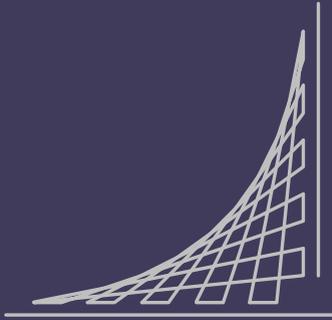


ESCUELA COLOMBIANA DE INGENIERÍA JULIO GARAVITO
PROGRAMA DE INGENIERÍA MECÁNICA



ESCUELA
COLOMBIANA
DE INGENIERÍA
JULIO GARAVITO

EVALUACIÓN DEL EFECTO DE TRATAMIENTOS
TÉRMICOS DE ENVEJECIDO EN ACEROS INOXIDABLES
C+B+N

TRABAJO DIRIGIDO

Presentada por:

Daniel Ricardo Sarmiento Viracachá

Dirigido por:

Ph.D., M.Sc. o Ing. Ángela Lorena Cárdenas Manosalva

M.Sc. o Ing. David Leonardo Blanco Estupiñán

Bogotá, diciembre de 2022

TRABAJO DIRIGIDO

EVALUACIÓN DEL EFECTO DE TRATAMIENTOS TÉRMICOS
DE ENVEJECIDO EN ACEROS INOXIDABLES C+B+N

Presentada por

DANIEL RICARDO SARMIENTO VIRACACHÁ

En el

Grupo de Investigación:

Diseño Sostenible en Ingeniería Mecánica - DSIM

Para la obtención del grado de

INGENIERO MECÁNICO

Escuela Colombiana de Ingeniería Julio Garavito

Programa de Ingeniería Mecánica

Bogotá, a 2 de diciembre de 2022

TRABAJO DIRIGIDO

EVALUACIÓN DEL EFECTO DE TRATAMIENTOS TÉRMICOS DE ENVEJECIDO EN ACEROS INOXIDABLES C+B+N

Presentado por:

Daniel Ricardo Sarmiento Viracachá

Dirigido por:

M.Sc. o Ing. David Leonardo Blanco Estupiñán

Co-dirigido por:

Ph.D., M.Sc. o Ing. Ángela Lorena Cárdenas Manosalva

Escuela Colombiana de Ingeniería Julio Garavito

Programa de Ingeniería Mecánica

Bogotá, a 2 de diciembre de 2022

Resumen

En este artículo se identificó la evolución de la microestructura de un acero inoxidable modificado con B y N al aplicar tratamientos térmicos de envejecido artificial con diferentes tiempos de sostenimiento. Se encontró que la dureza general del acero disminuyó entre 0,4 y 15 puntos HRC con el aumento en el tiempo de sostenimiento del envejecido; Sugiriendo dos posibles comportamientos, el primero por un crecimiento en los precipitados de aproximadamente un orden de magnitud con respecto al tamaño óptimo reportado en la literatura, y el segundo por la formación de fases de bajas propiedades mecánicas como la fase sigma. El presente estudio permite concluir que la composición planteada para el acero hace que sea sensible a la temperatura debido a la pérdida acelerada de la dureza con los diferentes tratamientos térmicos aplicados.

Palabras clave: Aceros modificados, Enevejecido, Precipitados, Durezas.

Abstract

In this article, artificial aging heat treatments with different holding times were applied to modified stainless steel with B and N specimens to characterize the microstructure evolution. The results showed that hardness decreased between 0,4 and 15 HRC product of the increase in holding time. This behavior might be caused by precipitate growth up to one order of magnitude compared to optimal sizes reported in the literature. Other causes related to the possible formation of phases with low mechanical properties such as the sigma phase. This information allows us to conclude that the composition proposed for the steel makes it sensitive to temperature due to the accelerated loss of hardness with the different heat treatments applied.

Keywords: Modified steels, Aging heat treatments, Precipitates, Hardness.

A mis padres y mi familia por apoyarme en cada paso durante este proceso.

Sin ustedes nada de esto sería posible.

*A la Ing. Ángela y al Ing. David por impulsarme a preguntar, explorar y confiar en
lo que soy capaz de hacer.*

Índice general

Índice general	xi
Índice de figuras	xiii
Índice de tablas	xv
Lista de símbolos	xvii
1 Antecedentes y marco conceptual	1
1.1. Grupos de aceros	1
1.2. Aceros inoxidables y su clasificación	4
1.2.1. Acero inoxidable 420	5
1.3. Efectos de los elementos aleantes	6
1.4. Tratamientos térmicos	8
1.5. Precipitados en aceros aleados	13
Referencias	16
2 Planteamiento del problema	21
2.1. Formulación del problema y justificación	21
2.2. Objetivos	22
2.3. Alcance y limitaciones	23
2.4. Metodología	24
2.5. Cronograma	25
2.6. Desarrollo experimental	27
2.7. Plan de ensayos	28
Referencias	31

3	Resultados y análisis	33
3.1.	Composición química	33
3.2.	Durezas	33
3.3.	Metalografías	35
3.4.	Caracterización de precipitados	38
4	Conclusiones y recomendaciones	45
4.1.	Conclusiones	45
4.2.	Recomendaciones ó Desarrollos futuros	46
	Referencias Globales	47

Índice de figuras

1.1.	Comportamiento de la dureza con respecto al tiempo de envejecido para un acero 17-4 PH adaptado de [28].	12
1.2.	Comportamiento de la dureza VH con respecto al tiempo de sostenimiento del envejecido adaptado de [30].	13
1.3.	Comportamiento de la dureza con respecto a la temperatura de sostenimiento del tratamiento térmico de envejecido artificial para acero inoxidable martensítico 11 %Ni - 1,25 %Ti adaptado de [31].	14
1.4.	Diagrama de fases para acero con 0,1 % C en peso [32].	15
2.1.	Cronograma del proyecto.	25
2.2.	Tratamiento térmico de recocido aplicado al material.	28
2.3.	Tratamientos térmicos aplicados a las probetas.	29
2.4.	Tratamientos térmicos aplicados a las probetas.	30
2.5.	Tratamientos térmicos aplicados a las probetas.	31
3.1.	Comportamiento de la dureza con respecto al tiempo de sostenimiento.	35
3.2.	Micrografías a 100x de tratamientos a 1h de sostenimiento. A la izquierda microestructura con ataque y a la derecha precipitados (Sin ataque).	36
3.3.	Micrografías a 100x de tratamientos a 2h de sostenimiento. A la izquierda microestructura con ataque y a la derecha precipitados (Sin ataque).	36
3.4.	Micrografías a 100x de tratamientos a 8h de sostenimiento. A la izquierda microestructura con ataque y a la derecha precipitados (Sin ataque).	37
3.5.	Micrografías a 100x de tratamientos a 14h de sostenimiento. A la izquierda microestructura con ataque y a la derecha precipitados (Sin ataque).	38

3.6. Micrografías a 100x de tratamientos a 20h de sostenimiento. A la izquierda microestructura con ataque y a la derecha precipitados (Sin ataque).	38
3.7. Micrografías a 100x de tratamientos a 26h de sostenimiento. A la izquierda microestructura con ataque y a la derecha precipitados (Sin ataque).	39
3.8. Tratamiento de las micrografías para obtener el área promedio de los precipitados.	39
3.9. Distribución de tamaño de precipitado para un tiempo de envejecido de 1h.	40
3.10. Distribución de tamaño de precipitado para un tiempo de envejecido de 2h.	41
3.11. Distribución de tamaño de precipitado para un tiempo de envejecido de 8h.	41
3.12. Distribución de tamaño de precipitado para un tiempo de envejecido de 14h.	42
3.13. Distribución de tamaño de precipitado para un tiempo de envejecido de 20h.	42
3.14. Distribución de tamaño de precipitado para un tiempo de envejecido de 26h.	43

Índice de tablas

1.1. Composición química del acero inoxidable AISI-SAE 420 según la norma ASTM A959 [14].	5
2.1. Matriz de ensayos. T: temple. R: Revenido.E: Envejecido.	31
3.1. Composición química del acero modificado tratabajo en el estudio. . .	34

Lista de símbolos

Griegos

ρ Densidad.

Latinos

m Masa.

p Presión.

T Temperatura.

pml Parámetro de Larson-Miller.

T Temperatura de sostenimiento para el tratamiento térmico de envejecido

t Tiempo de sostenimiento a la temperatura del tratamiento térmico de envejecido.

Capítulo 1

Antecedentes y marco conceptual

En este capítulo se realizará una contextualización general sobre los aceros, los grupos o familias a partir de su composición, una revisión general de la normativa que establece la nomenclatura y las composiciones estándar y una revisión general de los efectos que causan los elementos químicos aleantes en los sistemas hierro-carbono. En la segunda parte se definirán los tratamientos térmicos de envejecido, el estado del arte de este tipo de procesos en aceros y los principales parámetros que los rigen.

1.1. Grupos de aceros

El hierro y sus aleaciones, principalmente el acero, son uno de los materiales más importantes tanto históricamente como en la actualidad debido al balance entre sus propiedades mecánicas, su facilidad de conformado y costo bajo. Las aleaciones de hierro-carbono (aceros y fundiciones) se encuentran hasta contenidos de carbono del 6,67%. Dentro de este rango se encuentran dos grandes grupos: las fundiciones conocidas también como hierros colados, cuyo contenido de carbono está entre el 2,14% y 6,67%; y los aceros, con un porcentaje de carbono en peso entre 0,008% hasta el 2,14% [1], [2]. Actualmente el acero es la aleación de hierro más utilizada a nivel industrial siendo este el enfoque central del presente trabajo. El desarrollo tecnológico de los aceros va encaminado en el mejoramiento de propiedades, por lo que los elementos de aleación juegan un papel fundamental a la hora de modificar las propiedades del acero [1], [2].

El proceso de encontrar las mejores composiciones químicas de los aceros se dio de manera empírica basados más desde el ensayo y el error que desde una me-

todoología directa, donde se tenían una gran cantidad de composiciones con pocas variaciones entre ellas. Con la creación de la revista de internacional de investigación de Cálculos de Diagramas de Fase, a través de las herramientas de vinculación computacional para el cálculo de diagramas de fase y termoquímica, se fomentó el descubrimiento de composiciones de aceros con propiedades particulares [3]. En conjunto con los avances en el área investigativa, varias organizaciones decidieron clasificar, estandarizar composiciones y crear códigos únicos para cada una de ellas. Actualmente se encuentran sistemas de clasificación de uso internacional creados por la Organización Internacional de Normalización (ISO por sus siglas en inglés), por el Instituto Americano de Hierro y Acero en conjunto con la Sociedad de Ingenieros Automotrices (AISI y SAE por sus siglas en inglés), por la Asociación Americana para Pruebas y Materiales (ASTM por sus siglas en inglés); o también se encuentran clasificaciones realizadas por algunas entidades nacionales como el Instituto de Normalización Alemana (DIN por sus siglas en alemán) o la Asociación Española de Normalización UNE. De esta forma se logró unificar la composición de aceros para aplicaciones generales y facilitar la evaluación del acero bajo criterios de control de calidad. La clasificación ISO está estructurada a partir del tipo de material. Como una primera división se separan las aleaciones hierro-carbono en tres grupos: Aceros (P), Aceros inoxidables (M) y Fundiciones (K) [4].

La normativa que especifica la nomenclatura utilizada por la ASTM para diferentes materiales parte de las aplicaciones y no de una composición. En general, la designación está compuesta por una letra y dos o tres números. La letra, que siempre va al comienzo, establece si el material es un acero (Letra A), es un material no ferroso (B), es hormigón para estructuras civiles (C), etc. Los otros dos o tres números identifican una aplicación y estado de suministro del material; por ejemplo, la designación ASTM A36 se refiere a un acero estructural con contenido de hierro del 98 %, un contenido máximo de carbono de 0,29 % y elementos químicos aleantes (manganeso y silicio) en pequeñas cantidades [5]. Por otro lado, la designación ASTM A500 se refiere a tubos de acero al carbono sin costura de sección transversal circular, cuadrada o rectangular [6]. Esta normativa es una de las más utilizadas debido a que la nomenclatura que plantea está basada en la composición del acero y otras características de procesamiento importantes como la capacidad de ser templado, la facilidad de maquinado o tipo de horno utilizado para la producción.

La designación AISI/SAE está compuesta por cuatro dígitos: el primer dígito identifica los principales elementos químicos aleantes el segundo dígito indica un porcentaje máximo de los elementos de aleación y los últimos dos dígitos el porcentaje de carbono presente en el material [7].

A parte de la nomenclatura general, los aceros clasificados bajo la nomenclatura AISI SAE también están divididos en varias categorías que los agrupan de acuerdo con el elemento aleante principal. Los aceros al carbono son aleaciones simples entre hierro y carbono; pueden existir otros elementos de aleación (fósforo, azufre y manganeso), pero estos se consideran trazas al ser porcentajes muy bajos. Esta primera categoría se subdivide en aceros de muy bajo porcentaje de carbono, con contenidos de carbono entre el 0,05% y el 0,15%, los cuales se caracterizan por tener muy buenas cualidades de deformación, conformado y acabado superficial; aceros de bajo contenido de carbono, con contenidos entre el 0,16% y 0,3%, los cuales se caracterizan por responder bien ante tratamientos térmicos de cementación, temple y procesos de forjado; aceros de medio contenido de carbono, con contenidos de carbono entre el 0,35% y 0,53%, los cuales se caracterizan por una buena relación entre propiedades mecánicas y facilidad de conformado; y finalmente, los aceros de alto contenido de carbono, con contenidos de carbono entre 0,55% y 0,95%, los cuales se caracterizan por tener buen resistencia al desgaste y las durezas más altas de los aceros al carbono [8].

Para los demás grupos de aceros, los elementos aleantes comienzan a tomar un rol central en la composición y propiedades del material. Los aceros de media aleación se caracterizan por tener un porcentaje de manganeso entre el 1,2% y el 1,65%. Estos aceros se identifican por los números 1 y 5 en los dos primeros dígitos de su designación. Los aceros de fácil maquinabilidad o aceros resulturados se caracterizan por tener una alta concentración de azufre, lo cual le otorga una alta maquinabilidad, pero limita la aplicación de proceso como temple, forja y la aplicación de soldadura. Estos aceros se identifican con los dos primeros dígitos 11 y 12 [8].

Al hablar de aceros aleados, se quiere decir que son aceros que tienen un contenido de manganeso superior a 1,65%, un contenido de silicio mayor a 0,6%, un contenido de cobre mayor al 0,6%, existe algún porcentaje de cromo, níquel, molibdeno, aluminio, cobalto, niobio, titanio, tungsteno, vanadio o zirconio, o cualquier combinación de las condiciones mencionadas anteriormente. Dentro de esta categoría se encuentran subgrupos comúnmente utilizados en aplicaciones que requieran las mejores propiedades mecánicas, una alta resistencia a la corrosión o una alta resistencia al desgaste [9].

Para los aceros aleados se pueden presentar variaciones en el significado de los dígitos de la nomenclatura. Los aceros de alta resistencia se identifican con un 9 como primer dígito, y dos dígitos que en vez de identificar el porcentaje de carbono identifican el límite elástico del acero. Estos aceros suelen tener bajas concentraciones de carbono y presencia de vanadio, niobio, nitrógeno y titanio cada uno con valores cercanos a 0,03%. De forma similar, los aceros para he-

ramientas están acompañados de una letra o número que indica si pueden ser templado en agua (W), sí solo se pueden trabajar en frío (O), sí fueron templados al aire (A), sí son de alta aleación (D), sí se pueden trabajar en caliente (H), sí tienen como elemento aleante principal el tungsteno (T), sí tienen como aleante principal el molibdeno (M), o sí son aptos para trabajar con choque (S) para aceros sometidos a impactos mecánicos como aquellos usados en troqueles [10].

1.2. Aceros inoxidables y su clasificación

Los aceros inoxidables son un grupo especial de los aceros aleados que están definidos por un contenido de cromo mayor al 10% y un contenido de carbono menor al 1,2%; esto hace que este tipo de aceros tengan una alta resistencia a la corrosión, una alta resistencia a la temperatura y altas durezas que les permiten ser utilizados en aplicaciones con alto desgaste [1], [2]. Estos aceros poseen nomenclaturas diferentes si se habla de una designación AISI o una designación SAE.

Para una designación AISI, se utiliza un código de 3 dígitos, en el cual el primer número indica el o los elementos químicos aleantes principales y los otros dos dígitos identifican el porcentaje de carbono de la aleación. La designación puede estar acompañada de una letra que identifica algunas características especiales como contenidos máximos de carbono o presencia de otros aleantes. Por otro lado, la designación SAE se compone de 5 dígitos; los tres primeros dígitos identifican los principales elementos de aleación y los dos últimos dígitos identifican el porcentaje de carbono.

