



**UNIVERSIDAD DE OVIEDO**

**Escuela de  
Ingeniería de Minas, Energía y Materiales de Oviedo**

**Máster en Ciencia y Tecnología de Materiales**



**Trabajo Fin de Máster**

**Optimización de los parámetros de temple y revenido  
para la precipitación de carburos secundarios  $M_7C_3$  y  
MC y la eliminación de la austenita retenida para  
aumentar la resistencia al desgaste abrasivo en el  
acero para herramientas Vanadis 10.**

---

**Autor: Alejandro González Pociño**

**Tutor: Dr. José Florentino Álvarez Antolín**

**Cotutor: Alberto Cofiño Villar**

**Oviedo, julio de 2019**

## ÍNDICE

	Páginas
1. Resumen	p. 3
2. Introducción	pp. 4-6
3. Parte experimental	pp. 6-9
4. Resultados	pp. 9-22
5. Conclusiones	pp. 22-23
6. Referencias bibliográficas	pp. 23-25

## RESUMEN

El acero Vanadis 10 es un acero de herramientas procesado por pulvimetalurgia (MP). Se trata de un acero ledeburítico con 8% Cr y 10% V. Mediante la variación deliberada de parámetros de proceso relacionados con el tratamiento térmico de estos aceros, se pretende determinar cuáles de estos parámetros tienen una influencia significativa en la variación microestructural y sobre la resistencia al desgaste abrasivo.

La metodología de investigación seguida fue un Diseño de Experimentos (DoE) con 6 factores y 2 niveles para cada factor. Mediante XRD, se determinó el porcentaje y tipos de fases cristalinas precipitadas, y mediante SEM-EDX se reveló la microestructura.

En cuanto a la variación microestructural, se destaca que la desestabilización de la austenita se vio favorecida por revenidos a 600°C durante un mínimo de 4h. Estas mismas condiciones favorecieron la eliminación de la austenita retenida y la precipitación de carburos secundarios del tipo  $M_7C_3$ . Para la precipitación de carburos secundarios del tipo MC fue necesario permanecer un mínimo de 8 h a la temperatura de 1100°C.

En cuanto a la resistencia al desgaste abrasivo, destacaron con un efecto significativo la temperatura de revenido, el número de revenidos y la realización de un tratamiento termoquímico de nitruración. Para aumentar la resistencia al desgaste abrasivo se recomienda una austenización a 1100°C con enfriamiento al aire, seguida de 3 revenidos a 500°C y un posterior tratamiento de nitruración. Cabe destacar que el medio de enfriamiento en el temple no tiene una influencia significativa sobre la resistencia al desgaste. A su vez, durante la nitruración los carburos del tipo  $M_7C_3$  se transforman en carbonitruros. Sin embargo, los carburos del tipo MC no resultan afectados por esta nitruración.

## 1. INTRODUCCIÓN

Los aceros de herramientas para trabajos en frío son empleados en la fabricación de utillaje destinado al conformado de materiales. A estos aceros se les exige un conjunto específico de propiedades como elevada dureza y resistencia al desgaste, por lo que sus contenidos en carbono son elevados. También se les exige un comportamiento tenaz en servicio [1].

El Vanadis 10 es un acero de herramientas procesado mediante pulvimetalurgia (MP) y comercializado por la empresa UDDEHOLM. La Tabla 1 señala su composición química.

**Tabla 1.** Composición Química (wt.%).

<b>C</b>	<b>Si</b>	<b>Mn</b>	<b>Cr</b>	<b>Mo</b>	<b>V</b>
2.9	0.5	0.5	8	1.5	9.8

Se trata de un acero ledeburítico aleado principalmente con Cr y V. La presencia de estos elementos carburígenos mencionados anteriormente, así como el Mo, W, etc. permite elevar la templabilidad y aumentar la resistencia al desgaste [2].

Estos aceros se utilizan habitualmente como matricería en procesos de embutición, extrusión y conformado, tanto en el conformado de aceros de bajo carbono como en el conformado de aleaciones de Al [3].

La solidificación de estos aceros finaliza dando lugar a una eutéctica ledeburítica. Los aceros fabricados mediante colada convencional presentan una elevada segregación, microestructuras heterogéneas, y una red de carburos de gran tamaño. Esto ocasiona una baja tenacidad y una elevada anisotropía, tanto en la dureza como en el resto de las propiedades mecánicas.

Para eliminar la segregación dendrítica es necesario realizar un recocido de homogeneización y un proceso de forja en caliente para fragmentar y dispersar la red de carburos. Posteriormente estos aceros son sometidos a un recocido de ablandamiento para facilitar su mecanizado.

Mediante temple y revenido se obtienen las propiedades requeridas por el usuario final [4]. El conformado mediante metalurgia de polvos (MP) permite eliminar la segregación, mejorando la calidad del producto, al obtenerse propiedades homogéneas en toda la pieza [5].

Los aceros con alto contenido en V (en el entorno del 9-10% en peso) y una relación V/C igual a 3 presentan un excelente comportamiento frente al desgaste [6]. Su microestructura está

principalmente constituida por dos tipos de carburos: unos del tipo MC asociados al V, y otros del tipo  $M_7C_3$ , principalmente de Cr [7].

El tratamiento térmico habitual consiste en una austenización a elevada temperatura donde se redisuelven los carburos  $M_7C_3$  y una pequeña parte de los MC, siendo estos más estables y más reacios a disolverse en la austenita. La disolución del Cr y de parte del V permite aumentar la dureza tras el temple en aceite [8,9].

Los carburos que no se disuelven dificultan el crecimiento de grano austenítico, permitiendo mayores tiempos de desestabilización de la austenita, sin el riesgo a que ocurra un crecimiento excesivo del tamaño de grano austenítico. Además, dotan de dureza y de una elevada resistencia al desgaste al acero [10].

La resistencia a la abrasión se podría ver mejorada mediante una desestabilización de la austenita con tiempos de permanencia superiores a 4h [11], favoreciendo la precipitación de carburos secundarios  $M_7C_3$ , ricos en Cromo y por consiguiente, una disminución del porcentaje de austenita retenida al aumentar la temperatura de inicio de transformación martensítica [12]. Como es sabido, la disminución de elementos aleantes en solución sólida en la austenita, hace que las curvas de transformación de la austenita en el enfriamiento se aproximen al origen de tiempos y se eleve la temperatura  $M_s$ , reduciendo el riesgo de agrietamiento durante el temple también [12].

Después del temple, el acero Vanadis 10 está formado principalmente por martensita, austenita retenida y carburos MC y  $M_7C_3$  [7].

En este tipo de aceros, el revenido tiene una influencia muy significativa en la cantidad de austenita retenida [13]. Esta austenita retenida es difícil de transformar en bainita, aunque es posible favorecer esta transformación tras revenidos a temperaturas superiores a  $470^\circ\text{C}$  [13,14]. Durante el revenido puede producirse un endurecimiento secundario por la precipitación de carburos del tipo  $M_7C_3$  [15] y del tipo MC [16–18]. Un doble o triple revenido permitiría transformar una gran parte de la austenita retenida en bainita [19], desapareciendo prácticamente en su totalidad tras dobles revenidos a  $500^\circ\text{C}$  [20]. A mayores temperaturas los carburos comienzan a acumularse aumentando su tamaño, lo que disminuye la dureza de la aleación [20].

Un tratamiento sub-zero entre el tratamiento de austenización y el revenido permitiría eliminar totalmente la austenita retenida [21].

En procesos de conformado en frío, que es el uso principal del material estudiado, la principal fuente de calor se produce por fricción [22]. Estas temperaturas afectan a la capa superficial del material [23,24], permitiendo una rápida oxidación de la misma, lo que se traduce en la formación de una película de óxido compactado que puede afectar a la tasa de desgaste [25]. La resistencia al desgaste abrasivo en aceros de herramientas fabricados por pulvimetalurgia no solo depende de la dureza, sino también de la composición de la capa nitrurada y de su espesor [26]. Los aceros que van a nitrurarse deben encontrarse siempre templados y revenidos. La martensita revenida favorece la difusión del N y aporta tenacidad al núcleo central para que sea capaz de resistir las grandes presiones que transmitirá la capa exterior nitrurada [27]. Los tratamientos termoquímicos de nitruración producen un endurecimiento superficial por la formación de subnitruros en la matriz de martensita revenida, favoreciendo un aumento de la resistencia al desgaste en este tipo de aceros [26,28–31].

En este trabajo se pretende estudiar el efecto de diferentes variables de proceso, relacionadas con los tratamientos térmicos, que podrían condicionar la resistencia al desgaste abrasivo del acero Vanadis 10. En particular, se analizan diferentes parámetros para la desestabilización de la austenita, diferentes medios de enfriamiento en el temple, diferentes parámetros para el revenido de la martensita y el efecto de un tratamiento de nitruración. Los resultados obtenidos permitirán a los fabricantes de utillaje y matricería, que empleen este acero en estado recocido como materia prima, definir el tratamiento térmico más adecuado para optimizar el comportamiento en servicio de estos aceros.

