

($\pm 5^{\circ}\text{C}$), excepto la célula 6 que en base a su menor dispersión puede situarse dentro del requerimiento de la clase 1, más restrictiva ($\pm 3^{\circ}\text{C}$).

Concluido el ejercicio de cualificación de la máquina y confirmada la condición de homogeneidad térmica, la siguiente etapa del estudio se ha enfocado en el análisis del ciclo térmico de los componentes que conforman la carga de tratamiento térmico. En este apartado del estudio, se han ensayado varias configuraciones de carga, con el objetivo de determinar el límite máximo de piezas que pueden introducirse en la carga, manteniendo la eficiencia del proceso para la obtención de las especificaciones metalográficas y mecánicas.

C2. 6

Debe indicarse que uno de los requerimientos de partida era mantener la duración del tiempo de ciclo total en 6 horas: esta exigencia viene determinada por el hecho de que la instalación se utiliza, además de para tratar cabezales hidráulicos, también para efectuar tratamientos térmico sobre otros componentes distintos y con requerimientos específicos. Debido a que se trata de una instalación que integra 6 células y que todas las cargas tratadas de forma simultánea comparten elementos como el temple en gas ó aceite y estación de carga/descarga, se determina que el mejor grado de aprovechamiento productivo se obtiene cuando todos los ciclos de tratamiento que coexisten en la máquina coinciden con una misma duración de tiempo de ciclo.

Otro de los aspectos que se ha considerado como invariable en el estudio es la disposición y reparto horizontal de las piezas en cada piso: este viene determinado por el actual diseño de las bandejas apilables. En todo caso, estos elementos están adecuadamente dimensionados y permiten una densidad de piezas adecuada. Debe mencionarse que una excesiva densidad de piezas puede limitar el adecuado flujo de gas a través de las mismas durante la etapa de temple, lo que puede inducir a problemas de eficiencia en esta operación.

En base a lo expuesto anteriormente, el estudio se ha planificado con objeto de analizar la viabilidad de un posible incremento en la cantidad de piezas por carga, llevando la configuración de la carga hasta la mayor altura admisible por el diseño de la instalación. Esta corresponde a 11 niveles, equivalentes a 792 piezas/carga. Desde el punto de vista de masa, 11 niveles constituye todavía una carga autorizada por los elementos mecánicos de la instalación, dado que el peso total se sitúa alrededor de los 440 kg, inferior a la carga máxima admitida que es de 500 kg.

Las configuraciones ensayadas corresponden por tanto a cargas de 10 y de 11 niveles, tomando como referencia la carga compuesta por 6 niveles.

Atendiendo a las secciones críticas del proceso térmico y que están afectadas por la masa introducida en la carga, cabe considerar los siguientes fases, las cuales se identifican en el esquema del proceso indicado en la figura:

- Sección 1: velocidad de calentamiento y estabilización de la masa, previa al inicio de la cementación
- Sección 2: eficacia del enfriamiento subcrítico intermedio.

- Sección 3: Homogeneidad de temperatura en la austenización previa al temple.



Figura 2- 1: Diagrama del proceso de cementación, identificando distintas secciones críticas del proceso. – En el eje de abscisas se representa la variable tiempo, mientras que en el de ordenadas figuran distintas variables: temperatura de consigna (rojo), temperatura real (verde), potencia de regulación de temperatura (azul), caudales de acetileno y nitrógeno (blanco y azul respectivamente).

La **etapa 1** del proceso, correspondiente al calentamiento y estabilización, consume 2 horas de tiempo de ciclo. Observando las curvas de temperatura obtenidas en los ensayos, se comprueba que la carga de 10 niveles cumple los requerimientos de estabilización y homogeneidad de temperatura requeridos para empezar los pulsos de acetileno que inician la cementación: la temperatura de consigna es de 925°C y la temperatura de la carga se sitúa en el rango de 920 a 928°C.

Analizados los resultados registrados para la carga de 11 niveles, vemos que el calentamiento y la estabilización de temperatura son ligeramente más lentos como consecuencia al aumento de masa, y las lecturas observadas para el instante 2h se deterioran ligeramente, aumentando la dispersión de temperaturas hasta el rango de 915 a 930°C. Estos resultados son consecuentes con el aumento de masa introducido debido al nivel de piezas adicional, alrededor del 9% de incremento.

El efecto potencial que cabe esperar resultado de la mayor dispersión de temperaturas en el inicio de la cementación es un ligero incremento en el grado de dispersión en la profundidad de capa de cementación. El acetileno se descompone eficazmente a partir de los 900°C, sin embargo, la velocidad de difusión del carbono en el acero depende en gran medida de la temperatura del material, y cuanto mayor sea la dispersión de temperaturas entre piezas, más variaciones cabrá esperar en la profundidad de capa resultante. El análisis estadístico de los resultados de profundidad de capa ha confirmado también un sensible deterioro en la distribución estadística de la población de datos obtenidos en el análisis metalográfico para las piezas resultantes de estos ensayos: comparando los histogramas correspondientes, se aprecia un ligero incremento en la dispersión de los resultados obtenidos para la carga de 11 niveles, así como un sensible desplazamiento de la media de la población en dirección a la mitad inferior de la tolerancia.

Sin embargo, es en la **fase 2**, correspondiente a la etapa de enfriamiento subcrítico, donde se ha observado un efecto más acusado por el hecho de incrementar la masa de la carga desde los 6 niveles de referencia hasta los 10 y 11 pisos: en el ensayo de 10 niveles, todos los cabezales inician la transformación subcrítica cuando alcanzan una temperatura de $\approx 745^{\circ}\text{C}$, pero en 3 de los 10 cabezales monitorizados la transformación no alcanza a completarse, puesto que su temperatura no desciende por debajo de los 685°C ; asimismo, en el ensayo de 11 pisos la situación todavía se deteriora más, puesto que 4 de las 10 piezas observadas no completan la transformación subcrítica.

Dado que se trata de una pieza relativamente pequeña y no excesivamente másica y sin grandes secciones de material, no cabe esperar la aparición de importantes gradientes de temperatura entre el núcleo y la superficie, particularmente en condiciones de enfriamiento no forzado. Por tanto, las condiciones de temperatura en la sección periférica cementada y el núcleo de la pieza deberán ser relativamente uniformes durante el enfriamiento en esta etapa del proceso.

El objetivo primordial por el que se aplica un proceso de tratamiento térmico con reheating reside en la mejora que resulta en la respuesta a fatiga del material. En consecuencia, y dados los resultados observados en las configuraciones de 10 y 11 niveles, cabe esperar un deterioro en el límite de fatiga resultante en aquellos componentes para los que no se completa la transformación microestructural subcrítica. Estos componentes se localizarán preferentemente en las regiones centrales y en pisos situados en la mitad inferior de la carga, regiones que debido al apantallamiento con las piezas más periféricas, experimentan una velocidad de enfriamiento más lenta.

Finalmente se alcanza la **etapa 3**, consistente en la reaustenización final de la carga previa al temple en gas: como se observa en los gráficos de la figura anterior, en todos los casos las piezas han alcanzado la temperatura necesaria para iniciar la transformación austenítica, siendo ésta total o parcial en función del contenido en carbono, el cual no es constante en toda la sección de la pieza después de la cementación: la capa cementada, con un contenido en carbono en superficie en el entorno de 0,6% C, obtendrá una austenización completa al alcanzar los 850°C y la estructura resultante será monofásica. Sin embargo, en la sección del núcleo el contenido en carbono es el que corresponde a la aleación inicial del acero (alrededor de 0,2% C), y por tanto la transformación es incompleta para la temperatura de austenización de 850°C , resultando en una estructura bifásica compuesta por proporciones variables de ferrita y austenita.

La dispersión de temperaturas existente en las piezas de la carga en el instante en que ésta se envía a temple (6:00h), aumenta y es sensiblemente mayor en la carga de 11 niveles respecto a la carga de 10 niveles. Esta diferencia no tiene efecto relevante en la eficiencia de la transformación debida al temple de la capa cementada, dado que la condición de partida es una estructura austenítica homogénea; sin embargo, puede llegar a alterar en cierta medida la transformación resultante en el núcleo, en tanto que se modifican las proporciones de ferrita-austenita presentes en la microestructura

en función de la temperatura del acero, y como resultado de ello, se alterará la microestructura que obtendremos después de temple en la sección del núcleo.

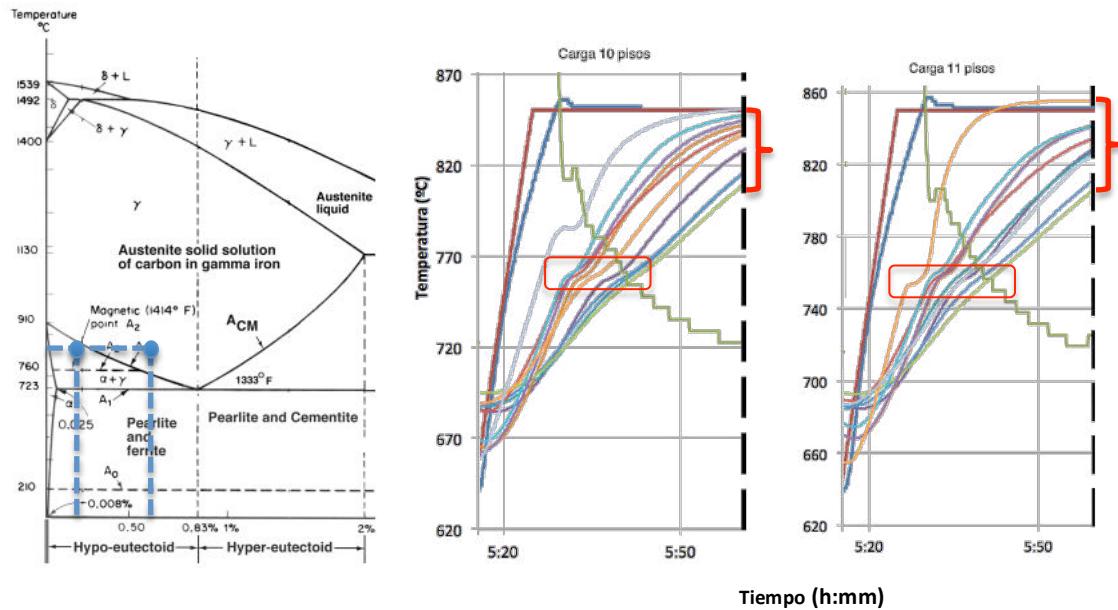


Figura 2- 2: En esta figura se comparan las condiciones de austenitización de las piezas para las cargas experimentales de 10 y 11 niveles. A la izquierda se ha añadido un segmento del diagrama de fases del sistema Fe-C, en el que se hace referencia a la transformación microestructural que resulta de la austenitización a 850°C en las sección de material periférica rica en carbono y en el núcleo de la pieza.

Adicionalmente, la existencia de un mayor rango de temperaturas en las piezas que constituyen la carga justo antes de ser enviada a temple, también es un factor que puede introducir dispersión en la deformación dimensional resultante en las piezas, las cuales son inherentes al proceso de tratamiento térmico.

En lo que se refiere a los resultados de las **inspecciones metalográficas**, se observa que ambas configuraciones han respondido de forma satisfactoria a los requerimientos de la especificación del producto. El caudal de acetileno suministrado, alrededor de 2500 l/h, es suficiente para proporcionar homogéneamente flujo de carbono a las casi 10 m² de superficie de los componentes en su configuración de 11 niveles. Las distribuciones de datos obtenidas en ambas cargas están suficientemente solapadas, lo que indica que la eficacia de los procesos de cementación y temple se han llevado a cabo en condiciones básicamente comparables. En todo caso, los resultados de profundidad de capa obtenidos en la configuración de 10 niveles están sensiblemente más centrados en la tolerancia que las profundidades observadas en la carga de 11 niveles.

Uno de los efectos habituales que se observan en los procesos de temple en gas es el hecho de advertir cierta dependencia del factor 'piso' en los resultados: dado que el gas de temple incide sobre las piezas siguiendo una dirección específica, esto suele comportar una mayor drásticidad de temple en

las piezas localizadas en los niveles sobre los que primero impacta el gas, en comparación con las piezas situadas en los niveles inferiores, que reciben un gas relativamente recalentado por el intercambio térmico con las piezas de los niveles precedentes. Esto suele comportar que la eficacia del temple en las piezas no sea idéntica para todos los niveles, lo que finalmente puede llegar a ser perceptible en los resultados de profundidad de capa observados, en las lecturas de dureza superficial, y particularmente en las durezas de núcleo cuando se clasifican los resultados obtenidos por pisos.

C2. 10

Los resultados de los ensayos, sin embargo, aunque aún muestran cierta tendencia asociada al factor 'piso', pueden considerarse bastante homogéneos. En todo caso, la diferencia de masa entre ambas configuraciones de carga no parece afectar a los resultados de dureza de núcleo de forma perceptible.

Sí se ha percibido sin embargo sensibles variaciones en la microestructura del núcleo de las piezas: las muestras con valores de dureza de núcleo más baja presentan un leve incremento en el contenido en ferrita libre en relación a la microestructura de las piezas con dureza de núcleo más alta. No obstante, y tal como se ha indicado anteriormente, esto estaría relacionado en mayor medida con variaciones en la temperatura de austenización entre piezas en el momento de enviar la carga a temple.

2.2. CONCLUSIONES

El objetivo inicial del trabajo, consistente en evaluar la viabilidad de eventuales incrementos en la cantidad de piezas dispuestas en la carga de tratamiento térmico para el componente y la instalación estudiados, se ha completado: se ha evaluado el impacto y los principales riesgos derivados del aumento de la masa dispuesta en la carga.

En la primera etapa del estudio se ha caracterizado la instalación desde un punto de vista térmico:

- Los resultados observados en esta fase consideran que el grado de homogeneidad térmica de las células es suficiente y adecuado para los procesos de tratamiento térmico para los que están destinadas.

En la siguiente etapa se han ensayado dos configuraciones de carga que incrementan la cantidad de piezas dispuestas: el análisis efectuado en esta fase del estudio se ha basado por una parte en los resultados del examen metalográfico de las piezas, y por otra en el efecto que los incrementos de masa tendrán en la correcta consecución de los ciclos de temperatura definidos por el ciclo de tratamiento térmico:

- Desde un punto de vista metalográfico, para ambas configuraciones se ha observado que se alcanzan los requerimientos relativos a la profundidad de capa cementada, niveles de dureza superficial y microestructuras establecidos en la especificación del producto. Aún maximizando la cantidad de piezas que puede introducirse en cada ciclo de tratamiento, los resultados obtenidos son conformes. Por tanto, las condiciones del proceso de cementación y la eficiencia del temple en gas, son suficientes para dar adecuada respuesta a los requerimientos metalográficos, incluso en estas condiciones más desfavorables.
- Sin embargo, los ensayos que se han obtenido en la monitorización de temperatura de las piezas de la carga, indican que los incrementos de masa resultantes del aumento en la cantidad de piezas, limitan la eficacia de la etapa de enfriamiento subcrítico intermedia. El enfriamiento no forzado de las piezas, posterior a la fase de cementación, es más lento y heterogéneo. Dado que la duración de las diferentes etapas del proceso se han mantenido invariables, siendo las mismas que las utilizadas para configuraciones de carga más ligeras, la menor velocidad de enfriamiento que experimentan las cargas con mayor masa, imposibilita que se complete la transformación microestructural del acero en todos los componentes introducidos en la carga. Debido a esto, el incremento esperado en el límite de fatiga del

componente a partir de la introducción de la fase de reheating en el proceso de tratamiento térmico, puede no estar garantizado para todas las piezas de la carga.

En consecuencia, cabe concluir que los resultados que se han obtenido para las dos configuraciones de carga estudiadas, la cuales incrementan el número de pisos hasta 10 y 11 niveles, proporcionando un aumento de la capacidad productiva del 66% y 83% respectivamente en relación a la condición de referencia, no satisfacen adecuadamente las exigencias de calidad requeridas.

Por tanto, los resultados del estudio no aconsejan la implementación en el proceso industrial de las configuraciones de carga ensayadas. Se solicita en todo caso la realización de ensayos complementarios en bancos de test, con cabezales ensamblados en bombas de inyección y sometidas a test de fatiga. De forma que pueda determinarse, con la adecuada fiabilidad estadística, en qué medida el cambio de las condiciones de la carga durante el tratamiento térmico, modifica el límite de fatiga de las piezas tratadas, observando si el valor resultante es compatible con los requerimientos del sistema de inyección.

C2. 12

2.3. PERSPECTIVAS Y DESARROLLOS FUTUROS

Como se ha visto, la instalación permite alcanzar el límite máximo de piezas por carga sin que esto ponga en cuestión la consecución de las especificaciones metalográficas requeridas para el componente: podemos constituir la carga con la máxima cantidad de piezas que desde un punto de vista de dimensiones la instalación es capaz de manipular, sin que se menoscaben los resultados metalográficos.

Sin embargo, vemos que la limitación viene determinada por las cinéticas de calentamiento y especialmente de enfriamiento no forzado que experimenta la carga cuando se incrementa su masa: la etapa en la que esta cinética de enfriamiento penaliza en mayor medida es durante el enfriamiento subcrítico, siendo esta una fase fundamental para la consecución del óptimo comportamiento a fatiga del componente en servicio.

Vamos a revisar diversas alternativas potenciales y vías de mejora que pueden plantearse para paliar este efecto:

- *Incrementar la duración de la etapa de enfriamiento subcrítico.*
 - Se trata ésta de la solución probablemente más evidente, pero la menos atractiva en tanto que aumenta el tiempo de ciclo y penaliza la capacidad productiva de la instalación (entendida como el ratio de cargas producidas por unidad de tiempo).
 - El tiempo definido en el ciclo actual para esta fase del proceso es de 60 minutos de descenso de temperatura desde 925°C hasta 640°C, seguida de una fase de estabilización de 50 minutos. Algunas estimaciones realizadas consideran que para asegurar la transformación subcrítica completa de una carga de 11 niveles habría que duplicar el tiempo de estabilización incrementándolo hasta los 100 minutos.
 - También parece razonable incrementar la duración de la etapa de estabilización durante la austenización final previa al temple en gas, con el objeto de uniformizar en mayor medida la temperatura de la carga.
- *Reducir la temperatura de consigna del enfriamiento subcrítico:*
 - Esta opción permite estabilizar la temperatura de la célula a un valor más bajo, y por tanto permite mantener la inercia del enfriamiento en las piezas durante un intervalo de tiempo mayor. Reduce la homogeneidad de temperaturas de la carga y, en cualquier caso, también requiere un incremento en el tiempo destinado a la

reducción de temperatura y la posterior fase de estabilización. En todo caso, es previsible que tenga un menor impacto en el tiempo de ciclo que la opción anterior.

- *Forzar el enfriamiento subcrítico.*

- Esta es una opción cuya aplicación ya ha demostrado buenos resultados en otros componentes tratados en la planta: consiste esencialmente en sustituir el enfriamiento no forzado de la carga dentro de la célula de cementación por un enfriamiento forzado en la célula de temple en gas: esta opción tiene como ventaja que es la que mayor cantidad de tiempo ciclo permite ahorrar, ya que el enfriamiento subcrítico actual para el que se destina 1h50' (aproximadamente un 30% del tiempo de ciclo total) puede reducirse a escasamente 10 minutos.
- Consiste en enviar la carga a la célula de temple en gas inmediatamente después de completar la difusión final; dentro de la célula de temple se inyecta una pequeña presión de nitrógeno, de alrededor de 800 a 900 mbar manteniéndola durante varios minutos; concluido el enfriamiento de la carga, esta es enviada nuevamente a una célula de calentamiento para completar la austenización previa al temple final.
- Los inconvenientes que presenta esta opción es el difícil control de la temperatura de la carga durante la fase de enfriamiento y que tiene asociada una mayor distorsión dimensional de las piezas, en tanto que están en la práctica sometidas a un doble proceso de temple.

C2. 14

- *Sustitución del actual material de los útiles y soportes de la carga por elementos construidos con CFC –carbon fiber reinforced carbon-.*

- El material actual empleado en Delphi para la construcción de estos elementos es una aleación refractaria de níquel y aluminio, y en su configuración actual entre el 45% y el 50% del peso total de la carga corresponde a la masa de estos útiles. Por tanto, cualquier reducción en la masa de estos elementos resultará en un efecto positivo en las cinéticas de calentamiento y enfriamiento de la carga.
- Este material alternativo consiste en un material *composite* formado por carbono grafito poroso reforzado con fibras de carbono de alta resistencia. Este material se caracteriza por propiedades como ligereza, alta resistencia mecánica y gran elasticidad, así como un menor coeficiente de dilatación térmica.
- Considerada esta posibilidad, se ha estimado que la reducción en el peso de la carga resultante de la utilización de utilajes construidos con FCF como alternativa a las aleaciones metálicas refractarias, es de alrededor de un 25%.

- Cabe también considerar que la reducción en la masa de la carga deberá también comportar una sensible reducción en los costes energéticos de la operación de tratamiento térmico.
- Debe reflexionarse sin embargo en el factor económico: se trata de un material que tiene un coste mas elevado que las aleaciones base níquel, y por tanto debe valorarse el plazo de retorno de la inversión necesaria para adquirir los útiles construidos con CFC .
- También hay que considerar que en general son materiales más frágiles y por tanto requieren ciertas precauciones en su manipulación. Sin embargo, su vida útil es más larga, considerando que un utilaje construido con aleación metálica suele renovarse con una frecuencia aproximadamente 3 a 4 años.

C2. 15

Firmado: José Masip Castelao

Febrero 2014

Anexo 1

Introducción a los aceros

Contenido Anexo 1

A1. Introducción	5
A1.1. Aleaciones hierro-carbono.....	6
A1.2. El diagrama de fases Fe-C	6
A1.3. Estructuras martensíticas y bainíticas.....	12
A1.4. Contenido en carbono y propiedades de los aceros.....	21
A1.5. Diagramas de transformación.....	25
A1.6. Temprabilidad de los aceros	31
A1.7. Clasificación de los aceros	38
Bibliografía.....	52

A1. INTRODUCCIÓN

Los tratamientos térmicos son operaciones o combinaciones de operaciones que, a partir del calentamiento y enfriamiento controlado de metales sólidos y aleaciones, tienen por objeto la obtención determinadas microestructuras, las cuales resultan en determinadas propiedades mecánicas. Estas propiedades pueden variar ampliamente, dependiendo de las aplicaciones a las que estén destinados los metales. El nivel de conocimiento y tecnología actuales permiten obtener muy diferentes y predictibles propiedades.

La mayoría de las operaciones de tratamiento térmico pueden clasificarse en dos grandes tipos de procesos:

- Procesos en los que mediante el endurecimiento del material se obtiene un incremento de la dureza, resistencia y tenacidad del metal.
- Procesos tales como el recocido y normalizado, en los que la dureza del metal disminuye con objeto de mejorar su homogeneidad, maquinabilidad, conformabilidad o para eliminar tensiones.

La adecuada definición del tratamiento térmico de un metal requiere de la combinación de diversas entradas: ingenieros de diseño, metalúrgicos e ingenieros de procesos de fabricación deben definir y facilitar información fundamental, tal como la composición y condición del metal previa al tratamiento térmico, las aplicaciones previstas, las transformaciones críticas tiempo-temperatura específicas para el metal a tratar, la respuesta del metal al temple, el método de enfriamiento aplicable, así como las propiedades mecánicas finales deseadas.

A1.1. ALEACIONES HIERRO-CARBONO

Los aceros que se emplean en la industria son aleaciones. De sus numerosos componentes, el hierro es el elemento que se presenta en mayor proporción, siendo el carbono el que ejerce una influencia más decisiva en sus propiedades, características y tratamientos. Un acero suele definirse como una aleación de hierro y carbono, presentando un contenido en carbono que se sitúa entre unas décimas de porcentaje hasta aproximadamente un 2% en peso. La presencia de otros elementos de aleación puede alcanzar en total hasta un 5% en peso en aceros de baja aleación, si bien este porcentaje es mayor en aceros de alta aleación, como los aceros de herramientas o los inoxidables.

En los aceros ordinarios, los elementos de aleación suelen ser el manganeso, el silicio e impurezas de fósforo y azufre. En los aceros especiales suele añadirse cromo, molibdeno, níquel, vanadio, etc. los cuales modifican notablemente la constitución y comportamiento de los aceros.

Los aceros pueden mostrar una amplia diversidad de propiedades mecánicas en función de la composición química, pero también a partir de las fases y constituyentes presentes en su microestructura, los cuales dependerán en gran medida del tratamiento térmico aplicado.

A1.2. EL DIAGRAMA DE FASES Fe-C

La base para entender el tratamiento térmico de los aceros es el diagrama de fases Fe-C sin ningún otro elemento de aleación. El carbono se encuentra generalmente en los aceros combinado con el hierro para formar carburo de hierro (cementita), el cual forma un compuesto intermetálico de composición química definida y propiedades específicas y distintas a las del hierro y el carbono puros.

En la Figura A1 se muestran dos diagramas de equilibrio de fases: el diagrama estable hierro-grafito (líneas discontinuas) y el diagrama metaestable Fe- Fe_3C . Debido a que las condiciones termodinámicamente estables requieren de largos tiempos para desarrollarse, especialmente a temperaturas bajas, suele tener mayor interés metalúrgico el diagrama de fases metaestable.

Este diagrama presenta las fases de equilibrio presentes en las aleaciones para diferentes concentraciones de carbono y en función de la temperatura. Respecto a las fases sólidas que encontramos en el diagrama, fundamentalmente son tres: austenita, ferrita y cementita. En el extremo izquierdo del diagrama, correspondiendo con los más bajos porcentajes de carbono, encontramos la fase de **hierro- α** o **ferrita** (BCC), que es capaz de disolver hasta un máximo de 0.028% C a 727°C, así como la fase alotrópica de **hierro- γ** o **austenita** (FCC), que puede disolver hasta un 2.11% C a 1148°C. En estas dos fases, el carbono entra en disolución en los intersticios octaédricos del Fe- γ en la austenita y del Fe- α en la ferrita. En el lado opuesto del diagrama encontramos el compuesto intermetálico **Fe₃C** o **cementita**. Con estructura cristalina ortorrómbica, tiene una composición química definida: 6.67% C y

93.3%Fe. Cabe mencionar que la cementita no es una verdadera fase de equilibrio, puesto que en ciertas condiciones, el carburo de hierro se puede descomponer en las fases más estables del hierro y grafito. No obstante, y debido a que en muchas condiciones la cementita es estable, será tratada como una fase de equilibrio (1). También encontramos en el diagrama la fase **hierro- δ** (BBC), si bien esta tiene menos interés tecnológico, siendo la fase estable del hierro a elevadas temperaturas. Existe también la fase **hierro- β** (BCC), si bien la única particularidad que la diferencia del hierro alfa es su carácter débilmente magnético: esta fase se encuentra para el hierro puro en el rango de temperaturas comprendidas entre aproximadamente 768°C (temperatura de Curie) y 910°C.

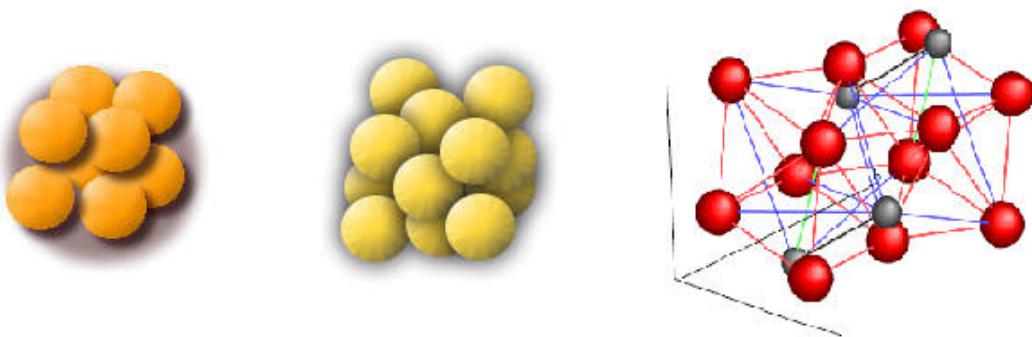


Figura A1-1: Estructuras cristalinas de los estados alótropos de hierro: hierro alfa, beta y delta (BCC) y hierro gamma (FCC). A la derecha, la estructura ortorrómbica del carburo de hierro.

Entre las regiones del diagrama en las que únicamente hay una fase estable presente, encontramos otras en las que coexisten mezclas de dos fases. A temperaturas suficientemente elevadas, aparece la fase líquida. No obstante, en tratamientos térmicos de los aceros, siempre se evita la aparición de fases líquidas.

Se ha asignado una codificación particular a las temperaturas correspondientes a los límites o fronteras en las que las regiones monofásicas del diagrama pueden existir en condiciones de equilibrio termodinámico. Las temperaturas de procesado para la formación o transformación de la fase austenítica son función del contenido en carbono de la aleación; a estas temperaturas críticas se les designa con la letra A seguidas de un subíndice, considerando que las transformaciones tengan lugar en condiciones de equilibrio termodinámico.

- A_1 , conocida como temperatura eutectoide, y que corresponde a la temperatura mínima de estabilidad de la austenita
- A_3 , para el rango de composiciones correspondiendo a los aceros hipoeutectoides, es la temperatura mínima en cada caso que limita o separa las regiones del diagrama correspondientes a las fases de $Fe-\gamma$ / $Fe-\gamma + Fe-\alpha$.
- A_{cm} , análogamente al caso anterior, pero para contenidos en carbono mayores, esta es la temperatura que corresponde a las fronteras entre las regiones de fases $Fe-\gamma$ / $Fe-\gamma + Fe_3C$.

Es habitual también que el subíndice se acompañe de la letra *c* o *r*: en el primer caso, la letra indica que la transformación tiene lugar mediante el calentamiento de la aleación, mientras que en el segundo caso, la transformación tiene lugar a partir del enfriamiento del material. Existe un cierto grado de histéresis en el valor de estas temperaturas de transformación, de forma que los valores de *Ac* son sensiblemente más altos que los valores de *Ar*: en realidad esta diferencia es debida a que el calentamiento o enfriamiento continuo no dejan suficiente tiempo para que se completen los mecanismos de difusión que tienen lugar durante la transformación, modificando así los registros de temperatura medidos respecto a los que se medirían en condiciones reales de equilibrio.

Algunos de los puntos significativos del diagrama de fases Fe-C son los correspondientes a las reacciones invariantes: reacción peritéctica, reacción eutéctica y reacción eutectoide, si bien son especialmente las dos últimas reacciones las que son más relevantes.

En el punto eutéctico de la reacción, el líquido de 4.3%C forma austenita (2.08%C) y el compuesto intermetálico cementita (6.67%C). Esta reacción tiene lugar a 1148°C, y no se encuentra en aceros de bajo carbono, debido a que el contenido en carbono es demasiado bajo.

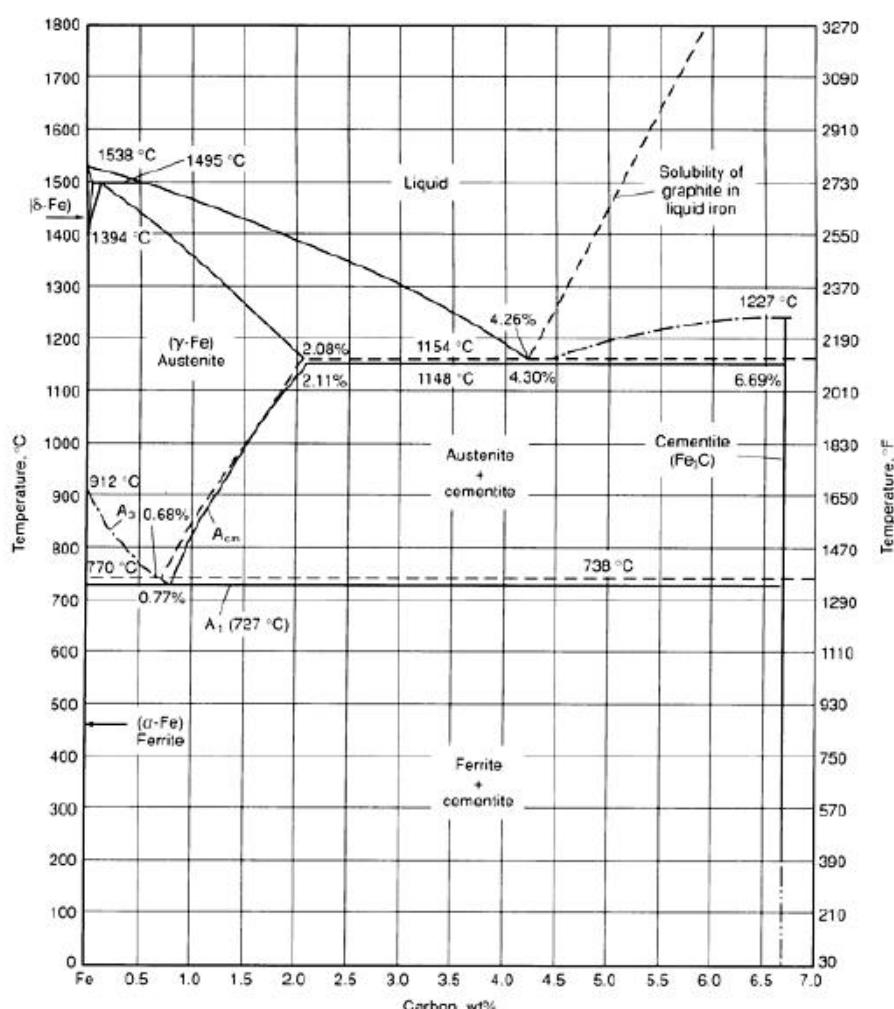


Figura A1-2. Diagrama de fases Fe-C / Fe-Fe₃C (2)

La reacción eutectoide consiste en la descomposición de la austenita sólida de 0.77%C en ferrita (0.02%C) y cementita (6.67%C), también sólidas. Esta reacción tiene lugar a 727°C, dentro del dominio de fases sólidas, y es particularmente importante para algunos tratamientos térmicos de los aceros.

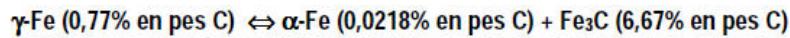
Reacció peritectica (T=1495°C):



Reacció eutéctica (T=1148°C):



Reacció eutectoide (T=727°C):



A1. 9

Cuando el acero contiene la composición de 0.77%C, la reacción eutectoide da lugar al constituyente metaestable conocido como **perlita**, que en realidad está formado por un agregado lamelar bifásico de ferrita y cementita.

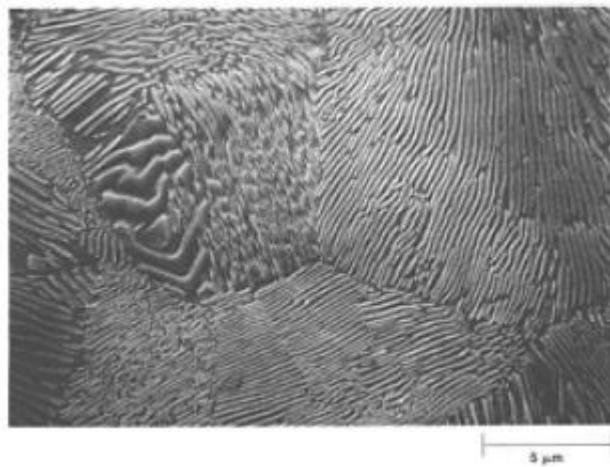


Figura A1-3: Micrografía SEM de la perlita. (3)

En condiciones de equilibrio, la reacción perlítica tiene lugar debido a que la austenita no es estable por debajo de 727°C. No obstante, la formación perlítica tiene lugar a partir de la difusión de los átomos de carbono desde las regiones ferríticas hacia las regiones que se transforman en cementita. Adicionalmente a la difusión de los átomos de carbono, los átomos de hierro también tienen que transferirse a partir de las fronteras entre austenita y perlita. Esta transferencia de átomos de hierro es necesaria para conseguir los cambios en la estructura cristalina de las fases involucradas. Sin embargo, a partir de una temperatura crítica esta difusión ya no es posible, y los átomos de hierro provocan un cambio estructural mediante cizallado o desplazamientos cooperativos en los cristales. Este cambio en el mecanismo de la transformación da como resultado un nuevo tipo de microestructura, conocido como bainita: los cristales de ferrita asumen morfologías alongadas y la cementita deja de ser continua y laminar.

Diferenciamos entre aceros hipoeutectoides e hipereutectoides, dependiendo de que su contenido en carbono sea inferior o superior al 0.77% respectivamente: cuando calentamos un acero hipoeutectoide, la perlita inicia su transformación hacia austenita cuando la temperatura alcanza el punto A_1 ; no obstante, y debido al exceso de ferrita de la composición, la transformación no es completa hasta que se alcanza la temperatura de A_3 . Por otra parte, cuando se trata de aceros hipereutectoides, el constituyente que está en exceso es la cementita, y análogamente debe superarse la temperatura A_{cm} para conseguir una estructura austenítica completa. Referiremos entonces como ferrita o cementita proeutectoide respectivamente.