Independientemente de la nomenclatura utilizada, los aceros inoxidables se pueden dividir en tres subgrupos:

Los aceros inoxidables martensíticos son aquellos que están aleados solamente con cromo y un alto contenido de carbono, con un contenido mínimo de 10,5% y cercano al 1,2% respectivamente [1], [2]. Estos aceros tienen una resistencia a la corrosión moderada, pueden ser tratados térmicamente para alcanzar altas durezas, pero tienen una baja soldabilidad.

Los aceros inoxidables ferríticos poseen contenidos similares a los aceros inoxidables martensíticos, pero tienen contenidos de carbono bajos (cerca al 0,08%). Pueden tener otros aleantes como molibdeno, silicio, aluminio, titanio o niobio en bajas cantidades. Estos aceros se caracterizan por mantener una estructura ferrítica entre el punto de fusión y la temperatura ambiente. Su principal aplicación está determinada por su resistencia a la corrosión moderada y facilidad de trabajo en frío [1], [2].

Los aceros inoxidables austeníticos son aquellos que poseen un contenido mínimo de 16% de cromo, un contenido mínimo de 6% de níquel y un contenido máximo de carbono de 0,08%. Estos son los aceros inoxidables más usados y con una mayor disponibilidad de composiciones debido a características como resistencia a altas temperaturas, la mejor resistencia a la corrosión, facilidad de trabajo en frío, buena soldabilidad y la no reactividad con compuestos químicos [1], [2].

1.2.1. Acero inoxidable 420

Debido a las altas propiedades mecánicas y resistencia a la corrosión, el acero inoxidable 420 es utilizado en componentes expuestos a corrosión en industrias petroquímicas y plantas de generación eléctrica; así como en componentes como alabes de turbinas y rodets de bombas [11]. También se encuentran turbinas de generación, tanques a presión, cuchillas mezcladoras, elementos de corte y componentes en plantas de extracción de petróleo fabricadas con este material [12]. Incluso es utilizado en instrumentos quirúrgicos y herramientas de corte que operen en un ambiente inocuo, ampliando su uso al sector médico y alimenticio [13].

El material analizado durante el presente estudio parte de un acero inoxidable 420, que según la clasificación establecida por la nomenclatura AISI-SAE, tiene la composición química mostrada en la Tabla 1.1.

Elemento	wt %
Carbono, C (Min.)	0,15
Manganeso, Mn	1
Fósforo, P (Máx.)	0,04
Azufre, S (Máx.)	0,03
Silicio, Si	1
Cromo, Cr	12 - 14

Tabla 1.1: Composición química del acero inoxidable AISI-SAE 420 según la norma ASTM A959 [14].

Este acero, haciendo parte del grupo de los aceros inoxidables martensíticos, posee buenas propiedades, pero tiende a ser frágil por la falta de sistemas de deslizamiento de dislocaciones al ser una estructura cristalina tetragonal centrada en el cuerpo [1], [2]. Esto genera que la ruta de procesamiento se centra en reducir la fragilidad o la utilización de metodologías que permitan conformar o maquinar este acero [13]. En general se pueden entender estas estrategias de acuerdo con su aplicación dentro del proceso de manufactura; ya sea en las

características generales del acero como materia prima, en procesos básicos para alcanzar una forma inicial, en procesos secundarios para refinar la geometría o en los procesos de mejoramiento de propiedades, específicamente los tratamientos térmicos [2], [15]. Como punto de partida se modificó la composición química del acero inoxidable convencional 420 agregando elementos químicos aleantes, con el fin de modificar sus propiedades mecánicas y verificar su comportamiento al ser tratado térmicamente tiene el acero de ser tratado térmicamente.

1.3. Efectos de los elementos aleantes

Al ser el Cr, Si, Mn y Ni los principales elementos de aleación de un acero 420 y B y N los elementos adicionados en la obtención del acero usado en el presente estudio; los cuales determinan las propiedades del acero. Así, a continuación se muestra el efecto de cada elemento de aleación:

Efecto del Cromo

El cromo es uno de los principales elementos de aleación en los aceros debido a que aumenta considerablemente la dureza y las propiedades mecánicas. Esto se debe principalmente a la formación de carburos en la estructura del acero. Es tan importante el efecto del cromo en los aceros que en la actualidad se sigue investigando su impacto y los mecanismos asociados en la microestructura de diferentes composiciones de acero. Zhang et al. [16] encontraron que el aumento en el contenido de cromo en aceros inoxidables superausteníticos fomenta la formación de precipitados ricos en cromo los cuales serán explicados en secciones posteriores, ya que estos podrían ayudar en el aumento de las propiedades mecánicas y la resistencia a la corrosión.

Efecto del Silicio

El silicio es un elemento que está presente en la mayoría de las aleaciones de hierro ya que se agrega durante el proceso de fundición para que reaccione con el oxígeno y el azufre para evitar la formación de compuestos indeseados dentro del acero. Otro efecto de la presencia de silicio tiende a aumentar la temperatura eutectoide del acero, lo cual reduce la zona austenítica y aumenta la zona ferrita; lo que lleva a un cambio en el comportamiento durante los tratamientos térmicos y una buena relación resistencia-ductilidad. Esta combinación entre resistencia y ductilidad hace que los aceros aleados con silicio sean comúnmente usados para fabricar resortes y elementos que requieran una deformación elástica. Por otro lado, la presencia de silicio en el acero ayuda a aumentar la resistencia eléctrica del acero y aumentar las propiedades magnéticas de este [1].

Efecto del Manganeso

El manganeso es un elemento que mejora la capacidad del acero para endurecerse, lo cual ofrece un balance entre resistencia y ductilidad. De esta forma, las aleaciones con alto contenido de manganeso son utilizadas en la industria del automóvil, en la construcción de estructuras sísmo resistentes, en materiales biodegradables y en aleaciones de alta entropía [17].

Efecto del Níquel

El níquel es un elemento con una fácil solubilidad en la austenita y fomenta la formación de perlita con contenido de níquel; esto genera que los aceros aleados con níquel tengan microestructuras con un tamaño de grano fino, alta resistencia mecánica, alta resistencia a la corrosión mientras ofrecen una buena ductilidad y soldabilidad [1].

Efecto del Cobre

El cobre aumenta la resistencia del acero a la corrosión, aumentar la resistencia mecánica, aumenta la resistencia a la fluencia o creep y recientemente se estudia su capacidad de transformar los aceros inoxidable en biomateriales. La combinación entre un alto contenido de cobre y un tratamiento térmico de envejecido produce que los aceros inoxidable formen precipitados ricos en cobre de forma homogénea dentro de la microestructura; esto conlleva a una mejora en la inocuidad del material ya que el cobre colapsa la membrana externa de microorganismos como las bacterias [18], [19], [3].

Efecto del Nitrógeno

El efecto del nitrógeno en aceros inoxidable martensíticos está ligado a tres características: cambio en el contenido de precipitados y la transformación de estos, una mejora en la resistencia a la corrosión debido a un enriquecimiento de cromo en la capa pasiva; y mejora de la habilidad de repasivación al aumentar el contenido de nitrógeno en la solución sólida. Esto lleva a un aumento en la resistencia a la corrosión en aceros inoxidable austeníticos y dúplex [20]. También se ha encontrado que el nitrógeno puede aumentar la resistencia mecánica en aceros inoxidable 316L, 316LN y otro tipo de aceros inoxidable austeníticos [21].

De forma similar, el nitrógeno puede modificar la formación de fases del acero en procesos de deposición por fundición laser al cambiar la relación Cr/Ni y

consecuentemente el modelo de solidificación; así como puede modificar la orientación de las dendritas en la microestructura debido al cambio en las propiedades de transferencia de calor y el proceso de enfriamiento [22].

Efecto del Boro

Actualmente el boro es utilizado en un gran rango de aleaciones de C y Fe; en pulvimetalurgia es usado para reducir la porosidad del material y mejorar las propiedades mecánicas. En fundiciones, el boro fomenta un refinamiento en la microestructura del material. También, el boro puede fomentar la formación de óxidos duros causando un aumento en la dureza superficial de aceros; esta característica dependiendo del método de procesamiento ya que se suele hacer como un tratamiento superficial. Estas características permiten que los aceros aleados con boro tengan una mayor resistencia a la abrasión y a la erosión, ya sea reduciendo la tasa de pérdida de material o haciendo que la pérdida de material sea homogénea en la superficie [23].

1.4. Tratamientos térmicos

Las propiedades mecánicas de las aleaciones metálicas se pueden mejorar a partir de la formación de granos de una fase secundaria dentro de la matriz principal del material; esto es conocido como endurecimiento por precipitación ya que los granos o partículas de fases secundarias se conocen como precipitados. Todo es logrado a partir de la aplicación de procesos en los que se varía la temperatura y los tiempos de enfriamiento o sostenimiento. En términos generales, estos procesos se conocen como tratamientos térmicos [2]. Los tratamientos térmicos pueden ser utilizados con el objetivo de cambiar el tamaño de grano al aumentar la energía disponible dentro del material, a partir del aumento de la temperatura, y permitiendo disolver los granos iniciales para luego llevarlos a tamaños diferentes de acuerdo con el nuevo proceso de enfriamiento; o aliviar las tensiones internas al permitir el movimiento de dislocaciones dentro de los granos que resultan en la reducción de la energía interna de deformación o la desaparición de las dislocaciones debido al reordenamiento de los átomos en la estructura cristalina [2].

Tratamiento térmico de envejecido

Los materiales metálicos o aleaciones son una combinación de diferentes elementos, estos se pueden endurecer a través de procesos basados en tiempo y temperatura. Al suministrar calor a una aleación se puede modificar la distribución

de los precipitados dentro de la matriz al favorecer los procesos de difusión de los elementos de aleación a ciertas regiones de la matriz. Si se desea aumentar las propiedades mecánicas del material, una distribución homogénea y densa de los precipitados funciona como obstáculo para el movimiento de dislocaciones mejorando efectivamente las propiedades mecánicas de la matriz [15]. Normalmente, este tipo de proceso es conocido como envejecido debido a que se requiere mantener las condiciones de temperatura por un cierto tiempo para lograr los cambios en la microestructura [2]. Las aleaciones que tienen el potencial de mejorar sus propiedades mecánicas a partir de tratamientos térmicos de envejecido son aquellas que cumplen una condición de solución sólida sobresaturada; esto quiere decir que son estructuras con un alto nivel de energía, pero baja estabilidad. Debido a eso, el sistema tiende a un estado de menor energía, por lo que se favorece la descomposición de la solución sólida sobresaturada en fases de mayor estabilidad y menor energía como fases de equilibrio y fases monoestables [15].

Una aleación puede bajar su nivel de energía si se le entrega una cierta energía de activación; en el caso de tener una aleación en condición de solución sólida sobresaturada y se le agrega una cierta cantidad de energía de activación, esta va a fomentar los procesos de difusión de los precipitados para formar estructuras más estables. De esta forma, al someter la aleación a temperatura, la cual funciona como energía de activación, los precipitados van a tender a unirse y formar fases metaestables para reducir el nivel de energía de la aleación. Es por esta razón que se espera que a medida que se aumenta la temperatura a la que se somete el material, la densidad de los precipitados va a disminuir mientras el tamaño de los mismos aumenta; en términos de propiedades mecánicas, el material va a aumentar sus propiedades con la distribución homogénea de los elementos de aleación hasta un punto máximo en el cual la temperatura va a fomentar la formación de precipitados de gran tamaño que ahora funcionan como concentradores de esfuerzo que debilitan la matriz [2], [15].

En términos generales, los tratamientos térmicos de envejecido pueden dividirse en dos grandes grupos: los envejecidos naturales son los procesos de difusión de precipitados que se dan a temperatura ambiente, esto implica que son procesos que toman largos periodos de tiempo y son los procesos que normalmente se dan en piezas durante su vida útil. Por otro lado, los envejecidos artificiales son los procesos de difusión de precipitados que se generan a altas temperaturas y bajo periodos de tiempo controlados [2], [15]. De esta forma, los envejecidos tienen dos grandes aplicaciones; por un lado, pueden ser utilizados para mejorar las propiedades mecánicas o a la corrosión del acero; y, por otro lado, pueden ser usados para estimar el comportamiento del material en términos de propiedades mecánicas o resistencia a la corrosión bajo ciertas condiciones operativas.

Para poder establecer la equivalencia entre dos condiciones operativas se utiliza el parámetro de Larson-Miller.

El parámetro de Larson-Miller es un valor numérico que permite combinar la temperatura y el tiempo de sostenimiento al cual está sometido un metal a partir de la ecuación 1.1, donde T es la temperatura del acero en K o °R, t es el tiempo en horas y C es una constante que varía según el material. La ventaja de este modelo es que el parámetro tiende a comportarse como una constante para cada material particular; de esta manera, si se conoce un par temperatura-tiempo de una condición operativa y una de las dos variables de una condición operativa diferente, se puede estimar la variable faltante de la segunda condición operativa [24].

$$pml = T * [\log t + C] \quad (1.1)$$

El parámetro de Larson-Miller ha sido utilizado para estimar el perfil de concentración de carbono alrededor de uniones soldadas en aceros inoxidable, también para realizar correlaciones entre datos de esfuerzos de ruptura en diferentes materiales o entre la dureza y la tenacidad de aceros aleados, así como para estimar la relación entre las condiciones de envejecido y la dureza del material [25]. Otros estudios también han demostrado que a partir de la ecuación 1.1 se puede predecir los tiempos de ruptura asociados a procesos de fluencia (creep) y la dureza después de temple para diferentes condiciones de templado en aceros [24].

En la literatura se encuentran valores estimados para la constante C del parámetro de Larson-Miller (PLM) para diferentes aleaciones Fe-C. Por ejemplo, para aceros al carbono, aceros de baja aleación y aceros inoxidable austeníticos, la constante C es aproximadamente 20; este valor sube a 27 para aleaciones ferríticas con alto contenido de Cr; o puede tomar un valor de 30 para aceros inoxidable martensíticos [26].

Ahora, hablando específicamente de los tratamientos térmicos de envejecido artificial, estos se definen a partir de dos variables: la temperatura y el tiempo de sostenimiento o el tiempo que se mantiene el material a la temperatura del tratamiento térmico. Sí se realizan tratamientos térmicos a un tiempo fijo y diferentes temperaturas, una mayor temperatura acelerará los procesos de difusión de elementos de aleación que formarán los precipitados; mientras que sí se realizan diferentes tratamientos manteniendo una temperatura fija, los tiempos más altos tienden a mostrar un mayor tamaño de los precipitados. Con esto en mente, un buen envejecido requiere de un conocimiento profundo sobre el comportamiento del material bajo diferentes condiciones de temperatura y tiempo [2], [15]. De esta manera, el estudio del comportamiento de los aceros ante la temperatura a partir de tratamientos térmicos de envejecido no es un concepto nuevo; por

ejemplo, en 1993 B. Yrieix y M. Guttman [27] realizaron un estudio sobre aceros inoxidables martensíticos con composiciones entre 13 – 17% en peso de Cr a temperaturas entre 300°C – 450°C y entre 1000 y 30000 horas de sostenimiento. En este estudio encontraron que la dureza y propiedades mecánicas aumentan con el tiempo para temperaturas hasta 400°C, así como con un aumento en el contenido de cromo y molibdeno presente en la solución sólida. Por otro lado, encontraron que para todos los aceros analizados no se va a presentar una transición frágil si se utilizan a temperaturas menores a 300°C. De todos los aceros estudiados en el artículo, el acero inoxidable 17-4 PH presentó la mayor fragilización con los procesos de envejecido mostrando que los aceros con alto contenido de fósforo y bajo contenido de molibdeno son susceptibles a fragilización al someterse a envejecidos a 400°C.

De forma similar, Hsiao et al. [28] realizó un estudio sobre acero inoxidable 17-4 PH (0.023% C, 0.34% Si, 0.73% Mn, 0.0021% P, 0.001% S, 4.89% Ni, 15.7% Cr, 0.21% Mo, 3.65% Cu) a tres temperaturas, 480°C, 565°C y 620°C y 13 tiempos de sostenimiento entre 0,5 y 8 horas. Al finalizar el tratamiento se tomaron durezas sobre cada probeta y determinó el comportamiento de las propiedades mecánicas con respecto a las condiciones de envejecido. En la Figura 1.1 se pueden observar las curvas obtenidas en el experimento; allí se evidenció que las condiciones óptimas para mejorar las propiedades mecánicas del acero es una temperatura de envejecido de 480°C y un tiempo de sostenimiento de 1h debido a que se obtiene una matriz martensítica con una alta densidad de dislocaciones sin que los precipitados de cobre no causen grandes campos de deformación sobre la matriz; mayores tiempos muestran un decrecimiento pequeño en las durezas. Un aumento en la temperatura de envejecido mostró una disminución en la dureza, con los puntos máximos coincidiendo a 0.8 h para las temperaturas de 565°C y 620°C.

