

**EFFECTO DE LA TEMPERATURA DE REVENIDO Y LA ADICIÓN DE NIOBIO
SOBRE LA RESISTENCIA AL DESGASTE DE ACEROS INOXIDABLES
SUPERMARTENSÍTICOS 13Cr5Ni2Mo**

Ingeniero

Jhon Diego Quintero Vásquez

Universidad Tecnológica de Pereira

Facultad de Ingeniería Mecánica

Maestría en Ingeniería Mecánica

Pereira

2018

**EFFECTO DE LA TEMPERATURA DE REVENIDO Y LA ADICIÓN DE NIOBIO
SOBRE LA RESISTENCIA AL DESGASTE DE ACEROS INOXIDABLES
SUPERMARTENSÍTICOS 13Cr5Ni2Mo**

Ingeniero

Jhon Diego Quintero Vásquez

Trabajo de grado para optar al título de Magister en Ingeniería Mecánica

Director:

Dairo Hernán Mesa Grajales

Doctor en Ingeniería Metalúrgica y de Materiales

Universidad Tecnológica de Pereira

Codirector:

José Wilmar Calderón Hernández

Doctor en Ingeniería Metalúrgica y de Materiales

Universidade de São Paulo (Brasil)

Universidad Tecnológica de Pereira

Facultad de Ingeniería Mecánica

Maestría en Ingeniería Mecánica

Pereira

2018

Nota de aceptación:

Firmas:

Jurado

Jurado

Jurado

A Dios

A mis padres, Alicia y Samuel

Al “Campeón de la vida” mi hijo Alejandro

A mi esposa Mónica

Agradecimientos

A la Doctora Liliana Ardila Gómez, Secretaria General UTP, por su apoyo desde que inicié la maestría y su gestión administrativa para poder realizar la pasantía en la Escuela Politécnica Universidad de Sao Paulo (EP/USP), Brasil.

Al Doctor Juan Esteban Tibaquirá, Decano de la Facultad de Ingeniería Mecánica UTP, por su apoyo para poder realizar esta maestría y por la gestión para llevar a cabo la pasantía en la EP/USP, Brasil.

Al Doctor Álvaro Hernán Restrepo, Director de la Maestría en Ingeniería Mecánica UTP, por su acompañamiento, apoyo y dedicación en cada etapa de mi maestría.

A mi Director de trabajo de grado, el Doctor Dairo Hernán Mesa, Director de la Escuela de Tecnología Mecánica UTP, por sus enseñanzas y dedicación para la resolución de interrogantes durante el proceso de la maestría.

Agradecimiento muy especial a mi Codirector, el Doctor José Wilmar Calderón Hernández y su señora Maryory Loaiza, por su acogida y hospitalidad en mi estadía en la ciudad de Sao Paulo y Rio de Janeiro; al Doctor Wilmar, por el acompañamiento en las largas jornadas de trabajo en los distintos laboratorios de la EP/USP y por su paciencia, entereza y dedicación para resolver mis dudas día a día en este largo camino.

Al Doctor Rodrigo Magnabosco, Jefe del Departamento de Ingeniería de Materiales del Centro Universitario FEI de Sao Paulo, Brasil, por su colaboración para realizar los análisis de difracción de rayos X (DRX).

Al Doctor Roberto Martins de Souza Director del Laboratorio de Fenómenos de Superficies de la Facultad de Ingeniería Mecánica de la Escuela Politécnica de la Universidad de Sao Paulo, por su acogida, dedicación, sugerencias y por haberme facilitado las instalaciones del Laboratorio de Fenómenos de Superficie (LFS).

A la Escuela Politécnica Universidad de Sao Paulo, Brasil y al personal de: Laboratorio de Procesos Electroquímicos (LPE); Laboratorio de Transformaciones de Fase (PMT); Laboratorio de Metalografía y Fuerza Atómica, especialmente a los respectivos directores que me abrieron las puertas desinteresadamente, Dra. Neusa Alonso Falleiros, Dr. Helio Goldenstein y al Dr. André Paulo Tschiptschin.

Al Doctor Alexander Zuleta Durango, investigador del Laboratorio de Fenómenos de Superficies (LFS) de la Facultad de Ingeniería Mecánica de la EP/USP, por su gestión para el contacto en el LFS.

Al Doctor Dany Michell Andrade Centeno, por su amistad, colaboración y enseñanza en los ensayos de Dilatometría.

Al Doctor Duberney Hincapié Ladino por su amistad, colaboración, enseñanza y apoyo en los laboratorios del LPE.

Al Doctor Edwan Anderson Ariza Echeverri por su colaboración y sus valiosos aportes técnicos en la discusión.

A mis compañeros de maestría, especialmente a mis amigos, los ingenieros Johan Andrés Gómez, Godfrey Herrera Marulanda y Brayan Darío Rosero, por el apoyo mutuo e incondicional en cada una de las dificultades presentes durante la maestría.

A mi hermano Samuel Quintero, Técnico del Laboratorio de Maquinas Herramientas y Laboratorio de Metrología Dimensional de la UTP, por su ayuda en la repotenciación de la máquina TRIBO/UTP y su apoyo en todo el proceso.

Y por último quiero agradecer muy especialmente a mi familia, a mi esposa Mónica y a “mi muchacho” Diego Alejandro, por su paciencia, estímulo y constante apoyo en este largo proceso.

RESUMEN

En la presente investigación se estudió el efecto de la temperatura de revenido y la adición de Nb, sobre la resistencia al desgaste por deslizamiento, evaluado a través de ensayos pin-sobre-disco, en dos aceros inoxidable supermartensíticos (AISM), denominados 2MoNb y 2Mo. Inicialmente, las probetas tipo disco fueron homogenizadas a 1050 °C durante 30 minutos y templadas al aire, para obtener una microestructura predominantemente martensítica. Posteriormente, las muestras fueron revenidas a 575 °C, 600 °C, 625 °C y 650 °C, con tiempo de permanencia de 2 h, seguido de enfriamiento en aceite. Los ensayos de desgaste se realizaron en máquina pin-sobre-disco usando cargas de 6 y 20 N y cuerpos de prueba tipo pin de 22 mm de largo × 5 mm de diámetro, fabricadas en acero AISI/SAE 4340 en estado bonificado y discos de los respectivos AISM con 30 mm de diámetro externo, 6 mm de diámetro del agujero interno, usado para sujeción, y 10 mm de espesor. Con el fin de determinar los mecanismos de desgaste presentes, las pistas de desgaste se examinaron en lupa estéreo-microscópica. Los análisis de caracterización microestructural fueron complementados por medio de microscopía óptica (MO), cuantificación de tamaño de grano, microscopía electrónica de barrido (SEM-EDS), cuantificación de austenita revertida por difracción de rayos X (DRX) y mediciones de dureza Vickers (HV). Los resultados mostraron que la temperatura de tratamiento térmico de revenido afecta la resistencia al desgaste de los AISM. Adicionalmente, se observó que, en general, la adición de Nb aumenta la resistencia al desgaste de los AISM. Este aumento de la resistencia al desgaste está asociado tanto al refinamiento del tamaño de grano como a la precipitación de carburos de Nb de tamaño nanométrico, que actúan a nivel atómico como barreras para el movimiento de las dislocaciones asociado a la deformación plástica provocada por el proceso de desgaste.

Palabras claves: Acero inoxidable supermartensítico (AISM); ensayos Pin-sobre-disco; Niobio; Austenita revertida; Revenido.

ABSTRACT

In the present investigation, the effect of the tempering temperature and the addition of Nb on the resistance to wear by sliding, evaluated through pin-on-disc tests, in two supermartensitic stainless steels (AISM), called 2MoNb and 2Mo, was studied. Initially, the test discs were homogenized at 1050 °C for 30 minutes and air-hardened, to obtain a predominantly martensitic microstructure. Subsequently, the samples were tempered at, 575, 600, 625, 650 and 700 °C, with a dwell time of 2 h, followed by cooling in oil. The wear tests were carried out on a pin-on-disc machine using loads of 6 and 20 N and test bodies type pins of 22 mm long \times 5 mm in diameter of steel AISI/SAE 4340 and disks of the respective AISM with 30 mm diameter external, 6 mm hole diameter, for fastening, and 10 mm thickness. In order to determine the wear mechanisms, the surfaces of the wear tracks were examined in stereoscopic magnification. Microstructural characterization analyzes were complemented by optical microscopy (OM), quantification of grain size, scanning electron microscopy (SEM-EDS), quantification of reverted austenite by X-ray diffraction (DRX) and Vickers hardness measurements. The results showed that the tempering heat treatment temperature affects the wear resistance of the AISM. Additionally, it was observed that, in general, the addition of Nb increases the wear resistance of the AISM. This increase in wear resistance is associated both with the refinement of the grain size and with the precipitation of Nb carbides of nanometric size, which act at the atomic level as barriers for movement of the dislocations associated with the plastic deformation caused by the process of wear.

Keywords: Supermartensitic stainless steel (SMSS); Pin-on-disk tests; Niobium; Reverse Austenite; Tempering.

Tabla de Contenido

	Pág.
Lista de Tablas.....	12
Lista de Figuras	13
INTRODUCCIÓN.....	18
1. ESTADO DEL ARTE	20
2. MARCO TEÓRICO	26
2.1 GENERALIDADES SOBRE LOS ACEROS INOXIDABLES.....	26
2.1.1 Aceros inoxidables martensíticos	26
2.2 ACEROS INOXIDABLES SUPERMARTENSÍTICOS (AISM)	28
2.2.1 Fases presentes en los aceros inoxidables supermartensíticos	29
2.2.1.1 Martensita	30
2.2.1.2 Austenita retenida y austenita revertida.....	34
2.2.1.3 Ferrita	40
2.3 EL NIOBIO COMO ELEMENTO DE ALEACIÓN Y SU INFLUENCIA EN LOS AISM	41
2.4 TRIBOLOGÍA, TIPOS, MODOS Y MECANISMOS DE DESGASTE.....	42
2.4.1 Desgaste abrasivo	45
2.4.2 Desgaste adhesivo	48
2.4.3 Desgaste por fatiga	50
2.4.4 Desgaste oxidativo.....	52
2.4.5 Desgaste por deslizamiento	54
2.5 APLICACIÓN DEL SOFTWARE THERMO-CALC © EN EL DISEÑO DE TRATAMIENTOS TÉRMICOS DE ACEROS.....	55
3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	57

3.1 MATERIALES Y EQUIPOS UTILIZADOS Y PREPARACIÓN DE MUESTRAS	57
3.2 SIMULACIÓN TERMODINÁMICA CON EL SOFTWARE THERMO-CALC	58
3.3 DILATOMETRÍA	58
3.4 TRATAMIENTOS TÉRMICOS	60
3.5 CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL	61
3.5.1 Caracterización microestructural mediante microscopía óptica (Mo)	61
3.5.2 Caracterización microestructural mediante microscopía electrónica de barrido (SEM)	63
3.5.3 Medición del tamaño de grano	64
3.5.4 Cuantificación de austenita retenida por difracción de rayos x (DRX)	65
3.6 CARACTERIZACIÓN MECÁNICA	67
3.6.1 Medidas de dureza	67
3.6.2 Ensayos de desgaste	68
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	72
4.1 SIMULACIÓN TERMODINÁMICA DE FASES DE EQUILIBRIO (Thermo-Calc ©)	72
4.2 CURVAS DE DILATOMETRÍA	79
4.3 CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL	81
4.3.1 Caracterización mediante microscopía óptica (MO)	82
4.3.2 Microscopia electrónica de barrido (SEM/EDS)	93
4.3.3 Medición de tamaño de grano	100
4.3.4 Análisis de difracción de rayos X	104
4.4 CARACTERIZACIÓN MECÁNICA	108
4.4.1 Medición de dureza	108
4.4.2 Desgaste	109

4.4.2.1 Ensayos pino-sobre-disco	109
4.4.2.2 Coeficientes de fricción	114
4.4.2.3 Morfología de desgaste.....	117
4.5 RELACIÓN ENTRE PARÁMETROS Y COMENTARIOS FINALES	122
5. CONCLUSIONES.....	126
6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	127

Lista de Tablas

Tabla 1. Efecto del contenido de carbono sobre la dureza de la martensita en aceros 12 Cr 0,25 Si 0,02 N (% en peso), después de enfriamiento desde 1050° C. (Modificado)(Castro & De Cadeney, 1974).	27
Tabla 2. Fracción de volumen de austenita revertida en AISM para diferentes tratamientos térmicos (Jiang et al., 2013).	36
Tabla 3. Composición química de los AISM (% en peso)	57
Tabla 4. Composición química del acero ASI/SAE 4340.	57
Tabla 5. Composición química del reactivo Vilella utilizado en las muestras de los aceros AISM estudiados, en cada una de las temperaturas de revenido.	61
Tabla 6. Valores obtenidos de: diámetro medio del grano (d), área media del grano (\bar{A}) y número de tamaño de grano (G) según norma ASTM 112.	102
Tabla 7. Temperaturas de inicio y fin de formación de la austenita y de la martensita respectivamente.	81
Tabla 8. Valores en % de austenita revertida, aceros 2Mo y 2MoNb, para cada temperatura de revenido	106
Tabla 9. Resultados de tasa de desgaste del acero 2Mo con una carga normal de 6 N.	110
Tabla 10. Tasa de desgaste del acero 2MoNb en cada una de las temperaturas de revenido, con una carga normal de 6 N.	110
Tabla 11. Tasa de desgaste del acero 2Mo en cada una de las temperaturas de revenido, con una carga normal de 20 N.	111
Tabla 12. Resultados obtenidos de tasa de desgaste de los discos de acero 2MoNb con carga de 20 N.	112

Lista de Figuras

	Pág.
Figura 1. Diagrama de fases Fe-Cr; calculado con Thermo-Calc ©, apoyado en la base de datos termodinámica PBIN. (Modificado) (Calphad, 2014)	28
Figura 2. (a) Maclado interno y (b) deslizamiento interno dentro de las placas martensíticas durante el tratamiento térmico. (Modificado) (Moya, 1979).....	31
Figura 3. Representación esquemática del desplazamiento de los átomos en la formación de una placa martensítica (Zapata, 2011).....	32
Figura 4. Ilustración esquemática de las características microestructurales de los listones de martensita. (Modificado) (Maki et al., 1980).	33
Figura 5. Influencia del contenido de carbono sobre la resistencia al impacto evaluada en un ensayo tipo Charpy V-notch; (Modificado) ("Ribenolet et al, 1951"; "Woollin, 1998").	34
Figura 6. Influencia del contenido de Ni sobre el campo de la fase austenítica (γ) en el sistema Fe-Cr. (Modificado) (Folkhard, 1988).	37
Figura 7. Campos de fases α (ferrita alfa), (ferrita delta), γ (austenita) en el diagrama Fe-Cr con a) contenido de C < 0,01% y b) 0,05% C. (Folkhard, 1988).....	38
Figura 8. Influencia del Mo y C sobre la expansión del campo de fase austenítica en el sistema Fe-Cr. (Folkhard, 1988).....	39
Figura 9. Comparación entre diagramas de equilibrio a) Fe-Cr-Ni y b) Fe-Cr (Modificado) (Folkhard, 1988).....	40
Figura 10. Influencia del contenido de Ni sobre el campo de la fase austenítica en el sistema Fe-Cr. (Modificado) (Calderón, 2016).	41
Figura 11. Comportamiento de la tasa de desgaste específico de materiales metálicos en contacto deslizante bajo diferentes condiciones de lubricación. (Modificado) (Kato et al, 2010).....	43
Figura 12. Posibles comportamientos del desgaste de un material en función de la distancia de deslizamiento o del número de ciclos de contacto (Modificado) (Kato et al, 2001)	44
Figura 13. Tres formas representativas de la variación de la rugosidad superficial a medida que avanza el proceso de desgaste en función de la distancia de deslizamiento. (Modificado) (Kato et al, 2010).....	45

Figura 14. Perfiles transversales de dos superficies de desgaste coincidentes, de acero al carbono con 0,45% de C, después de ser sometidas a desgaste por deslizamiento, en un sistema pin-sobre-disco. (Modificado) (Kato et al, 2010).....	46
Figura 15. Resistencia relativa al desgaste, E, de varios tipos de microestructuras y carburos con respecto a: (a) dureza, (b) contenido de carbono en el acero, (c) volumen y composición de carburos, (d) relación metal/dureza abrasiva. (Modificado) (Eyre, 1978).....	47
Figura 16. Modelo de desgaste adhesivo. De (a) a (c), formación de partículas de desgaste; de (d) a (e), para desgaste leve, de (d) a (f) para un desgaste severo. (Modificado) (Mishina & Hase, 2013).....	50
Figura 17. (a) uniones adhesivas, transferencia de material y ranurado, (b) fatiga de la superficie, (c) fatiga de la superficie en sólidos quebradizos y (d) reacción triboquímica y grietas. (Modificado) (Zum, 1987).....	55
Figura 18. Proceso de maquinado de muestras (Taller de Máquinas Herramienta UTP) ...	58
Figura 23. Dilatómetro marca DIL805A/D (PMT/USP).....	59
Figura 24. a) Dispositivo para soldar termopares a la probeta, b) Probeta con los termopares soldados. (PMT/USP).....	59
Figura 19. Horno tipo mufla utilizado en los tratamientos térmicos (Laboratorio de Transformaciones de Fase perteneciente al PMT/USP - Brasil)	60
Figura 20. Gráfico de las diferentes etapas de tratamientos térmicos desarrollados en esta investigación.	61
Figura 21. Microscopio metalográfico trinocular marca Olympus BX60M, perteneciente al Laboratorio de Metalografía del PMT/USP (Brasil).	62
Figura 22. a) Montaje de las muestras en el SEM, b) Microscopio electrónico de barrido (SEM) operado mediante el software EDAX, perteneciente al Laboratorio de Microscopía y Fuerza Atómica del PMT/USP.	63
Figura 25. Equipo DRX (Centro Universitario FEI de São Bernardo do Campo - Brasil). 66	
Figura 28. a) Durómetro Dia Testor 2Rc marca Otto Wolpert-Werke y b) tamaño de las indentaciones para obtener el valor de dureza Vickers (PMT/USP).	68
Figura 26. Tribómetro perteneciente al Laboratorio de Tribología de la Universidad Tecnológica de Pereira.	69
Figura 27. Dimensiones del disco y del pin utilizados en el ensayo (medidas en mm).	70

Figura 49. Simulación termodinámica de fases de equilibrio para el acero 2Mo utilizándose el programa Thermo-Calc©.....	73
Figura 50. Simulación termodinámica de fases utilizando el programa Thermo-Calc© con la composición química del acero 2MoNb.	73
Figura 51. Simulación termodinámica de la austenita de equilibrio (γ_{eq}). a) región completa de 500 °C a 900 °C. b) Detalle mostrando el rango exacto de temperaturas estudiado.	74
Figura 52. a) Variación en el contenido de austenita retenida con temperaturas de revenido y b) para diferentes tiempos de temple a 600 °C. Para un acero supermartensítico (Modificado) (YUAN et al,2016).	76
Figura 53. Simulación termodinámica del carburo $Cr_{23}C_6$. a) Simulación en el rango de 500 °C a 900 °C. b) Detalle mostrando el rango de temperaturas estudiado.	77
Figura 54. Simulación termodinámica de la fase CHI. a) Simulación en el rango de 500 °C a 900 °C. b) Detalle mostrando el rango de temperaturas estudiado.....	78
Figura 43. Curva de dilatometría del acero 2MoNb.....	80
Figura 44. Curva de dilatometría del acero 2Mo.....	80
Figura 29. Imágenes de MO del material en estado de suministro pulido hasta 1 μm y sin ataque. a) Acero 2Mo (100X). b) Acero 2MoNb. Aumento 100X.	83
Figura 30. Micrografías del material en estado de suministro. a) 2Mo y b) 2MoNb. Superficies atacadas con 20% de ácido oxálico para revelar la fase ferrita δ (áreas oscuras en formato alargado). Aumento de 100X.....	85
Figura 31. Imágenes de MO de los aceros a) 2Mo y b) 2MoNb. Materiales tratados térmicamente a 1050 °C durante media hora y templados al aire. Aumento de 500X.....	86
Figura 32. Imágenes de MO de a) 2Mo y b) 2MoNb tratados térmicamente a 1050 °C durante media hora con enfriado al aire seguido de revenido a 575 °C durante 2 horas (500X).....	88
Figura 33. Micrografías de los AISM a) 2Mo y b) 2MoNb, tratamiento térmico a 1050 °C durante media hora seguido de temple al aire y revenido a 600 °C por 2 horas con enfriamiento posterior en aceite. Aumento 500X.....	89
Figura 34. Micrografías de los AISM a) 2Mo y b) 2MoNb, tratamiento térmico a 1050 °C durante media hora con temple al aire y revenido a 625 °C durante 2 horas (500X)	91
Figura 35. Micrografías de los AISM a) 2Mo y b) 2MoNb, tratamiento térmico a 1050 °C durante media hora, enfriado al aire; e revenido a 650 °C durante 2 horas (500X).....	92

Figura 38. Imágenes de SEM de los AISM a) 2Mo y b) 2MoNb, tratamiento térmico a 1050 °C durante media hora, enfriado al aire; revenido a 575 °C durante 2 horas (4000X)	94
Figura 39. Imágenes de SEM de los AISM a) 2Mo y b) 2MoNb, tratamiento térmico a 1050 °C durante media hora, enfriado al aire; revenido a 600 °C durante 2 h (4000X).	96
Figura 40. Imágenes de SEM de los AISM a) 2Mo y b) 2MoNb, tratamiento térmico a 1050 °C durante media hora, enfriado al aire; revenido a 625 °C durante 2 h (4000X).	97
Figura 41. Imágenes de SEM de los AISM a) 2Mo y b) 2MoNb, tratamiento térmico a 1050 °C durante media hora, enfriado al aire; revenido a 650 °C durante 2 horas (4000X)	99
Figura 42. Imagen de SEM y respectivos difractogramas de EDS de los puntos 1 y 2 en una muestra de 2MoNb 650°C	100
Figura 36. Micrografía con la demarcación del área para la medición del tamaño de grano; a) 2Mo b) 2MoNb.....	101
Figura 37. a) Micrografía del acero AISI/SAE 4340 del presente estudio, comparada con b) Micrografía del Metals Handbook 8th edition para la determinación del tamaño de grano.	103
Figura 45. Difractogramas para el acero 2Mo en cada una de las temperaturas de revenido.	105
Figura 46. Difractogramas para el acero 2MoNb en cada una de las temperaturas de revenido.	105
Figura 47. Porcentaje del volumen de austenita medido por DRX en función de la temperatura de revenido.	107
Figura 48. Dureza Vickers (pre-carga de 10 kg) en función de la temperatura de revenido.	108
Figura 55. Resultados de desgaste para ambos materiales en función de la temperatura de revenido, (Carga de 6 N).	111
Figura 56. Resultados de desgaste para ambos materiales en función de la temperatura de revenido (Carga de 20 N).	112
Figura 57. Resultados de tasa de desgaste para todas las condiciones estudiadas (6N y 20N).	113
Figura 58. Coeficiente de fricción en función del tiempo de ensayo acero 2Mo_6 N	114
Figura 59. Coeficiente de fricción en función del tiempo de ensayo acero 2Mo_20 N	115

Figura 60. Coeficiente de fricción en función del tiempo de ensayo acero 2MoNb_6 N .	115
Figura 61. Coeficiente de fricción en función del tiempo de ensayo acero 2MoNb_20 N	116
Figura 62. Morfología de desgaste para el acero 2Mo con cargas de 6N.	118
Figura 63. Morfología del desgaste para el acero 2Mo con carga de 20N.....	119
Figura 64. Morfología del desgaste para el acero 2MoNb con carga de 6 N	120
Figura 65. Morfología del desgaste para el acero 2MoNb con carga de 20 N	121
Figura 66. Grafico relacionando la tasa de desgaste (valor promedio), la dureza y el volumen de austenita revertida (carga de 20 N)	123

INTRODUCCIÓN

Garantizar la sostenibilidad energética en Colombia ha sido una de las principales preocupaciones de los últimos años, debido a las pocas reservas de crudo con que cuenta el país (información suministrada por la ANH, Agencia Nacional de Hidrocarburos - Colombia, 2016). A diciembre del 2015, el país contaba con reservas de petróleo apenas para 5,5 años, por lo que el reto inmediato establecido fue la exploración de petróleo *offshore* (actividad costa afuera), cuyo “talón de Aquiles” es la implementación de materiales metálicos en ambientes altamente agresivos, ambientes ácidos (debido principalmente a la presencia de H₂S y CO₂), con alto contenido de cloruros, bajas temperaturas y problemas de resistencia mecánica intrínsecos del oleaje del mar. Bajo estas condiciones, los materiales utilizados en tuberías y componentes en tierra son inviables (Palmieri, 2011). Colombia en el tema de extracción de petróleo *offshore* se encuentra en una etapa temprana de exploración. Actualmente, en las costas de Colombia se encuentran 33 sectores en concesión, entre el Pacífico y el Atlántico, los cuales representan un área total de 17 591 527 hectáreas como nuevas oportunidades energéticas (ANH, Agencia Nacional de Hidrocarburos - Colombia, 2016). Una alternativa para suplir las deficiencias de los materiales utilizados en exploración de petróleo de manera convencional, es usar aceros inoxidable mejorados, cuando se trata de exploración *offshore*.

Entre los aceros inoxidable martensíticos (AIM), austeníticos (AIA) y ferríticos (AIF), los primeros, generalmente poseen mayor resistencia mecánica. Sin embargo, los AIM, con porcentajes superiores al 0,2% en peso de C, poseen problemas de soldabilidad por el aumento de la dureza en la junta soldada, debido al incremento de la templabilidad, haciéndola más frágil. En este sentido, una dureza mayor, causada por la formación de martensita, aumenta la posibilidad del agrietamiento después de la soldadura, especialmente en la zona afectada térmicamente. Por otro lado, los AIM son susceptibles a la precipitación de carburos de Cr en los límites de grano, lo cual conduce a la sensibilización (empobrecimiento en Cr), en las regiones adyacentes. En tanto, los AIA, a pesar de ser mejor soldables, son susceptibles a las distorsiones debido a sus altos coeficientes de expansión

térmica. Esta limitación condujo al desarrollo de los aceros inoxidable supermartensíticos (AISM), que presentan bajo contenido de C ($<0,03\%$) y adiciones de Mo y Ni.

La petrolera Noruega STATOIL ha sido pionera en el desarrollo de nuevos materiales que cumplan con las exigencias requeridas en este medio. Tal es el caso de los AISM, cuyos primeras aleaciones fueron diseñados a partir de los aceros inoxidable martensíticos convencionales (por ejemplo los aceros estandarizados AISI 410 y AISI 420), a mediados de la década de los noventa, como alternativa para complementar y hasta substituir los aceros inoxidable dúplex en aplicaciones *offshore* (Tvrđy et al, 2002). Al igual que los aceros martensíticos estandarizados, los AISM deben ser tratados térmicamente para alcanzar las propiedades deseadas; sin embargo, para conocer la temperatura de revenido que proporciona la mejor combinación de propiedades (entre ellas mecánicas y tribológicas), es necesario realizar investigaciones más a fondo (Calderón, 2016) .

