



UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN NICOLAS DE HIDALGO

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES METALÚRGICAS

“CARACTERIZACIÓN DE UN RECUBRIMIENTO
DE ACERO INOXIDABLE MARTENSITICO
SOMETIDO A CICLOS TÉRMICOS”

TESIS

Para obtener el grado de:
**MAESTRO EN METALURGIA Y CIENCIAS DE
LOS MATERIALES**

Presenta:

ING. ENGELBERT HUAPE PADILLA

Asesor:

DR. CUAUHTÉMOC MALDONADO ZEPEDA

Coasesor:

**DR. HÉCTOR GUILLERMO CARREÓN
GARCIDUEÑAS**

MORELIA, MICH. FEBRERO DE 2009

ÍNDICE

ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS Y TABLAS.

INTRODUCCIÓN.	1
JUSTIFICACIÓN.	4
OBJETIVOS.	6
HIPÓTESIS.	7
CAPITULO I.	
REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.	8
1.1 Aceros inoxidables.	8
1.1.1 Definición.	8
1.1.2 Propiedades de los aceros inoxidables.	8
1.1.3 Clasificación de los aceros inoxidables.	9
1.1.4 Resistencia a la corrosión.	10
1.1.5 Elementos de aleación en los aceros inoxidables.	11
1.1.5.1 Efecto de los elementos de aleación.	11
1.1.5.2 Elementos formadores de carburos.	14
1.1.5.3 Carburo $M_{23}C_6$.	14
1.1.5.4 Precipitación de elementos endurecedores.	15
1.1.5.5 Elementos intersticiales: Carbono y Nitrógeno.	16
1.1.6 Elementos promotores de ferrita vs. elementos promotores de austenita.	17
1.2 Acero inoxidable martensítico.	18
1.2.1 Metalurgia física y mecánica.	18
1.2.2 Metalurgia de la soldadura.	23
1.2.2.1 Zona de fusión.	23
1.2.2.2 Zona afectada por el calor (ZAC).	25
1.2.2.3 Transformación de fase.	25
1.2.2.4 Tratamiento térmico post soldadura.	26
1.2.3 Soldabilidad de los aceros inoxidables martensíticos.	27
1.2.4 Solidificación y agrietamiento en líquido.	29
1.2.5 Agrietamiento por recalentamiento.	29
1.2.6 Agrietamiento inducido por hidrógeno.	29
1.3 Revestimiento duro (recubrimiento).	30
1.3.1 Desgaste.	30
1.3.1.1 Desgaste metal-metal.	31
1.3.1.2 Desgaste abrasivo.	31
1.3.1.2.1 Excavación por abrasión.	32
1.3.1.2.2 Abrasión por altas tensiones.	32
1.3.1.2.3 Abrasión por bajas tensiones.	32
1.3.1.2.4 Otros factores que afectan la selección de los recubrimientos duros.	33

1.3.2 Dureza.	33
1.3.3 Aleaciones para revestimiento duro.	34
1.3.4 Aleaciones base tungsteno.	36
1.3.5 Aleaciones base cobalto.	37
1.3.6 Aleaciones base níquel.	37
1.3.7 Aleaciones base hierro.	37
1.3.7.1 Formación de carburos.	38
1.3.7.2 Endurecimiento por trabajado.	38
1.3.7.3 Transformación martensítica.	39
1.4 Métodos de deposición para la aplicación de revestimientos duros.	39
1.5 Procesos convencionales para la aplicación de revestimientos duros.	41
1.5.1 Proceso OAW.	41
1.5.2 Proceso GTAW.	44
1.5.3 Proceso SMAW.	44
1.5.4 Proceso GMAW.	45
1.5.5 Proceso SAW.	46
1.5.6 Proceso FCAW.	46
1.5.7 Propiedades de los recubrimientos.	47
1.6 Endurecimiento por Precipitación y dispersión (envejecimiento).	49
1.6.1 Envejecimiento Natural.	49
1.6.2 Envejecimiento Artificial.	50
1.6.3 Precipitado Coherente.	50
1.7 Potencial termoeléctrico (PTE).	52
1.7.1 Aproximación por mínimos cuadrados.	57
1.8 Ensayo de dureza.	58
1.8.1 Prueba de dureza por microindentación.	60
1.8.2 Ensayo de dureza Vickers.	61
1.8.3 Expresión de los resultados.	62
 CAPITULO II.	
DESARROLLO EXPERIMENTAL.	63
2.1 Caracterización de las muestras.	63
2.1.1 Caracterización del revestimiento duro.	65
2.1.2 Medición del porcentaje de N ₂ en el revestimiento duro.	66
2.2 Medición del potencial termoeléctrico.	66
2.3 Obtención de la microdureza.	72
2.4 Análisis químico en línea. (Line Scan, SEM).	74

CAPITULO III.	
RESULTADOS Y DISCUSIONES.	76
3.1 Análisis de micrografías obtenidas.	78
3.1.1 Muestras con cero ciclos térmicos.	79
3.1.2 Muestras con 100 ciclos térmicos.	81
3.1.3 Muestras con 1000 ciclos térmicos.	85
3.1.4 Muestras con 2000 ciclos térmicos.	87
3.1.5 Medición del porcentaje de N ₂ en el revestimiento duro.	88
3.2 Medición del potencial termoeléctrico.	90
3.3 Efectos del ciclaje térmico sobre la dureza.	92
3.3.1 Relación entre la dureza y el PTE.	94
3.4 Análisis químico en el SEM.	95
3.4.1 Interacción del porcentaje de Cr y el PTE.	97
3.5 Relación microdureza y ensayo de “Impacto Charpy”.	98
 CAPITULO IV.	
CONCLUSIONES.	100
RECOMENDACIONES Y SUGERENCIAS PARA TRABAJO FUTURO.	102
REFERENCIAS.	103

ÍNDICE DE FIGURAS Y TABLAS.

FIGURAS

Figura 1. Proceso de la colada continua.	4
Figura 1.1 Diagrama de equilibrio Fe-Cr.	19
Figura 1.2 Efecto del carbón en la expansión del campo de la fase austenita.	20
Figura 1.3 Diagrama pseudobinario Fe-Cr-C, 13% Cr acero 410.	21
Figura 1.4 Diagrama de transformación isotérmica, acero 410.	22
Figura 1.5 Comportamiento de la transformación de una zona de fusión completamente martensítica.	23
Figura 1.6 Comportamiento de la transformación de una zona de fusión de martensita y ferrita.	24
Figura 1.7 Diagrama Balmforth.	26
Figura 1.8 Angulo apropiado en el cual se sostiene la antorcha y la posición apropiada de la flama.	42
Figura 1.9 Técnica de: a) empuje y b) arrastre por el método de oxiacetileno.	42
Figura 1.10 Relación entre el cono interno y la pluma de acetileno en la flama, a) neutra, b) Flama 2X y c) Flama 3X.	43
Figura 1.11 Aplicación de revestimiento duro por el proceso GTAW.	44
Figura 1.12 Ensayo de desgaste abrasivo.	48
Figura 1.13 Ensayo de desgaste adhesivo.	49
Figura 1.14 Precipitados coherentes, discontinuo y continuo.	50
Figura 1.15 Diagrama esquemático para la medición del potencial termoeléctrico.	54
Figura 1.16 Efecto Seebeck.	55
Figura 1.17 Tipos de curvas para ajustar datos.	57
Figura 1.18 Esquema del indentador usado en el ensayo Vickers.	61
Figura 2.1 Alisado superficial de las muestras.	64
Figura 2.2 Pulido de las piezas.	64
Figura 2.3 Microscopio óptico Microscopio óptico Nikon Epiphot 300.	65
Figura 2.4 Equipo walker scientific alloy sorter ATS-60447.	66
Figura 2.5 Puntas de cobre y oro, para la medición del potencial termoeléctrico.	67
Figura 2.6 Total de muestras sometidas a estudio.	68
Figura 2.7 Medición del potencial termoeléctrico.	69
Figura 2.8 Grafica de calibración para la punta de oro.	69
Figura 2.9 Grafica de calibración para la punta de cobre.	70
Figura 2.10 Cálculo de la pendiente “m” y la ordenada en el origen “b” de la gráfica de calibración, por medio del graficador Origin.	72
Figura 2.11 Microdurómetro.	73
Figura 2.12 Área donde fue realizada la medición de la microdureza.	73
Figura 2.13 Obtención de la microdureza.	74
Figura 2.14 Microscopio electrónico de barrido JEOL Model JSM 6400.	74
Figura 2.15 Análisis químico en línea (line scan).	75

Figura 2.16 Obtención del line scan.	75
Figura 3.1 Diagrama isotérmico para el acero 414, con la representación de los ciclos térmicos.	78
Figura 3.2 Diagrama de fases para un acero inoxidable martensítico con 0.1wt% C, donde $K_0=M_3C$, $K_1=M_{23}C_6$ y $K_2=M_7C_3$.	79
Figura 3.3 Micrografía del acero inoxidable 414N, en condición de recargue.	79
Figura 3.4 Micrografía del acero inoxidable 414N, en condición de recargue.	80
Figura 3.5 Micrografía del acero inoxidable 414N, con 100 ciclos térmicos.	81
Figura 3.6 Micrografía del acero inoxidable 414N, con 100 ciclos térmicos.	82
Figura 3.7 a) Muestra en condición de recargue con un tiempo de ataque de 15 seg. b) Muestra con 100 ciclos térmicos con un tiempo de ataque de 2 min. c) Muestra con 1000 ciclos térmicos con un tiempo de ataque de 13 seg.	82
Figura 3.8 Micrografía del acero inoxidable 414N, con 1000 ciclos térmicos.	85
Figura 3.9 Micrografía del acero inoxidable 414N, con 1000 ciclos térmicos.	85
Figura 3.10 Micrografía del acero inoxidable 414N, con 2000 ciclos térmicos.	87
Figura 3.11 Micrografía del acero inoxidable 414N, con 2000 ciclos térmicos.	87
Figura 3.12 Efecto de la velocidad de soldadura en la medición del PTE, para voltaje constante a 26V y 0 ciclos térmicos.	89
Figura 3.13 Efecto de los ciclos térmicos en la medición del PTE, para las variables de soldadura 26V – 120 mm/min.	90
Figura 3.14 Efecto de los ciclos térmicos en la medición del PTE, para las variables de soldadura 26V – 160 mm/min.	90
Figura 3.15 Efecto de los ciclos térmicos en la medición del PTE, para las variables de soldadura 30V – 120 mm/min.	91
Figura 3.16 Comportamiento de la microdureza, para las variables de soldadura 26V y 120 mm/min.	92
Figura 3.17 Comportamiento de la microdureza, para las variables de soldadura 30V y 120 mm/min.	92
Figura 3.18 Relación entre la microdureza y el PTE, para las variables de soldadura 26V y 120 mm/min.	93
Figura 3.19 Relación entre la microdureza y el PTE, para las variables de soldadura 30V y 120 mm/min.	94
Figura 3.20 Comportamiento del Cr (%), para las variables de soldadura 26V y 140mm/min.	96
Figura 3.21 Interacción del Cr (%) y el PTE.	96
Figura 3.22 Energía absorbida en el ensayo de impacto charpy, para la muestra con variables de soldadura 26V y 120mm/min.	97
Figura 3.23 Energía absorbida en el ensayo de impacto charpy, para la muestra con variables de soldadura 30V y 120mm/min.	98

TABLAS

Tabla 1.1 Estructura cristalina y composición de los carburos.	15
Tabla 1.2 Efecto del tratamiento térmico post soldadura.	28
Tabla 1.3 Clasificación de las aleaciones para revestimiento duro según ASM.	35
Tabla 1.4 Clasificación de las aleaciones para revestimiento duro según la AWS, especificación A5-13.	36
Tabla 1.5 Características abrasivas y adhesivas de las aleaciones para recubrimientos, medidos por ensayos de laboratorio.	48
Tabla 3.1 Variables operativas del proceso de soldadura de recargue.	76
Tabla 3.2 Ciclaje térmico para diferentes variables de soldadura. La velocidad esta dada en mm/min.	77
Tabla 3.3 Composición química del electrodo.	81
Tabla 3.4 Porcentaje de N ₂ en el acero de recargue 414N.	88
Tabla 3.5 Análisis químico para la muestra con 0 ciclos térmicos para las variables 26V y 140 mm/min.	95
Tabla 3.6 Análisis químico para la muestra con 100 ciclos térmicos para las variables 26V y 140 mm/min.	95
Tabla 3.7 Espectro del análisis químico, muestra con 1000 ciclos térmicos para las variables 26V y 140 mm/min.	95
Tabla 3.8 Energía absorbida del ensayo de impacto a temperatura ambiente (Joules).	97

ECUACIONES

Ecuación 1. Coeficiente de potencial termoeléctrico.	53
Ecuación 2. Masa electrónica efectiva.	53
Ecuación 3. Fem producida entre metales.	54
Ecuación 4. Coeficiente absoluto Seebeck.	55
Ecuación 5. PTE difussional.	57
Ecuación 6. Aproximación por la recta de mínimos cuadrados.	58
Ecuación 7. Cálculo de la dureza Vickers.	61
Ecuación 8. Cálculo del PTE absoluto.	70
Ecuación 9. Línea pendiente.	71
Ecuación 10. Recta que pasa entre dos puntos.	71
Ecuaciones 11 y 12. Cálculo de la pendiente.	71
Ecuaciones 13 y 14. Cálculo del valor de la ordenada en el origen.	71
Ecuación 15. Temperatura de disolución en equilibrio T _d .	83
Ecuación 16. Cálculo de la entalpía de la reacción.	83
Ecuación 17. Cálculo de la entropía de la reacción.	84
Ecuación 18. Valor de la entalpía estándar.	84
Ecuación 19. Valor de la entropía estándar.	84
Ecuación 20. Valor de la constante universal de los gases.	84
Ecuación 21. Valor de la entalpía de la reacción.	84
Ecuación 22. Valor de la entropía de la reacción.	84
Ecuación 23. Valor de la temperatura de disolución del carburo de cromo.	84

INTRODUCCIÓN

Tae Kwon Ha y Hwan-Jin Sung, definen la “*fatiga térmica como un fenómeno complejo que se encuentra presente en los materiales expuestos a cambios cíclicos de temperaturas, en presencia o ausencia de cargas externas*”¹. Durante la fatiga térmica, se forman finas grietas; estas finas grietas térmicas, normalmente son propagadas a lo largo de la grieta debido a la repetición del ciclo térmico.² Muchos estudios muestran que los carburos en general son el paso a la propagación de la grieta por fatiga térmica y la grieta puede ser propagada rápidamente por los carburos. Por consiguiente, la resistencia a la fatiga térmica depende principalmente de la morfología del carburo.³

En la práctica ingenieríl, muchos componentes y elementos estructurales están sujetos a ciclos térmicos. De ahí, sus operaciones involucran fenómenos irreversibles en un material que contribuye a la

¹ THERMAL FATIGUE CHARACTERISTICS OF HEAT-RESISTING STAINLESS STEELS FOR AUTOMOTIVE EXHAUST. Tae Kwon Ha¹ and Hwan-Jin Sung², *Materials Science Forum Vols. 539-543 (2007) pp 4944-4949.*

² THERMAL CRACK PROPAGATION BEHAVIOR ON NITRIDED H13 HOT WORK DIE STEEL. Kuk-Tae Youn, Young-Mok Rhyim, Jong-Hoon Lee, Chan-Gyu Lee, Dong Bae Kim and Yun-Chul Jung. *Advanced Materials Research Vols. 26-28 (2007) pp 1191-1194*

³ THE EFFECTS OF RE-MG ON THERMAL FATIGUE RESISTANCE OF CAST HIGH SPEED STEEL(HSS) ROLLS. FU Hanguang, JIANG Zhiqiang , XING Jiandong ,c and LI Yanxiang. *Materials Science Forum Vols. 475-479 (2005) pp 217-220.*

nucleación y propagación de grietas por fatiga y/o al cambio de su geometría inicial⁴. La confiabilidad termo-mecánica de los materiales es de gran importancia en cualquier industria, tal es el caso de la industria electrónica en los microsystemas y el empaquetado electrónico en donde se ha investigado por medio de ensayos de fatiga termo-mecánica. Por lo tanto, la iniciación de la grieta por fatiga y su propagación a lo largo de la superficie entre el chip y el paquete electrónico necesita una investigación detallada⁵.

La limpieza periódica con agua es un método eficiente para la remoción de los depósitos de polvo o cenizas de la superficie de los tubos de transferencia de calor de las calderas. En los ciclos de limpieza con agua, la destrucción de la película de óxido protectora de la corrosión en la superficie del tubo puede ocurrir debido al enfriamiento rápido del metal. Bajo estas condiciones, grandes caídas de temperatura en el metal lleva a la formación de grietas por fatiga térmica en la superficie externa de los tubos de la caldera⁶.

Las técnicas de evaluación no destructivas, pueden ser empleadas para la evaluación de la vida residual y garantizar la integridad de los materiales. La técnica por ultrasonido es ampliamente utilizada para las evaluaciones de las grietas por fatiga térmica en los aceros inoxidables. La evaluación cuantitativa de las grietas por fatiga térmica esta disponible por el empleo de técnicas avanzadas de ultrasonido equipado con técnicas de procesamiento de

⁴ STRENGTH AND LIFETIME OF A 15KH11MFBL STRUCTURAL STEEL UNDER THERMAL CYCLING CONDITIONS. A. P. Gopkalo. Institute of Problems of Strength, National Academy of Sciences of Ukraine, Kiev.1999.

⁵ EVALUATION OF THERMAL-MECHANICAL FATIGUE BEHAVIOR FOR 62Sn-38Pb BULK SOLDER. X. S. Wang, Y. Q. Li and S. W. Yu. APRIL 2003.

⁶ RAPID WATER QUENCHING AND FORMATION OF THERMAL FATIGUE CRACK SON THE SURFACE OF A TUBE. A. Ots., Tallin Technical Univesity, Department of Thermal Engineering, Tallin, Estonia. Published in Fیزیko-Khimichna Mekhanika Materialiv, Vol. 35, No. 4, pp. 84-92, July-August, 1999.

señales digitales tales como transformación de onda y el método de redes neuronales, en el ensayo de ultrasonido.⁷

Los aceros inoxidable de la serie 400, son utilizados en la industria del gas, tuberías de vapor, álabes de turbinas de vapor y actualmente se están empleando en los rodillos de colada continua en la industria de la siderurgia. Debido a las condiciones de trabajo de los rodillos de colada continua, estos necesitan ser reforzados para un mejor y óptimo funcionamiento, ya que los rodillos se encuentran sometidos a ciclos térmicos que con el tiempo inducen a la falla por fatiga térmica, este refuerzo debe resistir las condiciones de trabajo.

⁷ APPLICATION OF ULTRASONIC TECHNIQUES FOR EVALUATION OF THERMAL FATIGUE CRACK. Seung-Hyun Kang, Joon-Hyun Lee, Sang-Woo Choi and Bo-Young Lee. *Key Engineering Materials Vols. 270-273 (2004) pp 390-395.*

JUSTIFICACIÓN

La colada o vaciado es uno de los procesos más antiguos que se conocen para trabajar los metales; es un procedimiento con el que se producen barras que avanzan y se solidifican a medida que se va vertiendo el metal líquido en una lingotera sin fondo, que se alimenta indefinidamente; por gravedad el material fundido pasa por el molde, el cual está enfriado por un sistema de agua, al pasar el material fundido por el molde frío se solidifica una piel externa y adquiere la forma del molde. Posteriormente, el material es conformado con una serie de rodillos que al mismo tiempo lo arrastran hacia la parte exterior del sistema. Con este proceso se pueden formar, directamente del acero líquido, secciones semiacabadas sin tener que pasar por la fase de lingote y las etapas de recalentamiento y de laminación de desbaste.

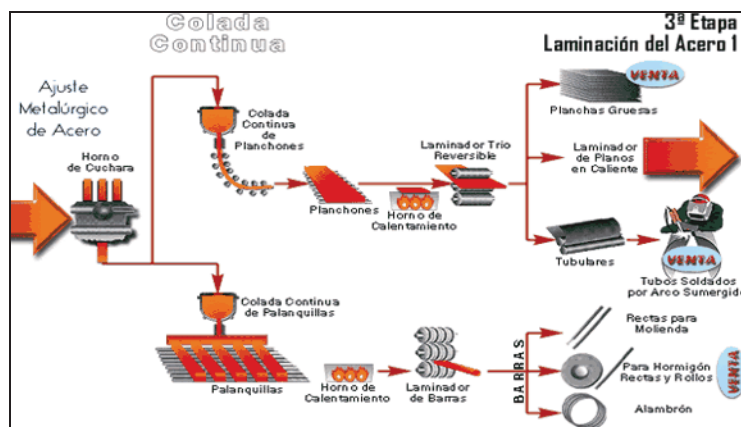


Figura 1. Proceso de la colada continua.

Ya que los cilindros o rodillos para colada continua son las herramientas destinadas a reducir las secciones de metales fundidos, están expuestos a variados esfuerzos de flexión, desgaste y dilatación por efecto de la temperatura, etc. Por esta razón los rodillos deben ofrecer propiedades superiores tales como:

- Buena dureza y resistencia al desgaste.
- Buena resistencia a la fractura.
- Resistencia al descostrado.
- Alta resistencia a la fatiga.
- Resistencia al impacto térmico y a las grietas térmicas.

Las propiedades señaladas anteriormente, dependen de complejos procedimientos de fabricación que producen en los cilindros microestructuras metalúrgicas deseadas, tal como la martensita revenida para una mejor resistencia al desgaste y elevada dureza. Un método que actualmente esta siendo utilizado para mejorar las propiedades superficiales y que a su vez aumenta el tiempo de uso, es la aplicación de soldadura de recargue o recubrimiento duro, utilizando materiales de aporte con características tales que el metal depositado tiene las propiedades metalúrgicas deseadas.

Como los rodillos cuentan con un sistema de enfriamiento por agua, estos sufren de cambios continuos de temperatura los cuales con el paso del tiempo provocaran el fallo de los rodillos debido a una fatiga térmica, la fatiga térmica es un problema muy complejo en el estudio de los materiales.

OBJETIVOS.

OBJETIVO GENERAL:

- Caracterizar el efecto de los ciclos térmicos sobre las propiedades metalúrgicas y mecánicas de un recargue producido por un electrodo de acero inoxidable de la serie 400, aplicado mediante el proceso de soldadura FCAW sobre placas de acero de baja aleación del tipo AISI 4140.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS:

- Caracterizar mediante microscopia óptica, microscopia electrónica de barrido (MEB), el efecto de los ciclos térmicos (100-2000 ciclos).
- Medición del Potencial Termoeléctrico (PTE) sobre la caracterización de una soldadura de recargue de un acero inoxidable martensítico 414N.

HIPÓTESIS.

“Debido a la complejidad en la composición química de los aceros inoxidables, un acero inoxidable martensítico 414N aplicado por soldadura de recargue en rodillos de colada continua por el proceso FCAW, sufre de cambios importantes en la microestructura al ser sometido a cambios de temperaturas, provocando precipitación de carburos en los límites de grano que se van formando gradualmente, afectando las propiedades mecánicas y de corrosión; estos cambios importantes en la microestructura causan variaciones en la medición del Potencial Termoeléctrico (PTE).”

CAPITULO I.

REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

1.1 Aceros Inoxidables.

1.1.1 Definición.

Los aceros inoxidables constituyen un grupo de aceros de alta aleación basados en los sistemas Fe-Cr, Fe-Cr-C y Fe-Cr-Ni. Para ser inoxidables, estos aceros deben contener un mínimo de 10.5 % de cromo. Este nivel de cromo permite la formación de un óxido pasivo en la superficie que previene la oxidación y corrosión del metal subsuperficial en condiciones ambientales⁸.

1.1.2 Propiedades de los aceros inoxidables.

Los medios corrosivos que atacan y remueven el óxido pasivo, causan la corrosión de los aceros inoxidables. La corrosión puede tomar varias formas tales como picaduras, corrosión por agrietamiento y ataque intergranular. Estas formas de corrosión son influenciadas por ambientes corrosivos, condiciones metalúrgicas del material y los esfuerzos locales que están presentes.

Los aceros inoxidables también tienen buena resistencia a la oxidación, incluso a elevadas temperaturas, a menudo ellos son referidos como aleaciones resistentes al calor. La resistencia a la oxidación a elevadas temperaturas es una función del contenido de cromo, algunas aleaciones con

⁸ Welding Metallurgy and Weldability of Stainless Steels. John C. Lippold and Damian J. Kotecki

alto contenido de cromo 25-30 % pueden ser usados a temperaturas tan elevadas como 1000°C. Otra forma de resistencia al calor es la resistencia a la carburización, para los cuales el modesto contenido de cromo (sobre 16%) pero elevado contenido de Ni (sobre 35%) han sido desarrollados.

La mayoría de los aceros inoxidable son soldables, pero muchos requieren procesos especiales. En casi todos los casos, la soldadura resulta en una alteración significativa del metal depositado y la zona afectada por el calor con la microestructura del metal base. Esto puede constituir un cambio en el balance de fases deseado, formación de intermetálicos, crecimiento de grano, segregación de elementos de aleación e impurezas, etc⁹.

1.1.3 Clasificación de los aceros inoxidables.

Después de los aceros al carbón y los aceros de baja aleación, los aceros inoxidables son los aceros más extensamente usados. Ya que muchas variedades de aceros inoxidables están disponibles; un amplio rango de propiedades deseables son alcanzables y ellos pueden ser usados en diferentes aplicaciones.

Diferente a otros sistemas de materiales, donde la clasificación es normalmente por la composición; los aceros inoxidables son clasificados en base a la fase o fases metalúrgicas predominantes. Las tres posibles fases en los aceros inoxidables son martensita, ferrita, y austenita. Los aceros inoxidables dúplex contienen aproximadamente 50% austenita y 50% ferrita, tomando ventaja de las propiedades deseadas de cada fase. El acero inoxidable PH (endurecido por precipitación) es llamado así por que ellos se forman del asentamiento de los precipitados y son endurecidos por un tratamiento térmico de envejecido¹⁰.

Según su microestructura, los aceros inoxidables se clasifican en:

- *Martensíticos (4XX).*
 - *Ferríticos (4XX).*
 - *Austeníticos (3XX).*
- *Dúplex (austenita-ferrita).*
- *Endurecidos por precipitación (PH).*

⁹ Welding Metallurgy and Weldability of Stainless Steels. Jhon C. Lippold and Damian J. Kotecki

¹⁰ Idem

1.1.4 Resistencia a la corrosión.

En muchos casos, los aceros inoxidable son seleccionados por sus propiedades de resistencia a la corrosión a temperatura ambiente o resistencia a la corrosión a elevadas temperaturas. Por la naturaleza del óxido rico en cromo que se forma; estos aceros son virtualmente inmunes a la corrosión en general. Sin embargo, los aceros inoxidable son susceptibles a otros tipos de corrosión y su selección y aplicación deben ser considerados cuidadosamente basadas en su ambiente de servicio.

Dos formas de corrosión localizada que pueden ocurrir en los aceros inoxidable son corrosión por picadura y corrosión por agrietamiento. Mecánicamente, ellos son similares y resultan de un ataque altamente localizado. Como el término implica, la *corrosión por picadura* resulta de la ruptura de la película pasiva y es normalmente asociado con algunas características metalúrgicas, tales como los límites de grano o constituyentes intermetálicos. Una de estas rupturas ocurre del ataque corrosivo del material que se encuentra por debajo de la película pasiva de óxido, formando así una pequeña picadura en la superficie. Con el tiempo, la solución química dentro de la picadura cambia y se vuelve más agresiva progresivamente. Esto resulta en un rápido ataque subsuperficial y una unión de picaduras adyacentes que llevan en última instancia a la falla.

La *corrosión por agrietamiento* es similar mecánicamente, pero no requiere de la presencia de una falla metalúrgica para iniciar. Una grieta consiste de un espacio confinado donde deba existir un cambio similar y pueda ocurrir en la solución química. La corrosión por agrietamiento es común en estructuras unidas por pernos, donde el espacio entre la cabeza del perno y la superficie del perno pueda proporcionar tal grieta. La soldadura puede resultar en la formación de microestructuras que aceleran el ataque por picaduras o crea agrietamientos que promueven la corrosión localizada.

El más serio de todos los mecanismos de corrosión en la soldadura de los aceros inoxidable es el ataque intergranular y el fenómeno asociado conocido como *corrosión por agrietamiento bajo esfuerzos intergranulares*. Este tipo de ataque es el más común en la zona afectada térmicamente y resulta de una condición metalúrgica llamada sensitización. Esta sensitización ocurre cuando en los límites de grano precipitan carburos ricos en cromo

teniendo como resultado la disminución en la cantidad de cromo en la región adyacente al límite de grano, haciendo a la microestructura sensitiva al ataque corrosivo.

La *corrosión por agrietamiento bajo esfuerzos transgranulares* es también un serio problema que tiene poco o nada que hacer con los límites de grano. Este progresa a lo largo de ciertos planos de átomos en cada grano, a menudo los cambios de dirección de un grano a otro, ramificándose como este progresa¹¹.

1.1.5 Elementos de aleación en los aceros inoxidables.

Los aceros inoxidables son aleaciones base hierro, con contenidos de hierro en el rango de 50 a 88% de la composición. Los principales elementos de aleación en los aceros inoxidables son el cromo y el carbón para los ferrítico y martensíticos, mientras que el níquel lo es para los austeníticos y los dúplex. Esencialmente todos los aceros inoxidables contienen manganeso y silicio. Otros elementos de aleación del acero son molibdeno, niobio, titanio, aluminio, cobre, tungsteno, nitrógeno y se usan para mejorar su fabricación, desarrollar propiedades especiales, realzar la resistencia a la corrosión, etc. Los elementos de impureza comúnmente encontrados en los aceros inoxidables incluyendo el nitrógeno son oxígeno, azufre y fósforo. Todos estos elementos de aleación e impurezas tienen algunos efectos en la soldabilidad y desempeño. En muchos casos, el nivel de estos elementos en el metal base o en el electrodo es controlado por la especificación del material para asegurar que el acero funcione según lo anticipado¹².

1.1.5.1 Efecto de los elementos de aleación.

Cromo. Este elemento es adicionado primordialmente para proveer una protección a la corrosión del acero. Con la adición del cromo, se forma un óxido estequiométrico $(Fe,Cr)_2O_3$ en la superficie del acero. La presencia del cromo incrementa la estabilidad del óxido puesto que tiene una afinidad mucho más alta con el oxígeno que el hierro.

El cromo es también un promotor de la ferrita, en aleaciones hierro-cromo que contienen más del 12% de Cr será completamente ferrítico. En aleaciones Fe-Cr-C y Fe-Cr-Ni-C el incremento del cromo promoverá la

¹¹ Ibidem pag.9

¹² Idem

formación de ferrita y retención en martensíticos, austeníticos y dúplex. En las aleaciones ferríticas, el cromo es el elemento aleante primario estabilizador de la microestructura ferrítica.

