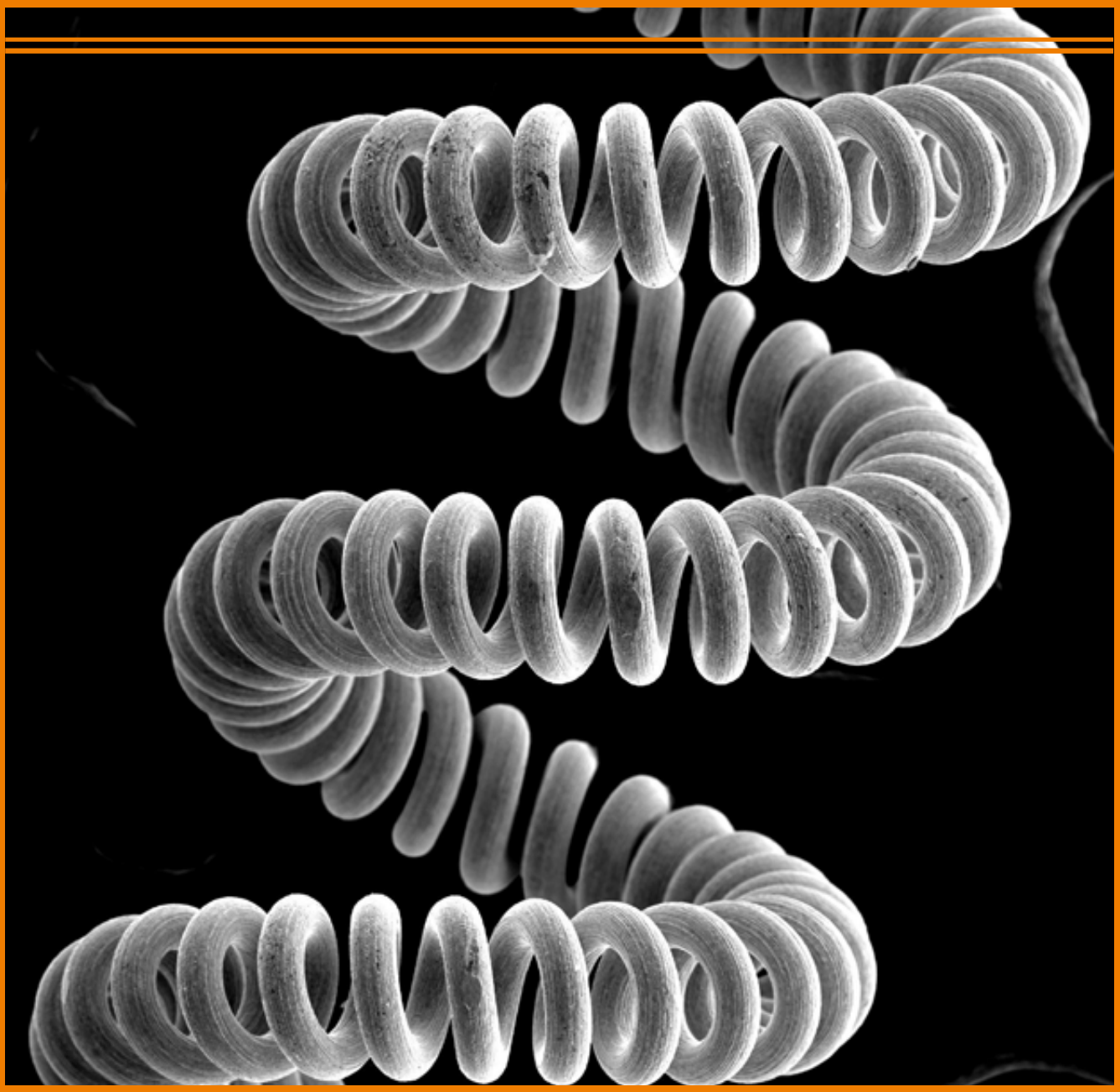
Vol. 34 / Nº 22 / 2018 ISSN 0714-291X Versión Impresa / ISSN XXXXXXX Versión en Línea

UNIVERSIDAD
DE SANTIAGO
DE CHILE

REVISTA

REMETALLICA



Departamento de Ingeniería Metalúrgica / Facultad de Ingeniería / Universidad de Santiago de Chile

DEPARTAMENTO DE
INGENIERÍA
METALÚRGICA
UNIVERSIDAD DE SANTIAGO DE CHILE

EDITADA POR EL DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA METALÚRGICA
FACULTAD DE INGENIERÍA / UNIVERSIDAD DE SANTIAGO DE CHILE

ISSN 0714-291X Versión Impresa / ISSN XXXXXXX Versión en Línea / Vol. 34 / Nº 22 / 2018

DIRECTOR
Dr. Oscar Bustos Castillo
oscar.bustos@usach.cl

EDITOR GENERAL
Dr. José Luis MartÍnez
joseluis.martinez@usach.cl

COMITÉ EDITORIAL
Dr. Francisco Alguacil (España)
Dr. Linton Carvajal (Chile)
Dr. Rafael Colás (México)
Dr. Iván Houbart (Bélgica)
Dr. Alberto Monsalve (Chile)
Dr. Patricio Navarro (Chile)
Dr. Juan Pérez Ipiña (Argentina)
Dr. Cristián Vargas (Chile)
Dr. Enrique Vera (Colombia)

TRADUCCIÓN E INTERPRETACIÓN INGLÉS
Dr. Raul Vinet (Universidad de Valparaíso)

SUPERVISIÓN Y PRODUCCIÓN
Francisco Rodríguez
francisco.rodriguez@usach.cl

DISEÑO Y DIAGRAMACIÓN
Rodrigo Calderón
rodrigo.calderon@usach.cl

FOTO PORTADA
Filamento de Tungsteno de ampolleta incandescente.
Hector Bruna
Laboratorio de Microscopía Electrónica SIMET
Universidad de Santiago de Chile

CORRESPONDENCIA
Dr. Oscar Bustos
oscar.bustos@usach.cl

ÍNDICE

Rodrigo Allende
Henry Howe y la reducción selectiva de minerales oxidados de cobre a inicios del siglo XX en Chile. 3-8

Eliseo Hernández
Interacción entre átomos de carbono y dislocaciones en aleaciones Fe-C. 9-18

Felipe Castro
La formación de austenitaen aceros de bajo carbono. 19-23

Gerardo Cifuentes
Electrograbado: La metalurgia y el arte. 25-30

Jorge Manríquez
Análisis Comparativo de la Difusividad Efectiva, Artifcial y Real en Materiales Porosos. 31-36

Enzo Tesser
Análisis de falla: un caso cotidiano que nos recuerda importantes conceptos de metalurgia, fractura y corrosión. 37-47

Henry Howe y la reducción selectiva de minerales oxidados de cobre a inicios del siglo XX en Chile

Henry Howe and the selective reduction of oxidized copper minerals at the beginning of the 20th century in Chile

Rodrigo Allende y Bernd Schulz
Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Facultad de Ingeniería, Universidad de Santiago de Chile
rodrigo.allende@usach.cl

Resumen

El presente trabajo muestra los aspectos necesarios para la comprensión de un proceso propuesto por Henry Howe para la reducción selectiva de óxidos de cobre en presencia de óxidos de hierro mediante el control de la razón de presiones de CO/CO_2. El trabajo se divide en cuatro partes. En la primera, se presenta una reseña bibliográfica de Henry Howe y su paso por Chile, luego se ilustran la construcción de Diagramas Ellingham de óxidos, posteriormente se muestra al carbono como reductor y cómo la escala P_{CO}/P_{CO_2} se convierte en un símil de la escala de oxígeno para la determinación de los óxidos estables a razón P_{CO}/P_{CO_2} constante. Finalmente, se presenta, como ejemplo, un sistema diatérmico, compuesto por wustita y tenorita, en el que mediante el uso de Diagramas de Ellingham se justificará el desarrollo de la reducción selectiva propuesto por el profesor Howe tras su paso por Chile a fines del siglo XIX.

Palabras Clave: Henry Howe; Reducción selectiva; Óxidos de cobre, Diagramas de Ellingham.

Abstract

This article shows necessary aspects for the understanding of a process proposed by Henry Howe for the selective reduction of copper oxides in the presence of iron oxides by controlling the pressure ratio of CO/CO_2. The paper has been divided in four parts. In first one, a bibliographic review of Henry Howe and his passage through Chile is presented, then the construction of Ellingham Diagrams of oxides is illustrated, later carbon as reductor and how the P_{CO}/P_{CO_2}'s scale becomes in a simile of the oxigen's scale for the determination of stability for oxides when the ratio P_{CO}/P_{CO_2} is constant is shows. Finally a diathermal system compound by wüstite and tenorite is studied under consideration of Ellingham's Diagrams for explain the development of the selective reduction proposed by the professor Henry Howe after your stay in Chile at the end of the 19th century.

Keywords: Henry Howe; Selective reduction; Copper oxides; Ellingham's diagrams.

Henry Howe

Henry Marion Howe (nacido el 2 de marzo de 1848 en Boston, EEUU) es el tercero de cinco hermanos de la pareja formada por Samuel Gridley Howe y Julia Ward Howe ambos activistas de causas sociales (Figura N° 1). Su padre fue uno de los principales partidarios de la abolición de la esclavitud en Estados Unidos y un defensor del derecho a la educación de no videntes. Su madre fue una activista de la segunda oleada del feminismo y la compositora de la letra de "*The Battle Hymn of the Republic*", himno de los Patriotas durante la Guerra de Secesión de los Estados Unidos.

Henry estudió en el Departamento de Ingeniería en Minas del Massachusetts Institute of Technology, graduándose en 1871 de Ingeniero en Minas. Probablemente el nacer bajo el alero de estos críticos del *statuo quo* de la sociedad de su época, fue el motor de su carrera que lo llevó a ser considerado como uno de los que llevó el proceso de siderurgia desde un arte a una ciencia (AIST, 2017). En reconocimiento por la labor desarrollada es que la AIST (Association for Iron & Steel Technology) ha entregado anualmente desde 1924 (bianualmente desde 2003) el premio Howe Memorial Lecture Award. El último galardonado fue el Profesor Dr. Harry Bhadeshia quien presentó su trabajo "*Extremely Strong Steels - The Mechanism and Prevention of Hydrogen Embrittlement*" en 2017 (Bhadeshia, 2016).

La carrera del Profesor Howe en lo relativo al desarrollo de la siderurgia como ciencia ha sido presentada en extenso en la conferencia que lleva su nombre por el Dr. John Stubbles (Stubbles, 1998).

Pese a que la mayor parte de su carrera fue enfocada al acero, durante los años 1875 y 1882 abocó sus conocimientos a, prestar asesorías en la industria del metal rojo en Chile y Canadá. De estas asesorías y de las notas de sus observaciones de los procesos en 1885 ve la luz su primer libro "*Copper Smelting*" (Howe, 1885), en el que entre muchas descripciones de procesos, entre las que se encuentra el proceso de horno reverbero para la obtención de cobre metálico desde minerales sulfurados, se encuentra la base se una patente para la obtención de cobre metálico desde minerales oxidados. En el libro mencionado escribe:

"En el caso de minerales oxidados y cobre nativo la gran afinidad del hierro y la mayoría de los otros metales pesados por el oxígeno, es empleada para su eliminación"… "Podemos exponer minerales oxidados en una mezcla de gases oxidantes y reductores capaces de reducir el cobre (pero no el hierro) al estado metálico y remover el hierro como escoria…" [1]

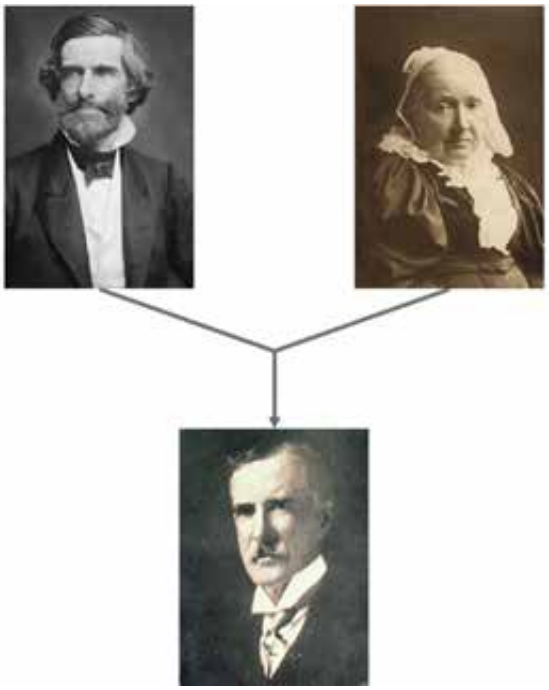


Figura Nº 1. Henry y sus padres Samuel y Julia.

Hoy en día estas aseveraciones parecieran ser triviales considerando el trabajo de Harold Ellingham en relación con los procesos metalúrgicos de reducción de óxidos y sulfuros (Ellingham, 1944). No obstante, se debe considerar que este trabajo se desarrolló con casi 60 años de posterioridad, dejando intacto el mérito del trabajo hecho por Henry.

Los procesos de explotación de cobre por esos años se encontraban bajo la sombra de la extracción salitrera, a pesar de que 20 años antes Chile ya había sido el mayor productor de cobre a nivel mundial pues se estaban sentando las bases para la era eléctrica. La industria cuprífera nos parecería hoy irreconocible, pues estaba basada en la extracción en un gran número de pequeños yacimientos de muy buenas leyes y con alta ocupación de mano de obra (Ministerio de Minería de Chile, 2018). El verdadero boom de la industria del cobre estuvo determinado por un brusco aumento

1 Traducción del trabajo original de Henry Howe (Stubbles, 1998) por Rodrigo Allende.

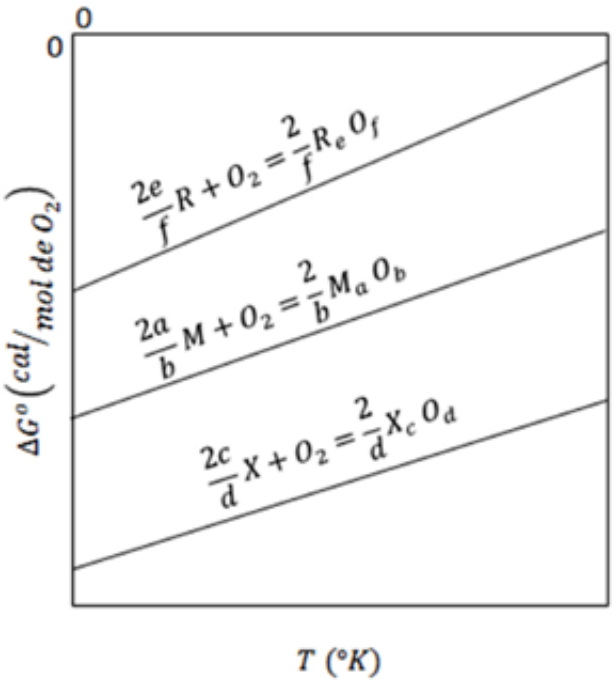


Figura Nº 2. Esquema de los Diagramas Ellingham.

de la demanda mundial, debido a la expansión de la industria eléctrica y de la construcción. Fueron procesos como el propuesto por Howe los que hicieron rentables la explotación en gran escala de minerales con bajo contenido de cobre (1%-2%). Por esos años Howe tenía una edad cercana a los 30 años.

Tras el desarrollo de tecnologías que permitieran explotar yacimientos de baja ley es que en Chile se comenzaron a desarrollar proyectos de gran minería. En 1904 entra en operación El Teniente y en 1915 Chuquicamata.

En lo que sigue se presentan las bases del proceso de reducción selectiva de óxidos, mediante el uso de los Diagramas de Ellingham.

Diagramas de Ellingham

Los metales se extraen de sus compuestos por procesos que involucran la reducción de un óxido, sulfuro, etc. Inicialmente el mineral se concentra y este concentrado se reduce a metal. Generalmente el metal así obtenido se refina por oxidación selectiva de impurezas. Finalmente se realiza una etapa de desoxidación para eliminar el exceso de oxígeno. En las tres últimas etapas son de suma importancia la estabilidad de los compuestos, entendiéndose por tales las energías libres de formación de los compuestos. En lo que sigue se estudiará la representación gráfica de estabilidad de compuestos en la forma de los Diagramas de Ellingham (Ellingham, 1944).

Se tiene para la formación de un óxido (o, equivalentemente para sulfuros y cloruros, ext., reemplazando O por S, Cl, etc.):

$$a\,M(s,l) + \frac{b}{2}O_2(g) = M_aO_b(s,l,g) \qquad \text{(I)}$$

$$\Delta G^o\left(cal/_{mol}\ M_aO_b\right) = \Delta H^o - T\cdot\Delta S^o = -RT\cdot Ln(k) \qquad (1)$$

O bien:

$$\frac{2a}{b}M(s,l) + O_2(g) = \frac{2}{b}M_aO_b(s,l,g) \qquad \text{(II)}$$

Por lo tanto, cuando las especies se encuentran en equilibrio, se tendrá:

$$\Delta G^o(Por\ mol\ de\ O_2) = \Delta H^o - T\Delta S^o = -RT\cdot Ln\left(\frac{a_{M_aO_b}^{2/b}}{a_M^{2a/b}\cdot P_{O_2}}\right) \qquad (2)$$

De la ecuación (2) se obtiene la presión de oxígeno de equilibrio entre metal y el óxido puro suponiendo a_M=1 y a_{MaOb}=1:

$$\Delta G^o(Por\ mol\ de\ O_2)RT\cdot Ln\left(P_{O_2}\right) \qquad (3)$$

Además:

$$\Delta G^o = \Delta H^o - T\cdot\Delta S^o = A + B\cdot T\cdot\log(T) + C\cdot T \qquad (4)$$

Tanto ΔH° y ΔS°, son casi constantes, de manera que las curvas ΔG° vs T resultan casi rectas en la práctica, es decir, que el término B de la ecuación (4) es aproximadamente igual a cero.

Además, debido a la reacción de O_2 (g) cuando se forma M_aO_b, y dado que la entropía de los gases es considerablemente mayor que la se los sólidos, ΔS° resulta negativo, y dado que la pendiente de las curvas está dado por -ΔS°, esta resulta ser positiva, con lo que los gráficos de las curvas ΔG° vs T, se presentarían en conformidad a lo establecido en la Figura N° 2.

En la Figura N° 2, se aprecia que las pendientes de las curvas que representan el estado de equilibrio poseen pendientes bastantes parecidas, que tiene

su justificación en el predominio entrópico del oxígeno (fase gaseosa), que se observa al determinar una expresión para el cambio de entropía de la reacción (II) m expresado en la ecuación (5).

$$\Delta S^o = \frac{2}{b} S^o_{M_aO_b} - \frac{2a}{b} S^o_M - S^o_{O_2} \qquad (5)$$

El carbono como reductor

El carbono puede actuar como reductor, oxidándose a su vez ya sea en CO(g) o CO_2(g) según las reacciones:

$$C(s) + O_2(g) = CO_2(g),\ \Delta n_g = 0, \quad \Delta S = 0 \qquad \text{(III)}$$

$$2C(s) + O_2(g) = CO(g), \quad \Delta n_g = +1, \quad \Delta S > 0, \quad pendiente < 0$$

En el caso de la oxidación de C a CO(g), se produce, a diferencia del caso general, la aparición de un mol de gas adicional en la reacción lo que hace que ΔS sea positivo y la pendiente de la línea negativa. Así, como se aprecia en el Diagrama de Ellingham para óxidos (Figura Nº 3, la línea del CO corta prácticamente a todas las de los óxidos metálicos, por lo que el carbono, puede, en principio, actuar como reductor de cualquier metal si la temperatura es suficientemente alta. Por ello se dice que el carbono es el reductor universal, con las limitaciones dadas por otras consideraciones como la formación de carburos con V, Mo, Cr, Ti, entre otros.

La escala auxiliar P_{CO2}/P_{CO}

Las razones de presiones parciales CO_2/CO se utilizan para caracterizar y/o controlar la presión de oxígeno en varios sistemas experimentales y algunas operaciones metalúrgicas (alto horno, conversión, etc.)

En el Diagrama de Ellingham para óxidos (ver Figura Nº 3), se observan escalas auxiliares con dichas variables. Su construcción se basa, en el caso CO_2/CO, en la reacción obtenida de las reacciones III:

$$CO(g) + O_2(g) = CO_2(g) \qquad \text{(V)}$$

Que tiene una energía libre dada por:

$$\Delta G^o_C = \Delta H^o_C - T \cdot \Delta S^o_C = -R \cdot T \cdot Ln(K_C) \qquad (6)$$

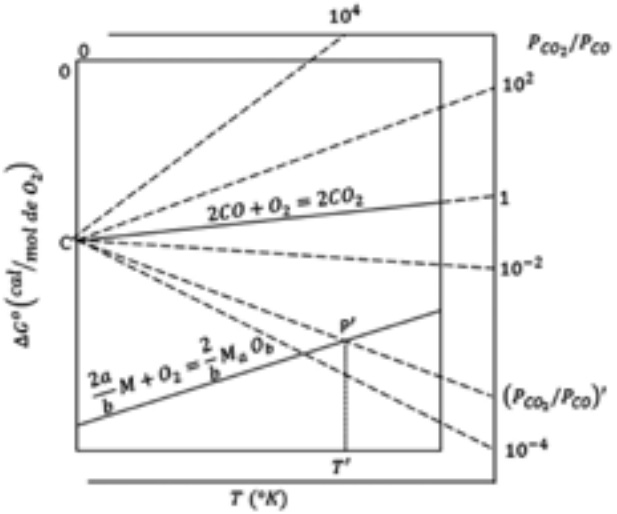


Figura Nº 3. Construcción de escala auxiliar de P_{CO2}/P_{CO}.