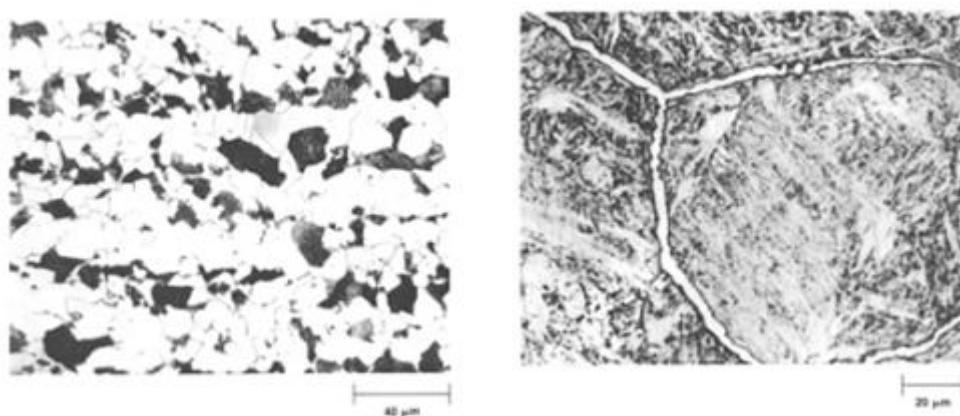


Figura A1-4: Microestructuras de perlita y ferrita proeutectoide (izquierda), red de cementita (derecha) (3)

Adicionalmente al carbono, los aceros suelen contener algunos otros elementos que modifican en cierta medida los límites de fase del diagrama Fe-C. Elementos tales como el manganeso o el níquel son estabilizadores de la austenita, de forma que reducen las temperaturas críticas de transformación. Por otra parte, la presencia de elementos como el silicio, el cromo o el molibdeno son estabilizadores de la ferrita y formadores de carburos metálicos, los cuales aumentan las temperaturas críticas, reduciendo el campo de estabilidad de la fase austenítica.

Por tanto, cuando se añaden elementos de aleación al acero, la posición de los límites de A_1 , A_3 y A_{cm} , así como la composición eutectoide, se ven alteradas. El diagrama siguiente muestra la variación de A_1 y el % de carbono eutectoide a medida que se incrementa la presencia de algunos elementos de aleación.

Destacar que todos los elementos de aleación importantes hacen decrecer el % de carbono eutectoide, los elementos estabilizantes de la austenita (Mn, Ni, Co, Cu, N, Zn y Au) reducen la temperatura A_1 , mientras que los elementos estabilizantes de la ferrita (Cr, Si, Mo, W, Al, Be, Sn, Sb, As, Ti, V y Ta) la incrementan.

En general, los elementos gammágenos no modifican el límite de saturación en C de la austenita, probablemente porque su introducción en la red cristalina del Fe-γ no provoca distorsión: el tamaño atómico de estos elementos es muy similar al de los átomos de hierro a los que sustituyen.

Sin embargo, los elementos alfágénos sí que disminuyen el %C de saturación de la austenita, debido fundamentalmente a la distorsión que introducen estos elementos en la red cristalina cuando sustituyen a los átomos de Fe.

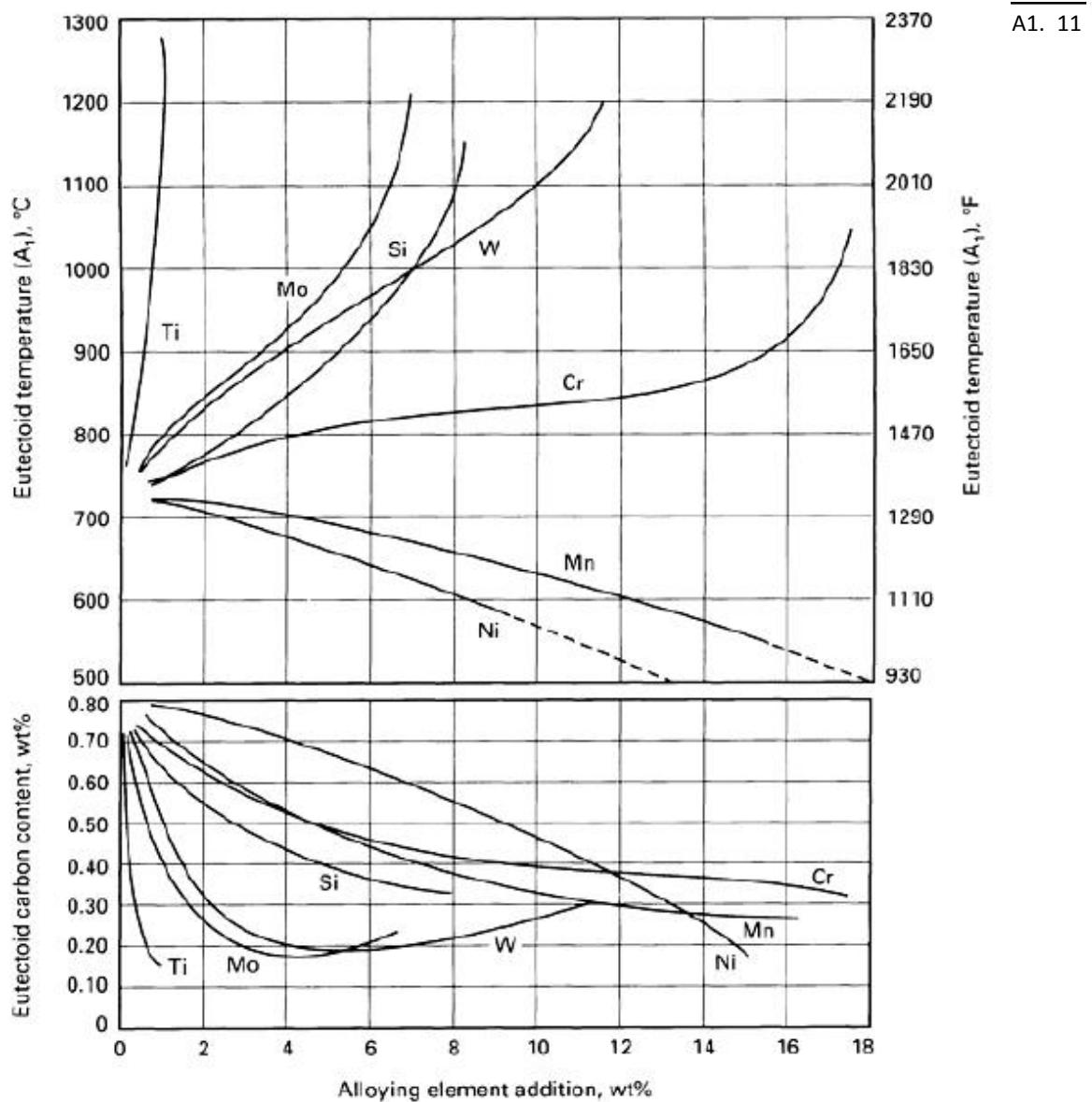
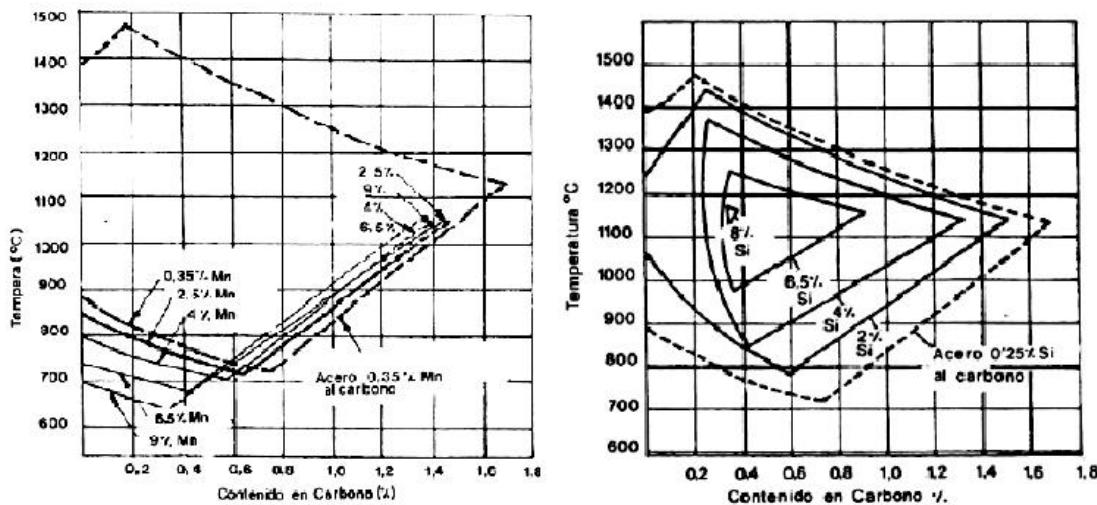


Figura A1-5: Influencia de los elementos de aleación en la reacción eutectoide. (2)



A1. 12

Figura A1-6: Estos diagramas muestran la variación de la zona de estabilidad de la austenita en aceros para diferentes % Mn y de Si. (4)

Algunos elementos alfágenos son además carburígenos, es decir, forman carburos estables. Sin embargo, otros tienen carácter grafitizante, favoreciendo la formación aislada de Fe- α , Fe- γ y grafito, dificultando la combinación de los átomos de Fe y C para formar cementita.

Indicar también, que los elementos de aleación endurecen la ferrita cuando forman disoluciones sólidas, más en disoluciones sólidas intersticiales que en las disoluciones por sustitución. (4)

A1.3. ESTRUCTURAS MARTENSÍTICAS Y BAINÍTICAS

Otros constituyentes importantes de los aceros, desde el punto de vista metalúrgico, son las martensitas y las bainitas. Debe tenerse en consideración que ambas son estructuras que aparecen procesando el material fuera de las condiciones de equilibrio. Ambas estructuras no se encuentran en las aleaciones que proceden directamente de fundición, y generalmente están asociadas a procesos de tratamiento térmico.

En general, a medida que la estructura de la matriz del acero varía progresivamente desde la ferrita hacia ferrita y perlita, hacia perlita, hacia la bainita y finalmente hacia la martensita, propiedades como la dureza, resistencia y la resistencia al desgaste se incrementan, si bien la resistencia al impacto, la ductilidad y la maquinabilidad disminuyen.

La **martensita** es la fase que proporciona mayor dureza y resistencia en los aceros. La transformación martensítica no es difusional y tiene lugar cuando las velocidades de enfriamiento de la microestructura son suficientemente elevadas para suprimir la transformación de austenita a ferrita, perlita y bainita (controladas mediante mecanismos de difusión). En estas condiciones los átomos de carbono y de hierro no pueden difundir en la matriz cristalográfica. En este caso la transformación

microestructural tiene lugar a partir de la rotura y deformación cristalina, en la que participan una gran cantidad de átomos. Desde un punto de vista macroscópico, la deformación por cizalladura del cristal actúa de forma paralela a un plano cristalográfico dado, produciendo un relieve o resalte sobre la superficie austenítica libre, debido a la inclinación resultante de la superficie del cristal martensítico (deformación de la red). Adicionalmente, la martensita resultante se deforma como consecuencia a las constricciones que se crean, debido a la no rotación de la red, lo que produce una elevada densidad de dislocaciones en el cristal martensítico. Esta estructura cristalográfica, junto con los átomos de carbono que han quedado atrapados en los huecos intersticiales octaédricos de la estructura tetragonal centrada en el cuerpo, produce como resultado una martensita de muy alta resistencia.

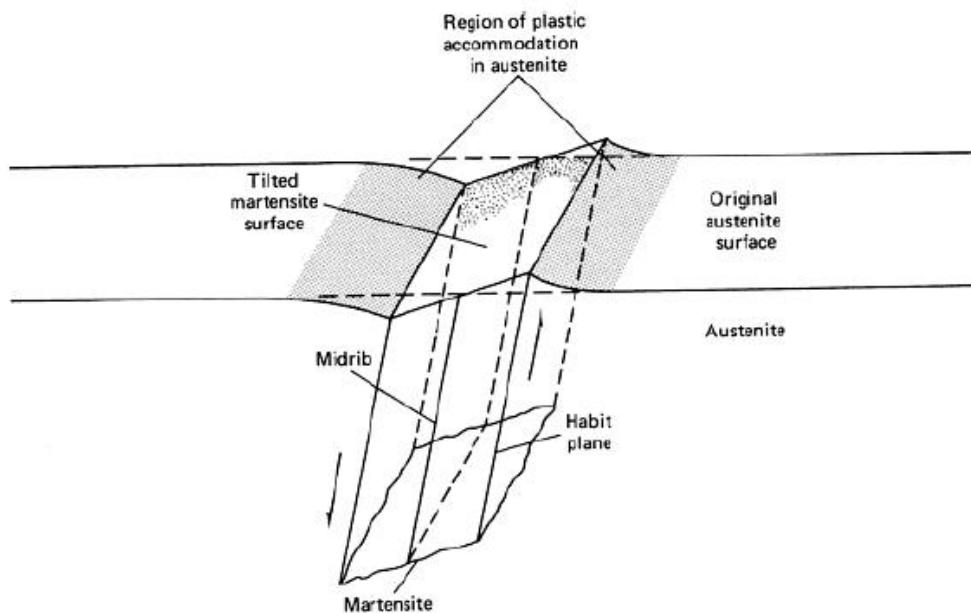


Figura A1-7: Esquema del mecanismo de deformación e inclinación de la superficie del cristal asociada a la formación de placas de martensita. (3)

La martensita empieza a formarse a la temperatura crítica M_s y la transformación es completa para la temperatura M_f . Esta transformación tiene lugar a partir de la nucleación y crecimiento de un gran número de cristales. Debido a las constricciones de la matriz, el tamaño de las unidades martensíticas es limitado, y la transformación tiene lugar inicialmente a partir de la sucesiva nucleación de nuevos cristales. Esta transformación no es dependiente del tiempo, sino que tiene lugar a partir del enfriamiento del material. La posterior cinética de transformación, denominada atérmitica, está caracterizada por la expresión:

$$f = 1 - \exp - [0.01](M_s - T_q)$$

Siendo f la fracción de martensita formada después de templar hasta cualquier temperatura T_q inferior a M_s . Por tanto, el contenido en martensita que se forma a una temperatura dada es función únicamente de M_s .

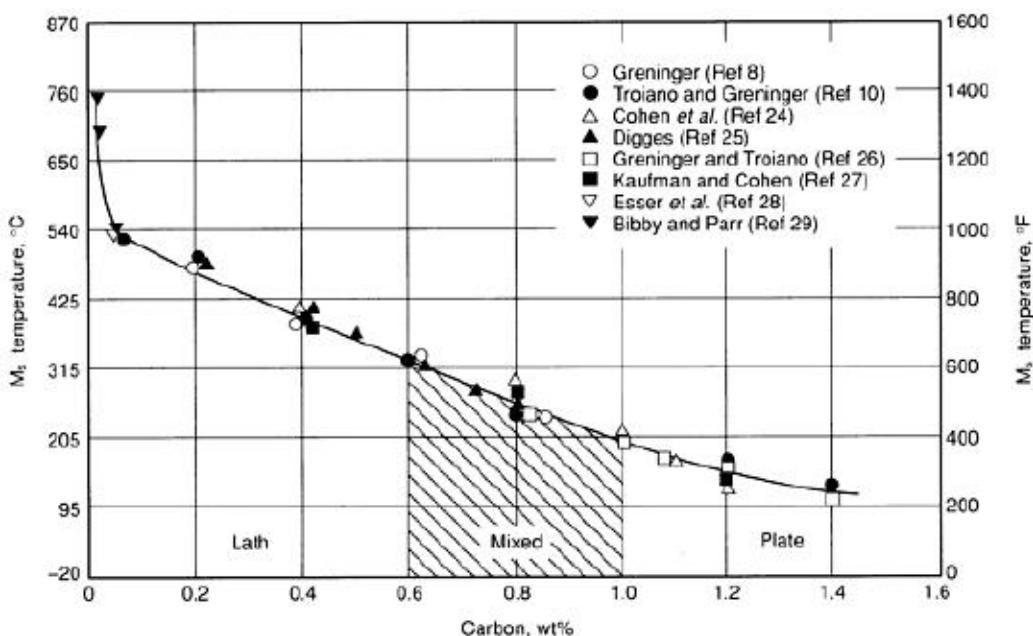


Figura A1-8: Diagrama de variación de la temperatura M_s en función del carbono de la aleación. (3)

El valor de la temperatura M_s es una función resultante de la composición química de la aleación. El elemento que mayor influencia tiene sobre esta temperatura crítica es el carbono: la mayor parte de los elementos que se adicionan a la aleación y que entran en solución sólida en la austenita, hacen disminuir el valor de la temperatura M_s . No obstante, es el carbono y el nitrógeno los elementos que en mayor medida provocan dicha disminución. El hecho de reducir esta temperatura, provoca que la transformación martensítica sea incompleta a temperatura ambiente, resultando en una cierta proporción de austenita retenida.

Se han propuesto diversos modelos numéricos para estimar esta temperatura en función de la composición química del acero. Una de las expresiones más utilizadas es la fórmula de Steven (4), en la que los elementos de aleación están representados por sus porcentajes en peso:

$$Ms(^{\circ}C) = 561 - 474 \cdot (\%C) - 33 \cdot (\%Mn) - 17 \cdot (\%Ni) - 17 \cdot (\%Cr) - 21 \cdot (\%Mo) - 11 \cdot (\%W) - 11 \cdot (\%Si)$$

Nótese que a partir del 0.7% C, el valor de M_f se sitúa por debajo de la temperatura ambiente, y en consecuencia, los aceros con contenidos en carbono mayores templados normalmente contendrán sustanciales contenidos de austenita retenida.

La morfología de la microestructura martensítica también variará en función del contenido en carbono: se pueden obtener básicamente dos tipos de martensitas, en forma de mallas para bajos y medios contenidos en carbono y en forma de placas para altos contenidos.

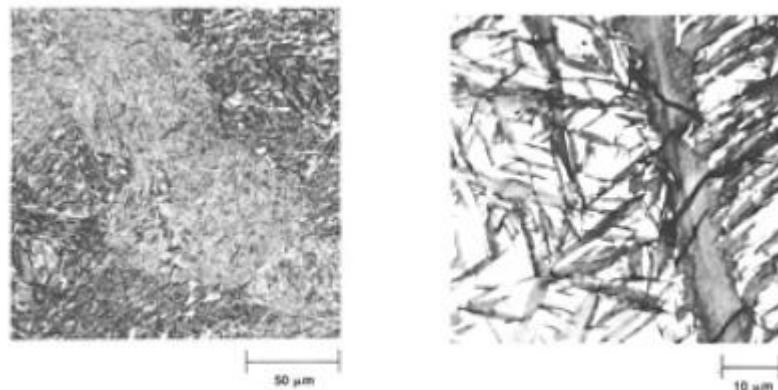


Figura A1-9: Variación de la microestructura de la martensita en función del %C (3)

Las martensitas pueden formarse únicamente en condiciones de ausencia de transformación difusional: en la práctica, esto se consigue aplicando procesos de temple. No obstante, y debido a que la drásticidad del temple puede ser muy diversa en función del medio de enfriamiento empleado, la microestructura resultante también se verá consecuentemente modificada. También la presencia de determinados elementos químicos como Ni, Cr o Mo en la aleación férrica, limita la transformación difusional.

Todos estos factores relativos al diseño de la aleación y las condiciones de enfriamiento requeridas para obtener determinadas características mecánicas en el producto final, se engloban en el concepto tecnológico *templabilidad*: la templabilidad de un acero está definida como la propiedad que determina la profundidad y la distribución de la dureza inducida por enfriamiento desde la condición austenítica (1). La aplicación de los conceptos de templabilidad caracteriza las condiciones en las que se producen las estructuras martensíticas, pero también otras formas microestructurales. La templabilidad de un acero depende fundamentalmente de su composición química, del tamaño de grano austenítico y de la estructura del acero previa al enfriamiento. En la industria, la templabilidad se caracteriza mediante el *ensayo Jominy*.

La estimación de los gradientes de dureza que se obtienen en barras de diferentes diámetros, enfriadas con varias velocidades de enfriamiento, dan lugar a los diagramas de enfriamiento continuo, en los cuales se registran las condiciones de enfriamiento necesarias para producir diferentes microestructuras en un acero determinado. Más adelante se verá con mayor detalle la interpretación de estos útiles diagramas en el campo de los tratamientos térmicos.

Como se ha indicado anteriormente, además de las martensitas encontramos otros microconstituyentes metalúrgicamente importantes en los aceros: las **bainitas**. Los aceros en estado bainítico son aleaciones que permiten obtener una amplia gama de propiedades mecánicas, llegando en muchos casos a sustituir a aleaciones construidas con aceros de alta aleación en aplicaciones que

requieren alta resistencia a la tracción y capacidad de absorber energía de impacto, o aplicaciones que requieren una elevada resistencia al desgaste (5).

En el estudio de las transformaciones de fase que presentan las aleaciones Fe-C, se encontró que a temperaturas intermedias entre las correspondientes a la formación de perlita y martensita, la austenita se descomponía en un producto microestructuralmente diferente a las previamente mencionadas. Este fue llamado de diferentes formas hasta que finalmente se generalizó con el nombre de bainita.

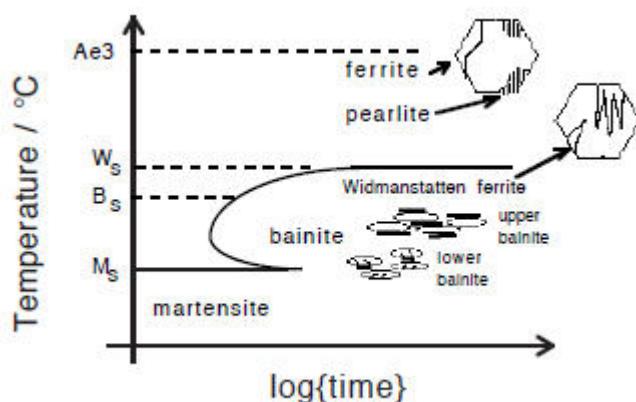


Figura A1-10: Diagrama TTT mostrando los diferentes dominios de transformación (6)

La bainita se forma a partir de la descomposición de la austenita a temperaturas superiores a M_s , pero inferiores a las que forman perlitas finas. La transformación bainítica en los aceros tiene lugar en un rango de temperaturas en las que los comportamientos termodinámicos y cinéticos varían e interactúan. Como resultado, la bainita se caracteriza por una mezcla de morfologías y mecanismos de formación complejos.

Todas las transformaciones $\gamma \rightarrow \alpha$ (incluyendo la reacción bainítica) son transformaciones de primer orden que tienen lugar desde las fronteras de grano. Las estructuras de estas fronteras de grano afectan a la forma en la que los átomos de las fases (austenita) se reorientan y desplazan para generar la red ferrítica. Como resultado, se distinguen dos grandes grupos de transformaciones de fase en las aleaciones: difusionales (o reconstructivas) y martensíticas. Las primeras comportan la difusión de los átomos de todos los elementos, incluido el hierro. En el caso de las transformaciones martensíticas, se involucran movimientos atómicos coordinados en ausencia de difusión, tanto durante la etapa de nucleación como en la de crecimiento.

Estas transformaciones de estado sólido en los aceros pueden implicar tanto átomos substitucionales como intersticiales. Puede imaginarse que los átomos substitucionales no difundan durante la transformación, mientras que los átomos intersticiales, mucho más móviles, puedan ser compartidos entre la austenita y la ferrita. En consecuencia, los cambios que tienen lugar en la red

pueden tener lugar mediante transformaciones desplazativas, en tanto que participan tanto el soluto substitucional como los átomos de hierro: en aceros aleados intersticialmente la red substitucional transforma sin difusión, mientras que los átomos intersticiales difunden.

El grado de partición de los átomos de carbono durante el crecimiento de las placas de ferrita a partir de este mecanismo puede variar entre el correspondiente a las condiciones de equilibrio y la sobresaturación total. La difusión de los elementos intersticiales no tiene influencia sobre los cambios de forma que acompañan a la transformación, de forma que se mantienen las características macroscópicas de la martensita. Las transformaciones martensíticas pueden verse como un subgrupo de las transformaciones desplazativas, aunque en ausencia de difusión. En ambos casos, la fase resultante siempre presenta una morfología en forma de finas placas, puesto que esta organización minimiza el nivel energético asociado a la deformación de la red.

Alrededor de una partícula que ha crecido en condiciones difusionales, pueden coexistir enlaces coherentes, semicoherentes e incoherentes. Sin embargo, sólo los enlaces semicoherentes y coherentes pueden existir alrededor de una partícula que procede de un proceso de crecimiento desplazativo.

La bainita es un agregado no laminar de carburos y/o austenita con placas de ferrita, estas últimas de un tamaño que se sitúa alrededor de las $10 \mu\text{m}$ de largo por $0.2 \mu\text{m}$ de espesor, lo que provoca que las placas individuales sean invisibles en microscopía óptica. La nucleación de este microconstituyente se inicia a la temperatura B_s , la cual se reduce drásticamente con el incremento en la concentración de elementos de aleación. Durante la etapa de nucleación de las bainitas tiene lugar una redistribución de los átomos de carbono en la red.

La microestructura bainítica se caracteriza por la formación de placas o listones de ferrita supersaturada con carbono; este elemento, dependiendo de la temperatura de transformación, se difunde hacia la austenita residual promoviendo la precipitación de carburos (bainita superior) o precipita como carburos dentro de la placa de ferrita (bainita inferior).

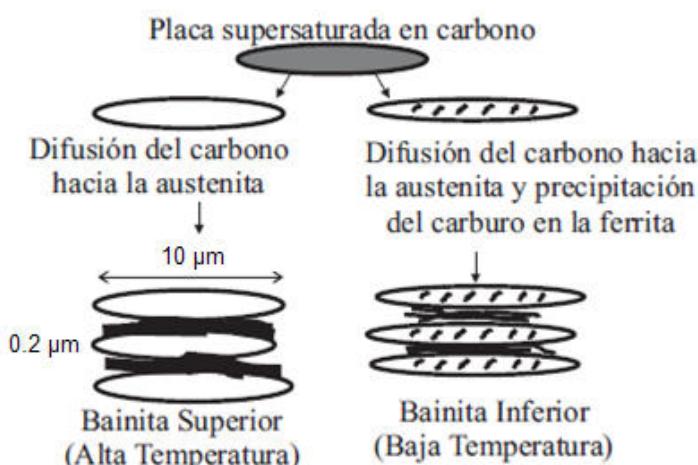


Figura A1-11: Esquematización de la microestructura bainítica (5)

La temperatura de transición entre la bainita superior e inferior en los aceros varía con el porcentaje de carbono. No obstante, en algunos textos se define un valor fijo para esta temperatura de 350°C, según el tipo de carburo precipitado por encima y por debajo de esta temperatura. En la bainita superior el único carburo observado es la cementita; mientras que en la inferior, previa a la formación de ésta, se ha encontrado el carburo \square , similar al que se obtiene mediante el proceso de revenido de la martensita.

Como se ha indicado, la microestructura de la bainita consiste en paquetes (unidades microestructurales) de listones o placas nucleados en los límites de grano austenítico, al igual que en las transformaciones de fase difusivas. El paquete bainítico está conformado por listones o placas (subunidades microestructurales) paralelos. La forma de los listones o las placas viene dada por la variación de las tasas de crecimiento de sus interfasas con la temperatura de transformación. Por otro lado, la menor temperatura de reacción lleva a una disminución en la difusión del carbono, resultando en subunidades de menor tamaño.

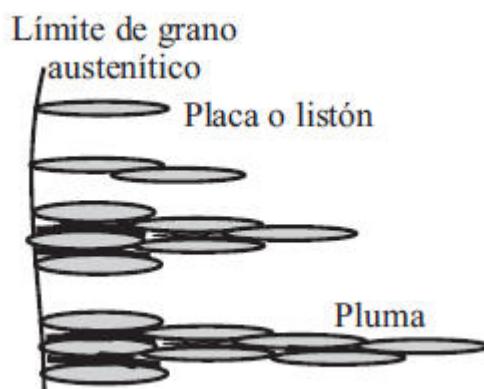


Figura A1-12: Evolución de la pluma bainítica en función del tiempo (5)

La cinética de formación de la bainita tiene una curva en forma de C, en un diagrama TTT semejante a la curva típica de los procesos de transformación que ocurren por nucleación y crecimiento, con un período de incubación bien definido antes del inicio de la formación de la bainita. En los aceros al carbono ocurre un traslape significativo entre la parte inferior de la reacción perlítica y la superior de la reacción bainítica.

La adición de algunos elementos de aleación, que afectan de manera diferente la velocidad de transformación perlítica y bainítica, modifican la forma de esas curvas y puede llegarse a dar una separación entre ellas, dependiendo de la cantidad y del tipo de elemento de aleación.

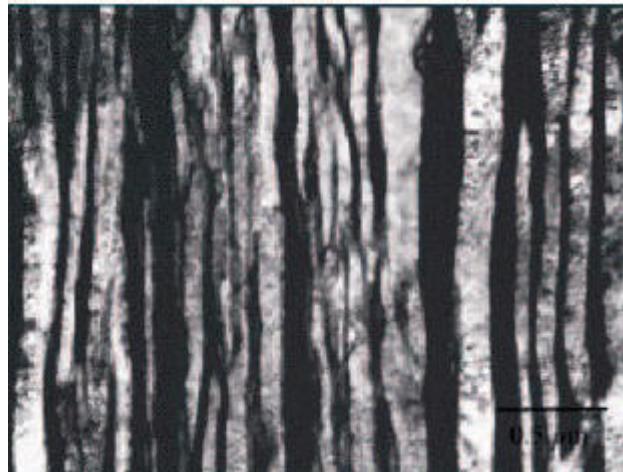


Figura A1-13: Bainita inferior transformada a 250°C (5)

Otro aspecto importante de la transformación bainítica es el fenómeno de reacción incompleta, detectado en algunos aceros aleados, que consiste en la variación del volumen de bainita formada con la temperatura de transformación. Así mismo, la fracción volumétrica de austenita retenida varía con la temperatura de reacción, y esto determina su forma en bloques o láminas entre las placas de bainita.

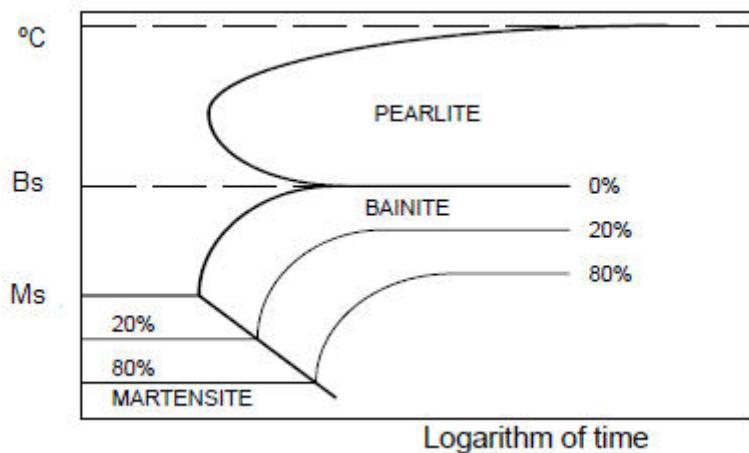


Figura A1-14: Fenómeno de la reacción incompleta. (7)

Otra característica importante de la reacción bainítica con relación a su fenómeno de reacción incompleta, es la existencia de una temperatura bien definida por encima de la cual la austenita no transforma en bainita, semejante a la temperatura M_s de la transformación martensítica.

Esta temperatura, denominada B_s , es determinada por la composición química de la austenita. Esto implica que la fracción volumétrica de bainita formada aumenta con la disminución de la temperatura de tratamiento isotérmico. En la temperatura de fin de formación de bainita (B_f), la microestructura del acero es totalmente bainítica. En las temperaturas intermedias, entre B_s y B_f ,

siempre existirá austenita residual, la cual transformará con menor velocidad después de un período de tiempo dado, el cual generalmente es demasiado grande en los aceros.

Respecto a las propiedades mecánicas, las bainitas presentan características que las hacen muy interesantes desde el punto de vista de potenciales aplicaciones tecnológicas.

En términos de resistencia a la fluencia, la bainita presenta un mejor comportamiento que la perlita y la ferrita proeutectoide y es superada por la martensita. Sin embargo, debido a que la martensita generalmente se utiliza en estado revenido, estas dos microestructuras pueden ser similares con respecto a la resistencia a la fluencia. Aún más, cuando se obtiene bainita de baja temperatura, de 120°C a 200°C, el espesor de las placas llega a ser tan pequeño, que la mezcla de esta bainita con la austenita retenida puede proporcionar durezas de 600 HV.

Con respecto a la ductilidad y a la energía al impacto, la bainita presenta un mejor comportamiento con respecto a la perlita y a la martensita revenida, gracias al tamaño de las placas bainíticas y al menor tamaño de los carburos que presenta con respecto a la martensita revenida.

En la bainita hay que destacar que la inferior presenta una mayor tenacidad que la bainita superior, mostrando también una mayor resistencia a la fluencia. Esto puede atribuirse al menor tamaño de los paquetes y placas, los cuales tienen un cambio mayor en la orientación entre sus límites, obstaculizando tanto el movimiento de las dislocaciones como la propagación de grietas. Otros factores que producen un mayor límite elástico y una mejor tenacidad de la bainita inferior son la alta densidad de dislocaciones, el mayor porcentaje de carbono en solución sólida de la ferrita bainítica y los pequeños carburos precipitados al interior de la placa.

Con un adecuado control del tamaño de grano austenítico y del ancho de los paquetes de subunidades, incluso la bainita superior podría presentar una mayor tenacidad que la martensita revenida del mismo nivel de resistencia.

La mezcla de ferrita bainítica y austenita es en cierta forma una combinación ideal desde algunos puntos de vista. Estas dos fases derivan su resistencia a partir de su tamaño de grano ultra fino, de forma que resulta en un tamaño de grano efectivo mucho menor a 1 µm. Tamaños de grano de ese orden no pueden ser conseguidos por ningún procedimiento comercial distinto a la pulvimetallurgia. De esta forma, se crea una microestructura dúplex con el carbono como elemento estabilizador de la austenita, cuya concentración en la austenita se incrementa durante la transformación.

Sin embargo, estas características ventajosas no son fáciles de conseguir, debido a la inestabilidad microestructural de las regiones relativamente grandes de ferrita bainítica y austenita: los bloques de austenita tienden a transformarse en martensita no revenida de elevado contenido en carbono frente a la aplicación de pequeñas tensiones mecánicas, lo que incrementa la fragilidad del material. No obstante, cuando se obtiene una mezcla de bainita con austenita retenida, algunos cambios son producidos en las propiedades de la bainita. Para empezar, la transformación de la austenita retenida a martensita por la aplicación de deformación plástica (transformación inducida por

deformación) podría incrementar la resistencia a la fluencia, aunque sucedería lo contrario con la tenacidad y la energía al impacto. Al contrario, si no hay transformación de la austenita, su sola presencia aumenta la capacidad de endurecimiento por deformación del acero.

Se ha observado experimentalmente que la alta resistencia y buena tenacidad se obtiene cuando las fracciones de volumen de las láminas de austenita no superan el ratio de 0.9. En consecuencia, los esfuerzos se concentran en reducir la fracción de austenita presente en la microestructura y en incrementar su estabilidad frente a la transformación martensítica. El objetivo durante el diseño de la aleación se centra entonces en incrementar hasta el máximo permitido el grado de transformación hacia la ferrita bainítica.

En la tabla siguiente se indican composiciones químicas típicas de aceros de elevada resistencia, los cuales presentan buena tenacidad.

Alloy	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	V
Mn	0.30	1.5	2.00	–	1.30	0.25	0.1
Ni1	0.30	1.5	–	3.5	1.44	0.25	0.1
Ni2	0.30	1.5	–	3.5	1.44	0.25	–

Alloy	YS MPa	UTS MPa	Elongation %	RA %	K_{max} MPa $m^{1/2}$
Mn	1167	1790	13	44	–
Ni1	1150	1725	14	55	125
Ni2	1100	1625	14	59	128

YS – *yield strength*, UTS – *ultimate tensile strength*,

RA – *reduction of area*,

K_{max} – *stress intensity factor at maximum load*

Figura A1-15: Composición química y propiedades mecánicas de aceros bainíticos de alta resistencia. (8)

Con respecto a la resistencia al desgaste, la microestructura bainítica viene surgiendo como una alternativa gracias a su combinación de alta resistencia y tenacidad, las cuales son de gran relevancia para evitar la pérdida de masa de las superficies de las piezas.

A1.4. CONTENIDO EN CARBONO Y PROPIEDADES DE LOS ACEROS

El hierro no aleado es blando y dúctil, y no puede ser endurecido mediante tratamiento térmico. Por otra parte, los aceros son fundamentalmente aleaciones de hierro y de carburo de hierro, acompañados generalmente de otros elementos e impurezas. La dureza superficial máxima obtenible en

un acero depende principalmente de su contenido en carbono y de la velocidad de enfriamiento durante las operaciones de tratamiento térmico. Respecto a la solubilidad que presenta el carbono en el hierro, podemos encontrar diferentes situaciones: la austenita está compuesta por hierro y cantidades variables de carburo de hierro en solución. Esta solubilidad es máxima a 1145°C, alcanzando el 1.7%C. No obstante, a temperaturas inferiores esta solubilidad disminuye, de forma que a temperaturas ligeramente superiores a 721°C admite hasta un 0.9%C, pero a temperaturas inferiores a 721°C desaparece casi completamente esta solubilidad (máximo de 0.035%C a 721°C), precipitando el exceso de carbono en forma de cementita.

