

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON
FACULTAD DE INGENIERIA MECANICA Y ELECTRICA



**ESTUDIO DE LA PRECIPITACION DE CARBUROS
EN EL ACERO INOXIDABLE AISI 304 EN
ENFRIAMIENTO CONTINUO**

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
MAESTRIA EN CIENCIAS DE LA INGENIERIA
MECANICA CON ESPECIALIDAD EN MATERIALES**

PRESENTA:

JUAN PABLO VAZQUEZ HERNANDEZ

ENERO 1996

TM

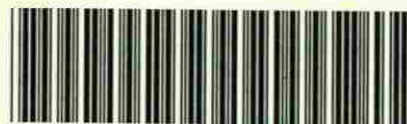
Z5853

.M2

FIME

1996

V39



1020112517



UANL

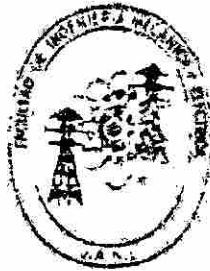
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON

FACULTAD DE INGENIERIA MECANICA Y ELECTRICA



**ESTUDIO DE LA PRECIPITACION DE CARBUROS
EN EL ACERO INOXIDABLE AISI 304 EN
ENFRIAMIENTO CONTINUO**

T E S I S

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

**QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
MAESTRIA EN CIENCIAS DE LA INGENIERIA
MECANICA CON ESPECIALIDAD EN MATERIALES**

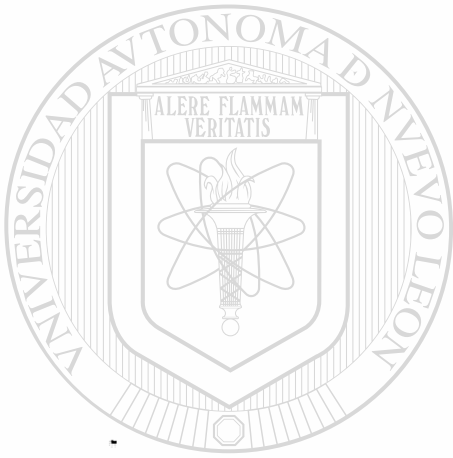
PRESENTA:

JUAN PABLO VAZQUEZ HERNANDEZ

ENERO 1996

TM
25853
.M2
F ME
1996
V39

0117-31860

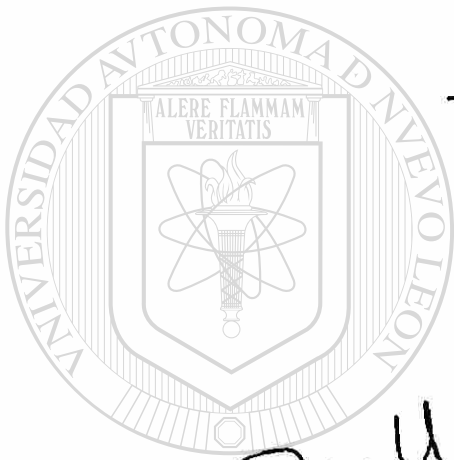


UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

®

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



Asesor
Dr. Rafael Colás Ortiz.

Co-asesor
Dr. Alberto J. Pérez Unzueta.

Co-asesor
Dr. Abraham Velasco Téllez.®

UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

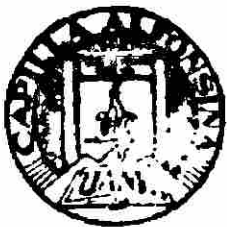


UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



FONDO TESIS

DEDICATORIA

Este trabajo es dedicado a las siguientes personas:

Para el personal de apoyo incondicional y permanente:

Mi madre: Sra. Guadalupe Hernández (†).

Mi padre: Pablo Vázquez y a su esposa Tere.

*Mis hermanos: Elisa, Angélica, Yolanda, Petry, M. Patricia,
Ma. Guadalupe, Federico y Miguel.*

*De manera muy especial, a las dos mujeres que han cambiado
radical, plena, exhaustiva y felizmente mi vida:*

Ma. Isabel y Melisa.

A Rafael C.

*A mis maestros, compañeros y amigos del DIMAT y de otras
latitudes.*

AGRADECIMIENTOS

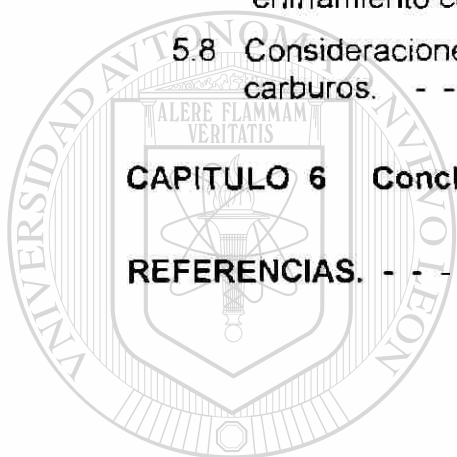
Deseo expresar mi mas sincero agradecimiento a las siguientes personas e instituciones:

- Al Dr. Abraham Velasco por su valioso asesoramiento.
- Al Dr. Alberto Pérez por su amistad y valioso asesoramiento.
- Al Dr. Rafael Colás por compartir conmigo algo de su gran capacidad humana.
- Al Dr. J. A. Aguilar Garib. por su apoyo y recomendaciones durante mis estudios de maestría.
- A los ingenieros Jesús Moreno, Miguel Cúpich R. y Gastón Olvera por la ayuda brindada.
- Al personal del laboratorio metalográfico de la empresa HYLSA por su gran ayuda práctica.
- A todos y cada uno de mis compañeros y compañeras del DIMAT por los momentos placenteros que hemos compartido.
- Al Consejo Nacional para la Ciencia y la Tecnología por su apoyo económico.
- A la Universidad Autónoma de Nuevo León.
- A la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica.

INDICE

CAPITULO 1	Introducción.	1
CAPITULO 2	Aceros Inoxidables.	3
2.1	Definición y clasificación de los aceros inoxidables.	3
2.2	Composición y estructura de los aceros inoxidables.	6
2.3	Aceros inoxidables austeníticos.	9
2.4	Aceros inoxidables ferríticos.	12
2.5	Aceros inoxidables martensíticos.	13
2.6	Aceros inoxidables dúplex y endurecidos por precipitación.	14
CAPITULO 3	Sensitización en Aceros Inoxidables Austeníticos.	17
3.1	Sensitización.	17
3.2	Transformaciones fundamentales que intervienen en la sensitización de aceros inoxidables.	22
3.3	Precipitación en enfriamiento continuo.	33
3.4	Carburos de cromo en el acero inoxidable austenítico.	35
3.5	Corrosión intergranular.	39
3.6	Resumen del capítulo.	42
CAPITULO 4	Procedimiento Experimental.	44
4.1	Preparación experimental.	44
4.2	Descripción experimental.	47
4.3	Preparación metalográfica.	49
4.4	Microscopía óptica.	50
4.5	Ensayos de microdureza.	51
4.6	Método instrumental alterno (DTA).	52
4.7	Resumen de experimentos.	54

CAPITULO 5	Resultados y Discusión.	55
5.1	Curvas de enfriamiento continuo.	55
5.2	Metalografía.	58
5.3	Perfil de microdureza.	61
5.4	Análisis diferencial de las curvas de enfriamiento continuo.	63
5.5	Experimentación en el analizador térmico diferencial (DTA).	66
5.6	Determinación de la curva Temperatura-tiempo-transformación (TTP).	69
5.7	Antecedentes relacionados con la precipitación en el enfriamiento continuo del acero inoxidable AISI 304.	71
5.8	Consideraciones termodinámicas sobre la precipitación de carburos.	73
CAPITULO 6	Conclusiones.	78
REFERENCIAS.		80



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

INDICE DE FIGURAS

Figura	Descripción	Pág.
2.1	Influencia del Cr en la corrosión atmosférica de un acero de bajo carbono. - - - - -	3
2.2	Diagrama de equilibrio Fe-Cr. - - - - -	7
2.3	Sección vertical del diagrama de fases Fe-Cr-Ni a 70 % en peso de Fe. - - - - -	8
2.4	Diagrama de Schaeffler. - - - - -	9
2.5	Composiciones de aleaciones Fe-Cr-Ni a temperatura ambiente. Un punto P indica la posición de una aleación conteniendo 18% Cr y 8%Ni. - - - - -	10
2.6	Modificaciones a la composición del acero AISI-304 para la obtención de propiedades especiales. Las líneas interrumpidas representan líneas composicionales hacia otros sistemas de aleaciones. - - - - -	12
<hr/>		
3.1	Sensitización en el acero inoxidable; a) la precipitación de los carburos, reduce el contenido de Cr en el área cercana al límite de grano; b) Perfil de concentración de Cr en una sección que atraviesa el límite de grano. - - - - -	18
3.2	Sitios preferenciales para la precipitación de carburos en un acero inoxidable AISI 304. - - - - -	20
3.3	Morfología de carburos en el límite de grano, dependiente de la temperatura. - - - - -	21
3.4	Sucesión de etapas durante la precipitación y desensitización .A) Teoría de la zona empobrecida de Cr. B) Cálculo más exacto según Stawström y Hillert. - - - - -	22
3.5	Variación de ΔG_{het}^* con r para una nucleación heterogénea con una barrera de energía de activación. - - - - -	24

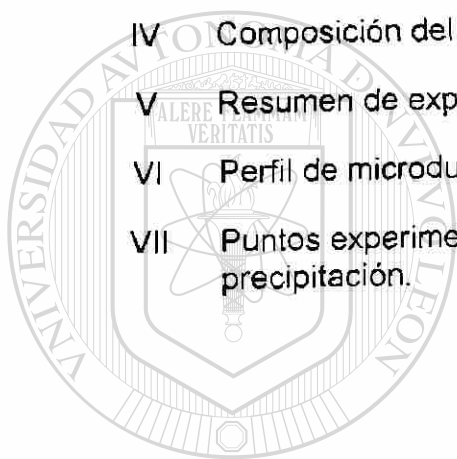
3.6	Tamaño de núcleo crítico generado en el límite de grano. - - -	25
3.7	Efecto del ángulo θ en la energía de activación para límite, borde y esquina de grano. - - - - -	26
3.8	El tamaño del núcleo crítico puede ser reducido formando una interfase coherente de baja energía con uno de los granos. - -	26
3.9	Velocidad de nucleación heterogénea durante la la precipitación de β en la aleación X ₀ como una función del subenfriamiento. -	28
3.10	Efecto del tipo de interfase en en la morfología del crecimiento del precipitado. - - - - -	29
3.11	a) Control difusional del espesor de un precipitado en forma de placa. b) simplificación del perfil de concentración. - - - - -	30
3.12	Efecto de la temperatura y posición en la velocidad de crecimiento v. - - - - -	32
3.13	La difusión en el límite de grano ocasiona un rápido alargamiento y crecimiento de precipitados limítrofes. - - - -	33
3.14	Relación entre isotermas y la transformación en enfriamiento continuo. - - - - -	34
3.15	Presentación esquemática del proceso de formación de una fase durante el enfriamiento continuo. - - - - -	34
3.16	Efecto del carbono en un diagrama de fases del acero AISI 304 (18% Cr, 8% Ni). - - - - -	35
3.17	Digrama simplificado de solubilidad sólida de carbono en austenita en un acero AISI 304 (18%Cr, 8% Ni). - - - - -	37
3.18	Crecimiento de la curva TTP para carburos de cromo ($M_{23}C_6$) y Nb(Ti)C en aceros inoxidables Cr-Ni. - - - - -	38
3.19	Diferentes orientaciones en granos adyacentes. - - - - -	39
3.20	Diferentes regiones de la zona térmicamente afectada en un proceso de soldadura. - - - - -	40
3.21	Curva de polarización anódica de aleaciones de Fe-Cr en ácido sulfúrico diluido. 1 curva de polarización de la aleación Fe-	

	18%Cr, 2 curva de polarización de la aleación Fe-7%Cr; A.I. zona de corrosión de los aceros inoxidables sensitizados. - - -	40
4.1	Arreglo de muestra de acero inoxidable. - - - - -	45
4.2	Arreglo experimental durante el enfriamiento de la muestra. - -	48
4.3	Arreglo para el ataque electrofítico. - - - - -	50
4.4	Esquema del principio de funcionamiento del DTA. - - - - -	52
4.5	Curva típica obtenida en el DTA. - - - - -	53
5.1	Ejemplo del calentamiento de una muestra de acero inoxidable para pruebas en enfriamiento continuo. - - - - -	56
5.2	Pruebas de enfriamiento continuo de barras de acero inoxidable AISI 304 enfriadas por un de sus extremos: a) prueba 01, b) prueba 03. - - - - -	56
5.3	Curva de enfriamiento de la prueba 02. - - - - -	58
5.4	Metalografías obtenidas de una barra de acero inoxidable y atacada electrofíticamente (HNO ₃ al 93 % y 1.1 VCD). a) Sin tratamiento térmico, b) a e) enfriada en agua a través de uno de sus extremos a 0.5, 4, 8, 16 cm de dicho extremo respectivamente. - - - - -	59
<hr/>		
5.5	Acero AISI 304 a 0.5 cm del extremo enfriado en agua. Estructura completamente austenítica y libre de precipitados. -	60
5.6	Acero AISI 304 a 8 cm del extremo enfriado en agua. Estructura austenítica y carburos. - - - - -	60
5.7	Acero AISI 304 a 16 cm del extremo enfriado en agua. Estructura austenítica y carburos. - - - - -	61
5.8	Perfil de dureza en una barra de acero inoxidable sometida a enfriamiento continuo. - - - - -	62
5.9	Curvas de dT/dt v.s. T de una muestra de acero inoxidable de la prueba 01 en enfriamiento continuo a través de uno de sus extremos. - - - - -	63
5.10	Curvas dT/dt v.s. t para secciones de la barra enfriadas en aire (prueba 01) a diferentes distancias del extremo enfriado: a) 6	

cm, b) 16 cm. - - - - -	65
5.11 Ciclo térmico para muestras de acero inoxidable con diferente tratamiento térmico experimentadas en el DTA, 1. Sin tratamiento térmico, 2. porción enfriada rápidamente, 3. porción enfriada lentamente. - - - - -	66
5.12 Etapa de enfriamiento en el DTA de la muestra de acero inoxidable obtenida del extremo enfriado lentamente. - - - - -	67
5.13 Comparación de curvas obtenidas en prueba 02 en enfriamiento continuo y en el DTA. - - - - -	68
5.14 Curva diferencial $d(\text{DTA})/dt$ contra t , de una muestra de acero inoxidable con enfriamiento lento. - - - - -	68
5.15 Obtención de las coordenadas t y T por análisis diferencial a) dT/dt vs. T . b) dT/dt vs. t . (Prueba 03). - - - - -	70
5.16 Curva parcial TTP obtenida en este estudio. - - - - -	71
5.17 Calentamiento y enfriamiento de un acero AISI 304 según referencia [21]. - - - - -	72
5.18 Comienzo de la precipitación de $M_{23}C_6$ en muestra de acero inoxidable AISI 304 en pruebas estándar Jominy. - - - - -	72
5.19 Modelo matemático basado en la variación del contenido de Cr en la interfase carburo-austenita y en el espesor de la zona escasa en Cr para la determinación de la curva TTP para un acero AISI 304. - - - - -	73
5.20 Comparación entre los puntos encontrados experimentalmente y los reportados por la referencia [22]. - - - - -	73
5.21 Velocidad total de transformación. - - - - -	74
5.22 Descripción esquemática de una gráfica típica de Arrhenius obtenida de valores experimentales de velocidad de transformación. - - - - -	76

INDICE DE TABLAS

Tabla	Descripción	Pág.
I	Clasificación de aceros inoxidables según la AISI. - - - - -	4
II	Composiciones de los aceros inoxidables estándar. - - - - -	6
III	Propiedades físicas de los aceros inoxidables estándar. - - -	16
IV	Composición del acero inoxidable experimentado. - - - - -	45
V	Resumen de experimentos. - - - - -	54
VI	Perfil de microdureza con su respectiva desviación estándar. -	62
VII	Puntos experimentales de la curva temperatura-tiempo-precipitación. - - - - -	70



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

CAPITULO 1

INTRODUCCIÓN

Los aceros inoxidable representan alrededor del 1.5% de la producción total en la industria siderúrgica. Sin embargo, debido a que estos materiales son empleados en la fabricación de equipos expuestos a altas temperaturas y atmósferas corrosivas en la mayoría de las grandes industrias, particularmente en la industria química, petrolera, manufacturera y de potencia, tienen una importancia tecnológica y económica de tal magnitud que podrían representar un mayor porcentaje [1,2].

Los aceros inoxidable son aleaciones de hierro que contienen como mínimo alrededor de un 12% de cromo; esta cantidad es suficiente para que se forme una capa delgada de óxido de cromo que protege al material contra la corrosión en una amplia variedad de ambientes. Los aceros inoxidable se clasifican, considerando su estructura metalúrgica, en austeníticos, martensíticos y ferríticos, de los cuales el austenítico es el de más uso común debido principalmente a su mayor estabilidad estructural y resistencia a la corrosión. En la actualidad, existen más de 170 diferentes tipos de aleaciones que pueden ser consideradas como aceros inoxidable, aunado a esto cada año aparecen nuevos y mejores aceros con propiedades para usos más específicos [2].

Ha sido ampliamente observado que los aceros inoxidables presentan el fenómeno de sensitización durante cierto intervalo de temperaturas (de 450 a 900 °C aproximadamente). Este fenómeno consiste en la precipitación de carburos ricos en cromo (del tipo $M_{23}C_6$) hacia los límites de grano. Esta precipitación provoca que las áreas cercanas a estos límites contengan menos de un 12% de Cr (valor crítico) y a su vez este empobrecimiento de cromo ocasiona alguna forma de corrosión localizada en el acero.

El problema de la sensitización también ha sido tema de estudio de varios investigadores en el sentido de explicar las condiciones críticas en las que se presenta el fenómeno por medio de varias técnicas o modelos [4,5,6,7]. En el presente trabajo se desarrollará una técnica experimental, que proporciona información (por medio de curvas tiempo vs. temperatura y velocidad de enfriamiento vs. temperatura o tiempo) acerca de las transformaciones de fase que ocurren en un metal cuando es sometido a diferentes velocidades de enfriamiento. Para experimentar, se seleccionó un acero inoxidable austenítico clasificación AISI 304. Además en este trabajo, a manera de comprobación, se realizan ensayos de microdureza y observaciones microestructurales en el acero inoxidable con diferentes grados de sensitización por medio de microscopía óptica. También se utiliza el analizador térmico diferencial (o DTA, por sus siglas en inglés) como un método instrumental alternativo para confirmar los resultados encontrados.

CAPITULO 2

ACEROS INOXIDABLES

2.1 Descripción y clasificación de aceros inoxidable.

Los aceros inoxidable son aleaciones que contienen aproximadamente 12 % de cromo como mínimo. En una atmósfera oxidante, este porcentaje de Cr es suficiente para la formación de una capa adherente y estable de óxido de Cromo (Cr_2O_3), llamada también cromita, que protege al acero de la corrosión en un ambiente químicamente agresivo [9]. En la figura 2.1 se ilustra como disminuye la acción corrosiva en un acero, con el contenido de Cr.

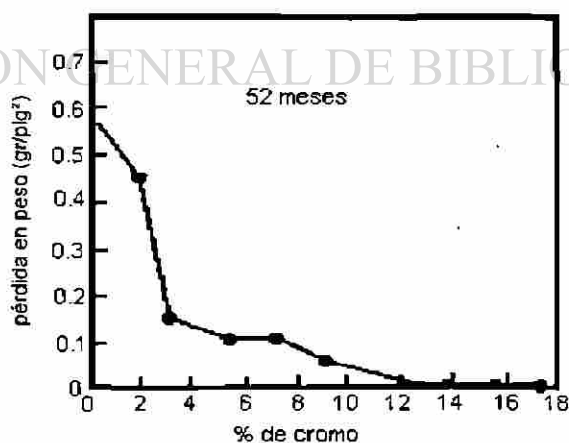


Figura 2.1 Influencia del Cr en la corrosión atmosférica de un acero de bajo carbono [2].

Existe una extensa variedad de aceros inoxidable cada uno de los cuales poseé propiedades para alguna aplicación específica; así, algunos aceros inoxidable diseñados para trabajar a altas temperaturas contienen hasta un 30% de Cr; a otros se les añade Ni, Ti y Mo para tener mejor estabilidad estructural y resistencia a la corrosión; a otros, S y Se para obtener propiedades que faciliten su maquinabilidad o le son añadidos C, Al, Cu y Mo para mejorar su dureza, o también la cantidad de Ni se puede incrementar para proporcionar una mayor formabilidad y dureza a la aleación [2].

Básicamente, las características importantes [8] que deben ser consideradas en la selección de un acero inoxidable son:

- Resistencia a la corrosión y oxidación en el ambiente de operación.
- Propiedades mecánicas, eléctricas, magnéticas, térmicas y acabado superficial del acero.
- Características de fabricación (laminado, trabajado en frío, en caliente, etc.).
- Soldabilidad y sus consecuencias.

Existe una gran variedad de aplicaciones de los aceros inoxidable como materiales de ingeniería, para identificarlos la American Iron and Steel Institute (AISI) ha asignado a estos aceros en los grupos indicados en la tabla 1:

Tabla 1. Clasificación de aceros inoxidable según la AISI [9].

Designación de la serie	Grupos
2 xx	Cr-Ni-Mn; no endurecibles, austeníticos no-magnéticos
3 xx	Cr-Ni; no endurecibles, austeníticos no-magnéticos
4 xx	Cr endurecibles, martensíticos, magnéticos.
4 xx	Cr; no endurecibles, ferríticos, magnéticos
5 xx	Cr; bajo cromo, resistentes al calor.

Sin embargo, una forma descriptiva y común de clasificar a los aceros inoxidables es de acuerdo a su estructura metalúrgica :

- a) Austeníticos (FCC, cúbica centrada en las caras)
- b) Ferríticos (BCC, cúbica centrada en el cuerpo)
- c) Martensíticos (Tetragonal centrada en el cuerpo).
- d) Dúplex (Austeno-ferríticos y Ferríticos-martensíticos).
- e) Aleaciones endurecidas por precipitación (base austenítica o martensítica).

Generalmente los aceros austeníticos son los que resisten mejor la corrosión. En un medio ambiente moderado, los ferríticos tienen adecuada resistencia a la corrosión; mientras que los aceros martensíticos y endurecidos por precipitación son considerados útiles en un medio ambiente moderadamente corrosivo y donde la alta dureza es requerida, por último, los aceros dúplex son utilizados donde se necesita propiedades combinadas de los distintos tipos de aceros inoxidables [2].

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

El ataque corrosivo localizado, como corrosión por grietas e intergranular, es el más común en este tipo de aceros; siendo una de las principales causas la sensitización del acero, ocasionado por un enfriamiento o calentamiento lento de éste (por ejemplo cuando se soldan). Este fenómeno de sensitización es uno de los temas importantes que se tratan en el presente trabajo y que se abordará en un capítulo posterior.

2.3 Composición y estructura del acero inoxidable.

La composición de los aceros inoxidables estándar se muestra en la siguiente tabla:

Tabla II. Composiciones de los aceros inoxidables estándar [1].