Como la constante de equilibrio de esta reacción es:

$$K_c = \frac{{P_{CO_2}}^2}{{P_{CO}}^2 \cdot P_{O_2}} \quad \text{se tiene} \quad P_{O_2} = \frac{1}{K_c}\left(\frac{P_{CO_2}}{P_{CO}}\right)^2 \qquad (7)$$

De esta última relación se observa claramente que la razón CO_2/CO es una medida de la presión de oxígeno en un sistema en equilibrio. La ventaja práctica de utilizar CO_2/CO es que generalmente esta razón toma valores medibles en muchos casos en que la presión de oxígeno de equilibrio es extremadamente pequeña. Combinando las ecuaciones (6) y (7) se obtiene:

$$\Delta G^o_C = RTLn(P_{O_2}) - 2RTLn\left(\frac{P_{CO_2}}{P_{CO}}\right) \qquad (8)$$

Combinando esta con la ecuación (6) se llega a:

$$RTLn(P_{O_2}) = \Delta G^o_C = \Delta H^o_C + \left[2RLn\left(\frac{P_{CO_2}}{P_{CO}}\right) - \Delta S^o_C\right]T \qquad (9)$$

O bien:

$$\Delta G^o_C = a + bT \quad \text{en que } a = \Delta H^o_C \text{ y } b = 2RLn\left(\frac{P_{CO_2}}{P_{CO}}\right) - \Delta S^o_C \qquad (10)$$

Por lo tanto, el lugar geométrico buscado consiste en líneas rectas (siempre que ΔH^o_c y ΔS^o_c se consideren independientes de T) que emanan desde el punto C (T=0, $\Delta G^o_c = \Delta H^o_c$, denominado polo, y con pendientes dadas por $2RLn\frac{P_{CO2}}{P_{CO}} - \Delta S^o_c$.

Para cada valor de $\frac{P_{CO2}}{P_{CO}}$ escogido se puede determinar la pendiente, y trazando la recta desde el

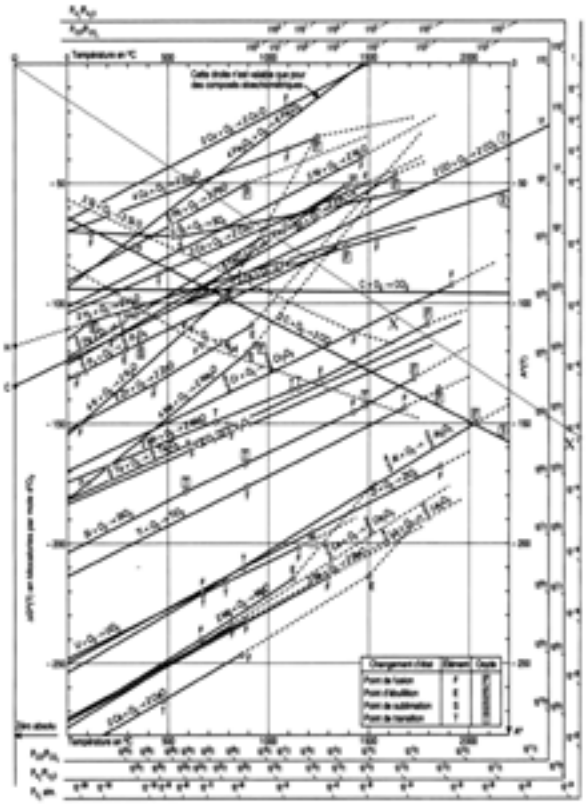


Figura Nº 4. Diagrama de Ellingham para óxidos.

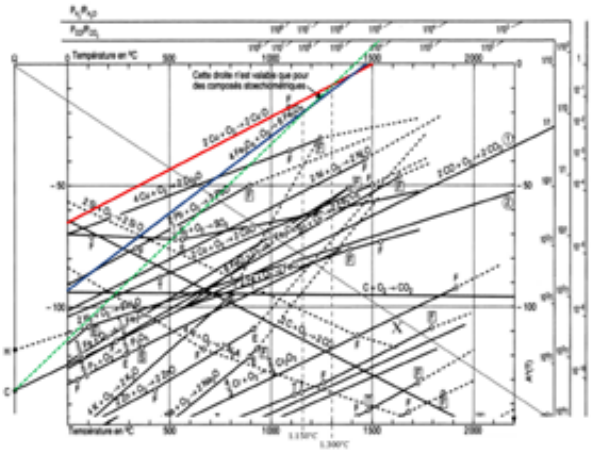


Figura Nº 5. Sección de Diagrama de Ellingham para óxidos. Se resaltan curvas de formación de tenorita y wustita.

polo ΔH_c^o fijar el punto correspondiente de la escala auxiliar. Así por ejemplo, si $\frac{P_{CO2}}{P_{CO}}=1$, se tendrá $\Delta G_c^o=\Delta H_c^o - T \cdot \Delta S_c^o$, por lo que esta línea coincide con el ΔG_c^o de la reacción (V), sobre cuya prolongación se deberá encontrar por lo tanto el valor unitario de la escala. Para valores mayores y menores de la razón, la pendiente también adopta valores mayores o menores, como se puede apreciar en la Figura Nº 3, y así se generará la escala deseada.

La aplicación más directa de esta escala es la determinación de la razón CO_2/CO (ó H_2O/H_2) en equilibrio con una determinada pareja metal-óxido a una cierta temperatura. Para ello se parte desde T' en forma vertical hasta la línea del óxido deseado, determinando el punto P' (ver Figura N° 3). Luego se traza una recta a través de C y P', la cual corta la escala en el valor deseado de P_{CO2}/P_{CO}. La Figura Nº 4 ilustra el diagrama de Ellingham para óxidos y algunas escalas auxiliares.

Reducción selectiva de óxidos de cobre en presencia de óxidos de hierro modificando la relación CO/CO_2.

La Figura Nº 5 representa una sección del Diagrama de Ellingham para óxidos, que resalta las curvas de energía libre estándar de formación para la wustita (azul) y la tenorita (roja), además se dibuja la curva verde que representa la razón $\frac{P_{CO2}}{P_{CO}}=2 * 10^{-4}$, (razón estimada considerando una presión de oxígeno de 0,2 atm, presión típica en horno reverbero) (Gilson, 1974). La intersección se la curva verde y la azul se da a una temperatura aproximada de 1150°C mientras que la intersección de las curvas verde y roja se da aproximadamente a los 1300°C. en el primer caso se puede comentar que a temperaturas bajo los 1150°C el equiibrio está desplazado a la reducción de wustita a magnetita, mediante la oxidación de CO a CO_2, mientras que a temperaturas mayores la wustita es estable. Análogamente para la tenorita que tenderá a reducirse a cobre metálico en presencia de CO a temperaturas bajo los 1300°C.

Consideremos un sistema diatérmico (permite el intercambio de energía con el entorno, pero no de materia) compuesto por wustita y tenorita en presencia de una razón de $\frac{P_{CO2}}{P_{CO}}=2 * 10^{-4}$. A temperaturas mayores a 1300°C la wustita y tenorita (en presencia de CO y CO_2) tendrán una energía libre estándar de formación mayor a cero, por lo que las fases oxidadas serán estables. Por otro lado, la reducción de ambas fases será posible a temperaturas menores a 1150°C. El caso de reducción selectiva de óxidos como el propuesto por Henry Howe se encuentra entre estas dos temperaturas superiores a los 1150°C la reducción de wustita será imposible, por carecer de fuerza motriz. Análogamente a temperaturas superiores a los 1300°C para el caso de la tenorita. Por lo que a temperatu-

ras entre los 1150 y 1300°C será posible la reducción de tenorita a cobre metálico sin reducción de wustita a magnetita.

Comentarios finales

La vida y obra de Henry Howe, considerado por muchos como el padre de la siderurgia es un ejemplo de lo que un acabado conocimiento de la ciencia básica disponible puede hacer sobre sobre una industria. Sus propuestas fueron basadas en detalladas observaciones de los procesos, equipos y materiales disponibles en su época, además de la consideración de un profundo entendimiento del conocimiento disponible en la época.

Hoy sería impensable tratar óxidos por la vía de la pirometalurgia. No obstante, a inicios del siglo XX se hacía un proceso rentable dada la alta disponibilidad de minerales oxidados de cobre. Menos aplicable sería el uso del horno reverbero, dadas sus altas emisiones de gases combustibles. Han sido mentes inquietas y críticas del status quo de los procesos quienes han permitido el avance de la ciencia aplicada y el desarrollo de las sociedades.

Hoy nos encontramos en terreno fértil para la actualización de procesos y materiales para el procesamiento de minerales. Por lo que se hace imperioso la consideración de la ciencia básica (bien asentada) como una herramienta fundamental para el desarrollo. No se trata de innovar solo para hacer más rentables los procesos, pues hoy más que nunca tenemos la responsabilidad de además hacerlos sustentables y responsables con el entono social. No hay progreso sin cambios, ni cambios sin ciencia.

Referencias

AIST (Association for Iron & Steel Technology), 2017. Howe Memorial Lecture. https://www.aist.org/about-aist/awards-recognition/board-of-directors-awards/howe-memorial-lecture

Bhadeshia HKDH. 2016. Prevention of hydrogen embrittlement in steels. ISIJ international 56: 24-36.

Ellingham HJT. 1944. Reducibility of oxides and sulfides in metallurgical processes. J Soc Chem Ind 63: 125-133.

Gibson N. 1974. The application of oxygen in a copper smelter. J Southern Afric Inst Mining Metal 74: 303-311.

Howe HM. 1885. Copper smelting No. 26. US Government Printing Office.

Ministerio de Minería de Chile. 2018. Historia de la minería en Chile. http://www.minmineria.gob.cl/%C2%BFque-es-la-mineria/historia-de-la-mineria-en-chile

Stubbles J. 1998. Who Was Henry Howe? Metallurgical and Materials Transactions B 29: 5-16.

Interacción entre átomos de carbono y dislocaciones en aleaciones Fe-C

Interaction between carbon atoms and dislocations in Fe-C alloys

Eliseo Hernández, Rodrigo Allende, Enzo Tesser y Bernd Schulz
Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Facultad de Ingeniería
Universidad de Santiago de Chile
eliseo.hernandez@usach.cl

Resumen

El presente trabajo ha sido desarrollado por estudiantes de metalurgia física de los aceros del programa de Doctorado en Ciencia de la Ingeniería mención Ciencia e Ingeniería de los Materiales de la Universidad de Santiago de Chile, con el afán de dejar este material a disposición de quienes deseen profundizar en cómo los átomos de carbono (y otros intersticiales por extensión) influyen sobre los procesos de deformación y endurecimiento de aleaciones Fe-C. Se muestran los intersticios en las redes FCC y BCC y se ilustra cuales son los que ocupan preferentemente los átomos de carbono. Se muestra la distorsión elástica por el posicionamiento del carbono en los intersticios, los cuales son notablemente distintos en ambas redes, y por consiguiente su interacción con las dislocaciones de cuña y tornillo será distintas. Adicionalmente se presenta la interacción de los solutos intersticiales, particularmente el átomo de carbono con las dislocaciones lo que se plantea como necesario para un adecuado entendimiento de los procesos como la fluencia heterogénea. Se incluyen resultados recientes de publicaciones, las cuelas mediante el uso de simulación numérica y avanzadas técnicas de caracterización han permitid progresar en la descripción de las atmósferas de soluto.

Palabras Clave: FCC; BCC; Hueco octaédrico; Átomo de carbono; Dislocaciones.

Abstract

This work shows an introductory description the role of the carbon atoms (and other interstitial by extension) on the processes of deformation and hardening of Fe-C alloys. The FCC and BCC interstitial sites are showns and the one occupied by carbon atoms. The type of elastic distortion caused by the positioning of the carbon in the voids and their interaction with the edge and screw dislocations is justified. The interaction of interstitial solutes, particularly the carbon atom, and dislocations are presented as necessary for an adequate understanding of the processes of heterogeneous yield. With the above it is demonstrated that it is reasonable to think of an anchorage of dislocations at room temperature. Furthermore, the results of recent publications are included, which using numerical simulations and advanced characterization techniques have allowed progressing on the solute atmospheres description.

Keywords: FCC; BCC; Octahedral interstices; Carbon atom; Dislocations.

Sitios intersticiales en Hierro

La notable diferencia en la solubilidad de carbono (C) en Fe-FCC y Fe-BCC se debe a la diferencia en el tamaño de sus huecos intersticiales. La Figura Nº 1 presenta esquemáticamente los huecos intersticiales octaédricos y tetraédricos de las celdas FCC y BCC.

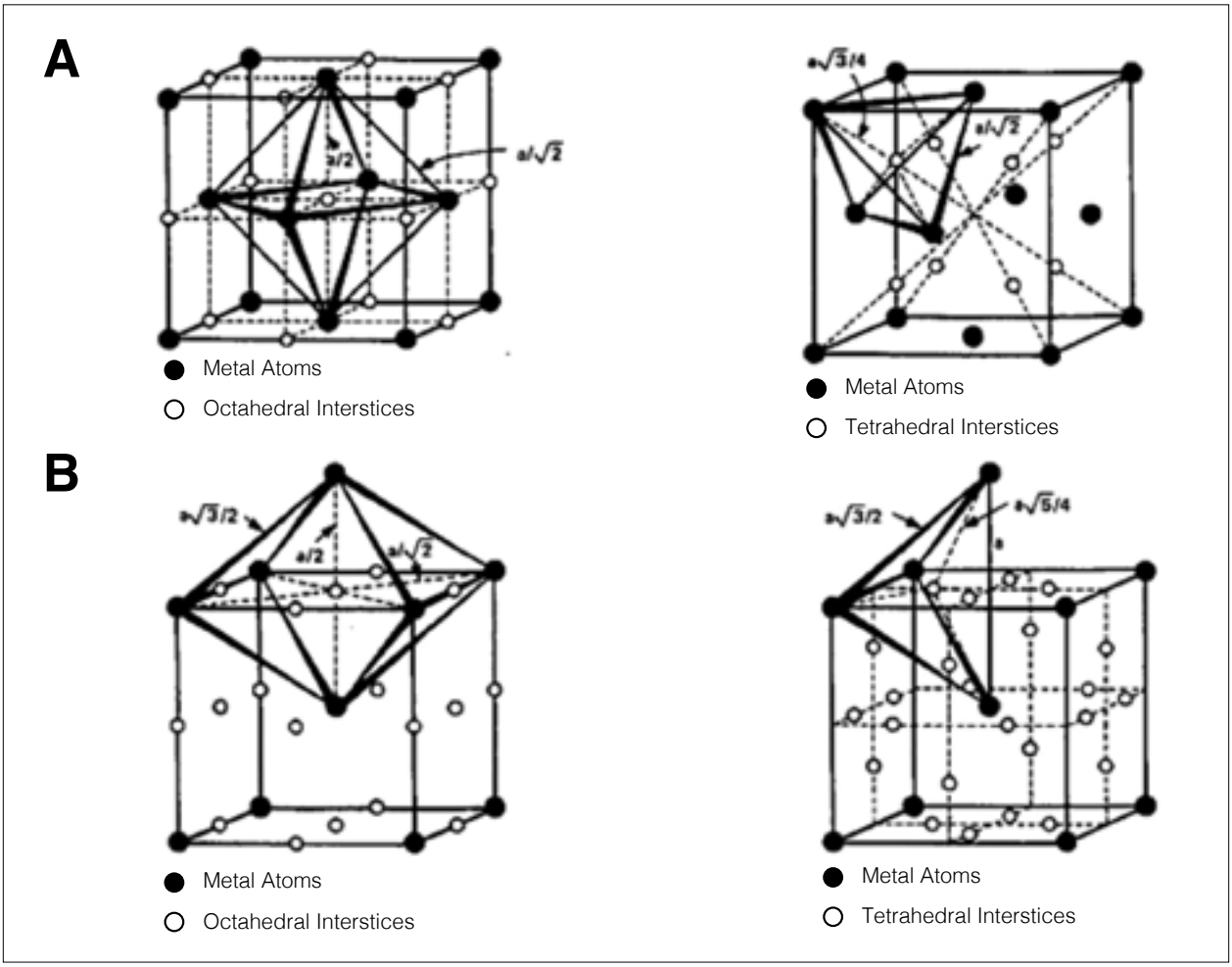


Figura Nº 1. Sitios intersticiales octaédricos y tetraédricos en Fe a) Celda FCC. b) Celda BCC (Leslie,1981).

Posicionamiento de los átomos de C en redes BCC y FCC.

La Figura Nº 2 presenta cortes en los planos (020) y (110) de las redes FCC y BCC respectivamente (Bhadeshia y Honeycombe, 2006), en la que se presentan los átomos de Fe en sus respectivos sitios, originando huecos octaédricos (círculo amarillo). El círculo azul representa el átomo a carbono, a escala con los átomos de Fe.

Considerando la distribución de los átomos de hierro en los puntos de red de las celdas FCC y BCC es posible estimar el radio de los huecos intersticiales octaédricos y tetraédricos de redes, considerando el esquema presentado en la Figura Nº 2.

Para la determinación del tamaño de los huecos octaédricos en las redes FCC y BCC se han escogido, por conveniencia, los intersticios que se encuentran en las posiciones (1/2, 1/2, 1/2) y (1/2, 1, 1/2) respectivamente. Mediante el uso de geome-

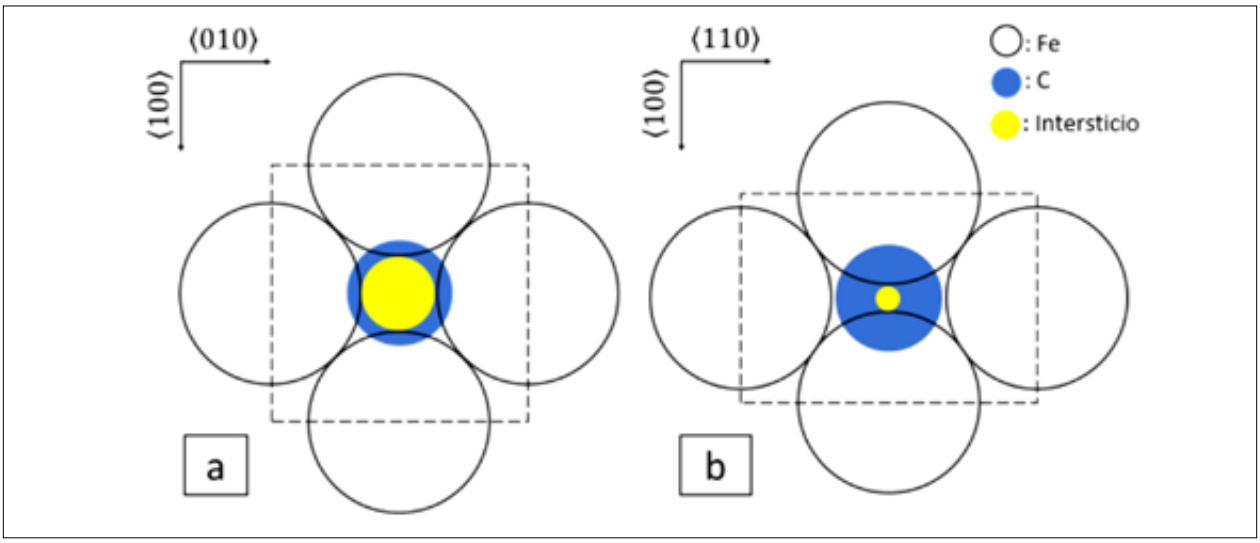


Figura Nº 2. Relación entre el sitio intersticial octaédrico y el átomo de C a) Fe – FCC, Plano (020). b) Fe – BCC, Plano (110) (Bhadeshia y Honeycombe, 2006).

tría es posible determinar la razón entre el radio del intersticio y el radio del átomo solvente, de acuerdo a lo siguiente.

Para el caso de la celda FCC, en la dirección <1/2 0 0>, se cumple que,

$$a_0 = 2r_i + 2r_s \qquad (1)$$

donde a_0 es el parámetro de red, r_s es el radio del solvente y r_i es el radio del sitio intersticial. Reordenando términos se obtiene que,

$$r_i = \frac{a_0 - 2r_s}{2} \qquad (2)$$

Además, teniendo en consideración que en la dirección <1 1 1> se observa una relación entre r_s y a_0 de la forma

$$r_s = \frac{a_0\sqrt{2}}{4} \qquad (3)$$

Realizando una sustitución de la ecuación (3) en la (2), se aprecia que la relación entre r_s y r_i para el hueco octaédrico de la red FCC responde a la ecuación (4)

$$\frac{r_i}{r_s} = 0{,}414 \qquad (4)$$

De manera análoga se puede obtener la relación expresada en la ecuación (5) para el caso del hueco octaédrico de la red BCC, mediante la consideración del plano (1 1 0) y las direcciones <1 0 0> y <1 1 0>.

$$\frac{r_i}{r_s} = 0{,}155 \qquad (5)$$

Adicionalmente, las razones r_i/r_s para los sitios intersticiales tetraédricos son 0,225 y 0,291, para las celdas FCC y BCC, respectivamente. Con las relaciones anteriores y sabiendo que el tamaño de radio del átomo de Fe en la celda FCC es 0,124 nm, se puede determinar que el tamaño de los sitios octaédricos y tetraédricos de esta celda son 0,052 y 0,028 nm respectivamente, mientras que, en la red BCC el tamaño del átomo de Fe es 0,127 nm, por lo que el tamaño de los huecos octaédricos y tetraédricos son 0,019 y 0,036 nm.