La literatura que aborda la temática de optimización de propiedades mecánicas a través de tratamientos térmicos en AISM es bastante limitada, y puntualizando, la literatura que aborda estudios del efecto de la temperatura de revenido y de la adición de elementos de aleación como el Nb, sobre el desempeño tribológico de los AISM, es nula, ya que los AISM conteniendo Nb aún no son comerciales. Debido a lo planteado anteriormente, surge la necesidad de investigar estos tópicos.

Las muestras utilizadas en el presente trabajo fueron fundidas y laminadas en un laboratorio de la Universidad *MacMaster* de Canadá y se adquirieron mediante cooperación internacional, con el Laboratorio de Procesos Electroquímicos de la Universidad de São Paulo (LPE/USP). Proyectos de investigación llevados a cabo en las universidades anteriormente citadas, estudiaron el efecto de la temperatura de revenido sobre las propiedades mecánicas y sobre el comportamiento electroquímico de estos materiales ("Ma et al, 2012"; "Calderón, 2016"). La presente investigación tuvo como objetivo estudiar el efecto de la temperatura de revenido y la adición de Nb, sobre la resistencia al desgaste en ensayos pin-sobre-disco en los AISM 2Mo y 2MoNb.

1. ESTADO DEL ARTE

Desde la década de 1990 la industria de producción de petróleo y gas se ha visto en la necesidad de investigar y motivar a los fabricantes de aceros para que desarrollen nuevas aleaciones, principalmente en lo referente a aceros inoxidable. Uno de los aceros inoxidable que cumple con altos estándares de calidad para el diseño de estructuras de exploración de petróleo y gas es el tipo dúplex (o austenítico-ferrítico); sin embargo, los altos contenidos de níquel y cromo lo hacen un material de alto costo, por lo que una opción más económica es utilizar aleaciones martensíticas (Carrouge, 2002). Propiedades referentes al desgaste y corrosión de los aceros inoxidable martensíticos pueden ser mejoradas mediante la reducción del contenido de carbono y las adiciones de níquel y molibdeno en cantidades adecuadas. Características que tipifican a una nueva generación de materiales ferrosos llamados “aceros inoxidable supermartensíticos (AISM)” con potencial aplicación en componentes críticos tales como: turbinas, hélices marinas, piezas de aviones, artículos tubulares para la industria del petróleo y gas y componentes que trabajan en ambientes corrosivos, entre otros (Kvaale et al, 1999).

La empresa noruega STATOIL, dedicada a la explotación de petróleo y gas, fue pionera en el desarrollo de esta nueva generación de AISM, implementados inicialmente en el campo petrolero “**Asgar**”, en Noruega (Kvaale et al, 1999). Después que las investigaciones de la STATOIL mostraron que esta aleación tenía ventajas considerables sobre los aceros inoxidable martensíticos convencionales, productoras mundiales de aceros inoxidable e institutos de investigación emprendieron nuevas investigaciones, buscando estudiar la relación entre los cambios microestructurales, las propiedades mecánicas y la adición de nuevos elementos de aleación.

Se sabe que la adición de niobio en diversos materiales metálicos, especialmente en aceros al carbono de alta resistencia y baja aleación (utilizados ampliamente en la fabricación de tuberías para extracción de petróleo y estructuras de grande porte), mejora considerablemente la resistencia mecánica debido al refinamiento de grano (“Brussel, Iron and steel Institute, 1987”; “Deardo, 2001”; “Cao, Yong, Liu, & Sun, 2007”). En aceros inoxidable, el Nb,

además de mejorar las propiedades mecánicas, aumenta la resistencia contra la corrosión ya que disminuye la formación de carburos de cromo, especialmente el carburo Cr_{23}C_6 que afecta negativamente la resistencia contra la corrosión.

Brasil es el principal productor de niobio y ferroniobio en el mundo. Aprovechando este recurso mineral, la Compañía Brasileña de Minería y Metalurgia (CBMM) ha impulsado investigaciones en pro de nuevas aplicaciones para este elemento químico, entre ellas, como elemento de aleación para aceros inoxidable ("CBMM. *Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração*, 2017"; "Deardo, 2001"). El efecto de la adición de Nb en los AISM y la optimización del tratamiento térmico en ciertas aplicaciones son todavía desconocidos o de poco dominio público. En los últimos años han sido publicados algunos trabajos sobre AISM conteniendo Nb ("Ma, Wang, Liu, & Subramanian, 2011"; "Ma, Wang, Liu, & Subramanian, 2012"). No obstante, ninguna de esas investigaciones involucra aspectos tribológicos.

Estudios previos (Ma et al, 2012) han determinado el efecto de la temperaturas de revenido (550 °C a 700 °C, por 2 horas) sobre la microestructura y propiedades de varios AISM. Estos investigadores reportaron que existe un intervalo de temperaturas donde puede ser obtenida una buena combinación de propiedades de soldabilidad, resistencia mecánica y tenacidad (600 °C a 650 °C). En este estudio se encontró, además, que el acero con adición de Nb presentó mejor resistencia a la corrosión por picadura que los AISM sin Nb.

Otras investigaciones (Calderón, 2016) fueron realizadas con los mismos aceros estudiados por (Ma et al, 2013), donde se determinó la influencia de la temperatura de revenido sobre la resistencia a la corrosión intergranular y por picadura. Este investigador encontró una relación entre la austenita retenida, la precipitación de segundas fases (carburos de cromo, fase CHI, etc.) y la resistencia a la corrosión. En el estudio, Calderón determinó también que la temperatura de revenido afecta fuertemente la microestructura de los AISM, lo que conlleva a modificar las propiedades mecánicas y de resistencia a la corrosión; lo anterior permite prever que las propiedades tribológicas también podrían ser considerablemente influenciadas por la temperatura de revenido.

Con el propósito de caracterizar y comparar la resistencia a la corrosión y propiedades mecánicas de dos AISM (13% de Cr, 5% de Ni y 2% de Mo, uno de ellos con adición de niobio (0,1%)), (Oliveira, 2015) reportó que la precipitación de determinadas fases, entre ellas el carburo de niobio, mejoran sustancialmente sus propiedades mecánicas, adicionalmente, fue mostrado que la adición de niobio disminuyó la susceptibilidad a la corrosión intergranular, gracias a la disminución de regiones empobrecidas de cromo, ya que el Nb captura C para formar NbC, disminuyendo la probabilidad de formación de carburos de cromo; por tanto, menores cantidades de $M_{23}C_6$ conduce a la disminución de regiones empobrecidas en cromo.

Como se comentó anteriormente, no fueron encontradas publicaciones sobre el comportamiento tribológico de AISM; sin embargo, en la literatura especializada se pueden encontrar algunos estudios sobre el comportamiento tribológico de aceros inoxidable convencionales que servirán como sustento para la discusión de resultados en el presente estudio. Al respecto, (Farias et al, 2007), investigaron sobre la resistencia al desgaste de aceros inoxidable austeníticos AISI 304 y AISI 316, con énfasis en la carga y la velocidad de deslizamiento, mediante el ensayo “*pin-on-disk*”, utilizando cargas de 6 N hasta 20 N, para un rango de velocidades desde 0,07 m/s hasta 0,81 m/s. Mediante herramientas estadísticas como el diseño experimental, el diseño compuesto central y la utilización de la metodología de superficie de respuesta (RSM), estos investigadores consiguieron optimizar el análisis de los parámetros que afectan el desgaste (carga, velocidad y material), mostrando que la tasa de desgaste es influenciada, entre otros, por el efecto de interacción de la carga y la velocidad tangencial y por la estabilidad de la austenita, encontrando que la deformación plástica fue uno de los mecanismos de desgaste predominantes y concluyendo que la oxidación de la superficie ocurría en condiciones de carga moderada mientras que el desgaste por adhesión predominaba en condiciones de carga severa.

Mediante investigaciones enfocadas en el comportamiento de la fricción y el desgaste del acero inoxidable martensítico AISI 410, (Rajan et al, 2014) realizaron ensayos con cargas de 20, 30 y 40 kg y velocidades de deslizamiento de 0,18, 0,20, 0,24 m/s, respectivamente, con una distancia de deslizamiento total de 500 m; determinando que el coeficiente medio de

fricción del acero AISI 410, en condiciones de tratamiento térmico de normalizado y templado, está en el rango de 0,38 a 0,5. Además encontraron que la tasa de desgaste y el coeficiente de desgaste son del orden de 10^3 y 10^5 mm³/m. Aunque la mayor tasa de desgaste promedio ($13,8 \times 10^3$ mm³/m) fue observada bajo carga de 40 kg. Estos autores identificaron a través de SEM que los mecanismos de desgaste, en diferentes condiciones de carga, fueron la micro-delaminación, la adhesión y la abrasión.

En otra investigación (Arparjirasakul et al, 2014) estudió el efecto de la temperatura de revenido sobre la microestructura, dureza y características de desgaste por deslizamiento en seco del acero inoxidable martensítico AISI 440C, en un equipo *pin-on-disc*. Después de austenizar, tanto pines como discos, las muestras tipo pin fueron sometidos a revenidos a 150, 300, 450 y 600 °C durante 120 minutos cada una, y las muestras tipo disco fueron revenidas a 600 °C durante 2 horas. Para este estudio fueron utilizadas cargas de prueba de 10 y 50 N, usando una velocidad de deslizamiento de 0,5 m/s, hasta que la distancia total de los ensayos fuera de 200, 400, 600, 800 y 1000 m. Los autores encontraron que después de los tratamientos térmicos iniciales, la microestructura del acero AISI 440C consistía en martensita templada, carburos primarios y carburos secundarios. Observaron, además, que los pines sometidos a alta temperatura de revenido causaron altos valores de pérdida de masa y altas tasas de desgaste. Los mayores índices de desgaste se encontraron a la temperatura donde, tanto el pin como el disco, se revinieron a 600 °C.

Otros investigadores (Zepon et al, 2015), han evaluado la microestructura y resistencia al desgaste del acero inoxidable supermartensítico procesado por pulvimetalurgia, adicionando pequeñas cantidades de boro. Las muestras se sometieron a pruebas de desgaste abrasivo usando una máquina de rueda de caucho y chorro de arena, de acuerdo con la norma ASTM G65, para evaluar la resistencia a la abrasión a tres cuerpos. Del estudio se concluyó que la adición de boro, en la composición del acero inoxidable supermartensítico, forma precipitados del tipo boruros M₂B obteniendo un acero con mayor dureza y resistencia al desgaste.

Se han reportado estudios sobre la medición de austenita retenida por difracción de rayos X en un acero inoxidable supermartensítico y la influencia que tiene la preparación metalográfica para obtener valores reales de austenita en dichos aceros (Tolchard et al, 2015). Estos investigadores encontraron que cualquier nivel de pulido o pulido mecánico da como resultado una reducción de la fracción de austenita; demostrando, además, que cuanto más severo es el medio de lijado usado, mayor es la transformación de austenita a martensita inducida por deformación.

En estudios recientes se ha propuesto realizar tratamientos térmicos criogénicos con el propósito de mejorar la estabilidad dimensional y las propiedades mecánicas en los aceros inoxidables martensíticos, además, de mejorar la resistencia a la corrosión y el comportamiento de tribocorrosión de los mismos, consiguiendo minimizar la cantidad de austenita retenida (Ramos et al, 2017). Estos investigadores estudiaron el efecto del tratamiento térmico criogénico profundo a $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ y a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ sobre la resistencia a la corrosión y comportamiento de tribocorrosión del acero inoxidable martensítico DIN 1.4110, evaluando la microestructura, dureza, resistencia a la corrosión y comportamiento frente a la tribocorrosión. Según (Ramos et al, 2017), algunos de los aceros inoxidables martensíticos de la serie 400 muestran una buena resistencia a la corrosión en comparación con los aceros de alta resistencia y baja aleación, sin embargo, los aceros inoxidables austeníticos y superferríticos siguen mostrando mejor resistencia a la corrosión debido al mayor contenido de cromo. (Ramos et al, 2017) demostraron que mediante tratamientos criogénicos se puede disminuir la cantidad de austenita retenida y aumentar el contenido de martensita. Además, el uso de una temperatura de revenido adecuada puede disminuir la fracción de austenita retenida y convertirla en ferrita y cementita.

Estos mismos investigadores (Ramos et al, 2017), también realizaron pruebas de desgaste por deslizamiento en condiciones secas y en presencia de condiciones de medio corrosivo (tribocorrosión), en el acero inoxidable martensítico DIN 1.4110, en estado de suministro y después de realizar tratamientos térmicos, utilizando un tribómetro universal BRUKER CETR-UMT. Estos investigadores encontraron que el efecto sinérgico entre el proceso de desgaste mecánico y el efecto químico o electroquímico, provocado por el desgaste por

corrosión conducen a obtener una mayor tasa de desgaste en el material, influyendo en las propiedades del acero, ya que muestra un comportamiento de corrosión diferente en comparación con la matriz martensítica. El volumen desgastado fue mayor para las pruebas de tribocorrosión que para la prueba de desgaste en condiciones secas.

Se sabe que los aceros inoxidable supermartensíticos (AISM), ofrecen alta resistencia mecánica asociada con buena ductilidad, sin embargo, su resistencia contra la corrosión es tema de estudio actual ("Kondo et al, 2002"; "Ma et al, 2012"; "Ma et al, 2013"). En una publicación reciente, (Calderón, et al, 2017) determinaron el efecto de la temperatura de revenido (desde 550 °C - 700 °C), sobre la resistencia a la corrosión por picadura de un AISM denominado 13Cr-1Mo-0,1Nb. La contribución más importante de esta investigación fue determinar que la temperatura de revenido afecta la resistencia a la corrosión tanto intergranular como por picadura; la primera determinada a través del grado de sensibilización (*Degree of Sensitization* - DOS) y la segunda medida a través del potencial de picadura (E_p). Estos autores encontraron que existe una estrecha relación entre E_p , DOS y la cantidad de austenita revertida. En este estudio la temperatura de revenido que mayor cantidad de austenita mostró fue 650 °C, lo cual coincidió con el peor desempeño en cuanto a corrosión se refiere. Cabe resaltar que los aceros utilizados en la investigación de (Calderón, et al, 2017) son bastante similares a los utilizados en la presente investigación, diferenciándose básicamente por el contenido de Mo, ya que en la presente investigación fueron utilizados AISM con 2% Mo y en la de Calderón AISM con 1% Mo.

En general, la presente investigación se enmarca en el área de los tratamientos térmicos, transformaciones de fase en aceros inoxidable supermartensíticos y su comportamiento frente al desgaste, evaluado en un sistema tribológico pin sobre disco.

2. MARCO TEÓRICO

2.1 GENERALIDADES SOBRE LOS ACEROS INOXIDABLES

Los aceros inoxidable son aleaciones metálicas a base de hierro con adiciones de carbono variable entre el 0,02% y el 2,14 % en peso, y que contienen un mínimo de aproximadamente 12% en peso de Cr. Esta cantidad de Cr garantiza resistencia a la corrosión mediante la formación de una película de óxido pasivante (con capacidad de autoregeneración) (Davis, 2000). Una posible clasificación de los aceros inoxidable se puede realizar de acuerdo con la fase metalúrgica (o fases) predominantes, siendo estas: la ferrita, magnética, cuya estructura cristalina es BCC (cúbica centrada en el cuerpo); la austenita, no magnética, con estructura cristalina FCC (cúbica centrada en las caras) y la martensita, magnética, fase meta-estable con estructura BCC o HC (tretragonal compacta), dependiendo del contenido de carbono (Di Caprio, 1999), además de algunas partículas de segunda fase precipitadas. En este sentido, los aceros inoxidable pueden ser: martensíticos, austeníticos, ferríticos, dúplex (con estructura de austenita y ferrita), y endurecibles por precipitación.

Según el organismo internacional de normatividad AISI-SAE (por su sigla en inglés *American Iron and Steel Institute - Society of Automotive Engineers*), los aceros inoxidable pueden ser clasificados por series identificadas por números, siendo estas las series 200, 300 y 400. A continuación, se hace una breve descripción de los aceros inoxidable martensíticos, tomando como referencia la fase cristalina o microestructura presente.

2.1.1 Aceros inoxidable martensíticos

Los aceros inoxidable martensíticos son aleaciones magnéticas, con matriz martensítica, que contienen entre 12 y 17 % en peso de Cr, 0 a 4 % en peso de Ni y 0,1 a 1,0 % en peso de C. Actualmente, existen también aceros inoxidable martensíticos especiales de bajo C ($C < 0,03\%$), conteniendo elementos de aleación como Mo, V, Nb, Al y Cu que se agregan para mejorar propiedades específicas como la resistencia a la corrosión, la resistencia mecánica,

la maquinabilidad y la dureza a través del refinamiento de grano. La dureza de la martensita se debe principalmente al contenido de carbono, mientras que la templabilidad es determinada por otros elementos de aleación (Dalmau et al, 2018). Dependiendo de la cantidad de carbono presente en la aleación, la estructura cristalina de la martensita puede ser tetragonal compacta o cúbica de cuerpo centrado (Castro & De Cadeney, 1974), siendo que, entre menos carbono más cubico es el reticulado (como en el caso de los AISM que poseen menos de 0,03% C). En la Tabla 1 se muestra el efecto del contenido de carbono sobre la dureza de aceros inoxidable martensíticos convencionales.

Tabla 1. Efecto del contenido de carbono sobre la dureza de la martensita en aceros 12 Cr 0,25 Si 0,02 N (% en peso), después de enfriamiento desde 1050° C. (Modificado)(Castro & De Cadeney, 1974).

Contenido de Carbono (%)	0,068	0,133	0,206	0,450	0,600
Dureza (HV ₁₀)	364	462	480	580	620

Para obtener una estructura martensítica, es necesario que la aleación sea enfriada a partir del campo austenítico (zona γ del diagrama de fases Fe-Cr, ver Figura 1) y de manera rápida para evitar la difusión de los elementos intersticiales (especialmente el C) y la consecuente descomposición de la austenita FCC en ferrita BCC y carburos.

De acuerdo con esa condición, se espera que en aleaciones con bajos porcentajes de carbono y con contenidos de Cr por encima del 12%, no haya posibilidad de obtención de martensita porque las composiciones estarían por fuera del campo austenítico. Sin embargo, el contenido de Cr de algunos aceros inoxidable martensíticos especiales puede superar el 12%, eso es posible gracias a que la aleación es balanceada con la adición de elementos gammágenos como Ni y/o N entre otros, que aumentan el campo de fase austenítica (área γ de la Figura 1) (Dalmau et al, 2018).

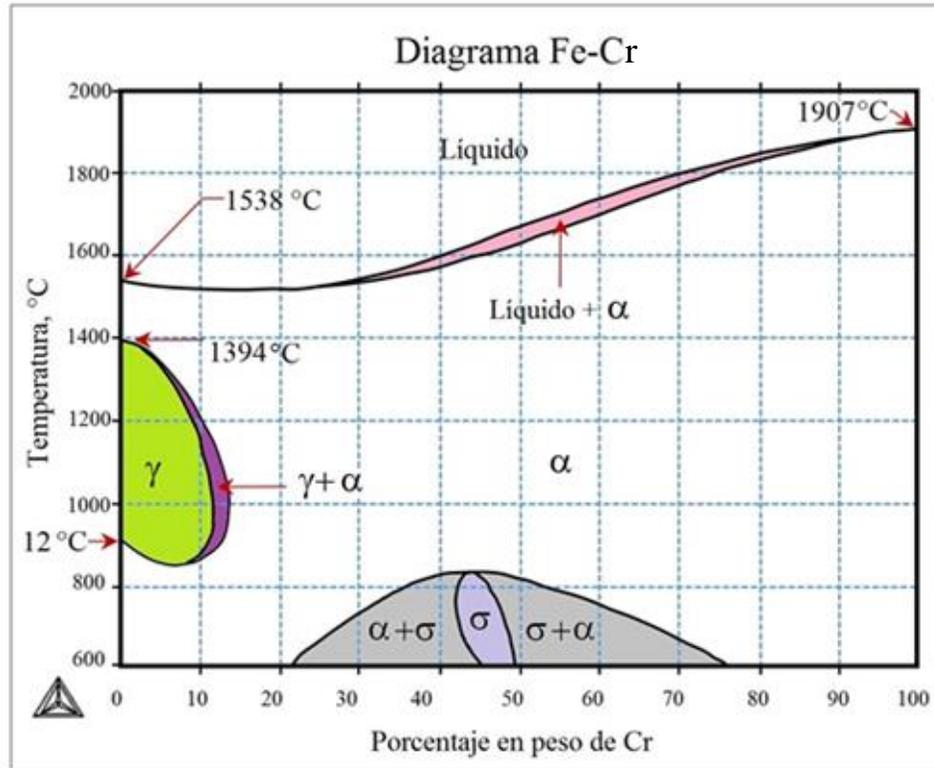


Figura 1. Diagrama de fases Fe-Cr; calculado con *Thermo-Calc* ©, apoyado en la base de datos termodinámica PBIN. (Modificado) (Calphad, 2014)

2.2 ACEROS INOXIDABLES SUPERMARTENSÍTICOS (AISM)

Históricamente, las primeras aleaciones de AISM fueron diseñadas a mediados de la década de los 90s por investigadores financiados por la petrolera Noruega STATOIL. Su principal aplicación fue en la parte de exploración de petróleo *offshore* (actividad costa afuera). Los AISM nacen de la necesidad de mejorar las propiedades de los aceros inoxidables martensíticos tradicionales, como son los AISI/SAE 410 y 420, específicamente su soldabilidad, resistencia a la corrosión y ductilidad. Convirtiendo los AISM en una alternativa para complementar y/o sustituir los aceros inoxidables dúplex, que generalmente son más costosos, por el alto contenido de Cr, y más difíciles de producir (Tvrđy et al, 2002).

Los AISM son materiales con bajos porcentajes de carbono ($C < 0,03\%$), lo cual disminuye la posibilidad de que ocurra la precipitación de carburos de Cr, confiere buena soldabilidad y

aumenta la resistencia a la corrosión. Adicionalmente, estos materiales pueden contener hasta 2,5% de Mo, lo que ayuda a aumentar aún más la resistencia a la corrosión, y hasta 5% de Ni, lo que aumenta el campo austenítico, favoreciendo la transformación de martensítica durante el temple y a su vez garantiza la formación de austenita revertida durante los tratamientos posteriores de revenido, confiriendo mejorada ductilidad a temperatura ambiente (Carrouge, 2002). Por otra parte, los AISM contienen un mínimo de 11% Cr lo que los hace más económicos que las series de aceros con mayores contenidos de este elemento. Esta combinación de factores mecánicos, químicos y físicos los hace bastante atractivos para su uso en diferentes aplicaciones industriales.

Como se mencionó anteriormente, para obtener una estructura martensítica (en este caso en los AISM), antes debe haber formación total o parcial de austenita, la cual transformará en martensita durante el enfriamiento acelerado. No obstante, el bajo nivel de carbono, ($C < 0,03\%$) y el contenido de Cr (aproximadamente 13%), afectan la estabilidad de la fase austenítica, teniendo que recurrir a la adición de elementos gammágenos (en este caso Ni), que amplían el campo austenítico, evitándose la formación de ferrita δ , no deseable, si se quiere obtener buenas propiedades mecánicas, estabilidad durante el trabajo en caliente y buena resistencia a la corrosión (Kondo et al, 1999).

2.2.1 Fases presentes en los aceros inoxidable supermartensíticos

El sistema hierro-cromo mostrado en la Figura 1 (sección 2.1), es el punto de partida para describir la estabilidad de las fases de los aceros inoxidable en general, por ser el Cr el principal elemento de aleación. En la Figura 1 se muestra un diagrama de equilibrio para el sistema Fe-Cr, calculado mediante software de simulación termodinámica *Thermo-Calc*®. En ese diagrama se pueden apreciar las posibles fases en equilibrio termodinámico para diferentes combinaciones, en peso, de hierro y cromo a diferentes temperaturas. (CALPHAD, 2014). Por lo tanto, en el estado sólido y dependiendo de la temperatura y de los porcentajes de hierro y cromo presentes en la aleación, las posibles fases sólidas de equilibrio son: austenita (γ), ferrita alfa (α), fase sigma (σ) y las mezclas $\gamma + \alpha$ y $\alpha + \sigma$. En sección posterior (2.3.2) se mostrará como la adición de níquel amplía el campo austenítico en el sistema Fe-

Cr, permitiendo la transformación martensítica durante el enfriamiento rápido (Kondo et al, 1999).

A continuación, se describen cada una de las fases presentes en los AISM y sus propiedades.

2.2.1.1 Martensita

La martensita es la fase predominante deseada en los aceros inoxidables martensíticos. Su presencia se debe a la transformación adifusional de la austenita durante el enfriamiento rápido hasta la temperatura ambiente (Vilaça, 2016); sin embargo, esta fase también puede ser adquirida por deformación de la fase austenítica. Esta transformación se define como un cambio estructural de primer orden en estado sólido, caracterizado por su naturaleza distorsiva, donde no hay lugar a la difusión de elementos químicos, prevaleciendo cinética y morfológicamente la energía de deformación por desplazamientos del tipo cizalla. La formación de placas de martensita exige de esfuerzos multiaxiales de tensión y cizalladura lo que da lugar a mecanismos de maclado y deslizamiento. La formación de placas por deslizamiento solo requiere la existencia de esfuerzos cortantes, mientras que la formación de las placas macladas requiere además, de la existencia de esfuerzos axiales (Torres et al, 2014). La Figura 2 muestra la representación esquemática de un cizallamiento no homogéneo e invariante de la red por: (a) maclado interno y (b) deslizamiento interno dentro de las placas martensíticas (Moya, 1979).

Son pocos los estudios sobre la cinética de transformación de la martensita en aceros supermartensíticos, sin embargo, algunos trabajos pueden ser encontrados en la literatura. (Bojack et al, 2012), realizaron un análisis *in-situ* de las transformaciones de fase en un acero inoxidable supermartensítico 13Cr6Ni2Mo, utilizando las técnicas: termo-magnética, dilatometría y difractometría de rayos X a alta temperatura (HT-DRX). Se sabe que, durante el enfriamiento, la martensita se formará a partir de la austenita mediante un proceso de cizallado. En este estudio se encontró, por dilatometría, que el cambio pronunciado en la longitud de las muestras durante el enfriamiento se debió a la formación de martensita, ya que no se espera que se forme ninguna otra fase difusional debido al alta de enfriamiento.