En el 2001 Zuacto et al. [29] realizaron una caracterización similar sobre un acero inoxidable dúplex, al cual realizaron envejecidos artificiales a 860°C por 6, 40 y 600 minutos; encontrando que la resistencia al impacto disminuyó con respecto al aumento en el tiempo de sostenimiento del envejecido. A partir de microscopía óptica sobre muestras tratadas en cada condición se identificó que se formaron carburos y nitruros, principalmente en la interfaz ferrita-austenita. A medida que se aumentó el tiempo de envejecido se evidenció un aumento en la cantidad de precipitados; esto es generado por la diferencia en el tiempo necesario para formar los precipitados, en un par de minutos, en comparación con el tiempo requerido para formar la fase sigma, de alrededor de 40 minutos. Además, a temperaturas debajo de la temperatura de recocido se presenta una disminución en la solubilidad del cromo y el nitrógeno en la austenita, por lo que se fomenta la formación de nitruro y carburos.

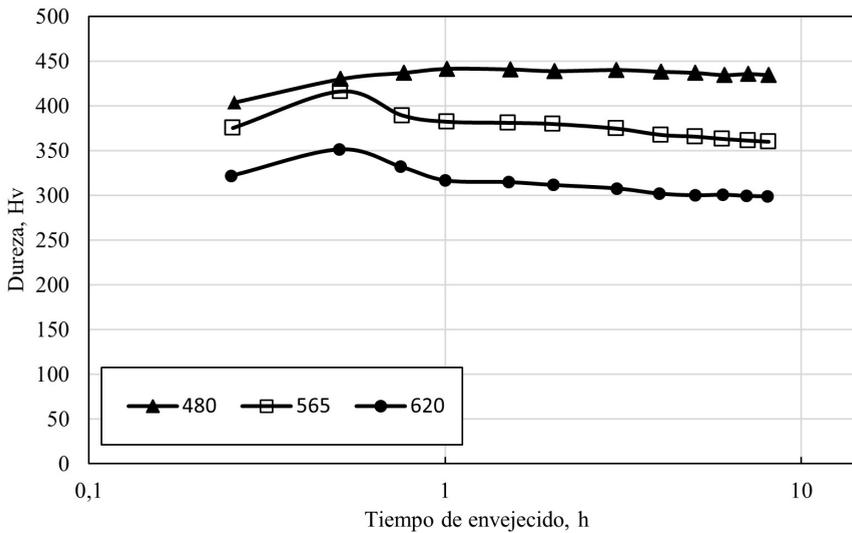


Figura 1.1: Comportamiento de la dureza con respecto al tiempo de envejecido para un acero 17-4 PH adaptado de [28].

En 2018 Anoop et al. [30] investigaron el comportamiento de un acero inoxidable 12Cr-10Ni a diferentes condiciones de envejecido artificial, como se muestra en la Figura 1.2; a partir de imágenes TEM identificaron que el endurecimiento es causado por la aparición de precipitados finos, mientras que el decaimiento en la dureza fue causado por un aumento visible en el tamaño de dichos precipitados y la aparición de austenita revenida.

Este tipo de caracterización continúa siendo un tema de interés en el mundo de la investigación, en 2021 A. Seikh et al. [31] realizaron un estudio en el que analizaron el efecto de un alto contenido de molibdeno en un acero inoxidable martensítico con 11 % Ni – 1,25 % Ti; para esto realizaron diferentes tratamientos térmicos de envejecido artificial en los que a partir de temperaturas de sostenimiento entre 400°C y 600°C, en intervalos de 50°C, para tiempos de sostenimiento de 1, 2 y 4 horas, para luego caracterizar los precipitados que se formaron. En la Figura 1.3 se puede observar el comportamiento de la dureza con respecto al tiempo de sostenimiento, encontrando que la dureza presenta un aumento hasta una temperatura de 550°C y posteriormente una caída para todos los tiempos; estos aumentos de dureza son causados por la formación de precipitados ya sea como compuestos intermetálicos u óxidos como carburos o nitruros en el material. A partir de ensayos de difracción de rayos X (XRD) e imágenes de microscopía electrónica de transmisión (SEM) se identificó que el endurecimiento se dio debido a la formación de precipitados como NiTi₃ y NiMo₃, lo cual disminuye la concentra-

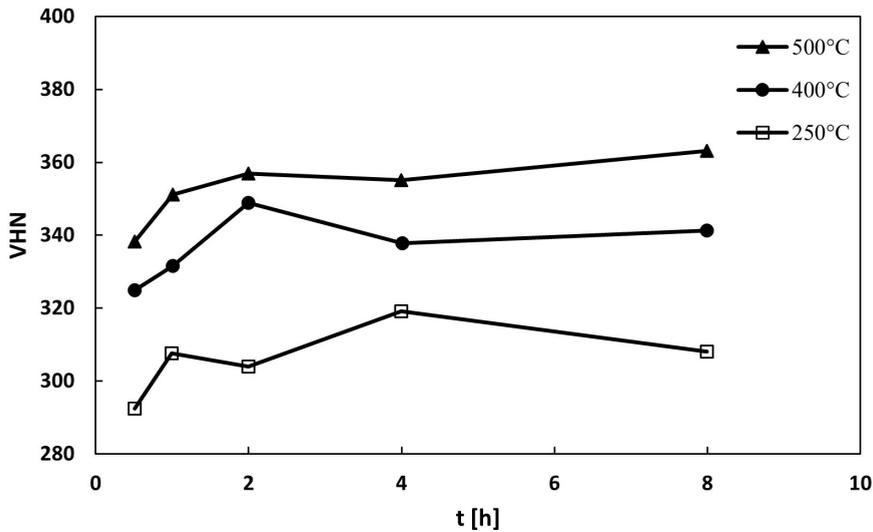


Figura 1.2: Comportamiento de la dureza VH con respecto al tiempo de sostenimiento del envejecido adaptado de [30].

ción de elementos aleantes dentro de la matriz del acero y promueve la retención de la fase austenítica.

1.5. Precipitados en aceros aleados

Debido a que los aceros aleados ya son sistemas complejos de tres o más elementos químicos, las interacciones entre los átomos dan lugar a la formación de una estructura cristalina Fe-C con elementos sustituyendo al Fe o átomos ubicados en espacios intersticiales; en el caso más sencillo, un sistema Fe-C-Cr se presenta la formación de carburos de diferentes composiciones como lo son el M₃C, M₂₃C₆, M₇C₃ o M₆C, dónde M pueden ser átomos de hierro, cromo, molibdeno, etc. los cuales se forman de acuerdo con el tipo de acero y con los procesos de calentamiento y enfriamiento del material. En la Figura 1.4 se muestra un diagrama de fases, calculada por [32], con respecto al contenido de Cr para un acero con contenido de carbono de 0,1 % en peso; allí se puede observar que la variación en la concentración de Cr conlleva a la formación de M₇C₃ y M₂₃C₆, donde este último es el más estable. De esta forma, normalmente la formación de los precipitados de la forma M₂₃C₆ se da en tres rutas: la primera es una formación directa desde la matriz, se puede dar a partir de la transformación de precipitados M₃C, o puede ser la etapa final de una transformación de precipitados de la forma M₃C a la forma M₇C₃ y finalmente a M₂₃C₆ [33].

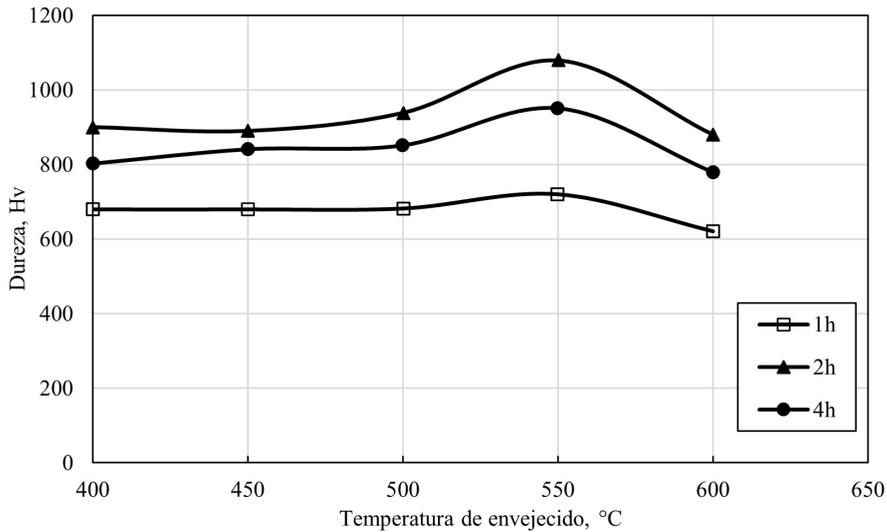


Figura 1.3: Comportamiento de la dureza con respecto a la temperatura de sostenimiento del tratamiento térmico de envejecido artificial para acero inoxidable martensítico 11%Ni - 1,25%Ti adaptado de [31].

Las características como el tamaño, geometría, número, distribución, composición química, estructura metalográfica y la relación entre el precipitado - matriz determinan el comportamiento global de la aleación. Todas estas características se han ido determinando en el mundo de la investigación para llegar a una clasificación de ciertos precipitados que son comunes para determinadas composiciones de acero [34], [35]. Uno de los precipitados más comunes en los aceros ricos en cromo y hierro es el M₂₃C₆; estos compuestos tienen una estructura FCC y suelen ser más rígidos que la matriz que los rodea [36], [37] debido a que este es uno de los precipitados más comunes, se han realizado numerosas investigaciones para conocer su comportamiento e influencia en los aceros; Cheng et al. [38] caracterizaron la microestructura de ruedas dentadas tratadas con revestimiento láser de acero inoxidable AISI 420 y acero inoxidable Fe-C-Cr-B-Nb. Después de realizar varios revestimientos cambiando la potencia del láser utilizado para calentar los aceros encontraron que durante los procesos de enfriamiento se segregaron elementos desde la matriz martensítica a las regiones interdendríticas con un alto contenido en cromo, boro y carbono; esto fomentó la formación de precipitados del tipo M₂B, M₃C, M₂₃C₆, M₇C₃ y M₂₃(B,C)₆. Estos precipitados presentaron las mayores durezas dentro de la aleación, entre 1300 – 1700 HV.

La formación de los precipitados M₂₃C₆ se da en paralelo a la transformación ferrita-austenita en tres fases principalmente: primero se genera un crecimiento

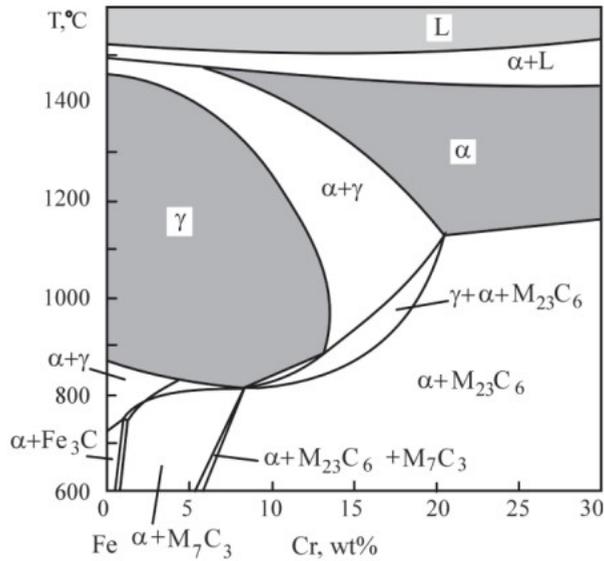


Figura 1.4: Diagrama de fases para acero con 0,1% C en peso [32].

de la fase austenítica controlada por la difusión del cromo en la ferrita; en una segunda fase se genera un aumento en la concentración de cromo en la fase ferrítica y la disolución de los precipitados; finalmente, con la reducción en la concentración de cromo en la ferrita, se genera crecimiento de austenita con una difusión limitada de cromo y una homogeneización de la microestructura [39]. Una vez se forman los precipitados, se ha encontrado que este tipo de precipitados se forman en el límite de grano de la austenita o en límites de grano con un ángulo de desorientación grande; esto generado por la alta solubilidad del hierro y el cromo en estas zonas. También encontraron formaciones de nitruros de la MX dentro de la fase ferrítica; todo esto mostrando la influencia de precipitados de gran tamaño del tipo $M_{23}C_6$ en acero inoxidable 420 recocido [37]. Así mismo, se ha encontrado que para de alto contenido de carbono y manganeso los precipitados $M_{23}C_6$ no solo crecen en los límites de grano o en los granos incoherentes de austenita, también crecen de forma lenta en los granos coherentes de austenita; así, los precipitados $M_{23}C_6$ se encuentran orientados con solo uno de los granos de austenita adyacentes [40]. Estudios como el realizado por A. Nasery et. al. [41] demostraron que aceros inoxidables del tipo 420 tratados térmicamente con revenido también pueden inducir la formación de precipitados de los tipos M_7C_3 y $M_{23}C_6$ generando un endurecimiento secundario a la temperatura de revenido en el rango de 400 – 500 °C debido a la formación de precipitados del tipo M_7C_3 dentro de la martensita; el estudio mostró una disminución de la dureza cuando

los carburos del tipo M7C3 comienzan a engrosarse y transformarse parcialmente en carburos M23C6.

Otros estudios [42] demostraron que los carburos del tipo M23C6 formados en aceros inoxidable martensíticos aleados con 10% en masa de cromo y con contenidos de boro de 0,008% y 0,005% revenidos, pueden producir dos fenómenos; el primero se relaciona con la pérdida de tenacidad (medida por ensayo de impacto) debido a la segregación del boro dentro de los carburos M23C6. El segundo con la mejoría en las propiedades como resistencia máxima a la tensión [42] ya que el boro puede distribuirse uniformemente dentro de los precipitados M23C6 individuales ubicados en límites de alto ángulo. Estos fenómenos dependerán del control del contenido de boro en el momento de ser adicionado a aceros inoxidable y de la temperatura del revenido.

El boro también puede inducir la formación de boruros complejos como (Fe,Cr)2B [42] o boruros simples como el M2B donde el M está relacionado a los elementos químicos de Fe, Cr o Mn observados a lo largo de los límites de grano, donde el aumento del contenido de dicho elemento lleva al aumento de la resistencia a la tensión, pero también a la disminución de la ductilidad de los aceros [43].

En relación con la formación de nitruros de cromo, Izabel Machado et. al. [44] en su artículo definieron que diversos tipos de aceros con contenidos altos de nitrógeno y cromo durante procesos de envejecido entre 0,01h hasta 10000h y temperaturas encima de 500°C fomentan la formación de nitruros de cromo y en algunos casos fase sigma la cual es perjudicial para la resistencia a la corrosión y la tenacidad de los aceros inoxidable [44].

La bibliografía [45] muestra que existen varias teorías las cuales intentan explicar los mecanismos de crecimiento de los precipitados. Entre ellas se encuentra la teoría clásica LSW (Liftshitz, Slyozov, Wagner) que predice que el radio promedio de partículas incrementa linealmente con el tiempo con la función raíz cubica del tiempo donde las partículas cambian: su tamaño (crecen), su morfología y su distribución para disminuir su estado de energía mediante procesos de difusión. Dicha teoría define que el aumento del tamaño y cambio de la morfología de los precipitados (fases) ocurre como resultado de procesos de disolución de partículas pequeñas y la transferencia de masa hacia partículas más grandes originando de esta manera el aumento en el tamaño.

Referencias

- [1] CHANDA, M. *Science of Engineering Materials*. en. London: Macmillan Education UK, 1979.

- [2] CALLISTER, W. y D. RETHWISCH. *Materials Science and Engineering: An Introduction, 8th Edition*. Wiley, 2009.
- [3] LIU, H., D. XU, K. YANG, H. LIU e Y. F. CHENG. «Corrosion of antibacterial Cu-bearing 316L stainless steels in the presence of sulfate reducing bacteria». en. *Corrosion Science* 132 (mar. de 2018), págs. 46-55.
- [4] STEEL, I. 1. *Steel names based on letter symbols*. ISO, nov. de 2016, pág. 9.
- [5] COMMITTEE, A. *Standard Specification for Carbon Structural Steel*. en. Inf. téc. ASTM International.
- [6] A01 COMMITTEE. *Specification for Cold-Formed Welded and Seamless Carbon Steel Structural Tubing in Rounds and Shapes*. en. Inf. téc. ASTM International.
- [7] SAE INTERNATIONAL. *Numbering Metals and Alloys*. en. Inf. téc. SAE International.
- [8] INTERNATIONAL, S. *Chemical Compositions of SAE Alloy Steels*. en. Inf. téc. SAE International.
- [9] INTERNATIONAL, S. *Chemical Compositions of SAE Carbon Steels*. en. Inf. téc. SAE International.
- [10] COMMITTEE, E. *Standard Practice for Numbering Metals and Alloys in the Unified Numbering System (UNS)*. en. Inf. téc. ASTM International.
- [11] MORADI, M., M. M. FALLAH y S. JAMSHIDI NASAB. «Experimental Study of Surface Hardening of AISI 420 Martensitic Stainless Steel Using High Power Diode Laser». en. *Transactions of the Indian Institute of Metals* 71.8 (ago. de 2018), págs. 2043-2050.
- [12] PAN, L., C. KWOK y K. LO. «Enhancement in hardness and corrosion resistance of AISI 420 martensitic stainless steel via friction stir processing». en. *Surface and Coatings Technology* 357 (ene. de 2019), págs. 339-347.
- [13] SAEIDI, K. et al. «Ultra-high strength martensitic 420 stainless steel with high ductility». en. *Additive Manufacturing* 29 (oct. de 2019), pág. 100803.
- [14] A01 COMMITTEE. *Guide for Specifying Harmonized Standard Grade Compositions for Wrought Stainless Steels*. en. Inf. téc. ASTM International.
- [15] PRAKASH, W. *Materials Science and Engineering, 5e (In SI Units)*. McGraw Hill.
- [16] ZHANG, S. et al. «Effects of Cr and Mo on precipitation behavior and associated intergranular corrosion susceptibility of superaustenitic stainless steel S32654». en. *Materials Characterization* 152 (jun. de 2019), págs. 141-150.