C posee un radio atómico de 0,07 nm y se ubica en los huecos octaédricos de la celda FCC, lugar en el que se encuentra en contacto directo con 6 átomos de Fe, dado que el hueco es menor al tamaño de intersticial se produce una expansión local de la red. Esta expansión es producida por el desplazamiento equidistante de los 6 átomos vecinos de Fe, por lo que la distorsión producida es simétrica (cercana al 50%), y la solubilidad máxima de C en Fe-FCC de 2,11% en peso (9,11% atómico) a 1.148°C. En el caso de la red BCC a pesar que, el hueco tetraédrico tiene un tamaño mayor al del octaédrico, el átomo de C se sitúa en este último. Su posicionamiento en un hueco tetraédrico lo pondría en contacto directo con 4 átomos de Fe, mientras que al ubicarse en el sitio octaédrico el átomo de C solo tiene contacto directo con 2 átomos. La situación anterior genera una distorsión asimétrica que es el resultado del desplazamiento de los átomos de Fe en la dirección ⟨100⟩ (0,053 nm de desplazamiento), lo que origina que los átomos de Fe en las direcciones ⟨110⟩ y ⟨$\bar{1}$ 10⟩ sean acercados a la po-

sición del C. Esto se puede apreciar también en la Figura Nº 3 en que se presenta la relación entre los parámetros de red de la martensita (BCT) a distintos contenidos de C (Cheng *et al.*, 1990). Es importante mencionar que esta distorsión, presentada como variación del parámetro de red, es estimada a partir de análisis de difracción de rayos X, donde la variación en el parámetro de red está relacionada a al posicionamiento de los peak de difracción respecto a 2θ°. El haz de rayos X que incide sobre la muestra tienen dimensiones entre 300x300 μm^2 y 1000x1000 μm^2, por lo tanto, el valor del parámetro de red estimado es resultado de la distorsión promedio obtenida en esa área de análisis.

Una primera aproximación del grado de distorsión de la red, producto del posicionamiento de un átomo de C en los intersticios, se puede estimar a partir de la diferencia entre el tamaño los huecos de las celdas FCC y BCC respecto al tamaño del átomo de C, como muestra la Tabla Nº 1. Esta estimación de la distorsión local considera que los átomos son esferas indeformables (modelo atómico de las esferas rígidas). La gran distorsión del hueco octaédrico de la red BCC producto del átomo de carbono (300%, aproximadamente) justificaría la baja solubilidad de C en la ferrita en comparación a la austenita. Además, se recuerda que según la regla de factor de tamaño atómico de Hume-Rothery (factor primario en la formación de un considerable grado de solución solida) (Hume-Rothery *et al.*, 1933), si el diámetro de átomo de soluto y solvente difieren en más de un 14%, la solución solida será restringida debido a la distorsión de la red. La diferencia porcentual en el tamaño del átomo de Fe (BCC) y carbono es un 44% aproximadamente, siendo un indicativo de la baja solubilidad de la solución sólida intersticial. La distorsión asimétrica de la red BCC es, en gran parte, la responsable que el grado de endurecimiento por solución sólida intersticial (incluso considerablemente mayor que el obtenido en Fe FCC) sea superior al experimentado por solución sólida sustitucional (la cual genera una distorsión de tipo simétrica).

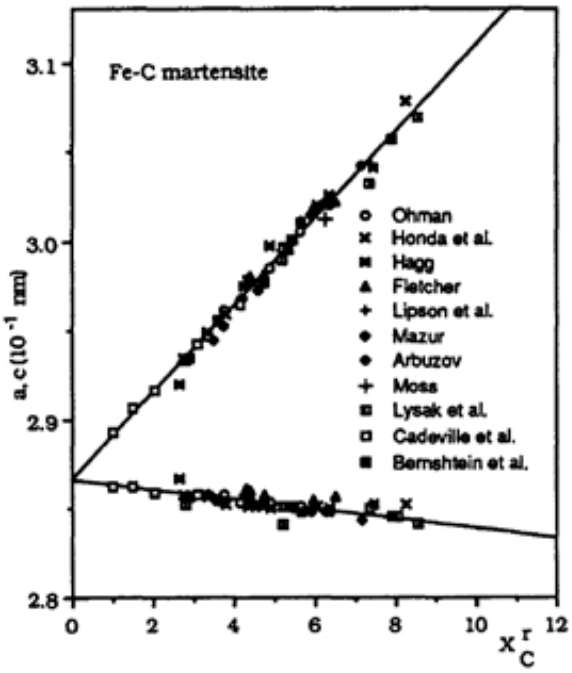


Figura Nº 3. Relación entre parámetros de red y el contenido de C en la martensita (Cheng *et al.*, 1990).

Como se mencionó con anterioridad las deformaciones experimentadas por las redes FCC y BCC del Fe, producto del posicionamiento del C en los sitios intersticiales octaédricos, son simétricas y asimétricas respectivamente, lo que se traduce en el segundo caso en el desarrollo de esfuerzos de corte.

Solubilidad de C en Fe-BCC

La máxima solubilidad de C en Fe-BCC es 0,022% en peso (0,102% atómico) a 727 °C, con el descenso de la temperatura la reducción de la solubilidad de carbono en Fe-BCC es considerable, llegando a 0,007 ppm en peso calculado a una temperatura de 200 °C (Leslie, 1981).

Considerando una concentración en peso de C en Fe-BCC de 0,022% (0,102% atómico) se puede es-

Tabla Nº 1. Distorsión porcentual de los sitios intersticiales en las celdas BCC y FCC por la solución sólida de C intersticial.

Distorsión porcentual del sitio intersticial %		
Celda	**Sitio octaédrico**	**Sitio Tetraédrico**
BCC	300	113
FCC	50	170

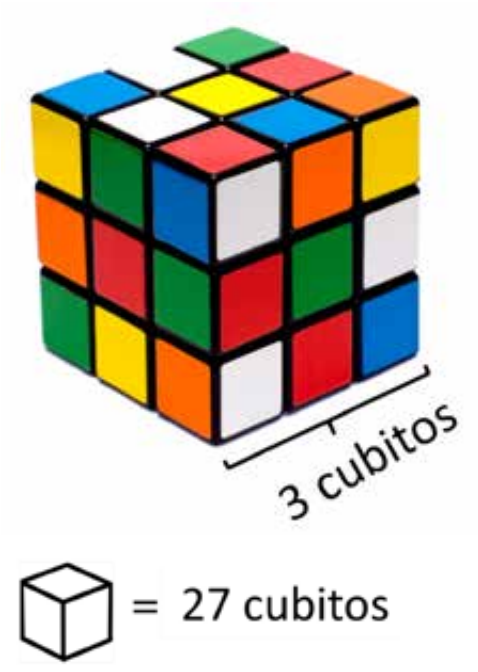


Figura Nº 4. Cubo Rubik.

timar la cantidad de átomos de Fe que se encontrarán por cada átomo de C,

$$\frac{100}{0{,}102} = \frac{1022 \text{ át } C}{1.000.000 \text{ át } Fe + 1022 \text{ át } C}$$

despejando X se obtiene que por cada átomo de C hay X átomos de Fe,

$$X = 980 \text{ át } Fe$$

Por otro lado, se sabe que la celda BCC está compuesta por 2 átomos, por lo que la cantidad de átomos de Fe anterior se puede expresar en términos de la cantidad de celdas BCC. Por lo tanto, se podrá encontrar 1 átomo de C por cada 490 celdas de Fe-BCC.

Ahora la tarea será ilustrar la distancia a la que se encuentran los átomos de C en la red BCC cuando la concentración de C es 0,022% en peso. Para simplificar el análisis se han de realizar algunos supuestos para facilitar el entendimiento de este cálculo. Primero, considérese lo siguiente como un aspecto ilustrativo; Un cubo Rubik tradicional de 3x3x3, como el presentado en la Figura Nº 4, está compuesto por 27 cubitos, por lo que basta con obtener la raíz cúbica de los cubitos constituyentes para determinar la cantidad de cubitos que yacen sobre la arista del cubo, dado que $\sqrt[3]{27}=3$. Además, si se conociera la medida de la arista de los cubitos constituyentes, se podría obtener la arista del cubo Rubik al multiplicar esa distancia por la cantidad de cubitos que yacen sobre la arista.

Aplicando el análisis anterior a la cantidad de 490 celdas BCC por las que existe 1 átomo de C se puede determinar con el arreglo cúbico que en la arista yacen $\sqrt[3]{490}=7{,}88$, o sea, 8 celdas unitarias aproximadamente. Finalmente, si se considera que el parámetro de red de la celda BCC es de 0,28 nm, se podrá encontrar 1 átomo de C cada 2,21 nm siguiendo los ejes principales de la red.

Interacción de los átomos de carbono y dislocaciones

En lo que sigue la mayor parte de los conceptos y cálculos se presentarán empleando dislocaciones de borde, con al afán de simplificar el análisis. No obstante, se podrá extender para interacciones con dislocaciones de tornillo y mixtas.

La distorsión simétrica de la red FCC por la ubicación del átomo de carbono en el sitio octaédrico de la celda FCC conduce a que las componentes de esfuerzo principales producto de esta distorsión sean iguales, existiendo solo componentes de esfuerzo hidrostáticas, no desarrollándose componentes de corte. La distorsión asimétrica de la red BCC producida por el átomo de carbono ubicado en el sitio octaédrico genera que las componentes principales de esfuerzo sean distintas, lo que produce componentes de corte. Por lo tanto, la interacción entre los átomos de soluto y las dislocaciones será influenciada considerablemente por las componentes de esfuerzos generados por la distorsión.

Una dislocación de cuña (posee componentes tractivas y cortantes), la que puede ser representada como un plano de átomos sobre la línea de dislocación que tiene un campo de esfuerzo de compresión y campos de tensión bajo la línea de dislocación (esta región inferior puede ser interpretada como un hueco bajo la línea de dislocación). Siendo este campo de tensión, o hueco, un sitio propicio para alojar los átomos de carbono. El posicionamiento del átomo de C en el sitio intersticial de la dislocación de cuña reduce la energía total

del sistema, ya que produce una reducción de la distorsión total de la red.

Las dislocaciones de cuña, con átomos de C ubicados en el campo de tensión de la dislocación, serán trabadas presentándose el fenómeno de fluencia heterogénea atribuido a atmosferas de átomos de soluto (carbono) interactuando con dislocaciones como indica la teoría propuesta por Cottrel y Bilby (1949). La Figura Nº 5 presenta a modo esquemático una línea de átomos de carbono bajo una dislocación de cuña. Considerando esta descripción los átomos de carbono interactuaran con las dislocaciones de cuña en las celdas FCC y BCC.

Siguiendo la lógica de la sección anterior se presentarán algunos cálculos para visualizar de mejor forma lo expuesto con anterioridad. Un acero recocido presenta en su estructura aproximadamente 106 dislocaciones por cada cm^2, lo que implica que por cada cm^3 existen 106 cm lineales de dislocaciones. Considerando que el diámetro atómico del átomo de C es 140 pm ($1{,}4*10^{-8}$ cm) se requerirán $7{,}1*10^{12}$ átomos de C para formar un collar de átomos de C a lo largo de todas las dislocaciones, según el esquema presentado en la Figura Nº 5.

Ahora bien, recordando que existe un átomo de carbono cada 8 celdas Fe-BCC, se puede estimar que en cada 1 cm^3 se encontrarán $2{,}7*10^{15}$ átomos de C, por lo que se ve que es posible trabar todas las dislocaciones en la ferrita de un acero recocido, y ello justificaría, en primera instancia, la observación del fenómeno de fluencia heterogénea durante el ensayo de tracción en aceros estructurales.

Veamos lo anterior, desde el punto de vista cinético. La tarea será ahora calcular en cuánto tiempo difundirá el C a las dislocaciones de cuña. Ya se determinó que en una red Fe-BCC, se encuentra 1 átomo de C cada 2,21 nm. Suponiendo una dislocación de cuña entre 2 átomos de C (que corresponde a la distancia más corta de difusión de C a una dislocación), estos han de recorrer una distancia de 1,10 nm para llegar a "trabarla".

El coeficiente de difusión de C en Fe-BCC es el presentado en la ecuación (6).

$$D = 6{,}3 \cdot 10^{-3} e^{\frac{-80.000}{8{,}314 \cdot T}} \; cm^2/_s \quad (6)$$

A temperatura ambiente el coeficiente de difusión de carbono en Fe-BCC es $3{,}3873 \cdot 10^{-17}$ $cm^2/_s$. Empleando la expresión $x=\sqrt{(D \cdot t)}$, donde x es la distancia de difusión en cm, D el coeficiente de difusión y t el tiempo en segundos. Reemplazando los valores anteriores se obtiene que el tiempo necesario para

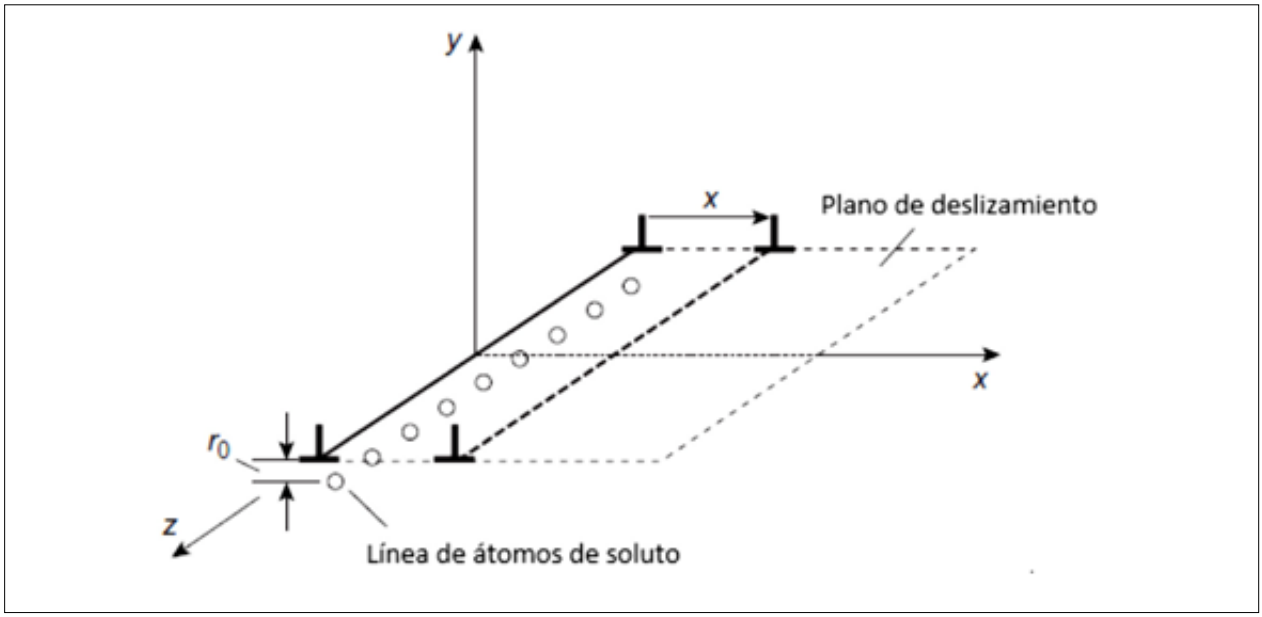


Figura Nº 5. Representación esquemática de una línea de átomos de soluto ubicados bajo una dislocación de cuña. La aplicación de un esfuerzo de corte produce la separación de la dislocación de los átomos de soluto, avanzando a la posición x sobre el plano de deslizamiento (Hull y Bacon, 2011).

que los átomos de C difundan una distancia de 1,10 nm a temperatura ambiente es cercano a las 6 minutos, con lo que se podría explicar el endurecimiento por envejecimiento estático en aceros y fenómeno de fluencia heterogénea. No obstante, en lo que sigue se mostrará que el tamaño de las atmósferas de soluto es mayor al espaciamiento entre átomos de C antes determinado, considerando la solubilidad máxima de C en Fe-BCC, haciendo razonable el anclado de dislocaciones a temperatura ambiente.

Si analizamos desde el punto de vista de las dislocaciones, cuando un material está recocido tiene una densidad de dislocaciones de 10^6 dislocaciones/cm^2, con lo que si suponemos un espaciamiento equidistante como el desarrollado a bajas temperaturas de deformación (Hull y Bacon, 2011), se obtiene un espaciamiento de 5.000 nm, cabe considerar que a temperatura ambiente se forman arreglos (enredos) con lo que la distancia promedio de dislocaciones ha de ser lo suficientemente pequeña para hacer razonable el trabamiento de dislocaciones a temperatura ambiente.

Si analizamos una dislocación de tornillo, la cual solo posee componente de corte (no posee componente hidrostática de esfuerzo), la interacción de los átomos de carbono será diferente. Ya que en la celda FCC el átomo de carbono produce una distorsión simétrica no hay componentes de esfuerzo de corte (solo hidrostáticos), por lo tanto, es de esperar que las dislocaciones de tornillo puras no interactúen con los átomos de carbono en la celda FCC. En la celda BCC, en cambio, la distorsión asimétrica de la red producida por el carbono genera tanto componentes hidrostáticas como de corte, permitiendo interacción entre los átomos de carbono y las dislocaciones de tornillo, aliviando los esfuerzos de corte experimentados en la red producto de la deformación. Como resultado se tiene que el átomo de C es un fuerte endurecedor por solución solida del Fe BCC producto de que la distorsión asimétrica de la red permite la interacción (entorpecimiento del deslizamiento) tanto con dislocaciones de cuña como de tornillo (existe una fuerte interacción de la naturaleza de las componentes hidrostática y de corte producto de la deformación de la red por los átomos de carbono y las dislocaciones) y este nivel de endurecimiento es mucho mayor al experimentado en la celda FCC.

Si bien es de esperar que una dislocación perfecta de tornillo no interactúe con los átomos de carbono en la celda FCC, la disociación de esta dislocación en dos dislocaciones parciales produce que las componentes de cuña de estas parciales interactúen con los átomos de carbono, sin embargo, el nivel de interacción, y endurecimiento, sigue siendo bastante menor (Shetty, 2013).

Atmosferas de átomos de carbono en torno a dislocaciones en Fe BCC

La interacción de los átomos de carbono en una celda BCC con el campo de esfuerzo de tracción de una dislocación de cuña es más fuerte que la interacción con el campo de esfuerzo de corte puro de una dislocación de tornillo (Veiga *et al.*, 2015). Mediante simulaciones numéricas Veiga *et al.* (2010), estimaron la concentración de átomos de carbono en atmosferas de Cottrell desarrolladas en Fe BCC. Mediante la aproximación de la energía de enlace entre los átomos de carbono y las dislocaciones se estimó la probabilidad de ocupación de sitios intersticiales en la vecindad de dislocaciones de cuña y tornillo (ver Figura N° 6).

Los resultados obtenidos por Veiga *et al.* (2013) se relacionan a los presentados por Hanlumyuang *et al.* (2010), quienes simularon la interacción entre átomos de carbono y dislocaciones y la consecuente segregación de átomos de carbono formando atmosferas de soluto en dislocaciones de cuña y tornillo presentes en la red BCC. La Figura N° 6 muestra la distribución de átomos de carbono en torno a dislocaciones de cuña y tonillo obtenidas como parte de este estudio. Las curvas isopletas representan la diferencia entre la concentración efectiva en la región y la concentración nominal de carbono (0,11 % en peso), donde se muestra que la atmosfera de átomos de soluto se extiende entre 10 a 20 nm desde el núcleo de la dislocación. A partir de la distribución modelada de átomos de carbono en torno a ambos tipos dislocaciones presentadas en las Figuras N° 6 y N° 7 se puede apreciar la formación de “nubes o atmosferas de átomos”.

Estos resultados obtenidos a partir de simulación numérica han sido concordantes con resultados experimentales obtenidos mediante la técnica Atom Probe tomography. Esta sofisticada técnica de análisis composicional ha permitido la caracterización de componentes microestructurales en diversos materiales a través de imágenes composicionales 3D en un sólido. Mediante bombardeo de pulsos laser o de alto voltaje, aplicados bajo vacío,

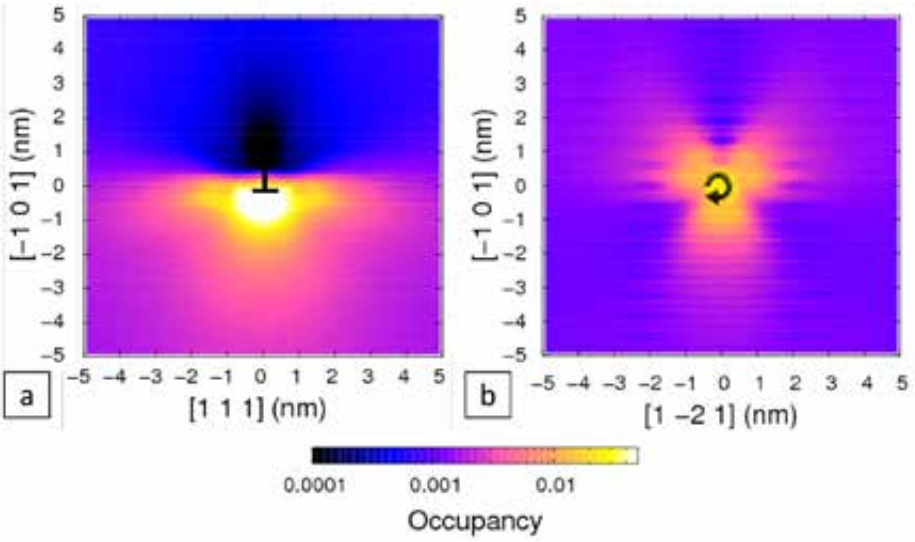


Figura Nº 6. Distribución de ocupación fraccional en la vecindad de una dislocación de cuña y tornillo a 300 Kelvin (Veiga *et al*., 2015).

los átomos son excitados y retirados por capas atómicas en una muestra fabricada a partir del material a analizar. Los átomos retirados son ionizados uno a uno y viajan a través de lentes electromagnéticos siendo dirigidos a un sensible detector atómico basado espectrometría de masa de tiempo de vuelo capaz de realizar la identificación elemental de los átomos (basado en el tiempo desde que el átomo fue removido hasta su detección) y su posición (coordenadas) en el volumen de la muestra. Una vez finalizado el análisis, el volumen inicial de la muestra es reconstruido mediante algoritmos geométricos permitiendo estimar la distribución de átomos específicos en un volumen tridimensional, definiendo la forma, composición y distribución de micro y nanoestructuras.

