



Trabajo fin de grado
Grado en Física

Influencia de los Tratamientos Térmicos en la Microestructura y Propiedades Mecánicas del Acero

Análisis de la transformación de fases mediante criogenia

Autor:
Jon Basterra Valbuena
Tutor:
Jose Antonio Goñi Guemes
Director:
Jesús Martínez Perdiguero

Leioa, 12 de febrero de 2025

Índice

1	Introducción	1
2	Estado cristalino	2
2.1	Alotropía	3
2.2	Defectos	4
3	Propiedades mecánicas	6
3.1	Ensayo de tracción	6
3.2	Ensayo de impacto	8
3.3	Ensayo de dureza	9
4	Estructura del acero	12
4.1	Diagrama Fe-C	13
4.2	Diagramas TTT	14
4.3	Tratamientos térmicos	16
5	Método experimental	22
5.1	Metalografía	23
5.2	Microscopio electrónico de barrido	24
5.3	Estándares y especificaciones	27
6	Resultados	28
6.1	Acero hipereutectoide	28
6.2	Acero aleado	29
6.3	Discusión de los resultados	35
7	Conclusiones	36

1 Introducción

Desde tiempo atrás el acero ha sido un material esencial en la industria y un tema ampliamente estudiado en el ámbito de la metalurgia, debido a sus características microestructurales distintivas. Los fenómenos que ocurren durante los tratamientos térmicos de los aceros son ampliamente conocidos, impulsados por la necesidad de fabricar herramientas más resistentes y duraderas. Sin embargo, la dinámica de transformación de la estructura cristalina es un tema que ha comenzado a investigarse recientemente, gracias al desarrollo de técnicas avanzadas de análisis, como la difracción de rayos X o de electrones retrodispersados. A pesar de estos avances, aún se desconocen los orígenes de algunos de los fenómenos que tienen lugar durante estos procesos.

En este trabajo se desarrollarán diversos ciclos de tratamientos térmicos en los que se implementará la criogenia. De esta forma, se estudiará la dinámica de transformación de las fases cristalinas del acero (*fcc-bcc*) y la influencia de los diferentes ciclos térmicos en esas fases y sus propiedades mecánicas.

Para ello, se aprovecharán los conocimientos adquiridos a lo largo del grado universitario, especialmente aquellos relacionados con el comportamiento de los materiales, así como la física del estado sólido. También se explorarán nuevos conceptos sobre el comportamiento físico-químico del acero, sus tratamientos térmicos y las distintas metodologías de análisis, como la metalografía, la microscopía electrónica y los ensayos mecánicos. Además, todo esto se llevará a cabo con el apoyo de la empresa Azterlan, un centro de investigación metalúrgica donde se ha desarrollado este trabajo.

Los objetivos principales de este TFG son los siguientes:

- Conocer los conceptos fundamentales de la ciencia de materiales y los ensayos mecánicos.
- Describir la dinámica microestructural del acero durante los tratamientos térmicos.
- Realizar distintos ciclos de tratamientos térmicos junto a ensayos mecánicos y microscópicos para estudiar la evolución de las fases del acero.

Este trabajo busca abordar diferentes aspectos de la metalurgia, muchos de los cuales requerirían un estudio más extenso para un conocimiento profundo, como la termodinámica o la física estadística. No obstante, mediante este TFG, se pretende afianzar las bases de la ciencia de materiales, tanto en el marco teórico como en el práctico.

A pesar de que los tratamientos térmicos en los aceros son ampliamente conocidos, el uso de la criogenia es relativamente reciente. Aunque su uso se haya extendido en aceros de alta velocidad, su efecto en otras calidades, como los aceros para trabajo en caliente o aceros con alto carbono, sigue siendo desconocido.

2 Estado cristalino

Los átomos de un elemento sólido forman entre sí redes tridimensionales a las que denominamos cristales. La unidad espacial de estas estructuras se les llama celda, y contiene en su interior los átomos mínimos necesarios para representar toda la estructura. Para describir estas celdas se usan las redes de Bravais; formas predefinidas en las que podemos encontrar ordenados los átomos y mediante su traslación, podemos construir toda la red cristalina.

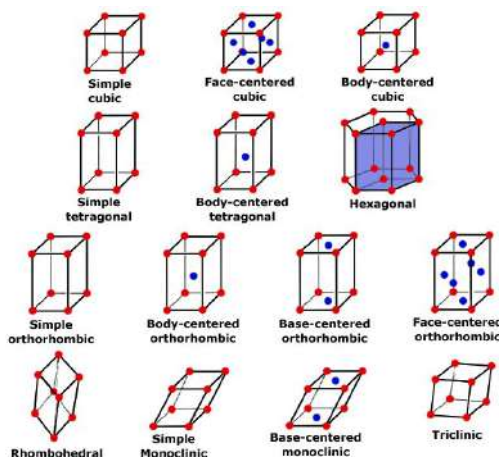


Figura 1: Redes de Bravais.

En los metales, casi el 70% presentan una red cúbica centrada en el cuerpo (*bcc*), que se compone de dos átomos por celda ($1/8$ en cada esquina y uno en el centro); o una red cúbica centrada en las caras (*fcc*), con 4 átomos por celda ($1/8$ en cada esquina y $1/2$ en cada cara). El resto lo hace en sistema hexagonal, romboédrico u ortorrómbico [1].

La cristalización se genera cuando las fuerzas de atracción y de repulsión entre los átomos del metal en estado líquido se estabilizan debido al descenso de la temperatura. Entonces se generan pequeños cristales en distintas orientaciones (nucleación), que crecerán a medida que más átomos del líquido se unan a estos núcleos y se acaben formando granos. Cada grano representará una orientación de crecimiento distinta, y a la frontera que separa cada grano se le denomina borde de grano.

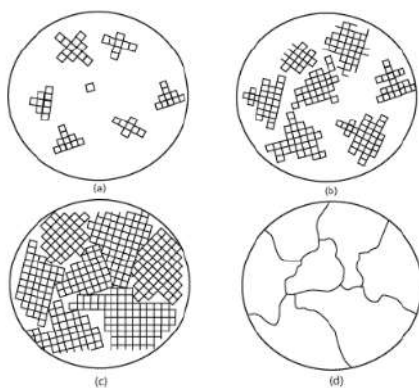


Figura 2: Formación del grano [2].

En los metales el grano crece de forma aleatoria y equiaxial, es decir, no suele crecer en ninguna dirección predominante. Al dar forma mediante presión a un metal, el grano se deforma en dirección contraria a la presión, lo que le infiere al material propiedades anisotrópicas, es decir, mostrará propiedades mecánicas diferentes según la dirección en la que se le ejerza la fuerza o deformación debido a la orientación del grano. Además, el tamaño del grano también afectará a las propiedades del metal.

2.1 Alotropía

Un mismo elemento puede presentar distintas estructuras cristalinas sin cambiar de estado. A esta característica se le llama alotropía, y se debe al polimorfismo que presentan algunos elementos debido a las condiciones térmicas y fuerzas de presión en las que se encuentran. Por ejemplo, el carbono, que puede presentarse como diamante, una estructura con alta dureza, puede también ser grafito, otra muy blanda.

El hierro también presenta alotropía. Cuando se encuentra en estado líquido y su temperatura desciende de 1538°C se empieza a solidificar y se forma una estructura *bcc*, a la que se le denomina $\text{Fe } \delta$, pero cuando alcanza 1400°C se transforma en *fcc*. A esta otra fase se le llama $\text{Fe } \gamma$. Cuando descendemos a 900°C se vuelve a formar *bcc*, pero ahora se denomina $\text{Fe } \alpha$. Por debajo de la temperatura de Curie ($T_C = 789^{\circ}\text{C}$ [3]), el $\text{Fe } \alpha$ cambia de ser paramagnético a ferromagnético. Se suele diferenciar esta fase paramagnética como $\text{Fe } \beta$, pero no se trata de otra forma alotrópica del hierro.

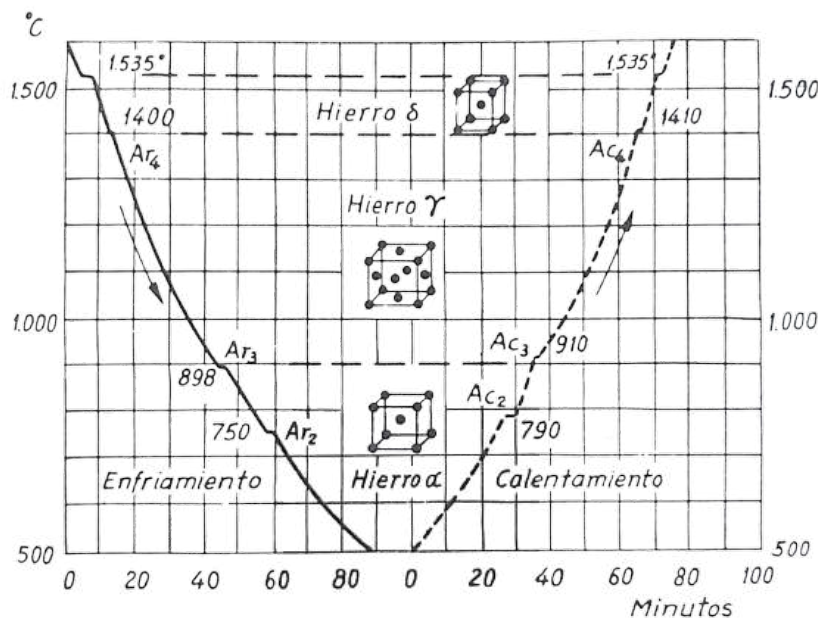


Figura 3: Formas alotrópicas del Fe en función de la temperatura [4].

El punto en el que la estructura cristalina se transforma se denomina temperatura crítica, y como se ve en la figura (3), varía según la dirección del cambio de la temperatura. Esto se debe a la resistencia a la transformación que presentan los sistemas cristalinos (histéresis), por lo que cuando se enfría, la temperatura crítica desciende (A_r), y cuando se calienta, la temperatura aumenta (A_c). Además, la diferencia de estos puntos aumenta cuanto mayor sea la velocidad de calentamiento o enfriamiento.

Por otro lado, debido a la ley de dilatación térmica, el volumen de nuestro elemento aumenta de manera continua. No obstante, la densidad del hierro cambia debido a su estructura cristalina:

$$\rho = \frac{N A}{N_0 a^3} \quad (1)$$

Donde A es el número másico ($A_{Fe}=55,85$ u), N_0 el número de Avogadro, a la constante reticular y N el número de átomos por celda. Estos dos últimos valores para el Fe α son $a=2,87$ Å y $N=2$, y para Fe γ : $a=3,57$ Å y $N=4$. Por lo tanto: $\rho_\alpha = 7.85$ g/cm³ y $\rho_\gamma = 8.15$ g/cm³ [5].

De todas formas, que la constante reticular del hierro γ aumente da a entender que realmente el volumen del cristal aumenta. Para comprender mejor este comportamiento se utiliza el factor de empaquetamiento atómico (FEA) o eficiencia de empaquetamiento, que representa el porcentaje del volumen que ocupan los átomos en la celdilla [6].

$$FEA = \frac{N V_{atom}}{V_{celda}}$$

Donde N es el número de átomos por celda, V_{atom} el volumen de un átomo ($\frac{4}{3}\pi r^3$ / $r_{Fe} = 1,26$ Å) y V_{celda} el volumen de la celda (a^3). Para una estructura *bcc* el factor es del 68% y para *fcc* es 74%. Por lo cual, teniendo un elemento con una cantidad de átomos constante, al cambiar de estructura se dará una contracción debido al reempaquetamiento y veremos un escalón durante la expansión térmica (Figura 4).

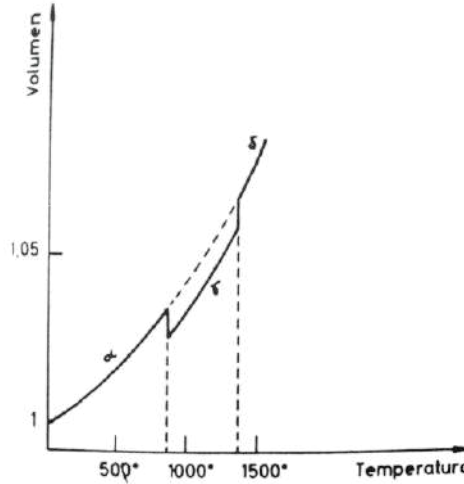


Figura 4: Cambio de volumen del Fe en función de T [1].

2.2 Defectos

En la naturaleza no existen estructuras cristalinas perfectas, y de existir, un metal perfecto sería demasiado duro como para ser manipulable. Los defectos en las mallas de átomos ofrecen características de gran utilidad como ductilidad, elasticidad o dureza, por lo que juegan un papel importante en el diseño de los materiales.

Por un lado podemos encontrar vacantes, huecos en los que falta un átomo. El número de vacantes N_v para un volumen de un material aumenta con la temperatura:

$$N_v = N \exp\left(-\frac{Q_v}{kT}\right) \quad (2)$$

Donde N es el número total de posiciones atómicas, Q_v la energía necesaria para formar una vacante, T la temperatura y k la constante de Boltzmann [6]. A temperatura ambiente en un metal el número de vacantes puede ser superiores a 10^8 por mm^3 .

Cuando falta un plano entero de átomos debido a las vacantes, se le denomina dislocación. En la figura (5) podemos ver cómo ocurre una deformación en un material debido al movimiento de la dislocación.

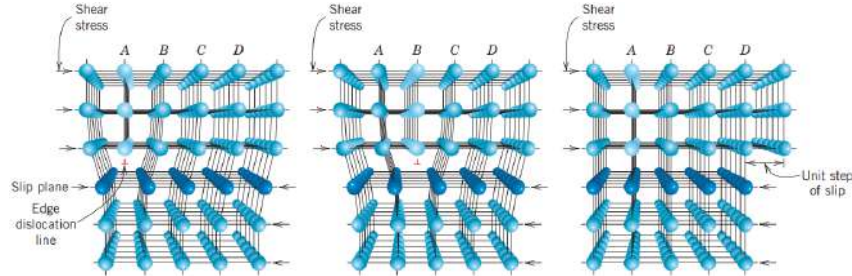


Figura 5: Reorganización atómica debido al movimiento de una dislocación que se desplaza en respuesta a un esfuerzo aplicado [6].

Por otro lado, podemos encontrar átomos extraños en nuestra red, ya que un átomo puede ser sustituido por otro. Para ello, es importante la relación radio/radio.

$$\delta = \frac{r - r_0}{r_0} \cdot 100$$

Donde r es el radio atómico del elemento introducido y r_0 el radio del receptor. Si $\delta < 8\%$ se consigue una solución completa. Si $8\% < \delta < 15\%$, se considera una solución intermedia, y si es mayor que 15% , la solución no tendría consecuencias prácticas [5].