- [17] KOYAMA, M., E. AKIYAMA, Y.-K. LEE, D. RAABE y K. TSUZAKI. «Overview of hydrogen embrittlement in high-Mn steels». en. *International Journal of Hydrogen Energy* 42.17 (abr. de 2017), págs. 12706-12723.
- [18] SAHOO, G., M. DEEPA, B. SINGH y A. SAXENA. «Effect of Alloying Elements on Mechanical Properties of High P Low Alloy Steels». en. *Transactions of the Indian Institute of Metals* 70.1 (ene. de 2017), págs. 209-216.
- [19] XI, T. et al. «Effect of copper addition on mechanical properties, corrosion resistance and antibacterial property of 316L stainless steel». en. *Materials Science and Engineering: C* 71 (feb. de 2017), págs. 1079-1085.
- [20] FENG, H. et al. «Influence of nitrogen on corrosion behaviour of high nitrogen martensitic stainless steels manufactured by pressurized metallurgy». en. *Corrosion Science* 144 (nov. de 2018), págs. 288-300.
- [21] MERIC DE BELLEFON, G. y J. VAN DUYSSEN. «Tailoring plasticity of austenitic stainless steels for nuclear applications: Review of mechanisms controlling plasticity of austenitic steels below 400 °C». en. *Journal of Nuclear Materials* 475 (jul. de 2016), págs. 168-191.
- [22] ZHANG, H. et al. «Effect of Ni content on stainless steel fabricated by laser melting deposition». en. *Optics & Laser Technology* 101 (mayo de 2018), págs. 363-371.
- [23] CRUZ, J. R., S. L. HENKE, A. G. PUKASIEWICZ y A. S. C. D'OLIVEIRA. «The effect of boron on cavitation resistance of FeCrMnSiB austenitic stainless steels». en. *Wear* 436-437 (oct. de 2019), pág. 203041.
- [24] CANALE, L. C., X. YAO, J. GU y G. E. TOTTEN. «A historical overview of steel tempering parameters». en. *International Journal of Microstructure and Materials Properties* 3.4/5 (2008), pág. 474.
- [25] SAMUEL, K. y S. RAY. «Larson–Miller correlation for the effect of thermal ageing on the yield strength of a cold worked 15Cr–15Ni–Ti modified austenitic stainless steel». en. *International Journal of Pressure Vessels and Piping* 83.6 (jun. de 2006), págs. 405-408.
- [26] TAMURA, M., F. ABE, K. SHIBA, H. SAKASEGAWA y H. TANIGAWA. «Larson–Miller Constant of Heat-Resistant Steel». en. *Metallurgical and Materials Transactions A* 44.6 (jun. de 2013), págs. 2645-2661.
- [27] YRIEIX, B. y M. GUTTMANN. «Aging between 300 and 450°C of wrought martensitic 13–17 wt-%Cr stainless steels». en. *Materials Science and Technology* 9.2 (feb. de 1993), págs. 125-137.

- [28] HSIAO, C., C. CHIOU y J. YANG. «Aging reactions in a 17-4 PH stainless steel». en. *Materials Chemistry and Physics* 74.2 (mar. de 2002), págs. 134-142.
- [29] ZUCATO, I., M. C. MOREIRA, I. F. MACHADO y S. M. G. LEBRÃO. «Microstructural Characterization and the Effect of Phase Transformations on Toughness of the UNS S31803 Duplex Stainless Steel Aged Treated at 850 °C». en. *Materials Research* 5.3 (sep. de 2002), págs. 385-389.
- [30] ANOOP, C., A. PRAKASH, S. NARAYANA MURTY e I. SAMAJDAR. «Origin of low temperature toughness in a 12Cr-10Ni martensitic precipitation hardenable stainless steel». en. *Materials Science and Engineering: A* 709 (ene. de 2018), págs. 1-8.
- [31] SEIKH, A. H., H. HALFA y M. S. SOLIMAN. «Evaluation of Strength and Microstructural Properties of Heat Treated High-Molybdenum Content Maraging Steel». en. *Crystals* 11.12 (nov. de 2021), pág. 1446.
- [32] IVANOV, Y., A. KLOPOTOV, E. PETRIKOVA, Y. VLASOV y A. KONDRATYUK. «Phase transformations during high-speed heat treatment of the system “carbide (M₂₃C₆)/(-Fe) matrix”». en. Toms, Russia, 2017, pág. 030007.
- [33] SENIOR, B. «A critical review of precipitation behaviour in 1CrMoV rotor steels». en. *Materials Science and Engineering: A* 103.2 (sep. de 1988), págs. 263-271.
- [34] ALTAMIRANO, E. A. «Análisis del engrosamiento de precipitados en la aleación Fe-10%Ni-18%Al». es (), pág. 49.
- [35] MANOSALVA, A. L. C. «INFLUÊNCIA DOS CICLOS DE TRATAMENTOS TÉRMICOS NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E NO APRISIONAMENTO DE HIDROGÊNIO DO AÇO». pt (), pág. 156.
- [36] CARDENAS, A., R. SILVA, C. ECKSTEIN y D. DOS SANTOS. «Hydrogen effect on 2.25Cr-1Mo-0.25V bainitic steel under aging heat treatment». en. *International Journal of Hydrogen Energy* 43.33 (ago. de 2018), págs. 16400-16410.
- [37] HIDALGO, J. et al. «Influence of M₂₃C₆ carbides on the heterogeneous strain development in annealed 420 stainless steel». en. *Acta Materialia* 200 (nov. de 2020), págs. 74-90.
- [38] CHENG, Y.-H., R. CUI, H.-Z. WANG y Z.-T. HAN. «Effect of processing parameters of laser on microstructure and properties of cladding 42CrMo steel». en. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology* 96.5-8 (mayo de 2018), págs. 1715-1724.

- [39] MIOTTI BETTANINI, A. et al. «Influence of M₂₃C₆ dissolution on the kinetics of ferrite to austenite transformation in Fe-11Cr-0.06C stainless steel». en. *Materials & Design* 162 (ene. de 2019), págs. 362-374.
- [40] XU, Z., Z. DING y B. LIANG. «The Observation of the Structure of M₂₃C₆/Coherent Interface in the 100Mn13 High Carbon High Manganese Steel». en. *Metallurgical and Materials Transactions A* 49.3 (mar. de 2018), págs. 836-841.
- [41] ISFAHANY, A. N., H. SAGHAFIAN y G. BORHANI. «The effect of heat treatment on mechanical properties and corrosion behavior of AISI420 martensitic stainless steel». en. *Journal of Alloys and Compounds* 509.9 (mar. de 2011), págs. 3931-3936.
- [42] DUDOVA, N. y R. KAIBYSHEV. «Effect of Boron on Microstructure and Impact Toughness of a 10%Cr Martensitic Steel». en. *Materials Science Forum* 706-709 (ene. de 2012), págs. 847-852.
- [43] ZHENG, X. Q., Y. LIU, J. LI, L. HE y L. C. ZHANG. «Boride precipitation and mechanical behaviour of high boron stainless steel with boron and titanium additions». en. *International Journal of Materials and Product Technology* 51.4 (2015), pág. 332.
- [44] MACHADO, I. F., P. A. CARVALHO y F. PADILHA. «AUSTENITE INSTABILITY AND PRECIPITATION BEHAVIOR OF HIGH NITROGEN STAINLESS STEELS». en ().
- [45] CAYETANO-CASTRO, N. et al. «Coarsening kinetics of coherent precipitates in Fe-10% Ni-15% Al alloy». es. *Revista de Metalurgia* 44.2 (abr. de 2008), págs. 162-169.

Capítulo 2

Planteamiento del problema

En este capítulo se encuentra la formulación general del proyecto, su justificación, su alcance y la metodología utilizada.

2.1. Formulación del problema y justificación

Históricamente, los aceros han sido el principal material para la fabricación de todo tipo de instrumentos y herramientas dentro del sector productivo debido a su versatilidad, costo y propiedades [1], [2], [3]. Con el pasar del tiempo en aplicaciones donde los aceros estén sometidos a desgaste por medios mecánicos o químicos puede llevar a reducir su vida útil, para solucionar este problema además de la aplicación de recubrimientos o modificación de las superficies, la bibliografía muestra que la adición de elementos químicos o aleantes a la mezcla Fe-C lleva a sistemas complejos tendiendo a mejorar las propiedades mecánicas de los aceros si son adicionados en las proporciones ideales [4], [5], [6].

Dentro de los procesos de pérdida de propiedades mecánicas se encuentra la exposición de los aceros a condiciones ambientales normales durante largos periodos de tiempo, este proceso es conocido como envejecimiento natural. Conociendo que los tratamientos térmicos de envejecido tienen dos funciones principales: la primera es mejorar las propiedades mecánicas por el mecanismo conocido como endurecimiento por precipitación y el segundo será reducir las propiedades mecánicas. El envejecimiento artificial sirve para simular condiciones de operación de largos periodos de tiempo y bajas temperaturas ya que permite predecir el comportamiento del material a lo largo de su vida útil en ensayos acelerados

realizados en cortos periodos de tiempo y altas temperaturas [4], [5], [6], [7]. A pesar de que estos dos usos aparenten ser independientes, ambos están relacionados con las transformaciones microestructurales que sufre el material debido a la temperatura y el tiempo. Estudios realizados con composición química similar al nuevo tipo de acero inoxidable analizado en el presente proyecto han mostrado que las variables de tiempo y temperatura fomentan principalmente la formación de carburos y boruros de los tipos M2B y M23C6 debido a la presencia de los elementos aleantes usados en la fabricación del acero, donde la finalidad es mejorar la dureza o la resistencia a la tracción ya que al presentar deformación plástica funcionarían como obstáculos para el movimiento de dislocaciones [8], [9], [10], [11], [12]. Cuando se expone el material a condiciones fuera de las ideales se genera crecimiento excesivo de los precipitados (sobre-envejecimiento), las cuales empobrecen la matriz de los elementos de aleación generando que disminuyan las propiedades mecánicas. Así, se puede evidenciar que de la correcta ejecución de los tratamientos térmicos de envejecido dependen las características finales de los aceros, siendo importante conocer las condiciones óptimas para su ejecución.

Al hacer referencia a aceros inoxidables con composición química estándar, se observa que los parámetros usados en la aplicación de tratamientos térmicos y sus efectos en el comportamiento del material se encuentran bien documentados en la literatura [8], [11], [13]; pero, cuando se trabaja con acero inoxidable aleado con C+B+N modificado, es decir cuya composición se desvía de los estándares, en la literatura no se encuentran caracterizaciones microestructurales o de propiedades mecánicas. De allí surge el interrogante de ¿Cómo afectan los tratamientos térmicos de envejecido la microestructura de aceros inoxidables aleados con C+B+N? Esta información permitirá conocer el comportamiento del acero inoxidable aleado con C-B-N envejecido artificialmente al identificando las mejores condiciones de temperatura y tiempo del tratamiento térmico ya que éste permite acelerar el proceso de envejecido natural al modificar dichos parámetros, determinando de esta manera el efecto en su microestructura y dureza.

2.2. Objetivos

Objetivo general

Evaluar cambios en la microestructura causado por tratamientos térmicos de envejecido artificial en aceros inoxidables aleados con C+B+N.

Objetivos específicos

- Analizar el efecto que causan los tratamientos térmicos de envejecido artificial en aceros inoxidable aleados con C+B+N bajo tiempos de sostenimiento de 1, 2, 8, 14, 20 y 26 horas.
- Determinar la composición química por espectroscopia de chispa del acero modificado con C+B+N evaluando la influencia de los principales elementos de aleación usados en su fabricación.
- Realizar preparación metalográfica de las muestras obtenidas tras la ejecución de los tratamientos térmicos siguiendo el método manual descrito en la ASTM E3 y posterior ataque químico según ASTM E407.
- Analizar la evolución de la microestructura (fases y precipitados) de los aceros antes y después del tratamiento térmico de envejecido artificial mediante técnicas de microscopía óptica.
- Medir y analizar la dureza Rockwell C y micro durezas Vickers de los aceros tratados térmicamente por envejecido artificial.

2.3. Alcance y limitaciones

De acuerdo con el contexto en el que se llevó a cabo el estudio, este se realizó bajo las siguientes alcances y limitaciones:

Alcance

Con este estudio se identificó el efecto de los tratamientos térmicos de envejecido artificial en la microestructura de aceros inoxidable aleados con C+B+N y el impacto en algunas de sus propiedades mecánicas, específicamente en la dureza. La evaluación y análisis de la microestructura obtenida se realizó a partir de microscopía óptica.

A fin de conocer la evolución de la microestructura del acero de estudio envejecido artificialmente bajo diferentes condiciones y por consiguiente los precipitados contenidos en ella, se realizó la caracterización del material en las condiciones: “as cast”, temple y posterior revenido y envejecido artificialmente con tiempos de sostenimiento de: 1, 2, 8, 14, 20 y 26 horas. Para dicho análisis se partió de la determinación de la composición química del acero. Se realizaron ensayos de dureza y toma de micrografías posteriores al proceso metalográfico. Debido a que los tratamientos térmicos de envejecido se caracterizan a partir de

la temperatura y el tiempo de sostenimiento, en este estudio se varió el tiempo de sostenimiento mientras que la temperatura se mantuvo constante.

Limitaciones

Las principales limitaciones del estudio estuvieron dadas por los equipos y ensayos disponibles para caracterizar el acero; el análisis de la microestructura se limitó a microscopía óptica, impidiendo el uso de equipos de alta resolución como microscopía electrónica de barrido o de transmisión los cuales permiten caracterizar los precipitados morfológica, cristalográfica y químicamente. También se limitó el estudio por los tiempos de mantenimiento de envejecido debido a la disponibilidad de los equipos y el horizonte temporal del estudio. Esto delimitó el tiempo de sostenimiento y la fijación de una única temperatura de sostenimiento del tratamiento térmico de envejecido.

2.4. Metodología

El proyecto se dividió en cinco fases las cuales se describen a continuación: Fase I - Planteamiento del proyecto: Durante esta fase se realizó la revisión bibliográfica acerca de las diferentes aplicaciones de los aceros inoxidables aleados con cromo, boro y nitrógeno; así como información general de tratamientos térmicos de recocido, temple, revenido y envejecido artificial. También, se realizó un reconocimiento inicial del material base de trabajo a partir de ensayos de dureza, preparación metalográfica y toma de micrografías además de verificar la composición química del acero de estudio.

Fase II – Preparación de probetas: Teniendo en cuenta que en ensayos preliminares el acero inoxidable aleado con C+B+N en su condición “as cast” mostró una alta dureza lo que dificultó el corte de las muestras, durante esta fase se realizó un tratamiento térmico de recocido subcrítico en el material base con el fin de facilitar el procedimiento. Se extrajeron piezas de 2x2x1 cm del bloque original y se realizó un tratamiento térmico de temple y revenido con el fin de obtener una microestructura martensítica y que esta funcione como estructura base para el estudio, tal como se identifican en algunos estudios [4], [9], [11]. Se controlaron los procesos de enfriamiento de los tratamientos térmicos a partir de tomas de temperatura con cámara termográfica.

Fase III – Aplicación de tratamientos térmicos de envejecido artificial: Durante esta fase se llevaron a cabo los tratamientos térmicos de envejecido, manteniendo una temperatura constante que se determinó tras la revisión y el análisis de información relacionada el tema de estudio s según Hsiao et. al. , Seikh et. al. y Anoop

et. al., variando el tiempo de sostenimiento según la verificación del estado del arte de aceros similares [9], [10], [11].