Type	UNS designation	Composition, % (a)					S	Other
		C	Mn	Si	Cr	Ni		
Austenitic types								
201	S20100	0.15	5.5-7.5	1.00	16.0-18.0	3.5-5.5	0.05	0.03
202	S20200	0.15	7.5-10.0	1.00	17.0-19.0	4.0-6.0	0.06	0.03
205	S20500	0.12-0.25	14.0-15.5	1.00	16.5-18.0	1.0-1.75	0.06	0.03
301	S30100	0.15	2.00	1.00	16.0-18.0	8.0-10.0	0.045	0.03
302	S30200	0.15	2.00	1.00	17.0-19.0	8.0-10.0	0.045	0.03
302B	S30215	0.15	2.00	2.0-3.0	17.0-19.0	8.0-10.0	0.045	0.03
303	S30300	0.15	2.00	1.00	17.0-19.0	8.0-10.0	0.20	0.15 min
303Se	S30321	0.15	2.00	1.00	17.0-19.0	8.0-10.0	0.20	0.15 min Se
304	S30400	0.08	2.00	1.00	18.0-20.0	8.0-10.5	0.045	0.03
304H	S30409	0.04-0.10	2.00	1.00	18.0-20.0	8.0-10.5	0.045	0.03
304L	S30403	0.03	2.00	1.00	18.0-20.0	8.0-12.0	0.045	0.03
304LN	S30453	0.03	2.00	1.00	18.0-20.0	8.0-12.0	0.045	0.03
302Cu	S30330	0.08	2.00	1.00	17.0-19.0	8.0-10.0	0.045	0.03
309N	S30451	0.08	2.00	1.00	18.0-20.0	8.0-10.5	0.045	0.03
305	S30500	0.12	2.00	1.00	17.0-19.0	10.5-13.0	0.045	0.03
308	S30800	0.08	2.00	1.00	19.0-21.0	10.0-12.0	0.045	0.03
309	S30900	0.20	2.00	1.00	21.0-24.0	12.0-15.0	0.045	0.03
309S	S30908	0.08	2.00	1.00	22.0-24.0	12.0-15.0	0.045	0.03
310	S31000	0.25	2.00	1.50	24.0-26.0	19.0-22.0	0.045	0.03
310S	S31008	0.08	2.00	1.50	24.0-26.0	19.0-22.0	0.045	0.03
314	S31400	0.25	2.00	1.3-3.0	23.0-26.0	19.0-22.0	0.045	0.03
316	S31600	0.08	2.00	1.00	16.0-18.0	10.0-14.0	0.045	0.03
316F	S31620	0.08	2.00	1.00	16.0-18.0	10.0-14.0	0.20	0.10 min
316H	S31609	0.04-0.10	2.00	1.00	16.0-18.0	10.0-14.0	0.045	0.03
316L	S31603	0.03	2.00	1.00	16.0-18.0	10.0-14.0	0.045	0.03
316LN	S31653	0.03	2.00	1.00	16.0-18.0	10.0-14.0	0.045	0.03
316N	S31651	0.08	2.00	1.00	16.0-18.0	10.0-14.0	0.045	0.03
317	S31700	0.08	2.00	1.00	18.0-20.0	11.0-15.0	0.045	0.03
317L	S31703	0.03	2.10	1.00	18.0-20.0	11.0-15.0	0.045	0.03
321	S32100	0.08	2.00	1.00	17.0-19.0	9.0-12.0	0.045	0.03
321H	S32109	0.04-0.10	2.00	1.00	17.0-19.0	9.0-12.0	0.045	0.03
330	N08830	0.08	2.00	0.75-1.5	17.0-20.0	34.0-37.0	0.04	0.03
347	S34700	0.08	2.00	1.00	17.0-19.0	9.0-13.0	0.045	0.03
347H	S34709	0.04-0.10	2.00	1.00	17.0-19.0	9.0-13.0	0.045	0.03
348	S34800	0.08	2.00	1.00	17.0-19.0	9.0-13.0	0.045	0.03
348H	S34809	0.04-0.10	2.00	1.00	17.0-19.0	9.0-13.0	0.045	0.03
384	S38400	0.08	2.00	1.00	15.0-17.0	17.0-19.0	0.045	0.03
Ferritic types								
405	S40500	0.08	1.00	1.00	11.5-14.5	...	0.04	0.03
409	S40900	0.08	1.00	1.00	10.5-11.75	0.50	0.045	0.045
430	S43000	0.12	1.00	1.00	14.0-16.0	...	0.04	0.03
430F	S43020	0.12	1.25	1.00	16.0-18.0	...	0.04	0.03
430FSe	S43021	0.12	1.25	1.00	16.0-18.0	...	0.06	0.15 min
434	S43400	0.12	1.25	1.00	16.0-18.0	...	0.06	0.15 min Se
436	S43600	0.12	1.00	1.00	16.0-18.0	...	0.04	0.03
439	S43935	0.07	1.00	1.00	17.0-19.0	0.50	0.04	0.03
442	S44200	0.20	1.00	1.00	18.0-23.0	...	0.04	0.03
444	S44400	0.025	1.00	1.00	17.5-19.5	1.00	0.04	0.03
446	S44600	0.20	1.50	1.00	23.0-27.0	...	0.04	0.03
Duplex (ferrite-austenitic) type								
329	S32900	0.20	1.00	0.75	23.0-28.0	2.50-5.00	0.040	0.030
Martensitic types								
403	S40300	0.15	1.00	0.50	11.5-13.0	...	0.04	0.03
410	S41000	0.15	1.00	1.00	11.5-13.5	...	0.04	0.03
414	S41400	0.15	1.00	1.00	11.5-13.5	1.25-2.50	0.04	0.03
416	S41600	0.15	1.25	1.00	12.0-14.0	...	0.06	0.15 min
416Se	S41621	0.15	1.25	1.00	12.0-14.0	...	0.06	0.15 min Se
420	S42000	0.15 min	1.00	1.00	12.0-14.0	...	0.04	0.03
420F	S42020	0.15 min	1.25	1.00	12.0-14.0	...	0.06	0.15 min
422	S42200	0.20-0.25	1.00	0.75	11.5-13.5	0.5-1.0	0.04	0.03
431	S43100	0.20	1.00	1.00	15.0-17.0	1.25-2.50	0.04	0.03
440A	S44002	0.60-0.75	1.00	1.00	16.0-18.0	...	0.04	0.03
440B	S44003	0.75-0.95	1.00	1.00	16.0-18.0	...	0.04	0.03
440C	S44004	0.95-1.20	1.00	1.00	16.0-18.0	...	0.04	0.03
Precipitation-hardening types								
PH 17-8 Mo	S17800	0.05	0.70	0.10	12.25-13.25	7.5-8.5	0.01	0.008
15-5 PH	S15500	0.07	1.00	1.00	14.0-15.5	3.5-5.5	0.04	0.03
17-4 PH	S17400	0.07	1.00	1.00	15.5-17.5	3.0-5.0	0.04	0.03
17-7 PH	S17700	0.09	1.00	1.00	16.0-18.0	6.5-7.75	0.04	0.04

(a) Single values are maximum values unless otherwise indicated. (b) Optional.

El cromo tiene la misma estructura cristalina BCC que la α -ferrita y es el elemento base en los aceros inoxidable. En el diagrama de equilibrio Fe-Cr (figura 2.2) puede observarse que el Cr es un elemento favorecedor de la fase α -ferrita y que la presencia de este elemento restringe la formación de la fase austenítica γ alrededor de un 12% de Cr. De manera semejante, otros elementos aleantes (por ejemplo Mo, Nb, Si, Al), pueden provocar el mismo efecto que el cromo, o por el contrario, pueden ayudar a la formación de la fase austenítica- γ . El níquel, que tiene una estructura FCC, es el principal formador de la fase austenítica y de manera menos eficiente lo son C, N, Mn y Co [11].

Es importante mencionar que la α -ferrita es normalmente referida como δ -ferrita, debido a que en estos aceros la fase BCC es directamente formada de la solidificación permaneciendo a temperatura ambiente [11].

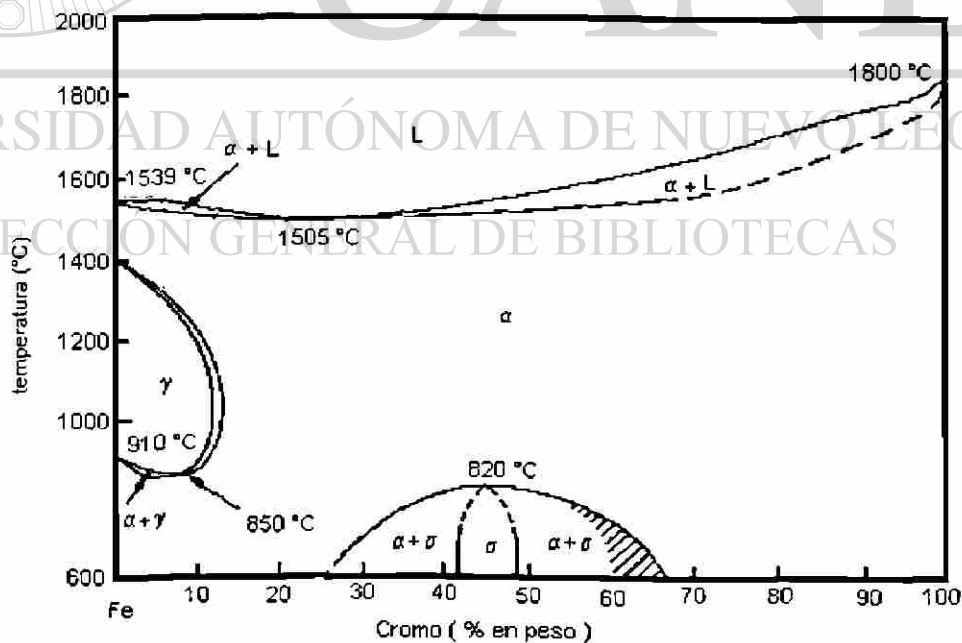


Figura 2.2. Diagrama de equilibrio Fe-Cr [11].

El efecto en conjunto del Cr y Ni, los elementos mas importantes en un acero inoxidable, pueden apreciarse en la figura 2.3, que muestra la formación diferentes fases al variar sus proporciones, manteniendo constante el contenido de hierro.

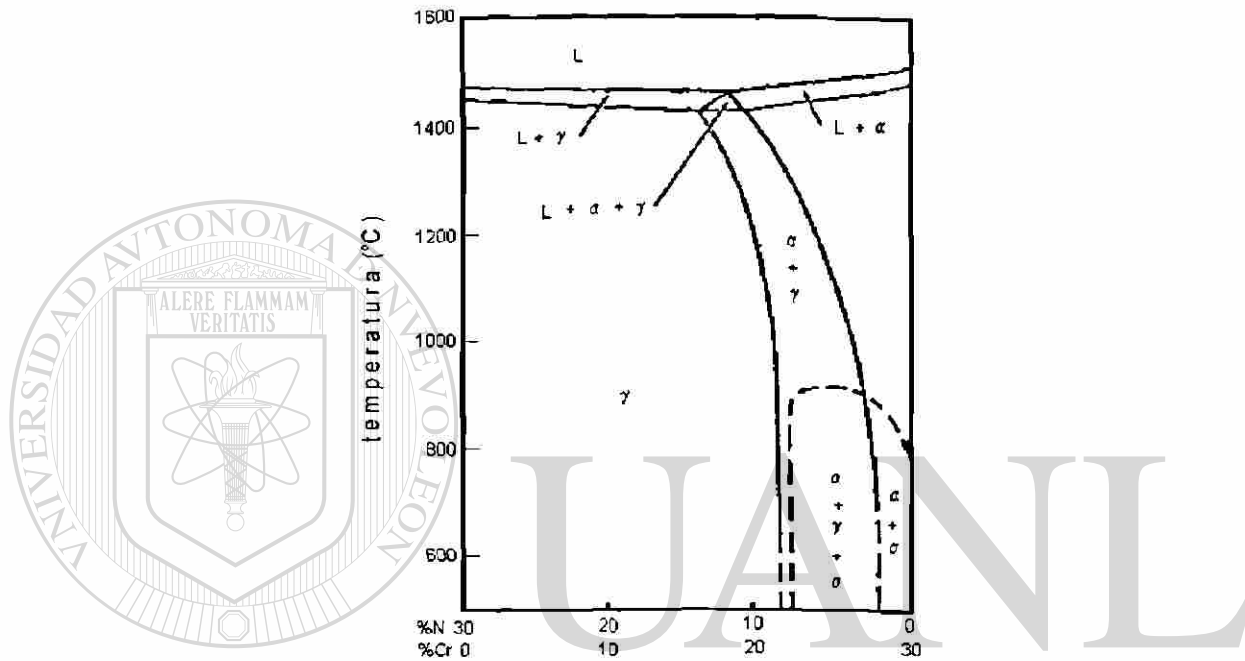


FIGURA 2.3. Sección vertical del diagrama de fases Fe-Cr-Ni a 70 % en peso de Fe [19]

Una forma de relacionar la estructura metalúrgica con la composición química de los aceros inoxidables es por medio de el diagrama de Schaeffler (y modificado por Shneider) [11], a menudo usado en soldaduras, que se muestra en la figura 2.4. Este diagrama, indica la estructura obtenida después de un enfriamiento rápido de una temperatura cercana a los 1050 °C. En este diagrama los elementos aleantes comúnmente usados en aceros inoxidables son considerados como estabilizadores austeníticos o estabilizadores ferríticos. La relativa potencia de cada elemento es expresada en términos de una u otra equivalencia para Ni (estabilizador austenítico) o Cr (estabilizador ferrítico) en

base a un porciento en peso. El Ni y el Cr equivalentes, que serían los ejes del diagrama de Schaeffer, pueden ser calculadas por las siguientes ecuaciones:

$$Ni_{equiv} = \%Ni + \%Co + 30(\%C) + 25(\%N) + 0.5(\%Mn) + 0.3(\%Co)$$

$$Cr_{equiv} = \%Cr + 2(\%Si) + 1.5(\%Mo) + 5(\%V) + 55(\%Al) + 1.75(\%Cb) + 1.5(\%Ti) + 0.75(\%W)$$

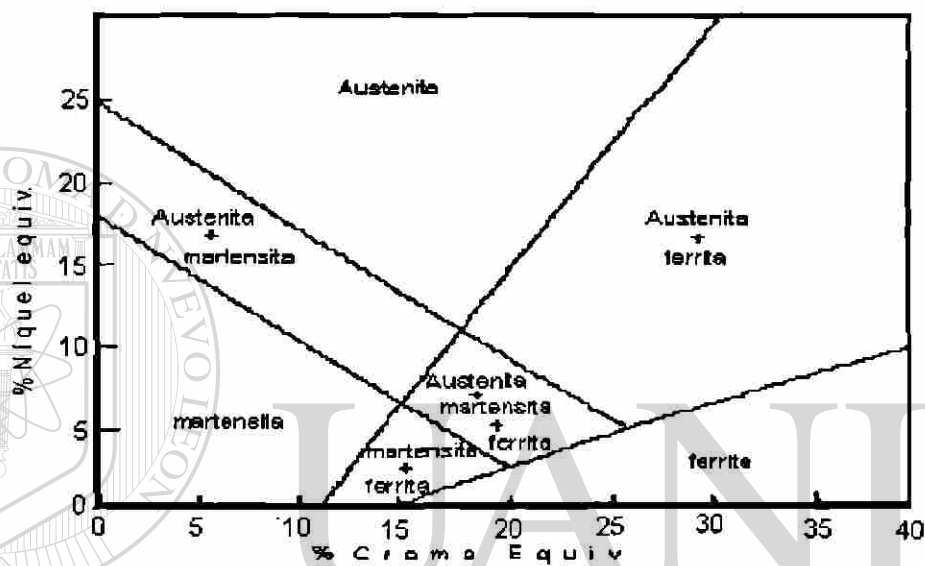


Figura 2.4 Diagrama de Schaeffler [11].

2.4 Aceros inoxidables austeníticos.

Un acero inoxidable austenítico comúnmente contiene de 16 a 25% de Cr, 8 a 20% Ni y entre 0.03 a 0.1 % de carbono. Se llama austenítico porque su estructura pertenece a la del hierro tipo γ en todas las temperaturas normales de tratamiento térmico. La presencia de Ni que posee una estructura cristalina FCC, permite al acero retener dicha estructura a temperatura ambiente. En la figura 2.5 se muestran las composiciones de de las aleaciones hierro-níquel-cromo (cero carbono) para la cual la austenita permanece a temperatura

ambiente. También estos aceros son esencialmente no magnéticos; se pueden trabajar fácilmente en caliente o en frío. El trabajado en frío les desarrolla una amplia variedad de propiedades mecánicas y, en ésta condición, el acero puede llegar a ser ligeramente magnético. Son muy resistentes al impacto y difíciles de maquinarse, a menos que contengan S y Se (AISI 303), además pueden endurecerse agregando C y N [12]. Las propiedades físicas de los aceros inoxidables austeníticos más comunes se muestran en la tabla III.

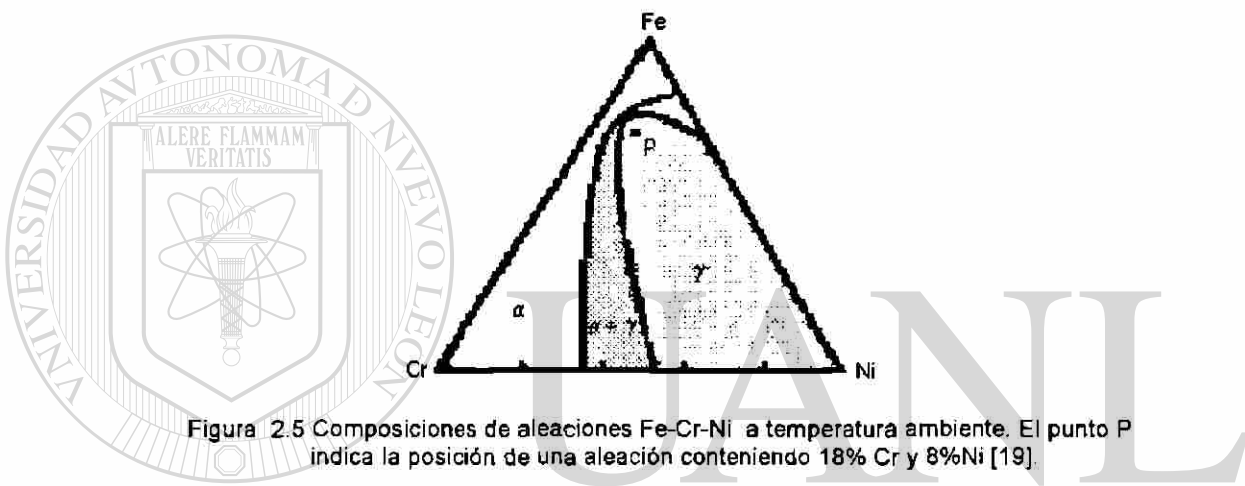


Figura 2.5 Composiciones de aleaciones Fe-Cr-Ni a temperatura ambiente. El punto P indica la posición de una aleación conteniendo 18% Cr y 8%Ni [19].

Algunos sulfuros pueden estar presentes en aceros inoxidables austeníticos como una impureza (0.03 %) o como una adición intencional para mejorar su maquinabilidad (tipo 303) usualmente a un nivel de 0.3 %. La solubilidad de los sulfuros en aceros inoxidables es menor que el 0.01 % a temperatura ambiente, y, usualmente, existen como sulfuros metálicos. Los sulfuros son predominantemente sulfuros de manganeso, pero también pueden ser de Cr y otros elementos, son generalmente perjudiciales para la resistencia al ataque por picaduras en todos los grados de aceros inoxidables, no solamente austeníticos, sin embargo el grado para el cual los sulfuros actúan como sitios propensos a picaduras depende de su contenido de Mn y Cr y el tratamiento químico hecho para removerlos de la capa superficial [2].

Los aceros tipo AISI 302 (17%Cr, 8%Ni) y AISI 304 (18%Cr, 8%Ni) se consideran las aleaciones básicas de los aceros inoxidable austeníticos. La composición particular de estos aceros es debido al contenido mínimo de níquel (y por lo tanto menos costo) requerido para retener la fase γ a temperatura ambiente; de manera que para bajos o altos contenido de Cr mas níquel es necesitado. Por ejemplo, para mayor resistencia a la corrosión, es diseñado un acero con 25 % de Cr, pero se necesita alrededor de un 15 % de Ni para retener la austenita a temperatura ambiente y esto significa un costo más alto [11].

En la figura 2.6 se exponen modificaciones hechas al acero AISI 304 formando una familia de aleaciones cada una con diferentes propiedades especiales según sea su aplicación [2]; por ejemplo el tipo 302, se muestra como una versión con alto carbono del tipo 304, y si a éste se le añade silicio se obtendría mayor resistencia a la oxidación en ambientes a alta temperatura. De manera semejante, a partir de la composición del acero inoxidable 304, se puede llegar a otros sistemas de aleaciones como son los aceros inoxidable dúplex y los endurecidos por precipitación.

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

En el presente trabajo se ha escogido para analizar el acero tipo 304 debido en primer lugar, a que la estructura austenítica en el acero es virtualmente estable (aunque termodinámicamente metaestable) a temperatura ambiente; por lo que al calentarlo cerca de 1050 °C y después enfriarlo lento o bruscamente, no se experimentará transformación significativa alguna que no sea la precipitación de carburos del tipo $M_{23}C_6$, que a su vez, provocará la sensitización del material. Una segunda razón es, como se explicó en el párrafo anterior, la importancia económica del estudio del acero inoxidable austenítico AISI 304.

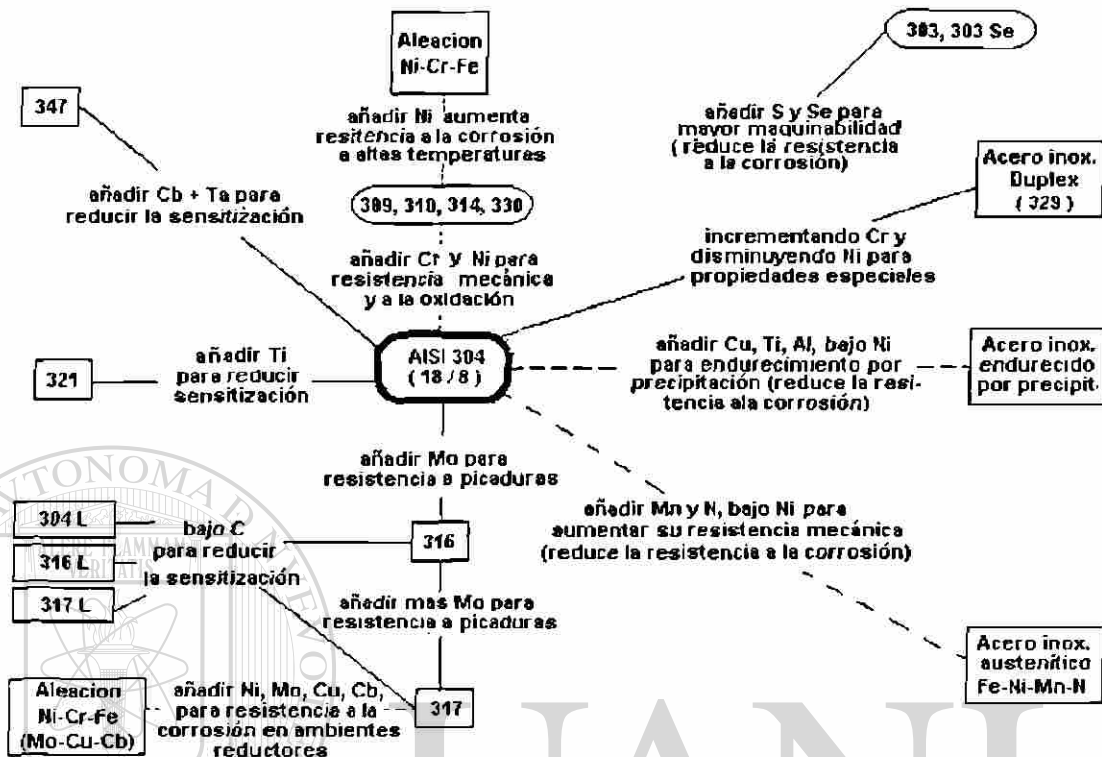


Figura 2.6 Modificaciones a la composición del acero AISI-304 para la obtención de propiedades especiales. Las líneas interrumpidas representan líneas composicionales hacia otros sistemas de aleaciones [2].

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

2.5 Aceros inoxidables ferríticos.

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Contienen de un 11 a un 30 % de Cr. Se llaman ferríticos toda vez que su estructura permanece en mayor parte ferrítica en condiciones normales de tratamiento térmico. Algunos ejemplos más comunes son los tipos 405, 430 y 446 (tabla II). El contenido de Cr y la presencia de estabilizadores α en estos aceros hace que predomine la región de esta fase. En el calentamiento, los aceros inoxidables ferríticos no experimentan la transformación de BCC a FCC y durante el enfriamiento pasan como soluciones sólidas de cromo en hierro- α ;

por lo que no se transforman en martensita y solamente pueden ser endurecidos moderadamente por trabajo en frío [10].

Los aceros ferríticos son magnéticos y por lo general para contenidos de Cr cerca de 11% mejora su soldabilidad, resistencia al impacto, resistencia al esfuerzo y dureza, pero sacrificando resistencia a la corrosión; mientras que, para contenidos de Cr cerca del 30%, se incrementa su resistencia a la corrosión pero disminuyen sus propiedades mecánicas, particularmente su resistencia al impacto. Los aceros inoxidable ferríticos son relativamente bajos en costo, ya que no contienen Ni y se usan como materiales de construcción en los que se requiere en especial resistencia al calor y a la corrosión. En la tabla 2.3 se muestra las propiedades físicas de los aceros inoxidable ferríticos más comunes.

2.6 Aceros inoxidable martensíticos.

Son esencialmente aleaciones de Fe-Cr que contienen de 11.5 a 18 % de Cr, con suficiente carbono (0.15 a 1%), de tal modo que es posible obtener la estructura martensítica por temple desde la región de fase austenítica para posteriormente revenirlo para reducir tensiones y aumentar la tenacidad, por lo tanto el tratamiento térmico de los aceros inoxidable martensíticos es muy similar a los efectuados para los aceros ordinarios grado maquinaria [10].

Puesto que la composición de los aceros inoxidable martensíticos se ajusta para optimizar resistencia y dureza, la resistencia a la corrosión de éstos aceros es relativamente pobre comparada con los austeníticos y ferríticos. Estos aceros pueden mejorar su resistencia a la corrosión cuando han sido templados

y pulidos [10]. Los aceros inoxidable martensíticos son magnéticos y pueden trabajarse en frío y en caliente sin dificultad, se maquinan fácilmente, tienen buena tenacidad y buena resistencia a la corrosión atmosférica y a algunos agentes químicos. En la tabla III se muestra las propiedades físicas importantes de los aceros inoxidable martensíticos más comunes.

2.7 Aceros inoxidable dúplex y endurecidos por precipitación.

Como se observa en el diagrama de Schaeffler (figura 2.4) hay aceros compuestos tanto de austenita como de ferrita (por ejemplo un acero con 28% Cr_{equiv} y 6% Ni_{equiv}) a los cuales se les llama aceros dúplex. La estructura de estos aceros consiste en granos de ferrita en austenita o viceversa; la cantidad exacta de cada fase puede ser variada con la introducción de otros estabilizadores de α o γ . El límite elástico de éstas aleaciones es muy variado, tienen tamaño de grano fino, son muy maleables, su resistencia a la corrosión es casi la misma que los aceros inoxidable austeníticos y tienen buena soldabilidad. Las principales desventajas son la dificultad de trabajarlo en caliente y la susceptibilidad al desarrollo de las fases α' y σ , las cuales son indeseables debido a que son muy frágiles.

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

El proceso de endurecimiento por precipitación involucra la formación de fases intermetálicas muy finas, como $Ni_3(Al, Ti)$, carburos y sulfuros [2]; por medio de un envejecimiento muy prolongado, que impiden el movimiento de dislocaciones y planos de deslizamiento durante la deformación dando una elevada resistencia al material. En el endurecimiento por precipitación generalmente resulta en una ligera reducción en la resistencia a la corrosión y un incremento en la susceptibilidad a fragilización por hidrógeno [2].

Los aceros inoxidable endurecidos por precipitación son subdivididos en martensíticos, austeníticos y semiausteníticos. Algunas propiedades físicas del acero dúplex estándar AISI 329 y los aceros endurecidos por precipitación más comunes son presentadas en la tabla III.



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Tabla III. Propiedades físicas de aceros inoxidables estándar (condición de recocido).