Wilde *et al*., (2000) reportaron la primera evidencia experimental de la concentración de átomos de carbono obtenida en el núcleo de las atmosferas de soluto, alcanzando una concentración de 8 ± 2% at. C considerando un volumen de análisis de 10x10x10 nm^3. Miller (2006), utilizando la técnica Atom Probe, estimó que la extensión de las

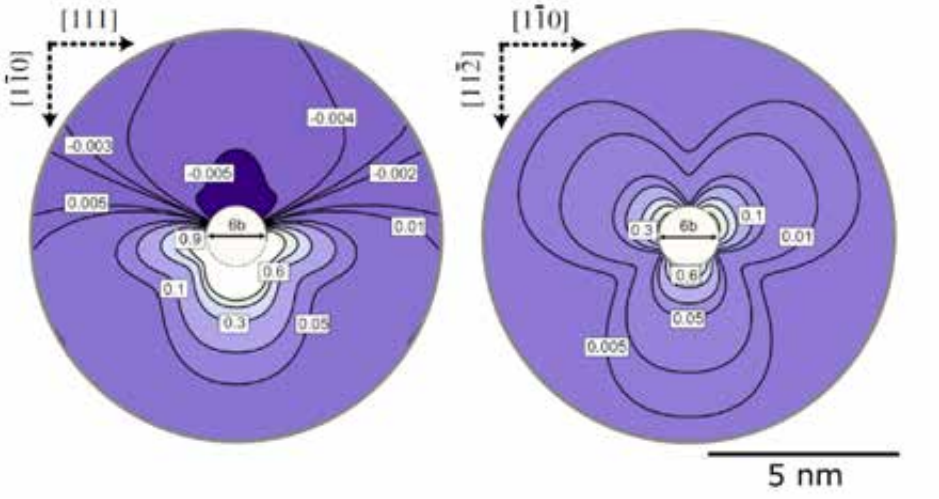


Figura Nº 7. Concentración de átomos de carbono en torno a dislocaciones a una temperatura de 300 Kelvin. A) Dislocación de cuña [111]{110}. B) Dislocación de tornillo [111]{112}, (Hanlumyuang *et al*., 2010).

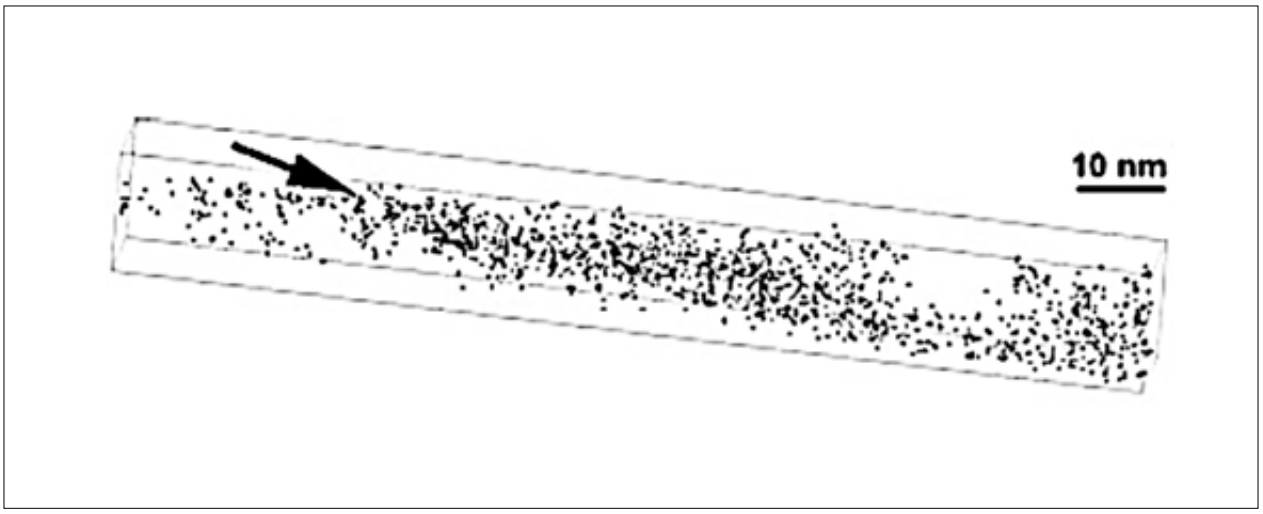


Figura Nº 8. Mapa composicional obtenido mediante Atome Probe mostrando la segregación de átomos de carbono a una dislocación en un acero ferrítico MA/ODS 12YWT fabricado por aleado mecánico (Miller, 2006).

atmosferas de átomos de carbono segregados en torno a una dislocación es del orden de los 10 nm como se muestra en la Figura Nº 8. En el mapa atómico tridimensional presentado es posible apreciar la segregación de los átomos de carbono a una dislocación en un acero ferrítico como una región lineal de elevada concentración de soluto, haciendo evidente la presencia de la dislocación. En este mapa composicional la posición de cada átomo de soluto (C en este caso) es representado como un punto o esfera de un color codificado correspondiente a un tipo de elemento en particular. En la región correspondiente a la dislocación, los puntos de color negro, que representan los átomos de carbono, alcanzan una concentración del 1,38% at. (0,30% en peso), 7,7 veces mayor a la concentración de átomos de carbono en la matriz ferrítica de 0,18% at (0,038% en peso).

Comentarios finales

En este artículo se ha presentado una breve revisión del estado del arte sobre la interacción entre átomos de carbono (y solutos intersticiales por extensión) y dislocaciones en aleaciones Fe-C. Además, se mostró el resultado de novedosas investigaciones científicas orientadas a describir este fenómeno.

Mediante simples supuestos basados en características cristalográficas (geométricas) es posibles obtener un primer acercamiento a la distorsión que genera el átomo de C en las estructuras BCC y FCC y en esos términos explicar el potencial endurecedor y las diferencias de su solubilidad en ferrita y austenita. Siendo la distorsión de tipo tetragonal en Fe-BCC causada por los átomos de carbono la responsable del gran efecto endurecedor por solución solida intersticial.

Aspectos geométricos asociados a la distorsión de la red producto de la solución solida intersticial y los esfuerzos que se producen por esta distorsión han sido empleados para presentar una explicación de los fenómenos que se producen por la interacción de solutos intersticiales (particularmente el C) con las dislocaciones, generándose atmosferas de átomos de carbono del orden de 10 nm en torno al núcleo de la dislocación según muestran trabajos recientes.

Finalmente, la búsqueda del entendimiento de este fenómeno, teorizado a mediados del siglo pasado (1949) por Cottrell y Bilby, sigue siendo materia de interés de quienes versamos la Ciencia e Ingeniería de los Materiales y es el uso de nuevas técnicas experimentales y herramientas numéricas el que ha permitido obtener una mejor descripción de las complejas características de las atmosferas de soluto.

Referencias

Bhadeshia HKDH, Honeycombe RWK. 2006. Steels microstructure and properties, Third Edit., Elsevier Ltd., Miami, USA.

Cheng L, Böttger A, De Keijser TH, Mittemeijer EJ. 1990. Lattice parameters of iron-carbon and iron-nitrogen martensites and austenites. Scripta metallurgica et materialia 24: 509-514.

Cottrell AH, Bilby BA. 1949. Dislocation theory of yielding and strain ageing of iron. Proc Phys Soc Sect A, 62: 49-62.

Hanlumyuang Y, Gordon PA, Neeraj T, Chrzan DC. 2010. Interactions between carbon solutes and dislocations in bcc iron. Acta Mater 58: 5481-5490.

Hull D, Bacon DJ. 2011. Introduction to dislocations. Butterworth-Heinemann, Germany.

Hume-Rothery W, Mabbott G, Channel KM. 1933. The freezing points, melting points, and solid solubility limits of the alloys of silver and copper with the elements of the B Sub-Groups. Philos Trans 1-97.

Leslie WC. 1981. Physical metallurgy of steels, Ed. McGraw-Hill, Boston, USA.

Miller MK. 2006. Atom probe tomography characterization of solute segregation to dislocations. Microscopy Research and Technique 69: 359-365.

Shetty MN. 2013. Dislocation and mechanical behaviour of materials. Edit. 2013.

Veiga RGA, Perez M, Becquart CS, Domain C. 2013. Atomistic modeling of carbon Cottrell atmospheres in bcc iron. J Phys Condens Matte 25: 2013.

Veiga RGA, Goldenstein H, Perez MA. 2015. Monte Carlo and molecular dynamics simulations of screw dislocation locking by Cottrell atmospheres in low carbon Fe-C alloys. Scr Mater 108: 19-22.

Wilde J, Cerezo A, Smith GDW. 2000. Three-dimensional atomic-scale mapping of a Cottrell atmosphere around a dislocation in iron. Scr Mater 43: 39-48.

La formación de austenita en aceros de bajo carbono

The formation of austenite in low carbon steels

Felipe Castro, Bernd Schulz
Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Facultad de Ingeniería
Universidad de Santiago de Chile
bernd.schulz@usach.cl

Resumen

La formación de austenita es un proceso complejo en el cual la microestructura inicial y la velocidad de calentamiento juegan un rol importante. La cinética del proceso está controlada ya sea por la difusión del carbono o por la movilidad de la intercara γ/α. La temperatura de transición desde un mecanismo al otro durante el calentamiento ha sido predicha suponiendo condiciones de equilibrio local (EL), y designada A_m. En este estudio se discute la evidencia metalográfica de la transición desde el control difusional por carbono al control por la movilidad interfacial (o masiva). El proceso de la formación de austenita desde una microestructura inicial de ferrita+perlita es discutido a la luz de evidencia metalográfica.

Palabras Clave: Austenita; Acero; Carbono.

Abstract

The formation of austenite is a complex process in which the initial microstructure and the rate of heating play an important role. The kinetics of the process is controlled either by carbon diffusion or by the mobility of the γ / α interface. The transition temperature from one mechanism to the other during the heating has been predicted assuming conditions of local equilibrium (EL), and has been denominated Am. In this study the metallographic evidence of the transition from the carbon diffusional control to the control is discussed. the interfacial mobility (or massive). The process of austenite formation from an initial ferrite + perlite microstructure is discussed in the light of metallographic evidence.

Keywords: Austenite; Steels; Carbon.

La mayoría de las características de la formación de austenita desde agregados de ferrita y perlita han sido resumidos por Mehl (Mehl, 1943). como sigue (i). La formación de la austenita es un proceso térmicamente activado, (ii) la austenita nuclea en los bordes de la perlita, (iii) se producen gradientes de carbono durante el crecimiento de la austenita (Speich y Szirmae, 1969), (iv) el tiempo para la formación completa de austenita disminuye con la disminución del espaciamiento interlaminar de la perlita y es relativamente independiente del tamaño de la colonia, y (v) la cinetica de la disolución de la cementita (θ) es significativamente mas lenta a la de la ferrita. Estudios posteriores (Haworth y Parr, 1965; Judd y Paxton, 1968; Speich y Szirmae, 1969; Hillert *et al.*, 1971) han validado estas conclusiones que han servido como referencias para modelos difusionales de formación de austenita. La Figura Nº 1 muestra la formación de austenita en una microestructura de ferrita mas perlita. Consistente con (ii), la austenita (transformada a martensita por el templado) se forma en los bordes de ferrita/perlita, como lo indican las flechas.

La termodinámica de la formación de la austenita ha sido extensamente revisada en la literatura (Castro *et al.*, 2017). Bajo velocidades de calentamiento habituales (< 10° C/s), la formación de austenita en un agregado de ferrita y cementita comienza usualmente en la intercara α/θ. A velocidades de calentamiento muy rápidas (≥ 100 °C/s), la fuerza motriz para la nucleación de austenita puede ser incrementada sustancialmente ,permitiendo así la nucleación en sitios menos favorables, como intercaras α/α. La Figura Nº 2 muestra una imagen SEM de un de un acero con bajo carbono laminado en frio y calentado a 150° C/s hasta 704 °C y luego templado, después de una homogeneización de menos de 0.5 s. Se observa que la formación de austenita (transformada en martensita al ser templada, flechas de color amarillo en la Figura Nº 2) ocurrió en los bordes de grano ferríticos. Resultados experimentales de estos sitios de nucleación ha sido publicado recientemente (Castro *et al.*, 2016).

El crecimiento de austenita ocurre simultáneamente a costa de la perlita y la ferrita proeutectoide. Sin embargo ,la austenita crecerá mas rápido a costa de la perlita que la ferrita, como lo muestra la Figura Nº 3, debido a la menor distancia de difusión involucrada en la perlita.

Bajo equilibrio local, el crecimiento estará controlado por la difusión del carbono a cualquier temperatura y contenido de carbono para la $G^{\alpha} < G^{\gamma}$, donde G^{i} :Energía libre de de Gibbs de la fase i. A la temperatura donde G^{γ} llega a ser la menor para cualquier contenido de carbono, la formación de la austenita será controlada por la intercara 6, o sea masiva. Esta temperatura ha sido denominada A_m. Bajo velocidades de calentamiento convencionales, la formación total de austenita ocurre mucho antes de la A_m. Sin embargo, calentamiento conti-

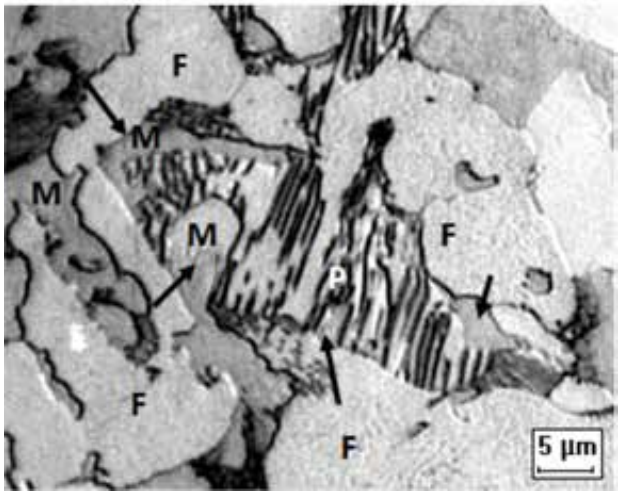


Figura Nº 1. La formación de austenita en una microestructura inicial de ferrita + perlita. F, P, y M muestran las áreas de ferrita, perlita y martensita, respectivamente. Atacado con Nital 2%.

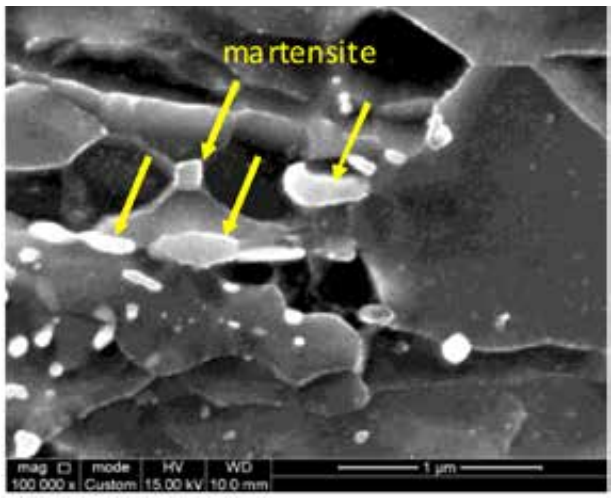


Figura Nº 2. Acero con 0.2% C y 75% de laminación en frio, calentado a 150 °C/s hasta 704 °C y luego templado. Las flechas amarillas indican sitios de posible nucleación de austenita. Atacado con Nital 2%.

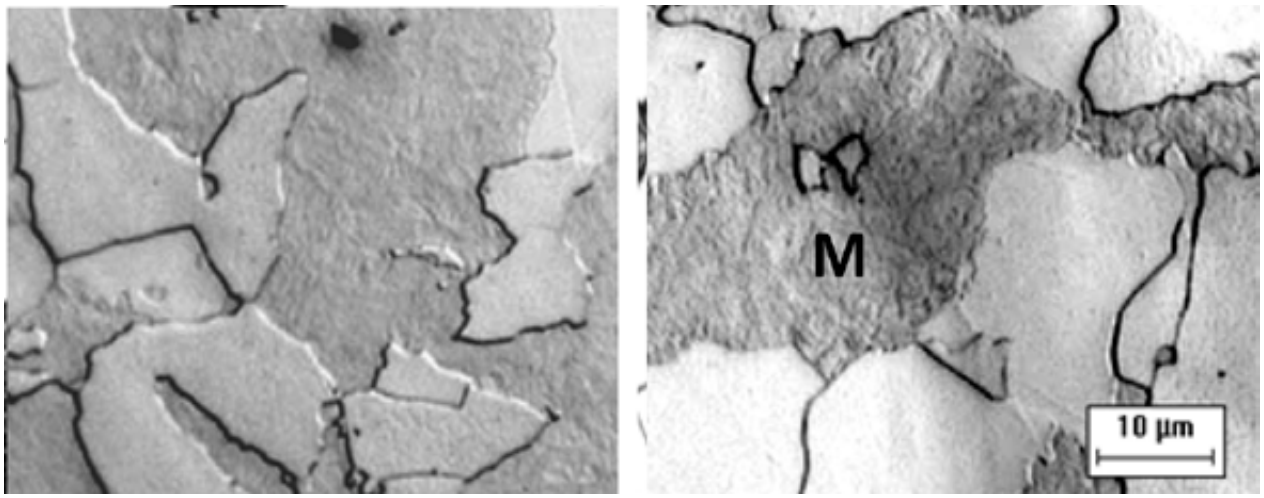


Figura Nº 3. Acero con 0.2% C laminado en caliente, (izquierda) mostrando la microestructura clásica de ferrita + perlita y (derecha) el mismo acero calentado a 10 °C/s hasta 750 °C y luego templado en agua. La formación de austenita ocurrió principalmente en las colonias perlíticas. Atacado con Nital 2%.

nuo rápido permite la formación masiva de la austenita. La elevada temperatura a lacual se forma la austenita permite la difusión rápida de elementos aleantes por la intercara. Por consiguiente, se espera que las condiciones de equilibrio local (EL) gobiernen el movimiento de la intercara γ/α. Condiciones de EL no permiten que T_0 sea el límite de la transición para la formación de la austenita por control en la intercara. La razón proviene del hecho que a cualquier temperatura debajo de la A_m, el sistema puede rápidamente alcanzar la menor energía libre de Gibbs al llegar al equilibrio local. Se muestra en la Figura Nº 4b que por encima de cualquier temperaturasobre la T_0 ,la austenita puede alcanzar un equilibrio mas estable (ilustrado por la tangente común entre la energía libre de ferrita y austenita en Figura Nº 4b) si se establecen las condiciones de EL en vez de la transformación masiva (por ej. ΔG en Figura Nº 4b). Por consiguiente no hay justificación termodinámica para un cambio a un mecanismo que disipe menos energía que el activo.

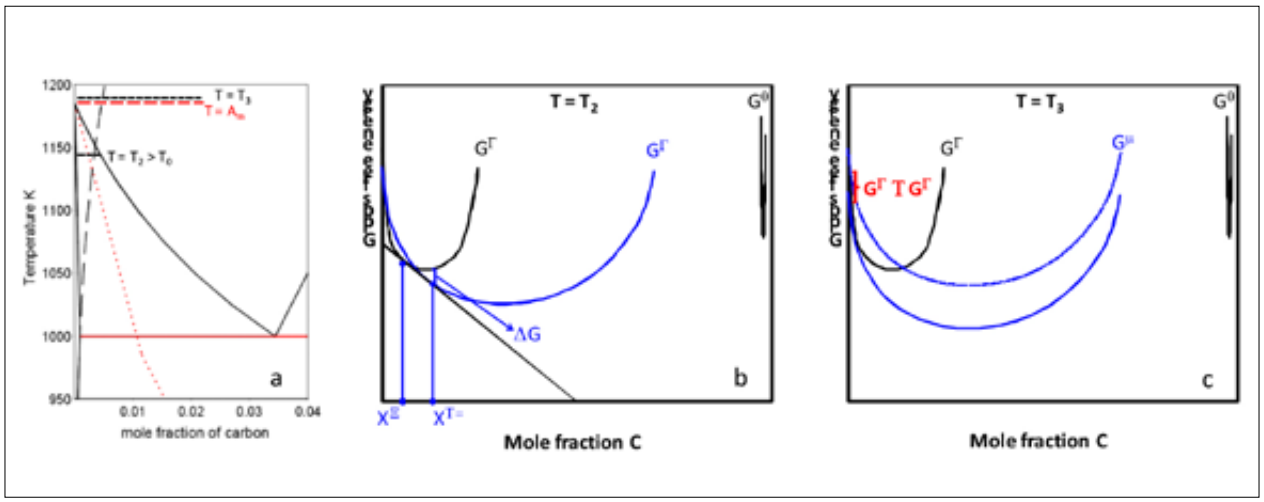


Figura Nº 4. Sección del diagrama de equilibrio binario Fe-C mostrando la T0 y la extrapolación del equilibrio α/θ (líneas rojas punteadas y negras segmentadas, respectivamente). (b) y (c) son esquemas de la energía libre de Gibbs en función de la fracción molar de carbono para T2 y T3 respectivamente.

