

PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DEL PERÚ

FACULTAD DE CIENCIAS E INGENIERÍA



**DESARROLLO DE TÉCNICA DE ANÁLISIS PARA LA
DETERMINACIÓN DEL TAMAÑO DE GRANO AUSTENÍTICO
PREVIO EN ACEROS BONIFICADOS UTILIZADOS EN BOLAS
DE MOLINO**

**Tesis para optar el Título Profesional de Ingeniero Mecánico,
que presenta el bachiller:**

DENNIS STEVEN ANCHANTE SOTELO

ASESOR: Rolando Mario Nuñez Monrroy

San Miguel, febrero del 2020



PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DEL PERÚ
FACULTAD DE CIENCIAS E INGENIERÍA

TEMA DE TESIS PARA OPTAR EL TÍTULO DE INGENIERO MECÁNICO

TÍTULO : **DESARROLLO DE TÉCNICA DE ANÁLISIS PARA LA DETERMINACIÓN DEL TAMAÑO DE GRANO AUSTENÍTICO PREVIO EN ACEROS BONIFICADOS UTILIZADOS EN BOLAS DE MOLINO**

ÁREA : Materiales

PROPUESTO POR : Ing. Rolando M. Núñez Monrroy

ASESOR : Ing. Rolando M. Núñez Monrroy

TESISTA : Dennis Steven Anchante Sotelo

CÓDIGO : 20120034

FECHA : 31 de enero del 2020

DESCRIPCIÓN Y OBJETIVOS:

La demanda nacional de bolas de molino para minería no puede satisfacerse con la producción local, por ello surge la necesidad de adquirirlas a través de proveedores extranjeros. Dichas bolas son consideradas medios de molienda, estas pasan por un control de calidad basado en el análisis de su composición química y de su dureza volumétrica. Se ha encontrado que muchas de las bolas colocadas en operación llegan a fallar por rotura, mucho antes del tiempo de vida estimado.

La principal propiedad mecánica que va a determinar la rotura de las bolas es la tenacidad de estas, la cual tiene una relación directa con el tamaño de grano austenítico previo. A medida que el tamaño de grano es más fino, la tenacidad es mayor. En este contexto, el presente tema de tesis busca desarrollar una técnica de análisis que permita determinar el tamaño de grano austenítico previo en aceros con microestructura 100% martensítica utilizados en bolas de molino de modo que dicho análisis se sume a las pruebas del control de calidad.



Rolando Núñez Monrroy



PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DEL PERÚ
FACULTAD DE CIENCIAS E INGENIERÍA

TEMA DE TESIS PARA OPTAR EL TÍTULO DE INGENIERO MECÁNICO

**DESARROLLO DE TÉCNICA DE ANÁLISIS PARA LA
DETERMINACIÓN DEL TAMAÑO DE GRANO AUSTENÍTICO
PREVIO EN ACEROS BONIFICADOS UTILIZADOS EN BOLAS DE
MOLINO**

Introducción

1. Fundamentos Teóricos
2. Procedimiento Experimental
3. Análisis de Resultados

Conclusiones

Bibliografía

Ing. Rolando M. Núñez Monrroy
Asesor

RESUMEN

En el presente trabajo de tesis se busca desarrollar una técnica y un protocolo de análisis para determinar el tamaño de grano austenítico previo en bolas de acero con tratamiento térmico de temple y revenido utilizadas en molienda de minerales. Se tiene como finalidad probar diversas metodologías para que a través del ensayo metalográfico se pueda revelar el tamaño de grano austenítico previo y realizar la cuantificación del tamaño de grano.

Debido a la dificultad para revelar los granos de austenita en aceros con tratamiento térmico de temple y revenido con una metodología clásica de ataque metalográfico, se optó por evaluar distintos métodos que posibiliten la observación de los límites de grano de austenita previa a temperatura ambiente. Para ello, se contaron con varias muestras de distintas bolas de acero, las cuales fueron caracterizadas según su composición química, dureza volumétrica y microestructura para posteriormente utilizar los métodos que revelasen los límites de grano de austenita previa en ellas. Se probaron cinco primeros métodos, los cuales están basados en investigaciones realizadas por diversos autores y considerados en la norma ASTM E112-13, en dichos métodos se combinan reactivos como el “picral” y variaciones de este, en conjunto con procedimientos que involucran someter a las muestras a calentamiento en horno a elevadas temperaturas antes del ataque con reactivos.

No se obtuvieron resultados exitosos luego de evaluar los cinco primeros métodos extraídos de la bibliografía, se desarrolló un método basado en el uso de la Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) y modificación de las condiciones de calentamiento en horno, con el cual se logró revelar notablemente los límites de grano en todas las muestras en las que fue aplicado. La calorimetría diferencial de barrido se usó para determinar las temperaturas críticas superior e inferior de los aceros y así determinar con precisión la temperatura para el tratamiento previo antes del ataque metalográfico sin inducir crecimiento de grano.

Una vez obtenidas las micrografías de los granos de austenita previa de las muestras de bolas de acero, se procedió a determinar el tamaño de grano haciendo uso de los métodos comparativo y planimétrico detallados en la norma ASTM E112-13, con los que

a través de patrones comparativos y software de cuantificación por el método planimétrico se logró determinar el tamaño de grano.





A mis padres Karin y Rafael, por todo el apoyo brindado y la confianza depositada. A mis hermanos Rolando y Donovan por ser buenos hermanos, por todo el tiempo que la distancia no nos dejó compartir. A mi Nona y a mi Yemo, por la motivación, el cariño y la escucha. Finalmente, dedico este trabajo a mi muy querida Tifani Ramirez por haber estado a mi lado en las buenas y en las malas todos estos años, apoyándome, motivándome, siempre estaré agradecido por tanto cariño y aprecio, agradezco a Dios por haber puesto a tan buena persona en mi camino y por haberme permitido llegar hasta aquí.

AGRADECIMIENTOS

Varias personas contribuyeron a la realización de la presente Tesis de manera directa e indirecta. A todas ellas les expreso mis más sinceros agradecimientos.

A mi buen amigo y asesor de tesis el Ing. Rolando Nuñez de quien me siento profundamente agradecido, por la paciencia, ánimos, orientación, confianza, consejos y sobre todo el valioso tiempo dedicado en cada una de las etapas de la tesis desde los ensayos que demandaron muchas arduas horas de trabajo hasta las revisiones finales. Su apoyo ha sido crucial para la conclusión de este trabajo. Mil gracias profe.

Mi entero agradecimiento a todos quienes trabajan en el Laboratorio de Materiales, por su amistad y por su ayuda. Agradezco especialmente a mis compañeros y amigos del Laboratorio de Materiales: Guille, Kelly, Santos, Rosel, Wilber, Paul; quienes muchas veces dedicaron parte de su tiempo para ayudarme con los ensayos y a la vez transmitirme conocimiento. Ha sido muy grato trabajar con grandes profesionales.

Asimismo, quisiera agradecer a todos los profesores de Ingeniería Mecánica, por aportar a mi formación como profesional. Agradezco al Ing. Joel López, al Ing. Giuliano Soria y al Ing. Enrique Barrantes, por permitirme desempeñarme como Instructor en el Laboratorio de Energía, experiencia que contribuyó mucho en mi formación. Agradezco en especial al Dr. Luis Chirinos por la confianza, apoyo, consejos, por la motivación para culminar mi tesis y seguir creciendo como profesional.

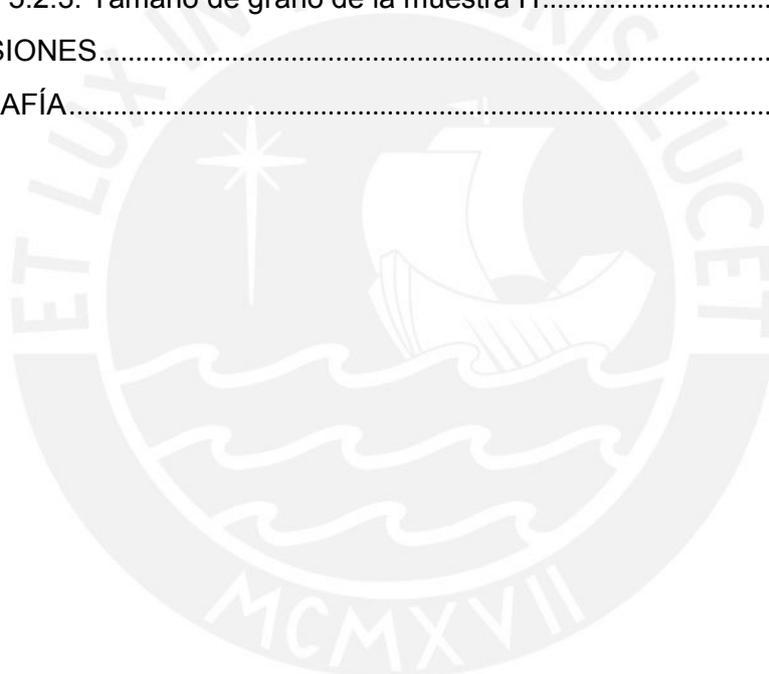
Estoy eternamente agradecido con la PUCP ya que a través de la Beca BEAS (Beca de Estímulo Académico Solidario) me fue posible realizar mis estudios universitarios a pesar de contar con bajos recursos económicos y también realizar un intercambio académico en otro país gracias a una de las becas de movilidad estudiantil. Es una muestra de los valores de la Universidad: brindar una formación de excelencia, en un contexto caracterizado por el pluralismo, la solidaridad y el compromiso con el desarrollo del país.

ÍNDICE

ÍNDICE DE TABLAS	xi
ÍNDICE DE ILUSTRACIONES	xii
LISTA DE SÍMBOLOS	xvii
INTRODUCCIÓN.....	1
CAPÍTULO 1 – FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	3
1. Generalidades de la etapa de molienda.....	3
2. Molinos	3
2.1 Molinos de bolas convencionales	5
2.2 Molinos autógenos	5
3. Bolas de molino.....	6
3.1 Bolas de acero	7
3.2 Bolas de hierro fundido.....	8
4. Aceros bonificados	10
4.1 Temple y revenido	12
4.1.1 Austenización.....	14
4.1.2 Enfriamiento	15
4.1.3 Revenido.....	17
4.2. Efecto de los elementos de aleación en la templabilidad	18
4.3. Efecto del tamaño de grano en la templabilidad	19
4.4. Influencia del tamaño de grano en los aceros	19
5. Revelado de los límites de grano austenítico previo (PAG).....	20
5.1 Ataque químico (<i>Chemical Etching</i>).....	20
5.2 Ajuste de las condiciones de post austenización	21
5.3 Método de Oxidación (<i>Oxidation Etching</i>).....	22
5.4 Ataque térmico (<i>Thermal Etching</i>):.....	23
6. Determinación del tamaño de grano austenítico previo.....	23
6.1 Método de interceptación	24
6.2 Método planimétrico.....	24

6.3 Método de comparación.....	24
7. Revisión de la literatura.....	26
8. Calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	31
CAPÍTULO 2 – PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	34
1. Caracterización del material de ensayo	34
1.1. Análisis Químico	35
1.2. Dureza Volumétrica.....	35
1.3. Caracterización Microestructural.....	37
2. Técnicas de revelado de granos de austenita previa.....	38
2.1. Método 1	38
2.2. Método 2	39
2.3. Método 3	40
2.4. Método 4	40
2.5. Método 5	41
2.6. Método 6	42
3. Medición del tamaño de grano de austenita previa.....	45
3.1. Medición del tamaño de grano por el método comparativo	46
3.2. Medición del tamaño de grano usando “ <i>OLYMPUS Stream</i> ”.....	47
CAPÍTULO 3 – ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	48
1. Resultados del análisis químico.....	48
2. Resultados de la dureza volumétrica.....	48
3. Resultados de la caracterización microestructural	49
4. Resultados de las técnicas de revelado de austenita previa	51
4.1. Método 1	51
4.2. Método 2	52
4.3. Método 3	53
4.4. Método 4	54
4.5. Método 5	55

4.6. Método 6	66
5. Medición del tamaño de grano de austenita previa	71
5.1. Medición del tamaño de grano por el método comparativo	72
5.1.1. Tamaño de grano de la muestra C	72
5.1.2. Tamaño de grano de la muestra 1	74
5.1.3. Tamaño de grano de la muestra H	76
5.2. Medición del tamaño de grano usando “ <i>OLYMPUS Stream</i> ”	79
5.2.1. Tamaño de grano de la muestra C	79
5.2.2. Tamaño de grano de la muestra 1	80
5.2.3. Tamaño de grano de la muestra H	84
CONCLUSIONES	88
BIBLIOGRAFÍA	90



ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Valores de la severidad de enfriamiento para distintos medios	17
Tabla 2. Influencia del tamaño de grano en los aceros.....	20
Tabla 3. Clasificación de cartillas patrón para el método de comparación.....	25
Tabla 4. Composición química de los tres aceros micro aleados	27
Tabla 5. Condiciones de austenización para el TT1.....	27
Tabla 6. Reactivos más favorables para revelado de granos	28
Tabla 7. Ensayos realizados y resultados.....	28
Tabla 8. Resultados TT6.....	28
Tabla 9. Análisis químico de muestras empleadas.....	48
Tabla 10. Resultados del ensayo de dureza en escala HRC.....	49
Tabla 11. Dureza volumétrica VH.....	49
Tabla 12. Resultados del DSC	66
Tabla 13. Resultados obtenidos para la muestra C y promedio final	80
Tabla 14. Resultados obtenidos para la muestra 1 y promedio final	80
Tabla 15. Resultados obtenidos para la muestra H y promedio final	85
Tabla 16. Resumen de resultados del tamaño de grano austenítico previo (G)	85

ÍNDICE DE ILUSTRACIONES

Figura 1. Esquema del proceso de molienda	3
Figura 2. Molino de tambor	4
Figura 3. Molino agitador	4
Figura 4. Molino de bolas.....	5
Figura 5. Molino SAG en Cadia Valley Operations-Australia	6
Figura 6. Proceso de fabricación de bolas forjadas.....	7
Figura 7. Bolas laminadas de acero de alto carbono	8
Figura 8. Bolas de hierro fundido blanco de alto cromo.....	9
Figura 9. Microestructura de bolas comerciales de hierro fundido blanco de alto cromo.	9
Figura 10. Efecto del contenido de carbono en la resistencia de los aceros. UTS (<i>Ultimate Tensile Strength</i>), Resistencia máxima a la tracción; YS (<i>Yield Strength</i>), Resistencia a la fluencia.....	10
Figura 11. Efectos de la velocidad de enfriamiento en la microestructura.....	11
Figura 12. Rango de temperaturas para tratamientos térmicos. Temple (<i>Hardening</i>)..	12
Figura 13. Tratamiento térmico de temple y revenido	13
Figura 14. Efecto de los elementos de aleación y del tamaño de la sección en la templabilidad de los aceros SAE-AISI 4140 y SAE-AISI 1040	14
Figura 15. Microestructura austenítica revelada por grabado térmico.....	15
Figura 16. Microestructura martensítica	16
Figura 17. Efecto del contenido de carbono en el revenido de aceros al carbono simples	18

Figura 18. Ejemplo de cartillas patrón de Placa I y Placa II (izquierda a derecha) con tamaño de grano 3 G a un aumento de 100X	25
Figura 19. Ejemplo de cartillas patrón de Placa III y Placa IV (izquierda a derecha) con tamaño de grano de 0,090 mm (diámetro nominal) a 75X y 3 G a 100X respectivamente	25
Figura 20. Esquema del TT1	27
Figura 21. Micrografías con T_{γ} igual a 1000 °C: i) TiV con TT1/E2, ii) V con TT1/E2, iii) Ti con TT4/E2.....	29
Figura 22. Micrografías con T_{γ} igual a 1000 °C com ataque térmico (TT6): i) TiV, ii) V, iii) Ti	30
Figura 23. Flujo de calor de un DSC.....	32
Figura 24. Gráficas del flujo de calor de un DSC.....	32
Figura 25. Curva DSC obtenida de una muestra de acero SAE 107 para identificar las transiciones de fase	33
Figura 26. Trozos de acero de bolas de molino	34
Figura 27. Espectrómetro de emisión óptica Magellan Q8.....	35
Figura 28. Máquina para el ensayo de dureza Rockwell C	36
Figura 29. Esquema de barrido de dureza.....	36
Figura 30. Herramientas utilizadas en la preparación metalográfica	37
Figura 31. Equipo NETZSCH STA 449F3 usado para DSC	43
Figura 32. Curva DSC típica de un acero 9Cr-1Mo-0.1C obtenida durante un calentamiento lento hasta el estado líquido y su posterior enfriamiento hasta temperatura ambiente	43
Figura 33. Curva de calentamiento para la obtención de temperaturas críticas en DSC	44

Figura 34. Microestructura de la muestra A con: (a) 100X, (b) 200X, (c) 500X y (d) 1000X	50
Figura 35. Microestructura de la muestra C con: (a) 100X, (b) 200X, (c) 500X y (d) 1000X	51
Figura 36. Microestructura de la muestra 1 con: (a) 100X, (b) 200X, (c) 500X y (d) 1000X	52
Figura 37. Microestructura de la muestra 2 con: (a) 100X, (b) 200X, (c) 500X y (d) 1000X	53
Figura 38. Microestructura de la muestra E con: (a) 100X, (b) 200X, (c) 500X y (d) 1000	54
Figura 39. Microestructura de la muestra H con: (a) 100X, (b) 200X, (c) 500X y (d) 1000	55
Figura 40. Método 1 aplicado en: la muestra A con (a) 100X, (b) 500X; muestra C con (c) 100X, (d) 500X; muestra 1 con (e) 100X, (f) 500X.....	56
Figura 41. Método 1 aplicado en: la muestra 2 con (a) 100X, (b) 500X; muestra E con (c) 100X, (d) 500X; y muestra H con (e) 100X, (f) 500X.....	57
Figura 42. Método 2 aplicado en: la muestra A con (a) 100X, (b) 500X; muestra C con (c) 100X, (d) 500X; muestra 1 con (e) 100X, (f) 500X.....	58
Figura 43. Método 2 aplicado en: la muestra 2 con (a) 100X, (b) 500X; muestra E con (c) 100X, (d) 500X; y muestra H con (e) 100X, (f) 500X.....	59
Figura 44. Método 3 aplicado en: la muestra A con (a) 100X, (b) 500X; muestra C con (c) 100X, (d) 500X; muestra 1 con (e) 100X, (f) 500X.....	60
Figura 45. Método 3 aplicado en: la muestra 2 con (a) 100X, (b) 500X; muestra E con (c) 100X, (d) 500X; y muestra H con (e) 100X, (f) 500X.....	61

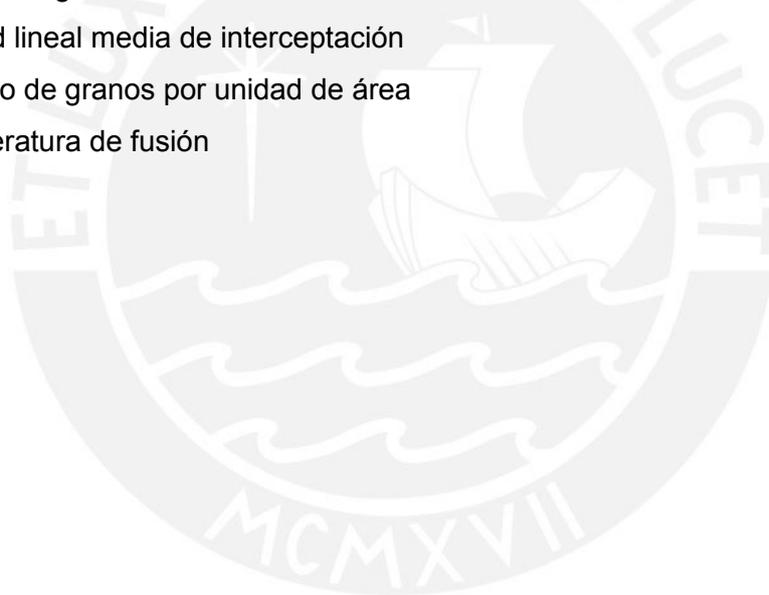
Figura 46. Método 4 aplicado en: la muestra A con (a) 100X, (b) 500X; muestra C con (c) 100X, (d) 500X; muestra 1 con (e) 100X, (f) 500X.....	62
Figura 47. Método 4 aplicado en: la muestra 2 con (a) 100X, (b) 500X; muestra E con (c) 100X, (d) 500X; y muestra H con (e) 100X, (f) 500X.....	63
Figura 48. Método 5 aplicado en: la muestra A con (a) 100X, (b) 500X; muestra C con (c) 100X, (d) 500X; muestra 1 con (e) 100X, (f) 500X.....	64
Figura 49. Método 5 aplicado en: la muestra 2 con (a) 100X, (b) 500X; muestra E con (c) 100X, (d) 500X; y muestra H con (e) 100X, (f) 500X.....	65
Figura 50. Gráfica DSC obtenida para la muestra C	67
Figura 51. Gráfica DSC obtenida para la muestra 1.....	68
Figura 52. Gráfica DSC obtenida para la muestra H.....	69
Figura 53. Método 6 aplicado en la muestra C con 500 X a: (a) 746 °C, (b) 777 °C; (c) 827 °C y (d) 877 °C.....	70
Figura 54. Método 6 aplicado en: a) muestra 1 a 746 °C con 500X, (b) muestra H a 758 °C con 500X.....	71
Figura 55. Método 6 aplicado en la muestra C con 500X.....	73
Figura 56. Método 6 aplicado en la muestra 1 con 500X	75
Figura 57. Método 6 aplicado en la muestra H con 500X.....	78
Figura 58. Reconocimiento de granos por el software en la muestra C (método 6) con 500X	81
Figura 59. Distribución porcentual del tamaño de grano para la muestra C (método 6). Tamaño de grano G (abscisas), porcentaje del área reconocida por el software (ordenadas).....	82
Figura 60. Reconocimiento de granos por el software en la muestra 1 (método 6) con 500X	83

Figura 61. Distribución porcentual del tamaño de grano para la muestra 1 (método 6). Tamaño de grano G (abscisas), porcentaje del área reconocida por el software (ordenadas).....	84
Figura 62. Reconocimiento de granos por el software en la muestra H (método 6) con 500X	86
Figura 63. Distribución porcentual del tamaño de grano para la muestra H (método 6). Tamaño de grano G (abscisas), porcentaje del área reconocida por el software (ordenadas).....	87



LISTA DE SÍMBOLOS

- γ : Fase austenítica del diagrama Fe-C
- A_3 : Temperatura crítica superior de los aceros hipoeutectoides
- A_1 : Temperatura crítica inferior para aceros hipoeutectoides e hipereutectoides
- A_{cm} : Temperatura crítica superior de los aceros hipereutectoides
- α : Fase ferrítica del diagrama Fe-C
- Fe_3C : Fase denominada cementita
- M_s : Temperatura del inicio de la transformación martensítica en los aceros
- M_f : Temperatura del fin de la transformación martensítica en los aceros
- H: Severidad del medio de enfriamiento en el temple
- G: Tamaño de grano ASTM
- $\bar{\rho}$: Longitud lineal media de interceptación
- N_A : Número de granos por unidad de área
- T_m : Temperatura de fusión



INTRODUCCIÓN

Desde la década de los setenta, el Perú ha experimentado un crecimiento significativo en la exportación de metales, ello se debe al desarrollo de la industria minera y a sus cada vez más optimizados procesos de producción.

Uno de los procesos mineros más importantes es el de la etapa de conminución, cuyo objetivo es liberar las partículas del mineral que se encuentran en las rocas. A su vez, dicho proceso se divide en dos etapas: chancado y molienda. En la etapa de molienda se busca reducir aún más el tamaño de las partículas provenientes del chancado, para ello es necesario el uso de grandes molinos giratorios.

Los molinos giratorios usados comúnmente en el proceso de molienda son: molinos de barras y molinos de bolas. Sin embargo, en plantas concentradoras más modernas se han introducido los molinos SAG y AG (semiautógenos y autógenos, respectivamente). Tanto los molinos de bolas como los molinos SAG usan como medio de molienda una gran cantidad de bolas de acero, cuya composición química y proceso de fabricación les brindan las propiedades que son requeridas en la molienda de un determinado mineral.

Dichas bolas suelen estar hechas de acero forjado, hierro fundido, y aleación de hierro fundido blanco. El tiempo de vida de las bolas está limitado por propiedades como la resistencia al impacto, la resistencia a la abrasión y la resistencia a la corrosión. Estos medios de molienda representan una parte significativa de los costos en las plantas concentradoras debido principalmente a su desgaste, por lo tanto, es crucial mejorar la relación costo-desgaste asociada con estos materiales.

Actualmente, la producción nacional de bolas de molienda no se da abasto para satisfacer la demanda de diversas plantas concentradoras, por ello, estas recurren a fabricantes extranjeros. El control de calidad de las bolas provenientes del extranjero se realiza verificando la composición química y la dureza volumétrica de las mismas. Sin embargo, en algunos casos dichas bolas llegan a fallar durante la operación de molienda debido a que el control de calidad realizado no es del todo suficiente para asegurar que cumplirán con las propiedades necesarias para la molienda de un determinado mineral.

Para ejemplificar lo mencionado se suponen dos bolas de acero bonificadas, ambas con la misma composición química y dureza volumétrica, en operación una cumplió con su tiempo de vida mientras que la otra no.

Con la finalidad de encontrar una metodología que asegure que las bolas elegidas serán las más apropiadas para cumplir con las exigencias del proceso de molienda y por ende buscar reducir los costos provenientes del consumo de medios de molienda, se analizará la microestructura de las bolas y se determinará el tamaño de grano austenítico previo correspondiente. El tamaño de grano austenítico es un factor determinante para la obtención de propiedades tales como dureza, ductilidad, resistencia y principalmente tenacidad.

Objetivo General:

El objetivo general de la presente tesis es desarrollar una técnica y un protocolo de análisis para determinar el tamaño de grano austenítico previo en bolas de molino, con la finalidad de establecer una metodología con la que a través del tamaño de grano austenítico se puedan validar las propiedades necesarias que debe tener el material para colocarse en operación.

Objetivos específicos:

Los objetivos específicos son nombrados a continuación:

- Evaluar distintos métodos para realizar el revelado del grano austenítico previo mediante el proceso de ataque metalográfico.
- Desarrollar una metodología experimental que permita revelar de forma notable los límites de grano austenítico previo para el acero de las bolas de molino.
- Determinar el tamaño de grano austenítico previo haciendo uso de patrones de comparación de distintos tamaños de grano de acuerdo con la norma ASTM E112.

CAPÍTULO 1

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

1. Generalidades de la etapa de molienda

La molienda es un proceso esencial para la separación eficiente de minerales, y es a menudo considerada la clave para un buen procesamiento del mineral. Durante esta etapa, las partículas son reducidas por una combinación de impacto y abrasión, ya sea en seco o en suspensión en agua. Se realiza en recipientes cilíndricos rotatorios hechos de acero llamados molinos, los cuales contienen una carga de cuerpos aplastantes (medios de molienda), capaces de moverse libremente dentro del molino triturando las partículas del mineral (Figura 1). La etapa de molienda es muchas veces el proceso que consume mayor energía en una planta concentradora de mineral, llegando a representar hasta el 50% del total de energía consumida en dicha planta. [1]

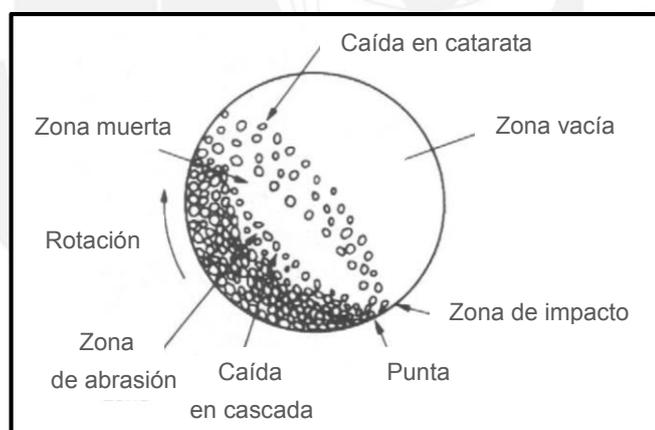


Figura 1. Esquema del proceso de molienda. [1]

2. Molinos

Los molinos pueden clasificarse de acuerdo a la forma en que el movimiento es transmitido a la carga en molinos de tambor (Figura 2) y molinos agitadores (Figura 3). En los molinos de tambor el movimiento es transmitido a la carga a través del giro de la cubierta del molino y los medios de molienda pueden ser barras de acero, bolas o la roca misma. Se usan mayormente para la molienda gruesa, en la cual las partículas de entre 5 y 250 mm son reducidas en tamaño hasta entre 40 y 300 μm . A diferencia de los

molinos de tambor, los molinos agitadores tienen una cubierta orientada de forma horizontal o vertical estacionaria. El movimiento es transmitido hacia la carga por un agitador interno que consta de un eje central al que están unidos pasadores o discos de diversos diseños. Los molinos agitadores se usan mayormente en molienda fina (15-40 μm) y ultra fina (<15 μm). [1]

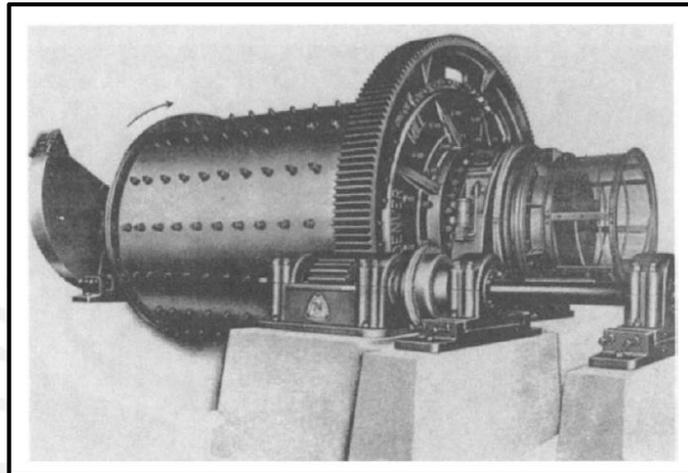


Figura 2. Molino de tambor. [1]

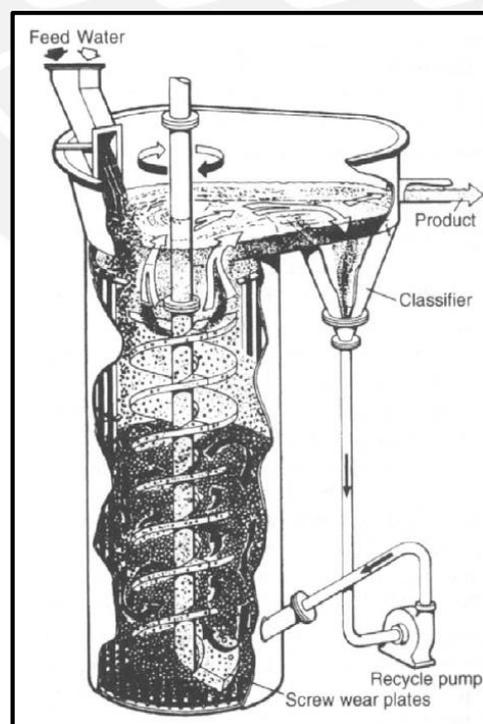


Figura 3. Molino agitador. [1]

2.1 Molinos de bolas convencionales

Estos molinos hacen uso de bolas de acero, de hierro fundido o de aleaciones de hierro fundido blanco como medios de molienda, razón por la cual son llamados “molinos de bolas”. Se usan bolas debido a que poseen una mayor área superficial por unidad de peso que las barras y son más adecuadas para obtener partículas finas. Los molinos de bolas poseen una relación de longitud a diámetro de 1,5 a 1 y menos (Figura 4). [1]

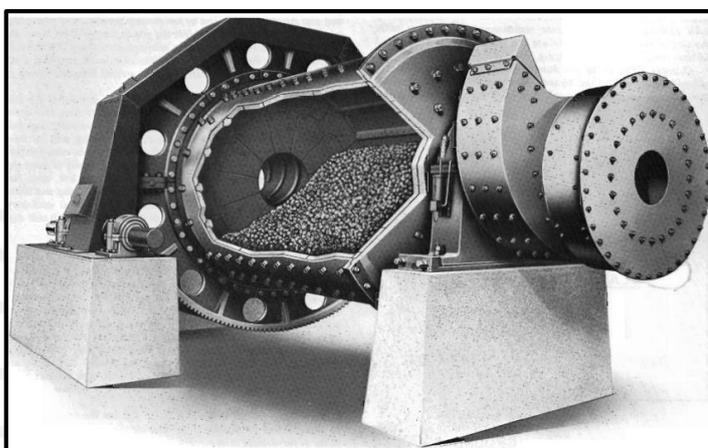


Figura 4. Molino de bolas. [2]

2.2 Molinos autógenos

Uno de los más recientes desarrollos en la industria minera es el uso de molinos autógenos (AG) y semi-autógenos (SAG). Un molino AG es aquel molino de tambor que usa al mismo mineral como medio de molienda, este debe contener piezas capaces de actuar como medio de molienda. Por otro lado, un molino SAG (Figura 5) es un molino que utiliza bolas de acero además del mineral como medios de molienda. La relación de aspecto de estos molinos está definida como la relación de diámetro a longitud y se dividen en tres grupos principales: molinos de alta relación de aspecto, donde el diámetro es 1,5-3 veces mayor que la longitud; “molinos cuadrados”, donde el diámetro es aproximadamente igual a la longitud; y molinos de baja relación de aspecto, donde la longitud es 1,5-3 veces mayor que la del diámetro. Su ventaja frente a los molinos de bolas convencionales es que pueden realizar una molienda muy fina hasta en una sola etapa de molido, sin emplear etapas intermedias de molienda. Además, permiten una reducción en costos de mantenimiento dado que el molino SAG se convierte en el rotor

de un motor síncrono, es así que el torque se transmite mediante el campo magnético entre el estator y rotor dejando atrás elementos tales como cajas reductoras y acoplamientos. [2]

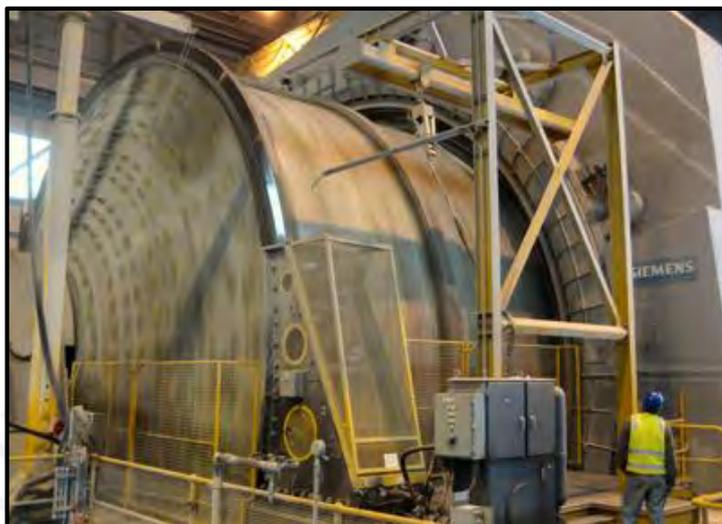


Figura 5. Molino SAG en Cadia Valley Operations-Australia. **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**

3. Bolas de molino

Aproximadamente el 53% de los circuitos de molienda alrededor del mundo usan molinos de bolas, y 38% usan molinos AG o SAG, y por lo tanto cerca del 90% de las operaciones mineras en el mundo usan bolas como medios de molienda [3]. Para poder seleccionar el material de fabricación de unas bolas de molino se deben tener algunas consideraciones tales como: su resistencia final al desgaste, la disponibilidad de proveedores, las características del mineral, los parámetros de molienda, entre otros. Un mineral de alta dureza puede maximizar el desgaste por abrasión de un medio de molienda, una tenacidad adecuada del medio de molienda puede evitar rupturas repentinas; además, en molienda húmeda surgirá el fenómeno de corrosión como uno de los factores más influyentes en el desgaste del medio de molienda. [4]

Las bolas de molino usadas en la industria minera están fabricadas en su mayoría de acero y de hierro fundido blanco con alto contenido de cromo. También existen diversos procesos de fabricación para cada tipo de material y varios fabricantes a nivel nacional como a nivel internacional.