Fase IV – Caracterización: Se realizaron varios ensayos de dureza y micro durezas, preparación metalográfica y toma de micrográficas sobre las probetas tratadas térmicamente. Fase V – Análisis de datos y cierre del proyecto: Durante esta fase se realizaron el análisis de los datos de dureza, evaluación y análisis de microestructuras obtenidas una vez finalizados cada uno de los tratamientos térmicos de envejecido artificial. Se redactó el informe final del proyecto y el artículo a someter en una revista indexada.

2.5. Cronograma

El proyecto se realizó entre mayo y diciembre de 2022. El desarrollo de las actividades se estructuró de acuerdo con la metodología; de esta forma, las actividades se agruparon y ejecutaron en cinco fases: Planteamiento del proyecto, Preparación de probetas, Aplicación de tratamientos térmicos de envejecido artificial, Caracterización, Análisis de datos y cierre del proyecto. Las actividades específicas se listan a continuación y se encuentran relacionadas numéricamente con el cronograma mostrado en la Figura 2.1, donde las columnas Fase y Actividad muestran una numeración de la actividad y a continuación se realiza una descripción de cada actividad.

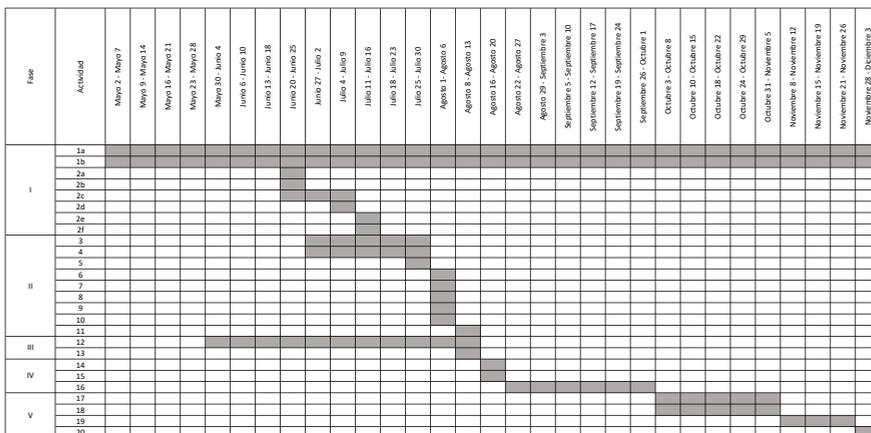


Figura 2.1: Cronograma del proyecto.

1. Revisión bibliográfica
 - a) Sobre aplicaciones de aceros inoxidables aleados con cromo, boro y nitrógeno - Sobre identificación de parámetros de proceso para tratamientos térmicos de recocido, temple, revenido y envejecido
 - b) Posibles efectos de la adición de elementos de aleación y ejecución de tratamiento térmico de envejecido en acero similares
2. Análisis del material inicial
 - a) Corte de muestras
 - b) Montaje de probetas
 - c) Preparación metalográfica según ASTM E3
 - d) Toma de micrografías
 - e) Ensayos de composición química
 - f) Ensayos de dureza Rockwell
3. Planeación de fabricación de probetas para aplicación de envejecidos a 1 h, 2 h, 8 h, 14 h, 20 h y 26 h
4. Aplicación de tratamiento térmico de recocido
5. Toma de durezas
6. Corte de probetas
7. Toma de durezas
8. Aplicación de tratamiento térmico de temple
9. Toma de dureza
10. Aplicación de tratamiento térmico de revenido
11. Toma de durezas
12. Planeación de tratamientos térmicos de envejecido
13. Ejecución de tratamientos térmicos de envejecido
14. Toma de durezas
15. Montaje de probetas en baquelita

16. Preparación metalográfica
17. Toma de micrografías
18. Análisis de resultados
19. Redacción del documento
20. Preparación de sustentación
21. Redacción de artículo a someter en revista indexada

2.6. Desarrollo experimental

Para la aplicación de tratamientos térmicos de revenido, recocido, temple y envejecido se utilizó un Horno tipo mufla Thermo Scientific Thermolyne con potencia de 2240 W con controlador Maxthermo MC 5438. Para la realización del temple se utilizó aceite para temple y se controló la temperatura con una cámara termográfica FLIR I5 cuyo rango de medición de temperatura están entre -20°C y 250° , resolución $0,1^{\circ}\text{C}$ y error del 2 % de la medición. Con el fin de facilitar la manipulación de las probetas, estas se encapsularon en baquelita con una máquina de encapsulado Bühler SimpliMet 4000.

La preparación de superficies para la obtención y observación de micrografías por metalográfica se realizó bajo una combinación de métodos manuales y mecánicos. La primera parte se realizó de forma manual usando lijas de carburo de silicio (SiC) de números 80, 120, 220, 320, 400, 600, 1000, 1200 y 1500. La segunda parte se realizó a partir de lijado mecánico con paños para pulido PACE MICROPAD en una máquina de pulido Bühler EcoMet30 [14]. El ataque químico se realizó con el reactivo 80 de la norma ASTM E407-07 [15], compuesto de HCl, ácido pírlico y etanol. La toma de metalografías se realizó con un Microscopio óptico Olympus ck40M-CP en aumentos de 100x y 500x, mientras que la toma de imágenes se realizó con una cámara digital para microscopio óptico Moticam Series 10+.

Finalmente, los ensayos de composición se realizaron con un espectrómetro GNR mL300 y los ensayos de dureza se realizaron con un durómetro Gnehm Härteprüfer SwissRock190 con indentadores piramidales de diamante de 120° para la toma de durezas Rockwell y una carga de 150kgf.

2.7. Plan de ensayos

Los tratamientos térmicos de envejecido tienen como principales variables de interés la temperatura y el tiempo de sostenimiento. En este estudio se mantuvo fija la temperatura con el fin de determinar el efecto que tiene el tiempo de sostenimiento de los tratamientos térmicos de envejecido artificial en la microestructura del material. Para ello se definió una temperatura representativa para este tipo de aceros de 550°C, definida tras realizar la revisión bibliográfica de aceros inoxidables con composición química cercana [6], [7], [8], [11], [12]. Se obtuvieron 6 grupos de probetas las cuales se sometieron a tratamientos térmicos de envejecido con 1, 2, 8, 14, 20 y 26 horas de sostenimiento; cada grupo estuvo compuesto de tres probetas (replicas). Una vez realizados los tratamientos térmicos de envejecido, se tomaron 5 puntos de dureza por cada probeta. Con el fin de tener una referencia de todo el proceso, también se realizaron 5 tomas de dureza sobre una probeta del material en estado “as cast” y sobre una probeta después de la aplicación de los tratamientos térmicos de temple y revenido [6], [7], [8], [11], [12]. Con el fin de facilitar el corte de las probetas, se requirió realizar un tratamiento térmico de recocido para bajar la dureza del material; el diagrama de tratamiento térmico se muestra en la Figura 2.2.

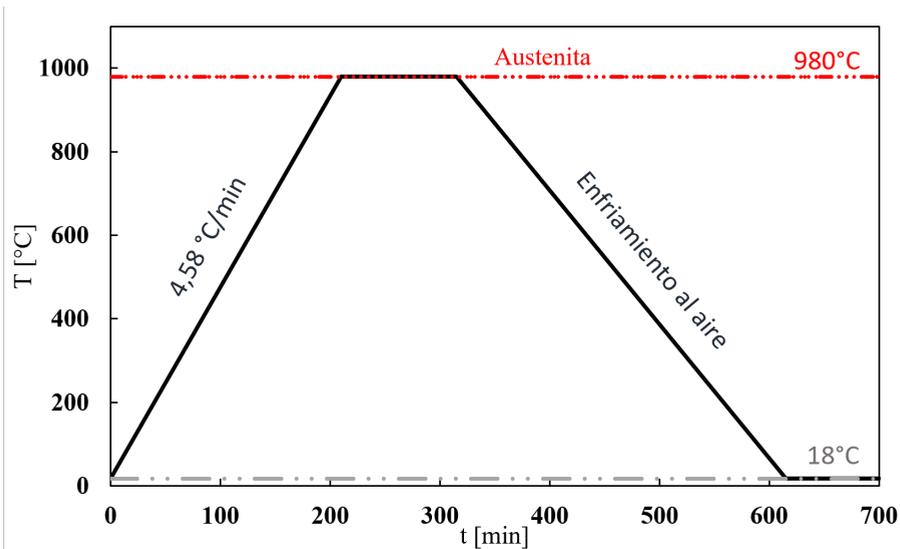


Figura 2.2: Tratamiento térmico de recocido aplicado al material.

El diagrama de tratamiento térmico de cada grupo se encuentra consignado en las Figuras 3 – 8. En todas estas curvas, la tasa de calentamiento para el temple fue de 5,34 °C/minuto, teniendo en cuenta que el proceso de calentamiento

se realizó durante 3 horas hasta 980°C con el cual se garantizó estar en el área de la austenita; de forma similar, el proceso de enfriamiento del temple se dio a aproximadamente de $962^{\circ}\text{C}/\text{minutos}$. Las probetas permanecieron en la temperatura de austenización por 12 minutos. En cuanto al proceso revenido, la tasa de calentamiento fue de $3.87^{\circ}\text{C}/\text{minutos}$ al calentarse hasta 250°C en 1 hora; seguido de un enfriamiento lento dentro del horno. Finalmente, en los procesos de envejecido la tasa de calentamiento fue de $4,43^{\circ}\text{C}/\text{minuto}$ al calentar el material hasta 550°C en dos horas; y el enfriamiento fue lento. A continuación, se muestra el consolidado de los tratamientos térmicos aplicados en este estudio.

Tratamientos térmicos aplicados al grupo 1 de probetas. Inicialmente se llevaron las probetas a 980°C , por encima de la temperatura de austenización, para ser templadas en aceite para temple y posteriormente revenidas a 250°C con un enfriamiento lento dentro del horno. En ambos casos, el tiempo sostenimiento fue de 12 minutos. El envejecido artificial se llevó a cabo a una temperatura de 550°C por 1 hora (ver Figura 2.3a).

Tratamientos térmicos aplicados al grupo 2 de probetas. Inicialmente se llevaron las probetas a 980°C , por encima de la temperatura de austenización, para ser templadas en aceite para temple y posteriormente revenidas a 250°C con un enfriamiento lento dentro del horno. En ambos casos, el tiempo sostenimiento fue de 12 minutos. El envejecido artificial se llevó a cabo a una temperatura de 550°C por 2 horas (ver Figura 2.3b).

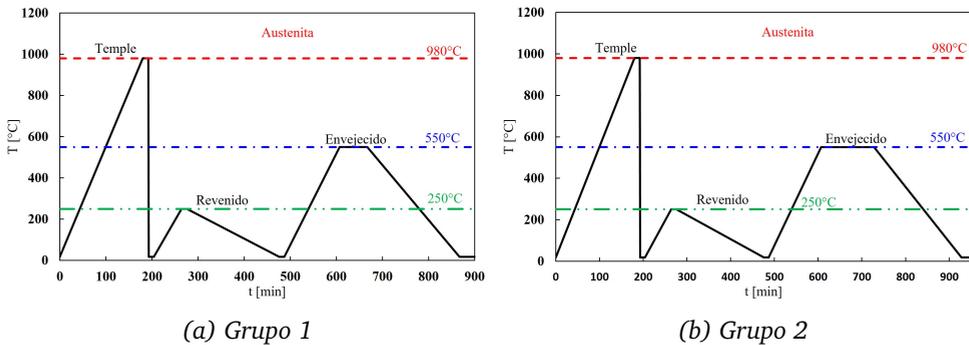


Figura 2.3: Tratamientos térmicos aplicados a las probetas.

Tratamientos térmicos aplicados al grupo 3 de probetas. Inicialmente se llevaron las probetas a 980°C , por encima de la temperatura de austenización, para ser templadas en aceite para temple y posteriormente revenidas a 250°C con un enfriamiento lento dentro del horno. En ambos casos, el tiempo sostenimiento fue de 12 minutos. El envejecido artificial se llevó a cabo a una temperatura de 550°C por 8 horas (ver Figura 2.4a).

Tratamientos térmicos aplicados al grupo 4 de probetas. Inicialmente se llevaron las probetas a 980°C , por encima de la temperatura de austenización, para ser templadas en aceite para temple y posteriormente revenidas a 250°C con un enfriamiento lento dentro del horno. En ambos casos, el tiempo de sostenimiento fue de 12 minutos. El envejecido artificial se llevó a cabo a una temperatura de 550°C por 14 horas (ver Figura 2.4b).

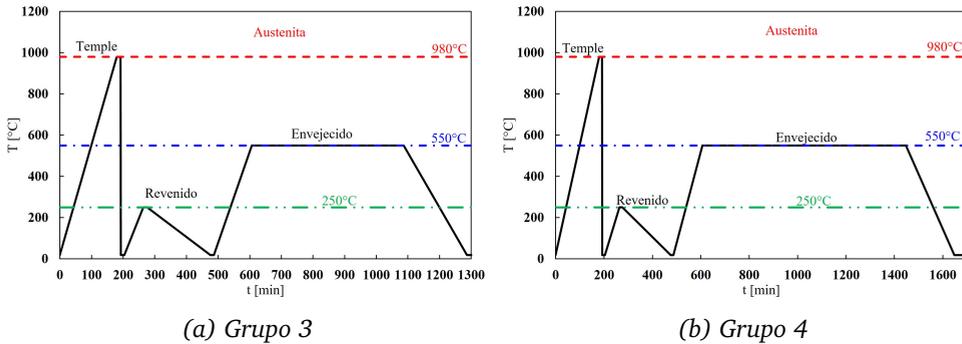


Figura 2.4: Tratamientos térmicos aplicados a las probetas.

Tratamientos térmicos aplicados al grupo 5 de probetas. Inicialmente se llevaron las probetas a 980°C , por encima de la temperatura de austenización, para ser templadas en aceite para temple y posteriormente revenidas a 250°C con un enfriamiento lento dentro del horno. El envejecido artificial se llevó a cabo a una temperatura de 550°C por 20 horas (ver Figura 2.5a).

Tratamientos térmicos aplicados al grupo 6 de probetas. Inicialmente se llevaron las probetas a una 980°C , por encima de la temperatura de austenización, para ser templadas en aceite para temple y posteriormente revenidas a 250°C con un enfriamiento lento dentro del horno. En ambos casos, el tiempo de sostenimiento fue de 12 minutos. El envejecido artificial se llevó a cabo a una temperatura de 550°C por 26 horas (ver Figura 2.5b).

En cuanto a la evolución de la microestructura, se tomó una probeta de cada grupo y se preparó superficialmente para la toma de micrografías en diferentes áreas por el método metalográfico, incluyendo el material en estado “as cast” y sobre una probeta después de la aplicación de tratamientos térmicos de temple y revenido. El resumen de los ensayos aplicados a cada uno de los grupos definidos para el presente estudio es mostrado en la Tabla 2.1.

En la siguiente sección de este trabajo se encuentran los resultados y el análisis de la información encontrada durante la fase experimental del estudio.

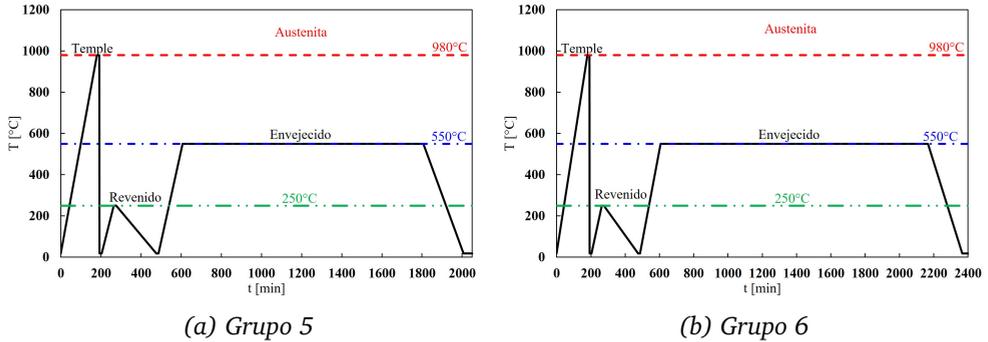


Figura 2.5: Tratamientos térmicos aplicados a las probetas.

Condición	t[h]	Grupo	Ensayos
As Cast	—	AS	Dureza – metalografía
Temple + Revenido	—	TR	Dureza – metalografía
T + R + E	1	1	Dureza – metalografía
T + R + E	2	2	Dureza – metalografía
T + R + E	8	3	Dureza – metalografía
T + R + E	14	4	Dureza – metalografía
T + R + E	20	5	Dureza – metalografía
T + R + E	26	6	Dureza – metalografía

Tabla 2.1: Matriz de ensayos. T: temple. R: Revenido. E: Envejecido.