El cromo es también un fuerte formador de carburos. El más común es el carburo del tipo $M_{23}C_6$ rico en cromo donde la “M” es primordialmente cromo pero puede también tener alguna fracción presente de Fe y Mo. Este carburo se encuentra virtualmente en todos los aceros inoxidable. También es posible formar el carburo del tipo Cr_7C_3 , sin embargo este tipo de carburo no es muy común. Otros carburos o carbonitruros $[M_{23}(C,N)_6]$ complejos son también posibles. El cromo también combina con el nitrógeno para formar nitruros, el más común es Cr_2N , el cual ha sido observado en los aceros ferríticos y dúplex.

El cromo es también un ingrediente clave en la formación de compuestos intermetálicos, muchos de los cuales tienden a fragilizar al acero inoxidable. El más común es la fase sigma (σ), la cual en el sistema Fe-Cr es un compuesto (Fe,Cr) que se forma por debajo de los $815^{\circ}C$. La fase sigma puede formarse virtualmente en cualquiera de los aceros inoxidable pero tiende a ser más común en los de alto contenido de cromo tales como los austeníticos, ferríticos y dúplex.

Desde un punto de vista de las propiedades mecánicas, el cromo proveerá algún grado de refuerzo en solución sólida desde que este es un átomo sustitucional tanto en la estructura cúbica centrada en el cuerpo como en la cúbica centrada en las caras. Elevados niveles de cromo en las aleaciones ferríticas puede resultar en una muy pobre dureza y ductilidad, particularmente cuando el carbón y el nitrógeno están presentes.

Níquel. La función primordial del níquel es de promover la fase austenita tal que pueden ser producidas predominantemente aleaciones austeníticas y austeníticas-ferríticas. Para adiciones suficientes de níquel, el campo de la fase austenita puede ser muy expandida tal que la austenita es estable a temperatura ambiente y por debajo. El níquel no es un fuerte formador de carburos y generalmente no promueve la formación de compuestos intermetálicos; aunque existe la evidencia de que la presencia del níquel puede influenciar en la cinética de precipitación. Sin embargo, el níquel ha sido asociado con una disminución en la resistencia a la corrosión por agrietamiento de esfuerzos.

Manganeso. Es adicionado virtualmente en todos los aceros. En los aceros inoxidables austeníticos se encuentra presente en el rango de 1 a 2%. En los ferríticos y martensíticos se encuentra en menos de 1%.

El manganeso es generalmente considerado por ser un elemento promotor de la austenita, aunque el grado de promoción es dependiente de la cantidad presente y el nivel del níquel. Es muy efectivo en la estabilización de la austenita a bajas temperaturas para prevenir la transformación a martensita. La promoción de la austenita a elevadas temperaturas es dependiente de la composición de la aleación en general. El manganeso algunas veces es adicionado a las aleaciones especialmente para incrementar la solubilidad del nitrógeno en la fase austenítica.

Silicio. Virtualmente también está presente en todos los aceros inoxidables y es adicionado primordialmente para la desoxidación durante la fundición. En muchas aleaciones esta presente en el rango de 0.3-0.6%. Se ha encontrado que mejora la resistencia a la corrosión cuando se presenta en niveles de 4 a 5% y es adicionado en algunas aleaciones resistentes al calor en el rango de 1 a 3% para mejorar la resistencia al escamamiento por corrosión a elevadas temperaturas. El papel del silicio en la promoción de la ferrita y la austenita no es completamente claro.

El silicio forma un número de siliciuros de hierros y un intermetálico de cromo (Cr_3Si), de los cuales todos tienden a fragilizar la estructura. El silicio también expande el rango de composición sobre los cuales la fase sigma se forma. También es conocido por que segrega durante la solidificación, resultando en la formación de componentes eutécticos con puntos de fusión bajos, particularmente en combinación con el níquel; mejora también la fluidez del acero fundido.

Molibdeno. Es adicionado a un número de aceros inoxidables y tiene diferentes funciones dependiendo del grado en particular. Para los ferríticos, austeníticos y dúplex; el molibdeno es adicionado en aumentos de 6% o más en los súper austeníticos para mejorar la resistencia a la corrosión, particularmente con respecto a corrosión por picadura y corrosión por agrietamiento. Algunos de los aceros martensíticos contienen molibdeno como formador de carburos. La adición de un poco más de 0.5% de Mo incrementa las características endurecedoras secundarias del acero; resultando un elevado rendimiento a temperatura ambiente, resistencia a la tensión y mejora las propiedades a elevadas temperaturas. El molibdeno es un elemento promotor

de ferrita, en la presencia de este elemento promoverá la ferrita y la retención de la microestructura. Este puede ser un problema potencial en el grado martensítico, donde la ferrita residual a temperatura ambiente puede reducir la dureza y la ductilidad¹³.

1.1.5.2 Elementos formadores de carburos.

Además del cromo y el molibdeno, un número de otros elementos adicionados a los aceros inoxidable también promueven la formación de carburos. Estos incluyen el niobio, titanio, tungsteno, tantalio y vanadio. El niobio y el titanio son adicionados a los aceros inoxidable austeníticos para proveer la estabilización del carbón y evitar la corrosión intergranular, ambos elementos forman un carburo del tipo MC que resiste la disolución durante la soldadura y tratamiento térmico, de tal modo previniendo la formación de carburos del tipo $M_{23}C_6$ ricos en cromo que son asociados con el inicio de la corrosión intergranular. El tungsteno, tantalio y vanadio son adicionados en algunos aceros inoxidable, principalmente para proveer resistencia a elevadas temperaturas por la formación de una fina dispersión de carburos. Estos elementos tienden a promover la ferrita en la microestructura y neutraliza eficazmente al promotor de la austenita¹⁴.

1.1.5.3 Carburo $M_{23}C_6$.

El carburo $M_{23}C_6$ era probablemente Cr_4C hasta 1933, en que Westgren, demostró que la composición correcta era $M_{23}C_6$. Tiene una estructura cúbica centrada en las caras (fcc), donde el Fe, Mo y Ni pueden sustituir el Cr y mientras el B y el N particularmente pueden sustituir al C. El parámetro de red es tres veces más grande que el de la austenita y produce un patrón de difracción característico cuando es examinado en el microscopio electrónico de transmisión. El parámetro de red aumenta con el Mo y disminuye con el contenido de Fe. El contenido de Ni del carburo es normalmente menos del 5% y este efecto en el parámetro de red no ha sido reportado. El historial térmico parece tener una fuerte influencia en la composición de este carburo. Según Goldschmidt, el $Cr_{23}C_6$ puede disolver teóricamente hasta 35 en % de los elementos metálicos. Philibert y colaboradores han encontrado arriba del 45% de Fe en el carburo después de un corto tratamiento térmico a 750°C. Después de mantenerlo por 24 horas en esta temperatura el contenido de Fe disminuye a 24wt%. Comportamiento similar fue encontrado por Da Casa y

¹³ Ibidem pag.11

¹⁴ Idem

colaboradores, en aceros con contenidos de Mo, el incremento en el parámetro de red con tiempos de envejecido puede ser explicado por un incremento en el contenido de Mo del carburo. Los átomos de Mo y W pueden ocupar ciertas posiciones en la estructura del carburo, la fracción máxima es del 8.7%.

Los sitios más favorables para la precipitación de este carburo son los límites de grano seguido por los límites gemelos incoherentes, los límites gemelos coherentes y finalmente en las dislocaciones dentro de los granos.

CARBURO	CELDA UNITARIA	ÁTOMOS POR CELDA	PARÁMETRO DE RED (nm)	PRINCIPALES ELEMENTOS METÁLICOS
$M_{23}C_6$	fcc	116	$a=1.057-1.068$	Cr, Fe, Mo, Ni
MC	fcc	8	$a=0.413-0.469$	Ti, Nb, V y/o Zr
M_6C	fcc	112	$a=1.085-1.128$	Fe, Mo, Cr
M_7C_3	pseudo hexagonal	40	$a=0.692-0.696$ $c=0.454-0.451$	Cr, Fe

Tabla 1.1 Estructura cristalina y composición de los carburos.

La tendencia del carburo a precipitar intergranularmente depende fuertemente en los límites de grano de la estructura. Elevadas temperaturas en el recocido de solución pueden acelerar el inicio de la precipitación. La deformación en frío, después del recocido de solución y antes del envejecido también acelera la precipitación y favorece los sitios de precipitación dentro de los granos. Dependiendo en el contenido de C, un significativo aumento de carburos se forman solamente después de unos pocos minutos entre los 650 y 750°C.

Los carburos $M_{23}C_6$ normalmente son indeseables ya que su presencia es asociada con la sensitización o corrosión intergranular y una disminución en la ductilidad y dureza.¹⁵

1.1.5.4 Precipitación de elementos endurecedores.

El aluminio, titanio, cobre y molibdeno pueden ser adicionados a los aceros inoxidable para promover una reacción de precipitación que endurece la aleación. Las aleaciones martensíticas endurecidas por precipitación (PH) contienen Cu, Al y Mo que pueden ser tratados térmicamente para

¹⁵ DECOMPOSITION OF AUSTENITE IN AUSTENITIC STAINLESS STEELS. A. F. PADILHA y P. R. RIOS. ISIJ International, Vol. 42 (2002), No. 4, pp. 325-337.

proporcionar resistencias superiores de 1375MPa (200Psi) a temperatura ambiente. Los aceros inoxidable austeníticos PH normalmente contienen titanio y aluminio que forman precipitados de Ni_3Ti y Ni_3Al que son similares a los precipitados endurecedores en las súper aleaciones base Ni. El aluminio en solución sólida es un potente elemento promotor de ferrita. Por otro lado, el cobre, es un débil elemento promotor de la austenita¹⁶.

1.1.5.5 Elementos intersticiales: Carbón y Nitrógeno.

El carbón esta presente en todos los aceros, pero diferente a la aleación C-Mn y al aceros estructural de baja aleación; este es usualmente deseable controlar el carbón por debajo de 0.1%. La excepción es en los aceros martensíticos, donde el carbón es crítico para la transformación de endurecimiento de estas aleaciones. En solución, el carbón provee un efecto de endurecimiento intersticial particularmente a elevadas temperaturas. En muchas aleaciones, el carbón se combina con otros elementos para formar carburos. En el caso de los carburos del tipo M_{23}C_6 ricos en cromo, puede resultar en una degradación en la resistencia a la corrosión.

El nitrógeno normalmente esta presente como impureza en muchos de los aceros inoxidable pero es una adición intencional en algunos de los austeníticos y casi todos los dúplex. Similar al carbón, el nitrógeno es un poderoso agente endurecedor en solución sólida, y en pequeñas adiciones como 0.15% puede incrementar dramáticamente la resistencia en los aceros austeníticos. El efecto de endurecimiento del nitrógeno en la austenita es especialmente pronunciado a temperaturas criogénicas. La adición del manganeso incrementa la solubilidad del nitrógeno; en los grados ferríticos y dúplex, precipitará Cr_2N en la fase ferrita si la solubilidad límite es excedida.

El carbón y el nitrógeno son los más potentes elementos promotores de austenita, y así los niveles de estos elementos deben ser controlados cuidadosamente si un balance en la microestructura es requerido. Esto puede ser controlado por el nivel de cada elemento en la aleación o por la adición de elementos que formarán carburos (Nb, Ti) o nitruros (Ti, Al) neutralizando efectivamente sus efectos en la matriz¹⁷.

¹⁶ Ibidem. pag. 14

¹⁷ Idem.

1.1.6 Elementos promotores de ferrita vs. elementos promotores de austenita.

Los elementos de aleación afectan la relación del equilibrio de fases con relación a la estabilidad de la fase austenita, ferrita y martensita. Los elementos adicionados a los aceros inoxidables pueden ser divididos en aquellos que promueven o estabilizan cualquiera de las dos fases, ferrita y austenita.

Los aceros inoxidables austeníticos contienen elevados niveles de níquel y otros elementos los cuales promueven la formación de la fase austenita, por eso esta es estable a temperatura ambiente y por debajo de la temperatura ambiente. Los aceros inoxidables ferríticos contienen un balance de elementos tales como grandes contenidos de cromo, tal que la ferrita es la fase metalúrgica predominante presente. Los aceros inoxidables martensíticos son austeníticos a elevadas temperaturas, pero esta austenita es inestable y se forma por un enfriamiento. Con el balance de los elementos promotores de las fases austenita y ferrita; la microestructura de los aceros inoxidables puede ser controlada. Este balance tiene una importante implicación con respecto a las propiedades mecánicas, resistencia a la corrosión y la soldabilidad¹⁸.

● *Elementos promotores de la fase ferrítica.*

Cromo
Molibdeno
Silicio
Niobio
Titanio
Aluminio
Vanadio
Tungsteno

● *Elementos promotores de la fase austenita.*

Níquel
Manganeso
Carbón
Nitrógeno
Cobre
Cobalto

¹⁸Welding Metallurgy and Weldability of Stainless Steels. John C. Lippold and Damian J. Kotecki

1.2 Acero inoxidable martensítico.

Los aceros inoxidables martensíticos están basados en un sistema ternario Fe-Cr-C. Ellos experimentan una transformación isotérmica y forman martensita de la austenita cuando están sometidas a una velocidad de enfriamiento rápido, excepto cuando el enfriamiento es muy lento. Estos aceros son generalmente endurecidos al aire, ya que cuando ellos son sacados del horno como austeníticos, el enfriamiento en aire quieto es suficientemente rápido para producir extensamente la martensita. Velocidades normales de enfriamiento de la soldadura también son lo suficientemente rápidas para producir tanto en la soldadura como en la zona afectada térmicamente microestructuras que son predominantemente martensíticas.

La resistencia a la corrosión de los aceros inoxidables martensíticos no es tan buena como los otros grados, debido al relativamente bajo contenido de cromo (12-14%) y elevado contenido de carbón. Estas aleaciones generalmente son seleccionadas para aplicaciones donde una combinación de alta resistencia a la cedencia y resistencia a la corrosión bajo condiciones ambientales atmosféricas es requerido. El bajo contenido de cromo y bajo contenido de elementos aleantes de los aceros inoxidables martensíticos los hacen también menos costosos que los otros tipos.

Las aplicaciones comunes de los aceros inoxidables incluyen tuberías de vapor, gas, hidroturbinas, tuberías y válvulas para el manejo del petróleo y refinerías, etc. Los supermartensíticos de baja aleación, están siendo usados para el aceite y tuberías de gas. Los aceros inoxidables martensíticos generalmente no son usados por encima de 650°C (1200°F), debido a la degradación de sus propiedades mecánicas y resistencia a la corrosión. Por la formación de martensita sin templar durante el enfriamiento después de la soldadura, las aleaciones martensíticas son consideradas las menos soldables de los aceros inoxidables¹⁹.

1.2.1 Metalurgia física y mecánica.

En el sentido más amplio, los aceros inoxidables están basados en el sistema binario hierro-cromo. La fase ferrita cuya estructura cristalina es cúbica centrada en el cuerpo (bcc) es estable sobre un amplio rango de

¹⁹ Welding Metallurgy and Weldability of Stainless Steels. John C. Lippold and Damian J. Kotecki

composición y temperatura. A bajas concentraciones de cromo, menos del 12%, la austenita de estructura cristalina cúbica centrada en las caras (fcc) forma ferrita en estado sólido durante el enfriamiento. La región del diagrama de fases en el cual la austenita es estable a menudo es referida como el bucle gama. Bajo condiciones de enfriamiento en equilibrio, la austenita que se forma dentro del bucle gama transformará a ferrita; pero bajo condiciones de enfriamiento más rápido, la austenita transformará en martensita. La mayoría de los aceros inoxidables martensíticos contienen otros elementos de aleación, generalmente el carbono, el cuál expande el bucle gama, de tal modo promueve la austenita y facilita la transformación de la martensita.

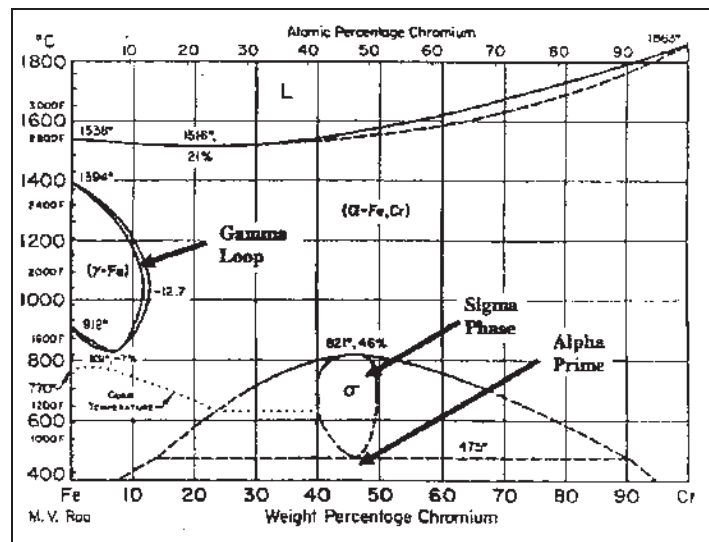


Figura 1.1 Diagrama de equilibrio Fe-Cr.

La adición del carbono al sistema Fe-Cr altera y complica significativamente el equilibrio de las fases. Ya que el carbono es un promotor de la austenita este expandirá el bucle gama, permitiendo a la austenita ser estable a temperaturas elevadas con muchos más elevados porcentajes de cromo. Incluso los pequeños aumentos de carbono resultan en una dramática expansión del bucle gama. Esto es importante para el desarrollo de los aceros inoxidables martensíticos, ya que para formar martensita durante el enfriamiento, estos aceros deben ser austeníticos a elevadas temperaturas. Para los aceros inoxidables ferríticos, el tamaño del bucle gama debe ser controlado tal que poco o nada de austenita se forma a elevadas temperaturas.

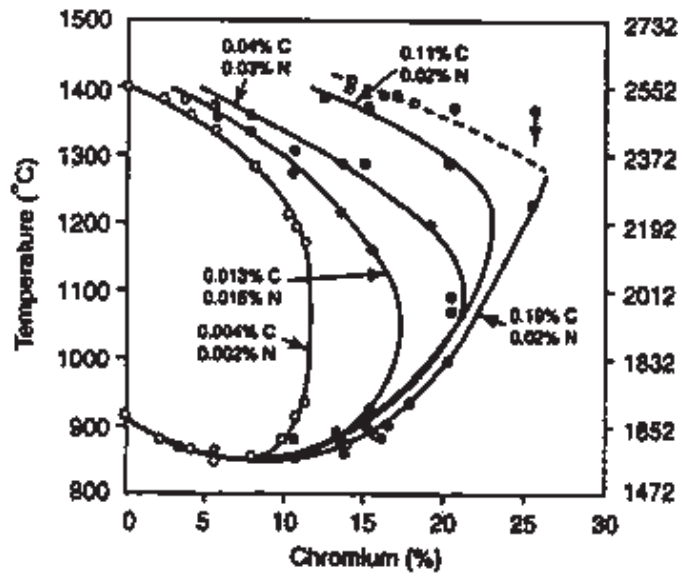


Figura 1.2 Efecto del carbón en la expansión del campo de la fase austenita.

El sistema ternario Fe-Cr-C describe mejor la transformación de fases que pueden ocurrir en el calentamiento o enfriamiento en las soldaduras de los aceros inoxidable martensíticos. Para permitir que el sistema ternario sea visto como una función de la temperatura, es necesario colocar uno de los elementos en un valor constante. De esta forma, un diagrama de fases pseudobinario puede ser construido. Tal diagrama es llamado pseudobinario por que este representa una proyección bidimensional de un sistema tridimensional. Debido a esto, el diagrama no puede ser usado de la misma forma que un diagrama de fases binario.

Es importante observar que en el rango de 0.1 a 0.25wt% de carbón, estos aceros solidifican como ferrita; pero forma algo de austenita o una mezcla de ferrita y austenita al final de la solidificación. El enfriamiento en el rango de solidificación, el diagrama predice que dentro de este rango de carbón toda la ferrita se transforma a austenita. A temperaturas por debajo de 800°C (1470°F) las fases en equilibrio son ferrita y carburos (Cr_{23}C_6).

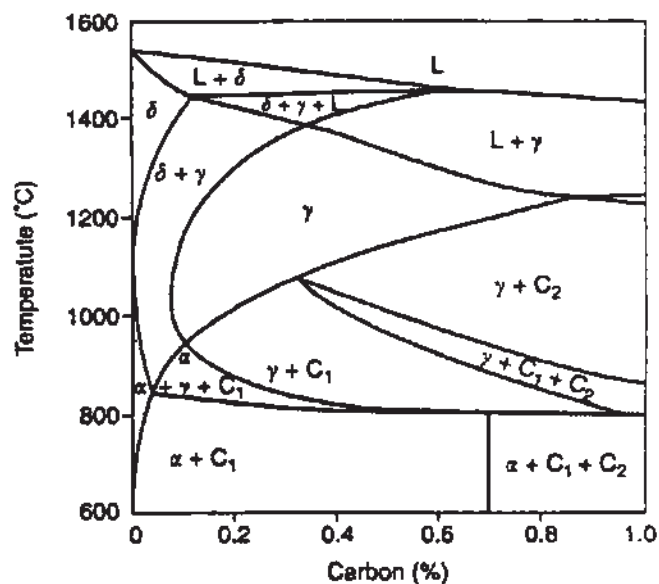


Figura 1.3 Diagrama pseudobinario Fe-Cr-C, 13% Cr acero 410.

Bajo condiciones normales de enfriamiento de la soldadura, la austenita que esta presente a elevadas temperaturas transformará a martensita. Muchos de los aceros inoxidables martensíticos retendrán algo de ferrita a elevadas temperaturas en la matriz de la martensita; pero su presencia es una función del balance de los elementos promotores de ferrita y austenita. Con elevados contenidos de carbón, el campo de la austenita se expande promoviendo una estructura completamente martensítica. Un elevado contenido de carbón resulta en una martensita más dura y frágil que es más propenso al agrietamiento inducido por hidrógeno y posible fractura frágil.

Un diagrama isotérmico de transformación, puede ser usado para predecir la microestructura que se forma en el metal depositado y la zona afectada térmicamente durante el enfriamiento del campo de la fase austenítica.

La nariz de la curva de formación de la ferrita ocurre en tiempos excedentes a los 100 segundos. Para la mayoría de las soldaduras de fusión, esto resulta en la formación de una estructura predominantemente martensítica con elevadas durezas (sobre 45 HRC) en el metal de soldadura y en porciones de la zona afectada térmicamente.

Si la austenita a elevadas temperaturas puede ser enfriada por debajo de los 700°C (1290°F) en menos de 200 segundos o sobre 3 minutos, manteniendo la temperatura ligeramente más alta que la temperatura M_s , el metal puede permanecer en austenita por periodos de hasta una semana o más. Esta característica puede ser muy útil en la selección del precalentamiento; la soldadura multipasadas puede ser realizada bajo estas condiciones, y la soldadura depositada permanecerá como austenita, la cual fácilmente acomodará las tensiones producidas por la contracción de la soldadura; al mismo tiempo, el hidrógeno puede escapar lentamente, por que su coeficiente de difusión mucho más bajo en la austenita que en la ferrita o martensita. Cuando la soldadura es terminada y finalmente se le permite enfriar, la austenita del metal depositado puede transformar a martensita. Esta transformación es acompañada por una expansión del volumen por que la martensita es menos densa que la austenita, el metal depositado puede llegar a temperatura ambiente bajo esfuerzos de compresión, los cuales no promueven el agrietamiento²⁰.

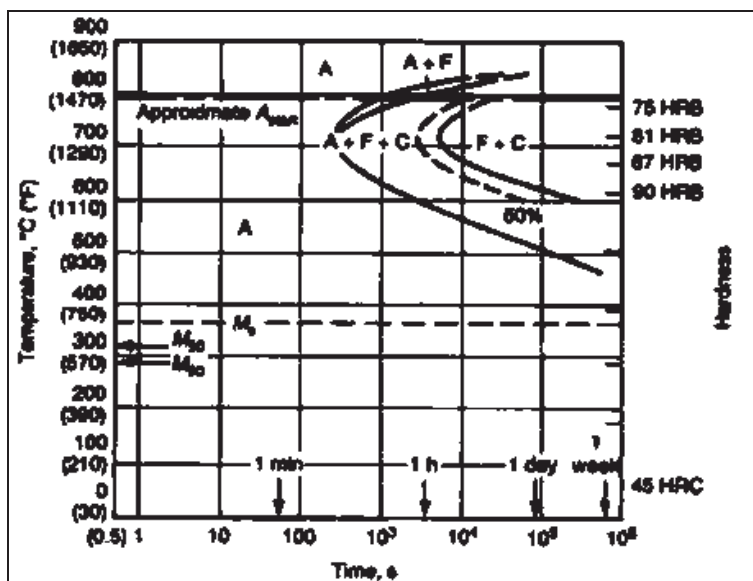


Figura 1.4 Diagrama de transformación isotérmica, acero 410.

²⁰ Welding Metallurgy and Weldability of Stainless Steels. Jhon C. Lippold and Damian J. Kotecki

1.2.2 Metalurgia de la soldadura.

1.2.2.1 Zona de fusión.

La zona de fusión de los aceros inoxidables martensíticos con porcentajes nominales de 11 a 14wt% de cromo y 0.1 a 0.25wt% de carbón solidifica como ferrita delta. La segregación de carbón y otros elementos de aleación durante la solidificación puede en algunos casos resultar en la formación de austenita, o una mezcla de ferrita y austenita al final de la solidificación. Como el enfriamiento de la soldadura se realiza en estado sólido, la austenita consumirá la ferrita resultando en una estructura completamente austenítica por debajo de los 1100°C (2012°F).

Ruta de transformación 1: microestructura completamente martensítica.

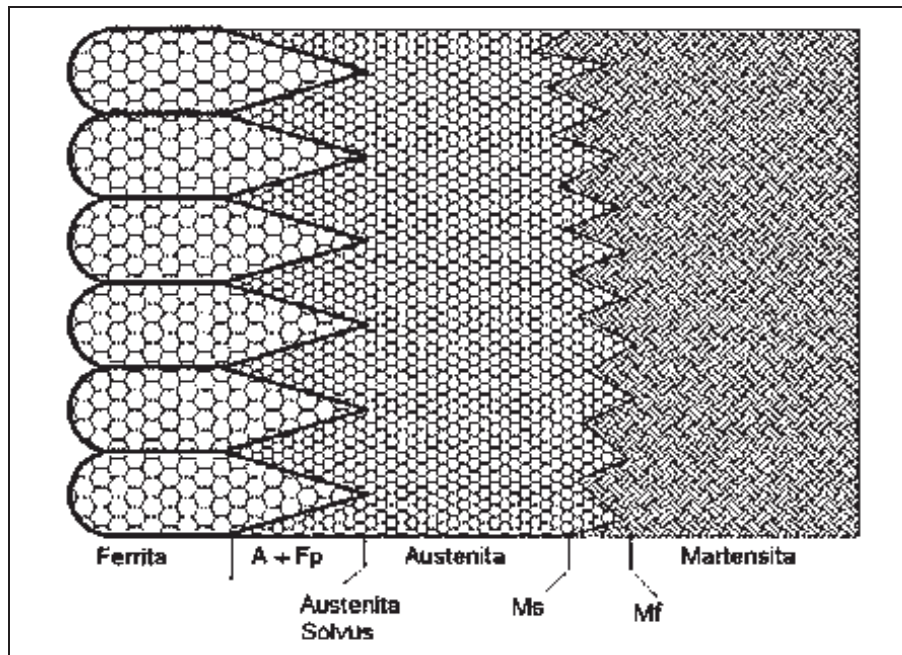
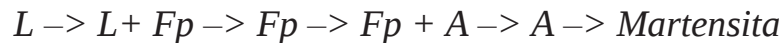


Figura 1.5 Comportamiento de la transformación de una zona de fusión completamente martensítica.

Si se forma algo de ferrita al final de la solidificación, esta ferrita puede ser lo suficientemente enriquecida por elementos promotores de ferrita (particularmente de Cr y Mo si esta presente) tal que la ferrita no transformará en austenita durante el enfriamiento por debajo del rango de la temperatura de solidificación. Esta ferrita reside a lo largo de la solidificación en el grano y límites del subgrano, y al final la microestructura de la soldadura consistirá de una mezcla de martensita y ferrita eutéctica, ya que se presume que esta ferrita se forma vía una reacción eutéctica al final de la solidificación. El aumento de la ferrita dependerá en la proporción de elementos promotores de ferrita o austenita y las condiciones de solidificación²¹.

Ruta de transformación 2: microestructura con dos fases martensita y ferrita eutéctica.

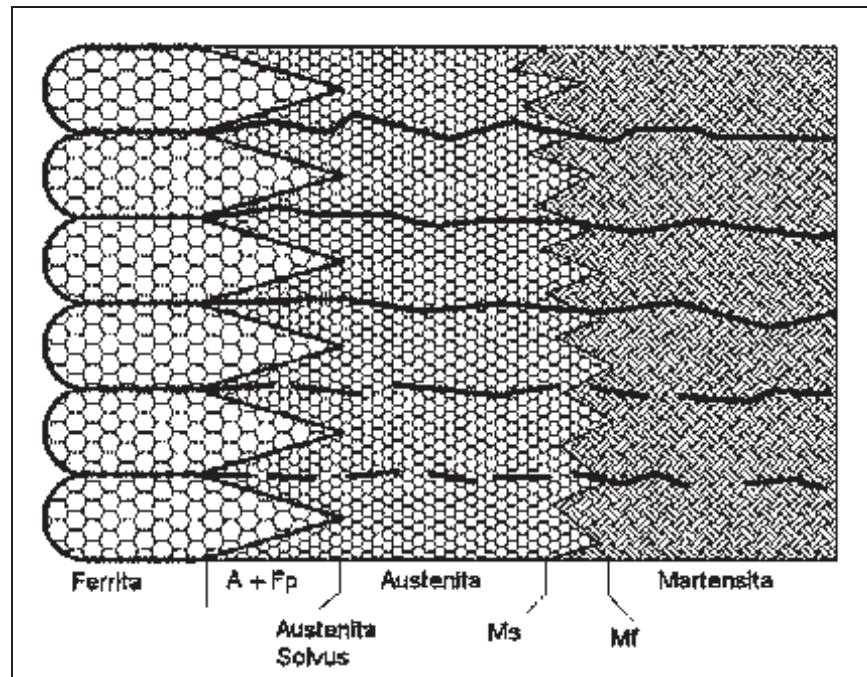
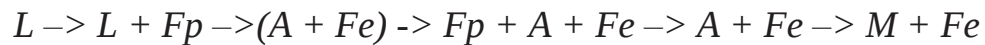


Figura 1.6 Comportamiento de la transformación de una zona de fusión de martensita y ferrita.