Por último, podemos encontrar átomos extraños en los huecos de la red denominados intersticiales. Estos elementos provocan zonas de tensión locales en la malla que aportan dureza. En este caso también son importantes las dimensiones de la celda. Por ejemplo, para el caso del hierro γ hay un espacio de $1,05 \text{ \AA}$ en el centro de la celda fcc , por lo tanto, los elementos más comunes para formar intersticiales son:

Elemento	Radio ($\pm 0,05 \text{ \AA}$)
Carbono	0,70 \AA
Nitrógeno	0,65 \AA
Oxígeno	0,60 \AA
Hidrógeno	0,25 \AA

Tabla 1: Radio atómico de distintos elementos [7].

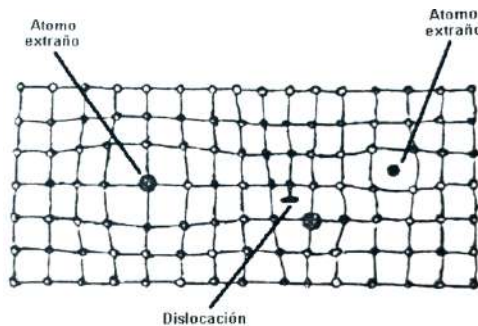


Figura 6: Defectos en la malla atómica.

3 Propiedades mecánicas

El comportamiento mecánico refleja la respuesta o deformación de un material ante una fuerza aplicada, y está determinado por la microestructura del material, como por sus defectos, y también por las condiciones del entorno. Las propiedades mecánicas caracterizan a un material y definen su utilidad, por lo que es de gran interés ser preciso con los estudios y la interpretación de sus resultados. Es por ello que existen distintos ensayos y estándares creados por sociedades científicas. La más conocida y activa es la ASTM (American Society for Testing and Materials), que ha tenido grandes aportaciones a estándares internacionales como ISO [8], y muchos de los ensayos que se explicarán posteriormente y que hoy en día se usan habitualmente han sido estandarizados por la ASTM [9].

En el diseño mecánico, las propiedades más destacables son la dureza, la resistencia, la ductilidad y la tenacidad. Mediante los siguientes ensayos podemos medir estas características.

3.1 Ensayo de tracción

El ensayo de tracción es aquél en el que se aplica una tensión sobre un eje de una probeta hasta producir su rotura. De esta forma podemos poner a prueba su elasticidad, que es la capacidad de un material de sufrir deformaciones reversibles bajo la acción de tensiones externas. Durante la deformación, los enlaces de los átomos se estiran, pero a partir del límite elástico, los enlaces se rompen y ocurre la deformación plástica, que es una deformación irreversible.

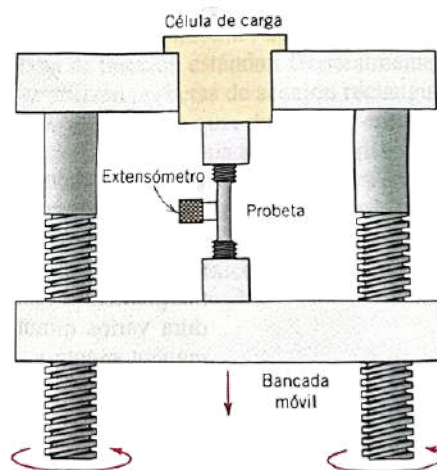


Figura 7: Representación esquemática de maquina de tracción[6].

Existen varios parámetros para caracterizar la elasticidad, como el límite elástico o el módulo de Young¹. Los más solicitados para comprobar si las exigencias del metal se cumplen son el límite elástico convencional al 0,2%, la resistencia a la tracción, el alargamiento y la estricción.

El límite elástico convencional al 0,2% ($R_{p0.2\%}$) es la tensión que produce en el material una deformación permanente del 0,2% de su volumen inicial. La tensión ejercida es

¹El módulo de Young o modulo de elasticidad longitudinal es la constante de proporcionalidad entre la tensión y la deformación resultante del régimen elástico. En el acero $E \approx 207$ GPa [6]

$\sigma = F/S_0$, donde F es la fuerza aplicada y S_0 el área inicial de la probeta. Su unidad suele representarse en MPa, lo equivalente a N/mm^2 .

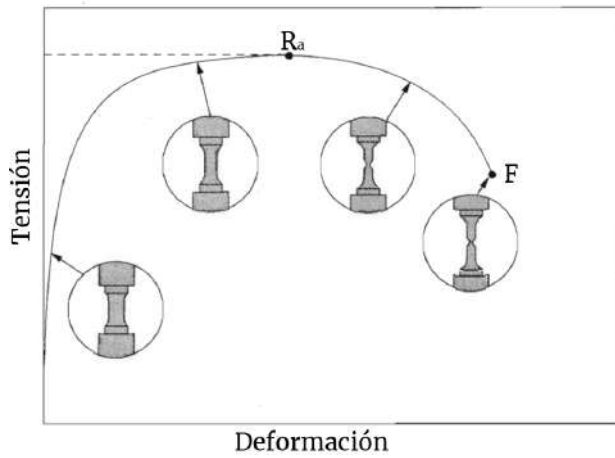


Figura 8: Curva tensión-deformación [6]

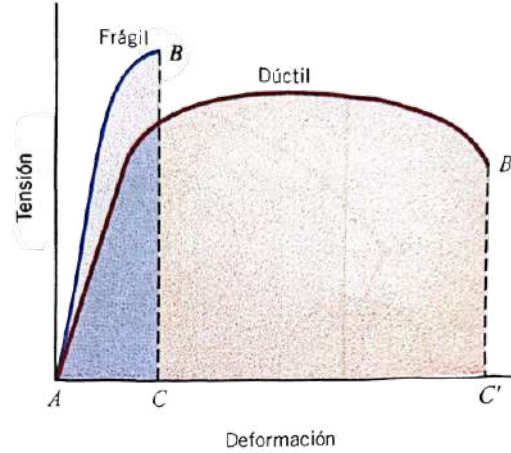


Figura 9: Curva dúctil y frágil [6]

La resistencia a la tracción (R_a) es la tensión máxima que el material es capaz de soportar antes de su rotura en el punto F (Figura 8). Durante el proceso de deformación, a medida que la probeta se va estirando longitudinalmente también se contrae transversalmente. A este fenómeno se le llama estricción y ocurre de forma homogénea por toda la sección. A partir del punto R_a la estricción se localiza en el centro y el área disminuye severamente. Esto afecta a la curva tensión-deformación, ya que la tensión se mide en base a la superficie inicial, por lo que σ decrece a partir del punto R_a . La curva real debería seguir ascendiendo, pero al ser más fácil medir de esta manera, se usa esta curva llamada ingenieril.

El alargamiento y la estricción son términos que expresan la ductilidad de un material. La ductilidad es una propiedad mecánica que representa el grado de deformación plástica antes de su rotura. Un metal que experimenta muy poca o ninguna deformación plástica es poco dúctil, y se le denomina frágil (Figura 9).

La estricción (Z) y el alargamiento (A) se miden mediante:

$$\%A = \left(\frac{l_f - l_0}{l_0} \right) \cdot 100 \quad \%Z = \left(\frac{A_0 - A_f}{A_0} \right) \cdot 100$$

Donde l_f y A_f son la longitud y área final, y l_0 y A_0 la inicial. Un material se considera frágil si su deformación a rotura es de aproximadamente un 5%. Además, a medida que la temperatura desciende, los metales tienden a ser más frágiles.

La curva ingenieril también está relacionada con la resiliencia, ya que la resiliencia es la energía que absorbe un metal cuando se deforma elásticamente. El área por debajo de la curva tensión-deformación antes del límite elástico es la energía total absorbida, por lo que suponiendo una región elástica lineal, la energía absorbida (módulo de resiliencia) sería:

$$U_r = \int_0^{\epsilon} \sigma d\epsilon = \frac{1}{2} \sigma_y \epsilon_y$$

Donde σ_y y ϵ_y son la tensión y la deformación sobre el eje y en el límite elástico. Las unidades de la resiliencia son energía por unidad de volumen (J/m^3). Los materiales resilientes son aquellos que tienen límites elásticos altos y módulos de elasticidad bajos

[6]. Estas características son buenas, por ejemplo, para los muelles.

Por último, son relevantes las propiedades microestructurales del material a ensayar. En los metales que muestran anisotropía, la dirección en la que se ejerce el estrés y las dimensiones de la probeta pueden influir mucho en los resultados.

Además, el tamaño de grano es un factor de peso en propiedades como la resistencia y el límite elástico. De normal, un grano fino (cristales pequeños) es resistente, debido a que el borde de grano dificulta el movimiento de las dislocaciones. En muchos materiales mediante la ecuación *Hall-Petch* podemos estimar el límite elástico [10]:

$$\sigma_y = \sigma_0 + \frac{k_y}{\sqrt{d}}$$

Donde σ_0 es el esfuerzo inicial requerido para el movimiento de una dislocación, k_y es el coeficiente de refuerzo (específico para cada material) y d el diámetro medio del grano. Para un acero de construcción, típicamente σ_0 es 70 MPa y k_y 0,74 MPa $m^{1/2}$ [11].

3.2 Ensayo de impacto

Para que se produzca la rotura de un material se requiere energía. La tenacidad de un material mide la cantidad de energía que haría falta. Cuanto más alta es la tenacidad, mayor es la energía absorbida. Como en el caso de la resiliencia, el área por debajo de la curva tensión-deformación sirve para medir la tenacidad, solo que en este caso hasta el punto de rotura.

El ensayo más sencillo para valorar la tenacidad es el ensayo de impacto o ensayo Charpy. En este se coloca sobre el equipo la probeta que contiene un defecto preexistente (una grieta aguda que ha sido generada, llamada entalla). Se suelta una maza que dispone de una cuchilla (percutor) que impacta sobre la cara opuesta a la entalla de la probeta desde una altura determinada (Figura 10).

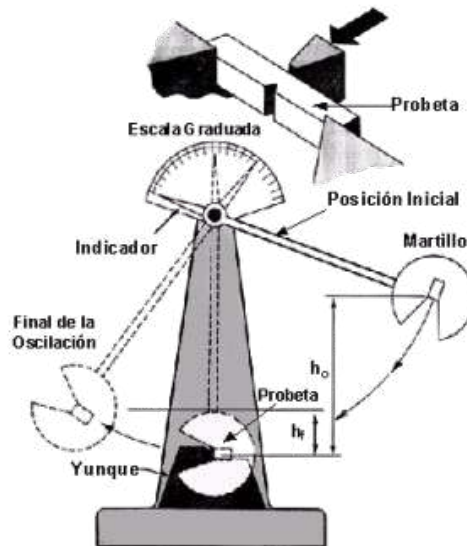


Figura 10: Representación esquemática de máquina Charpy [12].

Dado que la energía potencial inicial es $E_o = mgh_o$ y la final $E_f = mgh_f$, la energía total absorbida por la probeta es $E = mg(h_o - h_f)$. El resultado es en J o J/cm^2 .

La tenacidad está relacionada con la ductilidad, ya que un material dúctil es más tenaz que uno frágil. Como se ve mediante el área por debajo de las curvas de la Figura 9, el material dúctil ha absorbido más energía que el frágil.

Mediante el ensayo Charpy también se puede calcular el porcentaje dúctil-frágil, midiendo la proporción de la superficie de la fractura que aparece fibrosa o mate (o con características de cizalladura), que representaría una rotura dúctil (Figura 11). En cambio, las superficies frágiles tienen una textura granular (brillante).

Con el cambio de la temperatura, los metales sufren una transición dúctil-frágil que altera el porcentaje de estas dos características (Figura 12). Esto puede ser un factor de gran relevancia para muchos aceros que trabajarán a temperaturas distintas a las ambientales. El ensayo Charpy permite poner a prueba la ductilidad a distintas temperaturas y así determinar esta transición.

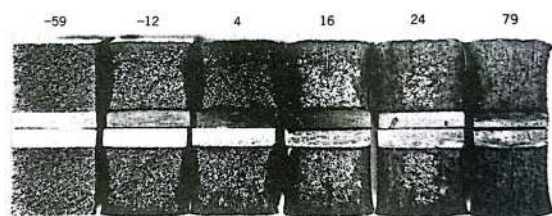


Figura 11: Fractura de probetas Charpy de acero A36 a temperaturas distintas (en °C), siendo -59°C la fractura más frágil y 79°C la más dúctil [6].

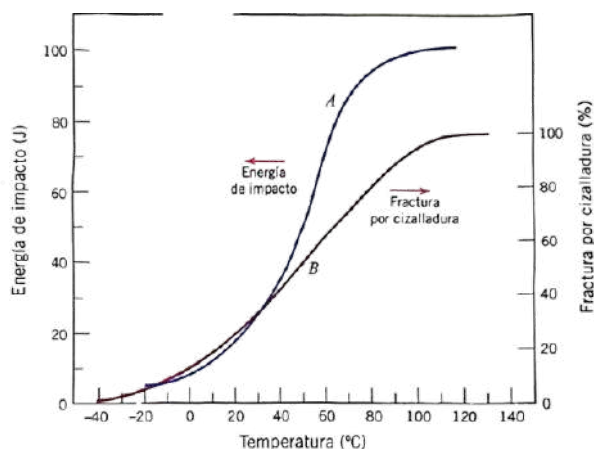


Figura 12: Dependencia de la energía de impacto Charpy (curva A) y del porcentaje de fractura dúctil (curva B) con la temperatura para un acero A283 [6].

3.3 Ensayo de dureza

La dureza de un metal es la resistencia que opone a la penetración de un cuerpo más duro, es decir, a ser deformado plásticamente. Cuanto menor es la penetración, más alta es la dureza. Además, está directamente relacionada con otras propiedades, como la resistencia a la fatiga o el límite elástico. La escala de dureza más simple es la escala de Mohs, que ordena diez minerales según su capacidad para rayar a otros, siendo el diamante el más duro y, por lo tanto, el capaz de rayar los otros materiales, pero sin que estos puedan rayarlo a él. Con el desarrollo de máquinas de medición de dureza, se crearon nuevas escalas. Estos son los ensayos más usados [1]:

El ensayo Brinell consiste en aplicar y comprimir progresivamente una bola de acero muy duro sobre la superficie plana y lisa del material a probar. Debido a la penetración, se creará una huella y cuanto menor sea su diámetro más duro será el material. La dureza Brinell HBW será:

$$HBW = \frac{P}{S} = \frac{P}{\frac{\pi D}{2}(D - \sqrt{D^2 - d^2})}$$

Donde P es el peso aplicado, D el diámetro de la bola y d el diámetro de la huella. Es la

técnica más antigua y es útil para materiales no muy duros.

El ensayo de dureza Rockwell es el método más usado debido a su simplicidad y su capacidad de adaptación a todos los metales gracias a la utilización de distintas combinaciones de penetradores y cargas. En el ensayo consiste en presionar un indentador sobre la superficie y mediante la profundidad de la huella (h) se calcula la dureza:

$$HR = N - \frac{h}{S}$$

Donde N y S son constantes que cambian según la relación penetrador/carga. Las distintas combinaciones generan diversas escalas Rockwell que se representan colocando la letra de la escala en la unidad (HRA, HRB...). Las escalas van de A a K, y cada una se adapta a las características del material. Las escalas pueden medir hasta 130, pero valores de dureza mayores que 100 o por debajo de 20 se consideran inexactas, por lo que es mejor cambiar de escala.

