros incrementos de dureza en el material a partir de la temperatura de envejecido de 100°C, alcanzando su máximo a la temperatura de 480°C, a temperaturas mayores la dureza cayó gradualmente, llegando a valores de dureza menores a los que se obtuvieron en la condición de solución sobresaturada. Todo esto relacionado al proceso de envejecido que se presenta en el material. En la tabla 3.3 se muestran los valores de dureza obtenidos en función de la temperatura del tratamiento de envejecido.

Al comparar los resultados de dureza con los de PTE se observa la correlación que existe entre ambos resultados, ya que los cambios más notables para ambas mediciones ocurren en el mismo intervalo de temperaturas (de 400°C a 600°C).

Los valores de dureza mostraron cambios a partir de la temperatura de envejecido de 100°C y los de potencial termoeléctrico comenzaron a mostrar cambios a partir de la temperatura de envejecido de 250°C, pero se hacen más notable en el intervalo mencionado, y podemos suponer que esto es debido a que los precipitados que se forman a más bajas temperaturas aun no tienen un tamaño que distorsione la red de la matriz original a tal grado que sólo se ven modificadas las propiedades del material en menor grado que a temperaturas de envejecido más altas. Sin embargo, esto sucede a temperaturas mayores, donde el precipitado alcanza un tamaño crítico y esta en equilibrio con la matriz del material. Además, el grado de distorsión que causa hace que se obtengan los mayores valores de dureza y potencial termoeléctrico.

Tabla 3.3 Dureza Rockwell C para las diferentes temperaturas de envejecido.

Temperatura (°C)	Dureza HRC	Desviación estándar
1050 (Solubilizado)	26.9	2.64
100	27.5	0.70
150	27.7	0.67
200	28.6	0.45
250	29.4	0.66
300	30.3	0.80
350	31.2	0.45
400	35.8	0.60
425	41.6	0.74
450	42.8	0.48
480	44.4	0.74
500	44.0	0.48
550	39.5	0.63
600	33.7	0.50
650	30.0	0.45
700	28.2	0.63
750	27.0	0.40
800	23.4	0.77

La correlación de los resultados de PTE y dureza se muestra en la figura 3.2, en la que podemos observar la correspondencia que existe entre ellos.