3.1 Bolas de acero

El principal acero de uso comercial es el acero de alto carbono de baja aleación (0,6-1,4% C), el cual es el acero más duro, resistente, y menos dúctil entre todos los tipos de acero. Se utiliza habiéndole hecho previamente un tratamiento térmico de temple y revenido para alcanzar mejores propiedades contra el desgaste por abrasión que las de otros aceros. [4]

Para fabricar bolas de acero de alto carbono se recurre a los procesos de forja (Figura 6) y laminación (Figura 7). A través del proceso de forja se pueden alcanzar durezas de hasta 64 HRC y los diámetros comercialmente usados varían usualmente entre los 20 y 150 mm; además, se obtiene una geometría perfecta del medio de molienda, lo cual resulta en un área de contacto máxima con el mineral y una ausencia de imperfecciones en la superficie del medio de molienda. Sin embargo, la producción de bolas de molienda por forja consume más energía en comparación con la laminación y produce un gran porcentaje de desperdicios. [5]

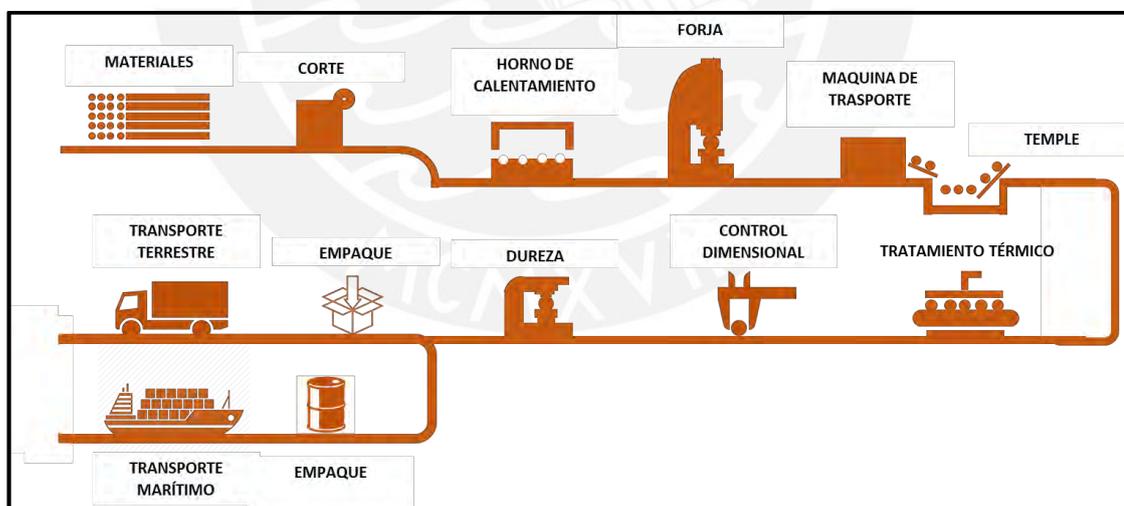


Figura 6. Proceso de fabricación de bolas forjadas.

Las bolas de acero laminadas son fabricadas usando el método de laminación helicoidal, y consiguen obtener, al igual que las bolas forjadas, una geometría perfecta y sin imperfecciones. Comercialmente la dureza de las bolas llega hasta los 65 HRC, poseen un diámetro de entre 16 a 125 mm. A comparación del proceso de forja, la laminación de bolas de molienda consume mucho menos energía en la producción lo que se

traduce en una reducción de costos, produce un bajo porcentaje de desperdicio, permite una dureza homogénea y por lo tanto un desgaste más efectivo. [5]



Figura 7. Bolas laminadas de acero de alto carbono. [6]

3.2 Bolas de hierro fundido

Las bolas de hierro fundido blanco de alto cromo (Figura 8) poseen una aleación de hierro, cromo y carbono. La cantidad de cromo varía entre 12 a 30%, la cantidad de carbono entre 1,8 a 4%, y comercialmente se le agrega entre 0,3 a 1,2% de silicio y también manganeso, el resultado es una aleación altamente resistente al desgaste. La alta resistencia al desgaste abrasivo de este tipo de aleaciones se debe a la presencia del carburo M_7C_3 en la microestructura. El carburo en mención representa entre 10-40% del volumen de la aleación, posee una dureza entre 1400 a 1800 HV y a medida que se incrementa el contenido de carbono en la aleación se crean más carburos M_7C_3 , y como resultado se obtiene una mayor resistencia al desgaste del medio de molienda. [7]

La microestructura del hierro fundido blanco de alto cromo suele ser bastante heterogénea (Figura 9), esto depende de factores como la composición química de la aleación, la segregación de elementos durante la solidificación, y la velocidad de enfriamiento. Se puede lograr una estructura más homogénea a través de tratamientos térmicos que traerán consigo la formación de microconstituyentes más resistentes al desgaste. Por lo general, el tratamiento térmico que se realiza para lograr la homogeneización de la microestructura es el temple, en el cual se desestabiliza la austenita y posteriormente se realiza un enfriamiento rápido. La resistencia al desgaste

se alcanzará de manera exitosa si la matriz metálica puede evitar que los carburos sean fracturados o removidos de sí misma por la acción de agentes abrasivos. [7]



Figura 8. Bolas de hierro fundido blanco de alto cromo.[8]



Figura 9. Microestructura de bolas comerciales de hierro fundido blanco de alto cromo. [9]

Las bolas de hierro fundido blanco de alto cromo implican un alto consumo de energía y generación de desperdicios durante su producción. Pueden alcanzar valores de dureza alrededor de 65 HRC con contenidos de carbono entre 2,5-4,2% y diámetros comerciales entre 16 a 150 mm. [5]

Por otro lado, también existen las bolas de hierro fundido gris, en las cuales resalta la presencia de imperfecciones en la superficie, además del alto consumo de energía y alto porcentaje de desperdicios que demanda su producción. El valor de dureza al que se llega normalmente en este tipo de bolas está alrededor de 50 HRC con contenidos de carbono de 2,5 a 3,5% y diámetros comerciales entre 40 a 120 mm. [5]

4. Aceros bonificados

La cantidad de carbono presente en los aceros influye en sus propiedades mecánicas, tales como resistencia, dureza y ductilidad. A medida que el contenido de carbono es aumentado, es posible obtener aceros más resistentes, pero con cierta disminución de ductilidad, aunque esta aún es lo suficientemente alta para satisfacer muchas aplicaciones de ingeniería (Figura 10). La ventaja que presentan los aceros frente a otros materiales es su capacidad para alcanzar altas resistencias a través del tratamiento térmico conservando aún cierto grado de ductilidad, además si se aplicase dicho tratamiento a un acero con alto contenido de carbono, este podría alcanzar niveles de resistencia aún mayores. [10]

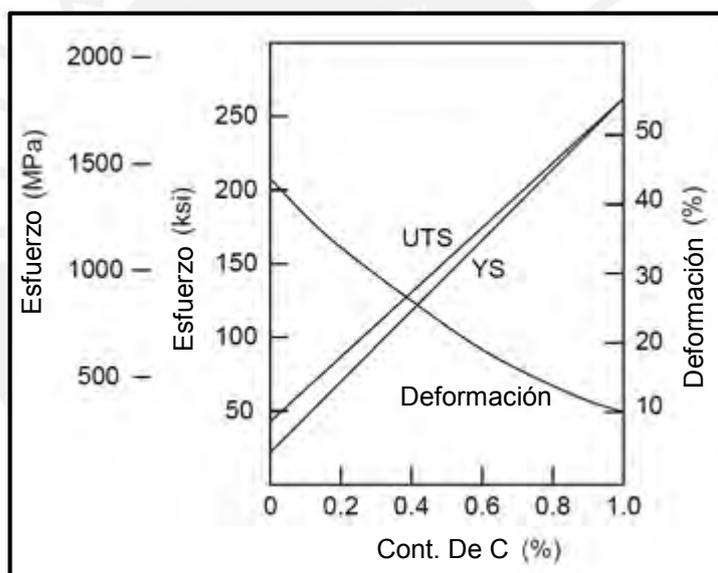


Figura 10. Efecto del contenido de carbono en la resistencia de los aceros. UTS (*Ultimate Tensile Strength*), Resistencia máxima a la tracción; YS (*Yield Strength*), Resistencia a la fluencia. [10]

Los tratamientos térmicos a los que los aceros pueden ser sometidos también pueden proporcionar propiedades de conformabilidad, maquinabilidad, entre otras. Existen diversos tratamientos térmicos, entre ellos resaltan el recocido total o de regeneración, el recocido de globulización o esferoidizado, el recocido de alivio de tensiones, el normalizado y el proceso de temple y revenido; los aceros tratados con este último se denominan “aceros bonificados”. En todos los procesos antes mencionados, el acero es calentado hasta cierta temperatura y luego enfriado, serán la temperatura a la cual sea

calentado y la velocidad con que se enfríe los que determinarán la estructura resultante del acero y, por ende, las propiedades mecánicas que este poseerá (Figura 11). [10]

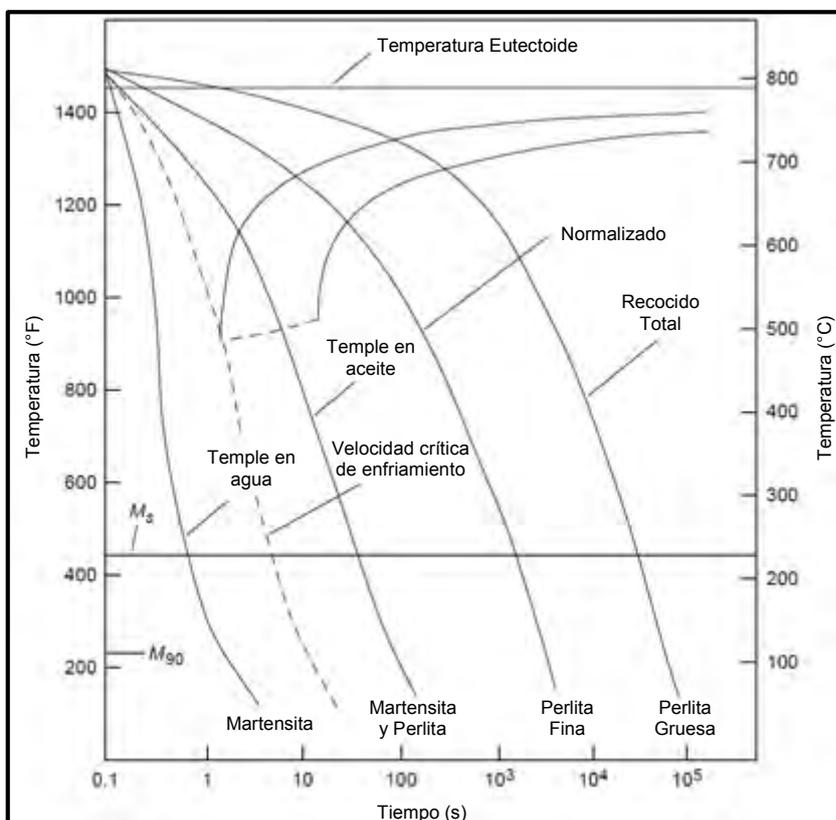


Figura 11. Efectos de la velocidad de enfriamiento en la microestructura. [10]

Cabe resaltar que la estructura final del acero es independiente de la velocidad de calentamiento previo para llegar a la temperatura requerida, siempre y cuando haya sido suficientemente lenta para alcanzar el equilibrio estructural a dicha temperatura. Por otro lado, la velocidad de enfriamiento posterior a la fase de calentamiento determinará la microestructura final, por lo tanto, es crítica y puede variar entre un enfriamiento lento en horno hasta un enfriamiento rápido en agua. [10]

4.1 Temple y revenido

Los aceros son endurecidos a través de un proceso de temple seguido de un revenido, los cuales consisten, en conjunto, en calentar el acero hasta austenizarlo según la temperatura del diagrama de fases (Figura 12), enfriarlo y luego calentarlo otra vez hasta una cierta temperatura por debajo de la temperatura de austenización, todo ello se resume en la Figura 13. El revenido no se usa para endurecer el acero, ya que el acero es endurecido a través de un proceso de austenización completa y enfriamiento rápido (temple), sino más bien para restaurar una parte de la ductilidad que se perdió durante el endurecimiento. Como consecuencia a menudo se puede conseguir ablandamiento apreciable del material al revenir dependiendo de la temperatura a la cual este proceso se lleve a cabo. [10]

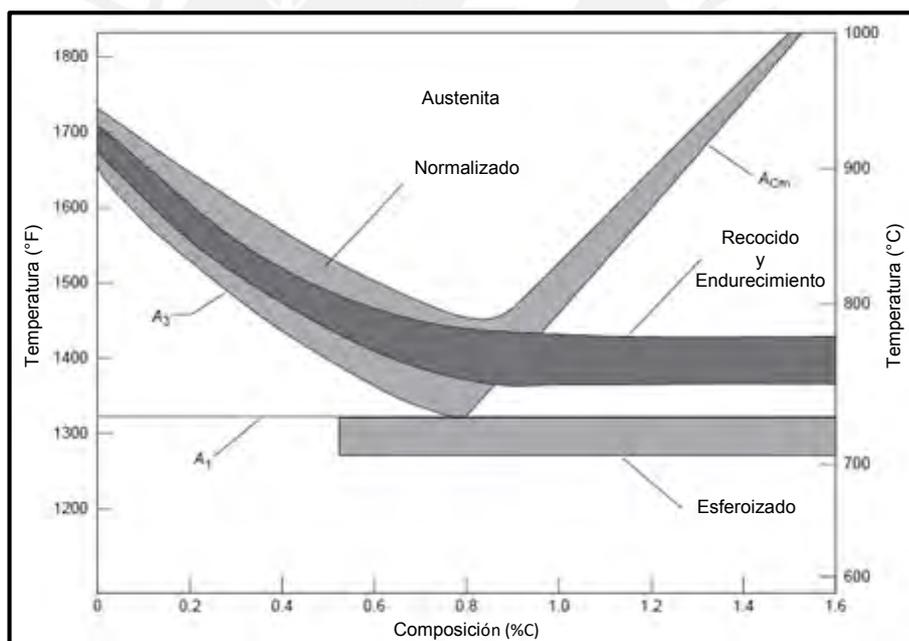


Figura 12. Rango de temperaturas para tratamientos térmicos. Temple (*Hardening*). [10]

El contenido de carbono cumple un rol crítico en la capacidad de endurecer un acero, ya que la ductilidad disminuye con un aumento del contenido de carbono, este se mantiene en aproximadamente 0,45% en peso. En herramientas y matrices de acero, el contenido de carbono puede llegar a más del 1% debido a que se requiere una mayor resistencia al desgaste. En general, este tipo de tratamiento térmico se aplica principalmente en aceros de medio y alto porcentaje de carbono y el principio básico es la transformación martensítica de la austenita. [10]

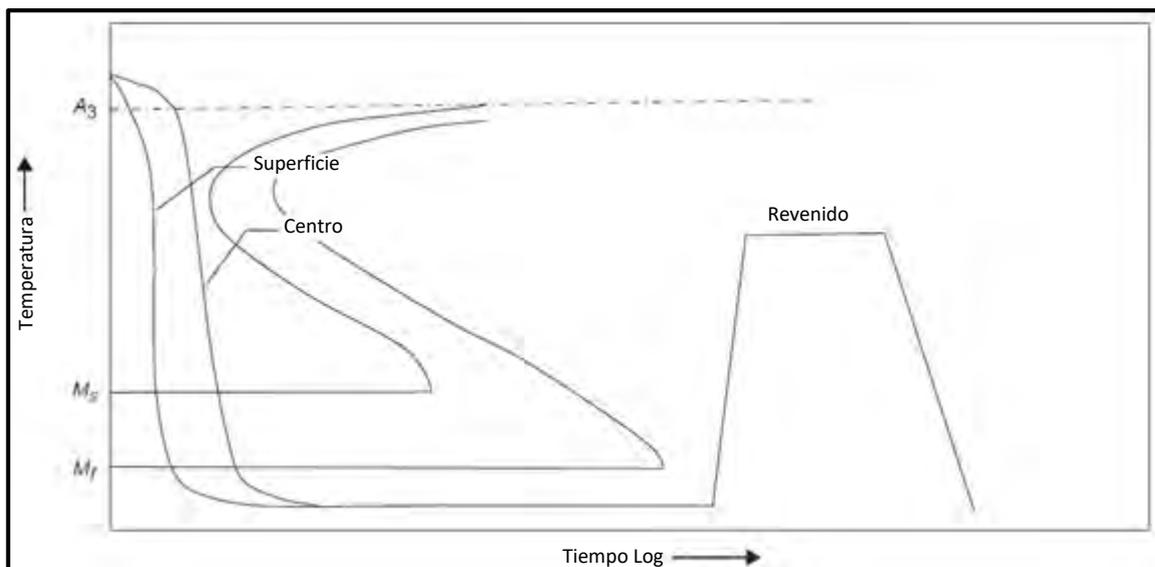


Figura 13. Tratamiento térmico de temple y revenido. [10]

Según Campbell, la adición de elementos de aleación desplaza la nariz del diagrama TTT (tiempo, temperatura y transformación) hacia la derecha, permitiendo el endurecimiento de secciones de mayor medida. Para mostrar lo antes mencionado se hace uso de un ejemplo (Figura 14) en el que involucra a dos barras de acero del tipo SAE-AISI 1040 y 4140, ambas con un contenido de carbono de 0,40%. En la parte izquierda de la Figura 14 se puede apreciar que debido a la presencia de elementos de aleación en el acero SAE-AISI 4140, este se endurece a una profundidad mucho mayor que el SAE-AISI 1040. Por otro lado, en la parte derecha de la Figura 14 se puede observar que cuando el diámetro de una barra de acero SAE-AISI 4140 aumenta de 5 a 10 cm la templabilidad (profundidad de endurecimiento) disminuye. [10]

Según lo mencionado anteriormente, aquellos aceros con alto contenido de elementos de aleación poseen diagramas TTT desplazados tan a la derecha que formarán estructuras totalmente martensíticas en secciones muy gruesas con un enfriamiento a temperatura ambiente. De manera que, aunque algunos elementos de aleación no consiguen aumentar de forma significativa la dureza de la martensita, a excepción del carbono (a mayor % de carbono mayor dureza de la martensita después de un temple), estos sí aumentan la templabilidad, la cual es definida como la profundidad de penetración de la dureza desde la superficie hacia el interior (microestructura martensítica) en una pieza templada. [10]

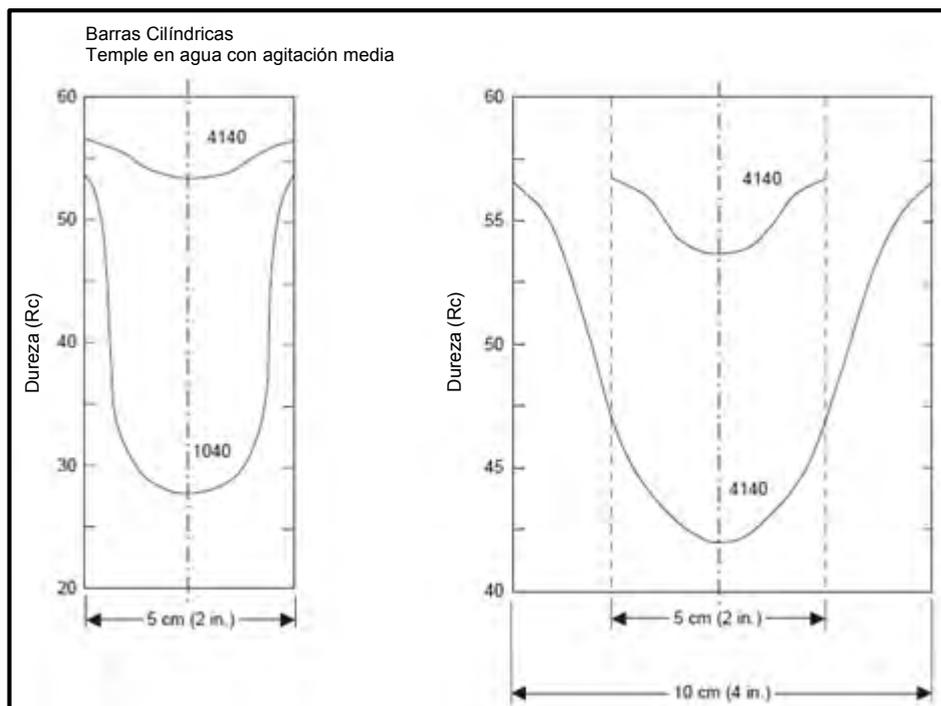


Figura 14. Efecto de los elementos de aleación y del tamaño de la sección en la templabilidad de los aceros SAE-AISI 4140 y SAE-AISI 1040. [10]

4.1.1 Austenización

Durante el proceso de austenización, el acero es calentado hasta el campo austenítico (γ) del diagrama hierro-carbono y es mantenido allí el tiempo suficiente para disolver la mayor parte de carburos presentes en su microestructura y convertirlos en solución sólida. Como puede observarse en la Figura 12, la temperatura de austenización es una función del contenido de carbono presente en los aceros al carbono, ya que dicha temperatura disminuye a lo largo de la línea A_3 (temperatura crítica superior de los aceros hipoeutectoides) hasta un valor mínimo en A_1 (temperatura crítica inferior de todos los aceros), y luego aumenta otra vez a lo largo de la línea A_{cm} (temperatura crítica superior de los aceros hipereutectoides). [10]

La austenita (Figura 15) empieza a formarse por nucleación y crecimiento a partir de la perlita (ferrita (α)+ Fe_3C), y aún cuando toda la perlita existente haya desaparecido algunos carburos permanecerán junto a la austenita. Para reducir el tiempo de austenización, es conveniente utilizar una temperatura aproximada de 55 °C por encima de la temperatura mínima de austenización y así obtener 100% de austenita, con un

tiempo aproximado de 1h por cada 2,5 cm de espesor. Sin embargo, es importante mantener la temperatura de austenización lo más baja posible para disminuir la tendencia al agrietamiento y la distorsión, minimizar la oxidación y decarburación, y minimizar el crecimiento del grano. [10]

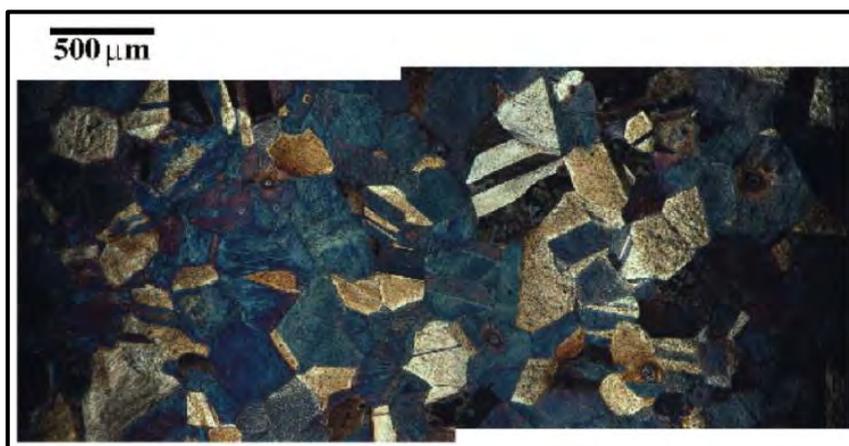


Figura 15. Microestructura austenítica revelada por grabado térmico. [11]

Cabe resaltar que si bien las temperaturas necesarias para obtener 100% de austenita en aceros hipereutectoides suelen ser bastante altas, la austenita adecuada para el endurecimiento en estos aceros se puede obtener a aproximadamente 770 °C. A esta temperatura los carburos no disueltos dispersos en la austenita tienen un efecto insignificante en las propiedades mecánicas finales. De manera análoga las altas temperaturas requeridas para aceros con contenidos de carbono menores a 0,2% son usadas raras veces, ya que estos aceros responden mal a enfriamientos rápidos y, por lo tanto, no es común usarlos en condiciones de temple y revenido. [10]

4.1.2 Enfriamiento

El objetivo del proceso de enfriamiento es reducir la temperatura a una velocidad adecuada para formar martensita. Como se puede apreciar en la Figura 13 el acero debe enfriarse más allá de la nariz del diagrama de transformación isotérmica para formar 100% martensita (Figura 16), esta empezará a formarse a partir de la temperatura de inicio de la transformación martensítica (M_s) y finalizará por debajo de la temperatura final de transformación martensítica (M_f). Las velocidades de enfriamiento para formar martensita pueden ser más lentas en los aceros de aleación, ya que la

adición de elementos de aleación aumenta la templabilidad en los aceros desplazando la nariz del diagrama de transformación isotérmica hacia la derecha. A pesar de ello, los elementos de aleación también reducen las temperaturas M_s y M_f , de manera que algunos aceros altamente aleados deben enfriarse por debajo de la temperatura ambiente para obtener microestructuras 100% martensíticas. [10]

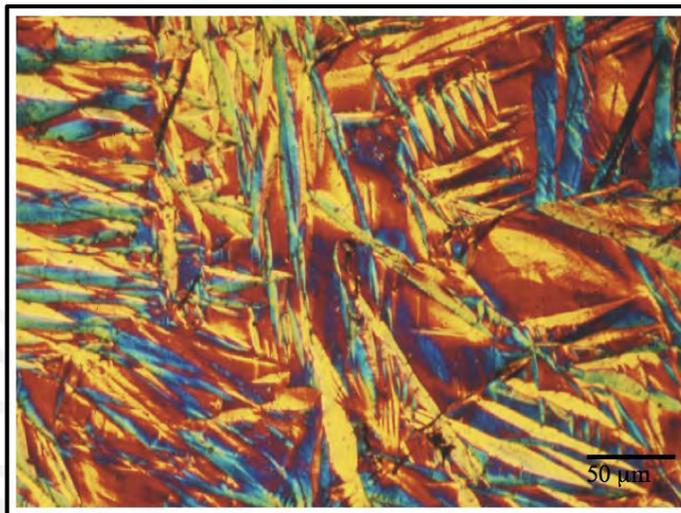


Figura 16. Microestructura martensítica. [11]

La velocidad a la que una porción de una barra de acero se enfría desde la temperatura de austenización depende de dos factores: la temperatura a la que el medio de enfriamiento enfría la superficie de la barra y la velocidad del flujo de calor en la misma barra. La severidad de un medio de enfriamiento es denotada por H , además debe tenerse en cuenta que un enfriamiento ideal es aquel en el que no existe resistencia a la transferencia de calor entre la barra y el medio, la severidad ideal se denota por $H=\infty$. Los valores representativos de la severidad de los medios de enfriamiento se muestran en la Tabla 1. Se debe considerar que, si bien el enfriamiento en agua es bastante rápido, produce altas tensiones residuales que pueden provocar agrietamiento y distorsión, por lo que a veces se opta por un enfriamiento en otro medio más suave. [10]

La agitación está referida al movimiento del medio de enfriamiento en relación con la parte a enfriar. Esta agitación no sólo se obtiene moviendo el líquido sino también moviendo la parte en el líquido. Una mayor agitación producirá un enfriamiento más rápido en el acero, de no usarse podría producirse un enfriamiento no uniforme debido a los puntos calientes localizados en la superficie producidos por una eliminación de

calor desigual en la misma. Dicho enfriamiento no uniforme podría ocasionar una dureza no uniforme en la superficie, mayor agrietamiento en la superficie, distorsión y un aumento de tensiones residuales. [10]

Tabla 1. Valores de la severidad de enfriamiento para distintos medios. [10]

Agitación	Severidad del medio H		
	Aceite	Agua	Salmuera
Ninguna	0,25-0,30	0,9-1,0	2
Suave	0,30-0,35	1,0-1,1	2,0-2,0
Moderada	0,35-0,40	1,2-1,3	...
Buena	0,40-0,50	1,4-1,5	...
Fuerte	0,50-0,80	1,6-2,0	...
Violenta	0,80-1,1	4,0	5,0

4.1.3 Revenido

El revenido es un proceso que consiste en recalentar el acero hasta una temperatura menor a la de austenización y se utiliza con la finalidad de recuperar un poco de ductilidad y tenacidad en los aceros después del temple, aunque a coste de cierta pérdida de resistencia y dureza. La razón por la cual se aplica un proceso de revenido es que después del temple el acero resulta muy duro y resistente, pero también muy frágil. El aumento de ductilidad y reducción de resistencia se producen debido a que, durante el revenido, la estructura altamente deformada empieza a perder carbono en los productos de transformación reduciendo de esa forma las deformaciones de red. [10]

En el proceso de revenido el acero es calentado hasta una temperatura por debajo de A_1 y se le debe mantener allí durante un tiempo dado, el cual varía entre 1 a 2 h. Conforme se incrementa la temperatura de revenido, la dureza del acero disminuirá tal y como se muestra en la Figura 17. En la misma figura, puede observarse que un revenido a temperaturas de entre 150 y 200 °C conservará gran parte de la dureza y resistencia de la martensita previamente templada y otorgará una pequeña mejora en la ductilidad y tenacidad; asimismo, un proceso de revenido llevado a cabo encima de los 430 °C lograría mejorar de forma significativa la ductilidad y tenacidad, pero a costo de una pérdida también significativa de dureza y resistencia. [10]

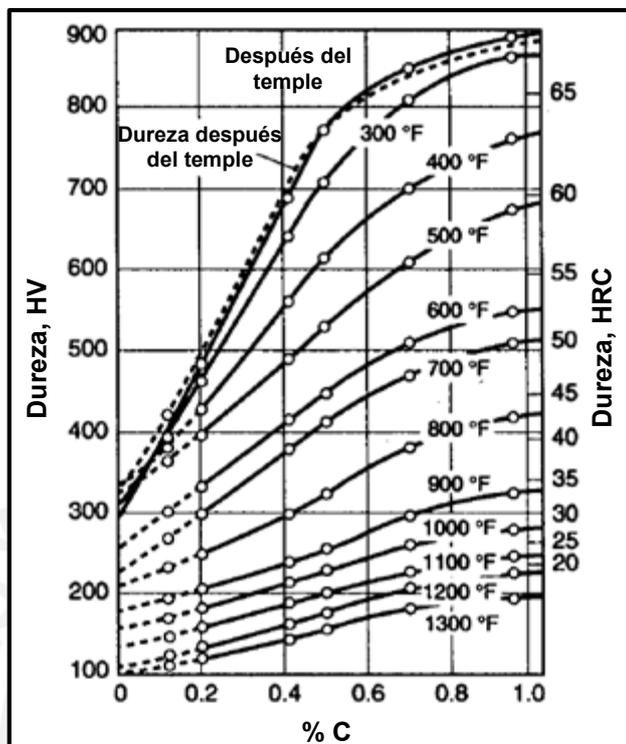


Figura 17. Efecto del contenido de carbono en el revenido de aceros al carbono simples. [10]

Los elementos de aleación disminuyen la velocidad del revenido y reducen la disminución de la dureza. De modo que el proceso de revenido puede retardarse adicionando elementos de aleación tales como molibdeno, vanadio, manganeso, cromo y silicio. Estos elementos se difunden de manera más lenta que el carbono intersticial, y algunos llegan a formar carburos con mayor dureza que la martensita. [10]

4.2. Efecto de los elementos de aleación en la templabilidad

Los elementos de aleación se usan para incrementar la templabilidad de los aceros. Por un lado, el contenido de carbono determinará la dureza que el acero puede alcanzar después del temple; además, los elementos de aleación van a ayudar a que se desarrollen mayores profundidades de dureza durante el tratamiento térmico. Este efecto se ve reflejado en el desplazamiento hacia la derecha de la nariz del diagrama TTT, y por lo tanto, permitirá la obtención de velocidades de enfriamiento más lentas o el endurecimiento de mayores espesores sin llegar a formar perlita. [10]

El hecho de adicionar elementos de aleación a un acero va a permitir el uso de un contenido de carbono más bajo para una determinada aplicación. La reducción de la templabilidad proveniente de la reducción del contenido de carbono se puede compensar a través del efecto de endurecimiento de los elementos de aleación adicionados; además, esta reducción de contenido de carbono y adición de elementos de aleación disminuirán la tendencia al agrietamiento por enfriamiento rápido durante el enfriamiento en el temple. La posibilidad de agrietamiento aumenta de manera progresiva con un aumento del contenido de carbono en el acero. [10]

4.3. Efecto del tamaño de grano en la templabilidad

Un aumento del tamaño de grano austenítico ASTM del material base de 8 a 3 puede incrementar la templabilidad de un acero al carbono hasta en un 50%. Si se incrementase el contenido de carbono al mismo tiempo que se incrementa el tamaño de grano austenítico existirá una mayor tendencia al aumento de la templabilidad. Este incremento se debe a que en granos de austenita más grandes existirán menos sitios de nucleación para las transformaciones de fases controladas por difusión, es decir, perlita, ferrita o bainita. Cuando el peligro de agrietamiento por el enfriamiento durante el temple es improbable, puede resultar práctico usar un acero de grano grueso que uno de grano fino para obtener templabilidad. Sin embargo, no se recomienda realizar lo mencionado anteriormente debido a que implicaría un serio sacrificio en la tenacidad de la pieza. [10]

4.4. Influencia del tamaño de grano en los aceros

La influencia del tamaño de grano en las características de los aceros con misma composición química y diferente tamaño de grano, sea este fino o grueso se puede resumir en la Tabla 2.