Las propiedades mecánicas de los aceros están fuertemente influenciadas por su contenido en carbono: la dureza es directamente proporcional a la resistencia e inversamente proporcional a la ductilidad y la tenacidad. Existe una directa relación entre dureza y contenido en carbono, tal y como se muestra en la figura siguiente, si bien numerosos factores adicionales a la microestructura también afectan en mayor o menor medida a la dureza del acero: por ejemplo, la resistencia de los aceros de bajo contenido en carbono está muy influenciada por el tamaño de grano, mientras que las microestructuras perlíticas son muy sensibles al espaciado interlaminar entre la ferrita y la cementita.

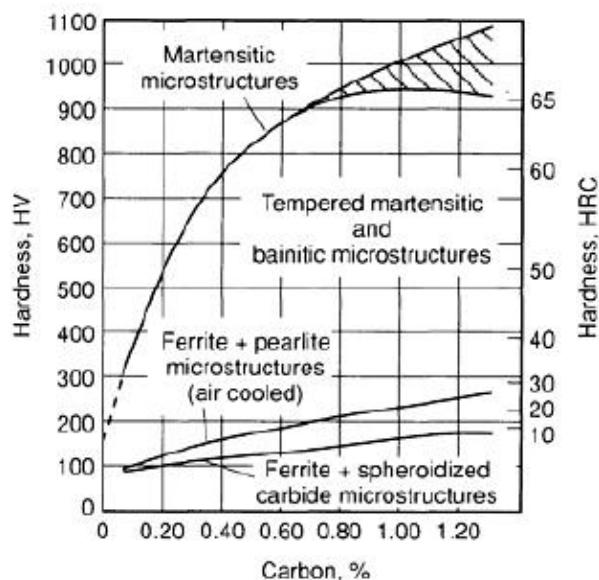


Figura A1-16: Dureza como función del %C para varias microestructuras de los aceros. (3)

Carboni (% en pes)	Refredament lent			Refredament ràpid	
	limit elàstic (MPa)	resistència a la tracció (MPa)	allargament (%)	resistència a la tensió (MPa)	allargament (%)
0,2	300	402	36,5	450	36,5
0,4	360	530	30,0	601	28,0
0,6	380	638	23,0	791	18,0
0,8	383	627	25,0	1030	11,0
0,95	386	670	13,0	1033	9,5

Figura A1-17: Efecto del C i de la velocidad de enfriamiento en la resistencia de algunos aceros. (4)

Como se puede apreciar, todas las microestructuras incrementan su dureza con el contenido en carbono; no obstante, es en las martensitas donde este incremento es más sustancial. El carbono es muy poco soluble en la ferrita, de forma que se concentra fundamentalmente en forma de fases de carburos. En consecuencia, buena parte de la resistencia de los aceros de medio y alto contenido en carbono es debida a la elevada fracción de volumen y la fina dispersión de los carburos en la ferrita.

Otro aspecto a tener en cuenta es que los aceros de bajo contenido en carbono no tienen suficiente templabilidad para formar estructuras martensíticas. En el extremo opuesto encontramos los aceros de medio y alto contenido en carbono aleados con cromo, níquel y/o molibdeno, que tienen una templabilidad tan elevada que únicamente forman estructuras distintas a las martensitas o bainitas mediante tratamientos térmicos de recocidos especiales.

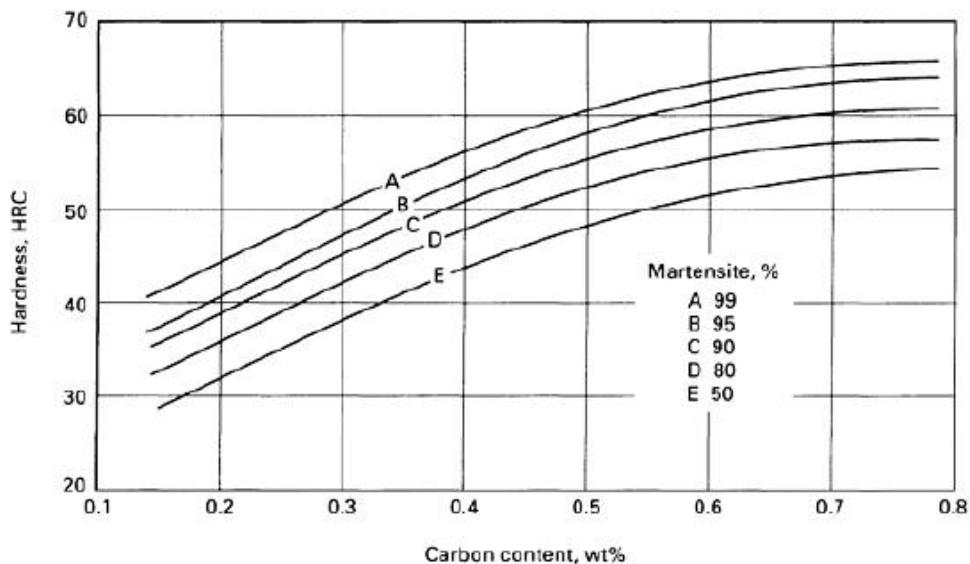
El carbono tiene un efecto doble en la templabilidad de los aceros: controla la dureza máxima obtenible y contribuye de forma sustancial a su templabilidad; este último efecto es aumentado a partir de la calidad y el tipo de elementos de aleación presentes en la aleación.

En general, el incremento en el contenido en carbono del acero es la forma más económica de mejorar su templabilidad. No obstante, deben tenerse presente algunos factores al respecto:

- Contenidos elevados de carbono en general disminuyen la tenacidad a temperaturas bajas.
- Produce microestructuras duras y abrasivas en condiciones de recocido, lo que dificulta ciertas operaciones de procesado del material.
- Hace al acero más susceptible a los defectos en el procesado en caliente.
- El material se hace más propenso a las grietas y las distorsiones durante el tratamiento térmico.

El objetivo del tratamiento térmico del acero es a menudo obtener una dureza satisfactoria. Normalmente, la microestructura que resulta es la martensita, la cual es el constituyente más duro en los aceros de baja aleación. La dureza de la martensita es dependiente en primer lugar de su contenido en carbono. Cuando la microestructura resultante no es completamente martensítica, la dureza que se obtiene es menor.

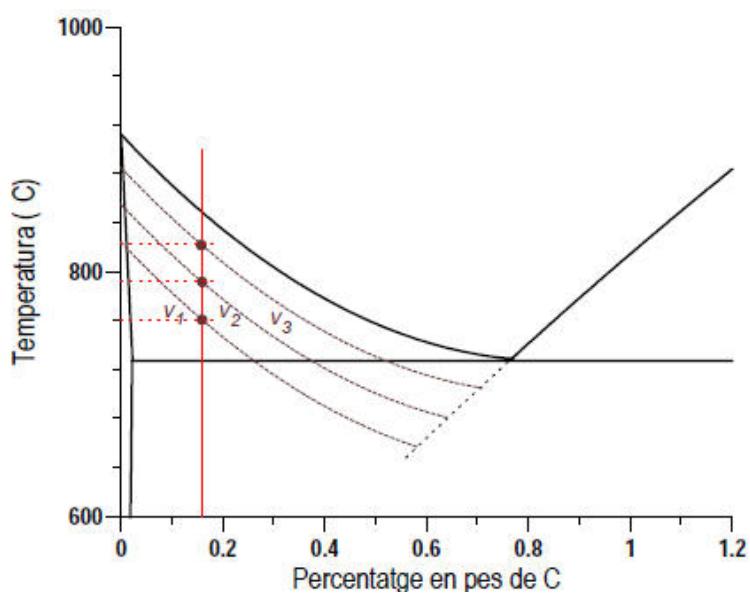
En la práctica de determinados tipos de tratamiento térmico, es importante alcanzar un cierto grado de dureza hasta una determinada profundidad mínima después de temple, es decir, una microestructura completamente martensítica hasta una cierta profundidad, considerando una velocidad de enfriamiento crítica. Cuando un acero dado no permite obtener la estructura martensítica requerida en la profundidad establecida, debe elegirse otro grado de acero que presente una mayor templabilidad.



A1. 24

Figura A1-18: Relación entre dureza, %C y contenido en martensita. (2)

No sólo el porcentaje de carbono de la aleación determina la resistencia del acero. También las condiciones de procesado del material tienen una influencia directa. Como se indica en la Figura A1-17, otro factor que afecta a la microestructura resultante de un acero, y por tanto a las propiedades mecánicas, es la velocidad de enfriamiento respecto a las condiciones de equilibrio desde el estado austenítico: cuando ésta aumenta se observa que la cantidad de perlita es mayor y se observa además un refinamiento de la estructura laminar de la perlita. Esto se debe a que es necesario nuclear tanto las fases proeutectoides como la perlita, y al aumentar la velocidad de enfriamiento, la temperatura a la que empieza a formarse la ferrita disminuye.



El refinamiento de la perlita es debido a que la perlita crece en forma de colonias laminares y al aumentar la velocidad de enfriamiento se reduce la distancia que pueden recorrer los átomos. También la temperatura de la reacción eutectoide disminuye con el aumento de la velocidad de enfriamiento.

A1. 25

Por tanto, para una misma aleación, la relación ferrita/perlita se reduce al aumentar la velocidad de enfriamiento, incrementando la resistencia mecánica del acero ferrítico-perlítico.

A1.5. DIAGRAMAS DE TRANSFORMACIÓN

Los aspectos cinéticos de las transformaciones de fase son tan importantes para los tratamientos térmicos como los diagramas de equilibrio. Las fases martensíticas y bainíticas, de extrema importancia en las propiedades de los aceros, se forman a partir de enfriamientos rápidos, es decir, en condiciones en las que la difusión del carbono y de los elementos de aleación no ocurre o tiene lugar de forma muy limitada.

Para describir los fenómenos que tienen lugar durante estos procesos se utilizan los diagramas de transformación. Principalmente suelen distinguirse dos tipos de diagramas:

- diagramas de transformación isotérmica, también conocidos como diagramas tiempo-temperatura-transformación (TTT)
- diagramas de transformación continua (CCT)

Ambos tipos de diagramas describen la descomposición de la austenita que tiene lugar por debajo de la temperatura eutectoide en condiciones de no-equilibrio, en un caso en condiciones isotérmicas y en el segundo en condiciones de enfriamiento continuo.

Diagramas de transformación isotérmica

El procedimiento se inicia a elevada temperatura, normalmente en el rango austenítico y después de mantener el material a esa temperatura durante un tiempo suficiente para obtener una fase austenítica homogénea (Figura A1-20). A partir de este punto, se efectúa un enfriamiento rápido hasta la temperatura objetivo.

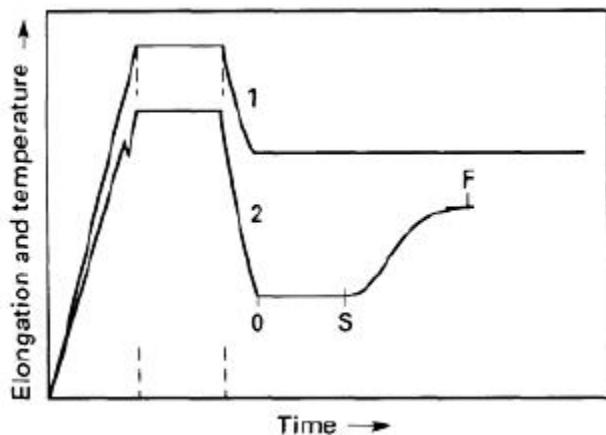


Figura A1-20: La línea 1 presenta la temperatura de la muestra respecto al tiempo, mientras que la línea 2 muestra su elongación respecto al tiempo. S y F indican el inicio y final de la transformación. (2)

De una forma simplificada, un diagrama TTT podría decirse que está formado por dos curvas separadas en forma de C. Una de ellas, localizada a altas temperaturas, describe la evolución de las fases formadas difusionalmente, como ferrita y perlita, mientras que la otra curva, localizada a temperaturas más bajas, representa transformaciones adifusionales como bainita. En aceros poco aleados que transforman rápidamente, ambas curvas se solapan de tal forma que aparentemente el diagrama estaría formado por una sola curva combinación de todas las posibles reacciones. Cuando se incrementa la composición de la aleación con el fin de retardar la descomposición de la austenita, ambas curvas empiezan a distinguirse entre sí y aparece, entorno a la temperatura B_s en el diagrama, con una forma característica de "bahía".

Cuando una austenita de 0.77% C se enfriá rápidamente hasta una temperatura inferior pero próxima a la temperatura eutectoide, la transformación da lugar a perlita (reacción perlítica), y cuando más baja es la temperatura del tratamiento isotérmico, más pequeños son los núcleos de cementita y ferrita, más pequeña es la separación entre láminas de perlita y el material presenta mayor dureza.

Si la temperatura es muy baja, el C difunde con dificultad y la velocidad de nucleación de la cementita disminuye.

En función de la temperatura a la que tenga lugar la transformación, la perlita adopta diferentes morfologías: perlita gruesa, perlita fina y finalmente troostita cuando la temperatura de transformación se sitúa en torno a 500 - 600°C.

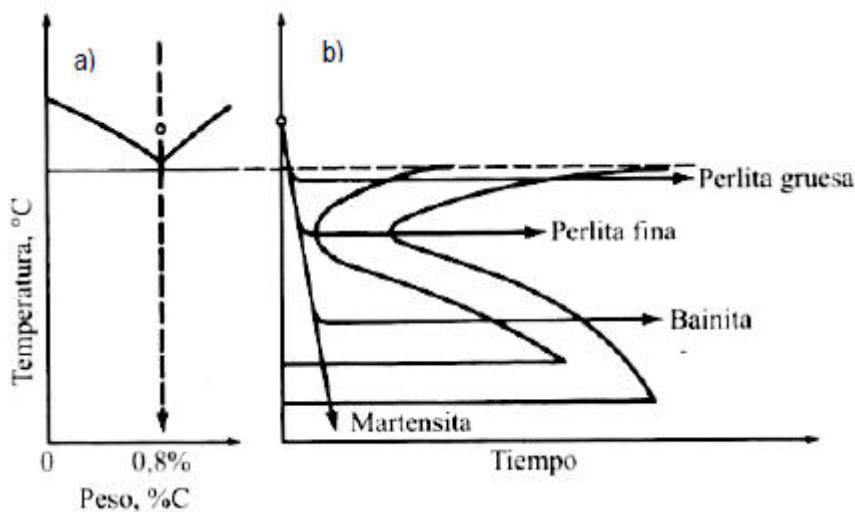


Figura A1-21: Curvas TTT de inicio y final de transformación para un acero eutectoide y tratamientos isotérmicos. (4)

Cuando la transformación tiene lugar a temperaturas entre 550 y 250°C, tiene lugar la transformación bainítica: la capacidad de difusión del carbono es tan limitada que los átomos de C no pueden difundir y dan lugar a núcleos de cementita; paralelamente la inestabilidad de la austenita a esta temperatura hace que nucleen placas de ferrita.

Finalmente, si la velocidad de enfriamiento es suficientemente elevada, tiene lugar la transformación que da lugar a la estructura martensítica: es fase, que tiene la misma composición química que la austenita, está acompañada de un aumento de volumen y se forma sin difusión, y por tanto, no hay mecanismos de nucleación y crecimiento.

En los diagramas TTT se suelen indicar también las temperaturas A₁ y A₃, si bien por encima de A₃ ninguna transformación tiene lugar, y entre A₁ y A₃ sólo se puede formar ferrita a partir de la austenita. Muestra las diferentes curvas de fracción de isovolumen, si bien las que normalmente se representan son las curvas de 1% y 99%. También se indica la temperatura de inicio de formación de la martensita, Ms, la cual es independiente del tiempo.

También la forma y posición de las curvas de los diagramas TTT están condicionadas, además de por la composición química del acero, por las condiciones de austenización aplicadas: de forma que la disolución incompleta de los carburos o el tamaño de grano austenítico modifican en cierta medida los diagramas TTT resultantes.

Diagramas de transformación con enfriamiento continuo

El uso de velocidades de enfriamiento constantes es una situación muy poco habitual en la mayoría de aplicaciones industriales. De forma que en la mayoría de las situaciones, no se efectúa la

transformación isotérmica del acero a una temperatura por encima de la del comienzo de la martensita, sino que se lleva a cabo un enfriamiento continuo desde una temperatura superior a la del comienzo de la martensita. En consecuencia, es habitual el uso de los diagramas CCT, que corresponden a las curvas que representan la temperatura-tiempo a la que se inicia y acaba la transformación en condiciones de enfriamiento continuo.

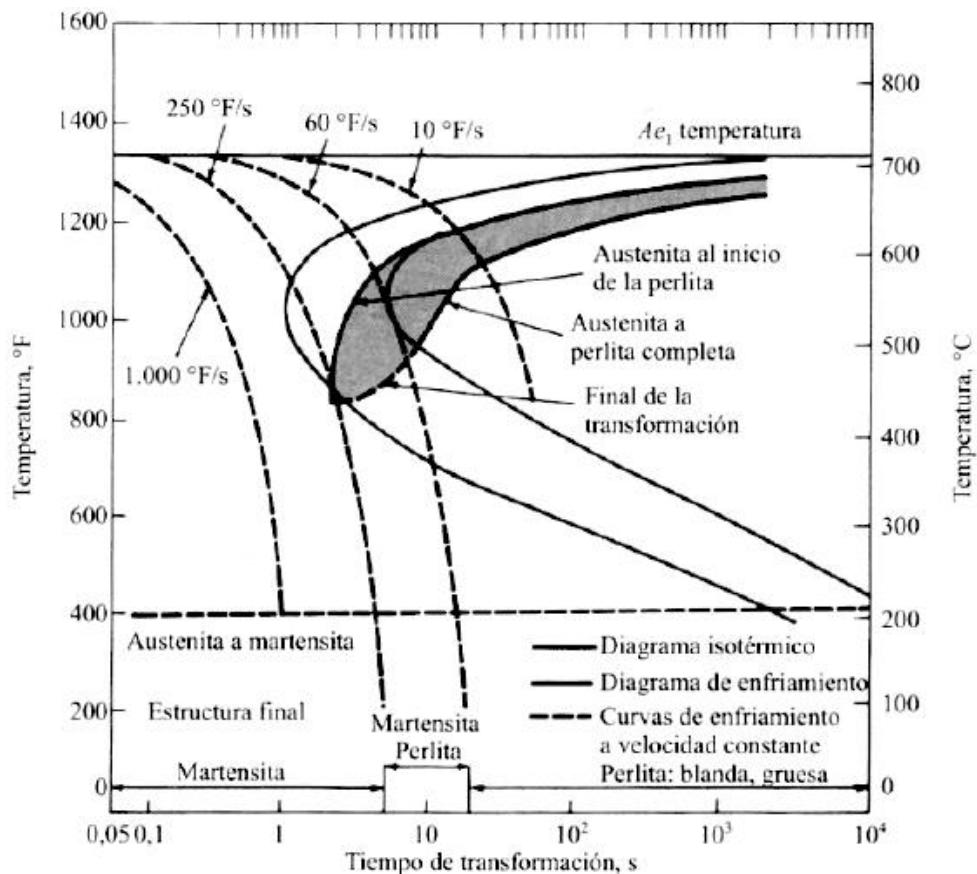


Figura A1-22: Ejemplo de diagrama CCT a partir de un diagrama TTT para un acero eutectoide. (1)

La transformación de austenita a perlita en condiciones de enfriamiento continuo tiene lugar en un intervalo de temperaturas, y como resultado, la microestructura final es compleja, debido a los cambios en la cinética de la transformación. En la Figura A1-22 se presenta un diagrama CCT para un acero binario eutectoide: las líneas de inicio y final de transformación se han desplazado hacia valores de tiempo más largos, mientras que la temperatura se reduce ligeramente en referencia a los diagramas isotérmicos. Adicionalmente, se observa que no hay líneas de transformación por debajo de los 450°C para la transformación de austenita a perlita.

El incremento en los tiempos de transformación se considera que es debido a que la transformación pasa mayor cantidad de tiempo a altas temperaturas, mientras que en el caso isotérmico se considera que el material llega instantáneamente a la temperatura de transformación.

Por tanto, según las condiciones de transformación, los estados estructurales obtenidos después de volver a la temperatura ambiente son diversos y sus propiedades mecánicas por tanto diferentes. Para estudiar estas evoluciones, es útil trazar la curva dureza como función de las condiciones de enfriamiento.

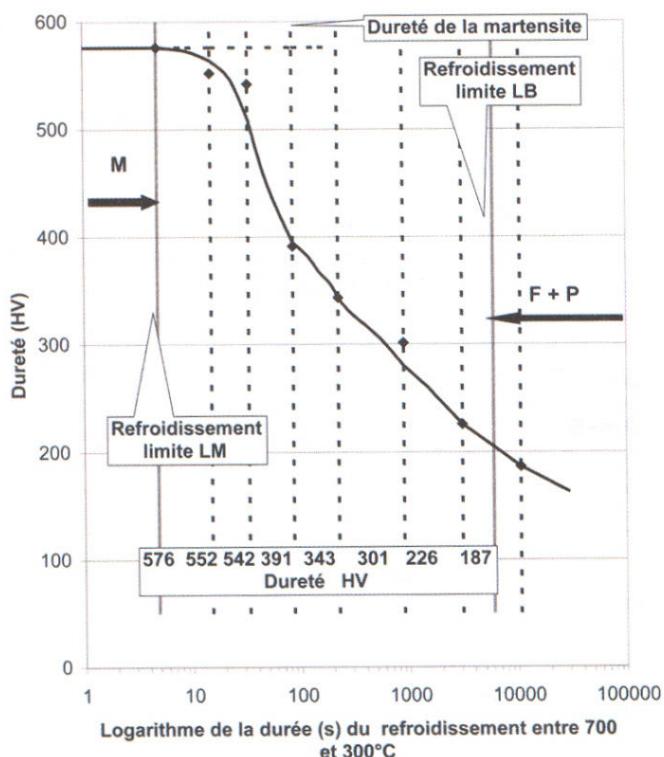


Figura A1-23: Curva $HV=f(dt700/300)$. M=martensita, F+P=ferrita + perlita. (9)

En la figura anterior se indica a modo de ejemplo esta curva para un acero del tipo 35CrMo4. Se utiliza el parámetro relativo a la duración del enfriamiento entre 700 y 300°C ($\Delta t700/300$). En estas condiciones, tienen especial relevancia dos valores característicos que corresponden a las dos leyes de enfriamiento límite:

- el símbolo ΔtB , que tiene el valor del parámetro $\Delta t700/300$ correspondiente a la ley crítica de transformación bainítica, es decir, la velocidad de enfriamiento que da como resultado una estructura completamente bainítica.
- el símbolo ΔtM , cuyo valor de $\Delta t700/300$ corresponde a la ley crítica de transformación martensítica, y que puede ser una definición cuantitativa de la templabilidad del acero.

Cuando el parámetro $\Delta t700/300$ de una ley de enfriamiento es superior a ΔtB , la transformación da lugar a ferrita y perlita. Pero cuando este $\Delta t700/300$ se sitúa entre ΔtB y ΔtM , la estructura final está

constituida por una mezcla, en proporción variable de 2, 3 o 4 de los constituyentes ferrita, perlita, bainita y martensita. Si el parámetro $\Delta t_{700/300}$ es inferior a Δt_M , la transformación da lugar únicamente a martensita, y eventualmente austenita retenida.

Si retomamos la Figura A1-23, observamos que para los niveles de dureza obtenidos, con el acero considerado, después de la austenización y el enfriamiento en diferentes condiciones, tenemos que:

- Si $\Delta t_{700/300} < \Delta t_M$, la dureza resultante es máxima e igual a la dureza de la martensita (salvo que persista la austenita residual).
- Para $\Delta t_M < \Delta t_{700/300} < \Delta t_B$, la dureza disminuye cuando $\Delta t_{700/300}$ aumenta, lo que se traduce en la sustitución progresiva de la martensita por la bainita, y finalmente la desaparición de esta última en provecho de estructuras mixtas de ferrita y perlita.
- Finalmente, cuando $\Delta t_{700/300} > \Delta t_B$, la dureza continúa decreciendo a medida que la velocidad de enfriamiento es más lenta. Esta evolución es debida al hecho de que progresivamente la ferrita y la perlita se van tornando más gruesas, así la variación en sus respectivas proporciones.

Respecto a las condiciones de enfriamiento que conducen a la martensita, estas son todas aquellas que pasan por la meseta de dureza máxima que aparece en la zona superior izquierda del gráfico. En el extremo derecho de esta meseta encontramos el parámetro correspondiente a la ley de enfriamiento crítico de transformación martensítica (el enfriamiento más lento que da lugar únicamente a martensita LM). Como se muestra en las curvas siguientes, estos diagramas permiten también materializar los efectos de los elementos de aleación, así como cuantificar la influencia del contenido en carbono del acero.

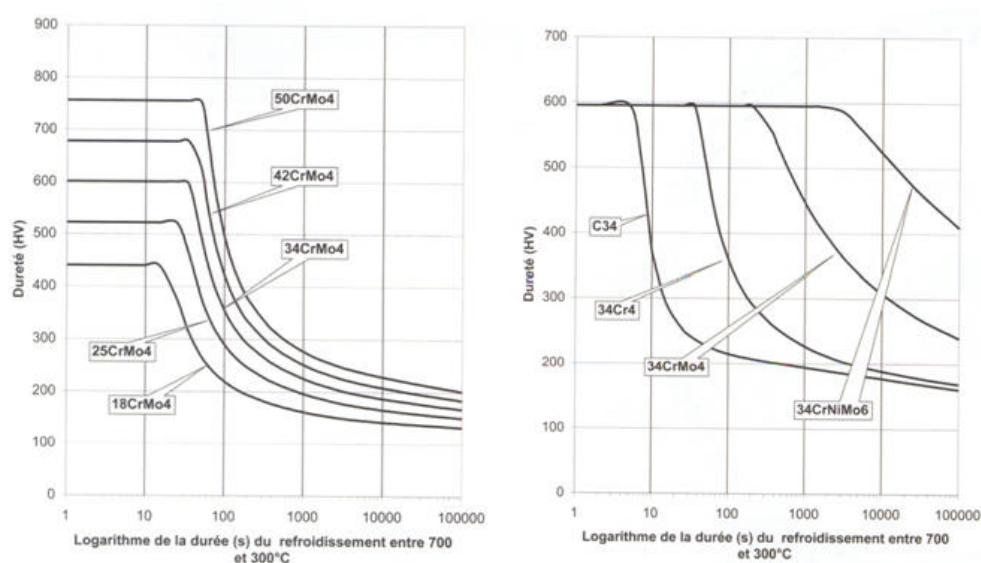


Figura A1-24: Curvas de dureza en función de la velocidad de enfriamiento. (9)

Para un contenido en carbono constante, la dureza máxima permanece invariable, pero la meseta martensítica se extiende hacia velocidades de enfriamiento más lentas a medida que aumenta el contenido en elementos de aleación. Por otra parte, cuando variamos el %C, la velocidad crítica de transformación martensítica se ve poco alterada, pero por el contrario, los niveles de dureza de la meseta martensítica se ven fuertemente influenciados.

La determinación experimental de estos diagramas de transformación es costosa y tediosa, motivos por los que se han desarrollado herramientas y modelos informáticos para calcular dichos diagramas.

A1.6. TEMPLABILIDAD DE LOS ACEROS

La templabilidad de un acero es la propiedad que determina la profundidad y distribución de dureza inducida mediante un proceso de temple. Los aceros que muestran una profunda penetración de la dureza resultante en dicho proceso de temple se considera que tienen una alta templabilidad, mientras que cuando la penetración de la dureza es baja nos referimos a aceros con una templabilidad baja.

Generalmente, el objetivo principal de un proceso de temple es obtener una dureza adecuada a una profundidad determinada: en consecuencia, la templabilidad del material es un aspecto de primer orden de importancia en la selección del tipo de acero para piezas que serán sometidas a tratamientos térmicos.

Para llegar a conseguir una estructura completamente martensítica, el acero debe ser templado a una velocidad que sea igual o mayor a la velocidad de enfriamiento crítica. Cuando la velocidad de temple es suficientemente rápida y la pieza es suficientemente delgada, puede asumirse que la velocidad de enfriamiento resultante es alcanzada en toda la sección, produciendo un componente completamente endurecido.

Sin embargo, este puede no ser el caso cuando las secciones son gruesas, debido a que el núcleo se enfriá a una velocidad menor que la superficie. En este caso, si puede modificarse el acero de forma que la velocidad crítica de enfriamiento sea menor, pueden conseguirse piezas de secciones gruesas con núcleos endurecidos hasta profundidades considerables. Esto permite, mediante los posteriores tratamientos de revenido conseguir componentes con la resistencia y ductilidad deseadas.

Adicionalmente, esto permite utilizar medios de temple menos severos, lo que evita la posibilidad de aparición de problemas de grietas y fisuras.

Debe evitarse confundir templabilidad con dureza: la dureza máxima conseguible en un acero depende fundamentalmente de su contenido en carbono, así como de la máxima velocidad de

enfriamiento consegurable durante el proceso de temple. Por otra parte, debido al factor tamaño, pueden aparecer limitaciones en la templabilidad del componente, y como consecuencia, la microestructura resultante no ser 100% martensítica.

La siguiente figura muestra el efecto que tiene sobre la dureza el % de carbono del acero y el contenido en martensita: como se puede apreciar, la templabilidad del acero está fuertemente condicionada a la composición química del acero, la temperatura de austenización y el tamaño de grano austenítico.

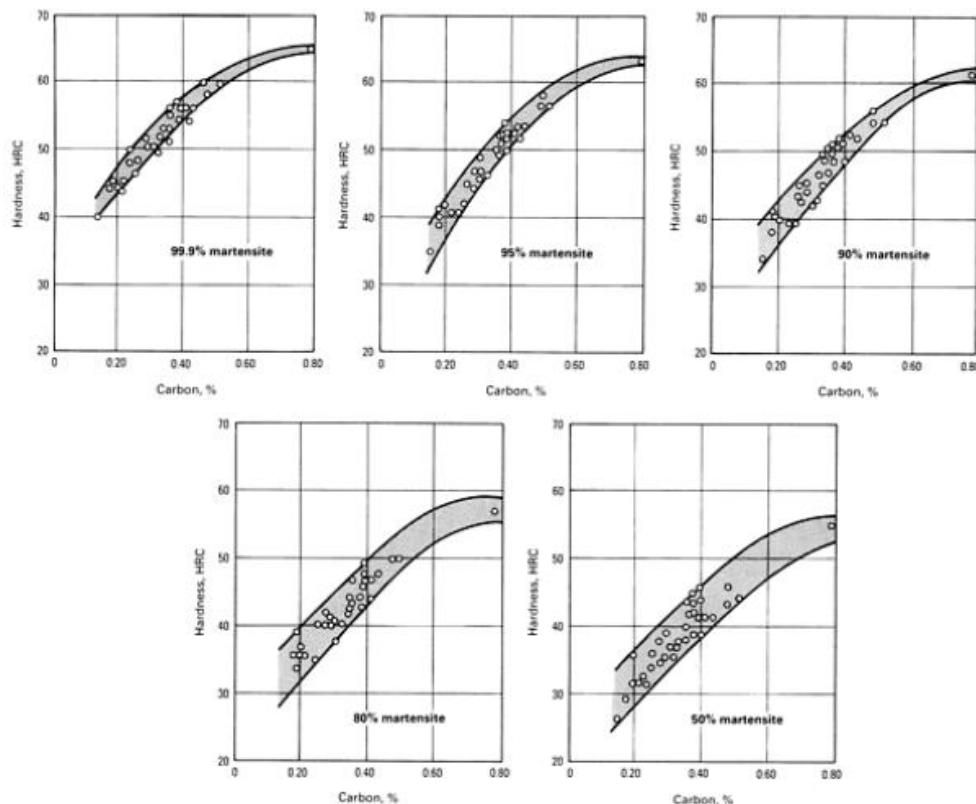


Figura A1-25: Efecto del % de carbono en la dureza para diversas estructuras martensíticas. (3)

No obstante, también debe contemplarse la microestructura previa del material como variable, puesto que en determinados casos (aceros de alto contenido en carbono), cuando existen carburos insolubles en la matriz austenítica para una temperatura de austenización dada, este carbono y estos elementos de aleación no participan en el mecanismo de templabilidad del acero, y como consecuencia, la dureza resultante es inferior a la que cabría esperar por composición química.

Las unidades de la templabilidad son las de la velocidad de enfriamiento ($^{\circ}\text{C/seg}$). Estas velocidades de enfriamiento, de acuerdo con los correspondientes diagramas de transformación de enfriamiento continuo, determinan la dureza y microestructuras resultantes del proceso de temple. No obstante, en la práctica las velocidades de enfriamiento se vienen expresando como una distancia, siendo habituales utilizar los conceptos distancia de Jominy y diámetro crítico ideal.

El conocimiento de la templabilidad del acero es necesario para efectuar una correcta selección de la combinación aleación del acero y tratamiento térmico, que permita minimizar las tensiones térmicas y deformaciones dimensionales en los procesos de producción.

Los ensayos de templabilidad determinan la capacidad del material para transformarse desde la fase austenítica en una estructura total o parcialmente martensítica, a una profundidad determinada por debajo de la superficie, aplicando determinadas condiciones de enfriamiento.

Un acero de elevada templabilidad transformará con elevadas tasas de martensita a profundidades relativamente elevadas, incluso con velocidades de enfriamiento relativamente bajas; por el contrario, un acero de baja templabilidad sólo podrá transformar hacia elevadas tasas de martensita en zonas próximas a la superficie y aplicando velocidades de enfriamiento elevadas.

Los aceros de alta templabilidad se aplican generalmente para la construcción de componentes que requieren alta resistencia, así como a piezas pequeñas pero que requieren una elevada precisión. La menor velocidad de enfriamiento requerida por estos aceros reduce las tensiones térmicas y las deformaciones.

Por otra parte, los aceros de baja templabilidad se aplicarán en la construcción de aquellas piezas en las que por su solicitud se requieran microestructuras ferrítico-perlíticas en el núcleo, lo que mejora su tenacidad.

Métodos de evaluación de la templabilidad de un acero

El test que se utiliza para evaluar la templabilidad de un acero está basado en el análisis de la respuesta de una probeta de acero frente a un enfriamiento aplicado en condiciones estandarizadas, de forma que diferentes velocidades de enfriamiento puedan ser reproducidas de forma consistente en diferentes ensayos.

Si bien existen diversos procedimientos para evaluar la templabilidad de un material, los métodos más conocidos son:

- Método Grossmann o del diámetro crítico ideal
- Método Jominy

En el primer caso, el procedimiento consiste en templar barras de acero de diferentes diámetros entre 0,5 y 2,5 pulgadas, en un cierto medio de temple. Posteriormente se examinan metalográficamente cortes transversales de éstas y la barra que contiene 50% de martensita en el centro define el diámetro crítico real, D_0 .

Lógicamente, el diámetro ideal cambiará de acuerdo a parámetros metalúrgicos como el tamaño de grano, o con los cambios en la composición de los elementos de aleación del acero.

D_0 depende en gran medida de la capacidad de extracción de calor del medio de temple, razón por la cual, se define como temple ideal aquel en el que la temperatura de la superficie de la barra se enfria instantáneamente a la temperatura del medio refrigerante, así se determina un diámetro crítico ideal, D_i . La severidad del refrigerante se caracteriza por un coeficiente H , el cual en el caso del temple ideal es infinito. En consecuencia, cuanto mayor sea D_i , mayor será la templabilidad.

A1. 34

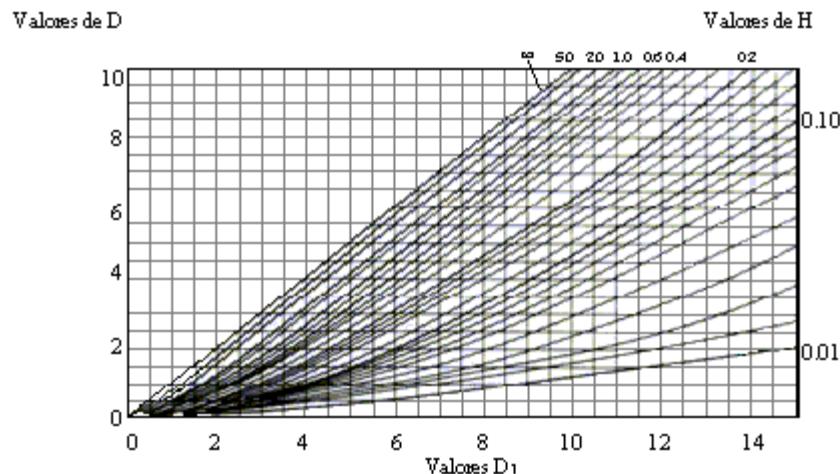


Figura A1-26: Diagrama para la estimación de H en función de D y D_i

Valores Típicos de H			
Agitación	Medio de Temple		
	Aceite	Agua	Salmuera
Ninguna	0,25 - 0,30	0,90 - 1,0	2,0
Moderada	0,35 - 0,40	1,2 - 1,3	
Fuerte	0,50 - 0,80	1,0 - 2,0	5,0

No obstante, la determinación de la templabilidad a partir del test de Jominy (ASTM A255) es hoy en día uno de los más empleados, por la facilidad de su ejecución y la regularidad de los resultados, así como por su aplicabilidad en un amplio espectro de aleaciones de aceros.