## **2. PARTE EXPERIMENTAL**

Mediante la aplicación de un Diseño de Experimentos (DoE) se pretende modificar determinados parámetros de trabajo relacionados con los tratamientos térmicos para producir cambios en la resistencia al desgaste abrasivo.

El análisis de estos cambios permite determinar cuáles de los parámetros de trabajo tienen un efecto significativo sobre esta resistencia al desgaste.

La Tabla 2 muestra los parámetros de trabajo que fueron analizados y los valores que tomaron para modificar de manera ordenada, las condiciones de trabajo. Es decir, fueron analizados 6 factores y 2 niveles para cada factor. El efecto de un factor es la variación de la función respuesta como consecuencia de la variación de dicho factor. Estos efectos se definen como principales.

Si el DoE fuera factorial sería necesario ejecutar un total de  $2^6$  (64) experimentos. En ese caso, se experimentaría con todas las combinaciones posibles de factores y niveles. La mayoría de las

veces el efecto de un factor depende del valor que toma otro. Cuando esto ocurre, se dice que estos factores interaccionan.

La influencia de los efectos principales es mayor que el de las interacciones de 2 factores, y éste a su vez mayor que las interacciones de 3 factores y así sucesivamente. En la práctica industrial no aparecen interacciones de 3 o más factores con efecto significativo sobre una determinada respuesta [32]. Es decir, en la práctica industrial se obtienen resultados válidos considerando sólo los efectos principales y las interacciones de 2 factores, lo cual nos permite reducir el número de experimentos.

En este caso se han realizado 8 experimentos, por lo que únicamente estimamos 8 efectos ( $2^{6-3}$ ), lo que supone un Diseño de Experimentos fraccionado a la octava parte ( $64/8=8$ ). La Tabla 3 muestra la matriz de experimentos resultante. El conjunto de generadores asociado a esta matriz de experimentos es  $D=AB$ ,  $E=AC$ , y  $F=BC$  [32]. Es decir, las columnas D, E y F se han construido respectivamente a partir del producto de las columnas  $AxB$ ,  $AxC$  y  $BxC$ .

La columna “patrón de confusiones restringido” únicamente muestra los efectos principales y las interacciones de 2 factores cuyos efectos están confundidos con los efectos principales. Los efectos son combinaciones lineales de las respuestas analizadas.

Por aplicación del Teorema Central del Límite siguen una ley normal. Si todos los efectos resultaran no significativos, seguirían una ley  $N(0,\sigma)$  y aparecerían alineados en una representación de los efectos sobre papel probabilístico normal. Sin embargo, si algún efecto resultara significativo seguiría una ley  $N(\mu,\sigma)$  y no aparecería alineado con los efectos no significativos. Aquellos factores asociados a efectos que se alejen de la recta del papel probabilístico normal hacia los extremos se les considera significativos [32].

Por ejemplo, si un efecto se aleja por su izquierda indicaría que el factor asociado a este efecto aumentaría el valor de la respuesta si lo situamos en su nivel -1. Sin embargo, si un efecto se separa de esta recta por la derecha indicaría que el factor asociado a dicho efecto aumentaría el valor de esta respuesta si lo situamos en su nivel +1.

**Tabla 2.** Factores y Niveles.

<b>Factores</b>		<b>Niveles</b>	
<b>Código</b>	<b>Descripción de los factores</b>	<b>Nivel -1</b>	<b>Nivel +1</b>
A	Temperatura del revenido (°C)	500	600
B	Tiempo de permanencia a 1100 °C (h)	4	8
C	Nitruración	No	Si
D	Medio de enfriamiento en el temple	aire	aceite
E	Número de revenidos	2	3
F	Tiempo de revenido (h)	2	4

**Tabla 3.** Matriz de Experimentos

No.	A	B	C	D	E	F	Patrón de confusiones restringido
1	-1	-1	-1	+1	+1	+1	
2	+1	-1	-1	-1	-1	+1	A+BD+CE
3	-1	+1	-1	-1	+1	-1	B+AD+CF
4	+1	+1	-1	+1	-1	-1	C+AE+BF
5	-1	-1	+1	+1	-1	-1	D+AB+EF
6	+1	-1	+1	-1	+1	-1	E+AC+DF
7	-1	+1	+1	-1	-1	+1	F+BC+DE
8	+1	+1	+1	+1	+1	+1	AF+BE+CD

El reactivo químico Nital 4% fue el utilizado para revelar las microestructuras de las muestras, las cuales fueron analizadas mediante el microscopio óptico de reflexión NIKON Epiphot 200 (Nikon, Tokio, Japón). También fue empleado el microscopio electrónico de barrido equipado con el sistema de microanálisis por dispersión de rayos X característicos (EDX), cuyo modelo fue el JEOL JSM-5600 (JEOL, Nieuw-Vennep, Países Bajos).

Los porcentajes y tipos de fases cristalinas precipitadas se determinaron mediante difracción de rayos X en polvo (DRX), empleando Cu como el metal emisor. El difractómetro utilizado para este fin fue un PANalytical X'Pert Pro MPD perteneciente a los Servicios Científico-Técnicos de la Universidad de Oviedo. El método de refinamiento estructural de Rietveld se utilizó para identificar los porcentajes de las fases cristalinas. Para ello, comenzando con el registro de las figuras de difracción, se realizó un refinamiento estructural utilizando los archivos de información cristalográfica presentes en la base de datos de estructuras inorgánicas del ICSD (versión 2016) que pertenecen a las fases que, según la literatura técnica, pueden precipitarse después de los diferentes tratamientos térmicos.

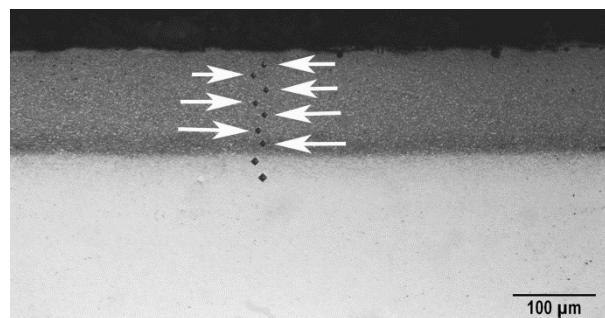
Los ensayos de desgaste abrasivo se realizaron en un tribómetro 'pin on disc', según la Norma ASTM G99, empleando para ello el equipo Micro-Test MT/30/SCM/T (MicroTest, Madrid, España). El proceso de nitruración se realizó con NH<sub>3</sub> disociado en dos etapas: En una primera con un grado de disociación del 25% a 520°C durante 8h, y una segunda con un grado de disociación del 60% a 540°C durante 14h.

Las respuestas analizadas fueron:

- Dureza Vickers antes de nitrurar. La carga aplicada fue de 312,5 N y el valor de dureza estimado en cada experimento fue el valor promedio obtenido a partir de 10 huellas.



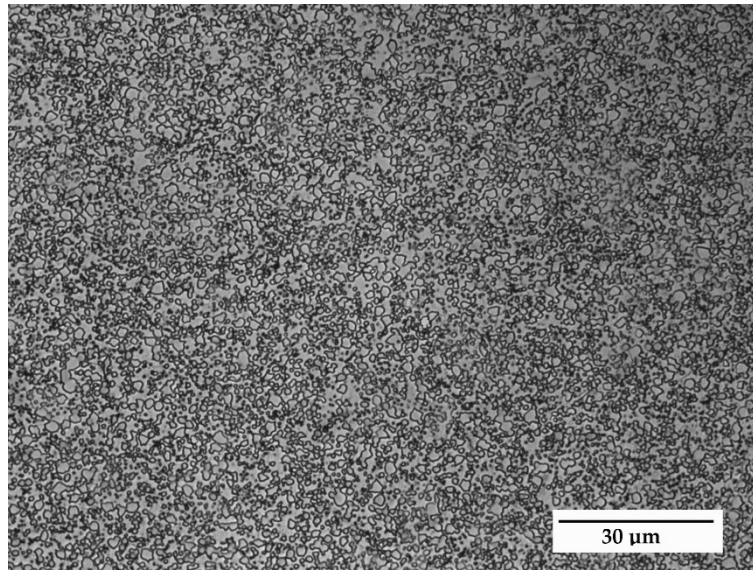
- Dureza Vickers de la capa nitrurada en los experimentos 5 a 8. La carga aplicada fue de 0.5 N. El valor de dureza estimado fue el valor promedio obtenido a partir de 20 huellas realizadas a lo largo del espesor de la capa nitrurada (ejemplo en la Figura 1).
- Variables microestructurales, como el porcentaje de carburos y la cantidad de austenita retenida presente.
- La resistencia al desgaste abrasivo mediante el ensayo 'Pin on disc' con una velocidad lineal de 0,38 m/s y una carga 30 N. El Pin se correspondió con cada uno de los 8 experimentos. Su sección fue circular con 3 mm de diámetro. Por otra parte, el Disk se fabricó en un acero según la norma DIN 42CrMo4 (AISI 4140) en estado de temple en aceite. Su dureza en el momento de los ensayos fue de 650 HV.