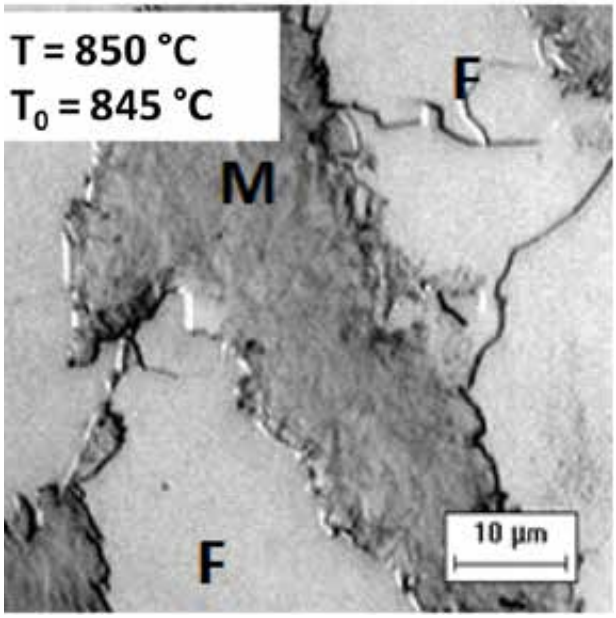


Figura Nº 5a.

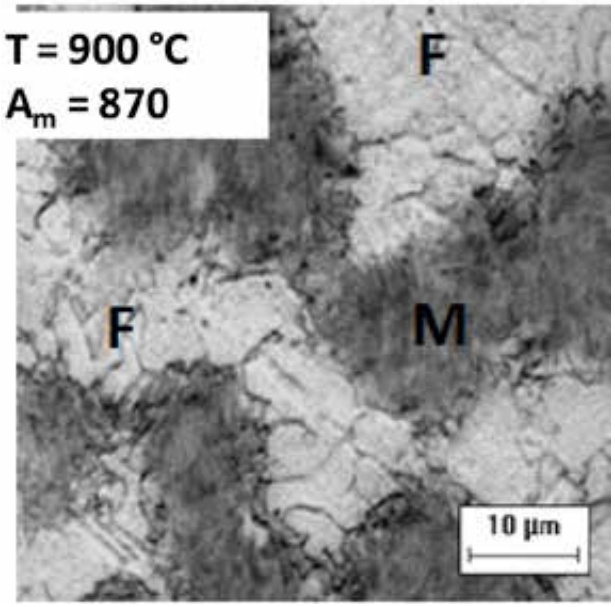


Figura Nº 5b.

La formación masiva de la austenita se activara siempre cuando Gα > Gγ para cualquier contenido de carbono, como se muestra esquemáticamente en la Figura 4c. La evidencia de que la formación de austenita ocurre sobre A_m y no a T_0 se muestra en las Figuras N° 5a, b y c. Las temperaturas críticas fueron calculadas usando el programa ThermoCalc, base de datos TCFE7. El acero es el mismo que en la Figura N° 3, sin embargo, la velocidad de calentamiento para esta muestra fue 1500° C/s. La temperatura máxima es la indicada en cada imagen. Sobre T_0 pero bajo A_m (por ejemplo Figura N° 5c), no hay indicación de algún cambio microestructural producto de la transición de mecanismos de transformación austenitica. Sobre A_m (por ejemplo Figura N° 5b), la estructura de la ferrita pro-eutectoide exhibe una modificacion significativa, aunque la distribución general del carbono no es diferente de la del acero templado desde 850°C (Figura N° 5a). Esto se debe al hecho que para la formación masiva de la austenita no es necesaria la difusión del carbono por delante de la intercara γ/α. Como la formación masiva de la austenita no requiere difusión de carbono, es probable que la ferrita también se transforme masivamente con el temple. Figura N° 5c muestra un área de la microestructura tratada bajo las mismas condiciones que la de la Figura N° 5b, en la cual la transformación masiva de la ferrita se produjo hasta que la intercara α/γ llego a zonas ricas en carbono (por ejemplo en Figura N° 5b). Es posible que, en las

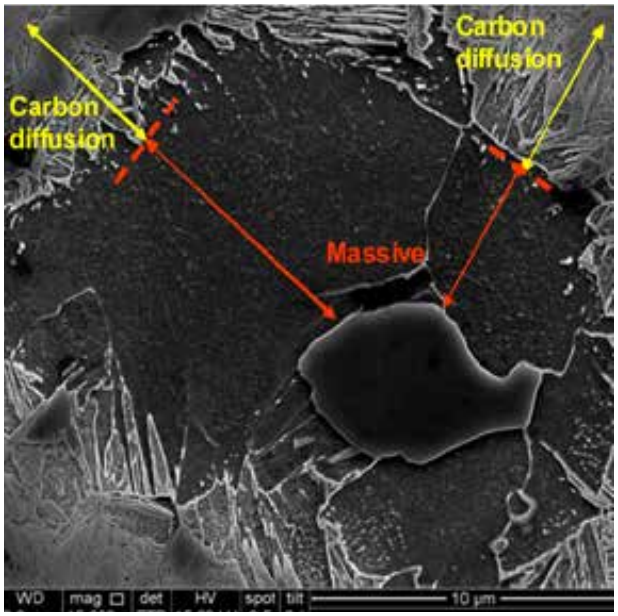


Figura Nº 5c.

Figura Nº 5a. Acero con 0.2%C laminado en caliente y calentado a 1500° C/s hasta 850° C y templado.
Figura Nº 5b. El mismo material calentado a 1500° C/s hasta 900° C y templado.
Figura Nº 5c. Imagen SEM de un área similar a la imagen central, donde se puede apreciar el detalle de la microestructura. F, P y M son ferrita, perlita y martensita respectivamente. Atacado con Nital 2%.

zonas ricas en carbono de la microestructura, se puedan formar varios productos de transformación de la austenita durante su enfriamiento, tales como bainita y martensita.

Observaciones finales

El análisis termodinámico del calentamiento continuo de un agregado de ferrita + cementita indica claramente que la transición de un mecanismo de formación de austenita controlado por difusión de carbono a un mecanismo controlado por el movimiento de la intercara ocurre a la temperatura denominada Am. La información metalográfica es consistente con la predicción termodinámica basada en condiciones de equilibrio local.

Agradecimientos.
Los autores agradecen al Departamento de Ingenieria Metalurgica en la Universidad de Santiago de Chile y el Proyecto Fondecyt N° 11170104 por el financiamiento parcial del Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales (18° SAM-CONAMET), celebrado en San Carlos de Bariloche, Argentina.

Referencias

Castro FM, Schulz B, Papaefthymiou S, Artigas A, Monsalve A, Petrov RH. 2016. The effect of ultrafast heating on cold-rolled low carbon steel: formation and decomposition of austenite. Metals 6: 321. doi:10.3390/met6120321.

Castro FM, Sabirov I, Goulas C, Sietsma J, Monsalve A, Petrov RH. 2017. Austenite formation in 0.2% C and 0.45% C steels under conventional and ultrafast heating. Mater Des 116: 448-460. doi:10.1016/j.matdes.2016.12.009.

Haworth WI, Parr JG. 1965. The effect of rapid heating on the alpha-gamma transformation of iron. Trans ASM 58: 476-488.

Hillert M, Nilsson K, Torndahl LE. 1971. Effect of alloying elements on the formation of austenite and dissolution of cementite. J Iron Steel Inst 209: 49-66.

Judd RR, Paxton HW. 1968. Kinetics of austenite formation from a spheroidized ferrite-carbide aggregate. Trans AIME 242: 206-215.

Mehl RF. 1943. The mechanism and rate formation of austenite from ferrite-cementite aggregates. Trans ASM 31: 613-650.

Speich GR, Szirmae A. 1969. Formation of austenite from ferrite and ferrite-carbide aggregates. Trans AIME 245: 1063-1073.

Electrograbado: La metalurgia y el arte

Electrical engraving: metallurgy and art

Gerardo Cifuentes[1], José Hernández[2], Patricio Arias[1], Hernán Retamales[1], Hernán Nuñez[3]
[1]Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Facultad de Ingeniería, Universidad de Santiago de Chile.
[2]Sección de Geología y Minería, Comisión Chilena de Energía Nuclear.
[3]Departamento de Tecnologías Industriales, Facultad Tecnológica, Universidad de Santiago de Chile.
gerardo.cifuentes@usach.cl

Resumen

En este artículo es presentado un trabajo consistente en el tallado de una placa de acero mediante el uso del método electroquímico del Electrograbado. El proceso fue desarrollado a un potencial y corriente de celda de 2,5 V y 10 A respectivamente. Esta técnica permite un nivel de detalle sobre sus superficies comparable a los métodos tradicionales, además de que su efecto sobre la plancha perdura por mucho tiempo gracias a la capa pasivante de Fe2O3 sólido formada sobre la superficie que se encuentra en contacto con la atmósfera.

Palabras Clave: Electrograbado; Metalurgia; Arte.

Abstract

In this article we describe the carving of a steel plate by the electrochemical method of Electrogravure. The process was developed at a cell potential and current of 2.5 V and 10 A, respectively. This technique allows a level of detail on the work surface comparable to traditional methods. In addition, the method allows the work on the plate to last for a long time thanks to the passivating layer of solid Fe2O3 formed on the surface that is in contact with the atmosphere.

Keywords: Electrical engraving; Metallurgy; Art.

Introducción

Desde los inicios de la humanidad, la metalurgia ha estado presente en la vida cotidiana del ser humano; desde la elaboración de los utensilios más básicos para el quehacer diario, hasta los más avanzados dispositivos electrónicos de la actualidad. Dentro de todas estas aplicaciones, existe una rama que llega a ser una necesidad de primera categoría para el ser humano: el arte. Las representaciones más comunes dentro de esta rama son: la fundición de esculturas y el tallado sobre placas. Dentro de las esculturas, una de las más famosas en Chile es el monumento erguido en honor al general Manuel Baquedano, el 18 de septiembre de 1928, Figura N° 1, la cual fue fundida en la escuela de Artes y Oficios y le da el nombre al sector.

Posteriormente, a medida que fueron aumentando las exigencias del público general, se hizo necesario mejorar las técnicas de tallado para obtener un mejor acabado superficial. Dentro de estas técnicas, existen 2 en particular que basan su funcionamiento en principios electroquímicos: aguafuerte y aguatinta (Info Goya, 1996; Bernal, 2010).

El aguafuerte es el procedimiento de grabado en el que sobre una plancha metálica cubierta por una fina capa de barniz protector, se dibuja con una punta metálica el tema iconográfico. Al dibujar sobre el barniz protector, éste se elimina. Al introducir la lámina en un baño de ácido, o proceso de aguafuerte, se produce la corrosión del metal en las zonas dibujadas, es decir, en las que se ha eliminado el barniz protector.

El método de aguatinta es un procedimiento de grabado que consiste en verter sobre la plancha una capa uniforme de resina. La plancha se calienta para que la resina se funda y se adhiera. Posteriormente, se introduce en ácido, y éste penetra en las partes en las que la superficie no está protegida por la resina.

Ambos métodos se basan fundamentalmente en la disolución de carácter espontánea del metal base para reproducir la figura deseada sobre su superficie, es decir, se rigen por los fenómenos electroquímicos que ocurren sobre ellos. Una característica fundamental de los procesos espontáneos es el hecho de que en este tipo de sistemas, es muy difícil controlar la velocidad de corrosión a la cual se va desgastando la superficie de trabajo, y el único parámetro sobre el cual se puede obtener información dentro del sistema es el potencial mixto. Gráficamente, esto es visible en el diagrama de Evans de Figura N° 4.

En otras palabras, si no se tiene cuidado del tiempo y el potencial de corrosión del medio sobre el cual se va a realizar el tallado, se pueden provocar ataques de carácter poco selectivo sobre la superficie, lo que provocaría imperfecciones sobre el trabajo final, como es mostrado en la Figura N° 2.

Figura Nº 1: Monumento al general Manuel Baquedano (Educarchile, 2019).

Figura Nº 2: Tallado sobre cuchillo utilizando el método del aguafuerte (Proyecto Attwell - Montejano, 2019).

Figura Nº 3: Jean-Baptiste Le Prince, "Le Berceau", trabajo en aguatinta (Wikipedia, 2019).

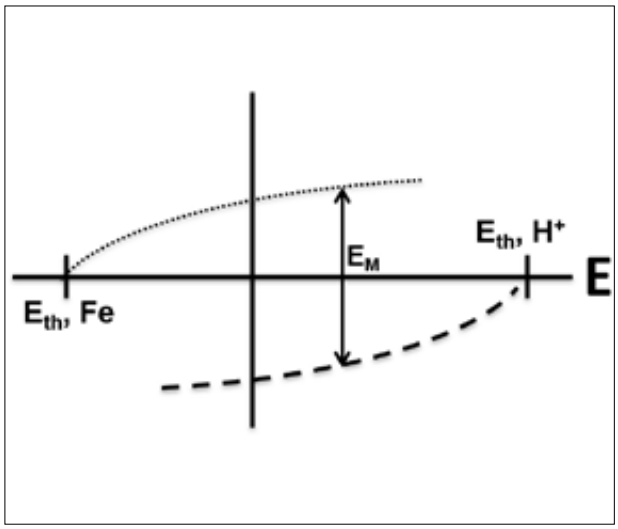


Figura Nº 4: Diagrama de Evans para procesos espontáneos (Cifuentes, 2010).

La ventaja que poseen los procesos forzados en general sobre los espontáneos, es que el uso de una fuente de poder de corriente continua permite la aplicación de pequeñas densidades de corriente sobre la superficie de trabajo. Esto permite que la corrosión ocurra de manera mucho más selectiva y precisa que en los 2 métodos anteriores. A esta técnica se le conoce como el método del Electrograbado. Un ejemplo de esta técnica es mostrado en la Figura Nº 5.

En este artículo será mostrada una serie de placas de decoración obtenidas por el proceso de Electrograbado, además de la influencia de los parámetros electroquímicos sobre los acabados superficiales.

Desarrollo experimental

El sistema de trabajo utilizado puede verse de manera esquemática en la Figura Nº 6.

Las placas utilizadas para el desarrollo de esta experiencia son mostradas en las Figuras Nº 7 y Nº 8.

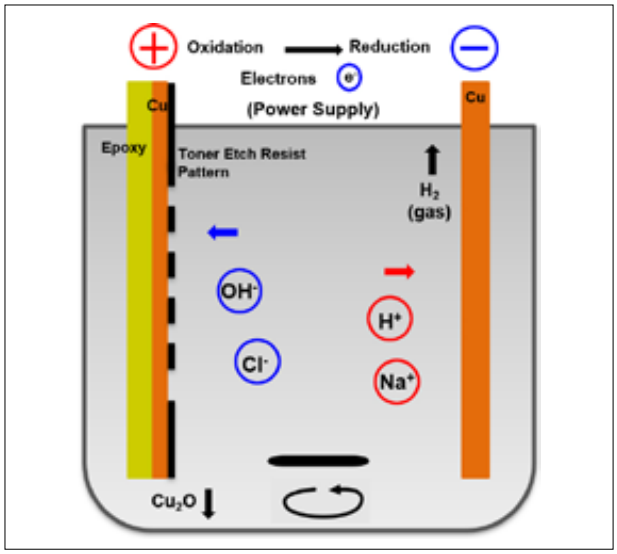


Figura Nº 5: Esquema del proceso de Electrograbado, para una placa de cobre (Electrochemical etching, 2011).

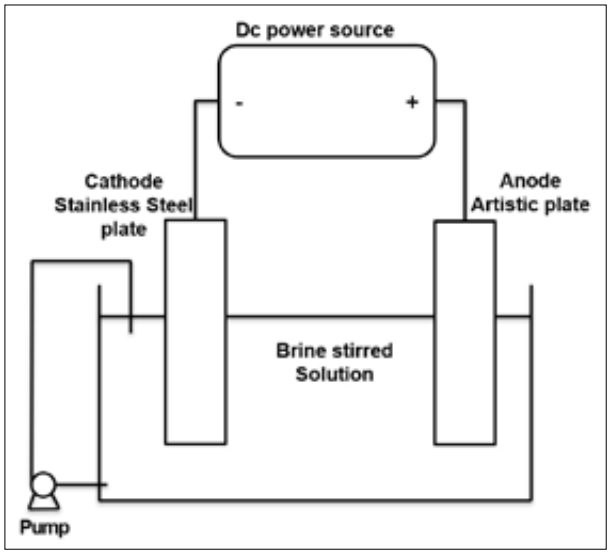


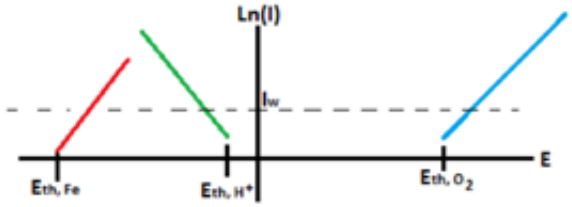
Figura Nº 6: Diagrama del sistema utilizado.

En la Figura N° 9 es posible ver la celda de trabajo empleada para el Electrograbado y la Figura N° 10 la fuente de poder.

Resultados

Los resultados obtenidos pueden ser observados en las Figuras N° 11 y N° 12.

En las placas de acero obtenidas se puede ver el acabado superficial de cada experiencia. Esto se debe a que el uso de la fuente de poder DC permite la aplicación de bajas densidades de corriente, en este caso, de 10 A/m^2. De esta manera, la placa de acero será corroída de manera controlada debido a la generación de oxígeno en su superficie, el cual actúa como el agente oxidante para la corrosión sobre la superficie del electrodo. Esta idea es posible visualizarla utilizando un diagrama de Evans:



Al utilizar bajas densidades de corriente, solo tendrán lugar las reacciones electroquímicas de oxidación del fierro y reducción del agua en solución. Además, este tipo de trabajos generalmente posee una alta duración en el tiempo debido a la reacción

Figura N° 8: Placas de acero utilizadas en la experiencia.

Figuras N° 7: Placas de acero utilizadas en la experiencia.

Figura N° 9: Celda de trabajo utilizada en las experiencias.

Figura Nº 10: Fuente de poder de corriente continua utilizada en la experiencia.

Figura Nº 11: 1° Placa de acero obtenidas por el método del Electrograbado.

Figura Nº 12: 2° Placa de acero obtenidas por el método del Electrograbado.

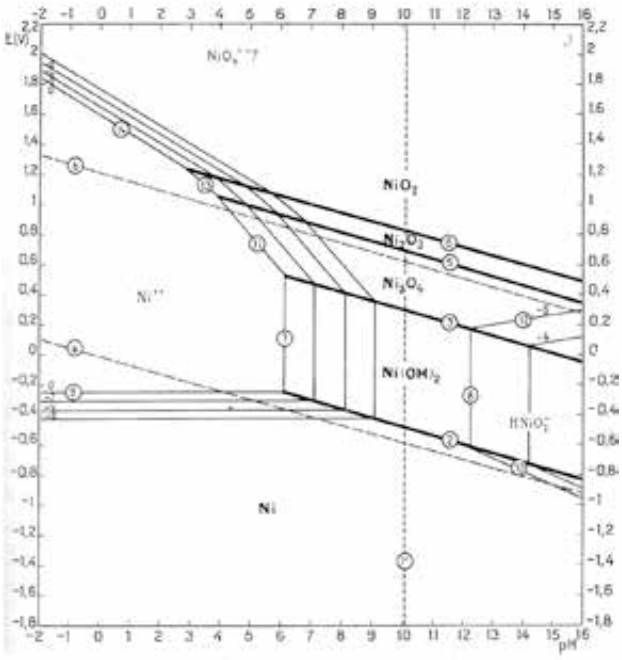


Figura Nº 13: Diagrama de Pourbaix del Fierro (Paurbaix, 1974).

de pasivación que ocurre sobre la superficie de la sección expuesta a las condiciones oxidantes y la humedad atmosférica, de acuerdo al diagrama de Pourbaix de la Figura N° 13.

En estas condiciones, de acuerdo a la Figura N° 13, una vez que la palca sea expuesta a las condiciones atmosféricas, se formará una capa pasivante de hematita (Fe_2O_3) sobre las zonas corroídas durante esta experiencia, lo que le permitirá preservarse en el tiempo ante la acción del oxígeno en el aire.

Conclusiones

• La técnica del Electrograbado es una alternativa viable a los métodos de aguafuerte o aguatinta, por ser de un control mucho más sencillo que los anteriores.

• Las condiciones de trabajo utilizadas (2,5 V y 10 A) permiten una corrosión de tipo homogénea sobre la superficie de la placa de acero, lo que se refleja en la calidad de los detalles de los grabados.

• Las placas de fierro se preservan en el tiempo gracias a la capa pasivante formada sobre su superficie, la cual lo protege de la corrosión atmosférica.

Nota: Esta placa conmemorativa será instalada próximamente en la Plaza Brasil de la Comuna de Santiago Centro con el fin de homenajear a esta figura de las letras chilenas. Proyecto financiado por fondos concursables de la Ilustre Municipalidad de Santiago y adjudicados por el Centro Cultural Plaza Brasil.

Referencias

Bernal MM. 2010. Ácidos para grabados artísticos. http://tecnicasdegrabado.es/2010/caracteristicas-de-los-acidos-para-grabado

Cifuentes G. 2010. Teoría y práctica de la electrometalurgia. Apuntes de Asignatura, Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Universidad de Santiago de Chile.