La probeta consiste en una barra de 1 pulgada de diámetro por 4 pulgadas de longitud: esta probeta, que previamente al mecanizado debe normalizarse, es sometida a temple con agua por uno de sus extremos. El test comporta el calentamiento del material hasta temperatura de austenización, después se coloca la probeta en el soporte en el que se efectuará el proceso de temple: uno de los extremos de la probeta es templado mediante una columna de agua, mientras que el extremo opuesto

se enfria lentamente al aire. Las secciones intermedias de la barra se ven así sometidas a un amplio rango de velocidades de enfriamiento.

Después del proceso de temple, sobre la superficie cilíndrica de la probeta se rectifican dos planos paralelos de una profundidad de 0.015 pulgadas para eliminar la capa externa descarburada, y posteriormente se efectúan ensayos de dureza Rockwell C a partir del extremo templado con agua a intervalos de 1/16 pulgadas para aceros aleados o de 1/32 pulgadas para aceros al carbono.

La Figura A1-27 muestra un diagrama típico resultante de este test Jominy: presenta la evolución de la dureza resultante, expresada en HRc, en función de la velocidad de enfriamiento, lo que equivale a la templabilidad del acero. La zona de la probeta que recibe directamente el chorro de agua se enfriá más rápido y se endurece más, mientras que al alejarse del extremo enfriado, la dureza baja correlativamente con una disminución de la velocidad de enfriamiento.

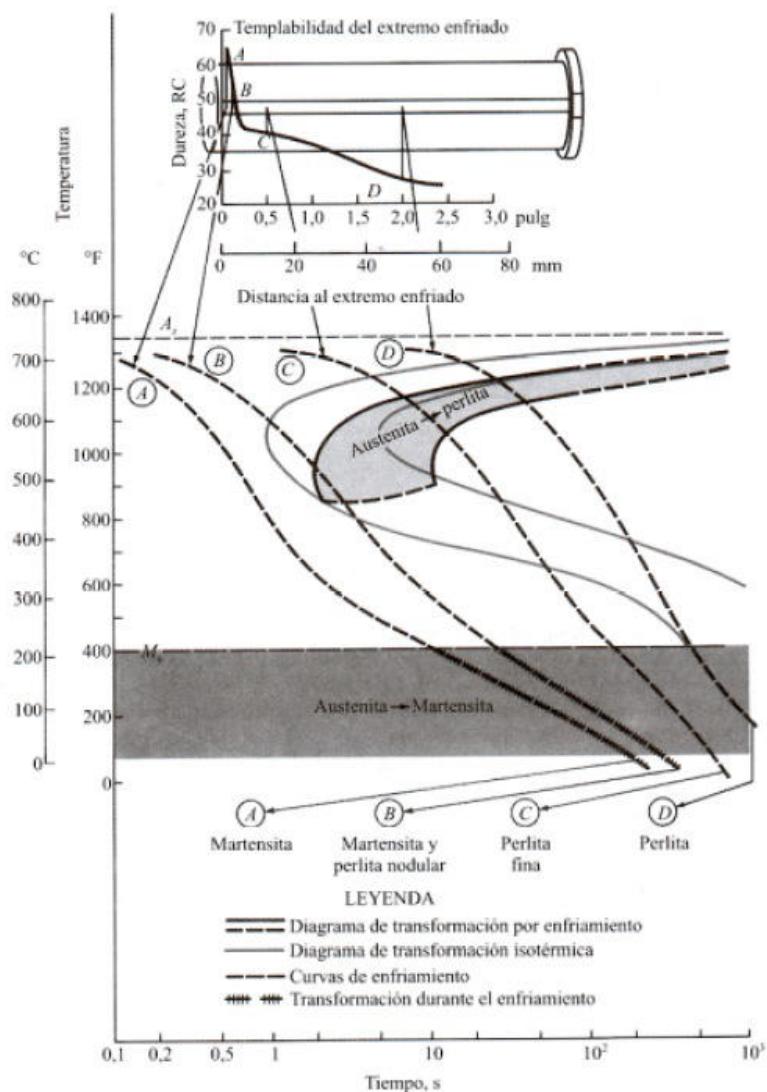


Figura A1-27: Perfil de dureza de temple en función de la profundidad para una probeta normalizada. Correlación con el diagrama CCT. (1)

Efecto de la composición química del acero en la templabilidad

Como se ha indicado anteriormente, la templabilidad se ve afectada por factores metalúrgicos como el tamaño de grano austenítico: un grano muy fino tiene mucha área de borde de grano que facilita la nucleación de ferrita y perlita, disminuyendo la templabilidad del acero.

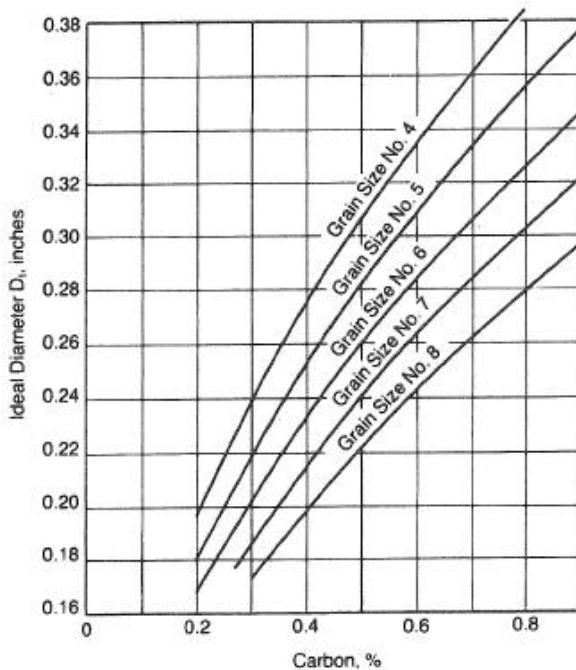


Figura A1-28: Efecto del %C y del tamaño de grano en el diámetro ideal. (10)

La nucleación de la ferrita y la perlita tiene lugar en las heterogeneidades como los límites de grano. Por tanto, incrementando el tamaño de grano se reducen los sitios de nucleación disponibles, lo que retarda la velocidad de la transformación de fase. No obstante, este método no suele utilizarse debido a que para lograr incrementos sustanciales en la templabilidad se requieren grandes tamaños de grano, los cuales se obtienen a partir de temperaturas de austenización elevadas. Sin embargo, esto resulta en microestructuras muy groseras, con tenacidad y ductilidad reducidas, aumentando también su tendencia al agrietamiento en la fase del temple.

Como ya se indicó en el apartado 1.1.3, el contenido en carbono presente en la aleación es un factor de afectación de primer orden en la templabilidad del material. El carbono controla la dureza de la martensita, sin embargo, para altos contenidos en carbono, la temperatura crítica para la formación de la martensita se reduce, y si el %C es suficientemente alto, la transformación de austenita a martensita puede llegar a ser incompleta cuando el temple se efectúa hasta temperatura ambiente, resultando en una tasa de austenita retenida en la microestructura. Esta microestructura compuesta

provoca una disminución de la dureza del acero, aún y cuando la dureza de la fase martensítica es por sí misma alta.

El carbono también incrementa la templabilidad debido a que provoca un retardo en la formación de perlita y perlita. La reducción en la velocidad de esta reacción favorece la formación de martensitas aún con velocidades de enfriamiento más lentas.

Sin embargo, los aceros de elevado contenido en carbono son propensos a la deformación y el desarrollo de fisuras durante el tratamiento térmico, y también pueden ser difíciles de mecanizar en su estado de recocido previo al tratamiento térmico.

Por tanto, un alto contenido en C no siempre es deseable, y por ello, una alternativa para aumentar la dureza y templabilidad del acero de bajos porcentajes de C es añadir otros elementos de aleación, como el Cr, Mn, Mo, Si, V, Ni y B. La presencia de estos elementos retarda la transformación de austenita a perlita y ferrita: esto es debido a la necesidad de una redistribución de los elementos de aleación durante la transformación de fase difusional. La solubilidad de los elementos de aleación varía entre las diferentes fases, y la interfase entre las nuevas fases en crecimiento no puede moverse sin que tenga lugar la difusión de los elementos, siendo este un proceso lento. De forma que tienen lugar algunas interacciones complejas entre los diferentes elementos de aleación, las cuales también afectan a la temperatura de transformación de fase y a la microestructura resultante.

De entre los elementos de aleación indicados, el **boro** es el que tiene un efecto más marcado en la templabilidad, particularmente para los aceros con bajo contenido de carbono, debido a que retrasa la transformación de la austenita en ferrita, lo cual facilita la obtención de martensita o bainita. Ha sido ampliamente reconocido que el boro o compuesto de boro precipita en los límites de grano austenítico, lo que reduce la energía de interfase en dichos límites. Debe tenerse en cuenta que la influencia del boro sobre la templabilidad depende de los otros elementos de aleación: este elemento tiene una fuerte afinidad por el oxígeno y el nitrógeno, con los cuales forma sus compuestos; no obstante, el B únicamente afecta a la templabilidad de los aceros cuando se encuentra en solución. Por ello, se requiere la adición de elementos como aluminio, zirconio y titanio, elementos de protección del boro, que reaccionan preferentemente con el oxígeno y el nitrógeno del acero.

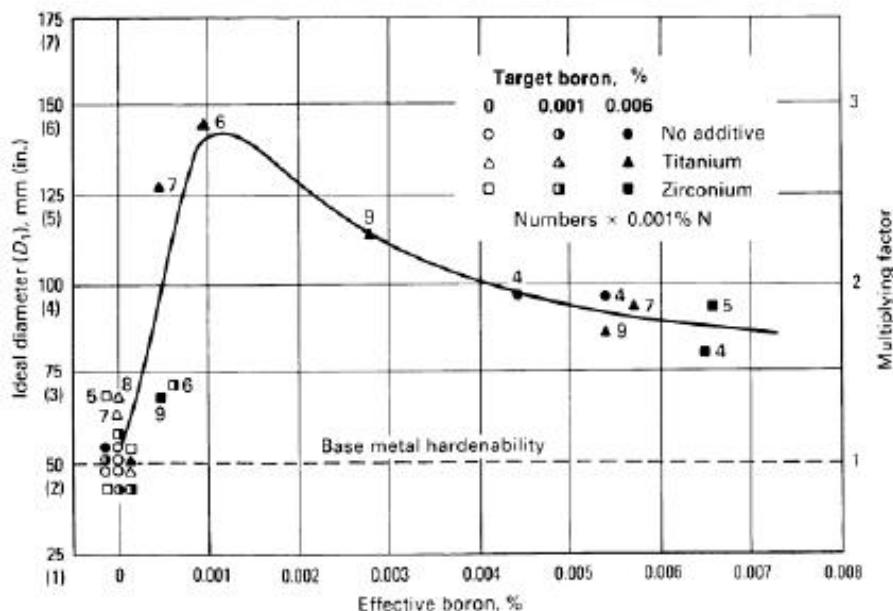


Figura A1-29: Efecto del %B efectivo en la templabilidad de un acero tipo 8620. (3)

Habitualmente se requiere únicamente contenidos en torno al 0.001 a 0.003% para conseguir un efecto equivalente a un 0.5% de Mo. La figura anterior ilustra cómo con muy pequeñas adiciones de boro se consigue una templabilidad óptima, especialmente cuando este elemento está protegido con adiciones de titanio o zirconio.

En aceros de cementación, el efecto del boro en la templabilidad de la capa exterior puede perderse por completo cuando el nitrógeno es abundante en la atmósfera de cementación.

Por otra parte, indicar también que el coste del boro es habitualmente mucho menor que el de otros elementos de aleación necesarios para conseguir aproximadamente el mismo efecto de templabilidad.

A1.7. CLASIFICACIÓN DE LOS ACEROS

Los aceros constituyen la categoría de materiales metálicos más ampliamente utilizada, debido fundamentalmente a que pueden fabricarse en grandes cantidades y a partir de métodos relativamente poco costosos y de acuerdo a especificaciones muy precisas. Por otra parte, son capaces de proporcionar un amplio espectro de características y propiedades mecánicas, con límites elásticos que pueden variar entre 200 a 300 MPa, con excelentes ductilidades, hasta más de 1400 MPa con altos límites de tenacidad a la fractura.

Asimismo, podemos encontrar muy diversas formas de clasificar a los aceros. Algunas de las clasificaciones que se utilizan están basadas en parámetros tales como:

- La composición: aceros al carbono, de baja aleación, inoxidables, etc.
- El proceso de fabricación: Siemens, Bessemer, hornos eléctricos, etc.
- Contenido en carbono respecto al eutectoide: hipoeutectoide, hipereutectoides y eutectoides.
- El grado de desoxidación: calmados, semicalmados y efervescentes.
- En función de su microestructura: ferríticos, perlíticos, martensíticos, etc.
- En función del tratamiento térmico: recocido, normalizado, bonificado, procesado termomecánico, etc.
- En función del método de acabado: laminado en caliente o laminado en frío.
- En función de la forma: en barra, láminas, tubos, extruidos, formas estructurales, etc.
- En función del nivel de resistencia mecánica, de acuerdo a especificaciones ASTM.

A1. 39

No obstante, las más habituales son las clasificaciones del acero por su composición química, por sus propiedades y clasificación del acero por su uso; cada una de estas clasificaciones a la vez se subdivide o forma parte de otro grupo de clasificación.

La siguiente clasificación, sin ser exhaustiva, suele utilizarse para agrupar a los aceros en diferentes familias, basándonos en su composición química:



La American Iron and Steel Institute (AISI) define a los aceros al carbono como aquellos en los que no se especifica o requiere adición de cromo, cobalto niobio, molibdeno, níquel, titanio, tungsteno vanadio o circonio, o cualquier otro elemento con el objetivo de obtener una característica o efecto específico; cuando el contenido mínimo especificado de cobre no excede de un 0.4%; o

cuando el máximo contenido especificado para cualquier de los siguientes elementos no es excedido: manganeso 1.65%, silicio 0.6% y cobre 0.6%.

- Los aceros al carbono generalmente contienen menos del 1% de carbono, y pequeñas cantidades de manganeso, fósforo, azufre y silicio. Se trata del tipo básico de acero, que contiene menos del 3% de elementos que no son hierro ni carbono. Cuando su contenido en carbono es inferior al 0.6% son conocidos como aceros de construcción. Pueden subdividirse en:

- A1. 40
- Acero de alto carbono: el acero al carbono que contiene mas de 0.6% y hasta un 1.5% de carbono, con 0.3 a 0.9% de manganeso. Se suelen utilizar como materiales de muelles o cables de elevada resistencia. Cuando los contenidos en carbono son muy altos, suelen procesarse termomecánicamente para obtener microestructuras consistentes en partículas de carburos proeutectoides esféricas, discontinuas y ultrafinas y con granos equiaxiales. Son aceros duros y resistentes, aunque menos dúctiles que los aceros al carbono. Habitualmente se utilizan en estado de temple y revenido, forma en la que son especialmente resistentes al desgaste. Generalmente se adicionan a la aleación elementos como cromo, vanadio, tungsteno y molibdeno, elementos que combinados con el carbono forman precipitan para formar carburos, duros y resistentes al desgaste.
 - Acero de medio carbono: contienen entre 0.3 y 0.6% de carbono y 0.6 a 1.65% de manganeso. El incremento en carbono se traduce en un incremento de resistencia y dureza, reduciendo su ductilidad y dificultando su mecanibilidad. Estos aceros suelen ser utilizados para operaciones de temple y revenido para mejorar sus propiedades mecánicas. La adición de elementos como Cr, Ni y Mo mejoran la respuesta al tratamiento térmico, obteniéndose de este modo una gran variedad de combinaciones resistencia-ductilidad.
 - Acero de bajo carbono: aceros al carbono que contienen menos de 0.3% de carbono. Suelen tener un buen comportamiento en el mecanizado, así como una buena ductilidad. No responden al tratamiento térmico debido a que no forman martensita, si bien son endurecibles por acritud.
-
- Los aceros de baja aleación constituyen una categoría de materiales ferrosos que presentan mejores propiedades mecánicas que los aceros al carbono, como resultado de la adición de elementos aleantes tales como el Ni, Cr y Mo. El contenido total de elementos de aleación puede variar desde 2% hasta niveles cercanos a los de los aceros inoxidables, los cuales contienen un mínimo del 10% de cromo.

Para muchos aceros de baja aleación, la función principal de los aleantes es incrementar su templabilidad, con objeto de optimizar sus propiedades mecánicas después del tratamiento térmico. No obstante, en algunos casos las adiciones de aleantes se utilizan para reducir su degradación ambiental cuando están sometidos a determinadas condiciones de servicio.

A1. 41

- Los aceros de alta aleación contienen otros metales (>8%), añadidos intencionadamente para mejorar determinadas propiedades del metal. Los principales elementos que se adicionan habitualmente son: Mn, Ni, Cr, Mo, W, V, Co, Si, B, Cu, Al, Ti y Nb. Como se describirá en el siguiente apartado, cada uno de estos elementos aporta determinadas características y propiedades al acero. Dentro de este grupo de materiales, podemos destacar por su importancia comercial dos familias de aceros: aceros inoxidables y aceros de herramientas.
 - **Aceros inoxidables:** contiene más del 12% de cromo y presenta una excelente resistencia a la corrosión en diversos medios, si bien este contenido en cromo debe ser mayor cuando las aplicaciones del acero requieren trabajar a elevadas temperaturas. El Cr es un metal BCC y forma una solución sólida de solubilidad total, estable a temperatura ambiente. El efecto del Cr reside en la formación de una película pasiva continua y protectora de óxido de cromo Cr_2O_3 en la superficie, combinada con la acción del Ni, que colabora en la estabilización de la capa de óxido. La adición de % crecientes de Cr hace que disminuya el dominio austenítico del Fe, que llega a desaparecer para >12.5%Cr. En general los aceros inoxidables se suelen clasificar en cuatro grupos: inoxidables ferríticos, martensíticos, austeníticos y endurecidos por precipitación. También podemos considerar en este grupo a los aceros refractarios.
 - **Inoxidables martensíticos:** Estas aleaciones basadas en Fe y Cr, contienen entre 12% y 17% Cr y el suficiente C (0.15 a 1%) para hacer posible una estructura martensítica a partir del temple desde el estado austenítico. Su resistencia a la corrosión es relativamente pobre en comparación con los inoxidables austeníticos y ferríticos. Por otra parte, pueden alcanzar una elevada dureza, consecuencia de su estructura martensítica y en ocasiones resultado de la presencia de una fina precipitación de carburos primarios.

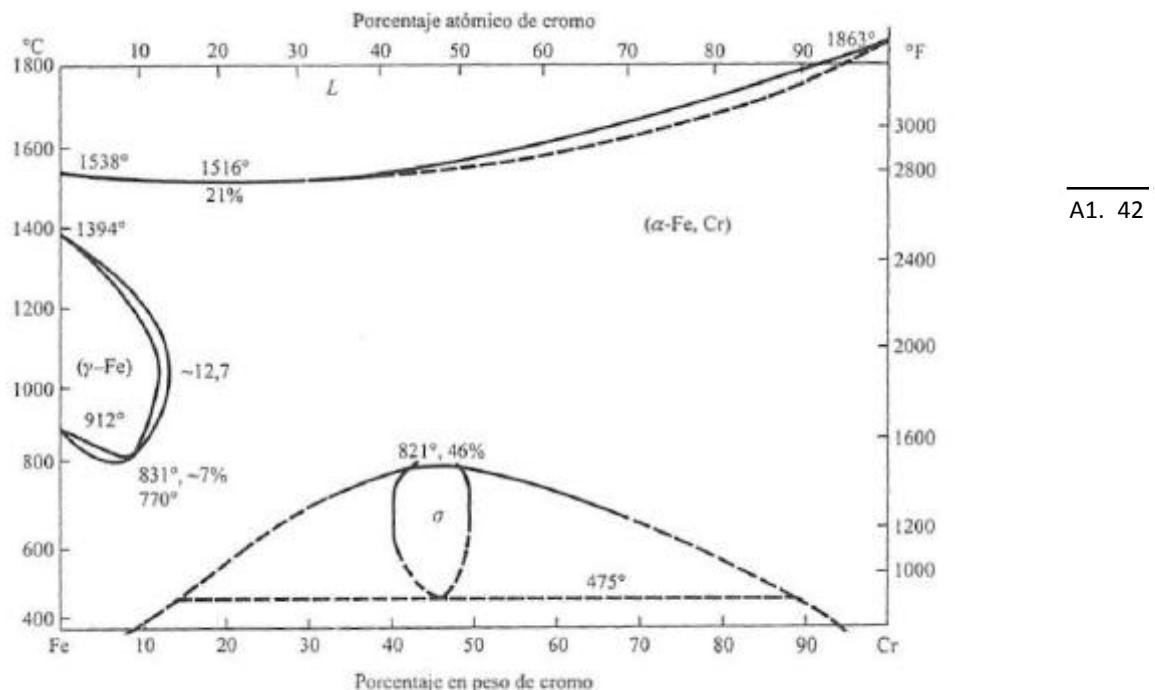
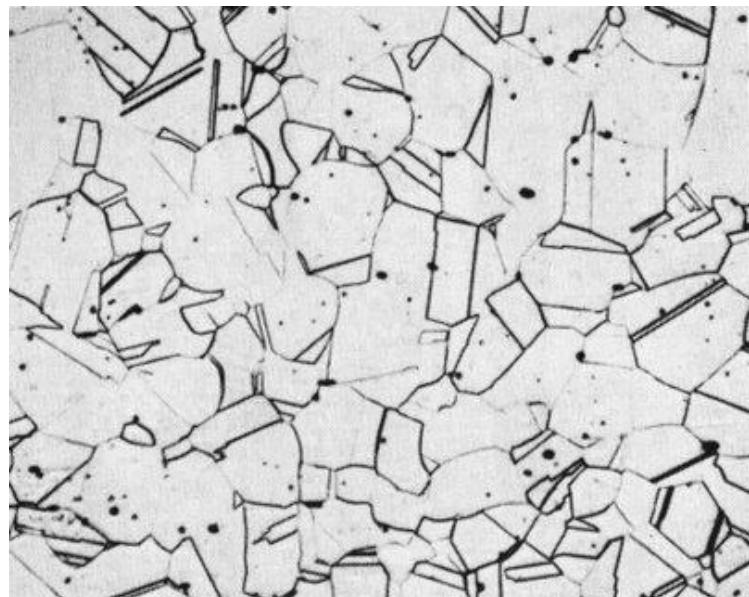


Figura A1-30: Diagrama de equilibrio de fases para el sistema Fe-Cr. (1)

- **Inoxidables ferríticos:** son esencialmente aleaciones binarias Fe-Cr, con un 12 a un 30% Cr. Se les conoce como ferríticos porque su estructura es en su mayor parte ferrítica en condiciones normales de tratamiento térmico. Su contenido en carbono es muy bajo (0.08 a 0.12%). Debido al bajo contenido en C y al carácter alfágeno del Cr, no es posible transformarlos por completo en austenita, por lo que no se pueden templar. Son blandos y dúctiles, aunque endurecibles por deformación plástica en frío. Debido a su bajo %C, no son propensos a formar carburos, lo que les hace menos susceptibles a la corrosión.
- **Inoxidables austeníticos:** En este caso se trata de aleaciones terciarias de Fe-Cr-Ni. Los contenidos de Ni se sitúan entre un 7 y un 20%, mientras que el Cr se sitúa entre el 16 y el 25%. La presencia del elemento gammágeno Ni (FCC) permite obtener la estructura FCC a temperatura ambiente, además de mejorar el comportamiento frente a la corrosión.



A1. 43

Figura A1-31: Microestructura de un acero inoxidable austenítico.

- *Inoxidables endurecibles por precipitación:* Estos aceros combinan una alta resistencia a la corrosión con mejoradas características mecánicas. Suelen contener alrededor de un 17% Cr y porcentajes variables de Ni. Las mejores características mecánicas se obtienen después de un tratamiento térmico de solubilización seguido de un enfriamiento rápido en aceite, y finalmente un envejecimiento por precipitación de compuestos intermetálicos de Fe y Ni con otros aleantes presentes como Al, Mo o Cu.
- *Aceros refractarios:* Son aceros con buenas propiedades mecánicas ante esfuerzos de corto y largo plazo, y se caracterizan por su especial resistencia a los efectos de gases de productos de combustión a altas temperaturas, así como también frente a sales y metales fundidos, a temperaturas superiores a 550° C. Sin embargo, su resistencia depende mucho de las condiciones de aplicación. Generalmente se trata de aleaciones que contienen elevados porcentajes de cromo y níquel, de forma que aumenta su resistencia a la corrosión y oxidación en los ambientes y en las elevadas temperaturas de servicio a las que se verán expuestos, puesto que los aceros al carbono y de baja aleación no poseen la suficiente protección contra la corrosión y la resistencia mecánica requeridas en estas condiciones. La distinción habitual entre aceros resistentes a alta temperatura y resistentes a la corrosión es

basada en el contenido en carbono de la aleación. Estos aceros pueden también ser clasificados en base a su microestructura: austenítica, ferrítica, martensítica o ferrítica-austenítica (dúplex). Algunos ejemplos típicos para aceros refractarios son los aceros ferríticos con un 27% de cromo y los austeníticos cromo-níquel de 25-20 y 25-12.

A1. 44

- Aceros de herramientas: Los aceros de herramienta son aceros que se emplean en la fabricación de utilajes o herramientas para la transformación de materiales tales como acero, aluminio, plástico, etc. Estos aceros, se clasifican entre ellos dependiendo de las condiciones de trabajo a las que se va a someter el utilaje en cuestión, siendo las principales clasificaciones las siguientes: aceros de herramienta para trabajo en caliente, aceros de herramienta para trabajo en frío, aceros de herramienta para plásticos y aceros rápidos.

Por tanto, son aceros diseñados para tener una alta resistencia al desgaste, tenacidad y dureza, y en algunos casos indeformabilidad. En muchas ocasiones las condiciones de utilización comporta además elevadas temperaturas de servicio. Debido a ello, suelen emplearse aleaciones complejas de alto contenido en carbono y en las cuales se han añadido otros elementos en cantidades relativamente importantes, como cromo, tungsteno, molibdeno, vanadio o manganeso, de forma que se obtienen aleaciones que son capaces de dar respuesta a las severas condiciones de servicio, introduciendo un buen control dimensional y reduciendo la posibilidad de agrietamiento durante el tratamiento térmico. No existe una única aleación que aúne máxima resistencia al desgaste, tenacidad y resistencia a elevadas temperaturas, por lo que la selección del material adecuado para cada aplicación es una tarea fundamental para obtener la combinación óptima de propiedades. Los métodos de selección de cualquier acero para herramientas, tanto si se refieren a diagramas, gráficas o tablas están basados, fundamentalmente, en la experiencia con los distintos aceros y sus usos. La selección de un acero de herramientas siempre presenta alguna exigencia o compromiso; el más importante viene a ser la interrelación de la resistencia al desgaste con la tenacidad, propiedades éstas que son antagónicas. La estabilidad en servicio de las herramientas será tanto mayor en cuanto las propiedades o características antes indicadas –dureza y resistencia a la compresión, resistencia al desgaste y tenacidad– sean alcanzadas.

En la **dureza** influye, fundamentalmente, la presencia de carburos embebidos en la matriz martensítica. Estos carburos son partículas extremadamente duras presentes en la masa del acero en forma de inclusiones. La presencia de los carburos en la estructura del acero está, manifiestamente, probada cuando el contenido de carbono disuelto en la austenita aumenta por encima de límite de solubilidad necesario para que se forme después la suficiente martensita en el temple. Mediante la adición de elementos tales como el cromo, molibdeno, vanadio, volframio, titanio, etc., el carburo de hierro (Fe_3C) se transforma en otros carburos de dureza superior.

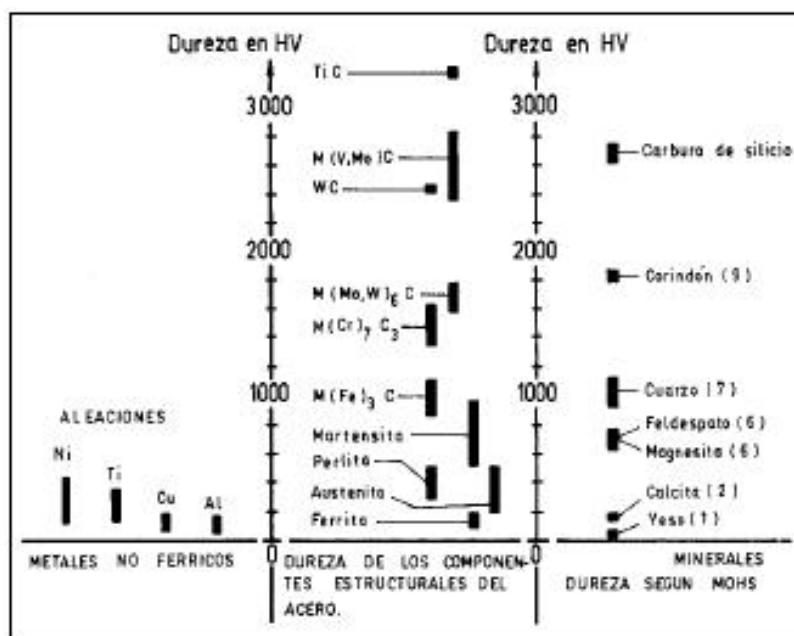


Figura A1-34: Comparación de durezas de los componentes estructurales del acero, con la de distintos metales no ferrosos y con otras sustancias minerales. (11)

La resistencia a la compresión y la dureza siempre se hallan en una estrecha relación, por lo que elevando la dureza se aumenta, asimismo, el límite de fluencia del material, y por tanto, su resistencia a la compresión.

Por otra parte, en general la **resistencia al desgaste** es un fenómeno difícil de analizar en razón de la multiplicidad de los mecanismos que entran en juego; en cuanto que su influencia en los procesos de hechurado y de puesta en forma de los materiales en general, depende de la cantidad de carburos presentes en la estructura del acero con el que se ha fabricado la herramienta y, también, de su

dureza de uso después de templada y revenida. El desgaste es un fenómeno consecutivo al rozamiento o fricción entre la herramienta y el material trabajado que se traduce en una degradación superficial de las partes activas de los útiles y herramientas por mecanismos tales como desgaste por adhesión y desgaste por abrasión, estando estrechamente relacionado con el coeficiente de rozamiento entre la herramienta y el metal a conformar. La resistencia al desgaste durante el trabajo en frío de los metales depende de la cantidad de carburos presentes en la estructura del acero, después del temple y revenido de las estampas, moldes y matrices. Por consiguiente, para incrementar la resistencia al desgaste de las herramientas hay que templarlas a la máxima dureza teniendo en cuenta también el tamaño, naturaleza, y forma de los carburos.

En lo relativo a la **tenacidad**, debe entenderse esta propiedad como la capacidad que tiene una herramienta para contrarrestar el riesgo de rotura en servicio; por tanto, el útil o la herramienta no debe variar ni de forma ni de dimensiones bajo los esfuerzos aplicados en su trabajo. La energía de choque que se produce en la práctica debe compensarse más elástica que plásticamente. Esta precisión necesitará que las herramientas en estado tenaz tengan un límite elástico o límite de fluencia elevado. En el caso de matrices de corte, la tenacidad se caracteriza por la resistencia contra la rotura por desconchamiento de las aristas o filos cortantes.

El comportamiento de resistencia a la rotura de una herramienta requiere cierta plasticidad del acero que permite eliminar los puntos de tensión que se producen durante la construcción, mecanización o funcionamiento de la herramienta. Esta plasticidad es necesaria para que no se produzcan eventuales grietas.

La tenacidad depende de la estructura alcanzada por tratamiento técnico, y de la composición química del acero utilizado. Alto contenido de carbono y gran cantidad de carburos implica una elevada dureza y alta resistencia al desgaste del acero, pero disminuye muy significativamente la tenacidad después de templado; generalmente, los materiales muy duros carecen, en gran medida, de tenacidad.

Los aceros de herramientas para trabajo en frío, considerando fundamentalmente a los aceros aleados y aceros rápidos, pueden agruparse en tres grupos principalmente, según las normas internacionales:

- ***GRUPO I:*** Son aceros de baja aleación, calificados como aceros resistentes al choque –aceros tenaces–, pero débilmente resistentes al desgaste. Su contenido de carbono ($C = 0,40 \div 0,70\%$) se disuelve por completo en la austenita durante el tratamiento, aumentando la dureza de temple en razón al contenido de carbono del acero

correspondiente. Dicha dureza no sobrepasa los 60 HRC, y es mínima la proporción de austenita retenida presente en la estructura de temple. Los aceros de este grupo se emplean en la fabricación de matrices, estampas y demás útiles que procesan metales de distintos formatos.

- **GRUPO II:** Son aceros de media aleación con un contenido de carbono comprendido entre 0,40 y 1,00%. Los aceros de más alto carbono, después del temple y revenido, tienen menor tenacidad y mayor resistencia al desgaste que los aceros del grupo I. Los aceros de más bajo carbono, son aceros aleados Cr-Mo-V (Cr = 5%; Mo = 1,30%; V = 0,50 ÷ 1,00%). Éstos son aceros universalmente utilizados para trabajos en caliente que se emplean, también, en la fabricación de ciertas herramientas para trabajos en frío; sobretodo, en aquellos útiles que necesiten una elevada tenacidad, sacrificando sensiblemente su nivel de dureza y resistencia al desgaste. Después del temple se alcanzan durezas próximas entre 54 ± 1 HRC; su estructura está compuesta de martensita y carburos $M(Cr)_7C_3$ no disueltos, en un volumen aproximado al 5%. La dureza de estos carburos es significativamente mayor que la dureza de la martensita donde se ubican; ya que dichos carburos pueden alcanzar los 68 HRC. Los aceros de este grupo se emplean en la construcción de matrices, estampas y otros útiles de conformado y procesado de materiales metálicos.
- **GRUPO III:** Se compone de los siguientes aceros ledeburíticos: (1) aceros al cromo (Cr = 12%); y (2) aceros rápidos con menor y mayor contenido de carbono (C = 0,85 ÷ 1,30%). Todos ellos de gran aleación y carbonos significativamente elevados. Su alto contenido de carbono permite separar, al final de la solidificación del metal, el carburo eutéctico ledeburita que da su nombre característico a estos aceros. La cantidad de carburos $-M(Cr)_7C_3$ y $M(V, Mo)C$ — depende del contenido de carbono en el acero, y de los elementos aleantes. Estos carburos son mucho más duros que la propia cementita $M(Fe_3)C$ y se encuentran repartidos, de una forma más o menos regular en la masa del acero, en porcentajes significativamente altos – aprox. 20% del volumen –. Los aceros ledeburíticos a pesar de que presenta, después de templados, una considerable proporción de austenita retenida, alcanzan durezas de temple al rededor de los 63 y 65 HRC. Una vez

templados y revenidos consiguen, además, una muy buena resistencia al desgaste, alta resistencia a la compresión, y una moderada baja tenacidad. Los aceros del grupo III se emplean en la construcción de herramientas y útiles que procesan materiales metálicos duros.

A1. 48

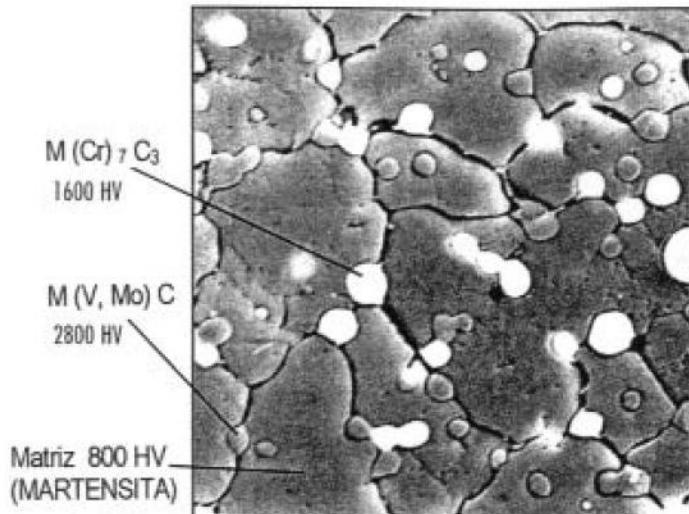


Figura A1-35: Microestructura de un acero ledeburítico (Cr 12%).

Los aceros de herramientas utilizados para trabajo en caliente, son los de menor contenido en carbono de la familia de los aceros para herramientas dado que al trabajar sobre metales calientes, blandos, no se les exige una dureza tan alta como a los aceros del grupo anterior. Se trata siempre de aceros aleados para evitar el rápido descenso de la dureza y resistencia habitual en el calentamiento de los aceros al carbono. Bajo este aspecto, los elementos carburígenos son los que mejor se comportan debido a la estabilidad y dureza de los carburos metálicos.