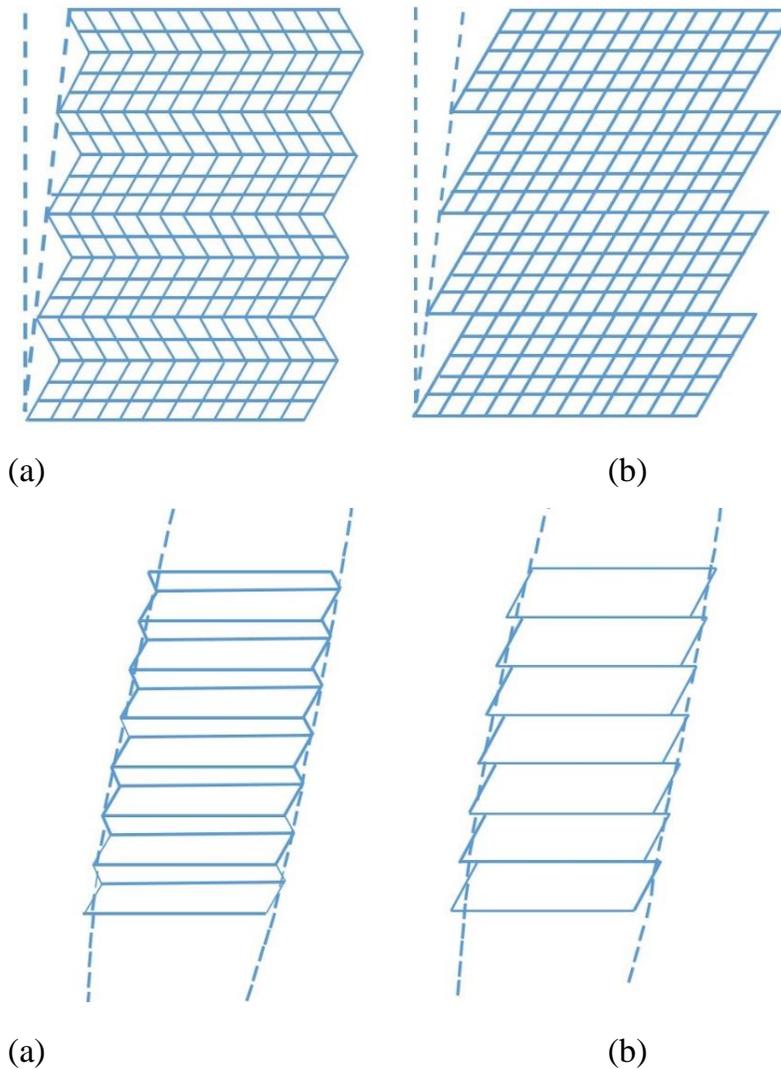


Figura 2. (a) Maclado interno y (b) deslizamiento interno dentro de las placas martensíticas durante el tratamiento térmico. (Modificado) (Moya, 1979)

La formación de martensita es un proceso de desplazamiento, donde la martensita en la superficie está menos restringida que dentro del volumen del material (Bojack et al,2012). Estos investigadores afirman que posiblemente la formación de martensita en la superficie de la muestra (detectada por difracción de rayos X), se debe a la relajación de las tensiones de transformación en la superficie de la muestra. La característica adifusional de la transformación martensítica implica que no hay una mezcla aleatoria de átomos durante el cambio estructural, es decir, la fase final permanece con la misma composición química y defectos cristalinos provenientes de la fase inicial (Moya, 1979).

La Figura 3 presenta el desplazamiento de los átomos durante una transformación martensítica. Allí se observan las nuevas posiciones de los átomos (círculos llenos) y las posiciones primitivas (círculos vacíos). Se puede definir la transformación indicando el plano (hkl) que separa la red original no transformada de la red transformada, la dirección de la cizalladura y la amplitud de la cizalladura. Casi todos los mecanismos para la transformación martensítica están dirigidos a producir una deformación en un plano invariante o plano no transformado (Zapata, 2011).

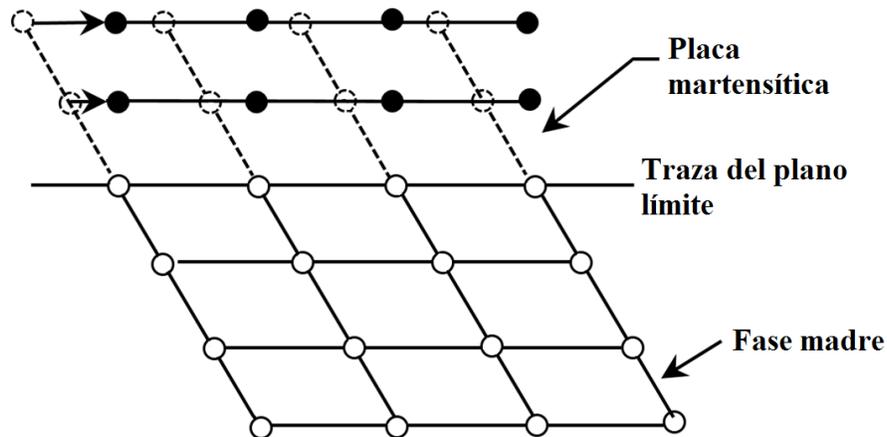


Figura 3. Representación esquemática del desplazamiento de los átomos en la formación de una placa martensítica (Zapata, 2011).

La Figura 4, muestra como la martensita se forma en listones finos y paralelos entre sí. Cuando las aleaciones contienen aproximadamente 0,6% de carbono o un poco menos, estos listones finos se encuentran en bloques y las láminas se agrupan en entidades estructurales más grandes, llamadas bloques o paquetes (Maki et al, 1980).

La martensita en aceros inoxidables supermartensíticos es relativamente blanda debido a su bajo contenido de carbono ($C < 0,03\%$ en peso) y es sabido que al aumentar el contenido de carbono la dureza de la martensita aumenta drásticamente, propiedad que se ve afectada además por la presencia de nitrógeno. En la práctica, los AISM son tratados térmicamente con el fin de alcanzar la microestructura y por consiguiente las propiedades deseadas. Las mejores propiedades se obtienen cuando el temple se produce desde cerca de la temperatura AC_1 , que para estas aleaciones se encuentra en el rango de $580\text{ }^\circ\text{C}$ a $650\text{ }^\circ\text{C}$. Por lo tanto, las

propiedades mecánicas también se ven comprometidas cuando el material recibe un temple desde temperaturas muy altas, a través de la transformación de la austenita que se convierte en martensita durante el enfriamiento y/o la deformación mecánica posterior (Toussaint et al, 2002), sin embargo, la pérdida de la resistencia a la corrosión es mínima, pues la precipitación de carburos o nitruros es limitada debido a la poca concentración de carbono y nitrógeno.

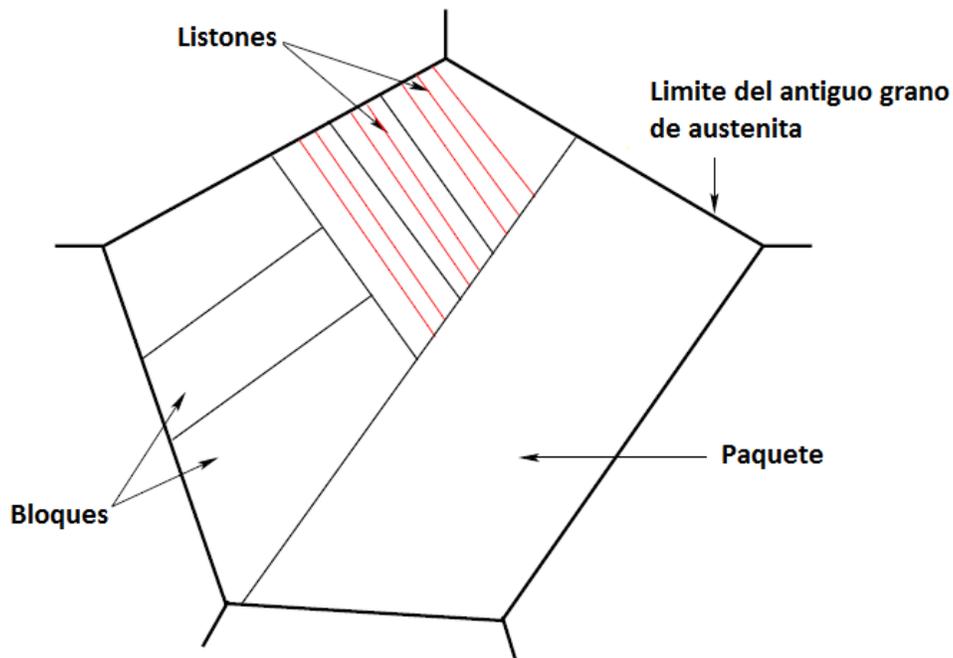


Figura 4. Ilustración esquemática de las características microestructurales de los listones de martensita. (Modificado) (Maki et al., 1980).

El bajo contenido de carbono de los AISM y el tratamiento térmico adecuado garantizan temperaturas de transición reducidas, de modo que se puede lograr una tenacidad satisfactoria, incluso a bajas temperaturas, como se muestra en la Figura 5, donde los AISM están representados por las líneas a trazos.

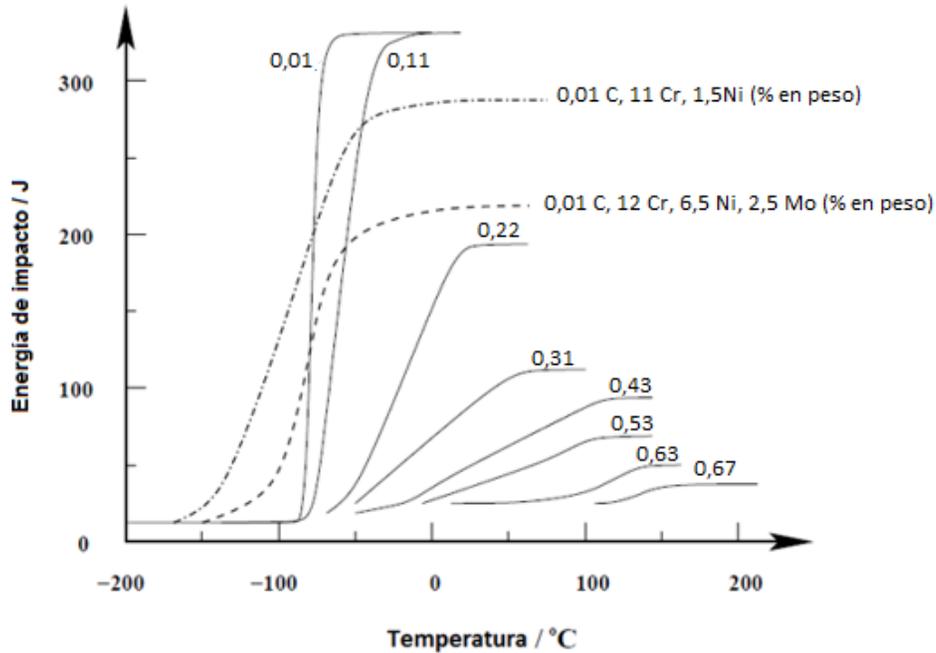


Figura 5. Influencia del contenido de carbono sobre la resistencia al impacto evaluada en un ensayo tipo Charpy V-notch; (Modificado) ("Ribenolt et al, 1951"; "Woollin, 1998").

2.2.1.2 Austenita retenida y austenita revertida

Para generar una microestructura mayoritariamente martensítica en los AISM, el material debe ser templado desde temperaturas donde la austenita es estable (1050 °C en el presente proyecto). Como es esperado después del temple, un amplio porcentaje de la matriz se transforma en martensita BCC (por ser material de bajo carbono), sin embargo, queda otra parte de la matriz que no logra transformarse en martensita y continúa como fase austenítica a temperatura ambiente, esa austenita se denomina austenita retenida (retenida durante el temple), la cual es bastante fina (de tamaño nanométrico) y dispersa, lo que la hace difícil de ser detectada por difracción de rayos X. En este punto aún no se habla de austenita revertida (Ilo et al, 2011).

Además del temple, los aceros martensíticos y súper martensíticos, en general, deben pasar por tratamiento térmico de revenido, el cual se lleva a cabo en temperaturas intercríticas (en los límites entre las transformaciones γ y α) para conferir ductilidad. Durante el tratamiento de revenido, el material entra en un campo donde coexisten las dos fases ($\gamma+\alpha$), en la cual la

fase γ_{rev} es denominada específicamente austenita revertida mientras permanece en esa temperatura. Terminado el tiempo de revenido el material es enfriado de nuevo hasta temperatura ambiente. Durante ese enfriamiento una parte de la austenita revertida se conserva a temperatura ambiente, siendo denominada también como austenita retenida (retenida por revenido) y otra se convierte de nuevo en martensita, obteniéndose finalmente una microestructura compuesta de martensita revenida, austenita retenida (o revertida) y carburos de Cr que se formaron también durante el revenido (Ilo et al, 2011). En el presente trabajo la austenita detectada por DRX será identificada como revertida.

Las propiedades mecánicas de los AISM, en particular la ductilidad, tienen gran dependencia de la cantidad de austenita retenida, relacionada con el tratamiento térmico empleado. Cuando se hace el tratamiento térmico inicial de solubilización y temple a los AISM, se obtiene una microestructura martensítica, lo cual genera esfuerzos residuales internos, obteniéndose un material frágil y de dureza relativamente alta (Vilaça, 2016). Por tanto, posterior al temple se debe realizar un tratamiento térmico de revenido, cuya temperatura oscila entre los 600 y 700 °C, con el propósito de obtener austenita revertida y martensita revenida, la cual mejorará la tenacidad del acero tratado.

Las propiedades mecánicas también pueden ser modificadas mediante tratamientos criogénicos después del temple. (Zheng et al, 2015), estudiaron el efecto del tratamiento criogénico en la formación de austenita revertida en aceros inoxidable supermartensíticos. El tratamiento criogénico se refiere al proceso de enfriamiento en temperaturas criogénicas (< 190 °C) de un material, generalmente usando nitrógeno líquido. La ventaja de este proceso es su simplicidad, bajo costo y amigable ambientalmente. (Zheng et al, 2015) encontraron la mayor cantidad de austenita revertida a una temperatura de revenido 700 °C (las temperaturas estudiadas por estos autores variaron de 550 °C a 750 °C). La fracción volumétrica y el tamaño de la austenita revertida aumentan con el aumento de la temperatura de revenido y ambos alcanzan el valor máximo a 700 °C, disminuyendo ambas cuando la temperatura supera los 700 °C. En la Tabla 2 se muestra la fracción de volumen de austenita revertida en aceros experimentales AISM (Jiang et al., 2013). Nótese que en este trabajo se reporta la existencia de cierta cantidad de austenita retenida después del temple desde los 1050 °C.

Tabla 2. Fracción de volumen de austenita revertida en AISM para diferentes tratamientos térmicos (Jiang et al., 2013).

Tratamiento térmico	Fracción de volumen de austenita revertida (%)
Temple a 1050 °C + Revenido a 550 °C	12,48
Temple a 1050 °C + Revenido a 600 °C	18,63
Temple a 1050 °C + Revenido a 650 °C	30,93
Temple a 1050 °C + Revenido a 700 °C	31,19
Temple a 1050 °C + Revenido a 750 °C	24,33

Como se mencionó anteriormente, el carbono se encuentra en bajas cantidades en los AISM ($C < 0,03\%$); por lo tanto, el Ni puede ser adicionado como elemento austenizador, favoreciendo la formación de una microestructura martensítica a temperatura ambiente. Algunos autores muestran que la austenita revertida aumenta la dureza del acero, especialmente a bajas temperaturas. Además, esta estructura aumenta el factor de seguridad contra la fragilización causada por sulfuro (*Sulfide Stress Cracking*), incluso si la capa pasiva del acero se rompe (Yuan et al., 2012).

El estudio de la influencia de las austenita retenida y revertida en los AISM y su cuantificación mediante diversas técnicas, ha tomado especial interés por parte de varios grupos de investigación en el campo de las transformaciones de fases. (Sicupira et al, 2016) estudiaron el efecto que tiene la temperatura de revenido sobre la transformación de la austenita revertida y su cuantificación mediante técnicas como la difracción de rayos X y la saturación magnética, lo cual permitió determinar que la cantidad de austenita aumenta en determinado intervalo de temperaturas de revenido hasta alcanzar una determinada temperatura donde la cantidad, por el contrario, comienza a disminuir, es decir, existe un pico máximo de austenita revertida que no necesariamente es la de mayor temperatura. Varios autores ("Leem et al, 2001"; "Calderón et al, 2017" y "Calderón, 2016"), coinciden en que la cantidad de austenita revertida, medida a temperatura ambiente, aumenta con el aumento de la temperatura de revenido hasta determinado punto y después cae considerablemente. En ese caso se considera que la austenita formada en altas temperaturas de revenido, no posee la

capacidad de permanecer estable cuando el material se enfría rápidamente hasta la temperatura ambiente. Por lo tanto, la determinación de la formación de cierto contenido de austenita revertida es de alto valor tecnológico.

En la Figura 1 se mostró el diagrama de fases Fe-Cr; a continuación, se muestra como esos campos pueden ser modificados a partir de la adición de otros elementos de aleación, en el caso de los AISI esa modificación se obtiene mediante la adición de Ni, C y Mo, siendo los dos primeros elementos de carácter gamágeno. Desde la Figura 6 a la Figura 8 se muestra la influencia de la adición de Ni, C y Mo sobre el campo austenítico (γ) y sobre el campo mixto ($\gamma+\alpha$) en el diagrama Fe-Cr.

De acuerdo con la Figura 6, la adición de Ni desplaza la temperatura de formación de austenita de forma substancial (ver Figura 1). Para 12% Cr la formación de fase γ durante calentamiento comienza aproximadamente en 900 °C; por otro lado, en el campo con adición de 6% de Ni (Figura 6), esa temperatura de inicio de fase γ disminuye hasta aproximadamente 700 °C.

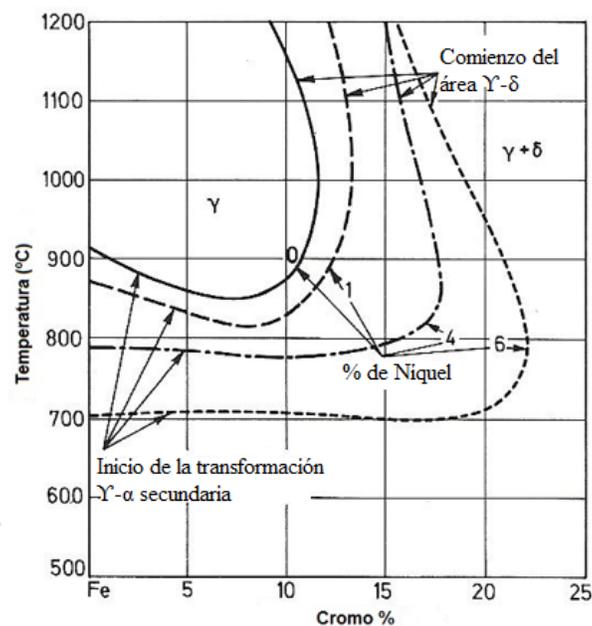


Figura 6. Influencia del contenido de Ni sobre el campo de la fase austenítica (γ) en el sistema Fe-Cr. (Modificado) (Folkhard, 1988).

De la Figura 7 se observa que el carbono también posee alto potencial austenitizante. Es de anotar, que para una aleación con aproximadamente 12% Cr, en la temperatura de inicio en el campo intercrítico $\gamma + \alpha$, en el sentido de calentamiento, para un acero con 0,01% C (Figura 7(a)) comienza por los 870 °C, mientras que para un acero con 0,05% C (campo de inicio de la transformación γ , Figura 7(b)), disminuye para aproximadamente 820 °C.

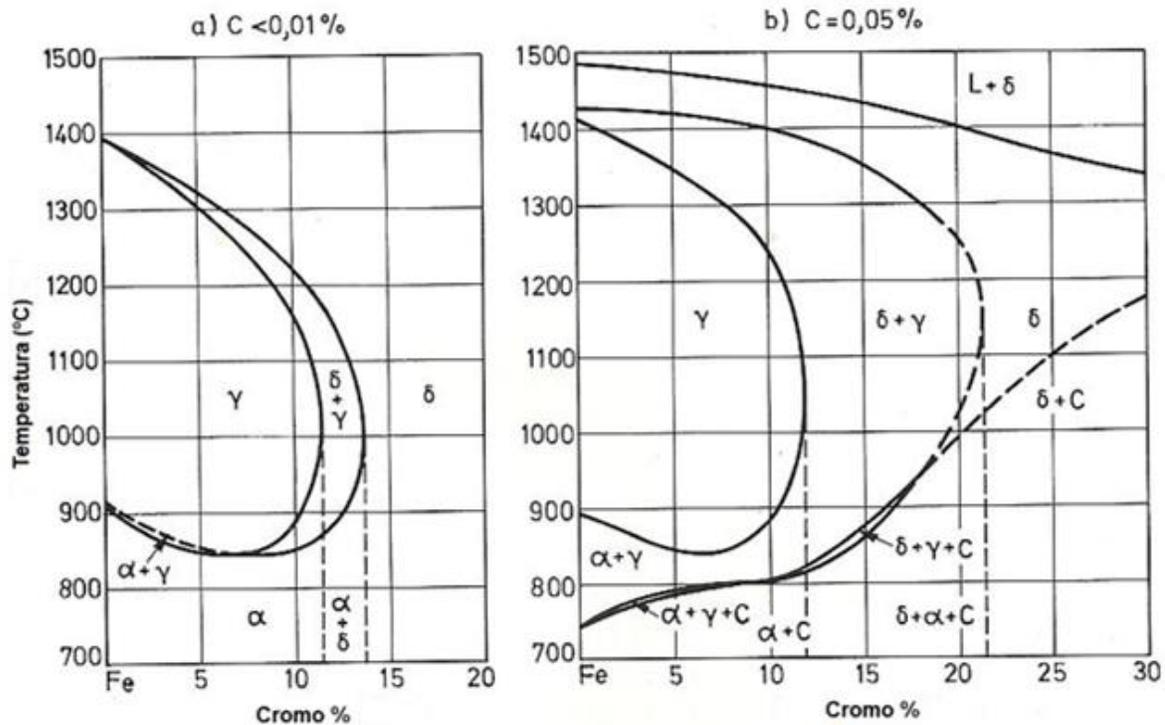


Figura 7. Campos de fases α (ferrita alfa), (ferrita delta), γ (austenita) en el diagrama Fe-Cr con a) contenido de C < 0,01% y b) 0,05% C. (Folkhard, 1988)

En la Figura 8 se muestra claramente como la adición de Mo, ampliamente utilizado en los aceros inoxidable para aumentar su resistencia a la corrosión, disminuye el campo austenítico en pro del aumento de la fase ferrítica. Por lo tanto, el Mo, por ser un fuerte estabilizador de ferrita, es necesario ser balanceado con la adición de otros elementos estabilizadores de austenita, como el carbono, el nitrógeno o el níquel (Vilaça, 2016). Para el caso de 0% C y 0,1% C no sería posible obtener una microestructura 100% austenítica con la adición de 2% Mo, que es la cantidad de Mo adicionada a los materiales investigados en este proyecto, por tanto, la adición de Ni es crucial para balancear los campos de fases de forma conveniente (Folkhard, 1988).

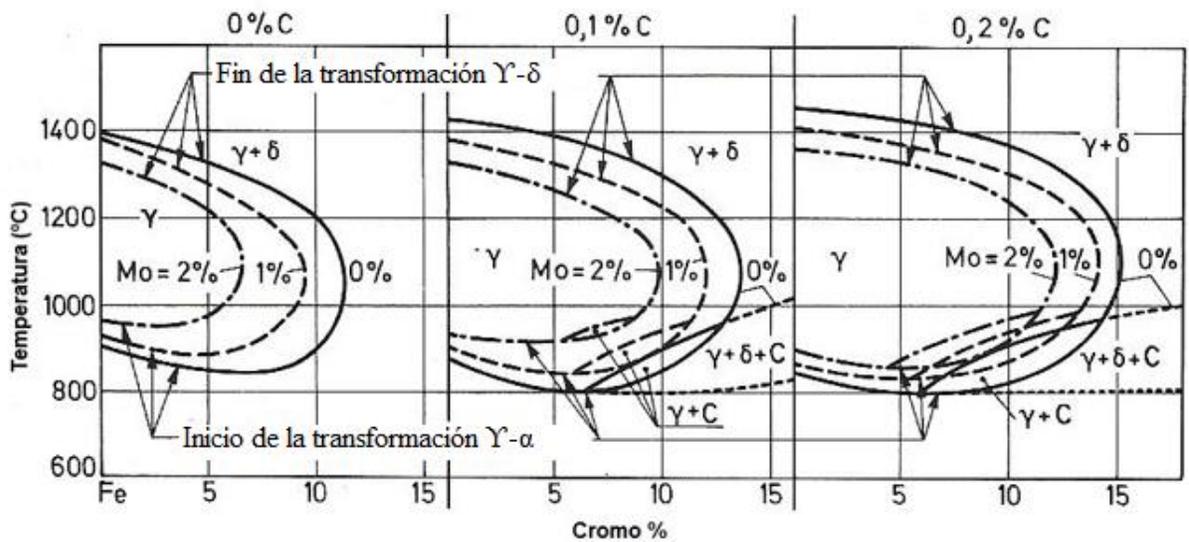


Figura 8. Influencia del Mo y C sobre la expansión del campo de fase austenítica en el sistema Fe-Cr. (Folkhard, 1988)

Finalmente, en las Figura 9 a) y b) respectivamente, se muestra una sección de un diagrama de fases Fe-Cr-Ni, conteniendo Ni en relación al Cr de 3:1 y una sección del sistema Fe-Cr (sin Ni). Allí la línea punteada en color rojo detalla las fases en equilibrio para una composición de 12% Cr y 4% Ni. Nótese que, en relación con el diagrama Fe-Cr, el sistema con Ni posee un campo de $\gamma+\alpha$ mayor (parte inferior de la zona austenítica o γ -loop). La línea punteada en rojo atraviesa ese campo, el cual corresponde al intervalo de temperaturas de transición de ferrita para austenita en sentido de calentamiento (temperaturas Ac_1 y Ac_3 , demarcadas por las líneas rectas horizontales en color verde).

De la Figura 9 se observa que los aceros inoxidable martensíticos estabilizados con Ni poseen la capacidad de transformar austenita revertida durante el revenido (en temperaturas ligeramente arriba de Ac_1) y posteriormente estabilizar cierta cantidad de esta austenita, cuando el material es enfriado hasta la temperatura ambiente. Teniéndose en cuenta que los AISM, además de contener Ni, también contienen Mo, se esperan algunas diferencias con respecto al γ -loop mostrado en la Figura 9 a), una vez que la adición de Mo tiende a disminuir el campo γ (Figura 8).