²¹ Welding Metallurgy and Weldability of Stainless Steels. Jhon C. Lippold and Damian J. Kotecki

1.2.2.2 Zona afectada por el calor ZAC.

La zona afectada térmicamente en la soldadura de los aceros inoxidables martensíticos puede exhibir un número de regiones microestructurales distintas. En los aceros de baja aleación, cuatro distintas regiones pueden ser identificadas por examinación metalúrgica en un microscopio óptico y por la medición de la microdureza transversal. En la porción adyacente a los límites de fusión, el volumen de la microestructura a elevadas temperaturas consiste de austenita, pero alguna ferrita puede estar presente en los límites de grano de la austenita. Ya que el carbón es un promotor de la austenita, incrementando el carbón sobre 0.15wt% expandirá el campo de la fase austenita y reducirá el aumento de ferrita en la microestructura a elevadas temperaturas. En enfriamientos a temperatura ambiente, la austenita transforma a martensita y algunos restos de ferrita en la microestructura. Los aumentos de ferrita que están presentes a temperatura ambiente serán una función del aumento que estuvo presente inicialmente y la velocidad de disolución de esta ferrita ya que se enfría a través del campo de la fase austenita. La presencia de la ferrita puede promover un ablandamiento relativo local adyacente a la zona de fusión y a la ZAC.

Si las aleaciones con elevados contenidos de carbón son consideradas; la región de dos fases austenita+ferrita se encogerá y eventualmente desaparecerá. Esto resultará en la eliminación de la región suavizada en el límite de grano, ya que la martensita sin temprar se extenderá hasta el final del límite de fusión²².

1.2.2.3 Transformación de fase.

La transformación de fase predominante en la soldadura de los aceros inoxidables martensíticos es la transformación de austenita a martensita que ocurre en la zona de fusión y en las regiones de la zona afectada por el calor que han sido calentadas dentro del campo de la fase austenítica. Si más de un pequeño por ciento de ferrita existe en un acero inoxidable predominantemente martensíticos, la disparidad en las propiedades mecánicas entre la ferrita y la martensita necesita ser tomada en cuenta.

²² Welding Metallurgy and Weldability of Stainless Steels. Jhon C. Lippold and Damian J. Kotecki

El diagrama de Balmforth; puede ser utilizado para predecir el contenido de ferrita en el metal de soldadura de muchos aceros inoxidable; este diagrama predice el contenido de ferrita en condición de soldadura y no considera cualquier disolución de la ferrita que puede ocurrir durante la subsecuente exposición térmica; tal como durante en la soldadura multipasadas o tratamiento post soldadura²³.

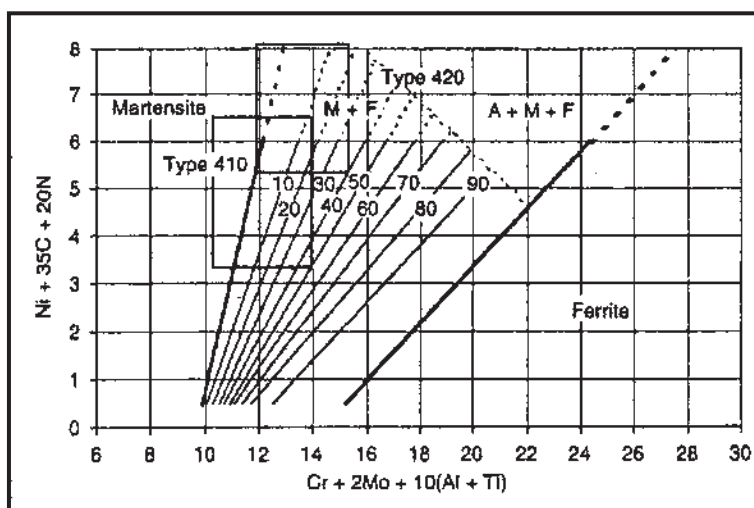


Figura 1.7 Diagrama Balmforth.

1.2.2.4 Tratamiento térmico post soldadura.

El tratamiento térmico post soldadura casi siempre es requerido para los aceros inoxidables martensíticos. Incluso en los niveles de carbón tan bajos como 0.1wt%, la dureza en condición de soldadura puede exceder de 30 a 35 HRC. El tratamiento térmico post soldadura es utilizado primordialmente para templar la martensita, pero también provee un cierto relevado de esfuerzos cuando elevados niveles de esfuerzos residuales están presentes. Los tratamientos térmicos post soldadura son normalmente desarrollados en el rango de 480 a 750°C, aunque temperaturas tan bajas como 200°C han sido también usadas. Virtualmente no hay ablandamiento si el temple es hecho por debajo de 480°C; pero el temple por debajo de esta temperatura puede ser usado para mejorar la dureza y la estabilidad dimensional después del maquinado. El tiempo del tratamiento térmico depende del grosor de la sección, pero normalmente de 30 a 2 horas es suficiente.

²³ Welding Metallurgy and Weldability of Stainless Steels. Jhon C. Lippold and Damian J. Kotecki

Metalúrgicamente, el temple promueve la transformación de la martensita a ferrita y carburos muy finos. Esta transformación reduce la resistencia a la cedencia pero mejora la ductilidad y la dureza. Si los carburos con excepción de los carburos de cromo se forman a temperaturas intermedias, puede haber un grado de endurecimiento secundario que compensa el ablandamiento de la martensita²⁴.

1.2.3 Soldabilidad de los aceros inoxidable martensíticos.

Debido a la presencia de martensita no templada seguida de la soldadura, los aceros inoxidable martensíticos pueden ser susceptibles al agrietamiento inducido por hidrógeno. El uso del precalentamiento y el tratamiento térmico post soldadura generalmente es recomendado en la soldadura de estas aleaciones. Los procesos y la practica de bajo hidrogeno reducen la cantidad de absorción de hidrogeno durante la soldadura y son esenciales en la unión de aceros inoxidable martensíticos.

La dureza y la ductilidad son propiedades importantes en el material. Los materiales que tienen una pobre dureza potencialmente son sujetos a una falla frágil catastrófica bajo cargas dinámicas. Los materiales que carecen de ductilidad también son propensos a una falla catastrófica repentina. El tratamiento térmico post soldadura ayuda a mejorar la dureza y la ductilidad de los componentes de aceros martensíticos soldados por el templado de la estructura martensítica. La siguiente tabla muestra los resultados del ensayo de tensión para la soldadura de varios aceros inoxidable martensíticos producida por arco sumergido. Todas las aleaciones son utilizadas para recubrimiento de rodillos de colada continua. Cabe mencionar que las aleaciones con pequeñas adiciones de vanadio se ablandan más lentamente como la temperatura del tratamiento post soldadura se va incrementando. Esto es indudablemente debido al endurecimiento secundario efecto de los carburos de vanadio en el rango de temperatura del tratamiento térmico post soldadura²⁵.

²⁴ Welding Metallurgy and Weldability of Stainless Steels. Jhon C. Lippold and Damian J. Kotecki

²⁵ Idem.

ALEACIÓN	410	410NiMo	420	423L	423Cr	424A
%C	0.08	0.05	0.23	0.15	0.15	0.09
%Mn	0.8	0.8	1.2	1.2	1.2	0.8
%Si	0.4	0.5	0.4	0.4	0.4	0.4
%Cr	12.5	13.0	13.0	11.5	13.5	13.0
%Ni	-----	2.0	-----	2.0	2.0	4.5
%Mo	-----	1.0	-----	1.0	1.0	1.0
%V	-----	-----	-----	0.15	0.15	-----
DUREZA, ROCKWELL C						
En condición de soldadura	26	36	52	43	46	43
2 hrs. a 425°C	25	39	48	42	45	41
2 hrs. a 480°C	25	38	48	46	46	39
2 hrs. a 535°C	21	29	36	38	38	35
2 hrs. a 600°C	13	25	30	33	34	31
2 hrs. a 650°C	10	19	27	32	32	28
RESISTENCIA ÚLTIMA A LA TENSIÓN (Ksi)						
Después de 425°C	159	170	229	203	212	183
Después de 480°C	164	159	198	205	205	184
Después de 535°C	118	132	151	168	172	149
Después de 600°C	111	124	141	160	156	138
Después de 650°C	104	117	128	153	153	143
RESISTENCIA A LA CEDENCIA (Ksi)						
Después de 425°C	129	134	178	169	169	153
Después de 480°C	121	132	125	149	163	156
Después de 535°C	97	115	118	143	142	127
Después de 600°C	94	105	117	144	125	113
Después de 650°C	86	89	106	124	123	106
ELONGACIÓN (%)						
Después de 425°C	3	7	2	4	6	10
Después de 480°C	6	14	3	8	2	12
Después de 535°C	16	17	15	12	10	11
Después de 600°C	17	19	15	14	11	14
Después de 650°C	20	18	17	14	12	11

Tabla 1.2 Efecto del tratamiento térmico post soldadura.

1.2.4 Solidificación y agrietamiento en líquido.

Muchos aceros inoxidable martensíticos solidifican como ferrita, de ahí su baja susceptibilidad al agrietamiento durante la solidificación de la soldadura. Sin embargo, ciertos factores son conocidos por incrementar la probabilidad del agrietamiento durante la solidificación. Estos factores incluyen la presencia del niobio en la aleación y muy bajos niveles de manganeso. Aceros inoxidable martensíticos con muy elevados niveles de carbón pueden solidificar como austenita; la cual lo deja más sensible al agrietamiento durante la solidificación²⁶.

1.2.5 Agrietamiento por recalentamiento.

El agrietamiento por recalentamiento ocurre durante el ciclo térmico impuesto en una soldadura por tratamiento térmico post soldadura o en el calentamiento de pasadas previas en soldaduras multipasadas. El molibdeno ha sido asociado con el agrietamiento por recalentamiento en estos aceros. Impurezas tales como sulfuros, fosfuros, antimonio, estaño, boro y cobre también han sido ligadas a este fenómeno de agrietamiento. Minimizando el contenido de impurezas del acero, incrementando el calor de entrada y eliminando la concentración de esfuerzos puede evitar el agrietamiento por recalentamiento. En general, los aceros inoxidable martensíticos no son susceptibles al recalentamiento o tratamiento post soldadura²⁷.

1.2.6 Agrietamiento inducido por hidrógeno.

El agrietamiento inducido por hidrógeno (HIC) es una función de la composición, contenido de hidrógeno, microestructura y restricciones. Si uno de estos puede ser controlado, el agrietamiento inducido por hidrógeno puede ser evitado. La práctica de la soldadura baja en hidrógeno, la aplicación de precalentamientos apropiados y control de la temperatura de la interfase ayudará a reducir el contenido de hidrógeno. La combinación del precalentamiento y el control de calor suministrado, tipo de enfriamiento lento de la soldadura y permitir algún temple a la martensita. Enfriamientos muy despaños de la temperatura de interfase a temperaturas por debajo de MF son también útiles.

²⁶ Welding Metallurgy and Weldability of Stainless Steels. Jhon C. Lippold and Damian J. Kotecki

²⁷ Idem.

En algunos casos, los aceros inoxidable austeníticos como metal de aporte pueden ser usados con el grado martensíticos. Esto resulta en un metal de aporte de dos fases austenita y ferrita plus que tienen elevada solubilidad por el hidrógeno y mejora la dureza y la ductilidad. Estos metales de aporte pueden tener más baja resistencia que el metal base²⁸.

1.3 Revestimiento duro (recubrimiento).

El revestimiento duro o recubrimiento es una forma de capa en la cual una aleación es aplicada a una superficie metálica con el principal propósito de reducir el desgaste o pérdida de material, esto es, para extender la vida de un componente en particular. Las aleaciones para recubrimientos son aplicadas comúnmente por soldadura, el uso del recubrimiento es generalmente limitado a esos usos que implican una cierta forma de desgaste mecánico. Por definición, el revestimiento duro excluye la aplicación de materiales exclusivamente para prevención de la corrosión o resistencia al escamamiento a elevadas temperaturas. También excluye el endurecimiento de superficies por tratamiento térmico. La corrosión y/o el escamamiento a elevadas temperaturas pueden tener una mayor influencia en el tipo de desgaste y como tal se convierten en los factores significantes en la selección de los materiales para revestimiento duro²⁹.

1.3.1 Desgaste.

Desgaste es definido como “el daño de una superficie sólida causada por la remoción o desplazamiento de material por acción mecánica del contacto con un sólido, líquido o gas”. El revestimiento duro es usado frecuentemente para prevenir o controlar varias formas de degradación superficial tales como desgaste metal con metal y/o desgaste abrasivo. Sin embargo, debe ser observado que el revestimiento duro es también efectivo en contener otras formas de desgaste tales como impacto en condiciones de carga³⁰.

²⁸ Welding Metallurgy and Weldability of Stainless Steels. Jhon C. Lippold and Damian J. Kotecki

²⁹ ASM International. The Materials Information Society, Hard Facing, Kenneth C. Antony and D.L. Graham.

³⁰ Idem.

1.3.1.1 Desgaste metal-metal.

Desgaste metal-metal o adhesivo, ocurre cuando dos superficies metálicas pobremente lubricadas se deslizan cara bajo una carga. En un nivel microscópico, estas superficies metálicas consisten de picos y valles. El deslizamiento bajo cargas causa algunos picos microscópicos de la oposición de las superficies al entrar en contacto junto con la soldadura. El deslizamiento continuo causa desgarramiento de los picos en la soldadura.

El desgaste metal-metal se previene mejor o minimiza por lubricación. El revestimiento duro es utilizado para minimizar el desgaste metal-metal en aplicaciones de ingeniería donde la lubricación es ineficiente, tal como bajo presiones extremadamente elevadas en los dados de trefilado, o imposibles por ejemplo a elevadas temperaturas en las válvulas de los motores. Cuando el revestimiento duro es requerido, materiales disímiles o baja fricción son preferidos.³¹

1.3.1.2 Desgaste abrasivo.

El desgaste abrasivo ocurre cuando partículas duras tal como rocas, arena o fragmentos metálicos se deslizan o ruedan a través de la superficie bajo presión. El material retirado depende de la habilidad de la dureza de las partículas (abrasivas) que indentan o penetran la superficie. Por lo tanto, para que cause un desgaste abrasivo este debe ser más duro que la superficie del material contra el que se está deslizando o sobre el que está repercutiendo. Una manera obvia de reducir el desgaste abrasivo es incrementar la dureza de la superficie desgastada. Sin embargo, otras propiedades del material tales como fatiga y resistencia deben ser consideradas, particularmente en situaciones de elevadas tensiones.

Hay muchas formas y muchas condiciones bajo las cuales una partícula dura abrasiva puede indentar o afectar en una superficie metálica. Consecuentemente, el desgaste abrasivo generalmente es dividido en tres tipos generales: excavación por abrasión, abrasión por elevadas tensiones y abrasión por bajas tensiones³².

³¹ ASM International. The Materials Information Society, Hard Facing, Kenneth C. Antony and D.L. Graham.

³² Idem.

1.3.1.2.1 Excavación por abrasión.

Es una forma bruta de desgaste abrasivo en el que la abrasión es excepcionalmente grande de tamaño y de elevadas cargas, resultando en surcos por desgaste, o en la formación de surcos, que son realmente detectados por el ojo humano sin ayuda. Condiciones de carga de alto impacto son características de la excavación por abrasión y a menudo son las consideraciones primarias en la selección de la aleación del revestimiento duro. Frecuentemente esto es necesario para sacrificar la resistencia al desgaste por la dureza para minimizar excavación por abrasión³³.

1.3.1.2.2 Abrasión por altas tensiones.

Es una forma de desgaste por abrasión en el cual la carga entre la superficie abrasiva y la superficie desgastada esta suficientemente demolida o fragmentadas las partículas abrasivas. Bajo estas condiciones el desgaste puede resultar de la deformación plástica local, fatiga de fases dúctiles en la superficie desgastada y/o fractura de fases frágiles en la superficie desgastada³⁴.

1.3.1.2.3 Abrasión por bajas tensiones.

Algunas veces referida como abrasión por arañeo o erosión, es una forma de desgaste abrasivo en el cual las tensiones impuestas en las partículas abrasivas no excedan la fuerza demoledora de la abrasiva. El mecanismo de este tipo de abrasión es micromaquinado, en el cual las partículas abrasivas actúan como herramientas cortadoras miniaturas. Los parámetros que son importantes en el corte de metal, tales como ángulo y carga influyen. En algunas instancias, se forman pequeñas ranuras y en otras indentaciones repetidas de la superficie causan la falla por fatiga³⁵.

³³ Ibidem. Pag. 31

³⁴ Idem.

³⁵ Idem.

1.3.1.2.4 Otros factores que afectan la selección de los recubrimientos duros.

Otros factores tales como impacto en condiciones de carga, oxidación por corrosión o elevadas temperaturas pueden afectar el desgaste y la selección de las aleaciones para el recubrimiento duro.

Materiales resistentes para el trabajo duro, tales como los aceros austeníticos, son necesarios donde materiales de ingeniería no pueden soportar el impacto en condiciones de carga pesada sin deformarse o fracturarse, o donde los impactos pesados son repetidos muy a menudo que la deformación continua o progresiva es inevitable.

Elevadas temperaturas reducen la resistencia al desgaste reduciendo la dureza, resistencia a la corrosión e incrementando la corrosión o el escamamiento. Una escama de óxido tiende a proteger la superficie de una oxidación futura; sin embargo, en aplicaciones a elevadas temperaturas ocurre el desgaste mecánico; el desgaste remueve continuamente la escama protectora, permitiendo que la oxidación proceda a altas velocidades.

La corrosión es perjudicial a una aleación normalmente teniendo excelente resistencia al desgaste metal-metal o resistencia a la abrasión. La presencia de humedad es suficiente para causar la corrosión, la presencia de sales y ácidos (bajos de pH) en el agua normalmente incrementará el potencial para la corrosión. Como es el caso del escamamiento con altas temperaturas, varias aleaciones derivan su resistencia a la corrosión de un metal adherente, un óxido tipo película que se forma rápidamente en la superficie desgastada. Esto es conocido como pasivación. Sin embargo, en un ambiente de corrosión por desgaste mecánico esta película es continuamente removida y la corrosión procede a altas velocidades³⁶.

1.3.2 Dureza.

La deposición de un recubrimiento duro constituye mini fundiciones con microestructuras variables y propiedades dependientes al método de deposición, solidificación, cinética, dilución, etc. Consecuentemente, las

³⁶ Ibidem. Pag. 32

propiedades mecánicas convencionales de las aleaciones para el revestimiento duro (tensión, impacto y ruptura por tensión) son rara vez medidas.

La dureza de un metal es comúnmente determinada por la medida de la resistencia a la indentación. Estas medidas son logradas aplicando una suficiente carga conocida con un indentador teniendo una configuración específica para formar una impresión en la superficie³⁷.

1.3.3 Aleaciones para revestimiento duro.

Básicamente existen cuatro sistemas de aleación para revestimiento duro: tungsteno (wolframio W), cobalto (Co), níquel (Ni) y base hierro (Fe). El sistema tungsteno o carburo de tungsteno, es caracterizado por su excelente resistencia al desgaste abrasivo y dependiendo de la aleación de la matriz, es capaz de tener una excelente resistencia a la corrosión. El sistema base cobalto se caracteriza por tener una excelente resistencia al desgaste adhesivo y una excelente resistencia en ambientes severos. El sistema base níquel es caracterizado por tener excelente resistencia ambiental, dependiendo de la composición exacta, es capaz de balancear la resistencia al desgaste adhesivo y la resistencia al desgaste abrasivo. El sistema base hierro abraza muchos tipos de aleaciones que se extiende desde los aceros aleados de bajo carbón hasta los altamente aleados (25 a 50%) de hierro. El sistema base hierro generalmente es caracterizado por tener excelente resistencia al desgaste abrasivo y excelente resistencia al impacto, dependiendo en el contenido de aleación y por su bajo costo en comparación a los otros sistemas de aleación.

Para cumplir los requisitos de una multitud de aplicaciones de desgaste, en términos de ambas propiedades y economía; un gran número de aleaciones han sido desarrollados. Varias de estas aleaciones son cubiertas por los sistemas de clasificación de la AWS especificación A5-13 y por la ASM, las cuales clasifican las aleaciones por su composición.

El sistema de clasificación según la ASM es listada en la tabla 2, la cual consiste en 5 grupos. Los aceros de baja aleación, que se utilizan sobre todo como material de revestimiento más duro son aleaciones más resistentes al desgaste; así como algunas composiciones para aceros grado herramienta, son incluidos en el grupo 1. Dentro del grupo 2 se encuentran los aceros austeníticos al manganeso para trabajo duro (grupos 2C y 2D) y los aceros de

³⁷ Ibidem. Pag. 33

alta aleación, los hierros con elevada resistencia a la abrasión son incluidos también en el grupo 2. Los más caros pero más versátiles son las aleaciones de base níquel y base cobalto que se encuentran dentro del grupo 4. Las aleaciones base carburo de tungsteno son designados en el grupo 5³⁸.

GRUPO	CONTENIDO TOTAL DE LA ALEACIÓN, %	PRINCIPALES ELEMENTOS DE ALEACIÓN
MATERIALES FERROSOS DE BAJA ALEACIÓN		
1A	2 a 6	Cr, Mo, Mn
1B	6 A 12	Cr, Mo, Mn
MATERIALES FERROSOS DE ALTA ALEACIÓN		
2A	12 a 25	Cr, Mo
2B	12 a 25	Mo, Cr
2C	12 a 25	Mn, Ni
2D	30 a 37	Mn, Cr, Ni
3A	25 a 50	Cr, Ni, Mo
3B	25 a 50	Cr, Mo
3C	25 a 50	Co, Cr
ALEACIONES BASE NÍQUEL Y BASE COBALTO		
4A	50 a 100	Co, Cr, W
4B	50 a 100	Ni, Cr, B
4C	50 a 100	Cr, Ni, Co
CARBURO DE TUNGSTENO		
5	75 a 96	WC en matriz metálica

Tabla 1.3 Clasificación de las aleaciones para revestimiento duro según ASM.

Las aleaciones para revestimientos duros cubiertas por la AWS especificación A5-13, barras para soldadura superficial y electrodos, son:

- 1.- Aceros de alta velocidad, (Fe5).
- 2.- Aceros austeníticos al manganeso, (FeMn).
- 3.- Aleaciones Cr-Co-W o base cobalto, (CoCr).
- 4.- Hierros austeníticos con alto cromo, (FeCr).
- 5.- Aleaciones Ni-Cr-B, (NiCr).

La AWS especificación A5-13 también incluye varias aleaciones base cobre. La composición de algunas de las más comunes base hierro, base cobalto y base níquel estas aleaciones son incluidas en el sistema de especificaciones de la AWS que se muestran en la tabla 3. Las aleaciones de

³⁸ Ibidem. Pag. 34

carburo de tungsteno y otras aleaciones producidas en forma de compuesto son cubiertas en la AWS especificación A5-21³⁹.

Clasificación AWS		Composición Química Nominal, %.					
Barra de soldadura	Electrodos	C	Mn	Si	Cr	Ni	Otros
ALEACIONES BASE HIERRO							
1 RF35-A	EFe5-A	0.85	0.50	0.50	4.0	----	5.0Mn, 2.0V
2 RFe5-B	EFe5-B	0.70	0.50	0.50	4.0	----	7.0Mn, 1.0V
3	EFe5-C	0.40	0.50	0.70	4.0	----	7.0Mn, 1.0V
4	EFeMn-A	0.70	14.0	0.8	0.50	3.5	-----
5	EFeMn-B	0.70	14.0	0.8	0.50	----	1.0Mn
6 RFeCr-A1	EFeCr-A1	4.0	6.0	2.0	28.0	----	-----
7	EFeCr-A2	4.0	<1.0	1.5	28.0	3.5	-----
ALEACIONES BASE COBALTO							
8 RCoCr-A	ECoCr-A	1.0	1.0	2.0	29.0	3.0	4.5W, 3.0Fe
9 RCoCr-B	ECoCr-B	1.5	1.0	2.0	29.0	3.0	8.0W, 3.0Fe
10 RCoCr-C	ECoCr-C	2.5	1.0	2.0	29.0	3.0	12.0W, 3.0Fe
ALEACIONES BASE NÍQUEL							
11 RNiCr-A	ENiCr-A	0.45	----	2.3	11.0	80	2.25Fe, 2.5B
12 RNiCr-B	ENiCr-B	0.60	----	4.0	13.0	76	4.0Fe, 3.0B
13 RNiCr-C	ENiCr-C	0.75	----	4.5	15.0	70	4.5Fe, 3.5B

Tabla 1.4 Clasificación de las aleaciones para revestimiento duro según la AWS, especificación A5-13.

1.3.4 Aleaciones base tungsteno.

Las aleaciones base tungsteno para revestimiento duro generalmente son producidas en la forma de tubo en barra en el cual el polvo de carburo de tungsteno es contenido en un tubo de acero. Las aleaciones base tungsteno para revestimientos duros también son producidos como polvos metalúrgicos sinterizados en barras en los cuales el polvo de carburo de tungsteno es mezclado con un alto rendimiento en las aleaciones con matriz base níquel o base cobalto. El polvo de relleno de carburo de tungsteno en cualquier caso generalmente es una WC/W₂C mezcla derivada de un proceso de fundición. El tamaño de partícula, forma y fracción de peso del polvo de carburo de tungsteno son variados para alterar la microestructura, de ahí las propiedades, de la deposición del revestimiento duro⁴⁰.

³⁹ Ibidem. Pag. 35

⁴⁰ Idem.

1.3.5 Aleaciones base cobalto.

Las aleaciones base cobalto para revestimientos duros son esencialmente aleaciones Co-30Cr con varios aumentos de tungsteno y carbón. Las aleaciones base cobalto con el mayor contenido de carbón son muy frágiles, ellos pueden desarrollar numerosos tipos de grietas sobre la deposición.⁴¹

1.3.6 Aleaciones base níquel.

Las aleaciones base níquel contienen cromo y boro son las más comúnmente usadas para la aplicación de revestimiento duro. Una composición típica nominal es 17% Cr, 3.75% B, 4.5%Si y el resto es níquel. La presencia de varios boruros y carburos en una matriz fuerte en níquel en una deposición muy dura (HRC 67) los cuales proveen excelente resistencia a la abrasión por bajas tensiones. La base níquel y el relativo alto contenido de cromo resulta en una excelente resistencia a la corrosión y resistencia en caliente. Por que del elevado costo relativo de las aleaciones base níquel con respecto a las aleaciones base hierro, ellos son normalmente usadas por esas aplicaciones combinadas de abrasión por bajas tensiones con corrosión o elevadas temperaturas.

El boro, junto con el silicio, reduce significativamente la temperatura de fusión del níquel, resultando en una aleación que tiene excelente fluidez y características de flujo. Estas aleaciones son particularmente favorables a la deposición por spray y fusión⁴².

1.3.7 Aleaciones base hierro.

Las aleaciones base hierro para revestimientos duros utilizan tres diferentes tipos de mecanismos de endurecimiento: formación de carburos, endurecimiento por trabajado y transformación martensítica. Las aleaciones base hierro para revestimiento duro son capaces de alcanzar durezas de aproximadamente de 80 a 55HRC o 60, con amplias gamas correspondientes en resistencia y costo. Estas aleaciones base hierro endurecidas por trabajado

⁴¹ Ibidem. Pag 36

⁴² Idem.

mecánico y transformación martensítica no son estrictamente clasificadas como aleaciones para revestimiento duro⁴³.

1.3.7.1 Formación de carburos.

Estas aleaciones base hierro que son endurecidas por formación de carburos generalmente tienden a ser las más altamente aleadas, por lo tanto son más costosas. Estas aleaciones son caracterizadas por elevados contenidos de cromo (15 a 30%) y altos contenidos de carbón (2 a 4%). Los carburos que se forman en esta clase de aleaciones generalmente son M_7C_3 . Hay unos pocos con elevados contenidos de cromo, aleaciones base hierro con elevado contenido de carbón los cuales también contienen aumentos apreciables de molibdeno. Los carburos que se forman particularmente en estas aleaciones son generalmente M_6C .

Estas aleaciones que son endurecidas por formación de carburos son capaces de endurecer entre 50 a 63 HRC y tienden a ser muy resistentes a varios desgastes abrasivos pero también son muy frágiles. Similar a las aleaciones base cobalto con elevado contenido de carbón, es común para esta clase de aleaciones desarrollar grietas sobre el material depositado⁴⁴.

1.3.7.2 Endurecimiento por trabajado.

Las aleaciones base hierro para revestimientos duros son basados en Fe-15Mn y son a menudo referidos como acero al manganeso Hadfield's. Estas aleaciones son austeníticas, son excepcionalmente resistentes al impacto y son fácilmente trabajados en frío. Estas aleaciones particularmente no son resistentes al desgaste abrasivo y al desgaste adhesivo pero sirve como una excelente base para la aplicación de aleaciones de revestimiento duro más resistentes. La dureza de la aleación depositada del acero Fe-15Mn es aproximadamente 85HRB es fácilmente de incrementar hasta 45HRC o más alta por alguna otra forma de trabajado en frío. Esta forma de endurecimiento mejora la resistencia al desgaste abrasivo, aunque no significativamente, y tiene un efecto nulo en la resistencia al desgaste adhesivo.

⁴³ Ibidem. Pag. 37

⁴⁴ Idem.

Las aleaciones Fe-15Mn particularmente no son resistentes a la corrosión. Sin embargo, la resistencia a la corrosión puede ser mejorada en los niveles de los aceros inoxidable por adiciones de 12 a 15% de cromo⁴⁵.

1.3.7.3 Transformación martensítica.

Son basados en el sistema binario Fe-C y su dureza deriva de la transformación martensítica. Estas aleaciones particularmente no son resistentes al desgaste pero son razonablemente resistentes al impacto y sirve como aumento barato o aleaciones de base para la aplicación de más revestimiento duro resistente al desgaste.

La fracción martensítica de estas aleaciones base hierro es deseable para propósitos de resistencia. Moderados aumentos de Mn, Cr y Mo son frecuentemente adicionados para mejorar el endurecimiento e incrementa la tolerancia de la velocidad de enfriamiento⁴⁶.

1.4 Métodos de deposición para la aplicación de revestimientos duros.

Los revestimientos duros pueden ser aplicados por cualquiera de los procesos de soldadura de fusión comunes capaces de producir la deposición del revestimiento que es metalúrgicamente depositado en el metal base. Es requerida la habilidad del soldador; sin embargo, para asegurar que las propiedades deseadas sean logradas en la deposición del revestimiento duro sin afectar perjudicialmente el metal base o la eficiencia funcional de la pieza soldada.

Virtualmente cualquier metal base capaz de ser soldado por soldadura de fusión es capaz de ser revestido. Sin embargo, unos son más difíciles o requieren mayor habilidad del soldador, que otros. La relativa facilidad o dificultad en la soldadura de una aleación en particular es normalmente juzgado en términos de la habilidad para ser soldada sin agrietarse durante o después de la soldadura. El agrietamiento es un resultado directo de las altas tensiones que se desarrollan durante el rápido y localizado calentamiento a elevadas temperaturas y muy rápido enfriamiento. El nivel de tensiones locales puede exceder la producción de fuerzas del metal base. Si el metal base es dúctil y la pieza es libre, las tensiones serán relevadas por deformación localizada y/o a través de la distorsión de la pieza. Si la soldadura es

⁴⁵ Ibidem. Pag. 38

⁴⁶ Idem.

restringida y/o si el metal base es relativamente frágil, las tensiones serán relevadas a través del agrietamiento de cualquiera de los materiales base, el revestimiento depositado, o ambas.