Efecto de los elementos de aleación en las propiedades de los aceros

Los aceros son uno de los grupos de aleaciones más complejos de uso común. Las sinergias del efecto de los elementos de aleación con el tratamiento térmico producen una gran variedad de microestructuras y propiedades.

A continuación se describen de forma breve el efecto de diversos elementos durante la etapa de fabricación del acero y en las características de la aleación. Debe indicarse también que a menudo el efecto de un elemento de aleación puede modificarse debido a la influencia de otros elementos. Estas interrelaciones deben considerarse cuando se evalúa un cambio en la composición del acero.

Elemento	Características
Carbono	El carbono tiene una moderada tendencia a segregarse, siendo estas segregaciones más significativas que las segregaciones de otros elementos. El carbono tiene un efecto importante en las propiedades del acero, siendo el principal endurecedor en todos los tipos de aceros. La resistencia mecánica incrementa con el incremento en porcentaje de carbono (hasta aproximadamente un 0.85%C). La ductilidad y la soldabilidad decrecen con los incrementos de carbono.
Manganeso	Este elemento es básico en todos los aceros comerciales. Actúa como un desoxidante y también neutraliza los efectos nocivos del azufre, facilitando la laminación, moldeo y otras operaciones de trabajo en caliente. Aumenta también la penetración de temple y contribuye a su resistencia y dureza. Tiene una menor tendencia a la macro segregación que el resto de los elementos comunes. El manganeso es beneficioso para mejorar el acabado superficial en todos los rangos de carbono (excepto para aceros con muy bajo carbono) y es particularmente beneficioso en los aceros resulfurizados. Contribuye a la resistencia y dureza del acero, y el incremento de manganeso provoca también una disminución de la ductilidad y de la soldabilidad, pero en menor medida que el carbono. El manganeso incrementa significativamente la templabilidad del acero. Es un endurecedor de la ferrita.
Fósforo	Aunque también se segregá, lo hace en menor medida que el carbono y el azufre. Los incrementos de fósforo aumentan la dureza y la resistencia, pero disminuyen la ductilidad a la tenacidad al impacto, siendo este un efecto más evidente en aceros templados y revenidos de alto contenido en carbono. En ocasiones, mayores contenidos en fósforo son especificados en aceros de bajo carbono para mejorar su mecanibilidad. También incrementa la templabilidad y es un endurecedor de la ferrita.
Azufre	Normalmente es una impureza y se mantiene a un bajo nivel. Los incrementos en el contenido en azufre reducen la ductilidad transversal y la tenacidad al impacto, aunque su impacto es menor en las propiedades mecánicas longitudinales. La soldabilidad también se ve reducida con el incremento en el %S. Este elemento es muy negativo cuando se buscan buenos acabados superficiales, especialmente en aceros de bajo carbono y bajo manganeso. Por este motivo, a menudo únicamente se establecen límites máximos de S en las composiciones de los aceros. El S también se añade intencionadamente para mejorar las propiedades de mecanibilidad, para lo cual se combina con el manganeso para formar inclusiones de sulfuros que facilitan la rotura de las virutas de corte. El S tiene mayor tendencia a formar segregaciones que otros elementos de aleación.
Silicio	Es uno de los principales agentes desoxidantes utilizados por los fabricantes de aceros; no obstante, el contenido de silicio presente está relacionado con el tipo de acero. Aunque endurecedor de la ferrita, este elemento es menos efectivo que el manganeso para provocar un aumento de la resistencia y la dureza. Asimismo, su tendencia a segregarse es significativamente menor. Es un elemento que puede aumentar de forma sustancial las propiedades magnéticas del acero.
Cobre	Muestra una tendencia moderada a segregarse, y cuando se encuentra en contenidos apreciables, es un elemento que deteriora las operaciones de conformado en caliente. Sin embargo, el cobre es beneficioso para mejorar la resistencia a la corrosión atmosférica cuando está presente en contenidos superiores al 0.20%. Es un elemento estabilizador de la austenita.

Plomo	Este elemento se añade en algunas ocasiones a las aleaciones en forma de partículas finas y dispersas con objeto de mejorar las características de mecanibilidad de los aceros.
Boro	Este elemento incrementa sustancialmente la templabilidad. Los aceros tratados al boro lo contienen en un rango que se suele mover entre el 0.0005 y el 0.003%. El boro es particularmente efectivo en aceros de bajo contenido en carbono.
Cromo	Generalmente, este elemento se añade para mejorar la resistencia a la corrosión y la oxidación de la aleación, para mejorar la templabilidad, para aumentar la resistencia a altas temperaturas, o para mejorar la resistencia a la abrasión en aleaciones de alto contenido en carbono. El cromo es un elemento con una fuerte tendencia a formar carburos. Los carburos de hierro complejos que se forman se solubilizan lentamente en la austenita, motivo por el cual, en los tratamientos térmicos se requiere un suficiente tiempo de calentamiento antes del temple. El cromo es un elemento endurecedor, y es frecuente su uso combinado con elementos que mejoren la tenacidad como el níquel, para mejorar las propiedades mecánicas resultantes. A altas temperaturas, el cromo contribuye a mejorar la resistencia; en estas aplicaciones, es habitual utilizarlo junto con el molibdeno.
Níquel	Cuando se utiliza como elemento de aleación en los aceros de construcción, aumenta la resistencia de la ferrita: debido a que no forma carburos en los aceros, se mantiene en solución en la ferrita, aumentando la resistencia y la tenacidad de la fase ferrítica. Los aceros con níquel son fácilmente tratados térmicamente, debido a que este elemento reduce la velocidad crítica de enfriamiento. Cuando está en combinación con el cromo, el níquel produce aleaciones con gran templabilidad, alta resistencia al impacto y mayor resistencia a la fatiga y al desgaste que los aceros al carbono. En combinación con el cromo, también aumenta la tendencia a tener austenita retenida.
Molibdeno	Generalmente se adiciona en los aceros de construcción en porcentajes que se sitúan entre el 0.1 y el 1%. Cuando el molibdeno se encuentra en solución sólida en la austenita antes del temple, las velocidades de reacción de transformación se reducen considerablemente en comparación con los aceros al carbono. El molibdeno también puede inducir el endurecimiento secundario durante el revenido de aceros templados, incrementando la resistencia al <i>creep</i> de los aceros de baja aleación a elevadas temperaturas. El Mo tiene un marcado efecto en la templabilidad del acero, mostrando también una fuerte tendencia a formar carburos. Incrementa la resistencia a la abrasión. Adicionalmente, los aceros aleados que contienen entre un 0.15 y un 0.3% Mo reducen sensiblemente la susceptibilidad a la fragilidad del revenido. Mediante el aumento de la penetración de temple, mejora las propiedades del tratamiento térmico.
Niobio	Pequeñas adiciones de niobio incrementan significativamente el límite elástico, y en menor medida, la resistencia a tracción del acero al carbono. Sin embargo, este incremento en la resistencia puede ir acompañado de una drástica reducción de la tenacidad si no se toman medidas adecuadas, como el refinamiento del grano durante el trabajo en caliente.
Aluminio	Endurecedor de la ferrita y desoxidante, el aluminio es utilizado también como controlador del tamaño de grano: cuando se adiciona controladamente y en pequeñas cantidades en el acero, este controla el crecimiento del grano austenítico en los aceros sometidos a procesos de <i>reheating</i> . Ti, Zr y V son también efectivos inhibidores del

<p>crecimiento de grano; sin embargo, en los aceros estructurales que son tratados térmicamente, estos tres elementos pueden tener efectos adversos en la templabilidad, debido a que sus carburos son muy estables y difíciles de disolver en la austenita anterior al temple.</p>	
Titanio y Zirconio	<p>El efecto del titanio es similar al del vanadio y el niobio, empleándose como desoxidante y para inhibir el crecimiento de grano, pero sólo suele aplicarse en aceros calmados (desoxidados con aluminio), debido a su fuerte efecto desoxidante. Aumenta también la resistencia a altas temperaturas.</p> <p>El zirconio también puede añadirse a los aceros de baja aleación y alta resistencia para mejorar las características de las inclusiones, especialmente inclusiones de sulfuros, a las que les modifica su forma para mejorar la ductilidad en flexión transversal.</p>
Tungsteno	<p>Se emplea en muchos aceros de aleación para herramientas, impariéndoles una gran resistencia al desgaste y dureza a altas temperaturas.</p>
Vanadio	<p>Introduce dureza y ayuda en la formación de granos de tamaño fino. Aumenta la resistencia a la fractura por impacto y también la resistencia a la fatiga.</p>

BIBLIOGRAFÍA

1. **W.F.Smith.** *Fundamentos de la Ciencia e Ingeniería de Materiales.* s.l. : McGraw-Hill, 1996.
2. **ASM International.** *ASM Handbook - Vol.4 Heat Treating.* 2002.
3. **ASM International.** *ASM Handbook. - Vol.1 Properties and selection Irons Steels and high performance alloys.* 1990.
4. **Mora Aznar, María Teresa.** *Apunts de Materials Metàl·lics (UAB-ETSE).* 2006-07.
5. **C.Viáfara, JM.Véez.** *Ingeniería y Ciencia, Volumen 1, Transformación bainítica en aleaciones Fe-C.* 2005.
6. **Bhadeshia, HKDH.** *Bainite in Steels.* 1992.
7. **Z.Lawrynowicz, A.Barbacki.** *Advances in Materials Sciences. Features of bainite transformation in steels.* 2002.
8. **Caballero, FG.** *Design of novel high strength bainitic steels.* 2001.
9. **Murry, Guy.** *Refroidissement après austénitisation.* 382, Traitement Thermique : Pyc Editions, 2007.
10. **E.C.Bain, M.A.Grossman.** *Principles of Heat Treatment.* s.l. : American Society for Metals, 1964.
11. **Manuel Antonio Martínez Baena y José Mª Palacios** *Algunas consideraciones sobre los aceros de herramientas.* Tratamientos Térmicos, 2006.

Anexo 2

Introducción al
tratamiento térmico de los
aceros

Contenido anexo 2

A2. Introducción al tratamiento térmico.....	5
A2.1. Tratamientos térmicos superficiales: Comparativa y criterios de selección.....	7
A2.1.1. Solicitaciones de las piezas mecánicas	7
A2.1.2. Características requeridas para responder a las solicitudes mecánicas	11
A2.1.3. Criterios de selección del tratamiento superficial.....	13
A2.2. Procedimientos de endurecimiento superficial de los aceros	16
A2.3. Tratamientos térmicos localizados: procesos termoquímicos.....	21
A2.3.1. Mecanismos de difusión en los metales.....	24
A2.3.2. Leyes fundamentales de la difusión	28
Bibliografía.....	34

A2. INTRODUCCIÓN AL TRATAMIENTO TÉRMICO

Los tratamientos térmicos tienen por objeto la mejora de las propiedades y características mecánicas de los aceros utilizados en la construcción de piezas sometidas a diversos modos de solicitud.

Como se va visto en el apartado anterior, variando la forma de calentamiento y enfriamiento de los aceros, se pueden obtener diferentes combinaciones de las propiedades mecánicas de los aceros. En consecuencia, los tratamientos térmicos consisten en calentar y mantener las piezas de acero a temperaturas adecuadas por un cierto periodo de tiempo, y posteriormente enfriarlas en condiciones apropiadas. De este modo, se consigue modificar la microestructura de los aceros, verificándose transformaciones físicas y en ocasiones también en la composición química del metal.

Desde un punto de vista operativo, las tres operaciones que se llevan a cabo en el tratamiento térmico de un acero y que tienen mayor importancia son: la austenización, la homogeneización y el enfriamiento.

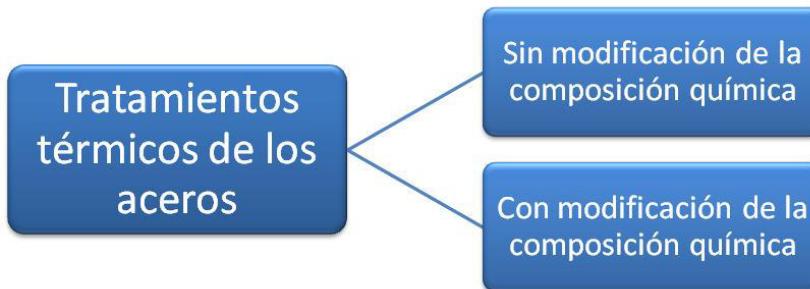
Austenización: se ha indicado que cuando se calienta y se enfriá un acero, su microestructura sufre cambios y modificaciones predictables. Inicialmente, un acero que no ha sido previamente tratado está compuesto usualmente por una mezcla de ferrita y carburos, generalmente en forma de perlita. Cuando el acero con esta microestructura ferrita-perlita es calentado, alcanza la temperatura en la que los carburos empiezan a disolverse en el hierro. A medida que la temperatura aumenta, una mayor proporción de carburos se disuelven, hasta que todos están disueltos y el acero queda constituido por una solución sólida de carbono en hierro (austenita).

Homogeneización: la velocidad de calentamiento no suele ser un parámetro importante desde un punto de vista metalúrgico, excepto en aquellos aceros que inicialmente estaban fuertemente tensionados, los cuales requieren un calentamiento lento. Habitualmente el calentamiento se lleva a cabo hasta temperaturas superiores a la temperatura crítica A_{c3} , hasta que todas las secciones han alcanzado una temperatura uniforme.

Enfriamiento: en esta etapa del proceso, la velocidad de enfriamiento del material es un aspecto crucial del proceso, puesto que dictará la estructura y propiedades del acero que se obtendrán. Tal y como se indicó cuando se describieron los diagramas TTT de enfriamiento continuo, en función de la velocidad de enfriamiento aplicada se obtienen microestructuras tales como perlitas, bainitas o martensitas, con las correspondientes consecuencias desde el punto de vista de las propiedades mecánicas resultantes.

Los tratamientos térmicos superficiales suelen agruparse en dos grandes familias: los tratamientos de endurecimiento por temple después del calentamiento superficial, sin modificar la composición química de la superficie, y los tratamientos termoquímicos, en los que el objetivo es modificar la composición química de las capas superficiales, con objeto de obtener las propiedades deseadas, bien con la ayuda de un tratamiento térmico posterior, bien de forma directa. (1)

A2-6



En un elevado número de aplicaciones, y en particular en las industrias mecánicas, son sobre todo las superficies de los componentes de las máquinas los elementos que están sometidos a las solicitudes mecánicas más severas y de naturaleza más diversa (rozamiento, desgaste, fatiga, etc.). Por este motivo a menudo los tratamientos térmicos aplicados tienen como objetivo modificar las características de las capas más externas de las piezas, para de este modo hacerlas más resistentes o conferirles propiedades específicas.

Los tratamientos térmicos superficiales tienen por objeto en la mayoría de ocasiones endurecer superficialmente el metal, y de este modo mejorar su resistencia al desgaste y al frotamiento, produciendo en su superficie un sistema tensiones residuales de compresión que mejora el comportamiento en fatiga, manteniendo la resiliencia y ductilidad en el núcleo. Esto confiere en conjunto una combinación de propiedades tales como una buena resistencia mecánica y una aceptable tenacidad.

Siendo el caso que compete a este trabajo un tratamiento englobado en los procesos termoquímicos, en adelante la exposición se centrará fundamentalmente en este conjunto de procesos.

A2.1. TRATAMIENTOS TÉRMICOS SUPERFICIALES: COMPARATIVA Y CRITERIOS DE SELECCIÓN

A2- 7

Como se ha indicado, el objetivo fundamental de un tratamiento térmico consiste en modificar y reforzar las propiedades mecánicas de una pieza o componente. Los procedimientos termoquímicos que se describirán a continuación, tales como cementación, nitruración o nitrocarburación, aportan dureza superficial, endurecimiento en profundidad y tensiones residuales de compresión en superficie. La elección de un procedimiento u otro debe efectuarse en base al conocimiento de las propiedades aportadas frente a las solicitudes de las piezas mecánicas sobre las que se aplicará. Deben también considerarse otros criterios industriales, tales como los costes asociados a los procesos, la facilidad para la puesta en marcha, la elección de materiales, etc.

A2.1.1. SOLICITACIONES DE LAS PIEZAS MECÁNICAS

Un aspecto fundamental a considerar durante la etapa de diseño, son las solicitudes reales a las que se someterán las piezas tratadas: en general, los componentes mecánicos deberán ser resistentes al desgaste, a la fatiga, a los choques, a los efectos de la temperatura, a la corrosión y al rozamiento con otras superficies.

A continuación describiremos de forma breve los mecanismos de deterioro superficial más comunes a los que se pueden ver sometidos los componentes y piezas metálicas sujetas a tratamiento térmico.

Desgaste

En general, se habla de desgaste cuando se presenta una degradación o deterioro de la superficie de la pieza. Esta degradación puede ser el resultado de diferentes procesos o mecanismos:

- Abrasión

Por efecto del medio en el que funciona o trabaja el componente. Se hace referencia entonces de desgaste por un tercer cuerpo el cual, por su naturaleza y su modo de circulación, provoca la abrasión por deterioro de las superficies en contacto. Típicamente, este desgaste se encuentra después del funcionamiento en un medio abrasivo que contiene partículas duras. En este caso, las soluciones más resistentes son las que resultan en una mayor dureza y las que aportan microestructuras que contienen elementos duros como los carburos. Los endurecimientos superficiales retardan este tipo de desgaste hasta que la capa endurecida es consumida.

- Rozamiento

En este caso, se trata de rozamiento contra un cuerpo de dureza más elevada y que además presenta un estado de superficie que es desfavorable. En muchos casos, los procesos de rodaje corresponden con este tipo de desgaste: se busca conseguir un ligero desgaste por erosión o por deformación plástica hasta conseguir la adaptación de dos superficies a partir de la mejora de sus estados de superficie, para lo cual debe existir una cierta diferencia de dureza entre las dos superficies, siendo la más rugosa la que presente menor dureza. No obstante, en estos procesos deben evadirse rápidamente las pequeñas partículas que se producen, a partir de una lubricación eficaz. Si los estados de superficie no están adaptados, si la lubricación es insuficiente o si la superficie más rugosa es la más dura, el proceso de desgaste no se detiene y continúa.

- Erosión / cavitación

La erosión proviene de la circulación de un fluido a alta velocidad conteniendo además partículas abrasivas. La cavitación resulta de la retención de finas burbujas de gas en un fluido y de su implosión cuando entran en contacto con la superficie metálica, provocando un arrancamiento de material. Las partículas emitidas podrán a su vez provocar desgaste por erosión. Cuando únicamente tiene lugar el desgaste por cavitación, la superficie dañada presenta un aspecto característico de desgaste por picaduras.

Adhesión o desgaste por uniones intermetálicas (gripajes)

Las uniones intermetálicas entre dos materiales pueden tener lugar como resultado de la destrucción de las capas protectoras. El contacto de las redes cristalinas sometidas a presiones de trabajo y temperaturas suficientemente elevadas, puede desarrollar uniones o micro soldaduras entre las superficies en fricción, las cuales en función de sus características mecánicas, pueden a su vez desunirse con arranque y transferencia de material de una superficie a la otra. Se habla en estos casos de microgripajes. Indicar que las estructuras cristalinas hexagonales, en las que las energías de cohesión son más débiles que en las estructuras cúbicas, son menos sensibles a la adhesión.

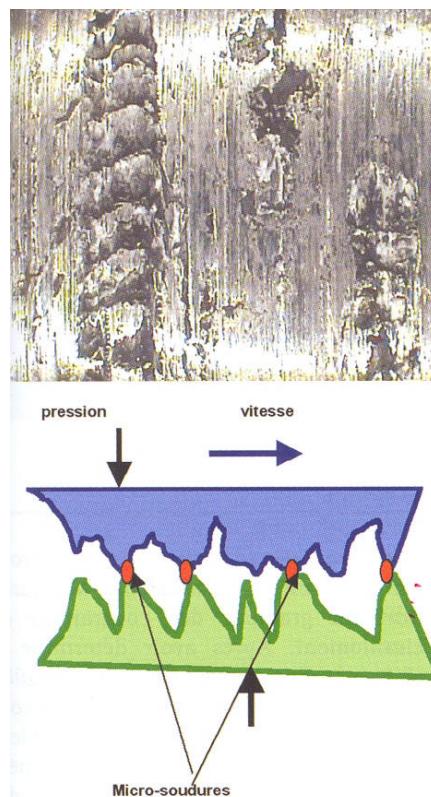


Figura A2- 1: Aspecto y mecanismos del gripaje. (2)

Deformación plástica

En el caso de que las tensiones triaxiales de compresión sean suficientemente elevadas como para provocar la fluencia del metal, como por ejemplo puede observarse en los dientes de engranajes cementados y templados, puede llegar a darse el caso de que el conjunto de la capa endurecida fluya y se desprenda como resultado de una dureza insuficiente de la subcapa, o de una capa endurecida con una profundidad insuficientemente. Este fenómeno se amplifica significativamente con el aumento de la temperatura, el cual se acompaña de una atenuación de las características mecánicas.

Contactos vibratorios

Los contactos vibratorios son el origen de diferentes tipos de daños superficiales, siendo el tipo de desgaste que en mayor medida afecta a las piezas mecánicas. Pueden diferenciarse varios tipos de mecanismos de deterioro:

- **Fretting** por corrosión de contacto, resultante de micro desplazamientos generados en muchos casos por efectos vibratorios entre las superficies en contacto y en un medio aeróbico. Este mecanismo conduce en una primera etapa a la adhesión, al gripaje y al desgaste por emisión de pequeñas partículas, y eventualmente a la fisuración por fatiga bajo el efecto de un proceso de corrosión/fatiga.
- **Brinilling**, o formación de marcas y huellas resultantes de contactos permanentes bajo ciertas frecuencias, tal y como puede encontrarse en rodamientos de bolas inmovilizados en rotación.

Fatiga

La fatiga mecánica puede aparecer en diversas formas:

- **Fatiga masiva** bajo el efecto de las solicitudes y su espectro de reparto (flexión, torsión, tracción, cizallamiento cíclicos, alternados, ondulantes, combinados,...).
- **Fatiga superficial**, que en ocasiones puede tener lugar como resultado de tensiones de rodamiento (o tensiones hertzianas), desarrollando un cizallamiento superficial en la subcapa. La intensidad de las tensiones de cizallamiento crecen a partir de la superficie hasta alcanzar un máximo para un valor dado de profundidad, el cual estará en relación con el módulo de elasticidad del material determinando una huella de deformación elástica y el valor de la presión de contacto. El valor de la tensión de cizallamiento es igual a 0.3 veces la presión de Hertz y la localización de la profundidad de cizallamiento máximo es igual a 0.8 veces la semi-longitud de la elipse de contacto.

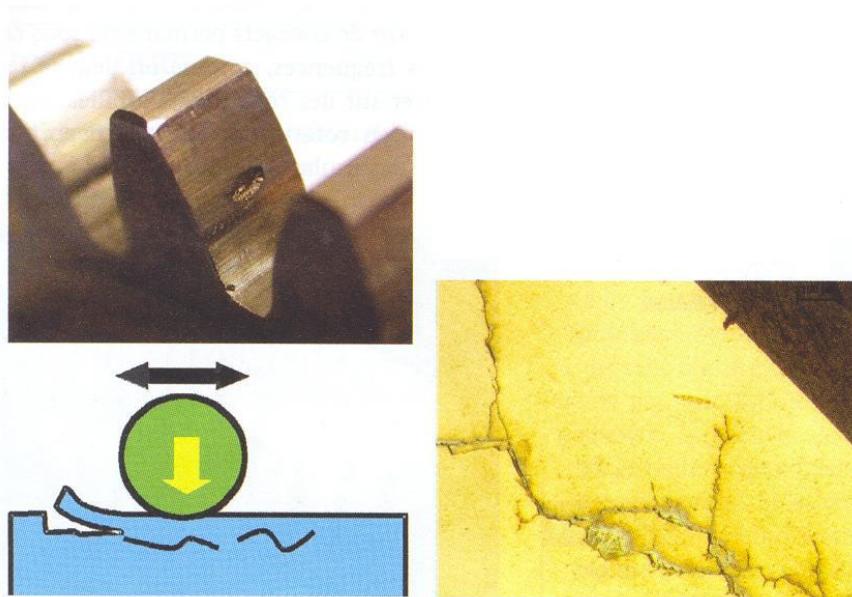


Figura A2- 2: Desprendimiento superficial por cizallamiento. Fisuración a partir de la zona de localización de la tensión máxima. (2)

Choques y golpes

El efecto de los choques estará condicionado a la tenacidad del material, los cuales en última instancia desarrollarán fisuras y roturas.

Efectos de la temperatura

Los efectos derivados de la exposición a elevadas temperatura conducen a la fluencia y a la fatiga térmica.

Fricción entre superficies

Los efectos múltiples que se pueden derivar a partir de este mecanismo de deterioro resultan de la naturaleza de los materiales, de los acabados superficiales, de las condiciones de funcionamiento (presión, velocidad, lubricación), los cuales determinan el coeficiente de rozamiento: el modo de deterioro más dramático es el gripaje de las superficies, el cual constituye un modo de soldadura de las superficies de los materiales. Esta soldadura se producirá si la generación de energía es elevada (producto presión x velocidad) y si los materiales presentan un cierto dominio de solubilidad.

Este fenómeno de interacción superficial puede minimizarse o eliminarse a partir de la interposición de una película que aísla las superficies en contacto, caso de la lubricación continua o la existencia de un film que asegure la insolubilidad de los materiales.

Corrosión

Los aceros muestran una propensión muy importante a convertirse nuevamente en óxidos. Esto se debe a un fenómeno electroquímico en el cual se verifica un proceso de solubilización del metal

siendo el electrolito la propia atmósfera. El proceso de solubilización tiene lugar a través del transporte de electrones de un ánodo a un cátodo. Habitualmente se considera que la corrosión es el ataque destructivo de un metal por reacción química o electroquímica con su medio ambiente. Este mecanismo de degradación es complejo y puede aparecer en diferentes formas: corrosión general superficial, corrosión por picaduras, corrosión bajo tensión,... La acción de desgaste por corrosión es el resultado de la influencia de agentes químicos y electroquímicos sobre una pieza determinada, que conduce a la destrucción del metal.

Se distinguen globalmente dos clases de corrosión: la Corrosión Seca y la Corrosión Húmeda. La corrosión se llama seca cuando el ataque se produce por reacción química, sin intervención de corriente eléctrica. Se llama húmeda cuando es de naturaleza electroquímica, es decir que se caracteriza por la aparición de una corriente eléctrica dentro del medio corrosivo. A grandes rasgos, la corrosión química se produce cuando un material se disuelve en un medio líquido corrosivo hasta que dicho material se consume o, se sature el líquido. La corrosión electroquímica se produce cuando al poner ciertos metales con alto número de electrones de valencia, con otros metales, estos tienden a captar dichos electrones libres produciendo corrosión.

Existen diferentes métodos para reducir o minimizar la velocidad de corrosión de los componentes mecánicos, tales como la utilización de recubrimientos metálicos (introducción de sistemas de protección catódica o de sacrificio o protección anódica estanca), la pasivación de las superficies (se logra mediante la transformación superficial del metal, formando una capa impermeable de óxido o sal del metal base), la introducción de recubrimientos no metálicos (protegen a partir de mecanismos tales como efecto barrera, protección galvánica, protección química o una combinación de las anteriores).

A2.1.2. CARACTERÍSTICAS REQUERIDAS PARA RESPONDER A LAS SOLICITACIONES MECÁNICAS

Las características mecánicas son aspectos clave que intervienen de forma directa sobre la resistencia a la fatiga y la resistencia a los golpes. La dureza superficial, junto con el tipo de microestructura, está directamente relacionada con la resistencia al desgaste. Por otra parte, la naturaleza físico-química de la superficie determina el comportamiento al gripaje, al desgaste por pequeños desconchamientos, a la corrosión, etc. También los gradientes de las características en profundidad desde la superficie favorecen la resistencia a la fatiga de superficie.

En consecuencia, en muchos casos la aplicación de un tratamiento térmico superficial está destinada a obtener una dureza superficial alta hasta una determinada profundidad.

El valor de profundidad en el que se va a obtener una estructura endurecida debe responder a diversos criterios:

- Si el desgaste no puede evitarse, deberá considerarse hasta qué profundidad es asumible sin penalizar la funcionalidad del componente.
- Cuando se persigue aumentar la resistencia a la fatiga másica, la respuesta es más compleja y en muchos casos vendrá dada por la experiencia y los resultados empíricos. Habitualmente se suelen superponer el perfil de concentración de tensiones definido por la aplicación y determinado por medio de programas de cálculo de elementos finitos y el perfil de tensiones residuales compresivas resultante del tratamiento térmico. Finalmente, la solución suele validarse mediante ensayos de fatiga en banco de test.
- En el caso de que apliquen tensiones de Hertz, se determina el reparto del gradiente de las tensiones de cizallamiento, el cual se compara con el nivel de resistencia a fatiga por cizallamiento de la capa tratada, obteniéndose a partir de él la profundidad necesaria a partir del cruce de los valores determinados por el tratamiento y el reparto de las tensiones.

A2- 12

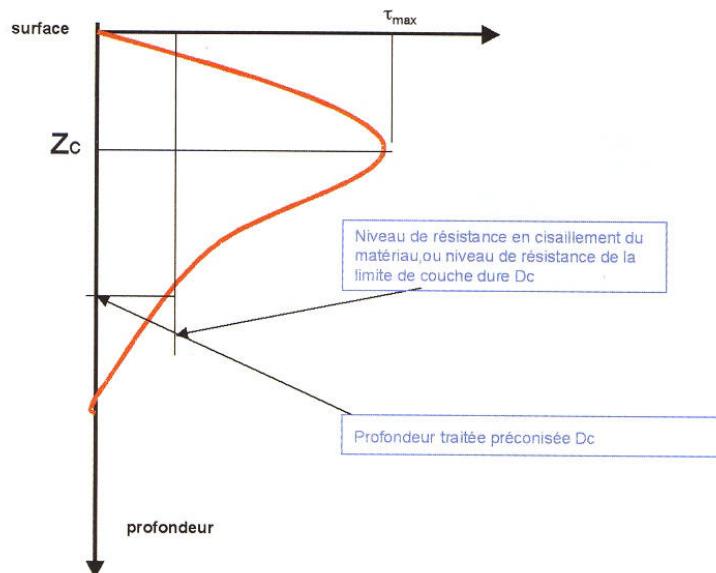
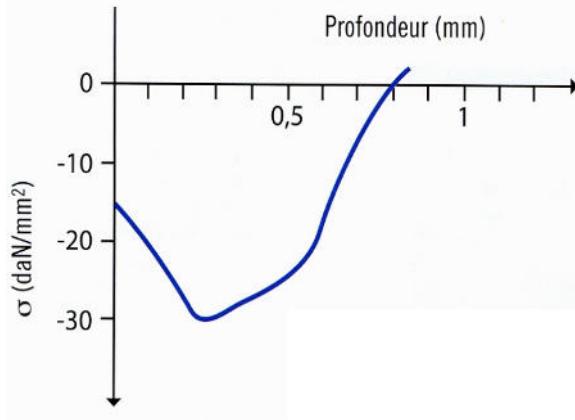


Figura A2- 3: Perfil de tensiones de cizallamiento por rodamiento y determinación de la profundidad de tratamiento. (2)

En otros casos, el tratamiento térmico persigue conciliar resistencia superficial con resistencia en el núcleo y resistencia a los golpes: en estos casos, la elección del tipo de acero es fundamental. La resistencia superficial es obtenida a partir de tratamientos tipo cementación, carbonitruración, nitruración, etc.

A menudo, el objetivo principal del tratamiento es introducir tensiones residuales de compresión en la superficie del componente:

La superposición de un gradiente de tensiones residuales de compresión y un gradiente en servicio de tensiones de tracción, conduce a un régimen en el que las tensiones se acoplan algebraicamente; de esta forma, las tensiones de tracción resultantes se ven sustancialmente reducidas. Tratamientos superficiales tales como cementación, nitruración y temple superficial provocan este tipo de gradientes de tensiones compresivas en la superficie de la pieza tratada.



A2- 13

Figura A2- 4: Estimación del perfil de tensiones de compresión para una capa cementada (0.6%C) de 0.4 mm de profundidad. (2)

A2.1.3. CRITERIOS DE SELECCIÓN DEL TRATAMIENTO SUPERFICIAL

Adicionalmente a los aspectos de requerimientos puramente metalúrgicos, también hay otros criterios importantes que deben considerarse durante la etapa de selección del tipo de tratamiento térmico a aplicar. La siguiente lista considera algunos de los criterios técnico-económicos más significativos:

- Nivel de inversión requerida para la instalación y los equipos.
- La facilidad para la instalación y puesta en servicio.
- El tipo de aleación requerida para conseguir los resultados metalúrgicos, relativo a la composición química del acero requerida para obtener los resultados metalúrgicos esperados.
- La eventual existencia de requerimientos microestructurales previos relativos al estado del material antes del tratamiento.
- Consumos energéticos relacionados con la tecnología de tratamiento térmico aplicada, temperaturas requeridas, duración de los procesos, cinéticas de calentamiento y enfriamiento, etc.
- Tipo y naturaleza de los gases y medios reactivos utilizados.
- Implicaciones para la mecanibilidad posterior al tratamiento térmico.

- El nivel de distorsión o deformación dimensional introducida por el tratamiento térmico.
- Productividad y capacidad de la instalación, la cual dependerá en gran medida del tipo de instalación, del tamaño del componente a procesar, etc.
- Defectos metalúrgicos potenciales y requerimientos relativos al control de calidad.
- La disponibilidad de procesos de recuperación de piezas con tratamiento térmico no conforme.
- Posibles condicionantes para posteriores procesos de rectificado o acabado superficial.
- Existencia de procedimientos para enmascarar determinadas superficies o secciones de la pieza para prevenir su tratamiento.

A2- 14

En lo referente a la aplicación de los tratamientos térmicos superficiales más habituales para los diferentes tipos de aceros, la siguiente tabla resume de forma muy sucinta los criterios que suelen aplicarse:

<i>Cementación</i>	<i>Nitruración</i>	<i>Temple superficial</i>
<i>Carbonitruración</i>	<i>Nitrocarburación</i>	
Aceros de bajo carbono (0.3% máx.)	Todas las aleaciones (la dureza superficial dependerá de la aleación, y en función de ésta las mejoras estarán en relación con la capa de combinación o con la capa de difusión).	Aceros no aleados o débilmente aleados (0.25<%C<0.5)

La tabla siguiente presenta las condiciones y mecanismos metalúrgicos que aplican sobre los aceros en los tratamientos térmicos antes indicados, así como un resumen de las principales propiedades típicas obtenidas a partir de los mismos:

	Cementación Carbonitruración	Nitruración Nitrocarburación	Temple superficial
Estado inicial	Recocido	Recocido Templado y revenido	Recocido Temple y revenido
Temperatura de tratamiento	825 a 1050°C (dominio austenítico)	450 a 620°C (dominio ferrítico)	850 a 1000°C
Mecanismos de endurecimiento	Temple martensítico	Combinación y precipitación	Temple martensítico
Características particulares		Creación de una capa de combinación	
Profundidad capa endurecida	0.05 a 6 mm	0.01 a 1.5 mm	0.5 a 20 mm
Dureza superficial (según aleación)	HV 650 a 850	HV 550 a 1200	HV 550 a 750
Resistencia del núcleo	Según aleación y dimensiones	Según acero y tratamiento previo	Según tratamiento previo
Modificación química de la superficie	Si	Si	No
Resistencia al ablandamiento por la temperatura	(200°C)	+ (550°C)	(200°C)
Tensiones de compresión en superficie	++ 600 a 1000 MPa	+++ 600 a 1200 MPa	++ 300 a 500 MPa
Control de las deformaciones	(+)	++	+
Puntos fuertes	<ul style="list-style-type: none"> - Capas profundas - Aplicación en aceros recocidos - Procesos simples 	<ul style="list-style-type: none"> - Menores deformaciones - Realizable sobre piezas acabadas - Aplicable sobre una gran variedad de aceros - Durezas más altas - Mantiene la dureza a temperaturas altas - Conversión química de la superficie (propiedades tribológicas y corrosión) 	<ul style="list-style-type: none"> - Capas profundas - Aplicación en aceros recocidos - Procesos simples - Fácil integración en línea
Puntos débiles	<ul style="list-style-type: none"> - Tratamiento a altas temperaturas y por transformación de temple: riesgo de deformaciones 	<ul style="list-style-type: none"> - Capas poco profundas - Procesos relativamente complejos para aplicaciones de alta resistencia (T+R+estabilización) - Utilización de amoniaco o sales tóxicas - Productividad limitada (nitruración plasma) 	<ul style="list-style-type: none"> - Contorno de temple difícil de obtener - Dureza más baja que con procesos termoquímicos - Riesgos de agrietamiento

A2- 15

A2.2. PROCEDIMIENTOS DE ENDURECIMIENTO SUPERFICIAL DE LOS ACEROS

A2-16

El endurecimiento superficial es un proceso que incluye una amplia variedad de técnicas, el objetivo de las cuales es mejorar la resistencia al desgaste de los componentes sin afectar su núcleo blando y tenaz. Esta combinación de superficie dura y resistente a los impactos junto con núcleos tenaces es muy útil en numerosas aplicaciones mecánicas. Adicionalmente, el endurecimiento superficial del acero presenta una ventaja adicional sobre los procesos que comportan el endurecimiento de toda la sección del material, debido a que los aceros que se utilizan en el primer caso son más económicos (aceros de bajo y medio carbono), pudiéndose endurecer superficialmente sin los problemas de deformaciones y fisuras asociados al endurecimiento de secciones gruesas.