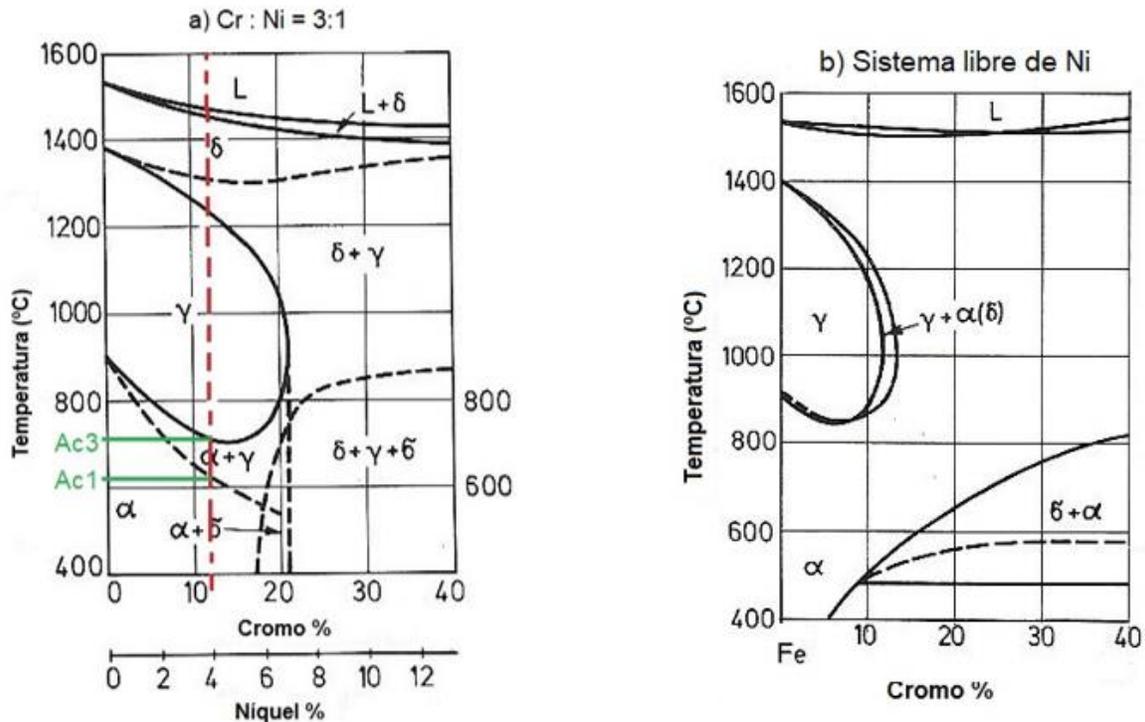


Figura 9. Comparación entre diagramas de equilibrio a) Fe-Cr-Ni y b) Fe-Cr (Modificado) (Folkhard, 1988)

2.2.1.3 Ferrita

Las ferritas delta (δ) y alfa (α) se caracterizan por tener estructura BCC. La ferrita- δ depende principalmente de la composición química y de la tasa de enfriamiento durante la solidificación, por lo que es formada desde la temperatura líquida, mientras que la ferrita alfa es aquella que se forma a partir de la austenita bajo enfriamientos lentos, o por el hecho del acero tener bajo contenido de carbono. La microestructura de las dos fases tiene un aspecto diferente, influyendo de manera distinta en las propiedades del material. En general, la ferrita- δ no es benéfica para los aceros inoxidable martensíticos, porque afecta las propiedades mecánicas del material, causando empobrecimiento de cromo en las zonas adyacentes, por la formación de carburos, además de reducir la resistencia al impacto. Por estas razones, se hace necesario predecir la cantidad de ferrita- δ presente en los AISM (Carrouge et al, 2002). Por otro lado, el níquel es un elemento clave en el diseño de aleaciones supermartensíticas favoreciendo el campo de expansión de la austenita, hasta el punto de

llegar a evitar la formación de ferrita. Durante el enfriamiento en condiciones de equilibrio, o cerca del equilibrio, la fase austenítica se transforma en ferrita (α) (Calderón, 2016). En la Figura 10 se presenta la influencia del porcentaje de níquel (0%, 1%, 4%, 6% Ni), para el sistema hierro-cromo con 0,05% de C, donde es posible observar que en la medida que el porcentaje de níquel aumenta el campo de austenita también aumenta.

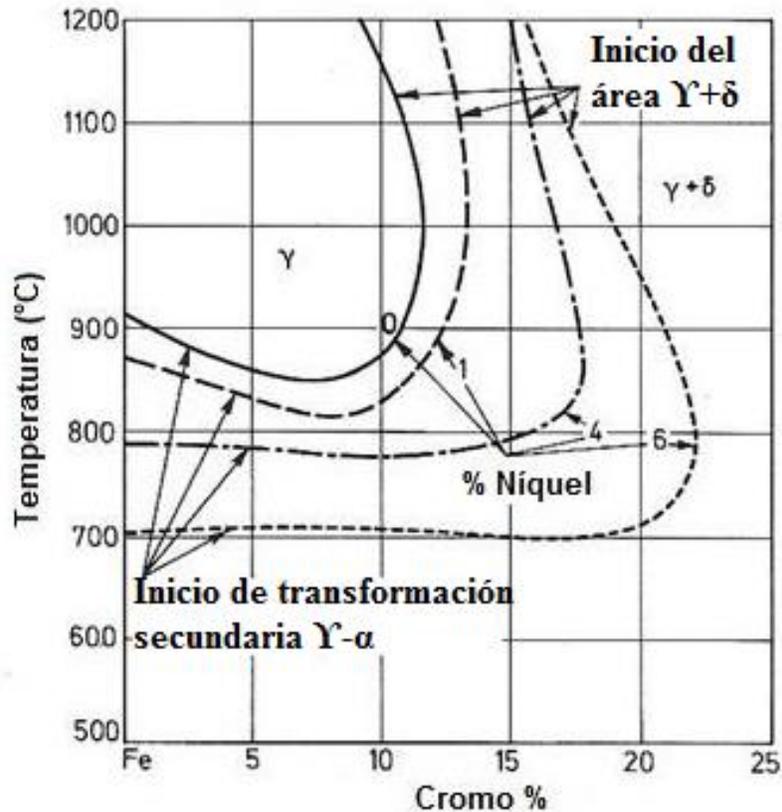


Figura 10. Influencia del contenido de Ni sobre el campo de la fase austenítica en el sistema Fe-Cr. (Modificado) (Calderón, 2016).

2.3 EL NIOBIO COMO ELEMENTO DE ALEACIÓN Y SU INFLUENCIA EN LOS AISM

El niobio se encuentra en la tabla periódica con número atómico 41. Este es el metal refractario más liviano y tiene una temperatura de fusión relativamente alta (2468 °C). La aplicación más importante del niobio es como elemento de aleación para aumentar la resistencia mecánica de los aceros al carbono a través de la disminución del tamaño de grano,

sin comprometer sus características de ductilidad (CBMM. Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração, 2017). Estos aceros son utilizados principalmente en la industria automotriz, en la construcción de tuberías y en estructuras de gran tamaño. El niobio, en pequeñas cantidades, aumenta la soldabilidad y la conformación mecánica del acero (Oliveira, 2015).

Algunos investigadores, (Ma et al., 2012), han estudiado las propiedades mecánicas del AISM con Nb y bajo contenido de N, donde pudieron obtener una buena combinación de resistencia mecánica, tenacidad y resistencia a la corrosión mejorada. Las estructuras que emplean acero conteniendo niobio pueden ser más livianas, por lo tanto son materiales fabricados con mayor eficiencia energética y desempeño ambiental (CBMM. Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração, 2017).

2.4 TRIBOLOGÍA, TIPOS, MODOS Y MECANISMOS DE DESGASTE

La Tribología es la ciencia relacionada con el estudio de la fricción, la lubricación y el desgaste de piezas en contacto directo y movimiento relativo. El principal propósito de los investigadores involucrados en estudios tribológicos ha sido elaborar modelos matemáticos que permitan entender el comportamiento del desgaste en pares deslizantes, y así poder predecir la vida útil de los componentes mecánicos, reduciendo costos de mantenimiento en la industria. Por su parte, el desgaste no es una propiedad intrínseca del material, sino una característica del sistema de tribológico como tal, del cual hacen parte parámetros dinámicos, ambientales y del material, entre otros (Eyre, 1978).

El desgaste de una pieza o material puede ser evaluado de forma cuantitativa a través de ensayos, mediante la medición del volumen de material perdido y cualitativamente, examinando la superficie desgastada, con la ayuda de técnicas de caracterización como: microscopía óptica (MO) y microscopía electrónica de barrido (SEM), perfilometría, difracción de rayos X, entre otras. El grado de desgaste se determina mediante la tasa de desgaste, la tasa de desgaste específica o un coeficiente de desgaste. Se define la tasa de

desgaste como el volumen de desgaste por unidad de distancia recorrida en un ensayo pin sobre disco. La tasa de desgaste específica se define como el volumen de desgaste perdido por unidad de distancia y carga unitaria. El coeficiente de desgaste se define como el producto de la tasa de desgaste específica dividida por la dureza del material que está siendo desgastado (Kato & Adachi, 2010). Las distribuciones de tasas de desgaste específicas de materiales metálicos en contacto deslizante, bajo diferentes condiciones de lubricación se resumen en el esquema de la Figura 11. Allí se observa una amplia distribución, en el rango de 10^{-15} a 10^{-1} $\text{mm}^3/\text{N.m}$, como consecuencia de las diferencias en los estados de lubricación.

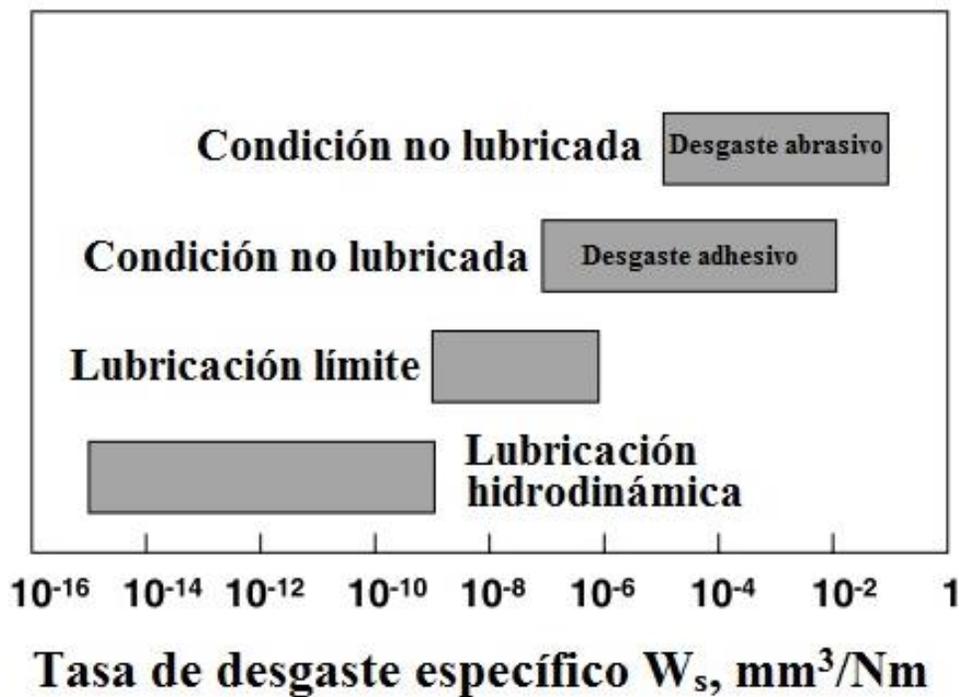


Figura 11. Comportamiento de la tasa de desgaste específico de materiales metálicos en contacto deslizante bajo diferentes condiciones de lubricación. (Modificado) (Kato et al, 2010).

En el gráfico de la Figura 12 se puede apreciar que el desgaste puede cambiar drásticamente cuando se introducen pequeños cambios en las condiciones de contacto en el tribosistema. (Kato et al, 2010) destacan tres tipos de desgaste y tres tipos de rugosidad. La curva tipo I en la Figura 12 muestra un comportamiento constante del desgaste (en términos de pérdida de volumen) durante todo el proceso.

El desgaste tipo II presenta una transición de tasa, inicialmente alta, finalizando en un comportamiento constante a partir de distancias intermedias. Este tipo de desgaste es muy común en los metales. En el desgaste tipo III se aprecia una transición de desgaste leve a catastrófico, a medida que aumenta la distancia de deslizamiento; este desgaste se presenta a menudo en materiales cerámicos.

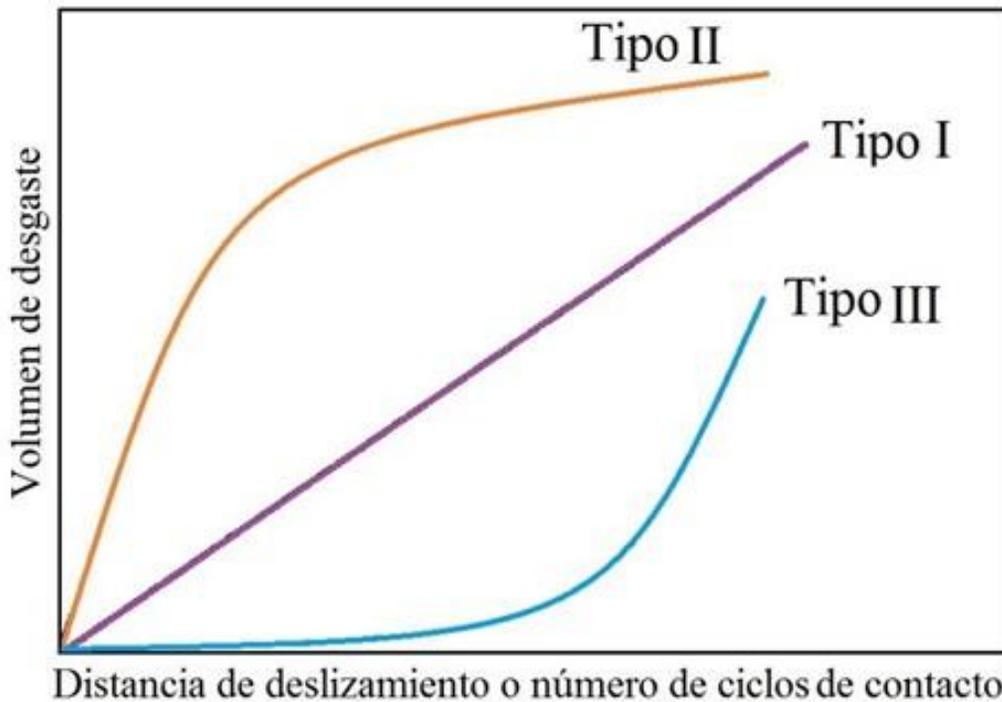


Figura 12. Posibles comportamientos del desgaste de un material en función de la distancia de deslizamiento o del número de ciclos de contacto (Modificado) (Kato et al, 2001)

La tasa de desgaste puede variar drásticamente en una de las superficies de contacto o en ambas debido a factores tales como la rugosidad, la carga, la velocidad y el entorno (tribosistema). En lo que respecta al efecto de la rugosidad sobre las superficies de desgaste, se aprecian tres tipos de comportamientos como se muestra en las curvas de la Figura 13. En el comportamiento tipo I se puede ver un desgaste constante, donde la rugosidad superficial no cambia del valor inicial. En la variación tipo II se observa un aumento de la rugosidad de la superficie hasta llegar a un valor fijo a medida que aumenta la distancia de deslizamiento. La curva tipo III muestra que la rugosidad superficial disminuye drásticamente al inicio del proceso de desgaste, haciéndose constante desde distancias de deslizamiento intermedias a

bajas. Este comportamiento es similar al usado en metalografía en la preparación de muestras para el estudio de materiales por microscopía.

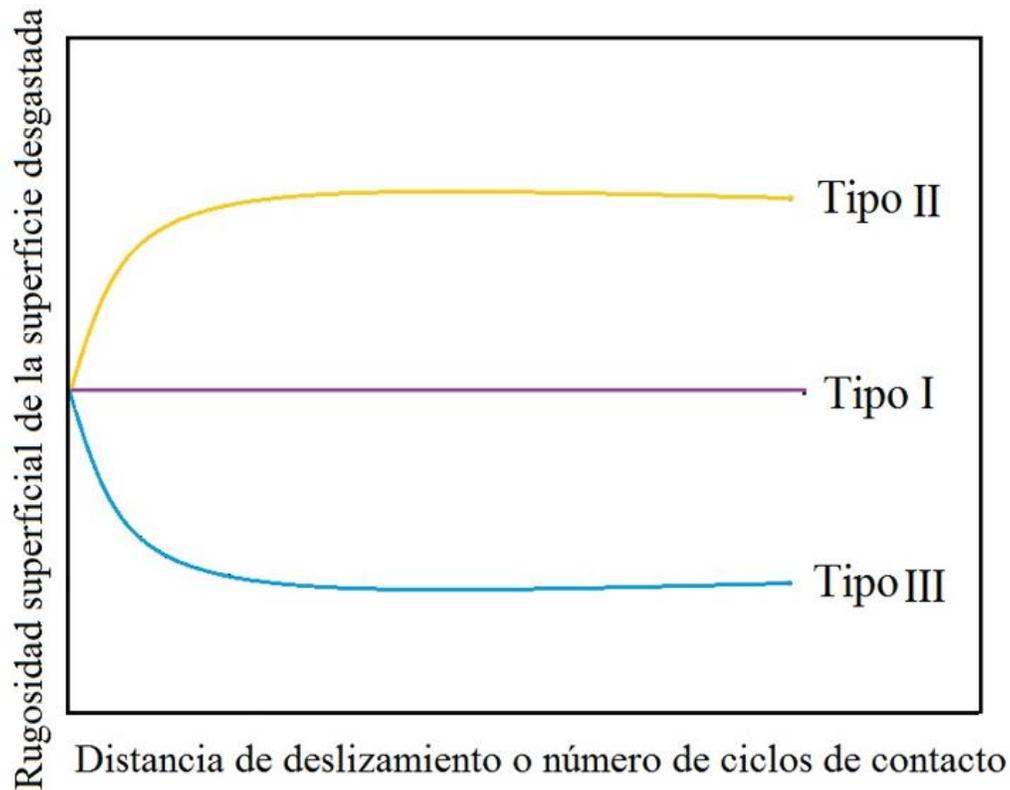


Figura 13. Tres formas representativas de la variación de la rugosidad superficial a medida que avanza el proceso de desgaste en función de la distancia de deslizamiento. (Modificado) (Kato et al, 2010)

2.4.1 Desgaste abrasivo

La abrasión ocurre cuando partículas duras penetran en la superficie opuesta y se desplazan sobre ella provocando pérdida de material en forma de virutas (escombros o crea hendiduras o surcos) alargadas en el material. El daño se describe a menudo como *scratching*, *scoring*, o *gouging* dependiendo principalmente de la severidad del daño (Eyre, 1978). Cuando se tiene contacto deslizante entre superficies idealmente lisas del mismo material dúctil, se pueden presentar surcos paralelos en la superficie de desgaste después del proceso de desgaste. En este caso, los picos y valles propios del perfil de rugosidad coinciden bien con las superficies en contacto, como se muestra en la Figura 14.

La presencia de asperezas abrasivas duras en las superficies en contacto se da debido a factores como: endurecimiento por deformación entre superficies y posterior daño por fatiga, transición de fases y en algunos casos la presencia de cuerpos extraños en las interfaces (abrasión a tres cuerpos), contaminación ambiental, entre otras.

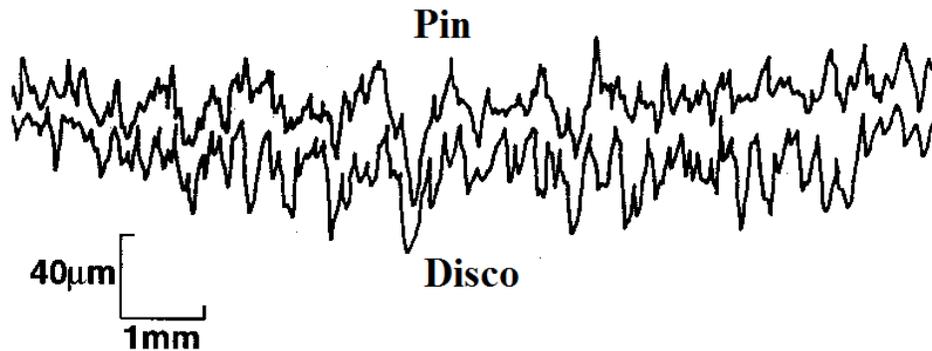


Figura 14. Perfiles transversales de dos superficies de desgaste coincidentes, de acero al carbono con 0,45% de C, después de ser sometidas a desgaste por deslizamiento, en un sistema pin-sobre-disco. (Modificado) (Kato et al, 2010).

El tipo de desgaste abrasivo es el más significativo en materiales dúctiles, donde los ángulos de ataque de las partículas son determinantes. Los altos índices de desgaste son causados por ángulos de ataque entre 80° y 120° (Eyre, 1978). En el desgaste abrasivo, la capacidad de penetración de las partículas viene dada por la relación:

$$\frac{\text{Carga sobre las partículas}}{\text{Dureza de la superficie}} = \frac{W}{H_v} \quad (1)$$

Para una huella de desgaste de sección transversal con área A y longitud L, el volumen de desgaste se determina mediante la siguiente expresión:

$$\text{Volumen de desgaste} = \frac{W}{H_v} AL \quad (2)$$

Existe un aumento lineal del volumen de desgaste que depende de la carga y la distancia de deslizamiento, esto hace referencia a la resistencia relativa al desgaste, E, expresada como:

$$E = \frac{\text{Desgaste lineal estandar}}{\text{Desgaste lineal de la muestra}} \quad (3)$$

La resistencia relativa al desgaste es proporcional a la dureza y varía de acuerdo con la microestructura de cada aleación. En varios estudios ("Eyre, 1978"; "Choteborsky et al, 2009") se han reportado los efectos que tiene el porcentaje de carbono, tipo de perlita (fina o gruesa), y el tamaño y distribución de los carburos. La Figura 15 muestra la resistencia relativa al desgaste, E, de varios tipos de microestructuras y carburos.

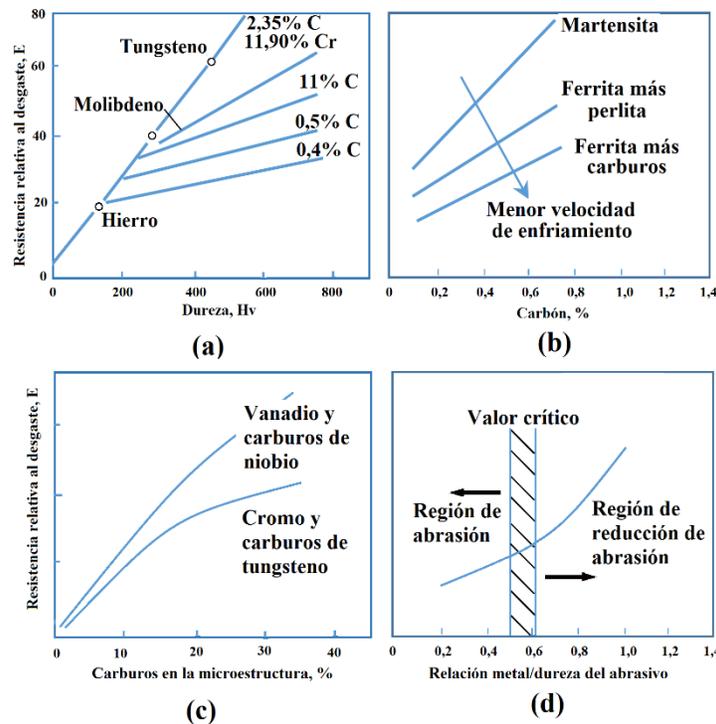


Figura 15. Resistencia relativa al desgaste, E, de varios tipos de microestructuras y carburos con respecto a: (a) dureza, (b) contenido de carbono en el acero, (c) volumen y composición de carburos, (d) relación metal/dureza abrasiva. (Modificado) (Eyre, 1978)

Por ejemplo, carburos de vanadio y niobio son superiores a los carburos de tungsteno y cromo en otorgar resistencia al desgaste por abrasión como se observa en la Figura 15 c), evaluada a través de la resistencia relativa al desgaste con respecto a la dureza de materiales como el

Fe, Mo y W. En la Figura 15 b) se puede observar la resistencia relativa al desgaste con respecto al porcentaje de carbono para las distintas fases presentes. En la Figura 15 c) se observa la resistencia relativa al desgaste con respecto al tipo de carburos presentes en la microestructura y la Figura 15 d) muestra la relación que existe entre el metal y la dureza del abrasivo.

2.4.2 Desgaste adhesivo

El desgaste adhesivo ocurre cuando, durante el deslizamiento relativo de dos superficies en contacto, se presenta adhesión entre sus asperezas a causa de una deformación plástica severa de las mismas. El material desprendido se trasfiere y se adhiere a las superficies. Estas condiciones de adhesión se favorecen cuando las superficies se encuentran totalmente limpias y no oxidadas entre pares deslizantes. Este tipo de desgaste (en ocasiones considerado como mecanismo de desgaste) se diferencia de otros tipos por la transferencia de material que se presenta. Desde la década de 1950, el modelo clásico para evaluación de desgaste propuesto por Archard (1953), ha sido un referente para posteriores estudios al respecto. Factores como estructuras no homogéneas de los materiales, variación de la rugosidad, la temperatura localizada entre las superficies en contacto, entre otras, no se les había dado la importancia suficiente en la mecánica clásica, posiblemente por las falencias tecnológicas para realizar exámenes y análisis en ese momento.