Hay pocas situaciones donde el agrietamiento es deseable en el metal base; sin embargo, en algunas de las aleaciones para revestimientos duros altamente aleadas, finas grietas o marcas en el depósito es una indicación de que algunas de las tensiones han sido relevadas. Cuando se combinan con tensiones de servicio, estas pueden exceder la fuerza de tensión del depósito y resultar en la formación de grietas profundas extendidas dentro del metal base.

Algunas de las más comunes aleaciones base que son consideradas fáciles de soldar incluidos los revestimientos en los aceros de bajo y medio contenido de carbón, aceros de baja aleación, aceros al manganeso endurecidos por trabajado mecánico, aceros inoxidable austeníticos y aleaciones base níquel en solución sólida. Algunas de las aleaciones más comunes que son consideradas difíciles de revestir incluso el hierro fundido, acero grado herramienta, algunos aceros de baja aleación endurecidos al aire y aceros ferríticos y martensíticos. Las aleaciones base más difíciles de soldar invariablemente requieren precalentamiento, mientras que, las aleaciones fáciles de soldar pueden o no requerir precalentamiento dependiendo en el contenido de carbón y la forma de la superficie es revestida. El precalentamiento disminuye los gradientes térmicos y disminuye la tendencia de iniciarse grietas en el metal base.

Con otras formas de soldadura, los revestimientos duros requieren una preparación superficial adecuada del metal base. Es esencial que el metal base este libre de óxido, suciedad, grasa u otros contaminantes que puedan causar agrietamientos, porosidades, ebullición o inclusiones en la deposición. Las áreas defectuosas tales como grietas o solapado deben ser cortados o reparados antes de la aplicación del revestimiento duro. Secciones delgadas deben ser horneadas para evitar sean cocidas. Los requerimientos para la preparación del metal base son los mismos sin importar el método de deposición excepto con el de spray, donde este método es imprescindible que el metal base sea limpiado con óxido de aluminio y este libre de huellas digitales.

Para alcanzar la fusión entre el metal base y la aleación del revestimiento duro, debe haber una cierta fusión y subsecuentemente una mezcla con la aleación fundida del metal de aporte. El metal base

normalmente contiene menos elementos de aleación, se dice que para diluir el depósito del revestimiento duro.

Algunos de los más comunes métodos de deposición de consumibles para revestimiento duro ya sean como barra o como alambre son: oxiacetileno, soldadura por arco metálico con electrodo revestido, soldadura por arco a gas tungsteno, soldadura por arco gas metal, soldadura por arco sumergido y arco abierto. Algunos de los métodos más comunes para la deposición de revestimiento duro por polvos consumibles incluyen: spray flama, spray plasma y soldadura por arco con transferencia por plasma⁴⁷.

1.5 Procesos convencionales para la aplicación de revestimientos duros.

1.5.1 Proceso OAW.

Este proceso tiene un gran éxito en la historia de la aplicación de recubrimientos duros particularmente en las aleaciones base cobalto y base tungsteno. Las mayores ventajas del oxiacetileno como método de deposición de revestimientos duros son baja dilución, bajos gradientes térmicos (tensiones) y bajo potencial de descarburización. Además, los depósitos por oxiacetileno generalmente están libres de escoria y muy liso. La mayor desventaja del proceso de oxiacetileno es la baja velocidad de deposición y el alto grado de habilidad del soldador.

El acero de los metales base casi siempre son revestidos con un exceso de acetileno o carburización, flama la cual produce sudoración en la superficie del metal base. La sudoración indica que una capa superficial extremadamente delgada ha sido fundida lo cual permite que la aleación del revestimiento difunda más libremente antes de que se apile. El ángulo correcto en el cual se mantiene la antorcha y la posición de la flama produce sudoración, es mostrado en la figura 8.

⁴⁷ Ibidem. Pag. 39

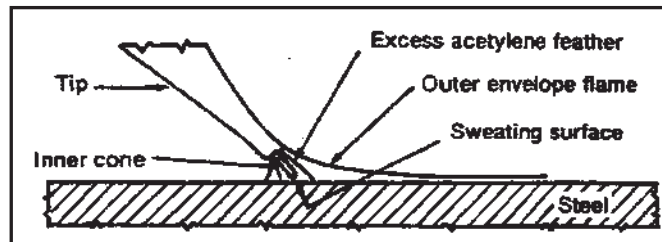


Figura 1.8 Angulo apropiado en el cual se sostiene la antorcha y la posición apropiada de la flama.

La relación aproximada entre la punta de la antorcha, la barra del revestimiento duro, el charco de soldadura y el metal base en las técnicas a la derecha y al revés, son mostrados en la figura 9.

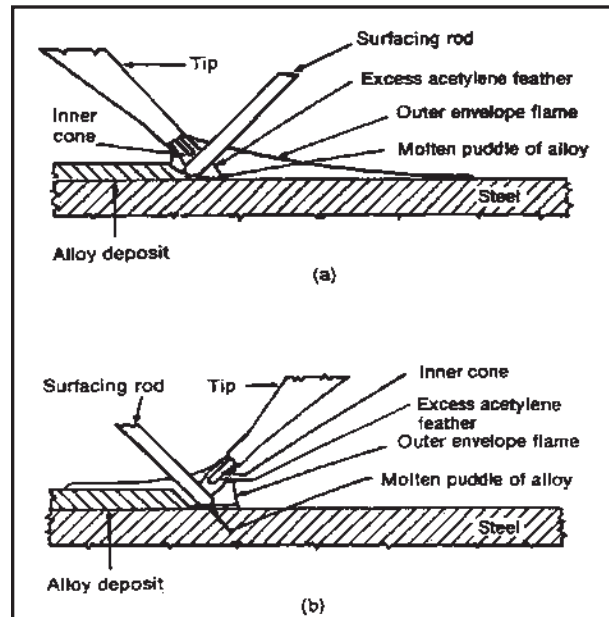


Figura 1.9 Técnica de: a) empuje y b) arrastre por el método de oxiacetileno.

La base azul claro de la flama del oxiacetileno es llamada el cono interno. El área en llamas azulada es la envoltura externa de la flama. Cuando la mezcla oxígeno acetileno es igual, la envoltura externa de la flama no tiene un efecto químico en el metal fundido durante la soldadura y la flama es considerada neutra. Cuando hay un exceso de acetileno, una tercera zona con un color blanquecino ocurre entre el cono interno y la envoltura externa. Este cono es llamado la pluma de exceso de acetileno. Esta contiene partículas de carbón candente que disuelve o reduce los óxidos durante la soldadura. La cantidad de exceso de acetileno es expresado como múltiples plumas de la longitud del cono interno, como se muestra en la figura 10.

Virtualmente todas las aleaciones producidas para revestimientos duros en barra o en forma tubular son favorables a la deposición para el método de oxiacetileno. Las aleaciones base tungsteno son depositados en las flamas de 1X a 3X dependiendo de la matriz de la aleación. Las aleaciones base níquel generalmente son depositadas en una flama de 1X a 1½X; las aleaciones base hierro generalmente son depositadas con flama de 2X y las de base cobalto generalmente son en una flama 3X.

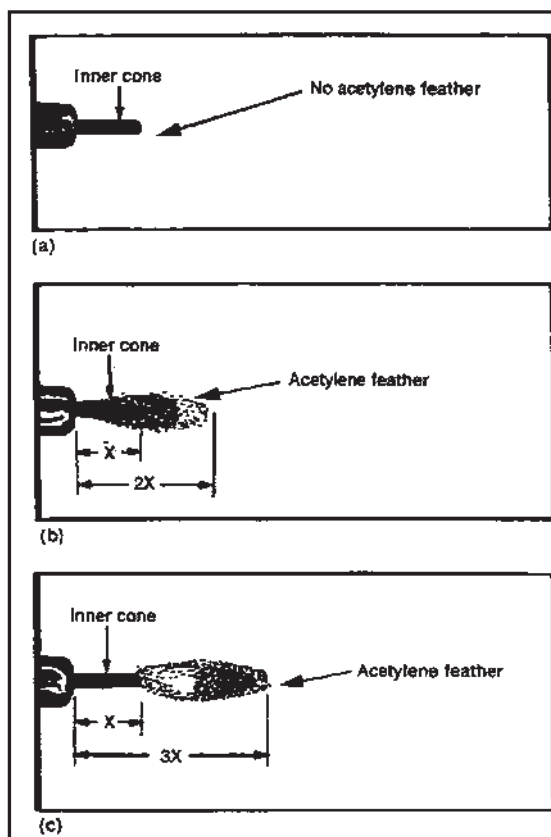


Figura 1.10 Relación entre el cono interno y la pluma de acetileno en la flama, a) neutra, b) Flama 2X y c) Flama 3X.

El proceso de oxiacetileno es el más adecuado para la aplicación manual en el cual el área superficial es pequeña. Sin embargo, el proceso es favorable para la automatización completa⁴⁸

⁴⁸ ASM International. The Materials Information Society, Hard Facing, Kenneth C. Antony and D.L. Graham

1.5.2 Proceso GTAW.

En el proceso TIG o TAG como frecuentemente es llamado, la corriente viaja entre un electrodo no consumible de tungsteno y el metal base. Los gases inertes, helio, argón o una mezcla de ambos, fluyen alrededor del arco y sobre el depósito, protegiendo el electrodo de tungsteno y la oxidación del depósito. El metal de aporte el cual normalmente es en la forma de una barra desnuda, es alimentado separado del arco, como se muestra en la figura 11. La acción del arco generalmente es homogénea, silenciosa y libre de salpicaduras de la soldadura.

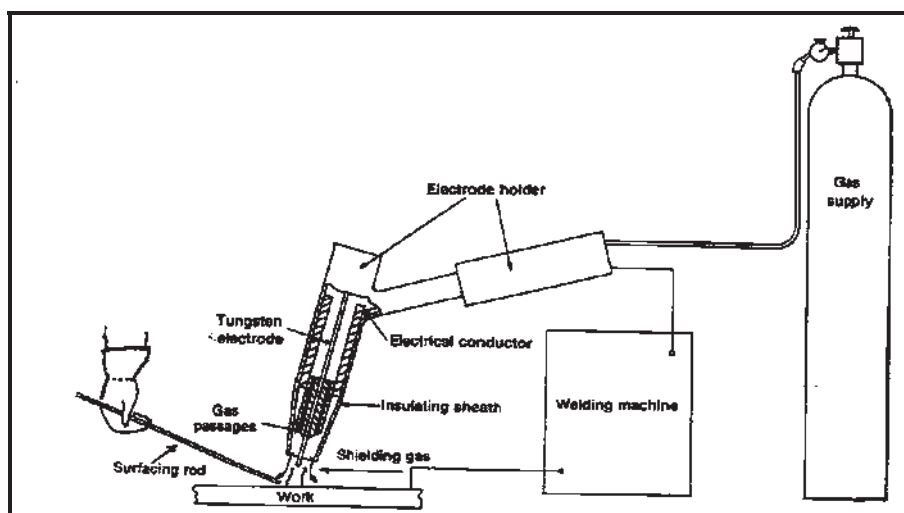


Figura 1.11 Aplicación de revestimiento duro por el proceso GTAW.

Es una fuente de alta intensidad de calor. Consecuentemente, la dilución del metal base normalmente es más elevada en el proceso GTAW en comparación con otros procesos, y los gradientes térmicos también son elevados. El proceso GTAW es usado por muchas de las mismas aplicaciones como el proceso de oxiacetileno, estos involucran una pequeña superficie de desgaste y requiere un depósito homogéneo de alta calidad⁴⁹.

1.5.3 Proceso SMAW.

El cual algunas veces es referido como soldadura por arco manual o soldadura con electrodo revestido, es un proceso de soldadura en el cual la aleación del revestimiento duro sirve como el electrodo y es transferido a través del arco al metal base. El electrodo es cubierto con un flujo para

⁴⁹ Ibidem. Pag. 43

asegurar la limpieza del depósito. Las condiciones de la soldadura por arco (velocidad de soldadura, posición del electrodo, voltaje del arco, amperaje) difieren de los usados en la fabricación de la soldadura y son modificados para reducir al mínimo la penetración y la dilución. La mayoría de los electrodos para revestimiento duro pueden ser aplicados con cualquiera de las corrientes directa o alterna. Sin embargo, corriente directa electrodo positivo (polaridad inversa) es el método preferido. La corriente de la soldadura varía dependiendo de la aleación, diámetro del electrodo y forma de soldar. A menudo, elevada corriente que usa el arco normal permite un arco largo el cual precalentará el metal adelante del arco manteniendo el material fundido lo suficiente para que las impurezas floten en la superficie. Un ángulo sobre 15 a 20° provee un postcalentamiento de las áreas depositadas detrás del arco. Un arco largo es necesario para propagar el calor sobre un área grande y así prevenir la penetración profunda, enfriamiento localizado y el alabeo.

Este proceso es típicamente usado para revestir manualmente partes pequeñas y complejas, para mantenimiento y reparación en campo, donde la mayoría de las soldaduras se hace en todas posiciones. El equipo adecuado está fácilmente disponible, y los soldadores en general son competentes más que con cualquier otro proceso. A pesar de que el arco es una fuente de calor de alta intensidad, el precalentamiento es requerido aún en muchas aplicaciones dado que los gradientes térmicos asociados con el proceso SMAW son pronunciados.

La remoción de la escoria, niveles relativamente elevados de dilución, baja eficiencia de la deposición (pérdida de material, salpicaduras) y generalmente los depósitos ásperos pueden ser previstos⁵⁰.

1.5.4 Proceso GMAW.

Es un proceso semiautomático de electrodo consumible que utiliza un gas inerte como protección del electrodo, del charco de soldadura y los alrededores del área de oxidación. El electrodo es de la forma de alambre o alambre tubular, y es alimentado automáticamente, manteniendo una longitud de arco constante. Relativamente altas velocidades de deposición, a lo largo con excelente calidad en la soldadura; son características del proceso GMAW.

⁵⁰ Ibidem. Pag. 44

El proceso GMAW es ampliamente usado para soldar aluminio y aceros inoxidables, pero solamente encuentra limitaciones en el uso para revestimientos duros. Las aleaciones base hierro pueden ser aplicadas más económicamente por los procesos de arco abierto y arco sumergido. Para aplicaciones que requieren aleaciones de un rendimiento más alto y donde la calidad de la deposición es crítica, el proceso de oxiacetileno y GTAW son normalmente superiores al GMAW⁵¹.

1.5.5 Proceso SAW.

Es un proceso de arco semiautomático o completamente automático de electrodo consumible, en el cual el arco es protegido por un flujo granular fusible el cual cubre el charco de soldadura y el metal base de los alrededores para protegerlos contra la atmósfera. Altas velocidades de recorrido, alto índice de deposición, penetración profunda, fácil remoción de escoria y soldaduras homogéneas y excelente calidad son característicos del proceso de arco sumergido. Algunas limitantes características son que el proceso esta generalmente limitado para partes planas o redondas, no es fácilmente adaptado para el trabajo en campo. También, por que de la buena penetración característica de este proceso, hay un alto porcentaje de dilución y una gran acumulación de calor en la pieza de trabajo. Tres o más capas de revestimiento son típicamente requeridos para obtener esencialmente propiedades del revestimiento no diluido.

Los consumibles del proceso de arco sumergido es un rollo continuo de alambre o alambre tubular. El proceso de arco sumergido es usado considerablemente con éxito en la aplicación de aleaciones de baja aleación en aleaciones de base hierro pero no han sido un éxito con los aceros austeníticos al manganeso debido al incremento excesivo del calor⁵².

1.5.6 Proceso FCAW.

Es un proceso semiautomático similar al proceso GMAW excepto por la ausencia de un gas protector. Los electrodos para este proceso son rollos continuos de alambre tubular los cuales tienen un flujo interno para permitir la soldadura sin un gas protector. Los recubrimientos aplicados con el proceso FCAW son comparables en solidez para depósitos hechos con electrodos

⁵¹ Ibidem. Pag. 45

⁵² Idem.

manuales pero pueden ser depositados de 3 a 5 veces más rápidos sin pérdidas al final del electrodo.

El proceso FCAW, es un proceso con un aporte térmico bajo que causa una dilución moderada. Es quizás el mejor de los procesos de arco al respecto. Además, este proceso es favorable a cualquier equipo de soldadura semiautomático.

Los recubrimientos por medio de este proceso son primordialmente usados para la concentración del hierro base y la aplicación del recubrimiento. Sin embargo, el proceso está encontrando gradualmente aplicaciones en los sistemas base tungsteno y base cobalto⁵³.

1.5.7 Propiedades de los recubrimientos.

La calidad de un recubrimiento depositado normalmente es medida en términos de la apariencia visual y exactitud dimensional. La dureza es la única propiedad del recubrimiento que es prescrita por especificación y/o medidas como un índice de la calidad. Esto es fácil de entender en vista de la interacción compleja entre la composición de la aleación, método de deposición y la configuración del recubrimiento. Además, hay ensayos de laboratorio no standards para medir la resistencia al desgaste del recubrimiento depositado. Muchos ensayos de laboratorios son relativamente simples, sin embargo, usados en el desarrollo y evaluación de los materiales para recubrimientos. Estos datos de laboratorio, aunque limitados en sus habilidades para predecir el comportamiento en servicio, son útiles para comparar propósitos. El desgaste adhesivo y abrasivo característicos de los recubrimientos base tungsteno, cobalto y hierro depositados por varios métodos según lo medido por métodos de prueba de laboratorio, son resumidos en la tabla 4.

⁵³ Ibidem. Pag. 46

PROCESO DE SOLDADURA	DUREZA HRC	FACTOR DE DESGASTE ABRASIVO, DESPUÉS DE 2000 REV.	PÉRDIDA DE VOLUMEN ADHESIVO DESPUÉS DE 25 MIN.
BASE-TUNGSTENO (60%WC, 40%Co-28Cr-4W-1C)			
OXIACETILENO	58	0.057	0.08
GTAW	58	0.025	0.12
BASE-COBALTO (Co-28Cr-4W-1C)			
OXIACETILENO	38	0.236	0.45
ARCO METÁLICO	40	0.665	0.52
GTAW	39	0.924	1.65
BASE-HIERRO (Fe-29Cr-3C)			
ARCO METÁLICO	51	0.213	0.52
ARCO ABIERTO	58	0.132	0.52

Tabla 1.5 Características abrasivas y adhesivas de las aleaciones para recubrimientos, medidos por ensayos de laboratorio.

La unidad para el ensayo de desgaste abrasivo es mostrada en la figura 13; consiste en usar una fuerza de 30 libras para sostener un espécimen con dos capas de recubrimiento pulidas contra una rueda de goma que gira a 200 rpm, mientras que un abrasivo seco, tal como arena, es alimentado continuamente entre el espécimen y la rueda de goma. El desgaste es medido como la pérdida de volumen en un periodo fijo de ensayo y convertido en un factor de desgaste dividiendo la pérdida de volumen del espécimen de la prueba por el de un acero estándar 1010 rolado en caliente, bajo las mismas condiciones del ensayo.

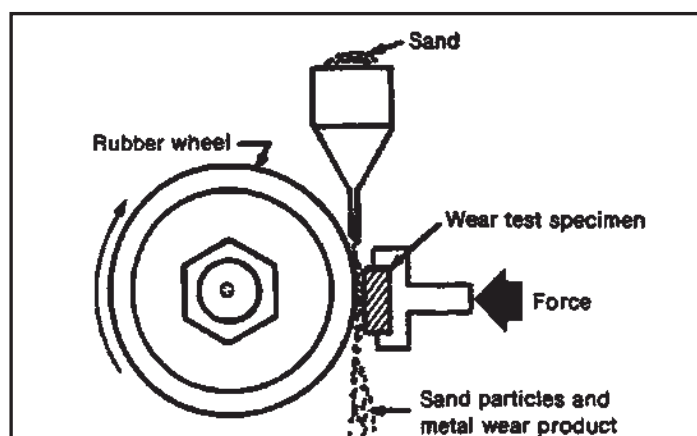


Figura 1.12. Ensayo de desgaste abrasivo.

El ensayo de desgaste adhesivo es mostrado en la figura 14; consiste en utilizar una fuerza de 90 libras para sostener un espécimen con dos capas de

recubrimiento pulidas en contra de un anillo de acero 4620 con una dureza de 63 HRC rotando a 28.8 fpm (8.78 mpm)⁵⁴.

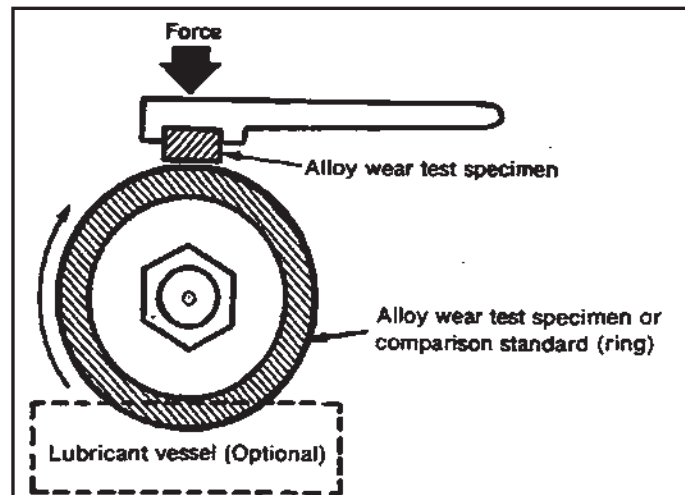


Figura 1.13 Ensayo de desgaste adhesivo.

1.6 Endurecimiento por Precipitación y dispersión (envejecimiento).

Históricamente, el descubrimiento accidental del endurecimiento por precipitación se hizo en las aleaciones de aluminio. Este procedimiento se descubrió en Alemania, por un metalurgista investigador llamado Dr. Alfred Wilm, en 1906, quien notó que una aleación de aluminio que tuviese pequeñas cantidades de magnesio, silicio y cobre, cuando se enfriaba rápidamente de una temperatura en la región de 500°C, endurecía subsecuentemente sin someterla a otro proceso, si se le permitía permanecer a la temperatura ambiente durante varios días. La dureza aumentaba en esta forma, alcanzando el máximo en poco menos de una semana⁵⁵.

1.6.1 Envejecimiento Natural.

Se refiere a la formación coherente a partir de una aleación endurecible, tratada por solución y templada a temperatura ambiente, proporcionando un endurecimiento óptimo⁵⁶.

1.6.2 Envejecimiento Artificial.

⁵⁴ ASM International. The Materials Information Society, Hard Facing, Kenneth C. Antony and D.L. Graham

⁵⁵ Apuntes de Tratamientos Térmicos. Dr. Ignacio Mejía Granadados.

⁵⁶ Idem.

Es el recalentamiento de una aleación tratada por solución y templada a una temperatura por debajo de la línea de solvus, a fin de proporcionar la energía térmica necesaria para formar un precipitado⁵⁷.

1.6.3 Precipitado Coherente.

Es una fase cuya estructura cristalina y arreglo atómico tiene una relación continua con la matriz de la cual se formó. El precipitado coherente proporciona un cambio adecuado del arreglo atómico dentro de la matriz y esto genera un excelente endurecimiento. Incluso si producimos una distribución uniforme de precipitados discontinuos, como se muestra en la figura 1.14, ésta pudiera no desordenar de manera importante la estructura de la matriz circundante. En consecuencia, bloqueará el deslizamiento sólo si esta directamente en la trayectoria de la dislocación.

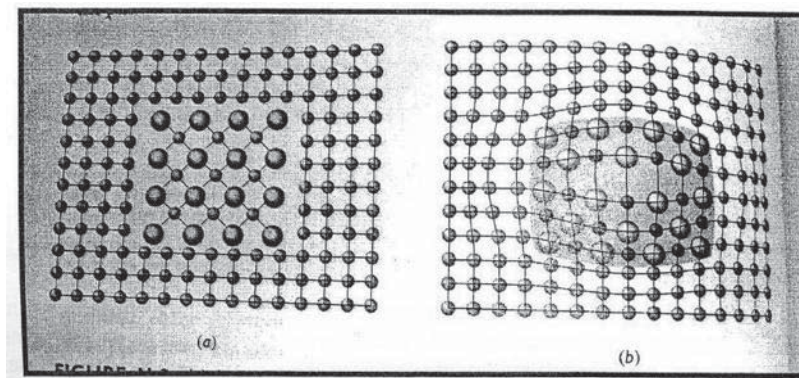


Figura 1.14 Precipitados coherentes, discontinuo y continuo.

Cuando se forma un precipitado coherente, los planos en los átomos en la red del precipitado están relacionados, e incluso tienen continuidad con los planos en la red de la matriz como se pudo observar en la figura 1.14. Ahora se crea una interrupción extensa de la red de la matriz, obstaculizándose el movimiento de las dislocaciones, incluso si ésta sólo pasa cerca del precipitado coherente. Un tratamiento térmico especial y adecuado como el endurecimiento por envejecimiento, nos proporciona un precipitado coherente.

⁵⁷ Apuntes de Tratamientos Térmicos. Dr. Ignacio Mejía Granados. Instituto de Investigaciones Metalúrgicas.

El endurecimiento por envejecimiento o por precipitación, produce una dispersión uniforme de un precipitado coherente fino y duro, en una matriz más blanda y dúctil.

Paso 1: Tratamiento por solución.

Primero se calienta la aleación a una temperatura por encima de la temperatura de la línea de solvus y ahí se sostiene hasta que se produzca una solución sólida alfa homogénea. Este paso disuelve la precipitada teta, reduciendo cualquier segregación presente en la aleación original.

Podríamos calentar la aleación justo por debajo de la temperatura de sólidos e incrementar la velocidad de homogeneización. Sin embargo la presencia de un microconstituyente eutéctico fuera de equilibrio pudiera causar fusión. A este paso también se le suele llamar recocido por disolución. El término “disolución” indica que se calienta la aleación a una temperatura en la que aumenta la cantidad de soluto en la solución sólida. Recocido indica que el calentamiento también reblandece la aleación.

Paso 2: Templado.

Esta etapa sirve para formar una solución sobresaturada. Ésta etapa es la más crítica ya que la velocidad de templado debe ser mayor que la velocidad de enfriamiento crítico para conservar la composición a la temperatura de recocido por disolución y para formar una solución sobresaturada del soluto o fase. Esto crea la fuerza impulsora de la precipitación del soluto o fase en exceso. La aleación, que en su estructura solo tiene alfa se enfría con rapidez, es decir se temple. Los átomos no tienen tiempo de difundirse a sitios potenciales de nucleación y, por lo tanto, no se forma el precipitado teta. Después del templado, la estructura aún contiene sólo alfa, la cual es una solución sólida sobresaturada alfa ss, que contiene un exceso de cobre y no es una estructura en equilibrio.

Paso 3: Envejecimiento.

Precipitación del exceso de soluto o fase. El endurecimiento de la aleación se consigue precipitando el exceso de soluto o fase en forma de un precipitado transitorio, metaestable y coherente. El endurecimiento se debe a la formación de la red (deformación coherente) inducido por el precipitado coherente. Cuando la precipitación se hace a temperatura ambiente, se trata de

un envejecimiento natural; cuando se hace a temperaturas más altas, se llama envejecimiento artificial.

Finalmente, la solución alfa supersaturada se calienta a una temperatura menor a la de solvus. A esta temperatura de envejecimiento, los átomos sólo pueden difundirse en distancias cortas. Dado que el alfa supersaturado no es estable, los átomos adicionales de cobre se difunden a numerosos sitios de nucleación y crecen los precipitados. Finalmente, si se mantiene la aleación durante un tiempo suficiente a una temperatura de envejecimiento, se produce el equilibrio en la estructura alfa+teta⁵⁸.

1.7 Potencial termoeléctrico (PTE).

El coeficiente del potencial termoeléctrico es una función de la concentración de electrones, la masa efectiva de los electrones, el comportamiento de la dispersión electrónica en una aleación, que son todos influenciados por el contenido del soluto, tensión de la red cristalina, cambios microestructurales, el procesamiento del material y los cambios de fase dependientes del tiempo. En las aleaciones metálicas, el valor y el signo del coeficiente del potencial termoeléctrico son dependientes sobre las características electrónicas en el nivel vecino de la energía de Fermi, la tensión efectiva de la masa, la densidad electrónica de los estados y el mecanismo dominante de dispersión. A su vez, el valor de la energía de Fermi (energía de Fermi superficial en el espacio-k) cambia con el relleno de electrones en la banda de conducción debido a la donación de electrones de los átomos del soluto.

Por ejemplo, con la elevada degeneración de los electrones libres del gas, el resultado del coeficiente del potencial termoeléctrico, Z , es relacionado a la teoría del electrón a través de la siguiente expresión donde la degeneración de los electrones del gas para transportar elevadas concentraciones:

⁵⁸ Ibidem. Pag. 50

$$Z = \left(\pm \frac{\bar{k}}{e} \right) (27.1) \left(r + \frac{3}{2} \right) \left(\frac{m_e}{\hbar^2} \right) \left(\bar{k} T n^{\left(-\frac{2}{3} \right)} \right) \dots\dots\dots (1)$$

Donde r es el parámetro de dispersión determinado para el mecanismo dominante de dispersión, $\hbar$ es la constante de Planck, $\bar{k}$ es la constante de Boltzman, $n^{\left(-\frac{2}{3} \right)}$ es la concentración de electrones y m_e es la masa efectiva. Del modelo del electrón libre, la concentración de electrones es directamente relacionado a la energía de Fermi. La masa electrónica efectiva define la velocidad del cambio de la energía de Fermi con el incremento de la concentración de electrones. La masa efectiva puede ser descrita como:

$$m_e = \hbar^2 \left(\frac{d^2 E}{dk^2} \right)^{-1} \dots\dots\dots (2)$$

Donde dk^2 es el número de onda. La masa efectiva, m_e , describe las formas de las bandas s , p y d que están en contacto con el nivel de la energía de Fermi. La forma de las bandas en la posición de contacto ofrece una indicación característica que puede ser medida con cambios en el nivel de la energía de Fermi debido a la donación de electrones de la adición del elemento soluto.

