



UNIVERSIDAD DE ORIENTE
NÚCLEO DE SUCRE
ESCUELA DE CIENCIAS
POSTGRADO EN FÍSICA

**ESTUDIO DE LA PRECIPITACIÓN DE FASES POR ANÁLISIS
TÉRMICO EN ACEROS MICROALEADOS AL CR.**

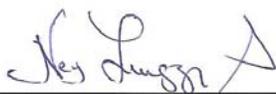
Por:

Licenciado Víctor Rafael Ysava Millán

TRABAJO PRESENTADO COMO REQUISITO PARCIAL PARA OPTAR AL
TÍTULO DE **MAGISTER SCIENTIARIUM EN FÍSICA**

Cumaná, 2009

ASESOR



Dr. NEY LUIGGI

JURADO



Dra. SONIA CAMERO

JURADO



Dr. JESÚS MEDINA

ÍNDICE

| | |
|---|------|
| AGRADECIMIENTO | iii |
| DEDICATORIA | v |
| LISTA DE TABLAS | vi |
| LISTA DE FIGURAS | vii |
| RESUMEN..... | xiii |
| INTRODUCCIÓN | 1 |
| CAPÍTULO I..... | 5 |
| ASPECTOS TEORICOS | 5 |
| 1.1 Diagrama De Fase | 5 |
| 1.1.1 Diagrama De Fase Hierro-Carbono | 6 |
| 1.2 Microestructura Del Acero | 8 |
| 1.3 Transformaciones Martensíticas..... | 11 |
| 1.4 Transformación Por Difusión..... | 15 |
| 1.5 Dependencia De La Velocidad De Reacción Con Las Transformaciones De Fases | 16 |
| 1.6 Energía De Activación | 18 |
| 1.7 Diagramas De Transformación Isotérmica (Diagramas TTT) | 19 |
| 1.8 Efectos De Los Elementos Aleantes | 21 |
| 1.8.1 El Carbono En El Acero | 24 |
| 1.8.2 El Cromo En El Acero | 26 |
| 1.9 Teoría Cinética De Reacción..... | 27 |
| 1.9.1 Procesos No Isotérmicos | 29 |
| 1.10 Fracción Transformada..... | 30 |
| 1.11 Teoría De Resistividad En Electrones Libres..... | 30 |
| 1.11.1 Regla De Mathiessen | 35 |
| CAPÍTULO II | 37 |

| | |
|--|-----|
| ASPECTOS EXPERIMENTALES | 37 |
| 2.1 Material y Equipo Utilizado | 37 |
| 2.2 Tratamiento Térmico | 37 |
| 2.2.1 El Temple | 38 |
| 2.3 Análisis Térmico | 39 |
| 2.4 Técnicas De Análisis Térmico | 39 |
| 2.4.1 Calorimetría Diferencial De Barrido (DSC)..... | 40 |
| 2.4.2 Termogravimetría (TG) | 41 |
| 2.5 Resistividad Eléctrica | 42 |
| 2.6 Microscopía Óptica (MO) | 44 |
| 2.6.1 Preperación De Las Muestras | 44 |
| 2.7 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB) | 45 |
| 2.8 Microanálisis Químico En El MEB..... | 46 |
| 2.8.1 EDS (Espectroscopía De Rayos X Por Dispersión En La Energía) | 46 |
| CAPÍTULO III..... | 48 |
| ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE LOS DE RESULTADOS | 48 |
| 3.1 Calorimetría Diferencial De Barrido (DSC) | 48 |
| 3.2 Termogravimetría..... | 57 |
| 3.3 Fracción Transformada..... | 67 |
| 3.4 Energía De Activación Aparente..... | 77 |
| 3.5 RESISTIVIDAD ELÉCTRICA | 83 |
| 3.6 Microscopía Óptica. | 94 |
| 3.7 Microscopía Electrónica De Barrido..... | 98° |
| 3.8 Microanálisis De Dispersión De Rayos X (EDS) | 102 |
| CAPÍTULO IV..... | 116 |
| CONCLUSIONES | 116 |
| RECOMENDACIONES | 119 |
| BIBLIOGRAFIA | 121 |

AGRADECIMIENTO

Primeramente agradezco a Dios por permitirme hacer de ésta, una gran experiencia.

También quiero presentar mis más sinceros agradecimientos a las siguientes personas e instituciones:

Al Dr. Ney J. Luiggi A. por la elección y la asignación de este trabajo y darme la oportunidad de contribuir, a través del mismo, al desarrollo del Lab. De Metales.

Al Dr. López Planes por sus consejos y orientaciones a lo largo del mismo.

Al Instituto de Investigaciones de Biomedicina y Ciencias Aplicadas de la Universidad de Oriente (IIBCA-UDO). En especial al compañero José Luis Prin, del Laboratorio de Caracterización de Materiales-Microscopía Electrónica, que allí labora.

A la Sra. Nubia en el programa de postgrado en física, siempre atenta y servicial.

A mis amigos y compañeros del Departamento de Física, en especial a los compañeros y amigos del Laboratorio de Metales, (María del Valle, Juan Carlos, Francisco, Verónica, Mirna y Gabriela).

En fin, a todas aquellas personas e instituciones que de alguna u otra manera

tuvieron algo que ver con la realización de este trabajo y que en algún momento también fueron valiosas.

DEDICATORIA

A quienes han colmado mi vida de amor: Mi madre Ana Mercedes, la mujer que me trajo al mundo. A Luzmila, mi esposa y a mis hijos Víctor, Arianna y Kaleb, los quiero mucho. A mis hermanos: Norberto, Alicia, Marvelys e Inés. A mis sobrinos: Dámaso, Elvis, Hossman, Junior, José, Paola, Ana Mercedes, Karla, Anaisbelys, David, Marián, Rigoberto, Elianna, Moises y Josué. A mis tíos y primos. A la memoria de mis abuelos: *Virgilia Ortega y Norberto Millán*, *fiel* constancia de trabajo, dedicación y sacrificio en la vida.

LISTA DE TABLAS

| | |
|--|----|
| Tabla N° 1. Composición química para las muestras de Acero. | 37 |
| Tabla N° 2. Valores de las temperaturas a las cuales ocurren las transformaciones endotérmicas (2° pico) en los aceros M1, M2 y M3 puestos en solución a 1100°C y recocidos a las temperaturas correspondientes al 2° pico. | 57 |
| Tabla N° 3. Variación de las masas por TG. en diferentes condiciones de medidas para las muestras de aceros M1, M2 y M3..... | 59 |
| Tabla N°4. Energías de activación de los aceros en función del tiempo y de la temperatura de envejecimiento, obtenidas a partir de la relación de Kissinger. | 82 |
| Tabla N°5. Energías de activación promedio de los aceros en función del tiempo y de la temperatura de envejecimiento, obtenidas mediante la aplicación del método de iso-conversión con $N = 2$ | 83 |
| Tabla 6. Valores de la resistividad para el acero M1. | 85 |
| Tabla 7. Valores de la resistividad para el acero M2. | 86 |
| Tabla 8. Valores de la resistividad para el acero M3 | 87 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1.1. Diagrama simplificado de fases de equilibrio del sistema binario hierro-carbono. Las líneas en el diagrama delimitan las áreas de temperaturas y composición donde existen o coexisten las diferentes fases de acero. | 6 |
| Figura 1.2. Red cristalina cúbica centrada en las caras de la fase austenita del acero. 9 | 9 |
| Figura 1.3. Red cristalina cúbica centrada en el cuerpo (bcc) de la fase ferrita del acero. | 9 |
| Figura 1.4 Red cristalina de la fase martensita del acero. | 11 |
| Figura 1.5 Correspondencia y distorsión de Bain. | 12 |
| Figura 1.6 Relieve superficial producido por la formación de una placa de martensita | 13 |
| Figura 1.7 Posibles distorsiones al formarse una placa de martensita (a) Distorsión observada, (b) pérdida de coherencia en la interfase y (c) distorsión elástica en la matriz | 13 |
| Figura 1.8. Estados (a) metaestable. (b) inestable. (c) estable en un gráfico energía libre de Gibbs versus una variable que caracteriza el avance del proceso. | 19 |
| Figura 1.9 Diagrama TTT para un acero Eutectoide. | 20 |
| Figura 1.10 Diagrama TTT para un acero Eutectoide. | 21 |
| Figura 1.11 Diagrama TTT para un acero 0,4 %C, 1 % Cr, 0,2 % Mo | 23 |
| Figura 1.12 Diagrama TTT para un acero 0,4 %C, 0,8 % Cr, 0,3 % Mo. 1,8 % Ni 23 | 23 |
| Figura 1.13 Variación de la microestructura en función de la velocidad de enfriamiento | 24 |
| Figura 1.14. Efecto del contenido del carbono en la resistencia de los aceros. | 25 |
| Figura 2.1 Fotografía del horno electrónico integrado al Dilatómetro Marca NETZSCH, modelo 402E | 38 |

| | |
|--|----|
| Figura 2.2 Fotografía del Sistema Controlador de Análisis Térmico (TASC), modelo 449-C Jupiter. Marca NETZSCH..... | 40 |
| Figura 2.3 Esquema del Sistema Controlador de Análisis Térmico (TASC), modelo 449-C Jupiter. Marca NETZSCH..... | 41 |
| Figura 2.4 Configuraciones para medir ρ cuando la muestra tiene un eje de simetría | 43 |
| Figura 2.5 Fotografía del sistema de Adquisición de datos de resistividad eléctrica | 43 |
| Figura 2.6 Fotografía del sistema de microscopía óptica conformado por un microscopio metalográfico marca Olympus, modelo CK40M y una Cámara digital marca Olympus modelo DP-20 conectada a un computador. | 45 |
| Figura 3.1. Flujograma de la muestra M1 puesta en solución a 1100°C..... | 50 |
| Figura 3.2. Flujograma de la muestra M2 puesta en solución a 1100°C..... | 51 |
| (a) Normalizada (b) 30 min. (c) 60 min. (d) 120 min. | 51 |
| Figura 3.3. Flujograma de la muestra M3 puesta en solución a 1100°C..... | 52 |
| (a) Normalizada (b) 30 min. (c) 60 min. (d) 120 min. | 52 |
| Figura 3.4. Flujograma de la muestra M1 puesta en solución a 1100 °C por 120 min. (a) re-envejecida a 750 °C por120 min. (b) re-envejecida a 880 °C por120 min. | 54 |
| Figura 3.5. Flujograma de la muestra M2 puesta en solución a 1100 °C por 120 min. (a) envejecida nuevamente a 743 °C por 120 min. (b) envejecida nuevamente a 873 °C por120 min. | 55 |
| Figura 3.6. Flujograma de la muestra M3 puesta en solución a 1100 °C por 120 min. (a) envejecida nuevamente a 743 °C por120 min. (b) envejecida nuevamente a 873 °C por120 min | 56 |
| Figura 3.7. Termograma de la muestra M1 puesta en solución a 1100°C. | 60 |
| (a) Normalizada, (b) 30 min. (c) 60 min. (d) 120 min. | 60 |
| Figura 3.8. Flujograma de la muestra M2 puesta en solución a 1100°C..... | 61 |
| (a) Normalizada, (b) 30 min. (c) 60 min. (d) 120 min. | 61 |
| Figura 3.9. Flujograma de la muestra M3 puesta en solución a 1100°C..... | 62 |

| | |
|---|----|
| Figura 3.10. Termograma de la muestra M1 puesta en solución a 1100 °C por 120 min. (a) envejecida nuevamente a 750 °C por 120 min. (b) envejecida nuevamente a 880 °C por 120 min. | 64 |
| Figura 3.11. Termograma de la muestra M2 puesta en solución a 1100 °C por 120 min. (a) envejecida nuevamente a 743 °C por 120 min. (b) envejecida nuevamente a 873 °C por 120 min. | 65 |
| Figura 3.12. Termograma de la muestra M3 puesta en solución a 1100 °C por 120 min. (a) envejecida nuevamente a 743 °C por 120 min. (b) envejecida nuevamente a 873 °C por 120 min. | 66 |
| Figura 3.13 Fracción transformada en función de la temperatura para el acero M1. (a) Normalizado, b) 30 min. – 1° pico (c) 30 min. - 2° pico..... | 68 |
| Figura 3.14 Fracción transformada en función de la temperatura para el acero M1. (a) 60 min. – 1° pico, b) 60 min. – 2° pico, (c) 120 min. - 1° pico, (d) 120 min. - 2° pico..... | 69 |
| Figura 3.15 Fracción transformada en función de la temperatura para el acero M1 (a) 750°C-120 min.-1° pico , b)750°C-120 min.-2° pico, (c) 880°C-120 min.-1° pico, (d) 880°C-120 min.-2° pico | 70 |
| Figura 3.16 Fracción transformada en función de la temperatura para el acero M2. (a) Normalizado, b) 30 min. – 1° pico (c) 30 min. - 2° pico..... | 71 |
| Figura 3.17 Fracción transformada en función de la temperatura para el acero M2 . (a) 60 min. – 1° pico , b) 60 min. – 2° pico, (c) 120 min. - 1° pico, , (d) 120 min. - 2° pico..... | 72 |
| Figura 3.18 Fracción transformada en función de la temperatura para el acero M2 (a) 743°C-120 min.-1° pico, (b) 743°C-120 min.-2° pico, (c) 873°C-120 min.-1° pico, (d) 873°C-120 min.-2° pico | 73 |
| Figura 3.19 Fracción transformada en función de la temperatura para el acero M3. (a) Normalizado, b) 30 min. – 1° pico (c) 30 min. – 2° pico | 74 |

| | |
|---|----|
| Figura 3.20 Fracción transformada en función de la temperatura para el acero M3 . (a) 60 min. – 1º pico, b) 60 min. – 2º pico, (c) 120 min. - 1º pico, (d) 120 min. - 2º pico..... | 75 |
| Figura 3.21 Fracción transformada en función de la temperatura para el acero M3 (a) 743°C-120 min.-1º pico, (b) 743°C-120 min.-2º pico, (c) 873°C-120 min.-1º pico, (d) 873°C-120 min.-2º pico. | 76 |
| Figura 3.22 Energía de activación (Q) vs Fracción Transformada (Y) obtenidas por el método iso-conversión no isotérmico con $N = 2$ y la ecuación de Kissinger para en el acero M1 en función del tiempo y de la temperatura de calentamiento..... | 79 |
| Figura 3.23 Energía de activación (Q) vs Fracción Transformada (Y) obtenidas por el método iso-conversión no isotérmico con $N = 2$ y la ecuación de Kissinger para en el acero M2 en función del tiempo y de la temperatura de calentamiento..... | 80 |
| Figura 3.24 Energía de activación (Q) vs Fracción Transformada (Y) obtenidas por el método iso-conversión no isotérmico con $N = 2$ y la ecuación de Kissinger para en el acero M3 en función del tiempo y de la temperatura de calentamiento..... | 81 |
| Figura 3.25. Resistividad eléctrica de las muestras M1, M2 y M3 en función del tiempode calentamiento. Tratadas, (a) 1100 °C, y durante 120 minutos a 1100 °C y re-envejecidas, (b) 740 °C, (c) 755 °C y (d) 770 °C | 88 |
| Figura 3.26. Resistividad eléctrica de las muestras M1, M2 y M3 en función del tiempo de calentamiento. Tratadas durante 120 minutos a 1100 °C y re-envejecidas, (a) 870 °C, (b) 8855 °C y (c) 900 °C | 89 |
| Figura 3.27 Resistividad eléctrica de las muestras M1, M2 y M3 en función de la . temperatura de re-envejecimiento, con un tiempo de calentamiento (a) 0 minutos, (b) 30 minutos, (c) 60 minutos y (d) 120 minutos | 91 |
| Figura 3.28. Resistividad eléctrica en función de la temperatura de re-envejecimiento. (a) acero M1, (b) acero M2 y (c) acero M3..... | 93 |
| Figura 3.29 Micrografía (500X) de la Muestra M1 con bajo contenido de carbono tratada químicamente con Nital al 5%, en condiciones: (a) Normalizada, (b) Tratada | |

| | |
|---|-----|
| 30 minutos a 1100 °C, (c) Tratada 60 minutos a 1100 °C (d) Tratada 120 minutos a 1100 °C..... | 95 |
| Figura 3.30 Micrografía (500X) de la Muestra M2 con bajo contenido de carbono tratada químicamente con Nital al 5%, en condiciones: (a) Normalizada, (b) Tratada 30 minutos a 1100 °C . (c) Tratada 60 minutos a 1100 °C (d) Tratada 120 minutos a 1100 °C..... | 96 |
| Figura 3.31 Micrografía (500X) de la Muestra M3 con bajo contenido de carbono tratada químicamente con Nital al 5% , en condiciones: (a) Normalizada, (b) Tratada 30 minutos a 1100 °C . (c) Tratada 60 minutos a 1100 °C (d) Tratada 120 minutos a 1100 °C..... | 97 |
| Figura 3.32. Fotomicrografías obtenidas por MEB de la Muestra M1 (bajo contenido de carbono), en condición: (a) Normalizada y b, c y d) Tratada térmicamente a 1100 °C a (b) 30 minutos (c) 60 minutos (d) 120 minutos. Atacadas con Nital al 5%..... | 99 |
| Figura 3.33. Fotomicrografías obtenidas por MEB de la Muestra M2 (bajo contenido de carbono), en condición: (a) Normalizada y b, c y d) Tratada térmicamente a 1100 °C a (b) 30 minutos (c) 60 minutos (d) 120 minutos. Atacadas con Nital al 5%..... | 100 |
| Figura 3.34. Fotomicrografías obtenidas por MEB de la Muestra M3 (bajo contenido de carbono), en condición: (a) Normalizada y b, c y d) Tratada térmicamente a 1100 °C a (b) 30 minutos (c) 60 minutos (d) 120 minutos. Atacadas con Nital al 5%..... | 101 |
| Figura 3.35 Micrografía y microanálisis por EDS del acero M1 en estado..... | 104 |
| normalizado..... | 104 |
| Figura 3.36 Micrografía y microanálisis por EDS del acero M1 calentado a 1100°C por 30 minutos..... | 105 |
| Figura 3.37 Micrografía y microanálisis por EDS del acero M1 calentado a 1100°C por 60 minutos..... | 106 |
| Figura 3.38 Micrografía y microanálisis por EDS del acero M1 calentado a 1100°C por 120 minutos..... | 107 |
| Figura 3.41 Micrografía y microanálisis por EDS del acero M2 calentado a 1100°C por 60 minutos..... | 110 |

| | | |
|--------------------|--|-----|
| Figura 3.42 | Micrografía y microanálisis por EDS del acero M2 calentado a 1100°C por 120 minutos..... | 111 |
| Figura 3.43 | Micrografía y microanálisis por EDS del acero M3 en estado normalizado..... | 112 |
| Figura 3.44 | Micrografía microanálisis por EDS del acero M3 calentado a 1100°C por 30 min | 113 |
| Figura 3.45 | Micrografía y microanálisis por EDS del acero M3 calentado a 1100°C por 60 min. | 114 |
| Figura 3.46 | Micrografía y microanálisis por EDS del acero M3 calentado a 1100°C por 120 min. | 115 |

RESUMEN

Mediante la aplicación de las técnicas de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), Termogravimetría (TG), Resistividad Eléctrica (RE), Microscopía Óptica (MO), Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Espectroscopia de Rayos X por dispersión en la energía (EDS), se realizó un estudio de la precipitación de fases, en tres tipos de aceros microaleados de bajo contenido en carbono. La cinética de transformación no isotérmica fue seguida en estado normalizado y en muestras sometidas a tratamiento térmico de puesta en solución a 1100°C durante 30, 60 y 120 minutos seguida de un temple en agua a 20°C. Finalizado este procedimiento fueron calentadas a razón fija de calentamiento de 5, 10, 20 y 40°C/min para las corridas de DSC y TG simultáneamente. Las curvas de DSC para muestras en estado normalizado presentan una variación del flujo de calor con una transformación endotérmica en la vecindad de 733°C para la muestra M1 y de 743°C para las muestras M2 y M3 respectivamente. El tratamiento de puesta en solución genera en cada una de las muestras estudiadas la aparición de una segunda transformación endotérmica. Los picos de transformación luego de dos horas en puesta de solución se ubican en un intervalo de temperatura comprendidos entre 748°C-756°C, para el primero y 879°C-884°C para el segundo en el acero M1. Con respecto a los aceros M2 y M3, el primer pico comprende un intervalo común ubicado entre 742°C-749°C, no así para el segundo el cual, se ubica en la vecindad de 876°C-880°C para M2 y 872°C-876°C para M3. Un segundo tratamiento térmico de recocido en los aceros, se efectuó a las temperaturas de 750°C y 880°C para M1, 743°C y 873°C para M2 y M3 cercanas a los picos y después de haber sido tratados éstos a la temperatura de austenización de 1100°C por 120 minutos. A partir de los resultados obtenidos se determinó la fracción transformada asociada y se estimó los valores de las energías de activación relacionadas con los distinto proceso de transformación, las cuales fueron

calculadas mediante la relación Kissinger y por el método de iso-conversión no isotérmico con $N=2$, resultando entre 21,64 Kcal/mol y 22,72 Kcal/mol para el primer proceso endotérmico y entre 25,73 Kcal/mol y 26,10 Kcal/mol para el segundo proceso endotérmico, respectivamente. Por otra parte, las curvas TG evidencian una variación en las masas de los aceros con el aumento de la temperatura, particularmente ocurre una ganancia de masa, a partir de la primera transformación de fase, con valores comprendidos entre 0,04 mg y 1,84 mg correspondiendo este valor al acero M1 re-envejecido a 750°C y siendo 20°C/min, la razón de calentamiento en la cual se obtiene la mayor ganancia de masa para los tres aceros en estados normalizados y en diferentes condiciones de tratamiento. La resistividad eléctrica en los aceros fue determinada en condición de normalizado y tratados térmicamente cada 15 minutos hasta 120 minutos a la temperatura de puesta en solución de 1100°C. La resistividad presenta una disminución atribuida posiblemente a la dilución de los carburos en la matriz de austenita y al reacomodo en la red de las vacancias y de los estados intersticiales. Igualmente se hizo el estudio de resistividad eléctrica en muestras austenizadas a 1100°C durante 120 minutos y re-envejecidas a las temperaturas de 740°C, 755°C, 770°C, 870°C, 885°C y 900°C. La evolución de las muestras durante los diferentes tratamientos realizados fue seguida por microscopía óptica y electrónica de barrido, reflejando así el estado micro estructural de las mismas para cada condición. Las muestras en estado normalizado mostraron una microestructura ferrítico-perlítica y las tratadas térmicamente una microestructura martensítica.

Palabras o Frases Claves: Acero microaleado, Tratamiento térmico, Transformaciones de Fases, DSC, TG y Microscopía electrónica de barrido

INTRODUCCIÓN

Los aceros son las aleaciones metálicas más importantes y más utilizadas en el ámbito industrial por presentar propiedades tan diversas como gran plasticidad y maleabilidad a elevadas temperaturas, alta resistencia al desgaste, etc. Por medio de tratamientos térmicos este material puede lograr excelente maquinabilidad, así como atractivas propiedades mecánicas [1].

Actualmente los aceros ocupan un lugar privilegiado como materia prima en los diferentes campos de la vida del hombre y su aplicabilidad tiene especial énfasis en las industrias de la construcción, automotriz, aeroespacial, biomédicas y de las telecomunicaciones, sin embargo se vive una etapa en la cual la implementación de nuevas tecnologías y nuevos materiales con características especiales como fibras de polímeros reforzadas, metales ligeros, cerámicos, entre otros, combinado, además, al ahorro energético impuesto por el Protocolo de Kioto [2] y al uso eficiente de los recursos naturales, está conllevando a la sustitución de materiales tradicionales y de amplia trayectoria como los aceros.

Ante tales cambios y la alta demanda de este tipo de insumo, la industria del acero se ha visto obligada a producir nuevas aleaciones con la finalidad de mantener su nivel de competitividad y prestancia y así evitar su sustitución por estos materiales. Dentro de los nuevos aceros desarrollados se engloban los denominados aceros de alta resistencia y baja aleación “HSLA” (High Strength Low Alloy Steels) [3], también conocidos como aceros microaleados.

Un acero microaleado es un acero de bajo contenido de carbono que contiene elementos de aleación, adicionados con la finalidad de darle las propiedades deseadas

y cuyo contenido de estos elementos en forma individual es inferior a 0,5% y en conjunto no superan el 1%. Entre los elementos agregados destacan el Nb, V o Ti como elementos formadores de carburo, aunque algunos otros elementos tales como Cu, Ni, Cr, y Mo pueden también estar presentes en pequeñas cantidades. Elementos tales como Al, B, O, y N también exhiben un efecto importante sobre el comportamiento de los aceros microaleados.

Cuando se quiere una aplicación en particular que demande de estos aceros, la microaleación es la solución ya que el contenido de los microaleantes en las cantidades justas va a permitir la formación de granos finos en la región austenítica y por consiguiente se obtiene inmejorables propiedades mecánicas, ya que el control de la microestructura guarda relación con el afino del grano y con el endurecimiento por precipitación durante el enfriamiento de la ferrita. [4-6]

Desde la década de los años sesenta, los aceros microaleados adquirieron una gran importancia en la industria siderúrgica. Motivado por esto se ha generado una intensa actividad de investigación y desarrollo que persiste hoy en día. Según Michael Korchynsky [7], Investigador y Empresario Siderúrgico, considerado el padre de la microaleación en los aceros, con más de 50 años estudiándolos con el fin de mejorar sus calidades para hacerlos más resistentes y más económicos, “Las microaleaciones en acero constituyen el avance metalúrgico más importante del siglo XX”. La idea es producir un acero el doble o el triple de calidad con menos cantidad de materia prima y con menos consumo de energía respecto al acero tradicional. El interés del uso de este tipo de acero consiste en el hecho de no necesitar tratamiento térmico después del conformado de la pieza, ya que las propiedades mecánicas exigidas se obtienen directamente una vez finalizado el proceso de producción [8].

En Venezuela CVG SIDOR,C.A, desde la década de los 60, ha sido pionera en el estudio de los aceros microaleados y en el desarrollo de toda su metalurgia física.

Desde entonces ha producido una diversidad de productos para satisfacer la demanda de muchos sectores industriales del país.

El sector petrolero siempre ha sido un cliente importante para la CVG SIDOR, C.A. Ésta le fabricaba, bajo la norma API-5CT (American Petroleum Institute, comité N° 5), una tubería de revestimiento de grado N80 convencional para perforación de pozos. El acero N80 convencional es un acero de alta resistencia, 80 a 110 (563 a 774) ksi(MPa), pero de baja tenacidad al impacto, con valores Charpy-V de 10 J/cm² probeta longitudinal y 5 J/cm² probeta transversal. Sin embargo, la baja tenacidad al impacto generaba fallas en la tubería durante la extracción de petróleo en pozos no profundos. Ante tales fallas, CORPOVEN, para entonces filial de Petróleos de Venezuela le solicita a CVG Tubos, una tubería de revestimiento N-80 de alta tenacidad al impacto con valores Charpy-V de $\geq 40 J/cm^2$ a 25 °C.[9]

Para cumplir con las exigencias técnicas, CVG Tubos trabajó un acero Mn-Nb-V-Ni-Mo de medio carbono y en el que posteriormente reemplazó al Mo por Cr.

La relevancia de este trabajo radica en la importancia que tienen los aceros microaleados del tipo N80 en industrias petroleras, entre otras, que demandan productos de altísima calidad y con propiedades mecánicas excelentes. Por ello, representa un aporte extraordinario y de continuidad al trabajo realizado por González [9] con respecto a la influencia de los elementos de microaleación en las propiedades mecánicas de los aceros microaleados, de aquí que proponemos una investigación complementaria de los efectos de estos microaleantes pero, en sus propiedades físicas.

Se cuenta en el Grupo de Física de Metales de la Universidad de Oriente con los equipos que permiten aplicar las técnicas experimentales para la determinación de los parámetros característicos de cualquier transformación estructural de los aceros Mn-Nb-V-Ni-Mo y Mn-Nb-V-Ni-Cr.

En este trabajo se tiene por objetivo estudiar la cinética no isotérmica de la precipitación de fases en aceros microaleados con porcentajes de carbono que varían desde 0,17 % hasta 0,27 %, con la finalidad de establecer los mecanismos que generan dicha cinética, así como determinar el efecto que los elementos microaleantes tienen sobre las propiedades físicas en este tipo de acero.

CAPÍTULO I

ASPECTOS TEORICOS

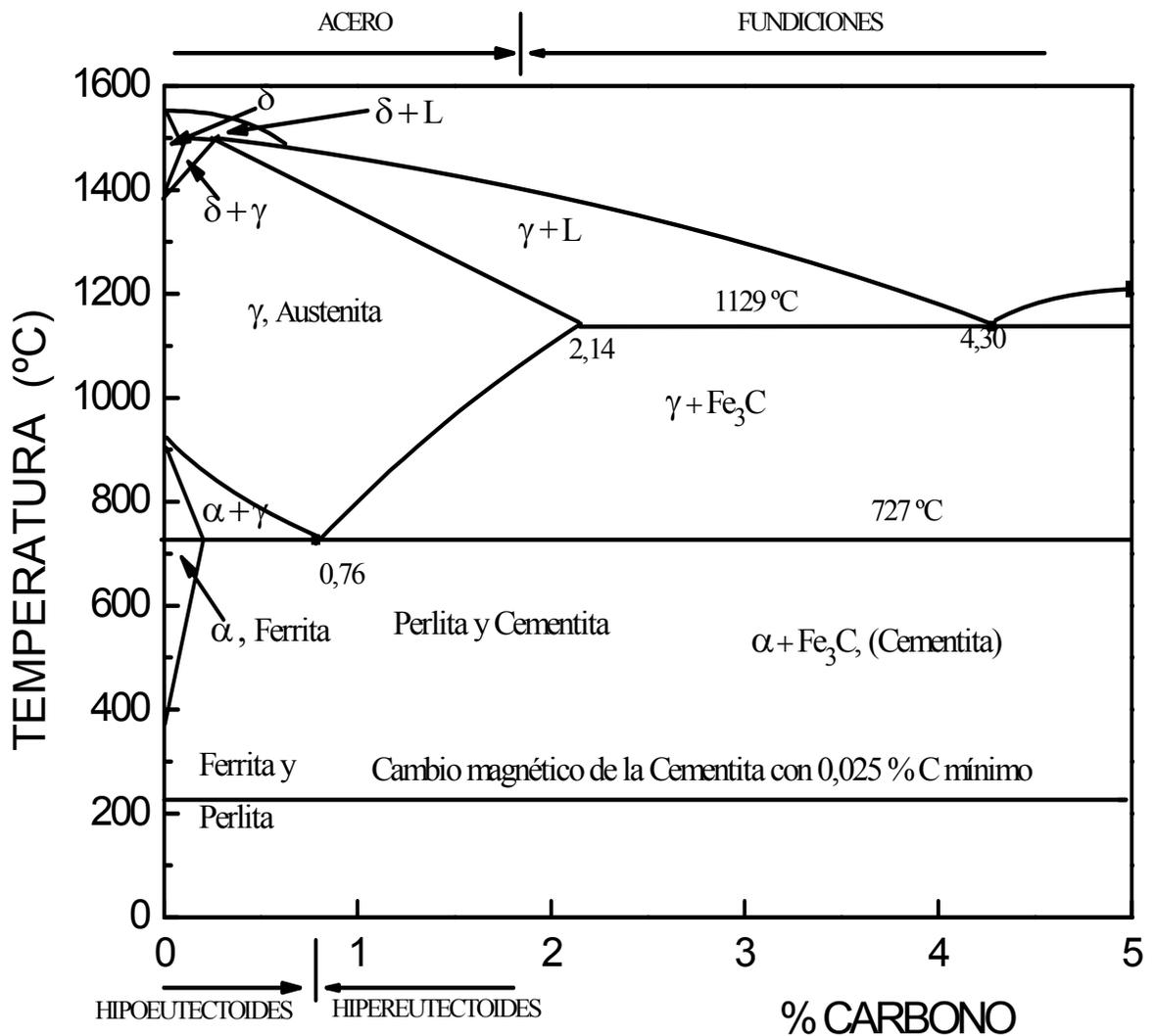
1.1 Diagrama De Fase

Un diagrama de fase o diagrama de equilibrio es una representación gráfica de las fases que están presentes en un sistema de materiales a varias temperaturas, presiones y composiciones. La mayoría de los diagramas de fase han sido construidos según condiciones de equilibrio (condiciones de enfriamiento lento), siendo utilizados por ingenieros y científicos para entender y predecir muchos aspectos y comportamientos de los materiales. Si se supone que la presión permanece constante con el valor atmosférico, el diagrama de equilibrio indicará los cambios estructurales debido a la temperatura y composición, en donde la temperatura está representada en el eje de las ordenadas, y la composición en el eje de las abscisas. [10]

Por medio de este tipo de diagramas se puede: conocer que fases están presentes a diferentes composiciones y temperaturas bajo condiciones de enfriamiento lento, averiguar la solubilidad, en el estado sólido y en el equilibrio, de un elemento (o compuesto) en otro, determinar la temperatura a la cual una aleación enfriada bajo condiciones de equilibrio comienza a solidificar y la temperatura a la cual ocurre la solidificación; además de conocer la temperatura a la cual comienzan a fundirse diferentes fases.

1.1.1 Diagrama De Fase Hierro-Carbono

Figura 1.1. Diagrama simplificado de fases de equilibrio del sistema binario hierro-carbono. Las líneas en el diagrama delimitan las áreas de temperaturas y composición donde existen o coexisten las diferentes fases de acero.

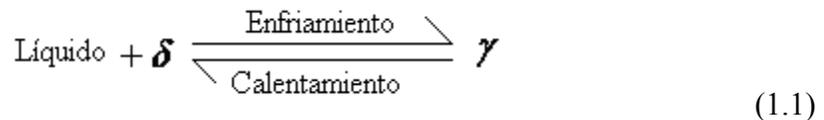


Considere el diagrama simplificado de fases del sistema binario hierro-carbono, tal como se muestra en la **figura I-1** [11].

Este es un diagrama bastante complejo y en el que sólo se considera la parte del diagrama referida al acero, ya que es la forma más simple de las aleaciones de hierro (Fe) y carbono (C).

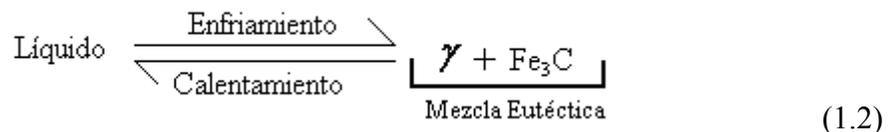
Los límites específicos que definen estas formas alotrópicas varían con el contenido de carbono, y las estructuras cristalinas varían de acuerdo con la capacidad que tiene el carbono para disolverse en el Fe.

En el diagrama las líneas horizontales, indican reacciones isotérmicas. La parte del diagrama situada en el ángulo superior izquierdo de la figura se denomina *región delta*. La horizontal de esa región corresponde a la temperatura de 1493°C de una reacción peritética. La ecuación de esta reacción puede escribirse en la forma.



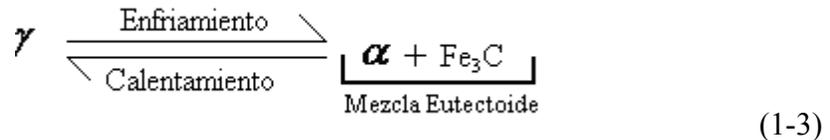
La máxima solubilidad del carbono en el hierro delta es 0,10 % de C, mientras que el Fe gamma disuelve al carbono en una proporción mucho mayor.

La siguiente línea horizontal corresponde a una temperatura de 1129°C, esta temperatura es la de solidificación del eutéctico. y la reacción que en ella se desarrolla es:



La última línea horizontal, se presenta a los 722°C, esta línea corresponde a la temperatura de formación del eutectoide, y al alcanzarse en un enfriamiento lento la

fase gamma debe desaparecer. La ecuación de la reacción eutectoide que se desarrolla puede expresarse por:



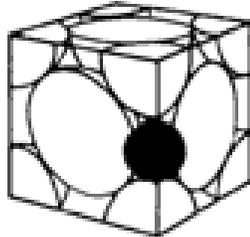
1.2 Microestructura Del Acero

Austenita (γ): Es una solución sólida de carbono en hierro gamma. Todos los aceros se encuentran formados por cristales de austenita cuando se calienta a una temperatura superior a la temperatura crítica de 727 °C. En la figura I.1 se muestra que por encima de esta temperatura pueden existir ferrita y austenita si el contenido de carbono es menor al 0,76% y si el contenido de carbono es mayor que 0,8%, estarán presentes la austenita y la cementita. La fase austenita puede contener hasta un 2% de carbono a una temperatura de 1150 °C. Se puede obtener esa estructura a la temperatura ambiente por enfriamiento rápido de aceros de alto contenido en carbono de muy alta aleación [12].

Su resistencia es aproximadamente de 88 – 105 Kg/ml, su dureza de 300 Brinell y su alargamiento de 30 a 60%. Es poco magnética, blanda, muy dúctil y tenaz. Tiene gran resistencia al desgaste, siendo el constituyente más denso de los aceros.

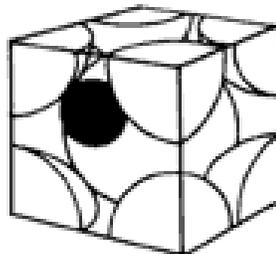
Los átomos de hierro en la fase austenita asumen las posiciones en una red cristalina cúbica centrada en las caras, como se indica en la figura I.2. Los átomos de hierro se acomodan ocupando las esquinas y el centro de cada cara en una estructura cúbica. En este caso, los átomos de carbono caben en el centro de cada una de las aristas de los cubos.

Figura 1.2. Red cristalina cúbica centrada en las caras de la fase austenita del acero.



Ferrita: La ferrita es solución sólida muy diluida de carbono en hierro alfa, frecuentemente de una pureza superior al 99,95%. Esta fase casi no admite el carbono en su interior, lo máximo que acepta ronda en un 0,05%, y eso cuando la temperatura es alrededor de 700°C. La ferrita cambia a austenita a temperaturas que disminuyen desde 910°C conjuntamente con el incremento de carbono y el enfriamiento lento permite un gradual y ordenado regreso a ferrita. A temperaturas inferiores se vuelve mucho más intolerante al carbono y aumenta su tendencia a expulsarlo. Los átomos que no acepta la ferrita se segregan formando laminillas de carburo de hierro (Fe_3C). Un corte ilustrativo de la ferrita se indica en la figura I.3, donde los átomos de hierro ocupan las esquinas y el centro del cubo. En las esquinas se dibuja un octavo de esfera solamente. Esta red es conocida en cristalografía como cúbica centrada en el cuerpo. Tiene aproximadamente una resistencia de 28 kg/mm, 35% de alargamiento y una dureza de 90 unidades de Brinell. Es él mas blando de todos los constituyentes del acero, muy dúctil y maleable. Además es magnética.

Figura 1.3. Red cristalina cúbica centrada en el cuerpo (bcc) de la fase ferrita del acero.



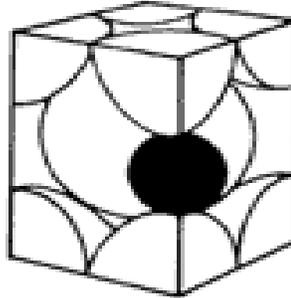
Cementita: También llamada carburo de hierro Fe_3C tiene un contenido fijo de carbono del 6,67% y el 93,33% de hierro. Es el constituyente más duro y frágil de los aceros al carbono, alcanzando una dureza de 68 HRC. Es magnética a la temperatura ordinaria pero pierde esta propiedad a 218°C .

La morfología de la cementita (estructura ortorrómbica) es muy variada, siendo destacables algunas estructuras típicas, entre las que cabe mencionar: la cementita perlítica o eutectoide con forma de láminas paralelas separadas y la cementita globular que se presenta en forma de pequeños glóbulos o granos dispersos en una matriz de ferrita.

Perlita: Representa la microestructura formada por capas o láminas alternas en donde coexisten las fases de ferrita y cementita. La fase perlita siempre posee el mismo contenido de carbono, que es 0,77%. Cuando el contenido total de carbono es bajo, abundan los granos de ferrita. Los granos de perlita son escasos y dispersos. A medida que el contenido de carbono aumenta, la población de cementita sube. En los aceros de alto carbono, la perlita, formada por laminillas de ferrita y cementita, prácticamente ocupa todo el espacio. Las perlita tienen las propiedades intermedias entre la blanda y dúctil ferrita y la dura y quebradiza cementita

Martensita: Es el constituyente típico de los aceros templados. Se admite que está formado por una solución sólida sobre saturada de carbono o carbono de hierro en hierro alfa, y que se obtiene por enfriamiento rápido de los aceros, desde altas temperaturas, que impide la reacción eutectoide. En este caso el carbono queda atrapado en el mismo sitio donde se encontraba en la austenita es decir, en los intersticios octaedrales y por lo cual se crea una ferrita supersaturada. Con el espacio para el carbono insuficiente se crea una distorsión en la red cristalina, pasando ésta de BCC a tetragonal de cuerpo centrado, tal como se muestra en la figura I.4.

Figura 1.4 Red cristalina de la fase martensita del acero.



Es una fase muy dura y muy elástica, tiene una resistencia mecánica de 170 a 250 kg./mm, una dureza de 50 a 68 Rockwell-C y un alargamiento de 2,5 a 95%. Es magnética.