En el ensayo Vickers y Knoop se usa una pirámide de diamante muy pequeña para después medir su huella. Permiten medir la dureza en pequeñas regiones que mediante las otras técnicas no se podría, por lo que se les llama ensayo de microdureza. La dureza se representa con el símbolo HV o HK.

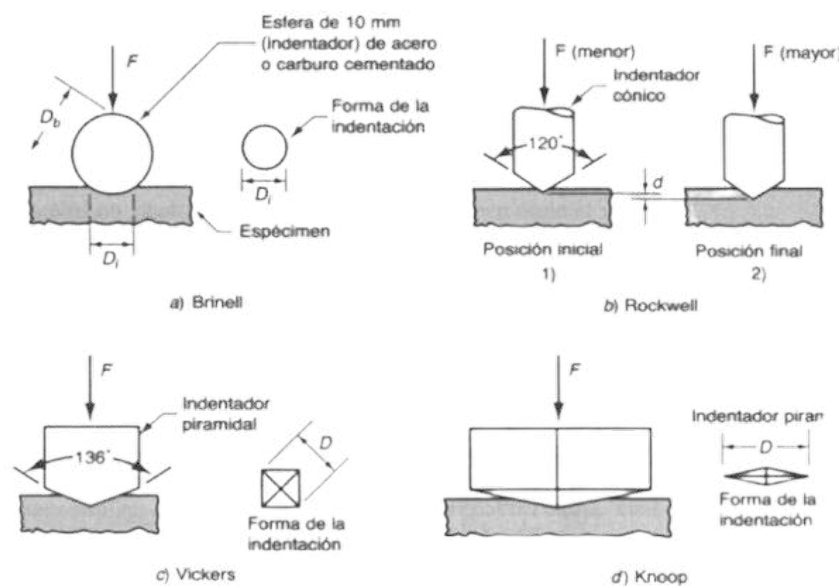


Figura 13: Distintos ensayos de dureza [13].

Existen métodos para convertir la dureza de una escala a otra; sin embargo, dado que la dureza no es una propiedad del material perfectamente definida, debido a las variaciones experimentales de cada técnica, no se ha establecido un método general para realizar esta conversión. Los datos de conversión se han determinado experimentalmente y se ha observado que dependen del material y sus características. La escala de conversión más confiable corresponde a los aceros. En la Figura 14 se muestra la relación entre las escalas, y aunque no sea completamente exacta, proporciona una idea aproximada de la dureza del material.

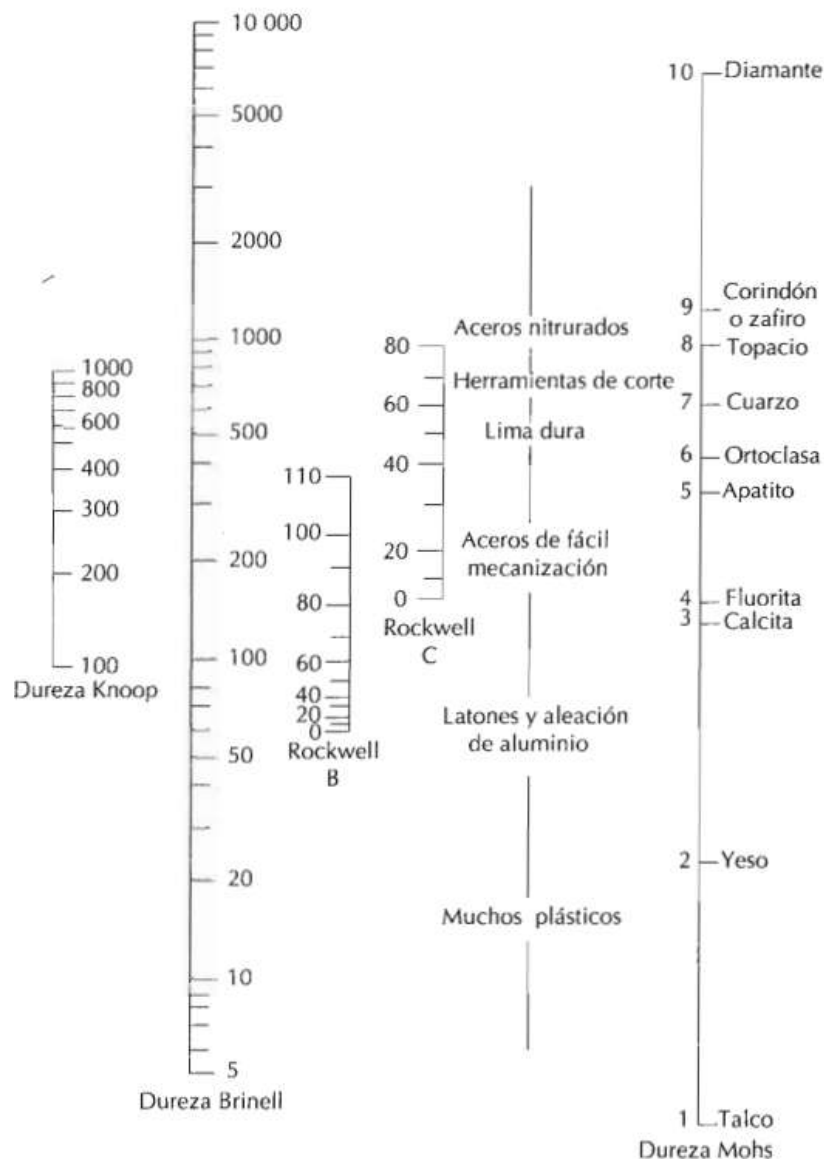


Figura 14: Comparación de las varias escalas de dureza [6].

Para ciertos materiales de grandes dimensiones en los que no solo se requiere una alta dureza superficial para la resistencia al desgaste, también se requiere una dureza volumétrica (DV) alta. Para una esfera, la dureza en cada fracción del radio tiene una influencia distinta en la dureza volumétrica, por lo que aplicando un factor a cada sección:

$$DV = 0,009 \cdot H_{cent.} + 0,063 \cdot H_{1/4} + 0,203 \cdot H_{1/2} + 0,437 \cdot H_{3/4} + 0,289 \cdot H_{supf.} \quad (3)$$

Por último, tanto la dureza como la resistencia a la tracción son indicadores de la resistencia de un metal a la deformación plástica. Por lo tanto, en cada metal existe una relación de proporcionalidad entre estas dos características. En los aceros de baja o media aleación se cumple la siguiente relación lineal entre la dureza y la resistencia a la tracción:

$$R_a(MPa) = 3,45 \cdot HBW$$

4 Estructura del acero

El acero es una aleación de hierro y carbono de gran dureza. El porcentaje de carbono varía hasta un máximo del 2% de carbono [14], a partir de esa cantidad se considera fundición. Una aleación con un porcentaje de C menor que 0,89% [12] se denomina hipoeutectoide, y mayor, hipereutectoide.

En su estructura de equilibrio se encuentran distintos constituyentes:

La austenita está formada por una solución sólida intersticial de carbono en hierro γ y puede contener de 0 a 1,7% de C [4]. No es común encontrar esta fase a temperatura ambiente, ya que solo es estable a temperaturas superiores a 800-900°C, de todas formas en aceros muy aleados como en los inoxidables es estable. Es el constituyente más denso y no es magnético.

La ferrita está compuesta de hierro α y a temperatura ambiente la solubilidad de C es 0,008% [1]. Es el constituyente más blando del acero y dúctil (≈ 90 HBW, 280 MPa, %A=35-40%), y es magnética hasta 789°C (punto Curie).

La cementita es carburo de hierro (Fe_3C). Contiene un 6,67% de C [15] y suele aparecer en los bordes de grano o combinada con ferrita para formar perlita. Es el constituyente más duro (≈ 68 HRC) [12] y más frágil del acero.

La perlita está formada por la mezcla eutectoide² de dos fases, ferrita y cementita, formando una estructura de láminas paralelas (Figura 15). Se crea a partir del enfriamiento lento de la austenita y las propiedades mecánicas de la perlita son intermedias entre sus dos constituyentes: es dura y resistente como la cementita, pero también tiene la ductilidad de la ferrita.

El acero se compone de estas fases en mayor y en menor medida según las características mecánicas que queramos obtener.

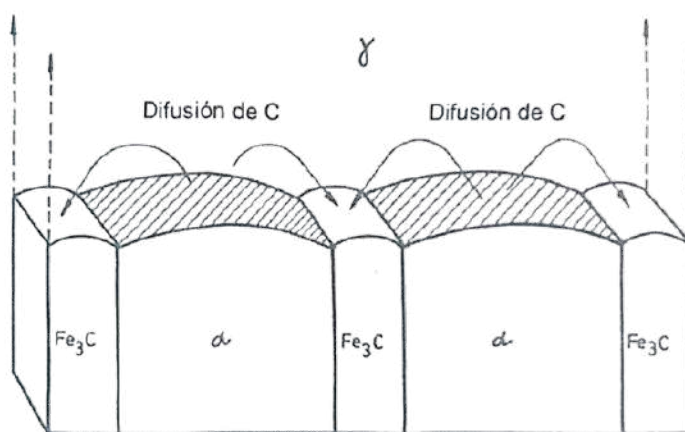


Figura 15: Proceso de formación de perlita [3]

²Una reacción eutectoide es un proceso metalúrgico que ocurre durante el enfriamiento de aleaciones con determinada concentración de aleantes. Todas las fases resultantes en el proceso son sólidas y no se agrupan en zonas en las que los aleantes se diferencian claramente (Sólido \rightarrow Sólido α + Sólido β).

4.1 Diagrama Fe-C

La formación de los constituyentes del acero es proporcional a la concentración de carbono y de la temperatura. El diagrama Fe-C representa cada fase en función de la temperatura durante un proceso cuasiestático³.

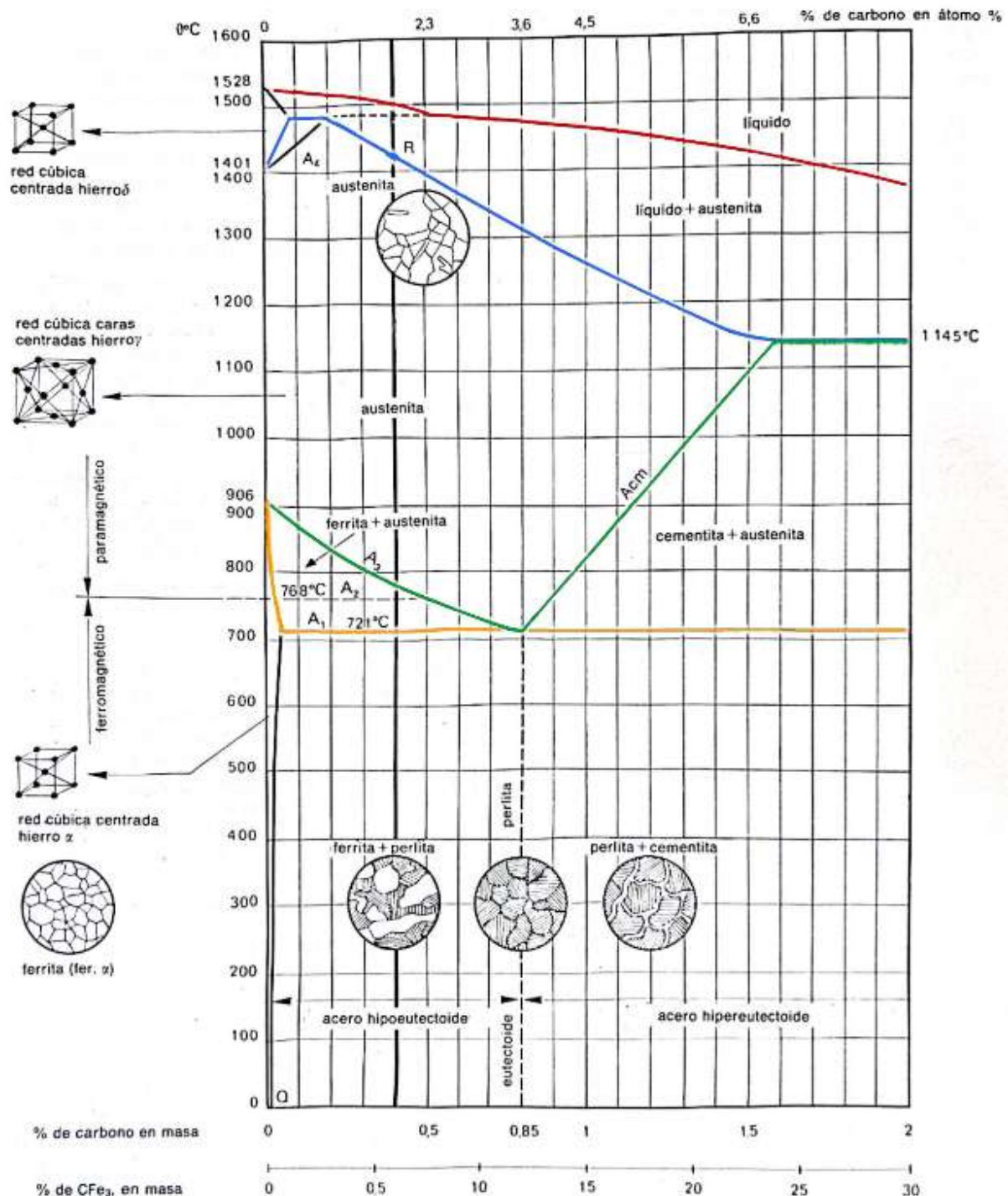


Figura 16: Diagrama Fe-C [16].

³El sistema se encuentra siempre en estado de equilibrio, ya que el cambio de la temperatura se considera infinitamente lento. Un cambio rápido conlleva resultados distintos que se verán más adelante.

A medida que aumentemos la concentración de C en los aceros hipoeutectoides, habrá más perlita y menos ferrita, hasta llegar al punto eutectoide, en el que todo será perlita. En la zona hipereutectoide, tendremos una estructura perlítica y al aumentar %C, se formará cementita en el borde de grano.

Como se muestra en el diagrama, tenemos distintas líneas de transformación:

La línea roja (Liquidus) indica la temperatura a la que comienzan a solidificar los elementos del sistema.

La línea azul indica las temperaturas finales de solidificación.

La verde corresponde a la formación de nuevas fases. La temperatura A_3 para la ferrita y A_{cm} para la cementita.

Por debajo de la línea naranja no habrá austenita y comenzará a formarse la perlita.

Por ejemplo, una aleación de 0,3% de C a temperatura ambiente está formada de ferrita y perlita. Si queremos medir el porcentaje de cada una de las fases podemos hacerlo de la siguiente forma:

$$\%Perlita = \frac{0,89 - \%C}{0,89} \cdot 100\%$$

Por lo que con un 0,3% de C, tendríamos un 66% de ferrita y 34% perlita. A partir de A_1 el acero empieza a austenizarse y cuando alcanza A_3 (815°C[17]) la austenización será completa. Por encima de la línea donde se encuentra el punto R empieza a convertirse en líquido y al ascender más la temperatura sería completamente líquido.