Desde un punto de vista ingenieril, los procedimientos industrialmente disponibles para conseguir el endurecimiento superficial de los aceros pueden agruparse en dos grandes tecnologías:

- *Métodos que comportan la deposición o crecimiento en la superficie de una nueva capa.*
- *Métodos que involucran la modificación de la superficie y la sección más externa del material metálico sin provocar intencionadamente el crecimiento o incremento de las dimensiones de la pieza.*

El primer grupo de procesos incluyen la utilización de capas finas, recubrimientos o deposiciones soldadas. Este grupo puede presentar limitaciones de eficiencia económica, a medida que se incrementan los volúmenes de producción, y especialmente cuando se requiere que la totalidad de la superficie de las piezas sea endurecida. El rendimiento a fatiga de las capas y recubrimientos de este grupo puede también ser un factor limitante, dependiendo de la resistencia del enlace entre el film depositado y el sustrato. No obstante, en determinadas aplicaciones estas soluciones pueden ser efectivas: en los aceros de herramientas, recubrimientos de TiN y Al₂O₃ son efectivos no sólo debido a su dureza, sino también porque su carácter químico inerte reduce el desgaste y la aparición de microsoldaduras con rebabas en la herramienta.

Layer Additions**Hardfacing**

Fusion hardfacing (welded overlay)
 Thermal spray (nonfusion bonded overlay)

Coatings:

Electrochemical plating
 Chemical vapor deposition (electroless plating)
 Thin films (physical vapor deposition, sputtering, ion plating)
 Ion mixing

A2- 17

Substrate treatment**Diffusion methods:**

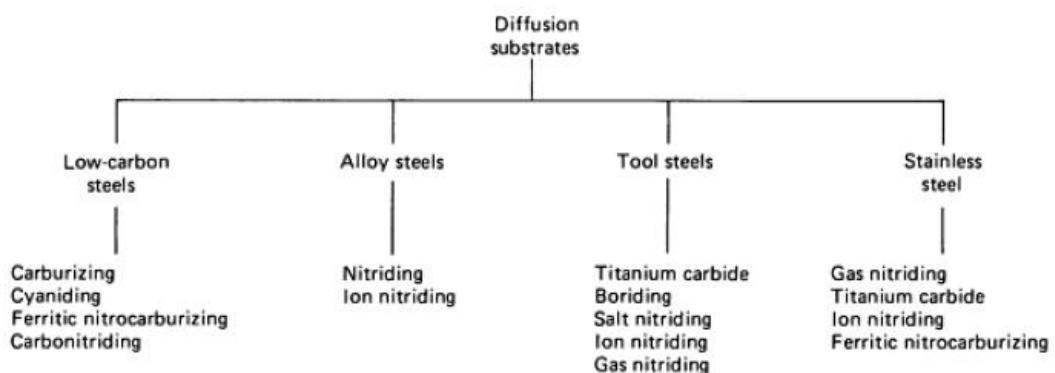
Carburizing
 Nitriding
 Carbonitriding
 Nitrocarburizing
 Boriding
 Titanium-carbon diffusion
 Toyota diffusion process

Selective hardening methods:

Flame hardening
 Induction hardening
 Laser hardening
 Electron beam hardening
 Ion implantation
 Selective carburizing and nitriding
 Use of arc lamps

Figura A2- 5: Procedimientos ingenieriles para el endurecimiento superficial. (6)

El objeto del presente trabajo se enmarca en los métodos correspondientes al segundo grupo, el cual puede subdividirse en métodos de difusión y métodos de endurecimiento selectivo. Los primeros alteran la composición química de la superficie con elementos endurecedores. Los métodos basados en la difusión permiten un endurecimiento efectivo de toda la superficie del componente y generalmente se aplican cuando se requiere el tratamiento de un elevado número de componentes. Por el contrario, los métodos de endurecimiento selectivo permiten un endurecimiento en superficies localizadas. Este último grupo de tratamientos generalmente involucran mecanismos de endurecimiento por transformación, si bien algunos de ellos se basan únicamente en la modificación de la composición.



A2- 18

Figura A2- 6: Tipos de aceros utilizados generalmente para los diferentes procesos difusivos. (6)

Como se ha indicado, los tratamientos difusivos para el endurecimiento comportan una modificación química de la superficie. Los procesos básicos utilizados son termoquímicos, puesto que se requiere calor para incrementar la difusión de las especies endurecedoras en sustrato del componente. La profundidad de difusión responde a una función que es dependiente del tiempo y de la temperatura:

$$\text{Profundidad de capa} \propto K \sqrt{\text{tiempo}}$$

donde la constante de difusividad K , depende de la temperatura, la composición química del acero y del gradiente de concentración de la especie endurecedora. En términos de temperatura, la constante de difusividad se incrementa de forma exponencial con la temperatura absoluta. El gradiente de concentración depende de la cinética de la superficie y de las reacciones del proceso.

Los procesos de endurecimiento por difusión consideran varias especies endurecedoras (carbono, nitrógeno o boro) y diversos procedimientos para manipular y transportar a estos elementos hasta la superficie de las piezas, tanto en forma gaseosa, líquida o iónica. Estas variantes de procesos, lógicamente produce diferencias en las profundidades de capa y en las durezas resultantes:

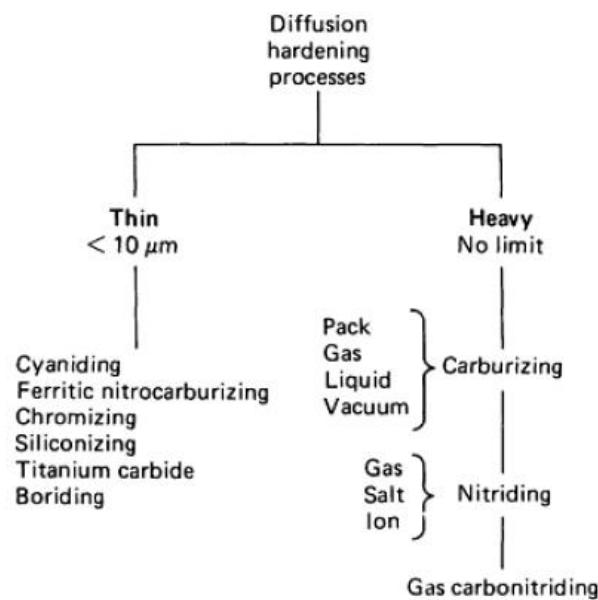


Figura A2- 7: Clasificación de los procesos de difusión en función del espesor de la capa. (6)

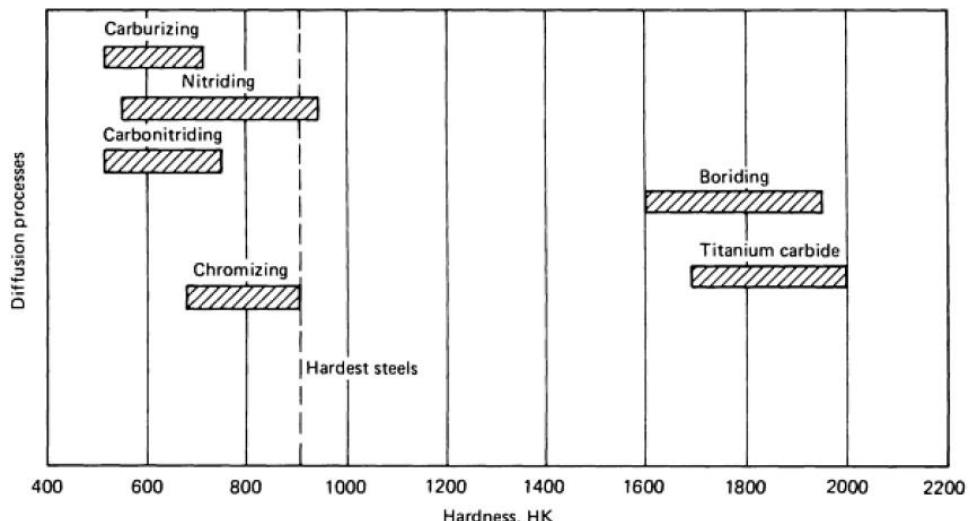


Figura A2- 8: Espectro de durezas obtenible a partir de diversos procedimientos difusivos en el acero. (6)

También es importante diferenciar entre profundidad de capa total y profundidad de capa efectiva: la profundidad de capa efectiva se sitúa típicamente alrededor de dos terceras a tres cuartas partes de la profundidad de capa total, siendo este un parámetro que suele especificarse para ajustar adecuadamente las variables tiempo y temperatura del proceso de tratamiento térmico.

En la Figura A2-18 puede observarse como han ido evolucionando los procesos de tratamiento térmico a lo largo del siglo XX. Los importantes desarrollos tecnológicos introducidos en el sector del tratamiento térmico de los metales en los últimos 25 a 30 años se han visto posibilitados por los progresos acontecidos en la metalurgia, en la ingeniería de procesos y en los sistemas de control, así

como por la rápida y consistente adaptación de los progresos en estos campos por los especialistas de tratamiento térmico.

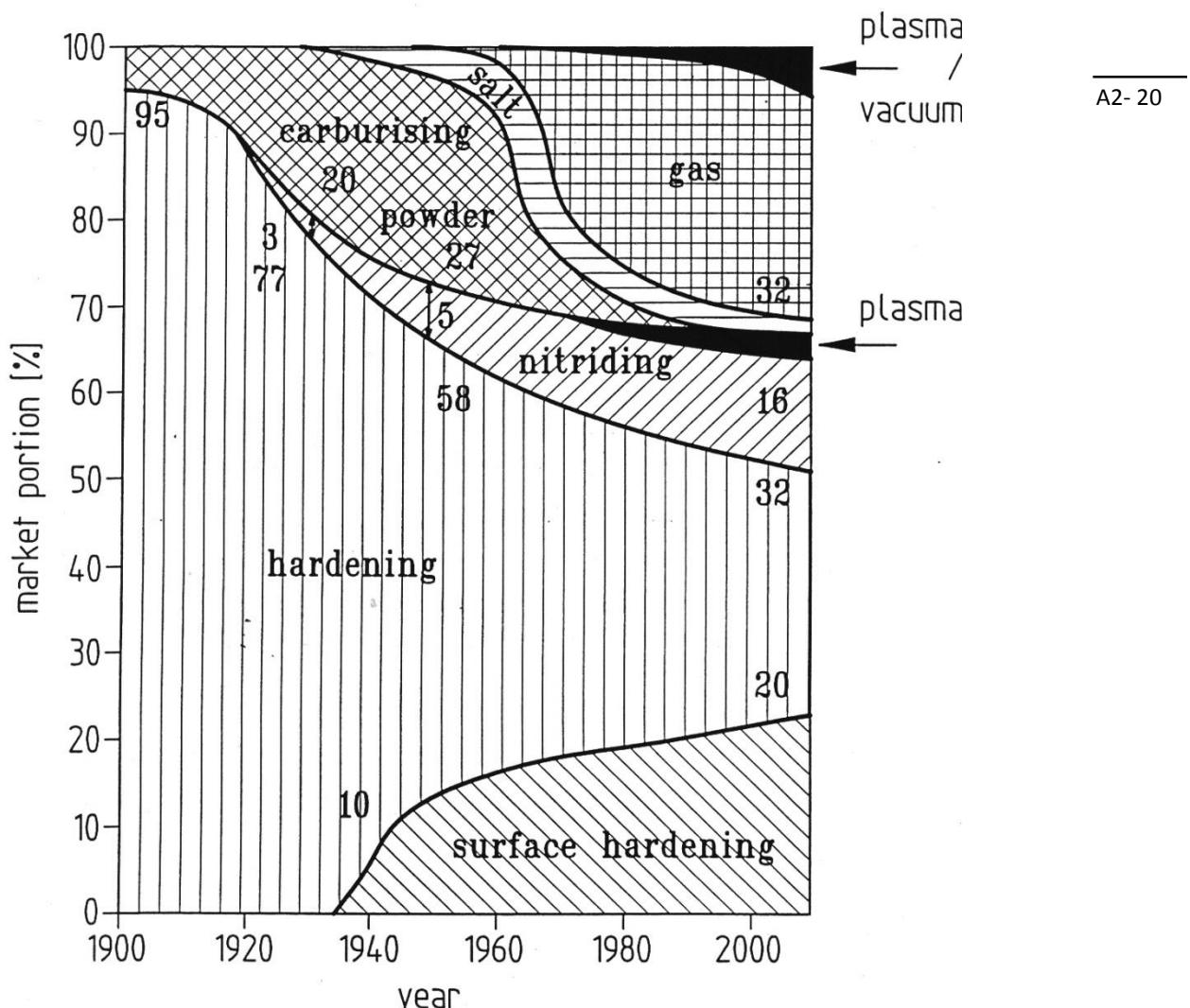


Figura A2- 9: Desarrollo de los procesos de TT durante el siglo XX. (7)

Por otra parte, existe todavía un gran potencial de desarrollo de los procesos de tratamiento térmico, lo cual se evidencia por la gran cantidad de procesos que se están desarrollando en estos últimos años. Las áreas principales en las que están teniendo lugar las innovaciones se centran principalmente en el temple en gas, los procesos termoquímicos a alta temperatura y la cementación asistida por plasma. Adicionalmente, la fiabilidad y reproducibilidad de los procesos termoquímicos se ha visto significativamente mejorada a partir de la implantación de los sistemas sensores de alta temperatura y los dispositivos de control asistidos por ordenador.

Las legislaciones medioambientales o las tasas de emisiones de dióxido de carbono pueden también impulsar el desarrollo de nuevas tecnologías o la introducción de tecnologías actualmente

disponibles, especialmente cuando constituyan alternativas fiables y económicas a los procesos de tratamiento térmico convencionales.

Combinaciones de diferentes procesos de tratamiento pueden también ser considerados para mejorar las propiedades mecánicas finales de los componentes.

En el campo de los tratamientos termoquímicos existen actualmente desarrollos que van a permitir mejorar la calidad de los tratamientos, adaptar las características de los productos a los requerimientos específicos, así como reducir los tiempos de tratamiento térmico. En este sentido, será también necesario que se desarrollen nuevos materiales específicamente adaptados a los tratamientos termoquímicos, así como nuevos sensores que permitan la medición en planta, atmósfera y datos del material: puede establecerse la cadena de calidad a partir de la monitorización de la condición del material antes, durante y después del tratamiento térmico.

A2-21

El mejor conocimiento de los procesos de tratamiento térmico y de las reacciones del material, combinados con el control y los sistemas de instrumentación actualmente disponibles han facilitado que los procesos asistidos por plasma se estén implantando en mayor medida, particularmente en los tratamientos de nitruración y nitrocarburación.

Un claro ejemplo del estado de avance tecnológico que está teniendo lugar en los diferentes campos durante estos últimos años, lo constituye el hecho de que cada vez son más las plantas que integran en sus procesos productivos instalaciones de cementación en baja presión con temple en gas, lo cual era algo inconcebible hace sólo unos pocos años.

A2.3. TRATAMIENTOS TÉRMICOS LOCALIZADOS: PROCESOS TERMOQUÍMICOS

De forma general, el tratamiento termoquímico (TTQ) combina las acciones térmica y química con objeto de modificar la composición química, estructura y cualidades de la capa superficial de un metal o aleación. Típicamente el tratamiento termoquímico se realiza a partir de la saturación por difusión de un metal o una aleación con no metales (C, N, B, etc.) o metales (Al, Cr, Zn, etc.) en un medio activo saturante a una temperatura determinada.

Los métodos principales de saturación que se utilizan en los TTQ son los siguientes:

- Saturación con mezclas de polvos.
- Métodos de saturación por difusión en medios gaseosos de flujo directo y de circulación.
- Saturación por difusión en los metales a partir de sales fundidas que contienen un elemento difundidor.

- Saturación en pastas y suspensiones.
- Saturación por difusión con aplicación de vacío.

La elección de uno u otro método depende de factores como el tipo de producción, las dimensiones exteriores del producto a procesar, el espesor de capa y las características metalográficas requeridas, etc.

A2- 22

El TTQ tiene lugar principalmente en tres etapas básicas:

1. **Reacciones en el medio saturante:** esta etapa consta de dos procesos, el de formación de átomos activos en un ambiente saturante y la posterior difusión de éstos hacia la superficie del metal a tratar.
2. **Reacciones en el límite de separación de las fases,** es decir, adsorción por la superficie de saturación de los átomos activos formados. En el proceso de quimisorción tiene lugar una interacción entre los átomos del elemento saturante y la superficie sujeta al tratamiento.
3. **Difusión dentro del metal de los átomos adsorbidos;** a medida que se acumulan los átomos del elemento difundidor en la superficie de saturación, aparece un flujo difusivo que va desde la superficie hacia el interior del metal a tratar. Este proceso tiene lugar siempre que el elemento aportado sea soluble en el metal y la temperatura sea suficientemente alta para asegurar a los átomos la energía necesaria.

El flujo de átomos activos hacia la superficie de saturación debe ser mayor que el número de átomos que se trasladan desde la superficie hacia el interior como resultado del proceso de difusión.

Todos los factores que aceleran el proceso de difusión (incremento de la temperatura, aumento del gradiente de concentración, aumento de la concentración de defectos estructurales, etc.) reducen la duración del proceso del TTQ.

La concentración creada en la superficie por el elemento difundidor, depende de la correlación entre la velocidad con la que el elemento difundidor es aportado a la superficie de saturación y la velocidad con la que se difunde hacia el interior. En consecuencia, la concentración del elemento en la superficie depende de la actividad del medio saturante (potencial de la atmósfera) y de la velocidad con que se difunden los átomos desde la superficie hacia el interior del metal: cuando mayor sea la actividad de la atmósfera saturante y más baja la velocidad de difusión, más alta será la concentración C_o . No obstante, si existe una velocidad excesiva de aporte de átomos a la superficie del material, el elemento difundidor puede segregarse en la superficie a tratar (hollín en el caso de cementación), lo que puede obstaculizar la saturación ulterior y reducir la velocidad del proceso TTQ.

A partir del proceso difusivo se forma una capa situada junto a la superficie de saturación, que se diferencia de la inicial por una composición química diferente y resultado del proceso TTQ. La concentración del elemento difundidor se reduce progresivamente desde la superficie del metal hacia el

interior. Como resultado de esta variación en la composición química, cambian también los aspectos microestructurales y las cualidades y propiedades de la capa de difusión.

La distribución de la concentración por el espesor de la capa de difusión se determina por métodos de análisis químico espectral por capas, aunque es más habitual y práctica su determinación a partir de las características que dependen de la concentración del elemento, tales como microdureza, etc.

A2- 23

El material de la pieza que se halla bajo la capa de difusión y no está afectado por el proceso TTQ se denomina *núcleo*. La distancia que separa la superficie externa y el núcleo se denomina *espesor de la capa de difusión*. Para controlar el tratamiento termoquímico lo más habitual es la utilización del espesor efectivo de la capa de difusión, el cual se determina a partir de un parámetro del material que en un ensayo determinado sirve de criterio de cambio de calidad en función de la distancia desde la superficie de saturación. Suele tomarse como parámetro de base la concentración del elemento de difusión, o más habitualmente propiedades como la microdureza o un indicador microestructural.

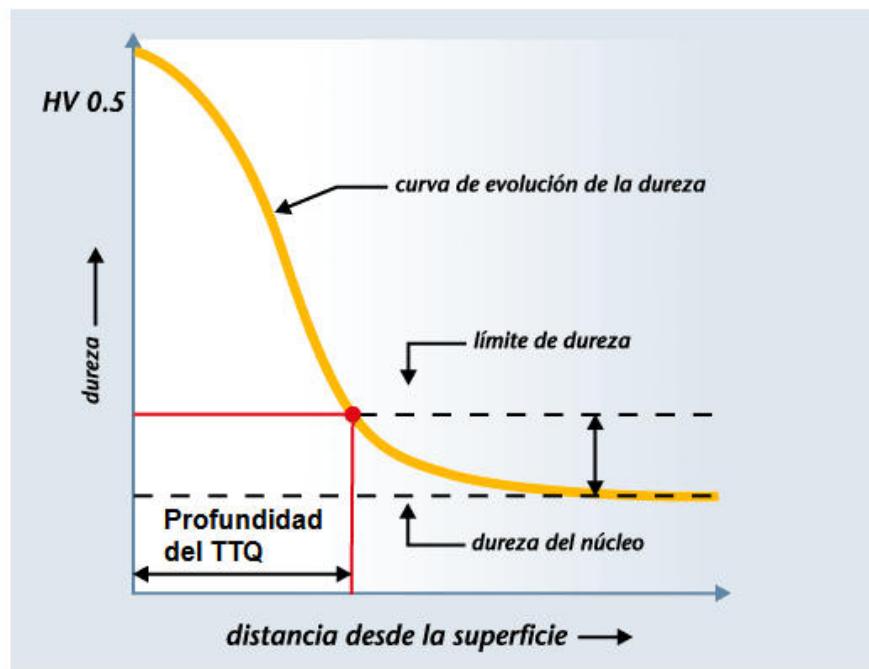


Figura A2- 10: Caracterización del perfil de microdurezas de una capa de TTQ. (3)

La sección interior de la capa de difusión próxima al núcleo y cuya extensión se determina a partir de la diferencia entre el espesor total y el efectivo, recibe el nombre de *zona de transición de capa*.

La capa de difusión y sus aspectos cualitativos se caracterizan a partir de parámetros tales como: estructura y composición física, espesor total o efectivo, distribución de concentraciones de elementos

en la capa, dureza superficial y perfil de microdurezas en el espesor de la capa; también a partir de parámetros tales como fragilidad superficial, homogeneidad, continuidad, profundidad de temple, etc.

A2.3.1. MECANISMOS DE DIFUSIÓN EN LOS METALES

La difusión puede ser definida como el mecanismo por el cual la materia es transportada a través de ella misma. Los átomos de gases, líquidos y sólidos están en constante movimiento y se desplazan en el espacio con el transcurso del tiempo. Si bien en los gases y líquidos los fenómenos de transporte tienen lugar de forma más o menos rápida, en los sólidos, estos movimientos están restringidos, debido a los enlaces que mantienen los átomos en las posiciones de equilibrio. Sin embargo, las vibraciones térmicas permiten que algunos de ellos se muevan. La difusión atómica en metales y aleaciones es particularmente importante considerando el hecho de que la mayor parte de las reacciones en estado sólido llevan consigo movimientos atómicos. Algunos ejemplos son la precipitación de una segunda fase a partir de una solución sólida y la formación de núcleos y crecimiento de nuevos granos en la recristalización de un metal trabajado en frío.

Los átomos pueden moverse en las redes cristalinas desde una posición a otra si hay suficiente energía de activación proporcionada por la vibración térmica de los átomos, y si hay vacancias u otros defectos cristalinos en la estructura para que ellos los ocupen.

En consecuencia, por difusión se entiende el desplazamiento de los átomos en el cuerpo cristalino a distancias que superan las medias interatómicas del material dado. Si los desplazamientos de los átomos no están vinculados con el cambio de la concentración en volúmenes aislados, entonces dicho proceso se denomina autodifusión, siendo éste el desplazamiento de los átomos en un metal puro. La difusión que está acompañada de un cambio de concentración, como ocurre en un TTQ, se denomina heterodifusión.

Como base de la difusión en los metales sirve el proceso atómico en el cual todo átomo efectúa movimientos transnacionales entre las diferentes posiciones de equilibrio en la red cristalina.

En nuestro caso, el concepto de difusión no se aplica al movimiento de átomos aislados, sino que a un flujo macroscópico de un elemento dado. Las traslaciones macroscópicas son el resultado de un enorme número de traslaciones pequeñas de átomos aislados. La fuerza motriz de la difusión es el gradiente del potencial químico $d\mu/dx$, el cual puede ser motivado por diferentes mecanismos. En los procesos TTQ el gradiente de potencial químico está determinado por el gradiente de concentración dc/dx . Cuando $dc/dx \neq 0$, el movimiento térmico de los átomos tiene lugar originándose un flujo orientado hacia la igualación de las concentraciones.

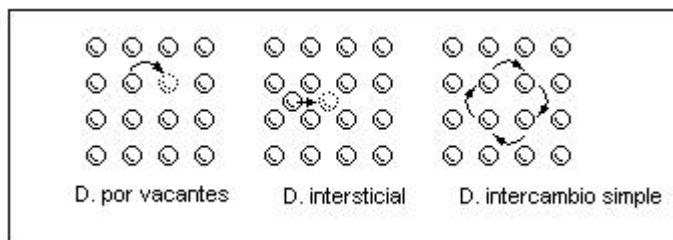


Figura A2- 11: Principales mecanismos de difusión en redes cristalinas.

En el sistema de dos o más componentes, la difusión es posible únicamente si uno de los componentes es soluble en el otro. Para describir el proceso de difusión en un metal cristalino se presentan fundamentalmente cuatro mecanismos:

- **Mecanismo cíclico o de intercambio:** a partir de este mecanismo, unos cuantos átomos vecinos entre sí, se mueven de forma coordinada de modo que todos ellos se desplazan una unidad interatómica, produciéndose el intercambio directo de sitios entre átomos vecinos. En los cristales con estructura de empaquetamiento denso de los átomos, dichos mecanismos son poco probables por causar deformaciones notables en la red, en los lugares de transición de los átomos.
- **Mecanismo de aglomeración o intersticial:** en este caso, en una fila de empaquetamiento de átomos surge un átomo de más. Esto provoca que cada uno de los átomos de la fila, incluso los que están situados hasta diez distancias interatómicas, está desplazado a una cierta distancia respecto a la posición de equilibrio en la red. Esta configuración de aglomeración puede trasladarse a lo largo de la fila, puesto que la energía del desplazamiento atómico no es grande. Para que el mecanismo intersticial sea efectivo, el tamaño de los átomos que se difunden debe ser relativamente pequeño comparado con los de la red; por ejemplo hidrógeno, oxígeno, nitrógeno, boro y carbono pueden difundirse intersticialmente en la mayoría de las redes cristalinas metálicas.
- **Mecanismo de vacantes:** Las vacantes en metales y aleaciones son defectos en equilibrio y siempre existe una cierta cantidad, lo que facilita la difusión sustitucional de los átomos. A medida que aumenta la temperatura del metal, se producen más vacancias y habrá más energía térmica disponible, por tanto, el grado de difusión es mayor a temperaturas elevadas en toda red cristalina. Estas vacantes ofrecen por tanto la posibilidad de que la difusión se produzca por el intercambio entre un átomo y una vacante. El paso de los átomos a los sitios vacantes equivale a la translación de lagunas en dirección contraria a la del movimiento de los átomos. Muchos procesos TTQ están condicionados por la difusión de elementos que forman con el hierro soluciones sólidas

de sustitución. Estos elementos se difunden en el hierro según el mecanismo de vacantes.

- **Mecanismo internodal:** similar al mecanismo intersticial, en este caso el átomo se desplaza dentro del cristal saltando de un espacio internodal a otro. La migración por espacios internodales es posible sólo cuando existen una difusión de pequeñas impurezas de átomos que dan origen a soluciones sólidas intersticiales y que al saltar desplazan relativamente poco a los átomos del disolvente de sus nudos en la red.

En la industria, los procesos TTQ más habituales están basados en la difusión en el hierro de los elementos no metales carbono, nitrógeno y boro. Estos elementos tienen un radio atómico pequeño y forman con el hierro soluciones sólidas intersticiales, desarrollando la difusión de acuerdo al mecanismo internodal.

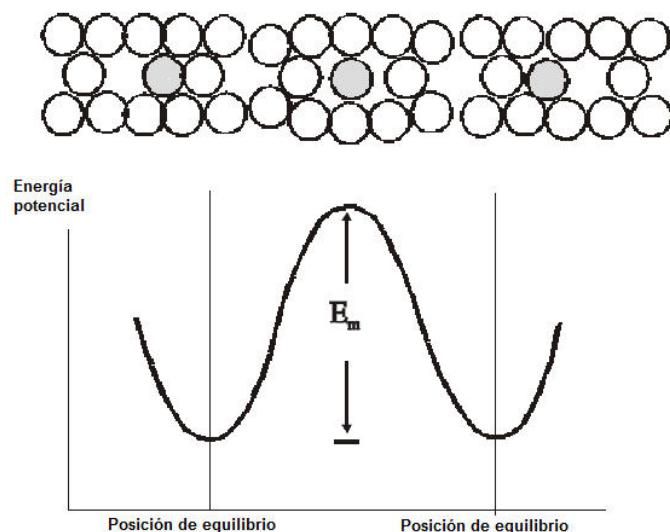


Figura A2- 12: Esquema energético para la translación de un átomo en la red por mecanismo de vacantes. (4)

Como se ha indicado, para que tenga lugar el fenómeno de la difusión, el átomo debe superar una barrera energética. La energía potencial de un cristal durante el proceso de desplazamiento de un átomo en su red, aumenta durante este desplazamiento debido a las tensiones elásticas que surgen durante este proceso de migración, el cual está dificultado por los átomos adyacentes y por los planos atómicos más próximos.

Por consiguiente, para que sea posible la difusión, es necesaria una fluctuación de la energía: el átomo recibe de sus vecinos energía excesiva debido a que los átomos intercambian continuamente energía cinética. Los átomos que poseen un nivel de energía más alto que el umbral de energía térmica de activación, pueden superar las barreras energéticas y desplazarse a otras posiciones de equilibrio de la red.

La probabilidad de que el átomo efectúe estos desplazamientos a otras posiciones de equilibrio está determinada por la frecuencia con la cual surgen las fluctuaciones energéticas que superan la energía de activación. Esta probabilidad es una función que depende exponencialmente de la temperatura: al aumentar la temperatura del material, las oscilaciones de las partículas en los nodos de la red se intensifican, y una parte cada vez mayor de las partículas, obtiene una energía que sobrepasa la energía media del movimiento térmico y que es suficiente para que éstas puedan abandonar su lugar en la red y pasar a otro.

A2- 27

Cuando tiene lugar el proceso de difusión a partir del mecanismo de vacantes, debe considerarse que hay que dedicar una parte de la energía a generar o formar estas vacantes. En consecuencia, la energía de activación se compone de la energía de activación de la migración atómica y de la energía de formación de vacantes. En consecuencia, la energía de activación en la difusión según este mecanismo, es superior a la del mecanismo internodal. Sin embargo, la movilidad difusiva de los átomos es menor.

En general, al incrementarse el punto de fusión del metal, la energía de activación también aumenta debido a que son mayores las energías de enlace entre sus átomos.

Indicar también, que la difusión en los metales policristalinos transcurre con más facilidad que en los monocrystalinos: esto es debido al hecho de que la difusión es un proceso que en gran medida se determina por la presencia de defectos en la estructura cristalina de los metales.

Todos los defectos estructurales (vacantes, límites intergranulares, superficie exterior, dislocaciones, etc.) influyen en la movilidad difusiva de los átomos. Durante el proceso TTQ se realiza tanto la difusión volumétrica (en el interior de cada uno de los granos), la cual hace el principal aporte en el flujo difusivo, como la difusión en los límites intergranulares. La difusión a lo largo de los límites de los granos se desarrolla a una velocidad mucho mayor que en el volumen del grano. Este es debido a que en los límites de ángulos múltiples, se concentran una elevada cantidad de vacantes y aperiodicidades en la disposición atómica, lo que aumenta la probabilidad de transiciones de los átomos y disminuye la energía de activación de la difusión.

La influencia de las fronteras intergranulares es particularmente importante a bajas temperaturas de difusión, mientras que a altas temperaturas el papel que desempeñan en el flujo difusivo es menor.

Sobre la velocidad de difusión por las fronteras intergranulares ejercen fuerte influencia la desorientación mutua de los granos y su tamaño: cuanto más fino es el grano, mayor es la extensión de las fronteras y con mayor rapidez transcurre la difusión, aumentando por tanto el espesor de la capa de difusión resultante.

Los límites intergranulares son los principales suministradores de vacantes en los metales, por tanto, al reducir el tamaño de grano del metal aumenta el número de vacantes y se facilita la difusión en el volumen del grano de los elementos de sustitución. También ejerce un efecto análogo la deformación plástica.

También es de gran interés la influencia de las dislocaciones en el proceso de heterodifusión: se considera que las dislocaciones de borde aumentan la velocidad de traslado de los átomos durante la autodifusión y en el proceso de heterodifusión con átomos sustituidos. El papel que la estructura de dislocación desempeña en facilitar la difusión, se revela especialmente en las observaciones de la difusión preferente a lo largo de los límites de ángulo pequeño, para los cuales es más aplicable el modelo de dislocación. El coeficiente de autodifusión a lo largo de los tubos de dislocación puede ser varios órdenes superior que el coeficiente de difusión en la red cristalina.

A2.3.2. LEYES FUNDAMENTALES DE LA DIFUSIÓN

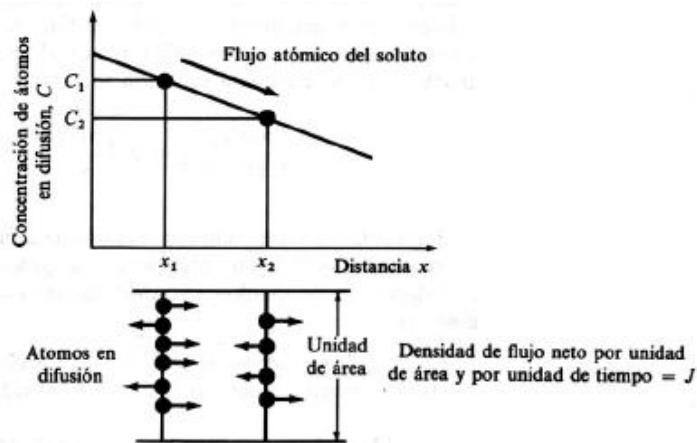
La descripción matemática de la difusión está basada en las suposiciones expresadas por Fick en el año 1855: determinó las ecuaciones principales de la difusión, considerando la penetración de la sustancia difundidora en la matriz de una forma análoga al mecanismo de conducción del calor en un cuerpo.

Difusión en estado estacionario

La primera ley de Fick obtenida para la difusión estacionaria, cuando la concentración del elemento difundidor no depende del tiempo, tiene la forma:

$$J = -D \frac{dC}{dx} \quad J \left(\frac{\text{Atomas}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}} \right) = D \left(\frac{\text{m}^2}{\text{s}} \right) \cdot \frac{dC}{dx} \left(\frac{\text{Atomas}}{\text{m}^3} \cdot \frac{1}{\text{m}} \right)$$

donde J es el flujo neto de átomos, D el coeficiente de difusión, C la concentración y x la distancia. El signo negativo indica que la difusión tiene lugar desde una concentración mayor a otra menor, es decir, existe un gradiente negativo.



A2- 29

Figura A2- 13: Difusión en estado estacionario mostrando el gradiente de concentración.

Esta ecuación es conocida como *primera ley de difusión de Fick*, y corresponde a aquellas situaciones en que no hay cambios en el transcurso del tiempo: el flujo de la sustancia difundidora durante la difusión estacionaria es proporcional al gradiente de concentración y está dirigido hacia la disminución de la concentración.¹

La constante de difusión (D) caracteriza la velocidad de difusión y depende de la temperatura y de la naturaleza de la sustancia difundidora y de la matriz:

$$D = D_0 e^{-Q/RT}$$

D_0 es el factor de frecuencia y está relacionado con la frecuencia de vibración de los átomos que difunden (cm^2/seg). El átomo debe atravesar una barrera de energía potencial que requiere una energía de activación Q. El calor proporciona al átomo la energía para vencer esta barrera.

Sólido	Disolvente (estructura huésped)	Difusividad, m^2/s	
		500 °C (930 °F)	1000 °C (1830 °F)
1. Carbón	Hierro FCC	$(5 \times 10^{-15})^*$	3×10^{-11}
2. Carbón	Hierro BCC	10^{-12}	(2×10^{-9})
3. Hierro	Hierro FCC	(2×10^{-23})	2×10^{-16}
4. Hierro	Hierro BCC	10^{-20}	(3×10^{-14})
5. Níquel	Hierro FCC	10^{-23}	(2×10^{-16})
6. Manganese	Hierro FCC	(3×10^{-24})	10^{-16}
7. Cinc	Cobre	4×10^{-18}	5×10^{-13}
8. Cobre	Aluminio	4×10^{-14}	$10^{-10} \text{ M}^{\dagger}$
9. Cobre	Cobre	10^{-18}	2×10^{-13}
10. Plata	Plata (cristal)	10^{-17}	10^{-12} M
11. Plata	Plata (límite de grano)	10^{-11}	
12. Carbón	Titánio HCP	3×10^{-16}	(2×10^{-11})

Figura A2- 14: Difusividades a 500 y 1000°C de algunos sistemas sólido-disolvente. (5)

¹ En forma más general el flujo no es proporcional al gradiente de concentración, sino al potencial químico $\partial\mu/\partial x$. Sin embargo, para el cálculo de los procesos TTQ en la práctica se emplea mayoritariamente el gradiente de concentración.