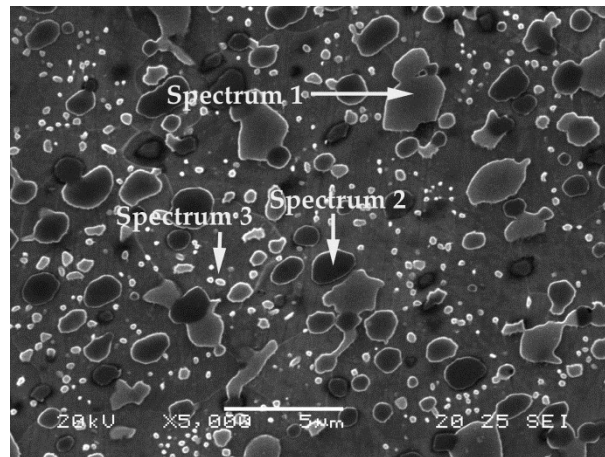
**Figura 1.** Huellas de dureza Vickers realizadas a lo largo del espesor de la capa nitrurada en el experimento 7. Se marcan las 7 huellas que fueron consideradas en este tramo de la capa. Se consideraron un total de 20 huellas para cada experimento.

### 3. RESULTADOS

Las Figuras 2 y 3 muestran la microestructura del acero Vanadis 10 en estado de suministro en el microscopio óptico y electrónico de barrido respectivamente. Se puede apreciar una elevada densidad de carburos en una matriz ferrítica. En la Figura 3, se señalan con flechas los carburos que fueron analizados de manera semicuantitativa mediante microanálisis por dispersión de rayos X característicos (EDX).



**Figura 2.** Microestructura del Vanadis 10 en estado de suministro. Microscopio óptico (1000x)



**Figura 3.** Microestructura del Vanadis 10 en estado de suministro. SEM (5000x)

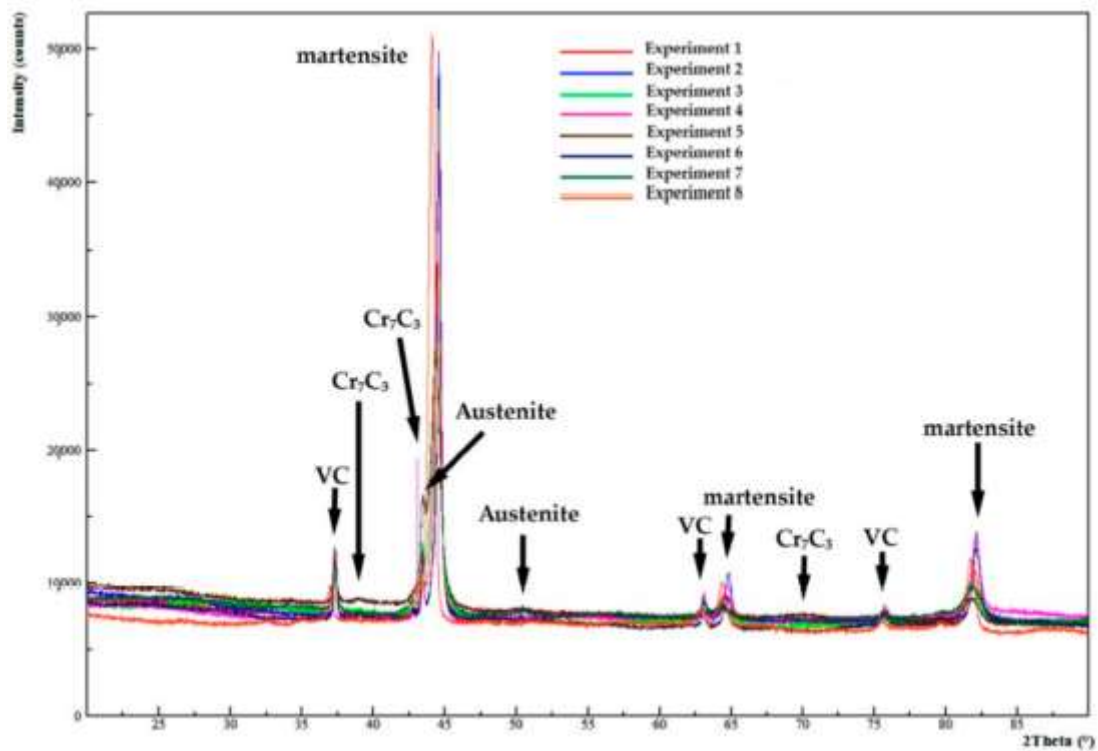
La Tabla 4 muestra los resultados obtenidos por EDX.

El carburo correspondiente con el Espectro 1 se asocia a  $M_7C_3$  y el carburo correspondiente al Espectro 2 se asocia a  $MC$ . Los carburos brillantes, con aspecto globular y tamaño inferior a  $1\ \mu m$ , correspondientes al Espectro 3, podrían asociarse a carburos cementíticos del tipo  $M_3C$ . Estos últimos estarían referidos al constituyente eutectoide. Los carburos eutécticos del tipo  $M_7C_3$  y  $MC$  son los únicos que incluyen átomos de  $Mo$ .

**Tabla 4.** Análisis semicuantitativo de las fases señaladas en la Figura 2. Este análisis se llevó a cabo mediante microanálisis por dispersión de rayos X característicos (EDX). (% en peso)

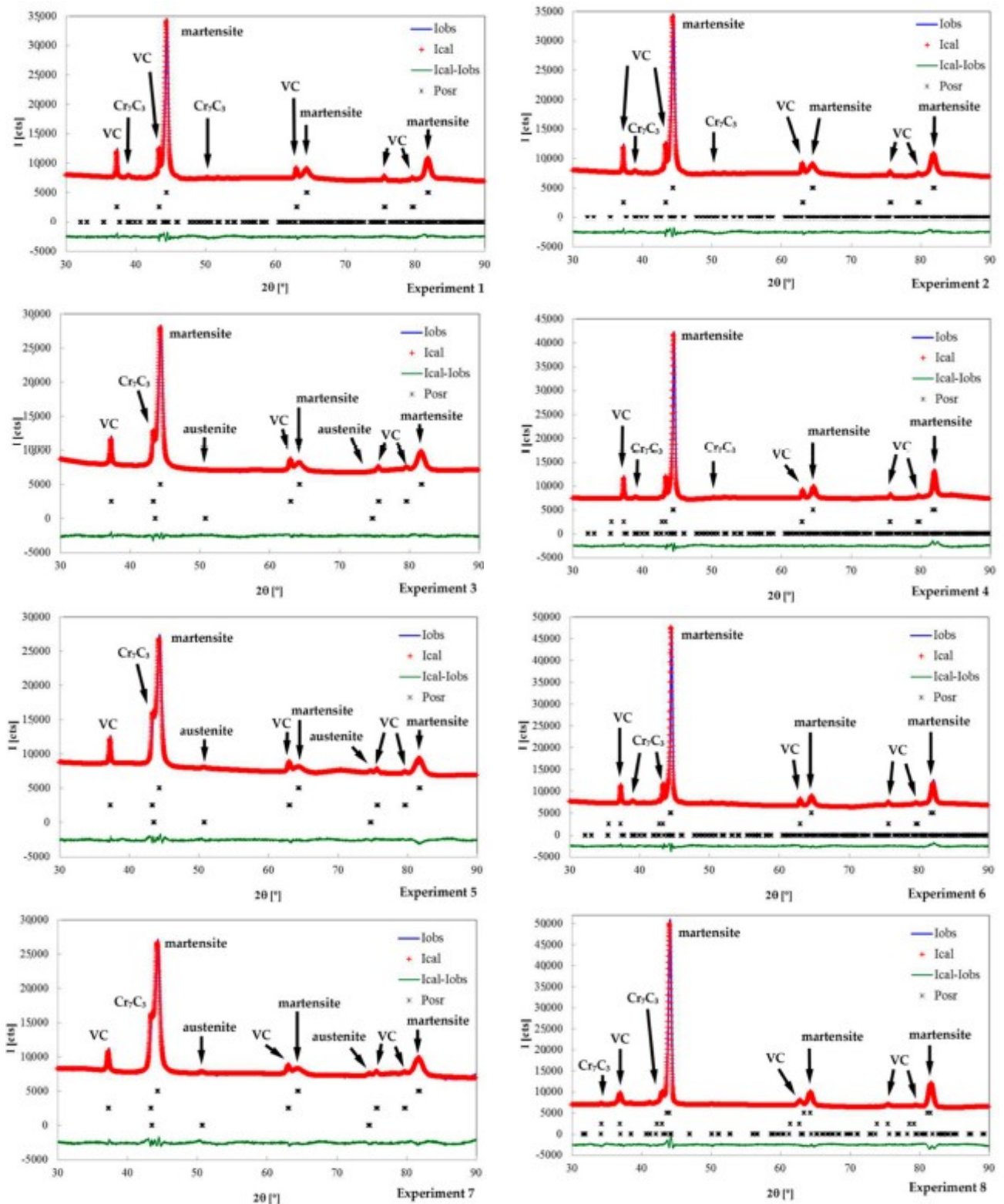
Espectro	%C	%V	%Cr	%Fe	%Mo	Carburo más probable
1	33.6	9.3	24.9	30.5	1.6	$M_7C_3$
2	27.0	37.0	8.6	24.0	3.4	MC
3	13.4	2.5	5.8	78.3	---	$M_3C$

La Figura 4 muestra los difractogramas de los 8 experimentos obtenidos por difracción de rayos X (XRD).