Otros estudios realizados en la década de los 50 establecieron que en general, el desgaste es inversamente proporcional a la dureza del material y directamente proporcional a la carga aplicada, como se indica en la Ecuación 5 (Archard, 1953, 1959):

$$\omega = \frac{K \times W}{HV} \quad (4)$$

donde: ω es la tasa de desgaste, W es la carga normal aplicada, HV es la dureza Vickers del material. K es una constante adimensional que considera el efecto de la distancia de deslizamiento. Sin embargo, esta ecuación debe ser utilizada con cuidado ya que existen

sistemas tribológicos que no son totalmente dependientes de la dureza del material, ya que actúan gobernados por otros fenómenos, como, por ejemplo, las interacciones electroquímicas (corrosión). De forma análoga, el volumen de desgaste puede ser determinado a partir de la Ecuación (6):

$$\text{Volumen de desgaste} = \frac{K \times S \times P}{P_m} \quad (5)$$

donde: S es la distancia de deslizamiento, P la carga aplicada y P_m el esfuerzo de fluencia de la superficie en proceso de desgaste. La constante de desgaste K representa las propiedades del par deslizante y sólo tiene un significado real si el modo de desgaste no cambia de comportamiento, es decir, no hay transición de desgaste leve a severo. La variación de parámetros como la carga y la velocidad producen notables cambios térmicos que preceden y causan variaciones en el modo de desgaste. El desgaste adhesivo, por ejemplo, tiene una transición brusca de su comportamiento causada posiblemente por la misma temperatura, lo que no ocurre con el desgaste abrasivo. (Mishina & Hase, 2013) investigaron el desgaste adhesivo desde que se originan las partículas de desgaste (los residuos unitarios de desgaste) a escala nanométrica, la formación de partículas de transferencia y las partículas de desgaste definitivas. Estos autores propusieron un modelo básico del mecanismo de desgaste adhesivo, teniendo en cuenta las propiedades físicas y químicas del par deslizante mediante la expresión:

$$V = \frac{1}{3} * \left(\frac{\eta}{\lambda}\right) * \left(\frac{b}{a}\right)^3 * \left(\frac{W * L}{P_m}\right) \quad (6)$$

donde: V es el volumen de desgaste, η es un parámetro que considera las propiedades físicas (temperatura, dureza, elasticidad, viscosidad, entre otras), λ está relacionada con las propiedades químicas (estado de oxidación, poder calorífico, corrosividad, entre otras), a es el radio de los residuos cuando inicia la formación de partículas (consideradas como esferas), b es el radio de las partículas esféricas ya formadas, W es la carga aplicada, P_m es el esfuerzo de fluencia del material más blando y L es la distancia de deslizamiento. La Figura 16 ilustra el modelo gráfico de desgaste adhesivo propuesto por (Mishina & Hase, 2013), donde "2a"

y "2b" en la figura representan un radio medio de cada unión y cada elemento de desgaste, respectivamente.

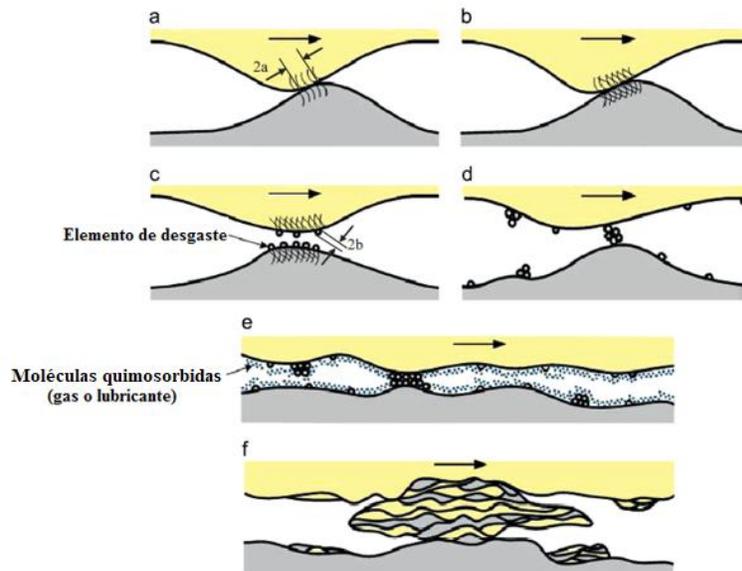


Figura 16. Modelo de desgaste adhesivo. De (a) a (c), formación de partículas de desgaste; de (d) a (e), para desgaste leve, de (d) a (f) para un desgaste severo. (Modificado) (Mishina & Hase, 2013).

2.4.3 Desgaste por fatiga

Se presenta desgaste por fatiga entre dos superficies cuando después de una serie de contactos repetitivos y cierto número de ciclos de trabajo, partículas de desgaste son generadas por las grietas propagadas por fatiga. El proceso de fatiga en los metales puede inducir la generación de grietas superficiales y sub-superficiales, que después de un número de ciclos resulta en un daño severo. El desgaste por fatiga ocurre cuando los esfuerzos o deformaciones cíclicas exceden el límite de fatiga del respectivo material (Mesa, 2016). Elementos de máquinas tales como: rodamientos, engranajes, accionamientos de fricción, levas y seguidores y superficies de contacto rueda-riel, entre muchos otros, presentan contactos no conformes portadores de carga, conocidos también como contactos hertzianos (Stolarski, 2000). En este tipo de contactos, la falla se presenta debido a reversiones repetitivas del campo de esfuerzos de contacto y, por lo tanto, se clasifica como una falla por fatiga. Modelos analíticos de

desgaste por fatiga, usualmente, incluyen el concepto de falla simple por deformación plástica y de falla por fatiga por contacto elástico, que podría clasificarse como mecanismo de desgaste por fatiga de bajos ciclos y mecanismo de desgaste por fatiga de altos ciclos, respectivamente.

En cualquier elemento rodante se presenta por lo general un contacto elástico, donde el mecanismo de desgaste que predomina se da por fatiga de altos ciclos, generando partículas por delaminación o escamación (Kato et al, 2010). El número de ciclos N_f , considerado crítico, para que se presente delaminación, está dado por:

$$N_f \propto \frac{1}{W^n} \quad (7)$$

donde W es la carga normal y n es una constante que depende de la forma del elemento rodante. Muy aplicada en el diseño de rodamientos.

En el caso de un contacto rodante repetitivo, acompañado de un pequeño deslizamiento abrasivo, se genera un surco con deformación plástica en la dirección del deslizamiento, donde la fractura por fatiga se da después de determinados ciclos. Este fenómeno es representativo del desgaste por fatiga de bajos ciclos bajo contacto plástico. Si la presión de contacto hertziana máxima está por encima del valor crítico del límite de elasticidad, en un punto elasto-plástico del cuerpo de desgaste, la deformación plástica repetida es llamada "plasticidad cíclica" (Kato et al, 2010). La deformación de cizalladura unidireccional $\Delta\gamma_r$, presente en cada ciclo, actúa y se acumula hasta que la deformación total alcanza un valor crítico C , donde se genera la falla superficial. (Kapoor et al, 1994) dan el número de ciclos, N_r , hasta la falla en la plasticidad cíclica del material como:

$$N_r = \left(\frac{C}{\Delta\gamma_r} \right) \quad (8)$$

donde $\Delta\gamma_r$ es la deformación de cizallamiento que provoca plasticidad cíclica.

Otro mecanismo para los contactos deslizantes que ayuda a determinar la cantidad de material eliminado V_f , debido a la fatiga, puede estimarse a partir de la siguiente expresión (Stolarski, 2000):

$$V_f = C \frac{\eta \mathcal{E}}{\varepsilon_1^{-2} H} WL \quad (9)$$

donde η es la distribución de alturas de las asperezas, \mathcal{E} es la constante de tamaño de partícula, ε_1 es la deformación para falla en un ciclo de carga, H es la dureza, L es la longitud de la pista desgastada y W es la carga normal aplicada.

2.4.4 Desgaste oxidativo

Inicialmente, el desgaste oxidativo era considerado como un desgaste de tipo abrasivo a tres cuerpos (Quinn, 1983), debido a la definición de desgaste abrasivo, en términos de la presencia de sustancias duras en la región de interfaz, y a que en el desgaste oxidativo esas partículas pueden formar óxidos producto de la corrosión. Estudios posteriores consideraron el desgaste oxidativo como un tipo diferente de desgaste que tiene sus propias particularidades. Cuando las partículas de óxido se liberan y se mueven alrededor de la región de contacto, desprendiendo partículas adicionales, algunas de las cuales dejan el sistema como desechos de desgaste, pero los óxidos no desgastan el sustrato en la mayoría de los materiales por ser más blandos. Por lo tanto, el desgaste por desprendimiento y pérdida de óxidos no debe ser identificado como desgaste abrasivo, así algunas partículas actúen como abrasivos.

Se puede calcular la velocidad de formación de los óxidos mediante la fórmula de (Quinn, 1984), presentada a continuación:

$$\omega = \frac{WLA_p e^{\left(\frac{-Q}{RT_0}\right)}}{UH_m f^2 \rho_0^2 \xi_c^2} \quad (10)$$

donde ω es la tasa de desgaste por unidad de distancia de deslizamiento, W es la carga aplicada, L es la distancia de deslizamiento sobre la cual dos asperezas particulares están en contacto, U es la velocidad de deslizamiento, H_m es la dureza del metal inmediatamente debajo del óxido, f es la fracción de óxido que es oxígeno, ρ_o es la densidad del óxido, ζ_c es el grosor crítico en el que la película de óxido superficial se vuelve mecánicamente inestable y se elimina espontáneamente para formar la base del proceso de desgaste, A_p y Q son parámetros de oxidación, R es la constante ideal de los gases y T_0 es la temperatura a la que se oxidan las superficies de la interfaz de deslizamiento (Ludema, 1996).

La ecuación de Quinn ha sido controvertida porque únicamente se basa en la pérdida espontánea de óxido cuando éste alcanza un espesor particular y no para otros fenómenos de formación de óxidos más complejos bajo contacto deslizante, si se tiene en cuenta que en contacto deslizante la formación de óxido es más rápida que en condiciones estáticas, y donde la temperatura de la interface (temperatura inducida por la fricción), en el contacto real, es un factor importante para poder determinar la tasa de desgaste, además de la velocidad y el ciclo de deslizamiento para que pueda ocurrir el desgaste oxidativo.

En el trabajo titulado “*The Dry Wear of Steels*” (Welsh, 1965), se determinó el desgaste oxidativo como desgaste leve y el desgaste metálico como severo, estableciendo las transiciones entre los dos tipos de desgaste como T_1 y T_2 . La transición T_1 del desgaste se da con cargas menores, esta se inicia por la descomposición de la capa protectora de óxido superficial. Posteriormente en T_2 , se produce un endurecimiento en la superficie formando una capa blanca donde se inicia nuevamente una capa de óxido debido a la alta temperatura de la superficie. Concluyéndose que los tamaños de grano extremadamente finos son producidos por la deformación y que los óxidos y los carburos son responsables de un cierto endurecimiento por dispersión (Eyre, 1978).

2.4.5 Desgaste por deslizamiento

El desgaste por deslizamiento se caracteriza como un movimiento relativo entre dos superficies sólidas lisas en contacto bajo carga, donde el daño de la superficie durante el deslizamiento de traslación no se produce por el ranurado o surcado profundo de la superficie debido a la penetración de asperezas o partículas extrañas (Zum, 1987). Son varios los parámetros de un tribosistema que están involucrados en cierta medida en la fricción y el desgaste de los pares deslizantes, en este proceso están presentes mecanismos de: adhesión, formación y crecimiento de grietas sub-superficiales por fatiga, formación de películas superficiales por procesos triboquímicos, abrasión por microcorte, surcados o formación de proas, entre otros (Mesa, 2016).

Las propiedades de los pares deslizantes se modifican considerablemente mediante la aleación y/o los tratamientos térmicos y termomecánicos, los cuales cambian durante el contacto por deslizamiento debido a la formación de texturas, transformación de fase o procesos como el revenido, la recristalización y precipitación o disolución de segundas fases. Algunas propiedades de los materiales que influyen en el desgaste en contacto deslizante son: la dureza de los materiales, la capacidad de deformación, el endurecimiento por deformación plástica, la estructura cristalina, la reactividad química, módulo de Young, entre otras; donde el efecto de cada propiedad del material de desgaste depende en gran medida del mecanismo de desgaste (Zum, 1987).

La Figura 17 muestra los diferentes procesos físicos que ocurren durante el desgaste por deslizamiento. Las uniones soldadas se forman en las superficies de contacto limpias debido a la adherencia (Figura 17 (a)). Como resultado del movimiento relativo, el material que se desprende o se transfiere puede provocar el ranurado. Las partículas de desgaste en forma de lámina se forman, debido a la fatiga de la superficie, durante la deformación plástica repetida por un contrapunto más duro (Figura 17 (b)).

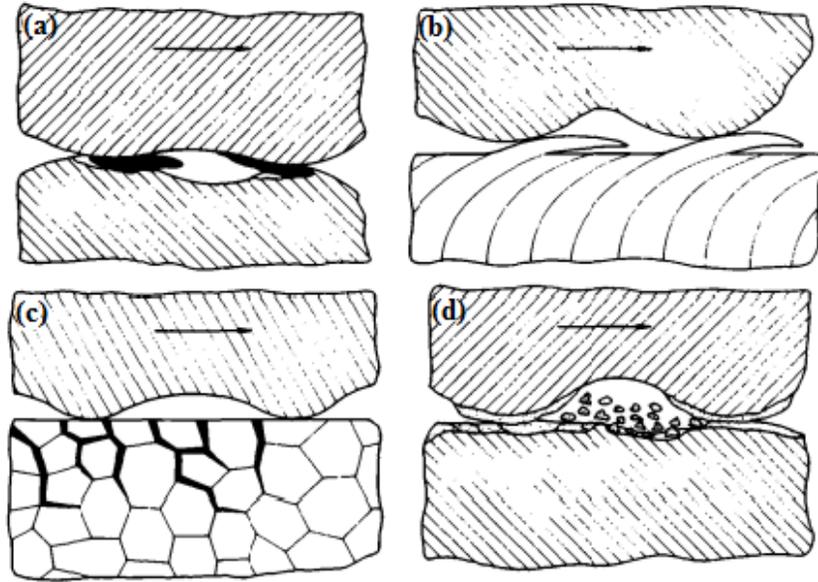


Figura 17. (a) uniones adhesivas, transferencia de material y ranurado, (b) fatiga de la superficie, (c) fatiga de la superficie en sólidos quebradizos y (d) reacción triboquímica y grietas. (Modificado) (Zum, 1987)

La tracción de la superficie en contacto deslizante puede provocar el agrietamiento de materiales quebradizos (como la cerámica) (Figura 17 (c)). El agrietamiento de las películas superficiales formadas por reacciones triboquímicas da como resultado el desprendimiento de partículas de desgaste, que pueden actuar de forma abrasiva si son más duras que los materiales de base (Figura 17 (d)).

2.5 APLICACIÓN DEL SOFTWARE THERMO-CALC © EN EL DISEÑO DE TRATAMIENTOS TÉRMICOS DE ACEROS

El programa Thermo-Calc© se deriva de una investigación realizada bajo la dirección del Profesor Mats Hillert a finales de los años setenta en el Instituto Real de Tecnología de Estocolmo, Suecia (Software, 2002). Desde entonces, este programa se ha extendido no sólo para cubrir la termodinámica computacional de sistemas multicomponentes, sino también para considerar la cinética controlada por difusión y modelos de precipitación (“Thermo-Calc,” 2006). Thermo-Calc© es un software flexible para todos los tipos de cálculos de

propiedades termodinámicas. Incorpora una interfaz de línea de comandos (Console Mode), así como un interfaz gráfico moderno (Graphical Mode). Los cálculos de Thermo-Calc® están basados en una base de datos termodinámica de alta calidad desarrollada por evaluaciones críticas y sistemáticas de diversos datos experimentales y de información teórica (Maribel, 2016). Es ampliamente utilizado para una variedad de cálculos, incluyendo cálculos de:

- Equilibrios de fases heterogéneas estables y metaestables.
- Cantidades de fases y sus composiciones.
- Datos termoquímicos como entalpías, capacidad calorífica y actividades.
- Temperaturas de transformación, tales como *liquidus* y *solidus*.
- Fuerza impulsora o de activación para transformaciones de fase.
- Diagramas de fase (binarios, ternarios y multicomponentes).
- Solidificación, aplicando el modelo de Scheil-Gulliver.
- Propiedades termodinámicas de las reacciones químicas.

3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1 MATERIALES Y EQUIPOS UTILIZADOS Y PREPARACIÓN DE MUESTRAS

Los materiales utilizados para esta investigación fueron placas de acero inoxidable supermartensítico (AISM) laminadas en caliente. Estas aleaciones fueron diseñadas y fabricadas en el departamento de ingeniería y ciencia de los materiales de “*McMaster University of Canada*” y fueron obtenidas a través de colaboración científica por parte del Laboratorio de Procesos Electroquímicos de la Universidad de São Paulo – Brasil (LPE), con la respectiva información sobre la composición química. Se trata de dos aceros inoxidables supermartensíticos AISM, de composición química similar, pero que difieren en el contenido de Nb, uno con 0,11% de Nb (2MoNb) y el otro sin Nb (2Mo). De estas placas fueron maquinadas muestras en forma de disco como se muestra en la Figura 18. La Tabla 3 muestra la composición química de cada uno de los materiales estudiados (discos).

Tabla 3. *Composición química de los AISM (% en peso)*

Elemento	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	N	Nb	Ti
2MoNb	0,022	0,41	0,48	0,016	0,006	12,91	5,16	2,05	0,010	0,11	0,0043
2Mo	0,020	0,42	0,51	0,016	0,004	12,59	5,01	1,90	0,013	-----	0,0062

Las muestras tipo pin fueron construidas en acero ASI/SAE 4340. La Tabla 4 muestra la composición química de este acero.

Tabla 4. *Composición química del acero ASI/SAE 4340.*

ASI/SAE	C	Mn	P	S	Si	Cr	Ni	Mo
4340	0,42	0,67	0,21	0,028	0,21	0,81	1,85	0,21

En la Figura 18 muestra el proceso de maquinado de las probetas tipo disco, de acuerdo con la norma ASTM G99 (ASTM. *American Society for Testing and Materials*, 2011).

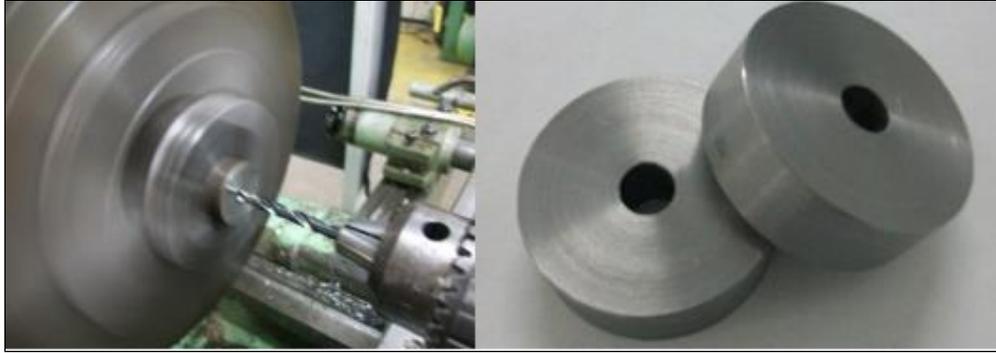


Figura 18. Proceso de maquinado de muestras (Taller de Máquinas Herramienta UTP)

3.2 SIMULACIÓN TERMODINÁMICA CON EL SOFTWARE THERMO-CALC

Para prever las fases de equilibrio que pueden aparecer en los AISM estudiados fueron realizadas simulaciones termodinámicas a través del programa Thermo-Calc.

3.3 DILATOMETRÍA

Los ensayos de dilatometría fueron realizados con el objetivo de determinar las temperaturas en las que ocurren determinadas transformaciones de fase. Estas transformaciones son evidenciadas por cambios volumétricos resultantes del cambio de densidad, la cual está relacionada con el cambio de estructura cristalina. Para ello, se utilizó un dilatómetro Bahr DIL805A, disponible en el PMT-USP (ver Figura 19). Este equipo cuenta con una tasa de calentamiento de hasta 4000 K/s y velocidades de enfriamiento de hasta 2500 K/s. Alcanza velocidades de deformación de 0,01 mm/s a 125 mm/s, y es utilizado para estudiar transformaciones de fases mediante los cambios dimensionales bajo condiciones extremas con calentamiento o enfriamiento controlado, utilizando para esto, una torre de enfriamiento con agua y gas inerte (helio o argón) para la creación de vacío.



Figura 19.Dilatómetro marca DIL805A/D (PMT/USP)

Se utilizaron muestras de 4 mm de diámetro y 10 mm de longitud de los materiales en estudio (2Mo-2MoNb), tal como recomendado en el manual del equipo. A las probetas se les soldaron termopares tipo K en la superficie, para la realización del ensayo (Figura 20). Todos los ensayos fueron realizados en condiciones de vacío para evitar alteraciones en la composición por causa de la oxidación.

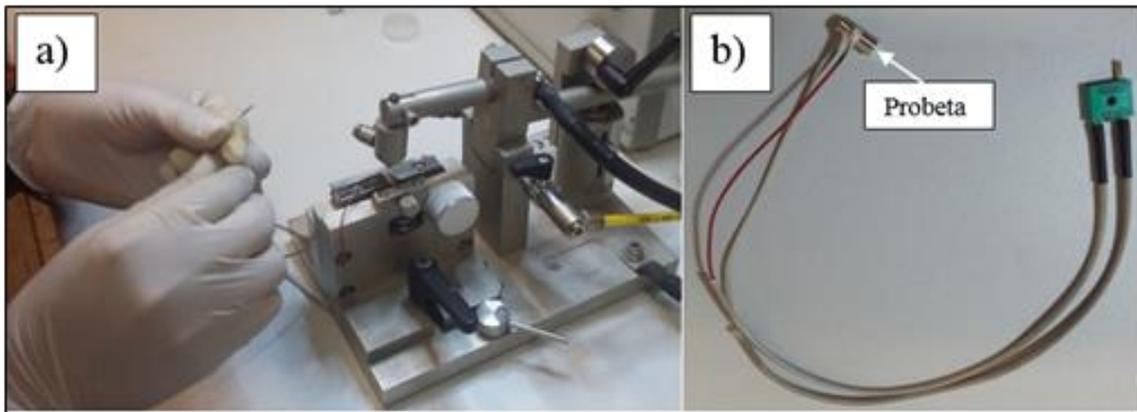


Figura 20.a) Dispositivo para soldar termopares a la probeta, b) Probeta con los termopares soldados. (PMT/USP)

En este ensayo, la muestra se calienta inductivamente utilizando una bobina de cobre refrigerada con agua, a una determinada tasa de variación de temperatura y luego se enfría continuamente a varias velocidades (que pueden ser lineales o exponenciales). Inicialmente, para esquematizar el tratamiento utilizado en este estudio, se llevaron las muestras a una

temperatura de 400 °C a una tasa de 10 °C/s, posteriormente, se incrementó la temperatura a 700 °C, a una tasa de 0,083 °C, después se incrementó la temperatura hasta llegar a 1050 °C a una tasa de 10 °C/s. La transformación de fase en enfriamiento continuo o en la tasa isotérmica (que también puede ser una transición de múltiples etapas), puede derivarse del cambio de longitud medido. El cambio dimensional que se da en las muestras analizadas debido a la variación de temperatura, constituyen un cambio en el volumen específico.

3.4 TRATAMIENTOS TÉRMICOS

Las muestras tipo disco fueron inicialmente austenizadas a 1050 °C durante 30 minutos, en un horno tipo mufla, como el mostrado en la Figura 21, con posterior enfriamiento al aire, para obtener una microestructura mayoritariamente martensítica. Seguido al temple se realizaron los tratamientos térmicos de revenido a 575 °C, 600 °C, 625 °C y 650 °C durante 2 horas y posteriormente enfriadas en aceite.



Figura 21. Horno tipo mufla utilizado en los tratamientos térmicos (Laboratorio de Transformaciones de Fase perteneciente al PMT/USP - Brasil)

En la Figura 22 se muestra un esquema de los tratamientos térmicos aplicados a las muestras de AISI.

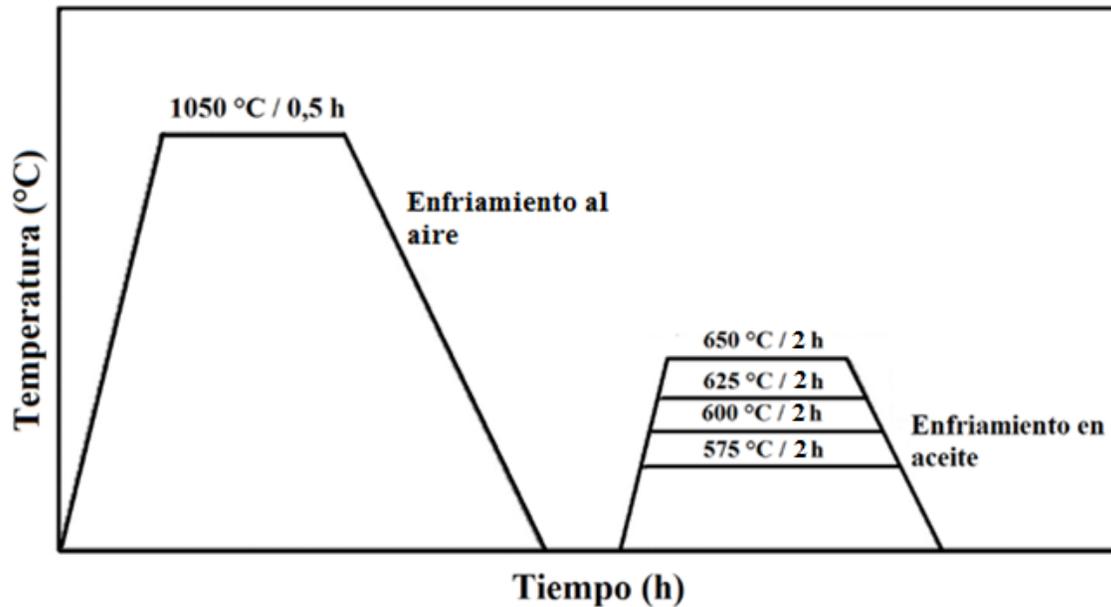


Figura 22. Gráfico de las diferentes etapas de tratamientos térmicos desarrollados en esta investigación.

3.5 CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL

3.5.1 Caracterización microestructural mediante microscopía óptica (Mo)

Fueron realizados exámenes de Microscopía Óptica (MO) y Microscopía Electrónica de Barrido (SEM). Para esto fueron extraídas pequeñas muestras directamente de los discos que fueron tratados térmicamente y utilizados en los ensayos de desgaste; las piezas fueron encapsuladas en baquelita y preparadas metalográficamente. Para ello, las muestras se lijaron con papel abrasivo N° 220, 400, 600 hasta 1000; seguidamente, se pulieron hasta acabado espejo con paños metalográficos impregnados con suspensión de diamante de 6 μm , 3 μm hasta llegar a 1 μm . Finalizado el proceso de pulimiento metalográfico las muestras fueron limpiadas por ultrasonido (marca LSS HB-4818T), en alcohol etílico durante 10 minutos. Posteriormente, se realizó ataque con el reactivo Vilella (composición química en la Tabla 5), lo que permitió revelar características microestructurales del acero tanto en MO como por SEM.

Tabla 5. Composición química del reactivo Vilella utilizado en las muestras de los aceros AISM estudiados, en cada una de las temperaturas de revenido.

Ataque	Composición	Resultado
Vilella	5 ml HCl (Ácido clorhídrico), 2 g de ácido pícrico y 100 ml de etanol o metanol	Revela contornos de grano, martensita nueva y revenida homogéneamente.