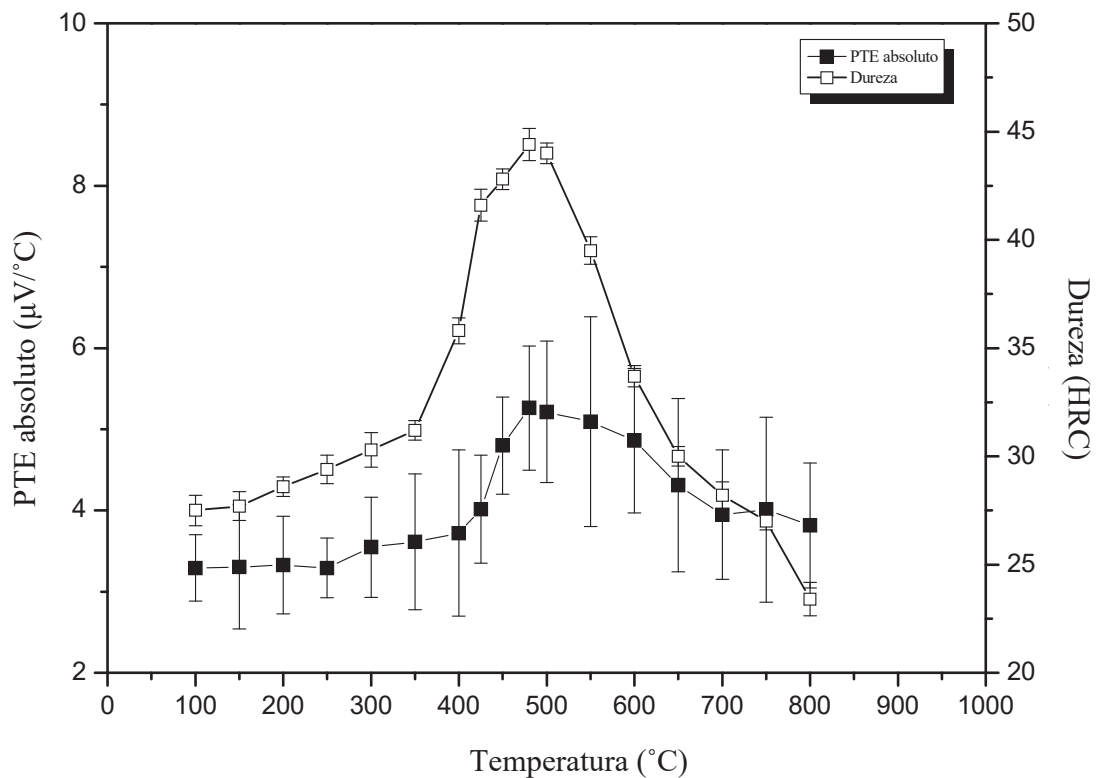


Figura 3.2 Valores de PTE absoluto y dureza en función de temperatura de tratamiento de envejecido.

3.4 Ensayos de impacto

En la tabla 3.4 se muestran los valores de absorción de energía al impacto en función de la temperatura de envejecido.

Los resultados de PTE más altos corresponden con los valores de energía absorbida más bajos y así mismo los valores de energía mayores corresponden a los valores de PTE más bajos, de tal manera que se puede dar por entendido que al tener valores de PTE absoluto menores tendremos una mayor cantidad de energía absorbida al impacto.

Tabla 3.4 Resultados de energía de impacto a diversas temperaturas de envejecido.

Temperatura (°C)	Energía de impacto (J)	Desviación estándar
1050 (Solubilizado)	27.5	0.82
100	32.3	0.84
200	33.2	0.67
300	23.4	0.35
400	4.40	0.33
450	2.00	0.0
480	3.30	0.0
550	12.8	0.67
600	26.7	0.33
700	44.0	2.03

En la figura 3.3 se muestran los resultados de PTE absoluto y de ensayos de impacto en función de la temperatura de envejecido.