**Figura 4.** Difractogramas obtenidos por XRD.

En la Figura 5 se muestran los ajustes utilizando el método de Rietveld para los 8 experimentos.



**Figura 5.** Ajuste mediante el método de Rietveld. Las cruces rojas marcan las intensidades observadas. La línea azul muestra la intensidad calculada según el modelo estructural. La línea verde muestra la diferencia entre ambos y las posiciones de asteriscos de los diferentes reflejos.

La Tabla 5 muestra los porcentajes en peso y los parámetros de red de las principales fases cristalinas detectadas por XRD en cada uno de los 8 experimentos. Hay que tener en cuenta que la fase mayoritaria en todos los experimentos es martensita y que los carburos principales detectados son VC y Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>. También debe señalarse que la presencia de austenita retenida solo se detectó en los experimentos 3, 5 y 7.

**Tabla 5.** Parámetros microestructurales y distribuciones de peso de las fases precipitadas.

Experimento	Afinamiento de Rietveld	Fases	a (Å)	b (Å)	c (Å)	wt. %
1	Rwp=9.21 Chi2=1.91	Martensita	2.878			76.90
		Austenita				---
		VC	4.162			15.10
		Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	4.504	7.033	12.214	8.00
2	Rwp=9.81 Chi2=2.28	Martensita	2.873			74.14
		Austenita				---
		VC	4.163			15.24
		Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	4.504	7.033	12.214	10.62
3	Rwp=8.35 Chi2=1.51	Martensita	2.884			78.19
		Austenita	3.588			1.46
		VC	4.168			18.95
		Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	4.504	7.033	12.214	1.40
4	Rwp=10.9 Chi2=2.37	Martensita	2.874			76.86
		Austenita				---
		VC	4.162			15.56
		Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	4.504	7.033	12.214	7.58
5	Rwp=10.1 Chi2=2.13	Martensita	2.883			69.70
		Austenita	3.588			12.56
		VC	4.164			15.64
		Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	4.504	7.033	12.214	2.10
6	Rwp=9.24 Chi2=2.07	Martensita	2.874			74.57
		Austenita				---
		VC	4.165			14.46
		Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	4.504	7.033	12.214	10.97

7		Martensita	2.880			71.45
	Rwp=10.5	Austenita	3.588			12.08
	Chi2=2.28	VC	4.159			14.46
		Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	4.504	7.033	12.214	2.01
8		Martensita	2.870			75.95
	Rwp=10.5	Austenita				---
	Chi2=2.16	VC	4.148			19.21
		Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	4.504	7.033	12.214	4.84

La Tabla 6 muestra los valores promedio obtenidos en cada uno de los experimentos. También se muestran los efectos correspondientes al patrón de confusiones restringido.

**Tabla 6.** Valores promedio y efectos obtenidos para las respuestas analizadas

**a) Dureza**

Experim.	Antes de nitrurar		Después de nitrurar		Efecto
	HV	Efecto	HV	Efecto	
1	824 <sup>1</sup>	662.87	824 <sup>1</sup>	1012.75	Media
2	504 <sup>1</sup>	-318.7	504 <sup>1</sup>	-160.5	A+BC+CE
3	775 <sup>1</sup>	-27.7	775 <sup>1</sup>	1.5	B+AD+CF
4	511 <sup>1</sup>	18.7	511 <sup>1</sup>	718.5	C+AE+BF
5	861 <sup>1</sup>	12.75	1389 <sup>2</sup>	28.5	D+AB+EF
6	518 <sup>1</sup>	-26.75	1331 <sup>2</sup>	131.5	E+AC+DF
7	829 <sup>1</sup>	-6.75	1384 <sup>2</sup>	22.5	F+BC+DE
8	481 <sup>1</sup>	-15.25	1384 <sup>2</sup>	0.5	AF+BE+CD

<sup>1</sup>La carga aplicada fue de 312.5 N. <sup>2</sup>La carga aplicada en la capa nitrurada fue de 0.5 N

**b) Carburos**

Experim.	Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub>		VC		Effect
	(wt.%)	Effect	(wt.%)	Effect	
1	8.00	5.94	15.10	16.08	Media
2	10.62	5.12	15.24	0.08	A+BC+CE
3	1.40	-3.96	18.95	1.93	B+AD+CF

4	7.58	-1.92	15.56	-0.27	C+AE+BF
5	2.10	-0.62	15.64	0.60	D+AB+EF
6	10.97	0.72	14.46	1.70	E+AC+DF
7	2.01	0.85	14.46	-0.15	F+BC+DE
8	4.84	-2.4	19.21	2.36	AF+BE+CD

**c) Austenita retenida**

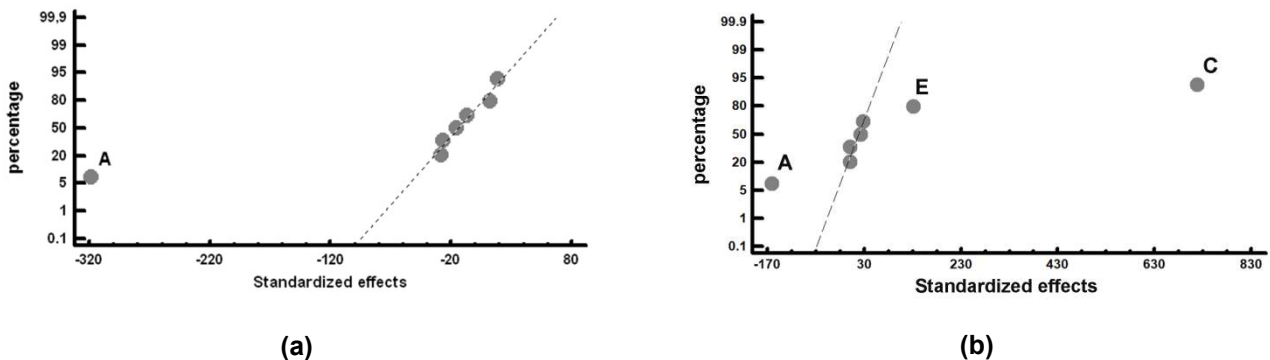
Experim.	Austenita		Efecto
	(wt.%)	Efecto	
1	---	3.26	Media
2	---	-6.52	A+BC+CE
3	1.46	0.24	B+AD+CF
4	---	5.79	C+AE+BF
5	12.56	-0.24	D+AB+EF
6	---	-5.79	E+AC+DF
7	12.08	-0.48	F+BC+DE
8	---	0.48	AF+BE+CD

**d) Desgaste abrasivo (pin on disk)**

Experim.	$\Delta m$ (mg)	Efecto	$\mu$	Efecto	Efecto
1	2.4	4.52	0.77	0.732	Media
2	11.1	4.75	0.74	0.04	A+BC+CE
3	1.3	1.15	0.51	-0.10	B+AD+CF
4	10.7	-3.7	0.59	0.16	C+AE+BF
5	2.6	-0.45	0.79	0.03	D+AB+EF
6	4.3	-4.3	0.83	0.01	E+AC+DF
7	2.3	-0.4	0.78	0.10	F+BC+DE
8	1.5	-0.8	0.85	-0.02	AF+BE+CD

$\Delta m$ : pérdida de peso en el pin;  $\mu$ : coeficiente de rozamiento

Las Figuras 6, 7 y 8 muestran la representación de dichos efectos en papel probabilístico normal, destacando aquellos que presentan un efecto significativo sobre dichas respuestas.