Para el análisis microestructural mediante MO, se utilizó un microscopio metalográfico trinocular marca Olympus BX60M, con capacidad de aumento hasta de 1000X y cámara de 3,0 MP. Este equipo pertenece al Laboratorio de Metalografía del PMT/USP (Brasil) (ver Figura 23). El equipo cuenta con interface digital que permite escalar y procesar las imágenes a través del programa *Tsview*.

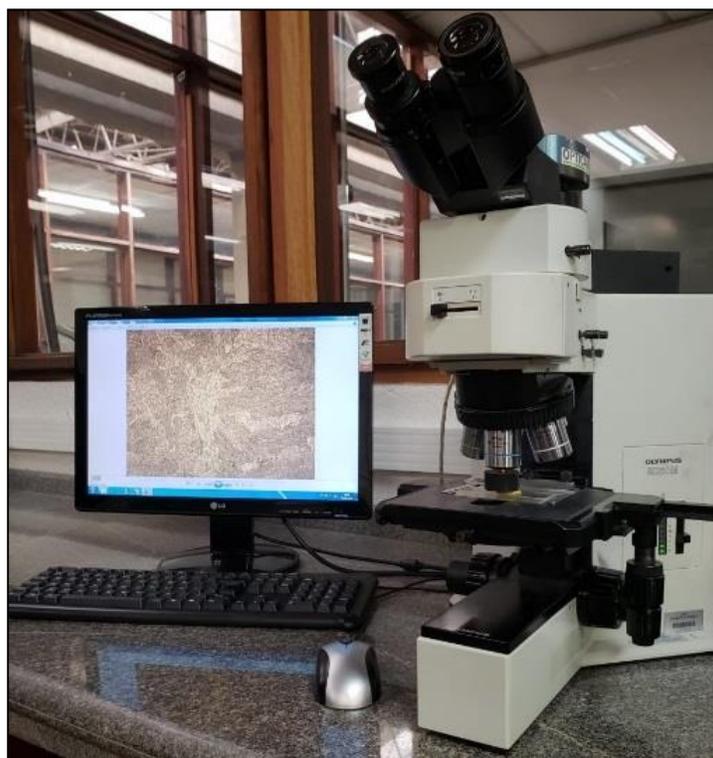


Figura 23. Microscopio metalográfico trinocular marca Olympus BX60M, perteneciente al Laboratorio de Metalografía del PMT/USP (Brasil).

Este mismo procedimiento de preparación metalográfica se realizó para revelar la microestructura en MO del material del pin (AISI-SAE 4340).

3.5.2 Caracterización microestructural mediante microscopía electrónica de barrido (SEM)

Se realizaron exámenes en microscopio electrónico de barrido (SEM, por sus siglas en inglés: *Scanning Electron Microscopy*), utilizándose un equipo modelo FEI Quanta 450 FEG. Se obtuvieron imágenes con detector de electrones retrodispersados (BSE por sus siglas en inglés: *Back-scattered Electron*) y secundarios (SE por sus siglas en inglés: *Secondary Electron*) de muestras pulidas y atacadas. Se realizaron también análisis semicuantitativos de composición química por EDS (por su sigla en inglés *scattering energy spectroscopy*) de las fases encontradas. La Figura 24 muestra imágenes del equipo utilizado, el cual pertenece al Laboratorio de Microscopía y Fuerza Atómica del PMT/USP.

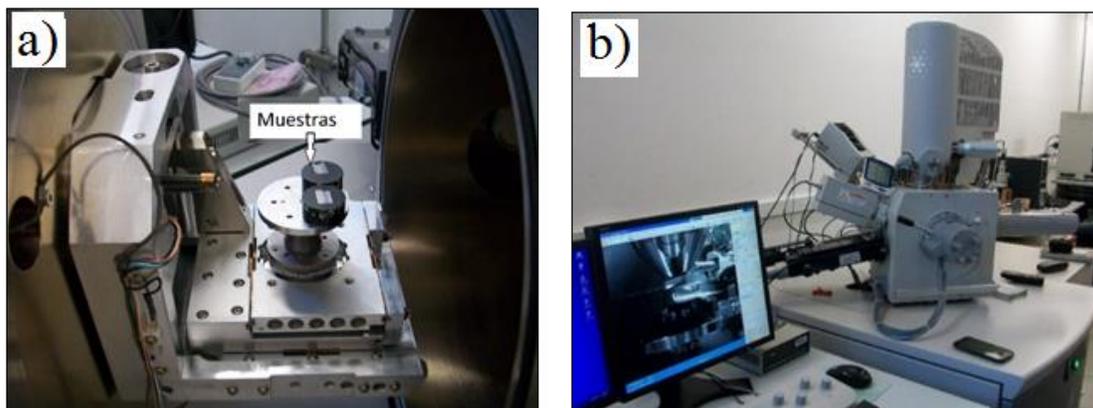


Figura 24. a) Montaje de las muestras en el SEM, b) Microscopio electrónico de barrido (SEM) operado mediante el software EDAX, perteneciente al Laboratorio de Microscopía y Fuerza Atómica del PMT/USP.

Para el montaje de las muestras en el SEM y para mejorar la conductividad, dado que las muestras estaban encapsuladas en baquelita, se utilizó cinta conductora de carbono marca *Scotch*. Esta técnica es apropiada cuando se realiza microanálisis elemental (EDS), ya que el bajo número atómico del C lo hace casi indetectable a los rayos X emitidos por la muestra.

3.5.3 Medición del tamaño de grano

Se midió el tamaño de grano de los AISM, en estado de temple, utilizándose el método planimétrico descrito en la norma ASTM 112, con el propósito de determinar el efecto de refinamiento de grano que podría producir el Nb como elemento aleante. De acuerdo con esta norma, y para obtener datos razonables de los valores, en cada caso se analizaron 3 imágenes obtenidas mediante microscopía óptica después de ser atacadas con el reactivo Vilella. Las imágenes que se utilizaron fueron con aumento de 500X. En cada imagen se trazó una circunferencia con un diámetro de 143 μm , para un área de 16 000 μm^2 , donde se contaron un promedio de 30 granos para el acero 2Mo y 50 granos para el acero 2MoNb. Usando la escala del microscopio óptico fue posible hacer la conversión del tamaño de la circunferencia, para pasar de mm a μm y μm^2 respectivamente, unidades compatibles con el aumento del microscopio óptico y por ende con la microestructura de los aceros en estudio. Es de anotar que no se utilizó el mismo aumento de la norma y, por lo tanto, no fue necesario aplicar el multiplicador de Jeffries, en consecuencia, se aplicaron directamente las siguientes expresiones (Pereira, 2017):

$$N_T = N_i + \frac{1}{2}(N_{inter}) \quad (11)$$

$$N_A = \frac{N_T}{A_{corregida}} \quad (12)$$

$$\bar{A} = \frac{1}{N_A} \quad (13)$$

$$d_{medio} = \sqrt{\bar{A}} \quad (14)$$

$$G = \frac{\log N_A}{[\log 2]} - 2,95 \quad (15)$$

donde:

N_T : total de granos contados;

N_i : granos en el interior de la circunferencia;

N_{inter} : granos interceptados por la circunferencia;

N_A : número de granos $\times \text{mm}^{-2}$;

$A_{corregida}$: área de la circunferencia en mm^2 , después de la conversión a partir de la escala de la micrografía;

\bar{A} : área media del grano en mm^2 ;

d_{medio} : diámetro medio del grano en mm y,

G: número de tamaño de grano ASTM 112.

Al material que fue utilizado para fabricar las muestras tipo pin (acero ASI/SAE 4340) también se le midió el tamaño de grano, esta vez, utilizando el método de comparación de la norma ASTM 112. Para este propósito se analizó una micrografía con aumento 100X, de dicho acero, la cual fue comparada con las micrografías del *Metals Handbook 8th edition*.

3.5.4 Cuantificación de austenita retenida por difracción de rayos x (DRX)

Se realizaron cálculos para la cuantificación de austenita retenida de acuerdo con la norma ASTM E975-13, a través de un difractómetro de rayos X, marca SHIMADSU DRX-7000, mostrado en la Figura 25. Se usó un blanco de cromo con una longitud de onda de ($\lambda = 2,29092 \text{ \AA}$) y una radiación $k\alpha$ a 30 kV y 30 mA, asumiéndose que la orientación de los granos era aleatoria, es decir que no hay efecto de texturización. Dicha cuantificación se hizo utilizando la ley de Bragg. La fracción volumétrica de austenita se puede estimar a partir de las mediciones de las intensidades integradas de las fases de martensita y austenita (Carrouge et al, 2002).

Antes de realizar las pruebas de difracción de rayos X, las muestras fueron preparadas metalográficamente de acuerdo con la norma ASTM E3. La preparación de las muestras debió ser realizada con mucho cuidado debido a que los esfuerzos mecánicos en la superficie

de estas, durante la preparación, puede causar la transformación de la austenita en martensita (Tolchard et al, 2015).



Figura 25. Equipo DRX (Centro Universitario FEI de São Bernardo do Campo - Brasil)

La fracción volumétrica (V_i), de una determinada fase microestructural, puede ser determinada a través de la intensidad integrada (I), de los picos de difracción, de acuerdo con la siguiente ecuación (ASTM E975, 2013).

$$V_i = \frac{\frac{1}{n} \sum_1^n \frac{I_i^j}{R_i^j}}{\frac{1}{n} \sum_1^n \frac{I_i^j}{R_i^j} + \frac{1}{n} \sum_1^n \frac{I_{\alpha'}^j}{R_{\alpha'}^j} + \frac{1}{n} \sum_1^n \frac{I_{\epsilon}^j}{R_{\epsilon}^j}} \quad (16)$$

donde, n representa el número de picos analizados para cada fase en particular (para el presente caso BCC o FCC), R : representa el factor de dispersión del material y es determinado por la siguiente ecuación:

$$R_{hkl} = \left(\frac{1}{V^2}\right) [|F|^2 p \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta}\right)] e^{-2M} \quad (17)$$

$$R_{hkl} = \left(\frac{1}{V^2}\right) \left[|F|^2 p \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta}\right) \right] e^{-2M} \quad (18)$$

donde, hkl es el plano de reflexión, V representa el volumen del cristal unitario, n es el factor atómico de dispersión, F es el factor de estructura, p es el factor de multiplicidad, el cual representa el número de orientaciones equivalentes que una celda unitaria puede tener para una orientación cristalográfica dada, θ representa el ángulo de difracción y e^{-2M} es el factor de temperatura de Debye-Waller (DWF), el cual entrega el promedio cuadrático del desplazamiento atómico. Los valores de F, p y DWF fueron extraídos de la norma ASTM E975. Los factores de estructura, F_{hkl} , fueron evaluados para las fases esperadas con respecto al factor de dispersión atómico particular, f .

3.6 CARACTERIZACIÓN MECÁNICA

3.6.1 Medidas de dureza

Se realizaron ensayos de dureza Vickers en un durómetro tipo Dia Testor 2Rc, marca Otto Wolpert-Werke, el cual puede ser visto en la Figura 26 a). Este equipo consta de un indentador de diamante de base piramidal, utilizado para hacer presión sobre la superficie de las probetas de los aceros AISI estudiados. Esta indentación se realizó con una carga constante de 10 kg durante un tiempo de 10 s; posteriormente, la presión del indentador fue retirada. Con este mismo procedimiento se tomaron siete mediciones sobre el área de cada disco, en cada condición de revenido, para ser correlacionados con los resultados de desgaste. Después de realizar las indentaciones y obtener su imagen, como se ilustran en la Figura 26 b), se midieron las longitudes de las diagonales, con la ayuda de un microscopio óptico y un

programa de análisis de imágenes para luego calcular el valor de la dureza media Vickers HV_{10} , utilizando la siguiente expresión que relaciona la carga aplicada y el área de la indentación no recuperada elásticamente:

$$HV = \frac{1,8544 \times N}{d^2} \quad (19)$$

donde N es la carga de indentación en kg y d es la diagonal de indentación en mm.

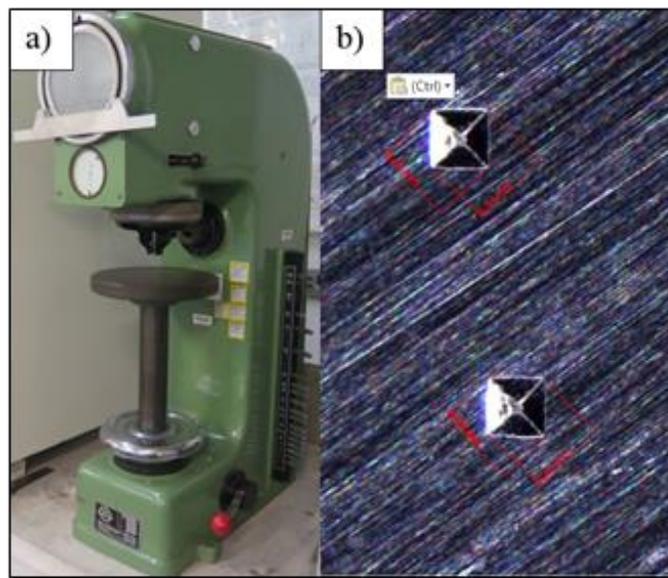


Figura 26. a) Durómetro Dia Testor 2Rc marca Otto Wolpert-Werke y b) tamaño de las indentaciones para obtener el valor de dureza Vickers (PMT/USP).

3.6.2 Ensayos de desgaste

Los ensayos de desgaste fueron realizados en una máquina pin-sobre-disco perteneciente al laboratorio de Tribología de la Universidad Tecnológica de Pereira (TRIBO/UTP) (ver Figura 27), siguiendo los lineamientos de la norma ASTM G99 (ASTM. *American Society for Testing and Materials*, 2011). Las cargas y las velocidades fueron definidas con base en la literatura (Farias et al, 2007). Como la bibliografía en este campo es escasa (nula para AISM), el criterio de carga fue utilizar una carga que condujera a un modo de desgaste leve

y una carga que provocara desgaste severo, 6N y 20N respectivamente ("Farias et al, 2007"; "Phil, 1965"), y una velocidad constante de 0,1 m/s. De igual manera, se evaluó el coeficiente de fricción (μ) en cada condición ensayada mediante la expresión:

$$\mu = \frac{F_f}{W} \quad (20)$$

donde: F_f es la fuerza de fricción o rozamiento y W es la carga normal aplicada. μ fue evaluado con la ayuda de una celda de carga adaptada a la máquina, con la cual se determinó la fuerza de arrastre, que es equivalente a la fuerza tangencial o fuerza de fricción, generada en los ensayos. Por recomendación de investigadores con experiencia en ensayos pin-disco del LFS-USP (Laboratorio de Fenómenos de Superficie de la Universidad de Sao Paulo, Brasil) se utilizó para este ensayo un pin de acero AISI 4340, en estado bonificado, dada su estructura martensítica y dureza similar a la de los aceros AISM estudiados (305 HV).



Figura 27. Tribómetro perteneciente al Laboratorio de Tribología de la Universidad Tecnológica de Pereira.

El pin fue de 5 mm de diámetro por 22 mm de longitud. Las dimensiones de los discos de AISI fueron de 30 mm de diámetro por 10 mm de espesor y un agujero de 6 mm en el centro para la sujeción en el tribómetro.

La Figura 28 ilustra las dimensiones del disco y del pin.

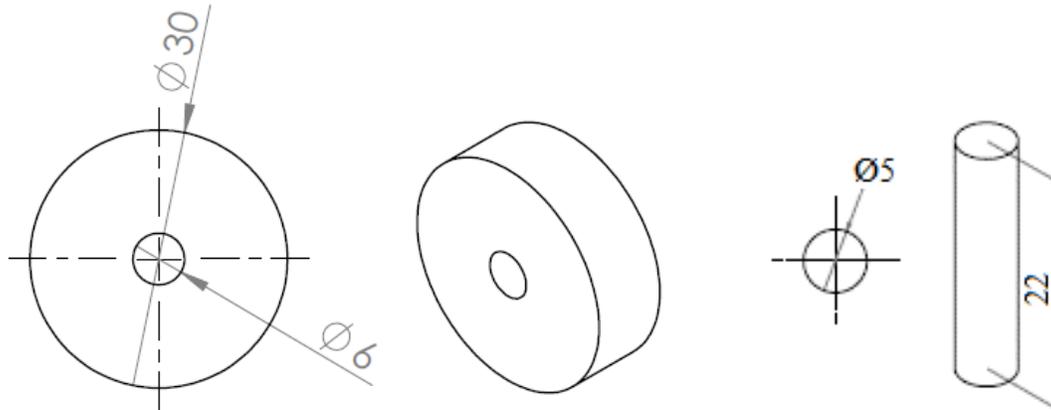


Figura 28. Dimensiones del disco y del pin utilizados en el ensayo (medidas en mm).

El pin fue ubicado en un porta-muestra perpendicular al disco, permitiendo variar el radio de la pista de desgaste que se genera sobre el disco. La máquina cuenta con un sistema de adquisición de datos donde se registran la carga normal aplicada, la fuerza y el coeficiente de fricción, el tiempo de deslizamiento, el torque y las revoluciones por minuto.

Para la realización de los ensayos, inicialmente se montaron el pin y el disco, verificando que el plano del disco quedara completamente perpendicular al eje del porta-pin. Esto se consiguió con la ayuda de un comparador de caratula marca Mitutoyo, el cual tiene un margen de precisión de 0,001 mm.

Posteriormente, se hizo el asentamiento del pin, poniendo papel abrasivo número 100, 400 y 600, del mismo diámetro del disco, sobre la superficie de este, haciéndose deslizar durante 3 minutos, con una carga de 5 N a 80 rpm. Todo esto, para garantizar la rugosidad del pin según la norma (ASTM G99, que debe ser máximo de 0,8 μm de rugosidad).

Después del asentamiento, se desmontaron las probetas del equipo (tipo disco y tipo pin), y se llevó a cabo una limpieza con un baño ultrasónico durante 10 minutos. Finalizada la limpieza, las muestras se retiraron del equipo de ultrasonido, se secaron con aire comprimido; esto garantizó que las probetas quedaran completamente secas para poder realizar el pesaje tanto del pin como del disco, antes y después de cada ensayo. Para el pesaje se utilizó una balanza marca VIBRA con una sensibilidad de 0,0001 g.

Finalmente, una vez seleccionados los parámetros del ensayo en el programa (la carga a aplicar, la velocidad de deslizamiento, el radio de la pista circular y la distancia), como también el montaje del pin y el disco en el tribómetro, se dio inicio a los ensayos de desgaste, cada uno con un tiempo de duración de una hora. Todos los procedimientos anteriores se realizaron de la misma manera para cada una de las muestras en las diferentes temperaturas de revenido.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan y discuten los resultados obtenidos durante la presente investigación. Inicialmente se muestran los resultados simulaciones termodinámicas a través del programa Thermo-Calc © y análisis de dilatometría. Posteriormente se realizó toda la etapa de caracterización microestructural: medición de tamaño de grano, exámenes de microscopía óptica (MO), exámenes por microscopía electrónica de barrido (SEM), análisis elemental por espectroscopía de energía dispersiva (EDS), cuantificación de austenita retenida por difracción de rayos X. Seguidamente se presentan los resultados relacionados con la caracterización mecánica: durezas y análisis del desgaste, donde se muestran y discuten los resultados de los ensayos pin-sobre-disco, los resultados de los coeficientes de fricción y los aspectos morfológicos del desgaste (imágenes macroscópicas por estereoscopia). Finalizando el capítulo se hace una discusión general en la que se abordan de forma más concreta las relaciones entre los aspectos microestructurales, tribológicos y mecánicos observados.

4.1 SIMULACIÓN TERMODINÁMICA DE FASES DE EQUILIBRIO (Thermo-Calc ©)

Para prever las fases de equilibrio que pueden aparecer en los AISM estudiados en función de la temperatura y de la fracción en volumen, fueron realizadas simulaciones termodinámicas a través del programa Thermo-Calc©. Las Figura 29 y Figura 30 muestran los diagramas de estas simulaciones.

De los gráficos de las Figura 29 y Figura 30 se puede apreciar que, además de las fases FCC (denominada aquí como austenita de equilibrio - γ_{eq}) y BCC (ferrita de equilibrio α_{eq}), los aceros poseen el potencial termodinámico para precipitar fase CHI (la cual es rica en Cr y Mo) y carburos $Cr_{23}C_6$, Mo_6C y NbC . La Figura 31 presenta la precipitación de austenita de equilibrio en función de la temperatura para ambos aceros.

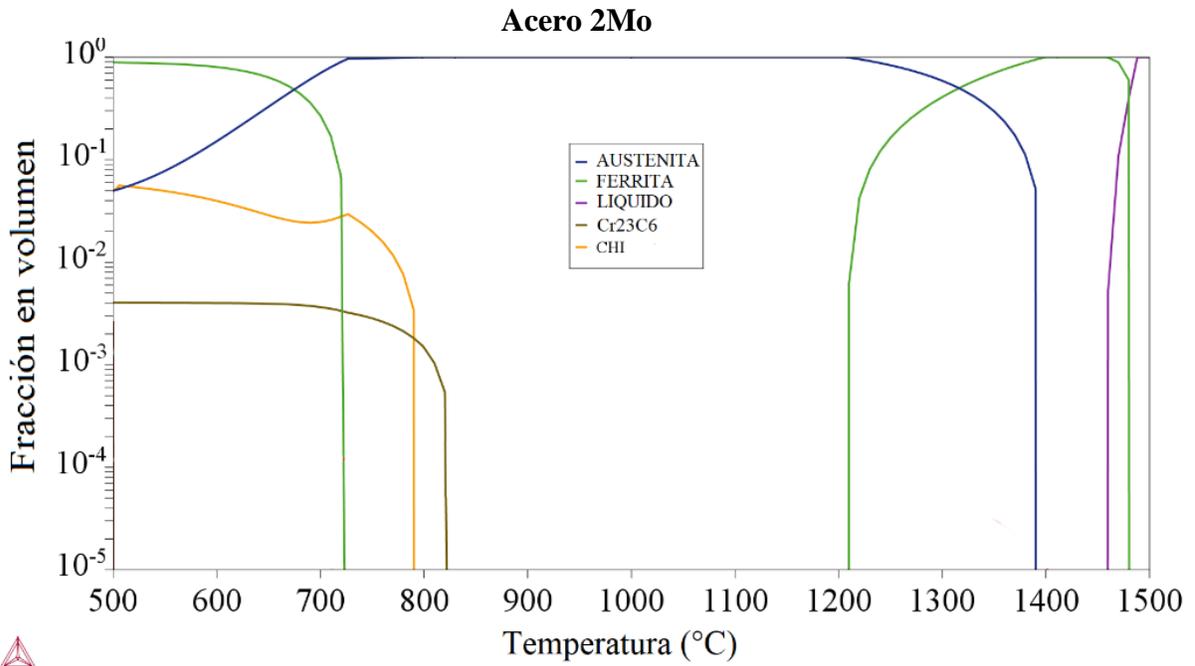


Figura 29. Simulación termodinámica de fases de equilibrio para el acero 2Mo utilizándose el programa Thermo-Calc®.

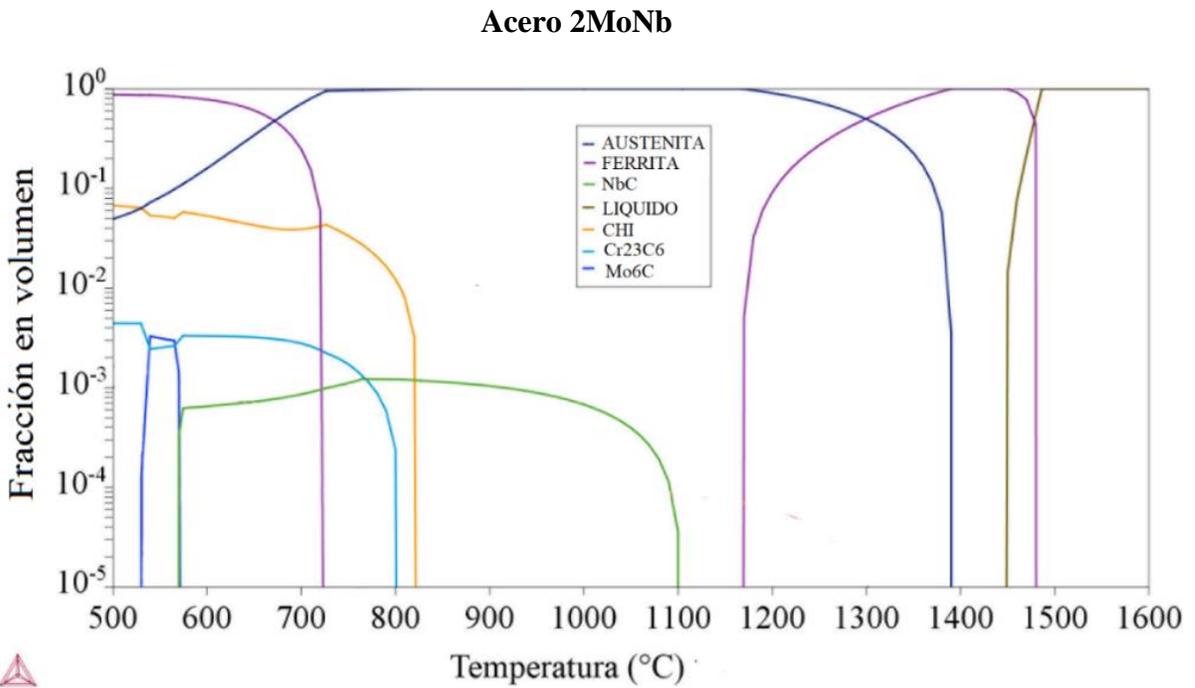


Figura 30. Simulación termodinámica de fases utilizando el programa Thermo-Calc® con la composición química del acero 2MoNb.

La Figura 31 presenta la simulación termodinámica de la austenita de equilibrio en función de la temperatura para ambos aceros, los cuales fueron extraídos del diagrama de fases obtenido por Thermo-Calc© aislando sólo la formación de austenita.