Type	UNS number	Density g/cm ³ (lb/in. ³)	Elastic modulus GPa (10 ³ psi)	Mean CTE from 0°C (32 °F) to:			Thermal conductivity			Specific heats J/kg · °C (Btu/lb · °F)	Electrical resistivity, μΩ · m	Magnetic perme- ability(μ)	Melting range °C (°F)
				100 °C (212 °F)	315 °C (600 °F)	535 °C (1000 °F)	at 100 °C (212 °F)	at 315 °C (600 °F)	at 535 °C (1000 °F)				
201	S20100	7.8 (0.28)	197 (28.6)	15.7 (8.7)	17.5 (9.7)	18.4 (10.2)	16.2 (9.4)	21.5 (12.4)	500 (0.12)	690	1.02	1400-1450 (2550-2650)	
202	S20200	7.8 (0.28)	197 (28.6)	17.5 (9.7)	18.4 (10.2)	19.2 (10.7)	16.2 (9.4)	21.6 (12.5)	500 (0.12)	690	1.02	1400-1450 (2550-2650)	
205	S20500	7.8 (0.28)	197 (28.6)	17.5 (9.7)	18.4 (10.2)	19.2 (10.6)	16.2 (9.4)	21.5 (12.4)	500 (0.12)	720	1.02	1400-1428 (2550-2590)	
301	S30100	8.0 (0.29)	193 (28.0)	17.2 (9.6)	17.8 (9.9)	18.4 (10.2)	16.2 (9.4)	21.5 (12.4)	500 (0.12)	720	1.02	1400-1428 (2550-2590)	
302	S30200	8.0 (0.29)	193 (28.0)	17.2 (9.6)	17.8 (9.9)	18.4 (10.2)	16.2 (9.4)	21.5 (12.4)	500 (0.12)	720	1.02	1400-1428 (2550-2590)	
302B	S30215	8.0 (0.29)	193 (28.0)	17.2 (9.6)	17.8 (9.9)	18.4 (10.2)	16.2 (9.4)	21.5 (12.4)	500 (0.12)	720	1.02	1400-1428 (2550-2590)	
303	S30300	8.0 (0.29)	193 (28.0)	17.2 (9.6)	17.8 (9.9)	18.4 (10.2)	16.2 (9.4)	21.5 (12.4)	500 (0.12)	720	1.02	1400-1450 (2550-2650)	
304	S30400	8.0 (0.29)	193 (28.0)	17.2 (9.6)	17.8 (9.9)	18.4 (10.2)	16.2 (9.4)	21.5 (12.4)	500 (0.12)	720	1.02	1400-1450 (2550-2650)	
304L	S30403	8.0 (0.29)	193 (28.0)	17.2 (9.6)	17.8 (9.9)	18.4 (10.2)	16.2 (9.4)	21.5 (12.4)	500 (0.12)	720	1.02	1400-1450 (2550-2650)	
304Cu	S30430	8.0 (0.29)	193 (28.0)	17.2 (9.6)	17.8 (9.9)	18.4 (10.2)	16.2 (9.4)	21.5 (12.4)	500 (0.12)	720	1.02	1400-1450 (2550-2650)	
304N	S30451	8.0 (0.29)	196 (28.5)	17.2 (9.6)	17.8 (9.9)	18.4 (10.2)	16.2 (9.4)	21.5 (12.4)	500 (0.12)	720	1.02	1400-1450 (2550-2650)	
305	S30500	8.0 (0.29)	193 (28.0)	17.2 (9.6)	17.8 (9.9)	18.4 (10.2)	16.2 (9.4)	21.5 (12.4)	500 (0.12)	720	1.02	1400-1450 (2550-2650)	
308	S30800	8.0 (0.29)	193 (28.0)	17.2 (9.6)	17.8 (9.9)	18.4 (10.2)	16.2 (9.4)	21.5 (12.4)	500 (0.12)	720	1.02	1400-1450 (2550-2650)	
309	S30900	8.0 (0.29)	200 (29.0)	15.0 (8.3)	16.6 (9.2)	17.2 (9.6)	15.6 (8.9)	18.7 (10.8)	500 (0.12)	780	1.02	1400-1450 (2550-2650)	
310	S31000	8.0 (0.29)	200 (29.0)	15.9 (8.8)	16.2 (9.0)	17.0 (9.4)	14.2 (8.2)	18.7 (10.8)	500 (0.12)	780	1.02	1400-1450 (2550-2650)	
314	S31400	7.8 (0.28)	200 (29.0)	15.1 (8.4)	15.1 (8.4)	17.5 (10.1)	17.5 (10.1)	20.9 (12.1)	500 (0.12)	770	1.02	1375-1400 (2500-2550)	
316	S31600	8.0 (0.29)	193 (28.0)	16.2 (9.0)	16.2 (9.0)	17.2 (9.7)	16.2 (9.4)	21.5 (12.4)	500 (0.12)	740	1.02	1375-1400 (2500-2550)	
316L	S31603	8.0 (0.29)	196 (28.5)	16.2 (9.0)	16.2 (9.0)	17.2 (9.7)	16.2 (9.4)	21.5 (12.4)	500 (0.12)	740	1.02	1375-1400 (2500-2550)	
317	S31700	8.0 (0.29)	193 (28.0)	15.9 (8.8)	16.2 (9.0)	17.5 (9.7)	16.2 (9.4)	21.5 (12.4)	500 (0.12)	740	1.02	1375-1400 (2500-2550)	
317L	S31703	8.0 (0.29)	200 (29.0)	16.5 (9.2)	16.5 (9.2)	18.1 (10.1)	14.4 (8.3)	21.5 (12.4)	500 (0.12)	790	1.02	1375-1400 (2500-2550)	
321	S32100	8.0 (0.29)	193 (28.0)	16.6 (9.2)	17.2 (9.6)	18.6 (10.3)	16.1 (9.3)	22.2 (12.8)	500 (0.12)	720	1.02	1400-1425 (2550-2600)	
329	S32900	7.8 (0.28)	200 (29.0)	15.7 (8.8)	16.0 (8.9)	16.7 (9.3)	16.1 (9.3)	22.2 (12.8)	460 (0.11)	750	1.02	1400-1425 (2550-2600)	
330	N08330	8.0 (0.29)	196 (28.5)	14.4 (8.0)	16.0 (8.9)	16.7 (9.3)	16.1 (9.3)	22.2 (12.8)	460 (0.11)	820	1.02	1400-1425 (2550-2600)	
347	S34700	8.0 (0.29)	193 (28.0)	16.6 (9.2)	17.2 (9.6)	18.6 (10.3)	16.1 (9.3)	22.2 (12.8)	500 (0.12)	730	1.02	1400-1425 (2550-2600)	
384	S38400	8.0 (0.29)	193 (28.0)	17.2 (9.6)	17.8 (9.9)	18.4 (10.2)	16.2 (9.4)	21.5 (12.4)	500 (0.12)	790	1.02	1400-1450 (2550-2650)	
405	S40500	7.8 (0.28)	200 (29.0)	10.8 (6.0)	11.6 (6.4)	12.1 (6.7)	17.0 (11.6)	27.0 (15.6)	460 (0.11)	600	1.02	1480-1530 (2700-2790)	
409	S40900	7.8 (0.28)	200 (29.0)	11.7 (6.5)	11.7 (6.5)	11.7 (6.5)	17.0 (11.6)	27.0 (15.6)	460 (0.11)	600	1.02	1480-1530 (2700-2790)	
410	S41000	7.8 (0.28)	200 (29.0)	9.9 (5.5)	11.4 (6.3)	11.6 (6.4)	24.9 (14.4)	28.7 (16.6)	460 (0.11)	570	700-1000	1480-1530 (2700-2790)	
414	S41400	7.8 (0.28)	200 (29.0)	10.4 (5.8)	11.0 (6.1)	12.1 (6.7)	24.9 (14.4)	28.7 (16.6)	460 (0.11)	700	1.02	1425-1480 (2600-2700)	
416	S41600	7.8 (0.28)	200 (29.0)	9.9 (5.5)	11.0 (6.1)	11.6 (6.4)	24.9 (14.4)	28.7 (16.6)	460 (0.11)	570	700-1000	1480-1530 (2700-2790)	
420	S42000	7.8 (0.28)	200 (29.0)	10.3 (5.7)	10.8 (6.0)	11.7 (6.5)	24.9 (14.4)	28.7 (16.6)	460 (0.11)	550	1.02	1450-1510 (2650-2750)	
422	S42200	7.8 (0.28)	200 (29.0)	11.2 (6.2)	11.4 (6.3)	11.9 (6.6)	24.9 (14.4)	28.7 (16.6)	460 (0.11)	550	1.02	1470-1480 (2675-2700)	
429	S42900	7.8 (0.28)	200 (29.0)	10.3 (5.7)	11.4 (6.3)	11.4 (6.3)	23.6 (14.8)	27.3 (15.8)	460 (0.11)	590	1.02	1450-1510 (2650-2750)	
430	S43000	7.8 (0.28)	200 (29.0)	10.4 (5.8)	11.0 (6.1)	11.4 (6.3)	26.1 (15.1)	26.3 (15.2)	460 (0.11)	600	600-1100	1425-1510 (2600-2750)	
430F	S43020	7.8 (0.28)	200 (29.0)	10.4 (5.8)	11.0 (6.1)	11.4 (6.3)	26.1 (15.1)	26.3 (15.2)	460 (0.11)	660	1.02	1425-1510 (2600-2750)	
431	S43100	7.8 (0.28)	200 (29.0)	10.2 (5.7)	12.1 (6.7)	12.1 (6.7)	20.2 (11.7)	26.3 (15.2)	460 (0.11)	720	1.02	1425-1510 (2600-2750)	
434	S43400	7.8 (0.28)	200 (29.0)	10.4 (5.8)	11.0 (6.1)	11.4 (6.3)	23.9 (13.8)	26.3 (15.2)	460 (0.11)	600	600-1100	1425-1510 (2600-2750)	
436	S43600	7.8 (0.28)	200 (29.0)	10.4 (5.8)	11.0 (6.1)	11.4 (6.3)	23.9 (13.8)	26.3 (15.2)	460 (0.11)	600	600-1100	1425-1510 (2600-2750)	
439	S43900	7.8 (0.28)	200 (29.0)	10.4 (5.8)	11.0 (6.1)	11.4 (6.3)	23.9 (13.8)	26.3 (15.2)	460 (0.11)	600	600-1100	1425-1510 (2600-2750)	
440A	S44002	7.8 (0.28)	200 (29.0)	10.2 (5.7)	11.0 (6.1)	11.4 (6.3)	24.2 (14.0)	26.0 (15.0)	460 (0.11)	600	600-1100	1425-1510 (2600-2750)	
440C	S44004	7.8 (0.28)	200 (29.0)	10.2 (5.7)	11.0 (6.1)	11.4 (6.3)	24.2 (14.0)	26.0 (15.0)	460 (0.11)	600	600-1100	1425-1510 (2600-2750)	
444	S44400	7.8 (0.28)	200 (29.0)	10.0 (5.6)	10.6 (5.9)	11.4 (6.3)	26.8 (15.5)	26.8 (15.5)	460 (0.11)	600	1.02	1370-1480 (2500-2700)	
446	S44600	7.5 (0.27)	200 (29.0)	10.4 (5.8)	10.8 (6.0)	11.2 (6.2)	24.2 (14.0)	26.0 (15.0)	460 (0.11)	600	1.02	1370-1480 (2500-2700)	
PH 11.8 Mo	S13800	7.8 (0.28)	203 (29.4)	10.6 (5.9)	11.4 (6.3)	11.9 (6.6)	20.9 (12.1)	24.4 (14.1)	500 (0.12)	670	400-700	1425-1510 (2600-2750)	
PH 3	S13500	7.8 (0.28)	196 (28.5)	10.8 (6.0)	11.4 (6.3)	11.4 (6.3)	14.9 (8.1)	22.0 (12.7)	460 (0.11)	820	1.02	1400-1440 (2560-2625)	
PH 3 PH	S17400	7.8 (0.28)	196 (28.5)	10.8 (6.0)	11.4 (6.3)	11.4 (6.3)	17.8 (10.3)	25.0 (14.5)	460 (0.11)	770	95	1400-1440 (2560-2625)	
PH 4 PH	S17400	7.8 (0.28)	196 (28.5)	10.8 (6.0)	11.4 (6.3)	11.4 (6.3)	18.3 (10.6)	23.0 (13.1)	460 (0.11)	800	95	1400-1440 (2560-2625)	
PH 7 PH	S17700	7.8 (0.28)	204 (29.5)	11.0 (6.1)	11.6 (6.4)	11.6 (6.4)	16.4 (9.5)	21.8 (12.6)	460 (0.11)	830	1.02	1400-1440 (2560-2625)	

CTE, coefficient of thermal expansion, (a) At 0 to 100 °C (32 to 212 °F), (b) Approximate values

CAPITULO 3

SENSITIZACIÓN EN ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS

Para comprender a fondo el fenómeno de sensitización en los aceros inoxidables austeníticos es preciso conocer algunos conceptos como es el fenómeno propiamente dicho, los tipos de transformaciones que intervienen en la sensitización (nucleación y crecimiento principalmente), la influencia de las fases y composiciones existentes en el acero, así como también sus consecuencias desde el punto de vista electroquímico.

3.1 Sensitización

Cuando un acero inoxidable se enfría o calienta lentamente, en el intervalo de temperaturas de 400 a 900 C, carburos de la forma $M_{23}C_6$ (donde M por lo regular es cromo), se precipitan hacia los límites de grano por ser éstas zonas de relativa alta energía, provocando como consecuencia, la disminución en la energía libre de la aleación [1]. Durante la formación de los carburos, las zonas cercanas a los límites de grano quedan empobrecidas de Cr (menor a un 12%) y, en un ambiente corrosivo, empieza a producirse algún tipo de ataque localizado y, consecuentemente, se tiene un acero inoxidable sensitizado, figura

3.1. Este fenómeno es posible encontrarlo en aceros inoxidable que trabajan a las temperaturas dentro del intervalo de sensitización o en aceros que fueron sometidos a algún proceso de soldadura [14].

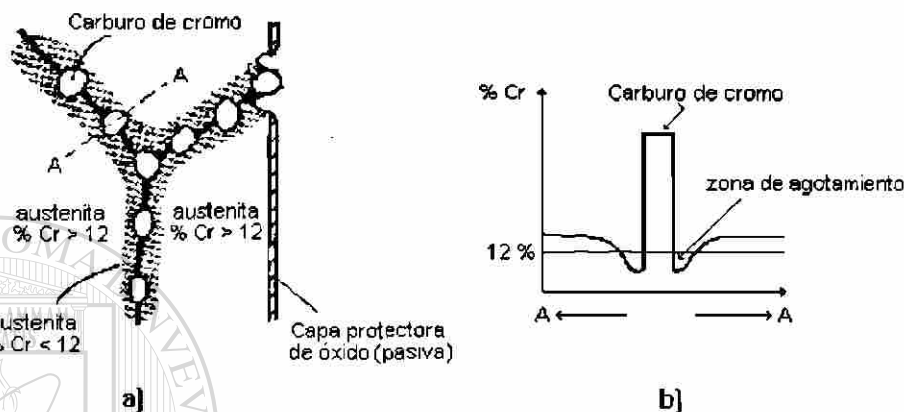


Figura 3.1 Sensitización en el acero inoxidable, a) la precipitación de los carburos, reduce el contenido de Cr en el área cercana al límite de grano; b) Perfil de concentración de Cr en una sección que atraviesa el límite de grano [14].

La teoría del mecanismo de sensitización que se explicó en el párrafo anterior es llamada teoría de la zona disminuida en cromo y en un principio, fue ampliamente aceptada como una evidencia indirecta del mecanismo de la sensitización, sin embargo, cuando la microscopía electrónica fue desarrollada en los años 50's se trató de investigar la zona deprovista de Cr y ésta no fue encontrada; o sólo se pudo encontrar escasez de Cr cuando el acero estaba carburizado, o también encontraron sólo pequeñas regiones de posible escasez de Cr [1]; por lo tanto, se concluía que si tales regiones existían éstas debían ser de menos de de $1\mu\text{m}$ de ancho y el gradiente de concentraciones debía ser demasiado inclinado. Esto dió pie a otras teorías de como explicar la sensitización, por ejemplo, se hicieron consideraciones electroquímicas de la estabilidad de los carburos, se estudiaron los esfuerzos entre las fases carburo-

austenita y también la energía del esfuerzo en la frontera de grano como la fuerza motriz para el ataque intergranular. Debido a estas dificultades, se puso atención entonces en la influencia de impurezas, tales como el fósforo, que son segregados a los límites de grano y en otros casos a la morfología y presencia de un camino continuo de carburos por los límites de grano [15].

El desarrollo del STEM (Scanning Transmission Electron Microscope) que cuenta con una resolución del orden de 10 nm en diámetro, junto con los análisis de energía dispersiva y rayos x, ha provisto de una prueba directa de que una significativa escasez de Cr ocurre después de la sensitización en los límites de grano, en áreas adyacentes a la precipitación de carburos. Así por ejemplo, para iguales tiempos y diferentes temperaturas, el grado de empobrecimiento de Cr para un acero inoxidable AISI 316LN fue mayor en un envejecimiento de 650 a 700 °C, por otro lado, a tiempos más largos manteniendo una temperatura constante, el espesor de la zona escasa en Cr se incrementaba. Estas medidas directas son una relativa confirmación de los cálculos teóricos de los niveles de Cr en proporción al crecimiento de los carburos durante la sensitización, aunque con ciertas modificaciones de tales teorías [1].

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Diversos estudios hechos con el TEM (Transmission Electron Microscope) han demostrado que los sitios preferenciales para la nucleación de carburos $M_{23}C_6$ en orden descendente son :

- Límites de las fases ferrita - austenita
- Límite de grano austenítico
- Límites de maclas coherentes
- Límites de maclas incoherentes

el diagrama temperatura-tiempo-transformación de la figura 3.2 se muestra la preferencia para la precipitación de carburos del tipo $M_{23}C_6$ en un acero inoxidable 304 con 0.038 % de carbono [15].

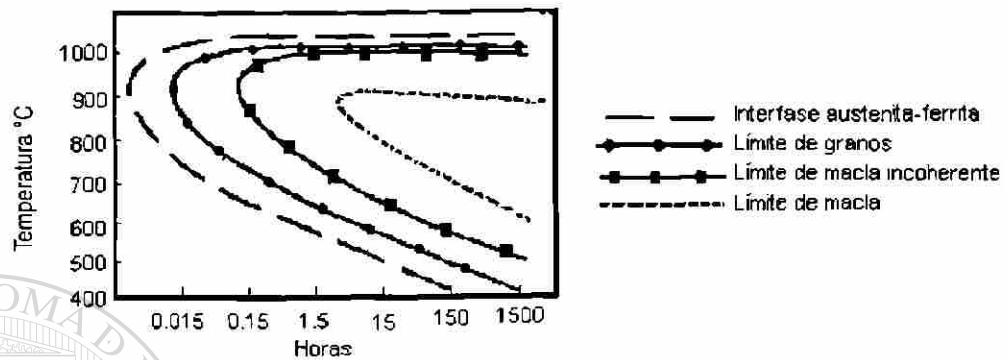


Figura 3.2 Sitios preferenciales para la precipitación de carburos en un acero inoxidable AISI 304 [5].

También se ha podido demostrar que la susceptibilidad a la corrosión intergranular con temperaturas y tiempos de sensitización está fuertemente relacionada con la morfología de los carburos [15]. Estos pueden tener las siguientes formas:

- Formas dendríticas.
- Formas geométricas separadas.
- Laminillas de partículas geométricas interconectadas.

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

La morfología del precipitado depende del tipo de límite donde la precipitación ocurre, de la orientación e incoherencia de la frontera de los granos, así como de la temperatura y el tiempo de exposición (figura 3.3); de esta manera, los precipitados que se forman en la interfase ferrita-austenita y en los límites de grano austeníticos son dendríticos o de forma geométrica; los que se forman en las maclas incoherentes se observan como una línea continua de carburos en forma de trapezoides y los que se forman en las maclas coherentes tienen forma de triángulos equiláteros delgados. Considerando la temperatura,

se encuentra que las laminillas se forman a bajas temperaturas, las dendritas se forman a altas temperaturas dentro del intervalo de sensitización, mientras que las partículas geométricas aisladas se forman sobre dicho intervalo, alrededor de 980 °C. La sensitización es mas severa para especímenes sometidos a las temperaturas donde se precipitan carburos en forma de laminillas interconectadas [1].

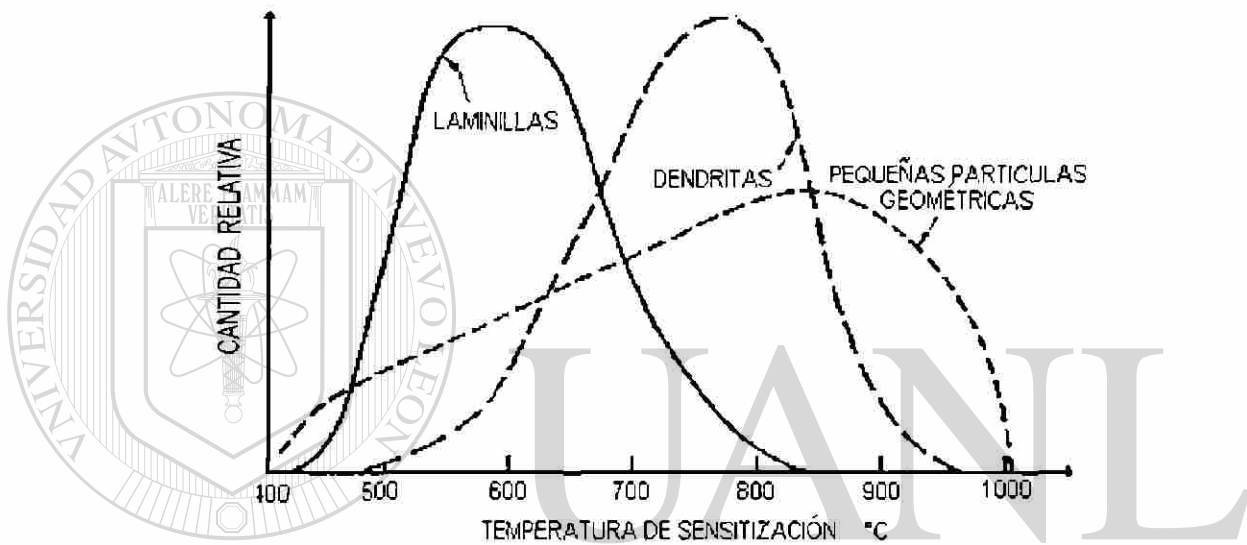


Figura 3.3 Morfología de carburos en el límite de grano, dependiente de la temperatura [15]

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Es importante mencionar que en aceros inoxidable con alto Cr y bajo C, como son los austeníticos, expuestos a tiempos largos dentro de las temperaturas de sensitización (como un envejecimiento muy prolongado) provocaría que las zonas susceptibles a la corrosión sean reprovistas de cromo; llegando a un porcentaje por arriba del crítico (12%), a este proceso a menudo se le conoce como desensitización y es debido principalmente al tiempo considerablemente largo del que dispone el cromo para difundir y al bajo contenido de C. Como resultado de la desensitización se tendría un acero

inoxidable con carburos precipitados pero sin regiones sensibilizadas. En este aspecto hay varias teorías, algunos investigadores señalan que la desensibilización aparece después de haber concluido la sensibilización, mientras que otros, argumentan que ocurre simultáneamente, pero que en determinado tiempo un proceso (sensibilización o desensibilización) es más veloz que el otro (figura 3.4) [16].

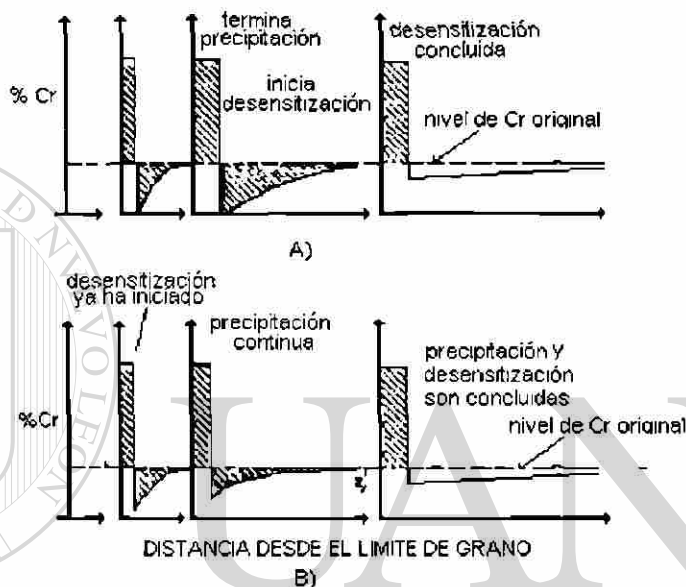


Figura 3.4 Sucesión de etapas durante la precipitación y desensibilización .A) Teoría de la zona empobrecida de Cr. B) Cálculo más exacto según Stawström y Hillert [16].

3.2 Transformaciones fundamentales que intervienen en la sensibilización de aceros inoxidables.

En esta sección se explica brevemente los conceptos fisico-metalúrgicos en los que se basan las transformaciones de fase que ocurren en el fenómeno de sensibilización. Como se mencionó, la sensibilización está relacionada con la precipitación de carburos en límites de grano que dejan zonas empobrecidas de Cr, por lo que se podría decir que este fenómeno es principalmente un proceso típico de nucleación y crecimiento.

NUCLEACIÓN EN EL ESTADO SÓLIDO. La nucleación es la formación de partículas pequeñas de una nueva fase que puede crecer a expensas de otra ya existente cuando se dan las condiciones energéticas necesarias. La nucleación se llama homogénea si la fuerza motriz necesaria para que nucleé una fase es solamente la reducción de energía libre de la aleación; mientras que, la nucleación se llama heterogénea si aparte de reducir la energía libre, existen sitios preferenciales (límites de grano, de fases, vacancias, dislocaciones, maclas, etc.) que ayuden a la generación de la nueva fase en la aleación. Un ejemplo de nucleación heterogénea es este caso, la precipitación de carburos en el límite de grano en un acero inoxidable austenítico, por lo que se procederá a comentar los aspectos de interés.