Educarchile, 2019. Monumento al general Baquedano. http://centroderecursos.educarchile.cl/handle/20.500.12246/37878

Electrochemical Etching. 2011. Fundamentos teóricos del ataque electroquímico. http://frgmnt.org/electrochemical-etching/

Info Goya. 1996. Diversas técnicas para el grabado artístico. http://goya.unizar.es/InfoGoya/Obra/TecnicaGrabado.html

Pourbaix M. 1974. Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions. National Association of Corrosion Engineers, Houston Texas, USA.

Proyecto Attwell – Montejano. 2019. Técnica artística del aguafuerte. http://armasblancas.mforos.com/936813/7410665-proyecto-attwell-montejano/?pag=2

Wikipedia. 2019. Técnica artística del aguatinta. http://es.wikipedia.org/wiki/Grabado_al_aguatinta

Análisis Comparativo de la Difusividad Efectiva, Artificial y Real en Materiales Porosos

Comparative analysis of effective, artificial and real diffusivity in porous materials

Pablo Olivares, Jorge Manríquez
Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Facultad de Ingeniería
Universidad de Santiago de Chile
jorge.manriquez@usach.cl

Resumen

El presente estudio uso la modelación y simulación numérica mediante un software comercial, para comparar el transporte de una especie a través de un material poroso resolviendo las ecuaciones de Brinkmann que emplea el concepto de la difusividad efectiva, porosidad y tortuosidad, la difusión a través de una estructura porosa simplificada y finalmente una estructura porosa real tomada a través de microscopia electrónica usando las ecuaciones de movimiento acopladas a transporte de especies con términos convectivos y difusivos que varían en el tiempo, es decir, desde un sistema simplificado a lo más real. La concentración alcanza el estado estacionario luego de 0,05 s en el granulo artificial y en 0,055 s en el ramificado y alcanzado el estado estacionario el flujo promedio para el granulo artificial es de $8{,}051\times10^{-3}$ [mol·m²/s] y para el granulo ramificado es de 25×10^{-3} [mol·m²/s]. Esto quiere decir que a medida que la estructura se acerca a un granulo real, el modelo Brinkmann que es una modificación de las ecuaciones de transporte usando una superficie compacta, es menos representativo ya que de difusividad efectiva no es capaz de representar el transporte convectivo – difusivo ni la porosidad y tortuosidad empleadas a una verdadera estructura porosa.

Palabras Clave: Difusividad; Porosidad; Tortuosidad; Difusividad efectiva; Convección.

Abstract

The present study used modeling and numerical simulation supported by commercial software, to compare the transport of a species through a porous material. The Brinkmann equations were solved using the concept of effective diffusivity, porosity and tortuosity, diffusion through a simplified porous structure and finally a real porous structure obtained from electron microscopy using the equations of movement coupled to transport of species with convective and diffusive terms that vary in time; that is, from a simplified system to the most real. The concentration reaches the steady state after 0.050 s in the artificial granule and 0.055 s in the branched state. When the steady state was reached, the average flow for the artificial granule was 8.051 × 10-3 [mol.m²/s] and for the branched granule it was 25 × 10-3 [mol.m² / s]. This result means that as the structure approaches a real granule, the Brinkmann model, that is a modification of the transport equations using a compact surface, is less representative since effective diffusivity is not able to represent the convective-diffusive transport neither the porosity and tortuosity employed to a true porous structure.

Keywords: Diffusivity; Porosity; Tortuosity; Effective diffusivity; Convection.

Introducción

El modelo introduce el concepto de la difusividad efectiva en materiales porosos mediante la comparación del transporte difusivo a través de una estructura porosa artificial y una más cercana a lo que se encuentra en la realidad respecto de una estructura homogénea simplificada.

1. Antecedentes Teóricos

Los poros de un granulo no son rectos, ni cilíndricos; más bien son una serie de trayectos tortuosos, con interconexiones que consisten en caminos de área de sección variable (ver Figura N° 1). Por lo tanto, no se puede plantear que la difusión se produce en todos y en cada uno de los tortuosos caminos de una estructura porosa. Por ello es que se define la difusividad efectiva, que describe una difusión promedio que ocurre dentro de un granulo (Fogler, 2001).

La difusividad efectiva toma en cuenta el hecho de que:

a) No toda el área normal a la dirección del flujo está disponible para la difusión de las moléculas (es decir, no es toda hueca).
b) Los caminos son tortuosos.
c) Los poros tienen área de sección transversal variable.
d) La difusividad efectiva (D^{eff}) está relacionada con difusión libre (D) por la siguiente expresión:

$$D^{eff} = D\frac{\varepsilon}{\tau} \qquad (1)$$

Donde ε es la porosidad de la estructura y es la tortuosidad, la primera relaciona el volumen de espacio hueco respecto al volumen total. Mientras que la segunda representa una medida de la longitud real por unidad de longitud efectiva que tiene una molécula para difundir en un granulo poroso (Szekely y Themelis, 1971; Gaskell, 1992; Comsol Multiphysics, 2007; Comsol multiphysics, 2013).

2. Descripción del Modelo

2.1 Geometría

A continuación se presentan las geometrías utilizadas en el programa como gránulos porosos, en la izquierda la estructura porosa artificial y en la derecha la estructura ramificada o más "real". Ver Figura N° 2.

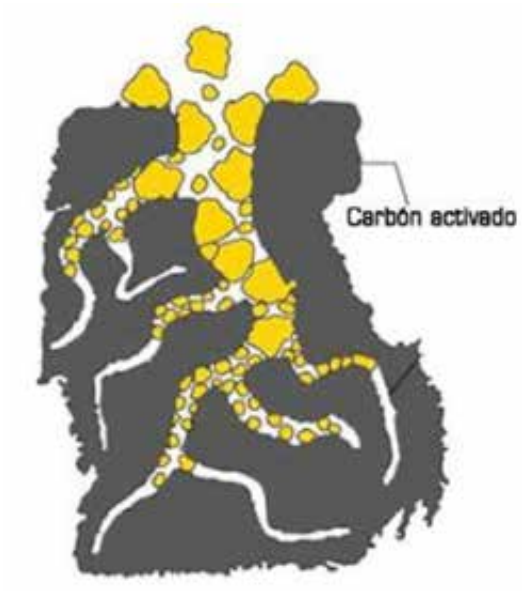


Figura Nº 1. Esquema de una estructura porosa, partícula de carbón activado.

2.2 Definición del Modelo para el estudio

La ecuación del modelo en el dominio presentado en la Figura N° 2, correspondiente a la física de transporte de especies diluidas, en su condición dependiente del tiempo es:

$$\partial c_i/\partial t + u\cdot\nabla c_i = \nabla\cdot(D\nabla c_i) + R_i \qquad (2)$$

El término de la izquierda corresponde a la variación en el tiempo de la concentración del soluto i, $u\cdot\nabla c_i$ representa al mecanismo de transporte de masa por convección, $\nabla\cdot(D\nabla c_i)$ representa al transporte de masa por difusión y finalmente R_i corresponde al término fuente correspondiente a una reacción química.

El modelo a estudiar no considera el término convectivo ni una fuente externa por lo que la ecuación resultante es:

$$\partial c_i/\partial t = \nabla\cdot(D\nabla c_i) \qquad (3)$$

Donde c_i esta en mol/m³ y D el coeficiente de difusión en m²/s.

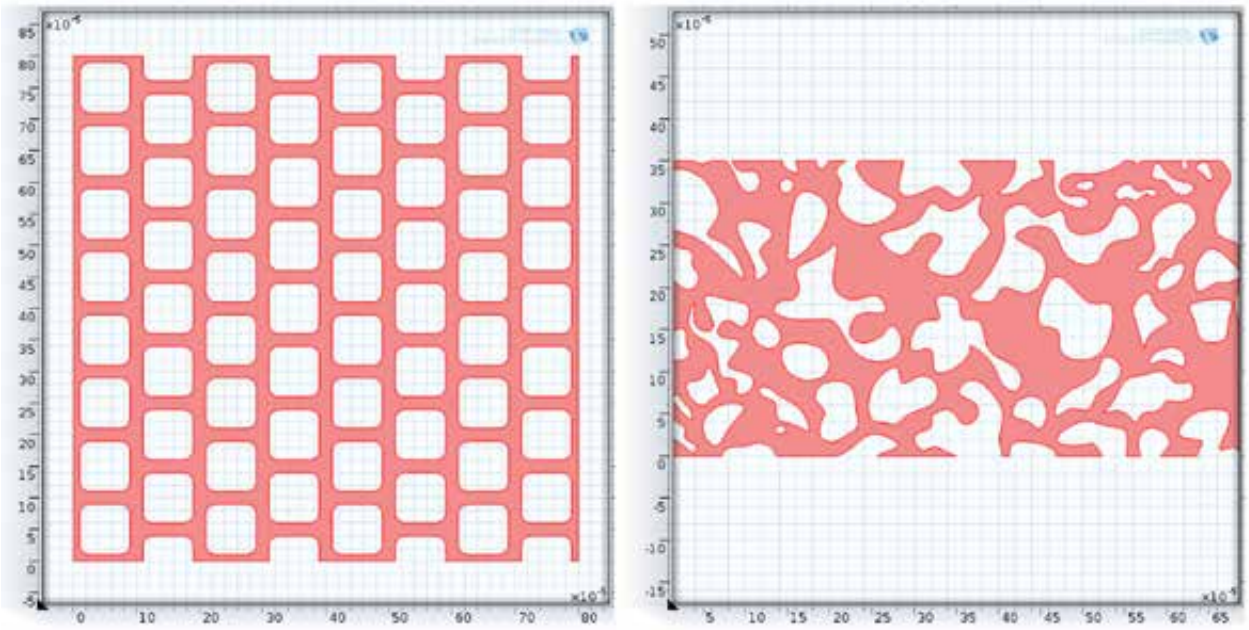


Figura Nº 2. Estructuras porosas artificial y real.

2.3 Condiciones de Borde

Las condiciones de borde son de tres tipos. Una condición de borde de concentración aplicada en el lado vertical izquierdo de las estructuras en Figura N° 2 expresada como:

$$c = c_0 \quad (4)$$

Donde c_0: Concentración inicial [mol/m³]

El borde vertical derecho de las estructuras en Figura N° 2 se establece según:

$$-(D\nabla c_i) \cdot n = k_m(c - c_b) \quad (5)$$

Donde
k_m: Coeficiente de transferencia de masa [m/s]
c_b: Concentración de la solución en el seno del fluido, fuera de la estructura porosa.

Los restantes bordes corresponden a bordes de aislación según:

$$-(D\nabla c_i) \cdot n = 0 \quad (6)$$

La condición inicial está dada por el perfil en forma de campana de la concentración a lo largo del eje x, con su máximo en x=0, correspondiente a $c = c_0$.

$$c(t_0) = c_0 \exp(-ax^2) \quad (7)$$

2.4 Parámetros

Tabla N° 1. Parámetros del Sistema.

Parámetro	Expresión
Coeficiente de Difusión	10-5 [m²/s]
Concentración inicial	3[mol/m³]
Coeficiente de transferencia de masa	5 [m/s]
Constante adimensional	1000

3. Resultados y Discusiones

Las simulaciones se ejecutaron desde t=0 a t=0,1 s para el granulo artificial y desde t = 0 a t = x 0,11 para la estructura más real, tiempos en que las estructuras alcanzan el estado estacionario.

La Figura N° 3 muestra el perfil de concentración luego de 0,05 s en el granulo artificial y en 0,055 en el ramificado. En esta etapa la concentración casi ha alcanzado el estado estacionario, lo cual es visible debido al perfil casi lineal de la concentración a través de ambas estructuras.

En la modelación de materiales porosos, conocer el valor exacto de la concentración en la estructu-

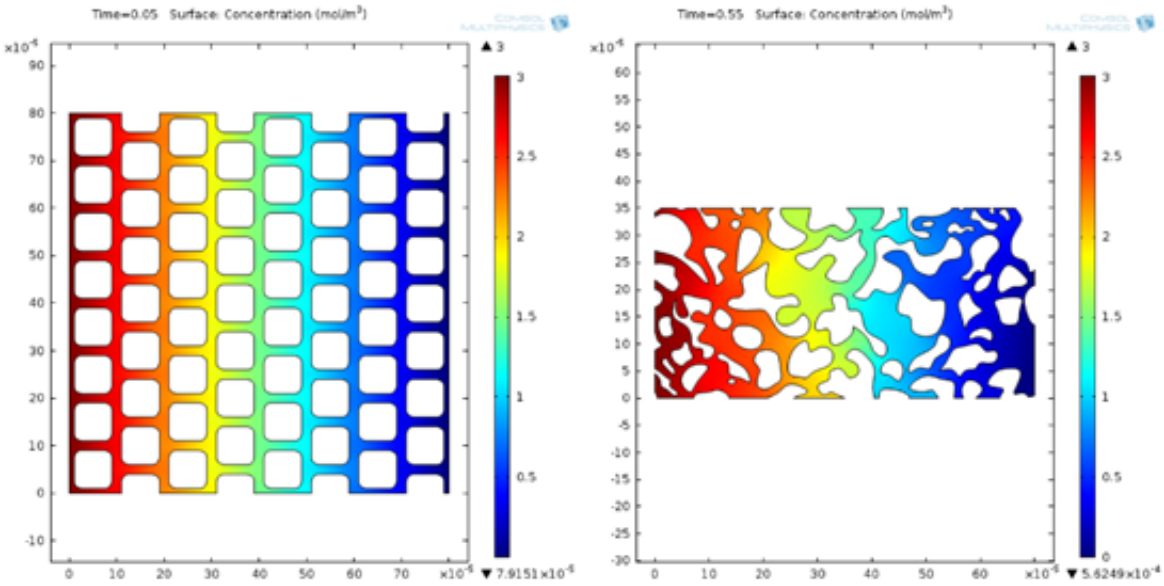


Figura Nº 3. Perfil de concentración en estructuras porosas.

ra no es lo más importante debido a que generalmente se asume que el granulo es homogéneo y no detallado tal cual se aprecian las estructuras de la Figura Nº 3. En consecuencia lo más interesante es entonces la descripción del flujo. Para calcular el flujo promedio, integramos sobre el borde del flujo y se divide por la longitud L0, obteniendo la siguiente expresión:

$$\text{Flujo}_{\text{promedio}} = \frac{1}{L_0}\int_0^{L_0} k_m(c-c_b)\,dS \qquad (8)$$

El valor del flujo promedio una vez que el sistema alcanza el estado estacionario es de 8,051×10-3 [mol·m²/s] para el granulo artificial en tanto que el ramificado resulto ser de 0,025 [mol·m²/s] tal cual muestra la Figura Nº 4.

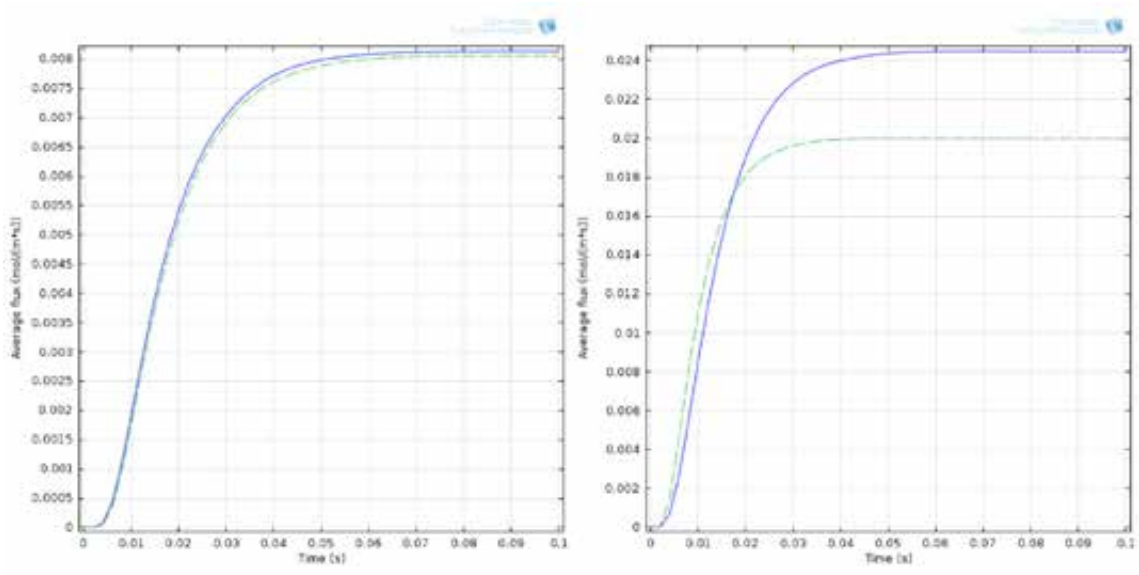


Figura Nº 4. Flujo promedio en estructuras porosas, en la izquierda granulo artificial y en la derecha granulo ramificado, las que se identifican con la línea solida azul. Mientras que las segmentadas de color verde representan la aproximación a un modelo 1D homogéneo.

Calculando luego la difusividad efectiva de acuerdo a la siguiente expresión:

$$\text{Flujo}_{\text{promedio}} = D^{eff}\,\frac{(c_0 - c_{out})}{L_0} \qquad (9)$$

En la que c_{out} (mol/m³) es la concentración promedio en la salida y L_0 es la longitud de las geometrías a lo largo del eje x. La concentración promedio se obtiene por medio de la siguiente integral:

$$c_{out} = \frac{1}{L_0}\int_0^{L_0} c\, dS \qquad (10)$$

Teniendo que c_{out} = 1,61*10³ y de 1,43*10³ [mol/m³] para el granulo artificial y ramificado respectivamente, utilizando L0 = 8*10⁴ y 6,4*10⁴ [m]. Conocida la concentración de salida y reemplazando el resto en la ecuación 9, obtenemos la difusividad efectiva. Que como se vio anteriormente está relacionada a la difusividad libre a través de la ecuación 1.

La Tabla N° 2 nos entrega los resultados de la difusividad efectiva obtenida de la ecuación 9, la porosidad integrando los huecos y tortuosidad obtenida de la ecuación 1 en ambas estructuras porosas.

Tabla N° 2. Resumen de resultados (D = 10-5 [m²/s]).

Parámetro	**Granulo artificial**	**Granulo ramificado**
Difusividad Efectiva [m²/s]	$2{,}15*10^{-6}$	$5{,}33*10^{-6}$
Porosidad	0,382	0,5536
Tortuosidad	1,73	1,03

Utilizando los valores de la difusividad efectiva en un granulo homogéneo 1D brinda la posibilidad de comparar el flujo promedio de la estructuras porosas presentadas en la Figura N° 2 respecto a un granulo homogéneo simple 1D. La Figura N° 4 (a la izquierda) muestra que existe una excelente concordancia entre el granulo artificial y el modelo simple 1D en todo el rango de tiempo analizado [0, 0,1s]. La diferencia en el flux promedio es apenas visible en estos casos.

En tanto que la Figura N° 4 (a la derecha) muestra que solo hay una buena concordancia entre el granulo ramificado y uno simple 1D en un rango de tiempo entre [0 y 0,02 s]. A partir de los 0,02 se aprecia un desacople entre ambas estructuras.

Estos resultados nos indican que en el caso del granulo artificial si es posible aproximar su comportamiento a una estructura homogénea simple en una dimensión. Mientras que para una estructura más compleja como el granulo ramificado esta suposición puede ser posible solo para rangos de tiempo acotados, en este caso entre 0 a 0,02 s.

4. Conclusiones

La concentración alcanza el estado estacionario luego de 0,05 s en el granulo artificial y en 0,055 en el ramificado.

Alcanzado el estado estacionario el flujo promedio para el granulo artificial es de $8{,}051\times10^{-3}$ [mol·m²/s] y para el granulo ramificado es de 25 $\times10^{-3}$ [mol·m²/s].

La concentración promedio en la salida para el granulo artificial es cout = 1,61*10³ utilizando L0 = 8*10⁴ y para el granulo "real" de 1,43*10³ [mol/m³] con L0 = 6,4*10⁴ [m].

La difusividad efectiva, porosidad y tortuosidad muestran que la transferencia de masa es favorecida en una estructura "real".

A medida que la estructura se acerca a un granulo real, el modelo de difusividad efectiva es menos representativo.

5. Recomendaciones

De las dos últimas conclusiones el próximo estudio será la transferencia de masa en distintas estructuras reales, con diferentes porosidades y tortuosidades.

Referencias

COMSOL Multiphysics. 2007. Effective diffusivity in porous materials, Comsol documentation.

COMSOL Multiphysics. 2013. Comsol Documentation, COMSOL 4.3b CPU License No. 2079130.

Fogler HS. 2001. Elementos de ingeniería de las reacciones químicas. Pearson Educación, México.

Gaskell DR. 1992. An introduction to transport phenomena in materials engineering. Macmillan Publishing Company, Michigan, USA.

Szekely VJ, Themelis NJ. 1971. Rate phenomena in process metallurgy, John Wiley and Sons, Nueva York, USA.

Análisis de falla: un caso cotidiano que nos recuerda importantes conceptos de metalurgia, fractura y corrosión

Failure analysis. An ordinary case that reminds us of the essential concepts of metallurgy, fracture, and corrosion

Enzo Tesser, Rodrigo Allende, Eliseo Hernández y Bernd Schulz
Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Facultad de Ingeniería, Universidad de Santiago de Chile
enzo.tesser@usach.cl

Resumen

Se desarrolló un análisis de la falla de una pieza de acero inoxidable martensítico AISI 420, correspondiente a una varilla de fijación para la posición de un motor fuera de borda de una embarcación pequeña. La pieza se fracturó en forma frágil en la misma zona donde se desarrolló un proceso de soldadura para reparar una fractura frágil previa. Fueron evaluadas algunas variables mecánicas, metalúrgicas y corrosión con el propósito de plantear una hipótesis de falla coherente con las evidencias mostradas por la pieza. Se llevaron a cabo algunos ensayos que permitiesen indagar en el origen metalúrgico de la falla, concluyéndose que la causa más probable fue la acción sinérgica de Corrosión por Fatiga, SCC (Stress Corrosion Cracking) y Fragilización por Hidrógeno, dada las condiciones ambientales, químicas y mecánicas de la pieza. Lo anterior, dio explicación coherente a los dos eventos de fractura frágil en el tiempo y su superficie predominantemente intergranular. Se descartó la influencia del proceso de soldadura en la falla.