4.2 Diagramas TTT

Los tratamientos térmicos que se dan a los aceros no son cuasiestáticos, por lo que hay que tener en cuenta el efecto de histéresis de la estructura cristalina. Como vemos en la Figura (17), cuando la velocidad de enfriamiento es mayor, la temperatura crítica decrece hasta que a una determinada velocidad aparece un solo punto crítico A'_r . Si aumentamos más la velocidad, el punto crítico cambia drásticamente a uno más bajo, el punto M_s . A esta velocidad se la conoce como velocidad crítica de temple (VCT). A partir de VCT la transformación de hierro γ a hierro α es tan rápida que no permite la formación de cementita, quedando carbono en la red α (Figura 18). A esta nueva estructura se le denomina martensita.

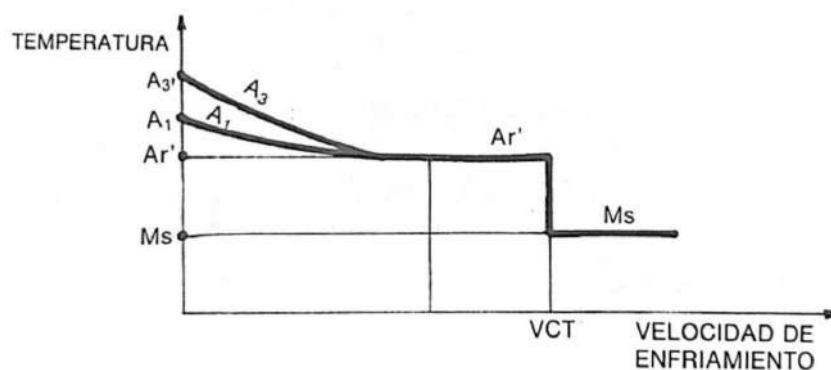


Figura 17: Temperaturas críticas en función de la velocidad de enfriamiento [4].

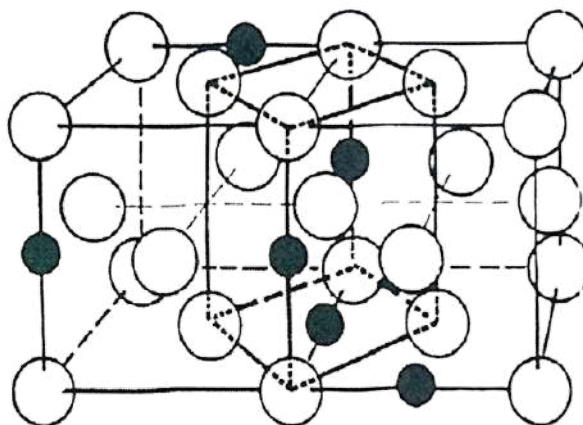


Figura 18: Transformación de austenita en martensita (puntos negros C, blancos Fe) [3].

La martensita es ferrita saturada de carbono (hasta un máximo de 0,89% de C) y su celda atómica es como la de la ferrita, pero distorsionada hacia una forma tetragonal (*bct*). Tiene una elevada dureza y resistencia, pero es frágil (50-68 HRC, 1700-2500 MPa, %A de 0,5-2,5%) .

Los diagramas TTT (temperatura, tiempo, transformación) o “curvas S” representan la transformación en función del tiempo y la temperatura .

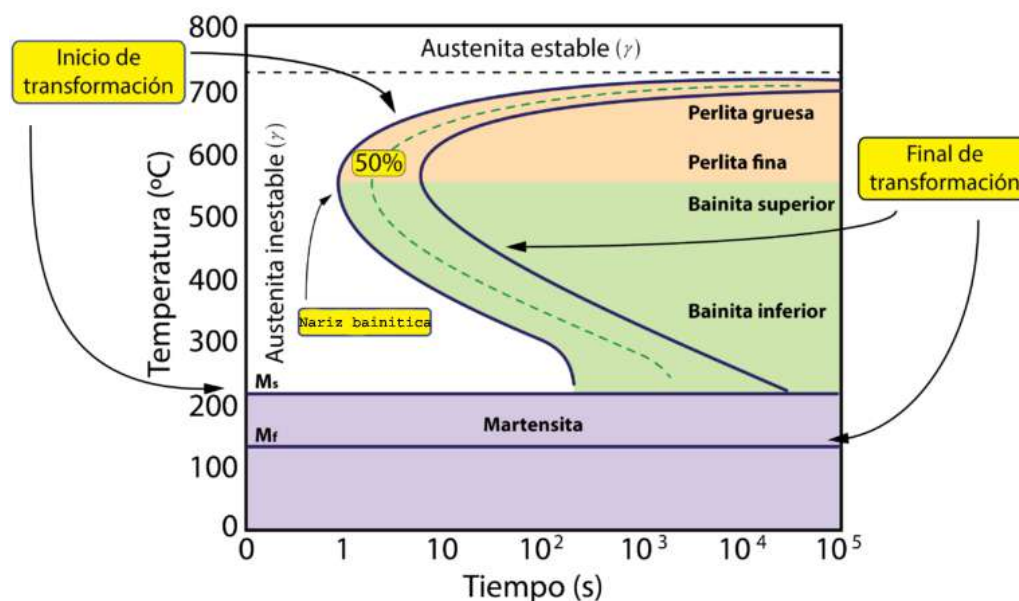


Figura 19: Diagrama TTT para un acero eutectoide [18].

La primera curva de la izquierda y la primera línea horizontal representan el comienzo de la transformación, y la de la derecha y la de abajo, el final. A medida que se cruza esta franja, la transformación se va completando.

Por ejemplo, si queremos obtener una estructura perlítica, habrá que enfriar desde la temperatura de austenización hasta 600-650 °C y mantener la temperatura constante (transformación isotérmica) hasta llegar a la curva de finalización (Figura 20), entonces se podrá enfriar a temperatura ambiente.

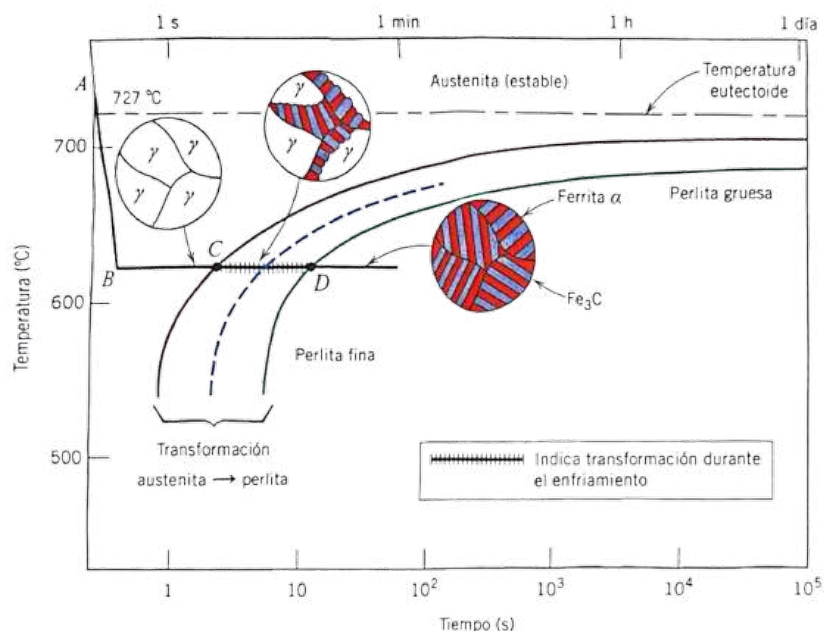


Figura 20: Diagrama de transformación isotérmica de un acero eutectoide [6].

Para lograr una estructura completa de martensita, la línea de enfriamiento tendrá que cortar las líneas M_s y M_f sin tocar la curva de comienzo de transformación. La temperatura crítica M_s y M_f cambian según la aleación del acero.

Como vemos en la figura 19, existen otros constituyentes en el acero. Por un lado, la perlita se diferencia en perlita gruesa o fina según el grosor de sus láminas. La perlita fina es más dura y resistente que la perlita gruesa debido a los fenómenos que ocurren en los límites de fase $\alpha - Fe_3C$. Por un lado, hay un alto grado de adherencia entre los límites de las dos fases, de modo que la cementita refuerza la ferrita. Por otro lado, los límites de fase actúan como barrera para el movimiento de dislocaciones del mismo modo que los límites de grano. En la perlita fina hay más límites de fase por unidad de volumen, por lo que se logra una mayor dureza.

Por otro lado, la bainita son placas de carburo sobre una matriz ferrítica y se forma durante la transformación isotérmica de la austenita sobre temperaturas entre 250° y 550°. La bainita superior es de aspecto arborescente y se forma a temperaturas entre 500° y 550°. La inferior es de aspecto acicular y se forma entre 250° y 400°. Los aceros bainíticos son más duros y resistentes que los perlíticos porque tienen una estructura más fina a base de partículas diminutas de cementita en una matriz ferrítica; por este motivo, exhiben una combinación entre resistencia y ductilidad [19].

4.3 Tratamientos térmicos

Los tratamientos térmicos consisten en calentar y mantener las piezas o herramientas de acero a temperaturas adecuadas durante un cierto tiempo, para luego enfriarlas en las condiciones convenientes. De esta forma se modifican los constituyentes estructurales del acero y se mejoran sus propiedades y características. Los tratamientos más comunes son el recocido, normalizado, temple y revenido. Los tres tienen tres fases: calentamiento a una temperatura por encima de la crítica, un tiempo de permanencia para conseguir un estado austenítico, y por último su enfriamiento. Este último paso es lo que diferencia un

tratamiento del otro.

La temperatura de austenización en la que se permanece durante un tiempo es específica para cada tratamiento y para cada calidad de acero. Una temperatura de austenización demasiado alta o una permanencia prolongada provoca que el grano crezca.

Recocido

El objeto más frecuente de este tratamiento es ablandar el acero, regenerar su estructura y eliminar tensiones internas. Son varios los tipos de recocidos que se suelen aplicar a los aceros, pero en todos es destacable un enfriamiento lento (dentro del horno), que dará una estructura de ferrita y perlita. También mediante un recocido de globulización se obtiene una base ferrítica con pequeños carburos denominados globulares que han precipitado y que quedan dispersados.

Normalizado

El normalizado trata de volver el acero al estado que se supone normal, después de haber sufrido tratamientos defectuosos o después de haber sido trabajado por forja o laminación ⁴. De esta forma, se consigue afinar su estructura y eliminar tensiones internas, consiguiendo así un buen equilibrio entre la resistencia mecánica, la ductilidad y la tenacidad. Se emplea casi exclusivamente para aceros al carbono de baja aleación (0,15-0,50%). El enfriamiento suele ser al aire, consiguiendo así un enfriamiento más rápido que en el recocido.

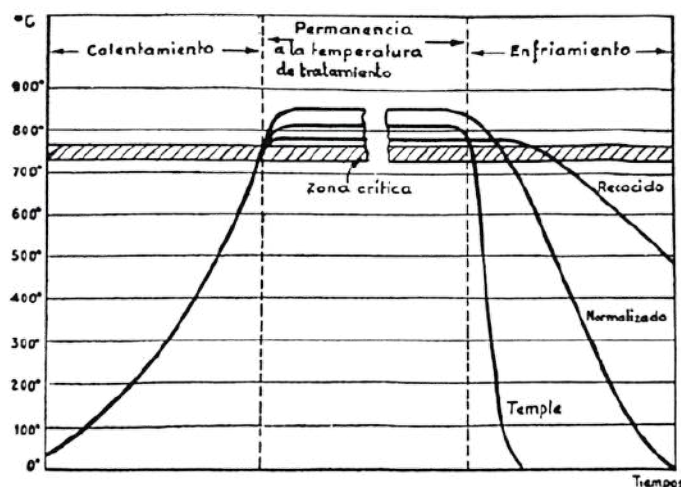


Figura 21: Representación esquemática del recocido, normalizado y temple [4].

Temple

El objetivo del temple es obtener una estructura constituida por martensita, que proporciona una gran dureza. Para ello, es importante obtener una velocidad de enfriamiento por encima de la crítica, por ejemplo con agua, aceite o baños de sales.

Si el enfriamiento no es lo suficientemente rápido, tendrán lugar algunas transformaciones antes de alcanzar la temperatura M_s , obteniendo así una estructura heterogénea

⁴La forja y el laminado son procesos de manufactura del metal que dan forma mediante presión. Comprimir el acero le infiere dureza debido a las tensiones que se generan (acritud).

y una dureza más baja. Tampoco es conveniente una elevada velocidad de enfriamiento, ya que si se alcanza la línea M_f sin que se haya transformado todo a martensita, quedará austenita retenida. Además, un enfriamiento rápido puede crear diferencias de temperatura entre el núcleo y la superficie, y debido a las contracciones volumétricas que se generan por la diferencia de densidad entre la austenita y la martensita, puede fracturarse el acero. Por esa misma razón también serán importantes las dimensiones del acero a tratar, ya que será más complicado conseguir un enfriamiento homogéneo en una pieza de gran tamaño.

La formación de austenita a martensita no se parece al de austenita a bainita o perlita, que ocurren durante un proceso en el que la duración de la transformación es importante. Cuando la austenita empieza a convertirse en martensita tras alcanzar el punto crítico, la temperatura es el factor más importante. De todas formas, la austenita, al ser una fase metaestable a temperatura ambiente, en el tiempo tiende a transformarse en martensita.

Para algunas aleaciones de aceros, el punto M_f está por debajo de la temperatura ambiental, por lo que la transformación a martensita no se completa y queda austenita retenida. Por lo tanto, es de gran interés en el proceso del temple conocer las temperaturas críticas. Existen varias formas que nos permiten saber los valores M_s y M_f , por ejemplo, dilatometría o calorimetría. Dado que los puntos críticos son dependientes de la composición química, ya que se encuentran en solución sólida en la austenita, se puede calcular M_s y M_f en base al porcentaje de los elementos en masa mediante las siguientes aproximaciones [20]:

$$M_s \approx 538 - 361\%C - 39\%Mn - 19,5\%Ni - 39\%Cr - 28\%Mo \quad (4)$$

$$M_f \approx 538 - 1,45 \cdot (361\%C + 39\%Mn + 19,5\%Ni + 39\%Cr + 28\%Mo) \quad (5)$$

El carbono es el elemento que más influencia tiene en el descenso de la temperatura de finalización de la transformación. También, el cromo y el níquel juegan un papel importante. Por ejemplo, en los aceros inoxidable, el elevado porcentaje de cromo estabiliza la austenita a temperatura ambiente.

Por otro lado, la dinámica de la formación de martensita no es constante (Figura 22). Habrá una temperatura de equilibrio termodinámico entre la martensita y la austenita (T_E) y hasta el comienzo de su formación (M_s) hay un margen de energía libre requerida ($\Delta G_{\gamma \rightarrow M}$), que en aleaciones base hierro es del orden de 1050 J/mol [21]. Además, cuando la martensita se ha formado a más del 80%, la transformación se ralentiza y se requiere de una temperatura inferior para lograr una transformación completa. Para algunos casos puede ser más representativo calcular la temperatura de transformación al 90%, que es igual que la ecuación 5, pero sustituyendo el factor 1,45 por 1,29.