1.3 Transformaciones Martensíticas

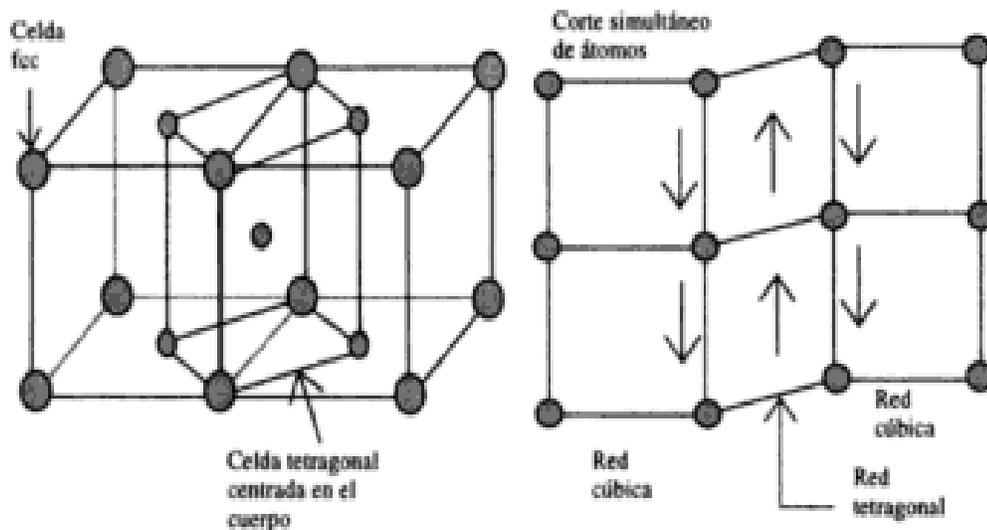
Las transformaciones martensíticas son transformaciones anisotérmicas que no involucran ningún tipo de difusión, las cuales están representadas por desplazamiento cortante de átomos, muy similares al maclaje, con la diferencia de que el producto de la transformación posee una estructura diferente a la de la fase que la originó. En el acero, la fase original es la austenita, que es una solución sólida hierro carbono de estructura fcc y la martensita es una fase tetragonal centrada en el cuerpo. El producto resultante de esta transformación es una estructura acicular denominada martensita.

La transformación martensítica en el acero se da durante el enfriamiento rápido de la austenita, lo que impide la difusión de carbono para formar la cementita, obligando a que la red fcc se reacomode en una tetragonal, a través de una deformación de corte de toda la zona del cristal que sufre la transformación, sin que exista difusión; por ello se le llama transformación adifusional. En el enfriamiento rápido no hay tiempo para la difusión del carbono y la red fcc se transforma en una

red tetragonal centrada en el cuerpo que está implícita en la red fcc tal como lo muestra la figura 1.5.

Para lograr este reacomodo la red de átomos sufre una pequeña distorsión de corte llamada distorsión de Bain [13]

Figura 1.5 Correspondencia y distorsión de Bain.



La martensita se forma a partir de un núcleo y se expande en una región completa del cristal, que cambia de orientación y de estructura, produciendo una deformación cortante y una expansión en volumen. Este cambio de forma y tamaño provoca una deformación plástica en el material, a un lado de la placa transformada, que eleva la densidad de las dislocaciones y produce endurecimiento por deformación. El cambio de orientación también produce un relieve, cuando la martensita se forma cerca de una superficie libre.

A escala macroscópica, la interfase matriz-martensita permanece coherente.

Esta interfase se llama plano de hábito, y se caracteriza por ser un plano invariante, es decir un plano sin rotación y sin distorsión común a las fases martensita y austenita

A nivel microscópico, la martensita puede visualizarse como una serie de placas alternadas de austenita fuertemente deformada (alta densidad de dislocaciones) y la placa de martensita, similar a una macla, pero de estructura tetragonal.

Figura 1.6 Relieve superficial producido por la formación de una placa de martensita

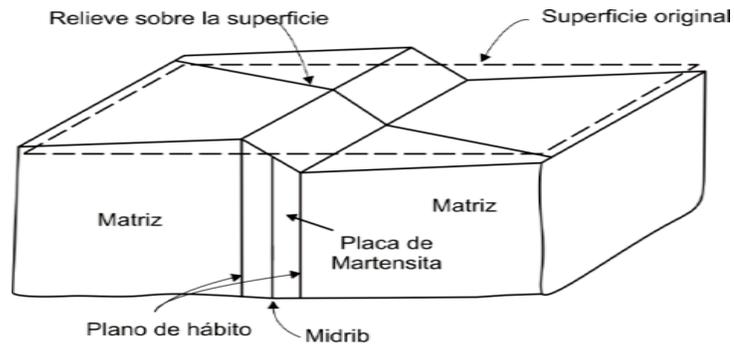
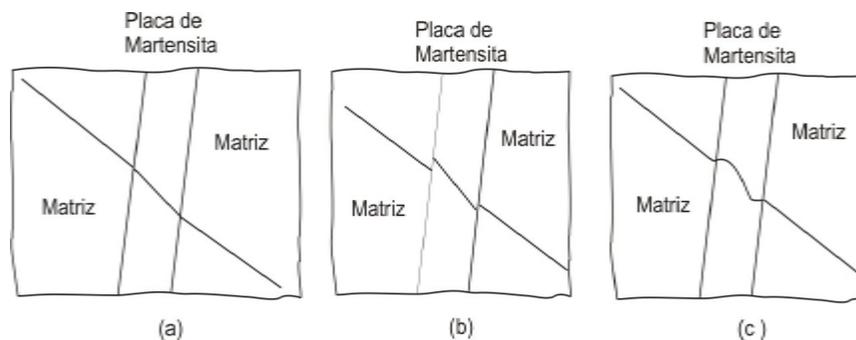


Figura 1.7 Posibles distorsiones al formarse una placa de martensita (a) Distorsión observada, (b) pérdida de coherencia en la interfase y (c) distorsión elástica en la matriz



En el microscopio metalográfico, lo que en realidad se observa, son las regiones donde hubo transformación y las regiones de austenita que no transformaron; termodinámicamente es muy difícil una transformación al 100%, por lo que siempre existe una cantidad de austenita retenida. Las microestructuras de la martensita se clasifican en: acicular y lenticular.

La velocidad de aparición de la transformación martensítica es del orden de la velocidad de propagación de una onda elástica en el metal y es independiente de la temperatura.

La martensita comienza su transformación a una temperatura específica M_S de enfriamiento y la cantidad formada depende de cuánto desciende la temperatura respecto de M_S y del porcentaje de carbono de la aleación. La temperatura M_S puede estimarse en función de la composición química. Según Steven [14] y Nuremberg [15], esta temperatura se puede estimar mediante las siguientes expresiones:

$$M_S (^{\circ}C) = 561 - 474(\%C) - 33(\%Mn) - 17(\%Ni) - 17(\%Cr) - 21(\%Mo) - 11(\%W) - 11(\%Si) \quad (1.4)$$

$$M_S (^{\circ}C) = 500 - 350(\%C) - 40(\%Mn) - 22(\%Cr) - 17(\%Ni) - 11(\%Si) - 11(\%Mo) \quad (1.5)$$

El endurecimiento por martensita se atribuye a las siguientes razones: (a) dificultad para mover las dislocaciones en las regiones deformadas de austenita, (b) a los límites de placas de martensita, que son obstáculos para el paso de las dislocaciones, por el cambio de orientación y el cambio de estructura y (c) endurecimiento dentro de la placa de martensita por: una red tetragonal poco compacta, pocos sistemas de deslizamiento, endurecimiento por los átomos

intersticiales de carbono y endurecimientos por partículas finas coherentes.

La fase martensita formada a bajas temperaturas por enfriamiento es reversible a la fase de alta temperatura, cuando se calienta bien por encima de M_s , siempre que no exista una reacción de precipitación que cambie su composición.

1.4 Transformación Por Difusión

La difusión es el movimiento de los átomos en un material. En el estado sólido significa el transporte de materia dentro del material sólido mediante el movimiento atómico por etapas y con el cual se logra eliminar las diferencias de concentración produciendo de esta forma una composición homogénea en el material.

En los procesos de difusión se toman en cuenta las sustancias que difunden, pues la magnitud de sus coeficientes de difusión (D) indica la velocidad de difusión atómica. Las sustancias que difunden y los materiales a través de los cuales ocurre la difusión influyen en dichos coeficientes. Por ejemplo, existe notable diferencia entre la auto difusión del hierro y la interdifusión del carbono en hierro α a 500°C . El valor de D es mayor para la interdifusión del carbono ($1,1 \times 10^{-20}$ frente a $2,3 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$). Esta comparación también evidencia la diferencia en las velocidades de la difusión vía vacantes y la difusión vía intersticial.

La temperatura también es otro factor que ejerce gran influencia en los coeficientes y en las velocidades de difusión. Por ejemplo, continuando con la autodifusión del Fe en Fe- α , en este caso se multiplica por cinco (de $1,1 \times 10^{-20}$ a $3,9 \times 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$) al aumentar la temperatura de 500°C a 900°C .

La importancia de la difusión radica en que siendo un proceso elemental debido

a al desplazamiento de diferentes partículas (átomos, moléculas, iones) a nivel atómico, también es un elemento útil y en muchos sentidos único para la investigación de la estructura de los metales, los defectos de la red, etc.

Algunas propiedades de los materiales experimentan alteraciones y mejoras como consecuencia de los procesos y transformaciones que implican difusión atómica. Entre estos procesos se encuentran la cristalización, la recristalización, la restauración, etc.

La difusión es uno de los procesos comúnmente estudiados en los cuerpos sólidos, como los metales puros y las aleaciones metálicas, dieléctricos, semiconductores y en una amplia gama de temperaturas y condiciones externas.

1.5 Dependencia De La Velocidad De Reacción Con Las Transformaciones De Fases

La ecuación de velocidad de la forma:

$$Velocidad = K_v [A]^{n_1} [B]^{n_2} \dots \dots \dots \quad (1.6)$$

Expresa la dependencia de la velocidad de reacción con las concentraciones de los reactivos. Sin embargo, la velocidad de una reacción varía ampliamente con la temperatura, ya que para un proceso típico al aumentar ésta en 10 °C, la velocidad se duplica o se triplica. En esta ecuación los términos de concentración y el orden no son sensibles a los cambios de temperaturas y la constante de velocidad K_v es el término de pendiente de la temperatura.

Experimentalmente se encontró que la constante de velocidad K_v varía con la

temperatura de acuerdo a la relación

$$\log_{10} K_v = b - \frac{a}{T} \quad (1.7)$$

Donde a y b son constantes y T es la temperatura absoluta o termodinámica. Van't Hoff y Arrhenius [16] encontraron que la base teórica de esta ley es la relación entre la constante de equilibrio K_c y la temperatura, conocida como isócora de Van't Hoff,

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta E}{RT^2} \quad (1.8)$$

En una reacción los mecanismos directos e inversos conllevan a expresar esta ecuación en la forma

$$\frac{d \ln K_1}{dT} - \frac{d \ln K_{-1}}{dT} = \frac{\Delta E}{RT^2} \quad (1.9)$$

Donde $\Delta E = Q_1 - Q_{-1}$

Arrhenius encontró que para muchas reacciones la constante de integración es cero y formuló su ley como

$$\frac{d \ln K_v}{dT} = \frac{Q}{RT^2} \quad (1.10)$$

Donde Q representa la energía de activación. Esta relación se llama ecuación de Arrhenius y es una de las ecuaciones más importante en cinética de reacción.

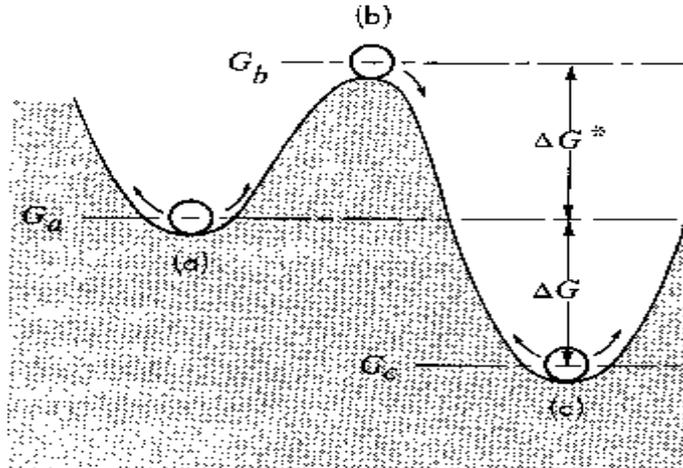
Otra forma de escribirse es

$$K_v = K_0 \exp \left[-\frac{Q}{RT} \right] \quad (1.11)$$

1.6 Energía De Activación

Cuando un átomo evoluciona a partir de un estado metaestable hacia uno estable, pasa por un estado intermedio inestable conocido como estado activado. Si la evolución pasa por este estado intermedio, éste debería tener una energía mayor que el estado inicial y una energía mayor que el estado final. Este estado está en equilibrio con el estado metaestable de tal manera que los átomos antes de la transformación debe adquirir la energía necesaria y suficientemente mayor para poder sacar al sistema de este equilibrio el cual está asociado al potencial G_a . Tal como se muestra en la figura 1.8, hay que suministrar la energía en una cantidad ΔG^* por una acción externa, para poder alcanzar el estado intermedio inestable de energía G_b ; y sólo después de superada tal barrera, el sistema podrá llegar, finalmente, al estado de equilibrio estable asociado al pozo de energía G_c . La mínima energía que se le suministra al sistema antes de que tenga lugar la reacción para evolucionar hasta G_c se llama energía de activación y su valor está relacionado con la intensidad de los enlaces y con el mecanismo atómico de la transformación involucrada. La velocidad a la cual se produce esta transformación activada térmicamente, ya no es un asunto del criterio de equilibrio sino de la “cinética para alcanzar el equilibrio”, la cual es fuertemente dependiente de los valores de ΔG^* y de T .

Figura 1.8. Estados (a) metaestable. (b) inestable. (c) estable en un gráfico energía libre de Gibbs versus una variable que caracteriza el avance del proceso.



1.7 Diagramas De Transformación Isotérmica (Diagramas TTT)

Los diagramas TTT relacionan el tiempo y la temperatura para los cuales ocurre una transformación isotérmica [17]. En otras palabras, pueden indicarnos el tiempo que se necesita para comenzar una transformación a una temperatura subcrítica y cuando finaliza, además del resultado de dicha transformación.

Las figuras 1.9 y 1.10 muestran los cambios que sufre la fase austenita en un acero eutectoide, debido a la inestabilidad que presenta por debajo de la temperatura crítica.

Figura 1.9 Diagrama TTT para un acero Eutectoide.

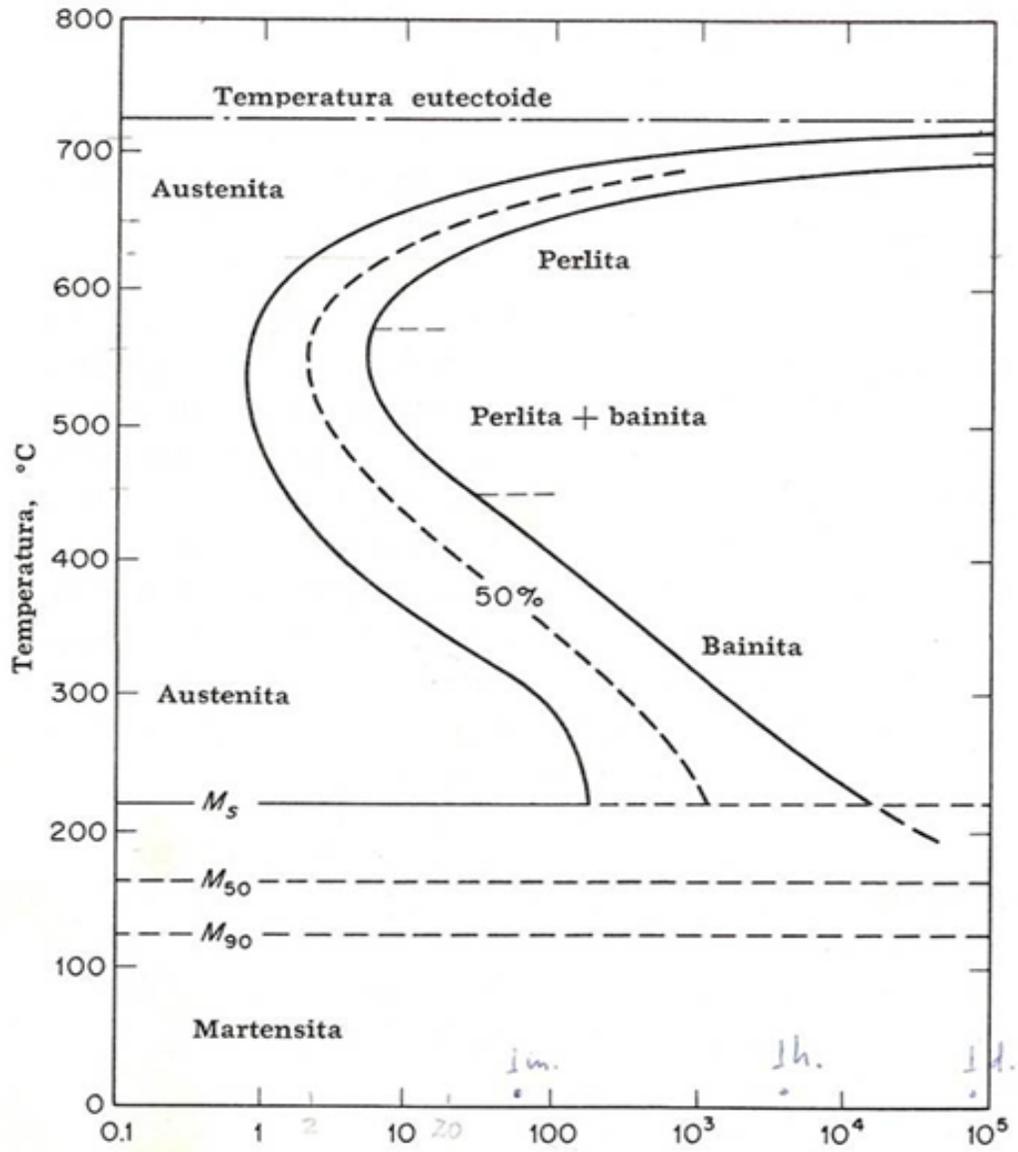
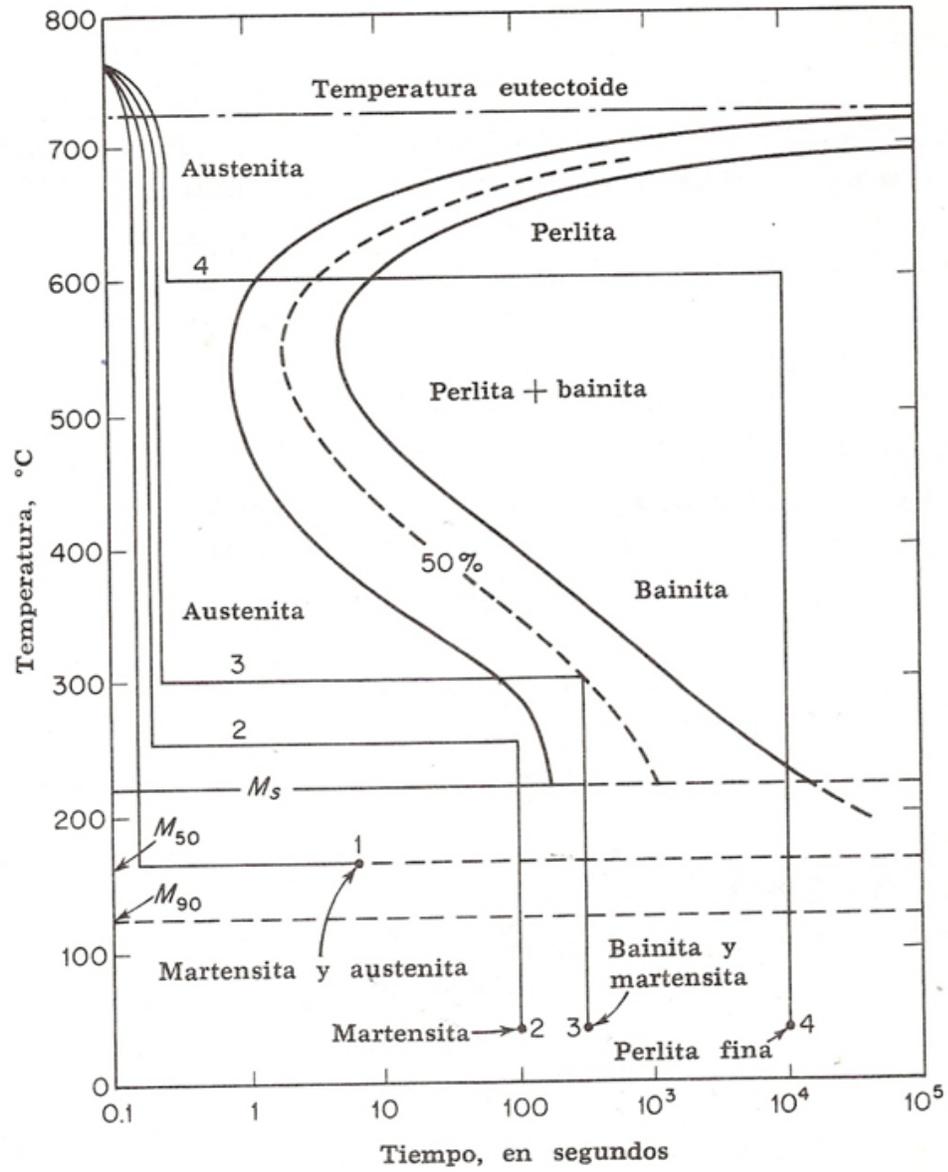


Figura 1.10 Diagrama TTT para un acero Eutectoide.



1.8 Efectos De Los Elementos Aleantes

La presencia de los elementos de aleación originan un desplazamiento de las

curvas TTT hacia tiempos mayores, ya que ellos antes de producirse la transformación, están homogéneamente distribuidos en la austenita, sin embargo cuando ésta se transforma en ferrita, perlita o bainita, los elementos aleantes deben redistribuirse y desplazarse por difusión, al ser átomos grandes, su difusión es lenta y frenan el avance de la transformación, tal como puede observarse en la figuras 1.11 y la figura 1.12.

El efecto de los elementos aleantes es muchas veces selectivo, ya que modifican de manera más acentuadamente la posición de una zona con respecto a otra. Por ejemplo, el cromo tiene la particularidad de desplazar la zona perlítica más hacia la derecha, pero muy poco a la bainítica, lo cual crea cierta complejidad en el mecanismo de las reacciones de transformaciones [18].

Figura 1.11 Diagrama TTT para un acero 0,4 %C, 1 % Cr, 0,2 % Mo

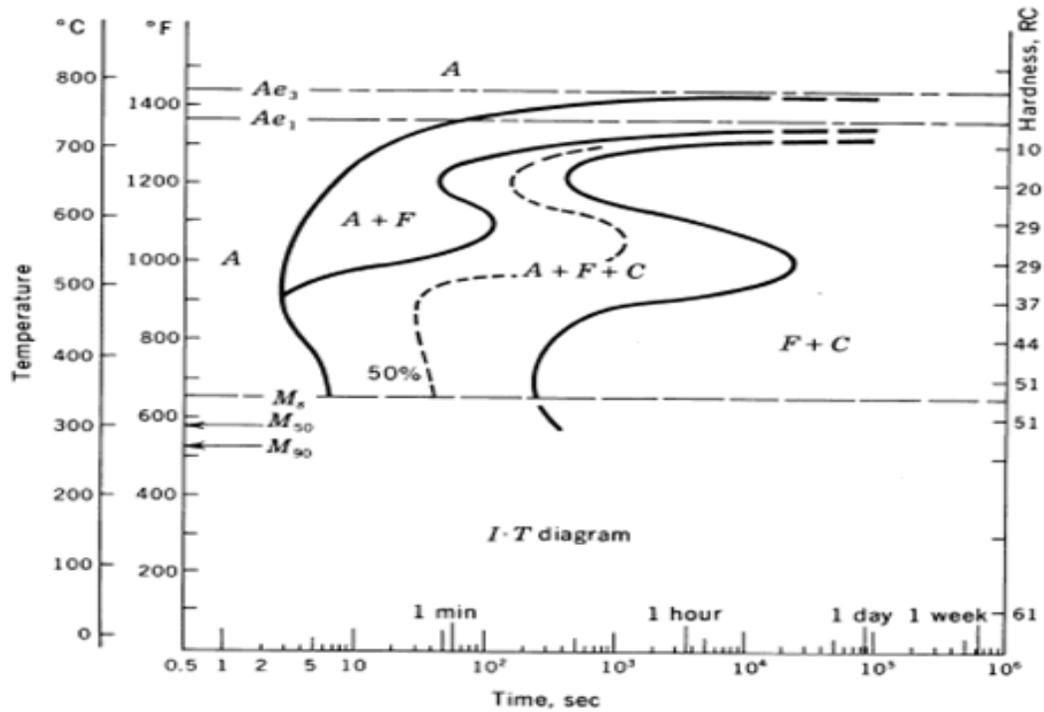


Figura 1.12 Diagrama TTT para un acero 0,4 %C, 0,8 % Cr, 0,3 % Mo, 1,8 % Ni

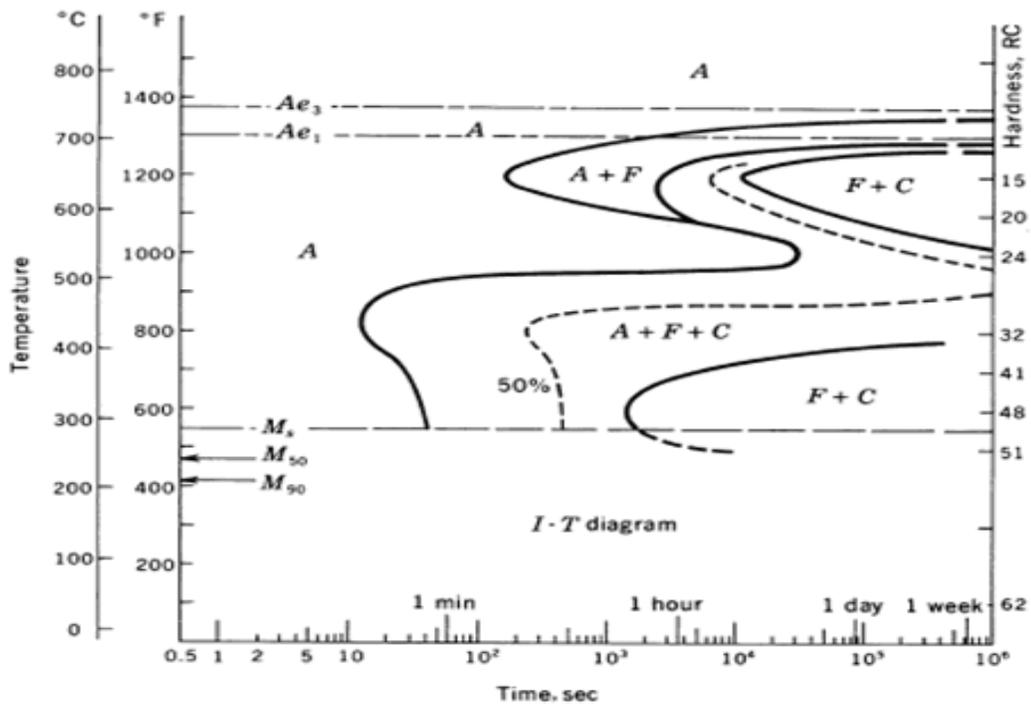
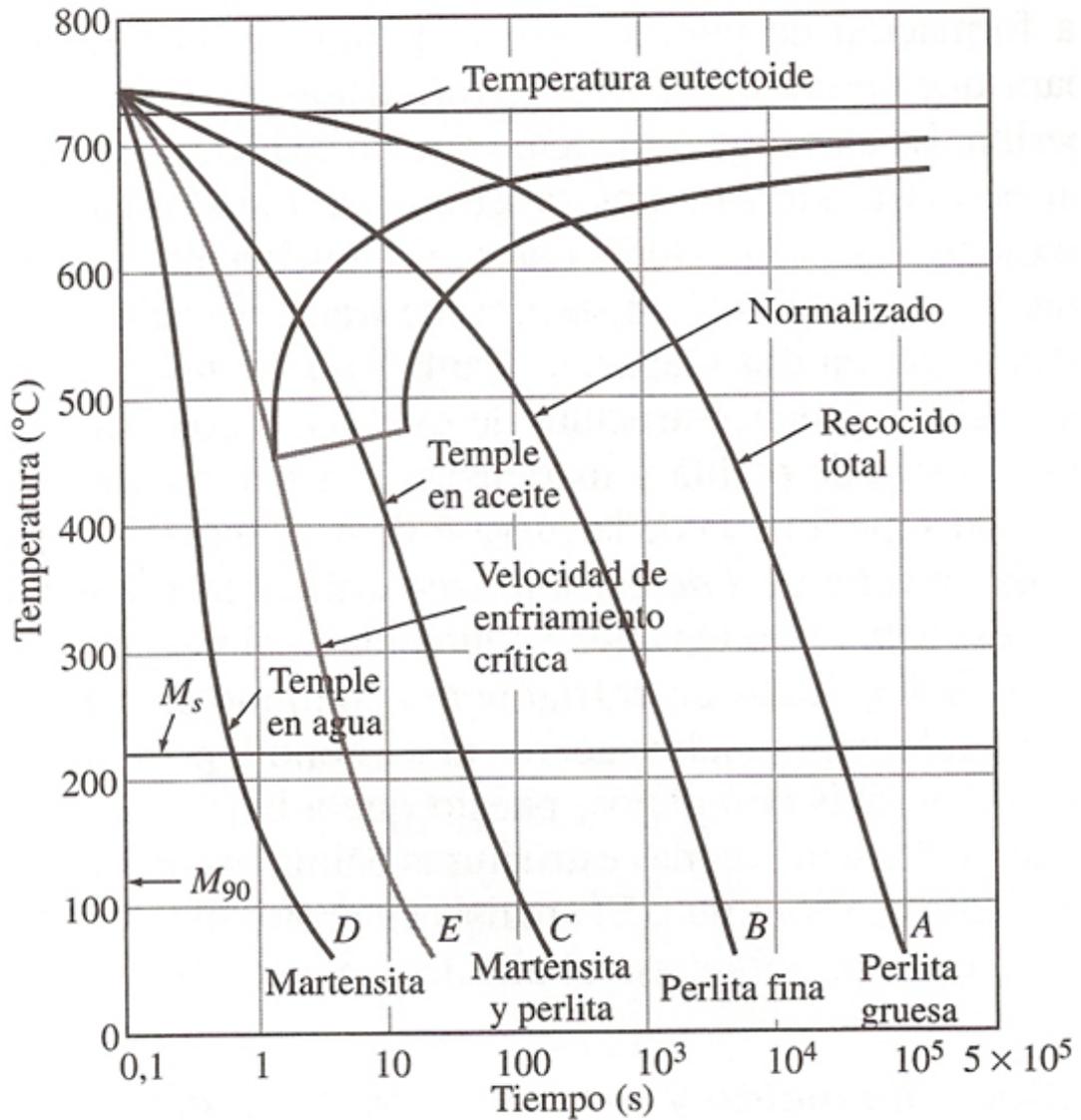


Figura 1.13 Variación de la microestructura en función de la velocidad de enfriamiento

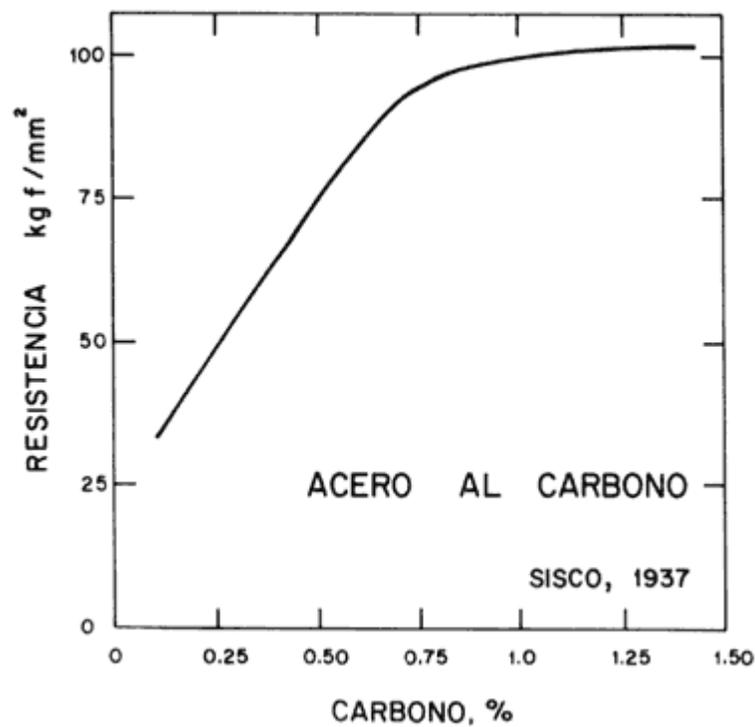


1.8.1 El Carbono En El Acero

El acero es, básicamente, una aleación de hierro y de carbono. El contenido del

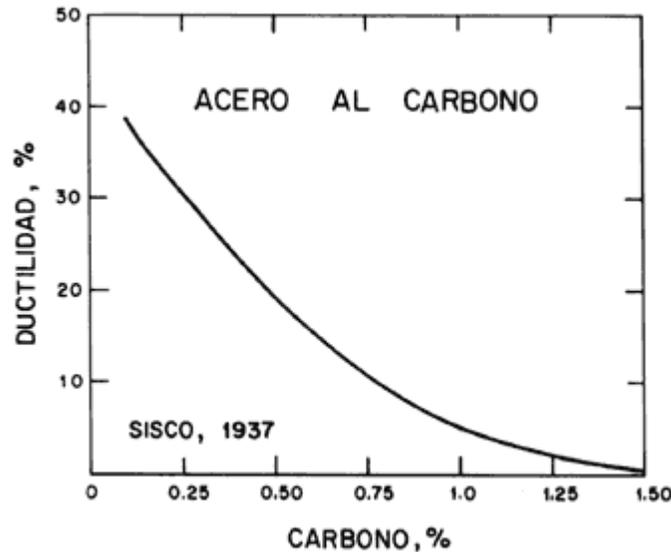
carbono en el acero es relativamente bajo. La mayoría de los aceros tienen menos de 9 átomos de carbono por cada 100 de hierro en el acero. Como el carbono es más ligero que el hierro, el porcentaje de masa de carbono en el acero es casi siempre menos del 2%. El carbono tiene una gran influencia en el comportamiento mecánico de los aceros. La resistencia de un acero simple con 0,5% de carbono es más de dos veces superior a la de otro con 0,1%. Además, como puede apreciarse en la figura 1.14, si el contenido de carbono llega al 1%, la resistencia casi se triplica con respecto al nivel de referencia del 0.1%.

Figura 1.14. Efecto del contenido del carbono en la resistencia de los aceros.



Un acero de 0,1% de carbono es más de cuatro veces más dúctil que otro con 1% de carbono y dos veces más que un tercero con 0,5% de carbono, como se indica en la figura 1-15. En esta gráfica, a la ductilidad se le expresa como un porcentaje.

Figura 1.15 Efecto del contenido del carbono en la ductilidad de los aceros comunes.



Los aceros de medio carbono, entre 0,25% y 0,6%, se emplean cuando se quiere mayor resistencia, pues siguen manteniendo un buen comportamiento dúctil aunque su soldadura ya requiere cuidados especiales. Con estos aceros se hacen piezas para maquinarias como ejes y engranes. Los aceros de alto carbono, entre 0,6% y 1,2%, son de muy alta resistencia, pero su fragilidad ya es notoria y son difíciles de soldar. Muchas herramientas son de acero de alto carbono: picos, palas, hachas, martillos, cinceles, sierras, etc. Los rieles de ferrocarril también se fabrican con aceros de ese tipo.

1.8.2 El Cromo En El Acero

Por las mejoras que produce al acero, se le emplea en los aceros para cementar, temprar, revenir y para nitrurar, por ser altamente favorecedor de la formación de nitruros. Este elemento, incrementa la resistencia a la tracción del límite elástico, la resistencia mecánica en caliente, la dureza, la templabilidad, la resistencia a la fatiga,

la resistencia al desgaste, la tenacidad, la resistencia al calor, la resistencia a la corrosión, a la formación de cascarilla, a la remanencia y a la fuerza coercitiva.

El cromo es un intenso formador de carburos y reduce la región gamma. Cuando se añade para incrementar la resistencia a la corrosión, se debe disolver totalmente en la matriz y no debe formar carburo alguno.

El cromo inhibe la formación de austenita y promueve la formación de ferrita. También aminora en proporción importante, la velocidad crítica de enfriamiento para el temple, por lo que los aceros que contienen más del 12% de Cr templan incluso por enfriamiento al aire.

El cromo proporciona una resistencia a la oxidación y a la corrosión hasta temperaturas aproximadas de 650°C en una variedad de ambientes.

1.9 Teoría Cinética De Reacción

Diferentes técnicas de medidas pueden proporcionar información acerca de la cinética de transformaciones de fases en un material ya que la evolución microestructural se asocia con la velocidad de reacción, de tal forma que con el tratamiento matemático adecuado de los datos obtenidos es posible determinar los parámetros cinéticos de una determinada reacción, como son: orden de reacción (n), energía de activación (Q), el factor pre-exponencial (k_0), la constante de reacción o de velocidad (K) y el calor de reacción (ΔH). [19]

Existen muchas ecuaciones de reacciones empíricas que intentan explicar las transformaciones que tienen lugar en procesos isotérmicos y no isotérmicos, pues no siempre, las aproximaciones utilizadas en todos estos modelos permiten explicar las

transiciones observadas experimentalmente. Entre estos modelos de reacción destacan: Jonson-Mehl-Avrami (JMA) [20,21], el método Orchardt-Daniels (OD) (1956) [22], el método de Ziabicki (1967)[23], el método de Ozawa (1970)[24], el método de Ozawa para reacciones de cristalización (1971)[25], Método de Ozawa modificado para reacciones de cristalización por Jieping et al. (1993)[26],

Todos estos modelos señalados anteriormente, están afectados por un fenómeno conocido como “Efecto de Compensación Cinética (KCE), el cual tiene que ver con la mutua correlación entre la energía de activación y el factor pre-exponencial en las ecuaciones representativas de estos modelos. En otras palabras cualquier cambio en la energía de activación es compensado por un cambio en el Ln K.

La ecuación que establece el estudio de las transformaciones de fase viene expresada como:

$$\frac{dY}{dt} = \Psi(Y, T, t) = K(T, t)G(Y) \quad (1.12)$$

donde Ψ es una función geométrica que describe la evolución de la fracción transformada Y en función de la temperatura T y del tiempo t; K es la constante de reacción o velocidad de reacción asociada al movimiento de soluto cuando estos abandonan la solución sólida y G es el factor de frenado o función cinética.

La dependencia de la fracción transformada Y, con la temperatura T y con el tiempo t, permite recurrir a la ecuación (1.12) para estudiar el progreso de las transformaciones tanto en procesos isotérmicos como en los no isotérmicos.

Integrando la ecuación (1.12), se tiene:

$$g(Y) = \int_0^Y \frac{dY}{G(Y)} = \int_0^t K(T, t) dt \quad (1.13)$$

Considerando que K manifiesta una relación de tipo Arrhenius,

$$K = k_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (1.14)$$

Donde Q representa la energía de activación aparente asociada con la transformación y R es la constante universal de los gases.

1.9.1 Procesos No Isotérmicos

Los procesos no isotérmicos tienen lugar a diferentes temperaturas. Para estos procesos es necesario resolver la ecuación exponencial debido a la dependencia que K tiene con la temperatura. Para velocidades de calentamiento Φ constantes, la ecuación (1.13) se escribe:

$$g(Y) = \int K(T) dt = -\frac{k_0 Q}{\Phi R} \int_{X_0}^X \frac{e^{-X}}{X^2} dX \quad (1.15)$$

donde $X = Q/RT$. Integrando por parte, la ecuación (1.15) se escribe en la forma:

$$g(Y) = \frac{k_0 Q}{\Phi R} \left[\frac{e^{-X}}{X^2} - \int_X^\infty \frac{e^{-X}}{X} dX \right] \quad (1.16)$$

La integral que aparece en la ecuación (1.16) se conoce como la integral exponencial o integral térmica y no tiene solución analítica [27]. De todos los estudios realizados para tratar de evaluar esta ecuación, el más práctico hace un desarrollo en serie de la integral de la ecuación (1.16) [28]

Empleando la técnica de iso-conversión en los procesos no isotérmicos, Luiggi [29], propone calcular la energía de activación Q a través de la siguiente ecuación:

$$\ln\left(\frac{T^N}{\Phi}\right) = \frac{Q}{RT} + C \quad (1.17)$$

donde T es la temperatura correspondiente a cada valor de Φ y N es un parámetro fenomenológico cuyo valor se puede determinar ajustando la ecuación (1.17) hasta reproducir experimentalmente la energía de activación.

1.10 Fracción Transformada

Toda técnica de medida susceptible a la transformación estructural nos permite asociar la variación de la propiedad medida con la evolución de la propiedad misma bien sea en el tiempo o en la temperatura. El cambio estructural se asocia con la fracción de la nueva fase formada y recibe el nombre de fracción transformada o extensión de la conversión, de tal forma que la propiedad medida durante un proceso es proporcional a la fracción transformada Y de dicho proceso, en la práctica la misma se mide como:

$$Y(t) = \frac{J(t) - J(0)}{J(f) - J(0)} \quad (1.18)$$

Donde J(0) y J(f) son los valores de la propiedad medida al principio y al final de la reacción. En la teoría de las reacciones, conocer la fracción transformada, permite proponer una ecuación de evolución que lleva a la caracterización de la transformación de fase.