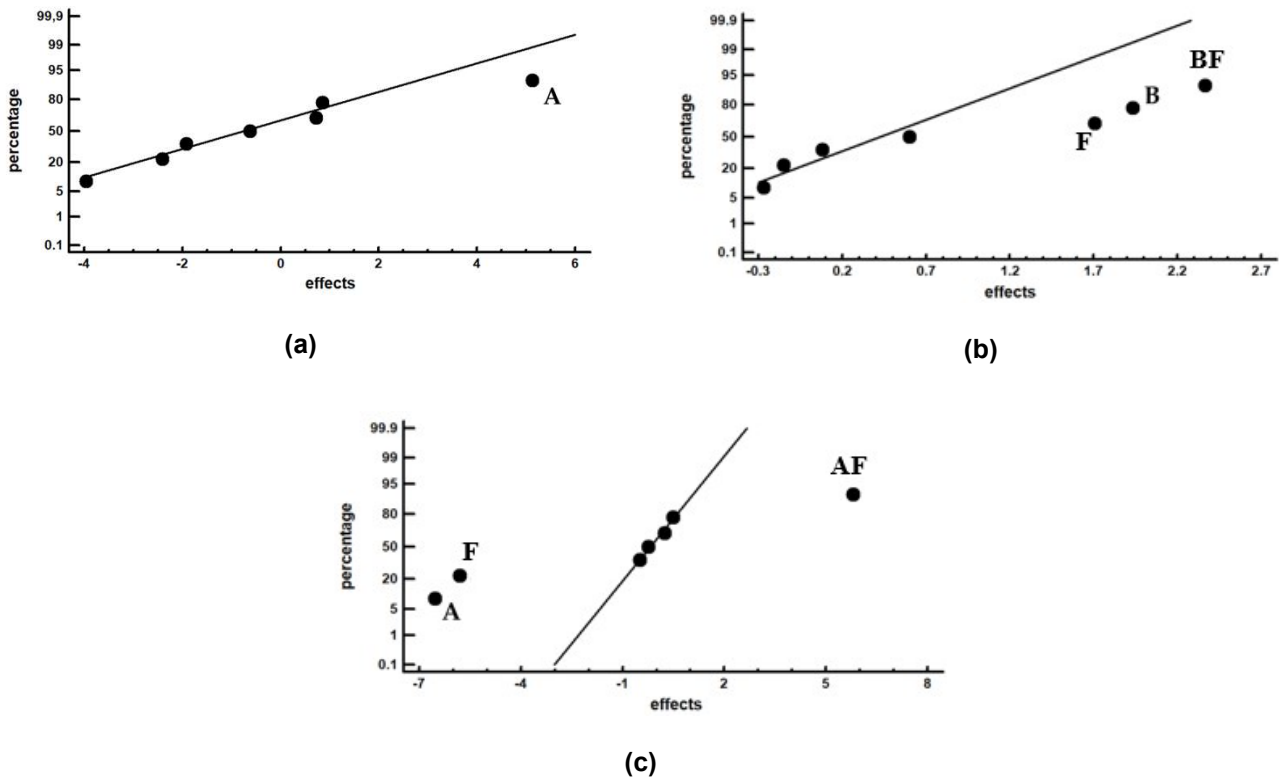


**Figura 6.** Representación de los efectos sobre papel probabilístico normal. (a) dureza medida antes del tratamiento de nitruración; (b) dureza medida incluyendo el tratamiento de nitruración de los experimentos 5 a 8.

En la Figura 6 (a) se analiza el efecto de los factores sobre la dureza, pero sin incluir el factor C (tratamiento de nitruración). Es decir, se analiza el efecto de los factores sobre la dureza del material, pero antes de realizar el tratamiento de nitruración. Puede apreciarse que el único factor con efecto significativo es la temperatura de revenido (factor A). De tal manera que si quisiéramos incrementar su dureza deberíamos situar este factor en su nivel -1 (revenidos a 500 °C). Esto podría justificarse en un endurecimiento secundario que podría producirse por la precipitación de carburos  $Cr_7C_3$  de tamaño nanométrico a la temperatura de 500 °C [33]. El Cr disuelto en la martensita revenida (mediante solución sólida de sustitución) difunde hacia las dislocaciones de la ferrita, donde reaccionando con el carbono disuelto, precipita produciendo un endurecimiento estructural de la ferrita. Bajo este supuesto, el tamaño y la distancia entre carburos serían nanométricos e inapreciables al microscopio óptico. La temperatura de 600 °C podría resultar excesiva para este endurecimiento, pudiendo producir un aumento del tamaño de estos carburos hasta alcanzar el tamaño de una micra. En este caso, estos carburos no llegarían a interferir con las dislocaciones, por lo que no producirían este endurecimiento estructural.

La Figura 6 (b) muestra los factores que resultan significativos sobre la dureza tras el tratamiento de nitruración. Este tratamiento únicamente fue realizado sobre los experimentos 5 a 8, según se señala en la Tabla 3. Puede observarse que los Factores A (temperatura de revenido), E (número de revenidos) y C (tratamiento de nitruración) resultan con efecto significativo. De tal manera que para aumentar la dureza deberían situarse estos factores en sus niveles respectivos -1 (500°C de revenido), +1 (3 revenidos) y +1 (realización del tratamiento de nitruración). Realizar 3 revenidos podría favorecer una disminución de la austenita retenida hasta niveles prácticamente nulos.





**Figura 7.** Representación de los efectos sobre papel probabilístico normal. (a) % de carburos  $Cr_7C_3$ ; (b) % de carburos VC; (c) % de austenita retenida

La Figura 7 (a) muestra que el único factor que tiene una influencia significativa en el porcentaje de carburos de  $Cr_7C_3$  precipitados es el Factor A (temperatura de revenido). Por lo tanto, si el objetivo es aumentar la cantidad de carburos  $Cr_7C_3$ , este factor se debe colocar en su nivel de +1 (temperatura de revenido de 600°C).

La Figura 7 (b) muestra que los factores que tienen un efecto significativo en el porcentaje de VC son B (tiempo de permanencia a la temperatura de austenización) y F (tiempo de revenido). Por lo tanto, colocar estos factores en sus niveles de +1 lleva a un aumento en el porcentaje de VC. También se verifica que el efecto de estos factores por separado se refuerza si ambos factores están situados en sus niveles +1 mencionados anteriormente (interacción BF), como se puede apreciar en la Tabla 7. De este resultado, se puede deducir que los tiempos de permanencia prolongados a la temperatura de desestabilización de la austenita (8h a 1100°C) y el tiempo de revenido (4h) son los factores que favorecen la precipitación de carburos secundarios de vanadio. Sin embargo, las altas temperaturas de revenido (600°C) conducen a un aumento en la precipitación de carburos secundarios de  $Cr_7C_3$ .

La Figura 7 (c) muestra que los factores que tienen un efecto significativo en el porcentaje de austenita retenida son A (temperatura de revenido) y F (tiempo de revenido). Por lo tanto, si el objetivo es aumentar este porcentaje, ambos factores deben ubicarse en sus niveles de +1. Es

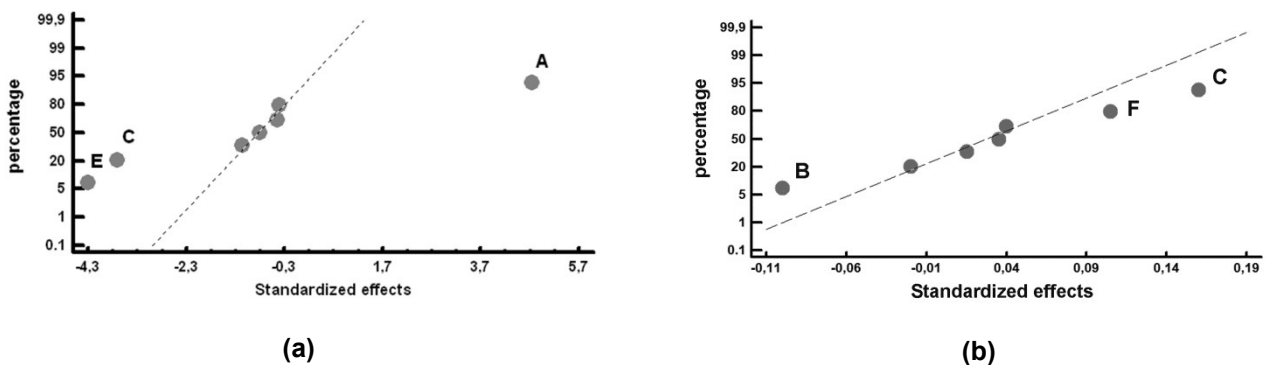
decir, el revenido debe realizarse a 600°C durante 4h. Se verifica así que los tiempos de revenido prolongados (4h) son favorables para la desestabilización de la austenita y que su transformación en bainita se promueve a una temperatura de revenido de 600°C. Este resultado complementa el hecho de que hay un aumento en la precipitación de carburos secundarios de  $Cr_7C_3$  a esta temperatura de revenido. Además, también se observa que la interacción AF tiene un efecto significativo en el porcentaje de austenita retenida. Esto significa que si ambos factores se colocan simultáneamente en sus niveles -1, es decir, revenidos a 500°C durante 2h, se produce un aumento en la austenita retenida (consultar la Tabla 8).

**Tabla 7.** Análisis del efecto de la interacción BF en el % de carburos VC. Se puede observar que colocar ambos factores en sus niveles de -1 conduce a un mayor aumento de carburos VC.