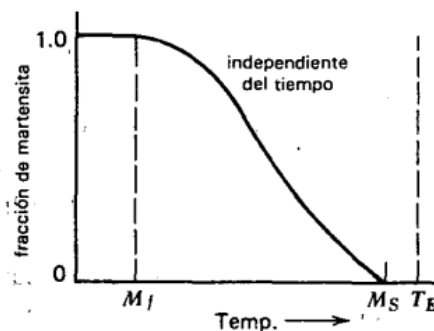


Figura 22: Fracción de martensita transformada en función de la temperatura [21].

Templabilidad

La templabilidad es la propiedad de los aceros a dejarse penetrar por el temple y se mide por la variación de durezas desde la superficie hasta el núcleo. La templabilidad varía según la aleación del acero. Los elementos como el C, Cr, Ni y Mo retrasan la reacción austenita-perlita/bainita, por lo que mejoran la templabilidad y no hay necesidad de enfriar tan bruscamente para formar martensita (Figura 24⁵).

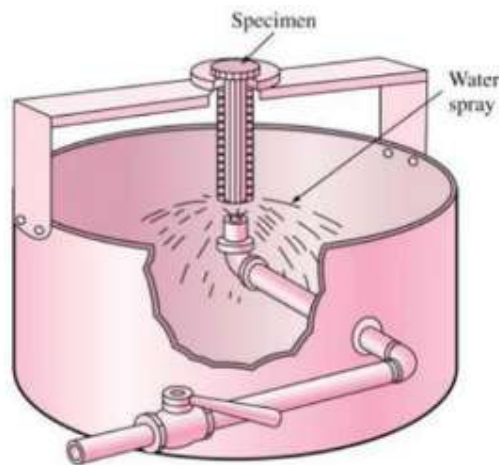


Figura 23: Representación esquemática de ensayo Jominy [22].

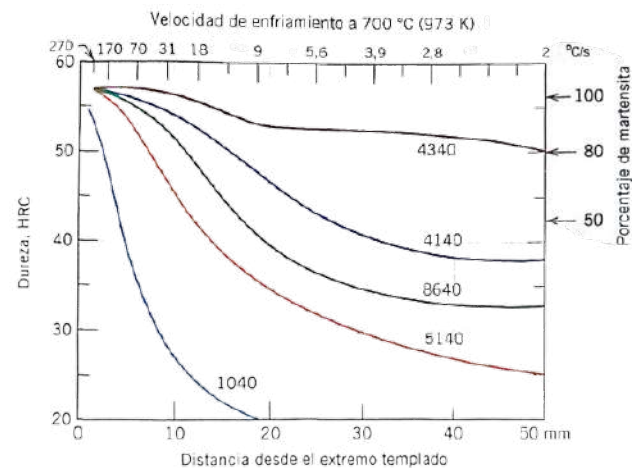


Figura 24: Curvas de templabilidad para cinco aceros aleados diferente con 0,4% de C [6].

El ensayo Jominy es el método más usado actualmente para medir la templabilidad. Consiste en calentar a temperatura de temple una probeta de acero de 25,4 mm de diámetro y 100 mm de longitud [23], para después enfriarla con un chorro de agua que incide en la base (Figura 23). Con una muestra longitudinal de la probeta se miden las durezas a distintas distancias y de esa forma se compone la curva de templabilidad.

Revenido

Los aceros después del temple suelen quedar generalmente demasiado duros y frágiles para los usos a los que se les destinará. El revenido es un tratamiento térmico que consiste en calentar el acero a una temperatura entre 250° y 650°C para así reblandecer, aportar tenacidad y eliminar tensiones internas que tienen siempre los aceros templados.

Esto se debe a cambios microestructurales que ocurren durante el revenido, que consiste en la descomposición más o menos completa de la martensita, transformando su estructura tetragonal a cúbica, y formando así constituyentes más estables como partículas extremadamente pequeñas de cementita en una base de ferrita [13]. A esta nueva estructura se le denomina martensita revenida.

Además, si ha quedado austenita retenida, un revenido a una temperatura superior a 225-375° [4] hará que los carburos que impiden su transformación precipiten y la austenita se transformará en martensita, que mediante un segundo revenido se transformará en martensita revenida. De esa forma se lograría una estructura homogénea. Este proceso

⁵Composiciones en %: 4340- 1,85 Ni, 0,8 Cr y 0,25 Mo; 4140- 1,0 Cr y 0,20 Mo; 8640- 0,55 Ni, 0,5 Cr y 0,2 Mo; 5140- 0,85 Cr; 1040- no aleado

de doble revenido suele ser típico en aceros con alto porcentaje de cromo, ya que tienden a retener austenita.

La variación de las propiedades obtenidas es dependiente de la temperatura de revenido. Cuanto más alta es la temperatura, más se reduce la dureza y el límite elástico, pero la ductilidad y la tenacidad aumentan. En ciertas aleaciones ocurre un fenómeno denominado endurecimiento secundario, en el que a partir de cierta temperatura la austenita se transforma y, por lo tanto, se obtiene mayor dureza, mejorando a su vez la ductilidad.

La velocidad de enfriamiento del revenido no afecta en el resultado si la temperatura de revenido no supera los 550°C. Esto se debe a que a temperaturas entre 450°C-550°C ocurre un fenómeno denominado Fragilidad Krupp, en el que el acero pierde tenacidad (sobre todo en aleaciones Cr-Ni). Por lo que a la hora de enfriar, se requiere uno rápido para atravesar este rango sin fragilizar el acero. A día de hoy se desconocen las causas por las que se produce la fragilidad Krupp.

Para controlar el revenido, es posible asociar el color superficial del acero con su temperatura. En atmósferas oxidantes se forma una película fina en el exterior del acero que cambia de color según su temperatura. Por ejemplo, a 220°C se obtiene un amarillo pálido, y a 330°C un azul verdoso.

Tratamientos superficiales

Aparte de los tratamientos térmicos mencionados, existen otros que solo afectan la superficie del acero. En estos tratamientos se aportan distintos elementos y se consigue cambiar la composición química de la superficie para así obtener mayor dureza. Los tratamientos superficiales más comunes son la cementación, que se aporta carbono; la nitruración, donde se aporta nitrógeno; y la carbonitruración, que es una mezcla de las dos. De esta forma se consiguen cualidades diferentes en el núcleo y en la superficie. Esto es de gran valor para piezas, como por ejemplo engranajes, que en la superficie se les exige mucha resistencia a la fatiga y dureza debido al rozamiento continuo, mientras que en el núcleo se requiere tenacidad.

Criogenia

Según la aleación del acero, es posible que la temperatura M_f sea inferior a la ambiental y la austenita no se transforme totalmente tras el tratamiento de temple. En aceros al carbono, el porcentaje de austenita residual varía entre 5 a 10% y en aceros con 1% de C y 5% de Cr entre 25 a 35% [4]. Para lograr un acero completamente martensítico en este tipo de aceros, es posible aplicar un tratamiento de criogenia, en el que se enfría el acero a temperaturas subcero y se consigue finalizar la transformación.

De todas formas, si tras el tratamiento de temple el acero permanece a temperatura ambiente durante cierto tiempo, la austenita retenida se vuelve refractaria a ser transformada en un posterior enfriamiento por debajo de cero grados. Por esa razón, es importante aplicar la criogenia acto seguido del temple. Este es un fenómeno del que se desconoce su origen. En la Figura 26 se muestra cómo el efecto de la criogenia es menor cuanto más se prolonga la espera después del temple. También es relevante cómo la austenita va transformándose a martensita a lo largo del tiempo.

Por otro lado, según varios estudios [24], la criogenia mejora la resistencia debido a la precipitación de carburos submicroscópicos en zonas donde se concentran dislocaciones. De esta forma se bloquea la propagación de grietas. También la concentración de disloca-

ciones es dependiente de la temperatura (Ecuación 2), por lo que se reduce la cantidad de estos defectos. Según otras teorías, el enfriamiento reduce la energía libre de la estructura cristalina, formando así un sistema más ordenado, lo que se traduce en un material más duro [25].

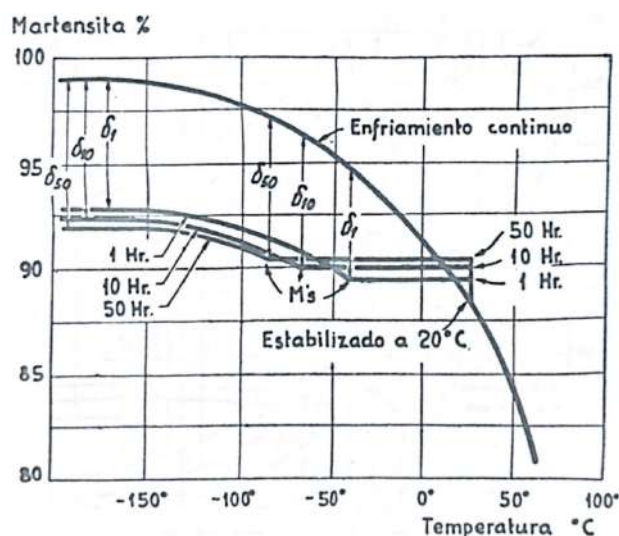


Figura 25: Efecto de la permanencia a temperatura ambiente durante el proceso de transformación de la austenita en martensita para un acero de 1% de C templado [4].

Este es un tratamiento utilizado en aceros de cementación, ya que logra transformar la austenita que frecuentemente suele quedar en la capa cementada, sin necesidad de un revenido que pierda la dureza superficial. En calibres de precisión, de esta forma se logra una mayor estabilidad dimensional. También en aeronaves espaciales se evitan alteraciones microestructurales no deseadas debidas a las temperaturas subcero del espacio.

Según algunos estudios, se han logrado mejores resultados alternando ciclos de enfriamiento entre -50° y -175° [26]. Esto puede deberse a que la austenita refractaria es más afín a transformarse mediante este proceso. Además, esta dinámica ordena el sistema cristalino y las dislocaciones tienden a desaparecer. Este enfriamiento se logra mediante nitrógeno líquido y al final del proceso se calienta a 50° para evitar la oxidación del acero debido a la condensación del aire.

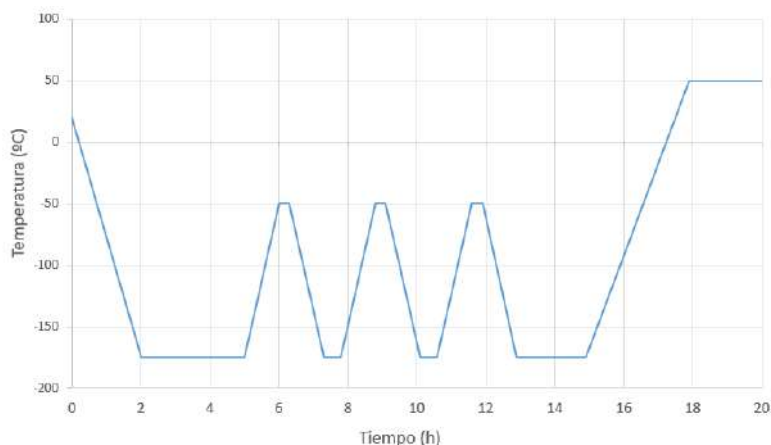


Figura 26: Ciclo alternativo subcero

5 Método experimental

En aceros con alta concentración de carbono o elementos aleantes, la transformación de austenita a martensita no se completa debido a que el punto M_f se encuentra por debajo de 0 °C. Este es el caso de las bolas de molienda, un material de acero con alta concentración de carbono ($\approx 1\%$), que tan solo se temple para lograr una gran dureza. En este tipo de material, la austenita retenida es un constituyente objeto de estudio, ya que se busca maximizar la dureza aportada por la martensita.

Otro caso representativo es el de los aceros para trabajo en caliente destinados a moldes de inyección de aluminio, que presentan una alta concentración de cromo. En estos aceros, la austenita retenida aparece en menor proporción, pero sigue siendo un constituyente indeseado debido a que presenta propiedades distintas a las de la martensita revenida, especialmente bajo las exigentes condiciones de moldeo por inyección de aluminio. Además, la presencia de austenita implica una expansión volumétrica de aproximadamente un 3% [27], lo que genera tensiones internas y posibles distorsiones en las piezas. Estas tensiones pueden ocasionar desde agrietamientos hasta la desviación de las tolerancias dimensionales especificadas. Por lo tanto, lograr una estructura completamente martensítica tras el temple es de gran relevancia en estos casos, y por eso suelen aplicarse dos revenidos.

El objetivo de este estudio será analizar la austenita retenida y su evolución después de los tratamientos térmicos en los dos tipos de acero que se han presentado: un acero hipereutectoide y dos calidades de acero con alta concentración en cromo (2367 y 2343), así como evaluar su influencia en las propiedades mecánicas de dichos materiales mediante los ensayos previamente explicados.

Para ello, a las bolas de molienda se les aplicará un tratamiento criogénico después del temple. En el caso de los aceros para trabajo en caliente, se seleccionarán tres muestras de cada calidad, a las que se someterán distintos ciclos de tratamiento térmico: solo temple, temple y dos revenidos; y temple, criogenia cíclica (??) y un revenido. Para ello se usarán los hornos de Azterlan y se enfriarán en aceite (Figura 27-28). Además, el área química de Azterlan medirá la composición de cada acero.



Figura 27: Horno del laboratorio.



Figura 28: Bañera de enfriamiento en aceite.

5.1 Metalografía

La metalografía es la forma de analizar visualmente la estructura de un metal. No es una técnica de caracterización tan precisa como otras, ya que la percepción del metalógrafo juega un papel muy importante. Por lo tanto, la experiencia, el conocimiento y un procedimiento correcto a la hora de inspeccionar una muestra es de vital importancia para la obtención de un resultado correcto.

El primer paso en los ensayos metalográficos es preparar la muestra para poder ser inspeccionada. El corte de la probeta se realiza con una sierra, evitando que el calentamiento pueda modificar la estructura y dureza original. Después se desbasta con lija abrasiva, hasta conseguir una apariencia totalmente plana y libre de imperfecciones. Al pulir se obtendrá un resultado totalmente refractante y limpio que estará listo para ser inspeccionado.

De todas formas, examinando una muestra pulida, únicamente se distinguen las inclusiones no metálicas sobre una base blanca y brillante, por lo que es necesario atacar la muestra con ácido. Las soluciones más empleadas para descubrir la microestructura son los ácidos nítrico y pícrico. Estos ennegrecen la perlita, manifiestan los bordes de la ferrita y permiten diferenciar la ferrita de la martensita. La intensidad del ataque será un factor importante, ya que cuanto más tiempo se ataque, la estructura se verá más oscura.

En las figuras 29-34 se ve la apariencia que muestran los diferentes constituyentes.

Inclusiones

En una inspección metalográfica sin ataque se pueden observar elementos no metálicos denominados inclusiones. Suelen ser residuos que se generan durante el fundido del acero o incluso precipitados que se han añadido de forma intencionada. Pueden afectar al estado del material, ya que incuban grietas o incluso empeoran los resultados mecánicos. Según la norma ASTM E45:18a [28], podemos encontrar sulfuros, alúminas, silicatos y óxidos. Esta norma recoge su morfología y tamaños para de esta forma poder clasificarlos.