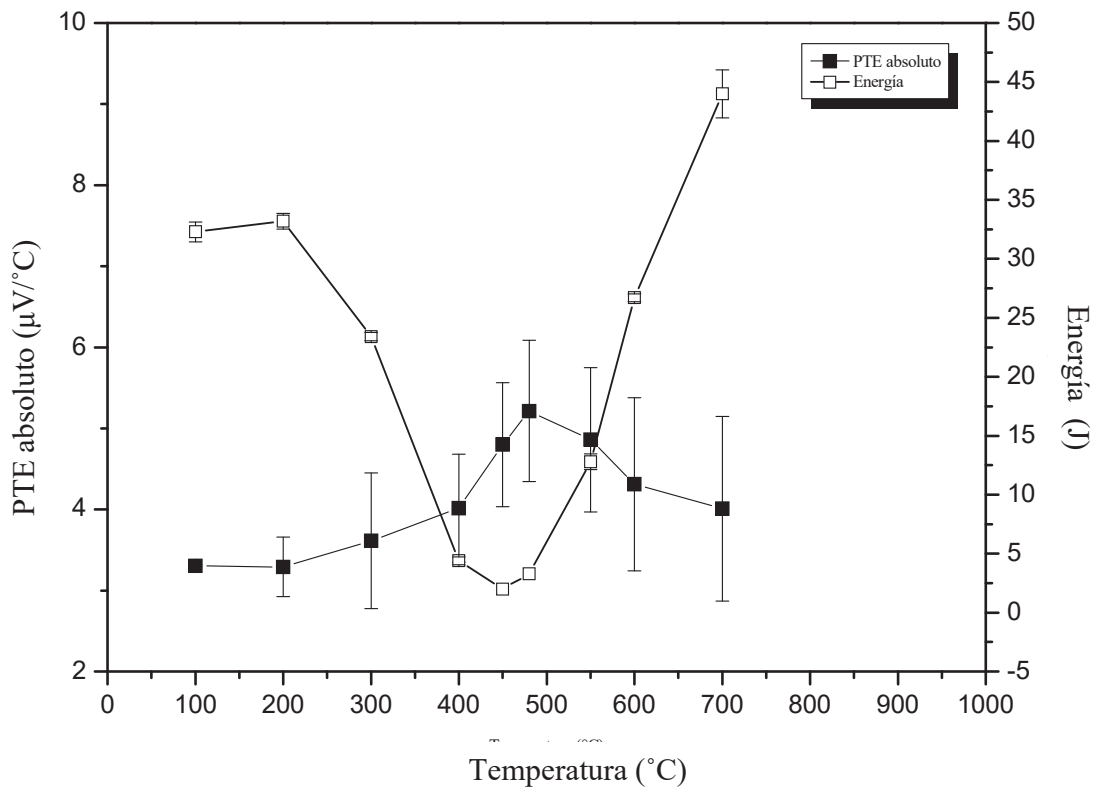


Figura 3.3 PTE absoluto y energía de impacto en función de temperatura de tratamiento térmico de envejecido.

La energía de impacto en función de la temperatura del tratamiento térmico, muestra un comportamiento totalmente opuesto al de los resultados de dureza, pero esto era de esperarse, ya que al tener materiales más duros, también son más frágiles y por lo tanto la energía de impacto es menor a mayores valores de dureza. La energía de impacto absorbida en el tratamiento efectuado a 700°C es aún mayor, debido al crecimiento de los precipitados de cobre, que además trae como resultado el debilitamiento de la matriz [24-25], dando como resultado valores de energía de impacto aún mayores que los obtenidos por el material que sólo fue solubilizado, esto puede ser explicado, ya que los precipitados que han estado creciendo a lo largo de los tratamientos de envejecido, dejan de ser coherentes con la matriz original, y se pierde en gran parte el efecto que estos causan sobre la misma, pero se

le puede atribuir más al efecto del crecimiento de los precipitados de cobre, ya que estos son los que causan más incoherencia con la matriz del material.

3.5 Mediciones de velocidad ultrasónica de ondas de corte

Los resultados de las mediciones velocidad de ondas de corte efectuadas al material no muestran cambios notables, a excepción de los resultados mostrados a partir de los tratamientos térmicos de 450 °C como se muestra en a figura 3.4. Pero en realidad estos resultados no muestran una correlación como la observada entre las mediciones de PTE y los resultados de dureza e impacto.

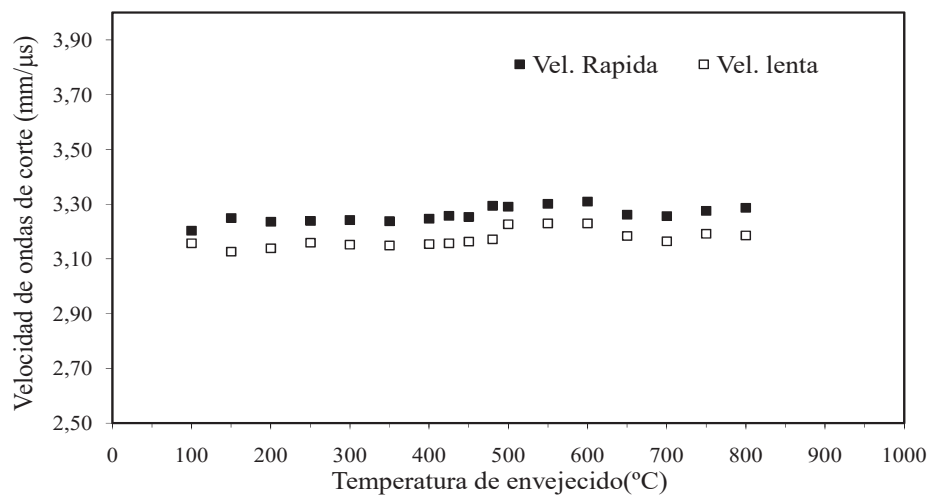


Figura 3.4 Velocidades de ondas de corte en función de la temperatura de tratamiento de envejecido.

En principio el análisis de estos resultados muestra que el material no sufre cambios, durante el desarrollo de los tratamientos térmicos de envejecido, ya que la velocidad de ondas de corte casi permanece constante, por el hecho de que las temperaturas empleadas no promueven la recristalización en los especímenes tratados térmicamente. Si se hubiesen obtenido cambios de velocidad, en los que estas velocidades fueran acercándose hasta ser

similares o iguales, significaría que el material, estaría recristalizando, pero este no fue el caso.