Tabla 2. Influencia del tamaño de grano en los aceros. [12]

	Grano fino	Grano grueso
Templabilidad	Poca	Mucha
Tenacidad para la misma dureza	Mucha	Poca
Deformaciones en el temple	Pocas	Muchas
Grietas	Pocas	Bastantes
Tensiones Residuales	Pocas	Bastantes
Maquinabilidad en estado recocido	Peor	Mejor

5. Revelado de los límites de grano austenítico previo (PAG)

Los métodos para el revelado de los límites de grano de austenita previa se pueden clasificar en dos tipos: procedimientos directos y procedimientos indirectos. Los procedimientos directos se basan en la observación directa de la microestructura austenítica a temperaturas por encima de A_3 (punto crítico), para lo cual se requiere un microscopio de altas temperaturas. Por otro lado, los procedimientos indirectos permiten visualizar los límites de grano de austenita previa a temperatura ambiente usando distintas técnicas metalográficas y tratamientos térmicos de post-austenización [13]. Los principios sobre los cuales se basan algunos procedimientos indirectos son mencionados a continuación; sin embargo, si se quisieran saber más detalles sobre los parámetros de temperatura, espesores, etc., que estos implican, se invita al lector a revisar la sección A3.2 del anexo A3 de la norma ASTM E112.

5.1 Ataque químico (*Chemical Etching*)

En aceros bonificados (100% martensita), los ataques con reactivos basados en ácido pícrico acuoso saturado más un agente humectante brindarían los mejores resultados [13]. El anexo A3 de la norma ASTM E112 hace referencia a tratamientos y técnicas especiales que permiten desarrollar ciertas características de grano antes de determinar su tamaño. La sección A3.3.1.5 de dicha norma menciona que el tamaño de grano de austenita previa en aceros totalmente endurecidos puede ser revelado usando algún reactivo químico que logre un contraste entre los granos de martensita. Un reactivo que se recomienda en la sección anterior está constituido por 1 g de ácido pícrico, 5 ml de HCl y 95 ml de alcohol etílico, calentar la muestra durante 15 min a 232°C antes de atacarla mejoraría los resultados.

Otra alternativa es usar algún reactivo que revele principalmente los límites de grano de austenita previa. En la norma ASTM E407 se mencionan varios reactivos destinados a cumplir dicha tarea, el más exitoso de todos está compuesto por ácido pícrico acuoso saturado, un agente humectante, y por lo general dodecibenceno sulfonato de sodio. El éxito del reactivo dependerá de la presencia de fósforo (P) en la aleación, se requiere $P \geq 0,005\%$. Los resultados pueden mejorarse calentando el acero entre 454 y 482 °C durante 8 h o más para llevar el fósforo hacia los límites de grano. Puede ser necesario agregar unas cuantas gotas de ácido clorhídrico (HCl) al reactivo cuando se trabaje con aceros que posean grandes porcentajes de elementos de aleación. [14]

5.2 Ajuste de las condiciones de postaustenización

Este método indirecto consiste en ajustar las condiciones de postaustenización requeridas para provocar la formación de ferrita proeutectoide o cementita homogéneamente precipitada en los límites de grano. En los aceros eutectoides, los límites de grano de austenita previa son revelados a través de la formación de perlita en ellos. Existe también el método de carburación de McQuaid-Ehn, el cual consiste en delinear los límites de grano de austenita previa con una red de cementita proeutectoide. [13]

La sección A3.3.1.1 del anexo A3 de la norma ASTM E112 trata sobre el delineado de los granos de austenita previa con cementita. Según ella, en el caso de una muestra de acero hipereutectoide sometida al método de carburación de McQuaid-Ehn o en un acero hipereutectoide enfriado lentamente desde un pequeño rango por encima de la temperatura A_{CM} , los límites de grano de austenita previa serán revelados por cementita que se precipita en los límites de grano. De esta manera es posible medir el tamaño de grano atacando la muestra con algún reactivo químico apropiado tales como nital, picral, o picrato de sodio alcalino. Este último colorea mejor la cementita en los límites de grano y proporciona la imagen con mayor claridad y alto contraste de los límites de grano de austenita previa. [14]

En la sección A3.3.1.2 del anexo A3 de la norma ASTM E112 abarca el delineado de los granos de austenita previa con ferrita. En aceros hipoeutectoides la ferrita se precipita en los límites de grano al enfriar lentamente una muestra calentada un pequeño

rango por encima de la temperatura A_3 , de igual manera ocurre en aceros de medio carbono (aproximadamente 0,50% C). Sin embargo, si aceros de bajo carbono (cerca de 0,20% C) se enfriaran lentamente desde el rango de temperaturas de austenita previa hasta la temperatura ambiente, la cantidad de ferrita formada será tan grande que el tamaño de grano estará oculto por ella; en este caso, la muestra deberá enfriarse lentamente hasta una temperatura intermedia para precipitar sólo una pequeña cantidad de ferrita y luego enfriarse rápidamente en agua para impedir que se continúe formando ferrita. [14]

La sección A3.3.1.4 trata sobre el delineado de los granos de martensita con perlita fina, el cual se aplica a aceros eutectoides. La idea central es endurecer totalmente una parte de la muestra mientras que otra pequeña parte quede endurecida sólo parcialmente, en esta pequeña parte los granos de austenita previa consistirán en granos de martensita rodeados por pequeñas cantidades de perlita fina. También puede aplicarse para aceros que poseen un poco más o un poco menos de C que los eutectoides en su composición.

El método de carburación de McQuaid-Ehn consiste básicamente en calentar la muestra hasta austenizarla y seguidamente carburarla a 925°C durante 8 h hasta alcanzar cierto espesor, y después enfriar lentamente hasta la temperatura ambiente. [13]

5.3 Método de Oxidación (*Oxidation Etching*)

Consiste en calentar una muestra con una superficie pulida de 2 mm de ancho en un horno con atmósfera oxidante. De esta manera, los límites de grano de austenita previa serán revelados ya sea por acumulación de óxido o por la descarburación de dichos límites [13]. La muestra deberá mantenerse a $857 \pm 14^{\circ}\text{C}$ durante 1 h, luego se enfriará en agua o en salmuera y finalmente, se pulirá ligeramente hasta visualizar los límites de grano de austenita previa. [14]

5.4 Ataque térmico (*Thermal Etching*):

Se basa en calentar una superficie pulida de 5 mm de ancho de una muestra hasta la temperatura de austenización en vacío con una presión de al menos 1 Pa o en una atmósfera inerte. Como consecuencia, se formarán surcos en los límites de grano de austenita previa debido a los efectos de la tensión superficial y a mecanismos de transporte de materia. Después de austenizar las muestras, estas serán enfriadas hasta la temperatura ambiente lentamente (1°C/s). [13]

6. Determinación del tamaño de grano austenítico previo

Para determinar el tamaño de grano austenítico previo se hace uso de la norma ASTM E112-13. Según esta norma el tamaño de grano ASTM es representado por la letra “G” y está definido según la siguiente ecuación [14]:

$$N_{AE} = 2^{G-1}$$

Donde:

N_{AE} : es el número de granos por in² a 100X de aumento. Multiplicar por 15,50 para obtener el número de granos por mm² a 1X de aumento.

Los métodos de prueba para determinar el tamaño de grano promedio tienen una base puramente geométrica por lo que pueden ser usados en materiales metálicos como en no metálicos. Existen tres métodos: el método de comparación, usado si la microestructura del material se asemeja al de una microestructura patrón; el método de interceptación y el método planimétrico, siempre aplicables para determinar el tamaño de grano promedio. Estos métodos se aplican principalmente a microestructuras de una sola fase, pero pueden aplicarse para determinar el tamaño promedio de un tipo particular de grano en microestructuras de 2 fases a más. A continuación, se presentan de forma resumida los tres métodos, además debe aclararse que el tamaño de grano hallado es bidimensional. [14]

6.1 Método de interceptación

Consiste en contar la cantidad de granos interceptados por una línea de prueba o contar el número de intersecciones de dicha línea de prueba con los límites de grano, ambos por unidad de línea de prueba, con estas cantidades se calculará la longitud lineal media de interceptación ($\bar{\ell}$). $\bar{\ell}$ se usa para determinar el tamaño de grano (G). La precisión de este método dependerá del número de interceptos o intersecciones que se cuenten. Los resultados no presentan desviaciones, la precisión que se puede alcanzar es de $\pm 0,25 G$ y resulta ser más rápido que el método planimétrico. [14]

6.2 Método planimétrico

Consiste en el conteo de número de granos dentro de un área conocida, la precisión es una función del número de granos contados. Se emplea el número de granos por unidad de área (N_A) para determinar el tamaño de grano (G). Los resultados no presentan desviaciones y la precisión que se puede obtener es de $\pm 0,25 G$. [14]

6.3 Método de comparación

Consiste en comparar la microestructura con una serie de imágenes graduadas, superposiciones de plástico transparente, o una retícula ocular. Existe una desviación general en el tamaño de grano obtenido por el método de comparación, ya que se asume que la micrografía fue realizada con un aumento de 100X y no a su verdadero aumento. Por tal motivo, el tamaño de grano es algo más grueso ($1/2$ a $1 G$ más bajo) del obtenido a través de este método. [14]

En el presente estudio se empleará el método de comparación para poder determinar el tamaño de grano austenítico previo en muestras de acero de bolas de molino, ya que no presenta tanta dificultades como los otros dos métodos. Si bien existen errores provenientes de una semejanza errada entre una cartilla patrón y la micrografía de la muestra, la norma ASTM E112-13 establece una clasificación de 4 categorías para las cartillas patrón para reducir tales errores en la comparación (Tabla 3, Figura 18 y Figura 19).

Tabla 3. Clasificación de cartillas patrón para el método de comparación. [14]

	Tamaño de grano	Unidad	Aumento
Placa I	00, 0, 1/2, 1, 1 1/2, 2, 2 1/2, 3, 3 1/2, 4, 4 1/2, 5, 5 1/2, 6, 6 1/2, 7, 7 1/2, 8, 8 1/2, 9, 9 1/2, 10	G	100X
Placa II	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8	G	100X
Placa III	0.200, 0.150, 0.120, 0.090, 0.070, 0.060, 0.050, 0.045, 0.035, 0.025, 0.020, 0.015, 0.010, 0.005,	mm	75X
Placa IV	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8	G	100X

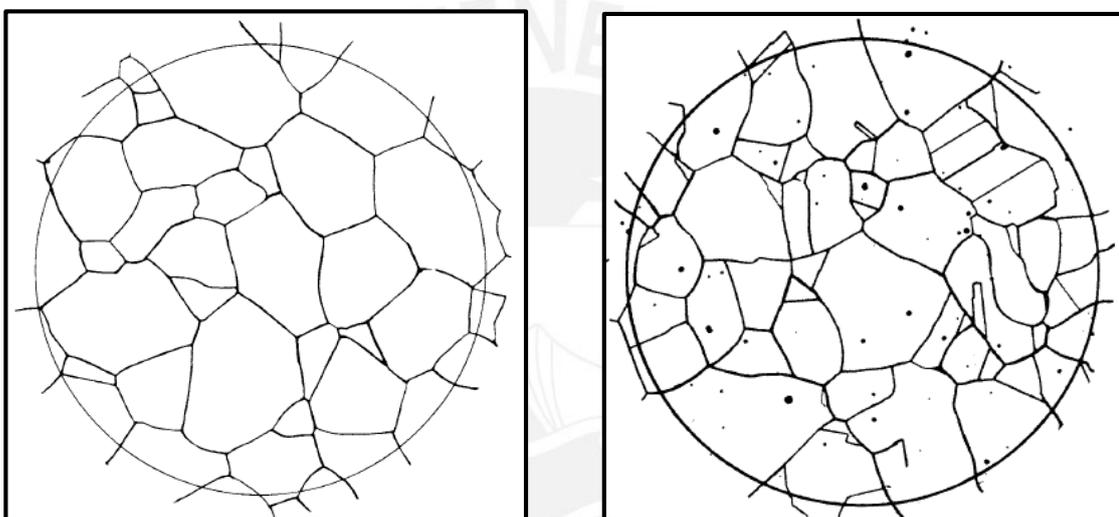


Figura 18. Ejemplo de cartillas patrón de Placa I y Placa II (izquierda a derecha) con tamaño de grano 3 G a un aumento de 100X. [14]

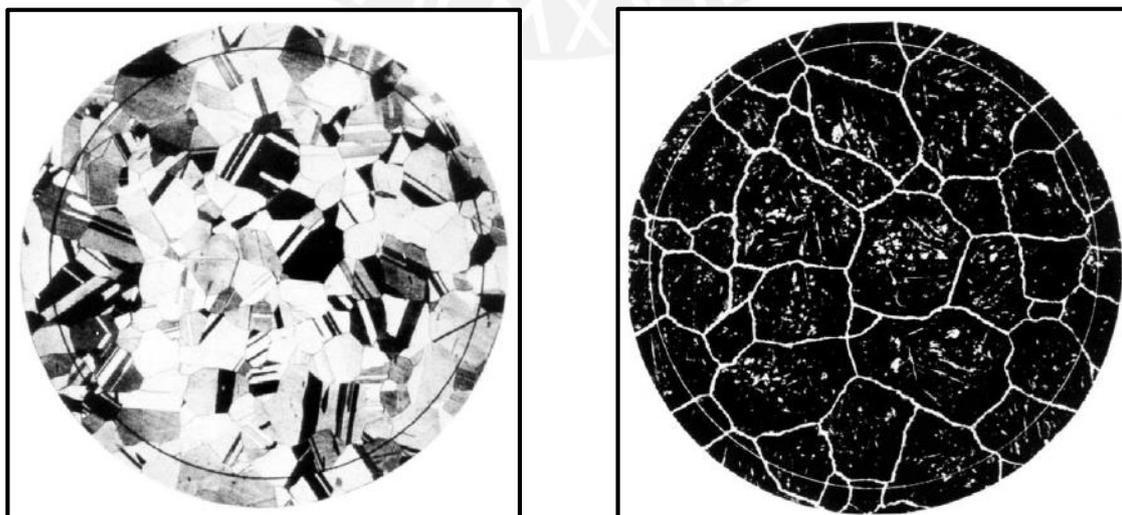


Figura 19. Ejemplo de cartillas patrón de Placa III y Placa IV (izquierda a derecha) con tamaño de grano de 0,090 mm (diámetro nominal) a 75X y 3 G a 100X respectivamente. [14]

7. Revisión de la literatura

La literatura internacional sobre la determinación del tamaño de grano austenítico previo está presente desde hace ya varios años. Los métodos para el revelado del tamaño de grano austenítico previo desarrollados por diversos autores y la aplicación de normas internacionales como la ASTM E112-13 para la medición de tamaño de grano han hecho posible la determinación del tamaño de grano austenítico previo en distintos tipos de aceros.

En Madrid (España), el Departamento de Metalurgia Física del Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM) realizó una investigación de diferentes técnicas para encontrar el mejor procedimiento que revelase los límites de grano austenítico previo en tres aceros micro aleados de medio carbono. La determinación del tamaño de grano austenítico previo involucra dos etapas: el revelado de los límites de grano de la austenita previa y la medición del tamaño de grano. La motivación de dicha investigación surge de la dificultad para revelar los límites de grano austenítico previo, ya que este proceso depende de la composición química del acero, los tratamientos térmicos aplicados, y otros factores, a diferencia de la medición del tamaño de grano, el cual puede realizarse según normas internacionales como la ASTM E112-13. [13]

García de Andrés et al utilizaron diversas combinaciones de tratamientos térmicos y reactivos químicos para hallar, como ha sido mencionado anteriormente, el mejor procedimiento de revelado de los límites de grano de austenita previa en tres aceros micro aleados con diferentes contenidos de vanadio y titanio cuya composición química en porcentaje del peso total se detalla en la Tabla 4. El procedimiento experimental consistió en realizar 6 tipos de tratamientos térmicos (TT1 a TT6) a diversas muestras, luego fueron atacadas con reactivos con excepción de aquellas que fueron tratadas con el TT6 [13]. A manera de ejemplo se explica en qué consistió el tratamiento térmico 1.

Tratamiento térmico 1 (TT1): muestras cilíndricas de 2 mm de diámetro y 12 mm de longitud de los tres aceros fueron calentadas en un horno hasta diferentes temperaturas de austenización de forma tal que se alcanzasen diferentes tamaños de grano austenítico previo. Las muestras fueron austenizadas en vacío a una velocidad de calentamiento de 5 °C/s hasta temperaturas entre 950 °C a 1250 °C (T_{γ}) y mantenidas

a dichas temperaturas durante distintos períodos de tiempo (t_γ). Luego, las muestras fueron enfriadas hasta la temperatura ambiente a una velocidad mayor a $100\text{ }^\circ\text{C/s}$. Ver Figura 20 y Tabla 5. [13]

Tabla 4. Composición química de los tres aceros micro aleados. [13]

Acero	C	Mn	Si	P	Cr	Ni	Mo	V	Cu	Ti	Al	N
TiV	0.37	1.45	0.56	0.01	0.04	0.07	0.03	0.110	0.14	0.015	0.02	0.02
V	0.33	1.49	0.25	0.01	0.08	0.11	0.04	0.240	0.27	0.002	0.03	0.01
Ti	0.35	1.56	0.33	0.01	0.24	0.05	0.02	0.004	0.1	0.03	0.03	0.01

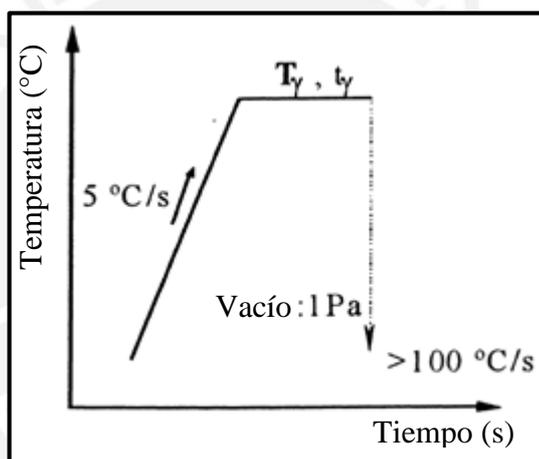


Figura 20. Esquema del TT1. [13]

Tabla 5. Condiciones de austenización para el TT1. [13]

Acero	T_γ ($^\circ\text{C}$)	t_γ (s)
TiV	950, 1000, 1050, 1100, 1150, 1200, 1250	60
V	950, 1000, 1050, 1100, 1150, 1200, 1250	180
Ti	950, 1000, 1050, 1100, 1150, 1200, 1225, 1250	180

Para poder revelar los límites de grano de austenita previa se aplicaron reactivos a las muestras que fueron tratadas con los TT1 al TT5. Para las muestras sometidas al TT6 no fueron necesarios los reactivos debido a que los granos fueron revelados por medio de un ataque térmico. Se utilizaron diversos reactivos; sin embargo, los que brindaron resultados más favorables se detallan en la Tabla 6.

Tabla 6. Reactivos más favorables para revelado de granos. [13]

Reactivo Químico	Descripción
E1	Ácido pícrico acuoso saturado + Tridecibenceno sulfonato de sodio (40% en peso) como agente humectante según la ASTM E112.
E2	100 ml de agua destilada + 2 g de ácido pícrico + 50 ml de sulfonato de sodio + entre 6 a 12 gotas de HCl
E3	2% de Nital (2 ml de HNO ₃ + 98 ml de etanol)

Para la medición del tamaño de grano austenítico previo se empleó el método de intersección lineal en micrografías ópticas, este método consiste en promediar el diámetro de por lo menos 50 granos interceptados por líneas rectas de prueba trazadas en tales micrografías. Para los ensayos realizados en los tres tipos de aceros con tratamientos térmicos (TT1-TT5) más la aplicación de reactivos, los resultados más notables se obtuvieron con las combinaciones listadas en la Tabla 7. En el caso de los ensayos realizados bajo el TT6, los resultados del tamaño de grano austenítico previo se muestran en la Tabla 8. [13]

Tabla 7. Ensayos realizados y resultados. [13]

T _γ °C	TiV		V			Ti
	TT/CE	PAGS (μm)	TT/CE	PAGS (μm)	TT/CE	PAGS (μm)
950	TT1/E2	8±1	TT1/E2	7±1	TT4/E2	13±2
1000	TT1/E2	11±1	TT1/E2	8±1	TT4/E2	15±3
1050	TT5/E3	27±3	TT1/E2	10±2	TT4/E2	16±2
1100	TT5/E3	37±5	TT1/E2	25±3	Fallido	Fallido
1150	TT5/E3	53±2	TT1/E2	34±6	Fallido	Fallido
1200	TT5/E3	66±9	TT1/E2	58±14	TT4/E2	44±5
1225	No se ensayó	No se ensayó	No se ensayó	No se ensayó	TT4/E2	57±10
1250	TT5/E3	72±7	TT1/E2	121±32	TT4/E2	64±11

Tabla 8. Resultados TT6. [13]

T _γ °C	TiV	V	Ti
	PAGS (μm)	PAGS (μm)	PAGS (μm)
1000	13±1	9±1	16±2
1100	40±7	31±4	31±6
1200	67±15	64±13	40±7

Comparando los resultados obtenidos en la Tabla 7 y Tabla 8, los autores concluyeron que a pesar de que la combinación de tratamientos térmicos con reactivos químicos aplicados a los tres tipos de aceros permitieron encontrar el tamaño de grano austenítico para ciertas condiciones de austenización y composición química, no funcionaron para algunas otras condiciones. Sin embargo, para las condiciones en las que no se tuvo éxito con la combinación de tratamientos térmicos y reactivos químicos, el ataque térmico (TT6) fue muy efectivo, de manera que este último tratamiento es considerado el más adecuado para revelar el tamaño de grano austenítico previo en los aceros estudiados. [13]

A manera de ejemplo en la Figura 21, pueden observarse las micrografías obtenidas después de haber austenizado a 1000 °C los tres tipos de aceros para el caso en el que se aplicaron tratamientos térmicos en conjunto con reactivos químicos. Asimismo, en la Figura 22 pueden observarse las micrografías realizadas después de haber austenizado a 1000 °C los tres tipos de aceros, los cuales fueron tratados con un ataque térmico.

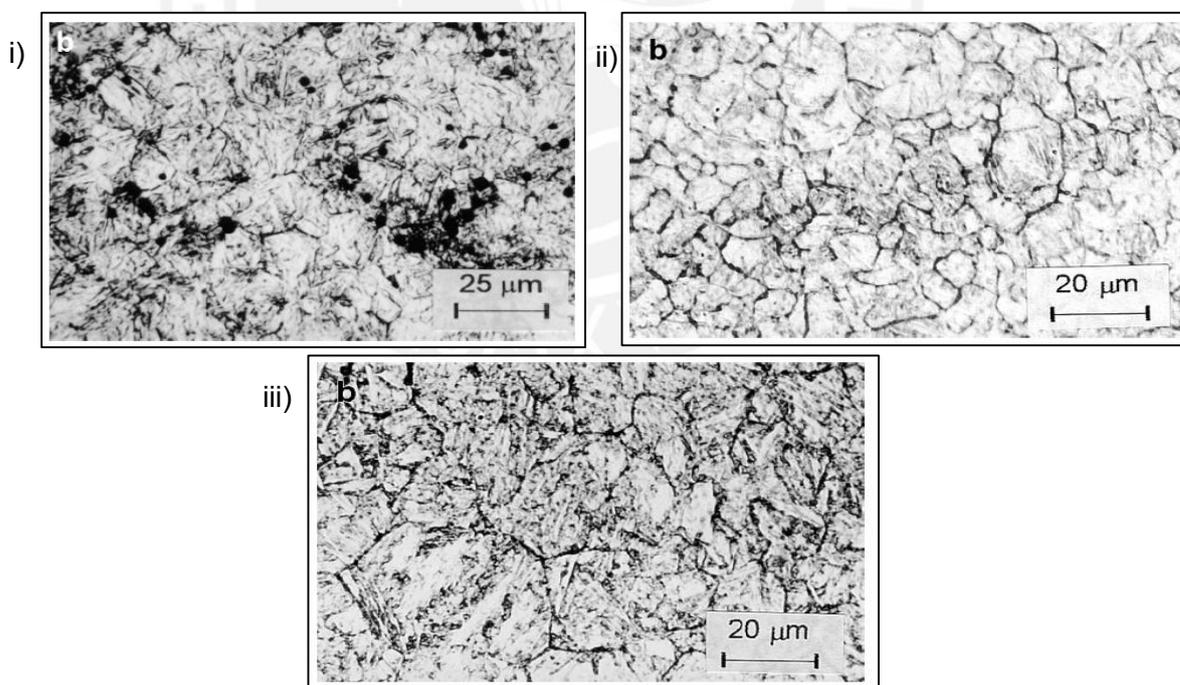


Figura 21. Micrografías con T_{γ} igual a 1000 °C: i) TiV con TT1/E2, ii) V con TT1/E2, iii) Ti con TT4/E2. [13]

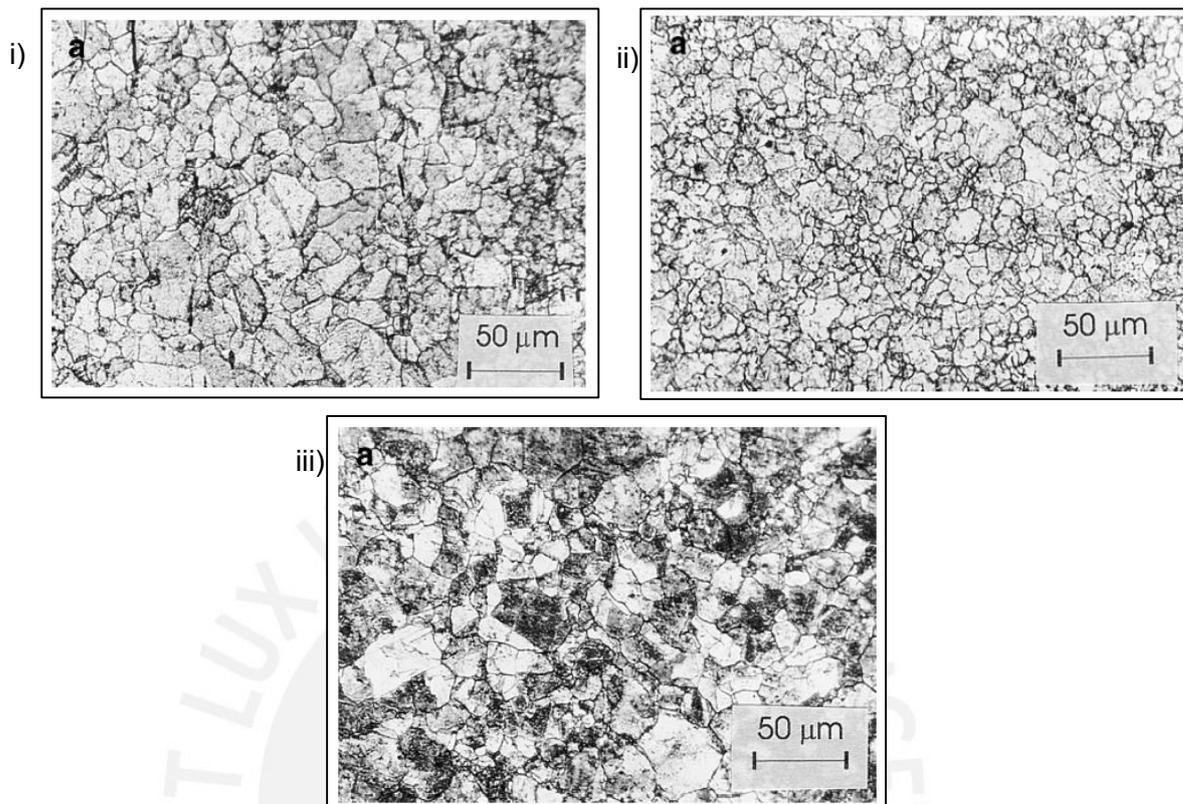


Figura 22. Micrografías con T_{γ} igual a 1000 °C con ataque térmico (TT6): i) TiV, ii) V, iii) Ti.

[13]

Como se ha podido observar, hay muchos procedimientos que pueden ser usados para delinear los límites de grano de austenita. Sin embargo, en casos como el de análisis de fallas, la muestra no puede ser sometida a tales procedimientos por lo que los granos de austenita previa deberán ser revelados en la condición en la que se recibió la muestra atacando sólo con reactivos, y recurriendo quizás a un calentamiento para mejorar el ataque químico, sin alterar el tamaño de grano. [15]

Cómo se ha detallado en la investigación anterior, el tamaño de grano hallado en las muestras varía para distintas temperaturas de austenización, ya que el objetivo de dicha pesquisa era encontrar la mejor técnica que permitiese revelar los límites de grano de austenita previa. En la presente tesis, sin embargo, se requerirán métodos que no alteren el tamaño de grano para su determinación en granos de austenita previa en aceros bonificados usados en bolas de molino. Para ello, aquellas técnicas a emplear que impliquen un calentamiento deberán realizarse a una temperatura por debajo de A_3 o A_{cm} según corresponda en el diagrama de fases.

8. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La calorimetría diferencial de barrido es una técnica experimental que permite determinar la cantidad de calor absorbida o liberada por una sustancia, cuando esta es mantenida a temperatura constante durante un tiempo determinado, o cuando es calentada o enfriada a velocidad constante, en un determinado intervalo de temperaturas. Generalmente, en esta técnica se disponen de dos cápsulas, una de ellas contiene la muestra a analizar y la otra está vacía, esta última se llama cápsula de referencia. Existe un calefactor para cada cápsula y un sistema de control verifica si se producen diferencias de temperatura entre la muestra y la referencia. Al momento de detectar cualquier diferencia de temperatura entre muestra y referencia, los calefactores actuarán de manera que la temperatura se mantendrá igual en ambas cápsulas, de modo que el instrumento compensará la energía necesaria en ambas cápsulas identificando así si se tratase de un proceso exotérmico o endotérmico. [16]

En la Figura 23 se observa que la cantidad de calor requerida por la muestra (q_s) para incrementar su temperatura un ΔT excede al calor requerido por la referencia (q_r) en Δq . La curva DSC resultante se muestra en la Figura 24, en ella se aprecia el Δq en función de la temperatura (T), dicha gráfica se obtiene a partir de la diferencia entre el q_s y el q_r para una misma temperatura. También puede observarse que el área sombreada representa la variación de entalpía (ΔH_d) en la muestra entre dos valores de temperatura; el $\Delta C_{p,d}$ representa la variación del calor específico entre el inicio y el fin de un pico endotérmico; T_m hace referencia a la temperatura de fusión. [17]

La DSC presenta un alto grado de sensibilidad y una elevada velocidad de análisis, por ello esta técnica tiene muchas utilidades en el campo de la Ciencia de los Materiales como la obtención de medidas de capacidad calorífica aparente, la determinación de medidas de temperaturas características de transformación o transición (transición vítrea, transición ferromagnética, cristalización, fusión, ebullición, etc.), el estudio de la cinética de cristalización de materiales, entre otras. [16]

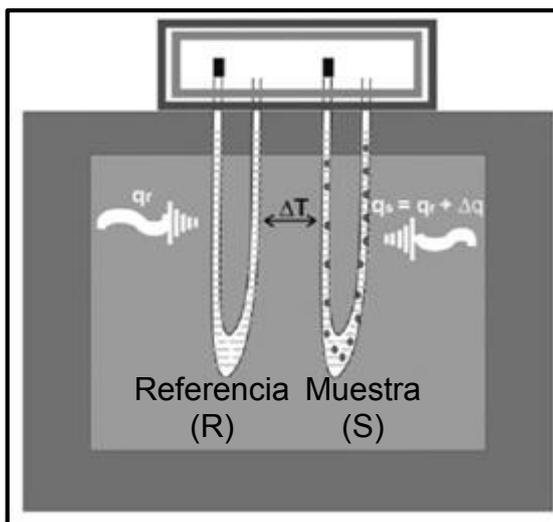


Figura 23. Flujo de calor de un DSC. [17]

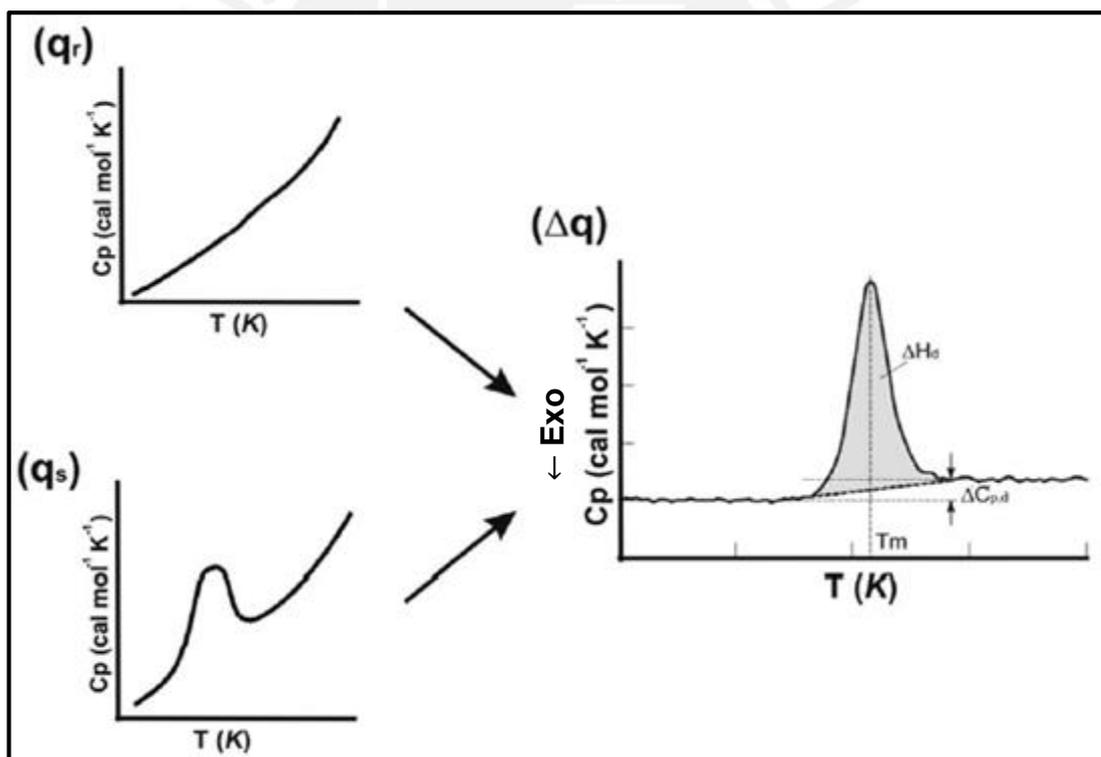


Figura 24. Gráficas del flujo de calor de un DSC. [17]

En la Figura 25 se visualiza una curva DSC correspondiente al acero SAE 107 a partir de la cual se conoce que la temperatura de transición de Curie se encuentra a 735°C y que un cambio en la estructura cristalina de bcc a fcc ocurre a 751°C con una variación de entalpía de 63 J/g. Asimismo, La temperatura de fusión se encuentra a 1367°C y

ocurre en dos etapas (picos de 1395°C y 1471°C), esta transformación da cuenta de un calor de fusión de 268 J/g. [18]

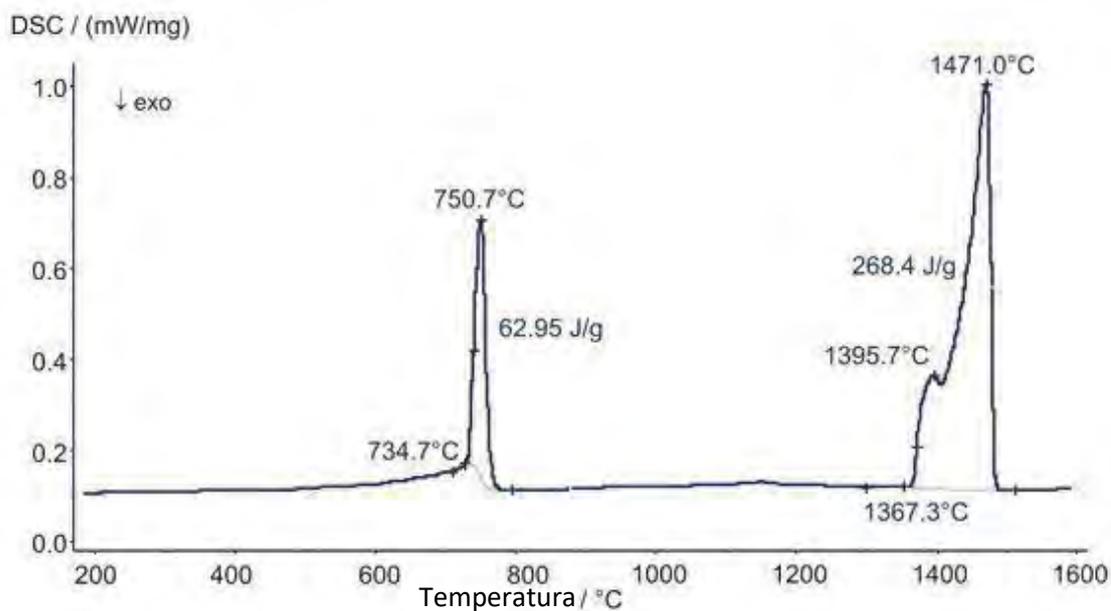


Figura 25. Curva DSC obtenida de una muestra de acero SAE 107 para identificar las transiciones de fase. [18]

En el presente documento la importancia de la DSC radica en la determinación de las temperaturas críticas inferior A_1 y superior A_3 o A_{cm} de los aceros estudiados con la finalidad de establecer los límites de temperatura que eviten el crecimiento del grano, además de su utilidad para formular alguna técnica que permita revelar los límites de granos de austenita previa.

CAPÍTULO 2

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El objetivo de este capítulo es describir el procedimiento seguido para caracterizar el material a ensayar, los distintos métodos de revelado de granos de austenita previa usados y la posterior medición del tamaño de grano a través del método comparativo, los resultados de cada ensayo se presentarán y analizarán en el capítulo siguiente.

1. Caracterización del material de ensayo

Las muestras fueron obtenidas de seis trozos de bolas de acero totalmente endurecidas (100% martensita) (Figura 26). Dichas muestras fueron sometidas a: un análisis químico, con el que se determinó la composición en peso de los elementos que las componen; un análisis de dureza volumétrica, con el que se determinó el grado de dureza en la escala Rockwell C; y a un análisis de caracterización microestructural, con el que se pudo apreciar la microestructura de las muestras.



Figura 26. Trozos de acero de bolas de molino

1.1. Análisis Químico

Fue necesario realizar un análisis químico a los seis trozos de acero para conocer la composición en peso de los distintos elementos que las conforman, identificar el porcentaje en peso de los principales elementos que influyen en las propiedades mecánicas del material y agrupar a las muestras según dichos elementos. Para la realización de este análisis se utilizó la espectrometría de emisión según la norma ASTM E415, el equipo usado (Figura 27) le pertenece al Laboratorio de Materiales de la PUCP.



Figura 27. Espectrómetro de emisión óptica Magellan Q8

1.2. Dureza Volumétrica

El procedimiento de ensayo se realizó de acuerdo con la norma ASTM E18, la cual es la norma de ensayo para Dureza Rockwell y Rockwell Superficial en Materiales Metálicos. Se utilizó la escala de dureza Rockwell C (HRC) con una precarga de 10 kgf (98 N) y una carga adicional de 140 kgf (1 373 N), totalizando una carga de 150 kgf (1471 N). La máquina empleada para este ensayo fue una Wilson Rockwell, Series 2000, Rockwell 2002 T del Laboratorio de Materiales de la PUCP (Figura 28).



Figura 28. Máquina para el ensayo de dureza Rockwell C

Las indentaciones se realizaron en tres puntos cada cuarto de radio de circunferencia de la superficie de la muestra partiendo desde el centro, las superficies de las muestras se aproximaron a las de una media circunferencia (Figura 29).

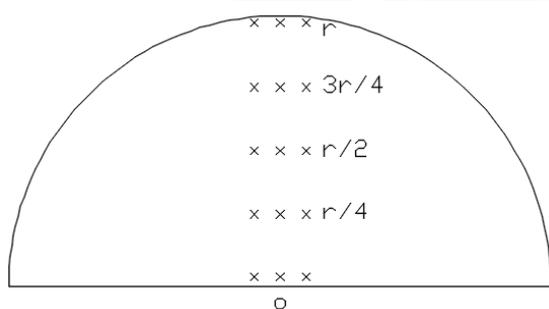


Figura 29. Esquema de barrido de dureza

A partir de los resultados obtenidos, se procedió a calcular la dureza volumétrica de las bolas de acero con notaciones previas estipuladas en el Laboratorio de Materiales.

1.3. Caracterización Microestructural

Una vez que las muestras fueron agrupadas en series según su similitud en composición, se les realizó un análisis metalográfico. La preparación metalográfica para cada una de las muestras se realizó según la norma ASTM E3 y se utilizaron los equipos mostrados en la Figura 30.



Figura 30. Herramientas utilizadas en la preparación metalográfica

La preparación metalográfica de las muestras se realizó de la siguiente manera:

- ✓ Corte de las muestras a partir de los trozos de acero, para ello se usó una cortadora marca Struers y un disco de corte N° 4110 acorde a la dureza HRC obtenida.
- ✓ Briqueteo de las probetas para poder emplear la pulidora.
- ✓ Proceso de desbaste con disco abrasivo de 220 μm en plato magnético.
- ✓ Pulido empleando discos con abrasivos de 9 μm , 3 μm y 0,04 μm
- ✓ Ataque químico para revelar la microestructura de las muestras empleando nital al 2% durante 20 s a 1 min dependiendo de la reacción de la muestra.

Al terminar con la preparación metalográfica, se obtuvieron imágenes de la microestructura utilizando un microscopio óptico marca Leica modelo DMI5000 M, el cual posee cinco lentes y logra aumentos de 50X, 100X, 200X, 500X y 1000X.

2. Técnicas de revelado de granos de austenita previa

Para intentar revelar los granos de austenita previa a través de métodos indirectos; es decir, para poder visualizarlos a temperatura ambiente, fueron definidos 6 métodos de revelado. Dichas técnicas provienen de recomendaciones encontradas tanto en la literatura como en las normas ASTM E112-13 y la ASTM E407-07(2015)e1.

2.1. Método 1

Se realizó un ataque químico a las muestras en el estado en el que fueron traídas al Laboratorio. Según Lee M. Rothleutner el reactivo más simple para delinear los límites de grano de austenita previa consiste en una solución de ácido pícrico acuoso saturado, con la que se cree se pueden atacar rastros de elementos como el fósforo (P) que se segregan hacia los límites de granos de austenita a temperaturas de austenización. Este autor también afirma que el reactivo desarrollado por Bechet & Beaujard (ácido pícrico acuoso saturado más un agente humectante) y sus variantes, tienen mayores beneficios que otros. Además, asevera que este tipo de reactivos permiten analizar muestras endurecidas (microestructura martensítica o bainítica) sin recurrir a tratamientos térmicos adicionales que puedan alterar el tamaño de grano. [19]

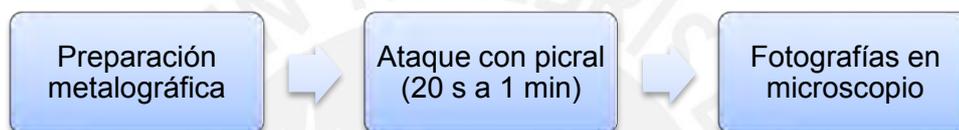
Asimismo, Vander Voort G. señala en su libro "*Metallography: Principles and practice*", que los límites de grano de austenita previa en muestras con microestructura totalmente martensítica pueden ser reveladas con reactivos simples como el nital. [15]

Tomando en cuenta las referencias encontradas en la literatura, se optó por empezar con un método en el que el ataque químico fuese realizado con picral al 4%, para obtener mayor control en el tiempo al momento de intentar delinear los granos de austenita previa en la microestructura martensítica de las muestras. Su composición según la norma ASTM E407-07(2015)e1 está dada de la siguiente manera [20]:

- ✓ 4 g de ácido pícrico
- ✓ 100 mL de etanol

Las muestras fueron preparadas para metalografía y fueron atacadas entre 20 s a 1 min dependiendo de cómo reaccionaban al reactivo. Una vez que se realizó el ataque, las muestras fueron llevadas al microscopio para verificar si se pudo revelar los límites de grano de austenita previa.

Procedimiento:



2.2. Método 2

Se realizó un calentamiento previo y luego, una vez enfriadas, las muestras fueron atacadas con un reactivo más agresivo que el usado en el método 1. Este método está basado en la descripción que realiza Vander Voort G. sobre un procedimiento desarrollado por Grange, en el cual, muestras con contenido de martensita o bainita y ferrita en su microestructura fueron calentadas por 16 h a 510 °C y después de enfriarse fueron atacadas con ácido pícrico acuoso saturado caliente. [15]

En la sección A3.3.1.5 del Anexo A3 de la ASTM E112-13 se recomienda usar un reactivo cuya composición se basa en ácido pícrico, ácido clorhídrico y etanol, específicamente para generar un contraste entre granos de martensita y así generar una idea de los límites de grano de austenita. Se menciona también que en la norma ASTM E407-07(2015)e1 existen varios reactivos favorables para delinear los límites de grano de austenita previa como el ácido pícrico acuoso saturado con adición de un agente humectante. Además, se señala que un calentamiento de la muestra provocará que más fósforo se precipite hacia los límites de grano de austenita, haciendo más efectivo el uso del reactivo. [14]

Tomando en consideración las referencias encontradas en la literatura, se optó en este método por calentar las muestras hasta una temperatura de 510 °C durante 16 h en uno de los hornos eléctricos del Laboratorio de Materiales, posteriormente las muestras fueron preparadas para metalografía y luego, atacadas durante pocos segundos con superpicral cuya composición según la norma ASTM E407-07(2015)e1 es la siguiente [20]:

- ✓ 10 g de ácido pícrico
- ✓ 5 gotas de HCl
- ✓ 100 mL de etanol

Procedimiento:



2.3. Método 3

El procedimiento seguido para el método 3 será el mismo que para el método 2 en cuanto al calentamiento previo de 16 h a 510 °C; sin embargo, el reactivo usado para atacar la muestra será picral ya que proporciona mayor control en el tiempo de ataque.

Procedimiento:



2.4. Método 4

Se realizó un calentamiento previo de las muestras y luego, una vez enfriadas, fueron atacadas con superpicral. Este método está basado en la sección A3.3.1.5 del Anexo

A3 de la norma ASTM E112-13, la cual trata sobre el ataque químico a granos de martensita. Se afirma que para mejorar el delineado de los límites de grano de austenita se deberá calentar la muestra entre 455 y 482 °C durante 8 h antes de atacarla con el reactivo, de modo que se precipite mayor cantidad de fósforo (P) en los límites de grano. [14]

El presente método se basó en esta norma para elegir los parámetros de calentamiento y el reactivo usado para revelar los límites de grano. Se optó por calentar las muestras a una temperatura de 470 °C durante 8 h en uno de los hornos eléctricos del Laboratorio de Materiales, posteriormente las muestras fueron preparadas para metalografía y luego, atacadas durante pocos segundos con superpicral.

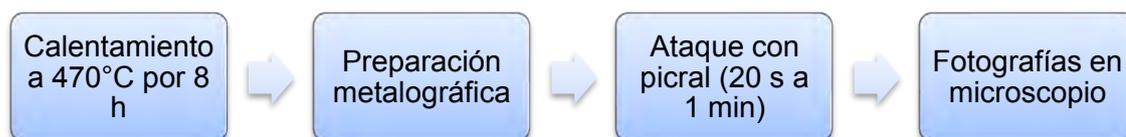
Procedimiento:



2.5. Método 5

El procedimiento seguido para el método 5 será el mismo que para el método 4 en cuanto al calentamiento previo de 8 h a 470 °C; sin embargo, el reactivo usado para atacar la muestra será picral ya que proporciona mayor control en el tiempo de ataque.

Procedimiento:



2.6. Método 6

Este método está basado en las secciones A3.3.1.1, A3.3.1.2, A3.3.1.3 y A3.3.1.4 del Anexo A3 de la norma ASTM E112-13, las cuales tratan sobre el delineado de los límites de grano de austenita previa a través de precipitación de cementita, precipitación de ferrita, oxidación y precipitación de perlita fina, respectivamente. El tipo de fase a precipitarse en los límites de grano dependerá del porcentaje de carbono en las muestras.

En aceros hipereutectoides la fase a precipitarse en los límites de grano cuando la muestra es enfriada lentamente desde debajo de A_{cm} será cementita. En aceros hipoeutectoides la fase que tiende a precipitarse en los límites de grano es la ferrita, esto ocurre cuando la muestra es enfriada lentamente desde temperaturas comprendidas en el rango previo a la zona de austenización (entre A_1 y A_3). Cuando la muestra es enfriada lentamente en aceros de bajo carbono (cerca de 0,2% C), la gran cantidad de ferrita precipitada suele enmascarar los límites de grano, por lo que se recomienda enfriar primero de forma lenta hasta una temperatura intermedia, de modo que se precipite sólo un poco de ferrita, y luego realizar un enfriamiento rápido. En aceros eutectoides se pueden obtener granos de martensita rodeados por perlita fina en los límites de grano al calentar la muestra hasta cierta temperatura y enfriar rápidamente (a una velocidad suficiente para no formar martensita en toda la microestructura). [14]

Según Apraiz, cuando el enfriamiento es relativamente rápido, la formación de algunas de las fases mencionadas en el párrafo anterior también se inicia en los límites de grano y es posible interrumpir la formación de la austenita en un determinado momento para que el contorno de los granos de austenita quede delineado por las fases precipitadas. [12]

En base a lo mencionado anteriormente, se ha propuesto obtener primero las temperaturas críticas superior e inferior de los aceros en cuestión a través de las curvas DSC, para ello se ha usado el equipo NETZSCH STA 449F3 (Figura 31) del Laboratorio de Materiales de la PUCP. Se esperan obtener gráficos similares al de la Figura 32, de modo que el inicio y fin de un pico endotérmico pronunciado (μV más alto alcanzado en el rango de temperaturas de 700 a 800 °C) representarán las temperaturas críticas

inferior y superior del acero, respectivamente. En la Figura 32 la muestra tratada es un acero con microestructura totalmente martensítica, el cual es calentado a una velocidad de 3 K/min hasta 1833 K, a lo largo de esta curva se presentarán transformaciones de fase y reacciones tanto exotérmicas como endotérmicas. La flecha 1 señala la transformación de la martensita en ferrita y carburos, la flecha 2 señala la temperatura de cristalización, las flechas 3 y 4 representan las temperaturas A_1 y A_3 respectivamente. Para efectos del presente trabajo de tesis no se estudiará el campo correspondiente al enfriamiento controlado. [21]



Figura 31. Equipo NETZSCH STA 449F3 usado para DSC

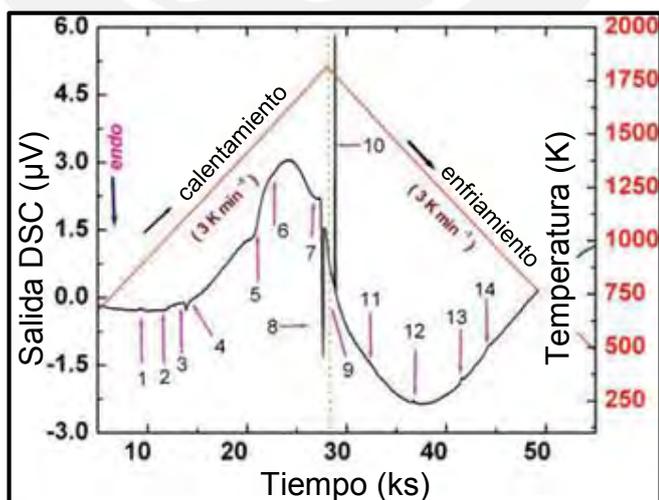


Figura 32. Curva DSC típica de un acero 9Cr-1Mo-0.1C obtenida durante un calentamiento lento hasta el estado líquido y su posterior enfriamiento hasta temperatura ambiente. [21]

En los experimentos realizados en el DSC del Laboratorio de Materiales, las muestras de acero poseían una masa de entre 17 a 21 mg; y un flujo estable de nitrógeno de alrededor de 50 mL/min fue mantenido durante el experimento, la curva de calentamiento bajo la cual se realizó el experimento se muestra a continuación:

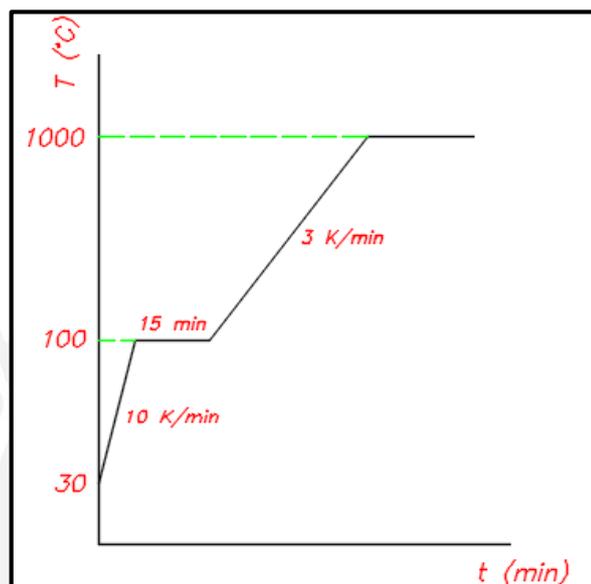


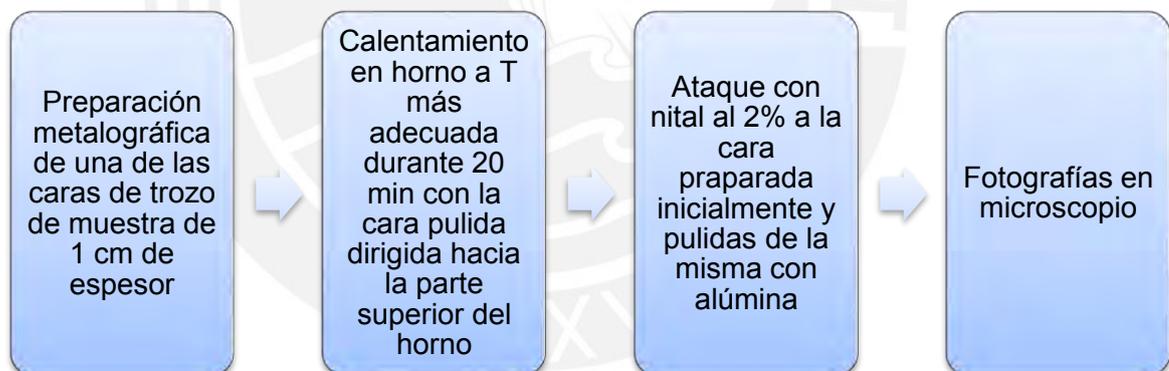
Figura 33. Curva de calentamiento para la obtención de temperaturas críticas en DSC

Como se puede observar en la Figura 33, se empezó realizando un pre calentamiento del horno a una velocidad de 10K/min hasta alcanzar los 100°C y se mantuvo a esa temperatura durante 15 min con el objetivo de alcanzar una línea base más suave (sin ruidos) para el calentamiento de la muestra. A continuación, la muestra fue calentada desde 100°C hasta 1000°C a una velocidad de 3K/min de modo que las transformaciones de fase fuesen detectadas a través de reacciones notorias. Las temperaturas críticas inferior y superior corresponderán al inicio y final de una reacción endotérmica de transformación de fase entre los 700 y 1000°C aproximadamente, desde la aparición de austenita hasta la desaparición de ferrita en la microestructura.

Como bien ha sido mencionado anteriormente, un calentamiento por encima de la temperatura crítica superior en el campo austenítico podría ocasionar el crecimiento del grano. Por ello, una vez obtenidas las temperaturas críticas para una de las muestras se procedió a pulir para metalografía una de las caras de pequeños pedazos de este tipo de muestra de aproximadamente 1 cm de espesor y se calentaron en horno, con la cara pulida dirigida hacia la parte superior del horno, durante 20 min a distintas

temperaturas: pico entre temperaturas críticas superior e inferior, temperatura crítica superior, 50 °C por encima de la temperatura crítica superior y 100 °C por encima de la temperatura crítica superior. Luego de enfriarse en agua, se realizaron ataques sucesivos con nital al 2% y pulidas sucesivas con alúmina (0,3 μm) de la cara preparada inicialmente según se iban visualizando los límites de grano en el microscopio. Se esperó que fuese posible delinear los límites de grano de austenita previa con la temperatura pico entre las temperaturas críticas superior e inferior para asegurar de ese modo que el grano no crezca y que el tamaño de los granos no varíe considerablemente con las temperaturas por encima de dicha temperatura media.

Una vez obtenidos los resultados de la evaluación anterior, se realizó el mismo procedimiento mencionado en el párrafo anterior, pero calentando los trozos de muestras sólo a la temperatura más adecuada. No se consideró necesario evaluar dos muestras distintas del mismo grupo, ya que el tamaño de grano es independiente de la composición química de las muestras y resultarán diferentes.



3. Medición del tamaño de grano de austenita previa

La medición del tamaño de grano se realizará a través del método comparativo y se validará usando el software de análisis de imágenes “*OLYMPUS Stream*”, este usará el método planimétrico para determinar el tamaño de grano con gran precisión. Al final se realizará una comparación entre el tamaño de grano obtenido por ambos métodos.

3.1. Medición del tamaño de grano por el método comparativo

Para realizar la medición del tamaño de grano de austenita previa mediante el método comparativo, será necesario que los límites de grano sean claramente visibles. Por ello, se elegirá la técnica de revelado en la que dichos límites sean visualizados de forma más clara, de modo que las fotografías tomadas se comparen con las de las cartillas patrones que proporciona la norma ASTM E112-13.

Tal y como se indica en el punto 10.7 de dicha norma, cuando los granos fotografiados con el microscopio están a un aumento que no es cubierto por el aumento al cual se presenta la cartilla patrón, se deberá usar la siguiente relación de conversión:

$$Q = 2 \log_2 \left(\frac{M}{M_b} \right)$$

Donde:

Q es un factor de corrección que es adicionado al aparente tamaño de grano que se obtiene al compararse la fotografía de la microestructura de la muestra (sin tomar en cuenta el aumento de la misma) con aquella de la cartilla patrón. M es el aumento real de la fotografía y M_b es el aumento de la cartilla patrón. A manera de ejemplo, si se obtuviese una fotografía de una muestra a 400X y sin tomar en cuenta dicho aumento se encuentra similitud con una cartilla patrón la cual se encuentra a 100X, al tamaño de grano que posee dicha cartilla se le deberá aumentar un factor de corrección $Q = +4$.
[14]

Para la determinación del tamaño de grano se evaluaron 5 fotografías tomadas en distintos puntos de la microestructura de una misma muestra, se obtuvo también el diámetro promedio de los 3 granos más grandes y el diámetro promedio de los 3 granos más pequeños y estos dos valores también se promediaron, el valor de este último diámetro promedio corresponderá a un tamaño de grano que debe ser coherente con aquellos obtenidos mediante comparación en las otras fotografías. Se consideró como

tamaño de grano final el promedio del tamaño obtenido en las 5 fotografías para cada muestra.

3.2. Medición del tamaño de grano usando “*OLYMPUS Stream*”

Ese software contiene un paquete con el cual se puede realizar el método planimétrico según la norma ASTM E112-13 para medir el tamaño de grano, el software básicamente determina el tamaño de grano por medio del área de los granos detectados en una imagen, siendo posible adicionar o quitar granos a la imagen delineando los límites de grano en la misma. Para la determinación del tamaño de grano mediante este software se usaron las mismas 5 fotografías de una misma muestra que se usaron en el método comparativo. El tamaño de grano final será el promedio del tamaño obtenido en las 5 fotografías para cada muestra.



CAPÍTULO 3

ANÁLISIS DE RESULTADOS

1. Resultados del análisis químico

Según la similitud en composiciones obtenidas de cada una de las muestras, estas fueron agrupadas en tres series o grupos: la primera A-C, la segunda 1-2 y la tercera E-H. Los resultados se visualizan en la Tabla 9. Como se puede observar estas son bolas de acero de alto contenido de carbono y manganeso, por lo que su dureza y resistencia debería ser alta.

Tabla 9. Análisis químico de muestras empleadas

%\Muestra	A	C	1	2	E	H
C	0,87	0,81	0,89	0,84	0,80	0,76
Mn	0,863	0,810	0,954	0,964	0,824	0,845
B	0,00142	0,00088	0,00123	0,00045	0,00080	0,00064
Co	0,00733	0,00636	0,00459	0,00447	0,00505	0,00545
Cr	0,515	0,471	1,03	0,990	0,509	0,509
Cu	0,00300	0,0129	0,0131	0,0148	0,00761	0,00688
Mo	0,00191	0,00266	0,0483	0,0471	0,00284	0,00253
N	0,00180	0,00118	0,00131	<0,0010	<0,0010	<0,0010
Nb	0,00103	<0,0010	<0,0010	<0,0010	<0,0010	<0,0010
Ni	0,00537	0,00993	0,0602	0,00754	0,00696	0,00626
P	0,0195	0,0344	0,0329	0,0187	0,0170	0,0167
S	0,00549	0,00855	0,00179	0,00396	0,00094	0,00192
Si	0,275	0,266	0,254	0,230	0,311	0,245
Otros	0,06965	0,07339	0,08401	0,08301	0,07009	0,06822
Fe (balance)	97,4	97,7	96,6	96,8	97,4	97,5

2. Resultados de la dureza volumétrica

Siguiendo el procedimiento detallado en el capítulo anterior, se obtuvieron los resultados de dureza Rockwell C mostrados en la Tabla 10.

Tabla 10. Resultados del ensayo de dureza en escala HRC

HRC	r			3r/4			r/2			r/4			O		
A	63,8	63,7	63,2	63,9	63,8	63,5	61,5	62,2	62,4	60,8	60,3	61,1	61,4	61,3	62,3
C	63,8	64,1	64,0	64,7	64,2	63,9	63,2	62,3	63,1	60,9	61,3	62,7	62,6	61,8	61,8
1	62,2	62,7	62,7	63,2	63,0	63,6	63,7	63,7	63,3	63,8	64,0	62,9	62,4	61,5	62,5
2	63,6	63,6	63,9	63,4	63,6	64,0	63,1	62,7	62,7	62,6	61,0	60,5	61,3	63,3	62,7
E	59,8	59,6	59,9	59,9	59,5	59,7	56,9	57,0	57,8	53,5	53,3	52,8	52,7	51,5	52,4
H	59,7	59,3	59,5	60,1	59,7	59,7	58,4	58,2	58,0	54,5	55,2	53,4	55,0	53,8	50,4

Asimismo, se halló la dureza volumétrica a partir de los resultados anteriores, estos valores se observan en la Tabla 11.

Tabla 11. Dureza volumétrica VH

	A	C	1	2	E	H
VH	63	64	63	63	59	59

Se puede observar que las durezas de las 6 bolas son altas y muy similares, lo cual tiene sentido considerando la aplicación para la cual fueron fabricadas dichas bolas de acero.

3. Resultados de la caracterización microestructural

En las siguientes figuras se muestran las fotografías obtenidas a través del microscopio de las microestructuras de las seis muestras de bolas de acero, luego de ser preparadas y atacadas con nital al 2% como se detalló en el capítulo anterior.

Como se puede observar en la Figura 34 la microestructura de la muestra A se caracteriza por ser de naturaleza martensítica, se presenta también austenita retenida (espacios de color blanco).

En la Figura 35 la microestructura de la muestra C se caracteriza por ser de naturaleza martensítica, y al igual que en la muestra A se observa austenita retenida (espacios de color blanco).

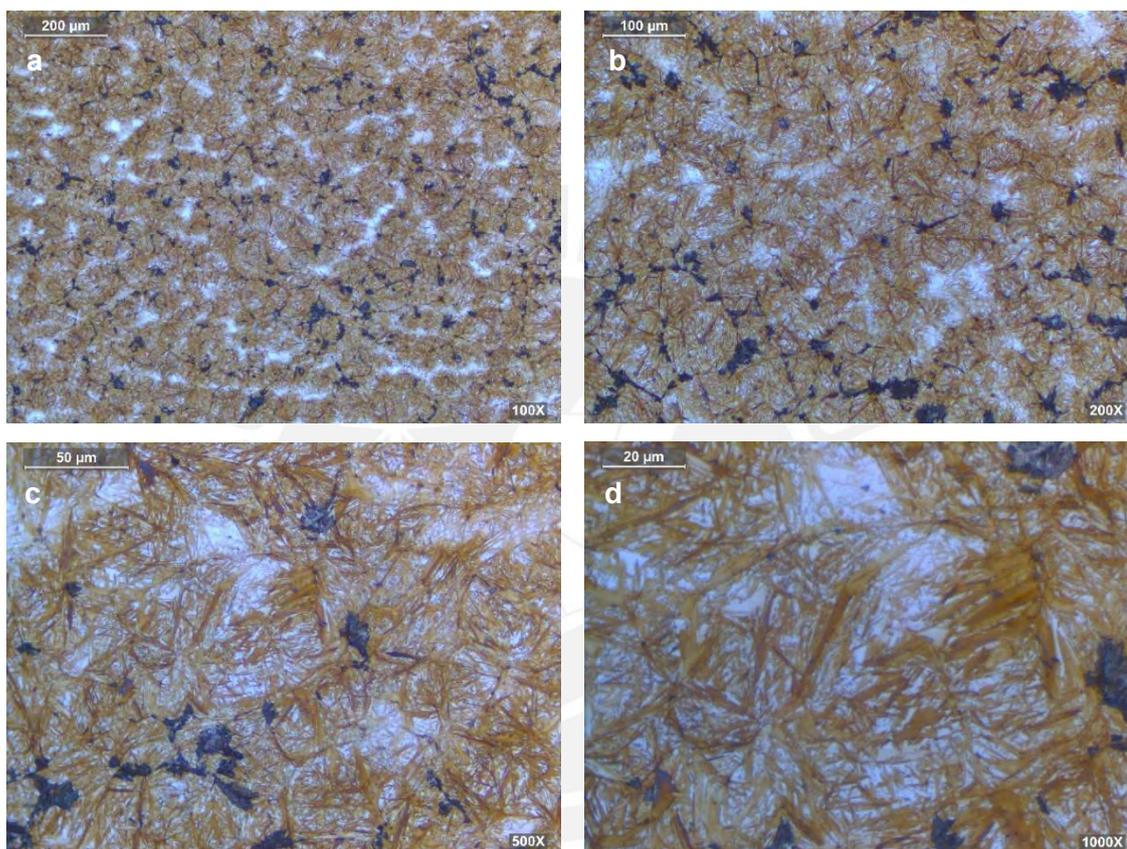


Figura 34. Microestructura de la muestra A con: (a) 100X, (b) 200X, (c) 500X y (d) 1000X

En la Figura 36 se observa que la microestructura de la muestra 1 es de naturaleza martensítica, se observa también a 100X líneas de austenita retenida paralelas y en un mismo sentido lo que da una idea del proceso de forjado mediante el cual fueron fabricadas estas bolas de acero.