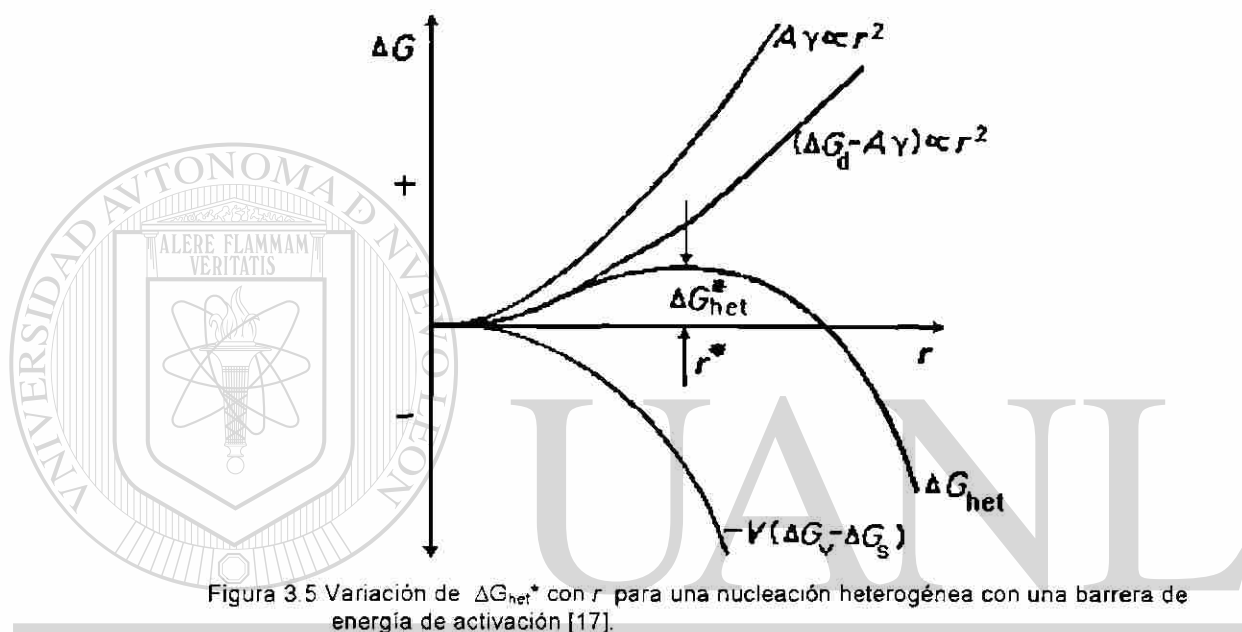
NUCLEACIÓN HETEROGÉNEA. Los sitios preferenciales en los que se lleva a cabo son las imperfecciones de la estructura cristalina que incrementan la energía libre del material. Si la creación de un núcleo implica la destrucción de un defecto, su reducción en energía libre debe ser relacionada con la reducción de la barrera de energía requerida para lograr el crecimiento del núcleo. De la literatura se tiene que la ecuación para la nucleación heterogénea está dada por [17]:

$$\Delta G_{het} = -V(\Delta G_v - \Delta G_s) + A\gamma - \Delta G_d \quad (1)$$

Donde:

- ΔG_{het} = cambio en la energía libre producida al formarse el núcleo
- V = volumen del núcleo
- ΔG_v = cambio en la energía libre del núcleo por unidad de volumen
- ΔG_s = cambio en la energía libre por unidad de volumen debido a la deformación en la matriz ocasionada por el núcleo
- A = área de la superficie del núcleo
- γ = energía libre superficial por unidad de área
- ΔG_d = cambio en la energía libre debido a la remoción de un defecto.

Los efectos de cada uno de los términos de la ecuación (1) se muestran en la figura 3.5, considerando que el núcleo es esférico y que tiene un radio r . También en la figura 3.5, se muestra la ubicación de los valores críticos r^* y ΔG_{het}^* a partir de los cuales el núcleo crecería aceleradamente sin ningún obstáculo energético.



Nótese que el efecto de el término ΔG_d ayuda a que la barrera de energía (el valor de ΔG_{het}^*) disminuya.

NUCLEACIÓN EN EL LÍMITE DE GRANO. Si se ignoran todas las energías de deformación entre la matriz y el precipitado, la forma del embrión óptimo será aquella que minimice la energía libre interfásial total. Por lo tanto, la forma óptima para un núcleo incoherente en el límite de grano, será el de dos capas esféricas como se presenta en la figura 3.6.

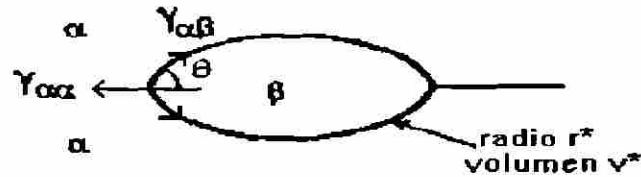


Figura 3.6 Tamaño de núcleo crítico generado en el límite de grano.

En la figura 3.6 se observa que el ángulo θ es dado por: $\cos \theta = \gamma_{\alpha\alpha} / 2\gamma_{\alpha\beta}$ (suponiendo que $\gamma_{\alpha\beta}$, la energía interfacial entre α y β es isotrópica e igual para ambos granos). El exceso de energía libre asociada con el embrión es dado por:

$$\Delta G = -V\Delta G_v + A_{\alpha\beta}\gamma_{\alpha\beta} - A_{\alpha\alpha}\gamma_{\alpha\alpha} \quad (4)$$

donde V es el volumen del embrión, $A_{\alpha\beta}$ es el área de la interfase α/β de energía $\gamma_{\alpha\beta}$ creada y $A_{\alpha\alpha}$ el área del límite de grano α/α de energía $\gamma_{\alpha\alpha}$ destruida durante el proceso. Como se puede apreciar, el último término de la ecuación (4) es simplemente ΔG_d en la ecuación (1). El radio crítico para una capa esférica es independiente del límite de grano y está dado por:

$$r^* = 2\gamma_{\alpha\beta} / \Delta G_v \quad (5)$$

Si se considera una ecuación para la nucleación homogénea parecida a la ecuación (1) (sólo se omitiría el término ΔG_d); la barrera de energía de activación para la nucleación heterogénea estaría dada por:

$$\frac{\Delta G_{het}^*}{\Delta G_{hom}^*} = \frac{V_{het}^*}{V_{hom}^*} = S(\theta) \quad (6)$$

donde $S(\theta)$ es el factor de forma dado por:

$$S(\theta) = 1/2(2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2 \quad (7)$$

La habilidad del límite de grano para reducir ΔG_{het}^* es decir su potencia como un sitio de nucleación, depende de el $\cos \theta$, de tal manera que si la relación $\gamma_{\alpha\beta} / \gamma_{\alpha\alpha}$ excede el valor 2 entonces $\theta = 0$ y no hay barrera de nucleación.

Los valores de V^* y ΔG^* pueden ser reducidos aún más si la nucleación es en una esquina de grano o en un borde de grano como se puede observar en la gráfica de la figura 3.7 [17]. Límites de grano con un ángulo grande son sitios de nucleación particularmente efectivos para precipitados incoherentes con alta $\gamma_{\alpha\beta}$. Si la matriz y el precipitado son suficientemente compatibles para permitir la formación de facetas de menor energía entonces V^* y ΔG^* pueden ser reducidos, aún más, como se presenta en la figura 3.8. Los núcleos tendrían una relación de orientación con uno de los granos; de manera que nucleará más rápido aquel que tenga la barrera de nucleación más pequeña.

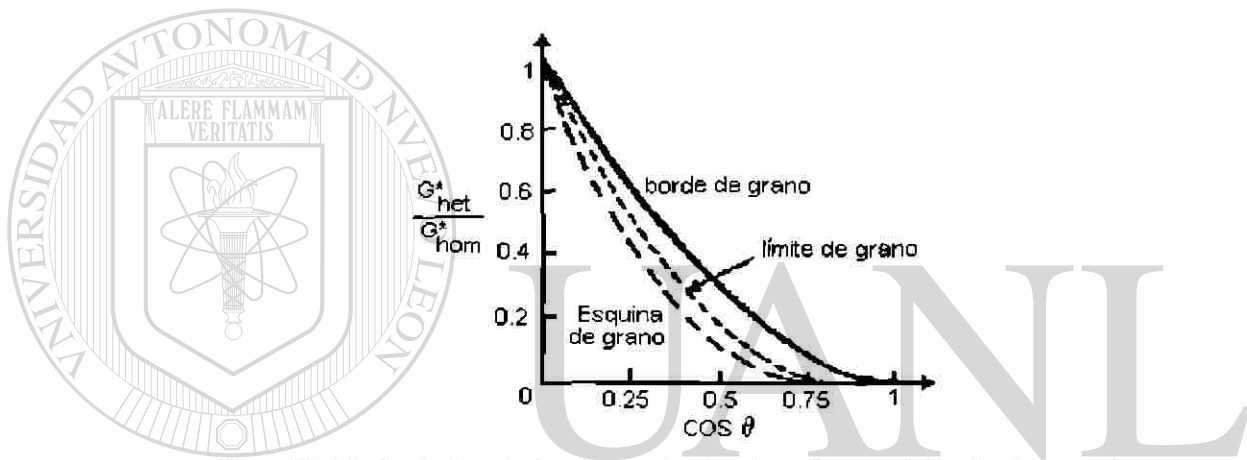


Figura 3.7 Efecto del ángulo θ en la energía de activación para límite, borde y esquina de grano [17].

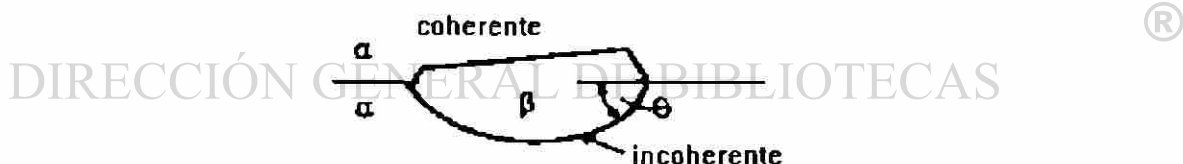


Figura. 3.8 El tamaño del núcleo crítico puede ser reducido formando una interfase coherente de baja energía con uno de los granos [17].

Otros defectos planares tales como interfases inclusión-matriz, apilamientos de fallas y superficies libres pueden tener un comportamiento similar que el límite de grano de manera que reducen el ΔG^* .

VELOCIDAD DE NUCLEACIÓN HETEROGÉNEA. Para determinar la velocidad de nucleación, aparte de conocer los sitios preferenciales donde la transformación ocurre, es necesario también evaluar la concentración de éstos. Para nucleación homogénea cada átomo es un sitio potencial, mientras que en la heterogénea, solamente aquellos átomos en el límite de grano, por ejemplo, pueden tomar parte en la generación de un nuevo núcleo.

Si la concentración de sitios por unidad de volumen para la nucleación heterogénea es C_1 , la velocidad de nucleación sería dada por la siguiente ecuación [17]:

$$N_{het} = \omega \cdot C_1 e^{\left(\frac{\Delta G_m}{KT}\right)} \cdot e^{\left(\frac{\Delta G^*}{KT}\right)} \quad \text{nucleos/m}^3\text{-seg} \quad (8)$$

donde ΔG_m es la energía de activación para migración atómica a la matriz, T es la temperatura, K es la constante de Boltzmann y ω es el factor que incluye la frecuencia de vibración de los átomo y el área del núcleo crítico. La ecuación (8) se grafica como una función de la temperatura en la figura 3.9. Si otra vez se relacionan las ecuaciones para la nucleación homogénea y heterogénea ahora

para velocidad de nucleación, las magnitudes relativas de volúmen para la velocidad de nucleación heterogénea y homogénea pueden ser obtenidas por la ecuación:

$$\frac{N_{het}}{N_{Hom}} = \frac{C_1}{C_0} e^{\left(\frac{\Delta G^*_{hom} - \Delta G^*_{het}}{KT}\right)} \quad (9)$$

donde C_0 es el número de átomos por unidad de volumen en la matriz (se omiten las diferencias en ω y ΔG_m por ser casi constantes). Por lo tanto, ΔG^* es siempre más pequeño para nucleación heterogénea debido al factor exponencial en la ecuación (9) en una cantidad alta lo cual favorece la alta velocidad de nucleación heterogénea. Sin embargo, el factor C_1 / C_0 debe ser también tomado en cuenta, es decir, el número de átomos en sitios

heterogéneos con relación al número dentro de la matriz. Para una nucleación en un límite de grano:

$$\frac{C_1}{C_0} = \frac{\delta}{D} \quad (10)$$

donde δ es el espesor del límite y D es el tamaño del grano. Para la nucleación en bordes y esquinas de grano, C_1 / C_0 es reducido aún más hasta $(\delta/D)^2$ y $(\delta/D)^3$ respectivamente.

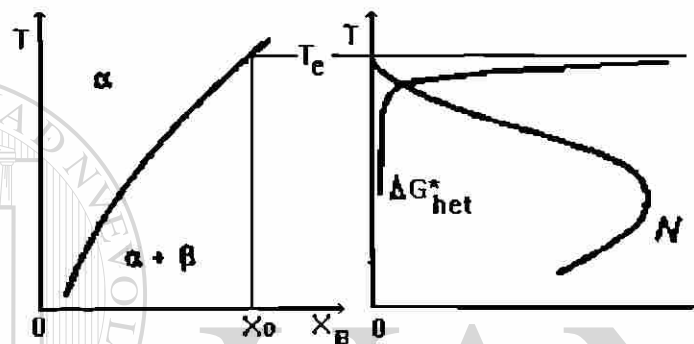


Figura 3.9 Velocidad de nucleación heterogénea durante la precipitación de β en la aleación X_0 como una función del subenfriamiento [17]

En general, el tipo de sitio que proporciona el más alto volumen de velocidad de nucleación dependerá de la fuerza de activación (ΔG_v). A muy pequeñas fuerzas de activación, cuando la barrera de energía de activación es alta, la velocidad más alta de nucleación se producirá en la esquina del grano. Pero conforme la energía de activación se incrementa, los límites y bordes de grano dominarán la transformación. A muy altas fuerzas de activación, puede ser posible que el término C_1/C_0 domine y la nucleación homogénea promueva las altas velocidades de nucleación.

CRECIMIENTO DEL PRECIPITADO. Como se ha comentado, el éxito de que se forme un núcleo crítico depende del valor de la barrera de nucleación ΔG_v^* o dicho de otra manera, su formación se facilita cuando la energía libre

interfasial es minimizada. Tales núcleos serán limitados comúnmente por una combinación de interfases coherentes o semicoherentes e interfases incoherentes ligeramente curvadas. Para que el precipitado crezca estas interfases deben emigrar y la forma que desarrollen durante el crecimiento será determinada por la relativa velocidad de migración de sus distintos lados (fig. 3.10). Cuando las dos fases tienen distintas estructuras cristalinas, las interfases semicoherentes tienen muy baja movilidad y son forzadas a emigrar por un mecanismo de escalón; por otro lado, interfases incoherentes tendrán alta movilidad que da lugar a núcleos en forma de discos o placas delgadas planares [17].

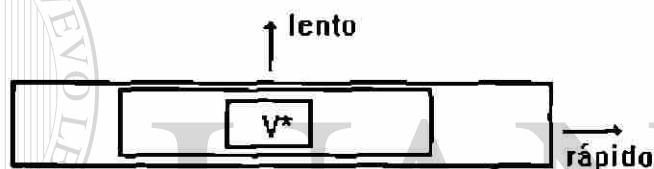


Figura 3.10 Efecto del tipo de interfase en la morfología del crecimiento del precipitado [17].

Si se considera el caso de precipitación en el límite de grano se encuentra que varios núcleos incoherentes formados empiezan a crecer en forma de una porción del precipitado β , como se presenta en en la fig 3.11 a). Si se supone que tal porción de precipitado rico en soluto ha crecido de un espesor igual a cero y que la velocidad de crecimiento instantáneo es v , la concentración de soluto en el precipitado C_β es más alta que en el interior del grano (C_0) por lo que la matriz adyacente será empobrecida del soluto como se presenta. Por lo tanto, la interfase tiene un crecimiento incoherente controlado por difusión y puede suponerse un equilibrio local en la interfase, es decir, la concentración de soluto en la matriz adyacente a β será el valor de equilibrio C_e y la velocidad de crecimiento (v) dependerá del gradiente de concentración de la interfase dC/dx [17].

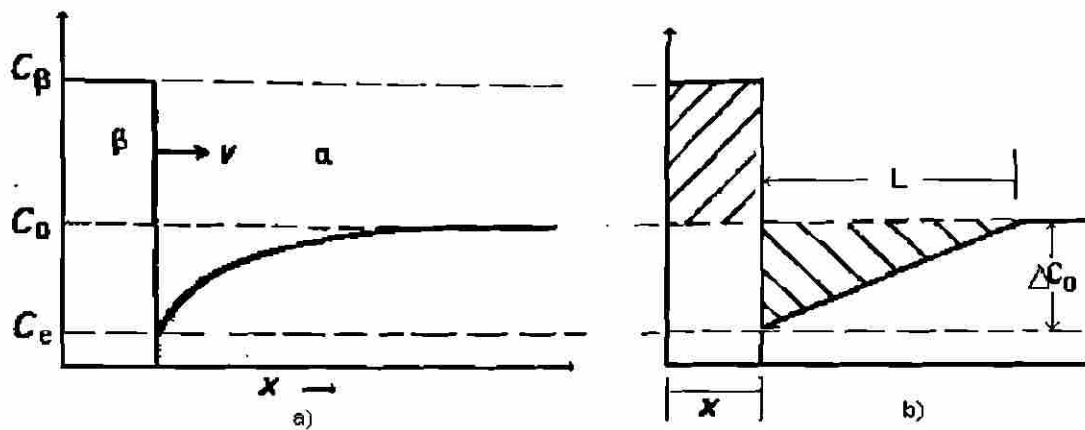


Figura 3.11 a) Control difusional del espesor de un precipitado en forma de placa b) simplificación del perfil de concentración [17].

Para que una área unitaria de interfase avance una distancia dx , un volumen de material $(1 \cdot dx)$ debe ser convertido de α conteniendo C_e , en β conteniendo C_β moles de B por unidad de volumen, es decir, $(C_\beta - C_e)dx$ moles de B deben ser suplidas por difusión a través de α . El flujo de B a través de un área unitaria en un tiempo dt es dado por $D(dC/dx)dt$, donde D es el coeficiente de interdifusión (o coeficiente de difusión intersticial). Igualando estas dos ecuaciones se tiene:

$$v = \frac{dx}{dt} = \frac{D}{C_\beta - C_e} \cdot \frac{dC}{dx} \quad (11)$$

Conforme el precipitado crece, el soluto debe ser reducido para igualar el incremento de volumen de la matriz, así que el término dc/dx en la ecuación anterior decrece con el tiempo. Si el perfil de concentración es simplificado, como se presenta en la figura 3.11 b); dC/dx es dada por $\Delta C_0/L$ donde $\Delta C_0 = C_0 - C_e$. El espesor de la zona de difusión L puede ser obtenida notando que la conservación de soluto requiere que las dos áreas sombreadas en la figura 3.11 b) sean iguales es decir: $(C_\beta - C_0)x = L\Delta C_0/2$; donde x es el espesor de la porción. La velocidad de crecimiento llega a ser por lo tanto:

$$v = \frac{D(\Delta C_0)^2}{2(C_\beta - C_e)(C_\beta - C_0)x} \quad (12)$$

si se supone que el volumen molar (V_m) es constante, la ecuación de (12) puede ser remplazada por la fracción molar ($X = Cv_m$). Además, para simplificar, se puede suponer que $C_\beta - C_0 \approx C_\beta - C_e$ e, integrando la ecuación (12), se tiene:

$$x = \frac{\Delta X_0}{(X_\beta - X_e)} \sqrt{(Dt)} \quad (13)$$

$$v = \frac{\Delta X_0}{(X_\beta - X_e)} \sqrt{\frac{D}{t}} \quad (14)$$

donde $\Delta X_0 = X_0 - X_e$ (fig 3.12) es la supersaturación previa a la precipitación. En el análisis anterior, los siguientes puntos son importantes:

- $x \propto \sqrt{(Dt)}$, es decir el engrosamiento del precipitado obedece a una ley de crecimiento parabólico.
- $v \propto \Delta X_0$, es decir para un tiempo dado la velocidad de crecimiento es proporcional a la supersaturación.

- $v \propto \sqrt{D/t}$, es decir la velocidad de crecimiento decrece conforme el tiempo se incrementa.

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Los efectos de la composición de la aleación y de la temperatura en la velocidad de crecimiento son ilustrados en la figura 3.12. Las velocidades de crecimiento son bajas para pequeños subenfriamientos, debido a la pequeña supersaturación ΔX_0 , pero son también bajas para grandes subenfriamientos, debido a la baja difusión, por lo tanto, una máxima velocidad de crecimiento ocurrirá en algún subenfriamiento intermedio.

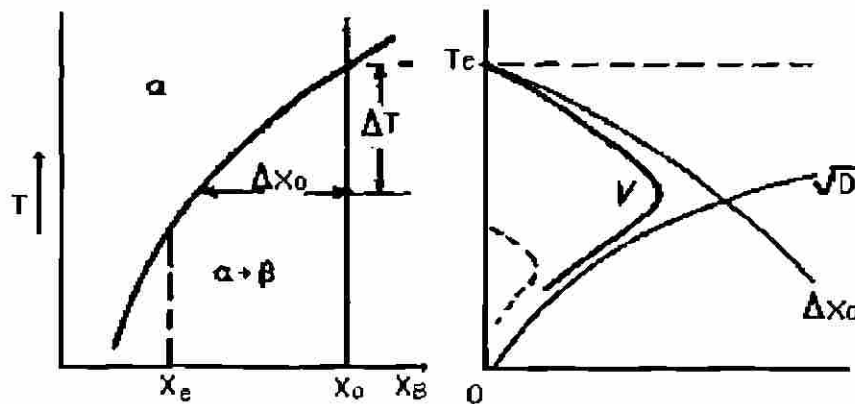


Figura 3.12 Efecto de la temperatura y posición en la velocidad de crecimiento v [17].

Cuando el campo de difusión para precipitados separados comienza a entrecruzarse no es convenientemente aplicar la ecuación (14) porque el crecimiento desacelerará más rápidamente y, finalmente, cesa cuando la concentración de la matriz es X_e en todas partes.

Aunque estas ecuaciones son solamente aproximadas y fueron derivadas para una interfase planar, las conclusiones obtenidas no son significativamente alteradas por el tipo de tratamiento o por el espacio permitido para interfases curvas. Usualmente los precipitados en el límite de grano no forman una capa continua a lo largo del límite, si no que permanecen como partículas aisladas. El crecimiento de tales precipitados puede ocurrir a velocidades tan grandes que permita la difusión volumétrica; la razón de esto es que el límite de grano puede actuar como una placa colectora de soluto, como se presenta en la figura 3.13 [17]; esto involucra tres etapas 1) difusión volumétrica de soluto hacia el límite de grano; 2) difusión del soluto a lo largo del límite de grano con alguna cohesión en la orilla del precipitado; 3) difusión a lo largo de las interfases α/β permitiendo un engrosamiento acelerado. Este mecanismo es de gran significado cuando se involucra difusión sustitucional, como en el caso de la difusión del cromo en la austenita. En el caso de difusión en soluciones

intersticiales con circuitos cortos, estos efectos son comparativamente sin importancia, debido a los altos volúmenes de difusión volumétrica.

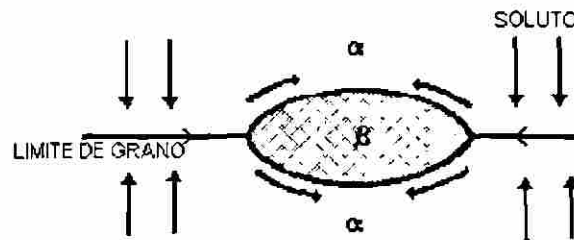


Figura 3.13 La difusión en el límite de grano ocasiona un rápido alargamiento y crecimiento de precipitados limítrofes [17].

3.3 Precipitación en enfriamiento continuo.

Todo lo anteriormente comentado corresponde a fases que experimentan alguna transformación isotérmica, es decir, a especímenes que se les ha mantenido calentando por cierto tiempo a una temperatura constante. Si la nucleación ocurre durante un enfriamiento continuo, como es el caso de este trabajo, la energía de activación se incrementará con el tiempo. Bajo estas condiciones, las etapas iniciales de la transformación serán dominadas por aquellos sitios de nucleación que puedan alcanzar una cierta cantidad de velocidad de nucleación volumétrica. Considerando de nuevo los límites de grano, si la razón $\gamma_{\alpha\alpha} / \gamma_{\alpha\beta}$, la cual se relaciona con el ángulo θ en la ecuación (7), es alta, la transformación observada comenzará primero en las esquinas de grano. Por otro lado, si el límite de grano dispone de menos energía ($\gamma_{\alpha\alpha} / \gamma_{\alpha\beta}$ más pequeña) la nucleación puede no ser posible hasta que una energía de activación mayor sea alcanzada, que es menos favorable para que sitios de nucleación heterogénea o también homogénea dominen. Esto no excluirá por supuesto a la precipitación en estos sitios heterogéneos potentes, pero ellos harán solamente una pequeña contribución en el total de la velocidad de nucleación [17].

Una manera cuantitativa de analizar la precipitación de fases en un enfriamiento continuo es por medio del trabajo hecho por M. Umemoto [19], donde el enfriamiento continuo es considerado en las bases de una transformación isotérmica, para así manejarlo teóricamente. Este trabajo indica que la transformación en el enfriamiento continuo puede ser considerada como la suma total de isotermas que permanecen en tiempos cortos a través de las temperaturas sucesivas del enfriamiento como se observa en la figura 3.14. Durante el enfriamiento, una nueva fase es nucleada y crece a cada temperatura con las correspondientes velocidades de nucleación y crecimiento. Por ejemplo, a la temperatura T_i granos de la nueva fase son nucleados a la velocidad $I_s(T_i)$ y crecen a la velocidad $\alpha(T_i)$, como se muestra en la figura 3.15, donde $I_s(T_i)$ y $\alpha(T_i)$ son respectivamente, la velocidad de nucleación y la velocidad de crecimiento en la transformación isotérmica a la temperatura T_i .

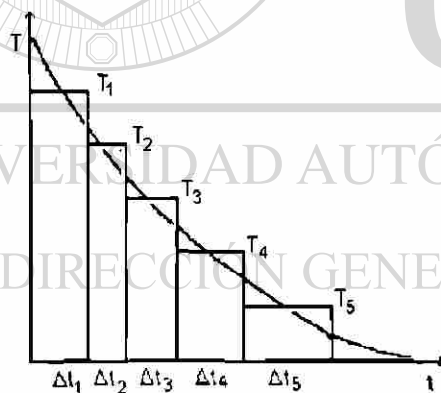


Figura 3.14 Relación entre isotermas y la transformación en enfriamiento continuo [14].