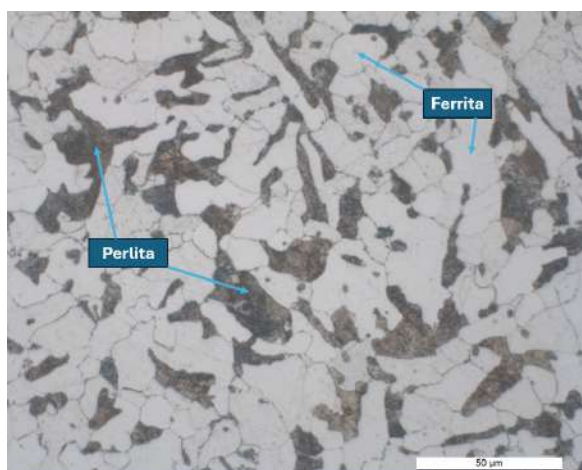


Figura 29: Imagen a 500x de acero hipoeutectoide con ferrita y perlita.



Figura 30: Imagen a 200x de acero hipereutectoide con perlita y cementita.



Figura 31: Imagen a 500x de acero hipereutectoide con martensita y austenita.

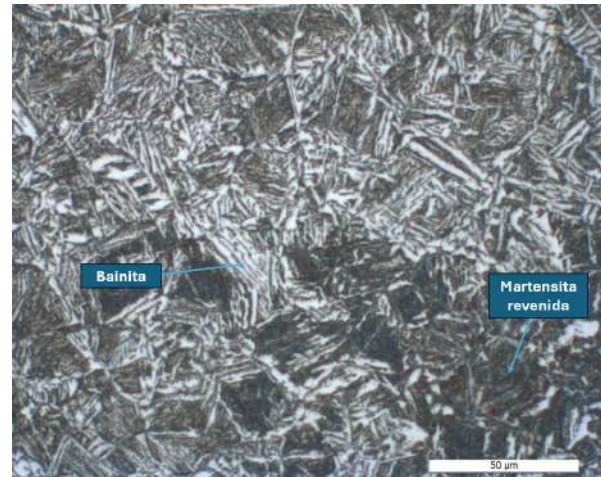


Figura 32: Imagen a 200x de acero hipoeutectoide con bainita y martensita revenida.



Figura 33: Imagen a 500x de acero hipoeutectoide en estado de temple.



Figura 34: Imagen a 500x de acero hipoeutectoide templado y revenido.

5.2 Microscopio electrónico de barrido

Un microscopio electrónico permite tomar imágenes y analizar una muestra mediante la información que aporta el impacto de un haz de electrones contra ella. Los electrones interaccionan con la materia y se producen numerosos fenómenos que son recogidos por detectores que determinarán diferentes características del material. Esto permite tomar imágenes de gran resolución y con mucho mayor aumento que con los fotones, ya que la longitud de onda de los electrones es inferior.

Existen dos tipos principales de microscopios electrónicos:

Por un lado, el microscopio electrónico de transmisión recoge la información de los electrones que atraviesan la muestra.

Por otro lado, el microscopio electrónico de barrido (SEM) recoge las señales que devuelve la muestra y cada detector determina las distintas características del material. Ahora veremos los diferentes detectores que tiene un SEM:

Detector SE

El detector de electrones secundarios recoge electrones de baja energía (<5 eV) que son arrancados de la banda de valencia o de conducción, debido a la dispersión inelástica al interaccionar con el haz de electrones. Al ser electrones de baja energía, deben encontrarse muy cerca de la superficie, por lo que proporcionan imágenes de gran resolución de la topografía de la muestra.

Detector BSE

El detector de electrones retrodispersados detecta los electrones que colisionan frontalmente contra los núcleos de los átomos de la superficie de la muestra. La intensidad de dicho efecto varía proporcionalmente con el número atómico de los elementos. Cuanto más pesado es el elemento, mayor cantidad de electrones retrodispersados, por lo que en la imagen los elementos ligeros se ven de un tono oscuro y los pesados de un tono más claro. De esta forma, no se consiguen imágenes con tanta resolución como en el detector SE, pero permite diferenciar la composición química.

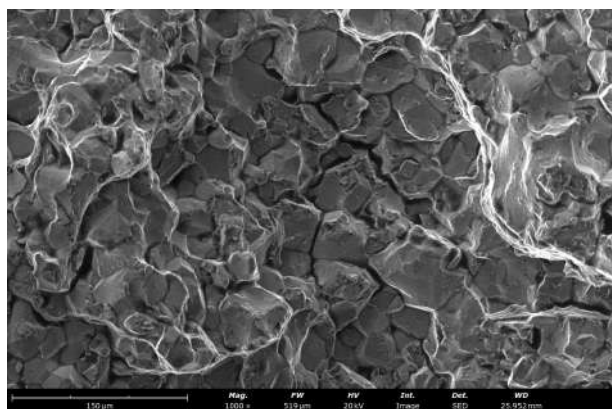


Figura 35: Imagen tomada mediante un detector SE.

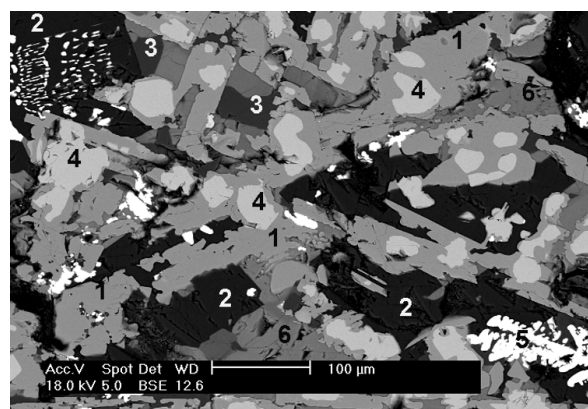


Figura 36: Imagen tomada mediante un detector BSE.

Detector EDS

Cuando el haz de electrones expulsa un electrón de una órbita inferior de un átomo de la muestra, se genera una vacante que es ocupada por otro electrón de una órbita superior. Durante esta transición, el electrón emite energía en forma de rayos X. La energía emitida es característica para cada transición de órbita, que se denomina K, L, M, N... en función de su distancia al núcleo. Por lo que, mediante un detector de rayos X (detector EDS), podemos medir la energía de las transiciones que han ocurrido en una pequeña área, que al ser características de cada elemento, nos permite formar un espectro de rayos X y cuantificar qué elementos químicos hay en nuestra muestra.

Detector EBSD

El detector de electrones retrodispersados difractados detecta los electrones difractados por la superficie de la muestra que cumplen la ley de Bragg ($n\lambda = 2d \sin \theta$). Estos electrones forman patrones de difracción conocidos como patrones de Kikuchi (Figura 37), que representan los distintos planos de simetría (planos de Miller) de la celda. Estos patrones reflejan la simetría del retículo cristalino, es decir, su estructura cristalina. Además, según el ancho, la intensidad y el ángulo de las bandas, podemos estimar el espacio atómico y ángulo de los planos cristalinos.

Mediante un reconocimiento previo del patrón de Kikuchi formado por cada estructura cristalina (Figura 37-38), esta técnica permite distinguir las distintas estructuras de la muestra y evaluar su textura, es decir, nos permite ver si las orientaciones cristalográficas que toman los granos del material tienen una orientación predominante. Para ello, toma distintos puntos de un área establecida y va formando una imagen de colores según el patrón reconocido.

Esta técnica requiere preparar la muestra mediante métodos de pulido más sofisticados que con metalografía, ya que técnicas demasiado agresivas pueden deformar la estructura cristalina de la superficie de la muestra. Esto suele implicar pulidoras automáticas o pulido vibratorio durante varias horas.

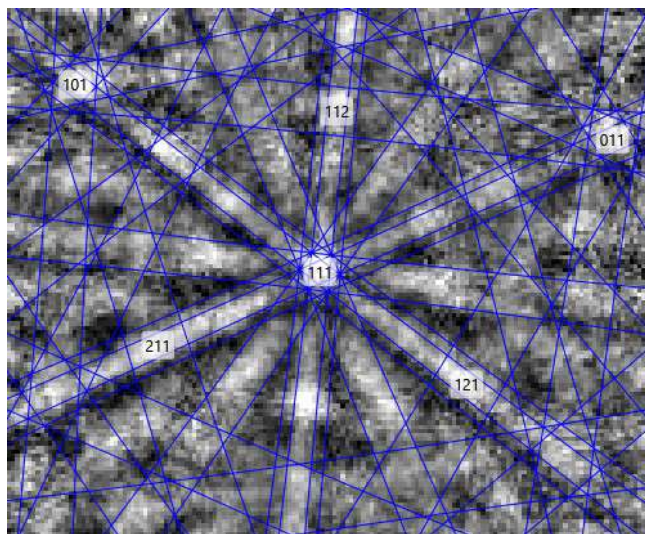


Figura 37: Patrón de electrones retrodispersados difractados en una muestra de ferrita.

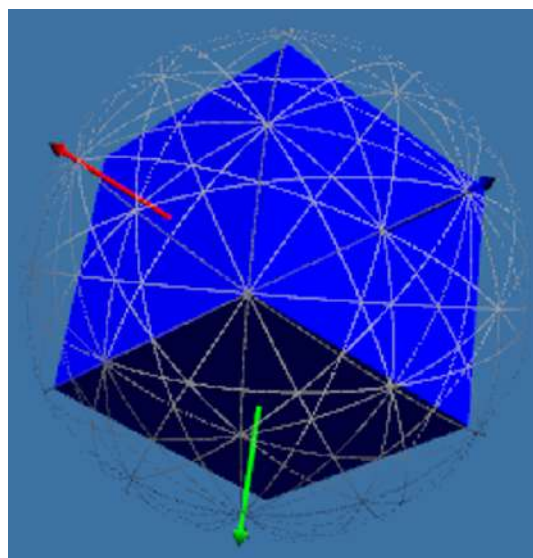


Figura 38: Patrón de referencia *bcc* para el análisis de la dirección cristalográfica.

5.3 Estándares y especificaciones

Para poder demostrar que los resultados obtenidos del acero son los correctos para el uso al que se le vaya a destinar, es necesario disponer de valores con los que se pueda comparar. Por esa razón, se han diseñado diferentes estándares como el ISO, UNE y la NADCA para evaluar si el acero cumple los requisitos mínimos para su función [29].

En este estudio nos referiremos a la norma NADCA para aceros de trabajo en caliente. En ella se encuentra el porcentaje de cada elemento químico y las características mecánicas mínimas. También los detalles sobre los tratamientos térmicos, como las temperaturas de temple recomendadas para cada calidad de acero [30]. Para escoger la temperatura de revenido se utiliza la hoja técnica del fabricante [31] (Figura 39 y 40), que en este caso recomienda hacer dos revenidos de dos horas. Además, aparecen también las características físicas y el diagrama TTT.

Tabla 2: Especificaciones establecidas por la NADCA y fabricante para el temple y revenido.

	Temperatura de austeniación	Temperatura de revenido	Flexión por choque		Dureza a lograr
			Avg.	Min.	
2367	1030°C	615°C	13,6 J	10,8 J	44-46 HRC
2343	1000°C	595°C	19 J	14,9 J	44-46 HRC

Para que nuestros resultados sean comparables con los de la NADCA, es necesario medir mínimo 5 veces en cada ensayo. Para el resultado final se excluyen el valor más alto y el más pequeño, y se hace una media con los restantes.

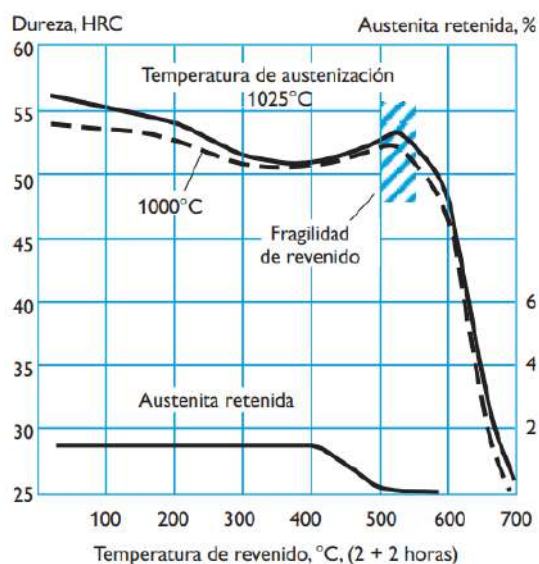


Figura 39: Curva de revenido para el acero 2367.

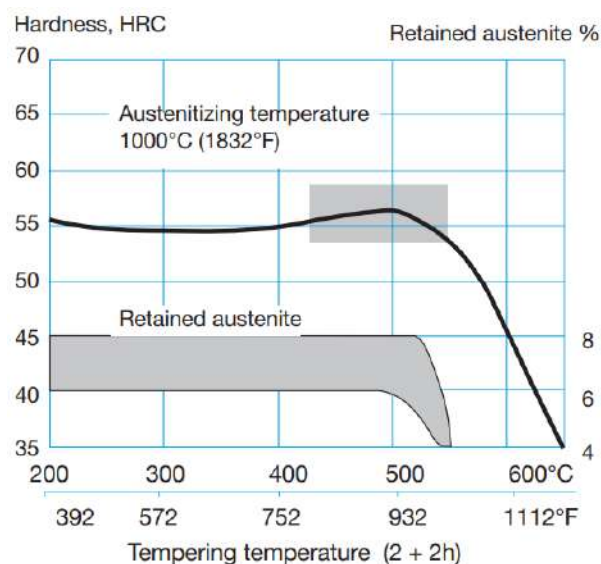


Figura 40: Curva de revenido para el acero 2343.

6 Resultados

En esta sección se resumen los resultados obtenidos en los ensayos químicos, microscópicos y mecánicos realizados en los dos tipos de acero: acero hipereutectoide y acero de trabajo en caliente. Posteriormente, se llevará a cabo su valoración.

6.1 Acero hipereutectoide

Para comenzar, se ha analizado la bola de molienda, el acero con mayor contenido de carbono, cuyo porcentaje de austenita retenida debería ser alto. Por esta razón, se espera que esta muestra experimente el cambio más significativo en su microestructura y en sus propiedades mecánicas tras el tratamiento criogénico.

Análisis químico

Tabla 3: Análisis químico del acero hipereutectoide (%).

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Al	Ti
1,04	0,24	1,08	0,013	0,005	0,67	0,021	0,020	0,017
$\pm 0,02$	$\pm 0,01$	$\pm 0,02$	$\pm 0,001$	$\pm 0,001$	$\pm 0,02$	$\pm 0,006$	$\pm 0,001$	$\pm 0,002$

Esta calidad de acero tiene una gran cantidad de carbono y manganeso. Usando la ecuación (5), podemos calcular $M_{90\%}$ y M_f . Tenemos para los dos casos valores subcero: -35°C y -106°C . Por lo tanto, a temperatura ambiente habrá aproximadamente un 50% de austenita.

Metalografía

Tras confirmar, gracias al análisis químico, la posible presencia de una cantidad significativa de austenita retenida, se procedió a evaluarla mediante metalografía.