1.11 Teoría De Resistividad En Electrones Libres

La resistividad eléctrica es un coeficiente de transporte que mide la relación existente entre el campo eléctrico aplicado y el flujo de electrones que se genera

debido a la transferencia de momentum y energía que ocurre cuando los electrones son disipados por centros dispersivos, tales como: impurezas, defectos o vibraciones en la red.

El modelo de electrones libres puede ser aplicado a las aleaciones que se le han agregado cierta concentración de impurezas metálicas siempre y cuando las mismas se acomoden en la red por sustitución [30]. Entre los motivos que originan esta dispersión podemos mencionar: El desplazamiento de los átomos de sus posiciones debido a la agitación térmica, la presencia de átomos de otro material (caso de las aleaciones) y la disolución de la red en el estado líquido y en los casos de materia amorfa [31]. Aun siendo la conductividad la propiedad eléctrica más importante en los metales, también se producen otros efectos interesantes relacionados con los fenómenos eléctricos. Los electrones en los metales, pueden aumentar su energía cinética bajo la influencia de un campo eléctrico, y son capaces de ocupar niveles más elevados de energía, pero, sin embargo, las ondas electrónicas no tienen libre el camino para atravesar el retículo cristalino, porque los iones metálicos que forman éste, producen efectos de difracción que se oponen a ello. Los efectos de difracción se pueden originar por dos causas: vibración térmica del retículo e imperfecciones reticulares.

La resistividad eléctrica en los metales puros es el resultado de la mutua acción entre dos sistemas de ondas de los electrones y las vibraciones térmicas del retículo cristalino.

La ley de Ohm establece la relación entre la densidad de corriente \vec{J} y el campo eléctrico externo \vec{E} , la cual viene expresada como

$$\vec{J} = \sigma \vec{E} \quad (1.19)$$

Donde σ es la conductividad del material y está relacionada con la resistividad del material por medio de la expresión

$$\rho = \frac{1}{\sigma} \quad (I.20)$$

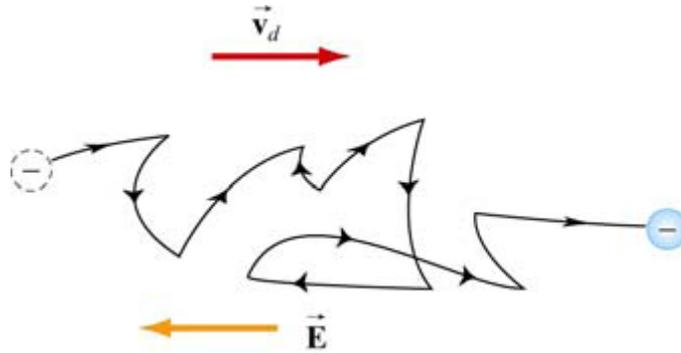
Todo lo anterior se resume en el modelo desarrollado por Paul Drude hacia el 1900, para explicar las propiedades de transporte de electrones en materiales (especialmente en metales). Este modelo se basa en la aplicación de la teoría cinética a los electrones en un sólido. Supone que el material contiene iones positivos inmóviles y que un "gas de electrones" clásicos, que no interactúan entre si de densidad n , donde el movimiento de cada uno se encuentra amortiguado por una fuerza de fricción producto de las colisiones de los electrones con los iones, caracterizada por un tiempo de relajación τ . [32]

Por otra parte, la densidad de corriente también se puede definir como

$$\vec{J} = ne \vec{v}_d \quad (1.21)$$

Donde e , es la carga de cada portador, n representa el número de portadores de carga por unidad de volumen y \vec{v}_d la velocidad de arrastre. Físicamente, representa la velocidad promedio de los portadores de carga dentro de un conductor cuando un campo eléctrico es aplicado. Como se sabe un electrón no viaja en línea recta dentro de un conductor; sino que, su camino es algo errático, tal como se muestra en la figura I-16. [33]

Figure 1.16 Movimiento de un electrón en un conductor.



El electrón en el conductor experimenta una fuerza eléctrica, $\vec{F}_e = -e \vec{E}$ la cual le proporciona una aceleración,

$$\vec{a} = -\frac{e \vec{E}}{m_e} \quad (1.22)$$

Esta aceleración, que ocurre en un tiempo breve entre choques, le permite al electrón adquirir una pequeña velocidad de arrastre. Siendo t el tiempo desde la última colisión y \vec{v}_0 la velocidad inicial, entonces la velocidad del electrón después de un tiempo t es,

$$\vec{v} = \vec{v}_0 - \frac{e \vec{E}}{m_e} t \quad (1.23)$$

El promedio de \vec{v} sobre todos los intervalos es

$$\langle \vec{v} \rangle = \langle \vec{v}_0 \rangle - \frac{e \vec{E}}{m_e} \langle t \rangle \quad (1.24)$$

La cual es igual a la velocidad de arrastre \vec{v}_d . Puesto que en la ausencia de campo eléctrico, la velocidad del electrón es completamente aleatoria en el espacio, $\langle \vec{v}_0 \rangle = 0$. Si $\tau = \langle t \rangle$ es el tiempo promedio característico entre colisiones sucesivas (tiempo libre medio), se tiene

$$\langle \vec{v}_d \rangle = -\frac{e \vec{E}}{m_e} \tau \quad (1.25)$$

Sustituyendo este resultado en la ec. (1.21) tenemos

$$J = \frac{n e^2 E}{m_e} \tau \quad (1.26)$$

Comparando esta expresión con la ley de Ohm, ec (1.19), se obtienen las siguientes relaciones para la conductividad y resistividad

$$\sigma = \frac{n e^2 \tau}{m_e} \quad (1.27)$$

$$\rho = \frac{m_e}{n e^2 \tau} \quad (1.28)$$

La ec. (1.28) representa al modelo de Drude. Por medio de ella se obtienen valores aproximados de la resistividad, pero sin embargo sobrevalora el número de portadores y subestima la velocidad de estos, ya que es un modelo clásico que no tiene en cuenta la naturaleza cuántica de los electrones. [34]

Para resolver la incongruencia, se aplicó la ecuación de transporte de Boltzman [35]

$$\left(\dot{r} \nabla_r + \dot{k} \nabla_k \right) f(r, k) = \left(\frac{\partial f(r, k)}{\partial t} \right)_{colision} \quad (1.29)$$

Donde k es el momento y r es la posición de los portadores. $f(r, k)$ es la función de distribución que se define como el número de electrones que hay en un volumen en torno a r con un momento contenido entre los valores de k y $k+dk$.

El término $\left(\frac{\partial f(r, k)}{\partial t} \right)_{colision}$ representa la variación con respecto a t del número de electrones en el volumen alrededor de r debido a las colisiones.

Utilizando el método de aproximación del tiempo de relajación (τ), el término de colisiones se expresa como

$$\left(\frac{\partial f(r, k)}{\partial t} \right)_{colision} = \frac{f - f_0}{\tau} \quad (1.30)$$

De acuerdo a las siguientes condiciones: colisiones elásticas $\vec{E} = \vec{E}'$, superficie de Fermi esférica $|k| = |k'|$, y difusión isotrópica, se obtiene una expresión similar a la de Drude

$$\rho = \frac{m^*}{n e^2 \tau(E_F)} \quad (1.31)$$

Donde ahora existe una relación del tiempo de relajación con la energía de Fermi y la masa de los portadores se sustituye por la masa eficaz de los mismos.

1.11.1 Regla De Mathiessen

Si no existe una correlación entre las causas que producen las colisiones de los electrones, entonces se tiene

$$\frac{1}{\tau} = \sum_i \frac{1}{\tau_i} \quad (1.32)$$

Donde τ_i es el tiempo de relajación asociado con cada proceso de colisión.

Sustituyendo la ec. 1.32 en la ec. 1.31 tenemos

$$\rho = \sum_i \frac{m^*}{n e^2 \tau_i(E_F)} \quad (I.33)$$

Existen tres contribuciones posibles a la resistividad en los metales. Primeramente tenemos la **resistividad residual** ρ_0 , como consecuencia de las imperfecciones e impurezas en la red cristalina. Estas imperfecciones se pueden dividir en varios grupos. Puntuales y aisladas, como los huecos vacantes,

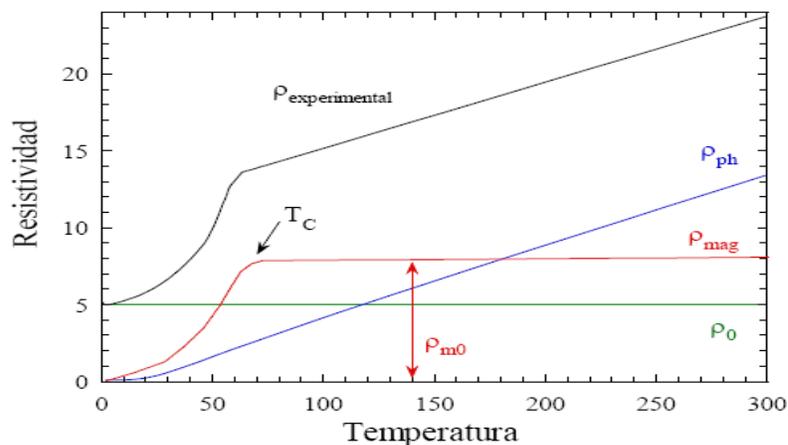
intersticiales e impurezas químicas o isotópicas. Impurezas lineales, como las dislocaciones. Imperfecciones de superficies, como las fronteras de granos. Impurezas de Volumen, como los compuestos sustitucionales y los defectos de apilamientos. La segunda contribución la hace la **resistividad fonónica** ρ_f , la cual se debe a la interacción de los electrones con la vibración de la red. Los fonones perturban el potencial periódico al que están sometidos los electrones haciendo que éstos colisionen y aumenten la resistividad. Por último tenemos la **resistividad magnética** ρ_m , que aparece en materiales magnéticos y tiene una dependencia térmica en función del comportamiento magnético. En la figura 1-17 se puede ver el aporte de cada una de ellas a la resistividad.

De acuerdo a lo anterior se tiene que la resistividad total se expresa como

$$\rho = \rho_0 + \rho_f + \rho_m \quad (1.34)$$

La ec. 1.26 corresponde a la regla de Mathiessen y permite estudiar en forma separada las diversas contribuciones a la resistiividad.

Figura 1.17 Contribución a la resistividad según la regla de Mathiessen



CAPÍTULO II

ASPECTOS EXPERIMENTALES

2.1 Material y Equipo Utilizado

Se utilizaron tres tipos de aceros microaleados de bajo contenido en carbono. Estas muestras fueron obtenidas de la empresa Acería Eléctrica de Palanquillas de la CVG Siderúrgica del Orinoco y las composiciones químicas se muestra en la Tabla N° 1

Tabla N° 1. Composición química para las muestras de Acero.

| MUESTRA | %C | %Mn | %Cr | %Ni | %V | %Nb | %Si | %Al | %Cu |
|---------|------|------|------|------|------|-------|------|------|-------|
| M1 | 0,17 | 0,80 | 0,13 | 0,07 | 0,06 | 0,001 | 0,14 | --- | 0,028 |
| M2 | 0,22 | 1,55 | 0,17 | 0,18 | 0,12 | 0,04 | 0,20 | 0,02 | --- |
| M3 | 0,27 | 1,55 | 0,17 | 0,18 | 0,12 | 0,04 | 0,20 | 0,02 | --- |

2.2 Tratamiento Térmico

Las muestras fueron sometidas a tratamiento térmico de puesta en solución a 1100°C en una atmosfera dinámica de Ar durante 30, 60 y 120 minutos seguida de un temple en agua a 20°C.

Para el tratamiento térmico se utilizó el horno adaptado al dilatómetro electrónico NETZSCH, modelo 402E.

Figura 2.1 Fotografía del horno electrónico integrado al Dilatómetro Marca NETZSCH, modelo 402E



2.2.1 El Temple

El tratamiento de temple consiste en austenizar al acero total o parcialmente para luego enfriarlo a una velocidad suficientemente alta como para obtener una fracción significativa de martensita en la estructura (en general no menor del 50%). [36].

El temple puede ser de carácter Superficial, Volumétrico y Local. Se puede dar por inmersión, por aspersion (spray) o neblina y por una matriz metálica refrigerada.

Para la realización de este trabajo de investigación se aplicó un temple por inmersión.

2.3 Análisis Térmico

El análisis térmico incluye un conjunto de técnicas analíticas que estudian el comportamiento térmico de los materiales [37]. Un material, al ser calentado o enfriado, sufre cambios en su estructura y composición química: fusión, solidificación, cristalización, oxidación, descomposición, transición, expansión, sinterización, etc. Estas modificaciones pueden ser analizadas midiendo la variación de distintas propiedades de la materia en función de la temperatura.

2.4 Técnicas De Análisis Térmico

Entre las técnicas de análisis térmico destacan:

- Termogravimetría (TG)
- Análisis Térmico Diferencial (DTA)
- Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)
- Análisis Termomecánico (TMA)
- Análisis Dinamomecánico (DMA)
- Técnicas acopladas de análisis de gases involucrados en los procesos en estudio (Técnicas EGA)
- Termogravimetría acoplada a la Espectrometría de Masas (TG-EM)

2.4.1 Calorimetría Diferencial De Barrido (DSC)

La Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) es una técnica termoanalítica que se usa para monitorear los cambios en la energía térmica asociados con las transformaciones físicas y químicas de los materiales como función de la temperatura.[38, 39].

Luego de la puesta en solución de las muestras, las mismas fueron preparadas y cortadas en forma de láminas de aproximadamente $4,1 \times 4,1 \text{ mm}^2$ y una masa de $(31,0 \pm 0,1) \text{ mg}$, para luego ser calentadas a razón fija de calentamiento de 5, 10, 20 y $40 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ desde 25°C hasta 1100°C , utilizando para ello un Sistema Controlador de Análisis Térmico (TASC), modelo 449-C Jupiter, de la NETZSCH, el cual alcanza hasta un máximo de $1650 \text{ }^\circ\text{C}$.

Figura 2.2 Fotografía del Sistema Controlador de Análisis Térmico (TASC), modelo 449-C Jupiter. Marca NETZSCH



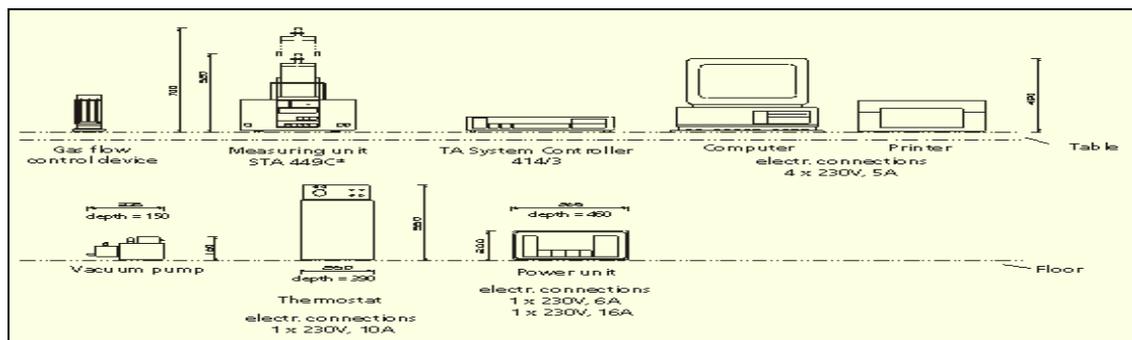
2.4.2 Termogravimetría (TG)

La termogravimetría se define como el estudio del cambio de masa en una muestra, en función de la temperatura, tiempo, y/o atmósfera [37], sometida a tratamiento térmico. La termobalanza que es usada en esta técnica está conformada por una balanza de precisión y un horno, adaptada para medir de forma continua los cambios de peso en función de la temperatura.

TG proporciona información que puede ser usada para determinar cuantitativamente las reacciones a altas temperaturas, las estabilidades térmicas de sustancias sólidas y líquidas, identificar productos de reacciones intermedias, determinar la cinética de reacción, también se puede determinar con esta técnica las velocidades de reacción y energías de activación en procesos de evaporación y sublimación.

Las medidas termogravimétricas en este trabajo fueron hechas con el mismo equipo y bajo las mismas condiciones señaladas en DSC ya que estas dos técnicas se realizan de manera simultánea con ese módulo.

Figura 2.3 Esquema del Sistema Controlador de Análisis Térmico (TASC), modelo 449-C Jupiter. Marca NETZSCH.



2.5 Resistividad Eléctrica

La resistividad eléctrica (ρ) es medida empleando la Técnica de Van Der Pauw. Se trata de una técnica de medición de cuatro puntas de contactos, en la que el espesor de la muestra es la única dimensión física que se requiere para aplicarla [40]. De acuerdo a la figura 2.4, la corriente I pasa a través de dos de esos contactos resultando una diferencia de potencial V_1 que es medida en los otros dos contactos. La corriente se hace pasar ahora en una combinación diferente de contactos y el voltaje V_2 se mide en los dos siguientes. La resistividad, ρ , viene dada entonces por

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} \left[\frac{V_1 + V_2}{2I} \right] f \left(\frac{V_1}{V_2} \right) \quad (2.1)$$

Donde d es el espesor de la muestra y el factor de corrección viene expresado por

$$f \left(\frac{V_1}{V_2} \right) = 1 - 0.347 \left[\frac{V_1 - V_2}{V_1 + V_2} \right]^2 - 0.092 \left[\frac{V_1 - V_2}{V_1 + V_2} \right]^4 \quad (2.2)$$

Para resistividad eléctrica se usaron placas cuadradas de aproximadamente $(1,0 \pm 0,1) \text{ cm}^2$, con un espesor comprendido entre 0,47-0,53 mm. La resistividad eléctrica fue determinada en condiciones normalizadas y en muestras sometidas a tratamiento térmico de puesta en solución a 1100°C durante 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105 y 120 minutos seguida de un temple en agua a 20°C.

Para realizar las medidas de resistividad se usó una unidad fuente de medida Corriente/Voltaje (SMU) Marca Keithley Modelo 228A. Esta unidad contiene cuatro instrumentos en uno, ya que puede funcionar como fuente de voltaje, medidor de voltaje, fuente de corriente y medidor de corriente. Para la adquisición de los datos de forma automatizada se utilizó una tarjeta de adquisición de datos USB-2527 con una resolución de 16 bits conectada a una computadora Pentium 4.

La medición del espesor de la lámina se realizó empleando un vernier calibrado.

Figura 2.4 Configuraciones para medir ρ cuando la muestra tiene un eje de simetría

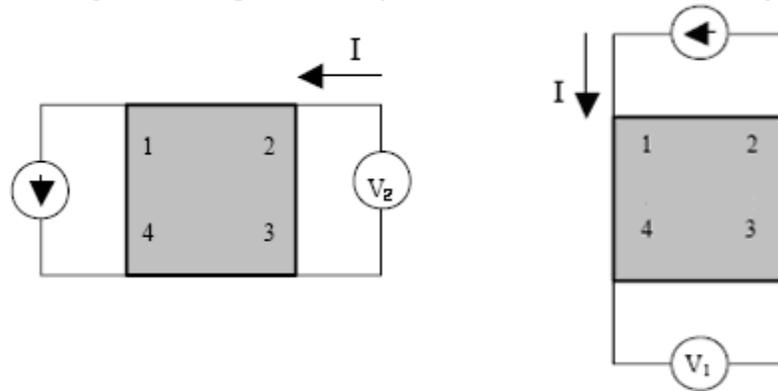


Figura 2.5 Fotografía del sistema de Adquisición de datos de resistividad eléctrica



2.6 Microscopía Óptica (MO)

2.6.1 Preperación De Las Muestras.

Con la finalidad de verificar la evolución de las muestras durante los diferentes tratamientos térmicos realizados se utiliza Microscopía Óptica, la cual refleja el estado micro estructural de las mismas para cada condición.

Antes de tomar las micrografías se cortan las muestras en formas de placas cuyas dimensiones son de 1cm^2 y de un 1 mm de espesor aproximadamente.

La preparación de la superficie se logra, primero con un desbastado grueso para remover las zonas dañadas y oxidadas y con la finalidad de que la superficie quede completamente plana y sin irregularidades. Luego se hace el desbaste fino utilizando papeles abrasivos de carburo de silicio, comenzando con el numero 80, pasando por 120, 240, 400, 600, 1200 y en último lugar con el número 2000. Finalmente se realiza un pulido fino. El pulido fino se realiza mediante un disco giratorio cubierto con un paño especial, húmedo, cargado con partículas abrasivas, en este caso pasta de diamante de $3\ \mu\text{m}$ y $1\ \mu\text{m}$.

Posteriormente se atacaron con una solución que contiene 5 % de ácido nítrico concentrado y 95 % metanol, (Nital al 5%). Esta solución afecta principalmente a la ferrita, por lo que las partículas de otras fases se destacan en la superficie de la muestra tal como obscurecer la perlita en aceros al carbono [41]. También diferencia la perlita de la martensita, revelando los límites de grano de la ferrita.

Las estructuras son observadas con un microscopio metalográfico marca Olympus, modelo CK40M y fotografiadas con una cámara digital de la misma marca

modelo DP-20 de 2 megapíxeles adaptada al microscopio. Se conecta a una computadora a través de la tecnología USB2.0 para descargar las imágenes. La magnificación empleada es de 500X.

Figura 2.6 Fotografía del sistema de microscopía óptica conformado por un microscopio metalográfico marca Olympus, modelo CK40M y una Cámara digital marca Olympus modelo DP-20 conectada a un computador.



2.7 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB)

La microscopia electrónica de barrido es una técnica analítica utilizada para examinar y estudiar la superficie o la estructura cercana a la superficie de muestras volumétricas [42]. Crea una imagen ampliada de las muestras usando electrones

en lugar de luz visible. El MEB muestra imágenes tridimensionales muy detalladas con mucha más resolución que la obtenida con el microscopio óptico. Las imágenes creadas sin luz visible aparecen en la pantalla en blanco y negro.

El estudio micro-estructural de las diferentes muestras se realizó haciendo uso de un Microscopio Electrónico de Barrido con Emisión de Campo, Hitachi S-800-FE, con un voltaje de aceleración de hasta 100 kV, dotado de un analizador de espectroscopia de rayos X por dispersión en la energía (EDS), modelo PGT-4, disponible en el Instituto de Investigaciones en Biomedicina y Ciencias Aplicadas de la Universidad de Oriente, IIBCAUDO.

Las muestras empleadas para MEB, fueron las mismas que se utilizaron en **MO**.

2.8 Microanálisis Químico En El MEB

Cuando una muestra es bombardeada por electrones de energía apropiada, se produce la emisión de rayos X cuyas energías y abundancia relativa dependen de la composición de la muestra. El uso de este fenómeno para analizar el contenido elemental de microvolúmenes (desde una a varios cientos de micras cúbicas) es lo que se conoce normalmente como microanálisis químico por EDS.

2.8.1 EDS (Espectroscopía De Rayos X Por Dispersión En La Energía)

Es el microanálisis por EDS, en el que la emisión de rayos X se ordena electrónicamente.

El microanálisis químico por EDS se basa en transiciones electrónicas entre

capas internas del átomo. En realidad, hay varios niveles de energía y por tanto varios mecanismos potenciales de rellenar vacantes dentro de cada átomo. Por ejemplo una muestra de hierro puro emitirá rayos X de distintas energías [43]. No obstante cabe decir que cuando se excita una muestra con electrones de suficiente energía, cada átomo de dicha muestra emite un único y característico espectro de rayos X. Además, para unas condiciones de análisis dadas el número de rayos X emitidos para cada elemento aparece más o menos relacionado con la concentración del elemento en la muestra analizada.

CAPÍTULO III

ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE LOS DE RESULTADOS

3.1 Calorimetría Diferencial De Barrido (DSC)

En las figuras 3.1 a la 3.3 se muestran en forma esquemática el flujo de calor en función de la temperatura para los aceros M1, M2 y M3 respectivamente, calentados a razones de 5, 10, 20 y 40°C/min. Estos calentamientos fueron realizados para muestras en condiciones de normalizado y en muestras sometidas a tratamiento térmico de puesta en solución a 1100°C durante 30, 60 y 120 minutos, así como para las muestras puestas en solución a 1100°C y calentadas durante 120 minutos a las temperaturas correspondientes a los picos de transformación endotérmica que ocurren en las mismas.

En estos flujogramas se aprecian una sucesión de valles y picos característicos de los distintos procesos de transformación que se dan indistintamente y que guardan relación indudablemente con la razón de calentamiento, en cada una de las muestras estudiadas. A diferencias de los aceros en estado normalizado, el tratamiento de puesta en solución genera en cada una de ellos la aparición de una segunda transformación endotérmica. De manera general podemos observar valles amplios que aumentan con la razón de calentamiento y finalizan en su mayoría en puntos de intersección correspondientes a temperaturas comprendidas entre 370°C-436°C para M1, 300°C-440°C para M2 y 266°C-450°C para M3, respectivamente. Seguidamente ocurren transformaciones exotérmicas relacionadas con un proceso difusivo aparentemente y que se atenúan con la disminución de la razón de calentamiento. Posterior a esto aparecen transformaciones endotérmicas de carácter difusivo y muy

puntual (picos) en las muestras, ubicadas, en promedio, en la vecindad de 750°C para M1 y 743°C para las muestras M2 y M3, con ligeros desplazamiento de los picos hacia temperaturas menores con el aumento de la razón de calentamiento. Esta transformación está cercana al límite específico que define la formación del eutectoide. Los flujogramas muestran además, una segunda transformación endotérmica que al igual que la primera es puntiaguda y con un leve desplazamiento hacia la izquierda según va aumentando la razón de calentamiento. Estas transformaciones ocurren alrededor de 780°C para M1 y 873°C para los aceros M2 y M3 respectivamente, pero el proceso no está claro si es de carácter difusivo o involucra otro tipo de transformación como la martensítica. Por último se evidencian transformaciones exotérmicas en la región de austenización. Note la diferencia muy particular del flujograma para la muestra M2 en condición normalizada (Fig. 3.2) donde luego de la transformación endotérmica puntual ocurre una exotérmica muy bien definida asociada a la precipitación de carburos que no aparecen en los flujogramas de las otras microestructuras.

Figura 3.1. Flujograma de la muestra M1 puesta en solución a 1100°C.
 (a) Normalizada (b) 30 min. (c) 60 min. (d) 120 min.

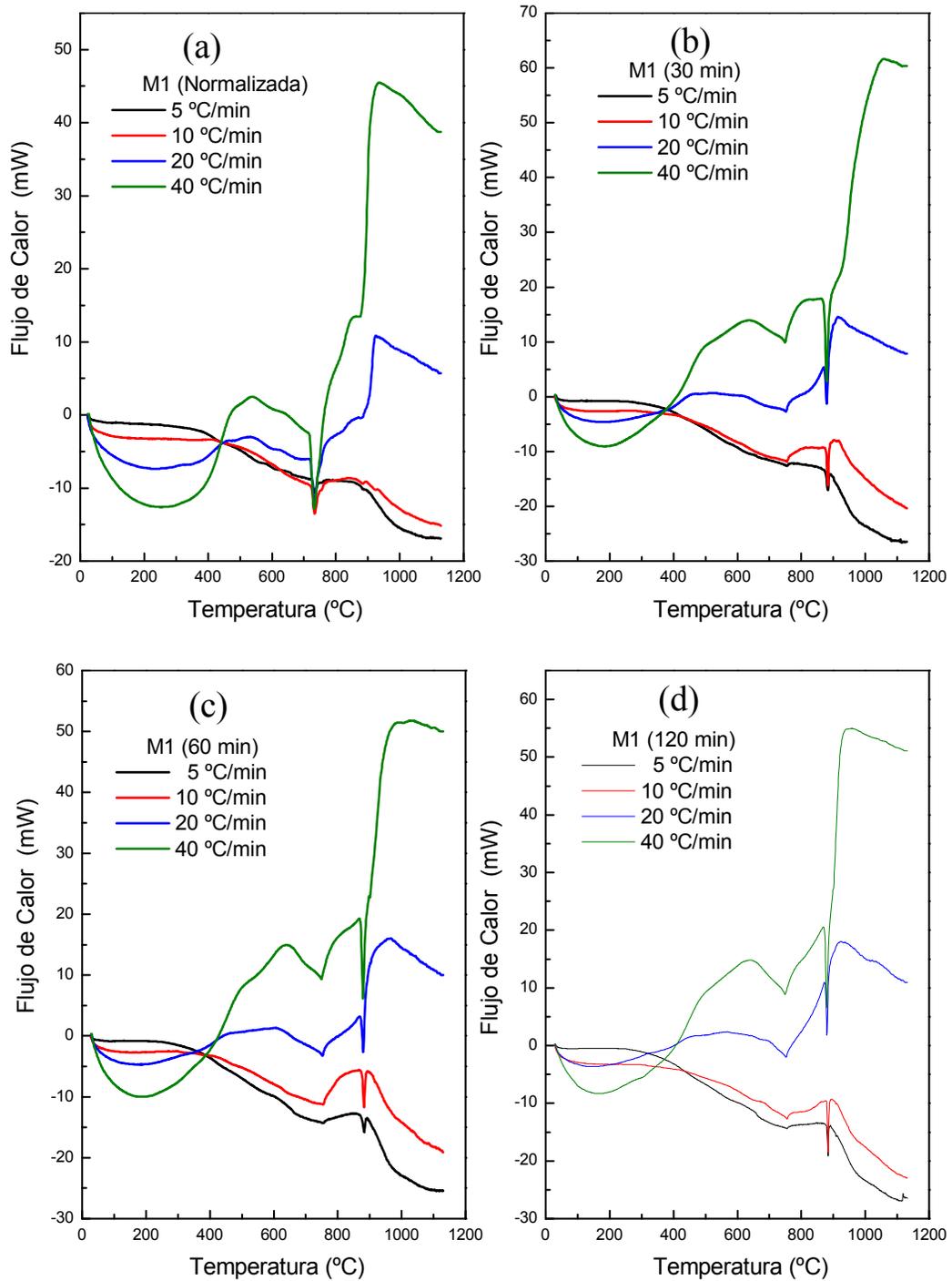


Figura 3.2. Flujograma de la muestra M2 puesta en solución a 1100°C.
(a) Normalizada (b) 30 min. (c) 60 min. (d) 120 min.

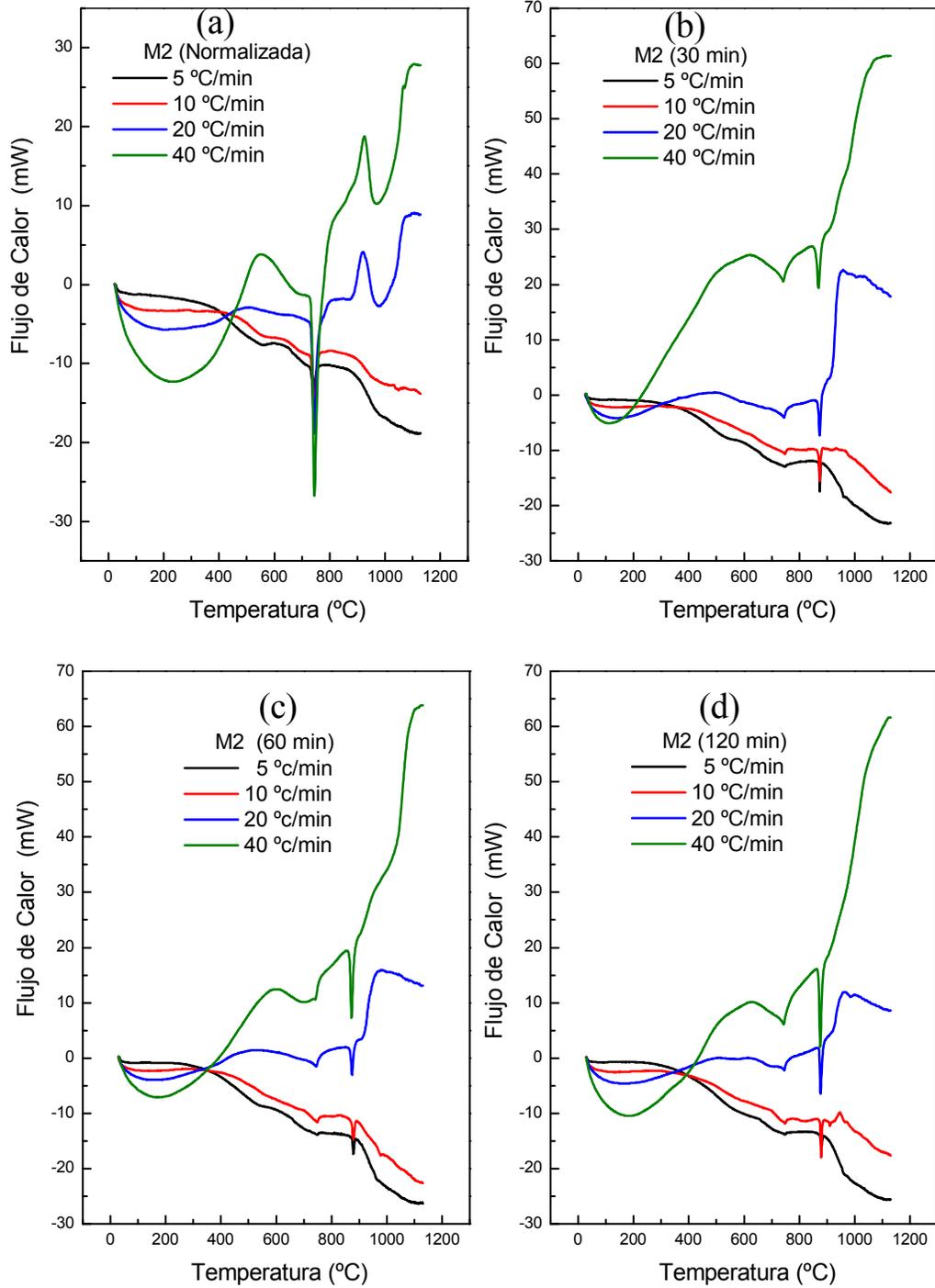
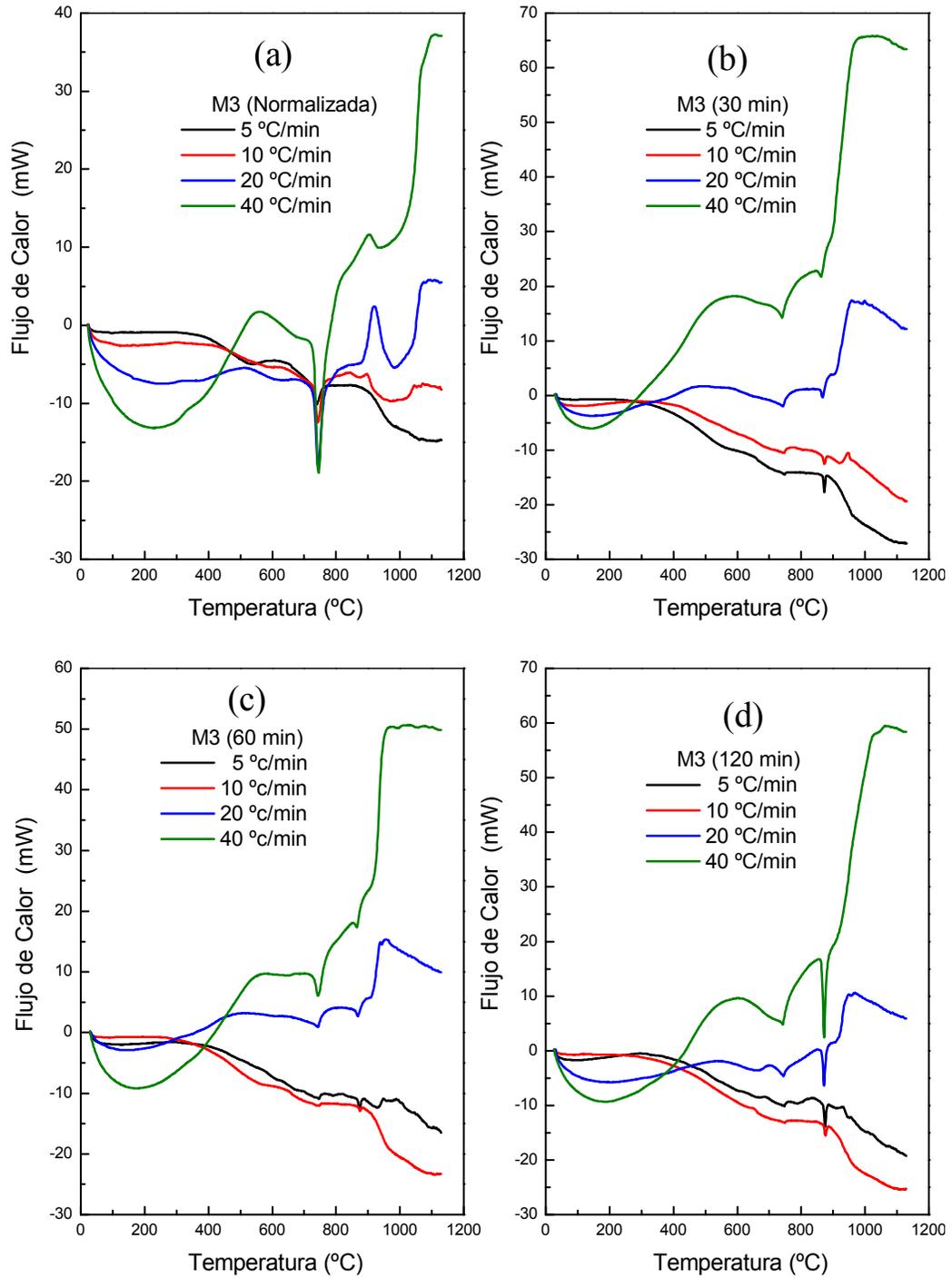


Figura 3.3. Flujograma de la muestra M3 puesta en solución a 1100°C.
(a) Normalizada (b) 30 min. (c) 60 min. (d) 120 min.



Las figuras 3.4 a la 3.6 corresponden a los flujogramas de los aceros M1, M2 y M3 que han sido re-envejecidos a las temperaturas de los picos de transformación. Los mismos evidencian que el efecto del recocido parece no afectar la ubicación de los picos primarios. Sin embargo un análisis minucioso revela que el intervalo de temperatura de las transformaciones en el segundo pico, relacionado con la precipitación o disolución de carburos, se desplaza hacia temperaturas ligeramente menores en la medida que aumenta la razón de calentamiento en los aceros re-envejecidos, en comparación con los aceros puestos en solución a 1100°C durante 120 minutos tal como se muestran en la parte (d) de las figuras 3.1 a la 3.3 con la parte (b) de las figuras 3.4 a la 3.6. Estos valores también son mostrados en la tabla N° 2.

El efecto del tratamiento térmico a la temperatura de austenización se hace evidente, ya que tiempos más prolongados permite la disolución de carbono y otros elementos en la solución sólida austenítica en mayor cantidad y por ende arroja con el temple una mayor concentración de martensita. La explicación de la similaridad del comportamiento genérico en las muestras recocidas a la temperatura de austenización y la temperatura del pico se debe a que al ser templadas a bajas temperaturas se propicia la formación de martensita que luego se disuelve como es mostrada por la amplia transformación endotérmica para temperaturas por debajo de 500 °C. Note que en las muestras normalizadas esta transformación es mas acentuada aún debido a la disolución de otros carburos existentes en esa microestructura.

Figura 3.4. Flujograma de la muestra M1 puesta en solución a 1100 °C por 120 min. (a) re-envejecida a 750 °C por 120 min. (b) re-envejecida a 880 °C por 120 min.