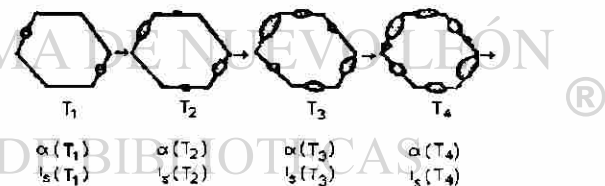


Figura 3.15 Presentación esquemática del proceso de formación de una fase durante el enfriamiento continuo [14].

3.4 Carburos de cromo en el acero inoxidable austenítico.

Es evidente en la figura 2.6 la importancia que tienen los elementos aleantes en el desarrollo de la serie 300 para mejorar la resistencia a la sensitización. Para entender este fenómeno en términos de microestructura es instructivo examinar las relaciones de equilibrio y la solubilidad del carbono en la aleación 18/8 (AISI 304) ilustrada en la figura 3.16 que se podría considerar como un digrama de fases pseudobinario 18 %Cr, 8 %Ni, con variación del contenido de carbono.

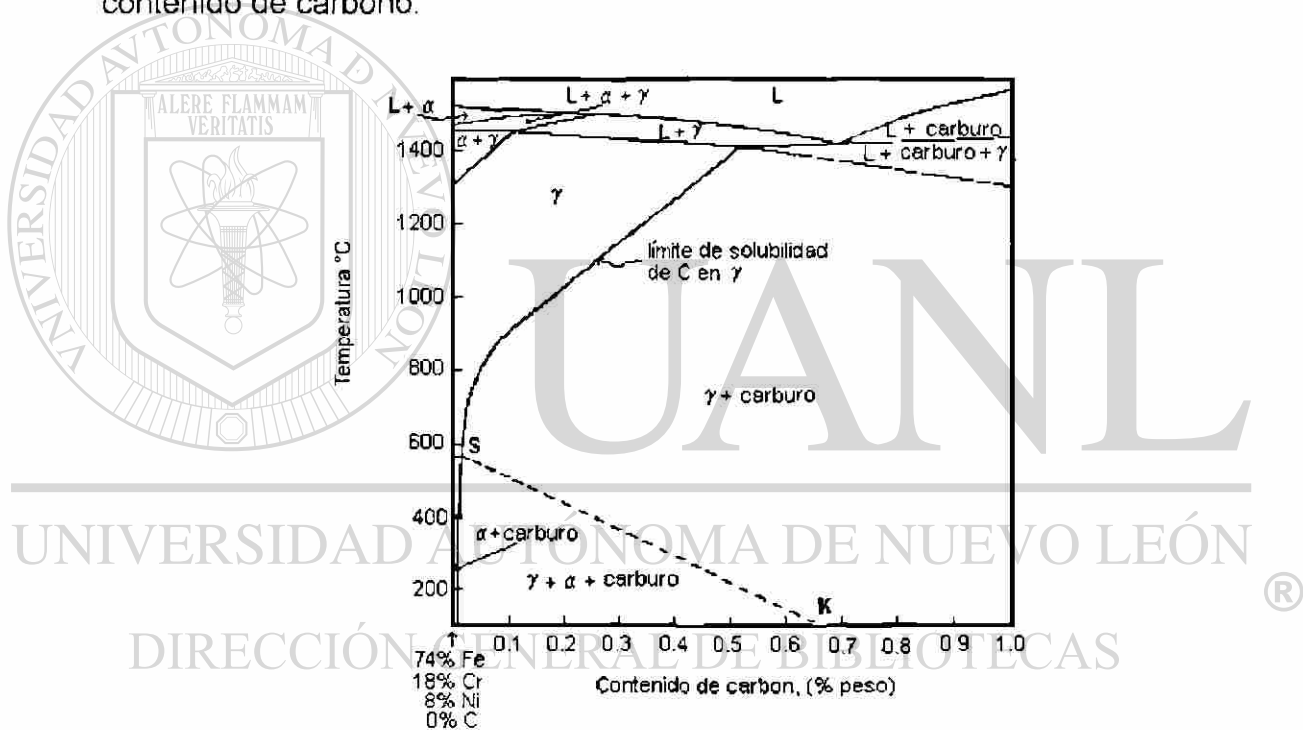


Figura 3.16 Efecto del carbono en un diagrama de fases del acero AISI 304 (18% Cr, 8% Ni) [2].

En la figura 3.16 se observa que la solubilidad límite del carbono es alrededor de 0.03% a 580 °C y de 0.5 % a 1400 °C. Por lo tanto, para aceros serie 300, un tratamiento entre 1050 y 1150 °C tomaría todo el carbono en solución y un enfriamiento rápido de este intervalo de temperaturas dará una solución sólida de austenita supersaturada a temperatura ambiente. Sin

embargo, un enfriamiento lento o recalentamiento causaría la expulsión del carbono de la solución, usualmente en forma de carburos ricos en Cr, aún cuando el contenido de carbono sea muy bajo. La precipitación trae consigo efectos adversos como baja ductilidad, pero el resultado más significativo es la sensitización del material que, en casos muy extremos, puede llevar a la destrucción del acero. Este tipo de corrosión es también experimentada en aceros inoxidable martensíticos [2].

El diagrama de equilibrio para el acero 18/8 indica que la estructura de equilibrio a temperatura ambiente contendría austenita, ferrita- α y carburos ($M_{23}C_6$). En el caso de un acero inoxidable austenítico comercial, como lo es el AISI 304, que contiene varios estabilizadores austeníticos la reacción $\gamma + M_{23}C_6 \rightarrow \gamma + \alpha + M_{23}C_6$ (línea S-K) figura 3.14 es demasiado lenta para que se produzca a velocidades prácticas de enfriamiento desde temperaturas elevadas. Lo mismo se aplica a la reacción $\gamma \rightarrow \alpha + M_{23}C_6$ a contenidos de aproximadamente 0.03 % de carbono. Para materiales exclusivamente comerciales, la transformación de austenita a ferrita- α es ignorada en la práctica y, considerando solamente la solubilidad del carbono en la austenita, se presenta un diagrama simplificado en la figura 3.15 [2], mismo que es a menudo considerado como representativo de una situación real (es decir, fuera del equilibrio). En términos de este diagrama simplificado, la austenita con menos de 0.03 % de carbono sería estable; mientras que austenita cuyo contenido de carbono exceda esta cantidad, formará carburos del tipo $M_{23}C_6$ si el enfriamiento fuera bajo la línea de solubilidad. Sin embargo, con velocidades relativamente rápidas de enfriamiento, esta reacción es parcialmente suprimida.

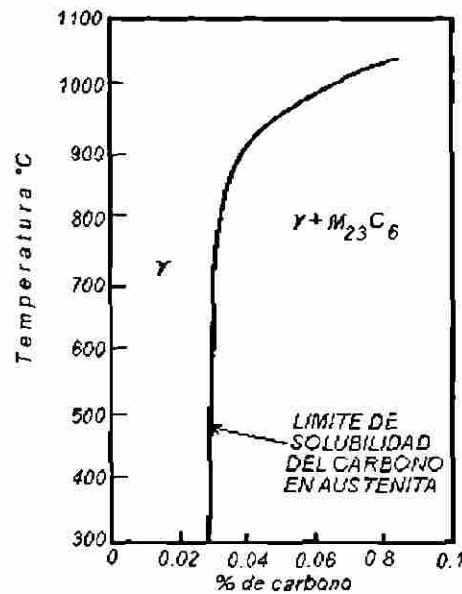


Figura 3.17 Diagrama simplificado de solubilidad sólida de carbono en austenita en un acero AISI 304 (18%Cr, 8%Ni) [2].

Como se mencionó en la sección anterior, la fase $M_{23}C_6$ precipitará preferencialmente en algún límite, pero también puede precipitar en el interior del grano austenítico, particularmente a altas supersaturaciones en dislocaciones y en grupos de átomos soluto-vacancia. Ambos, matriz y carburo, tienen simetría cúbica y se encuentra evidencia por medio de la difracción electrónica en láminas delgadas que la relación de orientación es [11]:

$$\{100\}_{M_{23}C_6} // \{100\}_{\gamma} ; \langle 100 \rangle_{M_{23}C_6} // \langle 100 \rangle_{\gamma}$$

El parámetro de red de $M_{23}C_6$ es aproximadamente 3 veces mayor que el de la austenita, por lo que el patrón es fácilmente identificado. Las partículas desarrollan comúnmente la forma de un poliedro, pero ocasionalmente en aceros deformados a altas temperaturas muestran una morfología cúbica más regular. Algunos procesos de manufactura hacen al acero pasar lentamente por el intervalo de sensitización, lo cual ocasiona que sea susceptible a la corrosión intergranular en el servicio. El proceso de soldadura, en particular, provee estas condiciones en la zona térmicamente afectada (ZTA) llevando consigo un

ataque localizado en ciertos medios químicos. Por lo tanto es importante tener información acerca de la cinética de transformación de los carburos $M_{23}C_6$. Puesto que la precipitación es un proceso típico de nucleación y crecimiento, la curva tiempo-temperatura-transformación (TTT) tiene la forma típica de una "C" en donde la nariz de la curva, que indica las condiciones donde la sensitización es más intensa, se encuentra alrededor de 750 °C. Para las composiciones de algunos aceros el tiempo mínimo para la formación de $Cr_{23}C_6$ suficiente para tener una subsecuente corrosión intergranular, es tan corto como 100 segundos (Figura 3.18) [11].

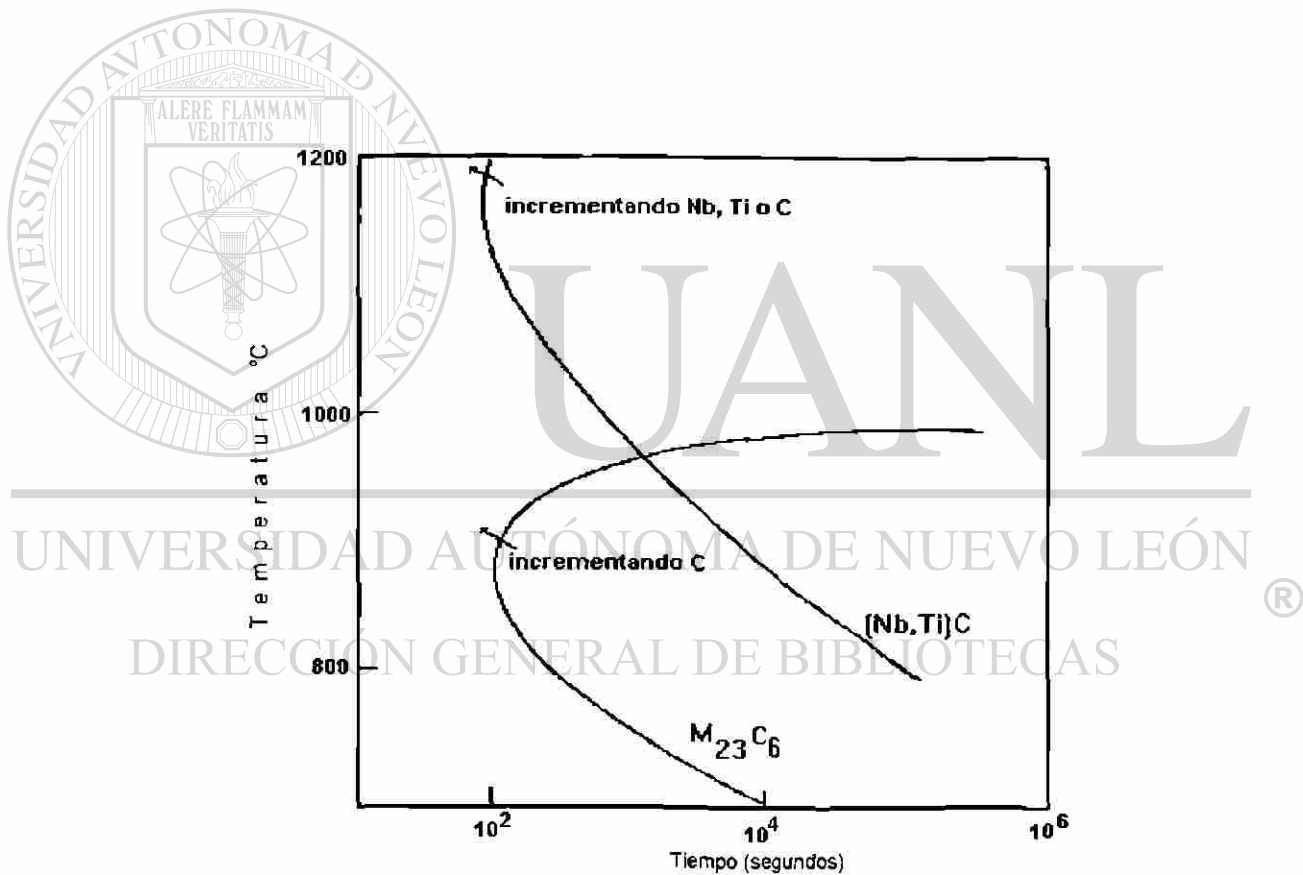


Figura 3.18 Crecimiento de la curva TTP para carburos de cromo ($M_{23}C_6$) y Nb(Ti)C en aceros inoxidables Cr-Ni [11].

3.5 Corrosión intergranular.

Los metales y aleaciones están formados por agrupamientos de pequeñas colonias, de estructuras cristalinas casi perfectas, pero sin orientación determinada llamadas granos, su tamaño depende de la composición de la aleación y de la técnica de fabricación, figura 3.19. Como se observa en esta figura, la unión de los átomos hace inevitable que en la interfase entre los mismos, los átomos presentan una distribución menos compacta que en el seno de los granos. Esto hace que éstas interfases, o límites de grano, posean propiedades diferentes de las del resto de los granos. Por ejemplo, la movilidad de los átomos en los límites de grano es mucho mayor que en su interior, o también que las impurezas presentes en el medio tienden a concentrarse en mayor proporción en los límites de grano. Se tiene así una heterogeneidad que puede resultar en la forma de un ataque localizado llamada corrosión intergranular, que es la más común forma de corrosión en aceros inoxidable expuestos a altas temperaturas.

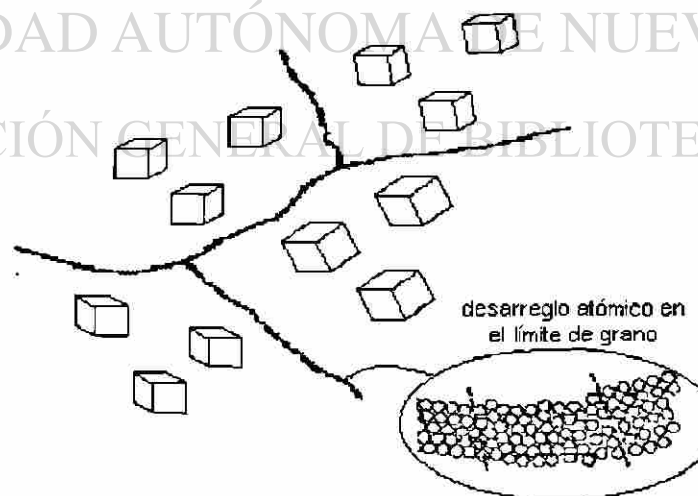


Figura 3.19 Diferentes orientaciones en granos adyacentes [19].

Si la composición química del metal en el límite de grano es muy distinta a la del resto del grano, también serán muy diferentes sus propiedades electroquímicas. Si el material en el límite de grano es atacado más rápidamente que el resto del grano o si el material se disuelve preferencialmente, los granos podrían separarse y con una corrosión total muy pequeña puede destruirse la resistencia mecánica de un metal.

La zona térmicamente afectada en los aceros inoxidable es un ejemplo en el cual una diferencia de sus potenciales de pasivación provocan corrosión intergranular. Si un acero inoxidable común, como el AISI 304, se suelda mediante técnicas apropiadas, se encuentra que hay una zona del metal, junto a la soldadura que se ha sensibilizado figura, 3.20. Si este acero se utiliza en medios ácidos puede ser rápidamente corroído. Como se explicó anteriormente la precipitación de los carburos de Cr ocurren con mayor rapidez a lo largo del límite de grano, consumiendo el Cr de las zonas vecinas y teniendo por resultado precipitados $Cr_{23}C_6$ a lo largo de los límites de grano con una zona escasa en Cr junto a estos.

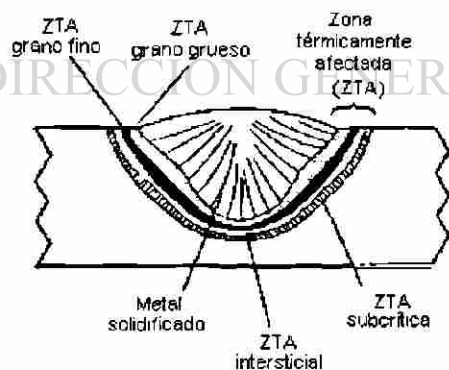


Figura 3.20 Diferentes regiones de la zona térmicamente afectada en un proceso de soldadura [1].

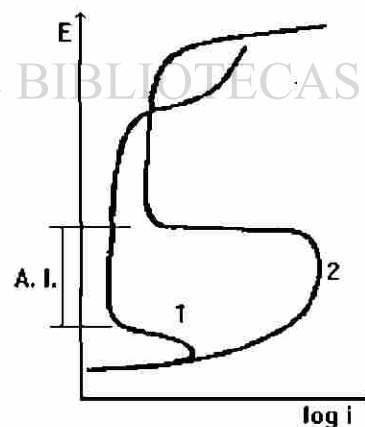


Figura 3.21 Curva de polarización anódica de aleaciones de Fe-Cr en ácido sulfúrico diluido 1 curva de polarización de la aleación Fe-18%Cr, 2 curva de polarización de la aleación Fe-7%Cr; A.I. zona de corrosión de los aceros inoxidable sensibilizados [20].

El acero que tenga más del 12% de Cr se pasiva rápidamente en soluciones ácidas, por ejemplo en H_2SO_4 al 10% , figura 3.21, el acero inoxidable se pasiva alrededor de ± 0.0 V, y permanece pasivo hasta aproximadamente ± 1.1 V. Un acero cuyo contenido de Cr sea menor, por ejemplo Fe-7%Cr, sólo se pasiva por encima de ± 0.4 V. Entre ± 0.0 V y ± 0.4 V los granos en un acero inoxidable sensitizado permanecen pasivados, en tanto que los límites de grano no se pasivan y pueden corroerse a una velocidad incluso 10^6 veces mayor. En tanto que la velocidad de propagación de la corrosión en los granos es de aproximadamente 1 mm cada 3200 años, los límites de grano puede llegar a ser del orden de 1 mm cada tres horas [20].

Los remedios metalúrgicos más comunes para reducir o eliminar la sensitización del acero inoxidable, son consistentes con la teoría de la zona empobrecida en cromo [11]. A un proceso como éstos, se les conoce como estabilización del material, e incluyen:

1) Tratamiento térmico de resolución después del soldado, el acero puede ser recalentado de 950 a 1100 °C para permitir que los carburos de cromo se redisuelvan y después la precipitación es prevenida por un rápido enfriamiento evitando tocar la curva "C".

2) Reducción del contenido de carbono por abajo del de 0.03 % mediante modernos métodos de manufactura del acero, involucrando oxígeno forzado. Para completa inmunidad a la corrosión intergranular en aceros AISI 304, un nivel mayor a 0.02 % no debe ser excedido.

3) Control de la cinética de reacción mediante la adición de Mo para hacer mas largos los tiempos de sensitización. En este aspecto, un incremento en el contenido de níquel trae un efecto adverso, mientras que el incremento del contenido de cromo tiene un efecto benéfico.

4) El uso de elementos que son fuertes formadores de carburos (Nb, Ti, Ti-Nb), los cuales forman compuestos mucho más estables que el $Cr_{23}C_6$, de manera que ellos se combinan preferencialmente con el carbono disponible y hay menos oportunidad de que se nucleén precipitados $Cr_{23}C_6$ (figura 3.18).

Todos estos remedios tiene sus ventajas y desventajas; por ejemplo los grados con bajo carbono pierden algo de su resistencia mecánica, las piezas demasiado grandes no siempre pueden ser tratadas térmicamente para redissolver sus carburos y los aceros estabilizados pueden sufrir otro tipo de ataque corrosivo, como es el ataque knife-line que se presenta cuando se soldan aceros estabilizados con Ti o Nb debido a que se forma una zona muy estrecha, cercana a la soldadura, que alcanza una temperatura (1150 °C) en la que se redissuelven los carburos de Ti y Nb, de manera que si la subsecuente velocidad de enfriamiento es muy lenta a través del intervalo de sensitización una zona muy delgada de material sensitizado puede desarrollarse inmediatamente cerca de la soldadura [2].

3.6 Resumen de capítulo.

En el Capítulo II se enfatizó la importancia de los aceros inoxidables como materiales de ingeniería; en el presente Capítulo se considera a la sensitización como una de las principales causas de que este material pierda su

propiedad más importante que es la resistencia a la corrosión. En la sección 3.1 se menciona que de los varios postulados que tratan de describir el fenómeno, la teoría de la zona disminuida en Cr cerca del límite de grano, es la que explica mejor el fenómeno, aunque dicha teoría también se ve afectada por otros factores que influyen considerablemente con la precipitación de la fase como es su morfología, sitios de nucleación, así como, la temperatura y tiempo de exposición.

Posteriormente (sección 3.2), se pudo observar que la teoría clásica de la nucleación y crecimiento describe satisfactoriamente los aspectos cinéticos con respecto a la precipitación de una fase, como lo son los carburos de Cr, en sitios preferenciales como límites, bordes, o esquinas de grano de una fase matriz, como es la austenita en un acero inoxidable. Además, se menciona el tipo de interfase que se espera considerando la composición y estructura de las fases que intervienen y su correspondiente influencia energética en la generación de la nueva fase. Para que los antecedentes sobre nucleación y crecimiento sean más afines a este trabajo, se analiza la precipitación en el enfriamiento continuo de un metal (sección 3.3).

Por último, se considera que en el caso específico de un acero inoxidable AISI 304 donde se analizan algunos aspectos metalúrgicos importantes como es el diagrama de equilibrio de fases para dicho acero, en el que contenido de carbono juega un papel importante, así como también su velocidad de enfriamiento en condiciones prácticas. Además se explica la corrosión intergranular como el tipo de ataque más común de estos aceros en condiciones de sensitización, así como los procesos seguidos para remediarlo o prevenirlo con sus respectivas desventajas.

CAPITULO 4

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

En el presente Capítulo se describe el material y equipo utilizado en la presente investigación; se explica la forma en que se prepararon y desarrollaron las pruebas de enfriamiento continuo y direccional en barras de acero inoxidable y los procedimientos seguidos para la evaluación de resultados. Los métodos prácticos empleados fueron por medio de ensayos metalográficos y de microdureza; así como el uso de el DTA (Differential Thermal Analyzer) como un método alternativo para detectar alguna transformación y corroborar los resultados .

4.1 Preparación experimental.

MATERIAL Y EQUIPO. El material experimentado fue un acero inoxidable austenítico comercial del tipo AISI-304 cuya composición se presenta en la tabla IV. El acero, aparentemente estirado en frío y recocido, estaba dispuesto en forma de barras con dimensiones de 1.27 cm en diámetro por 25 cm de largo. A cada muestra se le hicieron 8 perforaciones, dirigidas hacia el centro de la pieza, de 1.587 mm de diámetro y separadas una de otra como se muestra en la figura 4.1.

Tabla III. Composición del acero inoxidable experimentado.

	% Cr	% Ni	% C	% Mn	% Si	% P	% S
AISI-304	19.85	8.52	0.08	0.60	0.73	0.031	0.017

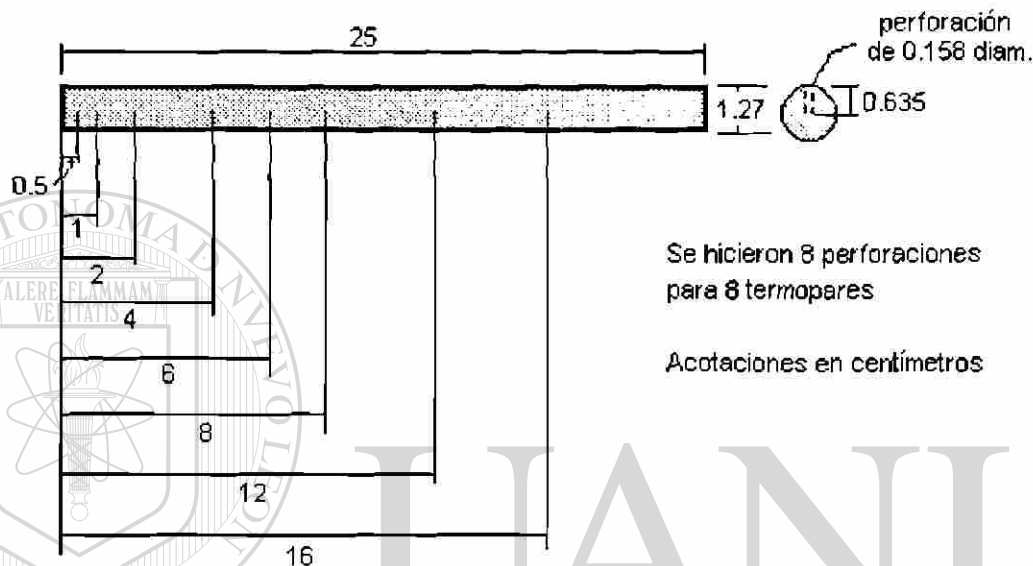


Figura 4.1 Arreglo de muestra de acero inoxidable.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

Para calentar la muestra se utilizaron hornos eléctricos programables marca Lindberg con una capacidad volumétrica de 12,500 y 2,000 cm³, que pueden alcanzar una temperatura máxima de 1200 °C con un ajuste de temperatura de ± 5 °C. Estos aparatos tuvieron que ser ranurados en la puerta de acceso para conectar los termopares desde la muestra hasta el sistema de captura. Los termopares son del tipo K, con punta soldada de cromel-alumel y envainados con acero inoxidable.