El resultado obtenido en los tratamientos del intervalo de 450 a 650°C, mostró que la velocidad de las ondas de corte, rápida y lenta, sufren un ligero incremento, este cambio en las velocidades, se puede relacionar con las mediciones de dureza en donde encontramos los valor máximo de dureza en el material, que corresponden a las temperaturas de 450°C, 480°C y 500°C, después de este intervalo de temperaturas, la dureza mostró una disminución gradual al aumentarse la temperatura de envejecido. Es posible que este resultado en las mediciones de velocidad de ondas de corte se deba al proceso de envejecido, donde los precipitados crecieron hasta alcanzar un tamaño óptimo y una distribución adecuada [17], dando como resultado el incremento en la velocidad ultrasónica y los valores máximos de dureza, más sin embargo a temperaturas de envejecido mayores a 500°C y hasta 650°C, donde la velocidad de las ondas de corte mostro incrementos y la dureza tendió disminuir gradualmente, se relaciona con el continuo crecimiento de precipitados en la matriz del material que la debilitan gradualmente. Después de este intervalo de temperaturas los resultados de velocidad de las ondas de corte se restablecen, a valores similares a los que se obtuvieron en el intervalo de 100 a 400°C, tal vez debido a que los precipitados en su continuo crecimiento, se separan de la matriz original haciendo que la rigidez de la matriz disminuya [17].

No se pudo establecer una correlación muy estrecha entre los resultados de mediciones de velocidad ultrasónica de ondas de corte y los resultados obtenidos de mediciones de dureza, ensayos de impacto y PTE, ya que la velocidad de ondas de corte mostro no ser muy sensible al envejecimiento que presenta este tipo de acero, ya que la velocidad de ondas es afectada principalmente por la orientación cristalográfica (textura) y al composición química.

3.6 Caracterización metalográfica

A las imágenes obtenidas de la metalografía realizada a los especímenes tratados térmicamente, se les realizó medición del tamaño de grano y estimación del porcentaje de fases. El resultado de la medición del tamaño de grano se muestra, en la tabla 3.5.

Tabla 3.5 Estimación del tamaño de grano en función de la temperatura de envejecido.

Temperatura de tratamiento térmico	Tamaño de grano Promedio (μm)	Desviación estándar
100° C	25.3	15.48
200° C	25.9	15.50
400° C	25.4	15.50
425° C	25.4	15.53
450° C	25.7	15.56
480° C	25.4	15.59
500° C	25.9	15.56
600° C	25.8	15.59

El tamaño de grano no muestra variaciones significativas durante el desarrollo de los tratamientos térmicos, el tamaño de grano promedio de todos los especímenes tratado térmicamente fue estimado del orden de 25 μm , y a que las temperaturas y tiempo empleados para el desarrollo de los mismos, no es suficiente para lograr cambios significativos en el tamaño de grano. El tamaño de grano que se estimó, corresponde a las fases presentes martensita y ferrita, no se realizó distinción entre estas para la medición del tamaño de grano.

En la figura 3.5 se muestran las metalografías obtenidas de los especímenes tratados térmicamente, para diferentes temperaturas de envejecido. Se observa una matriz formada por martensita y ferrita. Las partes claras representan a la ferrita y las oscuras a la martensita. La morfología y distribución de la ferrita contenida en los especímenes tratados térmicamente cambia en función de la temperatura de envejecido.