La Figura 37 muestra claramente que la microestructura de la muestra 2 está formada por martensita y austenita retenida. En la Figura 38 se puede aseverar también que la microestructura correspondiente a la muestra E está formada por martensita; sin embargo, no se observan espacios notorios de austenita retenida. La Figura 39 está referida a la muestra H, en la cual se observa una microestructura martensítica, con rastros de líneas de forja formadas por austenita retenida.

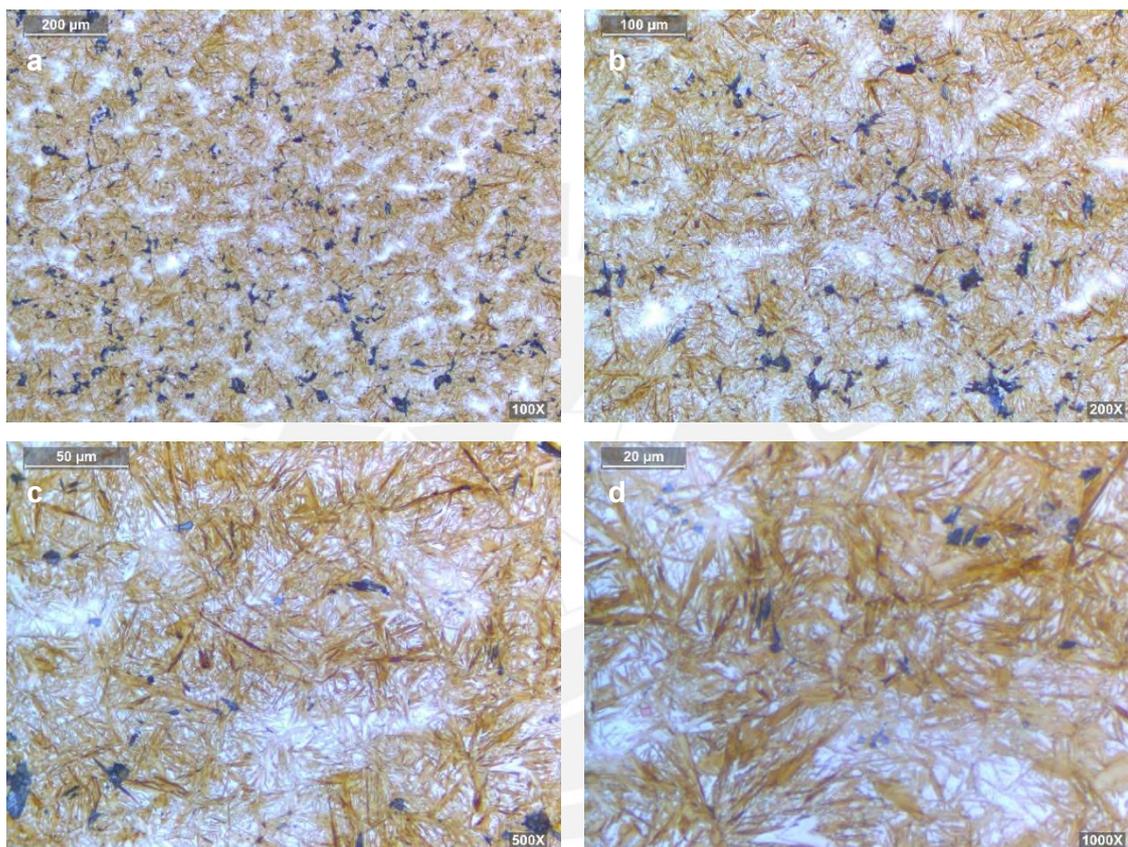


Figura 35. Microestructura de la muestra C con: (a) 100X, (b) 200X, (c) 500X y (d) 1000X

4. Resultados de las técnicas de revelado de austenita previa

4.1. Método 1

En las Figuras 40 y 41 se observan los resultados obtenidos luego de aplicar lo estipulado en el método 1 detallado en el capítulo anterior. Se puede afirmar que en general este método resultó ser poco exitoso para las muestras, ya que no logra revelar los límites de grano como se esperaba. Los resultados más notables se observan en las muestras A y 2 en las que a 500X se puede apreciar ligeramente algunos granos delineados. Al parecer, la concentración de fósforo (P) en los límites de grano de las

muestras mencionadas anteriormente es mayor que en aquellas en las que no se logró revelar los límites.

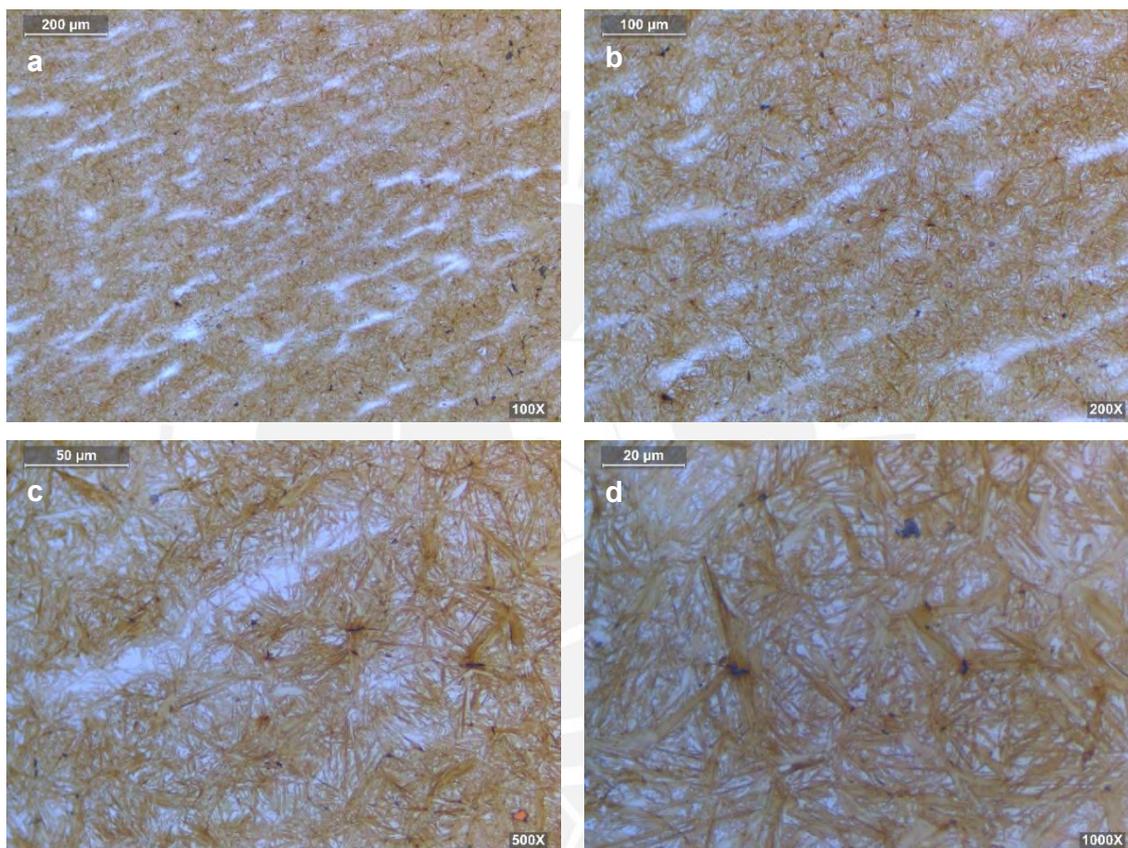


Figura 36. Microestructura de la muestra 1 con: (a) 100X, (b) 200X, (c) 500X y (d) 1000X

4.2. Método 2

En las Figuras 42 y 43 se muestran los resultados obtenidos luego de aplicar lo estipulado en el método 2 detallado en el capítulo anterior. Este método no resultó ser exitoso para las muestras, ya que no logra revelar los límites de grano ni por contraste ni por delineado, y no hay resultados notables en ninguna de las muestras. El calentamiento que se realizó no logró la precipitación de fósforo esperada en los límites de grano; además, el superpicral resultó ser un reactivo muy agresivo que no permitió un control adecuado en cuanto al tiempo de ataque se refiere.

Se esperaba que al utilizar un reactivo que permitiese un mayor control en el tiempo de ataque de las muestras se obtendrían mejores resultados, ello dio lugar al método 3.

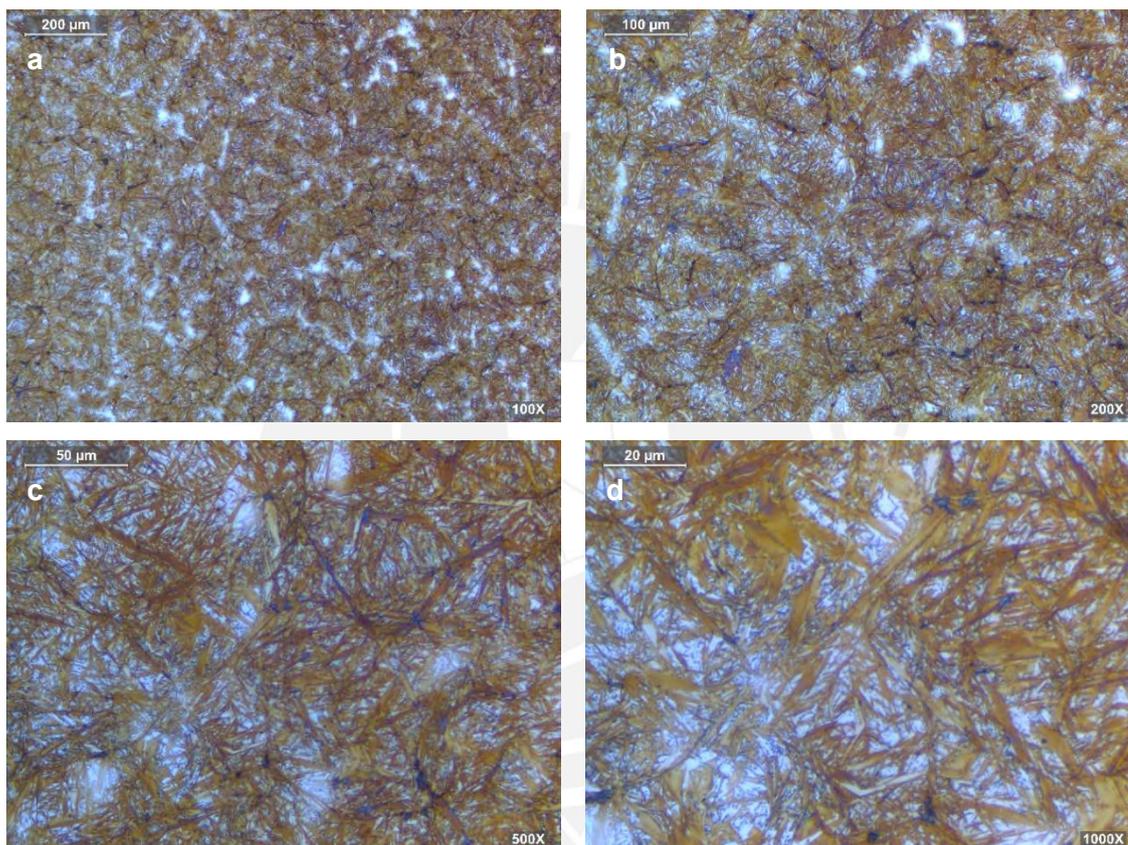


Figura 37. Microestructura de la muestra 2 con: (a) 100X, (b) 200X, (c) 500X y (d) 1000X

4.3. Método 3

En las Figuras 44 y 45 se muestran los resultados obtenidos luego de aplicar lo estipulado en el método 3 detallado en el capítulo anterior. Este método a diferencia del método 2 consistió en controlar el ataque químico con un reactivo menos agresivo; sin embargo, no resultó ser exitoso para las muestras, ya que no logra revelar límites de grano de austenita previa y no hay resultados notables en ninguna de las muestras. El calentamiento previo no logró la precipitación de fósforo esperada en los límites de grano.

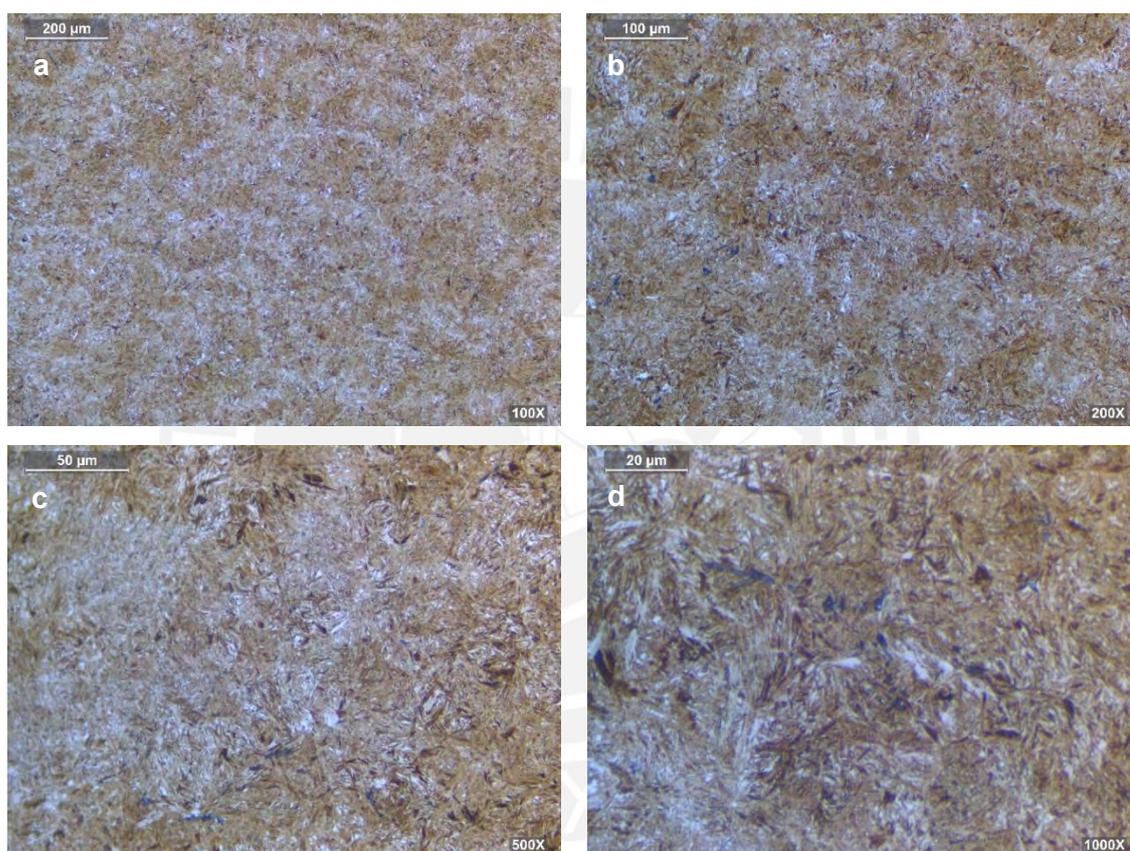


Figura 38. Microestructura de la muestra E con: (a) 100X, (b) 200X, (c) 500X y (d) 1000

4.4. Método 4

En las Figuras 46 y 47 se puede apreciar el resultado obtenido al haber aplicado el método 4 en las muestras. Como puede observarse el calentamiento previo realizado con el fin de precipitar más fósforo (P) en los límites de grano parece no surtir efecto, a pesar de que la cantidad de fósforo presente en las muestras es mayor a la cantidad de fósforo requerida para un revelado exitoso según la sección A3.3.1.5 del Anexo A3 de la norma ASTM E112-13.

Al igual que en el método 3, el reactivo usado en el presente método fue superpicral. Se contempló también la posibilidad de que la agresividad del reactivo y la falta de control en el ataque ocasionada por dicha agresividad hayan sido factores que impidieron tener éxito en el revelado de los granos. Es así que se originó el método 5 en el que se usó el mismo calentamiento previo pero el ataque fue realizado con picral.

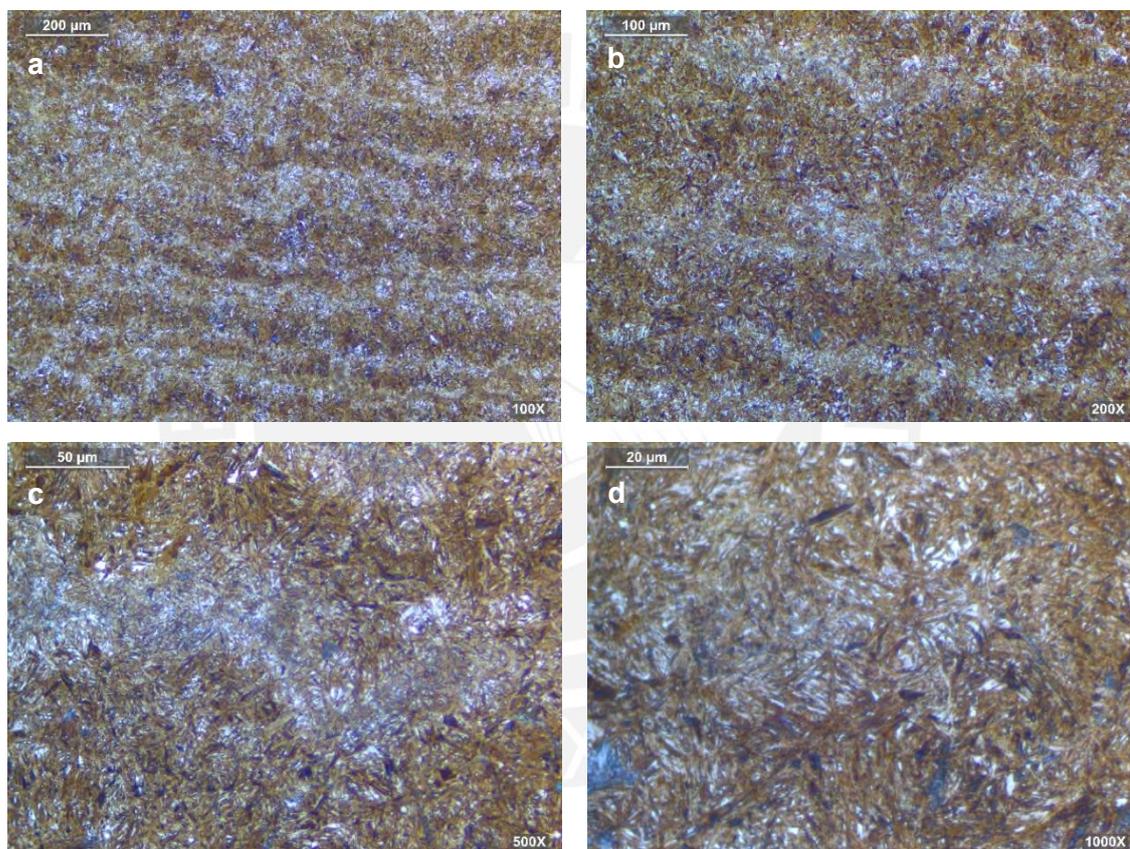


Figura 39. Microestructura de la muestra H con: (a) 100X, (b) 200X, (c) 500X y (d) 1000

4.5. Método 5

Las Figuras 48 y 49 muestran los resultados obtenidos al usar picral después del calentamiento previo detallado en este método. Como se puede observar no se obtuvieron resultados notables en el revelado de los límites de grano de austenita previa.

En general, los calentamientos previos utilizados en los métodos 2, 3, 4 y 5 no generaron la precipitación esperada de fósforo (P) hacia los límites de grano. Los resultados más notables hasta el momento fueron obtenidos a través del método 1.

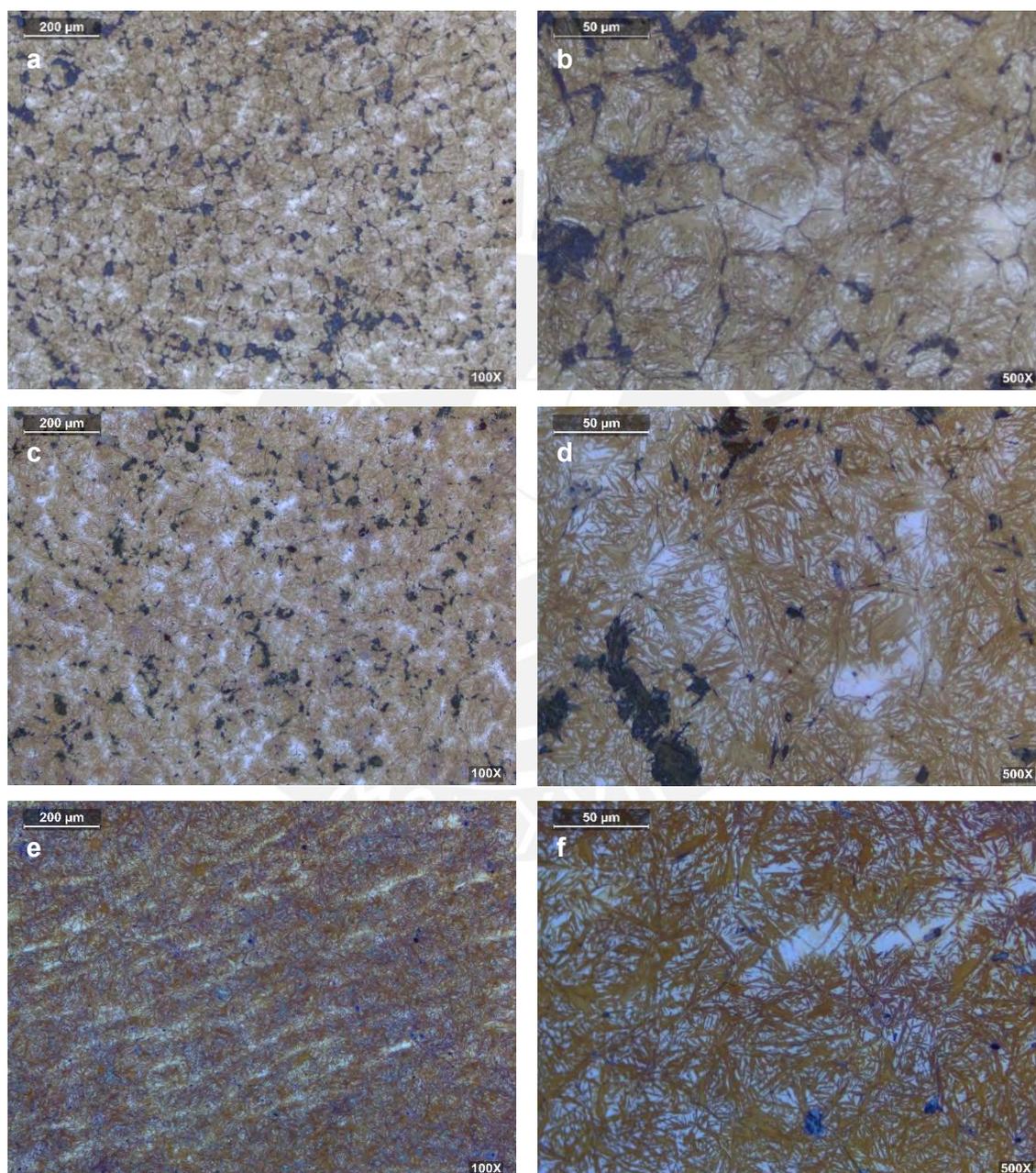


Figura 40. Método 1 aplicado en: la muestra A con (a) 100X, (b) 500X; muestra C con (c) 100X, (d) 500X; muestra 1 con (e) 100X, (f) 500X

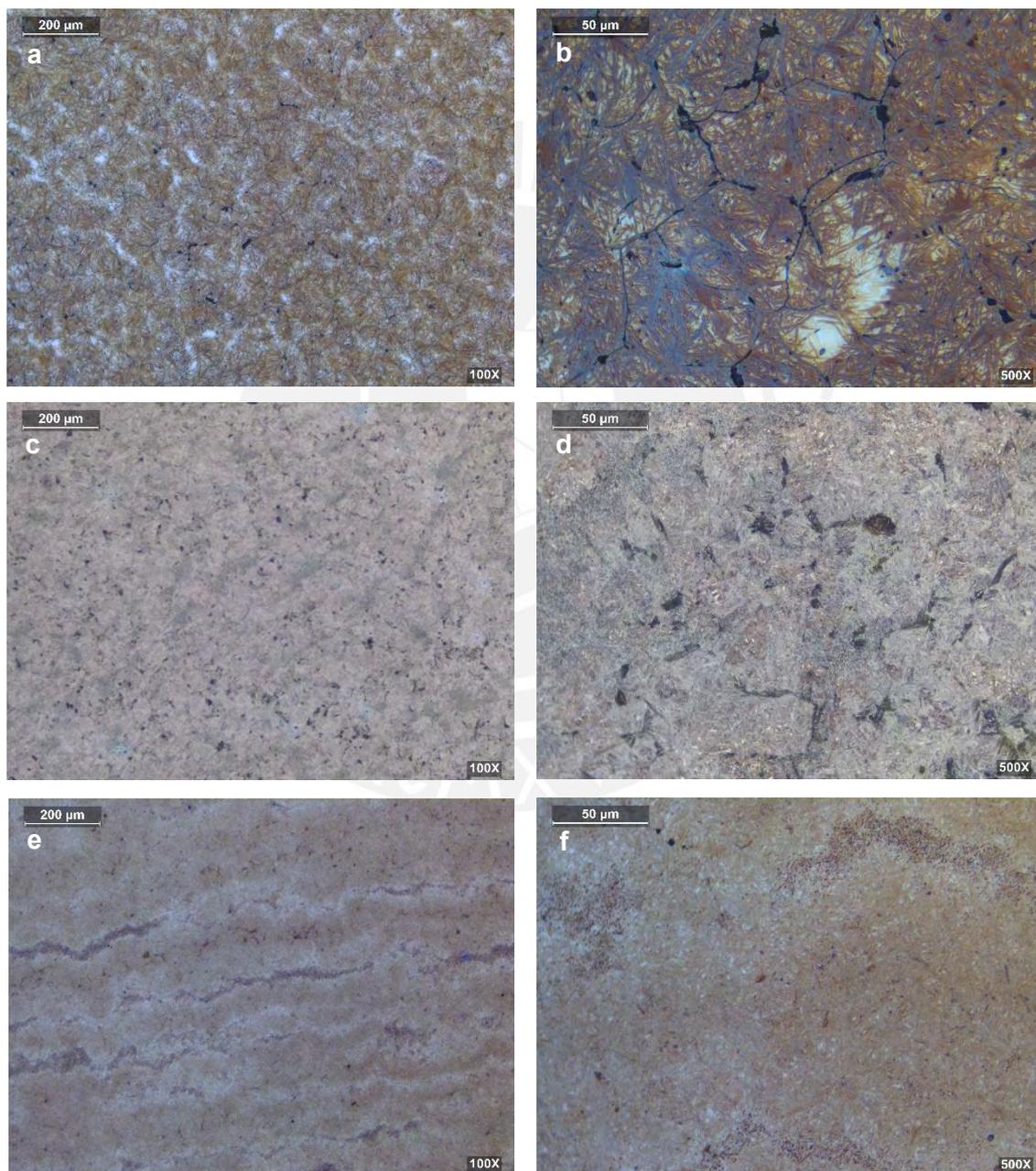


Figura 41. Método 1 aplicado en: la muestra 2 con (a) 100X, (b) 500X; muestra E con (c) 100X, (d) 500X; y muestra H con (e) 100X, (f) 500X.

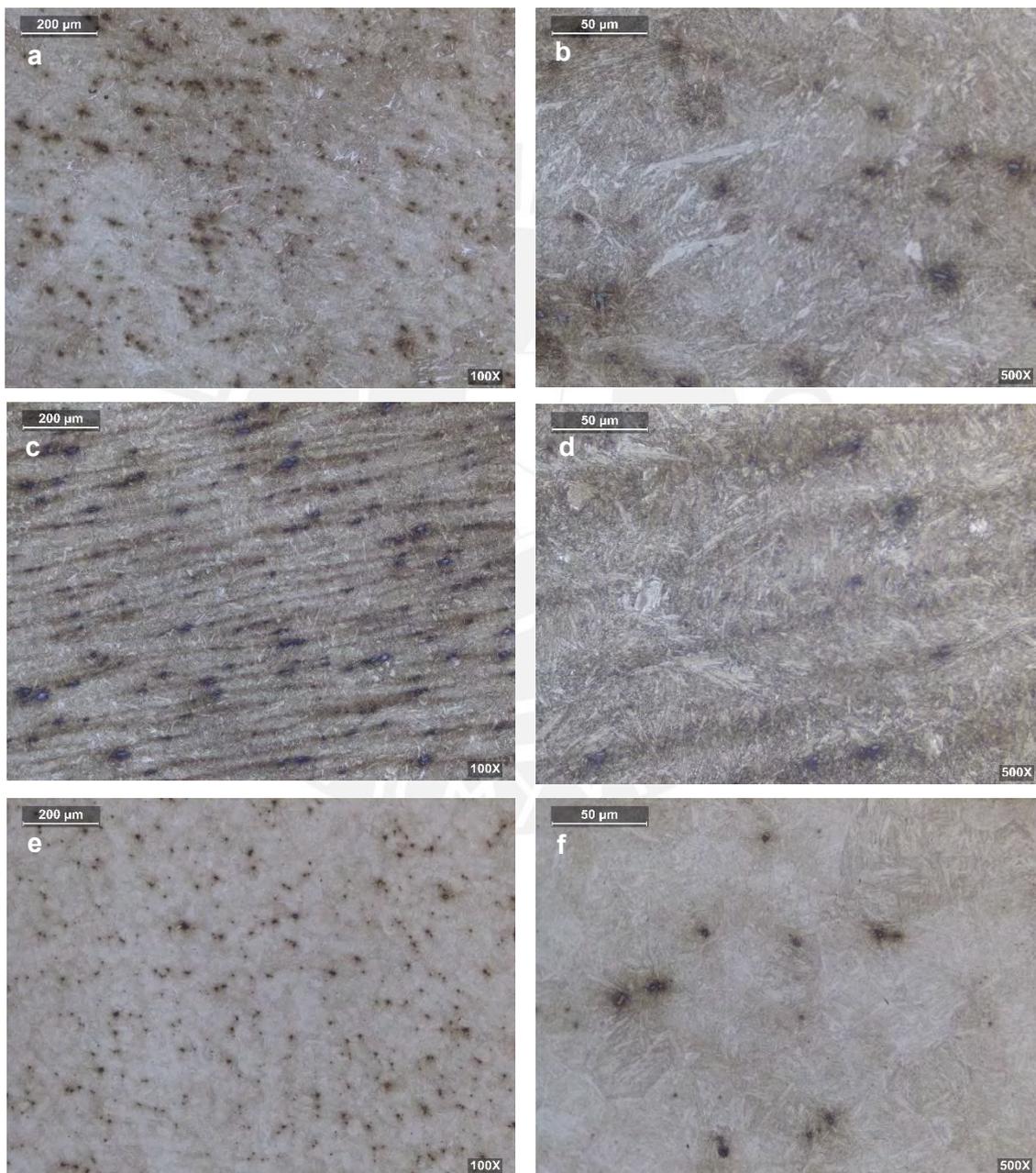


Figura 42. Método 2 aplicado en: la muestra A con (a) 100X, (b) 500X; muestra C con (c) 100X, (d) 500X; muestra 1 con (e) 100X, (f) 500X

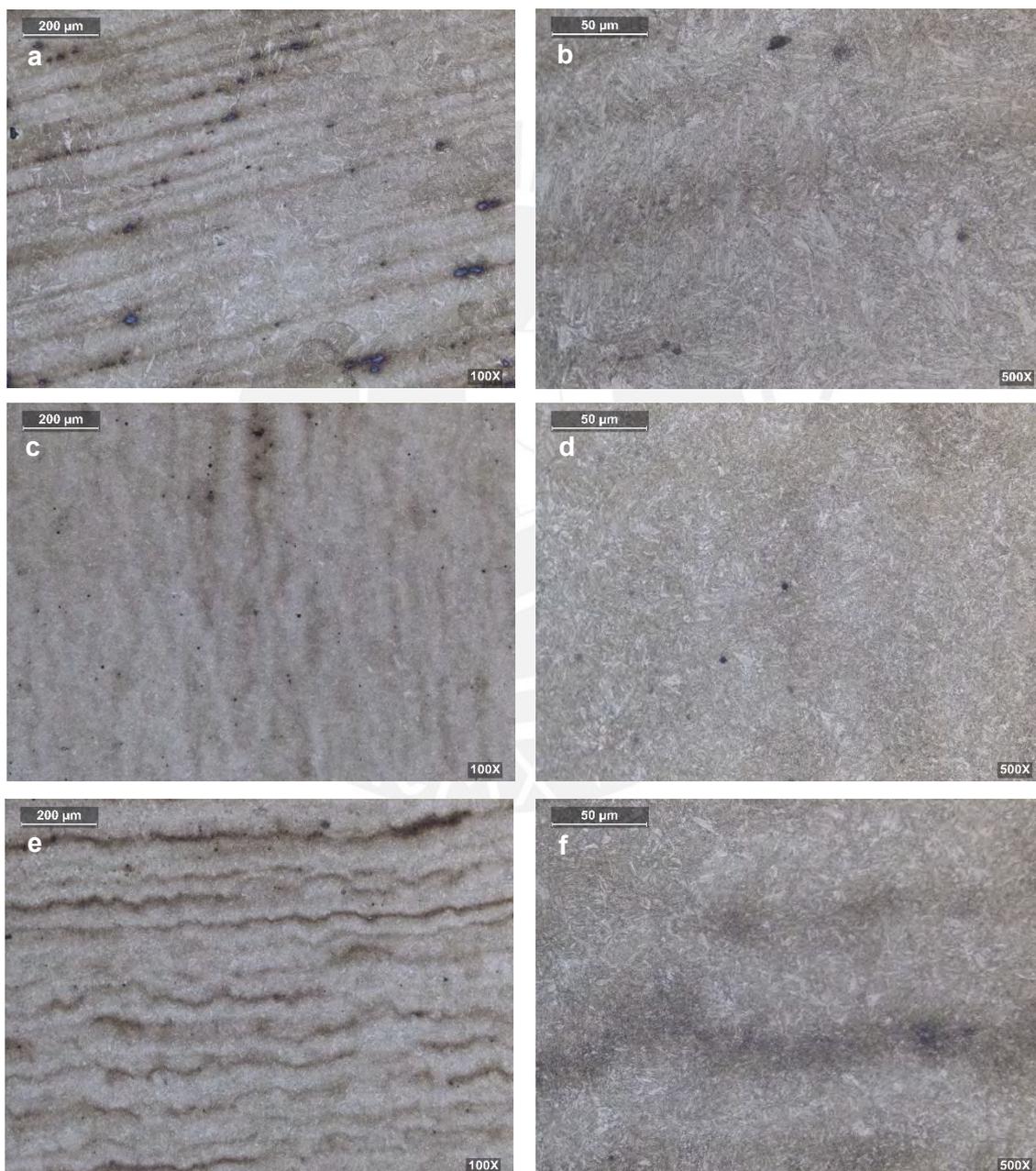


Figura 43. Método 2 aplicado en: la muestra 2 con (a) 100X, (b) 500X; muestra E con (c) 100X, (d) 500X; y muestra H con (e) 100X, (f) 500X.