Se utilizó además un recipiente para inmersión de las muestras. Las piezas fueron enfriadas de manera unidireccional introduciendo uno de sus

extremos en un recipiente de forma rectangular de $18,000 \text{ cm}^3$ de volumen llenando de agua hasta una altura de aproximadamente 2 cm ($1,200 \text{ cm}^3$ de agua).

CAPTURA DE DATOS. El sistema de captura de datos (tiempo y temperatura) consiste en una tarjeta analógica-digital con número de catálogo AT-MIO-16X (National Instruments) que fue configurada para una computadora según las instrucciones del fabricante; esta tarjeta es capaz de registrar el voltaje capturado hasta por 16 canales, mismo que es transformado a señales digitales para el procesamiento de datos. La computadora utilizada para el procesamiento de los datos fue una 486 DX compatible con procesador y coprocesador matemático, 4MB de memoria RAM y disco duro de 340 MB. El arreglo experimental, en su etapa de enfriamiento, se muestra en la figura 4.2.

PROGRAMA COMPUTACIONAL DE CAPTURA DE DATOS. La captura de datos fue realizada por medio de un programa desarrollado por el Dr. Rafael Colás de la Facultad de Ingeniería Mecánica Eléctrica de la U.A.N.L. el cual se alimenta con información relativa a la prueba, como son su identificación, el número de canales a utilizar y la ubicación de los mismos en la muestra. La frecuencia de captura así como otras acciones a ejecutar durante la toma de datos se manejan por medio de las teclas de control; los datos recopilados son grabados en el disco duro de la computadora para tenerlos disponibles para su análisis posterior. El programa grafica a un mismo tiempo la evolución térmica de hasta tres termopares, despliega además el tiempo transcurrido y las últimas temperaturas capturadas. Otra variante del programa es el período de lectura, el cual se refiere al período de tiempo entre cada dato capturado, que pueden variar desde 0.1 a 120 seg.

4.2 Descripción experimental.

Primeramente se insertaron los termopares en cada una de las 8 perforaciones de la barra y se sujetaron firmemente a ella. El horno fue precalentado, programándolo a una temperatura de 1100 °C (donde el carbono es completamente soluble en austenita para un acero AISI-304, ver figura 3.16). Antes de iniciar la etapa de calentamiento, se dan instrucciones al programa, para que capture los datos y después genere un archivo con el nombre de la prueba y extensión ".cal" en el cual se grabará la información relativa al calentamiento. Posteriormente se introduce la muestra y se mantiene a la temperatura de calentamiento por un tiempo promedio de 2 horas para conseguir una estructura homogénea.

El fin de la etapa anterior es reconocido por el programa al presionar las teclas Ctrl + F1 con lo que el programa cerrará dicho archivo e inmediatamente reiniciará la captura de datos para el enfriamiento a un tiempo igual a cero. También es el momento justo para introducir un extremo de la barra (abarcando aproximadamente tres termopares) en agua a temperatura ambiente (≈ 25 °C) mientras que el resto es enfriado al aire, con lo que se obtiene un enfriamiento unidireccional que se traduce en diferentes velocidades de enfriamiento a lo largo de la barra, lo cual significa que habrá diferentes grados de precipitación de fase, o sea , diferentes grados de sensitización (figura 4.2).

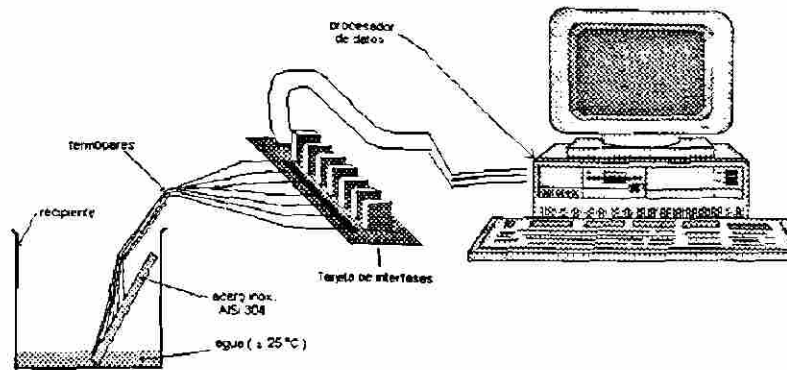


Figura 4.2 Arreglo experimental durante el enfriamiento de la muestra

El periodo de lectura inicialmente fue muy corto (0.1 seg) durante la toma de datos del enfriamiento, debido a que en los primeros segundos cuando la velocidad de enfriamiento es muy alta, era de mucha importancia detectar alguna transformación de fase ya que se pasaba muy rápido por el intervalo de sensitización. Posteriormente se aumentó el periodo de lectura (1 seg) porque ya no se esperaba ningún cambio significativo. La terminación de la prueba se lleva a cabo cuando la temperatura es tan baja que ya no se espera alguna transformación interesante y es identificada por el programa cuando se oprimen las teclas Alt + F1 ocasionando el cierre del archivo.

Se realizaron 4 experimentos, dos de ellos fueron hechos en la forma descrita anteriormente, mientras que los otros dos fueron modificados intencionalmente en alguna parte del procedimiento. En uno de ellos la muestra se enfrió lentamente en un horno más pequeño y abierto que se encontraba a una temperatura inicial de 750 °C hasta enfriarse aproximadamente a 300 °C. Por otra parte, un cuarto experimento se realizó manteniendo una temperatura de 920 °C por espacio de 4 horas antes del enfriamiento.

4.3 Preparación metalográfica.

Las barras de acero inoxidable fueron seccionadas a la altura en que se encontraba cada termopar y encapsuladas en bakelita para su preparación metalográfica. Las muestras fueron pulidas en paño de nylon usando pasta de diamante de 6 μm y lubricando con aceite; en el pulido fino, se uso polvo de alúmina de 0.1 hasta 0.05 μm en paño de rayón sintético y se utilizó agua como lubricante.

Para revelar la microestructura del acero se experimentó con varios ataques metalográficos para aceros al Cr-Ni, llegándose a dos reactivos óptimos (uno electrolítico y otro por inmersión) [24] para las muestras consistentes en los siguientes datos:

Reactivo electrolítico:

Composición química del reactivo	92 % HNO_3 + 7 % H_2O
Diferencia de potencial	1.1 VDC.
Cátodo usado	vaso de acero inoxidable
Tiempo de exposición	30 - 50 s.

Reactivo Beraha (tinte):

Composición química	33 % HCl + 66 % H_2O
Colorante	0.4 gr de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$, 3 gr $\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}$
Tiempo de inmersión	20 - 30 s.

el arreglo utilizado para el ataque electrolítico se muestra esquemáticamente en la figura 4.3.

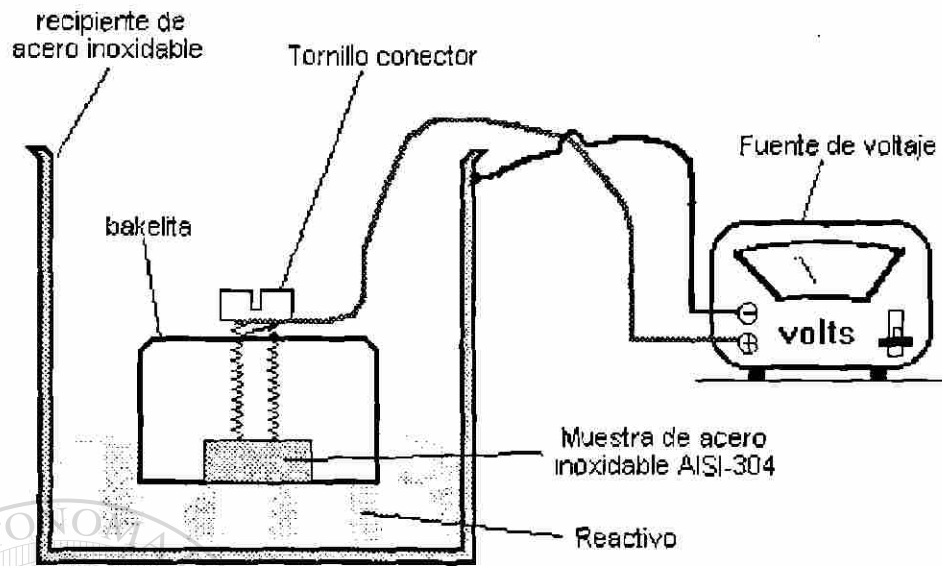


Figura 4.3 Arreglo para el ataque electroquímico.

4.4 Microscopía óptica.

Después de terminada la preparación metalográfica, las muestras fueron observadas y fotografiadas a varios aumentos, en el microscopio óptico ubicado en el Laboratorio del Programa Doctoral en Ingeniería de Materiales de la FIME, el cual tiene las siguientes características :

Marca :	Nikon
Modelo:	EPIPHOT-TME
Magnificaciones de los objetivos:	5, 10, 20, 40 y 100X
Magnificación del ocular :	10X
Aspectos generales:	Microscopio de platina invertida, con campo claro, campo oscuro, luz polarizada, contraste nomarski y filtros integrados.

4.5 Ensayos de microdureza.

Las muestras atacadas metalográficamente fueron sometidas a pruebas de microdureza Vickers. Para hacer los ensayos, se hicieron identaciones en lugares específicos de cada una de las muestras, con el fin de abarcar una considerable parte del área total y tener un valor más representativo de dureza.

Todas las pruebas se realizaron en el microdurómetro de marca Shimadzu ubicado en el Laboratorio del mencionado Programa Doctoral, el cual tiene las siguientes especificaciones:

Método de carga:	Método de palanca por un sistema eléctrico de carga automática
Período de carga:	5, 10, 15, 30 y 45 segundos
Capacidad de carga:	15, 25, 50, 100, 200, 300, 500 y 1000 gf

Identador: diamante pirámidal Vickers

Magnificaciones del microscopio:

Microscopio de observación:	100X
Microscopio de medición:	400X

Objetivos

Objetivos de observación:	10X
Objetivo de medición:	40X

Micrómetro ocular:

Escala máxima de medida:	200 μm .
Escala estándar:	Cada división de 20 μm .
Escala de medición:	Cada división de 0.5 μm .

Área de campo: 120 X 120 mm

4.6 Método instrumental alterno (DTA).

Debido a que la literatura reporta relativamente pocos estudios referentes a la sensitización de aceros inoxidable durante un enfriamiento continuo se optó por un método alterno para detectar la precipitación de carburos y compararlo con los resultados de este trabajo.

El aparato utilizado fue un analizador térmico diferencial marca Shimadzu DTA-50 localizado en el mismo Programa Doctoral. El procedimiento experimental se efectuó de acuerdo a las instrucciones del fabricante [13]. Las figuras 4.4 y 4.5 muestran en forma esquemática el principio de funcionamiento del DTA y la curva típica obtenida, respectivamente.

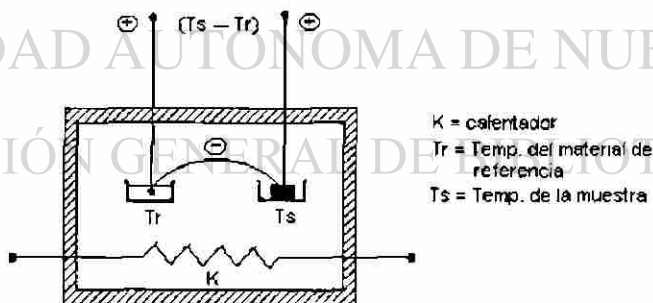


Figura 4.4 Esquema del principio de funcionamiento del DTA [13].

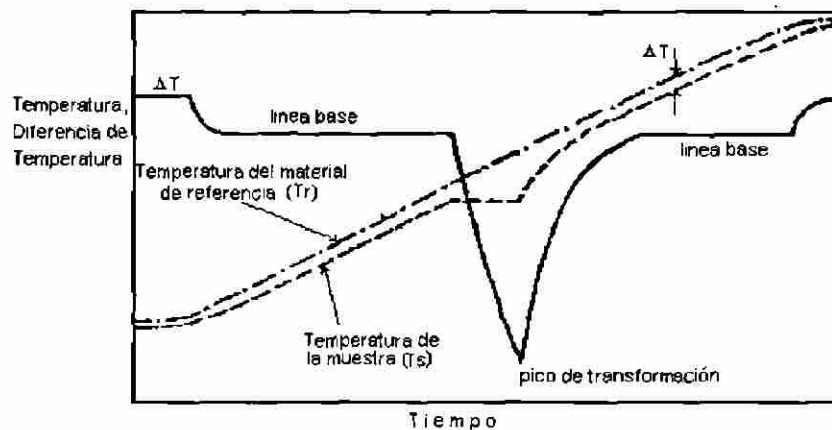


Figura 4.5 Curva típica obtenida en el DTA [13]

Se realizaron tres pruebas teniendo como atmósfera el aire. Las muestras fueron tomadas de distintas secciones de la barra (con el enfriamiento más rápido, con el enfriamiento más lento y sin tratamiento térmico). El DTA fue programado para calentar la muestra con una velocidad de 20 °C/min, hasta alcanzar una temperatura de 1200 °C para permanecer así durante una hora, posteriormente se dejó enfriar la muestra dentro del aparato hasta alcanzar una temperatura de 40 °C.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

Los datos capturados fueron procesados y analizados en el paquete computacional TA-Work-Station que es propio del DTA; también dichos datos fueron cambiados a formato ASCII para reprocesarlos y analizarlos en el programa computacional utilizado en este trabajo.

4.7 Resumen de experimentos.

En resumen se realizaron los experimentos de la siguiente tabla:

Tabla V. Resumen de experimentos.

EXPERIMENTACION EN ENFRIAMIENTO CONTINUO					
Prueba	Velocidad de calentamiento	Temp max	Tiempo de solubilización	Modo de enfriamiento	Comentario
01	5 °C/seg (aprox.)	1020 °C	½ hr	Enf. por un extremo	temp. recomendada.
02	5 °C/seg (aprox.)	1020 °C	½ hr	Enf. en horno abierto	Enf. Escalonado a 750° C
03	5 °C/seg (aprox.)	990 °C	20 min	Enf. por un extremo	Baja temp de solub.
04	5 °C/seg (aprox.)	930 °C	3.7 hrs	Enf. por un extremo	Baja temp. de solub.
EXPERIMENTACION EN EL DTA					
1	20 °C/min	1200 °C	1 hr	Enf. en el horno	acero sin T. T.
2	20 °C/min	1200 °C	1 hr	Enf. en el horno	acero enf. rápido
3	20 °C/min	1200 °C	1 hr	Enf. en el horno	acero enf. lento

CAPITULO 5

RESULTADOS Y DISCUSION

Una vez realizada la experimentación se procedió a analizar y discutir los resultados. Estos se concentran en las curvas de enfriamiento obtenidas por medio del programa computacional y del análisis térmico diferencial (DTA), aunado a las observaciones de la microestructura y el perfil de dureza de las muestras experimentadas. En lo que respecta a la discusión, se considera principalmente la comparación entre las curvas obtenidas en este trabajo, así como también la comparación de éstas con otras investigaciones. Además se efectúan cálculos termodinámicos con el fin de evaluar y corroborar los resultados obtenidos.

5.1 Curvas de enfriamiento continuo.

El calentamiento de las muestras de acero inoxidable AISI 304 destinadas a enfriamiento continuo fue de manera similar en todas las pruebas (solo cambia la temperatura máxima para la disolución de carburos). La figura 5.1 presenta la curva de temperatura (°C) contra tiempo (seg) que representa el calentamiento de la prueba 01, donde se aprecia que el calentamiento fue rápido y uniforme a lo largo de toda la barra.

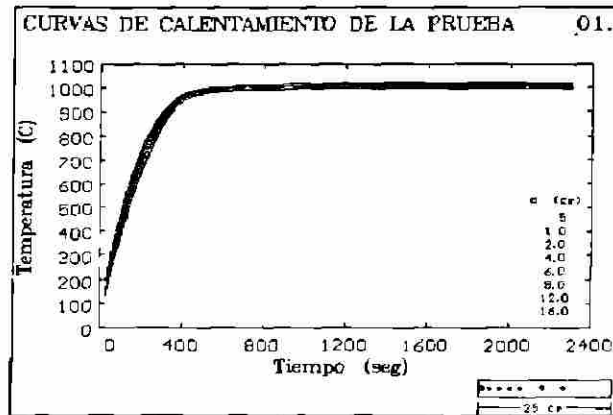
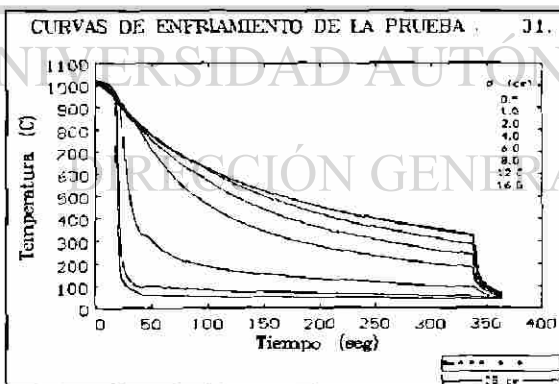
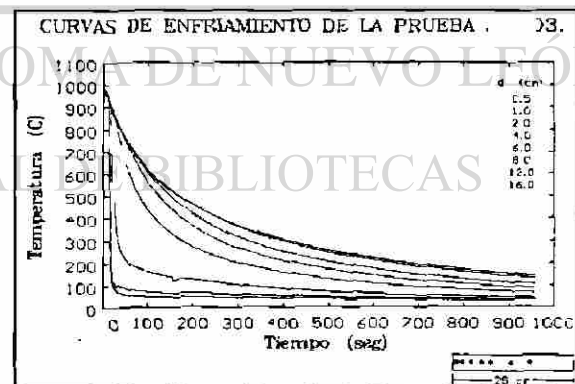


Figura 5.1 Ejemplo del calentamiento de una muestra de acero inoxidable para pruebas en enfriamiento continuo.

Las figuras 5.2 a), b) y c) presentan las familias de curvas de las pruebas en enfriamiento continuo producidas al introducir en agua (a temperatura ambiente) uno de los extremos de las muestras de acero inoxidable.



a)



b)

Figura 5.2 Pruebas de enfriamiento continuo de barras de acero inoxidable AISI 304 enfriadas por uno de sus extremos: a) prueba 01, b) prueba 03.

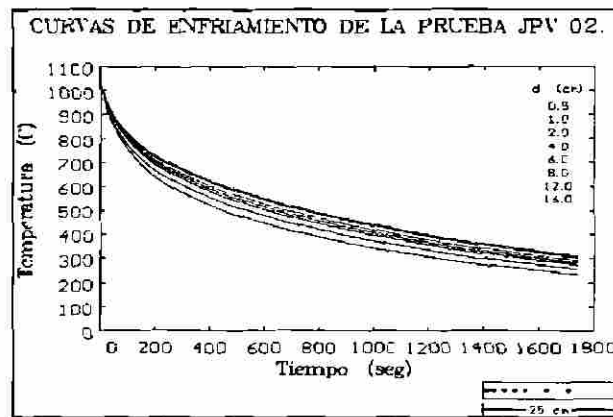


Figura 5.3 Curva de enfriamiento de la prueba 02.

5.2 Metalografía.

Las micrografías de la figura 5.4 exponen las estructuras obtenidas al atacar electroquímicamente (HNO_3 al 93 % con 1.1 VCD) las muestras de acero inoxidable AISI 304 desde su forma de llegada, hasta condiciones con diferentes velocidades de enfriamiento es decir a diferentes distancias del extremo enfriado. Como se puede observar el material consiste de una estructura austenítica en la mayoría de las condiciones de tratamiento térmico. En la microestructura del material de llegada (fig 5.4 a) se observó cierta deformación en los granos y un tamaño de grano muy pequeño ($10 \mu\text{m}$ aproximadamente), además de una considerable cantidad de carburos en los límites de grano. En las dos figuras siguientes, se muestran porciones de la barra que fueron enfriadas rápidamente y en las cuales se observa un crecimiento de grano y una estructura austenítica en su totalidad (fig.5.4 b y c). Conforme se avanza hacia el extremo de la barra que se enfrió más lentamente se encuentra que comienzan a aparecer precipitados en mayor cantidad, lo que se muestra en las últimas 2 figuras (5.4 d y e).

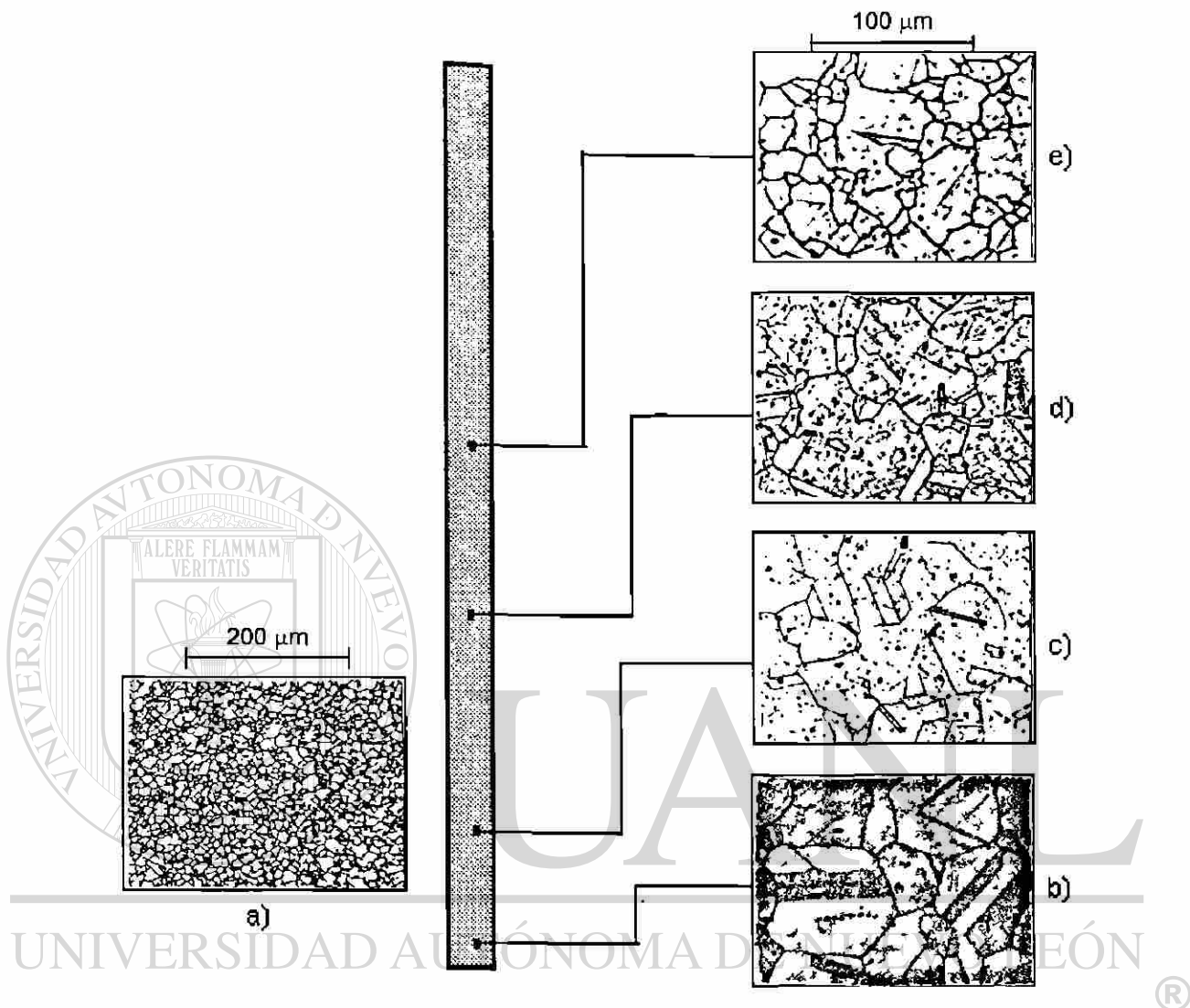


Figura 5.4 Metalografías obtenidas de una barra de acero inoxidable y atacada electroquímicamente (HNO_3 al 93 % y 1.1 VCD). a) Sin tratamiento térmico, b) a e) enfriada en agua a través de uno de sus extremos a 0.5, 4, 8, 16 cm de dicho extremo respectivamente.

El ataque metalográfico hecho con un reactivo de color ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, diluido en $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$) se muestran a continuación en las figuras 5.5, 5.6 y 5.7. Lo más importante de ellas se puede apreciar en las últimas dos micrografías, donde se observa que los precipitados son pequeños y ubicados aisladamente uno de otro.

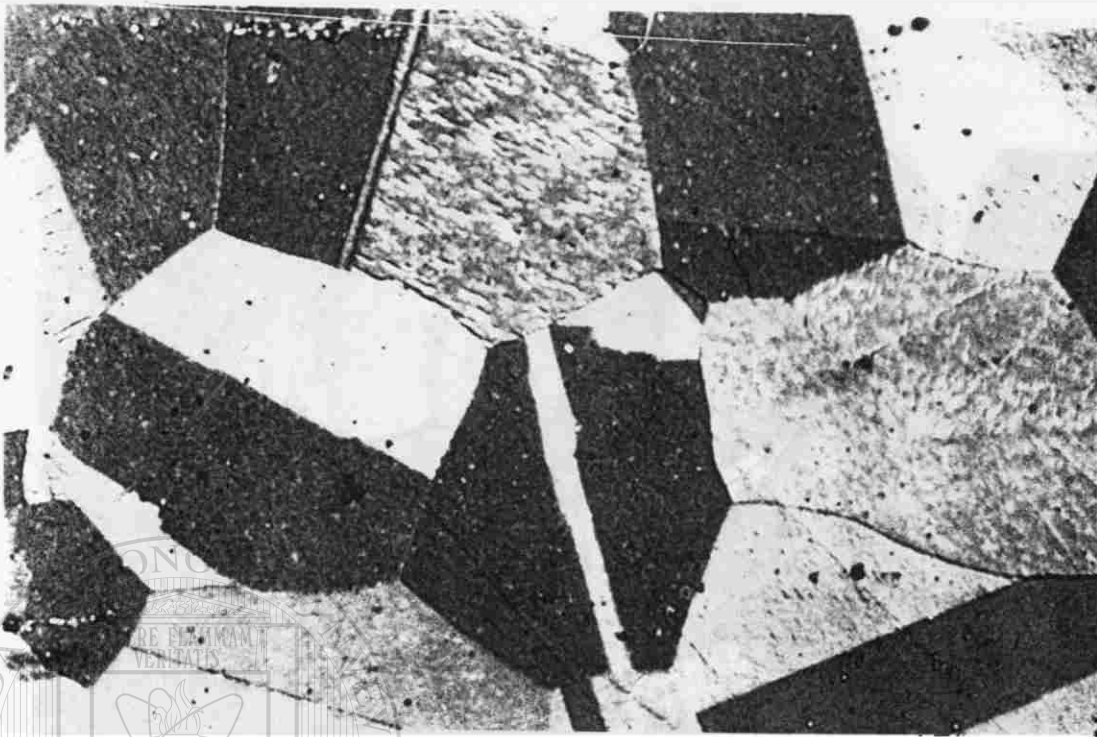


Figura 5.5 Acero AISI 304 a 0.5 cm del extremo enfriado en agua. Estructura completamente austenítica y libre de precipitados.