Referencias

- [1] MERIC DE BELLEFON, G. y J. VAN DUYSSEN. «Tailoring plasticity of austenitic stainless steels for nuclear applications: Review of mechanisms controlling plasticity of austenitic steels below 400 °C». en. *Journal of Nuclear Materials* 475 (jul. de 2016), págs. 168-191.
- [2] CRUZ, J. R., S. L. HENKE, A. G. PUKASIEWICZ y A. S. C. D’OLIVEIRA. «The effect of boron on cavitation resistance of FeCrMnSiB austenitic stainless steels». en. *Wear* 436-437 (oct. de 2019), pág. 203041.
- [3] LAHA, K., J. KYONO, T. SASAKI, S. KISHIMOTO y N. SHINYA. «Improved creep strength and creep ductility of type 347 austenitic stainless steel through the self-healing effect of boron for creep cavitation». *Metallurgical and Materials Transactions A* 36.2 (feb. de 2005), págs. 399-409.

- [4] GARCÍA, C., F. MARTÍN, Y. BLANCO y M. APARICIO. «Effect of ageing heat treatments on the microstructure and intergranular corrosion of powder metallurgy duplex stainless steels». en. *Corrosion Science* 52.11 (nov. de 2010), págs. 3725-3737.
- [5] JANG, H., S. HONG, C. JANG y J. G. LEE. «The effects of reversion heat treatment on the recovery of thermal aging embrittlement of CF8M cast stainless steels». en. *Materials & Design (1980-2015)* 56 (abr. de 2014), págs. 517-521.
- [6] CARDENAS, A., R. SILVA, C. ECKSTEIN y D. DOS SANTOS. «Hydrogen effect on 2.25Cr-1Mo-0.25V bainitic steel under aging heat treatment». en. *International Journal of Hydrogen Energy* 43.33 (ago. de 2018), págs. 16400-16410.
- [7] ZUCATO, I., M. C. MOREIRA, I. F. MACHADO y S. M. G. LEBRÃO. «Microstructural Characterization and the Effect of Phase Transformations on Toughness of the UNS S31803 Duplex Stainless Steel Aged Treated at 850 °C». en. *Materials Research* 5.3 (sep. de 2002), págs. 385-389.
- [8] ANTONY, K. C. «Aging Reactions in Precipitation Hardenable Stainless Steel». en. *JOM* 15.12 (dic. de 1963), págs. 922-927.
- [9] SEIKH, A. H., H. HALFA y M. S. SOLIMAN. «Evaluation of Strength and Microstructural Properties of Heat Treated High-Molybdenum Content Maraging Steel». en. *Crystals* 11.12 (nov. de 2021), pág. 1446.
- [10] ANOOP, C., A. PRAKASH, S. NARAYANA MURTY e I. SAMAJDAR. «Origin of low temperature toughness in a 12Cr-10Ni martensitic precipitation hardenable stainless steel». en. *Materials Science and Engineering: A* 709 (ene. de 2018), págs. 1-8.
- [11] HSIAO, C., C. CHIOU y J. YANG. «Aging reactions in a 17-4 PH stainless steel». en. *Materials Chemistry and Physics* 74.2 (mar. de 2002), págs. 134-142.
- [12] YRIEIX, B. y M. GUTTMANN. «Aging between 300 and 450°C of wrought martensitic 13-17 wt-%Cr stainless steels». en. *Materials Science and Technology* 9.2 (feb. de 1993), págs. 125-137.
- [13] CALLISTER, W. y D. RETHWISCH. *Materials Science and Engineering: An Introduction, 8th Edition*. Wiley, 2009.
- [14] E04 COMMITTEE. *Guide for Preparation of Metallographic Specimens*. en. Inf. téc. ASTM International.
- [15] COMMITTEE, E. *Standard Practice for Microetching Metals and Alloys*. en. Inf. téc. ASTM International.

Capítulo 3

Resultados y análisis

Durante este capítulo se presentan los resultados obtenidos. Inicialmente se discutirá el efecto del tiempo de sostenimiento en la dureza del acero; posteriormente se analizarán las micrografías obtenidas para cada uno de los tiempos de sostenimiento, identificando microestructuras presentes en el acero y su relación con los precipitados. Finalmente, se realizó un análisis de la relación entre tamaño y cantidad de precipitados con la dureza encontrada.

3.1. Composición química

Como ensayo inicial del estudio se determinó la composición del acero modificado a partir de espectrometría de emisión óptica (OES); la composición encontrada se puede detallar en la tabla 3.1.

3.2. Durezas

En la Figura 3.1 se encuentran graficados los datos de dureza HRC con respecto al tiempo de sostenimiento de los tratamientos térmicos de envejecido artificial aplicados al acero de estudio; allí se puede observar que para todos los tiempos de sostenimientos se evidenció una caída en durezas, comenzando en 0,4 puntos de dureza para un tiempo de sostenimiento de 1h y llegando a ser hasta de 15 puntos en dureza para un tiempo de sostenimiento de 26h. Cabe resaltar que se presenta un pequeño aumento en la dureza a las 14h de sostenimiento comparado con las durezas a 8h y 20h, con durezas de 12 HRC, 14,6 HRC y 14,3 HRC,

Elemento	wt %	DE
C	0,2148	0,0068
Si	0,4833	0,532
Mn	0,9107	0,0058
P	0,0173	0,0014
S	0,0204	0,0014
Cr	16,0636	0,835
Mo	0,0317	0,0004
Ni	0,105	0,0041
Cu	0,1932	0,0003
Al	0,0027	0,0007
Nb	0,0075	0,0023
V	0,0287	0,0013
W	0,0148	0,0009
Co	0,0136	0,0004
Pb	0,0054	0,0002
Sn	0,0146	0,0001
As	0,0113	0,0014
Bi	0,1138	0,0010
Zn	0,004	0,0003
Fe	balance	-

Tabla 3.1: Composición química del acero modificado tratada en el estudio.

respectivamente. Al comparar los resultados obtenidos con la tendencia encontrada por [1]–[3] se puede inferir que los tiempos de sostenimiento propuestos caen en la zona de sobre-envejecido; en estos estudios encontraron que la disminución en la dureza es causada por la formación de austenita revenida y precipitados de cromo, níquel, molibdeno, titanio y cobre.

En la Figura 1 se muestra que la disminución en la dureza del acero modificado en este estudio también puede estar relacionada con el crecimiento de los precipitados que inducirán la pérdida de coherencia con la matriz, es decir, aumentan la diferencia estructural y de orientación entre el precipitado y la matriz [1], [3] o por la formación de otras fases como la sigma (σ) presente en rangos de temperatura entre 600°C -1000°C como fue relacionado por Adam [4] quien concluye en su estudio que en aceros (304H, HR3C, Sanicro grado 25) aleados principalmente con Cr (18%-27%) y Ni (7,5%-23%) envejecidos por largos periodos de tiempo, lleva a la precipitación de la fase sigma en los límites grano la cual fragiliza los aceros y lleva a la disminución de la resistencia a la corrosión

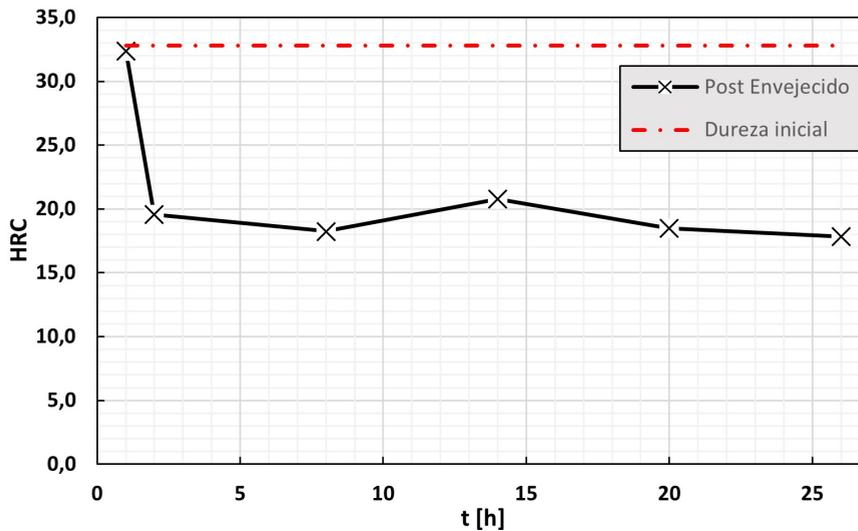


Figura 3.1: Comportamiento de la dureza con respecto al tiempo de sostenimiento.

por pitting, todo esto debido a que la precipitación de dicha fase (σ) reduce la energía del límite de grano y redistribuye los átomos de hierro y cromo, llevando a diferencias en la velocidad de difusión de los átomos, siendo más rápida en el área de la estructura defectuosa del límite de grano que en el interior de los granos. Por otro lado, al alear el acero de estudio con nitrógeno en contenido de 0,009% existe la posibilidad de la precipitación de nitruros de cromo, lo cual llevaría a empobrecer la matriz de cromo y nitrógeno y por consiguiente disminuir la dureza, como fue mostrado en estudios o en simulaciones de estudios en proceso similares [5] donde se determinó que uno de los mecanismos para la formación de fase sigma dentro del acero está ligado a la desestabilización de la austenita producto del empobrecimiento de nitrógeno, el cual se difunde hacia los precipitados en los límites de grano.

3.3. Metalografías

En la Fig. 3.2 se pueden observar dos ejemplos de micrografías. A la izquierda, la microestructura obtenida durante el proceso de envejecido y a la derecha la relacionada con la presencia de precipitados para un tiempo de envejecido de 1 hora. Como se esperaba, la microestructura base del acero es martensítica evidenciada por las estructuras de tipo aguja dentro de la micrografía. En cuanto a los precipitados, se puede observar que se encuentran distribuidos de forma homogénea tanto en los límites de grano como en la matriz; este comportamiento

corresponde a los procesos de difusión desde la matriz hacia los límites de grano como fue relacionado en estudios similares [1], [3], [5], [6].

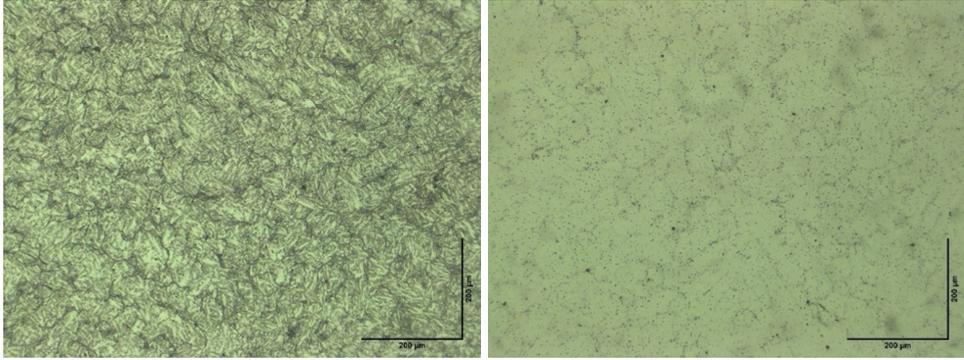


Figura 3.2: Micrografías a 100x de tratamientos a 1h de sostenimiento. A la izquierda microestructura con ataque y a la derecha precipitados (Sin ataque).

En contraste, en la Figura 3.3 se puede evidenciar que el tamaño de los precipitados aumentó para un tiempo de sostenimiento de 2 horas con respecto a un tiempo de sostenimiento de 1 hora; mientras que la cantidad de precipitados disminuyó. En la imagen derecha de la Figura 3 se encuentran señalados algunos precipitados de mayor tamaño; estos están ubicados en los límites de grano, siendo precipitados incoherentes con la matriz martensítica como también fue mostrado en el estudio de [7]. Estas discontinuidades en la estructura del acero podrían ser una de las causas de la disminución en las propiedades mecánicas [2], [3], [8].

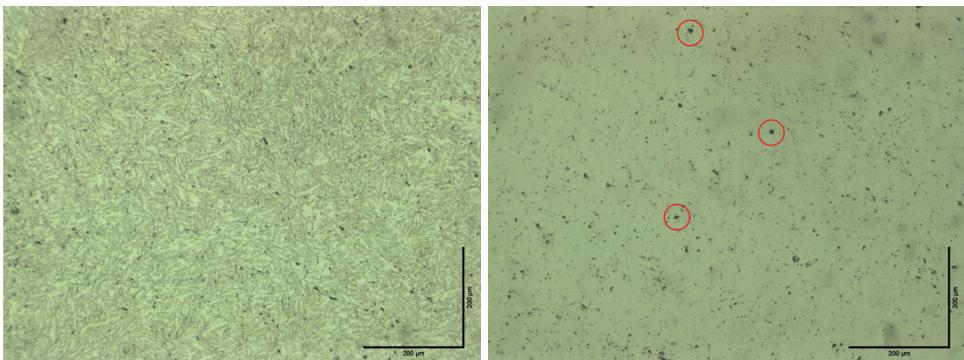


Figura 3.3: Micrografías a 100x de tratamientos a 2h de sostenimiento. A la izquierda microestructura con ataque y a la derecha precipitados (Sin ataque).

En general, se puede observar que los precipitados formados tienen una relación entre largo-ancho cercano a la unidad o forma globular; este tipo de formas

es característica de precipitados como el M3C, M2C, M6C y M23C6 [9]–[11]. Comparando las micrografías a 2 horas y 8 horas (Figura 3.4), se pueden identificar precipitados de mayor tamaño, lo que concuerda con el comportamiento esperado de crecimiento de precipitados con respecto al aumento en el tiempo de sostenimiento.

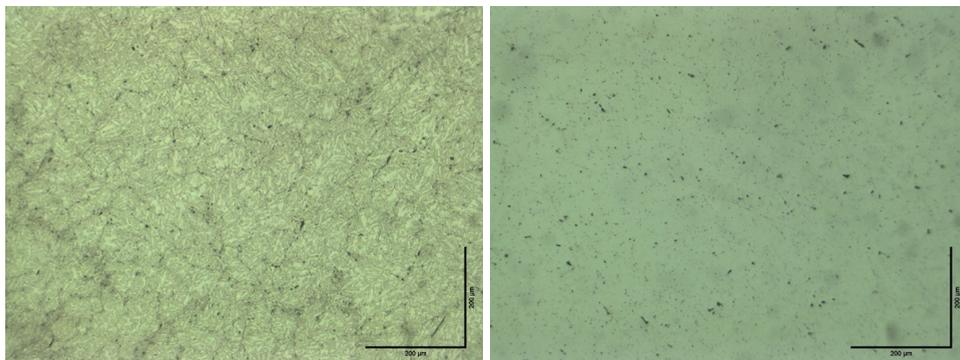


Figura 3.4: Micrografías a 100x de tratamientos a 8h de sostenimiento. A la izquierda microestructura con ataque y a la derecha precipitados (Sin ataque).

En la imagen derecha de la Figura 3.5 se puede observar que se reduce la cantidad de precipitados pequeños y aumenta el tamaño de algunos precipitados. Cabe resaltar que los precipitados señalados en la micrografía comienzan a variar en forma con respecto a los encontrados en tiempos de sostenimiento anteriores; se encuentran precipitados alargados, o con relación alto-ancho mayor a la unidad. Esto puede sugerir la formación de otros tipos de precipitados dentro de la estructura del acero; estas morfologías de tipo lenticular son características de precipitados como el M3C y el M23C6 [9].

En las micrografías presentadas en la Figura 3.6, las cuales muestran la estructura del acero después de un tiempo de sostenimiento de 20 horas, se puede apreciar un cambio en el comportamiento esperado de la formación de precipitados, la imagen de la derecha muestra un retorno a una estructura y distribución de precipitados similar a la encontrada para tiempo de sostenimiento de 1 hora; se evidencia un retorno a una distribución relativamente homogénea de la estructura, con aparición de precipitado con geometrías globulares y la presencia de algunos precipitados lenticulares lo que podría sugerir que el tiempo de envejecimiento permitió la disolución de los precipitados, observándose disminución en su tamaño y aumento en su cantidad.

Siguiendo con el comportamiento evidenciado a menores tiempos de sostenimiento, en la Figura 3.7 se puede observar cómo comienza nuevamente el crecimiento de los precipitados; estos permaneciendo en los límites de grano y redu-

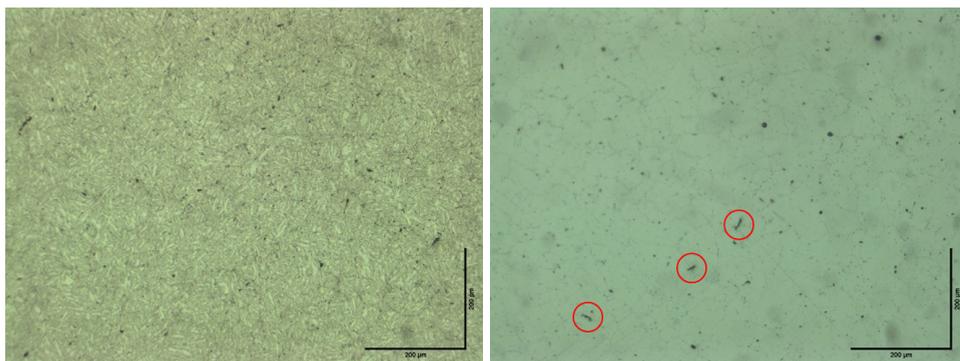


Figura 3.5: Micrografías a 100x de tratamientos a 14h de sostenimiento. A la izquierda microestructura con ataque y a la derecha precipitados (Sin ataque).