Para observar la termoelectricidad, es necesario tener un circuito, figura 1.15, compuesto de dos diferentes materiales a dos diferentes temperaturas y la diferencia neta entre sus propiedades termoeléctricas pueden ser medidas. La fuerza electromotriz (Fem) producida bajo estas condiciones es la fuerza electromotriz Seebeck, figura 1.16. El efecto Seebeck existe debido a un potencial desarrollado entre una terminal fría y una caliente. El desarrollo del voltaje de cada elemento es dependiente en la diferencia del coeficiente Seebeck entre los dos metales Z_{AB} . La Fem producida entre los metales, $V_{AB} = \Delta V_A - \Delta V_B$ pueden ser expresados por:

$$V_{AB} = \int_{T_0}^T (Z_A - Z_B) dT = \int_{T_0}^T Z_{AB} dT$$

..... (3)

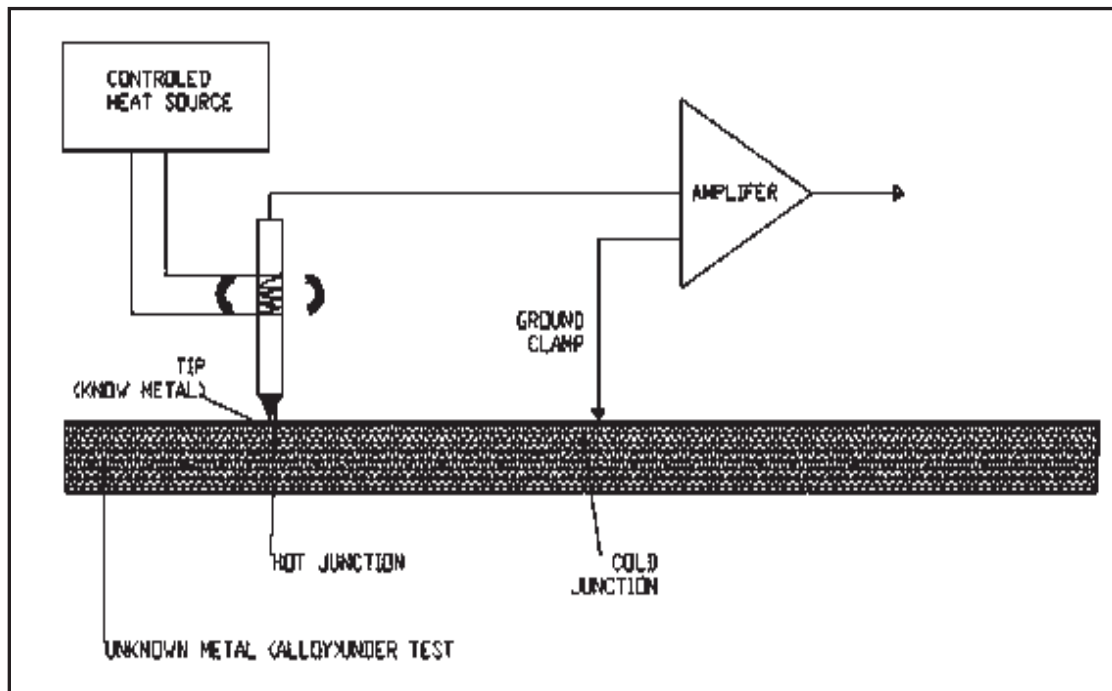


Figura 1.15 Diagrama esquemático para la medición del potencial termoelectrico.

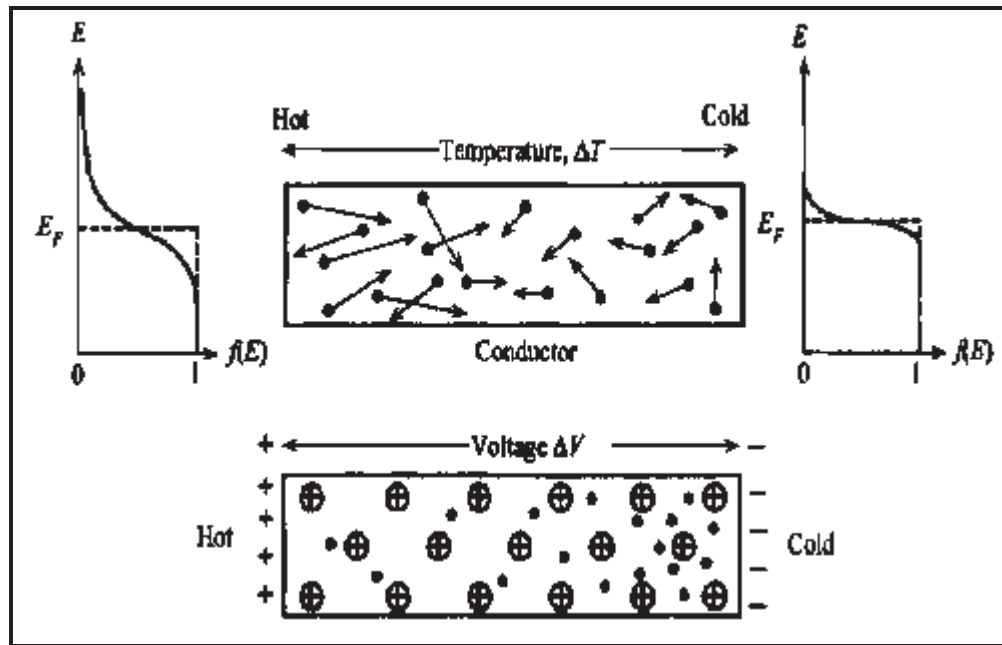


Figura 1.16 Efecto Seebeck.

Donde $Z_{AB} = Z_A - Z_B$ es definido como el poder termoelectrico para el termopar AB. El coeficiente absoluto Seebeck (CAS) de la aleación, Z_a , puede ser determinada de las mediciones, como:

$$Z_a = \frac{V}{\Delta T} - Z_{Cu} \dots\dots\dots (4)$$

Donde V es el voltaje Seebeck medido entre la aleación y el electrodo de referencia de cobre, ΔT es la diferencia de temperatura y Z_{Cu} es el coeficiente Seebeck bien calibrado para el cobre. Una punta de cobre es mantenida a temperatura ambiente y la otra a temperaturas más elevadas de 10°C.

El coeficiente del potencial termoelectrico es muy sensitivo a los cambios microestructurales, y con la correlación detallada de los estándares el potencial termoelectrico puede ser utilizado como una rápida técnica no

destruktiva para evaluar la composición de la aleación y la variación microestructural antes de la pérdida de la integridad del potencial⁵⁹.

El potencial termoelectrico absoluto de una aleación es considerado por ser el potencial termoelectrico resultante asociado a la interacción electrónica de los fonones con todos los centros de dispersión. La difusión electrónica debida a la distribución al azar de los centros de dispersión produce un potencial termoelectrico difusional, el cual es la contribución dominante del potencial termoelectrico a elevadas temperaturas y el cual varía linealmente con la temperatura T .

En el caso de la interacción entre los electrones de conducción con la porción de la distribución de fonones fuera de equilibrio, es referida a una contribución de potencial termoelectrico denominado por la fricción del fonón. Esta contribución es importante a bajas temperaturas y tiene un máximo de alrededor de un quinto de la temperatura de Debye del material.

Ya que el efecto termoelectrico en un material es asociado al flujo de electrones que ocurre cuando el material es sujeto a potenciales gradientes electroquímicos o a gradientes de temperatura; el efecto Seebeck o potencial termoelectrico, es un coeficiente proporcionalmente entre ambos (el flujo electrónico y el gradiente de temperatura), usados para medir el PTE de los metales y aleaciones con respecto al metal de referencia. El potencial termoelectrico depende, solamente, en la naturaleza del material involucrado y no de su forma.

A temperatura ambiente, el PTE es principalmente difusional. La relación de Mott, deducida de la ecuación de transporte de Boltzmann, proporciona una forma para relacionar el PTE difusional con la resistencia eléctrica ρ y su derivada energética $d\rho/dE$ evaluado en el nivel de Fermi E_F . Las variaciones de ambos parámetros, durante un proceso de transformación estructural generan los cambios en el potencial termoelectrico difusional⁶⁰.

⁵⁹ UTILIZATION OF NON-DESTRUCTIVE THERMOELECTRIC POWER MEASUREMENTS FOR DETERMINATION OF INTERSTITIAL NITROGEN CONTENT IN NITROGENSTRENGTHENED AUSTENITIC STAINLESS STEEL WELDS. A. N. Lasseigne, D. L. Olson, Th. Boellinghaus, V. I. Kaydanov. Review of Quantitative Nondestructive Evaluation Vol. 24, ed. By D. O. Thompson and D. E. Chimenti. ©2005 American Institute of Physics

⁶⁰ ISOTHERMAL PRECIPITATION OF COMMERCIAL 3003 AL ALLOYS STUDIED BY THERMOELECTRIC POWER. NEY JOSE' LUIGGI. Department of Physics, Universidad de Oriente, Cumana', 6161 Venezuela. Manuscript submitted September 11, 1995.

$$S = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3|e|} \left[-\frac{1}{\rho} \frac{\delta \rho}{\delta E} \right] \dots\dots\dots (5)$$

El valor del potencial termoeléctrico es una propiedad de la evaluación microestructural. Puesto que la microestructura de la aleación correlaciona directamente las propiedades, el potencial termoeléctrico provee una manera rápida y efectiva de evaluar el envejecimiento de una aleación y los cambios microestructurales que pueden potencialmente llevar a defectos significativos y posibles fallas estructurales⁶¹.

1.7.1 Aproximación por mínimos cuadrados.

En múltiples problemas de las ciencias biológicas, físicas y sociales resulta útil describir la relación entre las variables de los mismos por medio de una expresión matemática; muy a menudo se tienen que trabajar con grandes cantidades de datos para encontrar relaciones entre las variables de un problema. Una manera común de hacer esto es ajustar una curva entre los distintos puntos de datos. Esta curva puede ser recta, cuadrática o cúbica, como se muestra en la figura 1.17; y así sucesivamente; el objetivo es encontrar la curva del tipo específico que se ajuste “mejor” a los datos.⁶²

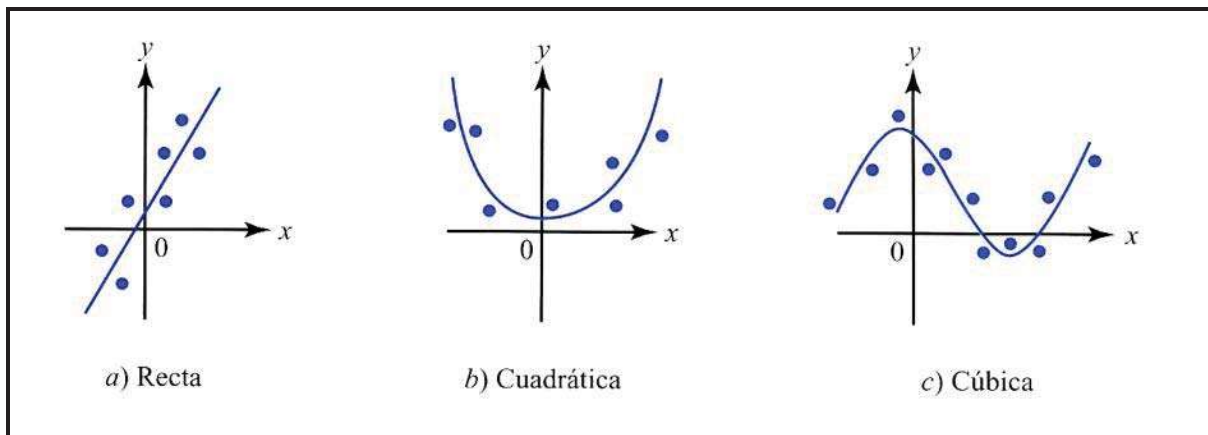


Figura 1.17 Tipos de curvas para ajustar datos.

⁶¹ ANALYSIS OF MICROSTRUCTURE USING THERMOELECTRIC DIAGNOSTICS FOR NON-DESTRUCTIVE EVALUATION OF MATERIALS. Y. D. Park, V. I. Kaydanov, B. Mishra, and D. L. Olson. Department of Metallurgical and Materials Engineering, Colorado School of Mines, Golden, CO, 80401.

⁶² ÁLGEBRA LINEAL. Sexta edición. Stanley I. Grossman. Ed. Mc. Graw Hill. 2008.

a) Aproximación por una recta.

Se desea buscar la recta de la forma $y = b + mx$ que mejor represente a los n datos $(x_1, y_1), (x_2, y_2), \dots, (x_n, y_n)$.

En el plano, la distancia entre los puntos (a_1, b_1) y (a_2, b_2) está dada por $d = \sqrt{(a_1 - a_2)^2 + (b_1 - b_2)^2}$. Por lo tanto, la manera de elegir la recta $y = b + mx$ que mejor se aproxima a los datos dados, es razonable usar el criterio de seleccionar aquella que minimiza la suma de los cuadrados de las diferencias entre los valores “y” de los puntos y el valor “y” correspondiente a la recta. Como la distancia entre (x_1, y_1) y $(x_1, b + mx_1)$ es $y_1 - (b + mx_1)$, se puede establecer como sigue:

Para el problema de mínimos cuadrados en el caso de una recta, se deben encontrar números m y b tales que la suma

$$[y_1 - (b + mx_1)]^2 + [y_2 - (b + mx_2)]^2 + \dots + [y_n - (b + mx_n)]^2 \dots \dots \dots (6)$$

sea mínima. Para estos valores de m y b , la recta $y = b + mx$ se llama aproximación por la recta de mínimos cuadrados a los datos $(x_1, y_1), (x_2, y_2), \dots, (x_n, y_n)$.⁶³

1.8 Ensayo de dureza.

Con el ensayo de los materiales deben determinarse los valores de resistencia, verificarse las propiedades y establecerse el comportamiento de aquellos bajo la acción de las influencias externas. En los ensayos físicos se determinan generalmente la forma y dimensiones de los cuerpos, su peso específico y densidad, contenido de humedad, etc., y en los mecánicos la resistencia, elasticidad y plasticidad, ductilidad, tenacidad y fragilidad, etc.

El termino dureza, como es usado en la industria, puede ser definido como la habilidad de un material para resistir la indentación o deformación permanente cuando está en contacto con un indentador bajo carga. Generalmente un ensayo de dureza consiste en presionar un indentador de geometría y propiedades mecánicas conocidos en el material ensayado. La

⁶³ ÁLGEBRA LINEAL. Sexta edición. Stanley I. Grossman. Ed. Mc. Graw Hill. 2008.

dureza del material es cuantificada usando una de una variedad de escalas que directamente o indirectamente indican la presión involucrada en la deformación de la superficie ensayada. Ya que el indentador es presionado en el material durante el ensayo, la dureza es también visualizada como la habilidad de un material de resistir cargas de compresión. El indentador puede ser esférico (ensayo Brinell), piramidal (ensayos Vickers y Knoop) o cónico (ensayo Rockwell). En los ensayos Vickers, Brinell y Knoop, el valor de la dureza es la carga soportada por unidad de área de la indentación, expresada en kg/mm^2 . En el ensayo Rockwell, la profundidad de la indentación en una carga preescrita es determinada y convertida a un número de dureza (sin unidades de medida), las cuales son inversamente relacionadas a la profundidad.⁶⁴

Los ensayos de dureza no son limitados solo para los metales, las herramientas y procedimientos actualmente disponibles cubren un amplio rango de materiales incluyendo polímeros, elastómeros, películas delgadas, semiconductores y cerámicos. La medida de la dureza en relación a las clases de materiales específicos transmite diferentes aspectos fundamentales del material. De este modo, para metales, la dureza es directamente proporcional a la cedencia de tensiones uniaxiales a la presión impuesta por la indentación. Sin embargo, esta declaración puede no aplicar en el caso de los polímeros, ya que su producción de tensiones está mal definida. Sin embargo las medidas de la dureza pueden ser una técnica de caracterización útil para diferentes propiedades de los polímeros. Similarmente, la dureza medida de los cerámicos y lentes pueden relacionar sus resistencias a la fractura, y ahí aparecen por tener alguna correlación entre la microdureza y la fuerza de compresión.

La dureza, es una propiedad que representa un efecto de elasticidad compleja y campos de esfuerzos plásticos que son provocados en el material examinado. Los eventos microscópicos tales como los movimientos de dislocaciones y transformaciones de fase que pueden ocurrir en un material bajo el indentador no deberán esperarse, ser repetidos por ellos mismos exactamente para cada indentación, aún bajo condiciones de prueba idénticas.

La medición de la dureza es quizá el método más simple y menos caro para caracterizar mecánicamente un material ya que no requiere preparar minuciosamente una muestra, involucra equipos de ensayo más baratos y es relativamente rápido. La investigación teórica y empírica ha resultado

⁶⁴ ASM, Metals Handbook, Volume 8. Mechanical Testing and Evaluation. P-416.

justamente en relaciones cuantitativas precisas entre la dureza y otras propiedades mecánicas de los materiales tales como la resistencia última a la tensión, resistencia a la cedencia, resistencia a la fatiga y resistencia al creep. Estas relaciones ayudan a medir estas propiedades con una precisión suficiente para el control de calidad durante las fases intermedia y final de la manufactura.⁶⁵

1.8.1 Prueba de dureza por microindentación.

En el ensayo de dureza por microindentación (MHT), un indentador de diamante de geometría específica es impreso dentro de la superficie de la muestra examinada usando una fuerza conocida (comúnmente llamada una “carga” o “carga de ensayo”) aplicada de 1 a 1000grf. Históricamente, el termino “microdureza” ha sido usado para describir tal ensayo. Este término, tomado en el valor nominal, sugiere que las medidas de dureza de valores muy bajos que se han realizado, en lugar de las mediciones de las indentaciones muy pequeñas.⁶⁶

Hay algunos desacuerdos sobre el rango de la fuerza aplicada para la obtención de la dureza por microindentación. La ASTM E384 indica que el rango de carga es de 1 a 1000grf este es el rango comúnmente aceptado en los Estados Unidos. Los europeos, tienden a llamar al rango de 200 a 3000grf “el rango de carga baja”. Ellos hacen esto porque fuerzas más pequeñas que 200grf generalmente producen números de dureza que son diferentes de aquellos determinados de los ensayos realizados con fuerzas ≥ 200 grf.

El número de la dureza está basado en las mediciones hechas de la indentación formada en la superficie de la muestra examinada. Es asumido que la recuperación no ocurre con el retiro de la fuerza de ensayo y el indentador, pero raramente este es el caso. Para el ensayo Vickers, ambas diagonales son medidas y el valor promedio es usado para calcular la dureza Vickers (HV). El número de la dureza se basa realmente en el área superficial de la indentación dividida por la fuerza aplicada, dando unidades de dureza de Kg/mm^2 .⁶⁷

⁶⁵ Ibidem. Pag. 59.

⁶⁶ ASM, Metals Handbook, Volume 8. Mechanical Testing and Evaluation. P-469.

⁶⁷ Idem.

1.8.2 Ensayo de dureza Vickers.

En 1925, Smith y Sandland del Reino Unido desarrollaron un ensayo de indentación que emplea un indentador de base cuadrada y forma piramidal hecho de diamante. Este ensayo fue desarrollado por que el ensayo Brinell, usa un indentador esferoidal de acero endurecido, no podrá ensayar aceros duros. Ellos escogieron la forma piramidal con un ángulo de 136° entre las caras opuestas para obtener los números de la dureza tan cerca como sea posible del número de dureza Brinell para la misma muestra. Esto hizo que el ensayo Vickers fuera fácil de adoptar y rápidamente ganó la aceptación. Diferente al ensayo Rockwell, el ensayo Vickers tiene una gran ventaja de usar una sola escala de dureza para el ensayo de todos los materiales.

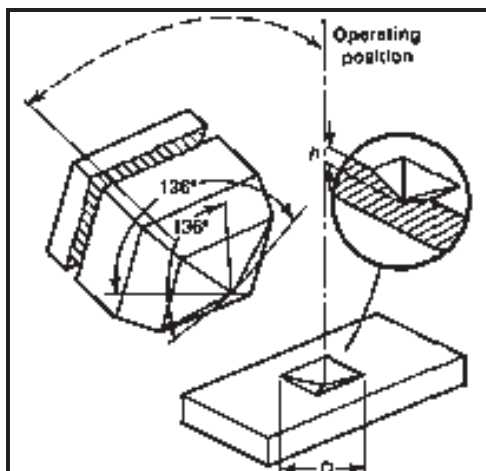


Figura 1.18 Esquema del indentador usado en el ensayo Vickers.

En este ensayo, la fuerza es aplicada suavemente, sin impactar la muestra, y mantener en contacto por 10 a 15seg. La fuerza debe de ser conocida precisamente (ASTM E 384 para tolerancias). Después de que la fuerza es retirada, ambas diagonales son medidas y el daño es utilizado para calcular la HV de acuerdo a:

$$HV = \frac{2000P \sin(\alpha/2)}{d^2} = \frac{1854.4P}{d^2} \dots\dots\dots (7)$$

Donde d es la diagonal media en μm .
 P es la carga aplicada en gf.
 α es el ángulo de la cara (136°)

El ensayo macro-vickers (ASTM E92) opera sobre un rango de fuerzas aplicadas de 1 a 120Kgf, aunque muchos probadores cubren un rango de solamente de 1 a 50Kgf, los cuales normalmente son adecuados.⁶⁸

1.8.3 Expresión de los resultados.

Históricamente, la manera oficial en la cual la dureza Vickers ha sido representada ha variado con el tiempo. Las siglas HVN fueron introducidas varios años atrás para designar el número de dureza Vickers. A principios de los 60's, la ASTM inicio un planteamiento sistemático mas moderno para todos los ensayos de dureza y adoptó las siglas HV, aún las siglas anteriores son todavía ampliamente utilizadas. La ASTM E384 recomienda una expresión para representar la dureza; por ejemplo para una dureza de 425 en el ensayo Vickers usando una fuerza aplicada de 100gf la ASTM designa el valor de esta dureza como 425HV₁₀₀, mientras que para las normas de la ISO puede ser expresada como 425HV_{0.1} (ya que 100gf pueden ser expresados como 0.1Kgf).⁶⁹

⁶⁸ ASM, Metals Handbook, Volume 8. Mechanical Testing and Evaluation. P-470.

⁶⁹ ASM, Metals Handbook, Volume 8. Mechanical Testing and Evaluation. P-471.

CAPITULO II

DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1 Caracterización de las muestras.

La caracterización del material se refiere al establecimiento de las características de un material determinado a partir del estudio de sus propiedades físicas, químicas, estructurales, etc., existiendo para ello distintas técnicas de caracterización. El análisis de la microestructura es muy útil para determinar si un metal o aleación satisface las especificaciones en relación a trabajos mecánicos anteriores, tratamientos térmicos y composición general. La microestructura es un instrumento para analizar las fallas metálicas y para controlar procesos industriales.

Para obtener las micrografías deseadas de cada muestra se realizó un alisado superficial por medio de un desbaste grueso, por medio de un papel abrasivo o papel de lija del no. 80 hasta el no. 320; como norma general cuando se cambie de papel de lija la pieza se debe girar o rotar 90° para ir adquiriendo un buen acabado, en esta etapa el lijado es una tarea fundamental ya que un buen acabado es imposible sin un perfecto lijado.⁷⁰

⁷⁰ ASTM E3-01. Standard Guide For Preparation Of Metallographic Specimens.



Figura 2.1 Alisado superficial de las muestras.

Posterior al desbaste grueso se continúa con la etapa de desbaste fino, algunos autores consideran al desbaste fino cuando se utiliza papel de lija del no. 320 en adelante, el desbaste se da por terminado cuando se obtiene una cara perfectamente plana, con rayas muy finas en toda la superficie, producidas en un solo sentido, por el papel de lija de mayor finura.



Figura 2.2 Pulido de las piezas.

Después del desbaste fino se les realizó un pulido a las muestras por medio de un disco el cual cuenta con un paño que esta cargado con partículas abrasivas cuidadosamente seleccionadas en su tamaño, estas partículas abrasivas por lo general son de diamante industrial en polvo fino; se puede obtener un buen resultado si el pulido se realiza con una baja velocidad de giro del disco. La preparación de muestras se realizó de acuerdo a norma ASTM E3-01.

2.1.1 Caracterización del revestimiento duro.

De acuerdo a la literatura y a las condiciones del acero inoxidable, la caracterización del material de aporte fue realizado sumergiendo las muestras en el reactivo Villela's⁷¹ el cual consiste de una preparación de 1gr de ácido pícrico, 5 ml de ácido clorhídrico (HCL) y 100 ml de alcohol etílico; los tiempos de ataque variaron según el ciclaje térmico de cada muestra, para las muestras que se encuentran en condición de soldado el tiempo de ataque fue de 20 seg, para las muestras con 100 ciclos térmicos el tiempo fue casi 120 seg sin lograr un buen revelado, en tanto para las muestras con 1000 y 2000 ciclos térmicos el tiempo de ataque fue de 15 y 12 seg respectivamente.



Figura 2.3 Microscopio óptico Microscopio óptico Nikon Epiphot 300.

⁷¹ ASM Metals Handbook Volume 9 - Metallography And Microstructures, P-2676.

Una vez atacadas las muestras con los reactivos adecuados, se obtuvieron las micrografías correspondientes por medio del microscopio óptico Nikon Epiphot 300.

2.1.2 Medición del porcentaje de N₂ en el revestimiento duro.

Dentro de la caracterización realizada al acero inoxidable martensítico 414N, les fue practicado un análisis químico a tres de las muestras (0,100 y 2000 ciclos térmicos) para conocer el porcentaje de nitrógeno; los análisis se realizaron en el laboratorio “METALTEST, Inc.”, situado en el estado de Washington, Estados Unidos.

2.2 Medición del potencial termoeléctrico.

Las mediciones se realizaron en el departamento de ensayos no destructivos, con el equipo **WALKER SCIENTIFIC ALLOY SORTER ATS-60447**, con una sensibilidad: ALTA.



Figura 2.4 Equipo walker scientific alloy sorter ATS-60447.

El potencial termoeléctrico fue obtenido utilizando las puntas de Cu y Au, ya que el oro tiene mejor conductividad tanto eléctrica como térmica las mediciones con esta punta son mas sensibles a los cambios en las mediciones

del micro voltaje con respecto al cambio de la microestructura cristalina, fases presentes, anisotropía, textura, esfuerzos residuales, etc., de las muestras.⁷²



Figura 2.5 Puntas de cobre y oro, para la medición del potencial termoeléctrico.

Es de uso común la realización de aproximadamente 200 mediciones por muestra para obtener valores mas exactos y reducir algún factor de error posible, ya que en la medición del potencial termoeléctrico por contacto muchas veces se suele no hacer buen contacto con alguna de las puntas sobre la superficie de la muestra en estudio.

⁷² NONDESTRUCTIVE CHARACTERIZATION AT THE LEVEL AT PLASTIC DEFORMATION BY TEP IN COLD-ROLLED Ti-6Al-AV SAMPLES. H. Carreón and A. Medina. Nondestructive testing and Evaluation. 22 (2007) 299-311.



Figura 2.6 Total de muestras sometidas a estudio.

Las mediciones fueron realizadas a un total de 36 muestras, cada muestra con características diferentes; el siguiente procedimiento fue el utilizado para obtener las mediciones del potencial termoelectrico por contacto:

1. Limpieza de las muestras, las piezas deben estar libres de polvo, algún tipo de pintura u oxido para garantizar el libre contacto de las puntas con las piezas a inspeccionar.
2. Posterior a la limpieza de la muestra, la medición se realiza haciendo contacto primero con la punta fría y luego con la punta caliente en un tiempo no mayor de 3 seg aproximadamente; el contacto de las puntas se debe realizar en un ángulo de 45° para garantizar una mayor área de contacto.
3. Si no se cuenta con el valor del microvoltaje (μV) de cada muestras, se deben realizar de 10 a 20 mediciones para obtener un valor del μV para cada muestra, posteriormente se realizaron 20 mediciones por muestra, para finalmente obtener un promedio de cada una de ellas.



Figura 2.7 Medición del potencial termoelectrico.

Como los valores obtenidos en las mediciones son valores de μV , se necesita realizar una calibración de estos valores por medio de gráficas de calibración para cada una de las puntas, realizando una regresión lineal con PTE bien conocido los cuales se obtuvieron de literatura.⁷³

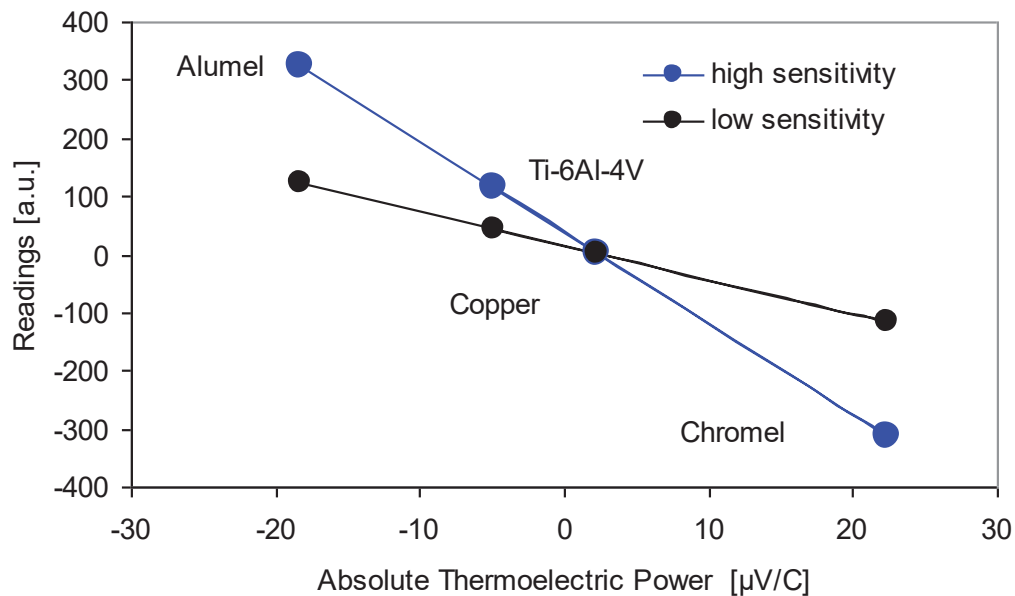


Figura 2.8 Grafica de calibración para la punta de oro.

⁷³ THERMOELECTRIC HANDBOOK: Macro to nano. D.M. Rowe. Ed. Taylor Francis. 2006. CRC.

La figura 2.8 muestra la grafica para la calibración del potencial termoelectrico para las mediciones realizadas con la punta de oro.

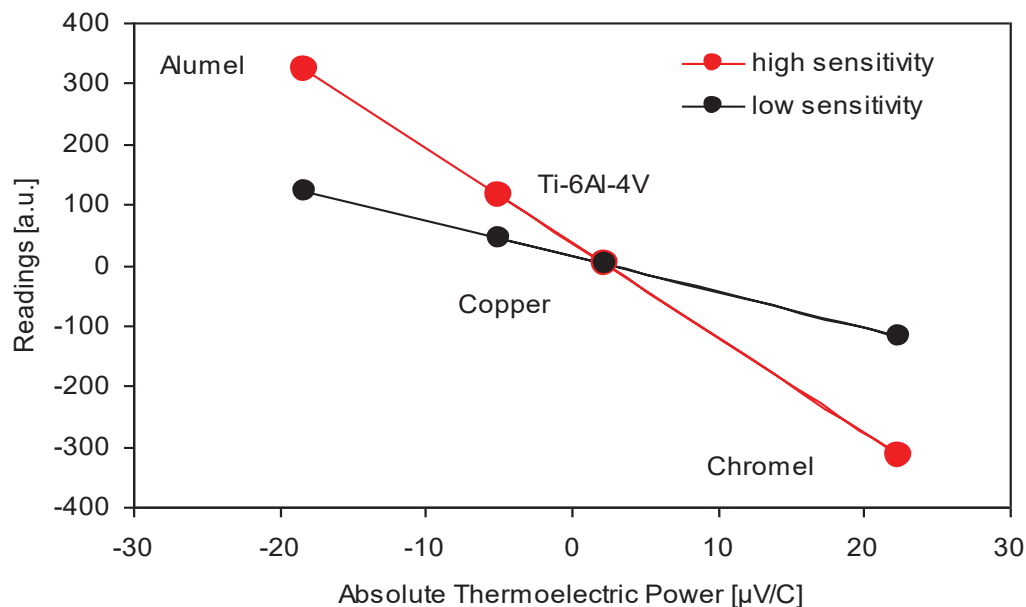


Figura 2.9 Grafica de calibración para la punta de cobre.