20 μm

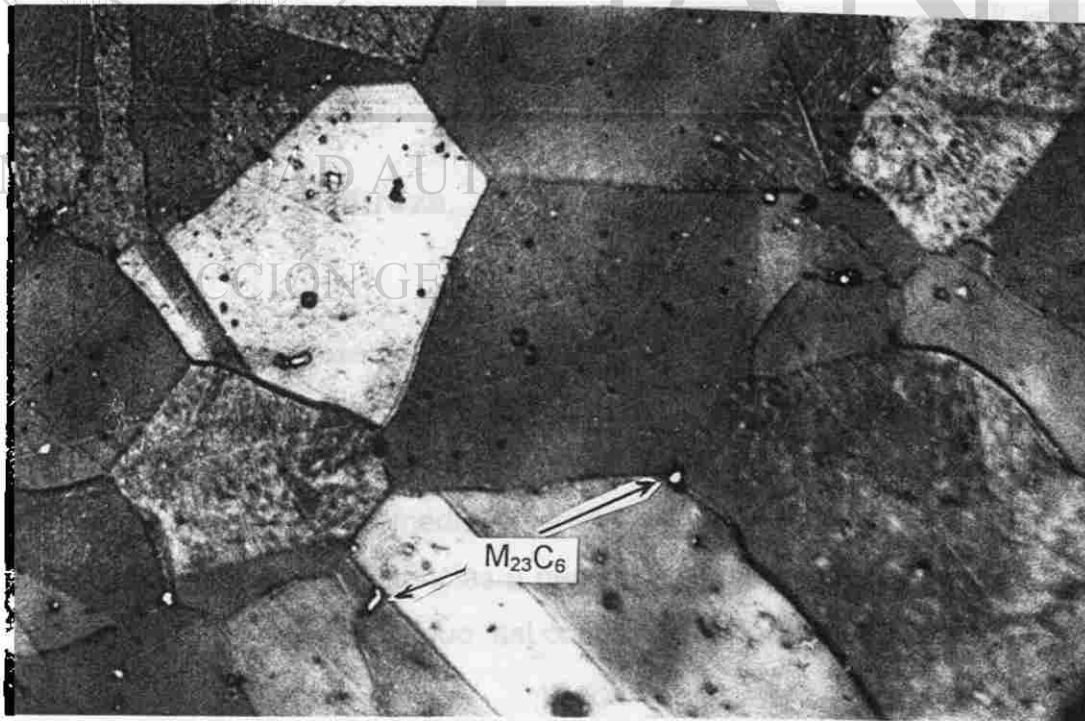


Figura 5.6 Acero AISI 304 a 8 cm del extremo enfriado en agua. Estructura austenítica y carburos.



Figura 5.7 Acero AISI 304 a 16 cm del extremo enfriado Estructura austenítica y carburos.

5.3 Perfil de microdureza.

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Después de observar la metalografías de las muestras, se procedió a realizar pruebas de microdureza bajo las condiciones de carga de 200 g, tiempo de carga de 15 seg, realizándose 10 mediciones en cada muestra. En la tabla VI se muestra la dureza promedio obtenida en secciones de la barra de acero inoxidable a diferentes distancias a partir del extremo enfriado en agua en una prueba de enfriamiento continuo, así como su desviación estándar.

Tabla VI. Perfil de microdureza con su respectiva desviación estándar.

Distancia a partir del extremo enfriado (cm)	Microdureza promedio (VHN)	Desviación estándar ($\pm \sigma$) (VHN)
0.5	175.41	7.6
1	175.3	7.7
2	178.24	9.8
4	184.51	8.13
6	200.04	7.45
8	191.41	8.49
12	201.29	17.81
16	207.1	12.78

La gráfica de estos puntos y el ajuste a una curva por el método de mínimos cuadrados es mostrado en la figura 5.8. En ella puede verse que, como se esperaba, la dureza aumenta a medida que hay mas precipitación. Otro aspecto importante se observa en los valores relativamente altos de desviación estándar para los últimos puntos de la barra los cual es atribuido, como se vió en las microestructuras, a que los precipitados están ubicados aisladamente en la porción enfriada lentamente.

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

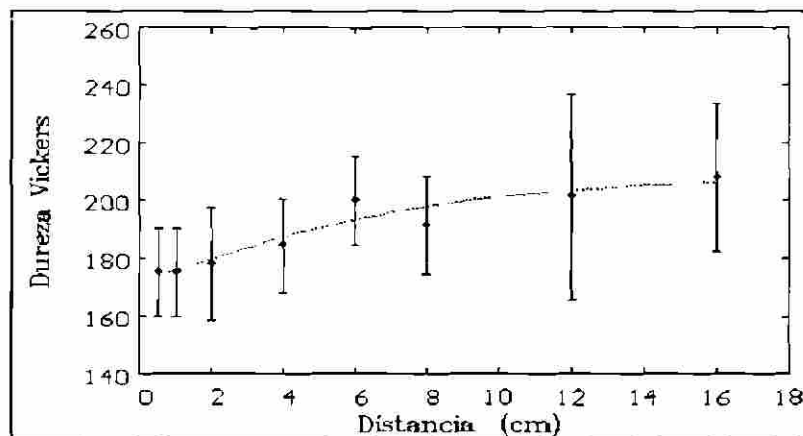


Figura 5.8 Perfil de dureza en una barra de acero inoxidable sometida a enfriamiento continuo.

5.4 Análisis diferencial de las curvas de enfriamiento.

Si se parte del hecho de que las transformaciones de fase implican una reacción que puede ser exotérmica o endotérmica, es de esperarse que la curva de enfriamiento (T vs. t) experimente algún cambio en su pendiente como señal de alguna transformación, sin embargo, esta reacción puede ser tan pequeña que pase desapercibida en dicha curva de enfriamiento. Para resolver este problema, se emplea la opción del programa computacional que grafica la velocidad de enfriamiento instantánea (dT/dt) en C/seg contra tiempo expresado en seg o contra temperatura en C. Un cambio de dirección en la trayectoria de la curva de velocidad de enfriamiento expresa el instante o la temperatura en la que la transformación se está llevando a cabo, siendo esta apreciación más exacta que la curva T vs. t .

Las gráficas de las figura 5.9 muestran las curvas dT/dt vs. T de secciones a lo largo de una muestra (prueba 01, fig 5.2a), cada una de las cuales tiene una velocidad de enfriamiento diferente debido a su distancia del extremo enfriado en agua.

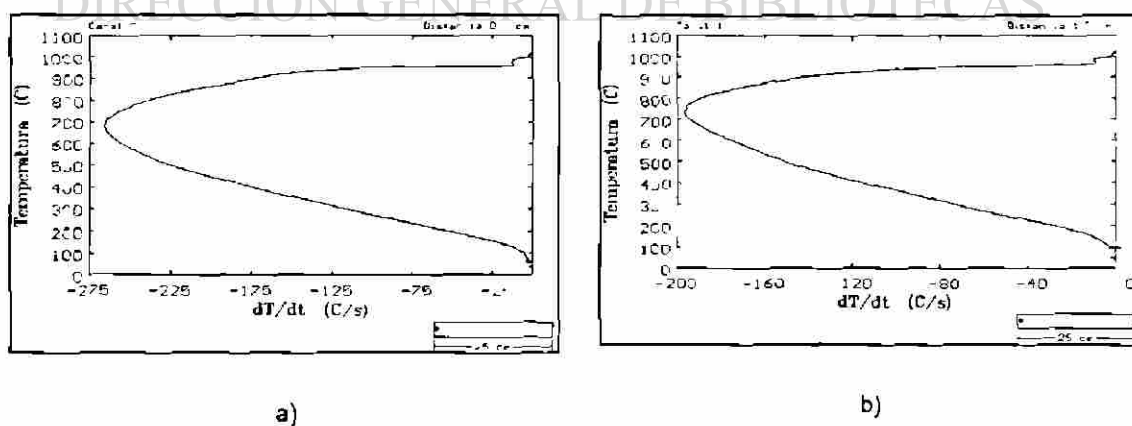
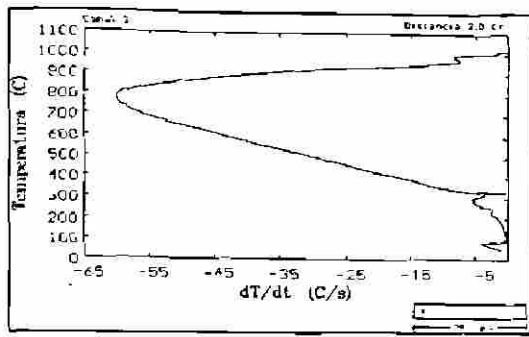
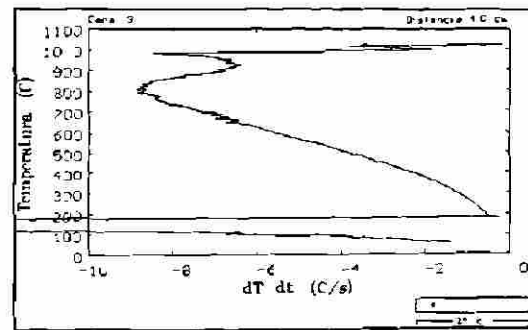


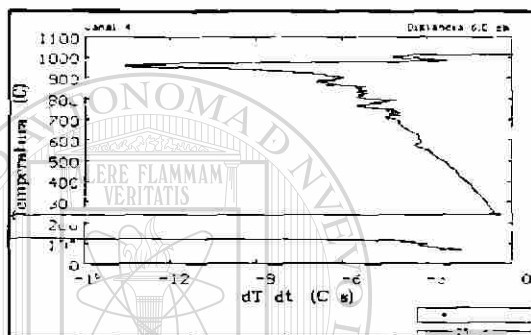
Figura 5.9 Texto en la siguiente página



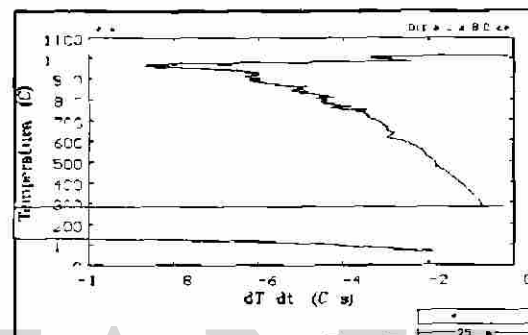
c)



d)



e)



f)



g)



h)

Figura 5.9 Curvas de dT/dt v s. T de una muestra de acero inoxidable de la prueba 01 en enfriamiento continuo a través de uno de sus extremos.

Al observar las curvas de la figura 5.9 se pueden comprobar algunos aspectos comentados en el análisis de las curvas T vs. t . Por ejemplo, se puede apreciar la similitud existente en las curvas de la figura 5.9 a), b) y c) que

corresponde a los termopares sumergidos completamente en agua (que abarcan una distancia de 3 cm aproximadamente); estas curvas no presentan ninguna señal significativa de alguna transformación debido a su enfriamiento rápido y su forma es una típica "c" cuya "ariz" corresponde a la temperatura en que fue alcanzada la máxima velocidad de enfriamiento. La forma de la curva que representa los datos capturados en el canal 3 (figura 5.9d), a una distancia de 4 cm del extremo enfriado, es debida a que es el punto intermedio entre el extremo enfriado en agua y la parte de la barra enfriada en el ambiente.

El resto de las gráficas (figura 5.9e a 5.9h), pertenece a los termopares localizados a mayor distancia del extremo introducido en agua; si se analizan detalladamente estas curvas, se puede observar que para todas ellas se presenta una especie de ruido que comienza y termina en los primeros segundos del enfriamiento (figura 5.10), esto es debido principalmente a los accidentes que ocurren durante toda la operación de manejo que inicia en el momento de abrir el horno para sacar la muestra, hasta que queda totalmente inmóvil en el recipiente que contiene el agua. Una vez superando la operación anterior se tienen las condiciones prácticas para detectar algún indicio energético del material durante el enfriamiento.

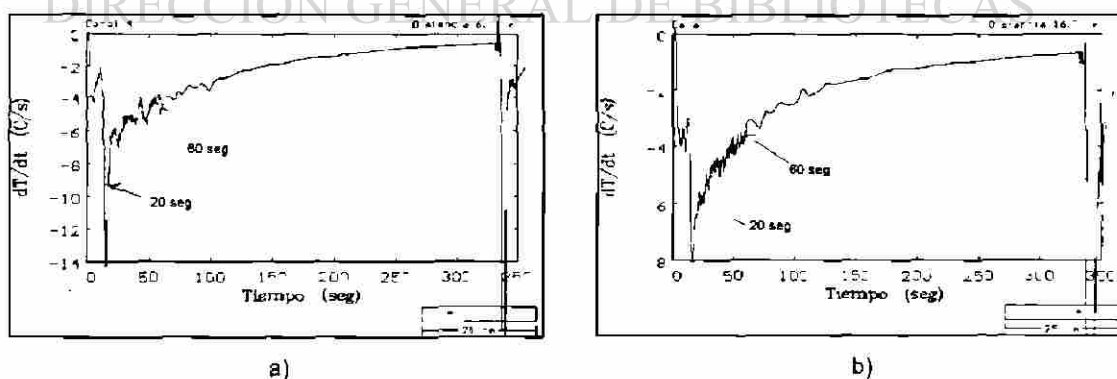


Figura 5.10 Curvas dT/dt v s. t para secciones de la barra enfriadas en aire (prueba 01) a diferentes distancias del extremo enfriado a) 6, b) 16 cm

5.5 Experimentación en el analizador térmico diferencial (DTA).

El desarrollo completo de la trayectoria térmica aplicada a las muestras experimentadas en el DTA, correspondientes a porciones de una barra de acero inoxidable con diferente tratamiento térmico, son mostrada en la figura 5.11 en donde se grafica el tiempo (en min) contra temperatura (en C) y además se grafica la diferencia de temperaturas (o DTA) entre la muestra y el material de referencia expresada en μV contra el tiempo.

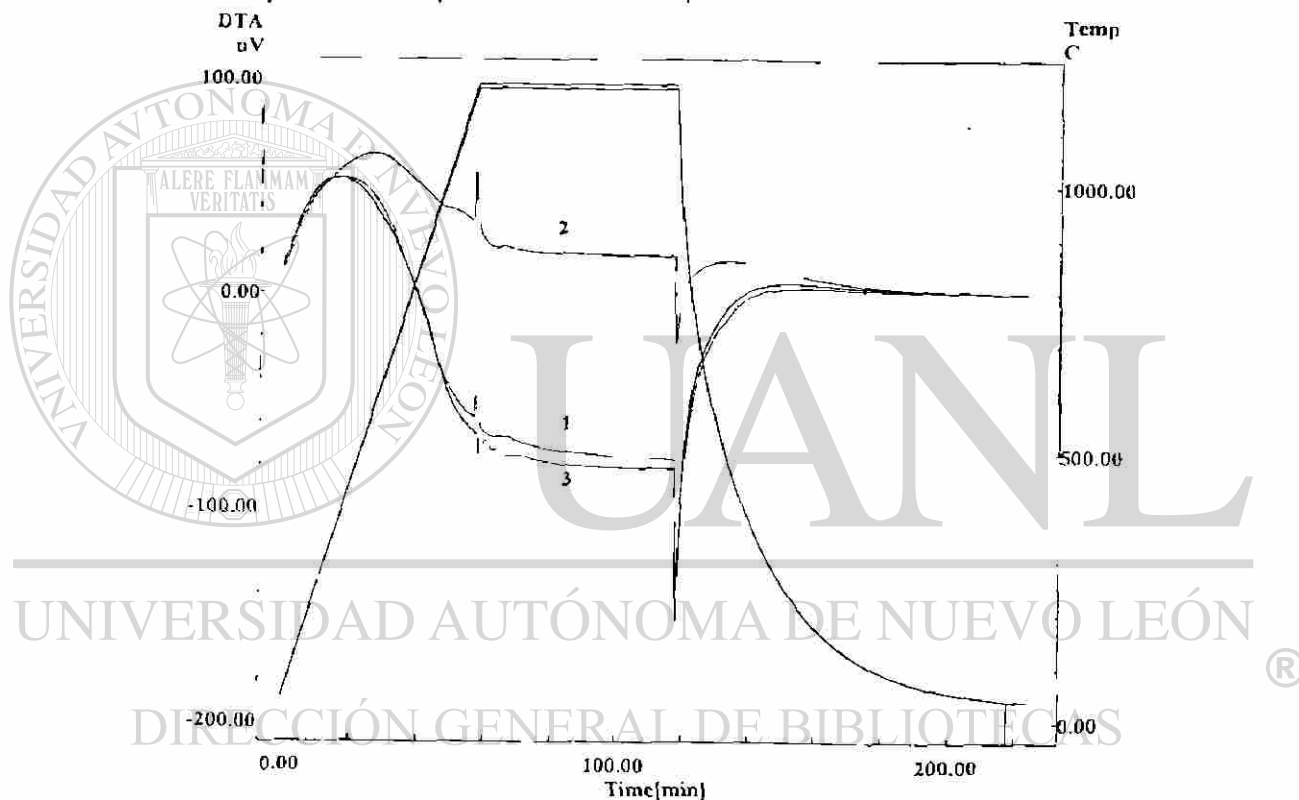


Figura 5.11 Ciclo térmico para muestras de acero inoxidable con diferente tratamiento térmico experimentadas en el DTA. 1. Sin tratamiento térmico, 2. porción enfriada rápidamente, 3. porción enfriada lentamente.

Como se aprecia la figura 5.11, las curvas t vs. T son idénticas para cada muestra; sin embargo la forma de las curvas t vs. DTA son algo distintas pero esto es debido principalmente a la diferencia de masas entre ellas. De los dos tipos de curvas de la misma figura, la curva DTA vs. t es más representativa de

acuerdo al objetivo de esta investigación, ya que la diferencia de temperaturas (DTA) es una medida más directa y amplificada de alguna posible variación extraordinaria de temperatura. Como el interés de este trabajo es el enfriamiento continuo, una ampliación de esta etapa que corresponde a la muestra enfriada más lentamente se muestra en la figura 5.12, donde se puede apreciar que el enfriamiento fue todavía mas lento que la prueba 02 (fig 5.3).

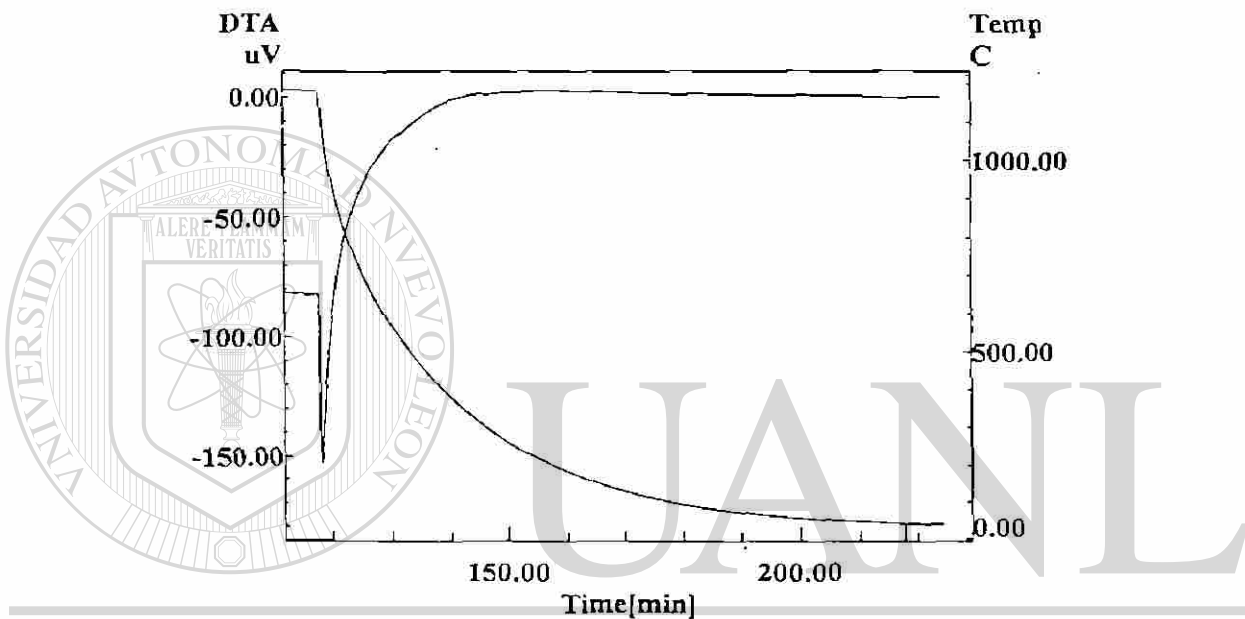


Figura 5.12 Etapa de enfriamiento en el DTA de la muestra de acero inoxidable obtenida del extremo enfriado lentamente

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Una comparación con las curvas enfriamiento continuo pertenecientes a las pruebas 01 y 02 junto con la obtenida en el DTA se muestra en la figura 5.13; con esto se obtiene una familia de curvas que abarcan una zona más amplia del cuadrante temperatura-tiempo.

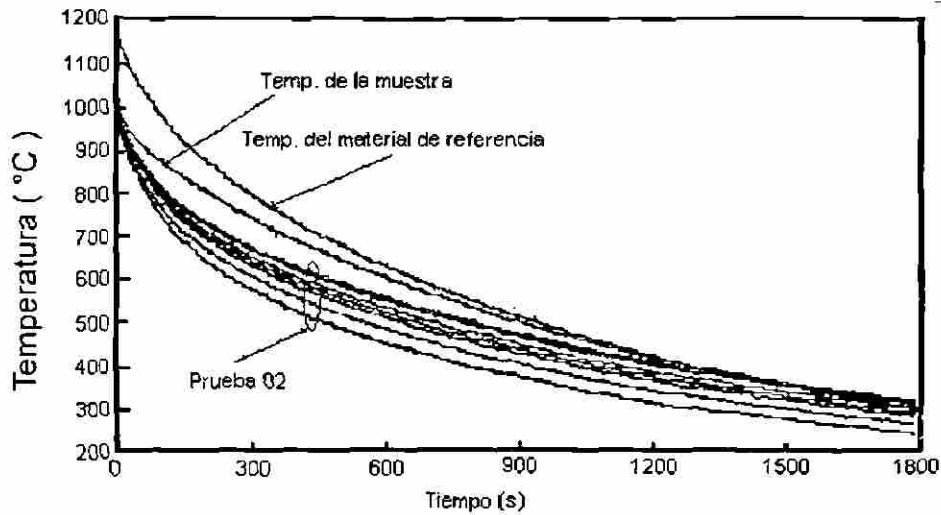


Figura 5.13 Comparación de curvas obtenidas en prueba 02 en enfriamiento continuo y en el DTA.

Al igual que el programa de computación usado en esta investigación, el paquete computacional propio del DTA también ofrece una opción donde se puede graficar la derivada del DTA con respecto al tiempo en función del tiempo. La curva $d(\text{DTA})/dt$ vs. t de la muestra obtenida de un extremo enfriado lentamente se presenta en la figura 5.14.

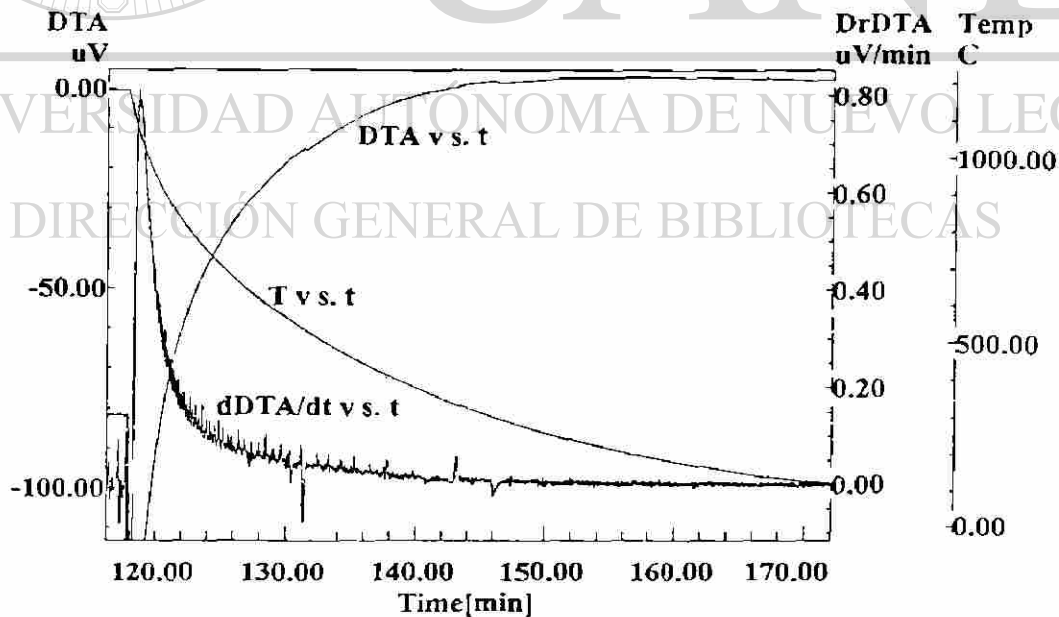


Figura 5.14 Curva diferencial $d(\text{DTA})/dt$ contra t , de una muestra de acero inoxidable con enfriamiento lento.