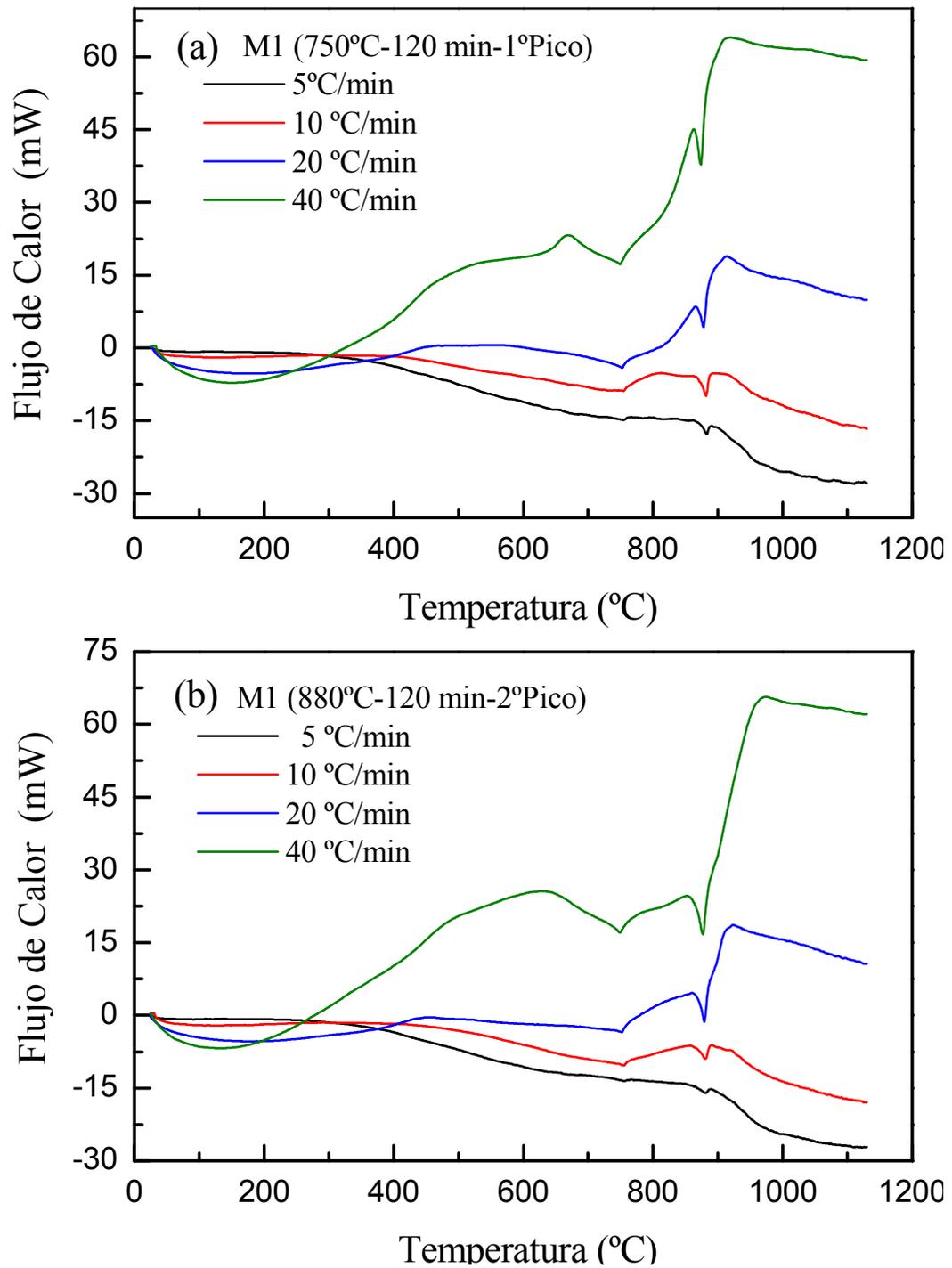


Figura 3.5. Flujograma de la muestra M2 puesta en solución a 1100 °C por 120 min. (a) envejecida nuevamente a 743 °C por 120 min. (b) envejecida nuevamente a 873 °C por 120 min.

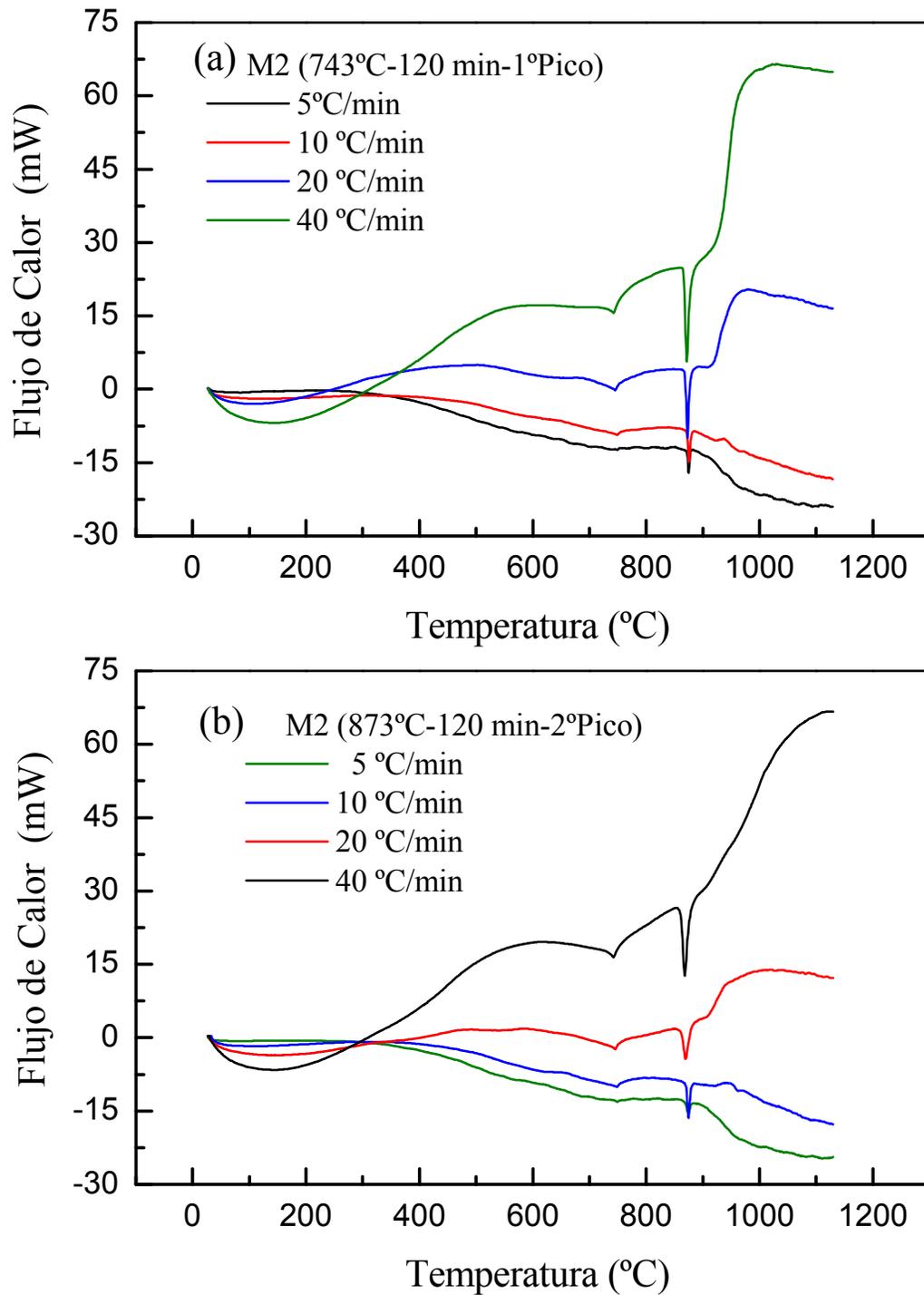


Figura 3.6. Flujograma de la muestra M3 puesta en solución a 1100 °C por 120 min. (a) envejecida nuevamente a 743 °C por 120 min. (b) envejecida nuevamente a 873 °C por 120 min

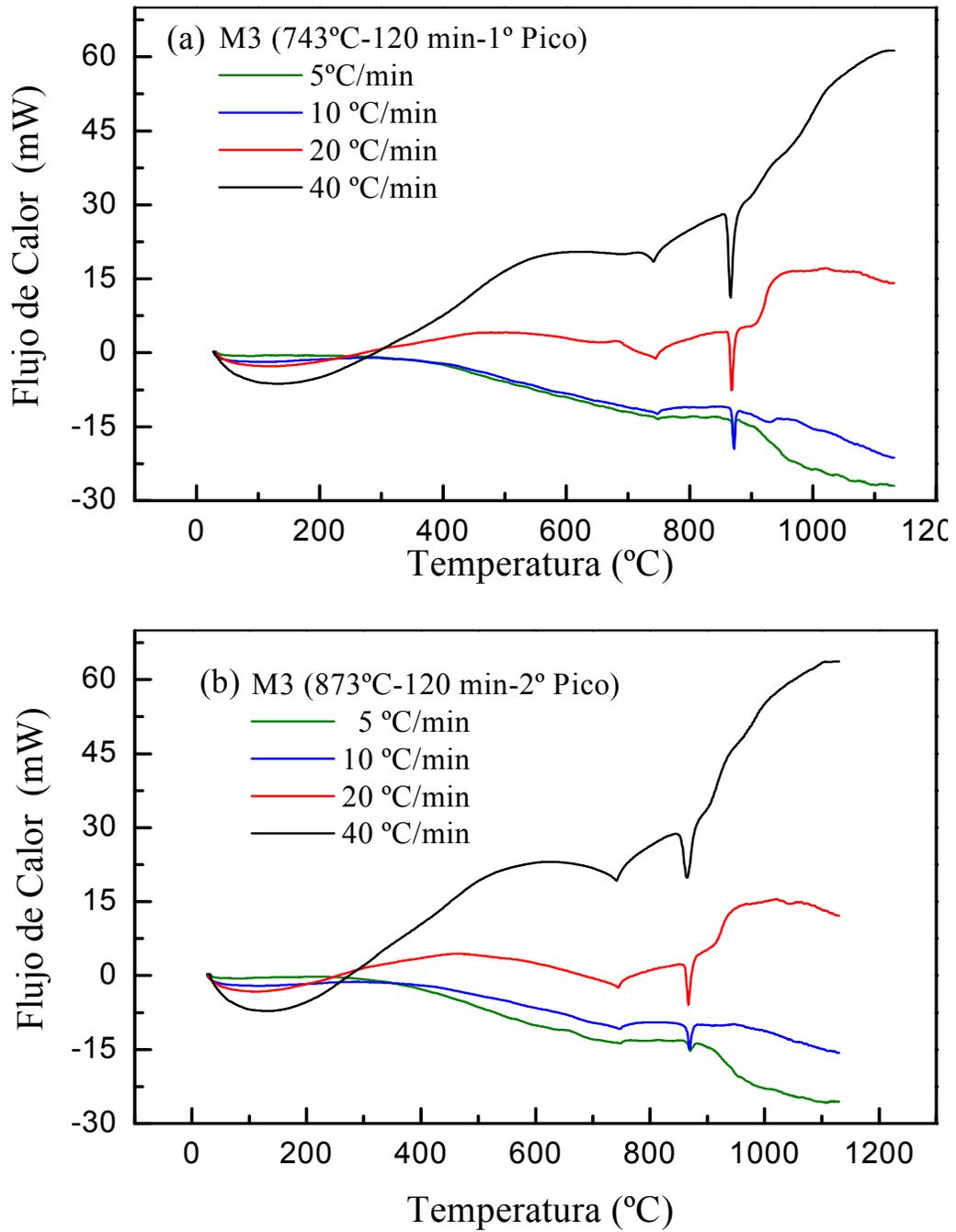


Tabla N° 2. Valores de las temperaturas a las cuales ocurren las transformaciones endotérmicas (2° pico) en los aceros M1, M2 y M3 puestos en solución a 1100°C y recocidos a las temperaturas correspondientes al 2° pico.

| R A Z Ó N (°C/min) | M1 (°C) | | M2 (°C) | | M3 (°C) | |
|-----------------------------------|----------------------|-------------------|----------------------|------------------|---------------------|------------------|
| | 1110 °C- 120 min. | 880°C 120 min. | 1110 °C- 120 min. | 873°C 120 min | 1110 °C 120 min. | 873°C 120 min |
| 5 | 883,3 | 881,0 | 880,2 | 875,1 | 876,1 | 870,2 |
| 10 | 883,7 | 880,5 | 878,6 | 874,6 | 874,6 | 869,2 |
| 20 | 880,3 | 879,3 | 876,4 | 869,5 | 871,4 | 867,0 |
| 40 | 879,5 | 876,7 | 875,6 | 868,5 | 871,6 | 864,9 |

3.2 Termogravimetría

En las figuras 3.7 a la 3.9 se muestran en forma esquemática los termogramas en los cuales se aprecia la variación de las masas de los aceros M1, M2 y M3 respectivamente en función de la temperatura. Estos termogramas fueron obtenidos en las mismas condiciones planteadas en DSC ya que son medidas efectuadas de manera simultánea con el mismo equipo. Las curvas TG evidencian al comienzo un comportamiento relacionado con el secado de las muestras en un intervalo de temperatura comprendido entre 30°C y 55°C. En la ocurrencia del primer proceso exotérmico mostrado en DSC vemos que en el intervalo de temperatura que lo comprende hay una ligera ganancia de masa, sostenida hasta el primer pico de la transformación endotérmica en los aceros y que se hace más evidente y en mayor cantidad a partir de la temperatura en la cual ocurre la segunda transformación endotérmica relacionada con precipitación o la disolución de carburos en la solución sólida. Aun cuando se desprecia la transferencia de calor y masa entre la muestra y el

porta-muestra y entre la masa y el gas inerte utilizado en un ambiente de flujo dinámico, se puede pensar que la oxidación que sufre el acero con las altas temperaturas guarda relación con los óxidos y nitruros formados en la superficie de la muestra, siendo esto un factor asociado levemente con la ganancia de masa en las muestras. Las curvas TG para los aceros M1, M2 y M3 respectivamente, calentados a razones de 5, 10, 20 y 40°C/min, en condiciones de normalizado y sometidos a tratamiento térmico de puesta en solución a 1100°C durante 30, 60 y 120 minutos, así como para las muestras puestas en solución a 1100°C y calentadas por 120 minutos a las temperaturas correspondientes a los picos de transformación endotérmica no evidencian una secuencia lógica con las velocidades de calentamiento, ni tampoco muestran un aumento o descenso sostenido con relación al tiempo de tratamiento térmico de las muestras, si embargo es notorio, de acuerdo a la Tabla N° 3, que hay un aumento significativo de masa en las muestras tratadas térmicamente con respecto al estado normalizado. Además se muestra que a medida que aumenta la razón de calentamiento aumenta la masa final, llegando a su máximo valor a los 20°C/min para luego disminuir a 40°C/min.

Si aceptamos que la variación de masa mostrada de manera evidente en los termogramas ocurre principalmente por el mecanismo de oxidación podemos predecir de estas gráficas, debido a la diferencia de pendiente, que en algunos casos coexisten más de un mecanismo de oxidación, sobre todo en las muestras con mayor tiempo en la región de austenización.

Tabla N° 3. Variación de las masas por TG. en diferentes condiciones de medidas para las muestras de aceros M1, M2 y M3.

| M U E S T R A | R A Z Ó N (°C/min) | Normalizado | Puestas en Solución a 1100 °C | | | 750 °C | 880 °C |
|---------------------------------|-----------------------------------|------------------------|-------------------------------|------|------|--------|--------|
| | | Tiempo (minutos) | | | | | |
| | | 0 | 30 | 60 | 120 | 120 | 120 |
| | | Variación de masa (mg) | | | | | |
| M1 | 5 | 0,33 | 0,50 | 0,83 | 0,88 | 0,44 | 0,54 |
| | 10 | 0,41 | 1,08 | 1,15 | 0,48 | 1,27 | 0,99 |
| | 20 | 1,17 | 1,65 | 1,58 | 1,65 | 1,84 | 1,50 |
| | 40 | 1,11 | 0,65 | 1,21 | 1,17 | 1,46 | 1,15 |
| M U E S T R A | R A Z Ó N (°C/min) | Normalizado | Puestas en Solución a 1100 °C | | | 743 °C | 873 °C |
| | | Tiempo (minutos) | | | | | |
| | | 0 | 30 | 60 | 120 | 120 | 120 |
| | | Variación de masa (mg) | | | | | |
| M2 | 5 | 0,22 | 0,85 | 0,42 | 0,45 | 0,47 | 0,28 |
| | 10 | 0,06 | 0,63 | 0,47 | 0,78 | 0,55 | 0,67 |
| | 20 | 0,47 | 1,50 | 1,25 | 0,92 | 1,28 | 1,16 |
| | 40 | 0,27 | 0,63 | 0,46 | 0,75 | 0,54 | 0,65 |
| M U E S T R A | R A Z Ó N (°C/min) | Normalizado | Puestas en Solución a 1100 °C | | | 743 °C | 873 °C |
| | | Tiempo (minutos) | | | | | |
| | | 0 | 30 | 60 | 120 | 120 | 120 |
| | | Variación de masa (mg) | | | | | |
| M3 | 5 | 0,07 | 0,41 | 0,26 | 0,53 | 0,53 | 0,41 |
| | 10 | 0,04 | 0,60 | 0,74 | 1,12 | 0,46 | 0,62 |
| | 20 | 0,47 | 1,42 | 1,17 | 1,11 | 1,35 | 1,13 |
| | 40 | 0,36 | 1,02 | 0,75 | 0,92 | 0,65 | 0,69 |

Figura 3.7. Termograma de la muestra M1 puesta en solución a 1100°C.

(a) Normalizada, (b) 30 min. (c) 60 min. (d) 120 min.

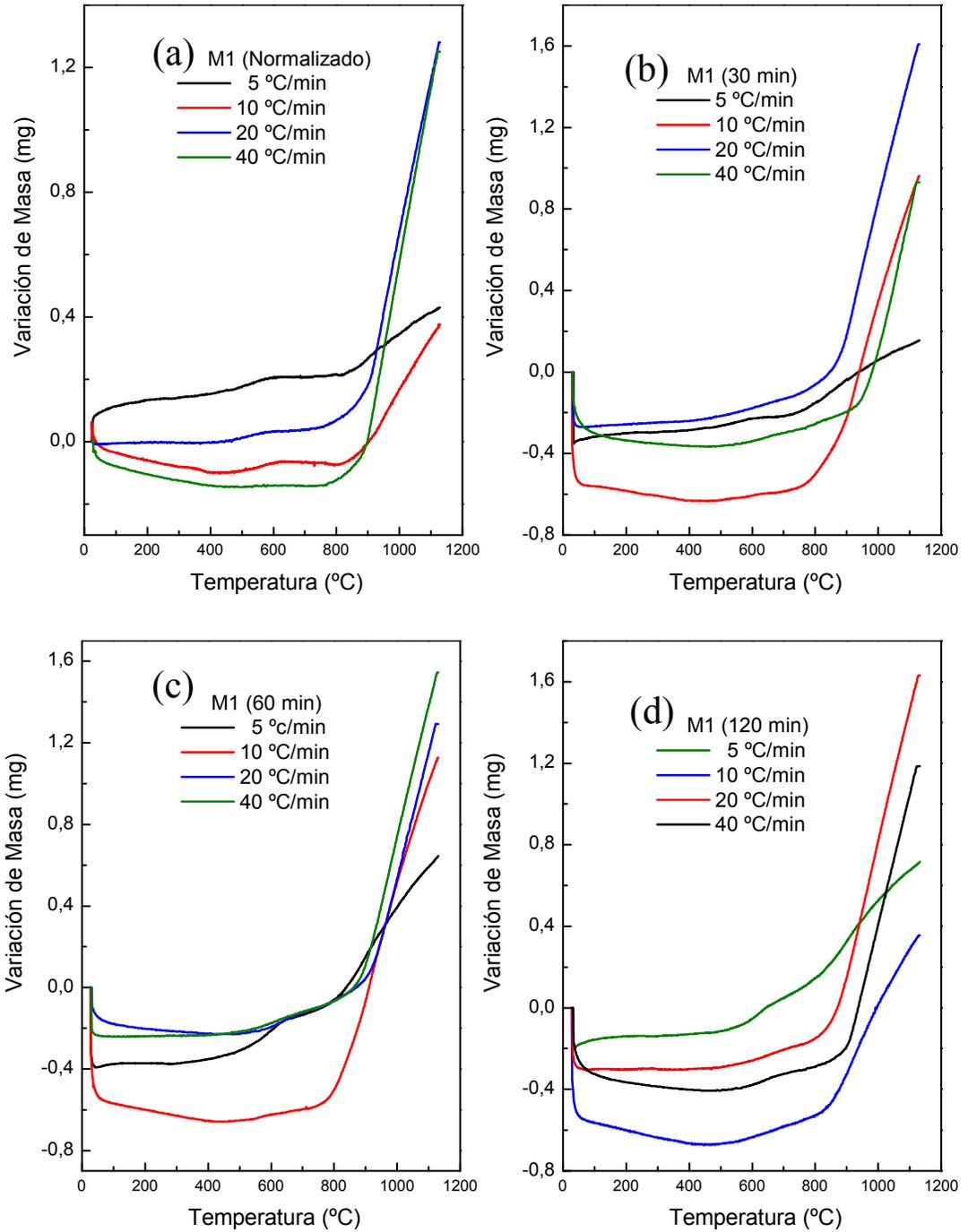


Figura 3.8. Flujo de la muestra M2 puesta en solución a 1100°C.
 (a) Normalizada, (b) 30 min. (c) 60 min. (d) 120 min.

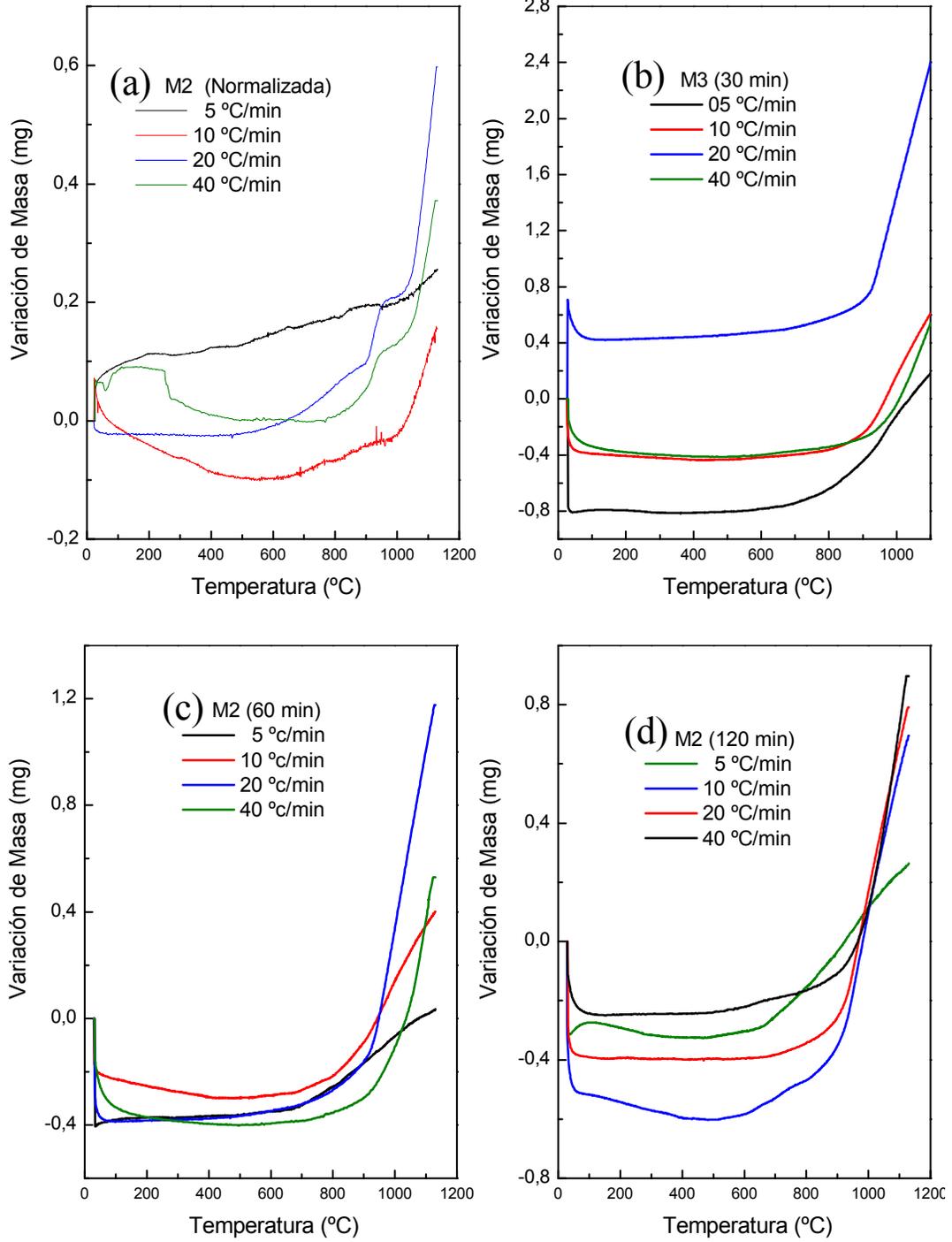
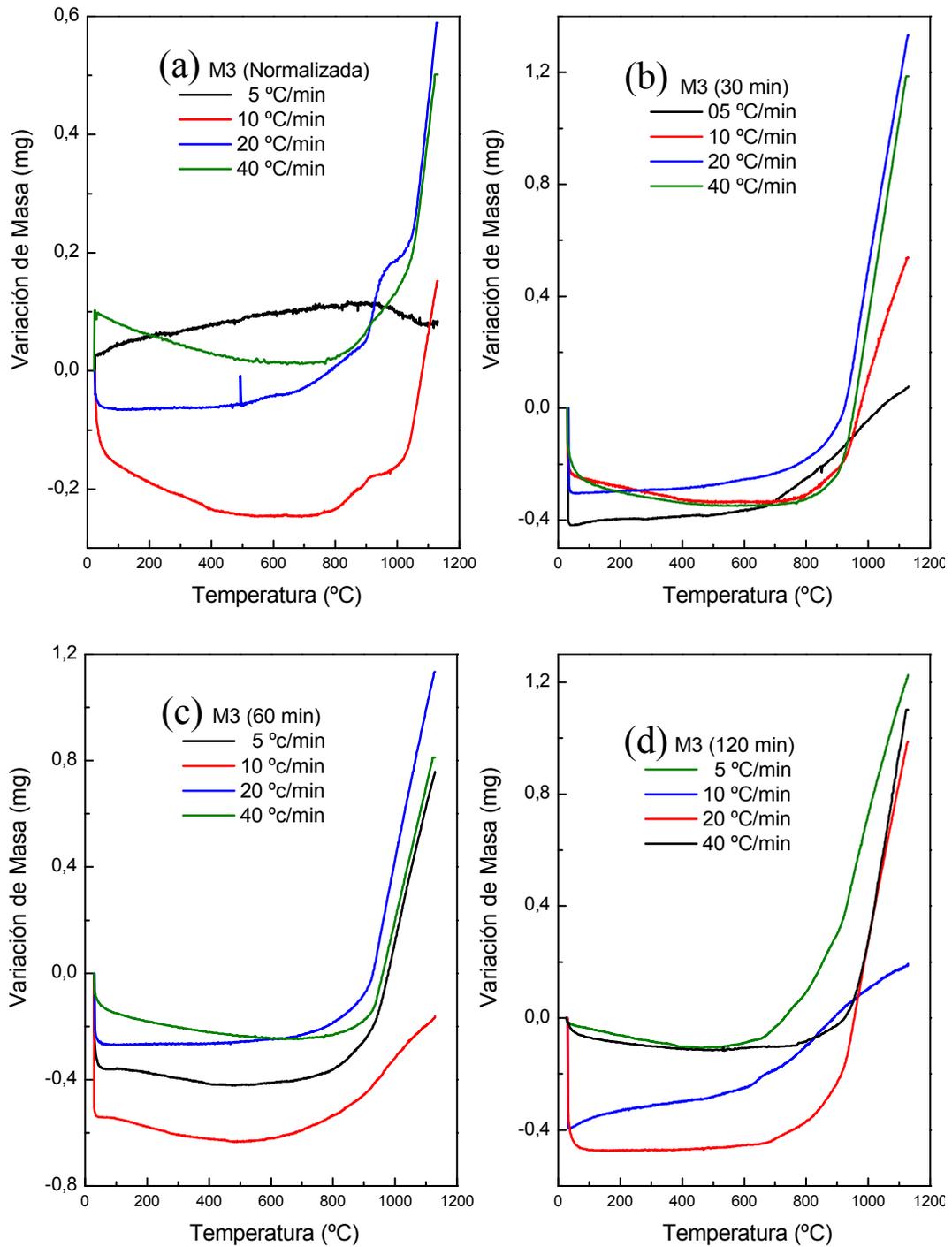


Figura 3.9. Flujoograma de la muestra M3 puesta en solución a 1100°C.
 (a) Normalizada, (b) 30 min. (c) 60 min. (d) 120 min.



En las figuras 3.10 a 3.12 mostramos los termogramas para muestras calentadas durante 120 minutos a temperaturas ubicadas en torno a los picos endotérmicos puntuales mostrados en los termogramas previos. El comportamiento cualitativo obtenido del cambio de masa para temperaturas del primer pico son similares para todas las muestras, excepto para la muestra M3 donde parecen coincidir varios procesos de oxidación. Mientras que para las temperaturas del segundo pico hay una mayor variación en los cambios de masa. Nuevamente atribuimos el comportamiento parecido en cada uno de los aceros a los detalles del temple posterior al envejecimiento, donde cada muestra contendrá una fracción de martensita propia de su composición y las variaciones obtenidas están asociadas a la forma como los átomos propios de cada aleación interactúan con los átomos de oxígeno responsable de la oxidación.

Figura 3.10. Termograma de la muestra M1 puesta en solución a 1100 °C por 120 min. (a) envejecida nuevamente a 750 °C por 120 min. (b) envejecida nuevamente a 880 °C por 120 min.

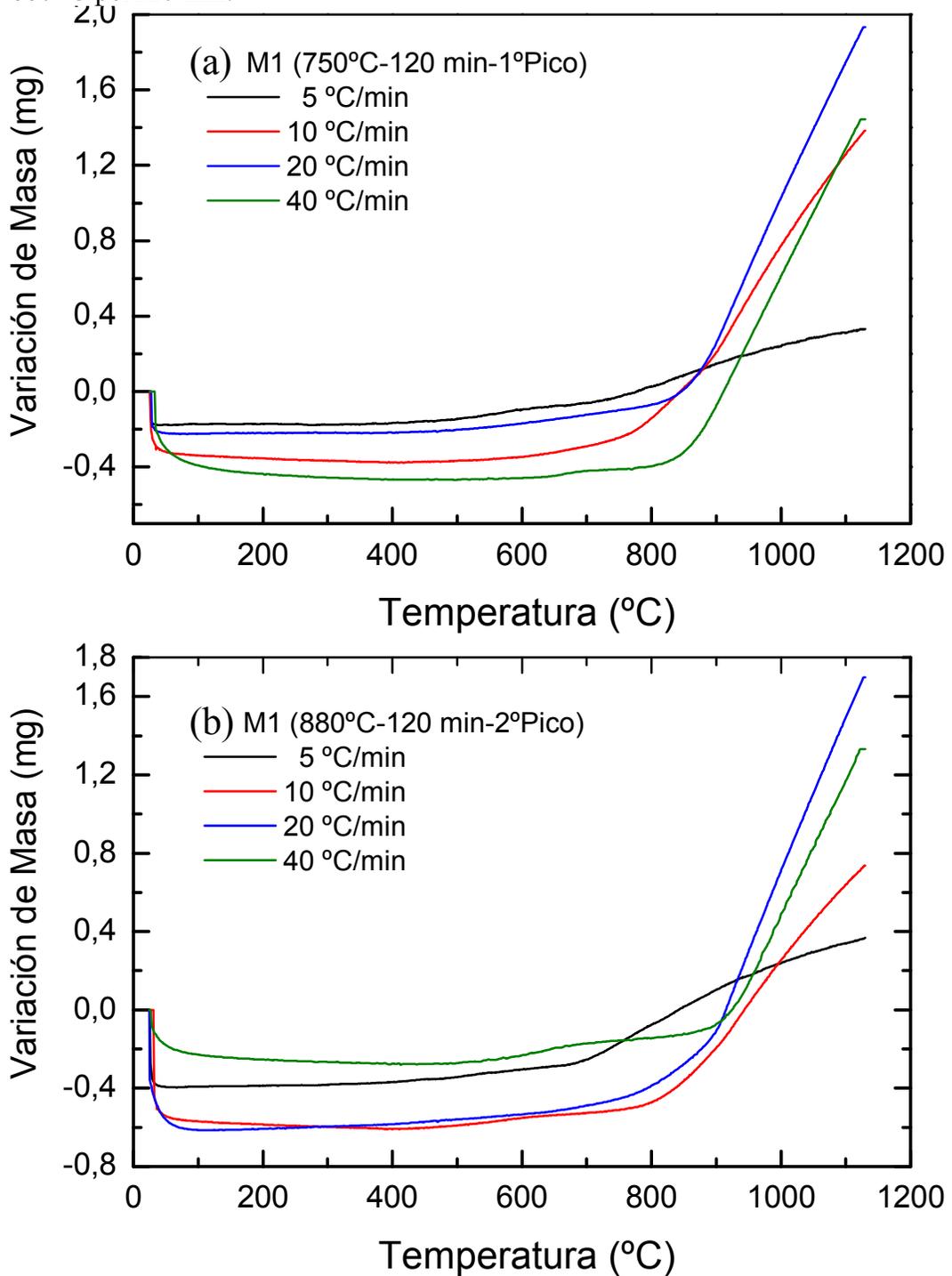


Figura 3.11. Termograma de la muestra M2 puesta en solución a 1100 °C por 120 min. (a) envejecida nuevamente a 743 °C por 120 min. (b) envejecida nuevamente a 873 °C por 120 min.

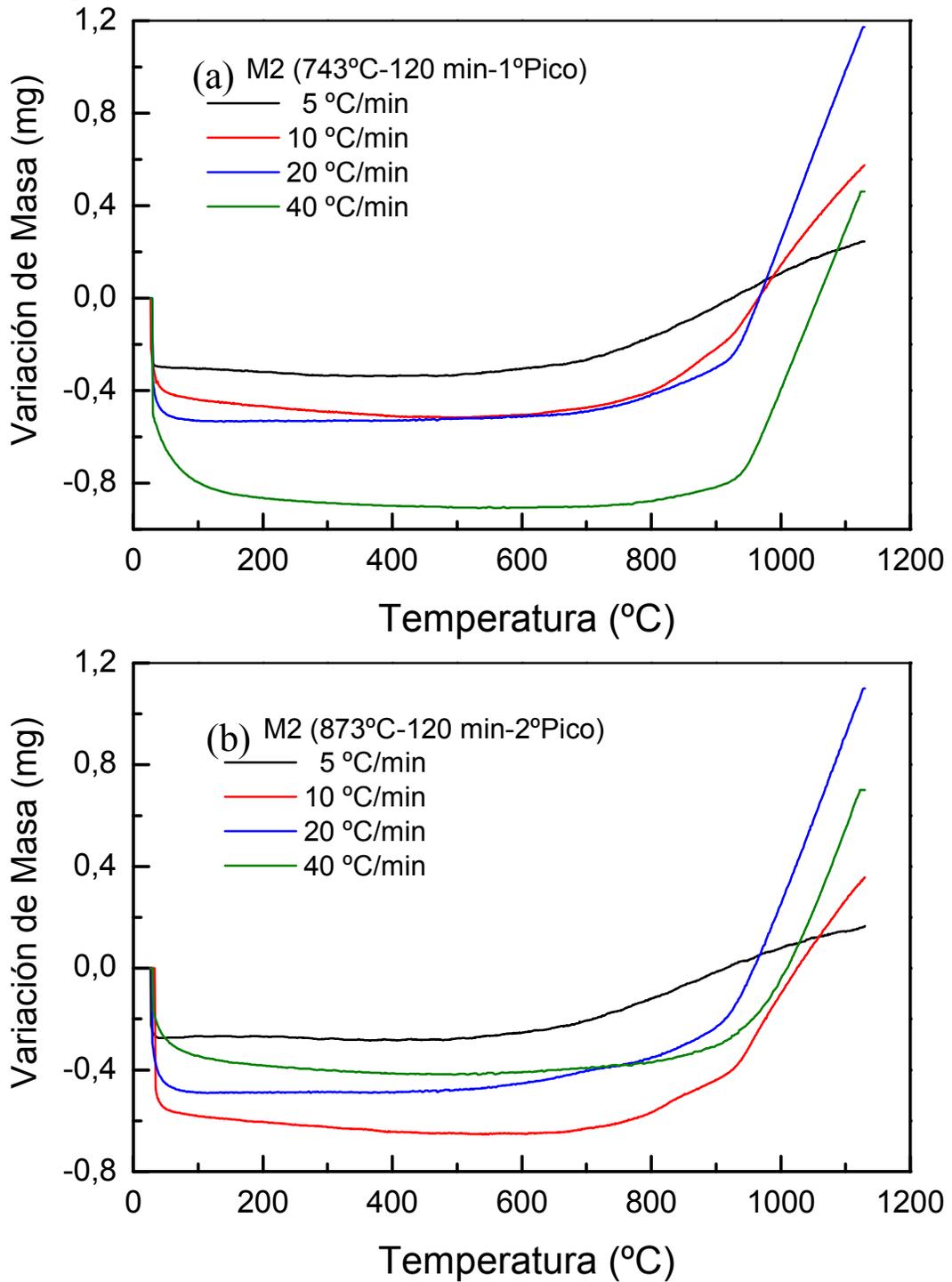
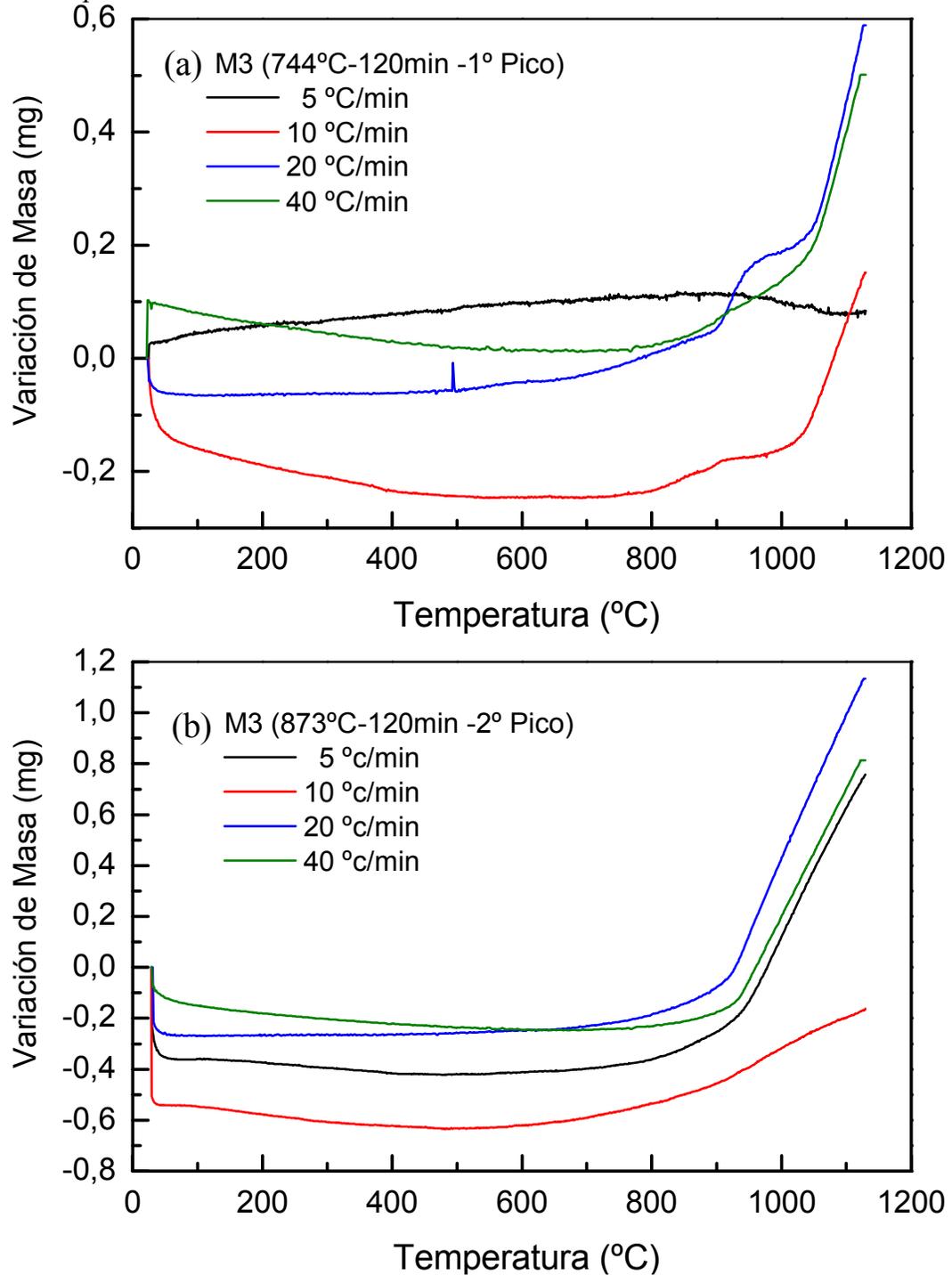


Figura 3.12. Termograma de la muestra M3 puesta en solución a 1100 °C por 120 min. (a) envejecida nuevamente a 743 °C por 120 min. (b) envejecida nuevamente a 873 °C por 120 min.



3.3 Fracción Transformada

La fracción transformada Y se evalúa de las curvas de flujo de calor asociando la porción bajo la curva medida entre la temperatura donde se inicia la transformación y una temperatura cualquiera, debidamente pesada por el área total, con un valor de Y en ese intervalo de temperatura. Indiscutiblemente al inicio de la transformación la extensión de la conversión Y será cero y al final será 1. Para este trabajo, los cálculos se realizan tomando en cuenta la región de las curvas en donde se manifiesta de manera mas clara los procesos de transformación endotérmica ocurridos en los distintos aceros con las diferentes condiciones de tratamiento térmico. En figuras 3.13 a la 3.21 se muestran la fracción transformada en función de la temperatura para los aceros M1, M2 y M3 respectivamente, calentados a razones Φ , de 5, 10, 20 y 40°C/min. Estos calentamientos fueron realizados para muestras en condiciones de normalizado y en muestras sometidas a tratamiento térmico de puesta en solución a 1100°C durante 30, 60 y 120 minutos, así como para las muestras puestas en solución a 1100°C y calentadas por 120 minutos a las temperaturas correspondientes a los picos de transformación endotérmica que ocurren en las mismas. La forma de las gráficas es de tipo sigmoïdal, propia de las cinéticas de transformación, mostrando una secuencia irregular en la que no se puede inferir la cinética más rápida o más lenta en la medida que el valor de Φ crece o decrece, puesto que existe un solapamiento entre las curvas que no es característico de un proceso exclusivamente difusivo.