La figura 2.9 muestra la grafica para la calibración de la medición del potencial termoelectrico obtenido con la punta de cobre.

La regresión lineal o ajuste lineal es un método matemático que modeliza la relación entre una variable dependiente Y, y la variable independiente X; las rectas de regresión son las rectas que mejor se ajustan a una nube de puntos también llamados diagramas de dispersión generada por una distribución binominal, donde la distribución binominal es una distribución de probabilidad discreta, que mide el número de éxitos en una secuencia de “n” experimentos independientes.

Para nuestro caso X_i esta dado en μV y el valor del potencial termoelectrico absoluto será igual a

$$PTE_{absoluto} = \frac{X_i - b}{m} \dots\dots\dots (8)$$

Donde m es el valor de la pendiente de la gráfica y b es la ordenada en el origen; como se trata de una línea recta, para encontrar los valores de m y b se ocupa la ecuación en su forma lineal o línea-pendiente:

$$y = mx + b \dots\dots\dots (9)$$

Apoyándonos con la gráfica correspondiente a cada punta, se puede obtener el valor de la pendiente utilizando dos valores o puntos de la línea recta. Para esto necesitamos la ecuación de la recta que pasa entre dos puntos:

$$y_2 - y_1 = mx_2 - mx_1 \dots\dots\dots (10)$$

$$m = \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1} \dots\dots\dots (11)$$

Teniendo como puntos las coordenadas en Y y en X para cada material.

- Coordenadas del Alumel: (-18,325)
- Coordenadas del Chromel: (22,5,-310)
- Coordenadas del 414N: (0.8,30)

Sustituyendo los valores del alumel y del 414N en (10), tenemos:

$$m = \frac{30 - 325}{0.8 - (-18)} = -15.7 \dots\dots\dots (12)$$

Sustituyendo las coordenadas del Alumel en la ecuación de la recta-pendiente, ecuación (8), tenemos:

$$325 = (-15.7)(-18) + b \dots\dots\dots (13)$$

$$b = 42.4 \dots\dots\dots (14)$$

Los cálculos de m y b también se realizaron por medio del graficador Origin, obteniendo los siguientes resultados:

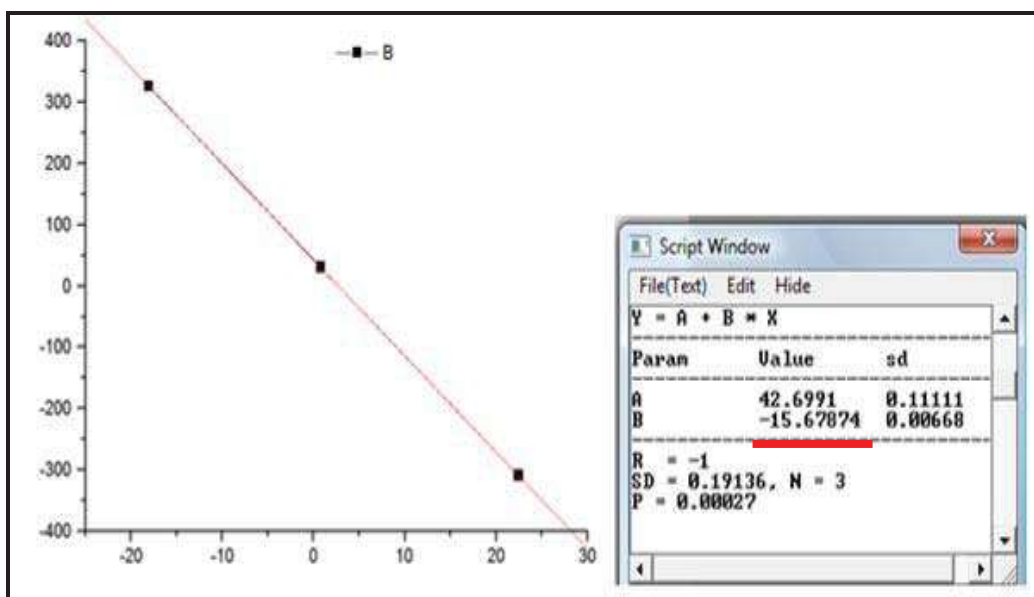


Figura 2.10 Cálculo de la pendiente “m” y la ordenada en el origen “b” de la gráfica de calibración, por medio del graficador Origin.

2.3 Obtención de la microdureza.

La medición de la microdureza se realizó en el laboratorio de ensayos mecánicos, con el microdurómetro Vickers Leitz Wetzlar 7556. La dureza fue obtenida por microindentación de acuerdo a norma ASTM, para carga de 100grf.⁷⁴

⁷⁴ ASTM E 384 – 99. STANDARD TEST METHOD FOR MICROINDENTATION HARDNESS OF MATERIALS.



Figura 2.11 Microdurómetro.

Ya que las mediciones de la dureza han sido muy útiles para la evaluación de materiales y control de calidad de los procesos de fabricación, entre otros. La dureza, aunque en naturaleza empírica, puede ser correlacionada a la resistencia última para muchos metales, es un indicador de la resistencia al desgaste y ductilidad. El ensayo de microindentación permite especificar fases o constituyentes y regiones muy pequeños que puede ser evaluados por medio de estas mediciones. La microdureza revelará variaciones en la dureza que puedan existir dentro del material.⁷⁵

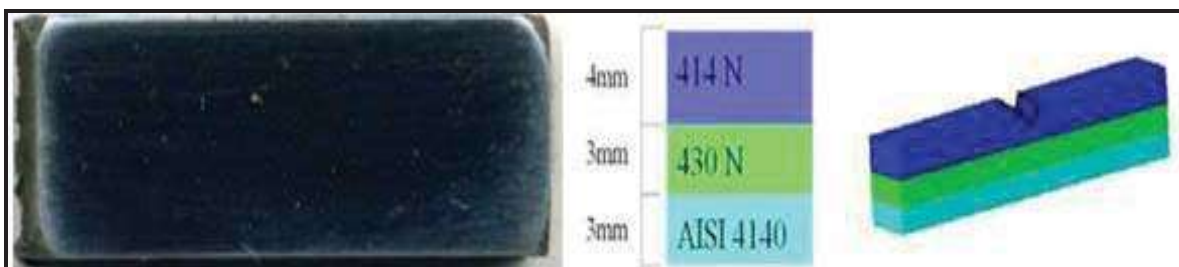


Figura 2.12 Área donde fue realizada la medición de la microdureza.

⁷⁵ ASTM E 384 – 99. STANDARD TEST METHOD FOR MICROINDENTATION HARDNESS OF MATERIALS.

Como el recubrimiento es el material en estudio las mediciones de la microdureza se realizaron en la parte superficial de las muestras; realizando 10 indentaciones cada 2.5mm a lo largo de una línea recta situada en la parte central de la muestra, utilizando una carga de 100grs durante 15 seg. Como se muestra en la siguiente figura.

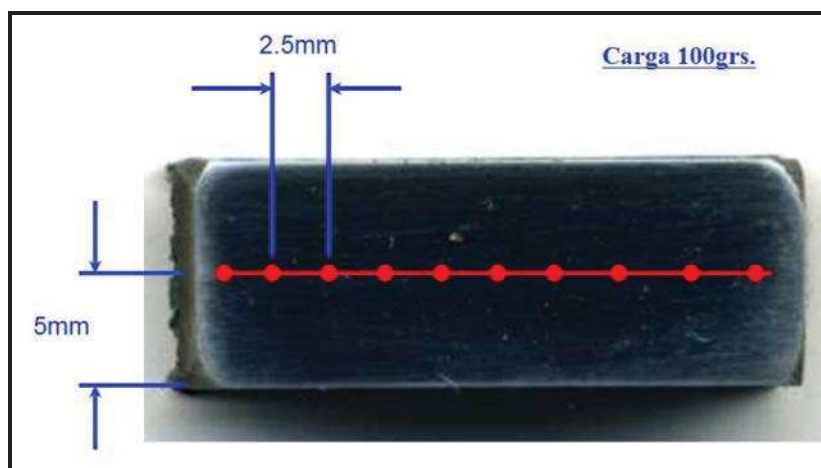


Figura 2.13 Obtención de la microdureza.

2.4 Análisis químico en línea. (Line Scan, SEM).

Durante la elaboración del presente trabajo se procedió a realizar un análisis químico en línea o también conocido como barrido en línea (line scan) a las muestras de las cuales se obtuvo la microdureza, este análisis fue realizado con el equipo JEOL Model JSM 6400, del Instituto de Investigaciones Metalúrgicas de la UMSNH.



Figura 2.14 Microscopio electrónico de barrido JEOL Model JSM 6400.

El microscopio electrónico de barrido (MEB) ha sido optimizado para análisis químicos. El análisis químico cuantitativo requiere muestras planas y pulidas con dimensiones más grandes al volumen de interacción. Sin embargo, algoritmos especiales han sido desarrollados para partículas pequeñas, superficies rugosas, muestras estratificadas y perfiles de profundidad.⁷⁶

Ya que los análisis químicos (line scan) obtenidos por medio del MEB son cuantitativos, estos nos sirven para conocer las cantidades o concentraciones de los elementos presentes en la parte superficial de las muestras.

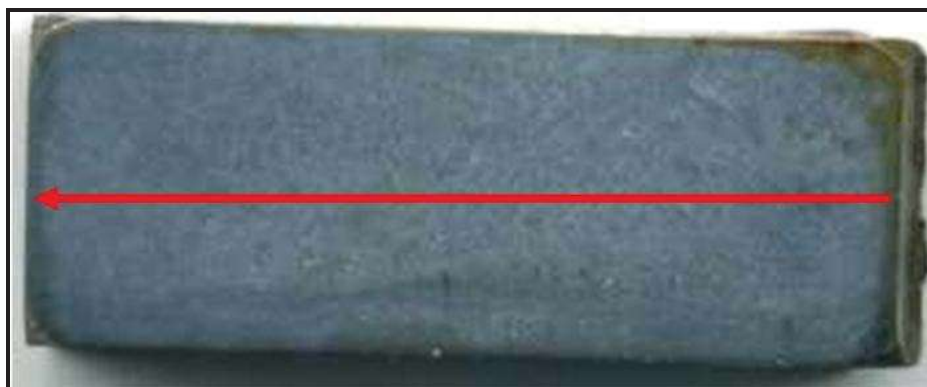


Figura 2.15 Análisis químico en línea (line scan).

En la figura 2.15, se puede observar que el análisis se realizó de forma longitudinal en la parte superficial de cada muestra siguiendo el sentido de la flecha. Como el aumento mínimo del microscopio es de 15X, se tuvieron que realizar cuatro line scan por muestra como se observa en la figura 2.16, para así abarcar toda la muestra y poder visualizar el comportamiento químico en la superficie de las muestras.

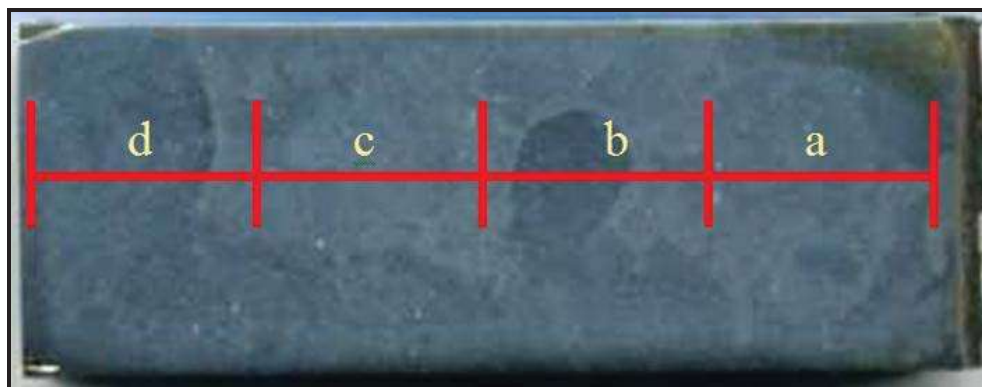


Figura 2.16 Obtención del line scan.

⁷⁶ ASM Metals Handbook Volume 9 - Metallography and Microstructures. P-897.

CAPITULO III

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo, se discuten desde el punto de la metalurgia física, los resultados experimentales del presente trabajo, con apoyo de metalografías, mediciones de microdurezas y un ensayo no destructivo (potencial termoelectrico).

Cada muestra consta de un metal base AISI 4140 al cual se le aplicaron tres capas de soldadura de recargue, la primera capa fue de un acero inoxidable ferritico 430 y posteriormente se aplicaron dos capas de acero inoxidable martensítico 414N. Las variables operativas del proceso de soldadura de recargue son indicadas en la tabla 3.1. El único parámetro de soldadura modificado es el voltaje al cual se le dan valores de 26, 28 y 30 V.

VOLTAJE (V)	VELOCIDAD DE AVANCE (mm/min)	STICKOUT (mm)	INTENSIDAD (A)
26	120	28	300
26	140	28	300
26	160	28	300
28	120	28	300
28	140	28	300
28	160	28	300
30	120	28	300
30	140	28	300
30	160	28	300

Tabla 3.1 Variables operativas del proceso de soldadura de recargue.

Las pruebas y mediciones les fueron aplicadas a un total de 36 muestras, cada una de ellas con una condición de soldadura diferente: 9 muestras se encuentran en condición de recargue (sin ciclaje térmico), 9 muestras a las cuales se les aplico 100 ciclos térmicos, 9 muestras con 1000 ciclos térmicos y 9 muestras con 2000 ciclos térmicos, tal como se muestra en la tabla 3.2.

	0 ciclos térmicos	100 ciclos térmicos	1000 ciclos térmicos	2000 ciclos térmicos
26 Volts	120	120	120	120
	140	140	140	140
	160	160	160	160
28 Volts	120	120	120	120
	140	140	140	140
	160	160	160	160
30 Volts	120	120	120	120
	140	140	140	140
	160	160	160	160

Tabla 3.2 Ciclaje térmico para diferentes variables de soldadura. La velocidad esta dada en mm/min.

Un ciclo térmico consta de elevar la temperatura de cada muestra en un rango de 550°C a 600°C con un factor de error de $\pm 10^\circ\text{C}$.

3.1 Análisis de micrografías obtenidas.

Para cada una de las condiciones (0, 100, 1000 y 2000 ciclos térmicos), se tuvieron muestras representativas para cada una de estas condiciones.

De acuerdo a *Bedolla Gonzáles*, en el diagrama tiempo-temperatura-transformación (TTT) para el acero inoxidable martensítico 414, figura 3.1, se pueden representar los diferentes ciclajes térmicos de las muestras.⁷⁷

⁷⁷ INFLUENCIA DEL CICLAJE TÉRMICO EN EL COMPORTAMIENTO MECÁNICO DE UN RECARGUE 414N SOBRE ACERO 4140. Bedolla González Víctor. Instituto de Investigaciones Metalúrgicas, UMSNH. Junio del 2007.

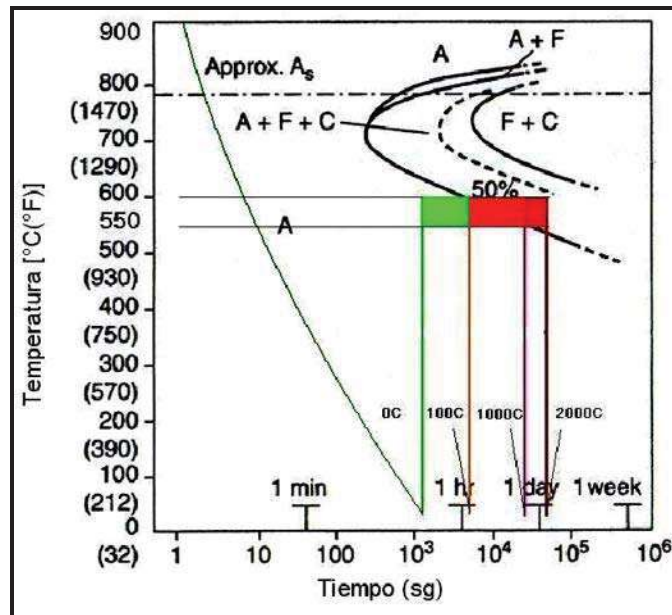


Figura 3.1 Diagrama isotérmico para el acero 414, con la representación de los ciclos térmicos.

Esta representación ayuda a determinar las fases resultantes después de aplicar el recargue y los ciclos térmicos. De acuerdo al diagrama anterior, al final de los 1000 ciclos térmicos, las piezas ya se encuentran dentro de la curva de transformación, lo que es indicativo de que la microestructura del acero ha sido modificada, por lo tanto a temperatura ambiente los recargues ya no tendrán una estructura cien por ciento martensítica; para las muestras sometidas a 2000 ciclos térmicos, a temperatura ambiente la microestructura presumiblemente será principalmente martensita, en donde aproximadamente un 50% de la austenita que se encuentre retenida en la condición de recargue se transforma en ferrita y carburos.

El análisis de la microestructura resultante se puede realizar con el apoyo de diagramas de fase, que permiten conocer las fases presentes en el material depositado, usando el diagrama de fases de la figura 3.2, dos aspectos importantes pueden ser reconocidos, la primera es que al enfriar el acero inoxidable con 12.85% Cr (acero AISI 414N) desde el estado líquido se puede tener una microestructura con martensita, ferrita, carburos de cromo (K_1 y K_2) y posiblemente austenita retenida; la segunda es, que un tratamiento térmico post-soldadura como el de revenido, puede transformar a parcialmente a la austenita retenida en ferrita y carburos.

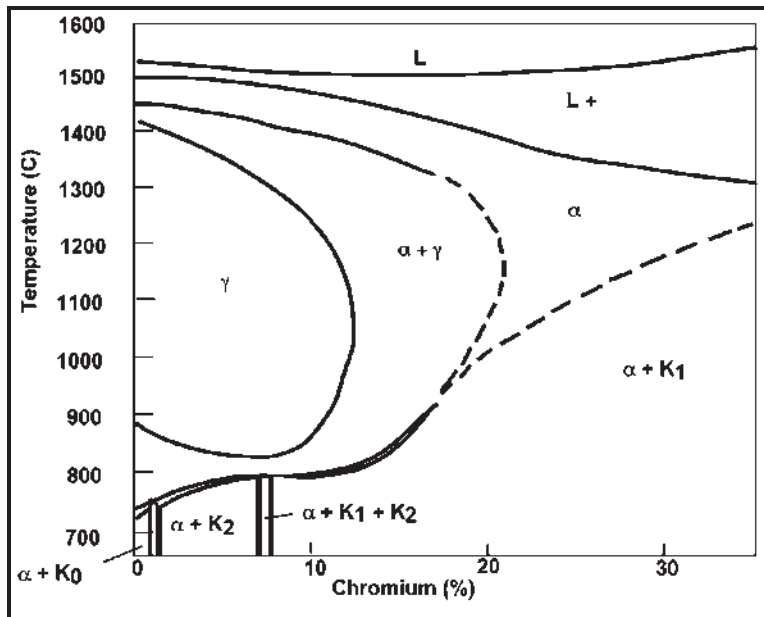


Figura 3.2 Diagrama de fases para un acero inoxidable martensítico con 0.1wt% C⁷⁸, donde $K_0=M_3C$, $K_1=M_{23}C_6$ y $K_2=M_7C_3$.

3.1.1 Muestras con cero ciclos térmicos.

En la figura 3.3, se puede observar la microestructura del acero 414N en condición de recargue, con las variables de soldadura de 28 volts y 160 mm/min en velocidad de avance.

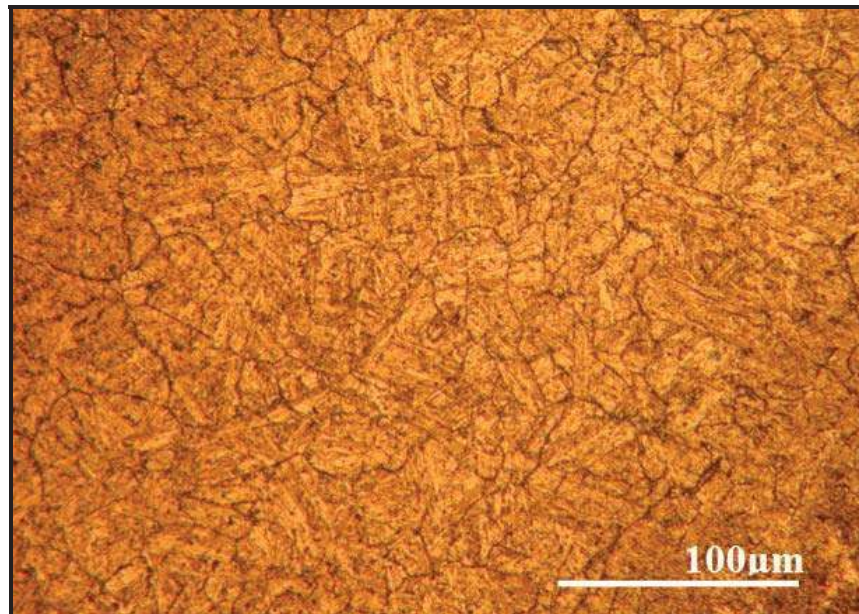


Figura 3.3 Micrografía del acero inoxidable 414N, en condición de recargue.

⁷⁸ STEEL. Class Notes and lecture material For MSE 651.01-- Physical Metallurgy of Steel. Glyn Meyrick, Robert H. Wagoner. 1/8/01.

De la figura 3.4, se puede percibir una microestructura martensítica del tipo listón de una apariencia fina, la cual es representativa de los aceros con contenidos inferiores al 0.6% de carbón.

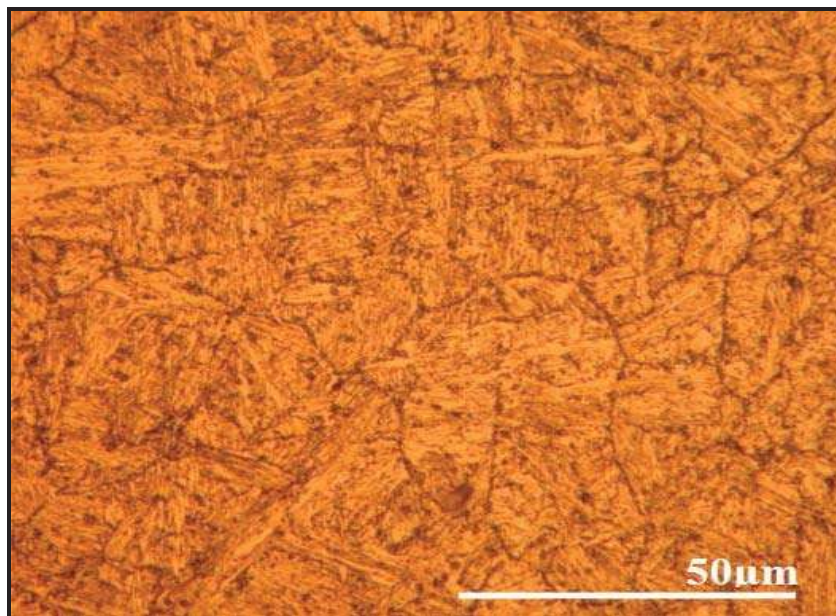


Figura 3.4 Micrografía del acero inoxidable 414N, en condición de recargue.

En un estudio previo del acero inoxidable martensítico 414N, bajo las mismas condiciones térmicas, se obtuvo un porcentaje promedio de ferrita de 5.49% en la condición de recargue⁷⁹, también, se puede conjeturar que en los límites de grano, han precipitado carburos.

De acuerdo a la composición química del acero inoxidable 414N, ver tabla 3.3, y al diagrama pseudobinario Fe-Cr-C, ver figura 1.3; se sabe que para el rango de 0.1 a 0.25wt% de carbón, y bajo condiciones normales de enfriamiento de la soldadura, el acero en condición de recargue esta compuesto de martensita, ferrita y carburos (Cr_{23}C_6) alrededor de la ferrita. Principalmente, la martensita es del tipo listón y una pequeña parte es martensita de placa.⁸⁰

⁷⁹ INFLUENCIA DEL CICLAJE TÉRMICO EN EL COMPORTAMIENTO MECÁNICO DE UN RECARGUE 414N SOBRE ACERO 4140. Bedolla González Víctor. Instituto de Investigaciones Metalúrgicas, UMSNH. Junio del 2007.

⁸⁰ EFFECT OF COOLING AFTER WELDING ON MICROSTRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF 12 PCT CR STEEL WELD METALS. Guang-Jun Cai, Hans-Olof Andrén, y Lars-Erik Svensson. September 29, 1994.

Electrodo	C	N	Mn	Si	Cr	Ni	Mo
414N-O	0.121	0.12	1.512	0.58	12.865	3.095	0.454

Tabla 3.3 Composición química del electrodo.

3.1.2 Muestras con 100 ciclos térmicos.

En las muestras sometidas a 100 ciclos térmicos bajo las mismas variables de soldadura (28V y 160 mm/min.), la temperatura osciló en el rango de 550 a 600°C, con un tiempo acumulado de 10.83 minutos. Debido al rango de temperatura y al corto tiempo de calentamiento, las muestras sufrieron de un tratamiento térmico de revenido.

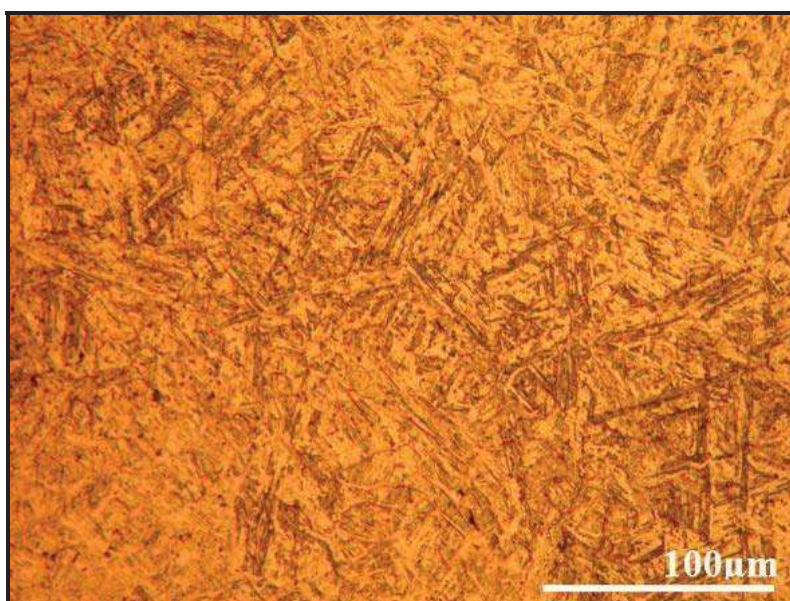


Figura 3.5 Micrografía del acero inoxidable 414N, con 100 ciclos térmicos.

En la figura 3.5, se logra observar una estructura típica de un acero con una estructura martensítica⁸¹. De la figura 3.6, se puede percibir que los límites de grano ya no son visibles, los carburos que dibujan el límite de grano han desaparecido debido al ciclaje térmico al cual fueron sometidas las muestras.

⁸¹ EFECTO DE LA DEFORMACIÓN PLÁSTICA INICIAL EN EL COMPORTAMIENTO FRENTE A DEFORMACIONES CÍCLICAS DE UN ACERO INOXIDABLE ENDURECIDO POR PRECIPITACIÓN (PH-15.5). P.M. Bravo Diez, y M. Preciado Calzada. Universidad de Burgos (E. P. S.). VIII Congreso Nacional de Propiedades Mecánicas de Sólidos, Gandia 2002.

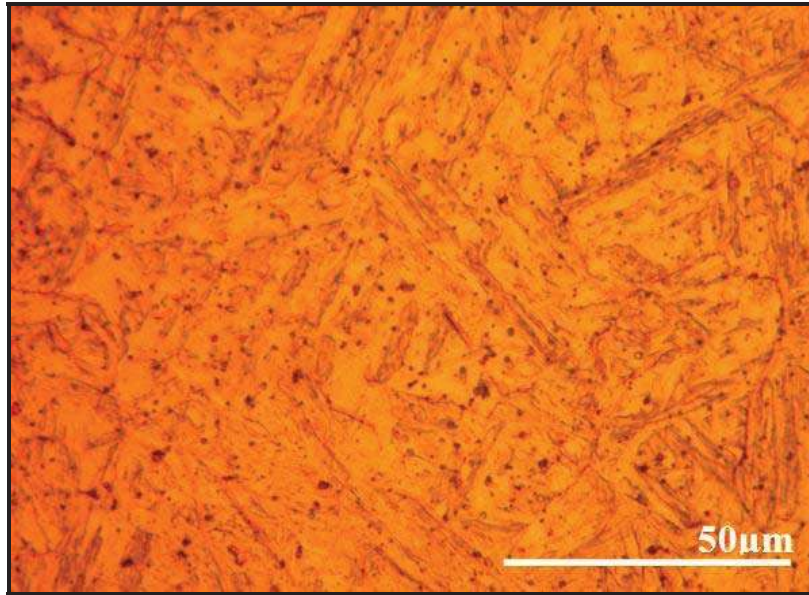


Figura 3.6 Micrografía del acero inoxidable 414N, con 100 ciclos térmicos.

Durante la aplicación de estos ciclos térmico, el cromo regreso a la matriz en solución sólida, ayudando a formar la capa pasiva de oxido y recuperando la resistencia a la corrosión, siendo esto visible durante el ataque químico para el revelado de la microestructura, como se muestra en la figura 3.7.