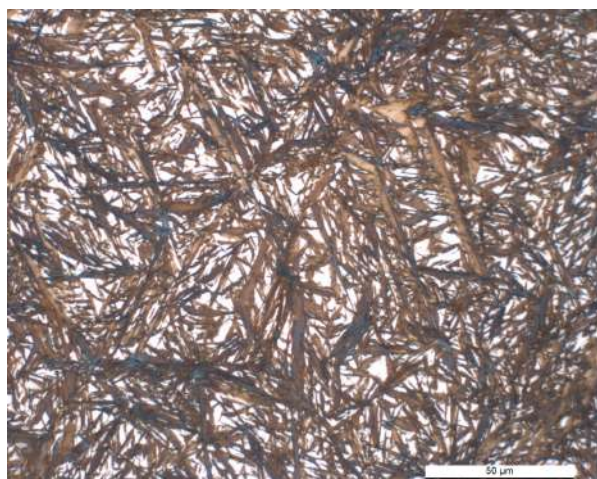


Figura 41: Periferia de bola de acero hipereutectoide (500x).

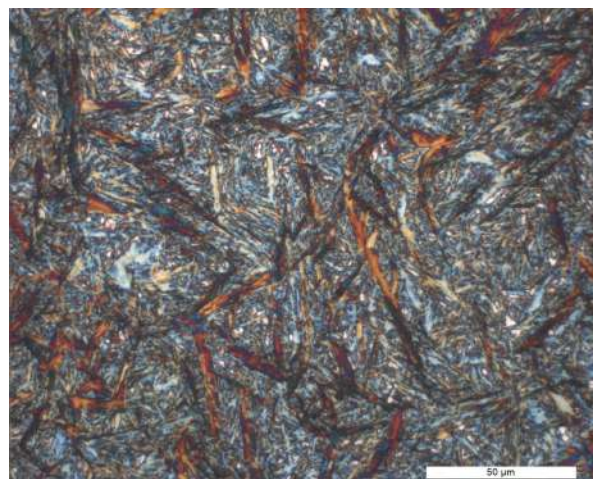


Figura 42: Periferia de bola de acero tras aplicar criogenia (500x).

Mediante inspección microscópica se pueden distinguir diferentes fases del acero hipereutectoide (Figura 41). Las agujas marrones corresponden a la martensita y la blanca a la

austenita. Según el programa de análisis de imagen del microscopio, en esa imagen se encuentra un 20% de austenita retenida. Para este caso no es necesario el uso de herramientas de análisis de fases cristalinas para ver la austenita residual.

Después de aplicar criogenia, se observa un gran cambio en la estructura de la bola. En las zonas donde se encontraba austenita han aparecido nuevas agujas de color azul, lo que demuestra un cambio de fase a martensita. De todas formas, siguen encontrándose trazas de austenita entre las agujas, pero en mucha menor proporción.

Ensayos mecánicos

Dado que la metalografía ha permitido corroborar la evolución de la austenita, se procedió a medir sus propiedades mecánicas:

Tabla 4: Dureza volumétrica (3) de acero hipereutectoide.

	$H_{cent.}$	$H_{1/4}$	$H_{1/2}$	$H_{3/4}$	$H_{supf.}$	DV	
Normal	61,3 HRC	60,4 HRC	61,0 HRC	60,3 HRC	63,4 HRC	61,5 HRC	$\pm 0,7$ HRC
Criogenia	66,7 HRC	66,4 HRC	66,7 HRC	67,4 HRC	66,9 HRC	67,1 HRC	$\pm 0,7$ HRC

La bola de acero, con un radio de 80 mm, tras ser templado presenta una dureza homogénea y una alta dureza volumétrica. Después del tratamiento de criogenia, se observó un incremento consistente en la dureza, con un aumento promedio del 9% respecto al tratamiento convencional. Por lo tanto, la mejora en las propiedades mecánicas confirma la influencia de la criogenia en la evolución microestructural del material evidenciada mediante microscopía.

6.2 Acero aleado

Después de analizar el caso del acero hipereutectoide, en el que es sencillo evaluar la austenita retenida debido a su alto contenido, se espera que en los aceros de trabajo en caliente el cambio sea menos significativo. En este caso, se seguirá el mismo procedimiento, con la adición de microscopía electrónica mediante EBSD, ya que será esencial para identificar la austenita retenida.

Análisis químico

Tabla 5: Análisis químico de cada calidad (%).

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	V
2367	0,39	0,24	0,36	0,015	<0,003	4,82	2,78	0,45
2343	0,37	0,77	0,35	0,011	<0,003	4,75	1,18	0,44
	$\pm 0,01$	$\pm 0,01$	$\pm 0,01$	$\pm 0,002$...	$\pm 0,12$	$\pm 0,08$	$\pm 0,02$

El análisis químico de las dos calidades satisface los requisitos establecidos por la NADCA. Además, lo más relevante es la concentración de cromo presente en ambos aceros, mientras que la principal diferencia radica en los contenidos de molibdeno y silicio. Usando la ecuación (5), podemos calcular para la calidad 2367 $M_{90\%}$ y M_f , que es -5°C y -72°C ; y para la 2343 es 66°C y 7°C . Por lo tanto, el acero 2367 tendrá mayor concentración de austenita retenida a temperatura ambiente.

Metalografía

En primer lugar, se ha analizado el estado inicial de los dos aceros. Ambos fueron sometidos a un proceso de recocido de globulización, que corresponde al estado más común de entrega. Este tratamiento genera una microestructura compuesta por carburos globulares distribuidos en una matriz de ferrita, observable como un fondo blanco.

En el acero 2367 se pueden observar carburos más groseros denominados carburos ledeburíticos. Estos no favorecen los ensayos de impacto, aparecen durante el fundido del acero y no se pueden disolver mediante tratamientos térmicos. De todas formas, no se detectan inclusiones.

A menores aumentos (50x), es posible apreciar bandas de carburos globulares. En el acero 2343, estas bandas son más pronunciadas que en el acero 2367. Estas bandas aportan propiedades anisotrópicas al material.



Figura 43: Acero 2367 recocido (500x).



Figura 44: Acero 2343 recocido (500x).



Figura 45: Acero 2367 recocido (50x).



Figura 46: Acero 2343 recocido (50x).

Las siguientes figuras corresponden a las muestras tratadas térmicamente. Se ha usado la misma iluminación y ajustes de cámara para todas las imágenes. Además, el ataque se ha hecho a la vez para que los resultados sean comparables.

Como se puede observar en la figura 31, analizar mediante metalografía la austenita retenida en un acero templado con alto nivel de cromo es complicado debido a una estructura que enmascara la austenita. Por lo tanto, a las muestras templadas se les ha

aplicado un revenido a 200°C. De esta forma, la martensita revenida se ennegrecerá con el ataque, y la austenita al no transformarse por ser un revenido a baja temperatura, se verá como manchas blancas en un fondo negro.

En las imágenes de los aceros templados (Figura 47-50) podemos observar trazas blancas que representan austenita retenida. En las muestras tratadas con criogenia se muestran estos constituyentes en cantidades menores al 0,5%, que se consideran como cantidades residuales. Según el software de análisis de imagen, para la calidad 2367 en estado de temple se encuentra un 7,34% de constituyente de apariencia blanca, y para el 2343 un 4,92%.

En las imágenes de revenido (Figura 51-52) no se pueden evidenciar grandes diferencias, ya que en este estado la estructura atacada no revela fases de forma clara. El ataque se ve menos oscuro, ya que se ha usado uno menos intenso.



Figura 47: Acero 2367 en estado de temple y revenido a 200°C (200x).



Figura 48: Acero 2367 en estado de temple, criogenia y revenido a 200°C (200x).



Figura 49: Acero 2343 en estado de temple y revenido a 200°C (200x).



Figura 50: Acero 2343 en estado de temple, criogenia y revenido a 200°C (200x).

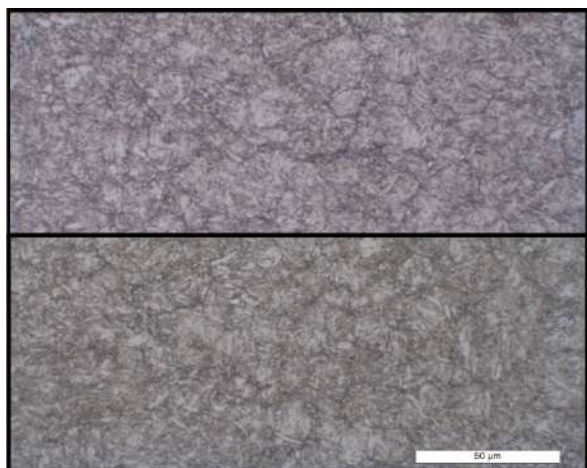


Figura 51: Acero 2367 templado y revenido ↑; templado, criogenia y revenido ↓ (500x).

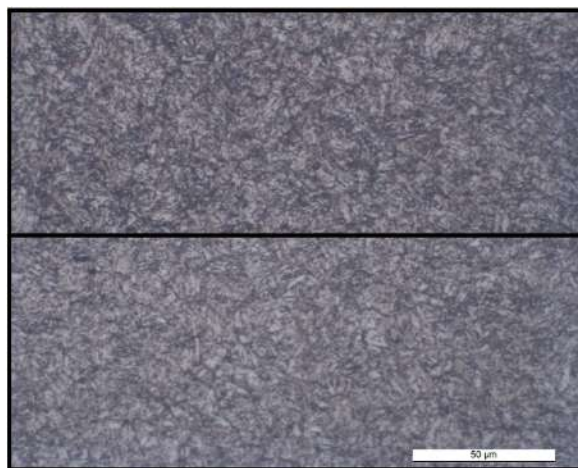


Figura 52: Acero 2343 templado y revenido ↑; templado, criogenia y revenido ↓ (500x).

Los resultados obtenidos mediante metalografía coinciden con los resultados que se consiguen normalmente en estas calidades de acero. Las imágenes revelan la presencia de austenita después del temple y una cantidad residual después del tratamiento de criogenia. De todas formas, es una técnica imprecisa para el estudio de la austenita, ya que las aleaciones de alto cromo son muy resistentes a los ataques ácidos, lo que dificulta mucho su estudio. Además, las franjas blancas pueden ser resultado de heterogeneidades en el ataque o deficiencias en el pulido. Por lo tanto, los resultados mediante microscopía electrónica serán más relevantes, ya que permiten detectar las distintas fases con precisión.

Microscopía electrónica

Para esta técnica de microscopía se han tomado 2 muestras del acero 2367, que es la que más austenita tiende a retener. Una en estado de temple y otra en temple y criogenia.

Esta técnica requiere trabajar a mayores aumentos para obtener resultados precisos, más o menos a 2000 aumentos. Debido a ello, puede que en el área que se ha seleccionado no se encuentren trazas de austenita retenida como las que se ven en la figura 47 y que el resultado no sea representativo, por lo que se han tomado 4 áreas para cada muestra.

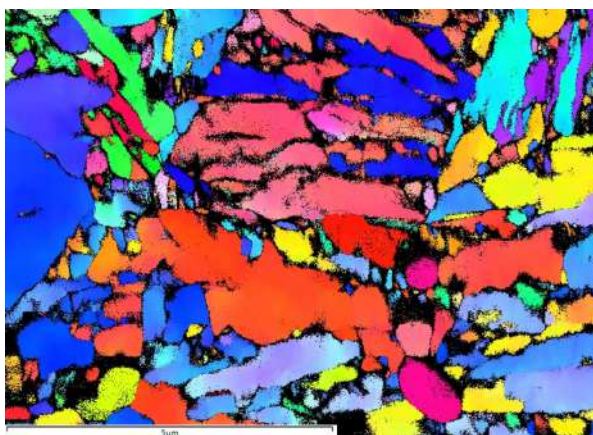


Figura 53: Textura del estado de temple (2000x).

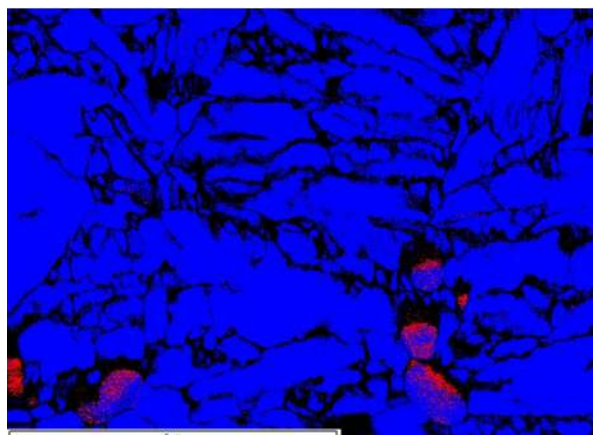


Figura 54: Austenita retenida (rojo) en estado de temple (2000x).

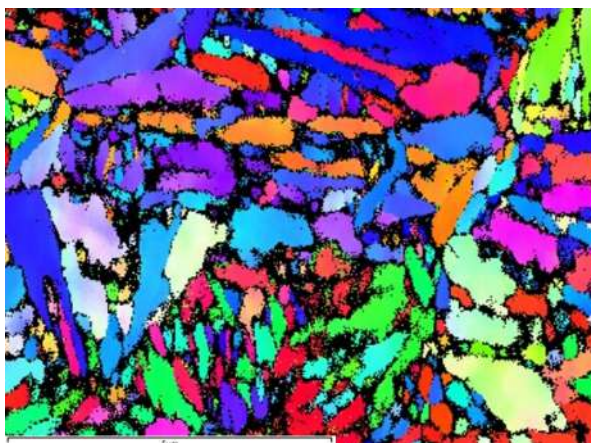


Figura 55: Textura del estado de temple y criogenia (2000x).

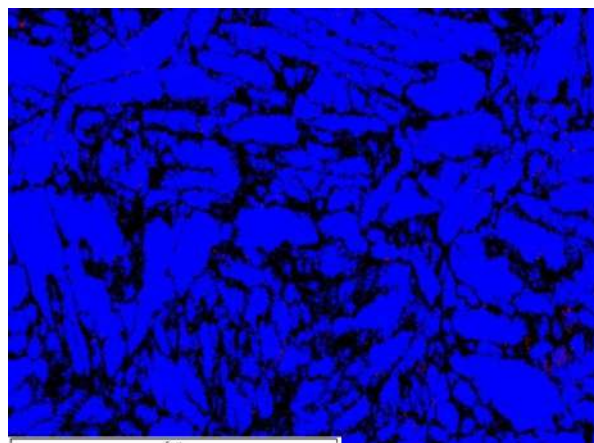


Figura 56: Austenita retenida (rojo) en estado de temple y criogenia (2000x).

De las 4 regiones analizadas, se ha medido para el temple $\approx 4\%$ de austenita retenida. Para la de temple y criogenia $< 0,5\%$, una cantidad residual. Para estas medidas hay que considerar que $\approx 20\%$ de la imagen son puntos en los que no se ha conseguido reconocer el patrón. De todas formas, en la figura 54 podemos ver granos rojos formados totalmente por una estructura *fcc* y otros que están en proceso de transformación a martensita. Además, se ha detectado mediante BSE que esa austenita se localiza en zonas donde la concentración de carbono es más alta, ya que el carbono estabiliza la austenita. Por último, también se ve el carácter isotrópico del material debido a granos de colores muy distintos que representan la ausencia de una direccionalidad predominante.