El coeficiente de difusión depende de muchos factores y variables. Los más significativos son se recogen en la siguiente relación:

- El mecanismo de difusión. Los átomos pequeños pueden difundirse intersticialmente en la red cristalina de solventes de átomos mayores, por ejemplo, el carbono en el hierro BCC o FCC. Los átomos de cobre pueden difundirse sustitucionalmente en una red solvente de aluminio ya que son aproximadamente del mismo tamaño.
- La temperatura a la cual tiene lugar la difusión afecta en gran medida al valor de la difusividad. Según aumenta la temperatura, ésta se ve también incrementada, como lo muestra la Figura A2-9 comparando los valores a 500°C con aquellos a 1000°C.
- El tipo de estructura cristalina del disolvente es importante. Por ejemplo, la difusividad del carbono en hierro α es $10-12 \text{ m}^2/\text{s}$ a 500°C, valor mucho mayor que $5.10-15 \text{ m}^2/\text{s}$, correspondiente al carbono en hierro γ a la misma temperatura. La razón para esta diferencia es que la estructura cristalina BCC tiene un factor de empaquetamiento atómico de 0,68, menor que el exhibido por la estructura FCC, que es de 0,74. También los espacios interatómicos entre los átomos de hierro son más anchos en la estructura BCC que en la FCC, y de este modo, los átomos de carbono pueden difundir entre los de hierro en la BCC más fácilmente que en la FCC.
- Las imperfecciones cristalinas presentes en la región: la mayoría de las estructuras abiertas permiten una difusión más rápida de los átomos, por ejemplo, los límites del grano. Las vacancias en exceso incrementan las velocidades de difusión en metales y aleaciones.
- Otro aspecto muy complejo es la influencia de la concentración de los elementos que se difunden, ya que altas concentraciones de átomos de soluto afectarán la difusión en estado sólido.

A2- 30

Difusión en estado no estacionario

Si la concentración cambia con el tiempo, entonces se emplea la ecuación de difusión que refleja la variación de la concentración por la unidad de tiempo en un punto determinado de la zona de difusión (segunda ley de Fick):

$$\frac{\partial c(x, \tau)}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right) = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

D es el coeficiente de difusión (cm^2/seg), el cual es prácticamente independiente de la concentración, c es la concentración del elemento que difunde ($\text{átomos}/\text{cm}^3$), x es la distancia (cm) y τ el tiempo (seg).

La segunda ley de Fick es una ecuación en derivadas parciales: para obtener una solución única es necesario prefijar las condiciones iniciales y de frontera a las que deben satisfacer la concentración del elemento difundidor.

Estas condiciones se determinan por un aspecto concreto de la pieza y del TTQ: la distribución inicial de la concentración del elemento difundidor en la capa, que puede ser arbitraria.

A2- 31

Las condiciones de frontera (medio saturante-matriz) se determinan en función del mecanismo del tratamiento termoquímico. Generalmente se considera que la concentración del elemento difundidor en la superficie de la pieza en un tiempo despreciablemente pequeño $[c(0,t)]$, se hace igual a la concentración equilibrada con el medio ambiente, y $c^0(t)$ se equilibra con el potencial del ambiente saturante. Con esta condición de frontera, el factor cinético se desprecia y se supone que el proceso de TTQ se limita totalmente con la etapa de difusión.

Si en la superficie se mantiene una concentración constante del elemento difundidor $[c(0,t)=c^0(t)=\text{constante}]$, produciéndose la difusión en un espacio semi-infinito, la solución a la ecuación de la segunda ley de Fick tiene la forma:

$$c(x,t) = c^0(t) \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right]$$

Siendo $c(x,t)$ la concentración del elemento difundidor a la distancia x de la superficie en el momento de tiempo t , y $c^0(t)$ la concentración del elemento difundidor en la superficie durante el proceso de tratamiento termoquímico.

Esta solución suele también encontrarse en la forma desarrollada,

$$\frac{C_s - C_x}{C_s - C_0} = \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right)$$

C_s : concentración superficial del elemento en el gas que difunde hacia dentro de la superficie

C_0 : concentración inicial uniforme del elemento en el sólido

C_x : concentración del elemento a la distancia x de la superficie en un tiempo t

X : distancia desde la superficie

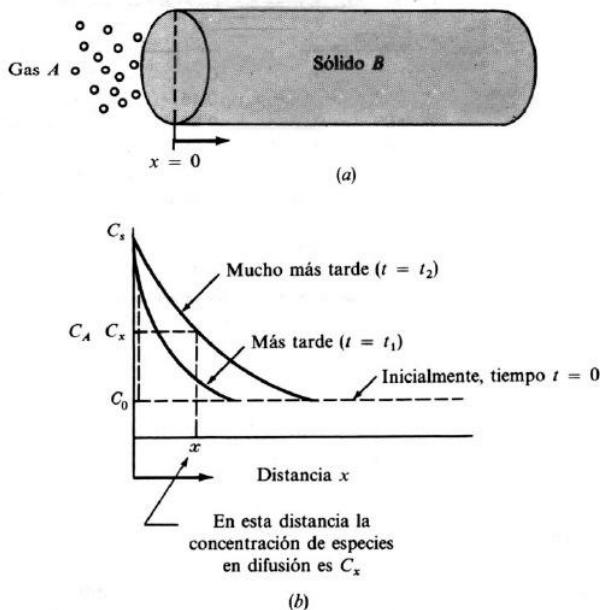
D : coeficiente de difusión

T : tiempo

La función error de Gauss es una función matemática tabulada que existe por definición acordada y se usa en algunas soluciones de la 2º ley de Fick.

La segunda ley de Fick establece que la velocidad de cambio de la composición de la muestra es igual a la difusividad por la velocidad de cambio del gradiente de concentración. Consideremos el caso de un gas A difundiendo en un sólido B, como se ilustra en la figura. A medida que el tiempo progresá, la

concentración de átomos de soluto en cualquier punto del sólido en la dirección x aumentará, como se indica con los tiempos t_1 y t_2 en la figura.



A2- 32

Figura A2- 15: Difusión de un gas en un sólido.

Esta figura anterior se muestra gráficamente la variación de la concentración del elemento difundidor según el espesor en función del tiempo, obtenida basándose en las ecuaciones anteriores.

También puede considerarse aquellas condiciones de frontera en las que se determina el flujo del elemento difundidor a través de la superficie de separación metal-ambiente saturante, de forma que lo supone proporcional a la diferencia de la concentración superficial y equilibrado con el medio circundante. Interviene entonces el coeficiente cinético β , que determina la velocidad de transferencia de masa. De forma general, este coeficiente depende de un gran número de factores, tales como la temperatura, la composición del material a tratar y del ambiente saturante, la velocidad de flujo del medio activo, etc. Habitualmente las unidades del coeficiente de transferencia de masa son m/s.

Este género de condiciones de frontera describe del modo más fidedigno el proceso real de transferencia de masa durante el TTQ, si bien hace más compleja la solución de la ecuación de difusión. Las soluciones analíticas disponibles se han obtenido principalmente para una temperatura y actividad constantes del medio saturante.

El coeficiente de transferencia de masa β es una de las más importantes características que determina la velocidad de desarrollo del proceso de TTQ. Cuando $\beta \gg D$, la etapa limitante del tratamiento es la difusión, y la ecuación de esta se puede resolver considerando las condiciones de frontera antes indicadas. No obstante, cuando $\beta \ll D$ la etapa de limitación del tratamiento es la transferencia de la masa hacia la superficie y la zona difusiva se forma con extrema lentitud.

La característica principal de la capacidad saturante de la atmósfera durante el TTQ, es su actividad o potencial. Estos se caracterizan por el valor de la concentración del elemento difundidor establecida en la superficie del metal al equilibrarse con la atmósfera. La actividad de la atmósfera depende de su composición, de la temperatura y presión en el espacio útil del horno, determinándose por la termodinámica de la interacción entre las atmósferas saturantes y el acero. La base de estos cálculos prácticos para determinar la actividad de las atmósferas saturantes, es el análisis termodinámico de esta interacción.

A2-33

Como resultados de la descripción termodinámica de los procesos que se desarrollan en un medio activo se cumple la tarea de formalizar la relación entre los parámetros tecnológicos de entrada del proceso de TTQ (composición del medio, temperatura, presión) y la actividad (potencial) de la atmósfera.

Sin embargo, no siempre se logra por medio del cálculo establecer el enlace unívoco entre los parámetros tecnológicos del proceso y la actividad del medio: aspectos como la formación de capas difusivas polifásicas (como ocurre por ejemplo en la nitruración) hace que las ecuaciones de difusión deban solucionarse para cada una de las fases presentes. Para el cálculo de los procesos modernos de TTQ con regímenes combinados a partir de la temperatura y actividad del ambiente, se emplean principalmente métodos numéricos de solución con ayuda de programas de ordenadores.

Al efectuarse el TTQ, debe tenerse presente que la heterodifusión a través de los límites intergranulares transcurre en un medio que se distingue del cuerpo de grano no sólo por la estructura, sino también por la composición. La velocidad de difusión por los límites intergranulares puede variarse considerablemente por la presencia de elementos de aleación. Modificando la composición de la solución sólida en las uniones intercristalinas, éstas pueden acelerar o ralentizar la difusión, determinando la velocidad total de saturación del metal policristalino, y por tanto la velocidad de crecimiento de la capa de difusión.

Como se indicó anteriormente, las dislocaciones de borde aumentan la velocidad de traslado de los átomos durante la autodifusión y en el proceso de heterodifusión con átomos sustituidos. Debe indicarse que al formarse la capa difusiva, surgen en ella tensiones cuya magnitud es tanto mayor cuanto más alto es el gradiente de concentración y más se muestran las distorsiones elásticas, debidas a la diferencia en las propiedades de los átomos de la matriz y del elemento difundidor.

La magnitud de estas tensiones suele superar las necesarias para generar nuevas dislocaciones, lo cual hace que se incremente su densidad en la capa difusiva. Al mismo tiempo se desarrolla el proceso de poligonización de la estructura, lo cual a su vez aumenta la densidad de defectos. A medida que se aleja de la superficie de saturación, la densidad de dislocaciones en la capa difusiva se reduce. Por tanto, el proceso de difusión puede ser auto acelerado. En ciertas condiciones, en la capa difusiva se producen dislocaciones, que son capaces de acelerar la difusión de los elementos de sustitución.

BIBLIOGRAFIA

1. **André Constant, Guy Henry.** *Les principes de base du traitement thermique des aciers.* Paris : Pyc Édition, 1986.
2. *Traitements thermiques superficiels: comparaisons et matrices de choix.* **Leroux, Claude.** 2008.
3. [www.aimt-group.com.](http://www.aimt-group.com) [En ligne]
4. **B.Arzamasov, Yu.Lajtin y.** *Tratamiento químico-térmico de los metales.* s.l. : Editorial Mir, 1985.
5. **Calderón Celis, Julia Marilú.** *Modelo Uliram para determinar nuevas composiciones químicas para materiales de aporte.*
6. **ASM International.** *ASM Handbook - Vol.4 Heat Treating.* 2002.
7. *Heat Treatment in the XXI Century.* **F.Hoffman, P.Mayr.**

Anexo 3

Tratamiento
termoquímico de
cementación de los aceros

Contenido anexo 3

A3. Introducción a la cementación	5
A3.1. Fuentes de carbono en la cementación gaseosa	6
A3.2. Atmósferas para cementación gaseosa	9
A3.2.1. Gases y vapores principales en la atmósfera del horno	10
A3.2.2. Reacciones de los gases en la atmósfera del horno	15
A3.2.3. Cálculo de la composición de equilibrio de la atmósfera	17
A3.2.4. Disociación del metanol utilizado en tratamiento térmico	22
A3.3. Clasificación de las atmósferas para hornos	25
A3.3.1. Atmósferas de generación.....	25
A3.3.2. Atmósferas sintética basadas en nitrógeno	33
A3.3.3. Ventajas de los sistemas de atmósfera sintética basada en nitrógeno	38
Bibliografía.....	42

A3. INTRODUCCIÓN A LA CEMENTACIÓN

Se denomina cementación o carburación al TTQ que consiste en la saturación por difusión de la capa superficial del acero con carbono durante el calentamiento (habitualmente a temperaturas del orden de 900 a 950°C) en un medio que contiene carbono. Las piezas cementadas adquieren sus propiedades definitivas después del temple y del revenido a baja temperatura. La cementación y el tratamiento térmico ulterior tienen como objetivo dar a la capa superficial una alta dureza y resistencia al desgaste, elevar el límite de resistencia al contacto y el límite de fatiga durante la flexión, conservando la ductilidad del núcleo.

En su aceptación más genérica, un tratamiento termoquímico está referido a un proceso efectuado en un medio convenientemente seleccionado para obtener una modificación de la composición química de la superficie del metal base por intercambio con este medio. Esta definición sobreentiende que las modificaciones de composición química alcanzan una profundidad más o menos grande bajo la superficie y que éstas se realizan en el curso del tratamiento térmico que dará a la pieza sus propiedades de utilización.

En general, para aumentar la capacidad de endurecimiento del acero, se efectúa un enriquecimiento con carbono que es el elemento base para endurecer el hierro, con elementos capaces de formar carburos, y también con nitrógeno, otro elemento susceptible formar precipitados muy endurecedores y con elementos capaces de formar nitruros.

Como ya se ha indicado en el capítulo anterior, el enriquecimiento de la capa superficial se hace por difusión en estado sólido y por tanto entran en juego los elementos susceptibles de difundir en el hierro en las condiciones industriales, es decir, a temperaturas no muy elevadas (para no alterar el metal base) y durante tiempos no excesivamente largos (para hacer el proceso económicamente sostenible). Estas exigencias imponen la elección de elementos que difunden fácilmente en el hierro, aquellos que forman solución sólida de inserción: el carbono y el nitrógeno. Los elementos *carburígenos* o *nitrurígenos* que forman solución sólida de sustitución serán introducidos en el acero en el momento de su elaboración.

Debe considerarse que estos tratamientos térmicos comportan tres aspectos (1):

- El aporte del elemento (carbono o/y nitrógeno) en la superficie externa de lo que será la capa enriquecida. Para que este elemento pueda participar en el enriquecimiento, es necesario que sea aportado a la superficie en estado atómico, lo que exige que sus

átomos sean “liberados” a partir de una reacción en la que participará un compuesto químico que los incluye.

- El enriquecimiento de la capa superficial que debe ser endurecida. Este enriquecimiento tiene lugar a partir de la difusión del elemento en el espesor a partir de la superficie, lo que comporta que éste sea soluble en el hierro durante la creación de la capa enriquecida.
- El acondicionamiento de la capa endurecida para provocar su endurecimiento. Esto suele comportar un tratamiento térmico o una operación conjugada con el enriquecimiento.

A3- 6

Para que la capa enriquecida se pueda formar, las condiciones operativas deben ser tales que el carbono sea soluble en el acero durante la etapa de creación de la capa. Si se observa el diagrama de equilibrio Fe-C, se constata que esta exigencia sólo se puede satisfacer cuando el hierro está en estado austenítico, puesto que el Fe α tiene una solubilidad máxima de 0,022%C. Por tanto, el acero deberá ser calentado hasta temperaturas superiores a Ac₃ y mantenido a esta temperatura durante toda la etapa de difusión.

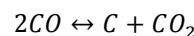
El gradiente resultante de contenido en carbono bajo la superficie de la pieza produce después del temple de dureza, lo que resulta en una capa superficial dura y resistente al desgaste, a partir de un acero que en la mayoría de los casos es un acero de bajo contenido en carbono.

A3.1. FUENTES DE CARBONO EN LA CEMENTACIÓN GASEOSA

Las reacciones químicas susceptibles de liberar carbono en la superficie de un acero pueden tener lugar a partir de compuestos gaseosos o líquidos. En los procesos de cementación gaseosa, la fuente de carbono es una atmósfera enriquecida en carbono, obtenida a partir de la descomposición de hidrocarburos gaseosos tales como metano, propano y butano, o a partir de hidrocarburos líquidos vaporizados.

Por tanto, existen varias opciones de compuestos que actúan como “portadores de carbono”: (1)

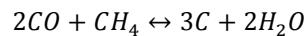
- La más extendida es el *monóxido de carbono* en estado gaseoso, que liberará carbono como resultado de su descomposición según la reacción:



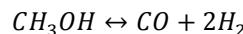
El monóxido de carbono puede provenir de diferentes fuentes:

- A partir de un generador endotérmico que quema un hidrocarburo saturado (metano, butano, propano) con un aporte insuficiente de oxígeno, de forma que la

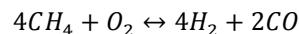
reacción que libera carbono se completa a partir de la participación del hidrógeno (procedente por ejemplo del metano):



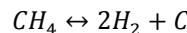
- A partir de la reacción de craquización de una mezcla de nitrógeno y de metanol inyectado en la cámara (mufla) del horno de cementación:



- De la craquización de metano inyectado, con una cierta proporción de aire, en la mufla del horno:



- Los procesos de tratamiento que utilizan la tecnología de hornos de vacío (cementación en baja presión), los cuales utilizan un hidrocarburo inyectado el cual se disocia según la reacción siguiente:



Las piezas de acero de bajo contenido en carbono expuestas a estas atmósferas ricas en carbono se cementarán a temperaturas de 850°C o superiores. En las formas más primitivas de este proceso, la fuente de carbono era tan rica que el límite de solubilidad del carbono en la austenita se alcanzaba en la superficie del acero, lo que daba lugar a la formación de carburos. Estas atmósferas depositaban hollín o carbonilla en las superficies internas del horno, así como sobre las piezas. Sin embargo, las actuales prácticas y tecnologías disponibles en las plantas de producción permiten un mejor control del contenido en carbono de las atmósferas, de forma que:

- La concentración final de carbono en la superficie de las piezas es inferior al límite de solubilidad en la austenita.
- La generación de hollín en la atmósfera del horno se minimiza.

Las atmósferas carburantes controladas son producidas a partir de la mezcla de un gas portador y un hidrocarburo que actúa como fuente del carbono. Los gas portadores habituales (*gas endotérmico*) no son únicamente diluyentes, sino que juegan un papel activo, puesto que aceleran la reacción de cementación en la superficie de las piezas. La cantidad de gas cementante requerido por el proceso depende principalmente de la demanda de carbono, la cual se establece a partir de la relación a la que el carbono es absorbido por la carga de piezas.

El gas endotérmico (también conocido como *endogas*) es una mezcla de monóxido de carbono, hidrógeno y nitrógeno (con pequeñas cantidades de dióxido de carbono, vapor de agua y metano) producida a partir de la reacción de un hidrocarburo gaseoso como el gas natural (básicamente metano), propano o butano con aire. El endogas habitualmente se produce un dispositivo externo del horno (generador de endogas), de forma que se produce un gas que tiene un ratio O-C de

aproximadamente 1.05. Cuando el endogas es producido a partir de metano puro, el ratio aire-metano es de aproximadamente 2.5; cuando se utiliza propano puro la relación es de 7.5.

Estos ratios cambian dependiendo de la composición del hidrocarburo y el contenido en vapor de agua del aire. La calidad del propano que se utiliza en la generación de atmósferas está establecida en la norma ASTM D1835, y debe contener menos de un 5% de propileno y menos del 2.5% de butano o hidrocarburos más pesados.

Un gas de transporte similar en composición al endogas producido a partir del metano puede obtenerse mediante la mezcla nitrógeno-metanol. Las proporciones de nitrógeno y metanol se suelen escoger de forma que se obtiene el mismo ratio nitrógeno-oxígeno que de aire, es decir, 1.9 volúmenes de nitrógeno para cada volumen de metanol gaseoso. Cuando entre en la atmósfera del horno, cada volumen de metanol gaseoso se fragmenta para formar aproximadamente un volumen de monóxido de carbono y dos volúmenes de hidrógeno. (2)

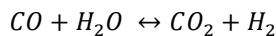
El gas de transporte puede generarse in situ a partir de la adición directa de aire y un hidrocarburo gaseoso en el horno de cementación. Deben tomarse las precauciones adecuadas para ajustar y controlar este proceso de forma que se aseguren las reacciones de los gases y la consecuente uniformidad del proceso de carburación.

Por tanto, la atmósfera de cementación está constituida por un sistema en el que participan diversas especies químicas: fundamentalmente N_2 , CO_2 , CO, H_2 , H_2O y CH_4 , el cual se obtiene a partir de hidrocarburos gaseosos en dispositivos generadores o mediante la pirolisis en la cámara de cementación del horno de hidrocarburos líquidos. Estos componentes de la atmósfera pueden a su vez clasificarse en dos grupos: N_2 , CO_2 , y H_2 , que constituyen el gas portador, y CO, CH_4 y otros hidrocarburos, que constituyen el gas activo.

Actualmente para la cementación con gas mediante *atmósferas saturantes*, en la mayor parte de los casos se utilizan hidrocarburos líquidos que son suministrados de forma controlada al horno: éstos se han impuesto debido a su alta estabilidad térmica y su buena capacidad de evaporación, lo que posibilita combinar en un solo espacio de trabajo, la obtención del gas y el proceso de cementación. Como se ha indicado también pueden emplearse atmósferas artificiales gaseosas controladas, obtenidas en instalaciones generadoras de preparación de gases, a partir de la combustión parcial de hidrocarburos gaseosos. Y finalmente pueden también obtenerse atmósferas sintéticas a base de nitrógeno.

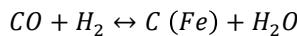
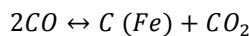
A3.2. ATMÓSFERAS PARA CEMENTACIÓN GASEOSA

Como se ha indicado en el apartado anterior, la atmósfera de cementación está constituida fundamentalmente por las especies químicas N₂, CO₂, CO, H₂, H₂O y CH₄. De estos constituyentes, el N₂ es inerte y actúa únicamente como diluyente. Por otra parte, las cantidades presentes de CO, CO₂, H₂ y H₂O se aproximan mucho a las proporciones correspondientes al equilibrio de la reacción reversible siguiente:



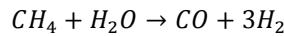
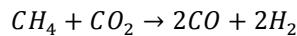
El metano aporta el carbono que se transmitirá a la carga (asumiendo en este caso que la atmósfera consiste en un gas portador producido a partir de metano y que la atmósfera está enriquecida a partir de la adición de metano). Por tanto, el metano está presente en exceso respecto a las cantidades que corresponderían si todos los constituyentes gaseosos estuvieran en equilibrio.

De acuerdo a la secuencia de reacciones que están involucradas en el proceso de cementación, el carbono puede ser adicionado o eliminado rápidamente del acero a partir de las reacciones reversibles siguientes:

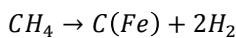


Un proceso de cementación basado exclusivamente en la descomposición del CO requerirá caudales elevados de gases de atmósfera para llegar a producir una cementación apreciable.

El enriquecimiento con metano del gas endotérmico proporciona carbono al proceso a partir de lentes reacciones:



Estas ecuaciones reducen las concentraciones de CO₂ y H₂O respectivamente, generando CO y H₂, y en consecuencia desplazan el equilibrio de las reacciones (2) y (3) hacia la derecha. Dado que el contenido en metano de las atmósferas de cementación está muy por encima del contenido correspondiente al equilibrio, para un contenido de CO₂ y H₂O determinado, está claro que las reacciones (4) y (5) no alcanzarán el equilibrio. La suma de las reacciones (2), (3), (4) y (5) puede reducirse a la reacción siguiente:



Por tanto, para un contenido en CO₂ dado y un punto de rocío constante, el cambio neto de la composición de la atmósfera durante el proceso de cementación es una reducción en el contenido en metano y el incremento en el contenido de hidrógeno. En la mayoría de procesos comerciales, las

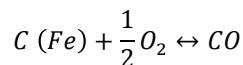
relaciones de caudal de la atmósfera de cementación son suficientemente altas y la velocidad de descomposición del metano es suficientemente baja para prevenir un significativo incremento del contenido en hidrógeno durante el proceso de cementación. Sin embargo, cuando las cargas a carburar tienen un área suficientemente grande, tiene lugar una disminución en el contenido en CO de aproximadamente 1 a 3% al principio del proceso, cuando la demanda de carbono es mayor. Esto es debido a la dilución de la atmósfera del horno con hidrógeno.

A3- 10

El control del potencial de carbono durante el proceso de cementación se consigue a partir del reajuste de la relación de caudales del hidrocarburo y el gas de enriquecimiento, manteniendo constante el caudal del gas portador. La regulación del caudal de gas de enriquecimiento se lleva a cabo a partir del control y monitorización de diversos constituyentes de la atmósfera del horno:

- Concentración de vapor de agua, medida a partir del punto de rocío
- Concentración de dióxido de carbono, mediante un analizador IR de gases
- Potencial de oxígeno, a partir de la señal obtenida desde un sensor de oxígeno de zirconio

Las dos primeras concentraciones permiten determinar el potencial de carbono de acuerdo a las reacciones indicadas, mientras que el potencial de oxígeno está relacionado con el potencial de carbono a partir de la reacción siguiente:



Cuando el contenido en monóxidos de carbono en la atmósfera permanece constante, el dióxido de carbono y el potencial de oxígeno proporcionan un sistema de medición adecuado del potencial de carbono. Por otra parte, para que el punto de rocío sea un indicador válido del potencial de carbono, el producto de los contenidos de hidrógeno y monóxido de carbono debe ser estable. Si el contenido en hidrógeno en la atmósfera del horno aumenta, como resultado de la cementación o la deposición de hollín, la relación entre contenido en CO₂, potencial de oxígeno, punto de rocío y potencial de carbono se verá alterada. Por este motivo, algunos sistemas de control de atmósfera incluyen analizadores de IR para la determinación del CO y el CO₂ o potencial de oxígeno, de forma que puede calcularse el potencial de carbono real en todas las condiciones operativas.

A3.2.1. GASES Y VAPORES PRINCIPALES EN LA ATMÓSFERA DEL HORNO

En aquellos procesos de tratamiento en los que no se requiere de una atmósfera protectora, el aire constituye el constituyente para la preparación de la atmósfera del horno. Desde el punto de vista químico el aire está constituido fundamentalmente por nitrógeno (79%) y oxígeno (21%), junto con trazas de dióxido de carbono y otros gases. No obstante, de estos elementos es el oxígeno el más importante debido a su reactividad.

Oxígeno

Reacciona con la mayoría de los metales para formar óxidos. Igualmente, también reacciona con el carbono disuelto en el acero reduciendo el contenido en carbono en su superficie.

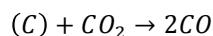
Nitrógeno

El nitrógeno molecular es pasivo frente a la ferrita y suele utilizarse de forma satisfactoria en la formación de atmósferas durante el recocido de los aceros de bajo contenido en carbono. No obstante, debe eliminarse cualquier presencia de vapor de agua in el nitrógeno cuando se quiere aplicar como atmósfera protectora para aceros de alto carbono, debido a la presencia de pequeñas cantidades de agua en el nitrógeno provoca descarburación. El nitrógeno molecular es reactivo con la mayoría de aceros inoxidables y por tanto no puede ser utilizado en su tratamiento térmico.

A diferencia del nitrógeno molecular, el nitrógeno atómico no genera atmósferas protectoras, puesto que se combina con el hierro para formar nitruros que aportan dureza en la superficie.

Monóxido de carbono y dióxido de carbono

A las temperaturas de austenización, el dióxido de carbono reacciona con el carbono superficial del acero para producir monóxido de carbono:



El siguiente gráfico presenta el diagrama de equilibrio de esta reacción, del cual puede deducirse que con el aumento de la temperatura la reacción entre el CO y el CO₂ se desplaza en la dirección del CO:

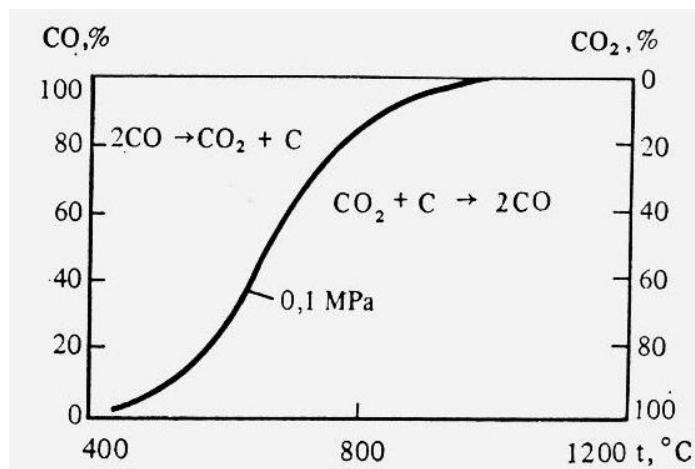
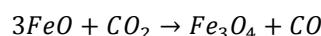
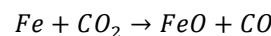


Figura A3- 1: Diagrama de equilibrio de la reacción CO-CO₂. (3)

Esta reacción continúa hasta que no quedan moléculas de CO_2 disponibles o hasta que la superficie del acero está completamente descarburada, punto en el cual, si continúa el suministro de CO_2 , el hierro y el óxido ferroso son oxidados según las siguientes reacciones:



A3- 12

El óxido ferroso (FeO) es la forma estable que se forma a temperaturas superiores a 555°C , mientras que el óxido magnético (Fe_3O_4) se forma a temperaturas inferiores a 555°C .

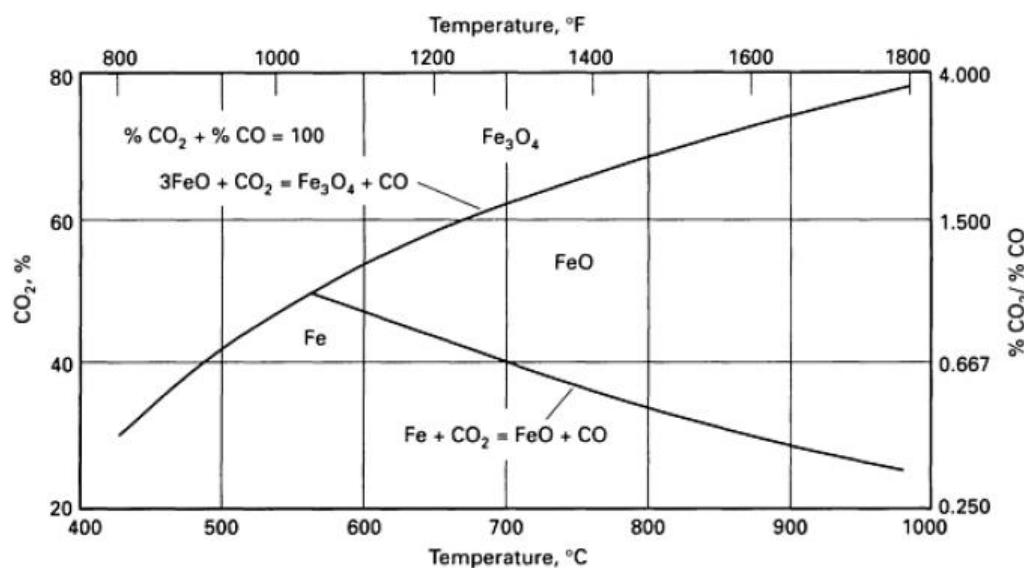
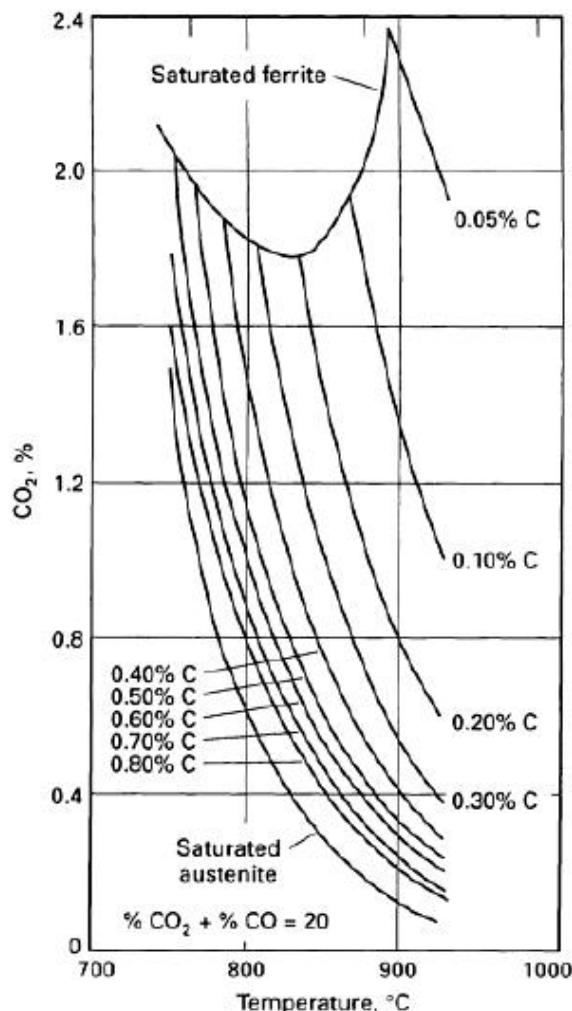


Figura A3- 2: Curvas de equilibrio de la formación de cascarillas (FeO y Fe_3O_4) durante el calentamiento del hierro en una atmósfera de CO-CO_2 en función de la temperatura. (2)

Las reacciones anteriores se desarrollarán hasta que se alcance el equilibrio. Su velocidad dependerá del tiempo, la temperatura y la presión del sistema. Las condiciones de equilibrio para aceros con diversas concentraciones de carbono calentados en atmósferas de CO-CO_2 se muestran en la figura 2.

Hidrógeno

Reduce el óxido de hierro a hierro. No obstante, en determinadas condiciones el hidrógeno puede provocar la descarburación del acero, dependiendo de la temperatura, el contenido de humedad del gas, el tiempo de exposición y el contenido en carbono del acero. Si bien por debajo de los 705°C este efecto es prácticamente despreciable, aumenta rápidamente por encima de esta temperatura.



A3- 13

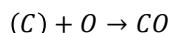
Figura A3- 3: Temperatura y %CO₂ en condiciones de equilibrio para aceros de diverso contenido en C. (2)

La presencia de vapor de agua incrementa el efecto de descarburación debido a que se produce su reacción de disociación, lo que proporciona una fuente adicional de hidrógeno y oxígeno.

El hidrógeno de la atmósfera puede reaccionar con el carbono del acero para formar moléculas de metano:



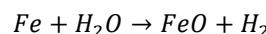
Por otra parte, el oxígeno reacciona con el carbono para formar monóxido de carbono:



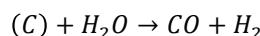
El potencial descarburante del hidrógeno en cualquiera de sus formas está fuertemente influenciado por el contenido en carbono del acero, de forma que aumenta con el incremento en carbono del material.

Vapor de agua

El vapor de agua provoca la oxidación del hierro, según la reacción siguiente:



Asimismo, también se combina con el carbono del acero para formar monóxido de carbono e hidrógeno:



Es reactivo a la superficie del acero incluso a muy bajas temperaturas y pequeñas presiones parciales, siendo la principal causa por la que las piezas toman tonalidades azuladas durante los ciclos en enfriamiento.

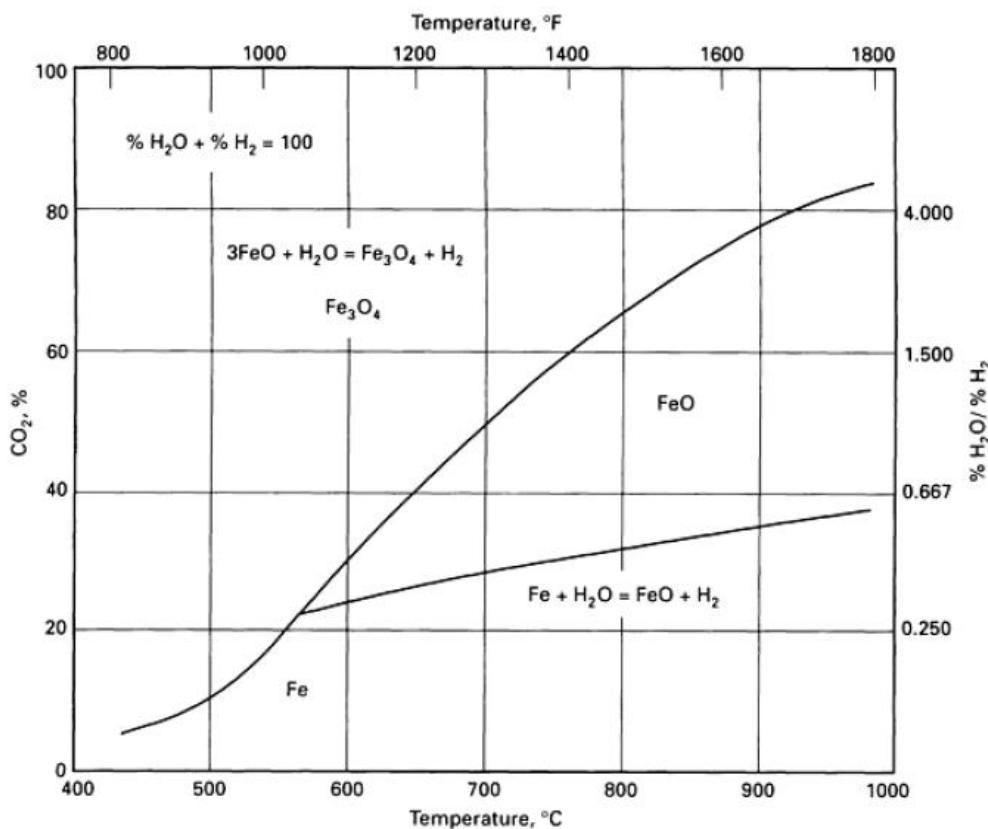


Figura A3- 4: Curvas de equilibrio en la formación de óxidos para hierro calentado en atmósferas H_2-H_2O a diferentes temperaturas. (2)

Hidrocarburos

Los hidrocarburos que pueden encontrarse de forma más habitual en una atmósfera de cementación son metano, etano, propano y butano, siendo estos los gases que proporcionan la capacidad de cementar a la atmósfera del horno. Su actividad química para la reacción con la superficie

metálica caliente depende de su capacidad para descomponerse térmicamente y de su tendencia para formar carbono naciente en la superficie del acero y en la cámara del horno.