Figura 3.13 Fracción transformada en función de la temperatura para el acero M1.
 (a) Normalizado, b) 30 min. – 1° pico (c) 30 min. - 2° pico

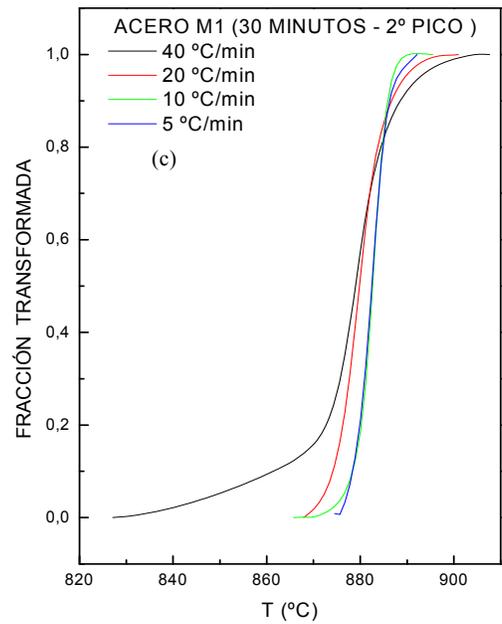
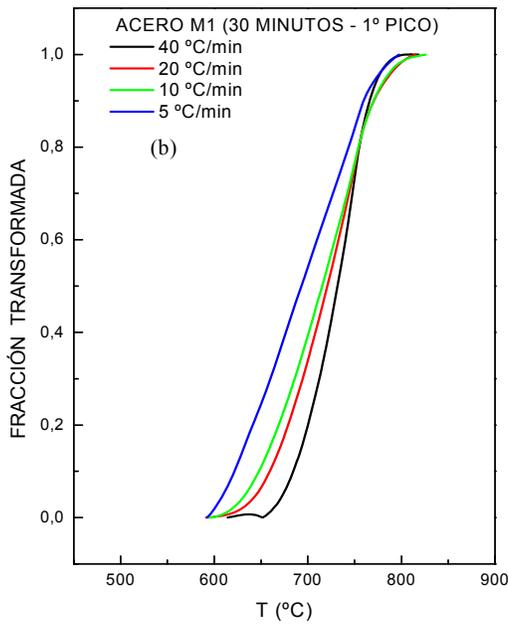
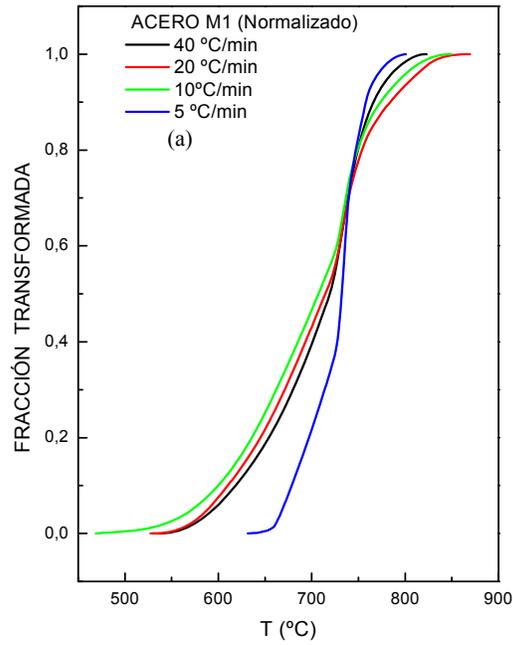


Figura 3.14 Fracción transformada en función de la temperatura para el acero M1. (a) 60 min. - 1° pico, b) 60 min. - 2° pico, (c) 120 min. - 1° pico, (d) 120 min. - 2° pico

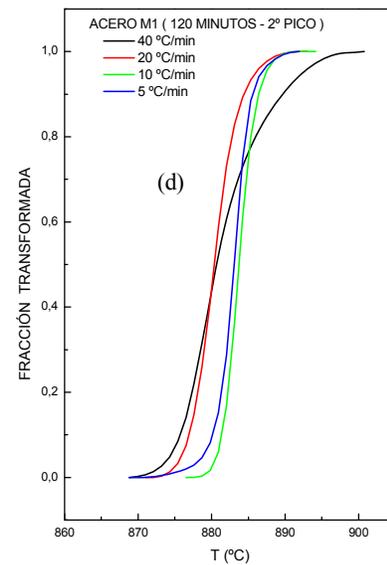
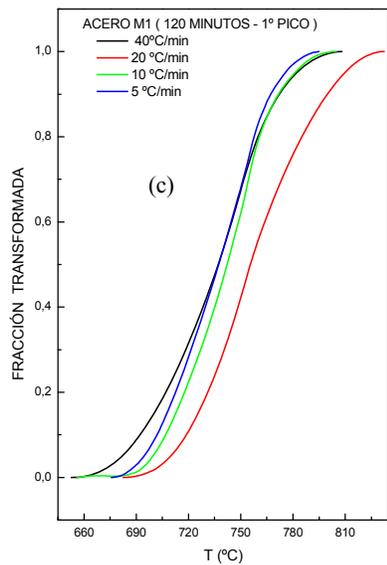
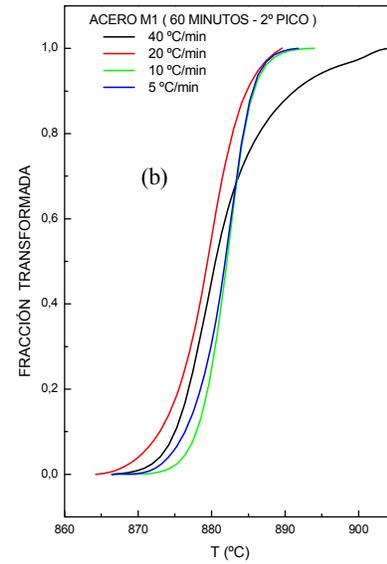
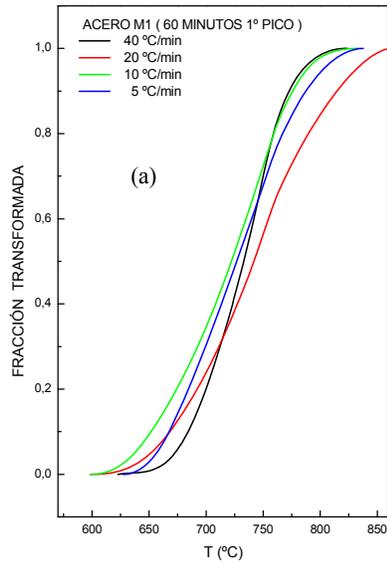


Figura 3.15 Fracción transformada en función de la temperatura para el acero M1 (a) 750°C-120 min.-1° pico , b)750°C-120 min.-2° pico, (c) 880°C-120 min.-1° pico, (d) 880°C-120 min.-2° pico

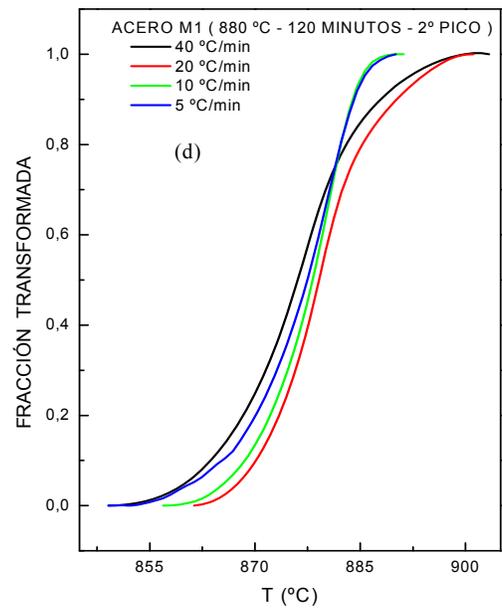
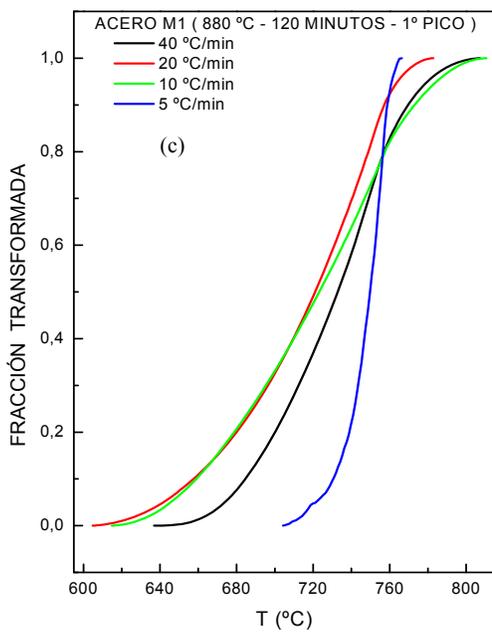
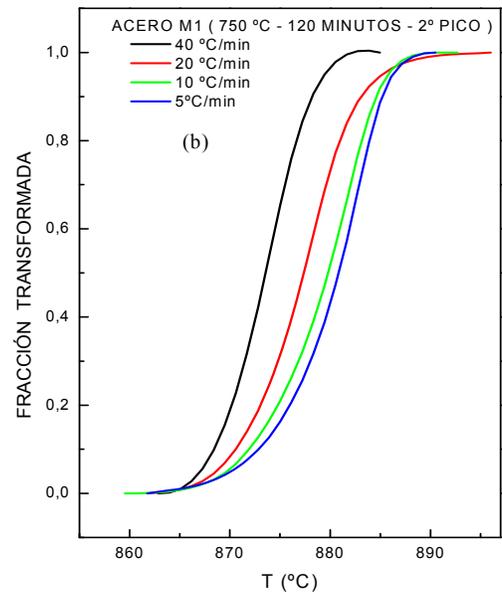
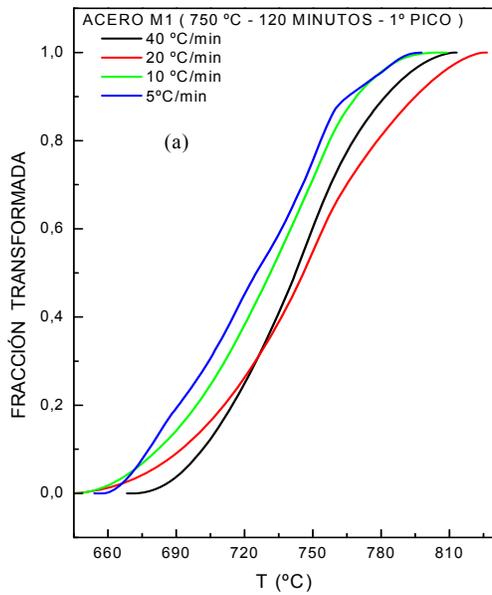


Figura 3.16 Fracción transformada en función de la temperatura para el acero M2.
(a) Normalizado, b) 30 min. – 1° pico (c) 30 min. - 2° pico

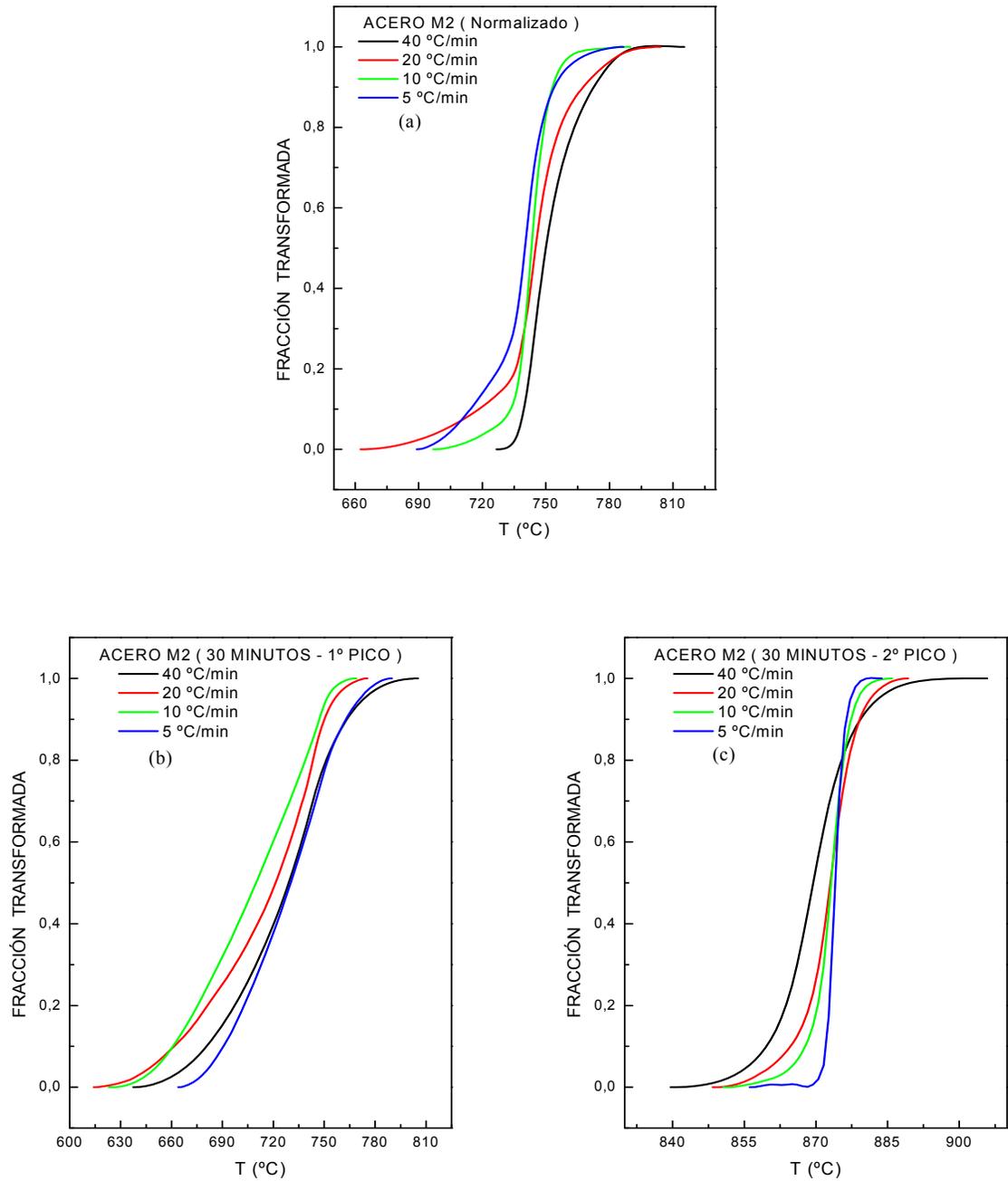


Figura 3.17 Fracción transformada en función de la temperatura para el acero M2 . (a) 60 min. – 1° pico , b) 60 min. – 2° pico, (c) 120 min. - 1° pico , (d) 120 min. - 2° pico

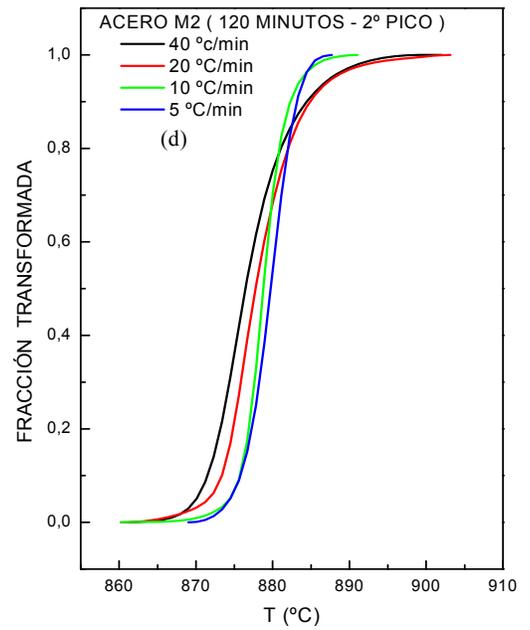
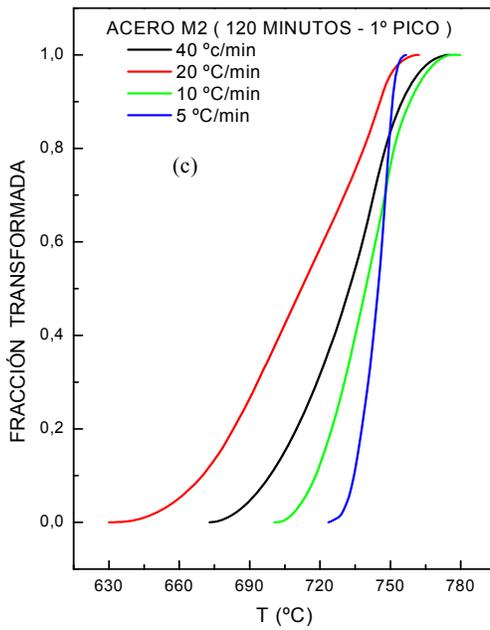
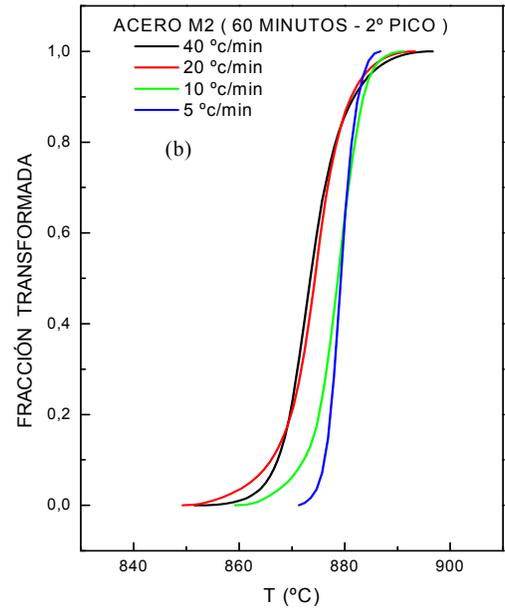
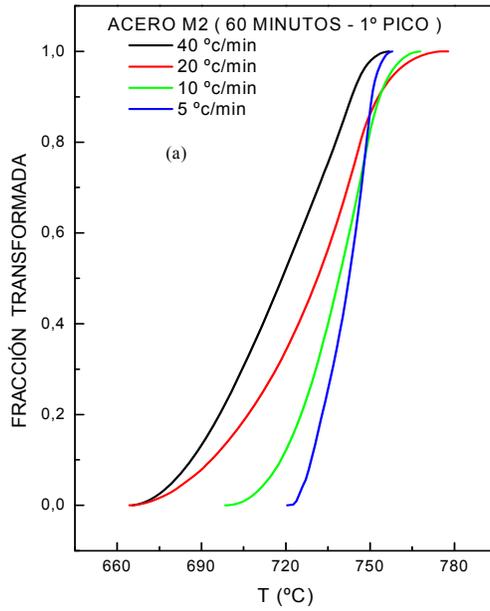


Figura 3.18 Fracción transformada en función de la temperatura para el acero M2 (a) 743°C-120 min.-1° pico, (b) 743°C-120 min.-2° pico, (c) 873°C-120 min.-1° pico, (d) 873°C-120 min.-2° pico

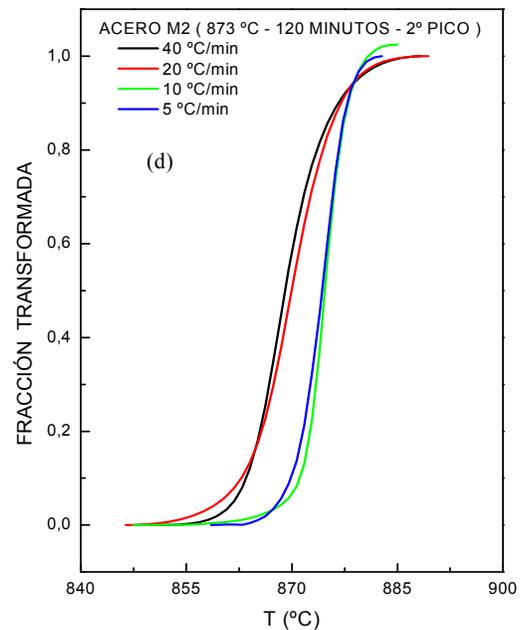
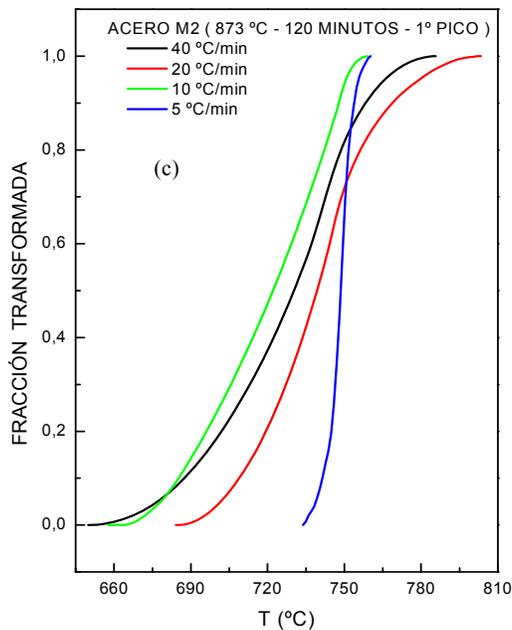
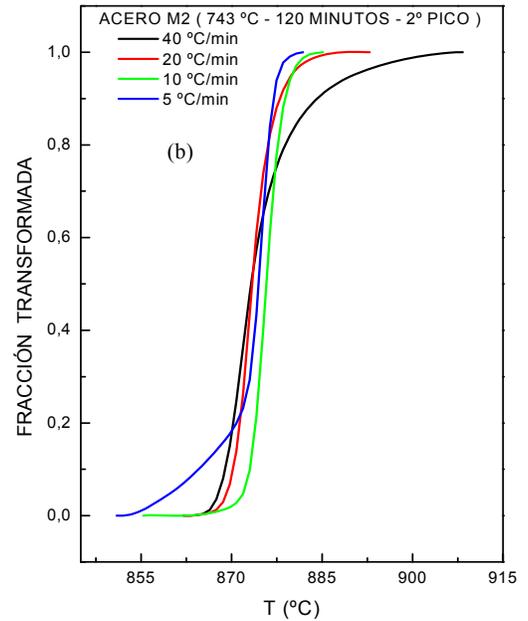
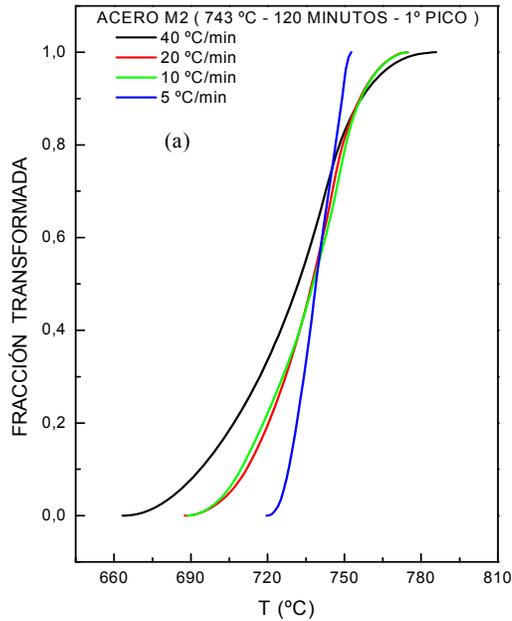


Figura 3.19 Fracción transformada en función de la temperatura para el acero M3.
 (a) Normalizado, b) 30 min. – 1° pico (c) 30 min. – 2° pico

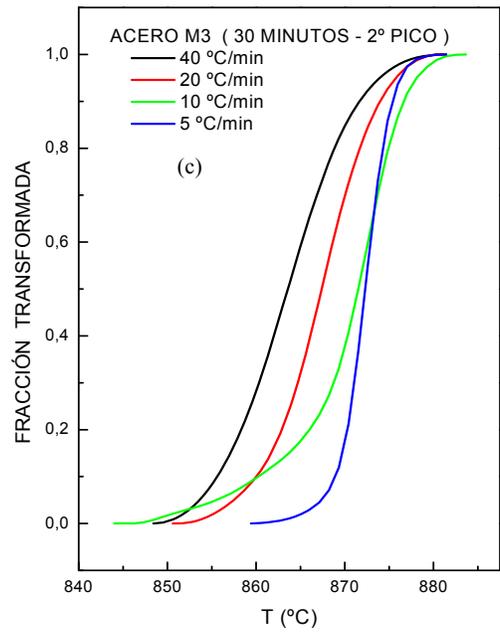
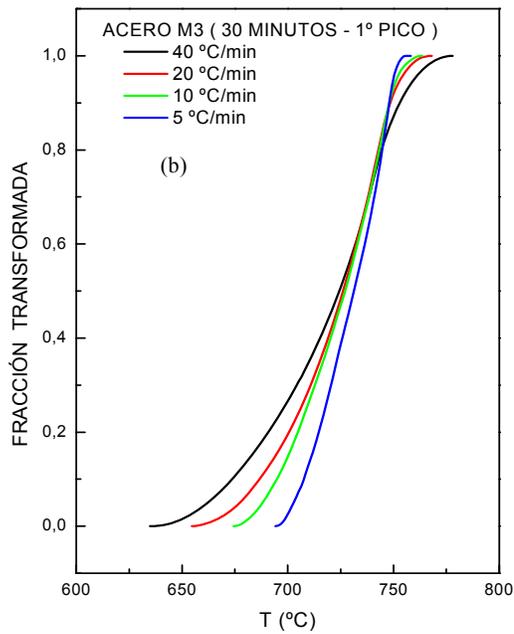
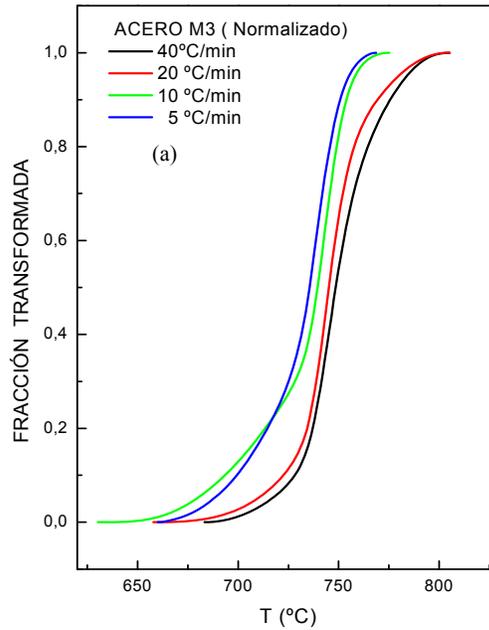


Figura 3.20 Fracción transformada en función de la temperatura para el acero M3 . (a) 60 min. – 1° pico, b) 60 min. – 2° pico, (c) 120 min. - 1° pico, (d) 120 min. - 2° pico.

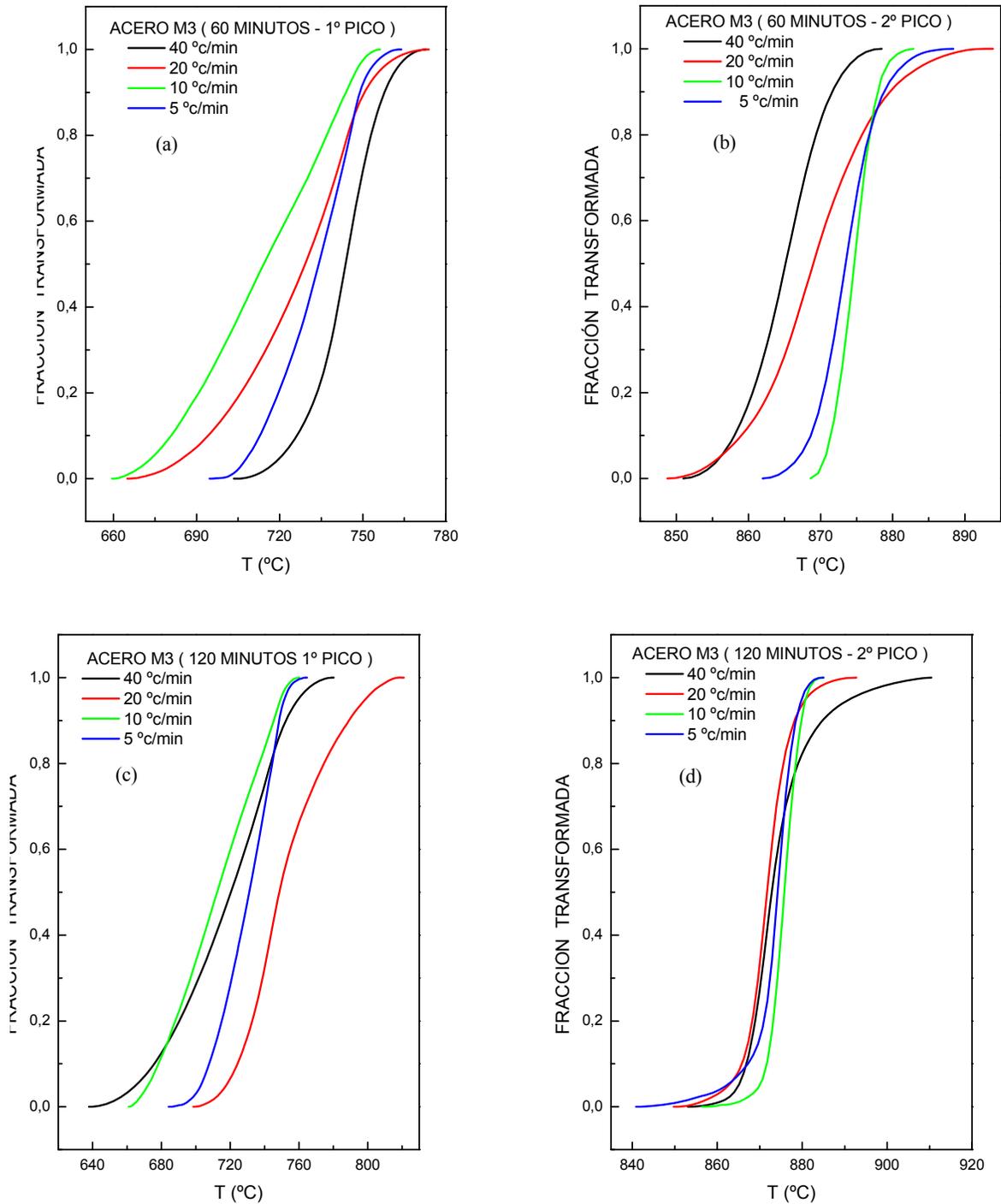
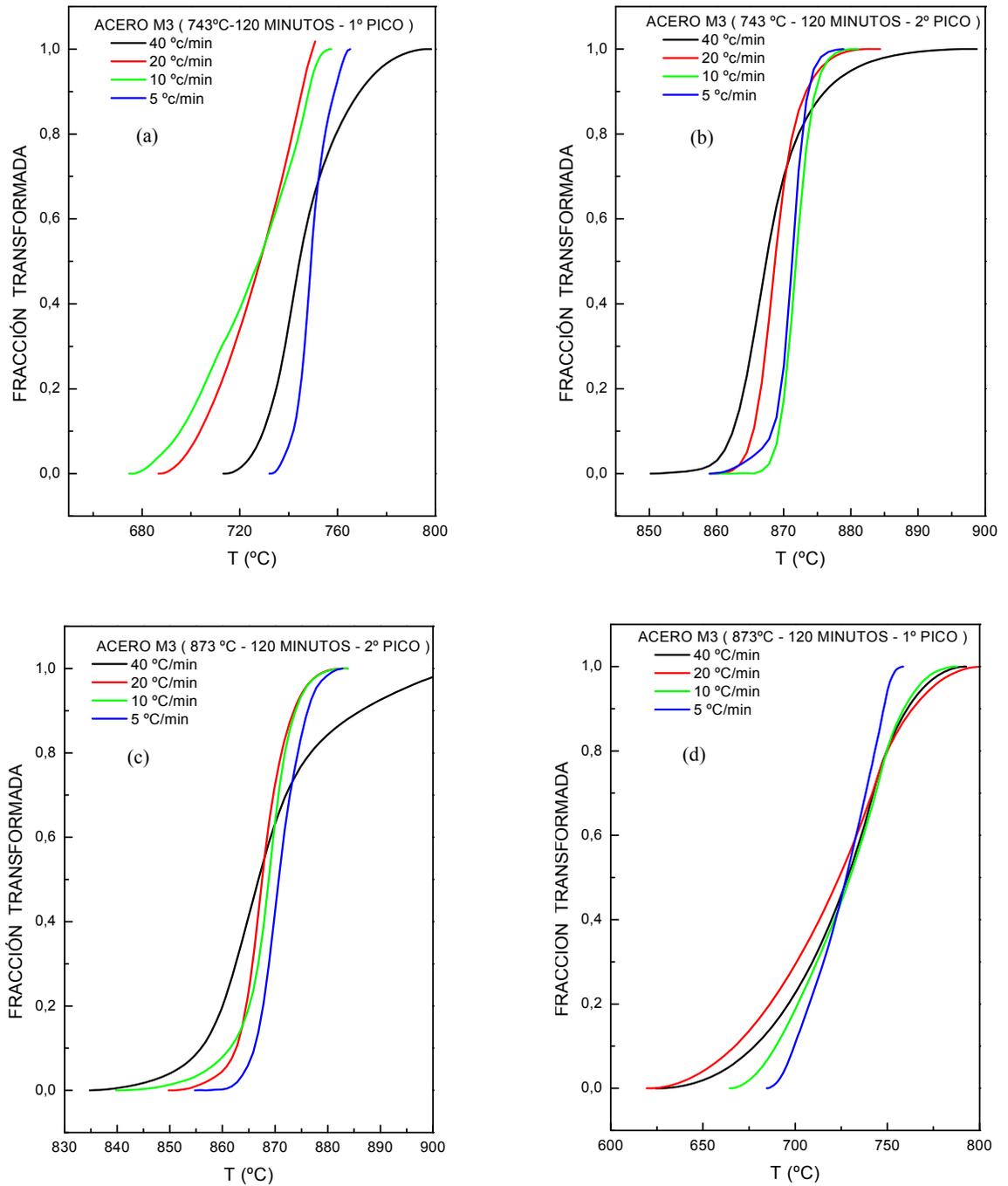


Figura 3.21 Fracción transformada en función de la temperatura para el acero M3 (a) 743°C-120 min.-1° pico, (b) 743°C-120 min.-2° pico, (c) 873°C-120 min.-1° pico, (d) 873°C-120 min.-2° pico.



3.4 Energía De Activación Aparente

Mediante la fracción transformada asociada Y , se estima los valores de las energías de activación relacionadas con los procesos de transformaciones endotérmicas que ocurren en los aceros bajo distintas condiciones, empleando para ello, el método de iso-conversión no isotérmico con $N=2$ y el método de Kissinger. Tal como se muestran en las figuras 3.22 a la 3.24 en las que se representan las energías de activación con respecto a la fracción transformada. Las partes (a) y (b) de estas gráficas muestran las energías de activación para el primer y segundo proceso endotérmico en los aceros M1, M2 y M3 respectivamente, evidenciando diferencias en la forma como se llevan a cabo ambos procesos. El primer proceso, gráfica (a), muestra como la energía de activación crece de manera no lineal con la fracción transformada, detalle que se manifiesta en todas las condiciones de las muestras, sin embargo no presenta una regularidad en el crecimiento con respecto al tiempo de tratamiento térmico. Esto es aplicable a los dos métodos, por iso conversión no se puede asegurar que a mayor o menor tiempo de calentamiento hay una disminución o aumento de la energía de activación, ya que ninguna de estas secuencias se da en los aceros estudiados. Igual ocurre para el método de Kissinger, en donde la mayoría de las curvas están solapadas arrojando un valor casi constante sin importar el tiempo de calentamiento. El segundo proceso, gráfica (b), de acuerdo a lo explicado en la parte (a) la energía de activación crece de manera no lineal con la fracción transformada y además aumenta con el tiempo de calentamiento, lo cual se verifica para ambos métodos. Esto es indicativo de que hay una influencia de la disminución de los precipitados y una mayor dilución de los carburos con el tiempo de tratamiento térmico. Con respecto a las partes (c) y (d) de las figuras 3.22 a la 3.24 todos los aceros muestran que a menor temperatura de re-envejecimiento mayor es la energía de activación. Los valores de las energías de activación mostrados en las tablas N° 4 y N° 5 de acuerdo al método de iso-conversión no isotérmico con $N=2$ están

comprendidos entre 22,19 Kcal/mol y 22,72 Kcal/mol para el primer proceso endotérmico y entre 25,73 Kcal/mol y 26,10 Kcal/mol para el segundo proceso endotérmico, mientras que por la relación de Kissinger los valores oscilan entre 21,64 Kcal/mol - 22,49 Kcal/mol para el primero y entre 25,75 Kcal/mol - 26,10 Kcal/mol para el segundo proceso endotérmico, respectivamente.

Figura 3.22 Energía de activación (Q) vs Fracción Transformada (Y) obtenidas por el método iso-conversión no isotérmico con $N = 2$ y la ecuación de Kissinger para en el acero M1 en función del tiempo y de la temperatura de calentamiento.

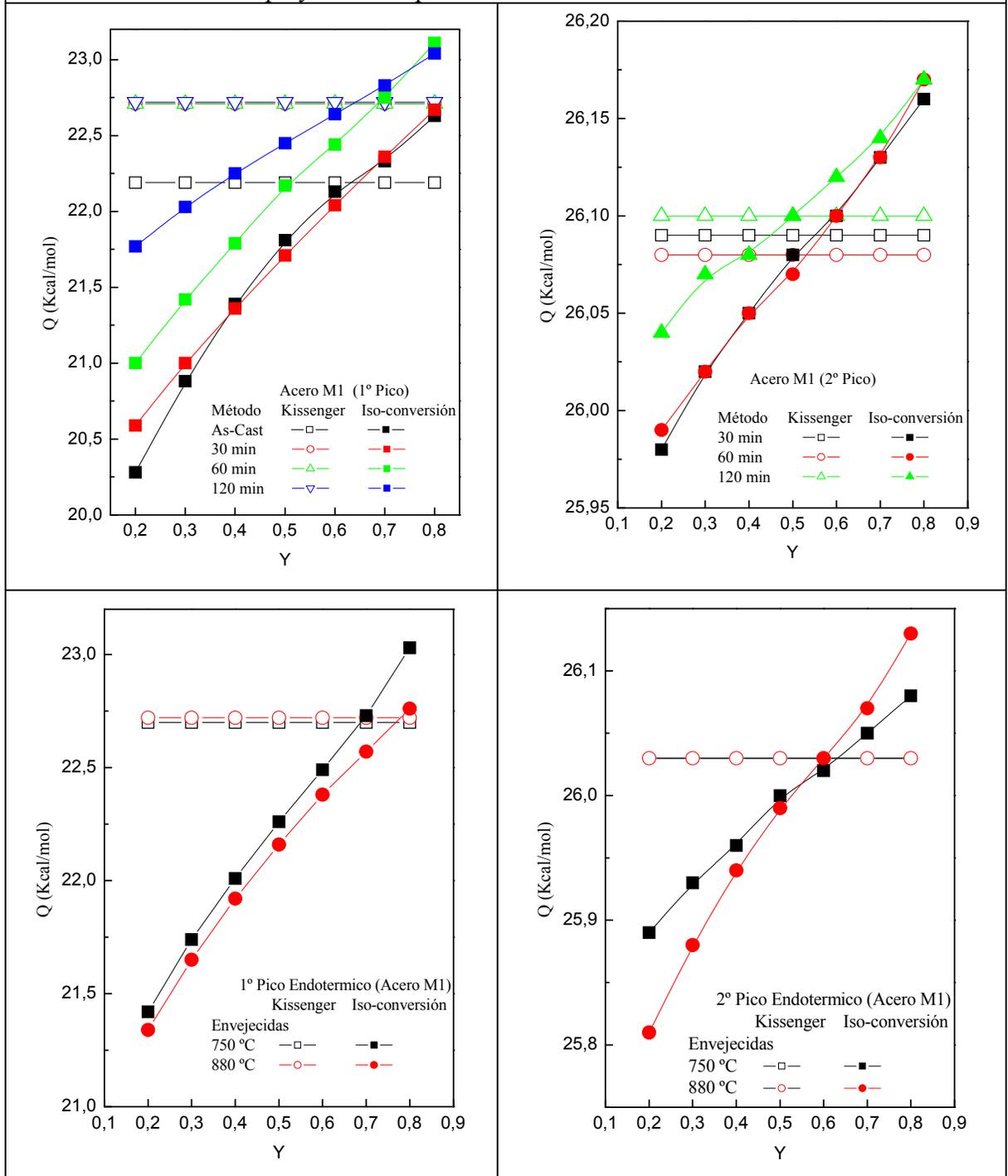


Figura 3.23 Energía de activación (Q) vs Fracción Transformada (Y) obtenidas por el método iso-conversión no isotérmico con $N = 2$ y la ecuación de Kissinger para en el acero M2 en función del tiempo y de la temperatura de calentamiento.