Ensayos mecánicos

Por último, se han evaluado las propiedades mecánicas de cada calidad de acero tras su respectivo ciclo. Además, se han añadido dos nuevos ciclos para analizar la evolución de la austenita: temple, criogenia y dos revenidos; y temple, 7 días de espera, criogenia y revenido.

Tabla 6: Resultados mecánicos obtenidos.

	Temple		Temple y dos revenidos		Temple, criogenia y revenido	
	Dureza Rockwell	Ensayo de Choque	Dureza Rockwell	Ensayo de Choque	Dureza Rockwell	Ensayo de Choque
2367	59,3 HRC	5 J	43,7 HRC	14 J	48,0 HRC	14 J
	60,1 HRC	9 J	44,0 HRC	16 J	49,1 HRC	14 J
	60,6 HRC	7 J	44,3 HRC	16 J	49,4 HRC	15 J
	59,4 HRC	6 J	43,9 HRC	15 J	49,0 HRC	14 J
	61,2 HRC	6 J	44,0 HRC	14 J	48,7 HRC	13 J
2343	57,1 HRC	5 J	45,1 HRC	17 J	48,4 HRC	17 J
	57,8 HRC	4 J	45,6 HRC	10 J	48,3 HRC	17 J
	57,5 HRC	6 J	45,2 HRC	17 J	48,1 HRC	15 J
	56,9 HRC	4 J	45,3 HRC	15 J	48,3 HRC	16 J
	57,4 HRC	4 J	44,9 HRC	16 J	48,4 HRC	14 J
	$\pm 0,7$ HRC	± 1 J	$\pm 0,7$ HRC	± 2 J	$\pm 0,7$ HRC	± 2 J

Tabla 7: Media de resultados mecánicos.

		Dureza Rockwel	Flexion por choque
2367	Temple	60,3 HRC	7 J
	Temple y dos revenidos	44,0 HRC	15 J
	Temple, criogenia y revenido	48,8 HRC	14 J
2343	Temple	57,3 HRC	5 J
	Temple y dos revenidos	45,2 HRC	15 J
	Temple, criogenia y revenido	48,3 HRC	16 J
		$\pm 0,7$ HRC	± 2 J

Tabla 8: Ensayos adicionales para el acero 2367.

Temple, criogenia y dos revenidos		Temple, 7 días, criogenia y revenido	
Dureza Rockwell	Ensayo de Choque	Dureza Rockwell	Ensayo de Choque
45,5 HRC	12 J	44,0 HRC	17 J
43,8 HRC	10 J	43,2 HRC	16 J
44,6 HRC	14 J	42,0 HRC	15 J
44,1 HRC	10 J	42,7 HRC	15 J
44,5 HRC	12 J	43,0 HRC	17 J
44,5 HRC	12 J	43,0 HRC	16 J
$\pm 0,7$ HRC	± 2 J	$\pm 0,7$ HRC	± 2 J

Por un lado, se puede observar cómo el revenido cambia la estructura martensítica y se gana tenacidad, pero se pierde dureza. Por otro lado, si comparamos los resultados del método estándar y el de criogenia (Tabla 7), este segundo incrementa significativamente la dureza un promedio del 10% para la calidad 2367 y un 7% para el 2343, sin alterar la tenacidad. Además, es relevante señalar que el mayor incremento ocurre en la calidad con un punto M_f inferior.

Además, mediante esta técnica se han logrado buenos resultados con tan solo un revenido. Como se observa en la tabla izquierda de 8, al aplicar un segundo revenido al tratamiento con criogenia, los resultados empeoran, lo que indica un sobretratamiento.

De todas formas, la criogenia debe aplicarse acto seguido del temple, ya que como se puede observar en la tabla derecha de 8, tras esperar 7 días después del temple para el acero 2367, la austenita se ha vuelto refractaria y se logra una menor dureza comparada con las muestras a las que se les ha aplicado criogenia acto seguido.

6.3 Discusión de los resultados

En general, los resultados obtenidos son satisfactorios y muestran un comportamiento homogéneo tras el tratamiento de criogenia.

Las técnicas de microscopía han permitido analizar la evolución de las fases del acero. Para las bolas de molienda, la microscopía óptica ha sido suficiente para detectar la austenita. Sin embargo, en los aceros de trabajo en caliente, la microscopía electrónica resulta imprescindible para obtener resultados significativos.

A pesar del tratamiento criogénico y de la reducción de la temperatura por debajo del punto crítico, se siguen detectando trazas de austenita estabilizada. Esto sugiere que no es posible obtener una estructura completamente martensítica al 100% mediante esta técnica. Una posible explicación radica en la solubilidad del carbono en la martensita, que alcanza hasta un 0,89%. En regiones con alta concentración de carbono, la transformación puede verse limitada. Además, se ha comprobado que la austenita se estabiliza con el tiempo, lo que afecta las propiedades mecánicas y sugiere la necesidad de un ciclo de tratamiento térmico cuidadosamente diseñado. De todas formas, aún se desconocen ciertas características del proceso de evolución de la austenita, por lo que se requerirían estudios más detallados.

En cuanto a las propiedades mecánicas, la criogenia ha generado un aumento significativo en la dureza, como se observa en la Figura 57. Para las bolas de molienda, se ha registrado un incremento del 9%, lo que implica una mayor resistencia al desgaste y una vida útil más prolongada. De cara a la tenacidad, no se ha podido determinar la influencia de la criogenia, ya que este material requiere de unos ensayos llamados *Drop Ball Test* bastante costosos para su realización.

Para los aceros de trabajo en caliente, ambas calidades han mostrado un incremento consistente en su dureza: un 7% para el 2343 y un 10% para el 2367. Estos resultados permitirían someter el acero a un revenido a mayor temperatura después de la criogenia, logrando así mayor tenacidad sin salirse de los requisitos de dureza establecidos por la NADCA (44-46 HRC). Por lo tanto, la criogenia mejora las propiedades mecánicas del acero, mejorando así la resistencia a las tensiones térmicas.

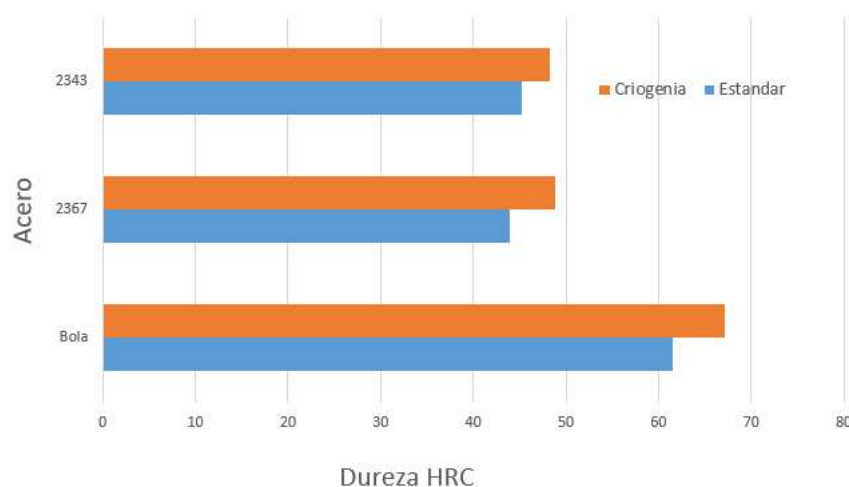


Figura 57: Resultados de dureza obtenidos.

7 Conclusiones

Mediante este estudio, se han desarrollado conceptos y ensayos fundamentales en la ciencia de materiales, con el objetivo de profundizar en el conocimiento de la microestructura del acero y su comportamiento frente a distintos tratamientos térmicos. En general, se ha observado que las propiedades de los aceros dependen tanto de su composición, como de los tratamientos térmicos aplicados, los cuales determinan a través de dinámicas físico-químicas las distintas fases estructurales. Sin embargo, la transformación martensita-austenita no sigue un comportamiento completamente definido, dado que la austenita es metaestable a temperatura ambiente. Por ello, este TFG ha analizado dicho comportamiento mediante diversos ciclos de tratamiento térmico que incluyen criogenia, con el propósito de alcanzar las temperaturas necesarias para completar la transformación de la austenita en martensita.

Tras los diferentes ciclos, se ha comprobado mediante microscopía óptica y electrónica que el uso de criogenia reduce la cantidad de austenita retenida. El resultado más relevante proviene del análisis con detector EBSD, que permite confirmar la presencia de austenita identificando las estructuras *fcc* mediante difracción de electrones. Además, esta técnica representa una combinación entre el desarrollo tecnológico y el conocimiento de los fenómenos físicos en la ciencia de materiales, aunque presenta ciertas limitaciones, ya que la muestra debe encontrarse en condiciones óptimas para su análisis.

Por otro lado, los ensayos mecánicos han mostrado resultados satisfactorios, siendo estos el aspecto más representativo de este estudio. Las propiedades mecánicas de un material son fundamentales para determinar su utilidad y, aun siendo técnicas teóricamente sencillas, tienen mayor relevancia práctica que cualquier cuantificación de la austenita retenida. Por ello, es crucial conocer con precisión el funcionamiento de los ensayos y saber interpretar adecuadamente sus resultados.

En resumen, conocer las distintas técnicas de análisis del acero es fundamental para comprender su comportamiento y optimizar sus propiedades. Los resultados obtenidos en este estudio destacan la importancia de entender y ajustar los ciclos de tratamiento térmico para influir en la microestructura y las propiedades mecánicas del material, por lo que los principales objetivos que se marcaron han sido alcanzados. En cuanto a la criogenia, ha demostrado ser una técnica valiosa para estos aceros y, probablemente, también para otros con características similares. Este estudio abre una línea de investigación para comprender mejor la dinámica de transformación de la estructura cristalina del acero, en la que el detector EBSD desempeñaría un papel clave sin lugar a duda. Además, dado que los resultados obtenidos en los aceros para trabajo en caliente no coinciden con los estándares establecidos por las curvas de revenido, se requiere un estudio adicional para evaluar la tenacidad potencial de las propiedades debido a un revenido a mayor temperatura, lo que sugiere que aún se pueden alcanzar mejores resultados.

Referencias

- [1] J.M del Barrio Gonzalez ; E. García Mendieta. *Metalurgia del Acero*. Departamento de formaci3n Sidenor Industrial, S.L, 2007.
- [2] Center for Nondestructive Evaluation Iowa State University. Nondestructive evaluation physics : Materials, 2024. <https://www.nde-ed.org/Physics/Materials/Structure/solidification.xhtml> [Accessed: (2024-09-30)].
- [3] Manuel Rivas Cabezuelo. *Aceros especiales*. Horsori Editorial, S.L., 2009.
- [4] Jos3 Apraiz Barreiro. *Tratamientos t3rmicos de los aceros*. Editorial Dossat, 1985.
- [5] Manuel Rivas Cabezuelo. *La fractura en los materiales met3licos*. Horsori Editorial, S.L., 2014.
- [6] William D. Callister ; David G. Rethwisch. *Materials Science and Engineering*. Wiley, 2018.
- [7] John C Slater. Atomic radii in crystals. *The Journal of Chemical Physics*, 41(10):3199–3204, 1964.
- [8] ISO. Organizations in cooperation with iso, 2024-10-17. <https://www.iso.org/organization/3000.html>.
- [9] ASTM International. Physical testing standards and mechanical testing standards, 2024-10-24. <https://www.astm.org/products-services/standards-and-publications/standards/physical-testing-standards-and-mechanical-testing-standards.html>.
- [10] Fernando de las Cuevasa; Alessandro Ferraiuolo; L. Pentti Karjalainen; Javier Gil Sevillano. Propiedades mec3nicas a tracci3n y mecanismos de endurecimiento de un acero twip a altas velocidades de deformaci3n relaci3n de hall-petch. *Rev. Metal.* 50(4): e031, <http://dx.doi.org/10.3989/revmetalm.031>, 9/12/2014.
- [11] William E. Smith; Javad Hashemi. *Fundamentos de la ciencia e ingenier3a de materiales*. McGrawHill, 2006.
- [12] Centro de investigaci3n metal3rgica Azterlan. Cursos de fundici3n, 2006/2016.
- [13] Esther Garc3a Cueto et al. Influencia de la temperatura del revenido en un acero aleado. 2016.
- [14] AEN/CTN 36 Siderurgia. Definici3n y clasificaci3n de los tipos de acero. *AENOR*, 2014-09-12.
- [15] R. Balart Gimeno; L. S3nchez N3cher; J. L3pez Mart3nez. *Materials Per a L'enginyeria*. Universitat Polit3cnica de Val3ncia, 2004.
- [16] Aceros de Llodio S.A. *Cat3logo de aceros de construcci3n*. Llodio, Alava, 1974. 185-200.
- [17] J.M. S3nchez-Mar3n; J.M. Lasheras. *Conocimiento de materiales*. Editorial Donostiarra, 1987. Cap. XXVII.

- [18] Ingeniosos. Diagramas ttt: Perlita, bainita y martensita, 2024-10-16. <https://lawebdeingeniosos.com/diagramas-ttt-perlita-bainita-y-martensita/>.
- [19] EcuRed. Bainita, 2024-10-23. <https://www.ecured.cu/Bainita>.
- [20] R. A. Grange; H. M. Stewart. The temperature range of martensite formation. *The American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers*, 1946. p 467.
- [21] Iowa State University John D. Verhoeven. *Fundamentos de metalurgia física*. Editorial Limusa, 1987.
- [22] Matías Alvarez. Ensayo jominy y templabilidad, 2019. Universidad de Santiago de Chile. Metalurgia.
- [23] American Society for Testing and Materials. Standard test methods for determining hardenability of steel. *ASTM*, 2020-11-16.
- [24] Tushar Sonar, Sachin Lomte, and Chandrashekhar Gogte. Cryogenic treatment of metal – a review. *Materials Today: Proceedings*, 5(11, Part 3):25219–25228, 2018.
- [25] Jon L. Dossett; George E. Totten. Cold and cryogenic treatment of steel. *ASM Handbook, Volume 4A, Steel Heat Treating Fundamentals and Processes*, 2013.
- [26] L.A Alava; P. Gacetabeitia; I. Gallastegi; L.A. Hurtado; J.M. Murua. Austenite stability o austempered ductile iron (adi) in sub-zero conditions. *Word Foundry Organization*, 2014.
- [27] Germán Prieto. Estudio del efecto de tratamientos térmicos de criogenia sobre el comportamiento tribológico y la tenacidad a. *Universidad Nacional del Sur*, 2015.
- [28] ASTM International. Standard test methods for determining the inclusion content of steel. *E45-18a*, 2023.
- [29] Marta Gonzalez. Calidad metalúrgica de los aceros para moldes de inyección de aluminio. *Azterlan*, 2021.
- [30] North American Die Casting Association. Special quality die steel heat treatment acceptance criteria for die casting dies, 2022. p 2, 10.
- [31] Kind and Co. Edelstahlwerk. Materials catalogue. sophisticated materials solutions, 9-2023.