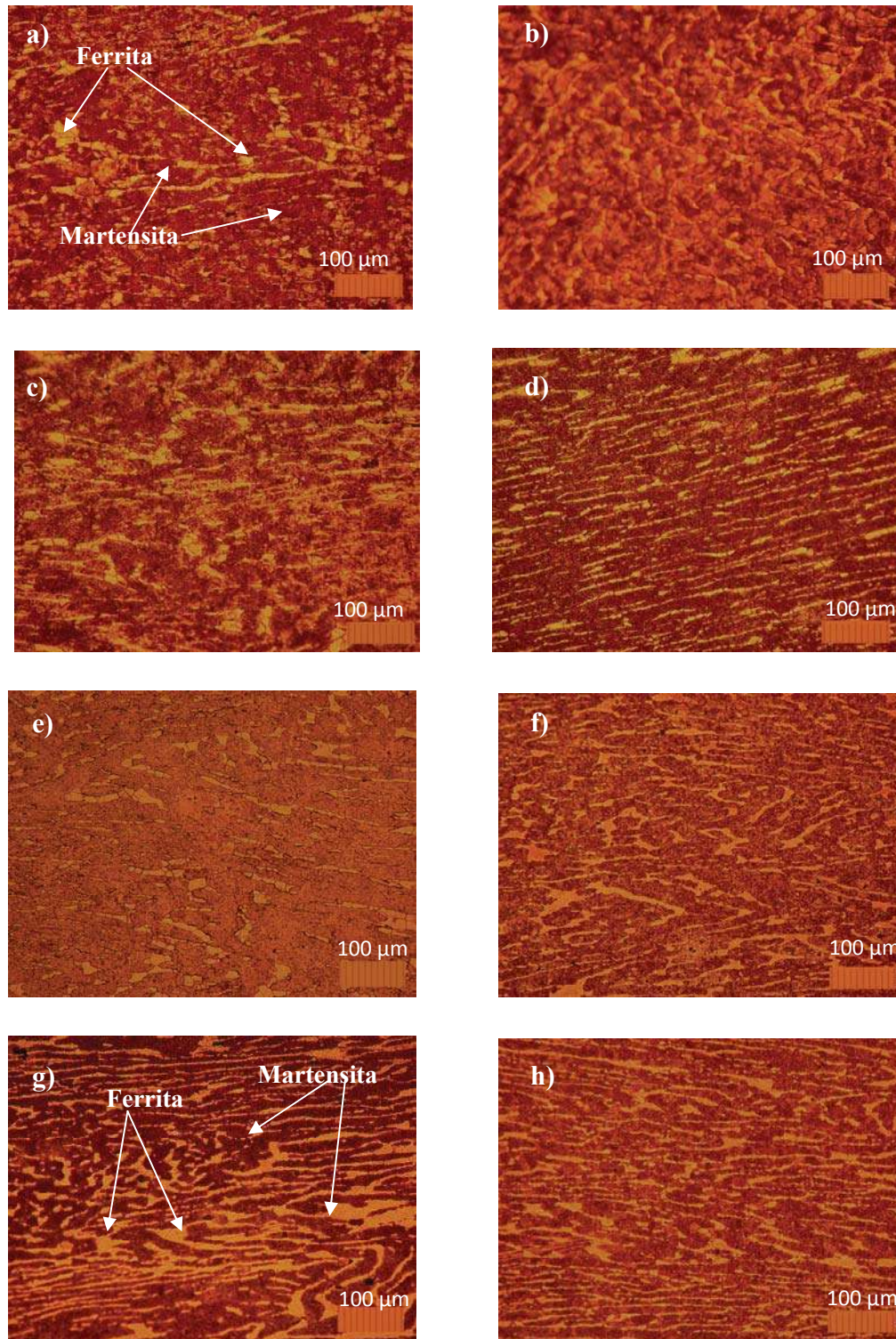


Figura 3.5 Metalografías a diferentes temperaturas de tratamiento de envejecido, a) 100°C, b) 200°C, c) 400°C, d) 450 °C, e) 500°C, f) 600 °C g) 700°C y h) 800°C.

Al tener el material en condiciones de solución sobresaturada, la matriz del material esta formada por martensita y ferrita en forma de listones que se encuentra en mayor parte dentro de la martensita, pero al envejecer el material esta ferrita que esta atrapada dentro de la martensita tiende a abandonarla y formar zonas de ferrita más grandes, dando como resultado, el cambio en morfología de la ferrita y martensita.

La estimación del porcentaje de fases casi se mantuvo constante, sólo se tuvieron variaciones a temperaturas de envejecido mayores a 450°C, en la tabla 3.6 se muestran los resultados obtenidos.

Tabla 3.6 Porcentaje de fases presentes a diferentes tiempos de envejecido.