BF	+1	-1
+1	19.1	15.0
-1	14.8	15.4

**Tabla 8.** Análisis del efecto de la interacción AF sobre la austenita retenida. Se puede observar que colocar ambos factores en sus niveles de -1 conduce a un mayor aumento de la austenita retenida.

AF	-1	+1
-1	12.3	0.7
+1	0	0



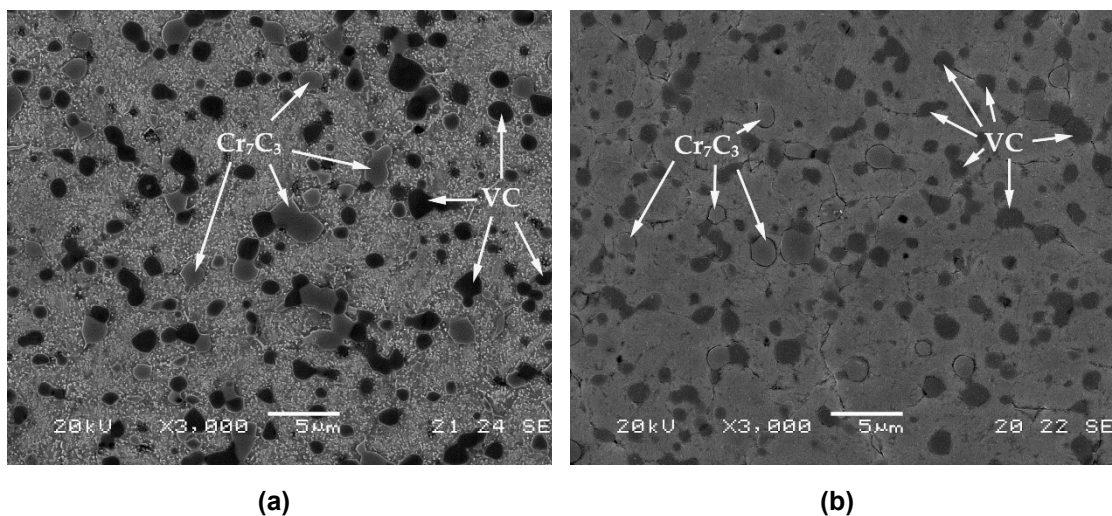
**Figura 8.** Representación de los efectos sobre papel probabilístico normal. (a) pérdida de peso tras los ensayos de desgaste; (b) coeficiente de fricción en el ensayo de desgaste.

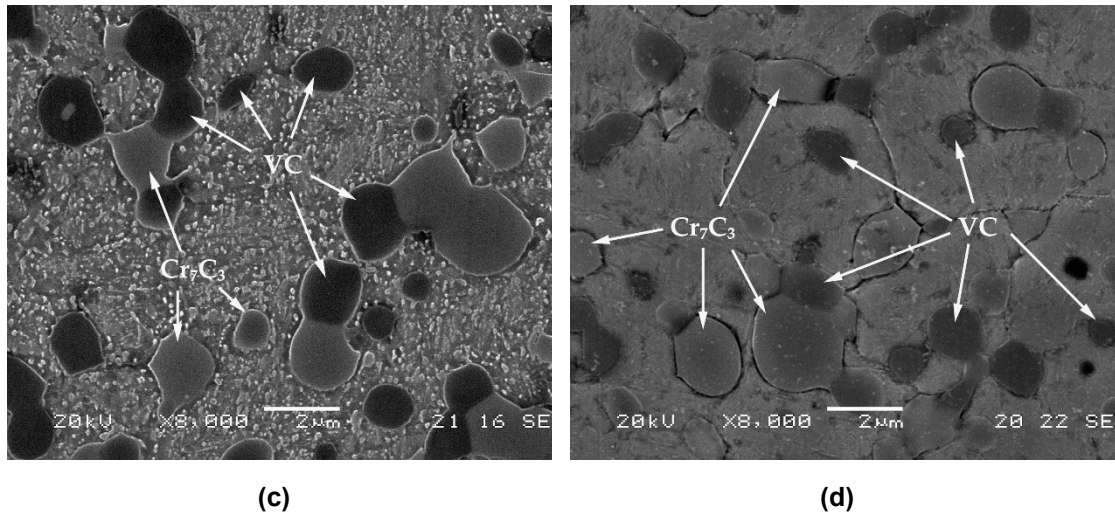
La Figura 8 (a) muestra los factores que resultan con efecto significativo sobre la resistencia al desgaste abrasivo. Estos factores son: A (temperatura de revenido), C (tratamiento de nitruración) y E (número de revenidos). De manera análoga al caso anterior, para aumentar la resistencia al desgaste abrasivo, deberían situarse estos factores en los mismos niveles que para aumentar la

dureza. Es decir, los niveles respectivos -1 (500°C de revenido), +1 (realización del tratamiento de nitruración) y +1 (3 revenidos).

La Figura 8 (b) muestra los factores que resultan con efecto significativo sobre el coeficiente de rozamiento. El coeficiente de fricción se ve incrementado si situamos el factor B en su nivel -1 (4h a 1100°C) y los factores C y F en su nivel +1 (tratamiento de nitruración y tiempos de revenido 4h). El Factor B en su nivel +1 (8h de permanencia a 1100°C) favorece un incremento en la fracción en volumen de los carburos del tipo VC, por lo que podría derivarse que los carburos del tipo VC aumentan el coeficiente de fricción, sin afectar por ello a la resistencia al desgaste. A su vez, el tratamiento de nitruración también incrementa el coeficiente de fricción. Sin embargo, este factor incrementa la resistencia al desgaste abrasivo.

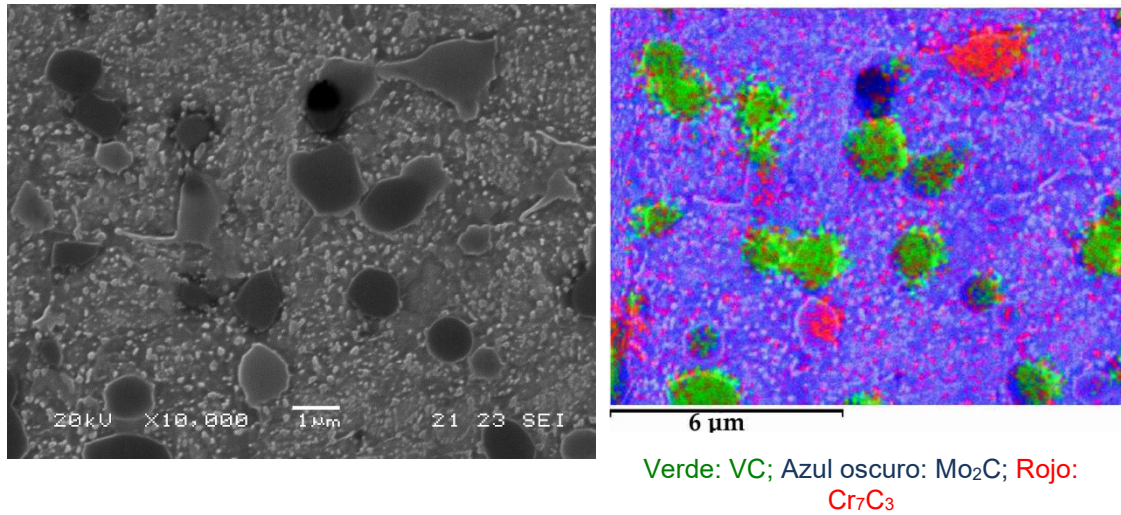
En la Figura 9 se muestra un ejemplo de la microestructura de dos muestras correspondientes a los Experimentos 2 y 5 tomadas en el Microscopio Electrónico de Barrido. El Experimento 2 corresponde a una temperatura de revenido de 600°C y el Experimento 5 a una temperatura de revenido de 500°C. Se puede observar que la muestra en el Experimento 2 experimentó una mayor desestabilización de la austenita durante dicho revenido, ya que se observa una alta densidad de carburos secundarios, que, según la coloración rojiza en el componente de la matriz (Figura 10), son en su mayoría de los Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>. tipo. En la muestra correspondiente al Experimento 2, se detectó una partícula de Mo<sub>2</sub>C que, debido a su escasa presencia, no se detectó en el análisis de DRX cuando la intensidad de su señal se confundió con un error experimental. Cuando los contenidos en Mo son alrededor del 1%, el Mo se disuelve principalmente en solución sólida [6]. Además, la muestra correspondiente al Experimento 5 muestra un 12,56% de austenita retenida, y corresponde a revenido a 500°C con tiempos más cortos (2 h).