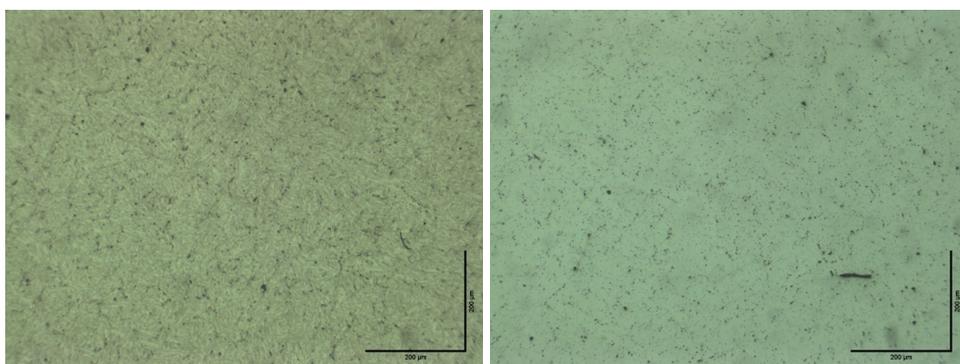


Figura 3.6: Micrografías a 100x de tratamientos a 20h de sostenimiento. A la izquierda microestructura con ataque y a la derecha precipitados (Sin ataque).

ciendo la concentración de pequeños precipitados para aumentar el tamaño de algunos pocos. De la misma forma que en las micrografías a 20 horas, se pueden apreciar algunos precipitados lenticulares.

3.4. Caracterización de precipitados

Con el fin de cuantificar el tamaño de los precipitados para cada uno de los tiempos de sostenimiento del tratamiento térmico de envejecido se utilizó la función Analizador de partículas del software ImageJ. Esto requirió transformar las micrografías como se muestra en la Figura 3.8; como primera transformación, se convirtió la imagen a una escala de grises; posteriormente se eliminaron los gradientes de grises para dejar la imagen en blanco y negro, con el fin de que el software pudiera identificar las áreas de precipitados a través del alto contraste.

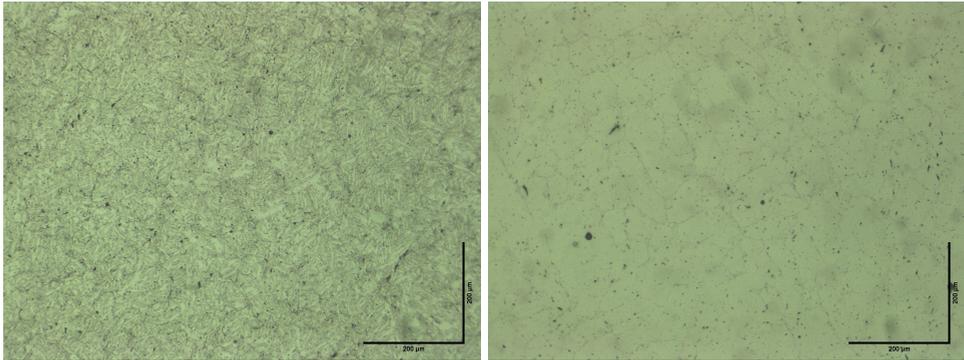


Figura 3.7: Micrografías a 100x de tratamientos a 26h de sostenimiento. A la izquierda microestructura con ataque y a la derecha precipitados (Sin ataque).

Finalmente, el software midió el área de cada precipitado. El promedio reportado es resultado del análisis de cuatro micrografías por cada tiempo de sostenimiento.

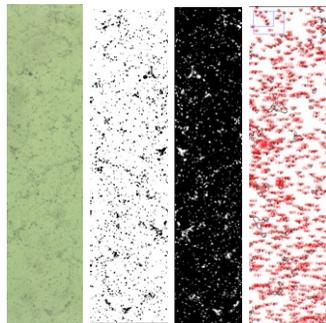


Figura 3.8: Tratamiento de las micrografías para obtener el área promedio de los precipitados.

Al tener la caracterización del área de cada precipitado, se estimó un diámetro promedio para cada tiempo de sostenimiento; el comportamiento del diámetro promedio de precipitado con respecto al tiempo de sostenimiento se puede observar en los histogramas mostrados en las Figuras 9 - 14. En la Figura 3.9 se encuentra la distribución de tamaño de precipitados para un tiempo de envejecido de 1 hora, se encontró un diámetro promedio de 2,14 DE 1,37 μm con diámetros entre 0,58 y 19,27 μm . Los precipitados con diámetros entre 2,11 y 5,18 μm conforman cerca 81,4% del total de precipitados contados. Los precipitados con diámetros mayores a dos veces el diámetro promedio suman un 9,8% del total de precipitados contados; esto permite comprobar la presencia uniforme de precipitados a lo largo del acero ya que la cantidad de precipitados de gran tamaño es baja.

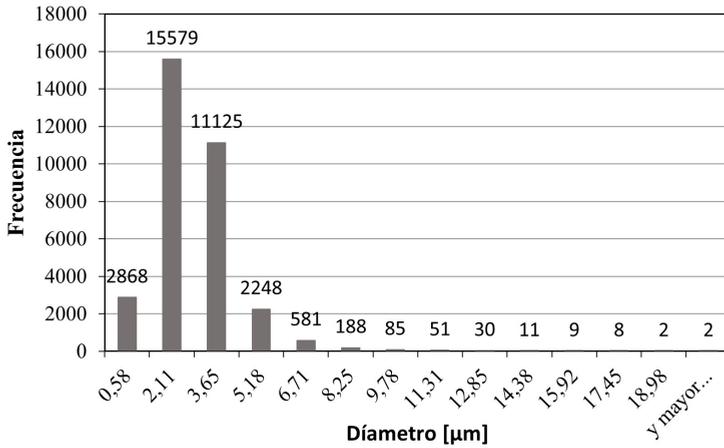


Figura 3.9: Distribución de tamaño de precipitado para un tiempo de envejecido de 1h.

En la Figura 3.10 se observa la distribución de diámetros para un envejecido a 2 horas, la cual es similar a la encontrada para un tiempo de sostenimiento de 1h, con un diámetro promedio de 2,21 DE 1,25 μm . Ya se comienza a notar un crecimiento en los precipitados ya que el promedio de diámetro aumentó a 2,21 DE 1,58 μm y ahorita los precipitados con diámetros entre 2,11 y 5,18 μm conforman cerca del 76,5 % del total de precipitados contados, esto implica una disminución de 4,9 puntos porcentuales en la fracción de precipitados con diámetro cercano al promedio. También se encontraron diámetros de hasta 19 μm y los precipitados con un diámetro mayor a dos veces el diámetro promedio aumentó a un 13%. De esta forma se confirma el crecimiento de los precipitados dentro de la estructura, ya que la cantidad de precipitados que superan tres veces el diámetro promedio paso de un 1,18% para 1 hora a un 2,1% para 2 horas.

Contrario a la tendencia esperada, la distribución de diámetros de precipitados para un tiempo de envejecido de 8 horas mostrada en la Figura 3.11 evidencia un aumento en 9 puntos porcentuales en los precipitados con diámetro cercano al promedio con respecto al de todos los precipitados contados, correspondiente a un 85,5%. La cantidad de precipitados que superan tres veces el diámetro promedio disminuyó a un 1%. También, el diámetro promedio es de 1,94 μm , menor que los diámetros promedios de tiempos de envejecido anteriores. A pesar de esto, se encontraron precipitados con diámetros de 19,31 μm , 18,57 μm y 16,72 μm ; un aumento en el tamaño máximo con respecto a un envejecido de 2 horas.

En la Figura 3.12 se muestra la distribución de diámetros para un tiempo de sostenimiento de 14 horas. Allí se encontró que el diámetro promedio es de diámetro promedio 2,10 DE 1,62 μm , nuevamente un aumento con respecto a la dis-

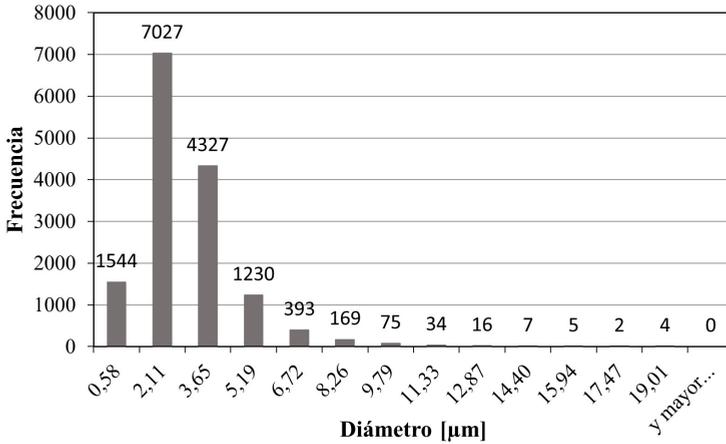


Figura 3.10: Distribución de tamaño de precipitado para un tiempo de envejecido de 2h.

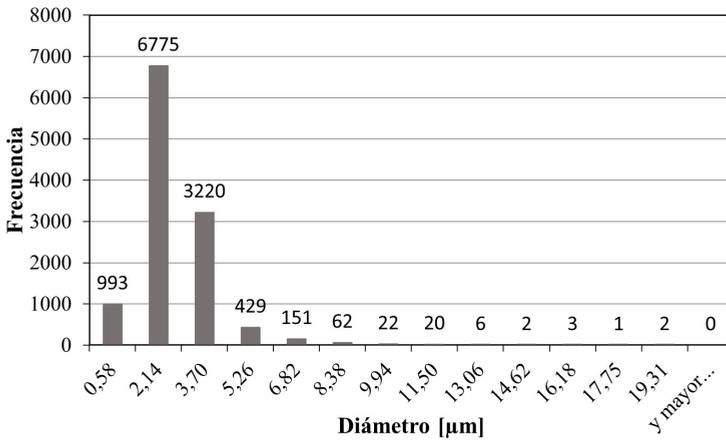


Figura 3.11: Distribución de tamaño de precipitado para un tiempo de envejecido de 8h.

tribución anterior. Un 82,5 % de los precipitados se encuentran cerca al diámetro promedio y un 1,7 % de los diámetros superan tres veces el tamaño promedio. Se encontraron diámetros de hasta 21,42 µm, lo cual continua la tendencia de encontrar precipitados de mayores diámetros con respecto al tiempo de sostenimiento del tratamiento térmico de envejecido artificial.

De acuerdo con la distribución mostrada en la Figura 3.13, el diámetro promedio para un tiempo de sostenimiento de 20 horas es de 2,06 DE 1,45 µm y un diámetro máximo de 23,83 µm. Un 86,7 % de los precipitados se encuentran cerca al diámetro promedio y un 1,75 % de los diámetros superan tres veces el tamaño promedio. En estos datos se nota que el tamaño promedio tiende a perma-

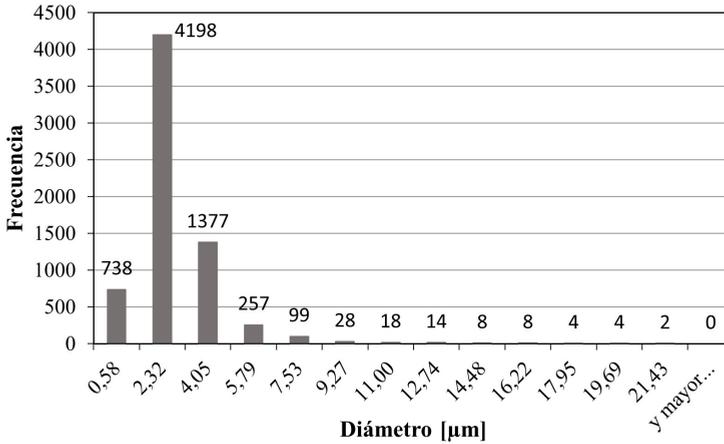


Figura 3.12: Distribución de tamaño de precipitado para un tiempo de envejecido de 14h.

necer cerca a los 2 μm y el porcentaje de precipitados con diámetros cercanos al promedio permanece cerca del 85%; sin embargo, la proporción de precipitados con diámetros mayores a tres veces el diámetro promedio aumenta con respecto al tiempo de envejecido, así como el tamaño máximo de precipitado.

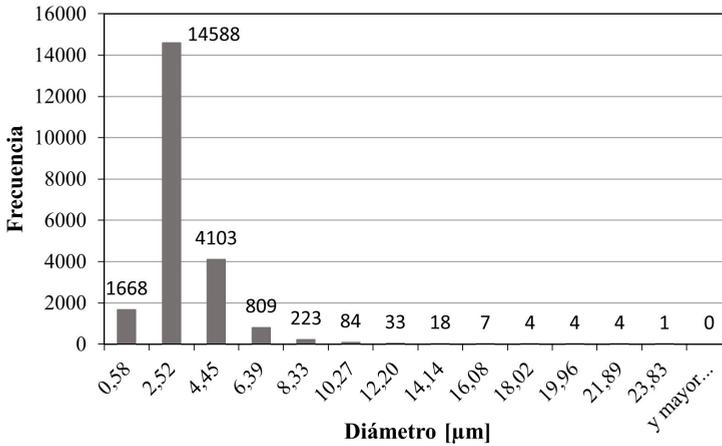


Figura 3.13: Distribución de tamaño de precipitado para un tiempo de envejecido de 20h.

Finalmente, para un tiempo de envejecido de 26 horas el diámetro promedio diámetro promedio 1,91 DE 1,46 μm y un tamaño máximo de 33,89 μm . Un 82,8% de los precipitados se encuentran cerca al diámetro promedio y un 1,6% de los diámetros superan tres veces el tamaño promedio. A pesar de que en todas las distribuciones se evidencia un crecimiento de los precipitados a partir del ta-

maño máximo encontrado para cada tiempo de sostenimiento, no se encontró un crecimiento consistente en el diámetro promedio de los precipitados o un cambio en las distribuciones que evidencie un aumento en tamaño de todos los precipitados, lo cual se relaciona con la estabilización de las durezas con respecto al tiempo de envejecido. Todo esto podría sugerir que existen otros factores en la pérdida de propiedades mecánicas, como puede ser la formación de otras fases dentro de la estructura; por lo cual se requiere caracterizar los precipitados y fases obtenidas para cada tiempo de sostenimiento.

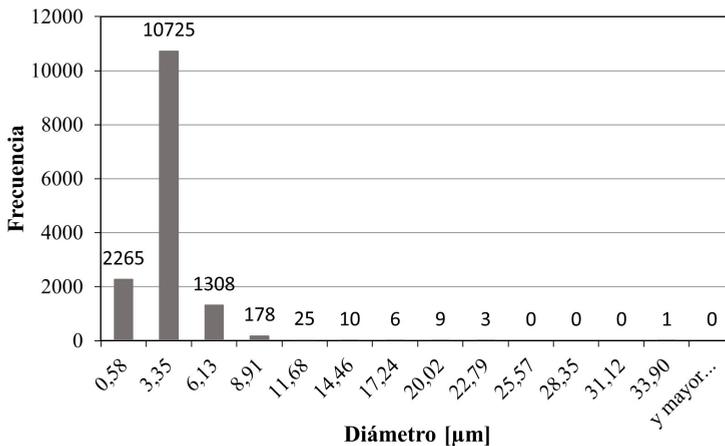


Figura 3.14: Distribución de tamaño de precipitado para un tiempo de envejecido de 26h.

Comparando estos resultados con algunos tamaños reportados en la bibliografía para los precipitados típicos de aceros aleados, se pudo encontrar que el tamaño promedio de los precipitados es considerablemente más grande ya que estudios como el realizado por [12] reportan tamaños del orden de los $0,3 \mu\text{m}$ para precipitados M23C6; [10] reportaron tamaños para precipitados M23C6 $0,05 \mu\text{m}$ y $1,3 \mu\text{m}$, siendo $0,3 \mu\text{m}$ el tamaño más común dentro del estudio; y [9] reportó, dentro del desarrollo del estado del arte, precipitados M3C cercanos a los 100 nm, M7C3 cercanos a los 300 nm, M2C menores a los 100 nm. Este aumento considerable, de un orden de magnitud, puede ser el principal causando de la disminución en las propiedades mecánicas del material.

Por otro lado, la verificación de la precipitación de la fase sigma en los aceros de estudio será tema de estudio en posteriores proyectos, siendo importante determinar su presencia en los aceros de estudio ya existen teorías [4] que muestran que, junto a la precipitación de dicha fase, se tiene también la disolución de precipitados del tipo M23C6 lo cual podría ser otro de los mecanismos presentes que explicarían la variación del tamaño de precipitados.