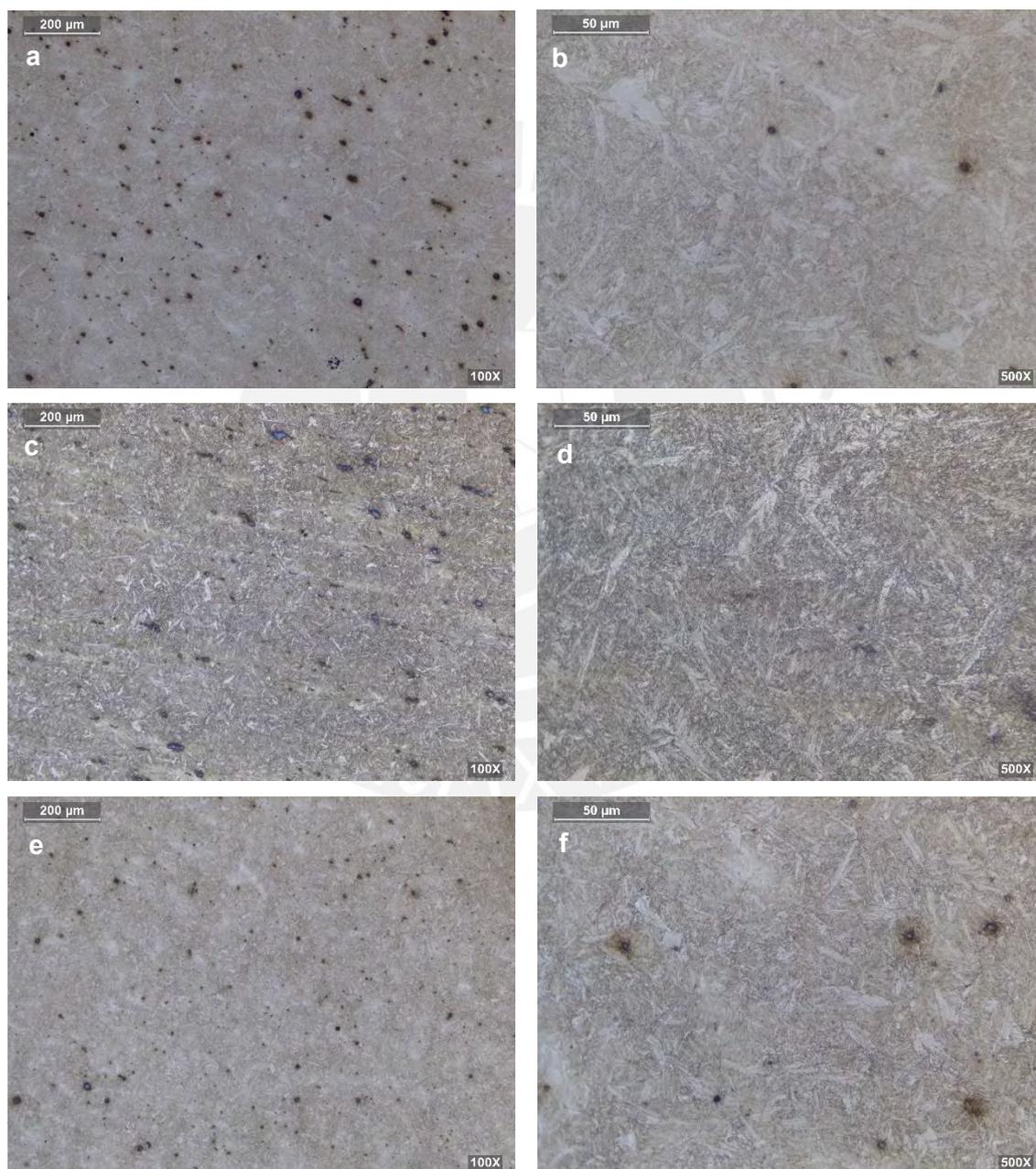


Figura 44. Método 3 aplicado en: la muestra A con (a) 100X, (b) 500X; muestra C con (c) 100X, (d) 500X; muestra 1 con (e) 100X, (f) 500X

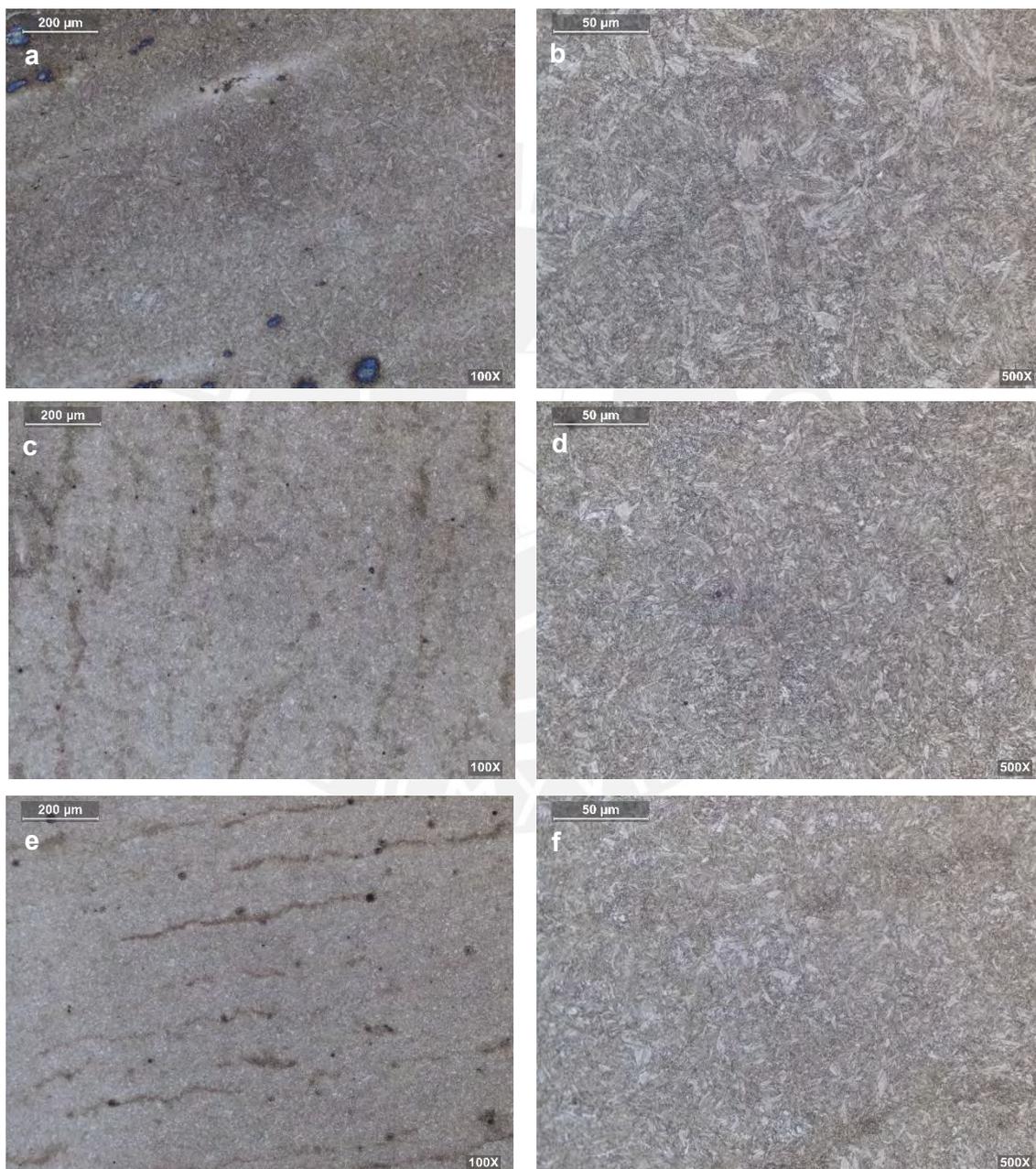


Figura 45. Método 3 aplicado en: la muestra 2 con (a) 100X, (b) 500X; muestra E con (c) 100X, (d) 500X; y muestra H con (e) 100X, (f) 500X.

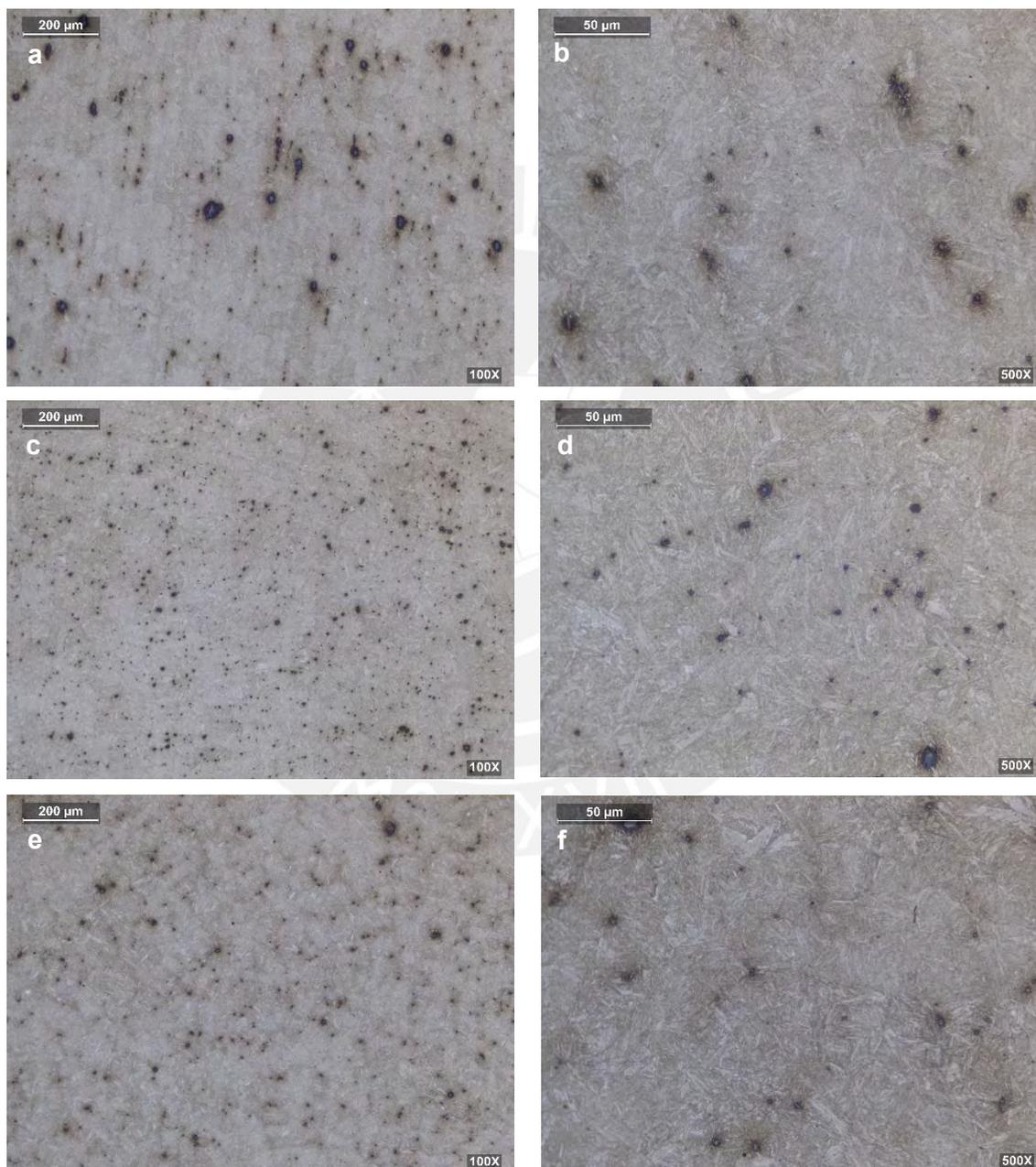


Figura 46. Método 4 aplicado en: la muestra A con (a) 100X, (b) 500X; muestra C con (c) 100X, (d) 500X; muestra 1 con (e) 100X, (f) 500X

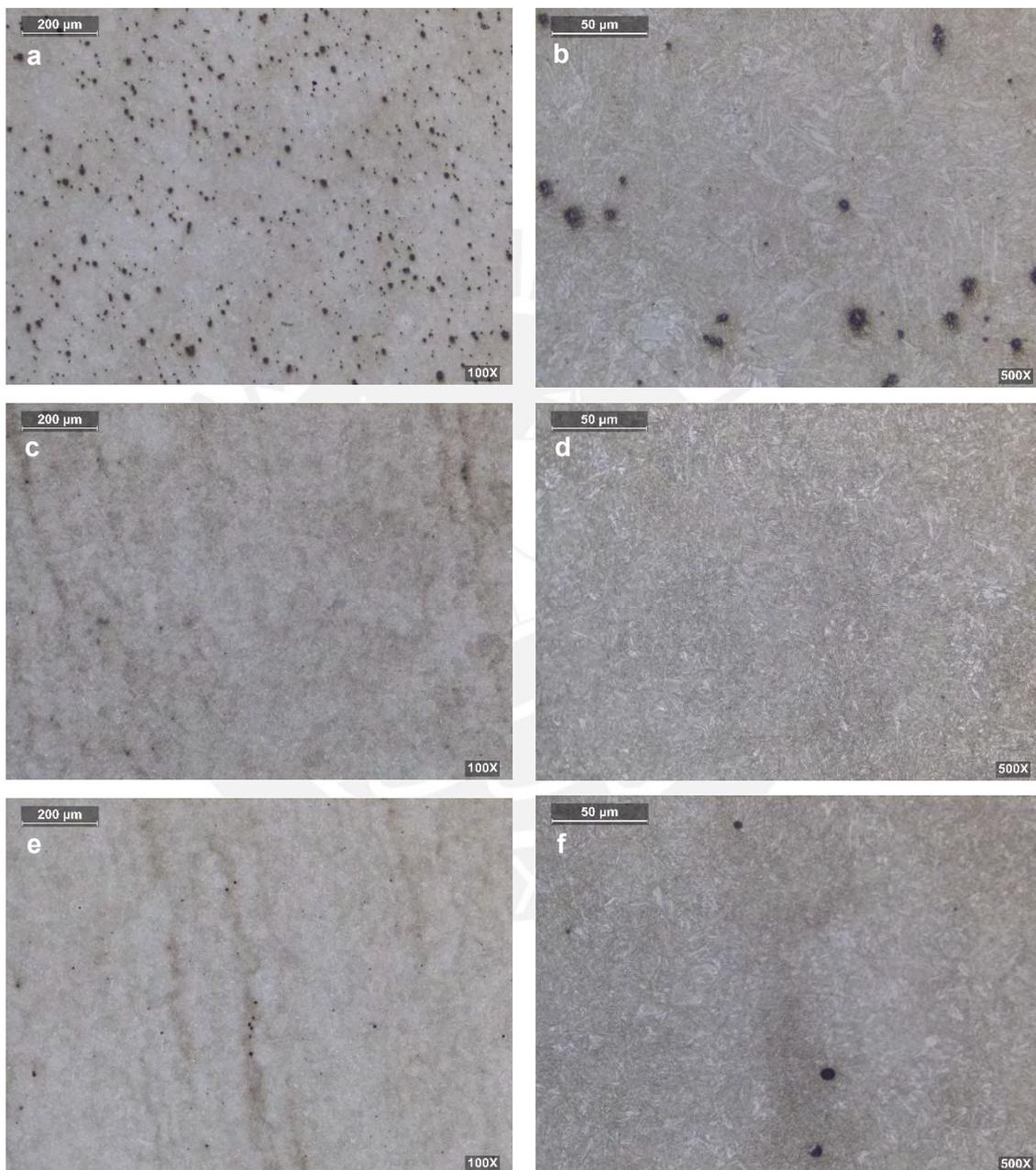


Figura 47. Método 4 aplicado en: la muestra 2 con (a) 100X, (b) 500X; muestra E con (c) 100X, (d) 500X; y muestra H con (e) 100X, (f) 500X.

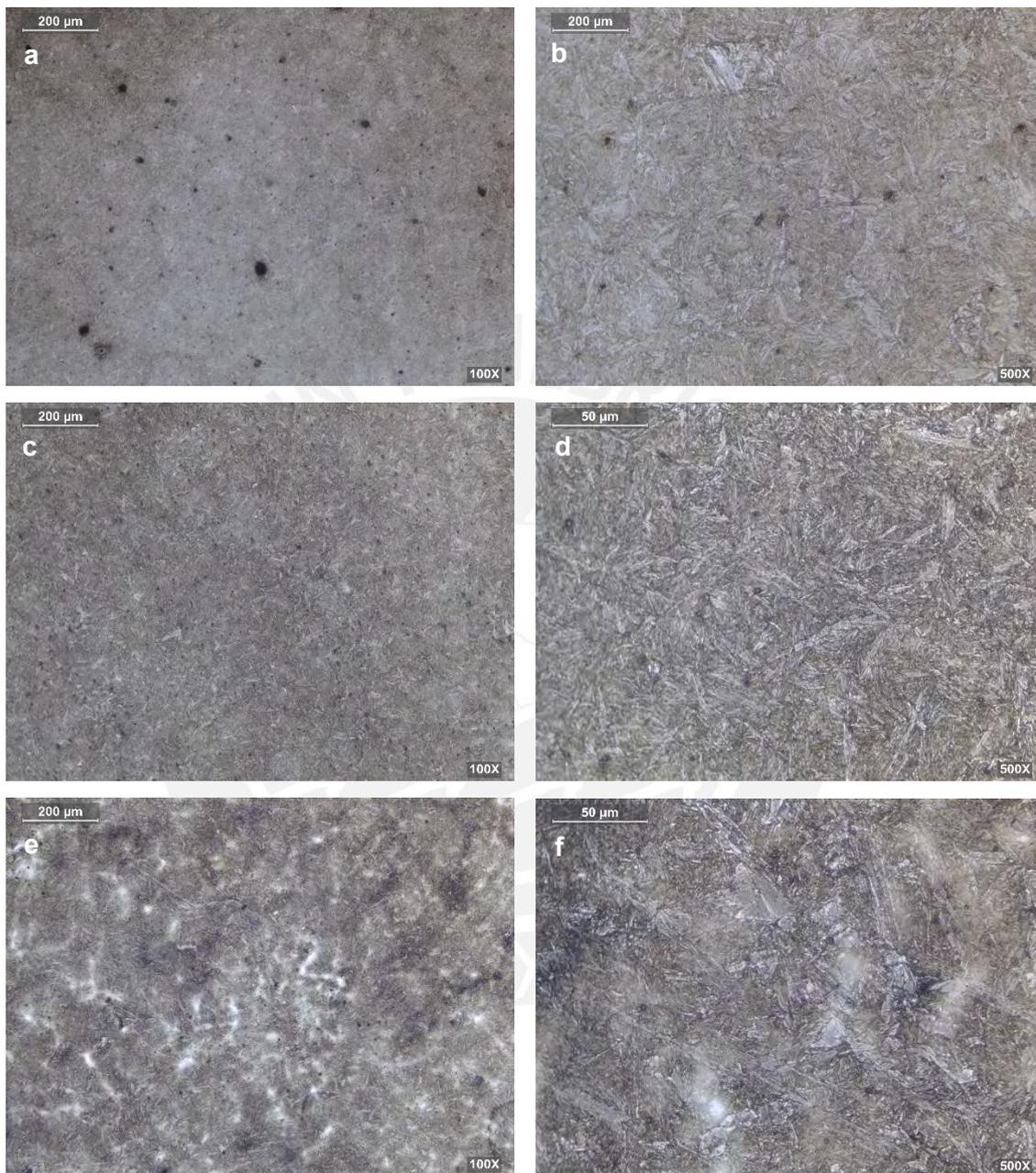


Figura 48. Método 5 aplicado en: la muestra A con (a) 100X, (b) 500X; muestra C con (c) 100X, (d) 500X; muestra 1 con (e) 100X, (f) 500X

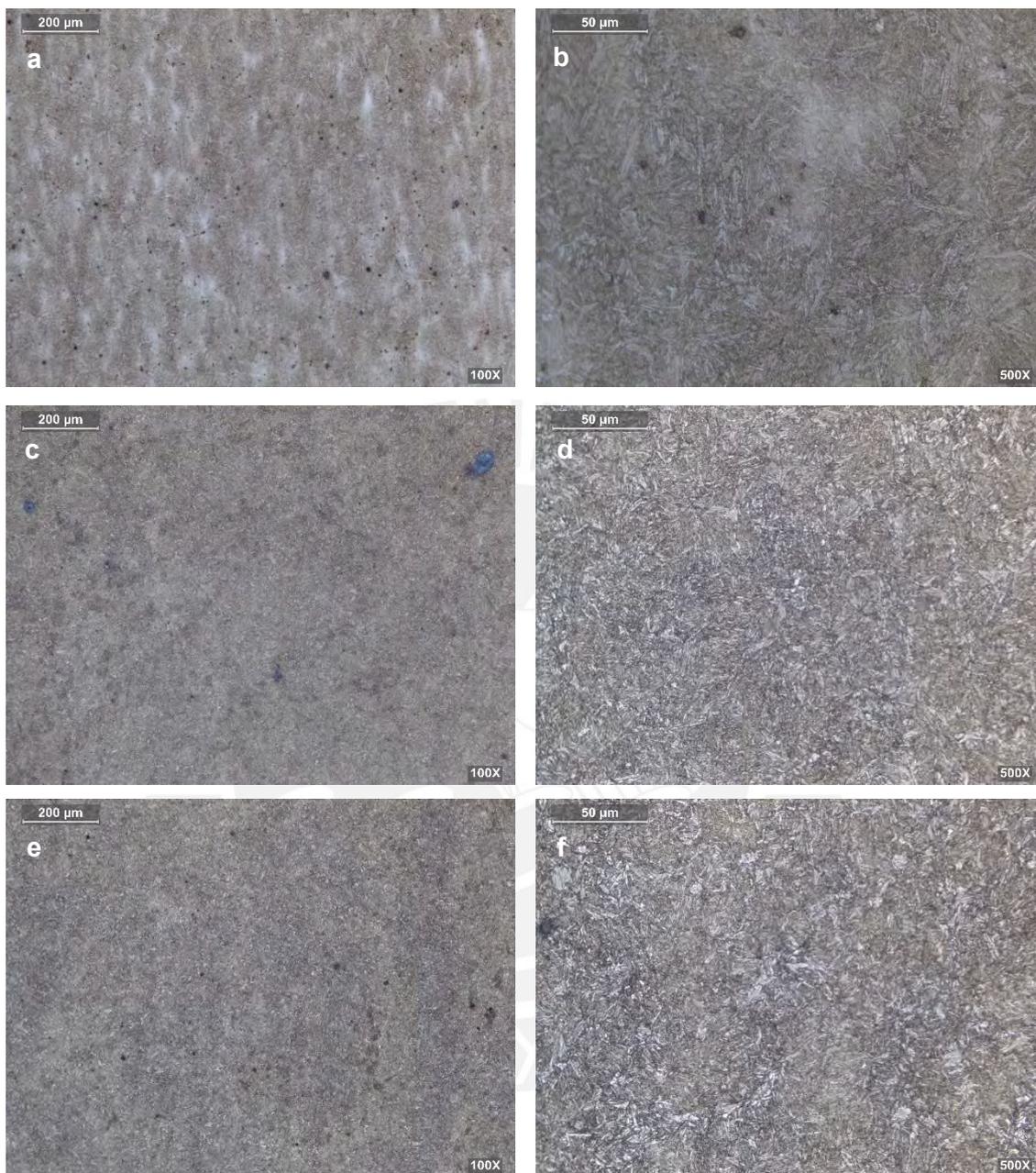


Figura 49. Método 5 aplicado en: la muestra 2 con (a) 100X, (b) 500X; muestra E con (c) 100X, (d) 500X; y muestra H con (e) 100X, (f) 500X.

4.6. Método 6

A través del DSC se obtuvieron las temperaturas críticas inferior y superior para una muestra de cada grupo, las muestras evaluadas fueron: C-1-H. Las curvas obtenidas a través del DSC se pueden apreciar en las Figuras 50, 51 y 52

En la Figura 50 se observa un pico endotérmico pronunciado que inicia en 736 °C y termina en 777 °C, estas temperaturas representan las temperaturas críticas inferior y superior para la muestra C, los resultados para las tres muestras se encuentran en la Tabla 12. Si bien existen diferencias entre las gráficas DSC obtenidas, todas coinciden en un pico endotérmico pronunciado en el rango de temperaturas de 700 a 800 °C.

Tabla 12. Resultados del DSC

Muestra	Temp. Crítica Inferior	Temp. Pico	Temp. Crítica Superior
C	736 °C	746 °C	777 °C
1	735 °C	746 °C	760 °C
H	745 °C	758 °C	776 °C

Una vez obtenidas las temperaturas críticas para las muestras antes mencionadas, se evaluó a partir de la muestra C cuál sería la temperatura más adecuada para intentar revelar los límites de grano de austenita previa. Para ello, se aplicó el procedimiento detallado en el método 6 a pequeños pedazos de dicha muestra, los cuales fueron calentados a 746 °C, 777 °C, 827 °C y 877 °C. Las microestructuras obtenidas en cada caso se muestran en la Figura 53.

Como puede observarse en la Figura 53 se logró revelar los límites de grano notablemente en la muestra C a las temperaturas mencionadas anteriormente. Fue posible delinear los límites de grano de austenita previa con la temperatura pico entre las temperaturas críticas superior e inferior. Se observó variaciones de tamaño de grano a 50 °C por encima de la temperatura crítica superior, mientras que a las demás temperaturas el tamaño de grano pareció no variar.