Palabras Clave: Acero; Inoxidable; Martensítico; Fractura; Fragilización; Fatiga; Corrosión; SCC.

Abstract

An analysis of the failure of a piece of martensitic stainless steel AISI 420 was developed, corresponding to a fixing rod for the position of an outboard motor of a small boat. The piece was fractured in a fragile way in the same area where a welding process was developed to repair a previous fragile fracture. Some mechanical, metallurgical and corrosion variables were evaluated with the purpose of proposing a failure hypothesis coherent with the evidences shown by the piece. Some tests were carried out to investigate the metallurgical origin of the failure, concluding that the most probable cause was the synergic action of Fatigue Corrosion, SCC (Stress Corrosion Cracking) and Hydrogen Embrittlement, given the environmental, chemical and mechanics conditions of the piece. The above, gave coherent explanation to the two events of fragile fracture in time and its predominantly intergranular surface. The influence of the welding process on the fault was ruled out.

Keywords: Steel; Stainless; Martensitic; Fracture; Embrittlement; Fatigue; Corrosion; SCC.

1. Introducción.

Muchas veces la carrera ingenieril nos somete a diferentes y grandes desafíos que debemos enfrentar en beneficio del desarrollo de un proyecto cautivador o simplemente para dar solución a problemas de nuestra sociedad, lo que al final nos llena de satisfacciones cuando logramos nuestros objetivos. La investigación y el desarrollo tecnológico nos abruman con su avance sin claudicación y nos exige estar a la altura de estas grandes cosas que están sucediendo en el mundo actual, en tanto la vorágine del día a día nos impide detenernos en las cosas simples que nos hacen reflexionar y replantearnos conceptos muchas veces olvidados. Cuando analizamos fallas para la industria o grandes organizaciones tratamos de cumplir nuestro rol con gran profesionalismo y celeridad, incentivados por los costos de los activos involucrados o las consecuencias que podrían traer para terceros un mal trabajo, y obviamos toda aquella actividad que a nuestro juicio no represente "importancia". Así, las cosas cotidianas pasan por delante de nosotros y ni siquiera valoramos la riqueza de conocimiento que significaría detenernos en ellas tan solo unos instantes, y que por lo demás nos ayudarían a resolver esos grandes problemas que se presentan en la industria de hoy.

El presente artículo tiene como objetivo precisamente detenernos en un hecho cotidiano, aparentemente simple y extraer su riqueza oculta y no explorada, basada en complejidades que irán develándose a medida que nosotros mismos le demos la importancia que se merece. Es un "fierrito" fracturado, sin ningún valor económico y trascendencia, excepto para su dueño, pero que a medida que nos involucramos en el problema nos comienza a mostrar brechas de conocimiento.

Si bien el presente análisis no es del todo ortodoxo en cuanto a metodología y estructura, se pretende mostrar una secuencia real de sucesos que nos fueron cautivando y desafiando a medida que se desarrollaron. Todo partió con una simple discusión académica en una sala de clases de la Universidad de Santiago de Chile acerca de aceros, fractura y otras cosas, y terminamos publicando nuestra experiencia en un artículo.

Figura Nº 1. Fotografía del cilindro metálico con sus dimensiones. Superior corresponde a un trozo del cilindro metálico fracturado. Inferior corresponde a una pieza nueva original.

2. Antecedentes Generales.

2.1. Descripción de la pieza fallada.

Cilindro metálico sólido de área transversal circular, aparentemente homogéneo, con forma de L en uno de sus extremos (Figura Nº 1). Fuertemente magnético. No hay información previa de la composición química del material. La pieza corresponde a un soporte o varilla de ajuste del ángulo para un motor fuera de borda (30 HP y 98 Kg de peso). de una embarcación pequeña (Figura Nº 2).

En la fotografía de la Figura Nº 1 superior, se aprecia que la pieza posee una capa homogénea de óxido, color marrón oscuro o negro con mayor adherencia y densidad que la herrumbre de aceros al carbono. Por los antecedentes y la apariencia de la superficie, se estima que la pieza ha trabajado por un lapso de tiempo prolongado en un ambiente húmedo de aguas lacustres, con bajas o moderadas cantidades de cloruros, posiblemente agresivo respecto a la corrosión.

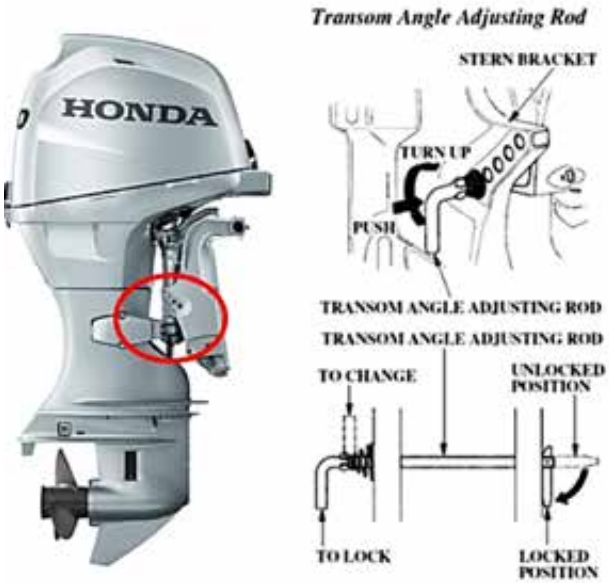


Figura Nº 2. Fotografía del motor fuera de borda y esquema de la varilla de ajuste del ángulo del motor (Honda Motor Co., 2003).

2.2. Antecedentes acerca de la falla.

Durante aproximadamente 15 años la pieza fue sometida a cargas estáticas y dinámicas. En forma intempestiva sufrió una fractura en la zona central de la pieza, sin evidencia de sobrecarga mecánica (no hubo deformación plástica). Posteriormente, la pieza fue soldada y sometida nuevamente a su régimen normal de uso, fracturándose 2 semanas después, aparentemente de forma frágil en el sector de la soldadura. No se tuvo la certeza si la fractura fue en el material de aporte o cerca de la Zona Afectada Térmicamente (ZAT). No hubo antecedentes acerca de la soldadura (Figura N° 3).

3. Caracterización Macroscópica.

3.1. Configuración mecánica.

Respecto a las cargas estáticas, según el trabajo normal de la pieza, el cilindro fue sometido, antes y después de la soldadura, a esfuerzos de flexión, generándose deflexión en el rango elástico, debido a la acción de una carga P (fracción del peso del motor) en la zona central del eje horizontal. No hay indicios de deflexión permanente, por lo tanto se descarta algún tipo de deformación plástica del material. La configuración de la flexión de la pieza es similar a la de una barra simplemente apoyada en los extremos, por lo tanto en la superficie de la zona con mayor deflexión se generarán esfuerzos máximos de tracción (zona inferior del cilindro) y compresión (zona superior del cilindro) (Figura N° 4).

Sin embargo, para este caso particular, al ser un cilindro sólido de sección circular y eventualmente al no quedar fijo en los apoyos simples (por mal ajuste o posición), es posible que producto de vibraciones mecánicas, el cilindro haya girado en forma recurrente sobre su eje horizontal. Lo anterior es relevante, ya que podría indicar que toda la superficie central del cilindro fue sometida a esfuerzos de tracción máximos en el rango elástico, debido a la flexión y rotación del eje en forma aleatoria.

Respecto a las cargas dinámicas, dado que la pieza soportaba parte de un motor fuera de borda, es evidente que fue sometida a algún tipo de carga cíclica inducida por la vibración del sistema motor-hélice.

3.2. Macroscopía de la fractura.

Al observar la morfología de la zona de fractura de la fotografía de la Figura N° 5, se puede notar que la fractura no posee un patrón definido, por lo tanto no se puede generar aún una hipótesis preliminar de las causas de la falla con solo el análisis mecánico.

En la fotografía de la Figura N° 6, se muestra una imagen de la cara de fractura más nítida, a la cual se le realizó limpieza con ultrasonido en agua desmineralizada. Se aprecia una superficie con prácticamente ausencia de deformación plástica macroscópica. La superficie de fractura aparece en general brillante, con planos de aristas vivas. Esta fractura es típica de materiales frágiles.

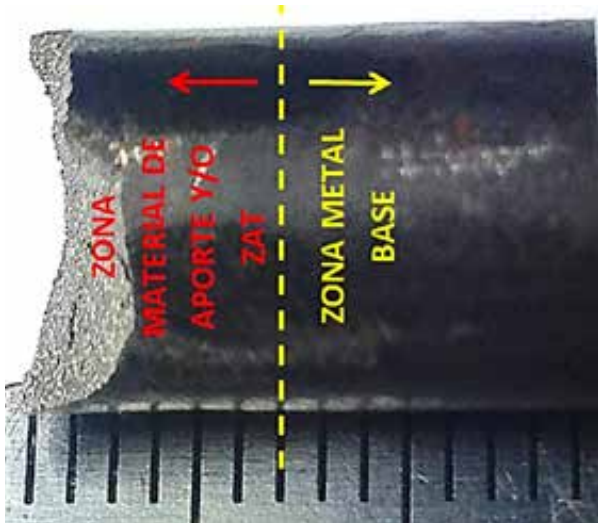


Figura Nº 3. Fotografía de la zona de fractura mostrando las zonas aparentemente de material base, ZAT y/o material de aporte. No se tiene certeza si fractura ocurrió en la soldadura o fuera de ella.

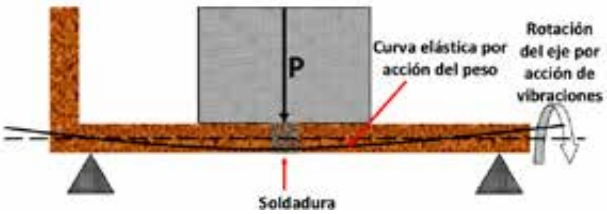


Figura Nº 4. Esquema de la pieza con apoyo simple en sus extremos sometido a flexión por una carga P y la posible tendencia a girar en su propio eje por acción de fuerzas vibracionales. La zona gris al centro representa la soldadura.

Figura Nº 5. Fotografía de la morfología de la zona de fractura de la pieza analizada.

Figura Nº 6. Fotografía de la superficie de fractura de la pieza analizada.

4. Caracterización Microscópica

4.1. Composición química.

Se realizó análisis de composición química mediante espectrometría de emisión óptica, la cual evidenció presencia de elementos, que por su porcentaje en peso, permiten identificar el tipo de aleación. Según las cantidades de fierro, carbono, cromo y níquel encontradas, la aleación debería corresponder a un acero inoxidable martensítico. Según la clasificación de la norma AISI (Brick *et al.*, 1965; AISI Steels Product, 1974; Leslie, 1981), podría corresponder al tipo o grado 420, el cual debería presentar durezas del orden de los 53 RC.

Además, en la Figura Nº 7, se hace mención a elementos químicos, que pese a su bajo contenido, podrían tener importancia respecto a la influencia en el comportamiento del acero ante la fractura o fenómenos de fragilización.

Fe	C	Si	Mn	Cr	Ni
82,8	0,355	0,366	0,590	15,220	0,187
P	**S**	**Mo**	**Sb**	**As**	**Se**
0,02	0,016	0,058	<0,002	0,027	0,094
Al	**Cu**	**Co**	**Ti**	**Nb**	**V**
0,0067	0,076	0,018	0,0026	0,025	0,056

Figura Nº 7. Tabla con composición química por espectrometría de emisión óptica.

4.2. Análisis con microscopio óptico.

Un trozo de la pieza, correspondiente al otro lado de la fractura, se cortó en forma transversal, paralelo al eje cilindro y se montó en baquelita para ser analizado mediante microscopio óptico. En la Figura Nº 8, se aprecia que en las puntas de las dos mitades del cilindro montado en baquelita existe posiblemente una parte del material de aporte de la soldadura, el cual posee coloración diferente.

4.3. Microestructura del material base.

Dado que el análisis químico reveló una composición atribuible a un acero inoxidable AISI 420,

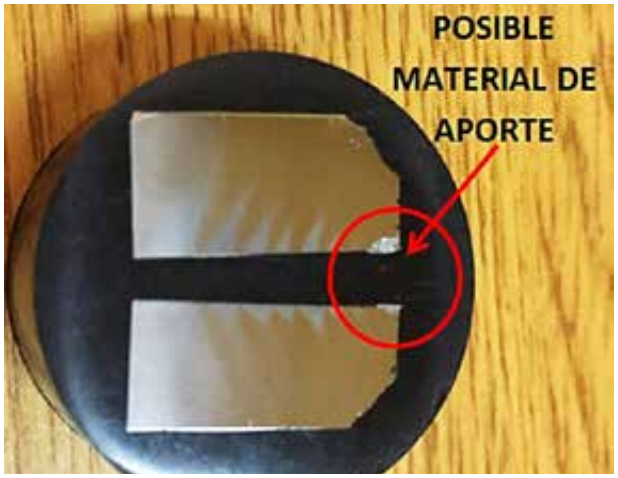


Figura Nº 8. Muestra montada en baquelita para ser analizada en microscopio óptico. Se muestra zona con posible material de aporte distinto al material base.

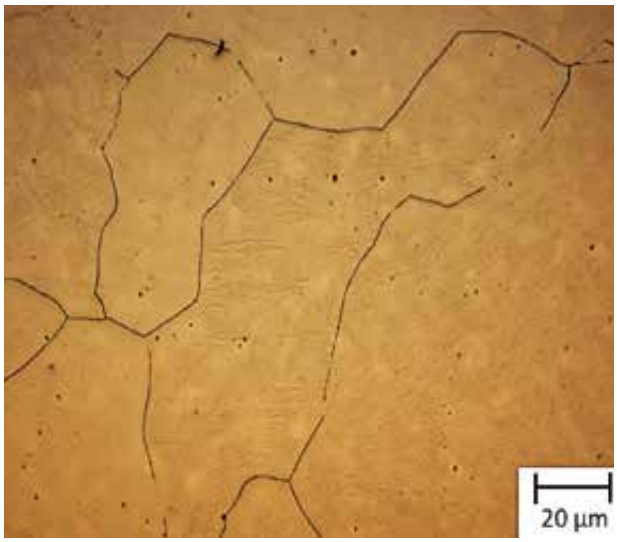


Figura Nº 9. Micrografía que muestra con mejor resolución los bordes de grano austeníticos y especies de relieves atribuibles a la morfología de la martensita.

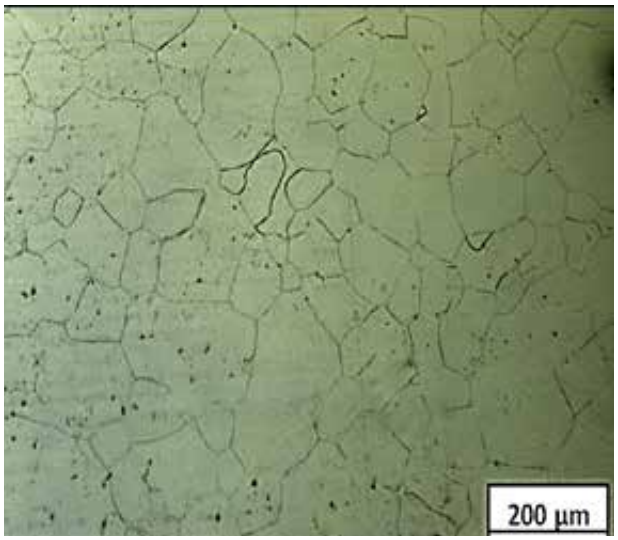


Figura Nº 10. Muestra atacada por inmersión con reactivo Vilella.

inicialmente a la muestra se le hizo un ataque electrolítico de 30 segundos con una densidad de corriente de 0,15 A/cm^2 en Nital al 10%. Esto con el propósito de generar un ataque agresivo que revelara de mejor manera la microestructura que pudiese estar presente. En la Figura Nº 9, se muestra la posible presencia de martensita (zonas más oscuras y en relieve) dentro de los bordes de grano austeníticos perfectamente revelados.

Posteriormente, con el propósito de confirmar la presencia de martensita, se realizó un ataque convencional por inmersión con reactivo Vilella (5 ml HCl, 1 g de ácido pícrico y 100 ml de etanol o metanol). Sin embargo, solo fue posible ver los bordes de granos austeníticos, tal como lo muestra la Figura Nº 10.

4.4. Microestructura del material de aporte de la soldadura.

Cuando la muestra fue atacada con Vilella se observó que la reacción de la superficie de la zona que presentaba material de aporte (soldadura) fue totalmente diferente a la del material base. El ataque reveló en forma concluyente la presencia de martensita y los bordes de grano austeníticos, tal como lo hace este reactivo en aceros con alto contenido de carbono, lo que hace suponer que el material usado para soldar la pieza fue un acero no inoxidable con un contenido de carbono adecuado para producir transformación martensítica durante el enfriamiento (Figura Nº 11).

4.5. Morfología de grietas presentes en material base.

Al analizar algunas zonas del metal base que se encuentran cercanas a la fractura de la pieza y a la superficie del cilindro, atacadas convencionalmente con Vilella o electrolíticamente con Nital (Figura Nº 12), se evidenció la presencia de grietas, cuyo camino de propagación es eminentemente intergranular. Si bien, se pueden ver algunas fracturas transgranulares, estas podrían obedecer a una consecuencia inevitable de la misma propagación intergranular, perpendicular a algunos bordes de grano. Además, al observar una zona lejos de la fractura, de la soldadura y posiblemente de la ZAT, se puede apreciar la presencia de más grietas de tipo intergranular que comienzan desde la superficie del cilindro y se propagan hacia el interior (Figuras Nº 13 y Nº 14).

4.6. Medición de dureza.

Los análisis de dureza se hicieron en el material base y material de aporte (soldadura) en escalas HV y HRC. Para el material base la dureza promedio fue de 560 HV y 53 HRC, coincidiendo con las durezas esperadas para aceros inoxidables AISI 420 de microestructura martensítica. Para el material de aporte de la soldadura la dureza promedio fue de 460 HV y 46 HRC, concordante con un acero al carbono templado y revenido. Lo anterior, confirmaría la diferente naturaleza de las aleaciones del material base y de la soldadura, mostradas en el análisis microestructural del punto 4.3. y 4.4.

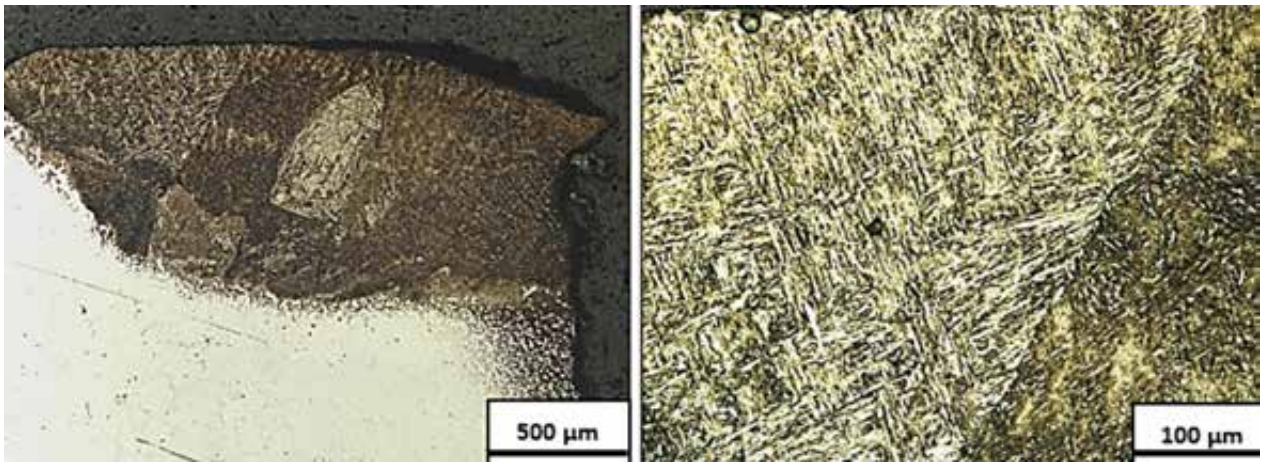


Figura Nº 11. Zona de la muestra con material de aporte atacada con Vilella. Se aprecia la morfología de la martensita.