Capítulo 4

Conclusiones y recomendaciones

4.1. Conclusiones

En este estudio se encontró que, para un acero inoxidable modificado con N y B, la dureza disminuyó para todos los tiempos de sostenimiento de los tratamientos térmicos de envejecido artificial; siendo la caída más baja de 0,4 puntos de dureza HRC a 1 hora y la máxima de 15 puntos de dureza HRC a 26 horas. Esto evidencia que este material es sensible a la temperatura ya que se encontró un comportamiento de sobre envejecido para los tiempos trabajados. Esta caída en dureza puede ser producto de la formación de precipitados de gran tamaño, aparición de fases no deseadas como la fase sigma o una combinación de los fenómenos anteriores.

En cuanto a la microestructura, se evidenció que se parte de una estructura martensítica en la cual los precipitados crecen por procesos de difusión en la matriz y tienden a distribuirse en los límites de grano del acero. Los precipitados tienden a distribuirse de forma homogénea en los límites de grano a bajos tiempos (1 o 2 horas) de sostenimiento y, a altos tiempos de sostenimiento (20 o 26 horas), se encontró una distribución menos homogénea debido a la difusión de elementos de aleación hacia precipitados particulares. En cuanto al tamaño de precipitado, se encontró que los precipitados analizados tenían diámetros entre 0,5 y 33 μm . Estos tamaños son un orden de magnitud más grande que aquellos reportados en la literatura para la mejora de propiedades mecánicas.

Al cuantificar el tamaño de los precipitados obtenidos, se encontró que para todos los tiempos el diámetro promedio de los precipitados se encuentra entre 1,9

y 2,2 μm , resaltando que estos diámetros promedio no mostraron una tendencia consistente de crecimiento o reducción con respecto al tiempo de sostenimiento del envejecido. De forma similar, la fracción de precipitados con diámetros cercanos al promedio permaneció entre el 76 % y el 86 % sin mostrar una tendencia consistente con el tiempo de sostenimiento. Sin embargo, se evidenció un aumento en el diámetro máximo de precipitado a medida que se aumentó el tiempo de sostenimiento; de esta forma se evidencia el impacto que tiene el tiempo de sostenimiento en el crecimiento de los precipitados y la pérdida de propiedades mecánicas.

A pesar de encontrar disminución en las propiedades mecánicas del acero después de los tratamientos térmicos de envejecido, se puede estimar el tiempo que tomarían estos procesos bajo condiciones ambiente; haciendo uso del parámetro de Larson-Miller se identificó que los efectos evidenciados a 1 h, 2 h, 8 h, 14 h, 20 h y 26 h a 550°C se darían a 1.646E32, 1.152E33, 5.653E34, 2.721E35, 7.408E35, 1.547E36 años a una temperatura de 20°C. Esto permite concluir que la composición planteada para el acero puede ser viable para aplicaciones a baja temperatura ya que conservaría sus propiedades mecánicas.

4.2. Recomendaciones ó Desarrollos futuros

Debido a que no se encontró un crecimiento consistente en el diámetro promedio de los precipitados, se sugiere realizar una caracterización más profunda de los precipitados y fases encontradas para los diferentes tiempos de sostenimiento. Esta información permitiría entender mejor los procesos y transformaciones que ocurren dentro del material, encontrando mejores condiciones de aplicación del tratamiento térmico y aportando a la caracterización general de los aceros aleados.

También, se plantea la posibilidad de realizar tratamientos térmicos de envejecido artificial a tiempos menores a 1 hora ya que se obtuvieron resultados en el área de sobre-envejecido. Esto permitiría hallar unas condiciones de tratamiento térmico que mejoren las propiedades mecánicas del acero por la caracterización de los precipitados.

Referencias Globales

- A01 COMMITTEE. *Guide for Specifying Harmonized Standard Grade Compositions for Wrought Stainless Steels*. en. Inf. téc. ASTM International.
- A01 COMMITTEE. *Specification for Cold-Formed Welded and Seamless Carbon Steel Structural Tubing in Rounds and Shapes*. en. Inf. téc. ASTM International.
- ABE, F. «Research and Development of Heat-Resistant Materials for Advanced USC Power Plants with Steam Temperatures of 700 °C and Above». en. *Engineering* 1.2 (jun. de 2015), págs. 211-224.
- ALTAMIRANO, E. A. «Análisis del engrosamiento de precipitados en la aleación Fe-10%Ni-18%Al». es (), pág. 49.
- ANOOP, C., A. PRAKASH, S. NARAYANA MURTY e I. SAMAJDAR. «Origin of low temperature toughness in a 12Cr-10Ni martensitic precipitation hardenable stainless steel». en. *Materials Science and Engineering: A* 709 (ene. de 2018), págs. 1-8.
- ANTONY, K. C. «Aging Reactions in Precipitation Hardenable Stainless Steel». en. *JOM* 15.12 (dic. de 1963), págs. 922-927.
- CALLISTER, W. y D. RETHWISCH. *Materials Science and Engineering: An Introduction, 8th Edition*. Wiley, 2009.
- CANALE, L. C., X. YAO, J. GU y G. E. TOTTEN. «A historical overview of steel tempering parameters». en. *International Journal of Microstructure and Materials Properties* 3.4/5 (2008), pág. 474.
- CARDENAS, A., R. SILVA, C. ECKSTEIN y D. DOS SANTOS. «Hydrogen effect on 2.25Cr-1Mo-0.25V bainitic steel under aging heat treatment». en. *International Journal of Hydrogen Energy* 43.33 (ago. de 2018), págs. 16400-16410.
- CAYETANO-CASTRO, N. et al. «Coarsening kinetics of coherent precipitates in Fe-10% Ni-15% Al alloy». es. *Revista de Metalurgia* 44.2 (abr. de 2008), págs. 162-169.

- CHANDA, M. *Science of Engineering Materials*. en. London: Macmillan Education UK, 1979.
- CHENG, Y.-H., R. CUI, H.-Z. WANG y Z.-T. HAN. «Effect of processing parameters of laser on microstructure and properties of cladding 42CrMo steel». en. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology* 96.5-8 (mayo de 2018), págs. 1715-1724.
- COMMITTEE, A. *Standard Specification for Carbon Structural Steel*. en. Inf. téc. ASTM International.
- COMMITTEE, E. *Standard Practice for Microetching Metals and Alloys*. en. Inf. téc. ASTM International.
- COMMITTEE, E. *Standard Practice for Numbering Metals and Alloys in the Unified Numbering System (UNS)*. en. Inf. téc. ASTM International.
- CRUZ, J. R., S. L. HENKE, A. G. PUKASIEWICZ y A. S. C. D'OLIVEIRA. «The effect of boron on cavitation resistance of FeCrMnSiB austenitic stainless steels». en. *Wear* 436-437 (oct. de 2019), pág. 203041.
- DE LA MORENA, J. «Estudio del fenómeno de la cavitación en la inyección Diesel mediante la visualización del flujo interno en orificios transparentes». Tesis doct. Universitat Politècnica de València, 2011.
- DUDOVA, N. y R. KAIBYSHEV. «Effect of Boron on Microstructure and Impact Toughness of a 10%Cr Martensitic Steel». en. *Materials Science Forum* 706-709 (ene. de 2012), págs. 847-852.
- E04 COMMITTEE. *Guide for Preparation of Metallographic Specimens*. en. Inf. téc. ASTM International.
- FENG, H. et al. «Influence of nitrogen on corrosion behaviour of high nitrogen martensitic stainless steels manufactured by pressurized metallurgy». en. *Corrosion Science* 144 (nov. de 2018), págs. 288-300.
- GARCÍA, C., F. MARTÍN, Y. BLANCO y M. APARICIO. «Effect of ageing heat treatments on the microstructure and intergranular corrosion of powder metallurgy duplex stainless steels». en. *Corrosion Science* 52.11 (nov. de 2010), págs. 3725-3737.
- HIDALGO, J. et al. «Influence of M23C6 carbides on the heterogeneous strain development in annealed 420 stainless steel». en. *Acta Materialia* 200 (nov. de 2020), págs. 74-90.
- HSIAO, C., C. CHIOU y J. YANG. «Aging reactions in a 17-4 PH stainless steel». en. *Materials Chemistry and Physics* 74.2 (mar. de 2002), págs. 134-142.

- INTERNATIONAL, S. *Chemical Compositions of SAE Alloy Steels*. en. Inf. téc. SAE International.
- INTERNATIONAL, S. *Chemical Compositions of SAE Carbon Steels*. en. Inf. téc. SAE International.
- ISFAHANY, A. N., H. SAGHAFIAN y G. BORHANI. «The effect of heat treatment on mechanical properties and corrosion behavior of AISI420 martensitic stainless steel». en. *Journal of Alloys and Compounds* 509.9 (mar. de 2011), págs. 3931-3936.
- IVANOV, Y., A. KLOPOTOV, E. PETRIKOVA, Y. VLASOV y A. KONDRATYUK. «Phase transformations during high-speed heat treatment of the system “carbide (M₂₃C₆)/(-Fe) matrix”». en. Tomsk, Russia, 2017, pág. 030007.
- JANG, H., S. HONG, C. JANG y J. G. LEE. «The effects of reversion heat treatment on the recovery of thermal aging embrittlement of CF8M cast stainless steels». en. *Materials & Design (1980-2015)* 56 (abr. de 2014), págs. 517-521.
- K., L. Z. *Calphad*. EN.
- KOYAMA, M., E. AKIYAMA, Y.-K. LEE, D. RAABE y K. TSUZAKI. «Overview of hydrogen embrittlement in high-Mn steels». en. *International Journal of Hydrogen Energy* 42.17 (abr. de 2017), págs. 12706-12723.
- LAHA, K., J. KYONO, T. SASAKI, S. KISHIMOTO y N. SHINYA. «Improved creep strength and creep ductility of type 347 austenitic stainless steel through the self-healing effect of boron for creep cavitation». *Metallurgical and Materials Transactions A* 36.2 (feb. de 2005), págs. 399-409.
- LI, S. et al. «Long-term thermal-aging stability of a 16Cr-oxide dispersion strengthened ferritic steel at 973 K». en. *Materials & Design* 90 (ene. de 2016), págs. 318-329.
- LIU, H., D. XU, K. YANG, H. LIU e Y. F. CHENG. «Corrosion of antibacterial Cu-bearing 316L stainless steels in the presence of sulfate reducing bacteria». en. *Corrosion Science* 132 (mar. de 2018), págs. 46-55.
- LOPES, T. P. et al. «Thermodynamic Calculations for the Investigation of Phase Formation in Boron-Modified Ferritic Stainless Steel». en. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion* 38.3 (jun. de 2017), págs. 343-349.
- MACHADO, I. E., P. A. CARVALHO y F. PADILHA. «AUSTENITE INSTABILITY AND PRECIPITATION BEHAVIOR OF HIGH NITROGEN STAINLESS STEELS». en ().
- MACIÁN, V., V. BERMUDEZ, R. PAYRI y J. GIMENO. «New technique for determination of internal geometry of a Diesel nozzle with the use of silicone methodology». *Experimental Techniques* 27.2 (mar. de 2003), págs. 39-43.

- MAHADEVAN, S., R. MANOJKUMAR, T. JAYAKUMAR, C. R. DAS y B. P. C. RAO. «Precipitation-Induced Changes in Microstrain and Its Relation with Hardness and Tempering Parameter in 17-4 PH Stainless Steel». en. *Metallurgical and Materials Transactions A* 47.6 (jun. de 2016), págs. 3109-3118.
- MANOSALVA, A. L. C. «INFLUÊNCIA DOS CICLOS DE TRATAMENTOS TÉRMICOS NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E NO APRISIONAMENTO DE HIDROGÊNIO DO AÇO». pt (), pág. 156.
- MERIC DE BELLEFON, G. y J. VAN DUYSSEN. «Tailoring plasticity of austenitic stainless steels for nuclear applications: Review of mechanisms controlling plasticity of austenitic steels below 400 °C». en. *Journal of Nuclear Materials* 475 (jul. de 2016), págs. 168-191.
- MIOTTI BETTANINI, A. et al. «Influence of M23C6 dissolution on the kinetics of ferrite to austenite transformation in Fe-11Cr-0.06C stainless steel». en. *Materials & Design* 162 (ene. de 2019), págs. 362-374.
- MORADI, M., M. M. FALLAH y S. JAMSHIDI NASAB. «Experimental Study of Surface Hardening of AISI 420 Martensitic Stainless Steel Using High Power Diode Laser». en. *Transactions of the Indian Institute of Metals* 71.8 (ago. de 2018), págs. 2043-2050.
- PAN, L., C. KWOK y K. LO. «Enhancement in hardness and corrosion resistance of AISI 420 martensitic stainless steel via friction stir processing». en. *Surface and Coatings Technology* 357 (ene. de 2019), págs. 339-347.
- PARK, J. H. e Y. KANG. «Inclusions in Stainless Steels A Review». en. *steel research international* 88.12 (dic. de 2017), pág. 1700130.
- PRAKASH, W. *Materials Science and Engineering, 5e (In SI Units)*. McGraw Hill.
- REITZ, R. y F. BRACCO. «Mechanism of atomization of a liquid jet». *Physics of Fluids* 25.10 (1982), pág. 1730.
- SAE INTERNATIONAL. *Numbering Metals and Alloys*. en. Inf. téc. SAE International.
- SAEIDI, K. et al. «Ultra-high strength martensitic 420 stainless steel with high ductility». en. *Additive Manufacturing* 29 (oct. de 2019), pág. 100803.
- SAHOO, G., M. DEEPA, B. SINGH y A. SAXENA. «Effect of Alloying Elements on Mechanical Properties of High P Low Alloy Steels». en. *Transactions of the Indian Institute of Metals* 70.1 (ene. de 2017), págs. 209-216.
- SAMUEL, K. y S. RAY. «Larson–Miller correlation for the effect of thermal ageing on the yield strength of a cold worked 15Cr–15Ni–Ti modified austenitic stainless steel». en. *International Journal of Pressure Vessels and Piping* 83.6 (jun. de 2006), págs. 405-408.

- SEIKH, A. H., H. HALFA y M. S. SOLIMAN. «Evaluation of Strength and Microstructural Properties of Heat Treated High-Molybdenum Content Maraging Steel». en. *Crystals* 11.12 (nov. de 2021), pág. 1446.
- SENIOR, B. «A critical review of precipitation behaviour in 1CrMoV rotor steels». en. *Materials Science and Engineering: A* 103.2 (sep. de 1988), págs. 263-271.
- STEEL, I. 1. *Steel names based on letter symbols*. ISO, nov. de 2016, pág. 9.
- TAMURA, M., F. ABE, K. SHIBA, H. SAKASEGAWA y H. TANIGAWA. «Larson–Miller Constant of Heat-Resistant Steel». en. *Metallurgical and Materials Transactions A* 44.6 (jun. de 2013), págs. 2645-2661.
- XI, T. et al. «Effect of copper addition on mechanical properties, corrosion resistance and antibacterial property of 316L stainless steel». en. *Materials Science and Engineering: C* 71 (feb. de 2017), págs. 1079-1085.
- XU, Z., Z. DING y B. LIANG. «The Observation of the Structure of M23C6/ Coherent Interface in the 100Mn13 High Carbon High Manganese Steel». en. *Metallurgical and Materials Transactions A* 49.3 (mar. de 2018), págs. 836-841.
- YRIEIX, B. y M. GUTTMANN. «Aging between 300 and 450°C of wrought martensitic 13–17 wt-%Cr stainless steels». en. *Materials Science and Technology* 9.2 (feb. de 1993), págs. 125-137.
- ZHANG, H. et al. «Effect of Ni content on stainless steel fabricated by laser melting deposition». en. *Optics & Laser Technology* 101 (mayo de 2018), págs. 363-371.
- ZHANG, S. et al. «Effects of Cr and Mo on precipitation behavior and associated intergranular corrosion susceptibility of superaustenitic stainless steel S32654». en. *Materials Characterization* 152 (jun. de 2019), págs. 141-150.
- ZHENG, X. Q., Y. LIU, J. LI, L. HE y L. C. ZHANG. «Boride precipitation and mechanical behaviour of high boron stainless steel with boron and titanium additions». en. *International Journal of Materials and Product Technology* 51.4 (2015), pág. 332.
- ZIELIŃSKI, A. «IMPACT OF LONG-TERM AGEING ON SIGMA PHASE PRECIPITATION PROCESS IN STEELS WITH AUSTENITIC MATRIX». en. *Journal of Metallic Materials* 72.4 (mar. de 2021), págs. 31-39.
- ZUCATO, I., M. C. MOREIRA, I. F. MACHADO y S. M. G. LEBRÃO. «Microstructural Characterization and the Effect of Phase Transformations on Toughness of the UNS S31803 Duplex Stainless Steel Aged Treated at 850 °C». en. *Materials Research* 5.3 (sep. de 2002), págs. 385-389.