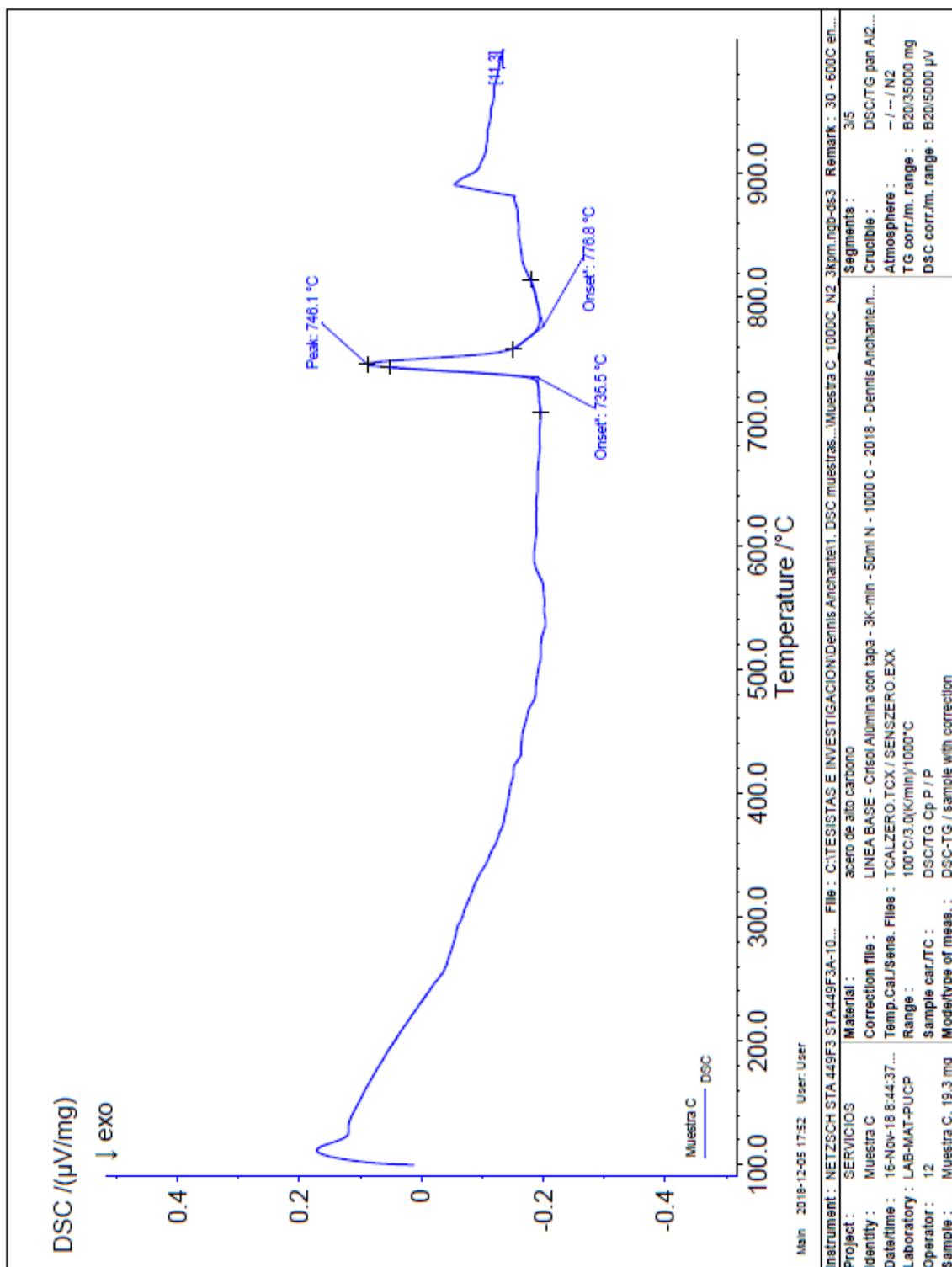


Figura 50. Gráfica DSC obtenida para la muestra C

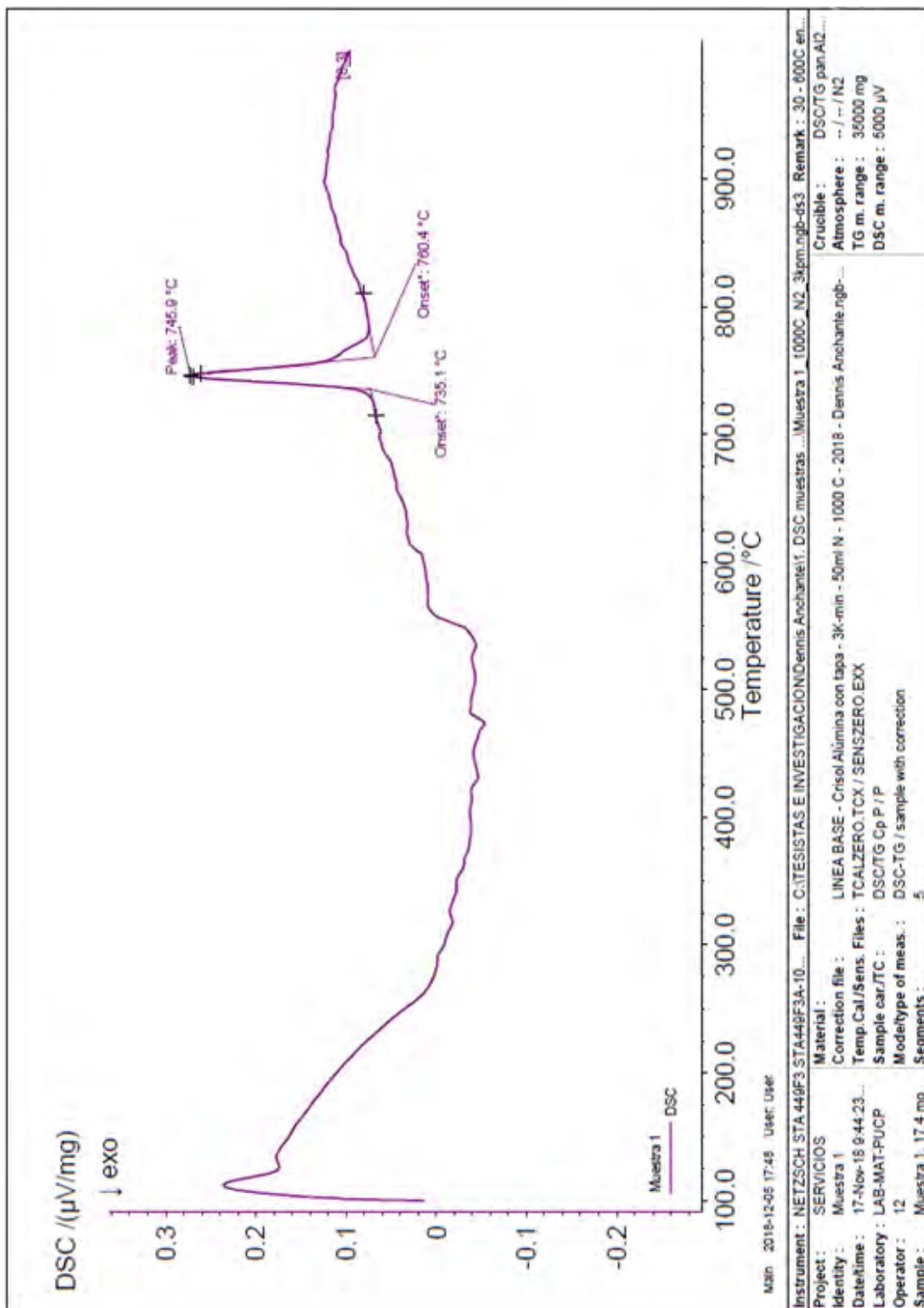


Figura 51. Gráfica DSC obtenida para la muestra 1

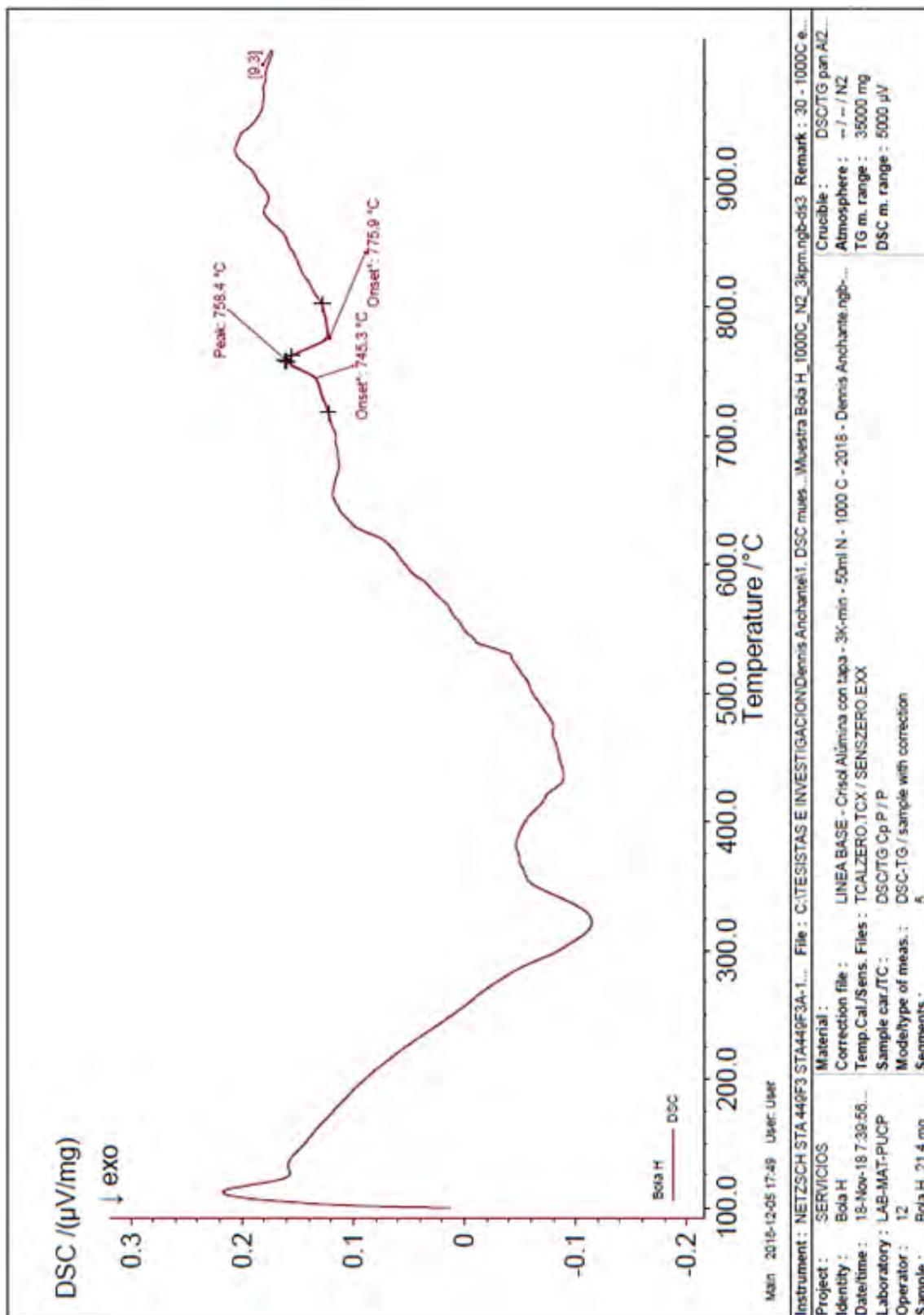


Figura 52. Gráfica DSC obtenida para la muestra H

Para evitar la posible variación en el tamaño de grano, se optó por considerar la temperatura pico entre las temperaturas críticas como la más adecuada para aplicar el método 6.

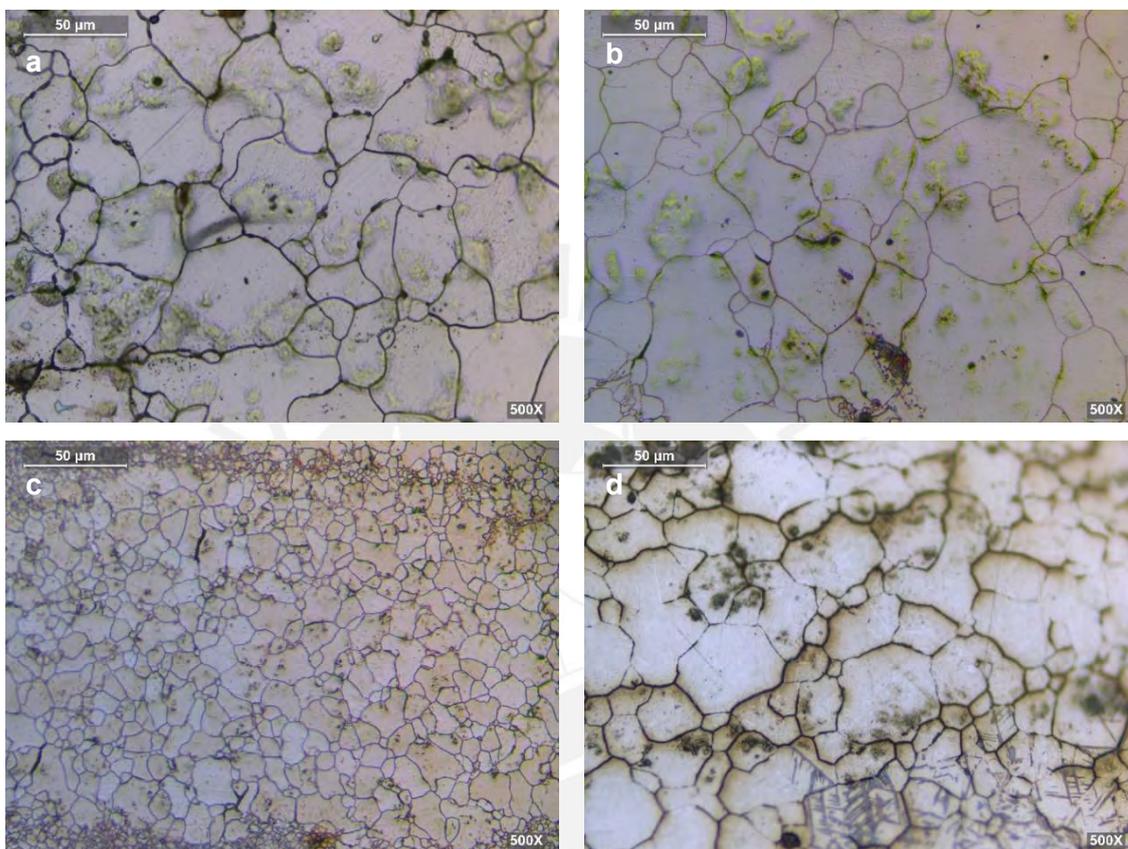


Figura 53. Método 6 aplicado en la muestra C con 500 X a: (a) 746 °C, (b) 777 °C; (c) 827 °C y (d) 877 °C

Fue así como se aplicó el método 6 utilizando las temperaturas pico obtenidas a través del DSC para las muestras 1 y H de los otros dos grupos, los resultados se muestran en la Figura 54. De igual manera que para la muestra C se obtuvieron resultados notables en el revelado de los límites de grano de austenita previa. En las Figuras 53 y 54 y se puede apreciar la oxidación de los límites de grano sobre una delgada capa de ferrita.

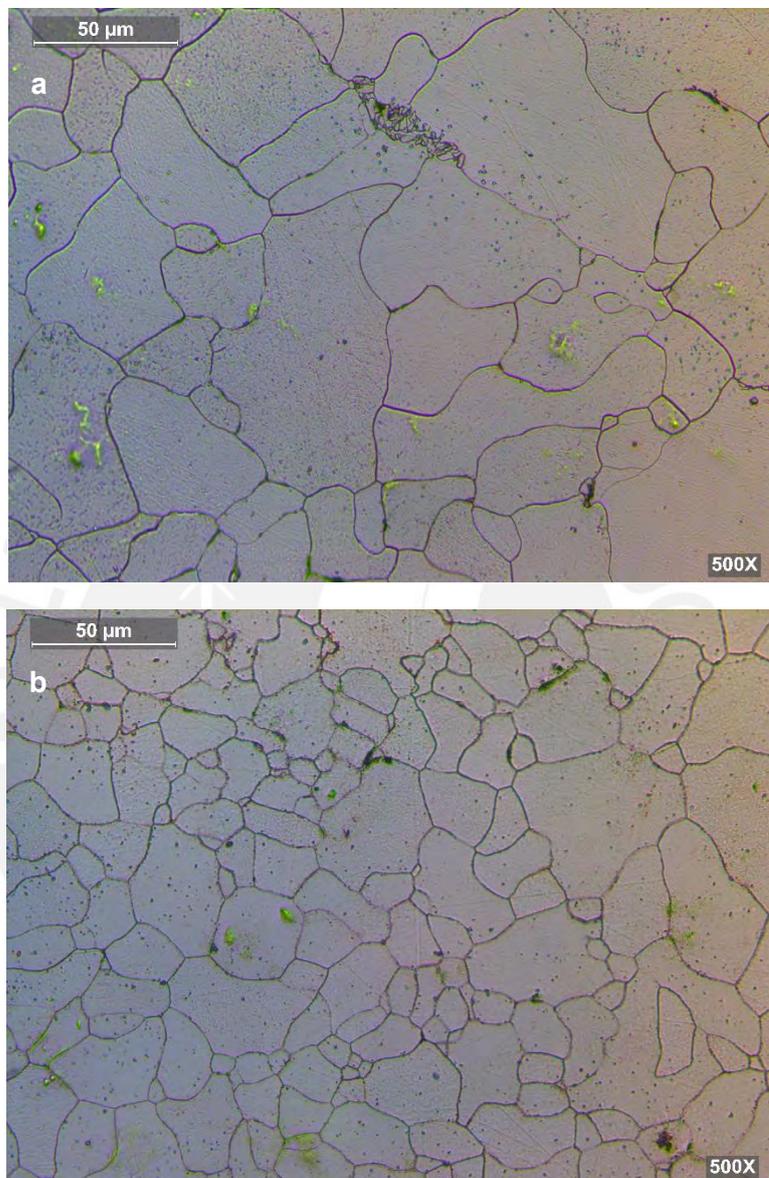


Figura 54. Método 6 aplicado en: a) muestra 1 a 746 °C con 500X, (b) muestra H a 758 °C con 500X

5. Medición del tamaño de grano de austenita previa

Para realizar la medición del tamaño de grano de austenita previa se usaron las imágenes de los límites de grano revelados a través del método 6. Fueron usadas 5 micrografías para cada una de las muestras C, 1 y H; siguiendo el procedimiento detallado en el numeral 3 del capítulo anterior.

5.1. Medición del tamaño de grano por el método comparativo

5.1.1. Tamaño de grano de la muestra C

Las 5 micrografías usadas para determinar el tamaño de grano de esta muestra se visualizan en la Figura 55. Se realizó la comparación con las cartillas patrones de la norma ASTM E112-13 y se verificó que el tamaño de grano fuese coherente con el tamaño hallado a través del diámetro nominal encontrado según el procedimiento.

Foto a):

- Tamaño de Grano Aparente: $G_{ap} = 3$
- Factor de corrección: $Q = 2\log_2\left(\frac{500}{100}\right) = +4,64$
- Tamaño de Grano Real: $G = G_{ap} + Q = 7,64$
- Diámetro nominal hallado: $D_N \approx 0,03243 \text{ mm} \leftrightarrow G \approx 7.0 \rightarrow$ es coherente

Foto b):

- Tamaño de Grano Aparente: $G_{ap} = 3$
- Factor de corrección: $Q = 2\log_2\left(\frac{500}{100}\right) = +4,64$
- Tamaño de Grano Real: $G = G_{ap} + Q = 7,64$
- Diámetro nominal hallado: $D_N \approx 0,03286 \text{ mm} \leftrightarrow G \approx 7.0 \rightarrow$ es coherente

Foto c):

- Tamaño de Grano Aparente: $G_{ap} = 3$
- Factor de corrección: $Q = 2\log_2\left(\frac{500}{100}\right) = +4,64$
- Tamaño de Grano Real: $G = G_{ap} + Q = 7,64$
- Diámetro nominal hallado: $D_N \approx 0,03214 \text{ mm} \leftrightarrow G \approx 7.0 \rightarrow$ es coherente

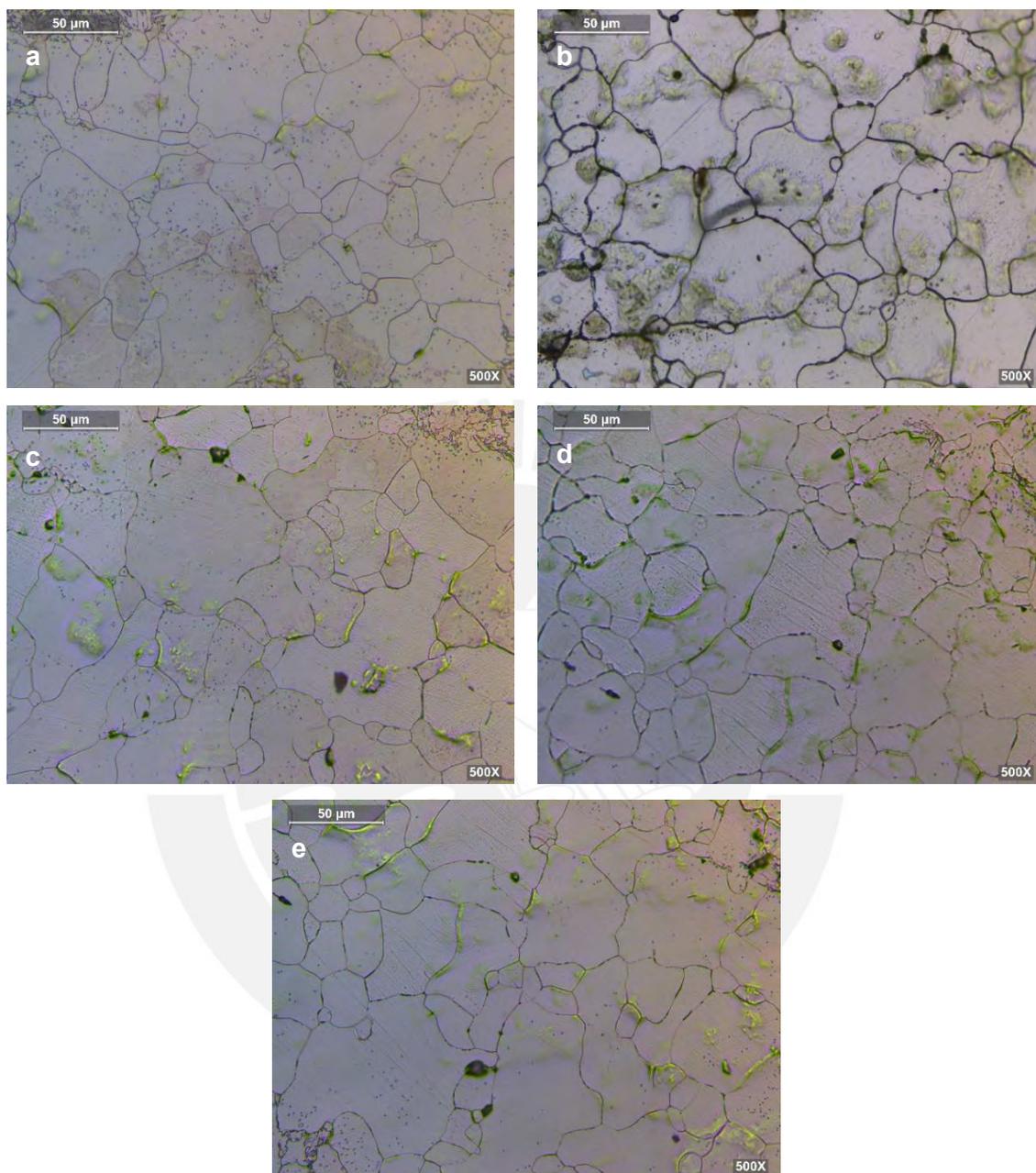


Figura 55. Método 6 aplicado en la muestra C con 500X

Foto d)

- Tamaño de Grano Aparente: $G_{ap} = 3$
- Factor de corrección: $Q = 2\log_2\left(\frac{500}{100}\right) = +4,64$
- Tamaño de Grano Real: $G = G_{ap} + Q = 7,64$
- Diámetro nominal hallado: $D_N \approx 0,02857 \text{ mm} \leftrightarrow G \approx 7.5 \rightarrow$ es coherente

Foto e)

- Tamaño de Grano Aparente: $G_{ap} = 3$
- Factor de corrección: $Q = 2\log_2\left(\frac{500}{100}\right) = +4,64$
- Tamaño de Grano Real: $G = G_{ap} + Q = 7,64$
- Diámetro nominal hallado: $D_N \approx 0,03428 \text{ mm} \leftrightarrow G \approx 7.0 \rightarrow$ es coherente

Tomando en cuenta los resultados de las 5 micrografías, se considera el tamaño de grano final para la muestra C como $G = 7,64$.

5.1.2. Tamaño de grano de la muestra 1

Las 5 micrografías usadas para determinar el tamaño de grano de esta muestra se visualizan en la Figura 56. Se realizó la comparación con las cartillas patrones de la norma ASTM E112-13 y se verificó que el tamaño de grano fuese coherente con el tamaño hallado a través del diámetro nominal encontrado según el procedimiento.

Foto a):

- Tamaño de Grano Aparente: $G_{ap} = 1$
- Factor de corrección: $Q = 2\log_2\left(\frac{500}{100}\right) = +4,64$
- Tamaño de Grano Real: $G = G_{ap} + Q = 5,64$
- Diámetro nominal hallado: $D_N \approx 0,04928 \text{ mm} \leftrightarrow G \approx 5.5 - 6 \rightarrow$ es coherente

Foto b):

- Tamaño de Grano Aparente: $G_{ap} = 1$
- Factor de corrección: $Q = 2\log_2\left(\frac{500}{100}\right) = +4,64$
- Tamaño de Grano Real: $G = G_{ap} + Q = 5,64$
- Diámetro nominal hallado: $D_N \approx 0,04643 \text{ mm} \leftrightarrow G \approx 6 \rightarrow$ es coherente.

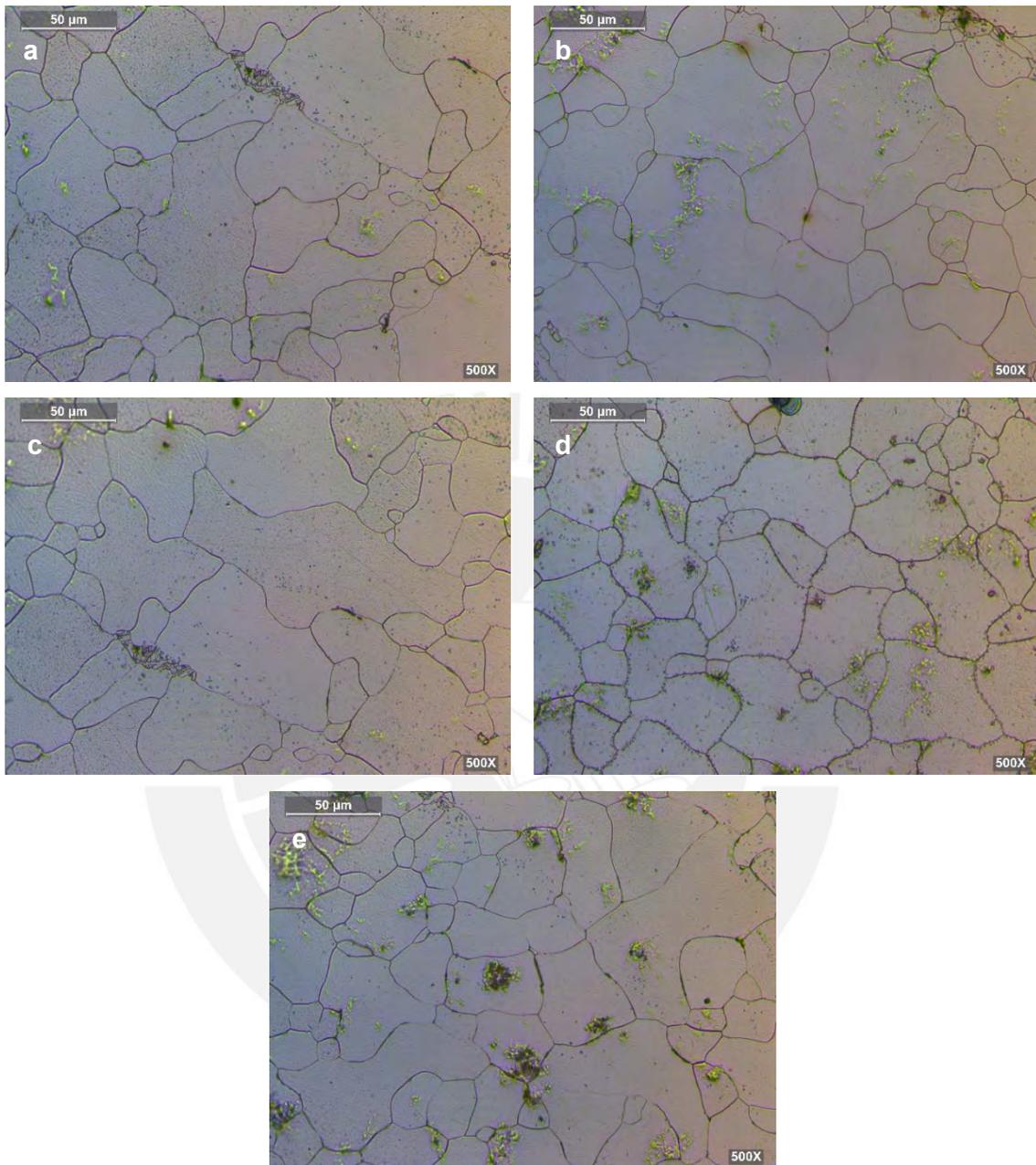


Figura 56. Método 6 aplicado en la muestra 1 con 500X

Foto c):

- Tamaño de Grano Aparente: $G_{ap} = 1$
- Factor de corrección: $Q = 2\log_2\left(\frac{500}{100}\right) = +4,64$
- Tamaño de Grano Real: $G = G_{ap} + Q = 5,64$
- Diámetro nominal hallado: $D_N \approx 0,04928 \text{ mm} \leftrightarrow G \approx 5,5 \rightarrow$ es coherente.

Foto d):

- Tamaño de Grano Aparente: $G_{ap} = 1$
- Factor de corrección: $Q = 2\log_2\left(\frac{500}{100}\right) = +4,64$
- Tamaño de Grano Real: $G = G_{ap} + Q = 5,64$
- Diámetro nominal hallado: $D_N \approx 0,03643 \text{ mm} \leftrightarrow G \approx 6,5 \rightarrow$ no es muy coherente debido a que el grano parece ser más fino que en las fotografías anteriores se consideró como tamaño final para esta fotografía $G = 5,64 + 0,5 = 6,14$

Foto e):

- Tamaño de Grano Aparente: $G_{ap} = 1$
- Factor de corrección: $Q = 2\log_2\left(\frac{500}{100}\right) = +4,64$
- Tamaño de Grano Real: $G = G_{ap} + Q = 5,64$
- Diámetro nominal hallado: $D_N \approx 0,03643 \text{ mm} \leftrightarrow G \approx 6,5 \rightarrow$ no es muy coherente debido a que el grano parece ser más fino que en las fotografías a), b) y c). Se consideró como tamaño final para esta fotografía $G = 5,64 + 0,5 = 6,14$

El promedio obtenido del tamaño de grano de las 5 micrografías anteriores es de $G = 5,84$, se considera entonces el tamaño de grano final para la muestra 1 como $G = 5,84$.

5.1.3. Tamaño de grano de la muestra H

Las 5 micrografías usadas para determinar el tamaño de grano de esta muestra se visualizan en la Figura 57. Se realizó la comparación con las cartillas patrones de la norma ASTM E112-13 y se verificó que el tamaño de grano fuese coherente con el tamaño hallado a través del diámetro nominal encontrado según el procedimiento.

Foto a):

- Tamaño de Grano Aparente: $G_{ap} = 4,5$
- Factor de corrección: $Q = 2\log_2\left(\frac{500}{100}\right) = +4,64$

- Tamaño de Grano Real: $G = G_{ap} + Q = 9,14$
- Diámetro nominal hallado: $D_N \approx 0,02286 \text{ mm} \leftrightarrow G \approx 8 \rightarrow$ no es muy coherente con el tamaño real hallado por comparación; sin embargo, si fuese este el tamaño de grano real se obtendría un grano aparente más grueso que el considerado inicialmente y no coincidiría con la micrografía. De manera que se mantendrá el tamaño de grano real hallado inicialmente.

Foto b):

- Tamaño de Grano Aparente: $G_{ap} = 4,5$
- Factor de corrección: $Q = 2\log_2\left(\frac{500}{100}\right) = +4,64$
- Tamaño de Grano Real: $G = G_{ap} + Q = 9,14$
- Diámetro nominal hallado: $D_N \approx 0,02286 \text{ mm} \leftrightarrow G \approx 8 \rightarrow$ no es muy coherente con el tamaño real hallado por comparación; sin embargo, si fuese este el tamaño de grano real se obtendría un grano aparente más grueso que el considerado inicialmente y no coincidiría con la micrografía. De manera que aquí también se mantendrá el tamaño de grano real hallado inicialmente.

Foto c):

- Tamaño de Grano Aparente: $G_{ap} = 4$
- Factor de corrección: $Q = 2\log_2\left(\frac{500}{100}\right) = +4,64$
- Tamaño de Grano Real: $G = G_{ap} + Q = 8,64$
- Diámetro nominal hallado: $D_N \approx 0,02714 \text{ mm} \leftrightarrow G \approx 7,5 \rightarrow$ no es muy coherente con el tamaño real hallado por comparación; sin embargo, si fuese este el tamaño de grano real se obtendría un grano aparente más grueso que el considerado inicialmente y no coincidiría con la fotografía. Por lo tanto, se mantendrá el tamaño de grano real hallado inicialmente.

Foto d):

- Tamaño de Grano Aparente: $G_{ap} = 4$
- Factor de corrección: $Q = 2\log_2\left(\frac{500}{100}\right) = +4,64$
- Tamaño de Grano Real: $G = G_{ap} + Q = 8,64$
- Diámetro nominal hallado: $D_N \approx 0,0245 \text{ mm} \leftrightarrow G \approx 7,5 - 8 \rightarrow$ es coherente

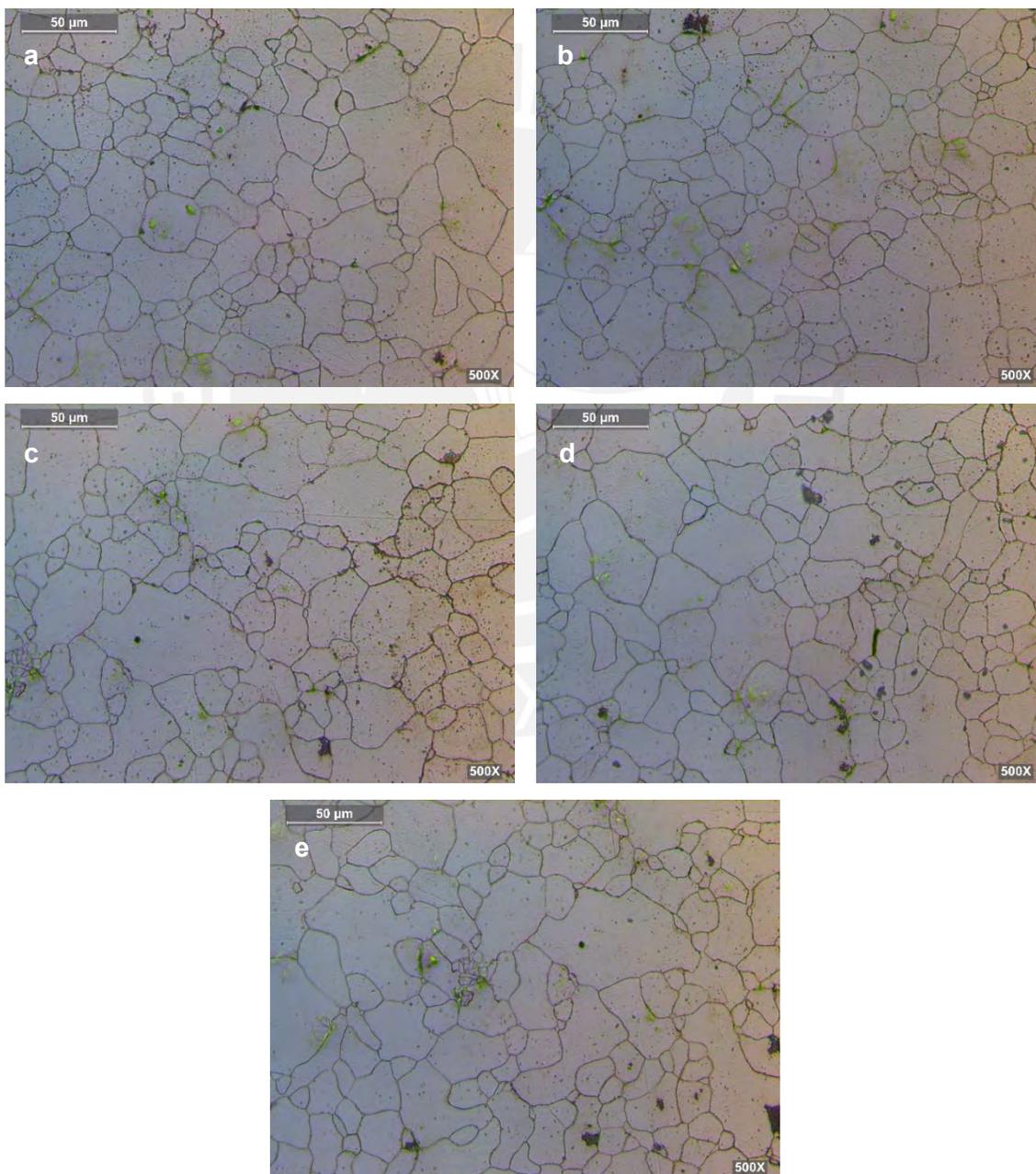


Figura 57. Método 6 aplicado en la muestra H con 500X

Foto e):

- Tamaño de Grano Aparente: $G_{ap} = 4,5$
- Factor de corrección: $Q = 2\log_2\left(\frac{500}{100}\right) = +4,64$
- Tamaño de Grano Real: $G = G_{ap} + Q = 9,14$
- Diámetro nominal hallado: $D_N \approx 0,0245 \text{ mm} \leftrightarrow G \approx 7,5 - 8 \rightarrow$ no es muy coherente con el tamaño real hallado por comparación; sin embargo, si fuese este el tamaño de grano real se obtendría un grano aparente más grueso que el considerado inicialmente y no coincidiría con la micrografía. Por lo tanto, se mantendrá el tamaño de grano real hallado inicialmente.

El promedio obtenido del tamaño de grano de las 5 micrografías anteriores es de $G = 8,94$, se considera entonces el tamaño de grano final para la muestra H como $G = 8,94$.

Dado que las muestras de las bolas de acero poseen una composición química distinta, no sería válido comparar el nivel de tenacidad entre ellas a pesar de que las durezas entre las mismas son aproximadas. Si se asumiese que la composición química y la dureza es la misma en las tres muestras, entonces la muestra H poseería la más alta tenacidad debido a que posee un tamaño de grano más fino.

5.2. Medición del tamaño de grano usando “OLYMPUS Stream”

5.2.1. Tamaño de grano de la muestra C

En la Figura 58 se pueden observar los granos reconocidos en las 5 micrografías de la muestra C, se usó la corrección manual brindada por el software para borrar aquellos trazos de límites de grano reconocidos de forma incorrecta y adicionar aquellos que no habían sido reconocidos inicialmente. La Figura 59 muestra la distribución porcentual del tamaño de grano en las micrografías de la muestra C después del procesamiento de las imágenes. Los resultados obtenidos por el software y el promedio final del tamaño de grano de las 5 micrografías se muestran en la Tabla 13.