Temperatura de tratamiento térmico	% Ferrita	% Martensita
100° C	16.8	83.1
200° C	17.7	82.2
400° C	17.8	82.1
425° C	16.7	83.2
450° C	16.9	83.0
480° C	16.4	83.5
500° C	21.9	78.0
600° C	22.4	77.5
800° C	22.8	78.0

Se ha reportado la descomposición de la martensita, donde Cr proveniente de esta pasa a la ferrita, a temperaturas de 350°C, pero con tiempos de envejecido muy largos de alrededor de 6000 horas. Por lo que en los tratamientos que en este trabajo se realizaron, esto se ve a temperaturas mayores, en compensación al tiempo de envejecido que aquí se utilizo, ya que

al elevar la temperatura del tratamiento térmico, esta descomposición se da a tiempos menores.

En este tipo de aceros la cantidad de martensita que se forma, es muy difícil que cambie, ya que la velocidad a la que se forma la martensita es tan alta, que difícilmente, el contenido de esta se vera modificado con el tiempo o la temperatura [15].

Debido a que en las fotografías que se obtuvieron, no se aprecian los precipitados ni su evolución a lo largo de los tratamientos térmicos de envejecido, no se pudo establecer una correlación con los resultados de dureza, impacto y potencial termoeléctrico, ya que a los precipitados que presenta este tipo de acero se le atribuyen los cambios en las propiedades mecánicas.

CAPITULO IV

CONCLUSIONES

1. Se logró la fabricación y conformado de un acero con una composición similar a la que dicta la norma.
2. Las mediciones de potencial termoeléctrico demostraron ser un método eficiente para evaluar el envejecimiento térmico de este tipo de aceros.
3. Los valores de potencial termoeléctrico obtenidos, permitieron la correlación de con los resultados obtenidos de la medición de dureza y ensayos de resistencia al impacto.
4. Los mayores valores de dureza se obtuvieron en el rango de temperaturas de 450°C a 500°C, así mismo los resultados de impacto muestran que en este intervalo de temperaturas el material es muy frágil, antes y después de este rango el PTE disminuyen considerablemente.
5. La medición de velocidad de ondas de corte, mostraron no ser muy sensibles al efecto de los diferentes tratamientos térmicos de envejecido.
6. La birrefringencia medida se mantuvo constante a lo largo de la secuencia de tratamientos térmicos.
7. Se deduce que la medición de velocidad de ondas de corte no es aplicable para este tipo de acero.

Trabajo a futuro

- Se recomienda la preparación de muestras, para su observación en microscopio electrónico de barrido y microscopio de transmisión de electrones, y relacionar estos resultados con los obtenidos de las mediciones de potencial termoeléctrico, dureza, ensayos de impacto y velocidad ultrasónica de ondas de corte.
- Realizar análisis de EDS a los especímenes tratados térmicamente mediante envejecido, para ver como varían los contenidos de cromo y cobre en la martensita y ferrita en función de la temperatura de envejecimiento y relacionar los resultados con los obtenidos de las mediciones de potencial termoeléctrico y mediciones de velocidad ultrasónica de ondas de corte.
- Hacer mediciones de conductividad, para ver como es afectada por el proceso de envejecido y relacionar los resultados, con los de potencial termoeléctrico.

REFERENCIAS

1. D. Benkirat, P. Merle and R. Borrelly. Effects of precipitation on thermoelectric of iron-carbon alloys Acta metal Vol. 36, No 3, 1998. pp 613-620.
2. Y. Kawaguchi, S. Yamanaka, Mechanism of the change in thermoelectric power of cast duplex stainless steel due to thermal aging. Institute of nuclear technology, institute of nuclear safety system, Inc., Department of nuclear Engineering, Graduated school of engineering, Osaka University, Japan. pp 301-314.
3. A.N. Lasseigne, D. L. Olson, Th. Boellinghaus, V. I. Kaydanow, Utilization of non-destructive thermoelectric power measurements for determination for interstitial nitrogen content in nitrogen-strengthened austenitic stainless steel welds Department of metallurgical and materials Colorado School of Mines CO., Federal Institute of materials research and testing, Berlin, Germany. pp 1189-1196.
4. H. Carreón, G. Barrera, M. Salazar, A. Albiter. Caracterización no destructiva de la textura en una aleación de titanio. Foro de Ingeniería e Investigación en Materiales. Vol. 2. (2005), pp 168-173.
5. R. Rana, S.B. Singh and O.N. Mohanty, "Thermoelectric power studies of copper precipitation in a new interstitial-free steel" Acta Materialia Inc. Published by Elsevier Ltd 2006. pp 1107-1110.
6. D. Pollock Thermoelectrics Handbook CRC, State University of New York, U.S.A. 1995. pp 1-9.
7. R. J. Moffat, Experimental methods in the thermosciences, Department of Mechanical Engineering, Stanford University, Stanford, CA, 1978, Mechanical Engineers' Handbook Third Edition. John Wiley & Sons. (2006). pp 132-137.
8. F. Villasevil, Desarrollo y caracterización de estructuras termoeléctricas con pellets constituidos por nuevos materiales y geometrías no estándar. Tesis doctoral