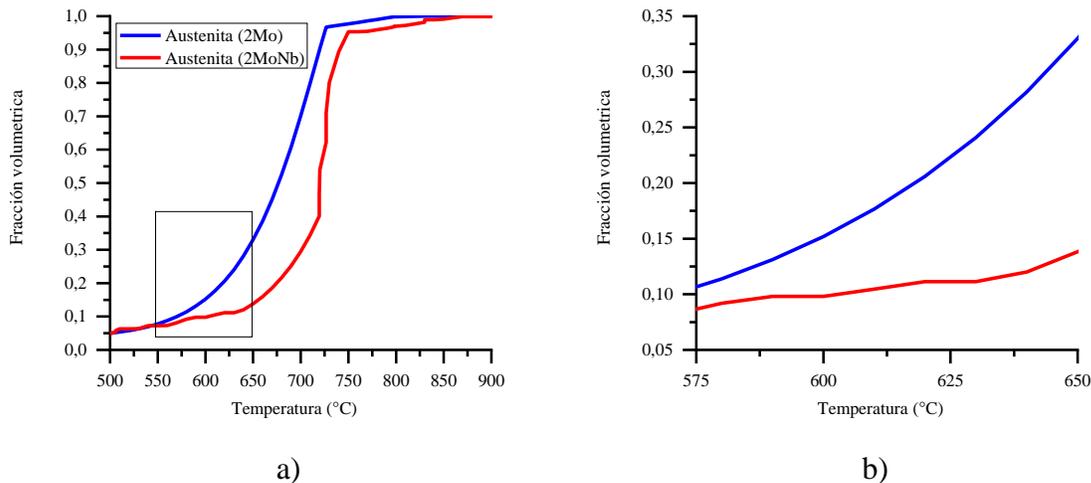


Figura 31. Simulación termodinámica de la austenita de equilibrio (γ_{eq}). a) región completa de 500 °C a 900 °C. b) Detalle mostrando el rango exacto de temperaturas estudiado.

Con ayuda de la Figura 31, se prevé que en el rango de temperaturas de revenido, la formación de γ_{eq} aumenta progresivamente con el aumento de la temperatura, especialmente para el acero sin Nb. Esto supondría que el volumen de austenita revertida (γ_{ret}) tendrá el mismo comportamiento, sin embargo, la cuantificación de austenita revertida por DRX (Figura 53) mostró un comportamiento diferente para el acero 2Mo (sin Nb), es decir, mostró formación de austenita a partir de la condición de 600 °C con un pico a 625 °C y cayendo de nuevo a 650 °C. Por su parte, para el acero 2MoNb, los resultados de la simulación fueron más ajustados, donde se notó ausencia de γ_{ret} en las dos temperaturas iniciales (575 °C y 600 °C) y formación volumétrica en poca cantidad, 2,7% vol y 4,4%, para las temperaturas de 625 °C y 650 °C, respectivamente (Figura 53). Lo anterior es soportado por trabajos experimentales previos (Vilaça, 2016). Este investigador publicó en su trabajo, un análisis de DRX en AISM *in situ* (es decir, en tiempo real durante los tratamientos térmicos de revenido), mostrando que la austenita formada *in situ* (austenita revenida: γ_{rev}) aumenta

progresivamente con el aumento de la temperatura (sin presencia de picos intermedios), al igual que lo prevé la simulación de austenita calculada por Thermo-Calc© (austenita de equilibrio: γ_{eq}). Esto indica que existe un fenómeno que está evitando que la γ_{rev} que se forma en temperaturas de revenido altas (como el caso de la condición de 650°C para el acero 2Mo) permanezca estable después del enfriamiento.

Se sabe que la estabilidad de la austenita revenida se da mediante un proceso difusivo, donde participan los elementos de aleación que amplían el dominio del campo de la austenita, como el Ni y el Mn, encontrados en la matriz martensítica. Usualmente en los AISI, después de un tiempo de tratamiento de revenido con temperaturas entre 600 y 625 °C, se generan microestructuras compuestas de martensita con fracciones de austenita retenida en fracciones volumétricas entre el 10 y 20 %. (Yuan et al, 2016) encontraron que el porcentaje volumétrico de austenita revertida estable, tras el revenido a 600 ° C, puede aumentar de 15 a 30%, conservando un nivel isotérmico de 1 a 12 horas, respectivamente. No obstante, al aumentar la temperatura de revenido por encima de 600 °C, se restringe la estabilidad de la misma. Por tanto, el proceso de estabilización de la austenita, a temperatura ambiente, será más eficiente para tiempos largos y bajas temperaturas, debido a la producción de fracciones bajas de austenita, pero más estables.

La Figura 32 muestra las curvas de volumen de austenita retenida en función de la temperatura y tiempo de revenido para un acero supermartensítico, reportadas por (Yuan et al, 2016).

Otros trabajos resaltan la importancia de la participación del Ni como elemento fundamental para la estabilización de la austenita revertida ("Kondo et al, 1999"; "Song et al, 2014"). El enriquecimiento de Ni y la formación carburos ($M_{23}C_6$) en los bordes del antiguo grano de austenita, proporcionan la fuerza motriz necesaria para la reversión austenítica. La austenita revertida crece por la difusión de Ni. El enriquecimiento de Ni y el tamaño ultrafino se consideran los principales factores que llevan a la estabilización de la austenita revertida. Se necesita más contenido de Ni para la formación de austenita a medida que la temperatura disminuye en el estado de equilibrio.

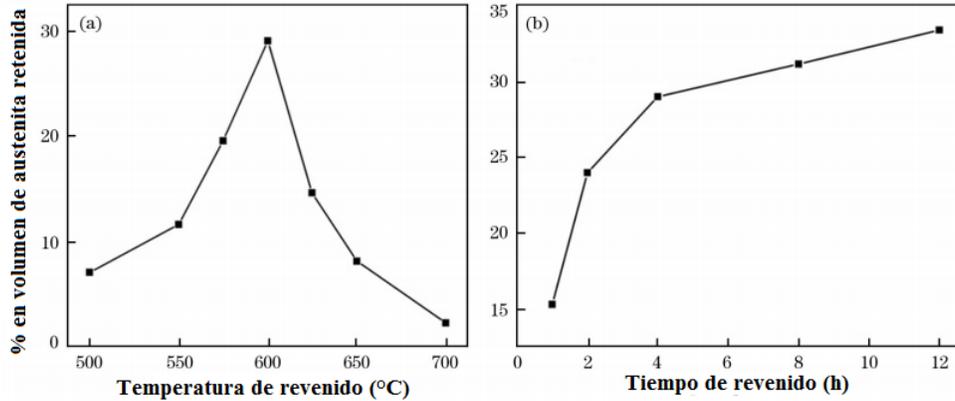


Figura 32. a) Variación en el contenido de austenita retenida con temperaturas de revenido y b) para diferentes tiempos de temple a 600 °C. Para un acero supermartensítico (Modificado) (YUAN et al,2016).

De esta forma, el enriquecimiento de Ni evita que la austenita se transforme en martensita durante el enfriamiento.

Los carburos $M_{23}C_6$ tienen una solubilidad limitada de Ni, lo que lleva a enriquecer las áreas adyacentes en Ni, proporcionando los sitios de nucleación y la fuerza motriz para la reversión austenítica. Por lo tanto, se encuentra que la austenita revertida comienza en las áreas adyacentes donde la concentración local de Ni es lo suficientemente alta y la energía de nucleación es la suficiente para promover la formación de austenita. Otras investigaciones han demostrado que la austenita revertida puede mantenerse estable a la temperatura del helio líquido (- 270 °C) y no transformarse en martensita (ZHENG et al., 2015). Esto indica que la composición química de la austenita revertida no es la única razón de su estabilidad. En la Figura 33 se detalla la precipitación de $M_{23}C_6$ que puede ser transformada en el equilibrio, los cuales fueron extraídos del diagrama de fases obtenido por Thermo-Calc© aislando solo la formación de esos carburos.

Nótese de la Figura 33 que a pesar de ser aceros de bajo contenido de carbono (0,02% wt), éste valor aún sobrepasa el límite de solubilidad del C en el Fe.

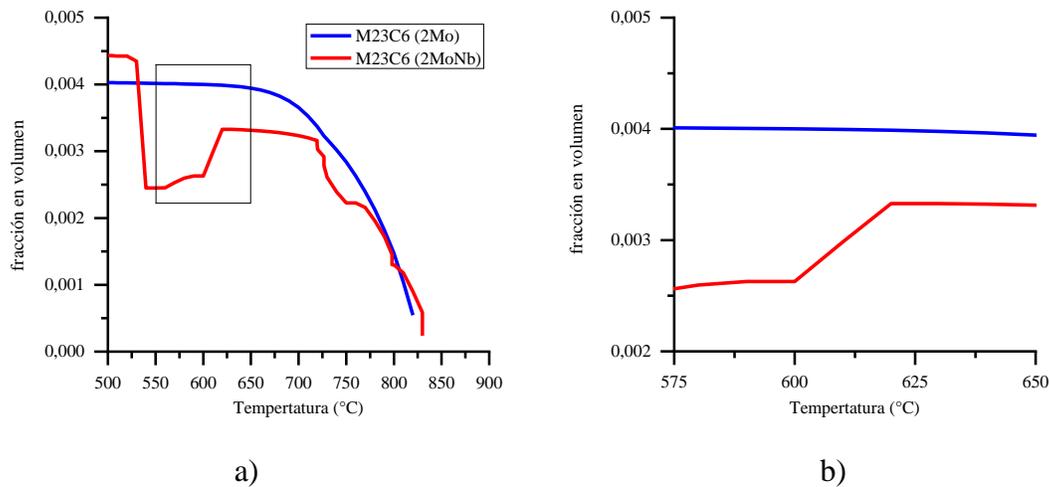


Figura 33. Simulación termodinámica del carburo $Cr_{23}C_6$. a) Simulación en el rango de 500 °C a 900 °C. b) Detalle mostrando el rango de temperaturas estudiado.

De acuerdo con la literatura (Merlin et al, 2004), a 600 °C se pueden encontrar valores de límite de solubilidad que van de 0,0046% wt a 0,010% wt, esto permite afirmar que aún hay suficiente carbono libre para la precipitación de carburos. Otro aspecto importante que revela la simulación termodinámica es que el acero sin Nb es más susceptible a la precipitación de estos carburos. Eso se debe a que el Nb posee la capacidad de formar nano-precipitados de carbono (NbC), desde temperaturas alrededor de los 1100 °C hasta las temperaturas de revenido, a una alta velocidad, capturando parte del carbono y disminuyendo la probabilidad de la formación de otros carburos que se forman solamente en temperaturas de revenido ("Perrard, 2004"; "Oliveira, 2015"; "Ma et al, 2012").

La Figura 34 muestra en detalle el rango y cantidad esperada de la fase CHI en equilibrio. La fase CHI (χ) está compuesta de FeCrMo, dos de las composiciones reportadas son $Fe_{36}Cr_{12}Mo_{10}$ y $(FeNi)_{36}Cr_{18}Mo_4$ (Metals Handbook, Vol 9, 2004). De acuerdo con la simulación realizada en Thermocalc ©, ambos aceros son susceptibles de formar esta fase dado que contienen 12% de Cr y 2% de Mo.

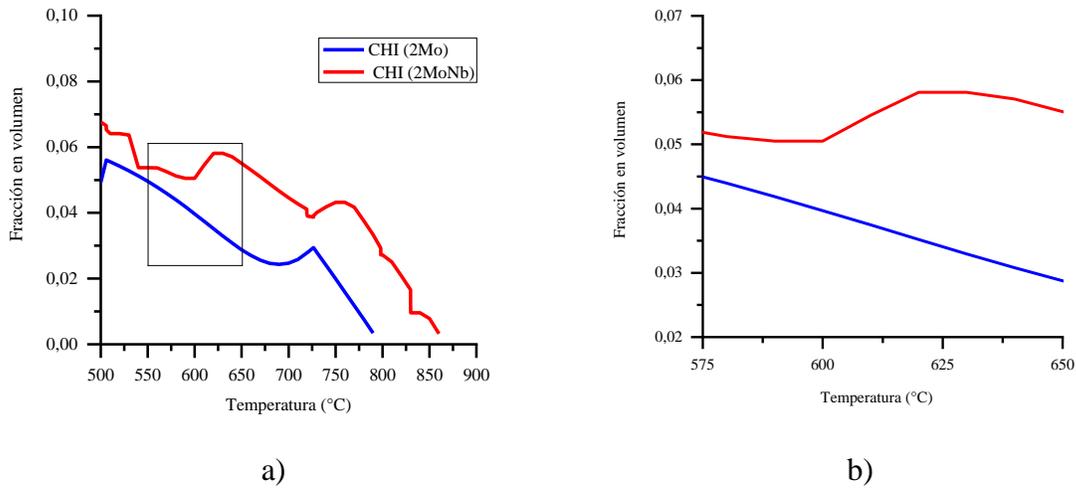


Figura 34. Simulación termodinámica de la fase CHI. a) Simulación en el rango de 500 °C a 900 °C. b) Detalle mostrando el rango de temperaturas estudiado.

Es interesante notar que, a pesar de poseer el mismo contenido de Cr y Mo, el acero sin Nb (acero 2Mo) muestra menor susceptibilidad a la formación de esta fase y se observa que en ese acero, la fracción fase CHI decrece con el aumento de la temperatura, mientras que para el acero con Nb, su cantidad es mayor en todo el rango de temperaturas estudiado, presentando un pico leve cuando es revenido a una de temperatura 625 °C, lo que concuerda con la precipitación de austenita medida por DRX, donde también se aprecia un pico a 625 °C. El aumento de la fase CHI en el acero 2MoNb puede estar relacionada con la adición de Nb dado que éste elemento disminuye la precipitación de $Cr_{23}C_6$, por lo que dispone de más Cr en la matriz, que puede precipitar en forma de fase CHI.

Es pertinente esperar que, en la práctica, las temperaturas y cantidades de fases precipitadas no coincidan exactamente con el diagrama de fases en equilibrio obtenido por Thermocalc © dado que éstas variables son fuertemente afectadas por la cinética real de los procesos. Sin embargo, las simulaciones son herramientas importantes para predecir que fases pueden ser producidas durante los tratamientos de revenido, lo que facilita la comprensión de los fenómenos observados.

4.2 CURVAS DE DILATOMETRÍA

Las curvas de dilatometría permiten determinar las temperaturas iniciales y finales de transformación, tanto de la austenita como de la martensita (Ac_1 , Ac_3 , M_s y M_f respectivamente), a través de los cambios repentinos en la dilatación del material provocados por las transformaciones de fase. En un diagrama de fase Fe-C, Ac_1 corresponde a la temperatura crítica de inicio de la transformación de austenita y Ac_3 corresponde a la temperatura crítica de finalización de formación de austenita (en el sentido de calentamiento). Por su parte, para un diagrama temperatura-tiempo-transformación (conocido como TTT), para algún acero en cuestión, el parámetro M_s representa la temperatura de inicio de la transformación de martensita y M_f la temperatura de finalización (en este caso en el sentido de enfriamiento). A continuación, se presentan las curvas de dilatometría obtenidas sobre los AISM estudiados (Figura 35 y Figura 36).

Para el acero 2MoNb, las temperaturas críticas Ac_1 y Ac_3 comienza aproximadamente a 790 °C y termina alrededor de 850 °C. Entre estas temperaturas, la gráfica experimenta un cambio hacia una pendiente negativa, fenómeno que se da por la contracción, debido a la naturaleza del empaquetamiento atómico de la austenita (MEZA, 2010). El material se contrae conforme avanza la transformación y la temperatura. Cuando dicha transformación finaliza (punto Ac_3), el material tiende nuevamente a expandirse, casi linealmente conforme aumenta la temperatura. Después de pasar 3500 s (tiempo de homogenización), a una temperatura de 1050 °C (punto de inicio de enfriamiento de la muestra a una tasa de 80 °C/s), se observa una contracción a 250 °C aproximadamente.

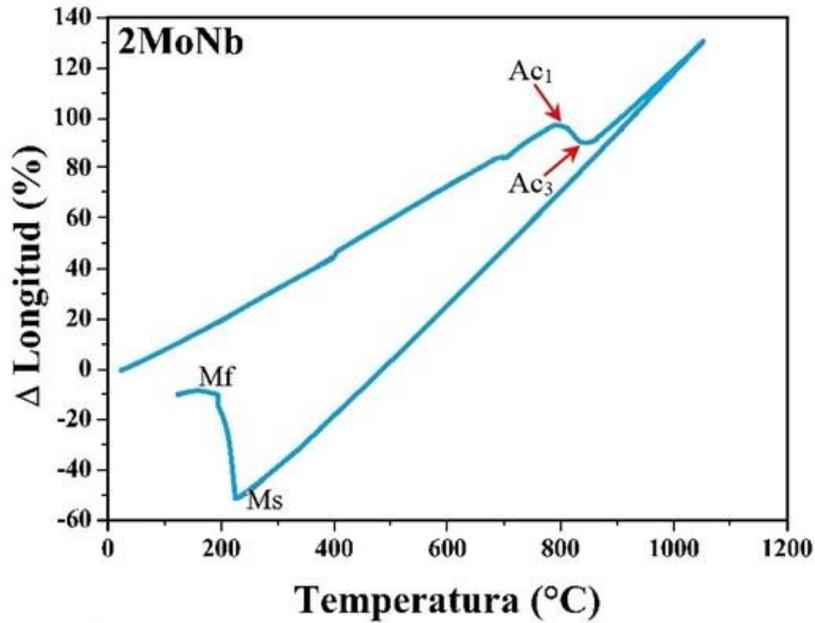


Figura 35. Curva de dilatometría del acero 2MoNb

Esta contracción hace referencia a la temperatura de inicio M_s . Aquí la pendiente comienza a cambiar indicando el inicio de la transformación martensítica. De igual manera, la finalización de la transformación martensítica (M_f) se aproxima cuando la gráfica vuelve a la tendencia lineal, aproximadamente a una temperatura de 190 °C.

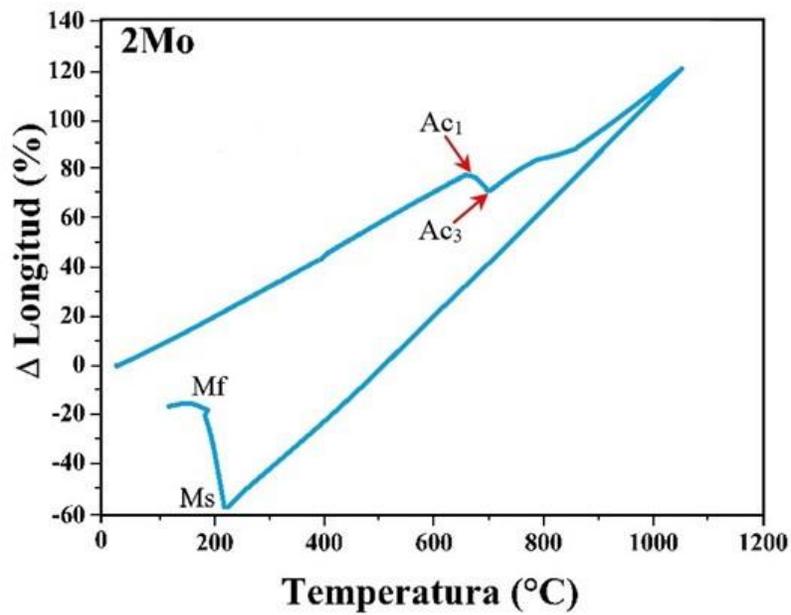


Figura 36. Curva de dilatometría del acero 2Mo.

La misma secuencia de contracción y dilatación del material se repite para el acero 2Mo, pero a temperaturas diferentes. En este caso, Ac_1 y Ac_3 corresponden a 630 °C y 650 °C, respectivamente, mientras que los valores de M_s y M_f corresponden a 230 °C y 190 °C, respectivamente. La Tabla 6 muestra el resumen de las temperaturas de transformación austenítica y martensítica obtenidas de las curvas de dilatometría.

Los resultados de dilatometría permitieron determinar que existen diferencias considerables en las temperaturas de transformación de los AISM estudiados, especialmente en la temperatura de transformación austenítica. El acero con Nb presenta valores de Ac_1 y Ac_3 superiores al acero sin Nb, lo que permite inferir que la adición de Nb en los AISM retarda la formación de austenita retenida. Este efecto también fue observado por Ma et al., (2012) quienes trabajaron con aceros AISM 1Mo con y sin Nb.

Tabla 6. Temperaturas de inicio y fin de formación de la austenita y de la martensita respectivamente para los aceros 2MoNb y 2Mo.

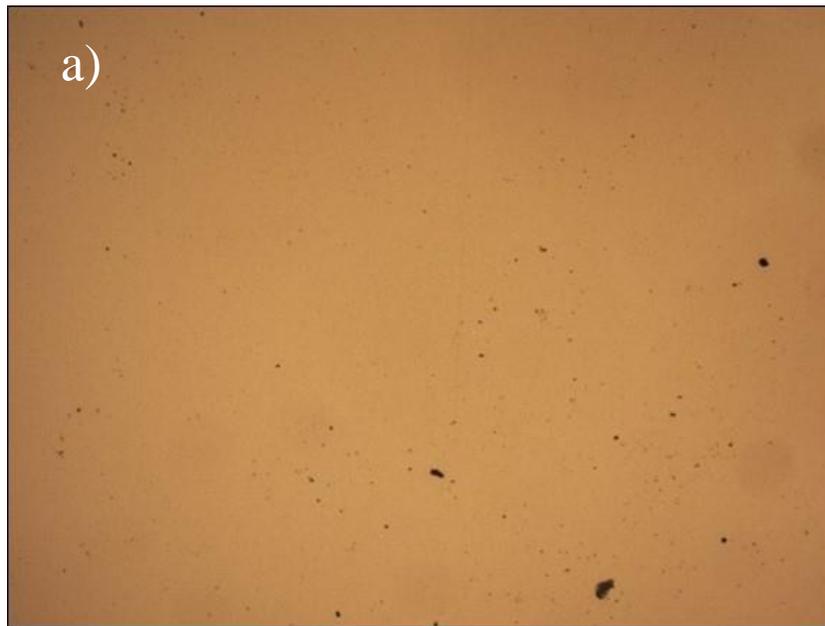
Parámetro	Temperaturas de transformación 2MoNb (°C)	Temperaturas de transformación 2Mo (°C)
Ac_1	790	630
Ac_3	850	650
M_s	250	230
M_f	190	190

4.3 CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL

En este capítulo se describen y discuten en detalle los resultados relacionados con la caracterización de los materiales: microscopía óptica, medición de tamaño de grano, microscopía electrónica de barrido, ensayos de dilatometría, difracción de rayos X y cuantificación de austenita retenida, ensayos de dureza Vickers y finalmente las simulaciones de las fases en equilibrio a través del programa Thermo-Calc.

4.3.1 Caracterización mediante microscopía óptica (MO)

Como paso inicial de la caracterización microestructural, se realizaron análisis de microscopía óptica de las superficies de los aceros, las cuales fueron pulidas con suspensión de diamante hasta $1\ \mu\text{m}$ y sin ataque, esto con el objetivo de verificar el tamaño y concentración de inclusiones no metálicas. Las Figura 37 a) y b) muestran las imágenes obtenidas de los aceros 2Mo y 2MoNb, respectivamente.



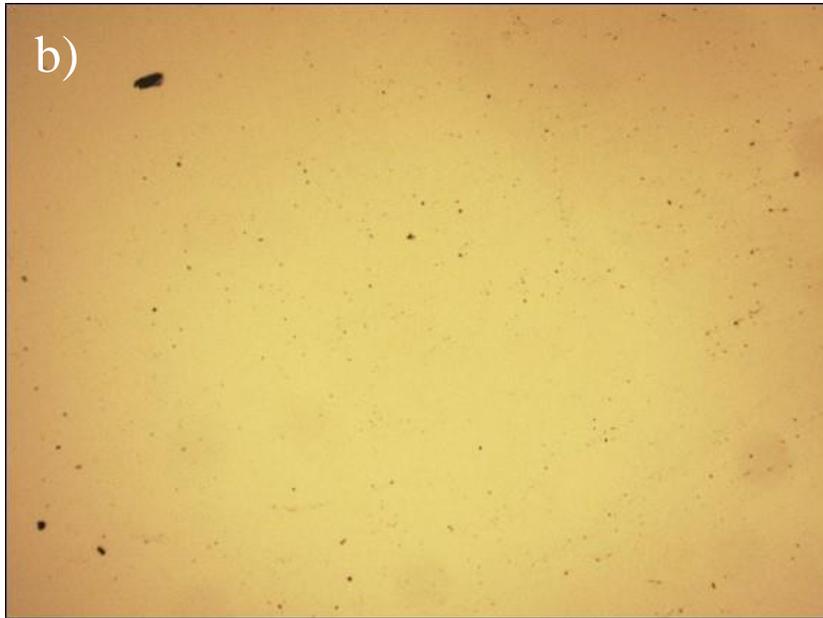


Figura 37. Imágenes de MO del material en estado de suministro pulido hasta 1 μm y sin ataque. a) Acero 2Mo (100X). b) Acero 2MoNb. Aumento 100X.

De acuerdo con la Figura 37, ambos aceros poseen bajo nivel de inclusiones con densidad similar, se debe tener en cuenta que este tipo de inclusiones no son susceptibles de alteración mediante tratamientos térmicos de austenizado, ni de revenido ("Silva, 2018"; "Oliveira, 2015"). Teniéndose en cuenta que la densidad de inclusiones es similar y no cambia con los tratamientos térmicos, no se tendrán en cuenta en la evaluación del desempeño de los materiales de estudio.

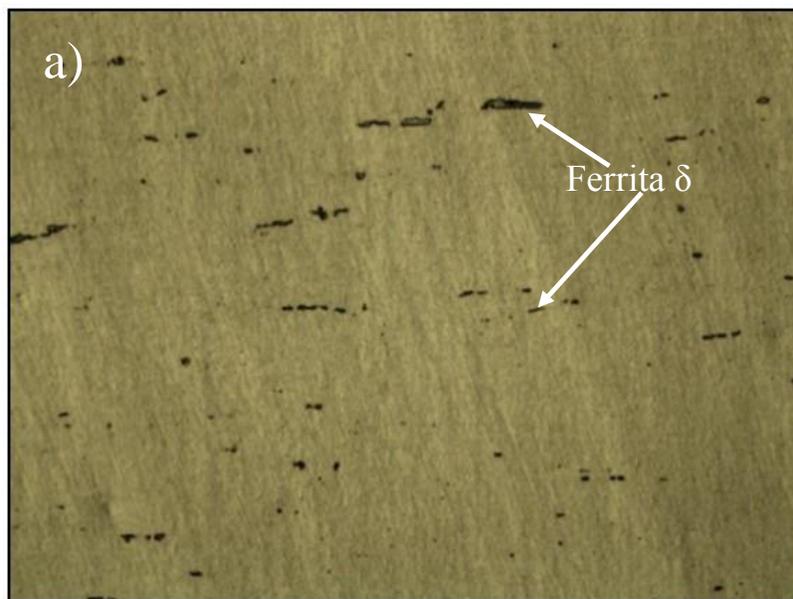
Adicional a los exámenes de determinación de nivel de inclusiones, se prepararon metalográficamente dos muestras del material en estado de suministro y se atacaron electrolíticamente con solución acuosa concentrada al 20% de hidróxido de sodio, con el objetivo de revelar la presencia de islas de ferrita δ que comúnmente aparecen durante los tratamientos termo-mecánicos de laminado en aceros inoxidable, debido a su alto contenido de cromo ("Cardoso et al, 2003"; "Oliveira et al, 2017"). Las Figura 38 a) y b) presentan las imágenes obtenidas de los aceros 2Mo y 2MoNb, respectivamente.