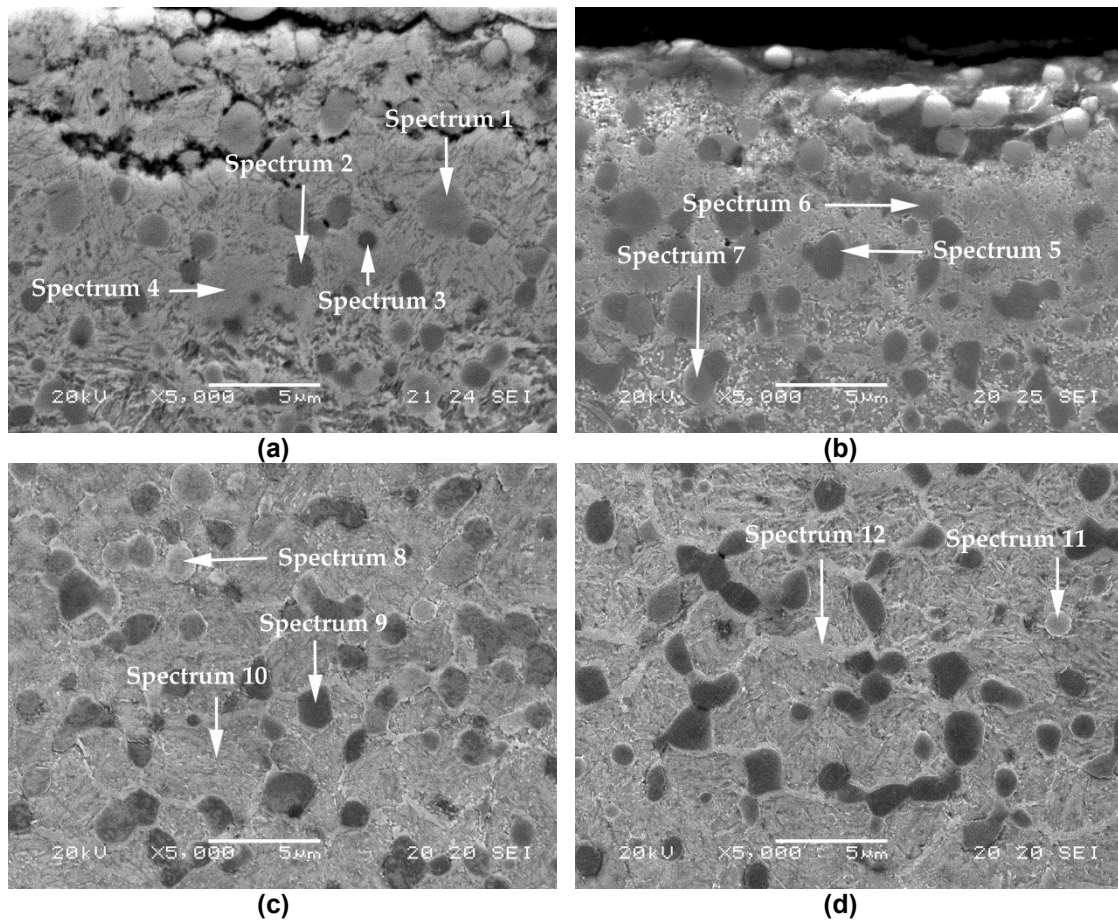


**Figura 9.** Imágenes en SEM de: (a) Microestructura del Experimento 2 a 3000x; (b) Microestructura del Experimento 5 a 3000x; (c) Detalles microestructurales del Experimento 2 observados a 8000x; (d) Detalles microestructurales del Experimento 5 observados a 8000x. Se puede observar que la muestra correspondiente al Experimento 2 tiene una mayor densidad de carburos secundarios.

La Figura 11 muestra una imagen representativa de la capa nitrurada en los Experimentos 5 a 8. En estas micrografías se señalan las fases de las capas nitruradas que fueron analizadas de manera semicuantitativa mediante microanálisis por dispersión de rayos X característicos (EDX), y cuyos resultados se muestran en la Tabla 9. En la Figura 11 (a) puede apreciarse la presencia de grietas en el borde exterior de la capa nitrurada, y que pudieron formarse en el proceso de corte durante la preparación de las muestras metalográficas. Debe destacarse que, tras el tratamiento de nitruración, los carburos del tipo  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  se transforman en carbonitruros (Espectro 1, 6, 7, 8 y 11). Los porcentajes en peso superan el 15 wt.% N. Sin embargo, los carburos del tipo VC no resultan afectados por la nitruración (Espectro 2, 3, 5 y 9). Por otra parte, el constituyente matriz de esta capa nitrurada alcanza valores entre el 5 y 8 wt.% N, denotando un enriquecimiento más bajo en N (Espectro 4, 10 y 12). Debido a la baja solubilidad del N en el Fe y debido a su elevada afinidad por el Cr es razonable esperar la presencia de nitruros de Cr en la martensita revenida, además de los propios nitruros asociados al sistema Fe-N (Figura 12).



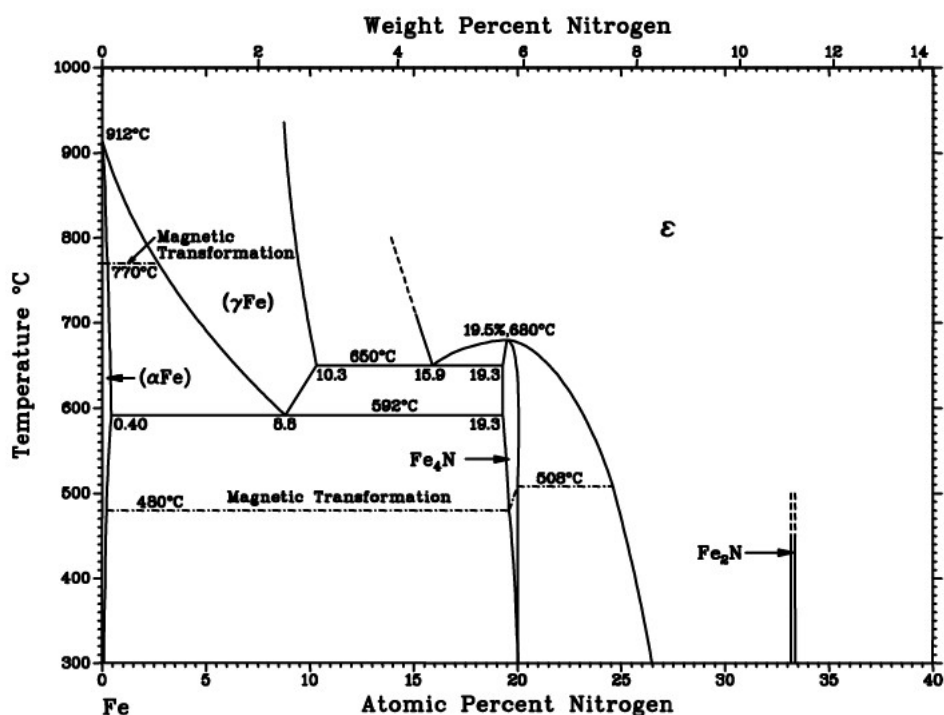
**Figura 10.** Distribución de carburos en la muestra correspondiente al Experimento 2. Se puede observar una sola partícula de  $\text{Mo}_2\text{C}$ . Sobre la base de la coloración rojiza en la matriz, parece que la mayoría de los carburos secundarios precipitados son del tipo  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ . Microscopio electrónico de barrido (SEM).



**Figura 11.** Fases de la capa nitrurada, analizadas por EDX: (a) Experimento 5; (b) Experimento 6; (c) Experimento 7; (d) Experimento 8

**Tabla 9.** Análisis semicuantitativo de las fases señaladas en la Figura 5. Microanálisis por dispersión de rayos X característicos (EDX). (% en peso).

Espectro	%C	%V	%Cr	%Fe	%Mo	%N
1	10.76	9.81	27.88	29.76	2.21	19.59
2	18.24	39.76	7.48	30.56	3.97	---
3	14.28	38.52	6.93	35.04	5.23	---
4	11.98	1.80	5.88	71.59	---	8.75
5	24.50	46.05	6.37	18.55	4.53	---
6	13.41	9.93	23.51	30.94	1.35	20.87
7	16.18	7.39	17.17	40.67	1.30	17.30
8	9.22	9.03	32.97	30.55	2.40	15.84
9	32.40	29.56	6.25	28.60	3.19	---
10	6.63	2.86	6.96	77.71	---	5.84
11	11.41	9.4	30.56	29.66	2.34	14.63
12	24.42	2.27	6.42	60.77	---	6.12



**Figura 12.** Diagrama Fe-N

#### 4. CONCLUSIONES

En cuanto a los parámetros que rigen los procesos de temple y revenido en el acero para herramientas comerciales Vanadis 10, se concluye lo siguiente:

1. La temperatura óptima del revenido es de 500°C para aumentar la dureza y la resistencia al desgaste.
2. La transformación de la austenita se ve favorecida por las altas temperaturas de revenido (600°C) y mayores tiempos de revenidos (4h), reduciendo así el porcentaje de austenita retenida.

Estas mismas condiciones favorecen la precipitación de carburos secundarios de  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ , siendo estos más groseros.

3. Los tiempos de permanencia prolongados a la temperatura de desestabilización de la austenita (al menos 8h a  $1100^\circ\text{C}$ ), así como tiempos de permanencia a la temperatura de revenido de 4h favorecen la precipitación de carburos secundarios de vanadio.