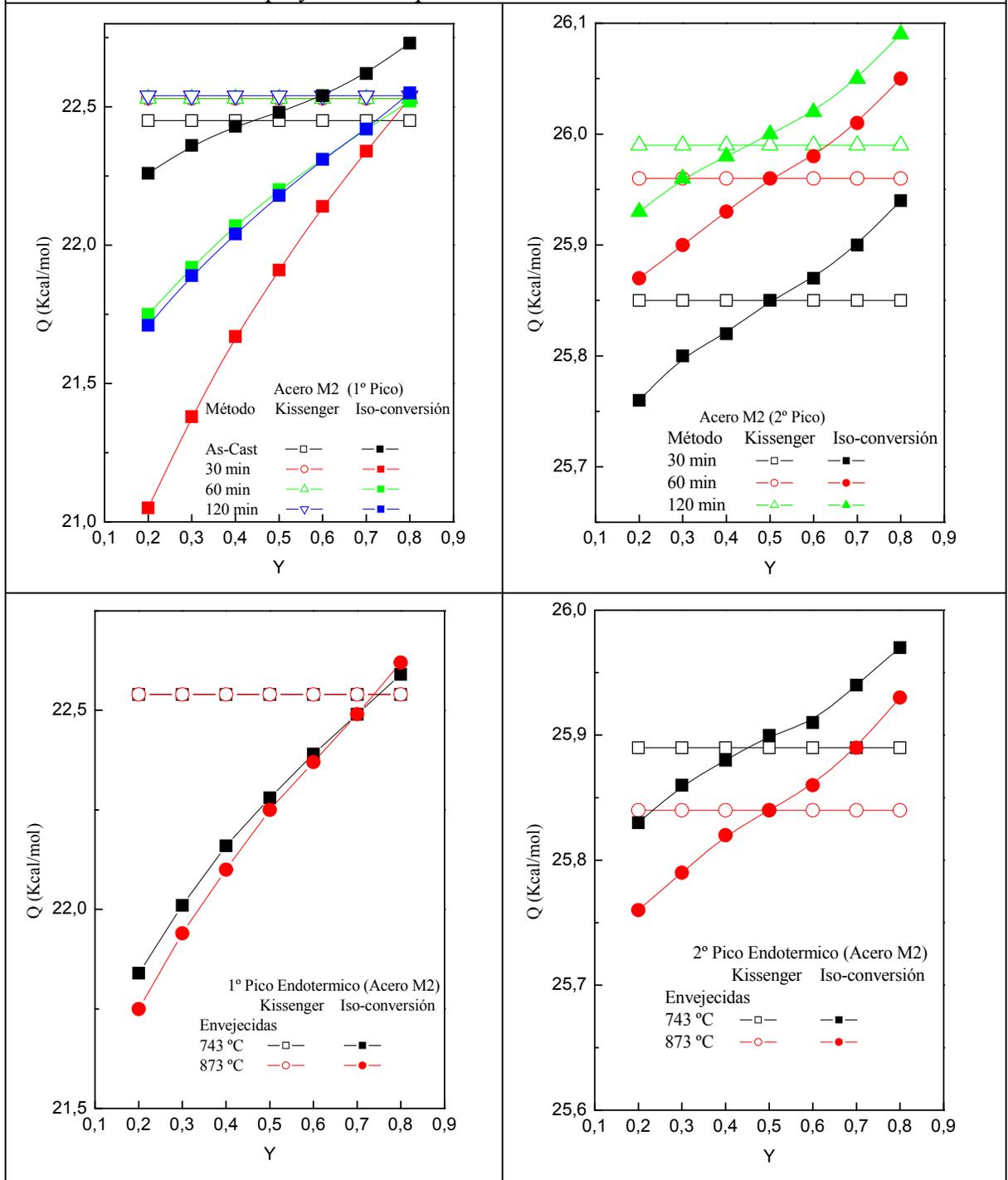


Figura 3.24 Energía de activación (Q) vs Fracción Transformada (Y) obtenidas por el método iso-conversión no isotérmico con $N = 2$ y la ecuación de Kissinger para en el acero M3 en función del tiempo y de la temperatura de calentamiento.

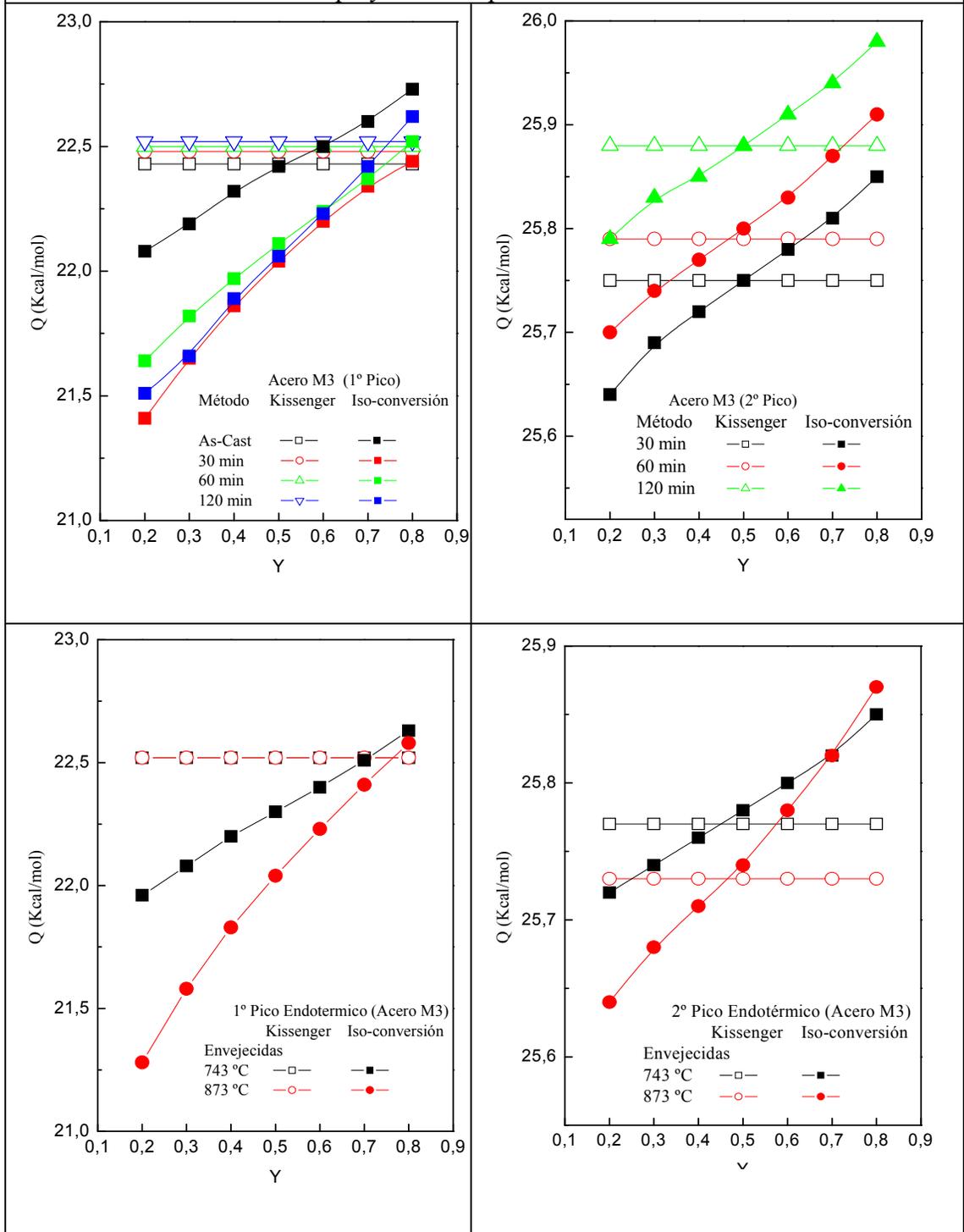


Tabla N°4. Energías de activación de los aceros en función del tiempo y de la temperatura de envejecimiento, obtenidas a partir de la relación de Kissinger.

| Tiempo de calentamiento t (min.) | Puesta en solución a 1100 °C | | | | | |
|-------------------------------------|---------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | Q (Kcal/mol) | | | | | |
| | M1 | | M2 | | M3 | |
| Normalizado | 22,19 | ----- | 22,45 | ----- | 22,43 | ----- |
| 30 | 22,71 | 26,09 | 22,53 | 25,85 | 22,48 | 25,75 |
| 60 | 22,71 | 26,08 | 22,53 | 25,96 | 22,50 | 25,79 |
| 120 | 22,72 | 26,10 | 22,54 | 25,99 | 22,52 | 25,88 |
| | | | | | | |
| Temperatura Envejecimiento (°C) | Tiempo de Envejecimiento, 120 minutos | | | | | |
| 743 | ----- | ----- | 22,54 | 25,89 | 22,52 | 25,77 |
| 750 | 22,70 | 26,03 | ----- | ----- | ----- | ----- |
| 880 | 22,72 | 26,03 | ----- | ----- | ----- | ----- |
| 883 | ----- | ----- | 22,54 | 25,84 | 22,52 | 25,73 |

Tabla N°5. Energías de activación promedio de los aceros en función del tiempo y de la temperatura de envejecimiento, obtenidas mediante la aplicación del método de iso-conversión con $N = 2$.

| Tiempo de calentamiento t (min.) | Puesta en solución a 1100 °C | | | | | |
|-------------------------------------|---------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | Q (Kcal/mol) | | | | | |
| | M1 | | M2 | | M3 | |
| Normalizado | 21,64 | | 22,49 | | 22,41 | |
| 30 | 21,68 | 26,07 | 21,86 | 25,85 | 21,99 | 25,75 |
| 60 | 22,10 | 26,08 | 22,17 | 25,96 | 22,10 | 25,80 |
| 120 | 22,43 | 26,10 | 22,16 | 26,00 | 22,06 | 25,88 |
| | | | | | | |
| Temperatura Envejecimiento (°C) | Tiempo de Envejecimiento, 120 minutos | | | | | |
| 743 | ----- | ----- | 22,25 | 25,90 | 22,30 | 25,78 |
| 750 | 22,24 | 25,99 | ----- | ----- | ----- | ----- |
| 880 | 22,11 | 25,98 | ----- | ----- | ----- | ----- |
| 883 | ----- | ----- | 22,22 | 25,84 | 21,99 | 25,75 |

3.5 RESISTIVIDAD ELÉCTRICA

Las tablas N°6, N°7 y N°8 muestran los valores de las resistividades obtenidas mediante la técnica de Van Der Pauw, para los aceros M1, M2 y M3 sometidos a las diferentes condiciones de tratamiento térmico. La parte (a) de la figura 3.25 muestra la resistividad eléctrica en los aceros M1, M2 y M3 determinada en condición de normalizado (0 minutos) y luego calentados durante 15 minutos y de 15 en 15

minutos hasta 120 minutos a la temperatura de puesta en solución de 1100°C. En la misma se puede observar que M3 tiene la mayor resistividad, mientras que M1 presenta la menor resistividad. Esta situación se mantiene con el tiempo de tratamiento térmico y se debe básicamente a la diferencia en la composición microestructural de los aceros, es decir mientras mayor es el contenido de aleantes más grande es la resistividad. También se puede observar en esta gráfica como la resistividad tiende a disminuir en forma sostenida hasta los 60 minutos de calentamientos para luego mostrar valores casi constantes a partir de los 75 minutos. Este comportamiento puede ser explicado en términos de la interacción que existe entre los electrones de conducción y los centros dispersores en la red, pues una disminución de la resistividad se atribuye posiblemente entre otras a la cantidad de carbono atrapado en la fase austenítica, la cual va aumentando en la medida que el tiempo de tratamiento aumenta, quedando de manera inversa una menor cantidad de carbonos no austenizado. La poca fluctuación final obedece a la fluctuación de la concentración de aleantes presentes en la aleación. Las partes (b), (c) y (d) de la figura 3.25 y la figura 3.26 en general muestran la resistividad eléctrica en aceros austenizados a 1100°C durante 120 minutos y luego re-envejecidos a las temperaturas de 740°C, 755°C, 770°C, 870°C, 885°C y 900°C, cada 15 minutos hasta completar los 120 minutos. Estas temperaturas abarcan en $\pm 15^\circ\text{C}$ a las temperaturas del primer y segundo pico en donde ocurren las transformaciones endotérmicas detectadas por DSC. El re-envejecimiento produce además una disminución de los valores de resistividad a medida que el tiempo de calentamiento es mayor. En todas las curvas prevalece el criterio de cuanto más porcentaje en los elementos aleantes más alta es la resistividad, sin embargo hay curvas de M2 y M3 que se superponen, cosa que es de esperarse ya que la única diferencia microestructural entre ellos es precisamente la cantidad de carbono que poseen, de allí que las curvas de resistividad de estos dos aceros sean muy parecidas.

Tabla 6. Valores de la resistividad para el acero M1.

| Tiempo de calentamiento t (min) | Puestas en Solución a 1100 °C/2 Horas | | | | | | |
|------------------------------------|---------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | Temperatura de calentamiento T (°C) | | | | | | |
| | 1100 | 740 | 755 | 770 | 870 | 885 | 900 |
| | ρ ($\mu\Omega$ cm) | | | | | | |
| 0 | 29,15 | 27,22 | 29,34 | 28,36 | 28,60 | 27,23 | 26,40 |
| 15 | 28,97 | 26,76 | 28,92 | 27,34 | 26,72 | 26,97 | 26,22 |
| 30 | 26,91 | 26,74 | 28,32 | 25,88 | 26,53 | 26,97 | 26,07 |
| 45 | 26,66 | 26,33 | 27,05 | 24,38 | 25,94 | 25,54 | 25,74 |
| 60 | 24,90 | 24,98 | 25,94 | 24,79 | 26,22 | 24,81 | 23,61 |
| 75 | 24,57 | 24,33 | 25,58 | 24,42 | 25,69 | 25,17 | 24,54 |
| 90 | 24,13 | 25,03 | 24,90 | 24,84 | 25,14 | 24,11 | 26,63 |
| 105 | 22,76 | 25,03 | 25,24 | 24,41 | 23,90 | 23,47 | 25,90 |
| 120 | 23,87 | 25,20 | 25,94 | 23,78 | 23,45 | 23,07 | 25,14 |

Tabla 7. Valores de la resistividad para el acero M2.

| Tiempo de calentamiento t (min) | Puestas en Solución a 1100 °C/2 Horas | | | | | | |
|------------------------------------|---------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | Temperatura de calentamiento T (°C) | | | | | | |
| | 1100 | 740 | 755 | 770 | 870 | 885 | 900 |
| | ρ ($\mu\Omega$ cm) | | | | | | |
| 0 | 34,32 | 34,51 | 36,75 | 34,88 | 36,57 | 34,23 | 32,67 |
| 15 | 34,28 | 33,51 | 35,65 | 32,94 | 33,73 | 33,94 | 30,26 |
| 30 | 32,23 | 33,70 | 35,40 | 32,47 | 32,95 | 32,73 | 31,64 |
| 45 | 30,82 | 32,61 | 34,61 | 32,45 | 32,74 | 31,83 | 28,80 |
| 60 | 29,71 | 31,62 | 32,59 | 32,58 | 33,09 | 29,25 | 30,11 |
| 75 | 28,71 | 31,50 | 33,08 | 29,90 | 31,55 | 30,78 | 29,29 |
| 90 | 27,13 | 31,54 | 32,73 | 30,77 | 30,63 | 30,45 | 29,05 |
| 105 | 27,51 | 32,05 | 32,48 | 29,21 | 29,23 | 29,12 | 30,73 |
| 120 | 27,13 | 31,39 | 31,20 | 29,50 | 28,97 | 28,53 | 30,97 |

Tabla 8. Valores de la resistividad para el acero M3

| Tiempo de calentamiento t (min) | Puestas en Solución a 1100 °C/120 minutos | | | | | | |
|------------------------------------|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | Temperatura de calentamiento T (°C) | | | | | | |
| | 1100 | 740 | 755 | 770 | 870 | 885 | 900 |
| | ρ ($\mu\Omega$ cm) | | | | | | |
| 0 | 37,81 | 36,26 | 36,42 | 35,01 | 35,53 | 34,85 | 33,43 |
| 15 | 34,47 | 35,41 | 35,93 | 33,30 | 34,07 | 32,93 | 31,14 |
| 30 | 32,59 | 34,74 | 35,07 | 31,07 | 34,62 | 31,50 | 32,51 |
| 45 | 31,68 | 33,42 | 34,04 | 31,73 | 32,90 | 31,85 | 32,67 |
| 60 | 31,17 | 32,54 | 32,57 | 32,12 | 31,48 | 30,33 | 31,60 |
| 75 | 29,58 | 31,34 | 31,10 | 31,56 | 31,52 | 30,06 | 30,73 |
| 90 | 28,89 | 31,32 | 31,18 | 31,02 | 30,53 | 30,43 | 30,38 |
| 105 | 28,66 | 31,95 | 30,83 | 30,39 | 29,96 | 29,74 | 31,14 |
| 120 | 28,68 | 32,32 | 31,53 | 31,32 | 30,99 | 29,36 | 30,90 |

Figura 3.25. Resistividad eléctrica de las muestras M1, M2 y M3 en función del tiempo de calentamiento. Tratadas, (a) 1100 °C, y durante 120 minutos a 1100 °C y re-envejecidas, (b) 740 °C, (c) 755 °C y (d) 770 °C

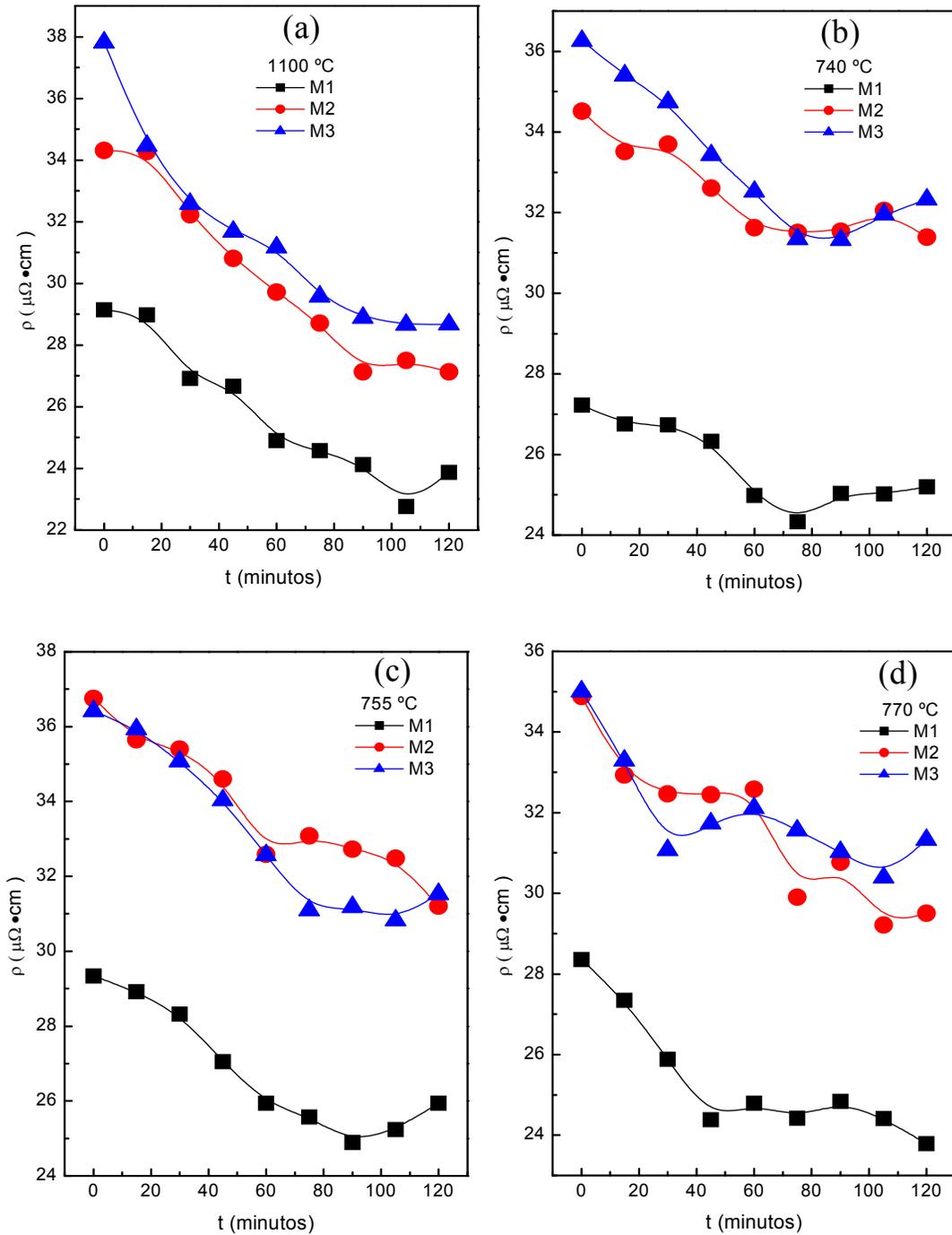
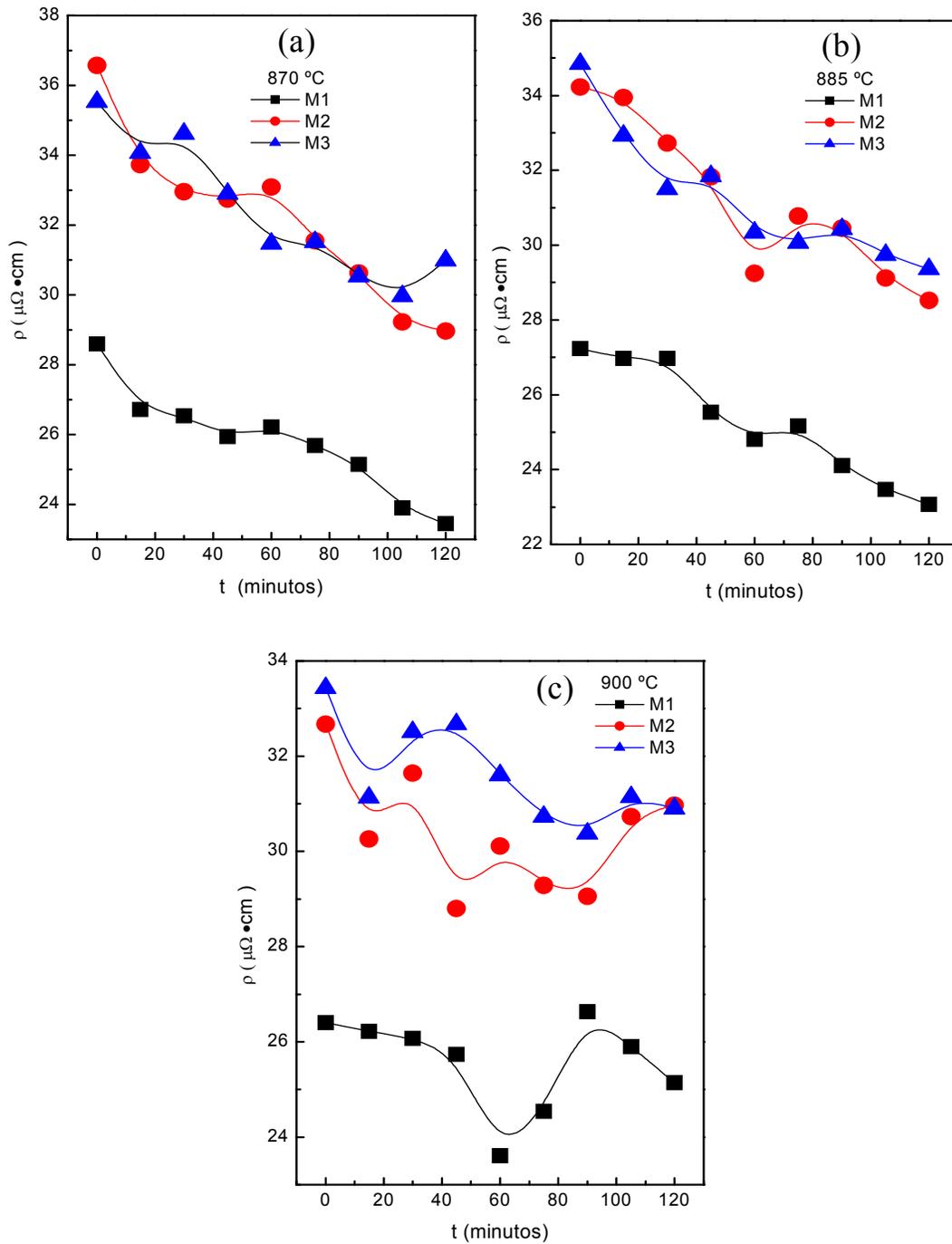


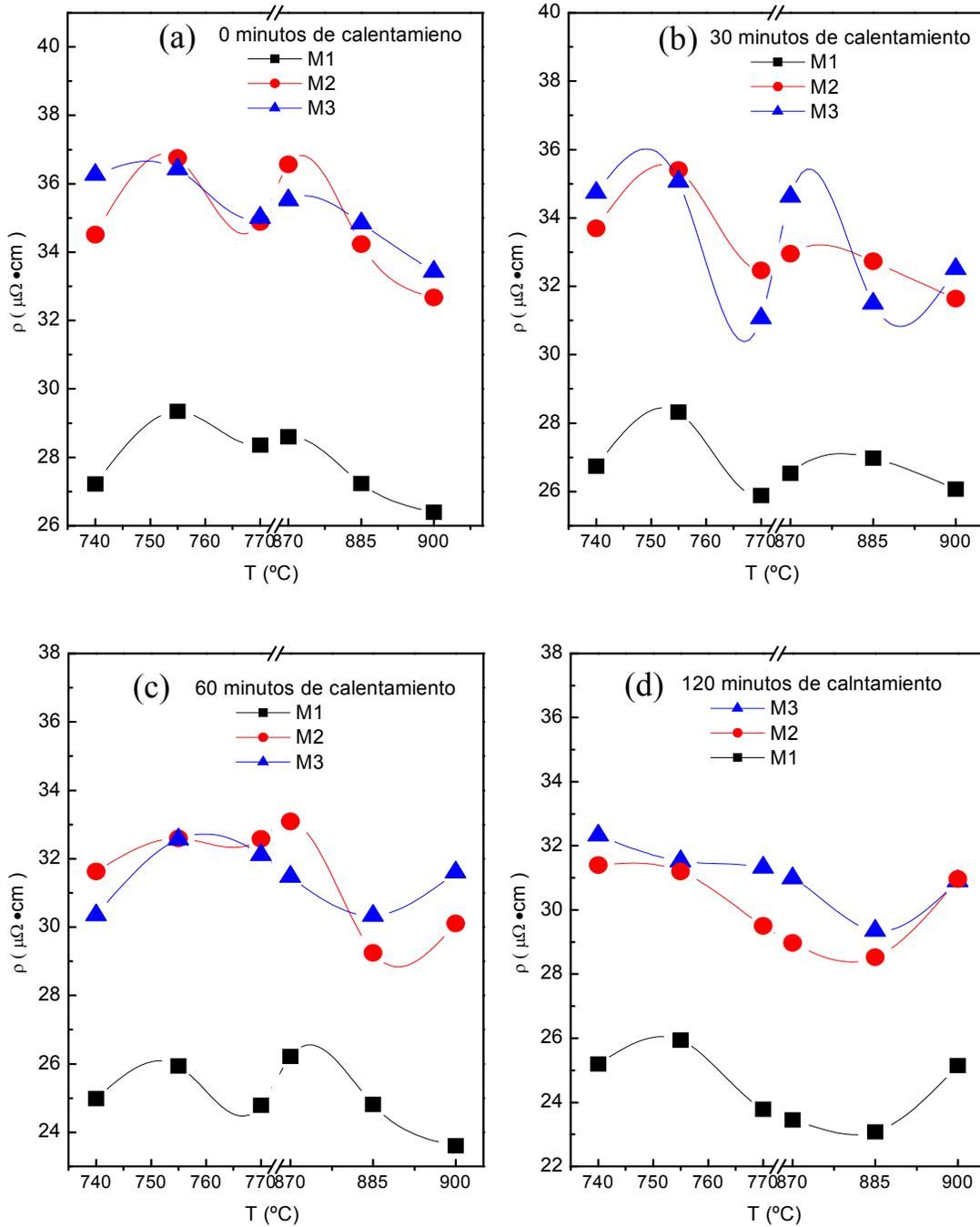
Figura 3.26. Resistividad eléctrica de las muestras M1, M2 y M3 en función del tiempo de calentamiento. Tratadas durante 120 minutos a 1100 °C y re-envejecidas, (a) 870 °C, (b) 885 °C y (c) 900 °C



La figura 3.27 muestra la resistividad eléctrica de las muestras M1, M2 y M3 en función de la temperatura de re-envejecimiento. Las comparaciones de sus valores se hacen fijando un tiempo de tratamiento térmico como por ejemplo en la parte (c) de esta gráfica se toma como punto de partida a las muestras de acero austenizados a 1100°C por 120 minutos pero con 60 minutos de re-envejecimiento a las temperaturas de 740°C, 755°C, 770°C, 870°C, 885°C y 900°C, las cuales están graficadas de manera que hay un acercamiento de las zonas en donde ocurren los procesos de transformaciones endotérmicas por medio de una discontinuidad en el eje de temperatura.

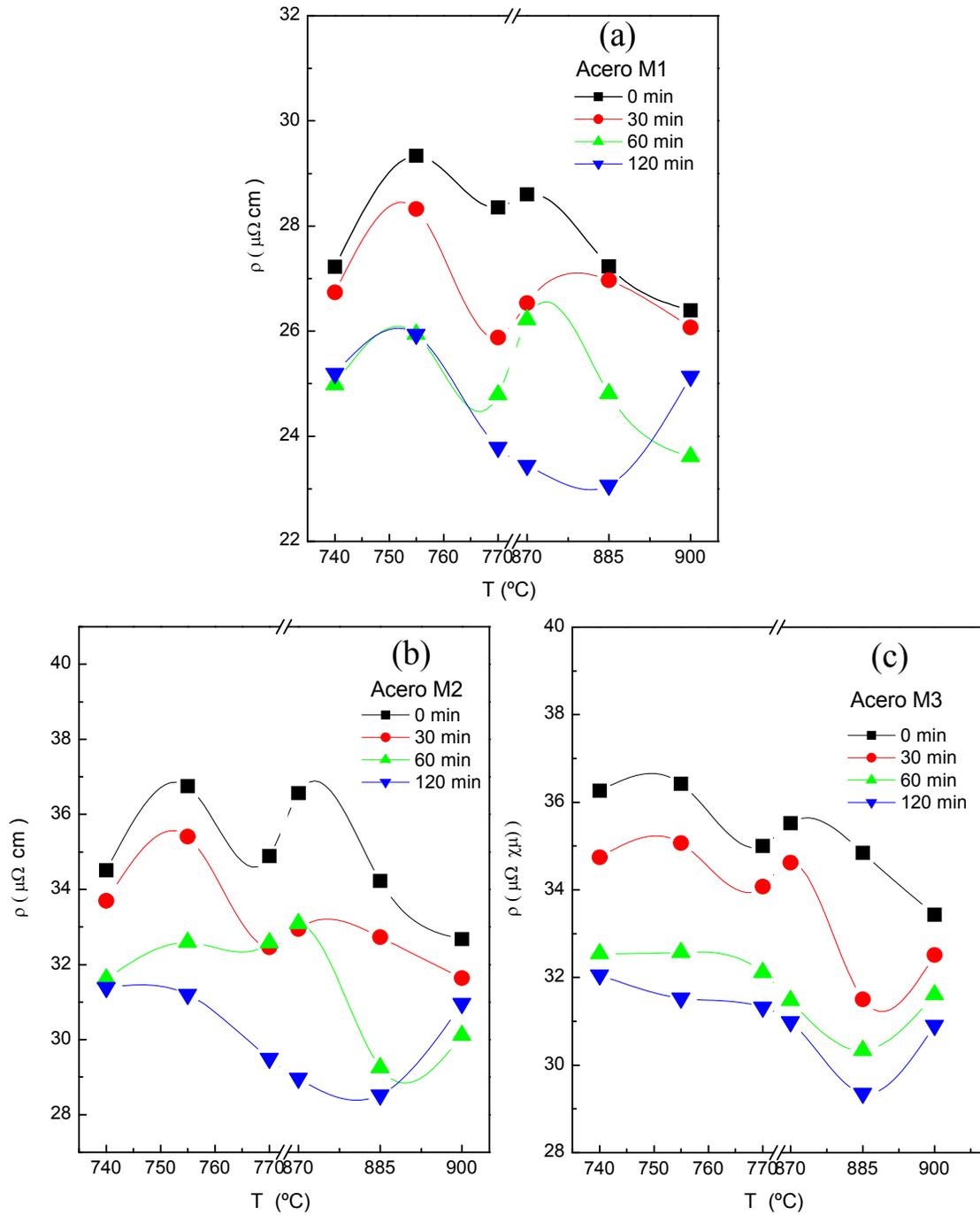
Siguiendo el análisis de la resistividad en la gráfica 3.27, se observa que todos los aceros re-envejecidos a 755°C, cercana al primer pico y para todos los tiempo de envejecimiento, aumentan su resistividad, debido a la cercanía de la zona en donde se produce la máxima velocidad de finos precipitados y donde se da el incremento en el área de los contornos de grano por crecimiento de precipitados de carburos. Se está haciendo énfasis en la región ubicada un poco por encima de la línea de formación del eutectoide. Luego muestran un decaimiento a los 770°C. Por el contrario, en la zona cercana al segundo pico, con temperatura de re-envejecimiento de 885°C, ocurre una disminución de la resistividad en todos los aceros posiblemente atribuida a la disminución de tensiones y de dislocaciones en los aceros o también a la dilución de los precipitados de carburos. Igualmente podemos estar en presencia de la conversión de la fase $\alpha + \gamma \Rightarrow \gamma$. Esta disminución se mantiene en todos los aceros con ligeros incrementos hacia los 900°C.

Figura 3.27 Resistividad eléctrica de las muestras M1, M2 y M3 en función de la temperatura de re-envejecimiento, con un tiempo de calentamiento (a) 0 minutos, (b) 30 minutos, (c) 60 minutos y (d) 120 minutos



La figura 3.28 muestran la resistividad eléctrica en función de la temperatura de re-envejecimiento para las muestra M1, M2 y M3. Cada una de las partes presentan una discontinuidad en el eje de temperatura precisamente para mostrar el acercamiento de las zonas donde ocurren los dos procesos endotérmicos. En esta gráfica se muestra de manera clara y en forma individual para cada acero la dependencia de la resistividad con el tiempo de tratamiento térmico, pues en la medida que aumenta el tiempo disminuye la resistividad, pero el comportamiento alrededor de los picos de transformación se sigue manifestando de la misma forma como se explicó en la gráfica 3.27

Figura 3.28. Resistividad eléctrica en función de la temperatura de re-envejecimiento. (a) acero M1, (b) acero M2 y (c) acero M3



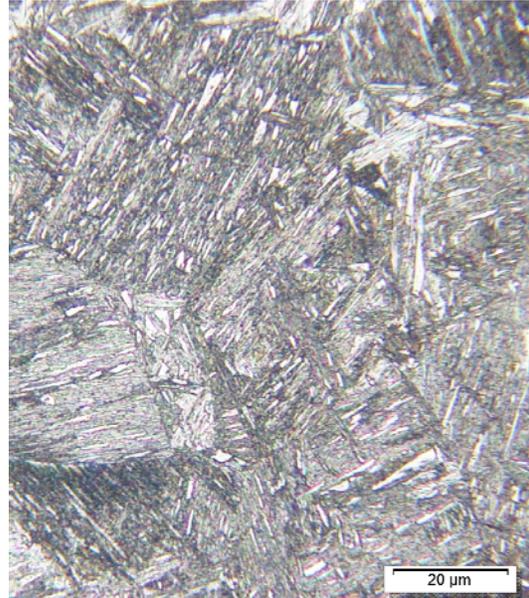
3.6 Microscopia Óptica.