Si bien la descomposición térmica da lugar a la formación de hollín en cantidades que son proporcionales al número de átomos de carbono presentes en las moléculas de los hidrocarburos, son especialmente el butano y el propano los gases que presentan una mayor tendencia a formar este residuo sólido en la cámara del horno.

A3- 15

A3.2.2. REACCIONES DE LOS GASES EN LA ATMÓSFERA DEL HORNO

Los gases que se generan en la atmósfera de un horno a partir de la combustión directa de un hidrocarburo contienen una mezcla de algunos o todos los componentes principales siguientes: dióxido de carbono, monóxido de carbono, hidrógeno, oxígeno, nitrógeno y vapor de agua.

Cuando se ajustan los quemadores para operar con un exceso de aire en la combustión, la presencia de hidrocarburos no quemados, monóxido de carbono e hidrógeno se minimizan, si bien aparecen cantidades apreciables de oxígeno.

Por otra parte, cuando se opera con deficiencia de aire, todo el oxígeno presente es consumido antes de la combustión completa del combustible. En este caso se minimiza el oxígeno resultante en la atmósfera, pero se manteniéndose cantidades medibles de monóxido de carbono e hidrógeno.

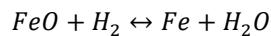
En ambos casos, la combustión genera adicionalmente vapor de agua.

Otros factores que pueden modificar los gases de combustión generados en la atmósfera del horno son la eficiencia de los quemadores, la estanqueidad del horno y el tamaño de sus puertas. Este último factor contribuye a posibles infiltraciones de aire y la cantidad de oxígeno presente. Adicionalmente, los hornos equipados con múltiples quemadores pueden operar con diversos ratios aire-combustible, lo que puede producir una atmósfera mixta de composición variable.

Cuando los gases de combustión contienen un exceso de oxígeno, junto con la presencia de vapor de agua y dióxido de carbono, el potencial oxidante promueve la rápida formación de óxidos en la superficie del acero. Alternativamente, cuando la combustión produce deficiencia de oxígeno y mayores cantidades de monóxido de carbono e hidrógeno, siendo éstos agentes reductores, pueden provocar la descarburación superficial del acero. En ambos casos, su efecto vendrá condicionado por la temperatura del horno y el tiempo por el que se mantiene el material a dicha temperatura.

Dióxido de carbono más hidrógeno

El hidrógeno reacciona tanto con el dióxido de carbono como con el oxígeno para formar vapor de agua:

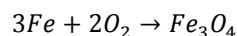
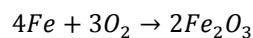
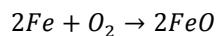


Como se ha indicado, el vapor de agua tiene un alto potencial oxidante o potencial descarburante para el acero y su concentración debe ser controlada en la atmósfera del horno.

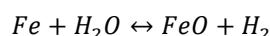
La cantidad de vapor de agua que puede estar presente en la atmósfera depende del contenido en hidrógeno, la temperatura y el potencial de carbono requerido: para altos potenciales de carbono y temperatura de 920°C, el contenido de vapor de agua debe estar por debajo de 0.15% (punto de rocío de -18°C), mientras que para bajos potenciales de carbono y temperaturas de alrededor de 760°C, se permiten contenidos de agua de hasta 3.5% (punto de rocío de +21°C) sin que se produzca descarburación.

Reacción del vapor de agua

Las reacciones de oxidación del hierro o el acero a temperaturas elevadas son irreversibles y no controlables:

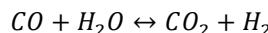


Sin embargo, otras reacciones de oxidación gas-metal son reversibles y pueden ser controladas, y por tanto utilizadas con fines específicos:



El vapor de agua y el dióxido de carbono son agentes oxidantes, mientras que el hidrógeno y el monóxido de carbono son gases reductores. En consecuencia, la cantidad de gas oxidante o gas reductor formado puede ser suficientemente grande como para cancelar el efecto del otro. Por tanto, el adecuado control de estas reacciones permitirá obtener un carácter neutro, reductor u oxidante en la atmósfera resultante.

Estas reacciones (20, 21) pueden condensarse en la *reacción del vapor de agua*, la cual se expresa como:



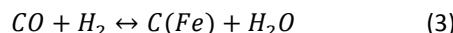
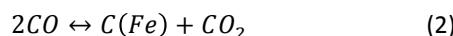
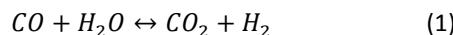
Los gases que participan en esta reacción provocan oxidación o reducción de la superficie del acero, en función de la condición de equilibrio que depende de la temperatura y la composición del sistema.

A 830°C, el potencial oxidante del CO₂ y el H₂O son iguales, así como los potenciales reductores del CO y el H₂. Por tanto, a esta temperatura la constante de equilibrio de la reacción del vapor de agua vale 1. Por encima de 830°C, el CO₂ es un oxidante más fuerte que el vapor de agua, y el H₂ es un reductor más fuerte que el CO. Por debajo de 830°C, la situación es la opuesta.

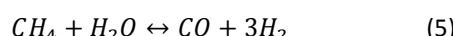
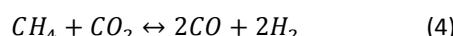
A3- 17

A3.2.3. CALCULO DE LA COMPOSICIÓN DE EQUILIBRIO DE LA ATMÓSFERA

Como se indicó anteriormente, las reacciones reversibles básicas de equilibrio que participan en la atmósfera de un proceso de cementación son las siguientes:

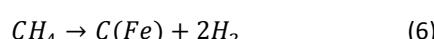


Sin embargo, el proceso de cementación basado únicamente en la descomposición del CO requeriría grandes caudales para producir una cementación apreciable. Por ello es habitual que se enriquezca la atmósfera con metano para producir mayor cantidad de carbono, lo que introduce las reacciones siguientes:

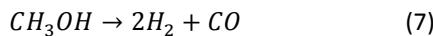


Las cantidades de metano presentes siempre están muy por encima de las concentraciones de equilibrio para los contenidos presentes de CO₂ y H₂O. Estas últimas reacciones reducen la concentración de CO₂ y H₂O, regenerando el CO y el H₂, y por tanto desplazando hacia la derecha las reacciones (2) y (3).

Cuando se consideran conjuntamente las reacciones de equilibrio (2)+(4) y (3)+(5), se obtiene la reacción reducida siguiente:



Adicionalmente, la introducción de metanol en la atmósfera introduce la reacción de descomposición siguiente:



Por tanto, cuando se mantienen constantes el contenido en CO_2 y el punto de rocío, el cambio neto en la composición de la atmósfera durante el proceso de cementación es la reducción en contenido de metano y el aumento en contenido de hidrógeno. En la mayoría de los casos prácticos, las caudales de gases de atmósfera son suficientemente altos y la velocidad de descomposición del metano suficientemente lenta como para prevenir un gran aumento de la concentración de hidrógeno durante el ciclo de cementación.

A3- 18

El control del potencial de carbono durante el tratamiento térmico se consigue a partir de la supervisión y ajuste de los siguientes parámetros básicos de la atmósfera del horno:

- Contenido en vapor de agua, a partir de la medida del punto de rocío
- Contenido en CO_2 , a partir de un analizador de infrarrojos
- Potencial de oxígeno, utilizando un sensor de oxígeno de zirconio

Mediante los dos primeros indicadores obtenemos la medida del potencial de carbono de la atmósfera, según las reacciones (2) y (3), mientras que el potencial de oxígeno está relacionado con el potencial de carbono a partir de la reacción siguiente:



Cuando el contenido en CO de la atmósfera permanece más o menos constante, puede obtenerse una medición suficientemente precisa del potencial de carbono a partir de la medida del CO_2 y del potencial de oxígeno.

Por otra parte, para que el punto de rocío proporcione una medición válida del potencial de carbono, el producto del contenido en H_2 y de CO debe ser estable. Si el contenido en H_2 de la atmósfera aumenta, como resultado del proceso de cementación o de la deposición de hollín, la relación entre el contenido en CO_2 , el potencial de oxígeno, el punto de rocío y el potencial de carbono se verá alterada. Por este motivo, los sistemas de control de atmósfera incluyen el análisis de CO y CO_2 mediante analizador de IR, o la medición de potencial de oxígeno con sondas de oxígeno, de forma que el potencial de carbono real pueda ser determinado en todas las condiciones operativas.

Por definición, la cementación gaseosa es un proceso que tiene lugar en condiciones de no equilibrio. Esto significa que por una parte los constituyentes de la atmósfera no se encuentran en condiciones de equilibrio entre sí, y además la atmósfera no está en equilibrio con el acero que se está cementando. Sin embargo, a partir de las reacciones básicas de la cementación se puede alcanzar un aceptable grado de aproximación, suficiente para permitir predecir la velocidad de cementación en función de la composición de la atmósfera. Por tanto, pueden reproducirse capas de cementación con similares gradientes de carbono obtenidos mediante diferentes hornos y con distintas relaciones de

caudal de los gases de la atmósfera, aunque para ello deberán mantenerse constantes varios factores del proceso:

- Potencial de carbono, obtenido a partir de las mediciones de CO_2 , H_2O o potencial de oxígeno
- Tiempo de cementación
- Temperatura de cementación

A3- 19

Para el cálculo de la composición de equilibrio de la atmósfera resultante de la reacción de la mezcla de hidrocarburo y aire tienen que considerarse los siguientes aspectos:

- Las seis especies químicas presentes en los productos de la reacción: CO , CO_2 , H_2 , H_2O , CH_4 y N_2 . Las presiones parciales de cinco de ellos son desconocidas y deben determinarse; la sexta puede obtenerse como la diferencia respecto a las otras seis una vez conocidas.
- Por otra parte, las relaciones carbono-hidrógeno y oxígeno-nitrógeno se fijan y establecen a partir de la naturaleza del hidrocarburo utilizado y la composición del aire. Cuando el ratio aire-hidrocarburo se mantiene constante, pueden obtenerse las cinco presiones parciales no conocidas a partir de tres ecuaciones.
- A partir de dos de las reacciones de equilibrio se pueden obtener dos ecuaciones adicionales, lo que permite determinar todas las presiones parciales del sistema.

Una vez las composiciones de equilibrio del gas se han determinado, el potencial de carbono puede determinarse a partir de la relación de equilibrio de la ecuación (2):

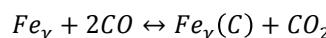
$$K = (a_c \cdot P_{\text{CO}_2}) / (P_{\text{CO}})^2$$

a_c es la actividad del carbono ($a_c=1$ cuando la atmósfera está en equilibrio con el grafito) y K es la constante de equilibrio de la reacción.

La constante K puede determinarse a partir de la energía libre de Gibbs para la formación de CO y CO_2 a la temperatura de interés (valores tabulados):

$$\Delta G^\circ \text{CO}_2 - 2 \Delta G^\circ \text{CO} = -RT \cdot \ln K$$

La saturación del hierro con carbono tiene lugar a temperaturas correspondientes a la zona γ . Por tanto, en la cementación también debe considerarse como participante de reacción la solución sólida de carbono en el hierro γ (austenita), de forma que la reacción toma la forma siguiente:



En este caso, a las temperaturas de cementación y cuando la difusión se realiza en la región austenítica, la actividad del carbono (a_c) ya no vale la unidad, y las condiciones de equilibrio de la reacción se determinan no sólo por la reacción de las presiones parciales de los componentes de la atmósfera (CO y CO_2), sino también por la actividad del carbono (a_c).

La actividad del carbono está relacionada con el contenido en carbono de la austenita a partir de la expresión:

$$\ln a_c = \ln y_c + \frac{9167 y_c + 5093}{T} - 1.867$$

Siendo $y_c = (4.65w)/(100-w)$, T la temperatura absoluta y w el %C en peso en la austenita.

A3- 20

Como se observa en la figura, cuanto más carbono hay en la austenita y más baja es la temperatura, tanto mayor es el valor de a_c :

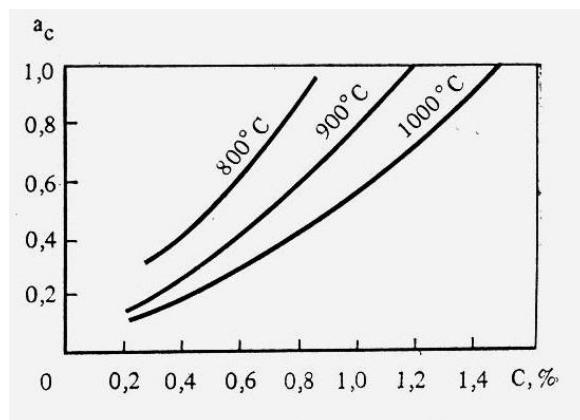


Figura A3- 5: Dependencia entre a_c y temperatura y %C en la austenita. (3)

Combinando estas dos últimas ecuaciones se obtiene la relación entre potencial de carbono (o contenido en carbono de equilibrio en la austenita) y los contenidos en CO y CO₂. Por tanto, la medición del CO₂ es suficiente para definir el potencial de carbono de la atmósfera.

Cuando se retira carbono de la atmósfera, debido a la cementación, tiene lugar una reducción en la relación carbono-hidrógeno que caracteriza a la atmósfera. Cuando esta relación varía es necesario medir dos constituyentes de la atmósfera, %CO y %CO₂, para definir el potencial de carbono de forma precisa. No obstante, a menos que tengan lugar variaciones significativas en la composición de la atmósfera, no es necesario tomar mediciones adicionales.

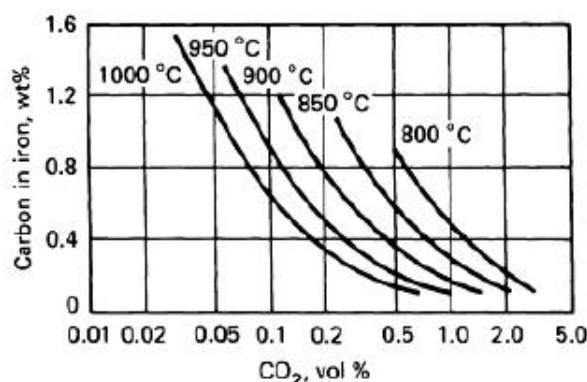


Figura A3- 6: Relación entre %CO₂ y potencial de carbono para atmósfera endotérmica obtenida a partir de metano. (2)

El potencial de oxígeno (o presión parcial de oxígeno), determinada con un sensor de oxígeno, está relacionado con la actividad del carbono según se obtiene de la ecuación de equilibrio (8):

$$a_c = \frac{P_{CO}}{KP_{O_2}}$$

En las atmósferas de cementación, la presión parcial de oxígeno se sitúa típicamente en el rango 10^{-14} a 10^{-20} Pa.

El voltaje de salida de un sensor de oxígeno de zirconio, teniendo como gas de referencia el aire, es una función de la temperatura absoluta y de la presión parcial de oxígeno:

$$emf = 0.000049593 T \log_{10} \left(\frac{P_{O_2}}{0.209} \right)$$

Combinando las ecuaciones anteriores se obtiene la relación entre el potencial de carbono y el voltaje de la sonda de oxígeno.

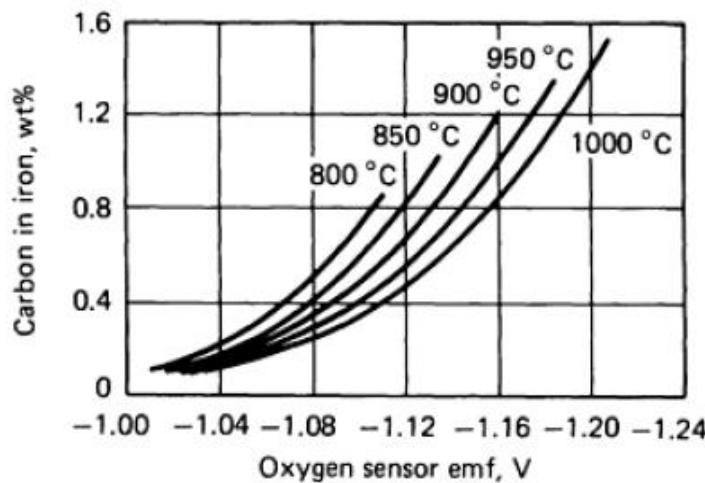


Figura A3- 7: Medida del *emf* en atmósfera endotérmica obtenida a partir de metano. (2)

Finalmente, el contenido en vapor de agua en la atmósfera se relaciona con el potencial de carbono a partir de la reacción (5), cuya relación de equilibrio es la siguiente:

$$a_c = K \cdot P_{CO} \cdot \frac{P_{H_2}}{P_{H_2O}}$$

siendo K la constante de equilibrio de la ecuación.

En las atmósferas derivadas de un determinado hidrocarburo, el producto de los contenidos de CO e hidrógeno puede hacer variar significativamente el contenido en vapor de agua. El contenido en vapor de agua de la atmósfera suele medirse a partir de la determinación del punto de rocío. Una ecuación que relaciona el punto de rocío (en °C) y P_{H_2O} es la siguiente:

$$\text{Punto de rocío} = \frac{5422.18}{14.73316 - \ln P_{H_2O}} - 273.16$$

En la figura siguiente se muestran gráficamente las relaciones entre temperatura de rocío y potencial de carbono, obtenidas a partir de la combinación de las ecuaciones previas, para una atmósfera de gas endotérmico derivada de metano.

A3- 22

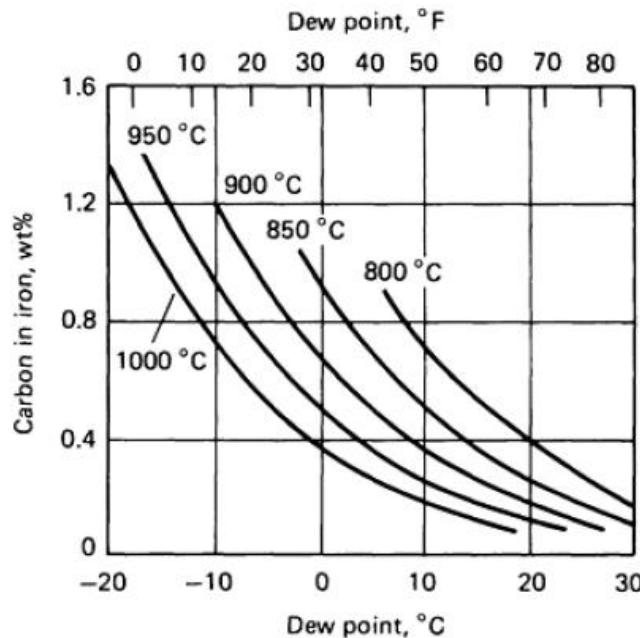


Figura A3- 8: Relación entre punto de rocío y potencial de carbono. (2)

A3.2.4. DISOCIACIÓN DEL METANOL UTILIZADO EN TRATAMIENTO TÉRMICO

El proceso de disociación del metanol es muy dependiente de la temperatura, siendo las reacciones principales las siguientes (4):

- [1] $CH_3OH \rightarrow CO + 2H_2$
- [2] $CH_3OH \rightarrow \frac{1}{2}CH_4 + \frac{1}{2}C + H_2O$
- [3] $CH_3OH \rightarrow C + H_2 + H_2O$
- [4] $CH_3OH \rightarrow \frac{1}{2}CH_4 + \frac{1}{2}CO_2 + H_2$
- [5] $CH_3OH \rightarrow \frac{1}{2}C + \frac{1}{2}CO_2 + 2H_2$

Sin embargo, sólo la primera de las reacciones es apropiada para la cementación o el endurecimiento neutro, puesto que las ecuaciones restantes proporcionan atmósferas que no se encuentran en equilibrio.

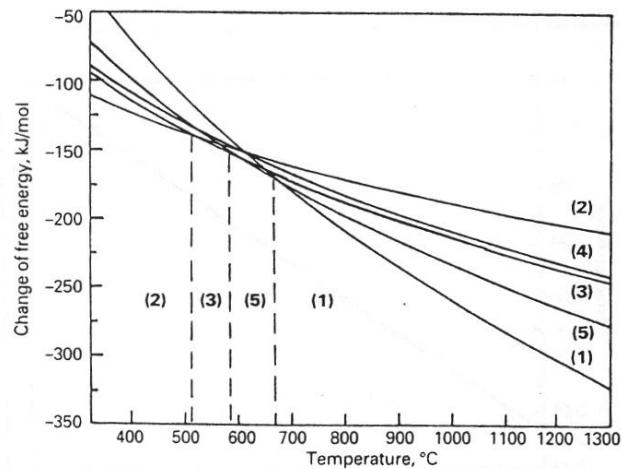


Figura A3- 9: Cambio de la energía libre en función de la temperatura, para las diferentes reacciones de descomposición del metanol. (4)

De acuerdo a la termodinámica del sistema, la disociación del metanol es controlada básicamente por la temperatura. Como puede observarse en la figura, la reacción deseada [1] prevalece únicamente por encima de aproximadamente 700°C. A temperaturas más bajas se obtienen composiciones de atmósferas que no están en equilibrio, incluyendo la deposición de hollín.

Por tanto, la composición de la atmósfera puede ser calculada como una función de la temperatura. Basándose en las tendencias que se muestran en la figura de forma gráfica para la disociación del metanol, parece necesario mantener la reacción del metanol a temperaturas superiores a aproximadamente 900°C para asegurar la composición de equilibrio en los gases.

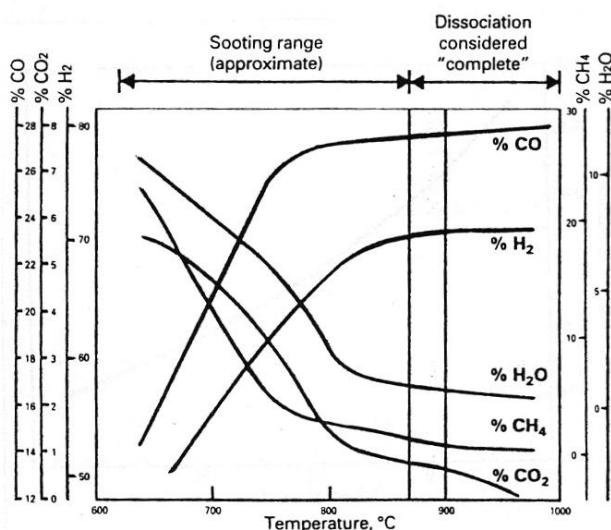


Figura A3- 10: Productos de disociación del metanol en función de la temperatura. (4)

Para alcanzar un adecuado control de la composición de la atmósfera durante el proceso de tratamiento térmico, es necesario la precisa predicción y regulación de su potencial de carbono,

balanceando adecuadamente el carbono efectivo presente en la atmósfera con el contenido en carbono del acero. Dadas las dificultades para calcular de forma precisa la composición de la atmósfera en los hornos industriales, debido a infiltraciones de aire, el trabajo con aceites, etc., es habitual utilizar sondas de carbono (sondas de oxígeno) adecuadamente calibradas para alcanzar un buen control del potencial de carbono de la atmósfera, siempre que ésta sea estable y próxima a las condiciones de equilibrio.

A3- 24

Como se indicó en el apartado anterior, la actividad del carbono de la atmósfera en el acero depende de la temperatura y de su contenido en carbono. Cuando se tratan aceros muy aleados, también los elementos de aleación influyen en la actividad del carbono:

La actividad de carbono en el acero, α , viene dada por la expresión: $\alpha = \gamma \cdot c$, siendo γ el coeficiente de actividad y c la fracción de concentración de carbono de la matriz.

A partir de los trabajos de Ellis (5), se obtuvo para el sistema Fe-C puro la expresión siguiente:

$$\gamma = 1.07 \cdot e^{\left(\frac{4798.6}{T}\right)} \cdot \frac{1}{(1 - 19.5c)}$$

siendo T la temperatura absoluta. Cuando la concentración de elementos de aleación es significativa, el coeficiente de actividad γ se modifica introduciendo el factor q :

$$\gamma = q \cdot 1.07 \cdot e^{\left(\frac{4798.6}{T}\right)} \cdot \frac{1}{(1 - 19.5c)}$$

q corresponde a una función matemática que incorpora los porcentajes de los principales elementos de aleación del acero.

Por consiguiente, el control de la atmósfera del horno es efectuado a partir de las sondas de oxígeno. Estas determinan el potencial de carbono, el cual es ajustado al valor deseado por medio de adiciones de gas natural o aire mediante válvulas proporcionales que son reguladas por la sonda.

La comprobación periódica de la exactitud de las sondas de oxígeno se efectúa habitualmente a partir de la introducción en el horno junto con la carga de pequeñas piezas de acero dulce que son procesadas siguiente el ciclo de tratamiento térmico: posteriormente se analiza el contenido en carbono adquirido por estas muestras y se compara con los valores leídos por la sonda de oxígeno.

La monitorización de los valores de concentración de CO y CO₂ se efectúa mediante analizadores de infrarrojo.

A3.3. CLASIFICACIÓN DE LAS ATMÓSFERAS PARA HORNO

La cementación gaseosa se realiza a partir de atmósferas formadas por múltiples componentes y composición variable que se pueden obtener por diferentes procedimientos, si bien los más utilizados son a partir de la descomposición térmica de hidrocarburos gaseosos en dispositivos generadores especiales o mediante pirolisis de hidrocarburos líquidos en la cámara de trabajo del horno. Como se indicó anteriormente, los componentes principales de la atmósfera se agrupan en dos fracciones con una función diferenciada: *gas portador* (N_2 , CO_2 y H_2) y en *gas activo* (CO , CH_4 y otros hidrocarburos).

Las atmósferas utilizadas en los hornos de cementación gaseosa suelen clasificarse en dos grupos:

- Atmósferas de generación
- Atmósferas sintéticas basadas en nitrógeno

En los siguientes apartados se indican las características fundamentales de cada uno de ellos.

A3.3.1. ATMÓSFERAS DE GENERACIÓN

Una práctica habitual consiste en utilizar un gas endotérmico o un gas exotérmico purificado como gas portador. Sin embargo, este gas tiene un bajo contenido en carbono. Por tanto, para mejorar la capacidad cementante de la atmósfera, este gas portador es enriquecido con un hidrocarburo gaseoso (habitualmente propano o metano), el cual proporciona una fuente de carbono adicional a partir de su descomposición, y su distribución en la atmósfera se verá facilitada por el flujo de gas portador.

También pueden utilizarse hidrocarburos líquidos como fuente adicional de carbono: generalmente se trata de compuestos y preparados comerciales formados a partir de hidrocarburos puros (dipentanos, kerosenos, pirobencenos, terpenos,...) e hidrocarburos oxigenados (alcoholes, glicoles o cetonas). En estos casos, normalmente el líquido se dosifica en forma de gotas en el interior de la cámara del horno, donde de forma prácticamente instantánea se volatiliza. Los vapores se disocian térmicamente para proporcionar una atmósfera cementante que contiene CO , CO_2 , CH_4 y vapor de agua. El caudal de líquido es ajustado y controlado de forma que se proporcione a la atmósfera el adecuado potencial de carbono.

Normalmente, el uso de hidrocarburos líquidos conlleva la simplificación de la instalación, dado que no se requiere un generador de gases externo, lo que reduce el coste inicial de la instalación. Sin

embargo, estos compuestos líquidos son más caros que los gases de cementación. Cuando el uso del gas requiere de un generador de gas portador, el coste global del gas puede exceder el coste de los líquidos, debido al coste de operación y mantenimiento del generador.

La preparación de atmósferas de generación se basa en la conversión catalítica de hidrocarburos gaseosos bien con aire (atmósferas de gas endotérmico), bien con productos de combustión gaseosos (atmósferas de gases exotérmicos), siendo esta una operación que se lleva a cabo en dispositivos generadores situados externamente en la instalación de tratamiento térmico.

A3- 26

Atmósferas endotérmicas

La atmósfera endotérmica se obtiene quemando parcialmente gas natural u otro hidrocarburo. La mezcla de gas natural y aire se hace pasar por la retorta del generador, la cual contiene un catalizador que permite obtener el gas endotérmico con un contenido mínimo de CH_4 , CO_2 , O_2 y H_2O a temperaturas relativamente bajas (1050 a 1100°C). Este proceso requiere calor externo, el cual se obtiene bien a partir de calentadores eléctricos, bien a partir de la combustión de un combustible alrededor de la cámara.

En la generación de atmósferas endotérmicas, el hidrocarburo gaseoso y el aire son ajustados en las proporciones adecuadas para asegurar que sólo se introduce el oxígeno suficiente para formar CO e H_2 , sin ningún exceso que permita la formación de CO_2 y vapor de H_2O . El calentamiento de la mezcla gaseosa en presencia del catalizador hace que las moléculas gaseosas se rompan en gases más simples, principalmente hidrógeno, nitrógeno y monóxido de carbono. Esta atmósfera se genera en condiciones adecuadas cuando las reacciones tienen lugar con absorción de calor. El gas generado debe rápidamente ser enfriado para prevenir la formación de hollín y de dióxido de carbono.

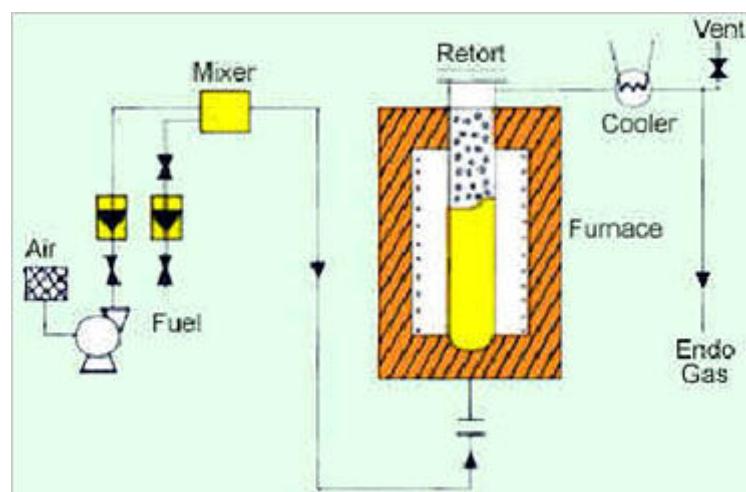
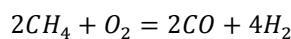
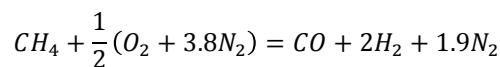


Figura A3- 11: Esquema de un generador endotérmico. (6)

Como catalizador suele utilizarse cerámica porosa con revestimiento que contiene sales de níquel, cobre, aluminio y óxido de magnesio. Para operar el generador se suele aplicar un coeficiente de exceso de aire $\alpha=0.25$, que indica que se introduce el 25% del aire necesario para la combustión total. En estas condiciones transcurre la reacción siguiente, que puede excluir por completo la presencia en el gas endotérmico de CO_2 , H_2O (elemento descarburante) y CH_4 (componente carburante):



Esta reacción tiene lugar en dos etapas: en la primera, parte del metano se quema con el aire y genera calor; en la segunda etapa, el exceso de metano reacciona con el CO_2 y H_2O producidos en la primera etapa, siendo esta ulterior reacción de tipo endotérmica. No obstante, se requiere temperatura elevada y un lecho de catalizador limpio para obtener un gas completamente reaccionado y con la mínima presencia de CO_2 y exceso de CH_4 y vapor de H_2O .

No obstante, en la práctica el gas endotérmico siempre contiene ciertas cantidades de estos componentes. Las cantidades dependen del coeficiente de exceso de aire suministrado al generador. Esto permite, cambiando el coeficiente α , regular la aptitud carburante de la atmósfera.

Si la temperatura del generador no es suficientemente alta y la reacción del gas no es completa, el proceso produce hollín. Cuando este residuo de hollín se acumula en el catalizador, éste pierde efectividad, lo que provoca la deriva en la composición del gas producido (aumenta el CH_4 , el CO_2 y el vapor de H_2O en el gas producido). Esto dificulta el control del generador para proporcionar el potencial de carbono definido. Adicionalmente, el metano no reaccionado se craqueará en el horno de tratamiento térmico, produciendo hollín en la cámara.

Composición típica del gas endotérmico	
CO	28 a 30%
CO_2	0.1 a 0.5%
H_2	20 a 25%
CH_4	0.4 a 0.8%
N_2	balance
Punto de rocío	-5°C

Figura A3- 12: Composición típica del gas endotérmico.

La presencia de sulfuro de hidrógeno (H_2S) en concentraciones superiores a 30 ppm en el gas natural también afecta seriamente al generador endotérmico: el sulfuro de hidrógeno provoca la formación de altas concentraciones de CO_2 , CH_4 y vapor de agua, lo que hace que los ajustes de control de la relación aire-gas no respondan adecuadamente. Como resultado, las atmósferas endotérmicas producidas presentan bajos potenciales de carbono.

A3- 28

La mayoría de generadores endotérmicos son controlados a partir de la monitorización del punto de rocío del gas producido. Este parámetro es controlado generalmente de forma automática a partir del ratio aire y gas que alimenta al generador. En la siguiente figura se presenta la relación existente entre el contenido en CO_2 y el punto de rocío en los gases endotérmicos. De forma aproximada, una temperatura de rocío de 16 hasta -12°C proporcionará un gas en equilibrio con el acero conteniendo 0.2 a 1.5% C en las temperaturas habituales de cementación.

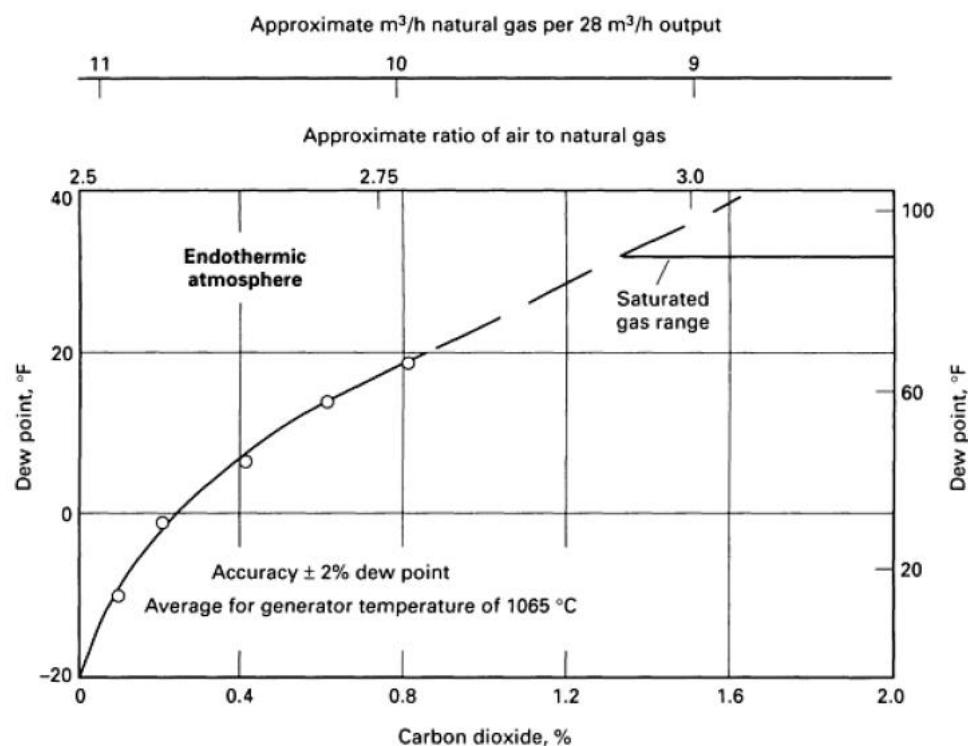


Figura A3- 13: Relación entre temperatura de rocío y % CO_2 en la generación de atmósfera endotérmica. (2)

Las atmósferas endotérmicas pueden virtualmente ser utilizadas en todos los hornos de proceso que requieren una fuerte condición reductora. Lo más habitual es utilizarlas como gas portador en los procesos de cementación y carbonitruración, debido al amplio rango de equivalencias de carbono posibles. No obstante, generalmente es necesario acoplar el generador con el proceso para asegurar que el carbono equivalente proporcionado por el generador es el apropiado para el proceso. Para