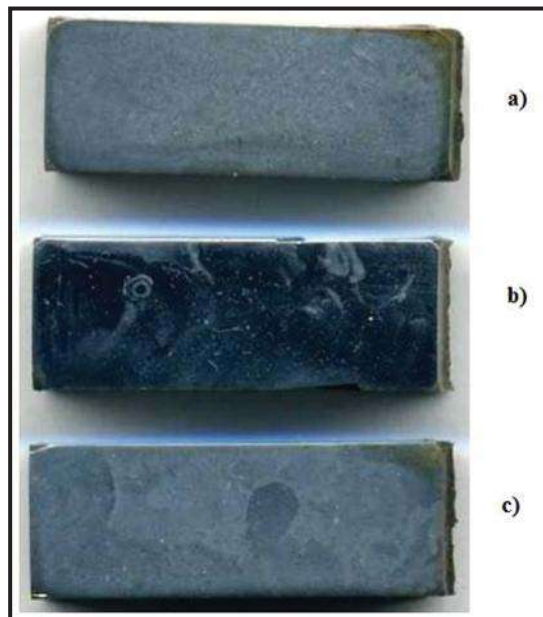


Figura 3.7 a) Muestra en condición de recargue con un tiempo de ataque de 15 seg. b) Muestra con 100 ciclos térmicos con un tiempo de ataque de 2 min. c) Muestra con 1000 ciclos térmicos con un tiempo de ataque de 13 seg.

En un trabajo análogo, *Goldschmidt* estableció, que, como el $M_{23}C_6$ absorbe al Mo durante el revenido y el contenido de Mo en el $M_{23}C_6$ excede un porcentaje en masa, una transformación in-situ $M_{23}C_6 \rightarrow M_6C$ es posible. Este tipo de carburo tiene una estructura cristalina fcc, tipo diamante; se cree que las adiciones de nitrógeno favorecen la precipitación del M_6C y al deterioro del $M_{23}C_6$, ya que el M_6C ($M=Fe, Cr, Mo, W, Nb$ y V) puede disolver más nitrógeno que el $M_{23}C_6$; reemplazando los átomos de carbón por los de nitrógeno en la red cristalina, reduciendo el parámetro de red y estabilizando esta fase. Esta transformación fue confirmada después por *Weiss y Stickler*.⁸²

Miyata y Sawaragi reportan para un acero al Mo, carburos gruesos del tipo M_6C identificados con los siguientes porcentajes de masa $Mo_{0.59}Cr_{0.05}Fe_{0.36}$, mientras que identificaron a los carburo $M_{23}C_6$ con los siguientes porcentajes $Mo_{0.16}Cr_{0.16}Fe_{0.68}$, esto después de un envejecido.⁸³

Esta transformación propuesta por *Goldschmidt*, es admisible, debido a que se puede calcular la temperatura de disolución en equilibrio T_d de los precipitados obtenidos durante el enfriamiento de la soldadura, con la siguiente ecuación⁸⁴:

$$T_d = \frac{D^*}{C^* - \log \left[\%A_{\underline{a}}^{\bar{n}} \%B_{\underline{a}}^{\bar{m}} \right]} \dots\dots\dots (15)$$

donde $\%A_{\underline{a}}^{\bar{n}}$ y $\%B_{\underline{a}}^{\bar{m}}$ son los contenidos analíticos de los elementos formadores del carburo Cr y C, respectivamente. La ecuación anterior, muestra que la temperatura de disolución en equilibrio incrementa con la concentración de soluto en la matriz. Asimismo, se tiene que:

$$D^* = \frac{\Delta H^\circ}{R} \dots\dots\dots (16)$$

⁸² DECOMPOSITION OF AUSTENITE IN AUSTENITIC STAINLESS STEELS. A. F. Padilha y P. R. Rios. ISIJ International, Vol. 42 (2002), No. 4, pp. 325–337.

⁸³ EFFECT OF MO AND W ON THE PHASE STABILITY OF PRECIPITATES IN LOW CR HEAT RESISTANT STEELS. Kaori MIYATA y Yoshiatsu SAWARAGI. Sumitomo Metal Industries, LTD., Corporate Research & Development, Fuso-cho, Amagasaki, Hyogo 660-0891 Japan. ISIJ International, Vol. 41 (2001), No. 3, pp. 281–289.

⁸⁴ METALLURGICAL MODELING OF WELDING. Øystein Grong. The Institute of Materials. 1994. P-303.

$$C^* = \frac{\Delta S^\circ}{R} \dots\dots\dots (17)$$

Obteniendo de tablas los valores de ΔH° y ΔS° , se calculan los valores de D^* y C^* , tenemos que:

$$\Delta H^\circ = 184,514 \text{ J/mol}^{85} \dots\dots\dots (18)$$

$$\Delta S^\circ = 96.23 \text{ J/mol} - K^{86} \dots\dots\dots (19)$$

$$R = 19.14 \text{ J/mol} - K \dots\dots\dots (20)$$

$$D^* = 9640 \dots\dots\dots (21)$$

$$C^* = 5.027 \dots\dots\dots (22)$$

$$T_d = \frac{9640}{5.027 - \log \left[\frac{1.12865}{1.00121} \right]} = 1091^\circ K = 818^\circ C \dots\dots\dots (23)$$

Este resultado indica, que la temperatura de disolución del carburo Cr_{23}C_6 , es a los 818°C , por lo tanto en el rango de temperatura de los ciclos térmicos el carburo de cromo no es disuelto.

3.1.3 Muestras con 1000 ciclos térmicos.

Estas muestras fueron cicladas térmicamente en el mismo rango de temperaturas ($550\text{-}600^\circ\text{C}$) con un tiempo de permanencia de 13.8 horas.

⁸⁵ CHEMICAL THERMODYNAMICS OF MATERIALS. C. H. P. Lupis. Ed. North-Holland. 1983. P-513, Appendix 3.

⁸⁶ METALLURGICAL THERMO-CHEMISTRY. O. Kubaschewski and C. B. Alcock. Pergamon Press. Vol. 24. 5^{ta}. 1979. P-379.

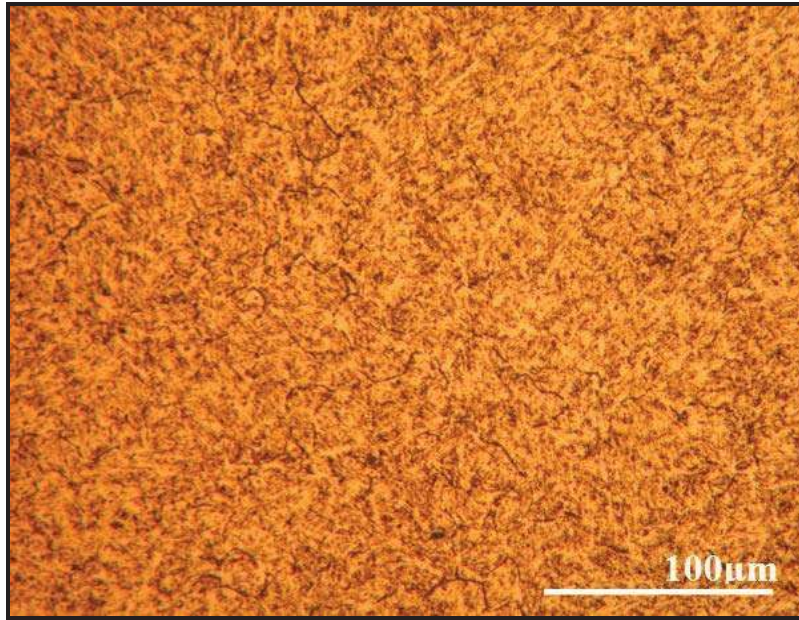


Figura 3.8 Micrografía del acero inoxidable 414N, con 1000 ciclos térmicos.

La figura 3.8 consta de una estructura martensítica de bajo carbono revenida, en estas condiciones los esfuerzos residuales fueron parcialmente eliminados, ejerciendo una influencia considerable en las propiedades obtenidas. Ya que la martensita se encuentra en una condición metaestable, al aplicarle temperatura durante un tiempo determinado, rechaza nuevamente el carbón que se encuentra en exceso dentro de la matriz, lo cual provoca una precipitación tenue de carburos en los límites de grano, como se observa en la figura 3.9.

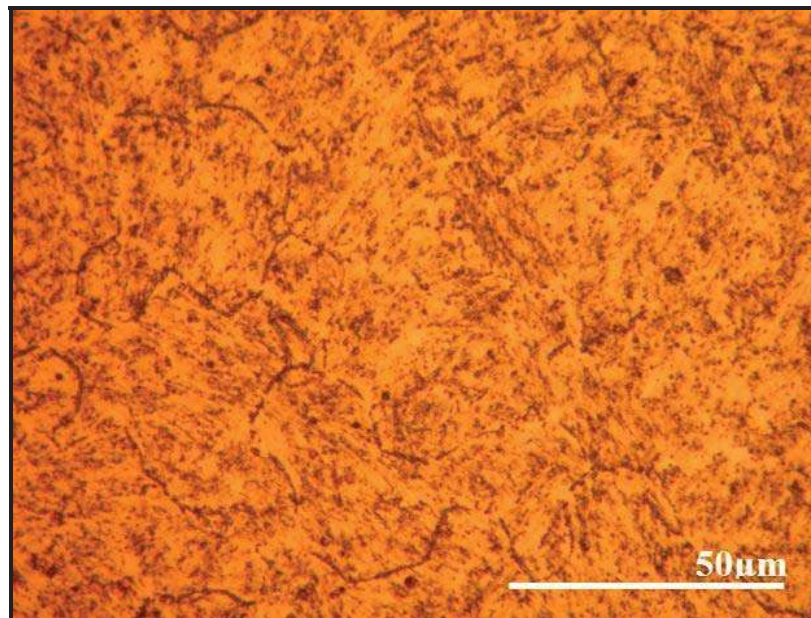


Figura 3.9 Micrografía del acero inoxidable 414N, con 1000 ciclos térmicos.

En un estudio realizado por *Marinkovic, Avillez y et. al.*, se señala que la fracción de masa total del carburo M_6C disminuye constantemente hasta que desaparece aproximadamente a los $652^{\circ}C$ ($925K$) perdiendo su estabilidad a esta temperatura.⁸⁷ Ya que la temperatura de precipitación de los carburos de Mo (M_6C) es más baja que la de los carburos de Cr ($M_{23}C_6$), los carburos de M_6C precipitan primero (aproximadamente a los $400^{\circ}C$) y son transformados en $M_{23}C_6$ complejos entre 600 y $700^{\circ}C$.⁸⁸

Angeliu, Hall y et. al., identificaron en un acero inoxidable con 12%Cr, la distribución de la fase alfa prima rica en Cr pero pobre en C en una estructura martensítica, después de un envejecido a $600^{\circ}C$ ($873K$) durante dos horas. Esto respalda el hecho de que un significativo número de partículas ricas en Cr no son carburos. Otra significativa observación fue la presencia de una variedad de precipitados complejos (conteniendo Cr, Mo, Fe, Ni y Si)⁸⁹.

3.1.4 Muestras con 2000 ciclos térmicos.

El tiempo de exposición de estas muestras fue de 27.7 horas, en el mismo rango de temperatura ($550-600^{\circ}C$), teniendo un comportamiento semejante a las muestras con 1000 ciclos térmicos. La figura 3.10 muestra la microestructura de una pieza sometida a 2000 ciclos térmicos, la cual consta de una estructura martensítica revenida.

⁸⁷ THERMODYNAMIC EVALUATION OF CARBIDE PRECIPITATES IN 2.25CR– 1.0MO STEEL FOR DETERMINATION OF SERVICE DEGRADATION. Bojan A. Marinkovic, Roberto R. de Avillez, Simone Kessler Barros, Fernando C. Rizzo Assunção. Materials Research, Vol. 5, No. 4, 491-495, 2002

⁸⁸ SUBMERGED ARC STAINLESS STEEL STRIP CLADDING—EFFECT OF POST-WELD HEAT TREATMENT ON THERMAL FATIGUE RESISTANCE. I.C. Kuo, C.P. Chou, C.F. Tseng, y I.K. Lee. JOURNAL OF MATERIALS ENGINEERING AND PERFORMANCE. JMEPEG _ASM International DOI: 10.1007/s11665-008-9291-8 1059-9495

⁸⁹ THE LONG-TERM AGING EMBRITTLEMENT OF FE-12CR STEELS BELOW 773 K. Thomas Angeliu, Ernest L. Hall, Mike Larsen, Amy Linsebigler y Charles Mukira. METALLURGICAL AND MATERIALS TRANSACTIONS A VOLUME 34A, APRIL 2003—927.

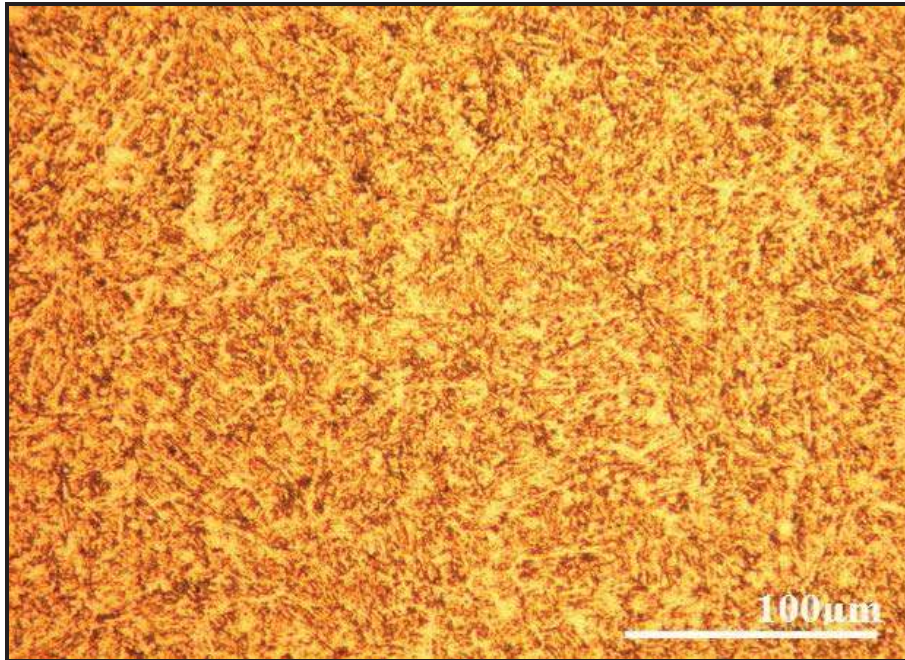


Figura 3.10 Micrografía del acero inoxidable 414N, con 2000 ciclos térmicos.

En la figura 3.11, se observa un desvanecimiento de los límites de grano, que de acuerdo al diagrama tiempo-temperatura-transformación con el incremento del tiempo de exposición de las muestras en los ciclos térmicos, la microestructura del recargue a temperatura ambiente constará aproximadamente de martensita, ferrita, austenita y carburos, teniendo así una reducción en las propiedades mecánicas del recargue.

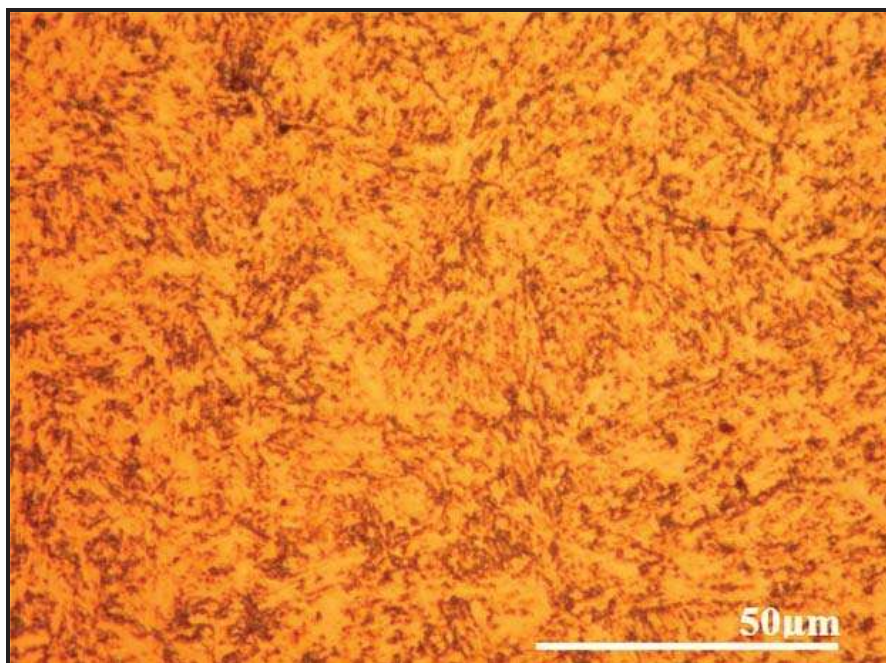


Figura 3.11 Micrografía del acero inoxidable 414N, con 2000 ciclos térmicos.

En un trabajo afín, *Kuo, Chou, y colaboradores*, sometieron un acero inoxidable a 2000 ciclos térmicos desde una temperatura de 400 a 640°C; descubriendo un incremento significativo en el número de precipitados después de los ciclos térmicos.⁹⁰

3.1.5 Medición del porcentaje de N₂ en el revestimiento duro.

El efecto del nitrógeno en la estructura y propiedades del acero es tan fuerte como el efecto del carbón, las adiciones de 0.08%N₂ incrementan las propiedades mecánicas y de corrosión en el acero, como un resultado de esta adición disminuye el efecto perjudicial de los carburos y mejora la maquinabilidad en frío y caliente del acero.⁹¹

IDENTIFICACIÓN	NITRÓGENO (%)
26V - 160 mm/min. - 2000 ciclos	0.05
28V - 140 mm/min. - 100 ciclos	0.06
30V - 120 mm/min. - 0 ciclos	0.07

Tabla 3.4 Porcentaje de N₂ en el acero de recargue 414N.

Se puede observar, tabla 3.4, una ligera variación en el porcentaje del N₂ de la muestra sin ciclaje térmico (7.1) respecto a las muestras con 100 y 2000 ciclos térmicos (3.4 y 5.2 respectivamente); esto es debido a que la solubilidad del N₂ en la matriz es muy baja⁹².

Entre contenidos de 9-12%Cr, precipitan carbonitruros a lo largo de las dislocaciones en la matriz de la martensita de listón. El tamaño de los MX es muy pequeño (alrededor de 2 a 20nm). Hasta ahora, se ha considerado que los

⁹⁰ SUBMERGED ARC STAINLESS STEEL STRIP CLADDING—EFFECT OF POST-WELD HEAT TREATMENT ON THERMAL FATIGUE RESISTANCE. I.C. Kuo, C.P. Chou, C.F. Tseng, y I.K. Lee. JOURNAL OF MATERIALS ENGINEERING AND PERFORMANCE. JMEPEG _ASM International DOI: 10.1007/s11665-008-9291-8 1059-9495

⁹¹ DISSOLUTION AND PRECIPITATION OF EXCESS PHASES AND THE NITROGEN DISTRIBUTION BETWEEN A SOLID SOLUTION AND NITRIDES IN A CORROSION-RESISTANT STEEL. L. M. Kaputkina, A. G. Svayazhin, and V. G. Prokoshkina. Moscow Institute of Steel and Alloys, RUSSIAN METALURGY (METALLY). Vol. 2006. No. 5.

⁹² CARBON AND NITROGEN REDISTRIBUTION IN WELD JOINT OF ION NITRIDED 15CRMOV2-5-3AND ADVANCED P91 HEAT- RESISTANT STEELS. J. Sopoušek and R. Foret. Journal of Phase Equilibria and Diffusion, Vol. 27, No. 4. 2006.

carbonitruros refuerzan la matriz actuando como obstrucción en el movimiento de las dislocaciones.⁹³

En un estudio realizado por *Lundin*, manifiesta que en un acero con 12%Cr con bajos contenidos de carbono a 600°C, encontró como único carburo el Cr_{23}C_6 , observando también la presencia de carbonitruros y fase de Laves, siendo confirmados los resultados por *Bjärbo*.⁹⁴ El reforzamiento por precipitación de los carbonitruros tiene más ventajas que los carburos, ya que los carbonitruros precipitan fina y densamente y no crecen fácilmente a elevadas temperaturas.

3.2 Medición del potencial termoelectrónico.

Como se mencionó anteriormente, el PTE esta en función de las características microestructurales de los materiales, por lo tanto, es sensible a los cambios en la microestructura y contenido de soluto; una peculiaridad de los aceros inoxidable en general, es que, debido a la presencia principalmente del cromo y a sus extensas composiciones químicas, provocan la formación de segundas fases y un gran número de precipitados al ser sometidos a cambios de temperatura o ciclos térmicos.

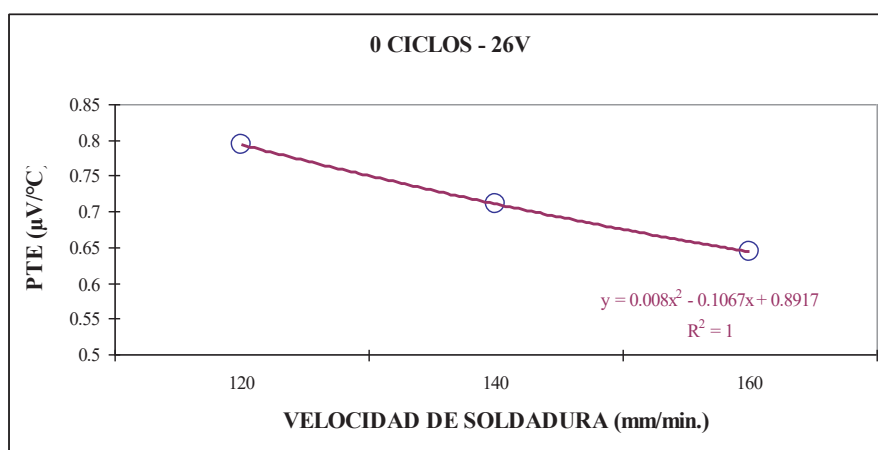


Figura 3.12. Efecto de la velocidad de soldadura en la medición del PTE, para voltaje constante a 26V y 0 ciclos térmicos.

⁹³ EFFECT OF CARBON CONCENTRATION ON PRECIPITATION BEHAVIOR OF M_{23}C_6 CARBIDES AND MX CARBONITRIDES IN MARTENSITIC 9CR STEEL DURING HEAT TREATMENT. Masaki Taneike, Kota Sawada, y Fujio Abe. METALLURGICAL AND MATERIALS TRANSACTIONS A VOLUME 35A, APRIL 2004—1255.

⁹⁴ COMPLEX CARBIDE GROWTH, DISSOLUTION, AND COARSENING IN A MODIFIED 12 PCT CHROMIUM STEEL—AN EXPERIMENTAL AND THEORETICAL STUDY. Anders Bjärbo y Mats Hättstrand. METALLURGICAL AND MATERIALS TRANSACTIONS A VOLUME 32A, JANUARY 2001—19.

Una de las variables importantes durante el proceso de soldadura es la velocidad de avance de soldadura, la cual influye sobre el aporte térmico aplicado al recargue, el aporte térmico juega un papel muy importante en lo que respecta a la obtención de microestructuras de mayor o menor dureza.

Como se observa en la figura 3.12, la velocidad de avance de soldadura afecta la medición del potencial termoeléctrico, posiblemente esto es debido, a que a menor velocidad de avance mayor es el aporte térmico, por lo tanto, daría lugar a que el recargue solidificara con mayores porcentajes de ferrita y precipitados, o un crecimiento de grano. Debido a que el potencial termoeléctrico comienza a ser utilizado como una forma de caracterización, hasta el momento no hay información que relacione los cambios del PTE con las variables de soldadura.

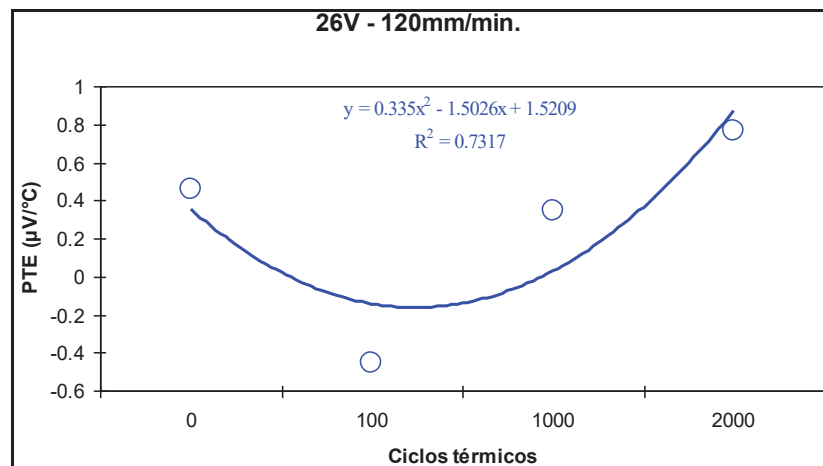


Figura 3.13 Efecto de los ciclos térmicos en la medición del PTE, para las variables de soldadura 26V – 120 mm/min.

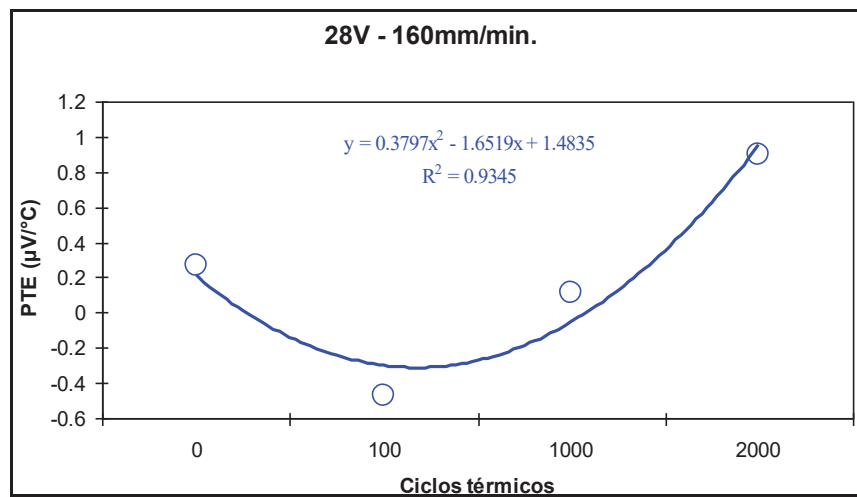


Figura 3.14 Efecto de los ciclos térmicos en la medición del PTE, para las variables de soldadura 26V – 160 mm/min.

Si tomamos el valor del potencial termoeléctrico de las muestras sin ciclaje térmico como valor de referencia, ver figuras 3.13, 3.14 y 3.15, se puede visualizar notoriamente que en las muestras con 100 ciclos térmicos existe un descenso del PTE, de acuerdo a *Caballero* y otros, en su estudio muestra que la variación en la medida del PTE esta esencialmente relacionada con el incremento del contenido del cromo en solución sólida.⁹⁵

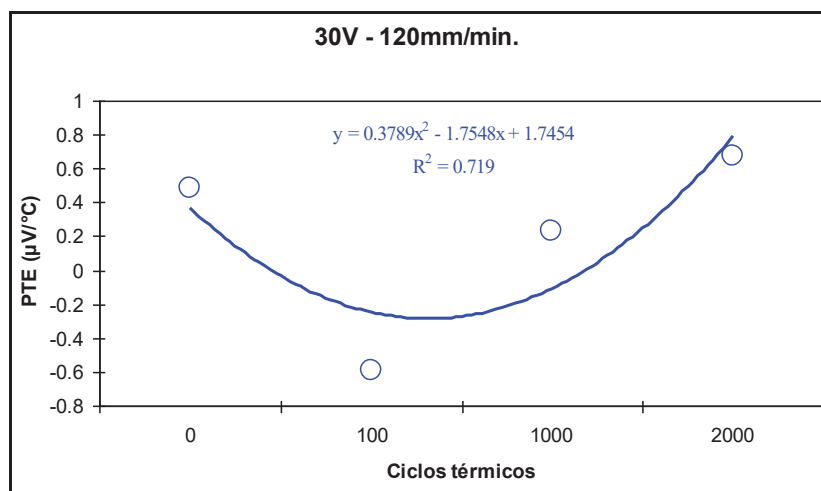


Figura 3.15 Efecto de los ciclos térmicos en la medición del PTE, para las variables de soldadura 30V – 120 mm/min.

Para las muestras con 1000 y 2000 ciclos térmicos, el PTE va incrementándose gradualmente como se muestra en las graficas anteriores, este comportamiento sugiere que la presencia de martensita revenida en la microestructura aumenta el PTE. Este comportamiento es explicado por la disminución de esfuerzos en la microestructura que se produce cuando el volumen de fracción de la martensita es reducida. Es bien sabido, que la reducción de dislocaciones conduce a una variación positiva del PTE.⁹⁶

3.3 Efectos del ciclaje térmico sobre la dureza.

Como ya se observó anteriormente, las muestras en condición de recargue (0 ciclos) al tener un enfriamiento normal de soldadura, la microestructura obtenida esta compuesta con un porcentaje de ferrita y precipitados en una matriz de martensita, la presencia de ferrita reduce la

⁹⁵ THERMOELECTRIC POWER STUDIES ON A MARTENSITIC STAINLESS STEEL. F.G. Caballero, C. Capdevila, L.F. Álvarez, C. García de Andrés. Scripta Materialia 50 (2004) 1061–1066.

⁹⁶ THERMOELECTRIC POWER STUDIES ON A MARTENSITIC STAINLESS STEEL. F.G. Caballero, C. Capdevila, L.F. Álvarez, C. García de Andrés. Scripta Materialia 50 (2004) 1061–1066.

dureza en el recargue. *Bedolla Gonzáles* en su trabajo de investigación obtiene experimentalmente una ecuación de regresión que relaciona el porcentaje de ferrita con la velocidad de soldadura, mostrando que a mayor velocidad mayor porcentaje de ferrita.

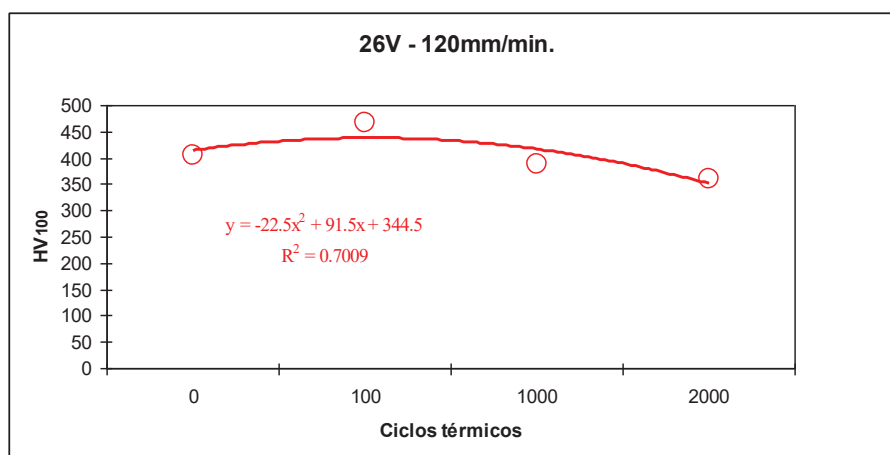


Figura 3.16 Comportamiento de la microdureza, para las variables de soldadura 26V y 120 mm/min.