Tabla 13. Resultados obtenidos para la muestra C y promedio final

Micrografía de muestra C	Tamaño de Grano G	Área Media por Grano (μm^2)	Número Total de Granos	Área Total de Granos (μm^2)	Área Analizada (μm^2)
a	8,24	427,18	81	34 601,38	54 843,51
b	7,80	578,03	58	33 526,02	54 672,19
c	7,69	626,61	53	33 210,21	55 122,42
d	8,12	464,88	82	38 120,01	54 917,13
e	7,89	544,80	60	32 687,78	54 993,35
Promedio	7,95				

5.2.2. Tamaño de grano de la muestra 1

En la Figura 60 se pueden observar los granos reconocidos en las 5 micrografías de la muestra 1, se corrigió manualmente aquellos trazos de límites de grano reconocidos de forma incorrecta y se adicionó aquellos que no habían sido reconocidos inicialmente. La Figura 61 muestra la distribución porcentual del tamaño de grano en las micrografías de la muestra 1 después del procesamiento de las imágenes. Los resultados obtenidos por el software y el promedio final del tamaño de grano de las 5 micrografías se muestran en la Tabla 14.

Tabla 14. Resultados obtenidos para la muestra 1 y promedio final

Micrografía de muestra C	Tamaño de Grano G	Área Media por Grano (μm^2)	Número Total de Granos	Área Total de Granos (μm^2)	Área Analizada (μm^2)
a	7,50	710,56	44	31 264,66	54 843,51
b	7,67	632,81	50	31 640,52	55 068,53
c	7,45	738,01	42	30 996,27	54 918,35
d	7,69	626,98	54	33 856,81	55 068,50
e	7,60	664,39	51	33 883,87	55 068,53
Promedio	7,58				

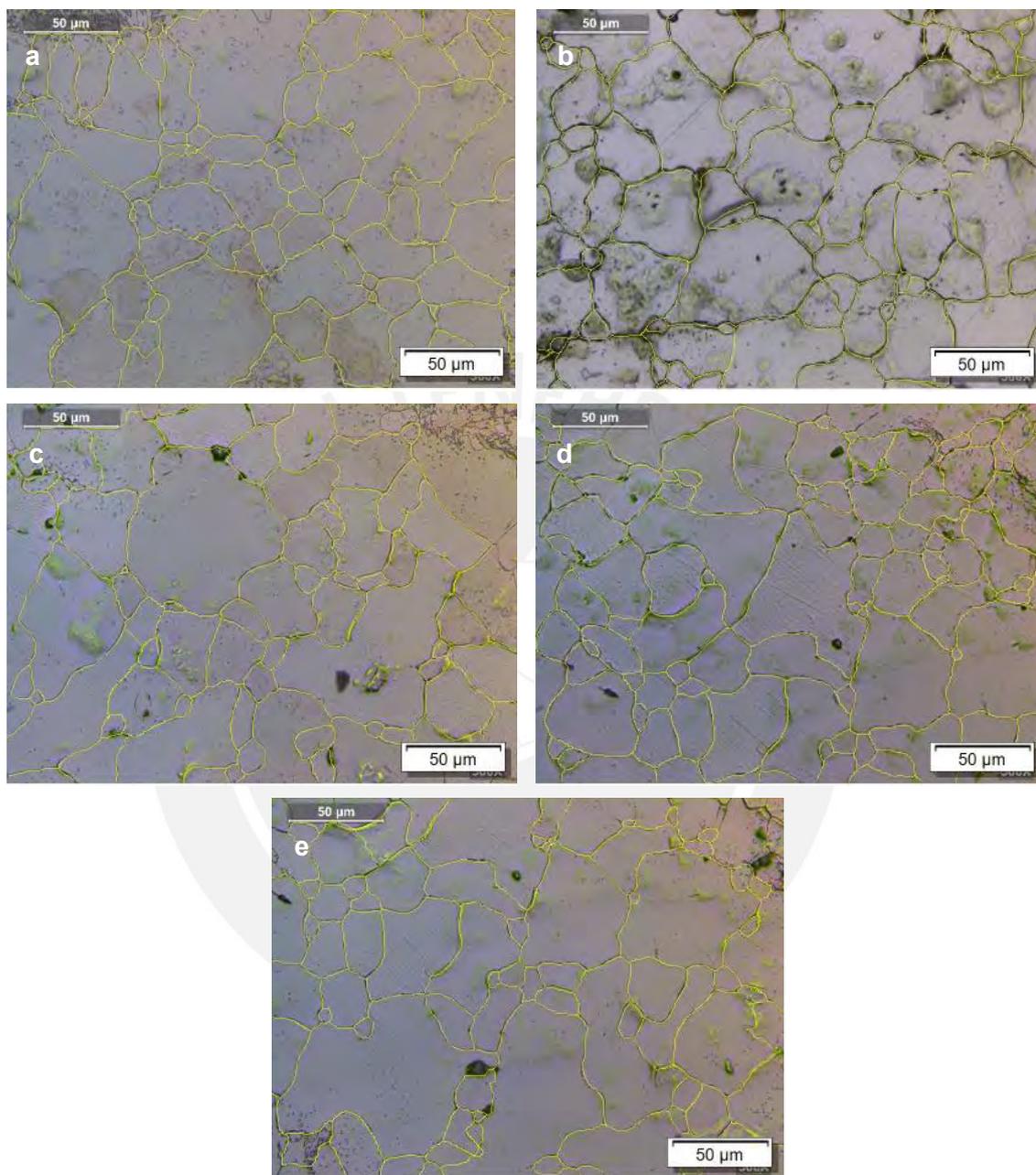


Figura 58. Reconocimiento de granos por el software en la muestra C (método 6) con 500X

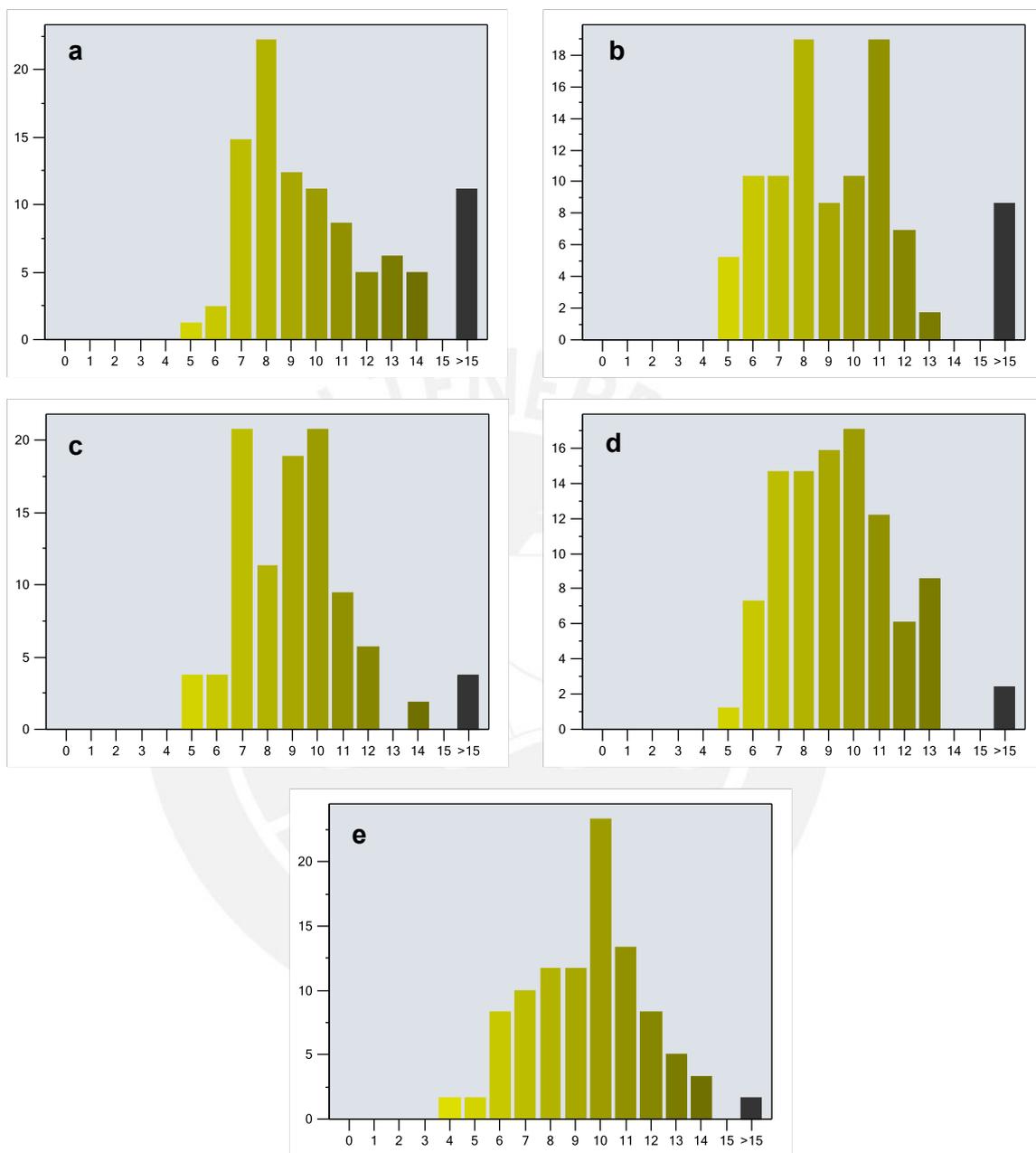


Figura 59. Distribución porcentual del tamaño de grano para la muestra C (método 6). Tamaño de grano G (abscisas), porcentaje del área reconocida por el software (ordenadas)

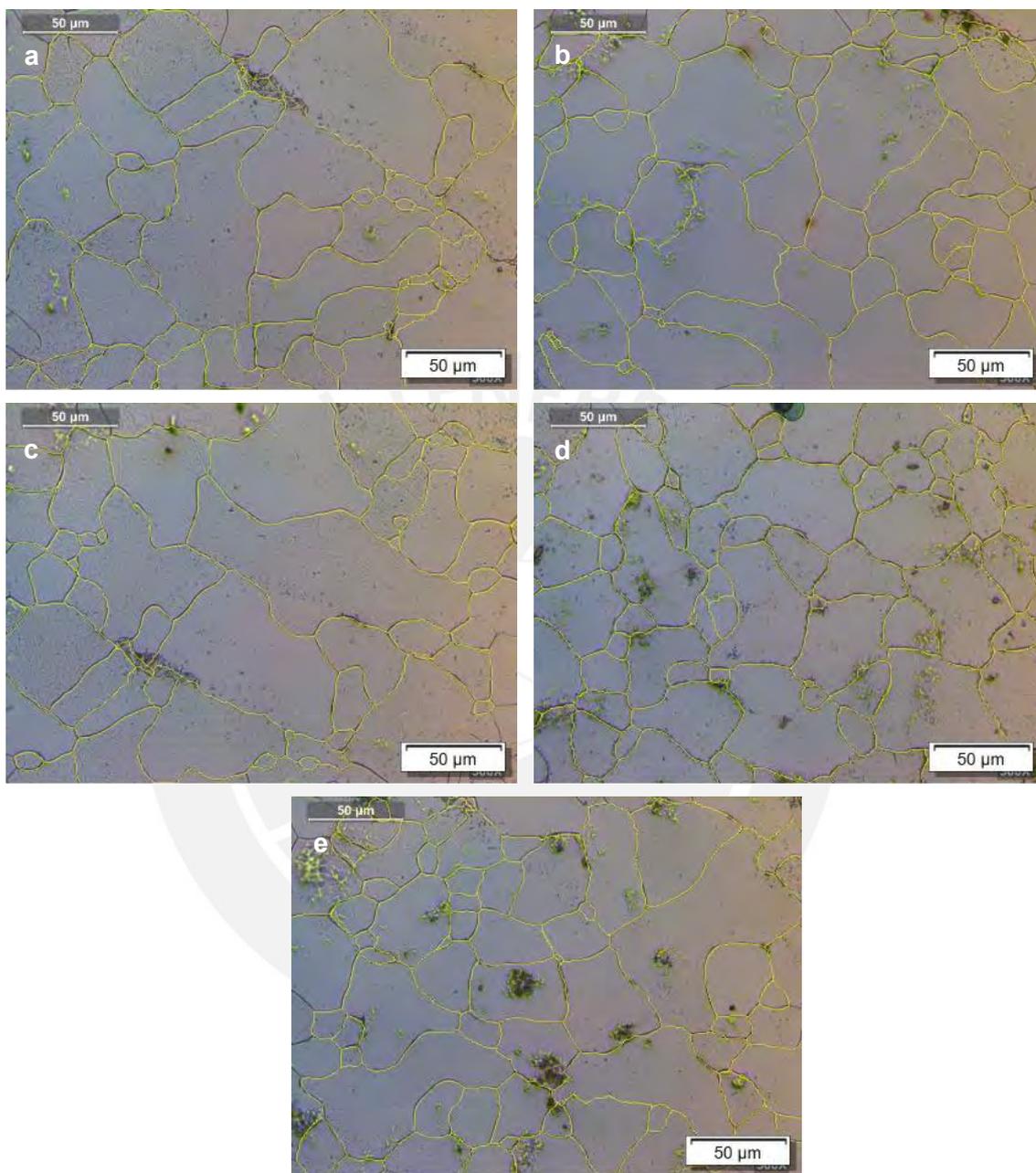


Figura 60. Reconocimiento de granos por el software en la muestra 1 (método 6) con 500X

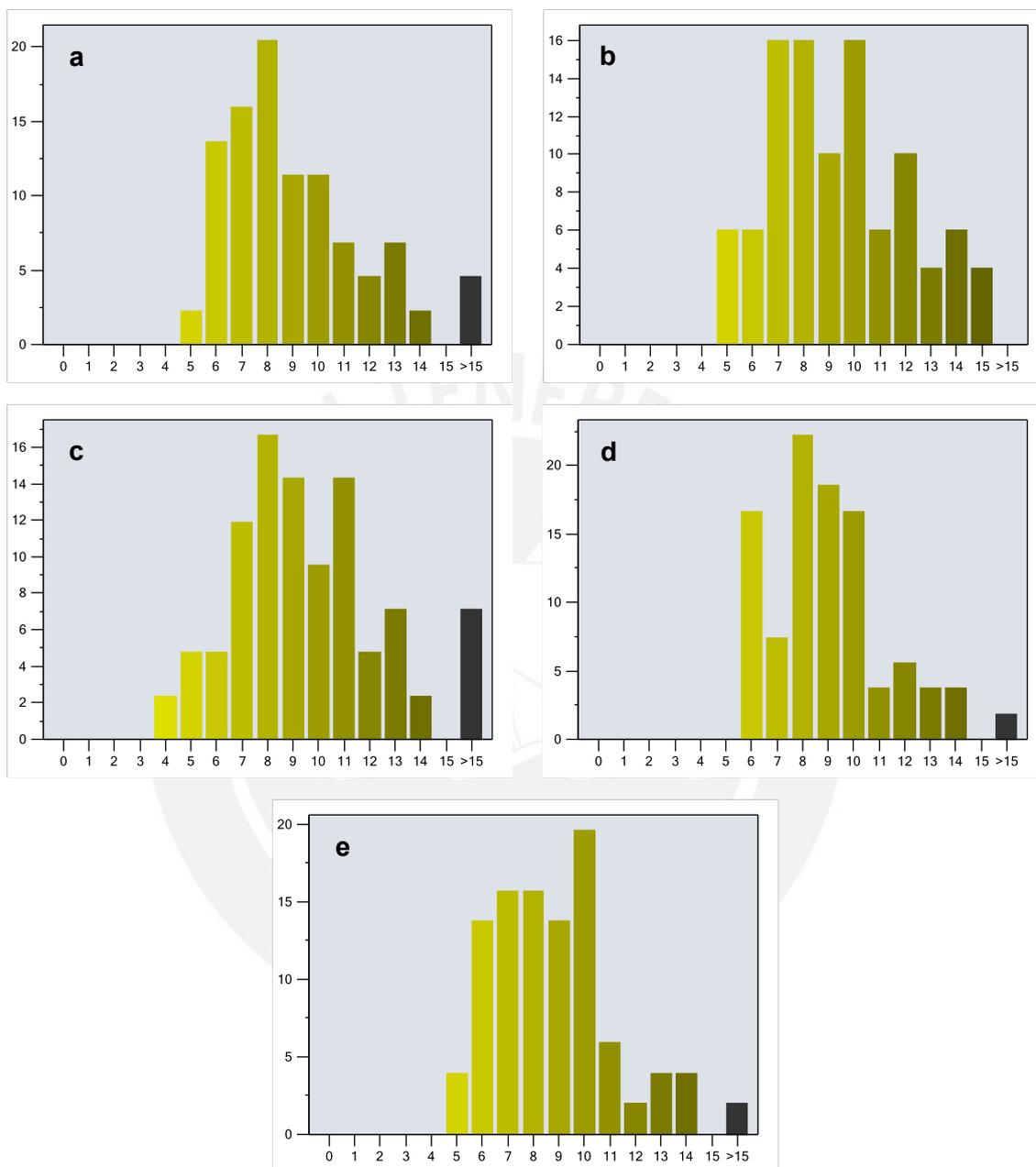


Figura 61. Distribución porcentual del tamaño de grano para la muestra 1 (método 6). Tamaño de grano G (abscisas), porcentaje del área reconocida por el software (ordenadas)

5.2.3. Tamaño de grano de la muestra H

En la Figura 62 se aprecian los granos reconocidos en las 5 microfotografías de la muestra H, se corrigió con ayuda del software aquellos trazos de límites de grano reconocidos de forma incorrecta y se adicionó aquellos que no habían sido reconocidos inicialmente.

La Figura 63 muestra la distribución porcentual del tamaño de grano en las micrografías de la muestra H después del procesamiento de las imágenes. Los resultados obtenidos por el software y el promedio final del tamaño de grano de las 5 micrografías se muestran en la Tabla 15.

Tabla 15. Resultados obtenidos para la muestra H y promedio final

Micrografía de muestra C	Tamaño de Grano G	Área Media por Grano (μm^2)	Número Total de Granos	Área Total de Granos (μm^2)	Área Analizada (μm^2)
a	8,99	253,29	160	40526,26	54 993,35
b	8,88	274,50	144	39528,63	54 694,27
c	8,80	290,17	129	37431,87	54 302,97
d	8,89	272,04	143	38901,25	54 376,50
e	8,82	286,33	127	36363,79	54 575,13
Promedio	8,88				

La medición del tamaño de grano para cada muestra usando el método comparativo y el software “OLYMPUS Stream” se resume en la Tabla 16.

Tabla 16. Resumen de resultados del tamaño de grano austenítico previo (G)

Muestra	G con el método comparativo	G con software basado en el método planimétrico
C	7,64	7,95
1	5,84	7,58
H	8,94	8,88

En la Tabla 16 puede observarse que la aproximación entre ambos métodos en las muestras C y H ha sido muy buena; sin embargo, en la muestra 1 el tamaño de grano es más grueso en casi 1,7 G del que se obtiene a través del software. El software proporciona una mayor precisión que el método comparativo, la precisión de este último dependerá mucho de la percepción del observador u observadores al comparar una cartilla patrón con el tamaño de grano observado.

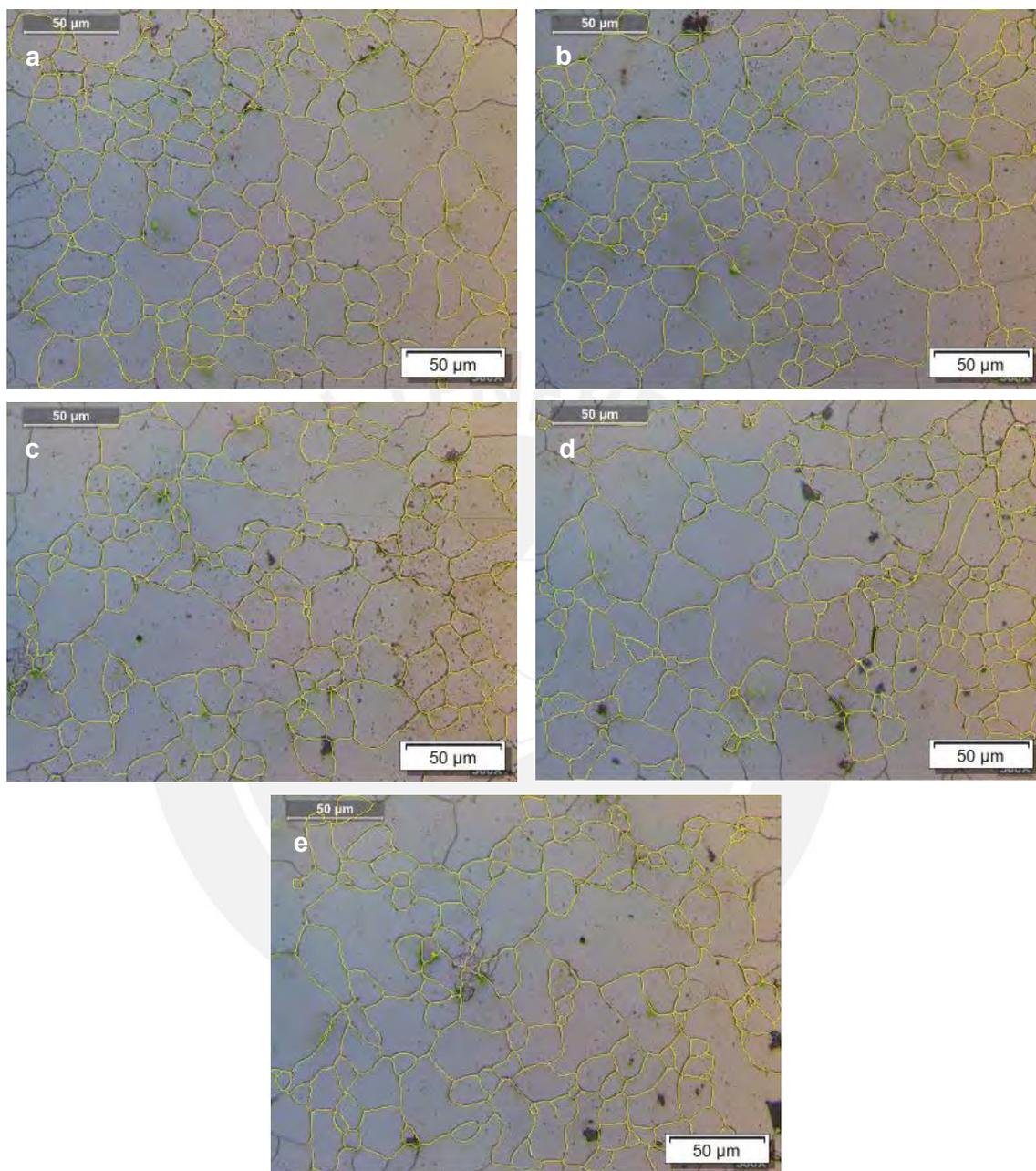


Figura 62. Reconocimiento de granos por el software en la muestra H (método 6) con 500X

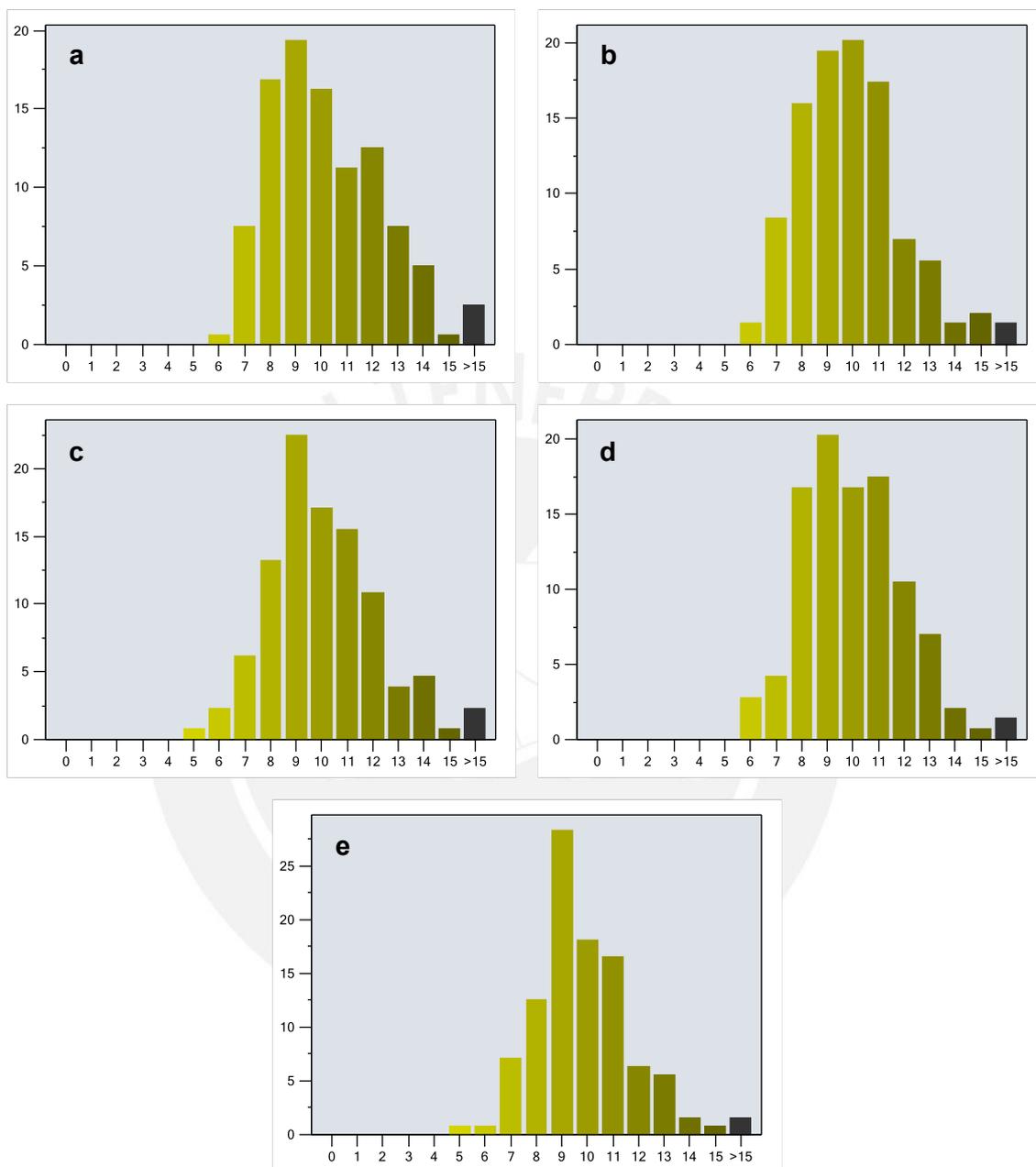


Figura 63. Distribución porcentual del tamaño de grano para la muestra H (método 6). Tamaño de grano G (abscisas), porcentaje del área reconocida por el software (ordenadas)

CONCLUSIONES

1. El revelado de los límites de grano de austenita previa en las bolas de acero con estructura totalmente martensítica no resultó exitoso habiéndose usado los métodos desde el 1 hasta el 5, los cuales estuvieron basados en las referencias bibliográficas mencionadas en este documento. Por ello, se concluye que métodos basados en el uso de reactivos hechos con ácido pícrico con el fin de que el fósforo (P) que se encuentra segregado en los límites de grano reaccione, no funcionan para las bolas de acero comerciales analizadas. Además, calentamientos previos realizados a las muestras de bolas de acero durante tiempos prolongados con el fin de segregar más fósforo hacia los límites de grano, no contribuyen al revelado de los mismos.
2. En base a referencias bibliográficas se logró desarrollar la metodología 6, la cual reveló de forma notable los límites de grano de austenita previa. Se acumuló óxido en los límites de grano sobre una delgada capa de austenita, calentando durante cierto tiempo las muestras con una de sus caras pulida en un horno a una temperatura pico entre temperaturas críticas hallada a través del DSC, para luego enfriar de forma rápida y pulir ligeramente hasta conseguir ver los granos en el microscopio. Esta metodología de revelado parece ser la más adecuada para este tipo de aceros, además asegura que el grano no va a crecer y por lo tanto brinda resultados confiables. El uso del DSC fue de vital importancia debido a la estrecha diferencia que existe entre las temperaturas críticas superior e inferior para estas bolas de acero; si no se contase con el equipo, el rango de temperaturas en el que la muestra se deberá calentar estará entre 750-760 °C, según lo evidenciado.
3. Según los resultados obtenidos, los tres grupos de muestras poseen una composición química similar y una alta dureza volumétrica según el siguiente orden: A-C (63,5 HRC) > 1-2 (63 HRC) > E-H (59 HRC). Los tamaños de grano encontrados en las muestras de bolas de molición corresponden a un grano fino, determinado a través de la comparación de varias micrografías con

patrones de la norma ASTM E112-13 y validados por el software “OLYMPUS Stream” con el que se aplicó el método planimétrico detallado en la misma norma. En conclusión, de acuerdo con el tamaño de grano la tenacidad presente en las muestras debería estar dada según el siguiente orden: E-H ($G=8,88$) > A-C ($G=7,95$) > 1-2 ($G=7,58$).

4. Los tamaños de grano encontrados a través del método comparativo y del método planimétrico usando el software “OLYMPUS Stream” se aproximan bastante bien en las muestras C y H; sin embargo, para la muestra 1 el tamaño de grano es $1,7 G$ más grueso a través del método comparativo que el hallado por el software. Esta desviación se puede justificar según la sección 19.8 de la norma ASTM E112-13 en la que establece que el tamaño de grano hallado a través del método comparativo por un solo analista variará en $\pm 0,5 G$, mientras que cuando el tamaño de grano es hallado por varios analistas puede variar hasta en $\pm(1,5 - 2,5) G$. Sumado a lo anterior, la sección 19.15 de la norma ASTM E112-13 señala que cuando el número de granos analizados en el método planimétrico se encuentra por debajo de 50, la precisión será menor. El número de granos analizados en la muestra 1 está muy cercano a 50 por lo que existirá una ligera disminución en la precisión. Se concluye que ambos métodos son confiables siempre que se tengan en cuenta las desviaciones y el nivel de precisión que cada uno de ellos presenta.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Wills, B. A. & Napier-Munn, T. (2006). *Wills' mineral processing technology: An introduction to the practical aspects of ore treatment and mineral recovery*. Amsterdam: Elsevier/BH.
- [2] Michaud, D. (13 de Febrero de 2015). *911Metallurgist*. Obtenido de 911Metallurgist: <https://www.911metallurgist.com/blog/ball-mill>
- [3] Wei, D., & Craig, I. K. (2009). Grinding mill circuits-A survey of control and economic concerns. *International Journal of Mineral Processing*, 90(1-4), 56-66. doi:10.1016/j.minpro.2008.10.009
- [4] Peres Massola, C., Pinto Chaves, A., & Albertin, E. (2016). A discussion on the measurement of grinding media wear. *Journal of Materials Research and TECHNOlogy*, 5(3), 282-288. doi:10.1016/j.jmrt.2015.12.003
- [5] Energosteel. (21 de Diciembre de 2016). *Energosteel*. Obtenido de <http://energosteel.com/en/types-of-grinding-media/>
- [6] MEPSA-Metalúrgica Peruana S.A. (2014). Obtenido de <http://www.mepesa.com/productos.html>
- [7] Albertin, E., Beneduce Neto, F., & Teixeira, I. d. (2011). Optimizing heat treatment of high chromium cast irons using computational thermodynamics. *Tecnologia em Metalurgia e Materiais*, 8(4), 223-229. doi:10.4322/tmm.2011.035
- [8] SUPRASTEEL-Suppliers of Rail and Grinding Media. (2017). Obtenido de SUPRASTEEL Web site: <http://www.suprasteel.net/bolas-y-barras/>

- [9] Blickensderfer, R., & Tylczak, J. H. (1989). Evaluation of commercial US grinding balls by laboratory impact and abrasion tests. *Mining, Metallurgy & Exploration*, 6(2), 60–66. <https://doi.org/10.1007/bf03402527>
- [10] Campbell, F. C. (2008). *Elements of Metallurgy and Engineering Alloys*. Materials Park, Ohio: ASM International.
- [11] Bhadeshia, H. (2008). *Interpretation of the Microstructure of Steel*. Obtenido de University of Cambridge: http://www.phase-trans.msm.cam.ac.uk/2008/Steel_Microstructure/SM.html
- [12] Apraiz, J. (1975). *Tratamientos Térmicos de los Aceros*. Madrid.
- [13] García de Andrés, C., Bartolomé, M., Capdevila, C., San Martín, D., Caballero, F., & López, V. (2001). Metallographic techniques for the determination of the austenite grain size in medium-carbon microalloyed steels. *Materials Characterization*, 389-398. doi:10.1016/s1044-5803(01)00142-5.
- [14] ASTM E112-13, Standard Test Methods for Determining Average Grain Size, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2013.
- [15] Vander Voort, G. (1999). *Metallography: Principles and Practice*. Materials Park, OH: ASM International.
- [16] Suriñach, S., Baro, M., Bordas, S., Clavaguera, N., & Clavaguera-Mora, M. (1992). La calorimetría diferencial de barrido y su aplicación a la Ciencia de Materiales. *BOL. SOC. ESP. CERAM. VIDR.*, 31(1), 11-17.
- [17] Gill, P., Moghadam, T. T., & Ranjbar, B. (2010). Differential scanning calorimetry techniques: applications in biology and nanoscience. *Journal of biomolecular techniques: JBT*, 21(4), 167-93.

- [18] Steel Material — Phase Transitions. (s.f.). Recuperado 13 julio, 2019, de <https://www.netzsch-thermal-analysis.com/en/materials-applications/metals-alloys/steel-material-phase-transitions/>
- [19] Rothleutner, L. M. (2017). Metal Urgency: Determining Austenite Grain Size. *Thermal Processing*, 22-23.
- [20] ASTM E407-07(2015)e1, Standard Practice for Microetching Metals and Alloys, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2015.
- [21] Jeya Ganesh, B., Raju, S., Kumar Rai, A., Mohandas, E., Vijayalakshmi, M., Rao, K. B. S., & Raj, B. (2011). Differential scanning calorimetry study of diffusional and martensitic phase transformations in some 9 wt-%Cr low carbon ferritic steels. *Materials Science and Technology*, 27(2), 500–512. <https://doi.org/10.1179/026708309x12506933873260>