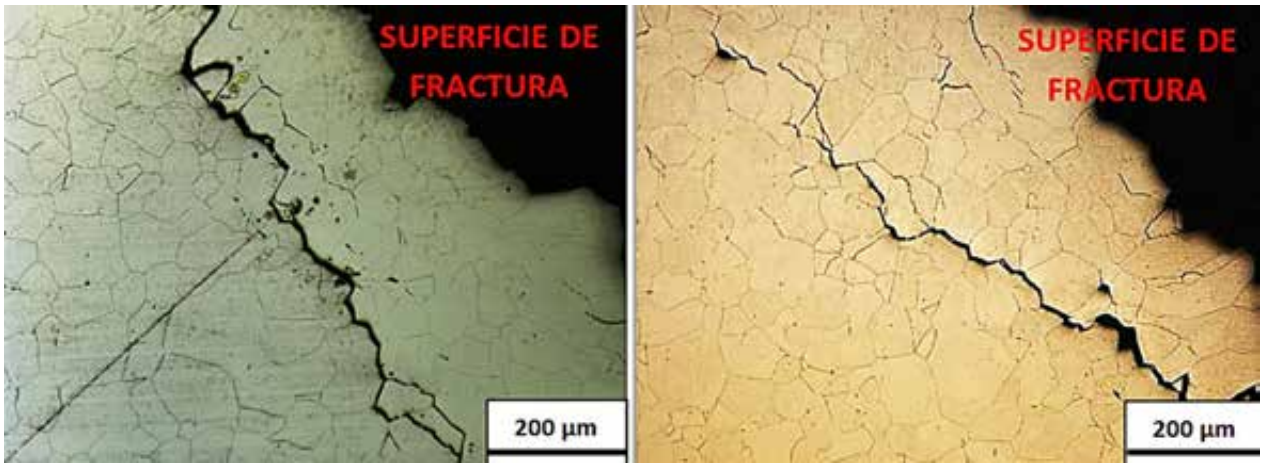


Figura Nº 12. Muestra atacada convencionalmente con Vilella y electrolíticamente con Nital respectivamente, mostrando la presencia de una grieta intergranular claramente definida. Las zonas fotografiadas son adyacentes a la superficie de fractura y cercanas a la superficie del cilindro.

Figura Nº 13. Grieta en el material base, desde la superficie del cilindro hacia el interior. Aproximadamente a 5 mm de la zona de fractura y soldadura. Imagen lograda por superposición secuencial de fotografías.

Figura Nº 14. Grieta en el material base, desde la superficie del cilindro hacia el interior. Aproximadamente a 8 mm de la zona de fractura y soldadura. Imagen lograda por superposición secuencial de fotografías.

4.7. Análisis por S.E.M.

Como primer paso se analizó por SEM (Scanning Electron Microscope) la superficie de fractura correspondiente a la Figura N° 3, con el propósito de evaluar su morfología, confirmándose el carácter mayoritariamente intergranular visto anteriormente por microscopía óptica en el otro lado dela pieza (Figura N° 12). Posteriormente se evaluaron las zonas cercanas a la superficie del cilindro (zona perimetral), con el propósito de encontrar posibles lugares de inicio de falla, que pudiesen haber tenido presencia de pequeñas zonas deformadas plásticamente por concentración de esfuerzos debido a alguna discontinuidad previa de la pieza, sin embargo solo se pudieron encontrar zonas con óxidos y ninguna zona de inicio de falla aparente. Finalmente la superficie de fractura fue sometida a análisis químico puntual por SEM a 7 puntos diferentes, con el propósito de evaluar la presencia de elementos aleantes segregados en los bordes de grano que pudiesen haber generado algún tipo de fragilización, zonas de descohesión entre granos u óxidos. Los resultados mostraron solo presencia de Fe, C y Cr en proporciones cercanas a la composición química general evaluada por espectrometría de emisión óptica para el material base.

5. Discusión.

Inicialmente, cuando se recibió la pieza para ser analizada, solo se tenía la certeza que era de material metálico fuertemente magnético, que presentaba corrosión superficial generalizada y que estaba fracturada, aparentemente en forma frágil, intuyéndose que se trataba de un cilindro de acero al carbono, no más aleado que alguno de la serie SAE 4000. Como además, uno de los pocos antecedentes que se conocía acerca del trabajo usual que realizaba la pieza en servicio era que servía de apoyo de un motor fuera de borda, de un peso aproximado de 98 Kg, se asumió también que se encontraba permanentemente en flexión o al menos en forma aleatoria, abriendo también la posibilidad que fuerzas vibracionales y/o cíclicas pudiesen inducir un proceso de fatiga, y que incluso podría haber sido acelerado por algún pitting de corrosión en la superficie, generando tal vez corrosión por fatiga, dada la aparente y profusa herrumbre generalizada en toda la pieza. Todo lo anterior, aún en el marco de los “supuestos”, sin siquiera saber de qué material se trataba.

Confiando en la intuición, se analizó macroscópicamente la forma y superficie de fractura, pensando en este supuesto acero sometido a flexión. Sin embargo, la forma no era totalmente definida y en la superficie no se vieron “marcas de río” por avance secuencial de la grieta, como tampoco claridad en el clivaje o cuasi-clivaje ocurrido a través de los planos cristalográficos, tal como lo podría manifestar una fractura frágil de un acero al carbono o de la martensita revenida de un acero inoxidable (Dieter, 1988). Lo que se vio fue una superficie con prácticamente ausencia de deformación plástica macroscópica, en general brillante, con planos de aristas vivas, apuntando a fractura frágil posiblemente “intergranular”. Las cosas ya no estaban tan claras y la fe en la intuición se comenzó a desmoronar. Ya no bastaba solo con una configuración mecánica y análisis morfológicos de la fractura, se debía recurrir entonces a la metalurgia.

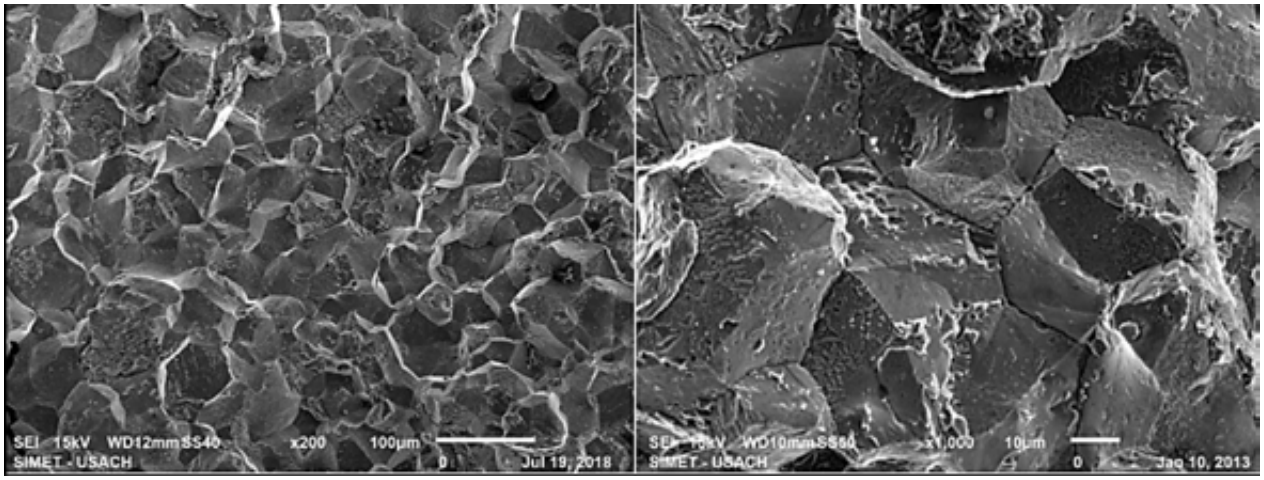


Figura Nº 15. Imágenes SEM (SEI) a x500 y x1000 mostrando morfología de fractura intergranular.

Se desarrolló entonces un análisis químico, tal como se describe en el punto 4.1., descubriéndose que se podría tratar de un acero inoxidable martensítico AISI 420, dadas las cantidades en peso de C, Cr, y Ni. Tal aseveración fue confirmada paralelamente con el análisis microestructural descrito en el punto 4.2., al constatar la presencia de martensita por morfología y el ensayo de dureza que mostró 53 HRC, tal como lo establece la norma para este grado de aceros. Pero las micrografías además mostraron tres detalles importantes. El primero fue que tanto para el material atacado electrolíticamente con Nital y el atacado convencionalmente con Vilella, se evidenció en forma marcada el borde de grano austenítico previo. El segundo fue que tanto en las zonas cercanas a la soldadura como las más alejadas de ella se apreciaban grietas que avanzaban por el material base intergranularmente, desde la superficie del cilindro hacia el interior. El tercero fue que el material de aporte de la soldadura correspondía a un acero al carbono y que no se evidenciaban grietas en él.

La confirmación del origen marcadamente intergranular de la fractura vino por el análisis SEM del punto 4.7., como así también la confirmación que la fractura no se desarrolló en el material de aporte de la soldadura, si no que en el material base, ya que gracias a esta técnica se pudieron hacer análisis químicos puntuales en la superficie de fractura que mostraron las mismas proporciones de Fe, C y Cr del AISI 420,… ¡y nada más!, suponiéndose entonces que no hubo segregación de carburos o elementos aleantes hacia los bordes de grano austeníticos previos. También podría ser coherente con la causa de falla de la fractura original del cilindro, aquella por la cual fue posteriormente reparado por soldadura...

Todo lo anterior podría llevar a plantear una primera hipótesis de falla:

"El cilindro de acero inoxidable martensítico AISI 420 se fracturó debido a la nucleación de grietas superficiales generalizadas por acción de fatiga, producto de la acción de esfuerzos cíclicos por flexión. Dado que no se encontraron carburos o elementos de aleación en la superficie de fractura analizada por SEM se descarta la acción de segregaciones en los bordes de grano austeníticos que pudiesen haber aportado a la fragilización del material, por lo que la acción de la soldadura anterior a la fractura analizada no tiene relación con la falla".
Sin embargo, si bien esta hipótesis se basa en las evidencias comprobadas con los ensayos efectuados, se pueden plantear las siguientes interrogantes que aún no se pueden explicar:

(1) Si la fractura fue frágil y no hubo acción de elementos fragilizantes, ¿por qué la superficie de fractura es marcadamente intergranular y no se ven marcas de río o evidencia de clivaje?

(2) ¿Es posible que el hecho de haber soldado el material haya provocado el calentamiento de una zona adyacente a la soldadura a una temperatura entre los 450 y 550 ºC, provocando fragilización por revenido debido a la segregación de una capa monoatómica de P en el borde de grano austenítico no visible por SEM?

(3) Si la fractura se produjo por acción del avance secuencial de grietas de fatiga, ¿por qué no se aprecian marcas de orilla de playa y alguna zona de desgarro o deformación plástica por sobrecarga mecánica debido a la disminución de área?

(4) Si la fractura fue por fatiga y el ambiente de trabajo de la pieza era húmedo, de aguas lacustres, con bajas o moderadas cantidades de cloruros, posiblemente agresivo respecto a la corrosión, ¿por qué no se aprecian evidencias de corrosión por fatiga?

(5) Si la acción de la soldadura no tuvo relación con la fractura, ¿por qué al poco tiempo se generó la falla con tales características?

Tal vez la mejor manera para responder estas interrogantes es tratar de encontrar un fundamento apropiado que explique por qué la superficie de fractura es predominantemente intergranular y no deja indicios de marcas de ningún tipo que pudiesen orientar la determinación del tipo o mecanismo de falla.

La fractura intergranular se podría atribuir al efecto de cuatro posibles mecanismos de falla, cada uno según ciertas condiciones o variables específicas:

- Fragilización por la segregación de elementos aleantes en los bordes de grano (Schultz y McMahon, 1972; Krauss, 2015).
- Fragilización por la segregación de hidrógeno a los bordes de grano (Krauss, 2008; McMahon *et al.*, 2009).
- Corrosión bajo tensiones (Stress Corrosion Cracking, SCC) (Dieter, 1988).
- Corrosión por fatiga (Dieter, 1988).

En esta falla, se podría descartar inmediatamente la fragilización por segregación de elementos aleantes, porque según el análisis por SEM del punto 4.7 no existe evidencia alguna de carburos en el borde de grano austenítico previo. Además, si el fenómeno hubiese sido por la segregación de elementos como el P (presente en este acero en cantidad suficiente) en el borde de grano, pese a que no se puede notar su presencia por SEM debido a su condición de capa monoatómica, se requiere de tiempos prolongados de revenido a temperaturas entre los 450 y 550º C con el propósito que los elementos fragilizantes puedan difundir a los bordes de grano (Schulz y McMahon, 1972). Esto no concordaría con el tiempo necesario para realizar el proceso de soldadura de un cilindro de 9 mm de espesor (cuestión de minutos) y tampoco se relacionaría con la ocurrencia de la primera fractura, previa a la soldadura, la que se produjo sin influencia de temperatura.

Sin embargo, es factible la absorción de hidrógeno en el tiempo, desde el medio ambiente hacia el interior de la red cristalina y la posterior difusión hacia los bordes de grano como sumideros o "trampas" de este elemento fragilizante. Los mecanismos y teorías de este tipo de fragilización son variados y aún en investigación, pero se ha comprobado que afectan mayoritariamente a aceros que presentan estructuras menos compactas que FCC (BCC, BCT, HCP), de alta resistencia (alto límite elástico) y alta dureza, como es el caso de los aceros inoxidables martensíticos, y que además están sometidos a esfuerzos de tracción (McMahon *et al*., 2009). El problema es comprobar primero la existencia de este elemento en el material y luego la causa o fuente de hidrógeno disuelto en el ambiente, ya que su presencia tampoco se puede determinar con SEM. Paradojalmente la forma más popular de determinar la falla por hidrógeno en aceros es verificar mediante esta misma técnica la morfología predominantemente intergranular de la fractura, ya que "en aceros de alta resistencia templados y revenidos, la fractura por hidrógeno es invariablemente a lo largo de los granos austeníticos previos" (Krauss, 2015).

El SCC es otro de los mecanismos de falla, que para este caso particular, podría explicar el origen intergranular de la fractura. Su fundamento se basa en que el material debe estar sometido a un esfuerzo permanente de tan solo un 10% del esfuerzo de fluencia del material, ya sea externo (una carga) o interno (esfuerzos residuales, por ejemplo: soldadura); a un ambiente con elementos químicos que promuevan los procesos corrosivos (como los cloruros o microorganismos) y ciertos niveles de temperatura que aceleren la acción química sobre el material. Para el caso de los aceros inoxidables, es más frecuente la acción de cloruros sobre aceros austeníticos que martensíticos, sin embargo la ocurrencia de SCC en estos últimos podría darse también en combinación con la presencia de hidrógeno y generar "Hydrogen Stress Cracking", lo que a su vez no se da en aceros inoxidables austeníticos (Schweitzer, 2007; Revie, 2011). Dado que la presencia de humedad con una baja o moderada cantidad de cloruros (ambiente lacustre) y un simple daño mecánico bastarían para romper la capa de óxido densa y homogénea del acero inoxidable, se podría generar entonces un punto anódico superficial o "pitting". Este último podría comportarse mecánicaente como punto de concentración de esfuerzos y posteriormente como punto de nucleación de grieta debido a la tensión.

A medida que en la punta de grieta se van generando reacciones catódicas, átomos de hidrógeno son disociados del agua y se mantienen disponibles para entrar al metal, difundir por la punta de grieta y causar fragilización, la cual eventualmente sería por los bordes de grano previamente austeníticos (Dieter, 1988; Schweitzer, 2007). Cabe señalar que este mismo mecanismo podría producirse sin problemas debido a "Corrosión por Fatiga", variando desde tensiones estáticas (SCC) a tensiones dinámicas o cíclicas.

Finalmente, la factibilidad de la propagación de grietas por fatiga, queda supeditada a la morfología de la fractura, ya que tanto para altos como bajos ciclos habría indicios de marcas de playa. Un catalizador importante sería el efecto de la corrosión, la cual generaría el fenómeno de corrosión por fatiga y como se mencionó anteriormente, podría generar una propagación de grieta intergranular, pero siempre dejando indicios del avance secuencial y en algún momento desgarro (deformación plástica por sobrecarga al disminuir el área), cosa que no se ve en la superficie de grieta de la pieza. Tal vez el hecho que el cilindro haya podido girar en su propio eje, producto de vibraciones mecánicas, sea la razón de no dejar marcas con un patrón definido, sin embargo la ocurrencia de este fenómeno no es suficientemente claro, solo es avalado por la existencia de más grietas superficiales alrededor de todo el cilindro. No obstante lo anterior, si combinamos la posible presencia de hidrógeno en los

bordes de grano y los esfuerzos de tensión producidos por la vibración mecánica, podría desarrollarse rápidamente una fractura frágil, intergranular y sin un patrón morfológico definido.

Por lo tanto, ahora que se han desarrollado ciertos conceptos metalúrgicos que explicarían la ocurrencia de fractura intergranular, ¿sería descabellado que la falla, antes y después de la reparación por soldadura, fuese originada por una combinación de mecanismos?... Si se recapitulan brevemente los antecedentes de la falla y los resultados de los diferentes análisis, con una nueva mirada basada en los conceptos planteados en la presente discusión, no es absurdo, y por el contrario es factible y muy probable, lo que nos lleva a plantear una nueva hipótesis:

"La carga estática, determinada por el peso del motor, sería la tensión permanente generada por la flexión del cilindro, la cual podría promover la nucleación de grietas superficiales por esfuerzo de tracción. En tanto las cargas dinámicas provocadas por la vibración inducida por el conjunto motor-hélice podrían promover algún grado de fatiga de bajo ciclaje. El cilindro se encuentra permanentemente sometido a un ambiente de aguas lacustres, que generaría las condiciones necesarias en el tiempo para promover corrosión generalizada y puntual (pitting) por acción combinada de humedad y cloruros, derivando en SCC y Corrosión por Fatiga, ya sea por tensiones estáticas o dinámicas. Tanto la reacción catódica producida en la superficie y puntas de grieta que genera hidrógeno disuelto, como la adsorción de este en el tiempo desde el medio ambiente, serían las fuentes de hidrógeno disponible para difundir hacia los bordes de grano austeníticos previos, provocando fragilización y finalmente fractura predominantemente intergranular, en tanto la acción de la soldadura no tendría relación con ninguna de las fracturas"

¿Es esta hipótesis satisfactoria para explicar lo que le sucedió a la pieza en cuestión?, y más aún, ¿es posible comprobar cada una de las ideas planteadas en esta hipótesis?...

¡DEFINITIVAMENTE SÍ!, pero eso será materia de otra discusión.

6. Conclusiones.

a. Según análisis químico, microestructural y de dureza el material base correspondería a un acero inoxidable martensítico, probablemente AISI 420, diferente al material utilizado en la soldadura, que sería un acero al carbono capaz de producir transformación martensítica durante el enfriamiento.

b. La fractura de la pieza se produjo en el material base y no en la soldadura, la cual según el análisis de su morfología a nivel macroscópico (superficie brillante) y microscópico por SEM sería fractura intergranular y de tipo frágil.

c. Las micrografías tomadas en diferentes zonas, tanto cerca como lejos de la soldadura, mostraron presencia de grietas intergranulares generalizadas a lo largo del cilindro, probablemente asociadas a nucleación y crecimiento de grietas por tensiones o fatiga de bajo ciclaje. Lo anterior es concordante con la configuración mecánica preliminar de la pieza, ya que no hay evidencia de deformación plástica.

d. Posibles vibraciones pudieron haber hecho rotar al cilindro en su propio eje, generando esfuerzos de tracción máximos en toda la superficie y no solo en la zona inferior, haciendo crecer las grietas en diferentes direcciones, lo que podría explicar en parte que la morfología de la superficie de fractura no muestre indicios de "beach marks" u otras marcas asociadas a efectos de fatiga. Sin embargo, es un efecto aislado y de ocurrencia poco clara debido a que depende de una mala instalación de la varilla de sujeción en el motor.

e. El análisis químico por SEM efectuado a 7 puntos de la superficie de fractura no mostró presencia de elementos de aleación o carburos en los bordes de grano austeníticos previos que pudiesen estar asociados a segregaciones y que permitan concluir algún tipo de fragilización por revenido, sin embargo esta técnica no es la adecuada para notar la presencia de capas monoatómicas de elementos fragilizantes como el fósforo, presente en cantidades suficientes en este acero.

f. Se descarta la fragilización por revenido, ya que para generar este efecto se necesitan tiempos prolongados en el rango de temperatura 450 a 550° C, necesarios para que los elementos aleantes fragilizantes puedan difundir hacia los bordes de grano, lo que no concuerda con el corto tiempo necesario para soldar una pieza de 9 mm de diámetro.

g. Se concluye como hipótesis de falla la acción combinada y sinérgica de SCC, Corrosión por Fatiga y Fragilización por Hidrógeno, dada las condiciones ambientales, químicas y mecánicas de la pieza. Lo anterior, da explicación coherente a los dos eventos de fractura en el tiempo y su superficie predominantemente intergranular. Se descarta la influencia del proceso de soldadura en la falla.

Referencias

AISI Steels Product, 1974. Manual 13. Stainless and Heat Resisting Steels.

Brick RM, Gordon RB, Phillips A. 1965. Structure and properties of alloys. Mc Graw Hill Ed., Nueva York, USA.

Dieter GE. 1988. Mechanical metallurgy. McGraw-Hill Book Company, London, UK.

Honda Motor Co., 2003. Honda Marine Owner's Manual BF40A/BF50A.

Krauss G. 2015. STEELS, processing, structure, and performance. ASM International, USA.

Leslie WC. 1981. The physical metallurgy of steels. Mc Graw Hill Ed., Nueva York, USA.

McMahon CJ, Liu X, Kameda J, Morgan MJ. 2009. Recent observation of hydrogen-induced cracking of high-strength steels. ASM International, Proceedings of the 200 International Hydrogen Conference.

Revie RW. 2011. Uhlig's Corrosion Handbook, ECS & Wiley, New Jersey, USA.

Schultz BJ, McMahn CJ. 1972. Temper embrittlement of alloy steels. ASTM, Philadelphia; USA.

Schweitzer PA. 2007. Corrosion engineering Handbook: Fundamentals of metallic corrosion. CRC Press, Florida, USA.

DEPARTAMENTO DE
INGENIERÍA
METALÚRGICA
UNIVERSIDAD DE SANTIAGO DE CHILE