Tomando la dureza de la muestra sin ciclaje térmico. Como dureza de referencia, se puede observar que en las muestras con 100 ciclos la microdureza aumenta entre 16 y 27% aproximadamente. Este incremento en la microdureza es debido al tratamiento de envejecido o endurecimiento por precipitación del acero 414N, como se puede ver en la figura 3.16. El aumento en la dureza se puede atribuir a dos factores, el primero es responsabilidad de la transformación in-situ del carburo de cromo, y el segundo, es debido a que el Cr es un fuerte endurecedor en solución sólida.

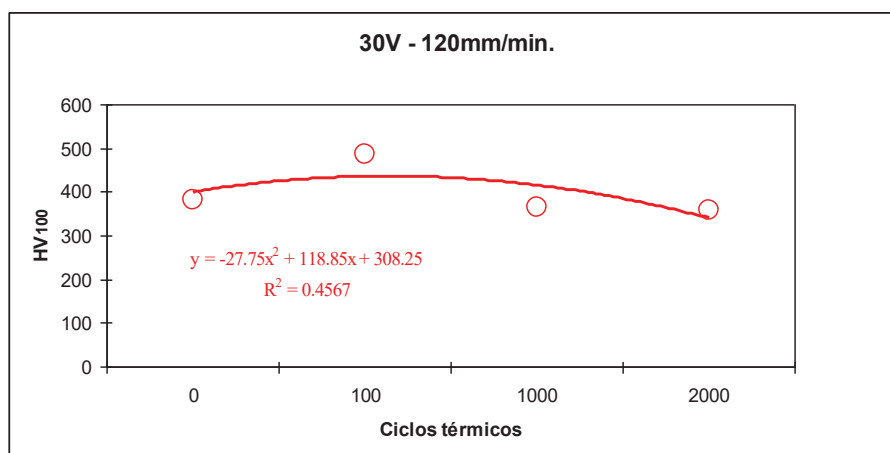


Figura 3.17 Comportamiento de la microdureza, para las variables de soldadura 30V y 120 mm/min.

Para las muestras con 1000 ciclos térmicos, se tiene una reducción de microdureza aproximada del 5% mientras que para las muestras cicladas 2000 veces se tiene una reducción en la microdureza entre 7 y 11% aproximadamente, ver figura 3.17. La microestructura y propiedades mecánicas tales como la dureza son altamente dependientes tanto de la composición química, como de la temperatura y el tiempo de permanencia durante los tratamientos térmicos⁹⁷, debido a esto, el material sufrió un reblandecimiento disminuyendo la dureza por un sobreenviejamiento de las muestras.

3.3.1 Relación entre la dureza y el PTE.

Como la dureza, es una medida relativa de la resistencia de un material a la indentación, puede ser una indicación cualitativa de la resistencia de un material. Frecuentemente la medición de la dureza se escoge para relacionar las propiedades mecánicas y el coeficiente del PTE⁹⁸.

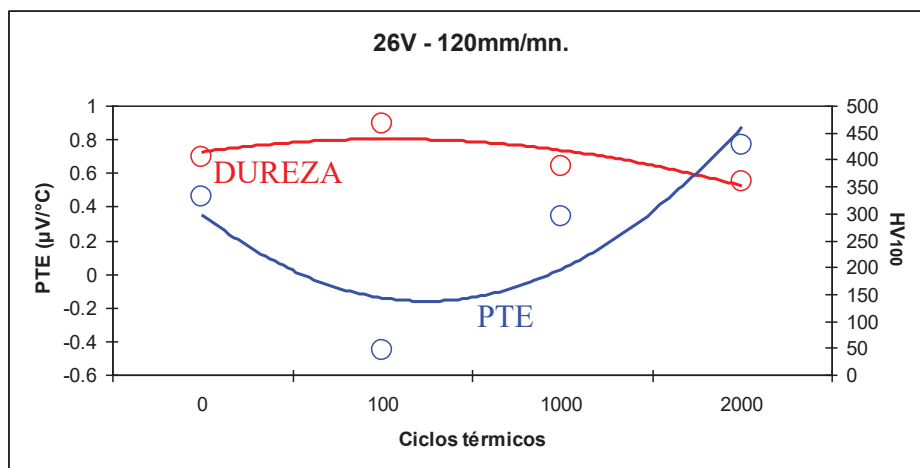


Figura 3.18 Relación entre la microdureza y el PTE, para las variables de soldadura 26V y 120 mm/min.

Las comparaciones de las mediciones del PTE y las microdurezas son mostradas en las figuras 3.18 y 3.19. Estas tendencias fueron explicadas en los apartados anteriores.

⁹⁷ SUBMERGED ARC STAINLESS STEEL STRIP CLADDING—EFFECT OF POST-WELD HEAT TREATMENT ON THERMAL FATIGUE RESISTANCE. I.C. Kuo, C.P. Chou, C.F. Tseng, and I.K. Lee, JMEPEG ©ASM International, DOI: 10.1007/s11665-008-9291-8 1059-9495

⁹⁸ ANALYSIS OF MICROSTRUCTURE USING THERMOELECTRIC DIAGNOSTICS FOR NON-DESTRUCTIVE EVALUATION OF MATERIALS. Y. D. Park, V. I. Kaydanov, B. Mishra, and D. L. Olson. CP760, Review of Quantitative Nondestructive Evaluation, Vol. 24.

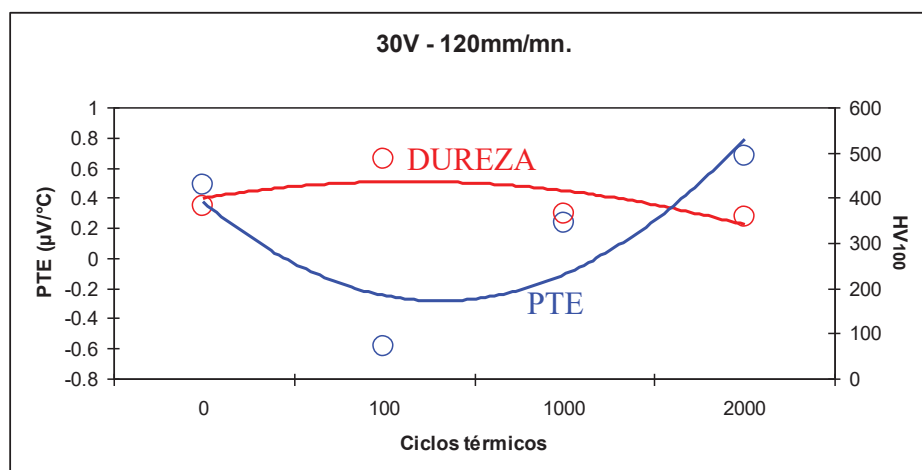


Figura 3.19 Relación entre la microdureza y el PTE, para las variables de soldadura 30V y 120 mm/min.

El cambio más evidente que se pudo observar fue en la medición del PTE en comparación con la microdureza, a pesar de que aún no se ha encontrado una relación lineal exacta entre el PTE y la microdureza, esta comparación nos indica el grado de la variación en la medición del PTE con los aumentos o disminuciones de la dureza; mostrando una aceptable relación con los perfiles de microdureza para el presente trabajo de investigación.

3.4 Análisis químico en el SEM.

Por medio del análisis químico en línea realizado con el microscopio electrónico de barrido, se puede observar el contenido de Cr en las muestras con 0,100 y 1000 ciclos térmicos.

Como es conocido, toda soldadura que solidifica en condiciones normales de enfriamiento, un porcentaje de su microestructura estará compuesto de segundas fases y carburos de diferentes tipos. Dentro de los aceros inoxidable, el Cr es un elemento potencialmente formador de carburos y segundas fases; de acuerdo a lo anterior la microestructura de las muestras en condición de recargue estará acompañada de carburos, por lo tanto una parte del 12.865 wt% Cr sin embargo el contenido de cromo puede variar como se muestra en la tabla 3.5.

Elemento	Serie	wt. %	at. %	%
Silicio	K-serie	1.03	2.02	0.1
Cromo	K-serie	10.71	11.32	0.3
Manganeso	K-serie	5.71	5.71	0.2
Hierro	K-serie	76.78	75.56	1.9
Níquel	K-serie	5.77	5.40	0.2
Total:		100.00	100.00	

Tabla 3.5 Análisis químico para la muestra con 0 ciclos térmicos para las variables 26V y 140 mm/min.

Para las muestras sometidas a 100 ciclos térmicos, la tabla 3.6 muestra el contenido de cromo. En tanto que la tabla 3.7 muestra el contenido de cromo en las muestras sometidas a 1000 ciclos.

Elemento	Serie	wt. %	at. %	%
Silicio	K-serie	1.47	2.85	0.1
Cromo	K-serie	12.32	12.93	0.4
Manganeso	K-serie	1.79	1.78	0.2
Hierro	K-serie	80.77	78.94	2.1
Níquel	K-serie	3.62	3.37	0.2
Total:		100.00	100.00	

Tabla 3.6 Análisis químico para la muestra con 100 ciclos térmicos para las variables 26V y 140 mm/min.

Elemento	Serie	wt. %	at. %	%
Silicio	K-serie	0.97	1.44	0.1
Cromo	K-serie	11.05	8.86	0.4
Manganeso	K-serie	2.06	1.56	0.2
Hierro	K-serie	71.65	53.44	2.1
Níquel	K-serie	3.41	2.42	0.2
Total:		100.00	100.00	

Tabla 3.7 Espectro del análisis químico, muestra con 1000 ciclos térmicos para las variables 26V y 140 mm/min.

Para poder observar con mayor claridad el comportamiento del Cr obtenido por el análisis químico en línea, se grafican los porcentajes del Cr.

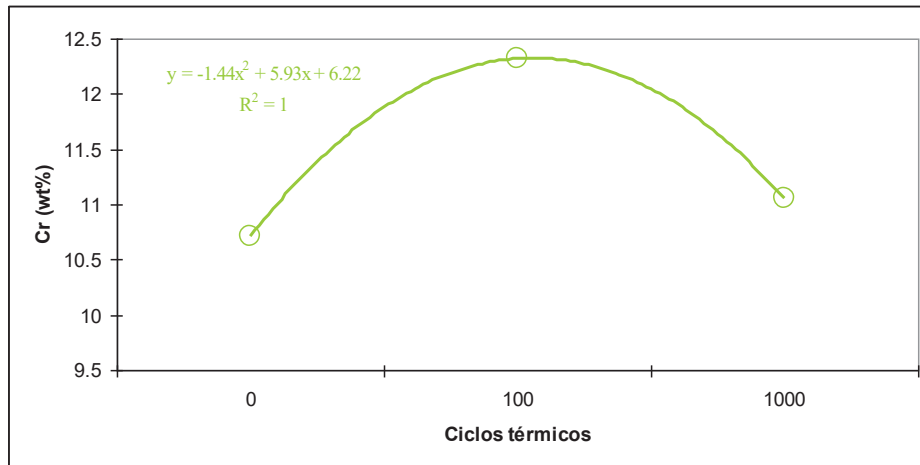


Figura 3.20 Comportamiento del Cr (%), para las variables de soldadura 26V y 140mm/min.

3.4.1 Interacción del porcentaje de Cr y el PTE.

De acuerdo con *Caballero y et. al.*, las variaciones en las mediciones del PTE son relacionadas al incremento del contenido en solución sólida del Cr⁹⁹, esto se puede visualizar en la gráfica 3.18.

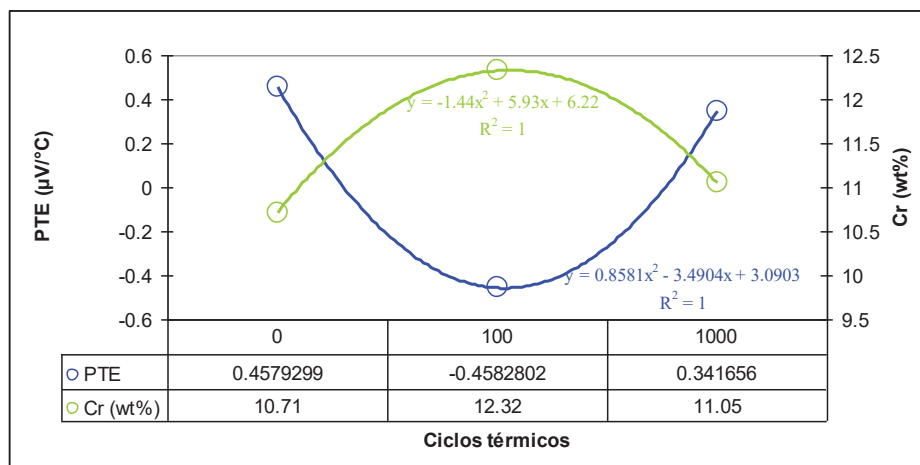


Figura 3.21 Interacción del Cr (%) y el PTE.

⁹⁹ THERMOELECTRIC POWER STUDIES ON A MARTENSITIC STAINLESS STEEL. F.G. Caballero, C. Capdevila, L.F. Álvarez, C. García de Andrés. Scripta Materialia 50 (2004) 1061–1066.

3.5 Relación microdureza y ensayo de “Impacto Charpy”.

En un estudio previo del acero inoxidable martensítico 414N, resultados del ensayos de impacto “CHARPY”, obtenidos por *Bedolla González*, mostraron el mismo comportamiento o patrón, en donde las muestras que habían sido sometidas a 100 ciclos térmicos exhibieron los cambios más significantes, ver tabla 3.8.¹⁰⁰

	0 ciclos térmicos	100 ciclos térmicos	1000 ciclos térmicos	2000 ciclos térmicos
26 Volts	22	36	26	31
	22	34	24	32
	17	35	29	31
28 Volts	16	32	20	24
	16	38	21	30
	18	32	26	32
30 Volts	12	32	22	23
	18	37	15	22
	16	34	24	28

Tabla 3.8 Energía absorbida del ensayo de impacto a temperatura ambiente (Joules).

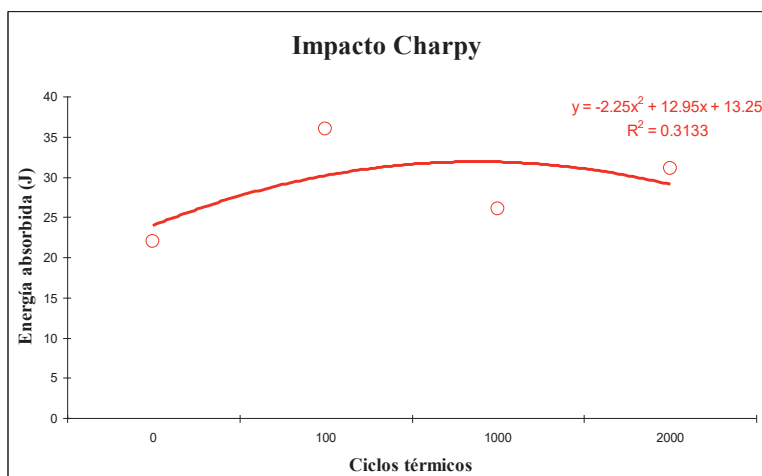


Figura 3.22 Energía absorbida en el ensayo de impacto charpy, para la muestra con variables de soldadura 26V y 120mm/min.

Como se puede observar en las figura 3.22 y 3.23, las muestras sometidas a 100 ciclos térmicos, fueron las que exhibieron la mayor energía absorbida.

¹⁰⁰ INFLUENCIA DEL CICLAJE TÉRMICO EN EL COMPORTAMIENTO MECÁNICO DE UN RECARGUE 414N SOBRE ACERO 4140. Bedolla González Víctor. Instituto de Investigaciones Metalúrgicas, UMSNH. Junio del 2007.

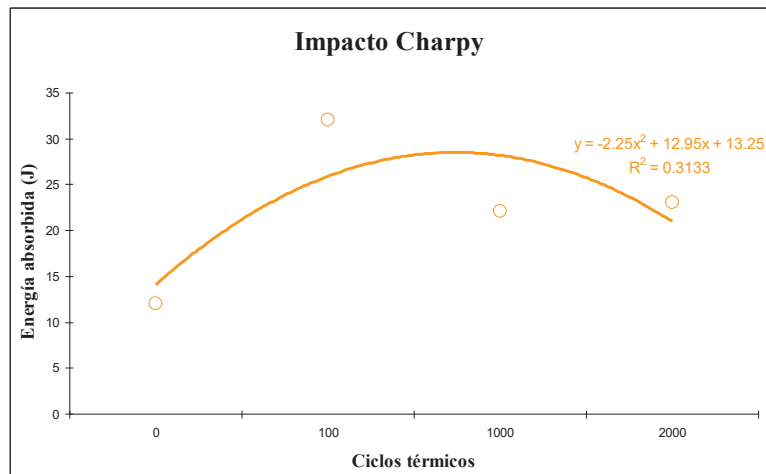


Figura 3.23 Energía absorbida en el ensayo de impacto charpy, para la muestra con variables de soldadura 30V y 120mm/min.

El comportamiento de las muestras sometidas a 100 ciclos térmicos durante el ensayo de impacto Charpy, es debido a que la tenacidad del recargue es generada por la presencia y movimiento de las dislocaciones. Como se vio anteriormente, estas muestras también presentaron la mayor dureza, debido a que la aleación presumiblemente ha sido endurecida por precipitación. Este comportamiento se debe a la interacción del precipitado con las dislocaciones.

CAPITULO IV

CONCLUSIONES

De acuerdo a los resultados obtenidos en el presente trabajo de investigación, se presentan las siguientes conclusiones:

- a) En la muestra en condición de recargue (0 ciclos térmicos), se logra observar la presencia de carburos precipitados en los límites de grano, obtenidos durante la solidificación y enfriamiento del material depositado.
- b) En la muestra sometida a 100 ciclos térmicos, se pudo observar el cambio más significativo, donde los límites de grano no son visibles, esto debido a un revenido de la pieza producido por el ciclaje, mostrando una microestructura martensítica.
- c) Para las muestras con 1000 y 2000 ciclos, se observó que los límites de grano volvieron a ser visibles y con el aumento de ciclos empiezan a desvanecerse, obteniéndose una estructura martensítica revenida.
- d) Un porcentaje del 0.08% de N_2 en los aceros inoxidables martensíticos, tiene un efecto sobre la microestructura tan fuerte como el C, mejorando las propiedades mecánicas y la resistencia a la corrosión, esto debido a la disminución de la presencia de carburos.
- e) Una característica importante que presentó el acero inoxidable martensítico 414N, fue la buena sensibilidad a la medición del potencial termoeléctrico (PTE) como una forma alterna para su caracterización por medio de una prueba no destructiva.
- f) Los valores obtenidos de las muestras, mostraron que el potencial termoeléctrico es afectado por la velocidad de avance.
- g) Respecto a los perfiles de microdureza mostrados en las piezas, se observa claramente el aumento de la microdureza producido por un revenido de la pieza (100 ciclos térmicos) debido a la presencia de un precipitado coherente de acuerdo a la literatura y a la existencia del Cr en solución sólida, y posterior disminución de la microdureza (1000 y

2000 ciclos térmicos respectivamente) probablemente a una segunda precipitación de carburos en los límites de grano.

- h) Se pudo observar el grado de variación en la medición del PTE con los aumentos o disminuciones de la microdureza. Mostrando que los perfiles de microdureza tuvieron una aceptable relación con las mediciones del potencial termoeléctrico.
- i) Con la utilización del análisis químico, se pudo observar las variaciones del cromo donde se percibe un ligero cambio en el porcentaje en peso, respecto a la composición química del material de aporte, con las muestras sometidas a 100 y 1000 ciclos térmicos
- j) En las muestras con 100 ciclos térmicos se observa como el cromo es desplazado de los carburos obligándolo a regresar a la matriz en solución sólida.
- k) Para la muestra con 1000 ciclos térmicos, se observa como el cromo es absorbido nuevamente por los carburos, lo cual se observó al momento de atacar las muestras para el revelado de la microestructura.
- l) De los resultados obtenidos, se puede enunciar que el porcentaje del cromo en solución sólida es inversamente proporcional al potencial termoeléctrico.

RECOMENDACIONES Y SUGERENCIAS PARA TRABAJO FUTURO.

El propósito principal del presente trabajo de investigación fue la caracterización del acero inoxidable martensítico en la forma de recargue, siendo parte de una amplia línea de estudio, es necesario continuar con un trabajo futuro, por lo tanto se exponen las siguientes recomendaciones:

1. ANALIZAR LAS MUESTRAS SOMETIDAS A 0, 100, 1000 Y 2000 CICLOS TÉRMICOS, MEDIANTE EL MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE TRANSMISIÓN (TEM).
2. ANALIZAR LAS MUESTRAS SOMETIDAS A 0, 100, 1000 Y 2000 CICLOS TÉRMICOS, MEDIANTE EL MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO (SEM).
3. APLICAR Y ANALIZAR EL EFECTO DE 90 Y 110 CICLOS TÉRMICOS, EN EL ACERO INOXIDABLE MARTENSÍTICO.
4. APLICAR Y ANALIZAR EL EFECTO DE 10,000 CICLOS TÉRMICOS.
5. APLICAR CICLAJE TÉRMICO, HASTA PRODUCIR FISURAMIENTO POR FATIGA TÉRMICA.
6. DE MANERA OPCIONAL, REALIZAR UNA CARACTERIZACIÓN POR MEDIO DE ULTRASONIDO. UTILIZANDO LOS PARÁMETROS DE ATENUACIÓN Y VELOCIDAD ULTRASONICA.

REFERENCIAS

- ¹ THERMAL FATIGUE CHARACTERISTICS OF HEAT-RESISTING STAINLESS STEELS FOR AUTOMOTIVE EXHAUST. Tae Kwon Ha¹ and Hwan-Jin Sung², *Materials Science Forum Vols. 539-543 (2007) pp 4944-4949.*
- ² THERMAL CRACK PROPAGATION BEHAVIOR ON NITRIDED H13 HOT WORK DIE STEEL. Kuk-Tae Youn, Young-Mok Rhyim, Jong-Hoon Lee, Chan-Gyu Lee, Dong Bae Kim and Yun-Chul Jung. *Advanced Materials Research Vols. 26-28 (2007) pp 1191-1194*
- ³ THE EFFECTS OF RE-MG ON THERMAL FATIGUE RESISTANCE OF CAST HIGH SPEED STEEL(HSS) ROLLS. FU Hanguang, JIANG Zhiqiang , XING Jiandong ,c and LI Yanxiang. *Materials Science Forum Vols. 475-479 (2005) pp 217-220.*
- ⁴ STRENGTH AND LIFETIME OF A 15KH11MFBL STRUCTURAL STEEL UNDER THERMAL CYCLING CONDITIONS. A. P. Gopkalo. Institute of Problems of Strength, National Academy of Sciences of Ukraine, Kiev.1999.
- ⁵ EVALUATION OF THERMAL-MECHANICAL FATIGUE BEHAVIOR FOR 62Sn-38Pb BULK SOLDER. X. S. Wang, Y. Q. Li and S. W. Yu. APRIL 2003.
- ⁶ RAPID WATER QUENCHING AND FORMATION OF THERMAL FATIGUE CRACK SON THE SURFACE OF A TUBE. A. Ots., Tallin Technical Univesity, Department of Thermal Engineering, Tallin, Estonia. Published in Fizyko-Khimichna Mekhanika Materialiv, Vol. 35, No. 4, pp. 84-92, July-August, 1999.
- ⁷ APPLICATION OF ULTRASONIC TECHNIQUES FOR EVALUATION OF THERMAL FATIGUE CRACK. Seung-Hyun Kang, Joon-Hyun Lee, Sang-Woo Choi and Bo-Young Lee. *Key Engineering Materials Vols. 270-273 (2004) pp 390-395.*
- ⁸ Welding Metallurgy and Weldability of Stainless Steels. Jhon C. Lippold and Damian J. Kotecki.
- ⁹ ASM International. The Materials Information Society, Hard Facing, Kenneth C. Antony and D.L. Graham.
- ¹⁰ APUNTES DE TRATAMIENTOS TÉRMICOS. Dr. Ignacio Mejía Granadados. Instituto de Investigaciones Metalúrgicas.
- ¹¹ UTILIZATION OF NON-DESTRUCTIVE THERMOELECTRIC POWER MEASUREMENTS FOR DETERMINATION OF INTERSTITIAL NITROGEN CONTENT IN NITROGENSTRENGTHENED AUSTENITIC STAINLESS STEEL WELDS. A. N. Lasseigne, D. L. Olson, Th. Boellinghaus, V. I. Kaydanov. Review of Quantitative Nondestructive Evaluation Vol. 24, ed. By D. O. Thompson and D. E. Chimenti. ©2005 American Institute of Physic

- ¹² ISOTHERMAL PRECIPITATION OF COMMERCIAL 3003 AL ALLOYS STUDIED BY THERMOELECTRIC POWER. NEY JOSE' LUIGGI. Department of Physics, Universidad de Oriente, Cumana', 6161 Venezuela. Manuscript submitted September 11, 1995.
- ¹³ ANALYSIS OF MICROSTRUCTURE USING THERMOELECTRIC DIAGNOSTICS FOR NON-DESTRUCTIVE EVALUATION OF MATERIALS. Y. D. Park, V. I. Kaydanov, B. Mishra, and D. L. Olson. Department of Metallurgical and Materials Engineering, Colorado School of Mines, Golden, CO, 80401.
- ¹⁴ ÁLGEBRA LINEAL. Sexta edición. Stanley I. Grossman. Ed. Mc. Graw Hill. 2008.
- ¹⁵ ASM, Metals Handbook, Volume 8. Mechanical Testing and Evaluation. P-416,469,470,471.
- ¹⁶ ASTM E 384 – 99. STANDARD TEST METHOD FOR MICROINDENTATION HARDNESS OF MATERIALS.
- ¹⁷ DECOMPOSITION OF AUSTENITE IN AUSTENITIC STAINLESS STEELS. A. F. PADILHA y P. R. RIOS. ISIJ International, Vol. 42 (2002), No. 4, pp. 325–337.
- ¹⁸ ASTM E3-01. STANDARD GUIDE FOR PREPARATION OF METALLOGRAPHIC SPECIMENS.
- ¹⁹ ASM Metals Handbook Volume 9 - Metallography And Microstructures, P-2676.
- ²⁰ NONDESTRUCTIVE CHARACTERIZATION AT THE LEVEL AT PLASTIC DEFORMATION BY TEP IN COLD-ROLLED Ti-6Al-4V SAMPLES. H. Carreón and A. Medina. Nondestructive testing and Evaluation. 22 (2007) 299-311.
- ²¹ THERMOELECTRIC HANDBOOK: Macro to nano. D.M. Rowe. Ed. Taylor Francis. 2006. CRC.
- ²² EFFECT OF COOLING AFTER WELDING ON MICROSTRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF 12 PCT CR STEEL WELD METALS. Guang-Jun Cai, Hans-Olof Andrén, y Lars-Erik Svensson. September 29, 1994.
- ²³ EFFECT OF CARBON CONCENTRATION ON PRECIPITATION BEHAVIOR OF M23C6 CARBIDES AND MX CARBONITRIDES IN MARTENSITIC 9CR STEEL DURING HEAT TREATMENT. Masaki Taneike, Kota Sawada, y Fujio Abe. METALLURGICAL AND MATERIALS TRANSACTIONS A VOLUME 35A, APRIL 2004—1255.
- ²⁴ COMPLEX CARBIDE GROWTH, DISSOLUTION, AND COARSENING IN A MODIFIED 12 PCT CHROMIUM STEEL—AN EXPERIMENTAL AND THEORETICAL STUDY. Anders Bjärbo y Mats Hättstrand. METALLURGICAL AND MATERIALS TRANSACTIONS A VOLUME 32A, JANUARY 2001—19.
- ²⁵ EFFECT OF MO AND W ON THE PHASE STABILITY OF PRECIPITATES IN LOW CR HEAT RESISTANT STEELS. Kaori MIYATA y Yoshiatsu SAWARAGI. Sumitomo Metal Industries, LTD.,
- ²⁶ METALLURGICAL MODELING OF WELDING. Øystein Grong. The Institute of Materials. 1994. P-303.

- ²⁷ CHEMICAL THERMODYNAMICS OF MATERIALS. C. H. P. Lupis. Ed. North-Holland. 1983. P-513, Appendix 3.
- ²⁸ METALLURGICAL THERMO-CHEMISTRY. O. Kubaschewski and C. B. Alcock. Pergamon Press. Vol. 24. 5^{ta}. 1979. P-379.
- ²⁹ THERMODYNAMIC EVALUATION OF CARBIDE PRECIPITATES IN 2.25CR– 1.0MO STEEL FOR DETERMINATION OF SERVICE DEGRADATION. Bojan A. Marinkovic, Roberto R. de Avillez, Simone Kessler Barros, Fernando C. Rizzo Assunção. Materials Research, Vol. 5, No. 4, 491-495, 2002
- ³⁰ THE LONG-TERM AGING EMBRITTLEMENT OF FE-12CR STEELS BELOW 773 K. Thomas Angelu, Ernest L. Hall, Mike Larsen, Amy Linsebigler y Charles Mukira. METALLURGICAL AND MATERIALS TRANSACTIONS A VOLUME 34A, APRIL 2003— 927.
- ³¹ SUBMERGED ARC STAINLESS STEEL STRIP CLADDING—EFFECT OF POST-WELD HEAT TREATMENT ON THERMAL FATIGUE RESISTANCE. I.C. Kuo, C.P. Chou, C.F. Tseng, y I.K. Lee. JOURNAL OF MATERIALS ENGINEERING AND PERFORMANCE. JMEPEG _ASM International.
- ³² DISSOLUTION AND PRECIPITATION OF EXCESS PHASES AND THE NITROGEN DISTRIBUTION BETWEEN A SOLID SOLUTION AND NITRIDES IN A CORROSION-RESISTANT STEEL. L. M. Kaputkina, A. G. Svayazhin, and V. G. Prokoshkina. Moscow Institute of Steel and Alloys, RUSSIAN METALURGY (METALLY). Vol. 2006. No. 5.
- ³³ CARBON AND NITROGEN REDISTRIBUTION IN WELD JOINT OF ION NITRIDED 15CRMOV2-5-3AND ADVANCED P91 HEAT- RESISTANT STEELS. J. Sopoušek and R. Foret. Journal of Phase Equilibria and Diffusion, Vol. 27, No. 4. 2006.
- ³⁴ THERMOELECTRIC POWER STUDIES ON A MARTENSITIC STAINLESS STEEL. F.G. Caballero, C. Capdevila, L.F. Álvarez, C. García de Andrés. Scripta Materialia 50 (2004) 1061– 1066.
- ³⁵ ANALYSIS OF MICROSTRUCTURE USING THERMOELECTRIC DIAGNOSTICS FOR NON-DESTRUCTIVE EVALUATION OF MATERIALS. Y. D. Park, V. I. Kaydanov, B. Mishra, and D. L. Olson. CP760, Review of Quantitative Nondestructive Evaluation, Vol. 24.
- ³⁶ INFLUENCIA DEL CICLAJE TÉRMICO EN EL COMPORTAMIENTO MECÁNICO DE UN RECARGUE 414N SOBRE ACERO 4140. Bedolla González Víctor. Instituto de Investigaciones Metalúrgicas, UMSNH. Junio del 2007.