Las figuras 3.29, 3.30 y 3.31 muestran las micrografías de los aceros M1, M2 y M3 respectivamente, en estados de normalizado y calentados a 1100 °C por 30, 60 y 120 minutos. En cada una de ellas se muestra los detalles microestructurales, así como la magnificación a la cual se obtuvo la imagen. En la parte (a) de estas figuras se ve una micrografía correspondiente al estado normalizado de los aceros. Se trata de una estructura de grano fino con bordes bien definidos, de composición claramente hipoeutectoide por la gran abundancia de granos equiaxiales ferríticos de características poligonal y acicular así como también se visualiza una segunda fase cuyo aspecto es característico de un agregado perlítico. La parte (b), (c) y (d) de las figuras representan las micrografías de la evolución de la microestructura de los aceros con el tratamiento térmico seguido de un temple rápido en agua a 20 °C. Todas ellas muestran diferentes concentraciones de la fase acicular martensítica, siendo las micrografías de la parte (d) correspondiente al mayor tiempo de calentamiento de los aceros, las que revelan la mayor cantidad de esta fase dentro de la matriz austenítica. De manera general los aceros muestran un grano de partida diferente, siendo M3 quien manifieste en estado de normalizado el menor tamaño de grano, por tener la mayor cantidad de aleantes, por lo tanto su evolución también lo es, aun cuando el producto final es la formación de la misma fase pero en porcentajes diferentes. Es obvio el efecto de los microaleantes, ya que endurecen al acero por precipitación, limitan el crecimiento de los bordes de grano y obstaculizan la formación de martensita. El acero M3 calentado a 1100°C por 120 minutos es quien manifiesta de manera más clara lo descrito anteriormente. La parte (d) de la figura 3.31 así lo refleja

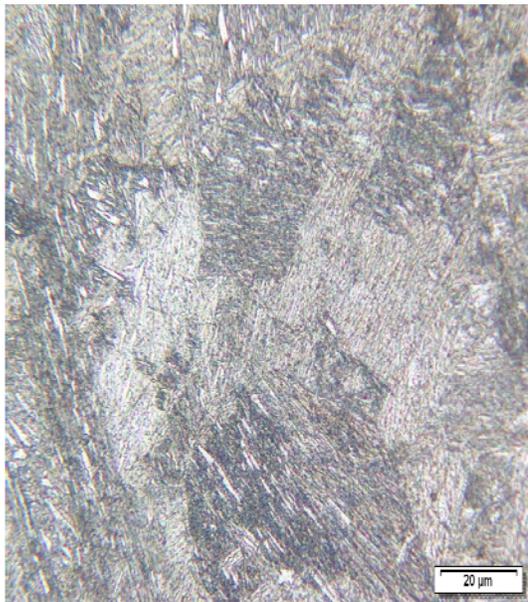
Figura 3.29 Micrografía (500X) de la Muestra M1 con bajo contenido de carbono tratada químicamente con Nital al 5%, en condiciones: (a) Normalizada, (b) Tratada 30 minutos a 1100 °C, (c) Tratada 60 minutos a 1100 °C (d) Tratada 120 minutos a 1100 °C



(a)



(b)

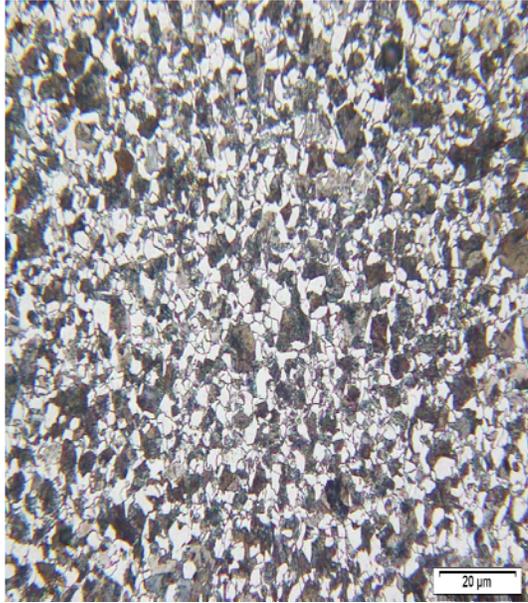


(c)

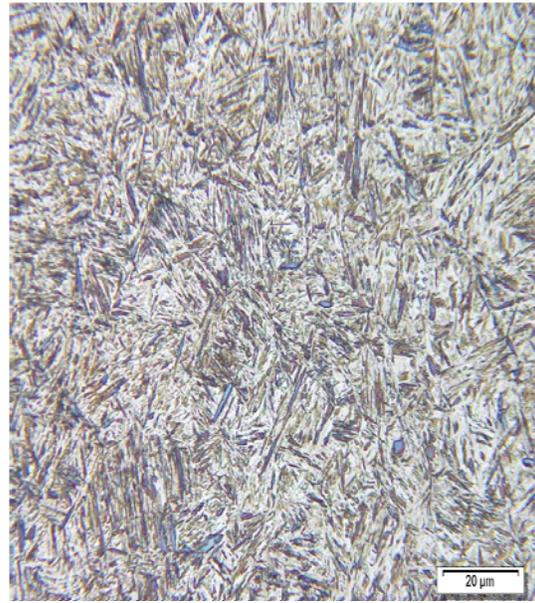


(d)

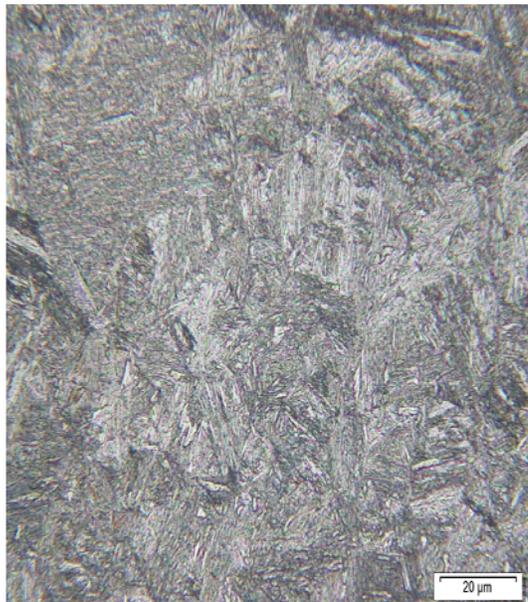
Figura 3.30 Micrografía (500X) de la Muestra M2 con bajo contenido de carbono tratada químicamente con Nital al 5%, en condiciones: (a) Normalizada, (b) Tratada 30 minutos a 1100 °C . (c) Tratada 60 minutos a 1100 °C (d) Tratada 120 minutos a 1100 °C



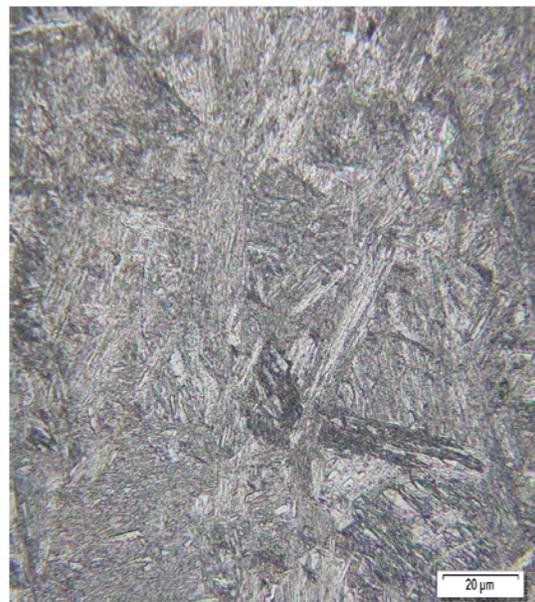
(a)



(b)

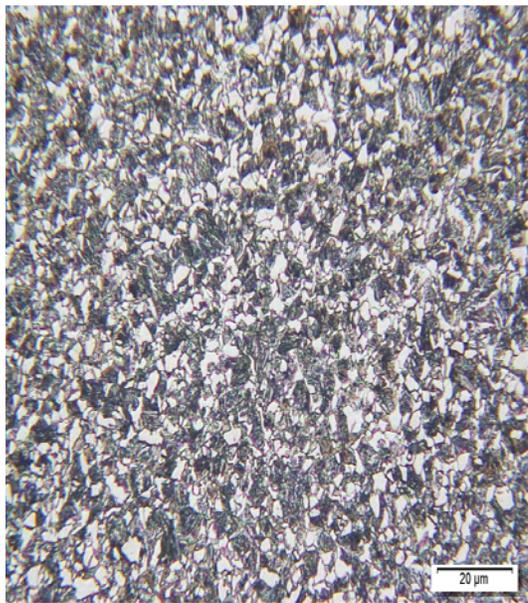


(c)

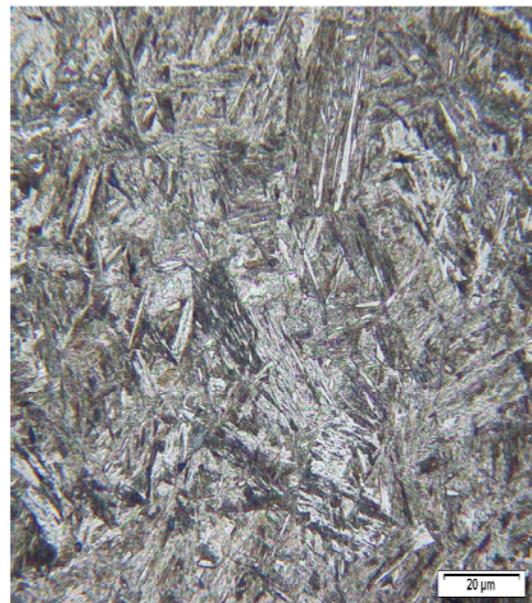


(d)

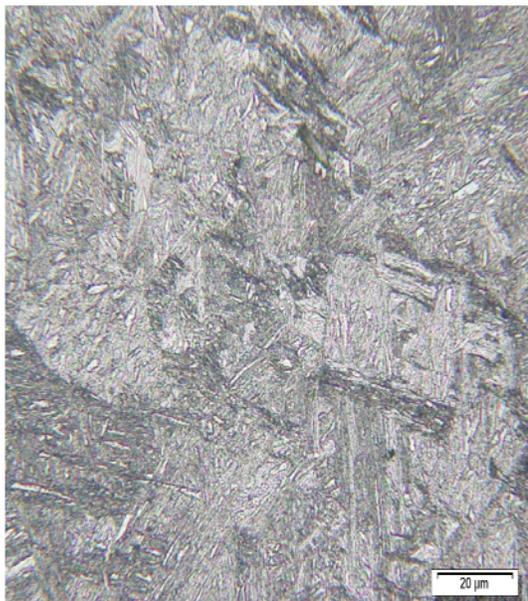
Figura 3.31 Micrografía (500X) de la Muestra M3 con bajo contenido de carbono tratada químicamente con Nital al 5% , en condiciones: (a) Normalizada, (b) Tratada 30 minutos a 1100 °C . (c) Tratada 60 minutos a 1100 °C (d) Tratada 120 minutos a 1100 °C



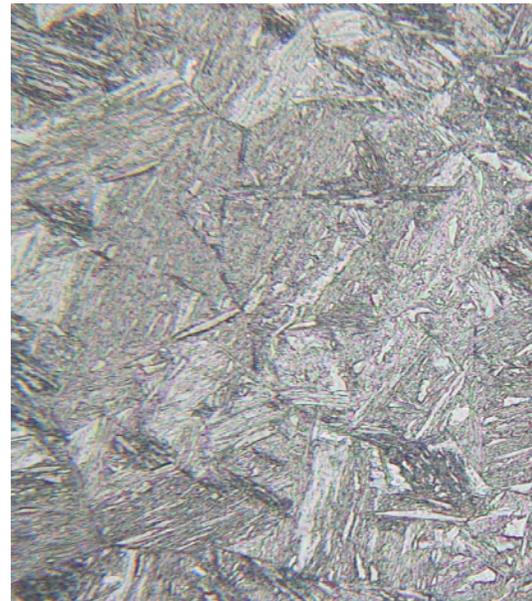
(a)



(b)



(c)

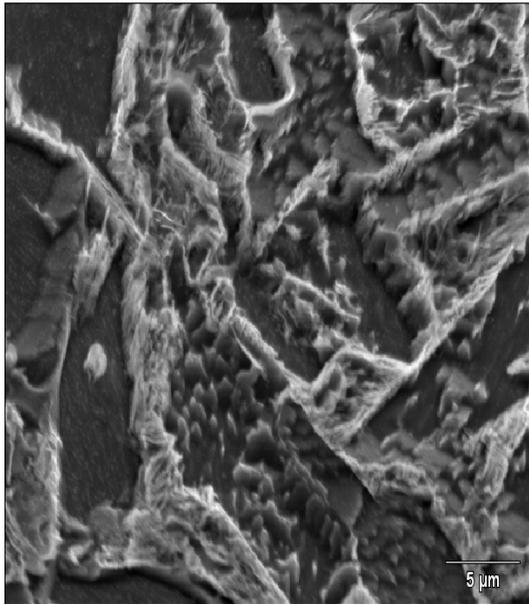


(d)

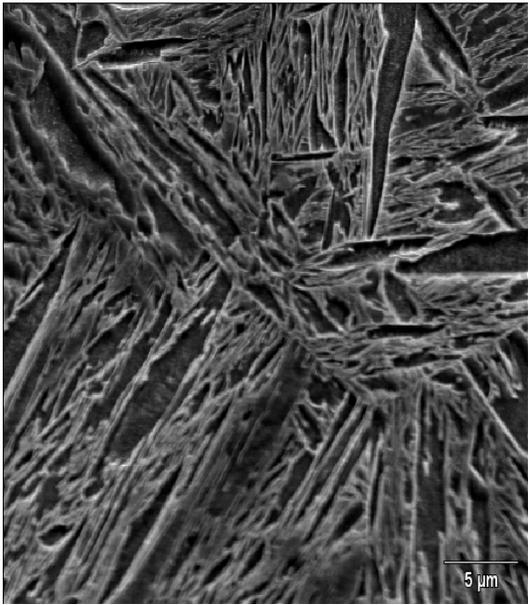
3.7 Microscopía Electrónica De Barrido.

Las figuras 3.32, 3.33 y 3.34 muestran las micrografías de los aceros M1, M2 y M3 respectivamente, en estados normalizados y calentados a 1100 °C por 30, 60 y 120 minutos, obtenidas por microscopia electrónica de barrido mediante la aplicación de un voltaje de aceleración de 20 kV y una magnificación de 4000X. Para las muestras en estados normalizados, parte (a) de las figuras, se observan con mejor resolución respecto a MO para M1, M2 y M3 los bordes de grano de las microestructuras y se confirma el estado inicial ferrítico-perlítico, con granos de ferrita poligonal y acicular, y una fase de cementita que presenta el aspecto característico en láminas alternadas, paralelas y separadas, propio del agregado perlítico hacia los bordes de grano y la agrupación en colonias de pequeños glóbulos dispersos en la matriz de ferrita . La parte (b), (c) y (d) de las figuras representan las micrografías de la evolución de la microestructura de los aceros con el tratamiento térmico seguido de un temple rápido en agua a 20 °C. Efectivamente la martensita está presente en todas ellas. La figura 3.32 (b), (c) y (d) correspondientes al acero M1, muestran el desarrollo de la fase martensítica con el tiempo de tratamiento térmico. Sin duda, ellas muestran diferentes concentraciones de la fase acicular, plana con una sección lenticular que tiende a afinarse hacia los extremos como bandas paralelas. La parte (d) de esta figura corresponde al mayor tiempo de calentamiento del acero M1, y la que indica la mayor cantidad de martensita respecto de los aceros M2 y M3.

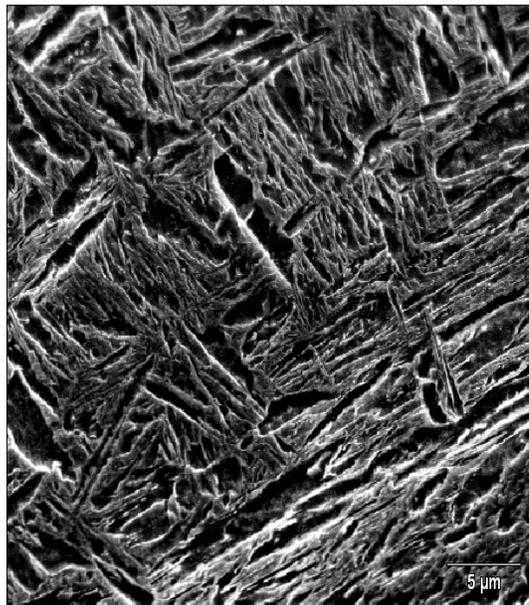
Figura 3.32. Fotomicrografías obtenidas por MEB de la Muestra M1 (bajo contenido de carbono), en condición: (a) Normalizada y b, c y d) Tratada térmicamente a 1100 °C a (b) 30 minutos (c) 60 minutos (d) 120 minutos. Atacadas con Nital al 5%



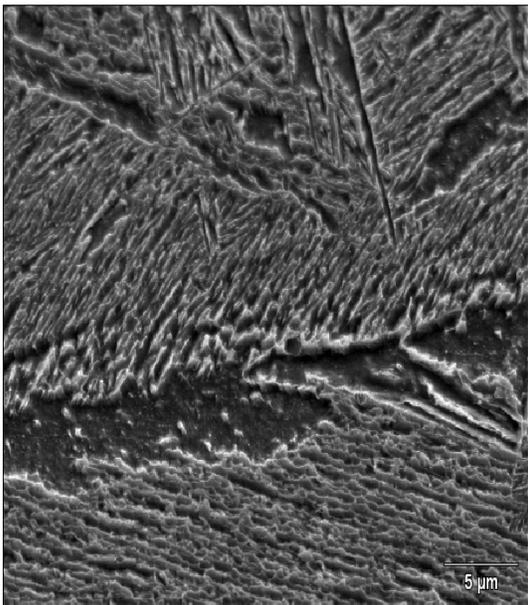
(a)



(b)

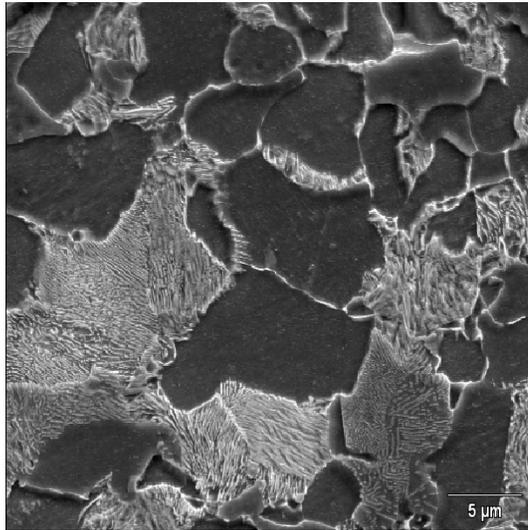


(c)

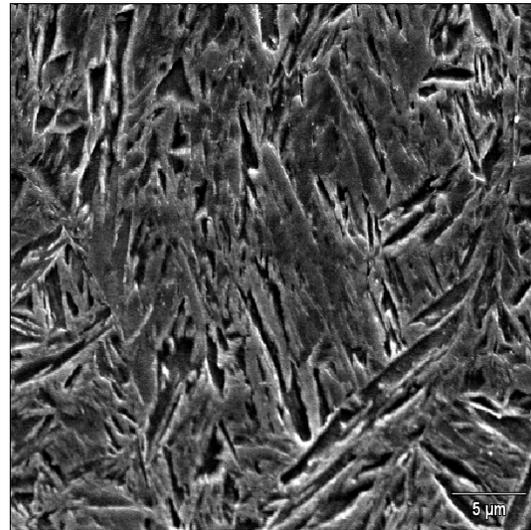


(d)

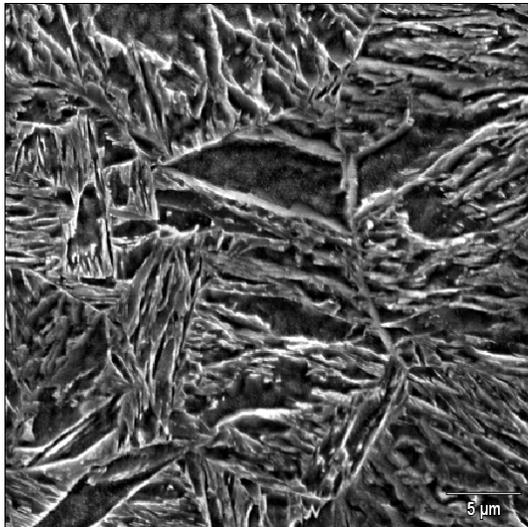
Figura 3.33. Fotomicrografías obtenidas por MEB de la Muestra M2 (bajo contenido de carbono), en condición: (a) Normalizada y b, c y d) Tratada térmicamente a 1100 °C a (b) 30 minutos (c) 60 minutos (d) 120 minutos. Atacadas con Nital al 5%



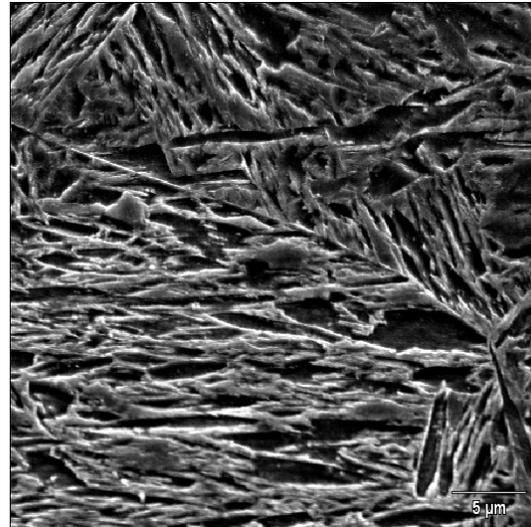
(a)



(b)

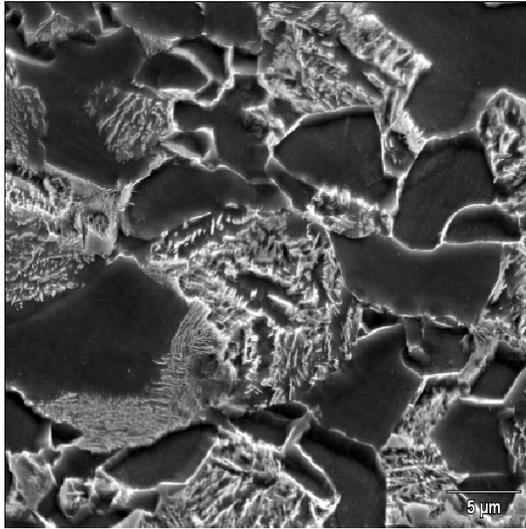


(c)

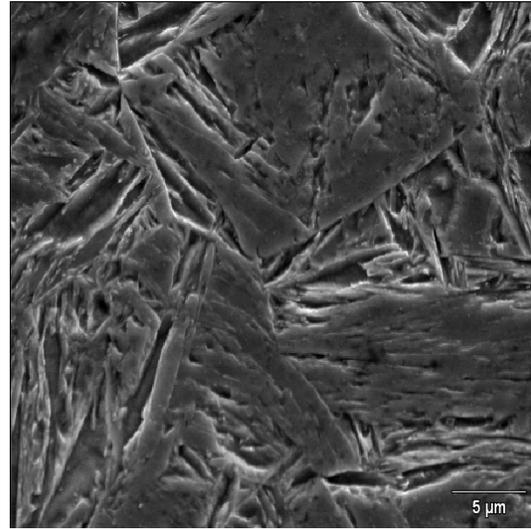


(d)

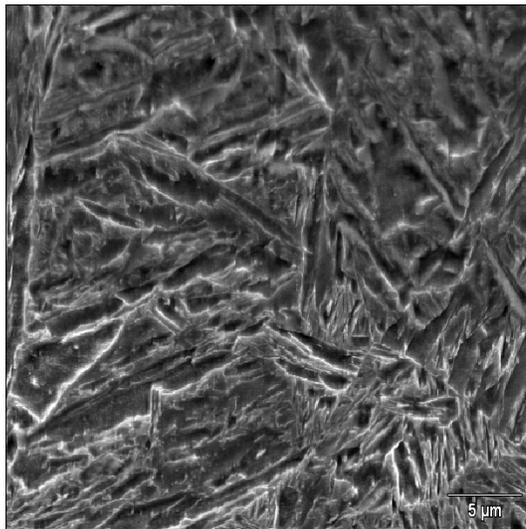
Figura 3.34. Fotomicrografías obtenidas por MEB de la Muestra M3 (bajo contenido de carbono), en condición: (a) Normalizada y b, c y d) Tratada térmicamente a 1100 °C a (b) 30 minutos (c) 60 minutos (d) 120 minutos. Atacadas con Nital al 5%



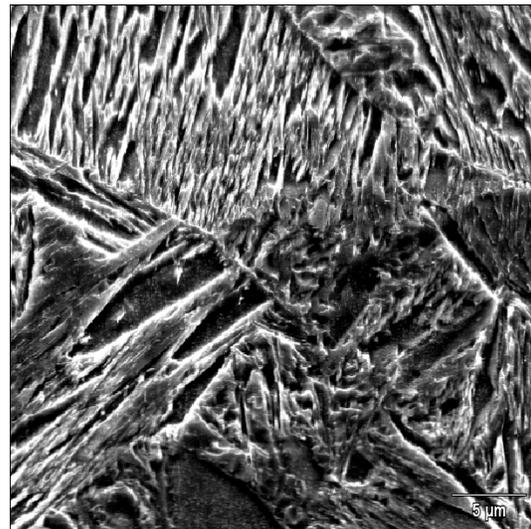
(a)



(b)



(c)



(d)

3.8 Microanálisis De Dispersión De Rayos X (EDS)

Por medio de Espectroscopia de rayos X por Dispersión en la Energía (EDS) se analizó de manera cualitativa el porcentaje en peso de los distintos elementos y aleantes presentes en los aceros M1, M2 y M3 en condición de normalizado y tratados térmicamente. Las figuras 3.35 a la 3.46 muestran las micrografías y los espectros por EDS, así como los resultados tabulados de los microanálisis de los aceros M1, M2 y M3 respectivamente, en estados de normalizado y calentados a 1100 °C por 30, 60 y 120 minutos. En las micrografías se señalan dos puntos en donde se hace el análisis EDS. El primero corresponde a la matriz ferrítica, razón por la que se puede observar un elevado pico de hierro, debido a las numerosas cuentas que son recibidas por el detector. El segundo punto corresponde a la zona clara correspondiente al agregado perlítico y en la cual también se observa un pico elevado de la concentración de hierro que en comparación con la primera zona, la concentración es menor. Caso contrario ocurre en el comportamiento del carbono para estas zonas cuyas concentraciones se invierten, es decir menos carbono en la zona ferrítica y más en la zona perlítica. Además de estos elementos esenciales del acero también se detectó otros componentes como manganeso, aluminio, cromo, cobre, níquel y vanadio los cuales forman parte del acero microaleado. También se puede observar en las tablas de los resultados de las figuras 3.35 a la 3.46 que el hierro y el carbono presenta tendencias a la variación de sus concentraciones con respecto al tiempo de calentamiento. Para la primera zona, salvo algunas excepciones en donde los valores son casi constantes, el carbono tiende a aumentar mientras que la concentración de hierro tiende a disminuir. Para la segunda zona ocurre lo contrario. Especial referencia hacemos a los resultados mostrados en la figura 3.40 y 3.44 para muestras envejecidas 30 minutos a 1100 °C para los aceros M2 y M3 respectivamente, donde la concentración de carbono medida es superior que en los demás casos y por ende la concentración de hierro menor, lo cual podría implicar la

falta de tiempo para la disolución de carburos a la temperatura de austenización quedando una mayor cantidad de carbono formando carburos y no participando luego directamente en la formación de martensita, mientras el carbono en solución austenítica debido al temple si lo hace.

Figura 3.35 Micrografía y microanálisis por EDS del acero M1 en estado normalizado.

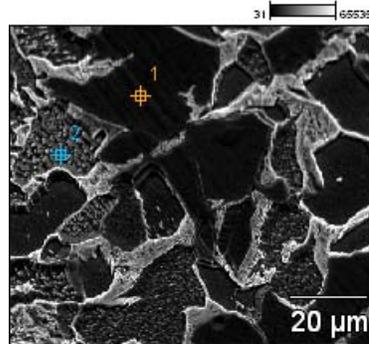
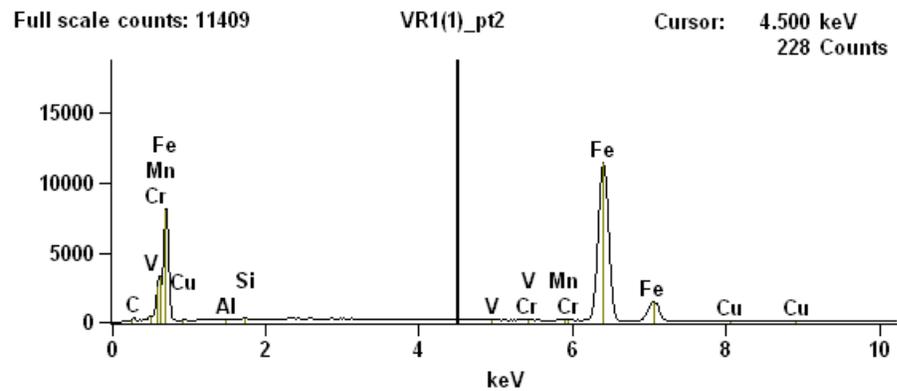
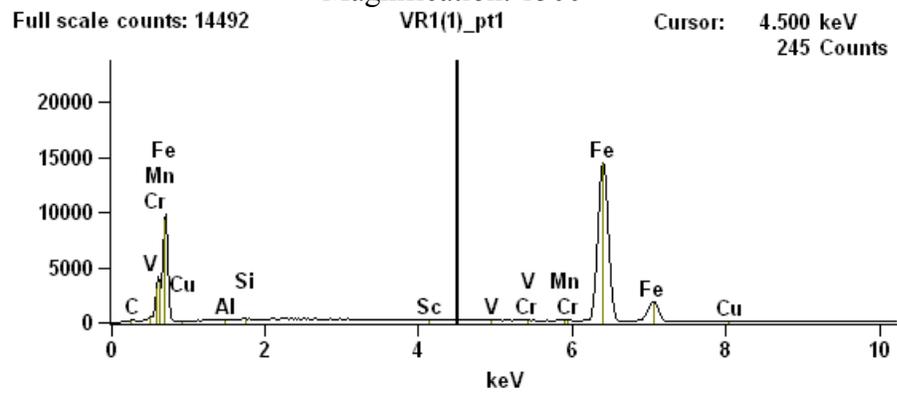


Image Name: Acero M1 (VR1)-Normalizado.

Accelerating Voltage: 20.0 kV

Magnification: 1500



| Weight (%) | C-K | Al-K | Si-K | V-K | Cr-K | Mn-K | Fe-K | Cu-K |
|---------------------------|------|------|------|------|------|------|-------|------|
| <i>Acero M1 (VR1)_pt1</i> | 1.92 | 0.10 | 0.18 | 0.06 | 0.12 | 0.58 | 96.60 | 0.41 |
| <i>Acero M1 (VR1)_pt2</i> | 2.76 | 0.13 | 0.19 | 0.03 | 0.07 | 0.72 | 95.83 | 0.28 |

Figura 3.36 Micrografía y microanálisis por EDS del acero M1 calentado a 1100°C por 30 minutos.

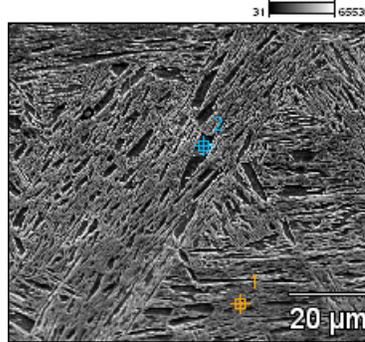
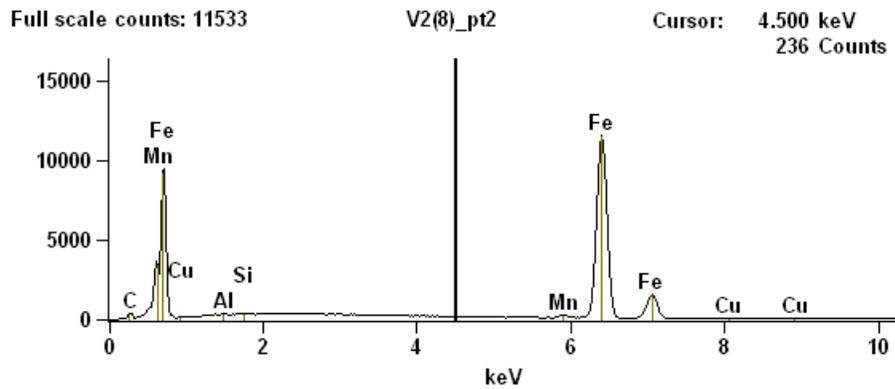
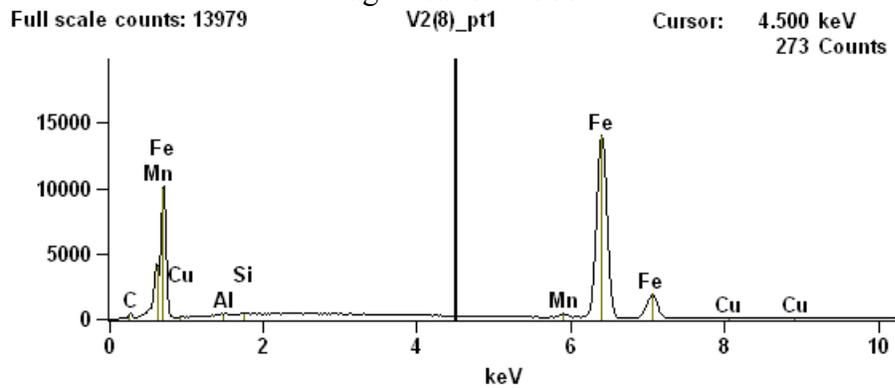


Image Name: Acero M1 (V2)-30 min.
 Accelerating Voltage: 20.0 kV
 Magnification: 1500



| Weight % | <i>C-K</i> | <i>Al-K</i> | <i>Si-K</i> | <i>Mn-K</i> | <i>Fe-K</i> | <i>Cu-K</i> |
|--------------------------|------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| <i>Acero M1 (V2)_pt1</i> | 2.37 | 0.18 | 0.18 | 0.85 | 96.09 | 0.32 |
| <i>Acero M1 (V2)_pt2</i> | 3.48 | 0.13 | 0.23 | 0.79 | 95.09 | 0.28 |

Figura 3.37 Micrografía y microanálisis por EDS del acero M1 calentado a 1100°C por 60 minutos.

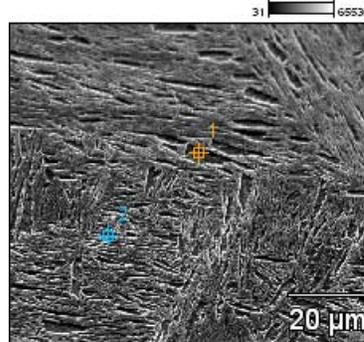
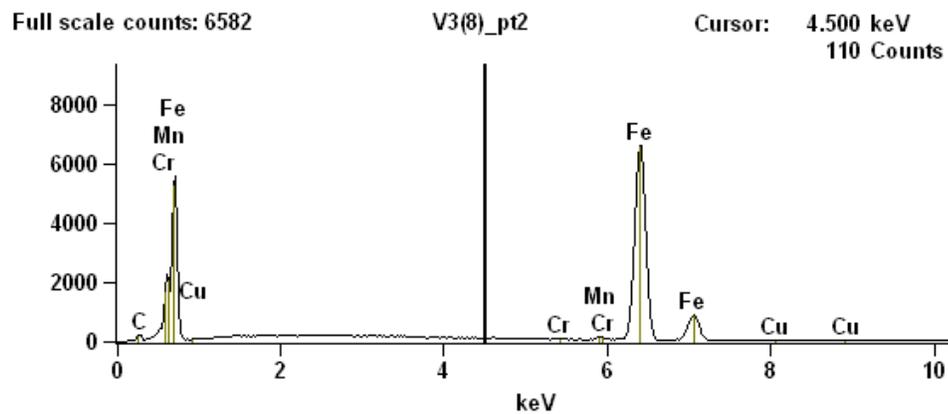
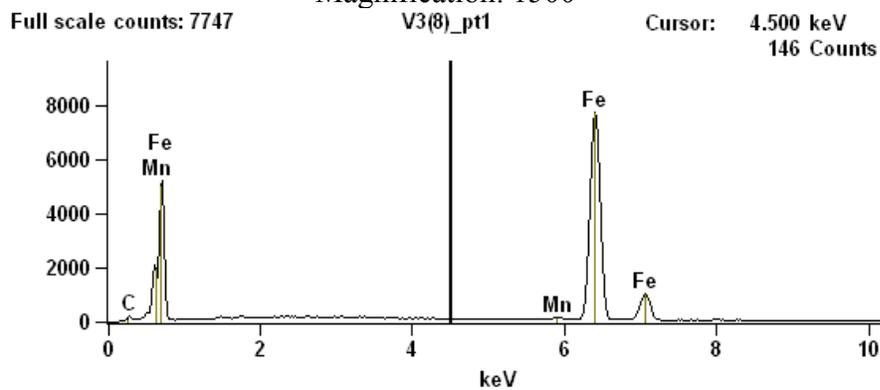


Image Name: Acero M1 (V3)-60 min.

Accelerating Voltage: 20.0 kV

Magnification: 1500



| | <i>C-K</i> | <i>Cr-K</i> | <i>Mn-K</i> | <i>Fe-K</i> | <i>Cu-K</i> |
|---------------------------|------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| <i>Acero M1 (V3) _pt1</i> | 2.34 | | 1.06 | 96.60 | |
| <i>Acero M1 (V3) _pt2</i> | 3.08 | 0.10 | 1.04 | 95.59 | 0.19 |

Figura 3.38 Micrografía y microanálisis por EDS del acero M1 calentado a 1100°C por 120 minutos.

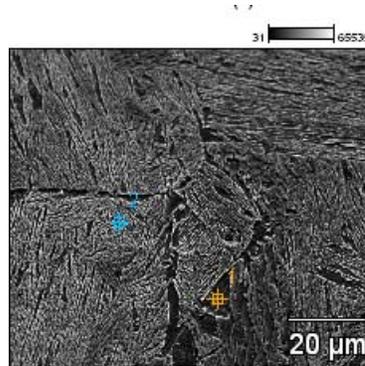
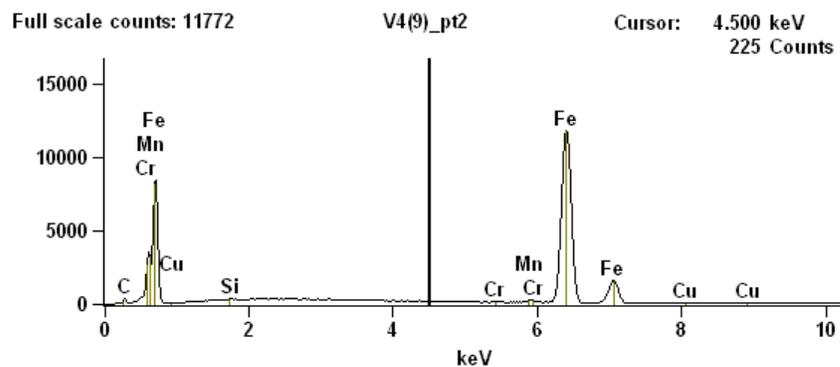
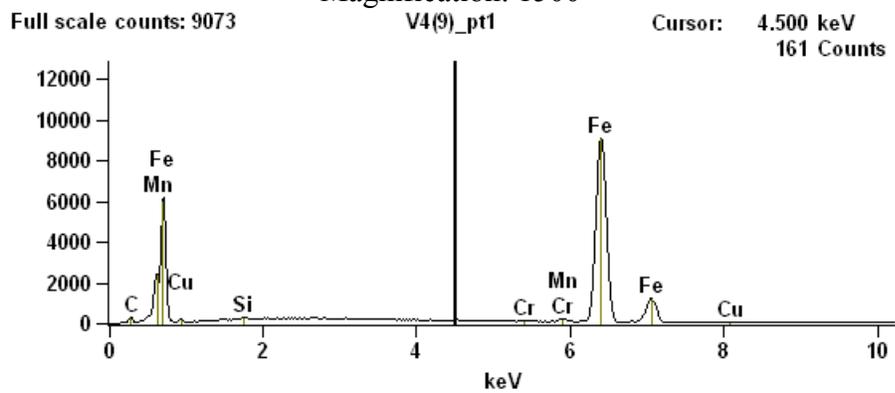


Image Name: Acero M1 (V4)-120 min.
 Accelerating Voltage: 20.0 kV
 Magnification: 1500



| Weight % | C-K | Si-K | Cr-K | Mn-K | Fe-K | Cu-K |
|--------------------------|------|------|------|------|-------|------|
| <i>Acero M1 (V4)_pt1</i> | 2.64 | 0.26 | 0.13 | 0.80 | 95.70 | 0.47 |
| <i>Acero M1 (V4)_pt2</i> | 2.15 | 0.18 | 0.13 | 0.92 | 96.28 | 0.34 |

Figura 3.39 Micrografía y microanálisis por EDS del acero M2 en estado normalizado.

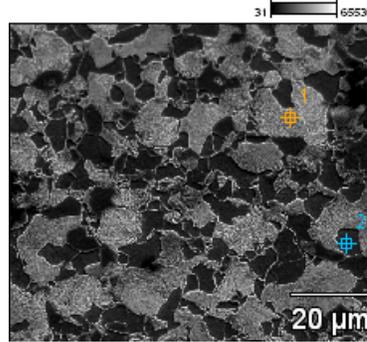
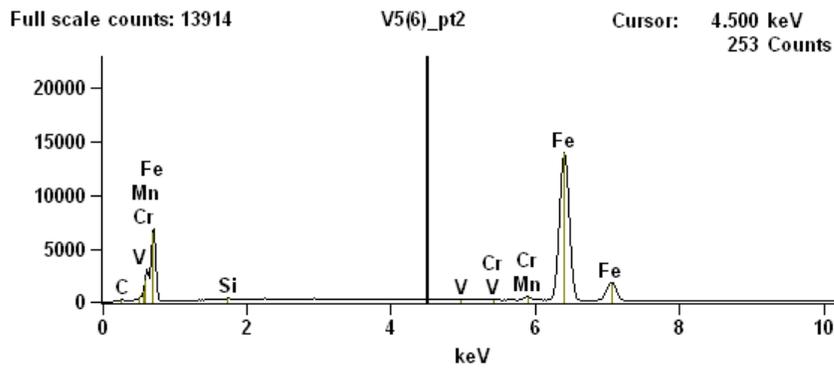
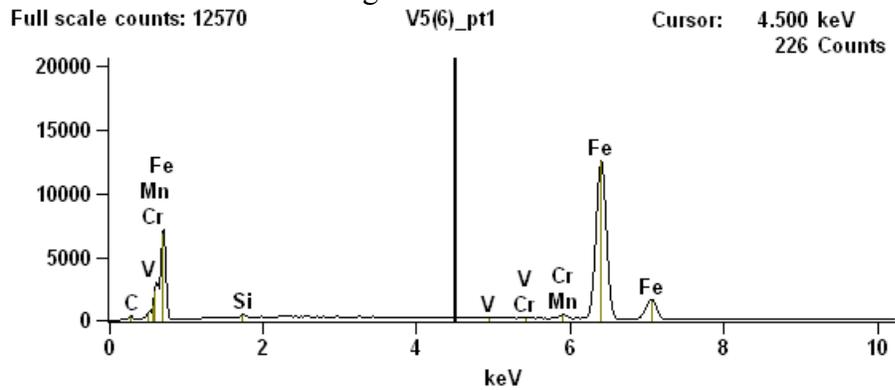


Image Name: Acero M2 (V5)-Normalizado.
 Accelerating Voltage: 20.0 kV
 Magnification: 1500



| Weight % | <i>C-K</i> | <i>Si-K</i> | <i>V-K</i> | <i>Cr-K</i> | <i>Mn-K</i> | <i>Fe-K</i> |
|--------------------------|------------|-------------|------------|-------------|-------------|-------------|
| <i>Acero M2 (V5)_pt1</i> | 3.05 | 0.29 | 0.16 | 0.23 | 1.54 | 94.72 |
| <i>Acero M2 (V5)_pt2</i> | 1.20 | 0.29 | 0.25 | 0.21 | 1.40 | 96.64 |

Figura 3.40 Micrografía y microanálisis por EDS del acero M2 calentado a 1100°C por 30 minutos.

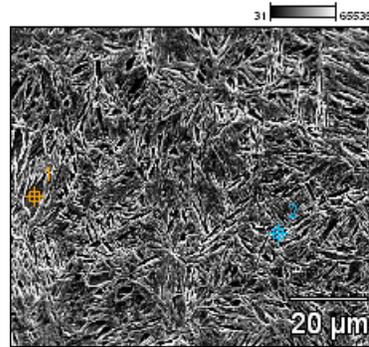
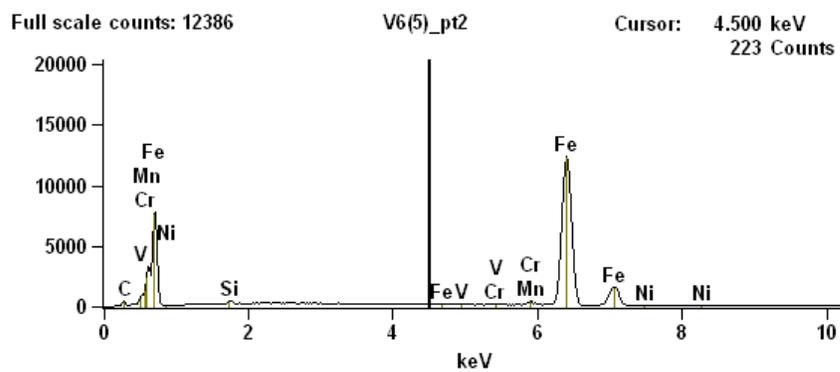
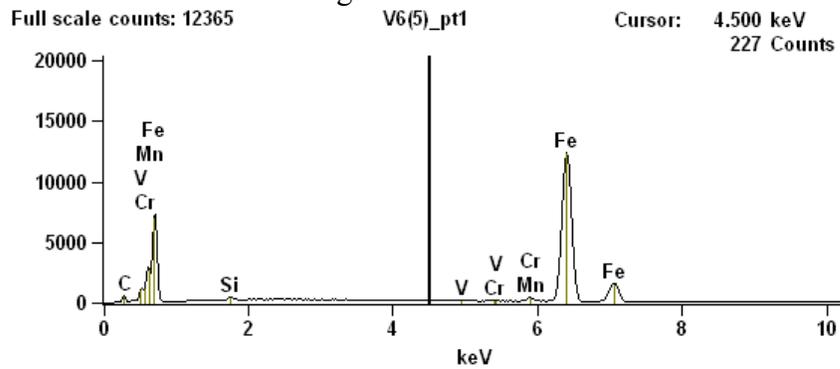


Image Name: Acero M2 (V6)-30 min..
 Accelerating Voltage: 20.0 kV
 Magnification: 1500



| Weight % | C-K | Si-K | V-K | Cr-K | Mn-K | Fe-K | Ni-K |
|--------------------------|------|------|------|------|------|-------|------|
| <i>Acero M2 (V6)_pt1</i> | 4.97 | 0.31 | 0.10 | 0.25 | 1.60 | 92.78 | |
| <i>Acero M2 (V6)_pt2</i> | 3.87 | 0.30 | 0.14 | 0.20 | 1.37 | 93.99 | 0.13 |

Figura 3.41 Micrografía y microanálisis por EDS del acero M2 calentado a 1100°C por 60 minutos.