-
- presentada para la obtención del título de doctor, Universidad Politécnica de Catalunya, Departamento de Ingeniería Electrónica. pp 4-7.
9. N.L. Agreda, "Isochronal study of Al-Mg, Al-Mn, and Al-Mn-Mg alloys using electrical resistivity and thermoelectric power" Grupo de Física de Metales, GFM, Dpto. de Física, Escuela de Ciencias, Núcleo de Sucre, Universidad de Oriente, Cumaná, Estado Sucre, Venezuela. Mat. Res. vol.8 no.1. pp.1439-1445.
 10. Anderson, Leaver, Rawlings, Alexander Ciencia de los materiales., Segunda edición, Editorial Limusa, S. A. de C. V. 1998.pp 471-493.
 11. J. F. Shackelford Ciencia de materiales para ingenieros., Tercera edición, Prentice Hall Hispanoamericana, S. A. 1995.
 12. Non destructive testing evaluation. Theory, thechniques and applications, Editorial Marcel Pekker, Inc. 2002. pp 81-84
 13. J. Blitzand, G. Simson, Non-Destructive evaluation, Ultrasonic methods, Chapman y Hall. 1996. pp 85-97.
 14. R.M. Bergman, R.A.Shchbender, Effect of statically applied stresses on the velocity of propagation of ultrasonic waves, J. Appl Phis 29, 1958. pp. 1736.
 15. R. Askeland, P.P. Philie, Ciencia e ingeniería de los materiales. editorial Thomson, Cuarta edicion. 2004.pp 341, 525-552, 571.
 16. D. Callister, Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales.. Editorial Reverte, S. A., 2000. pp 210-212, 338-356.
 17. E. Reed Hill Principios de Metalurgia física, Segunda edición, Editorial CECSA. (1980) pp 323-340, 503-538.

-
18. N. Vargas. Precipitación en un acero inoxidable austenítico envejecido isotérmicamente Tesis que para obtener el título de Ingeniero en Metalurgia y Materiales., Instituto Politécnico Nacional, Departamento de Ingeniería Metalúrgica. 2005. pp 2-4.
 19. C. Mangonon Ciencia de los materiales selección y diseño., Pearson Educación, primera edición. 1999. pp302-312
 20. Engineers properties of steel, American Society for Metals, U.S.A. 1999.pp379-383.
 21. Yu M. Lajtin, Metalografía y tratamiento térmico de los metales, cuarta edición Editorial Mir. 1985. pp 30-44.
 22. G.E. Dieter. Mechanical metallurgy., Mc Graw Hill Company International 1961. pp 455-457.
 23. ASTM Handbook parte 10, E23, U.S.A. (1981). pp 273-292.
 24. Wee-Do Yoo, Jong-Hoon Lee, Kuk-Tae Youn, Young-Mok Rhyim Study on the Microstructure and mechanical properties of 17-4 PH Stainless steel depending on heat treatment and aging time solid state phenomena Vol. 118 (2006). Pp15 -20.
 25. M.Murayama Y. Katayama and K. Hono Microstructural Evolution in a 17-4 PH Stainless steel after aging at 400°C Published in Metall. Mater. Trans. A. Vol. 30A, 1999. pp. 345-353.
 26. Jun Wang, Hong Zou, Cong Li, Shao-yu Qiu, Bao-luo Shen, The effect of microstructural evolution on hardening behavior of type 17-4 PH stainless steel in long-term aging at 350 °C, Materials Characterization vol. 57 (2006). pp 274-280.