5.6 Determinación de la curva temperatura-tiempo-precipitación (TTP).

Como la precipitación de carburos de cromo se presenta en un intervalo específico de temperaturas (950-450 C) [12], se analizan las curvas dT/dt vs. T y dT/dt vs. t para detectar el inicio y final de dicha transformación. Como puede verse en las curvas de enfriamiento continuo (figura 5.2 y 5.3), no es posible establecer el inicio de la transformación debido a que el enfriamiento es demasiado rápido y además, como se explicó anteriormente, en el inicio esta etapa era algo accidentado, por lo que en este trabajo solamente se reporta la parte donde termina la transformación que es alrededor de 600 a 700 C considerando las velocidades de enfriamiento conseguidas en este trabajo. El criterio utilizado para la detección de los puntos críticos son aquellos que corresponden a la parte de la curva donde deja de ser senoidal y empieza a ser más regular (fin de transformación) o donde la curva empieza a ser más accidentada (inicio de la precipitación) como se presenta particularmente en el experimento del DTA. Un ejemplo de la obtención de estos puntos es mostrada en la figura 5.15.

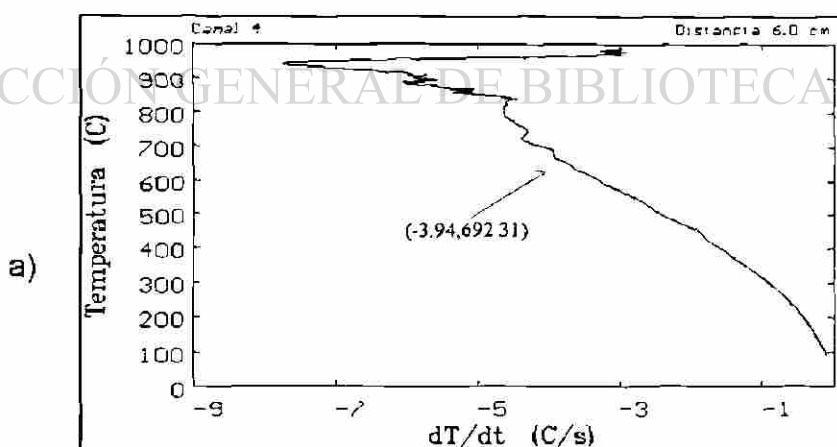


Figura 5.15 Texto en la siguiente página ...

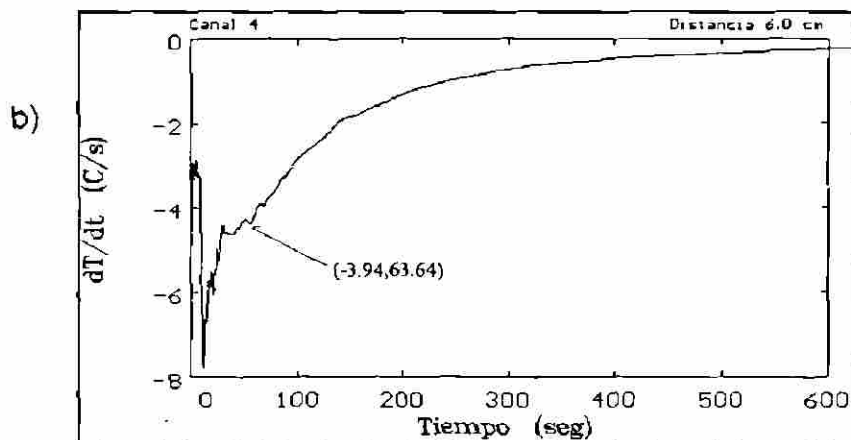


Figura 5.15 Obtención de las coordenadas t y T por análisis diferencial a) dT/dt vs. T , b) dT/dt vs. t (Prueba 03).

Para la experimentación en el DTA, el enfriamiento de las muestras fue más lento, por lo que las coordenadas de inicio y final, de lo que se supone es la precipitación de carburos, pudieron ser determinadas. Todos estos puntos se exponen en la Tabla VII.

Tabla VII. Puntos experimentales de la curva temperatura-tiempo-precipitación.

Prueba	Canal	T (C)	dT/dt (C/seg)	t (seg)
01	4	631.1	-2.56	86.3
01	6	637	-2.84	95.76
03	4	692.31	-3.94	63.64
03	5	681.61	-3.12	66.67
03	6	673.58	-2.51	78.79
03	7	667.56	-2.45	80.87
02	7	603.1	-0.73	458.18
02	0	635	-0.4	352.73
DTA	-	860	-	120
DTA	-	570	-	690

Tomando las coordenadas de tiempo-temperatura y haciendo un ajuste por el método de mínimos cuadrados se obtiene la curva de la figura 5.16.

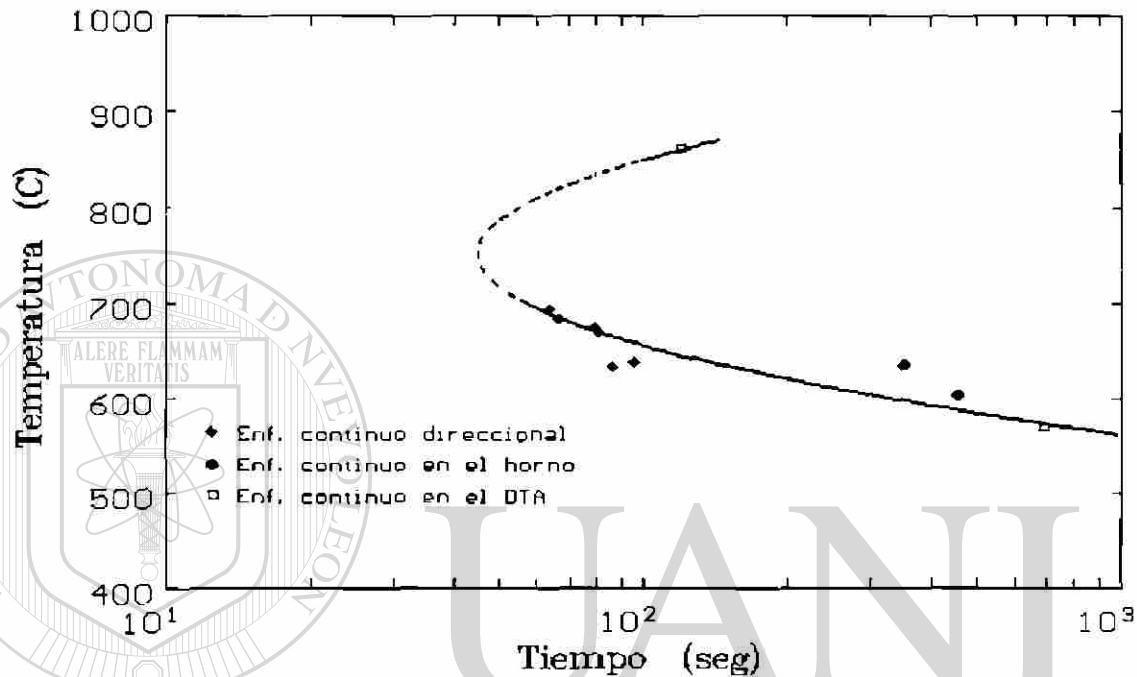


Figura 5.16 Curva parcial TTP obtenida en este estudio.

5.7 Antecedentes relacionados con la precipitación en el enfriamiento continuo del acero inoxidable AISI 304.

Se cuenta con relativamente pocas referencias concernientes a la sensitización de un acero inoxidable AISI 304 durante un enfriamiento continuo. Jenkins y Bucknall [21] utilizando termopares en una muestra de dicho acero sometido a calentamientos y enfriamientos reportan un ligero cambio de dirección de la curva a 701 y 938 °C durante la etapa de calentamiento, mientras que en el enfriamiento mencionan varios cambios dudosos en su dirección sobre el intervalo de 640 a 310 °C, pero ellos no reportan un análisis diferencial de las curvas (figura 5.17). En otra investigación se utiliza la prueba

estándar Jomminy [7] para determinar el grado de sensitización en un acero AISI 304 en enfriamiento continuo, basándose en el grado de carburos disueltos en el límite de grano (después de un ataque metalográfico con ácido oxálico) utilizando varios medios de enfriamiento como agua, aire y vermiculita para obtener diferentes velocidades de enfriamiento que corresponden a diferentes distancias desde la superficie hasta el centro de lingotes grandes de acero AISI 304, reportando las coordenadas donde se presenta más rápido la transformación (figura 5.18).

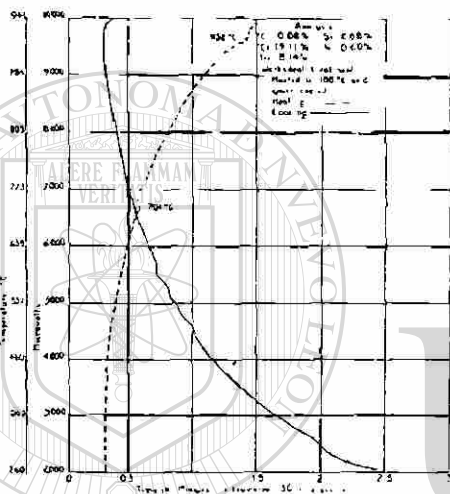


Figura 5.17 Calentamiento y enfriamiento de un acero AISI 304 según [21].

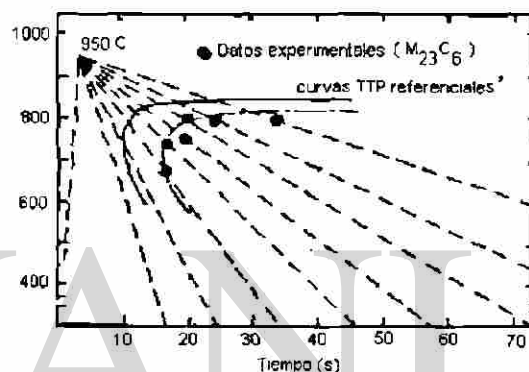


Figura 5.18 Comienzo de la precipitación de $M_{23}C_6$ en muestra de acero inoxidable AISI 304 en pruebas estándar Jomminy [7].

Algunas curvas críticas de precipitación de $M_{23}C_6$ han sido determinadas por métodos numéricos [4,5,6]. En uno de ellos por ejemplo [4], siguiendo la segunda ley de Fick, simula el proceso de sensitización a través de un modelo matemático aplicando algunas restricciones como suponer un grano esférico, una capa continua y delgada alrededor del grano e ignorando el cambio de volumen durante la precipitación (figura 5.19), además de condiciones iniciales y en la frontera y utilizando datos experimentales de otros trabajos encontrándose buena concordancia con datos experimentales.

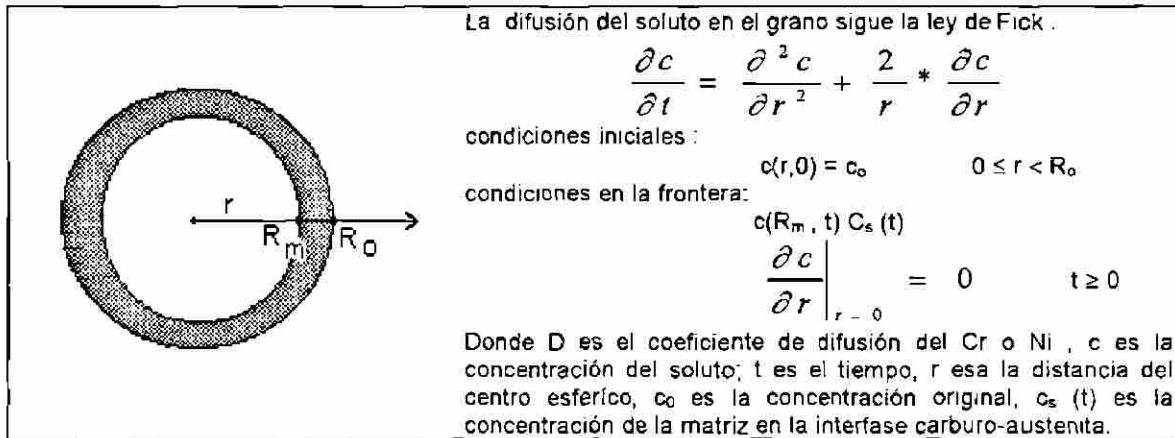


Figura 5.19 Modelo matemático basado en la variación del contenido de Cr en la interfase carburo-austenita y en el espesor de la zona escasa en Cr para la determinación de la curva TTP para un acero AISI 304 [4].

En general, la mayoría de las curvas de Temperatura-tiempo-precipitación son obtenidas experimentalmente de muestras de acero que fueron sometidas a calentamientos isotérmicos y expuestas a soluciones químicamente corrosivas con el propósito de intensificar el fenómeno. Una curva obtenida de esa manera [22] por inmersión de un espécimen en una mezcla de CuSO_4 y HSO_4 conteniendo partículas libres de cobre es comparada con los resultados de éste trabajo en la figura 5.20. Donde se observa una buena concordancia entre los dos tipos de datos.

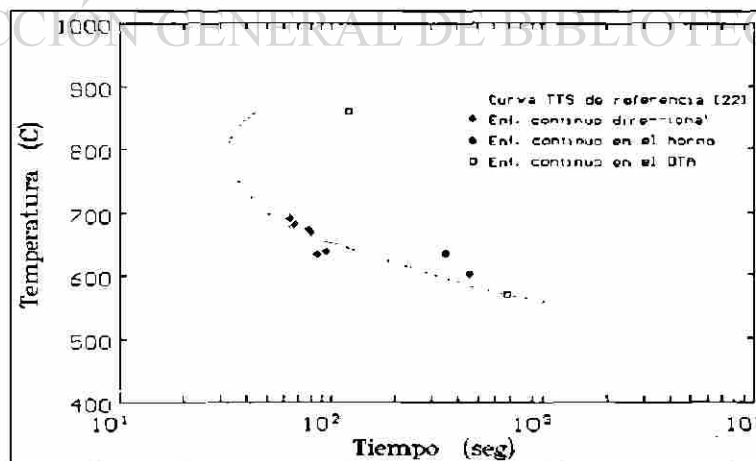


Figura 5.20 Comparación entre los puntos encontrados experimentalmente y los reportados por la referencia [22].

5.8 Consideraciones termodinámicas sobre la precipitación de carburos

Como la cantidad de masa formada de la fase $M_{23}C_6$ es relativamente pequeña en un enfriamiento continuo, la cantidad de calor que se libera también es pequeña, por lo que es cuestionable el hecho de que los termopares, puedan detectar dicha reacción o que su lectura se confunda con algún ruido del procedimiento experimental. Para ello, se realizaron cálculos sobre la energía de activación en base a las curvas de enfriamiento obtenidas y la ecuación de Arrhenius.

Considerando las curvas de las figuras 3.9 y 3.12 en que se muestra la velocidad de nucleación (N) y de crecimiento (v) respectivamente, en función de la temperatura; la velocidad de reacción (R) estaría dada por la multiplicación de ambas ya que $R = f(N, v)$. La variación de N , v y R se muestra en la figura 5.21 como una función de la temperatura.

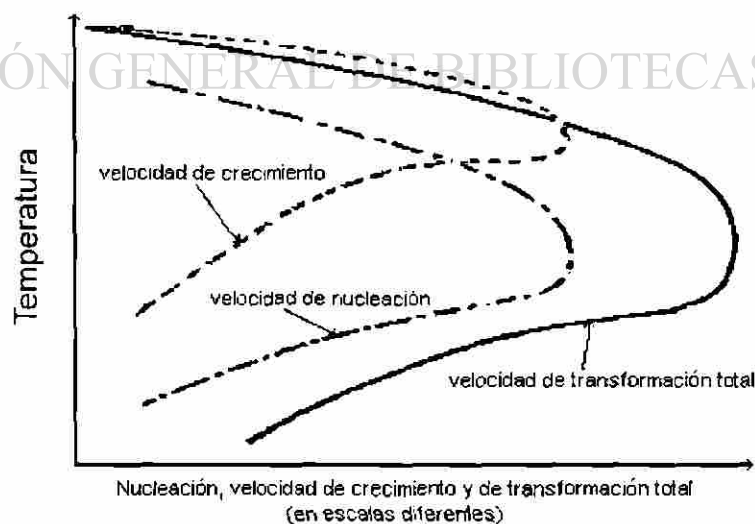


Figura 5.21 Velocidad total de transformación [25].

Por otro lado, si se considera que los tratamientos térmicos realizados en este trabajo prácticamente pertenecen al diagrama de equilibrio mostrado en la figura 3.15 para una concentración de carbono de 0.08 %, entonces la velocidad de reacción, no dependerá en forma considerable de la sobresaturación a temperaturas abajo de 700 °C aproximadamente, sino que dependerá principalmente de la temperatura y del tiempo; esto es:

crecimiento del precipitado \propto temperatura y tiempo transcurrido

Si consideramos que el crecimiento del precipitado se comporta como una reacción de primer orden entonces la ecuación de Arrhenius:

$$\frac{1}{t} = A \cdot e^{-\frac{Q}{RT}}$$

donde: t = tiempo (s)

A = constante de reacción, que involucra la frecuencia de vibración de los átomos y el efecto entrópico [18].

Q = energía de activación para la reacción (cal/mol)

T = temperatura en (K)

R = la constante de los gases igual a 1.987 (cal/mol-K),

la cual relaciona el tiempo necesario para que una reacción se lleve a cabo a una determinada temperatura cuando A y Q son constantes y considerando las coordenadas de terminación de la transformación (tabla VII) y obteniéndose una ecuación lineal de la forma:

$$\log\left(\frac{1}{t}\right) = \log A - \frac{Q}{2.3R} \left(\frac{1}{T}\right)$$

(mostrada esquemáticamente) en la en la figura 5.22, se observa que la pendiente de la curva es $-Q/2.3R$.

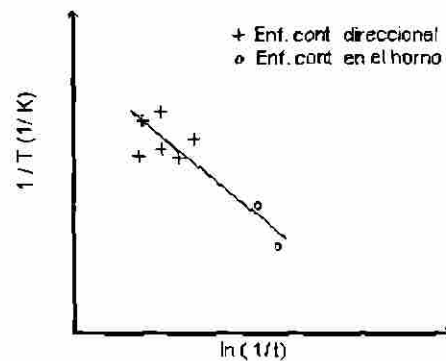


Figura 5.22 Descripción esquemática de una gráfica típica de Arrhenius obtenida de valores experimentales de velocidad de transformación.

El valor de la pendiente obtenido es $Q/2.3 = 7471$ cal/mol y por lo tanto la energía de activación para la reacción, obtenida de los datos experimentales, es $Q = 34,180$ cal/mol, por otro lado, utilizando datos obtenidos en el DTA se encuentra un valor para $Q = 31,000$ cal/mol.

En trabajos relacionados con el tema, los cuales fueron realizados isotérmicamente, se reportan diferentes valores de energía de activación, para la precipitación de carburos en un acero inoxidable AISI 304. Estos varían del orden 58,000 cal/mol (considerando la difusión del Cr) por el mecanismo de nucleación y crecimiento [16]; hasta valores de 10,594 cal/mol considerando la variación de la resistencia eléctrica del material y proponiéndose un mecanismo de descomposición espinodal [23]; pasando también por valores de 23,880 cal/mol considerando la difusión del Cr cuando el acero está sometido a una atmósfera oxocarburiante [3]. Todos estos valores son obtenidos de procesos térmicamente activados.

Los valores calculados en este trabajo son intermedios con respecto a los anteriores, esto es comprensible considerando los diferentes métodos y

reacciones utilizadas para el cálculo de la energía de activación. Otra de las causas de esta diferencia podría ser atribuida a que los precipitados se formaron aisladamente en los límites de grano (como se observa en las micrografías de las figuras 3.6 y 3.7) por lo que puede suceder que la información no llegue íntegramente hasta cada termopar, atenuándose de esta manera la señal. Aún así, en cualquiera de los casos la energía de activación para la precipitación de carburos requiere de una diferencia de temperatura lo suficientemente alta para que los termopares puedan registrar dicha transformación.



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

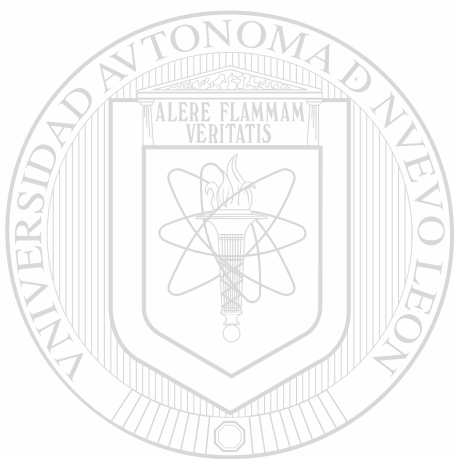
CAPITULO 6

CONCLUSIONES

1. El método instrumental llevado a cabo en este trabajo puede ser utilizado para determinar la curva Temperatura-tiempo-transformación de un acero inoxidable sometido a enfriamiento continuo.
2. El análisis de las curvas T vs. t y dT/dt vs. T o t obtenidas experimentalmente, aunado a un procedimiento completo de análisis microscópico, demuestran ser herramientas idóneas para la detección de transformaciones de fases en metales.
3. El acero AISI 304 resultó ser un material ideal para la detección de la precipitación de la fase $M_{23}C_6$, debido a su estabilidad estructural en un amplio intervalo de temperaturas. Las micrografías y el perfil de microdureza obtenidas de muestras sometidas a enfriamiento continuo manifiestan la sola presencia de la mencionada fase.
4. El mecanismo de nucleación y crecimiento clásico describe satisfactoriamente la precipitación de la fase $M_{23}C_6$ para el acero experimentado en este trabajo.
5. Aunque el calor liberado por la reacción y formación de la fase $M_{23}C_6$ es un valor relativamente bajo, la experimentación en el DTA y los valores de la

energía de activación reportados en otros trabajos y el aquí calculado, avalan la técnica propuesta.

6. La presente investigación puede ser aplicada para la determinación de las condiciones críticas para la sensitización en diferentes procesos que involucren un enfriamiento continuo en un acero inoxidable, tales como la producción de piezas grandes, tratamientos térmicos y soldaduras.



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

R E F E R E N C I A S

- 1) ASM international. Metals Handbook, vol 1. Properties and Selection: Irons, Steels, and High-Performance Alloys, 10th Edition, ASM international. Ohio, U.S.A. 1990.
- 2) Sedriks A. Jhon. Corrosion of Stainless Steels, The Electrochemical Society, Inc. Princeton, New Jersey. 1985.
- 3) L. Cavazos. Comportamientos de los Aceros Refractarios AISI 304 y HP-40+Nb sometidos a altas Temperaturas y una Atmósfera Oxi-Carburizante, Tesis de Maestría, U.A.N.L. Mty, N.L., Mex. Diciembre de 1993.
- 4) Li, Zhang, Zhang. Computer Simulation of the Chromium Depletion Theory on Intergranular Corrosion of Stainless Steel, Beijing University of Iron and Steel Technology, China. 1988.
- 5) Osawa and Ikezu, Computer Simulation of Intergranular Corrosion of Austenitic Stainless Steel by means of the Finite Element Method. Boshoku Gijutsu. 1985.
- 6) Hishida and Nakada. Critical Cooling Rate of 18 Cr-8Ni Stainless Steel for Sensitization and Subsequent Intergranular Stress Corrosion Cracking in High Temperature Water. National Association of Corrosion Engineers. 1978.
- 7) Loria Edward A. Studies of Fabrication-Related Sensitization in Type 304 Stainless Steel, Journal of Metals, Vol 31, December 1979.
- 8) Pickering F. B. Physical Metallurgy of Stainless Steel Developments, International Metals Reviews. December 1976.
- 9) H. Avner. Introducción a la Metalurgia Física, Editorial Mc Graw Hill, México. 1992.
- 10) F. Smith. Fundamentos de la Ciencia e Ingeniería de Materiales, Editorial Mc Graw Hill, España 1992.
- 11) W. K. Honeycombe. Steels, Microstructure and Properties, Metallurgy and Materials Science Series, London. 1981.

- 12) R. Askeland. La Ciencia e Ingeniería de los Materiales, Grupo Editorial Iberoamérica, México. 1985.
 - 13) Shimadzu Corporation. Instruction Manual of DTA-50 Diferencial Thermal Analyzer. Analytical instruments división. Kyoto, Japan. 1989.
 - 14) Umemoto M. Mathematical Modeling of Phase Transformation From Work-hardened Austenite. Toyohashi University of Technology. Toyohashi Japan.
 - 15) Stickler and Vinckier, Morphology of Grain Boundary Carbides and Influence on Corrosion de 304 Stainless Steel. Trans. American Society for Metals, vol 54. 1961.
 - 16) Strawstrom. and Hillert. An Improved Depleted Zone Theory of Intergranular Corrosion of 18-8 Stainless Steel, Journal of Iron and Steel Institute, vol 207. Londres. Enero 1969.
 - 17) D. A. Porter. Phase Transformations in Metals and Alloys. Van Nostrand Reinhold (UK), England. 1984.
 - 18) Van Vlack. Materiales para Ingeniería, editorial C.E.C.S.A (Mex.). 1974.
 - 19) Lula R. A. Stainless Steel, American Society for Metals. Metals Park, Ohio. 1986.
 - 20) Galvele. Corrosión, Depto. de asuntos científicos de la Sría. Gral. de la O. E. A., Washington, D.C. 1979.
-
- 21) Jenkins and Bucknall. The Thermal Analysis of 21 Steels, and the Metallurgical Examination of 5 Selected Steel, Alloys Steel Research Committee, section IX, Marzo de 1939.
 - 22) ASM international. Metals Handbook, vol 13. Corrosion, 10th Edition, ASM international. Ohio, U.S.A. 1990.
 - 23) A aguilar, E. Mtz. Cinética de Precipitación de Carburos en Acero Inoxidable, Metalurgia y Materiales, año 1, No. 2, Saltillo Coah. Mex. Diciembre 1993.
 - 24) ASM international. Metals Handbook, vol 10. Characterization, 10th Edition, ASM international. Ohio, U.S.A. 1990.
 - 25) H. Brophy, Rose, Wulff. Propiedades Termodinámicas, 2^a edición, Editorial Limusa S. A. México D. F. 1984.