4. Sin embargo, dado que la fase mayoritaria es martensita, los valores de dureza más altos se obtienen a una temperatura de revenido más baja, en este caso  $500^\circ\text{C}$ .

Por tanto, se podría decir que a partir del análisis de parámetros de proceso en los tratamientos térmicos del acero Vanadis 10, para aumentar la resistencia al desgaste abrasivo se podría recomendar el siguiente tratamiento térmico:

1. Austenización a  $1100^\circ\text{C}$  con enfriamiento al aire.
2. Realización de 3 revenidos de 2 h a  $500^\circ\text{C}$ .
3. Y realizar un tratamiento posterior de nitruración.

Por otra parte, cabe destacar que:

1. El medio de enfriamiento en el temple no tiene una influencia significativa sobre la resistencia al desgaste.
2. Durante la nitruración los carburos del tipo  $\text{M}_7\text{C}_3$  se transforman en carbonitruros con porcentajes en peso de N que supera el 15% en peso. Sin embargo, los carburos del tipo MC no resultan afectados por la nitruración. El porcentaje en N del constituyente matriz de la capa nitrurada se encuentra entre el 5 y el 8% en peso.

## Referencias

1. Jurči, P. Cr-V ledeburitic cold-work tool steels. *Mater. Tehnol.* 2011, 45, 383–394.
2. Pippel, E.; Woltersdorf, J.; Pöckl, G.; Lichtenegger, G. Microstructure and nanochemistry of carbide precipitates in high-speed steel S 6-5-2-5. *Mater. Charact.* 1999, 43, 41–55.
3. Çelik, G.A.; Polat, Ş.; Atapek, H. Tribological behavior of CrN-coated Cr–Mo–V steels used as die materials. *Int. J. Miner. Metall. Mater.* 2017, 24, 1394–1402.
4. Talacchia, S.; Amador, J.; Urcola, J. Fabricación de matrices de corte con aceros rápidos para herramientas mediante metalurgia de polvos. *Inf. Técnico* 2017, 58, 26.
5. Nemeč, M.; Jurči, P.; Kosnáčová, P.; Kučerová, M. Evaluation of structural isotropy of Cr-V ledeburitic steel made by powder metallurgy of rapidly solidified particles. *Met. Mater.* 2016, 54, 453–462.
6. Wei, S.; Zhu, J.; Xu, L. Effects of vanadium and carbon on microstructures and abrasive wear resistance of high speed steel. *Tribol. Int.* 2006, 39, 641–648.
7. Gonzalez-Pociño, A.; Alvarez-Antolin, F.; Asensio-Lozano, J. Optimization of Quenching and Tempering Parameters for the Precipitation of  $\text{M}_7\text{C}_3$  and MC Secondary Carbides and the

Removal of the Austenite Retained in Vanadis 10 Tool Steel. **2019**.

8. Bílek, P.; Sobotová, J.; Jurčí, P. Evaluation of the microstructural changes in Cr-V ledeburitic tool steels depending on the Austenitization temperature. *Mater. Tehnol.* **2011**, *45*, 489–493.
9. Pašák, M.; Čička, R.; Bílek, P.; Jurčí, P.; Čaplovič, L. Study of phase transformations in Cr-V tool steel. *Mater. Tehnol.* **2014**, *48*, 693–696.
10. Jurčí, P.; Dománková, M.; Čaplovič, L.; Ptačinová, J.; Sobotová, J.; Salabová, P.; Prikner, O.; Šuštaršič, B.; Jenko, D. Microstructure and hardness of sub-zero treated and no tempered P/M Vanadis 6 ledeburitic tool steel. *Vacuum* **2015**, *111*, 92–101.
11. Powell, G.L.F.; Bee, J. V. Secondary carbide precipitation in an 18 wt %Cr-1 wt % Mo white iron. *J. Mater. Sci.* **1996**, *31*, 707–711.
12. Efremenko, V.; Shimizu, K.; Chabak, Y. Effect of destabilizing heat treatment on solid-state phase transformation in high-chromium cast irons. In Proceedings of the Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science; 2013; Vol. 44, pp. 5434–5446.
13. Hui, L.; Han-Guang, F.; Jiang, J.; Jun, W. Effect of heat treatment on microstructure and property of high vanadium wear-resistant alloy. *Materwiss. Werksttech.* **2018**, *49*, 1485–1493.
14. Jurčí, P.; Dománková, M.; Ptačinová, J.; Pašák, M.; Kusý, M.; Priknerová, P. Investigation of the Microstructural Changes and Hardness Variations of Sub-Zero Treated Cr-V Ledeburitic Tool Steel Due to the Tempering Treatment. *J. Mater. Eng. Perform.* **2018**, *27*, 1514–1529.
15. Ďurica, J.; Ptačinová, J.; Hudáková, M.; Kusý, M.; Jurčí, P. Microstructure and Hardness of Cold Work Vanadis 6 Steel after Subzero Treatment at  $-140^{\circ}\text{C}$ . *Adv. Mater. Sci. Eng.* **2018**, *2018*, 1–7.
16. Yan, F.; Shi, H.; Fan, J.; Xu, Z. An investigation of secondary carbides in the spray-formed high alloyed Vanadis 4 steel during tempering. *Mater. Charact.* **2008**, *59*, 883–889.
17. Wilmes, S.; Zwick, G. Effect of Niobium and Vanadium As an Alloying Element in Tool Steels With High Chromium Content. In Proceedings of the The Use of Tool Steels: Experience and Research Proceedings of the 6th International Tooling Conference; 2002; pp. 269–287.
18. Jurčí, P.; Dománková, M.; Hudáková, M.; Ptačinová, J.; Pašák, M.; Palček, P. Characterization of microstructure and tempering response of conventionally quenched, short- and long-time sub-zero treated PM Vanadis 6 ledeburitic tool steel. *Mater. Charact.* **2017**, *134*, 398–415.
19. Vilar, R.; Colaço, R.; Almeida, A. Laser surface treatment of tool steels. *Opt. Quantum Electron.* **1995**, *27*, 1273–1289.
20. Zhou, H.; Wang, J.; Su, Y.; Lian, J.; Keisaku, Q. Heat treatment of high carbon vanadium high speed steel for roller. *Kang T'ieh/Iron Steel* **2000**, *35*.
21. Sobotova, J.; Jurci, P.; Dlouhy, I. The effect of subzero treatment on microstructure, fracture toughness, and wear resistance of Vanadis 6 tool steel. *Mater. Sci. Eng. A* **2016**, *652*, 192–204.
22. Guerrero, M.P.; Flores, C.R.; Pérez, A.; Colás, R. Modelling heat transfer in hot rolling work rolls. *J. Mater. Process. Technol.* **1999**, *94*, 52–59.
23. Chang, D.F. Thermal stresses in work rolls during the rolling of metal strip. *J. Mater. Process. Technol.* **1999**, *94*, 45–51.
24. Stevens PG; Ivens KP; Harper P Increasing work- roll life by improved roll- cooling practice. *J Iron Steel Inst* **1971**, *209*, 1–11.
25. Pauschitz, A.; Roy, M.; Franek, F. Mechanisms of sliding wear of metals and alloys at elevated temperatures. *Tribol. Int.* **2008**, *41*, 584–602.
26. Şelte, A.; Özkal, B.; Arslan, K.; Ülker, S.; Hatman, A. Effect of Nitriding on the Wear Resistance of Tool Powder Steels with Different Contents of V, Cr and Mo. *Met. Sci. Heat Treat.* **2018**, *59*, 729–734



27. Apraiz-Barreiro, J. Tratamientos térmicos de los aceros; Dossat: Madrid, Spain, 1964; pp. 385-405.
28. Nordin, M.; Larsson, M.; Hogmark, S. Mechanical and tribological properties of multilayered PVD TiN/CrN. *Wear* **1999**, *232*, 221–225.
29. Zhou, Y.; Asaki, R.; Soe, W.H.; Yamamoto, R.; Chen, R.; Iwabuchi, A. Hardness anomaly, plastic deformation work and fretting wear properties of polycrystalline TiN/CrN multilayers. *Wear* **1999**, *236*, 159–164.
30. Yashar, P.; Barnett, S.A.; Rechner, J.; Sproul, W.D. Structure and mechanical properties of polycrystalline CrN/TiN superlattices. *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* **2002**, *16*, 2913–2918.
31. Taktak, S.; Gunes, I.; Ulker, S.; Yalcin, Y. Effect of N<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> gas mixtures in plasma nitriding on tribological properties of duplex surface treated steels. *Mater. Charact.* **2008**, *59*, 1784–1791.
32. Kaufman, J.G.; Rooy, E.L. *Aluminum Alloy Castings: Properties, Processes, and Applications.*; 2004; ISBN 0871708035.
33. Pero-Sanz, J.A. Aceros; Dossat: Madrid, Spain, 2004; pp. 140-144.