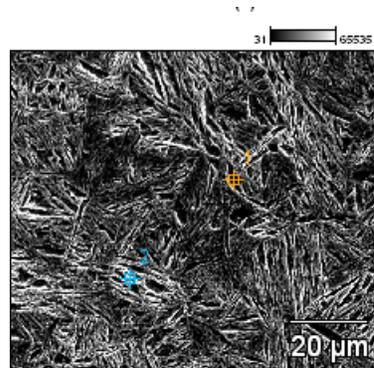
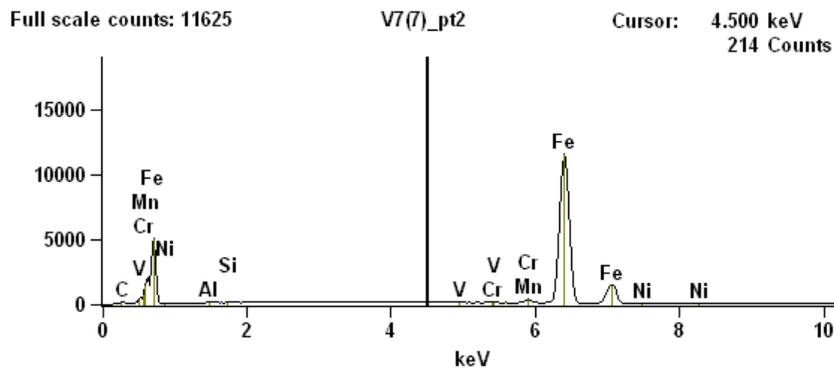
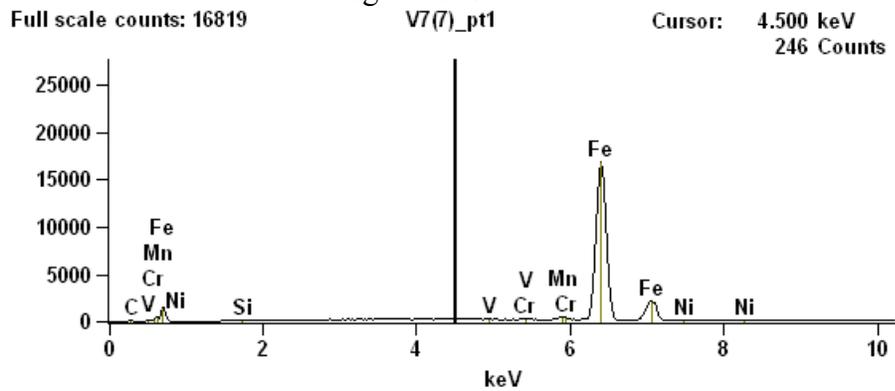


Image Name: Acero M2 (V7)-60 min..
 Accelerating Voltage: 20.0 kV
 Magnification: 1500



| Weight % | C-K | Al-K | Si-K | V-K | Cr-K | Mn-K | Fe-K | Ni-K |
|--------------------------|------|------|------|------|------|------|-------|------|
| <i>Acero M2 (V7)_pt1</i> | 0.53 | | 0.10 | 0.12 | 0.14 | 1.54 | 97.43 | 0.14 |
| <i>Acero M2 (V7)_pt2</i> | 2.09 | 0.10 | 0.25 | 0.16 | 0.16 | 1.46 | 95.58 | 0.20 |

Figura 3.42 Micrografía y microanálisis por EDS del acero M2 calentado a 1100°C por 120 minutos.

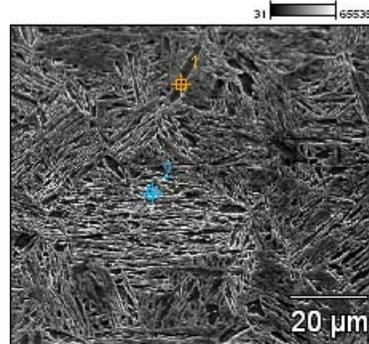
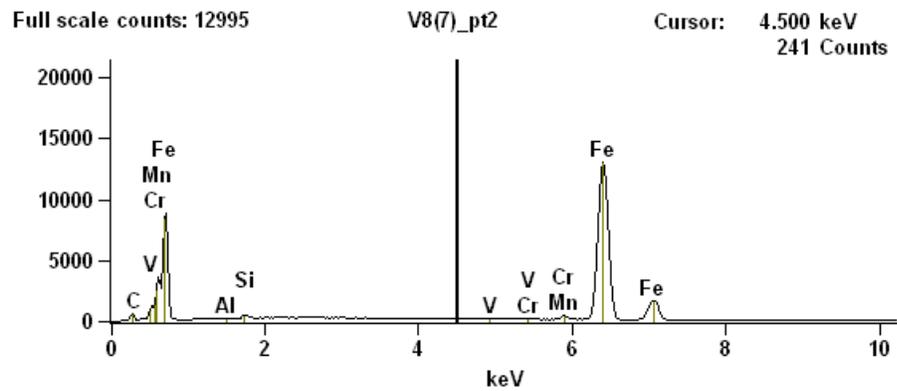
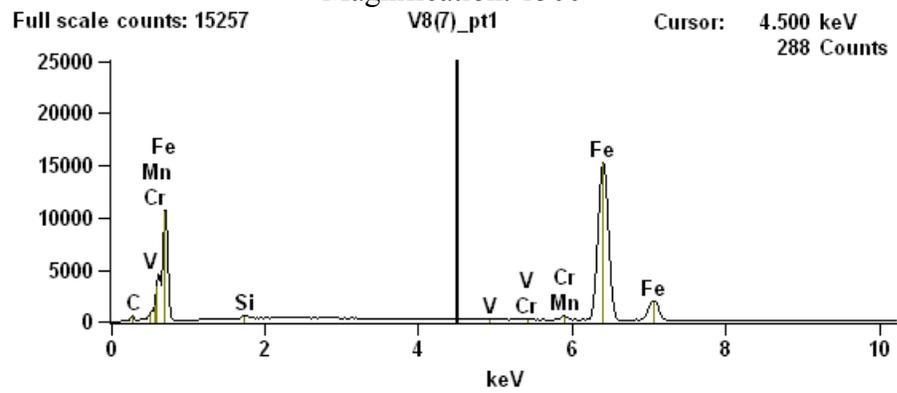


Image Name: Acero M2 (V8)-120 min..

Accelerating Voltage: 20.0 kV

Magnification: 1500



| Weight % | C-K | Al-K | Si-K | V-K | Cr-K | Mn-K | Fe-K |
|--------------------------|------|------|------|------|------|------|-------|
| <i>Acero M2 (V8)_pt1</i> | 2.86 | | 0.46 | 0.15 | 0.23 | 1.46 | 94.84 |
| <i>Acero M2 (V8)_pt2</i> | 4.75 | 0.13 | 0.34 | 0.15 | 0.20 | 1.47 | 92.96 |

Figura 3.43 Micrografía y microanálisis por EDS del acero M3 en estado normalizado.

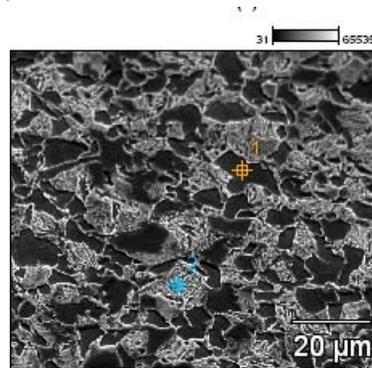
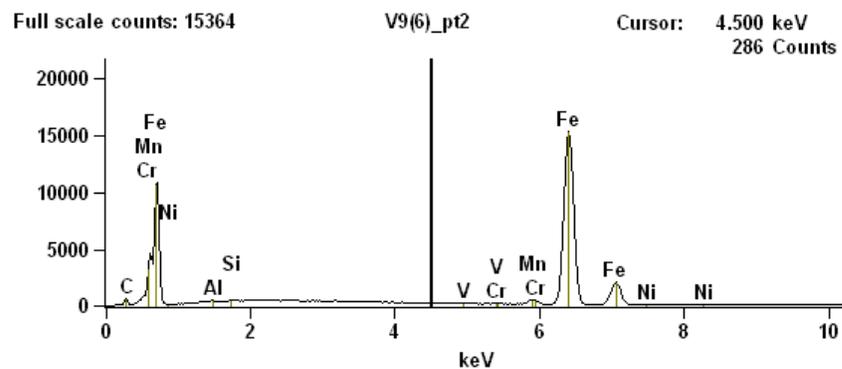
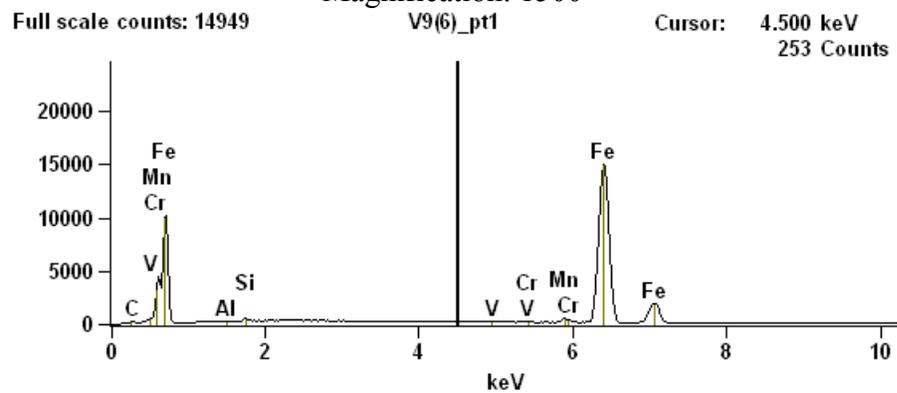


Image Name: Acero M3 (V9)-Normalizado.

Accelerating Voltage: 20.0 kV

Magnification: 1500



| Weight % | C-K | Al-K | Si-K | V-K | Cr-K | Mn-K | Fe-K | Ni-K |
|--------------------------|------|------|------|------|------|------|-------|------|
| <i>Acero M3 (V9)_pt1</i> | 2.07 | 0.18 | 0.36 | 0.20 | 0.14 | 1.67 | 95.37 | |
| <i>Acero M3 (V9)_pt2</i> | 3.57 | 0.09 | 0.31 | 0.19 | 0.14 | 1.55 | 94.03 | 0.13 |

Figura 3.44 Micrografía microanálisis por EDS del acero M3 calentado a 1100°C por 30 min.

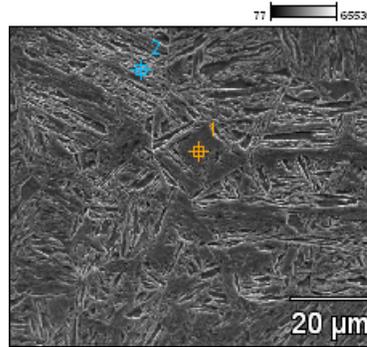
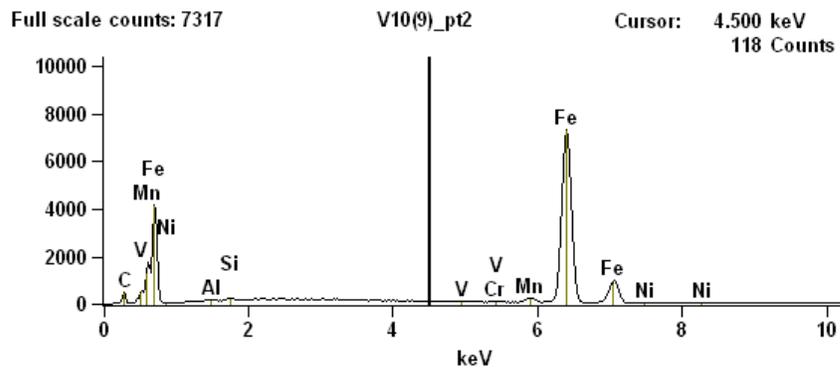
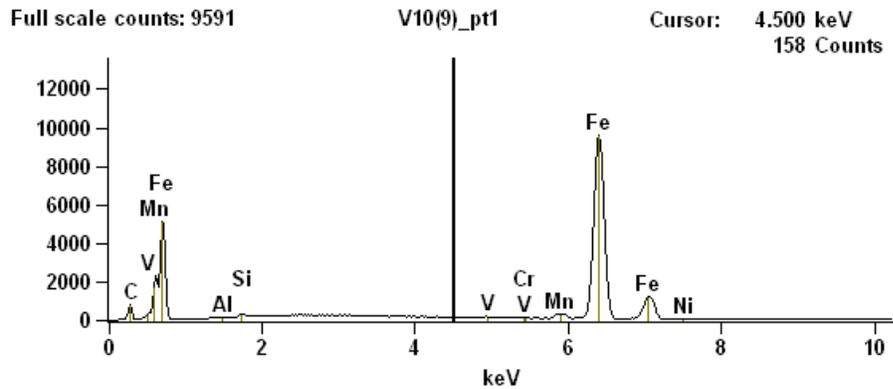


Image Name: Acero M3(V10)-30 min.
 Accelerating Voltage: 20.0 kV
 Magnification: 1500



| Weight (%) | C-K | Al-K | Si-K | V-K | Cr-K | Mn-K | Fe-K | Ni-K |
|--------------------------|------|------|------|------|------|------|-------|------|
| <i>Acero M3(V10)_pt1</i> | 8.12 | 0.09 | 0.27 | 0.15 | 0.11 | 1.48 | 89.41 | 0.36 |
| <i>Acero M3(V10)_pt2</i> | 7.09 | 0.09 | 0.38 | 0.15 | 0.14 | 1.60 | 90.31 | 0.22 |

Figura 3.45 Micrografía y microanálisis por EDS del acero M3 calentado a 1100°C por 60 min.

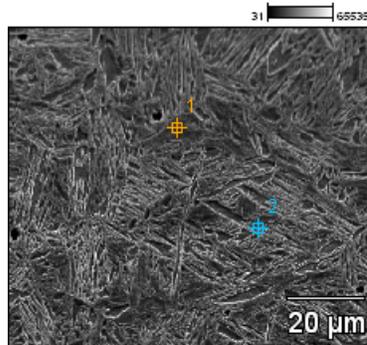
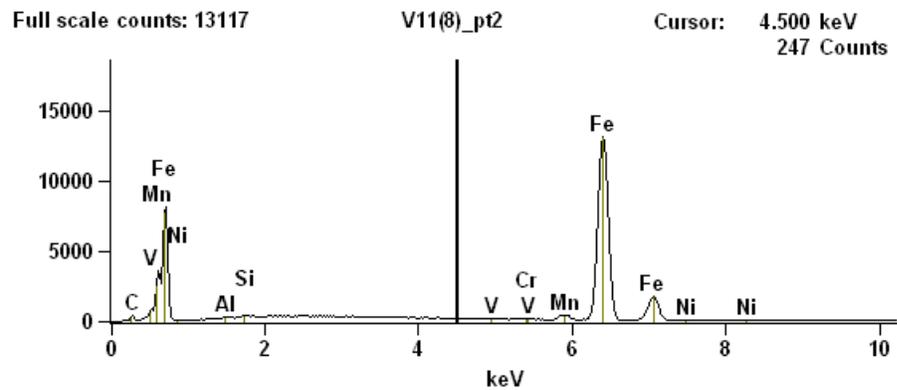
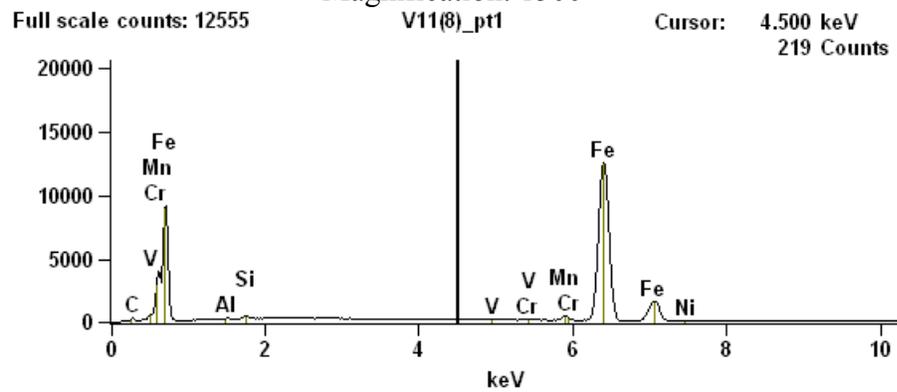


Image Name: Acero M3(V11)-60 min.

Accelerating Voltage: 20.0 kV

Magnification: 1500



| Weight % | C-K | Al-K | Si-K | V-K | Cr-K | Mn-K | Fe-K | Ni-K |
|---------------------------|------|------|------|------|------|------|-------|------|
| <i>Acero M3 (V11)_pt1</i> | 2.09 | 0.07 | 0.40 | 0.13 | 0.09 | 1.44 | 95.42 | 0.37 |
| <i>Acero M3 (V11)_pt2</i> | 2.17 | 0.14 | 0.35 | 0.09 | 0.14 | 1.65 | 95.14 | 0.31 |

Figura 3.46 Micrografía y microanálisis por EDS del acero M3 calentado a 1100°C por 120 min.

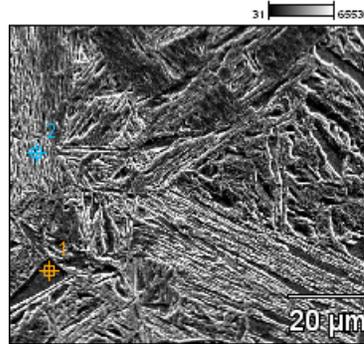
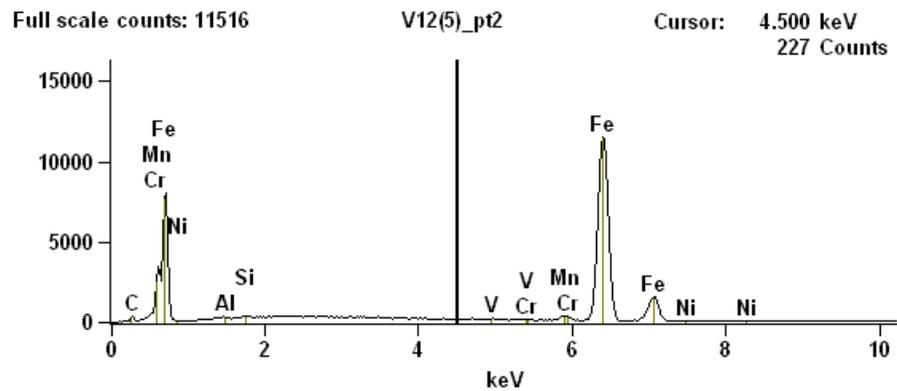
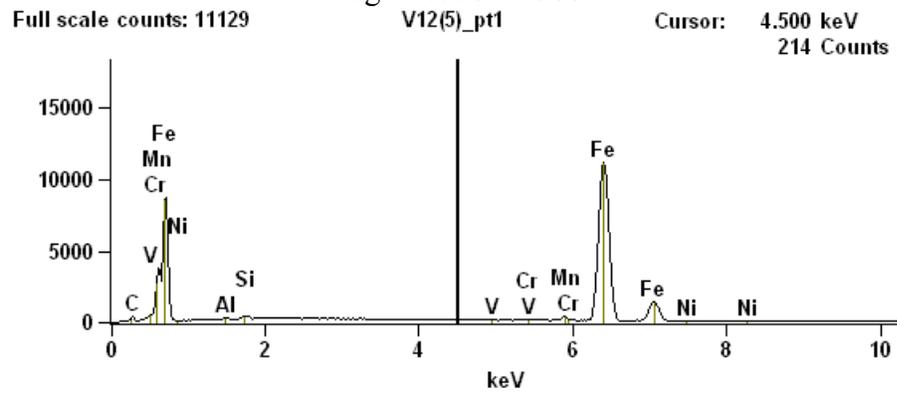


Image Name: Acero M3(V12)-120 min.

Accelerating Voltage: 20.0 kV

Magnification: 1500



| Weight % | C-K | Al-K | Si-K | V-K | Cr-K | Mn-K | Fe-K | Ni-K |
|--------------------------|------|------|------|------|------|------|-------|------|
| <i>Acero M3(V12)_pt1</i> | 2.67 | 0.08 | 0.36 | 0.14 | 0.11 | 1.42 | 95.08 | 0.13 |
| <i>Acero M3(V12)_pt2</i> | 2.35 | 0.12 | 0.35 | 0.18 | 0.16 | 1.54 | 95.09 | 0.21 |

CAPÍTULO IV

CONCLUSIONES

La cinética de transformación no isotérmica en tres tipos de aceros de baja aleación y microaleados al Cr ha sido estudiada mediante las técnicas experimentales de calorimetría diferencial de barrido, termogravimetría, resistividad eléctrica y microscopia óptica y electrónica de barrido. A continuación se hace un resumen de dichas conclusiones destacando aquellas de mayor interés e importancias.

- El estudio de los procesos cinéticos que se presentan en los aceros permite comprender los mecanismos de las transformaciones de fase y así ayudar a la selección de la composición estructural y del tratamiento térmico que se necesitan para darle al acero mayor eficiencia en cuanto a sus propiedades mecánicas. En estos aceros parecen coexistir diferentes mecanismos de transformación conducentes a la formación de ferrita-perlita en los aceros normalizados y a la formación de martensita en los aceros tratados térmicamente. Ambos procesos ocurren por mecanismos físicos diferentes.
- Las medidas DSC muestran comportamientos diferentes para razones de calentamientos diferentes por lo cual demuestran su sensibilidad al flujo de calor.
- Las curvas de DSC para los aceros en estados normalizados presentan una variación del flujo de calor con una transformación endotérmica en la vecindad de 733°C para la muestra M1 y de 743°C para las muestras M2 y M3 respectivamente. Mientras que los aceros tratados térmicamente a la temperatura de puesta en solución presentan una segunda transformación

- Los valores de las energías de activación relacionadas con los distintos procesos de transformación, están comprendidos entre 22,19 Kcal/mol y 22,72 Kcal/mol para el primer proceso endotérmico y entre 25,73 Kcal/mol y 26,10 Kcal/mol para el segundo proceso endotérmico, calculados por el método de isoconversión no isotérmico con $N=2$, mientras que por la relación de Kissinger los valores fluctúan entre 21,64 Kcal/mol y 22,49 Kcal/mol para el primero y entre 25,75 Kcal/mol y 26,10 Kcal/mol para el segundo proceso endotérmico, respectivamente.
- Las curvas de termogravimetría evidencian una variación en las masas de los aceros con el aumento de la temperatura, particularmente ocurre una ganancia de masa, a partir de la primera transformación de fase con un valor máximo de 1,84 mg, correspondiendo este valor al acero M1 re-envejecido a 750°C por 120 minutos. La razón de calentamiento en la cual se obtiene la mayor ganancia de masa para los tres aceros en estados normalizados y en diferentes condiciones de tratamiento es 20°C/min.
- La ganancia de masa que experimentan todos los aceros en sus diferentes condiciones puede estar asociado a los procesos de oxidación que sufren cuando la temperatura de calentamiento se acerca a la de austenización. Se puede pensar que el cambio de pendiente que se observa en las curvas TG a partir de la segunda transformación endotérmica puede estar asociado a múltiples procesos de oxidación.

- El acero M3 presenta la mayor resistividad debido a que posee mayor cantidad de aleantes, sobre todo el mayor contenido de carbono, con respecto a los aceros M1 y M2.
- La resistividad es sensible a los tiempos de tratamiento térmico ya que la mayoría de los aceros bajo cualquier condición presentan variación en la resistividad eléctrica debido a la precipitación y a la disolución de carburos. Este comportamiento se relaciona con la cantidad de carbono no disuelto en la austenita, A tiempos cortos de calentamiento la resistividad es mayor ya que hay mas carbono no disuelto. Ocurre lo contrario cuando se tiene el mayor tiempo de calentamiento, se obtiene el mayor porcentaje de la fase de martensita, indicando mayor cantidad de carbono diluido y por lo cual disminuye la resistividad.
- La microscopía óptica y electrónica de barrido permitió seguir la evolución de los estados microestructurales en los aceros durante los diferentes tratamientos térmicos. La MO en los aceros revela una microestructura formada por granos de ferrita poligonal y nódulos de perlita en la condición de normalizado de la muestra M1, mientras que en la M2 y M3 granos de ferrita y perlitas y que luego de ser tratados térmicamente, sus microestructuras se transforman en martensita.
- La microscopía electrónica de barrido consiste de ferrita poligonal; nódulos de perlita granular y colonias de perlita laminar en los aceros en estado de normalizado, mientras que los tratados térmicamente muestran la evolución de la martensita con la temperatura de calentamiento.

RECOMENDACIONES

Se recomienda dar continuidad al presente trabajo tomando en cuenta los siguientes aspectos:

- Realizar estudios en aceros con diferentes contenidos de cromo, ya que éste es uno de los elementos especiales más empleados para la fabricación de aceros aleados. Sirve para aumentar la dureza y la resistencia a la tracción de los aceros, mejora la templabilidad, impide las deformaciones en el temple, aumenta la resistencia al desgaste, la inoxidableidad, etc. De manera que se pueda cubrir una amplia gama de aceros al cromo en la que se destacan entre otros: a) aceros de construcción, de gran resistencia mecánica de 0,50 a 1,50% de cromo y 0,30 a 0,45% de carbono, b) aceros de cementación con 0,50 a 1,50% de cromo y 0,10 a 0,25% de carbono, c) aceros indeformables con 5 a 12% de cromo, d) aceros inoxidables martensíticos con 12 y 17% de cromo, e) aceros austeníticos con 14 a 25% de cromo en cantidades de níquel variables de 8 a 25% y e) los aceros inoxidables con 27% de cromo.
- Los tratamientos térmicos han adquirido gran importancia en la industria en general, ya que con las constantes innovaciones se van requiriendo de aceros con mayores resistencias tanto al desgaste como a la tracción. El tratamiento térmico reduce los esfuerzos internos, el tamaño del grano, incrementa la tenacidad o produce una superficie dura con un interior dúctil, permitiendo así las propiedades mecánicas satisfactorias al acero para una aplicación en particular. Los resultados obtenidos en este trabajo son el reflejo del temple realizado a las muestras de acero, sin embargo existen otros tratamientos térmicos como el recocido, el revenido y el normalizado que pueden ayudar a

entender los mecanismos de precipitación de fases que se dan en estos aceros y así poder determinar el tratamiento térmico adecuado.

- Los fenómenos eléctricos y térmicos están asociados a propiedades típicamente metálicas. La forma de transportar la electricidad en los metales guarda relación con la disposición de los átomos en la red. Una forma de averiguarlo es mediante la determinación de la resistividad eléctrica ya que ésta es una propiedad intrínseca de los metales. Se ha demostrado que esta propiedad varía con la temperatura y con el tiempo de calentamiento, sin embargo en este trabajo sólo ha sido posible medirla a temperatura ambiente y posterior al tratamiento térmico. El siguiente paso es medir la resistividad eléctrica in-situ, es decir simultáneamente con los tratamientos térmicos.
- Realizar análisis microestructural en los diferentes aceros estudiados mediante Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) de manera de caracterizar los precipitados formados: tamaño, morfología, distribución y microanálisis químico por EDS.

BIBLIOGRAFIA

- [1] J. Wójcik, E. Rincon y A. A Domínguez, 2007. *Relación entre la estructura en estado recocido del acero grado construcción y las propiedades mecánicas después de un tratamiento térmico final*. Ciencia Ergo Sum, 14 (1) N° 02 pp 203- 207
- [2] Protocolo de Kioto de la Convención Marco de las Naciones Unidas Sobre el Cambio Climático. Naciones Unidas, FCCC/INFORMAL/83*, 1998
- [3] W. ROBERTS, 1984. *Recent Innovations in Alloy Design and Processing of Microalloyed Steels, in HSLA Steels Technology and Applications*. American Society for Metals. p. 48 - 55.
- [4] Hall, E. D. 1951. Proc. Phys. Soc. Serie B, (64) p. 747.
- [5] Petch, N. J. 1953. J. Iron Steel Inst. (174) p. 25.
- [6] Naylor, D.L. 1989. *Conf. Report on Microalloyng Engineering Steels*. Metals and Materials, Enc, p. 40.
- [7] Korchynsky, Michael, “*Microalloyed High-Carbon Wire Rod*“, paper presented at The Spring Meeting of The Ferrous Division of The Wire Association International, held in Houston, Texas, USA, 1987, 8 pp.
- [8] A. Al Omar, A. Chenaoui, R. Dkiouak , J.M Cabrera y J.M. Prado. *Aproximación al control de la microestructura de dos aceros microaleados*

con contenido medio de carbono en condiciones de conformado en caliente.
REVISTA DE METALURGIA, 42 (2) (2006), 103-113.

- [9] González, L. 2004. *Desarrollo de Aceros de Medio Carbono y Alta Tenacidad a Base de Mn-Nb-V-Ni-Mo*. Tesis Doctoral en Ciencias de los Materiales. Universidad Central de Venezuela
- [10] Sydney, h. Avner. *Introducción a la metalurgia física*, 1964, New York: McgrawHill Pág. 237,238, 268 – 270
- [11] Callister, Willian D. 2007. *Materials Science and Engineering. An Introduction*. Jonh Wiley and Sons, Inc.
- [12] Apraiz, Barreiro J. “*Tratamiento térmicos de los aceros*”, 10º edición Dossat editores. (2002) Pág.: 106 - 126
- [13] González, Jorge L. y González V., Jorge L. 1999. **Metalurgia mecánica**. Editorial Limusa. Pág 132-136.
- [14] W. Steven and A.G. Haynes: J. Iron Steel Inst., London, 1956, vol. 183, pp. 349-359.
- [15] Strength Steels. Nuremberg. 1970. V.V.A.A. “*Smithells Metals Reference Book*” 6th Ed. Ed. E.A.Brandes, Butterworths,. London 1983 pp 17.
- [16] H. E. Avery, Francisco Andrés Ordax, Salvador Senent y Alicia Arrizabalaga Sáenz “*Cinética Química Básica y Mecanismos de Reacción*” Publicado por Reverté, 1982. pp 51-54.

- [17] Dantanán, Lilian N. *Apuntes de Metalurgia Física*. Departamento de Metalurgia. Universidad de Acatama, Chile. (2008). <http://www.metalurgia.uda.cl>.
- [18] Calderón M, Julia C. 2004. “*Modelo ULIRAM para determinar nuevas composiciones químicas para materiales de aporte*”. Tesis Magister en Ingeniería Metalúrgica. Universidad Nacional Mayor de San Marcos. Lima-Perú.
- [19] Sempere A., Francisco J. “*Estudio de los procesos de reticulado, espumado y descomposición térmica de formulaciones industriales de copolímeros de EVA y PE: Métodos Cinéticos*”. Tesis Doctoral en Ingeniería Química. Universidad de Alicante. 2002 . Pag 44-52.
- [20] J. W. Christian. *The theory of transformations in metals and alloys*. Part I. Pergamon Press. Oxford., (1975).
- [21] S. Vyazovkin, Ch. Wight, *J. Phys. Chem. A* , v. 101 (1997) 8279.
- [22] Borchardt, H. J. y Daniels, F. J., *Am. Chem.*, **79** 41 (1956).
- [23] Ziabicki, A. *Appl. Polym. Sci.*, **6** , 1 (1967).
- [24] Ozawa, T. J., *Thermal Anal*, **2**, 301 (1970).
- [25] Ozawa, T. J., *Polymer*, **12**, 150 (1971).
- [26] Jieping, L., Zhishen, M. y Yuchen, Q, *Acta Polym. Sin.* **1**,1 (1993).

- [27] N. Luiggi Met. Mat. Transc. A. 34 (2003)2679.
- [28] N. Luiggi . Solidification Vol. 1 (1998) 91-100.
- [29] N. Luiggi Met. Mat. Transc. A. 34 (2003)2679.
- [30] [Elliot R. J. and Gibson A. F., 1974. "An Introduction to Solid State Physics and its Applications". The Macmillan Press ltd.](#)
- [31] Mott N. F, Jones H., 1958. "*The Theory of the Properties of Metals and Alloys*", Courier Dover Publications.
- [32] [http://cabierta.uchile.cl/libros/c-utreras/node69.html.](http://cabierta.uchile.cl/libros/c-utreras/node69.html)
- [33] Raymond A. Serway. *Física, Tomo II* .Cuarta Edición, McGraw-Hill. Pp78-786.
- [34] Sánchez M., J. 2001. Sistema de Medida de la Resistividad Eléctrica a Altas Temperaturas y su Aplicación a los Compuestos $U_{1-x}La_xPt$. Tesis pre-grado en Ciencias Físicas. Universidad de Cantabria. España.
- [35] Kittel Charles, Aguilar Peris J y Pacheco de la Rubia J., 1995 "*Introducción a la Física del Estado Sólido*", Tercera Edición, Reverte. Pp 740-741.
- [36] P. Lauro y G. Sánchez Sarmiento. 2002. *Análisis de las microestructuras, distorsiones y tensiones residuales en una pieza de acero sometida a un temple por inmersión*. Tercera Reunión Argentina de Usuarios de ABAQUS.
- [37] Brown M. E. 2001. *Introduction to Thermal Analysis: Techniques and*

pplications. Second Edition. Kluwer Academic Publishers. Dordrecht / Boston / London.

- [38] E.L. Charsley, S.B. Warrington (Eds.): “*Thermal Analysis: Techniques and Applications*”, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1992, 296 pp
- [39] G. Höhne, W. Hemminger, H.-J. Flammersheim: “*Differential Scanning Calorimetry – An Introduction for Practitioners*”, Springer, Berlin, 1996, 222 pp
- [40] L. J. Van Der Pauw, “*A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape*”, Philips Research Reports, Vol. 13, No. 58, February 1958, pp.1-9.
- [41] Metals Handbook. Materials Park, OH: ASM International. 10th Ed. 1991
- [42] William D. Callister, William Callister. 2004. *Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales*. Reverté,
- [43] L. Béjar, C. A. Hernández, J. E. Mancilla, F. Paraguay y F. Espinosa. “Estudio mediante microscopía electrónica de transmisión de precipitados de carburos de Niobio en un acero microaleado. Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales. 2002, Vol. N° 1.

Hoja de Metadatos

| | |
|------------------|--|
| Título | ESTUDIO DE LA PRECIPITACIÓN DE FASES POR ANÁLISIS TÉRMICO EN ACEROS MICROALEADOS AL Cr. |
| Subtítulo | |

Autor(es)

| Apellidos y Nombres | Código CVLAC / e-mail | |
|----------------------------|------------------------------|---------------------------------|
| Ysava M., Víctor R. | CVLAC | 10215446 |
| | e-mail | vrysava@sucre.udo.edu.ve |
| | e-mail | Vrysava2@hotmail.com |
| | CVLAC | |
| | e-mail | |
| | e-mail | |
| | CVLAC | |
| | e-mail | |
| | e-mail | |
| | CVLAC | |
| | e-mail | |
| | e-mail | |

Palabras o frases claves:

| |
|---|
| Acero microaleado, |
| Tratamiento térmico, |
| Transformaciones de Fases, |
| DSC, TG |
| y Microscopía electrónica de barrido |
| |
| |

Líneas y sublíneas de investigación:

| Área | Subárea |
|----------|-------------------|
| CIENCIAS | FÍSICA DE METALES |

Resumen (abstract):

Mediante la aplicación de las técnicas de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), Termogravimetría (TG), Resistividad Eléctrica (RE), Microscopía Óptica (MO), Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Espectroscopia de Rayos X por dispersión en la energía (EDS), se realizó un estudio de la precipitación de fases, en tres tipos de aceros microaleados de bajo contenido en carbono. La cinética de transformación no isotérmica fue seguida en estado normalizado y en muestras sometidas a tratamiento térmico de puesta en solución a 1100°C durante 30, 60 y 120 minutos seguida de un temple en agua a 20°C. Finalizado este procedimiento fueron calentadas a razón fija de calentamiento de 5, 10, 20 y 40°C/min para las corridas de DSC y TG simultáneamente. Las curvas de DSC para muestras en estado normalizado presentan una variación del flujo de calor con una transformación endotérmica en la vecindad de 733°C para la muestra M1 y de 743°C para las muestras M2 y M3 respectivamente. El tratamiento de puesta en solución genera en cada una de las muestras estudiadas la aparición de una segunda transformación endotérmica. Los picos de transformación luego de dos horas en puesta de solución se ubican en un intervalo de temperatura comprendidos entre 748°C-756°C, para el primero y 879°C-884°C para el segundo en el acero M1. Con respecto a los aceros M2 y M3, el primer pico comprende un intervalo común ubicado entre 742°C-749°C, no así para el segundo el cual, se ubica en la vecindad de 876°C-880°C para M2 y 872°C-876°C para M3. Un segundo tratamiento térmico de recocido en los aceros, se efectuó a las temperaturas de 750°C y 880°C para M1, 743°C y 873°C para M2 y M3 cercanas a los picos y después de haber sido tratados éstos a la temperatura de austenización de 1100°C por 120 minutos. A partir de los resultados obtenidos se determinó la fracción transformada asociada y se estimó los valores de las energías de activación relacionadas con los distintos procesos de transformación, las cuales fueron calculadas mediante la relación Kissinger y por el método de iso-conversión no isotérmica con $N=2$, resultando entre 21,64 Kcal/mol y 22,72 Kcal/mol para el primer proceso endotérmico y entre 25,73 Kcal/mol y 26,10 Kcal/mol para el segundo proceso endotérmico, respectivamente. Por otra parte, las curvas TG evidencian una variación en las masas de los aceros

con el aumento de la temperatura, particularmente ocurre una ganancia de masa, a partir de la primera transformación de fase, con valores comprendidos entre 0,04 mg y 1,84 mg correspondiendo este valor al acero M1 re-envejecido a 750°C y siendo 20°C/min, la razón de calentamiento en la cual se obtiene la mayor ganancia de masa para los tres aceros en estados normalizados y en diferentes condiciones de tratamiento. La resistividad eléctrica en los aceros fue determinada en condición de normalizado y tratados térmicamente cada 15 minutos hasta 120 minutos a la temperatura de puesta en solución de 1100°C. La resistividad presenta una disminución atribuida posiblemente a la dilución de los carburos en la matriz de austenita y al reacomodo en la red de las vacancias y de los estados intersticiales. Igualmente se hizo el estudio de resistividad eléctrica en muestras austenizadas a 1100°C durante 120 minutos y re-envejecidas a las temperaturas de 740°C, 755°C, 770°C, 870°C, 885°C y 900°C. La evolución de las muestras durante los diferentes tratamientos realizados fue seguida por microscopía óptica y electrónica de barrido, reflejando así el estado micro estructural de las mismas para cada condición. Las muestras en estado normalizado mostraron una microestructura ferrítico-perlítica y las tratadas térmicamente una microestructura martensítica.

Contribuidores:

| Apellidos y Nombres | ROL / Código CVLAC / e-mail | |
|---------------------|-----------------------------|--|
| Ney Luiggi | ROL | CA <input type="checkbox"/> AS <input type="checkbox"/> TU <input checked="" type="checkbox"/> JU <input type="checkbox"/> |
| | CVLAC | 4.029.742 |
| | e-mail | nluiggi@sucre.udo.edu.ve |
| | e-mail | |
| Sonia Camero | ROL | CA <input type="checkbox"/> AS <input type="checkbox"/> TU <input type="checkbox"/> JU <input checked="" type="checkbox"/> |
| | CVLAC | 3.751.590 |
| | e-mail | soniacamero@gmail.com |
| | e-mail | |
| Jesús Medina | ROL | CA <input type="checkbox"/> AS <input type="checkbox"/> TU <input type="checkbox"/> JU <input checked="" type="checkbox"/> |
| | CVLAC | 2.804.354 |
| | e-mail | jmedina@sucre.udo.edu.ve |
| | e-mail | |
| | e-mail | |
| | e-mail | |

Fecha de discusión y aprobación:

Año Mes Día

| | | |
|------|----|----|
| 2009 | 03 | 25 |
|------|----|----|

Lenguaje: spa _____

Archivo(s):

| Nombre de archivo | Tipo MIME |
|---------------------------|------------------------|
| PG-victorysava.doc | Aplication/Word |
| | |
| | |
| | |
| | |
| | |

Alcance:

Espacial : **Universal** **(Opcional)**

Temporal: **Un año** (Opcional)

Título o Grado asociado con el trabajo:

MAGISTER SCIENTIARIUM EN FISICA

Nivel Asociado con el Trabajo: **MAGISTER SCIENTIARIUM**

Área de Estudio:

FÍSICA

Institución(es) que garantiza(n) el Título o grado:

UNIVERSIDAD DE ORIENTE

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 5/5

Derechos: UNIVERSIDAD DE ORIENTE

Yo, Víctor Ysava O.I 10215446 Autorizo a la
Universidad de Oriente a Hacer uso de esta Tesis
Totalmente para Asuntos Científicos.



Lcdo. VÍCTOR R. YSAVA M.



Dr. NEY LUIGGI



Dra. SONIA CAMERO



Dr. JESÚS MEDINA

POR LA SUBCOMISIÓN DE TESIS:



Dr. RAMÓN LÓPEZ P.