El ataque con hidróxido de sodio reveló que ambos aceros poseen islas de ferrita δ , aunque en mayor volumen para el acero 2MoNb, esto coincide con los estudios realizados por

(Passanante et al, 2014), quien estudio los mismos AISM reportados en esta investigación. Por tanto, se prevé que este factor influenciará la resistencia al desgaste.

Secuencialmente se prepararon muestras de cada condición, las cuales se atacaron con reactivo Vilella con el objetivo de revelar las microestructuras generadas por los diferentes tratamientos térmicos de temple y revenido (Figura 39 a Figura 43). En las Figura 39 a) y b) se muestran imágenes de los aceros 2Mo y 2MoNb, respectivamente, austenizadas a 1050 °C durante media hora y templados en aire (sin proceso de revenido).

De las Figura 39 a) y b) se observa que los materiales son similares en la condición de templado. Se sabe que los aceros inoxidable martensíticos del tipo FeCrNi poseen alta templabilidad, y que su microestructura se transforma fácilmente a martensita, inclusive siendo templados al aire (Mariano et al, 2007), sin embargo, los listones de martensita no se aprecian claramente en los exámenes de MO ya que los elementos están principalmente en solución sólida.



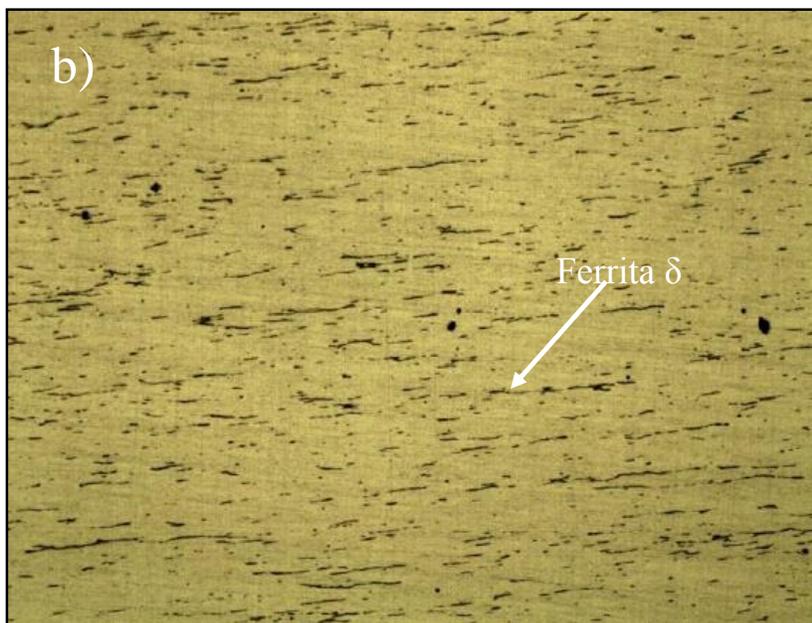


Figura 38. Micrografías del material en estado de suministro. a) 2Mo y b) 2MoNb. Superficies atacadas con 20% de ácido oxálico para revelar la fase ferrita δ (áreas oscuras en formato alargado). Aumento de 100X.

En el acero 2Mo, Figura 39.a), se observa un leve ataque al interior de los granos, mientras que en el acero con Nb esas regiones son más definidas. Eso se debe a que a pesar que los elementos se encuentran mayoritariamente en solución sólida, existe el potencial termodinámico para que durante el enfriamiento (durante el templeado desde 1050 °C) la precipitación de alguna fracción de Cr_{23}C_6 ocurra, fracción que para el acero aleado con Nb sería menor ya que este elemento inhibe la formación de carburos de cromo (Oliveira et al, 2017).

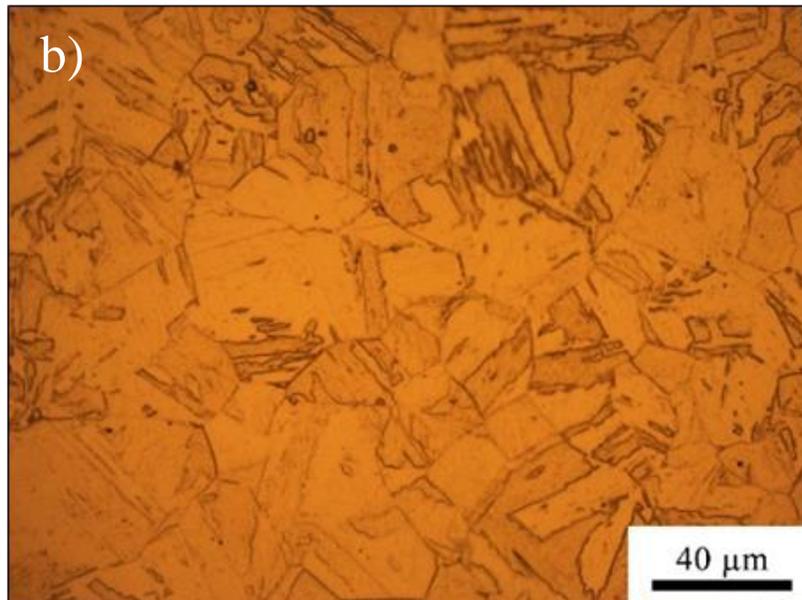
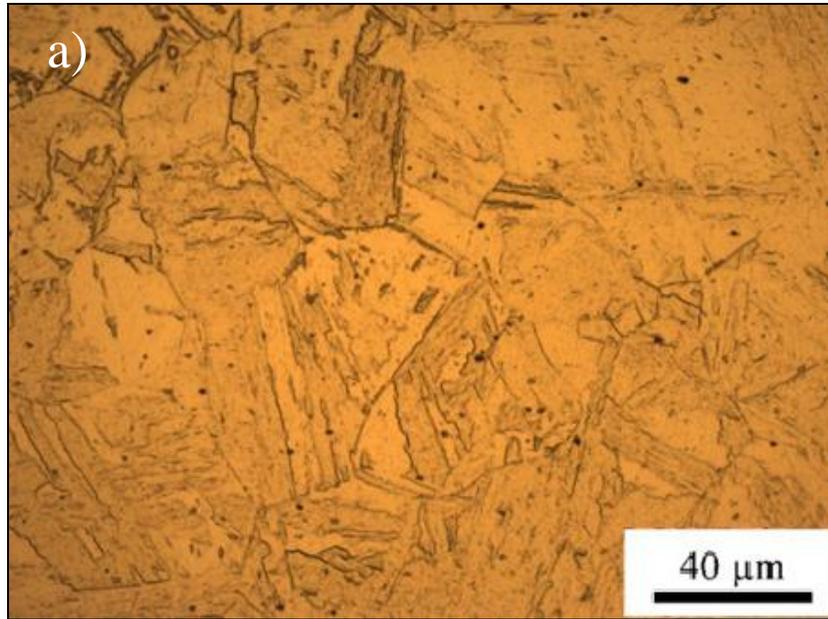
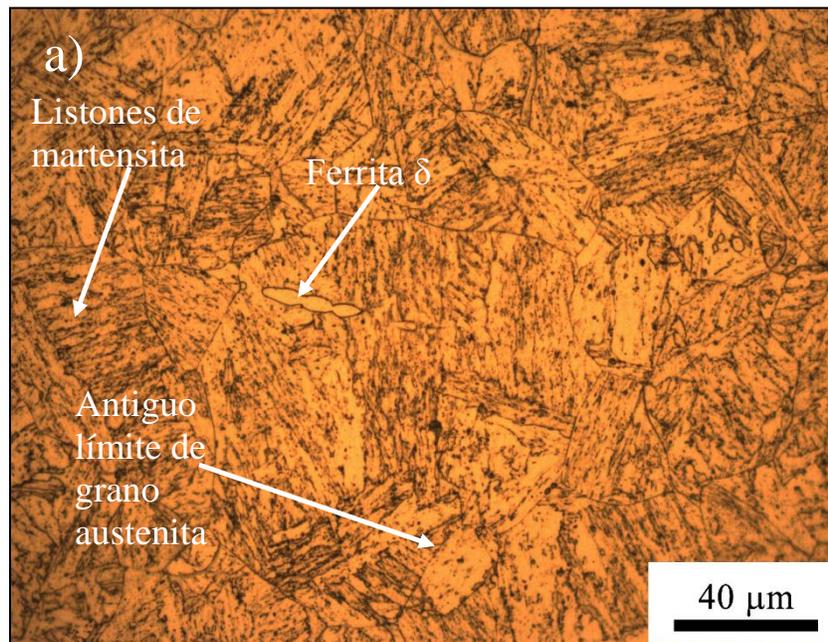


Figura 39. Imágenes de MO de los aceros a) 2Mo y b) 2MoNb. Materiales tratados térmicamente a 1050 °C durante media hora y templados al aire. Aumento de 500X.

A continuación, son mostradas imágenes de MO de los aceros templados y revenidos. Las Figura 40 a) y b) presentan las microestructuras de los aceros normalizados a 1050 °C por 30 min, templados en aire y revenidos a 575 °C durante 2 h, con enfriamiento posterior en aceite. La Figura 40 a) presenta una imagen de la microestructura del acero 2Mo revenido a 575 °C,

en la cual se pueden observar los antiguos contornos de la austenita, ferrita δ residual y ataque discontinuo de los listones de martensita. Si se comparan las imágenes a y b de la Figura 40, se pueden apreciar diferencias considerables entre los aceros. En el caso del acero 2MoNb existe mayor cantidad de ferrita δ (tal como se verificó anteriormente en la Figura 38), también se observa en el acero 2MoNb mejor definición de los límites de los granos de la antigua austenita. Sin embargo, el ataque al interior de los granos es más pronunciado para el acero 2Mo (acero sin Nb), lo que indica mayor precipitación de alguna fase o carburo.



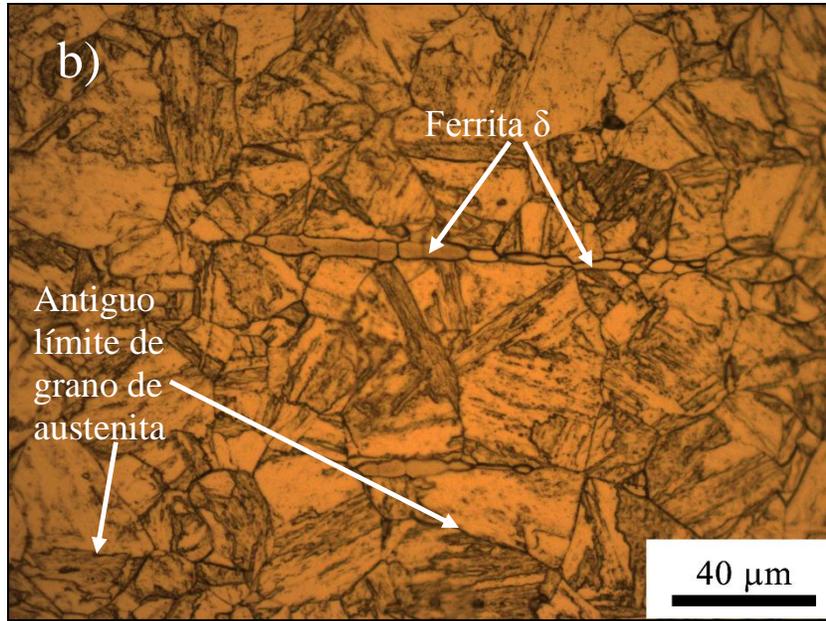


Figura 40. Imágenes de MO de a) 2Mo y b) 2MoNb tratados térmicamente a 1050 °C durante media hora con enfriado al aire seguido de revenido a 575 °C durante 2 horas (500X).

En las Figura 41 a) y b) se presentan las imágenes de MO obtenidas de los aceros 2Mo y 2MoNb, respectivamente, en la condición de austenizados a 1050 °C durante media hora, con temple en aire y revenido a 600 °C por dos horas, con posterior enfriamiento en aceite. La Figura 41 a) muestra con mejor claridad que la microestructura del acero 2Mo revenida a 600 °C está compuesta mayoritariamente de martensita revenida y residuos de ferrita delta.

Es de anotar, que comparando entre las condiciones de revenido a 575 °C y 600 °C (Figura 40 y Figura 41 para los dos aceros), que el aumento de temperatura en los valores citados, induce cambios microestructurales considerables. En el caso del acero 2MoNb revenido a 575 °C, el ataque es más leve en los límites de los listones de martensita que en el mismo material revenido a 600 °C, pero a 575 °C se evidencia un ataque localizado (pequeños puntos negros), que pueden ser evidencia de ataque intragranular relacionado con la precipitación de algún tipo de carburo o fase.

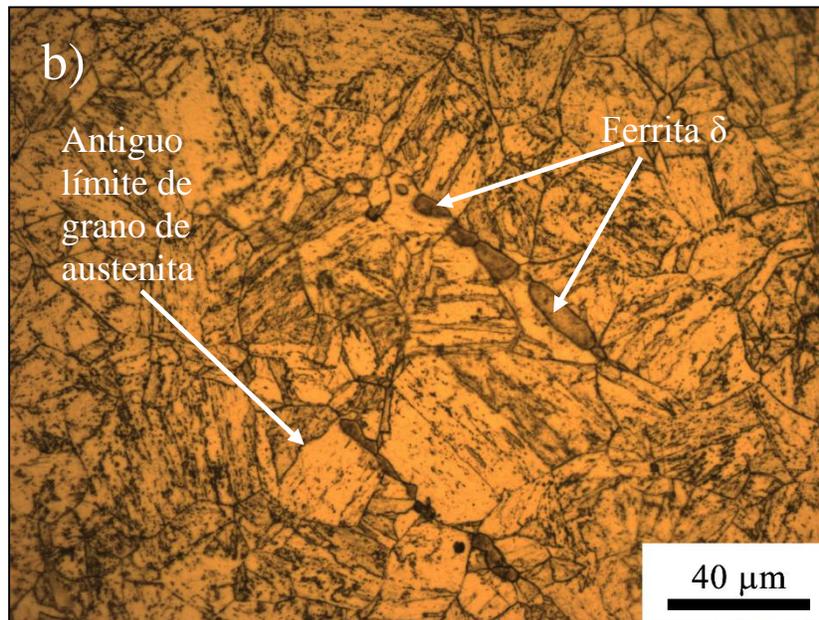
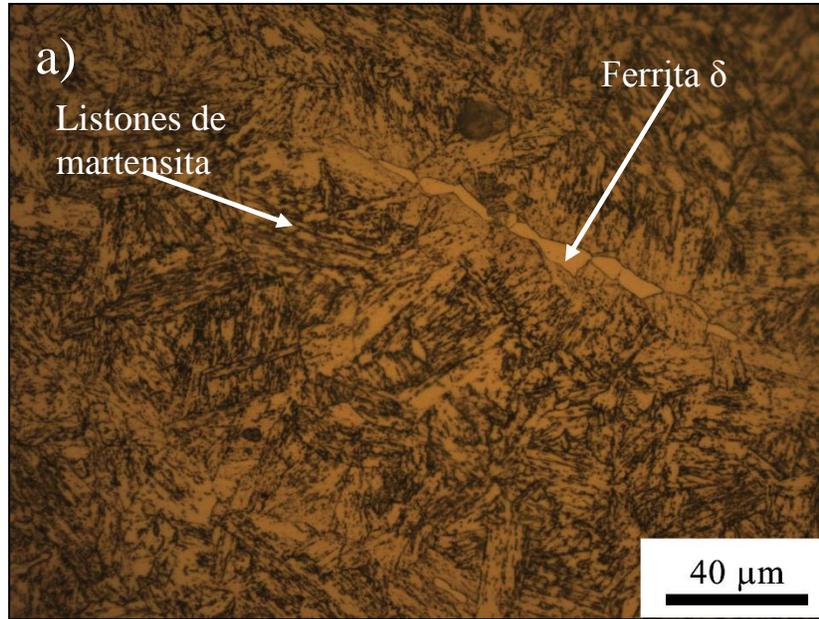
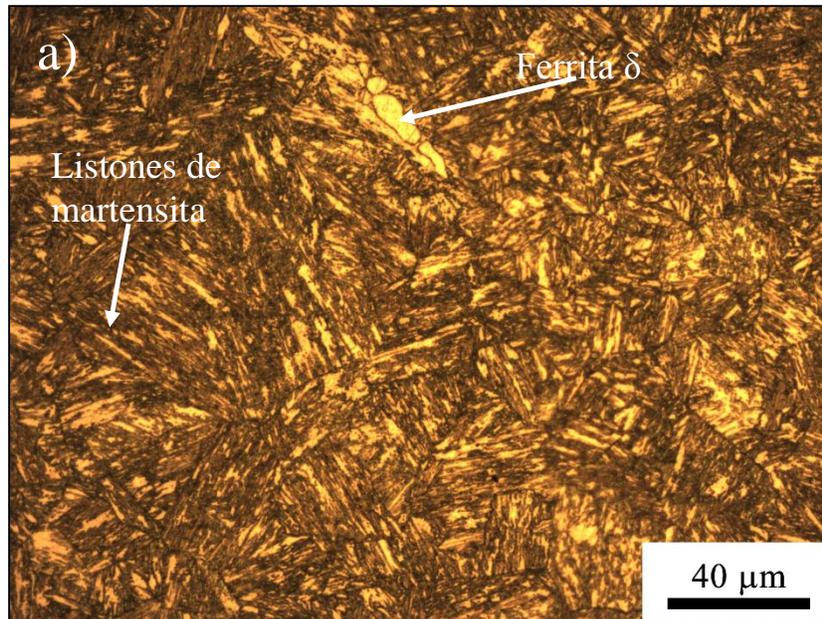


Figura 41. Micrografías de los AISM a) 2Mo y b) 2MoNb, tratamiento térmico a 1050 °C durante media hora seguido de temple al aire y revenido a 600 °C por 2 horas con enfriamiento posterior en aceite. Aumento 500X.

Las Figura 42 a) y b) presentan imágenes de los aceros normalizados a 1050 °C por media hora, templados en aire y revenidos a 625 °C durante dos horas con posterior enfriamiento

en aceite. Las imágenes de MO obtenidas de los aceros revenidos a 625 °C revelan que ambas microestructuras están compuestas mayoritariamente de martensita revenida, la cual se reveló con mejor definición para esta condición que para las temperaturas de revenido inferiores (575 °C y 600 °C - Figura 40 y 33).

Comparándose entre los aceros de la condición de revenido a 625 °C (Figura 42 a) y b)) se puede afirmar que hay diferencias evidentes entre ellos. En el caso del acero 2Mo los contornos de los listones de martensita están atacadas de forma diferente y un poco más fuerte, predominando homogéneamente esa microestructura en toda la extensión de la micrografía. Por su lado, el acero 2MoNb muestra fuerte ataque de los listones de martensita (Figura 42 b)), pero no es homogéneo en toda la extensión de la muestra. Las regiones cercanas a las islas de ferrita δ son áreas más claras, lo que indica que en esas regiones ocurrió algún comportamiento cinético que no permite un ataque homogéneo y que posiblemente son regiones empobrecidas en Cr (por las islas de ferrita δ), lo que inhibe la formación de carburos de Cr (Cr_{23}C_6), disminuyendo la efectividad del ataque metalográfico.



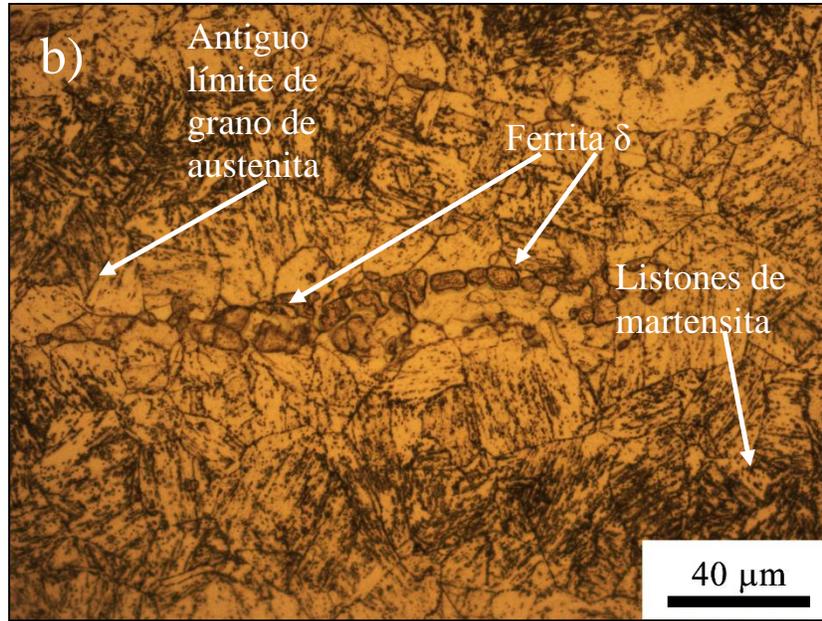


Figura 42. Micrografías de los AISM a) 2Mo y b) 2MoNb, tratamiento térmico a 1050 °C durante media hora con temple al aire y revenido a 625 °C durante 2 horas (500X)

Para los revenidos a 650 °C (Figura 43 a) y b)), se puede observar que los ataques revelan, de nuevo, una microestructura de martensita revenida, con diferencias substanciales entre los aceros. En el caso del acero 2MoNb (Figura 43 b)) se aprecia la martensita revenida aún con el mismo fenómeno observado para el mismo material a 625 °C (Figura 42 b)), es decir, áreas claras alrededor de las islas de ferrita, lo que indica posiblemente, un empobrecimiento en Cr y consecuentemente menor precipitación de carburos del tipo $Cr_{23}C_6$, en relación con el resto de la muestra. Por otro lado, el acero 2Mo muestra una microestructura de martensita revenida más refinada y homogénea en toda la muestra (Figura 43 a)).

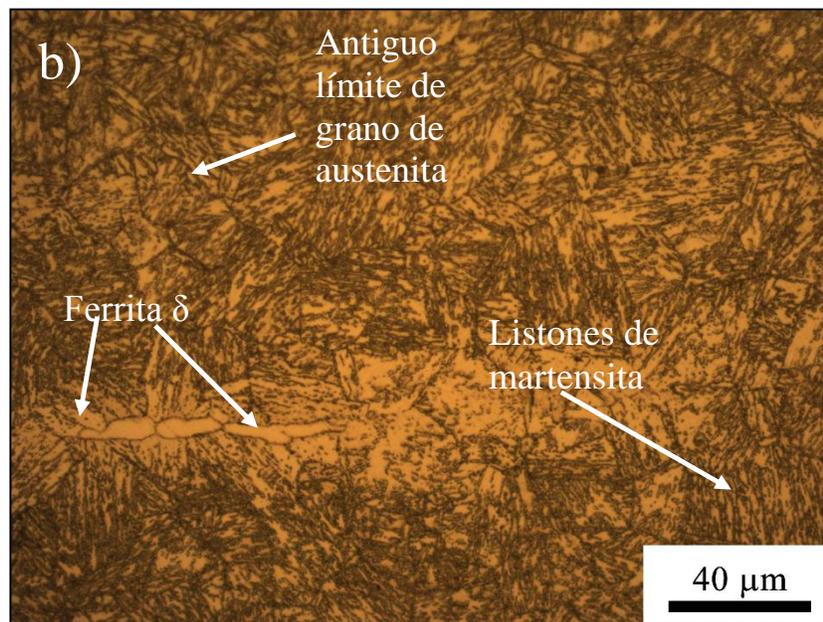
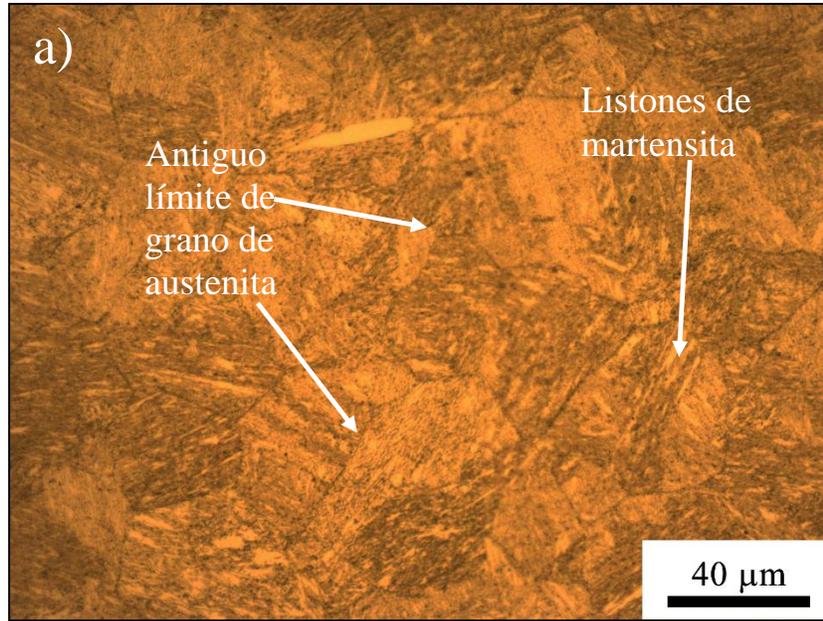


Figura 43. Micrografías de los AISM a) 2Mo y b) 2MoNb, tratamiento térmico a 1050 °C durante media hora, enfriado al aire; e revenido a 650 °C durante 2 horas (500X)

4.3.2 Microscopia electrónica de barrido (SEM/EDS)

Mediante el análisis con microscopía electrónica de barrido se pudieron corroborar los resultados obtenidos mediante microscopía óptica. A continuación, se presentan la secuencia de imágenes obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido (Figura 44 a Figura 47) de los AISM 2Mo y 2MoNb.

En las Figura 44 a) y b), se observan las microestructuras de los AISM templados y revenidos. En la Figura 44 a) se observa una microestructura con granos equiaxiales, con presencia de pequeños listones de martensita y el evidente límite de grano de la antigua austenita. De la Figura 44 b) se observa la presencia de ferrita δ , los límites del grano y algún maclado y los listones de martensita presentes. Si se compara la imagen del acero con Nb y sin Nb, se puede observar una pequeña reducción en el tamaño de grano de la micrografía del acero con Nb (refinamiento de grano debido a la adición de Nb).

En la Figura 45 a) se observan algunas agujas de martensita mejor definidas, lo que indica el aumento de la precipitación de carburos de cromo, austenita y/u otras segundas fases. Lo anterior está de acuerdo con el trabajo de (Yuan et al, 2016), quien observó, que para temperaturas alrededor de 500 °C, la austenita revertida se da a lo largo de los listones de martensita de una forma fina y alargada (o como agujas de espesor nanométrico) y por encima de temperaturas de revenido de 600 °C la austenita crece y una fracción de ésta adopta forma globular, siendo más fácil de observar.

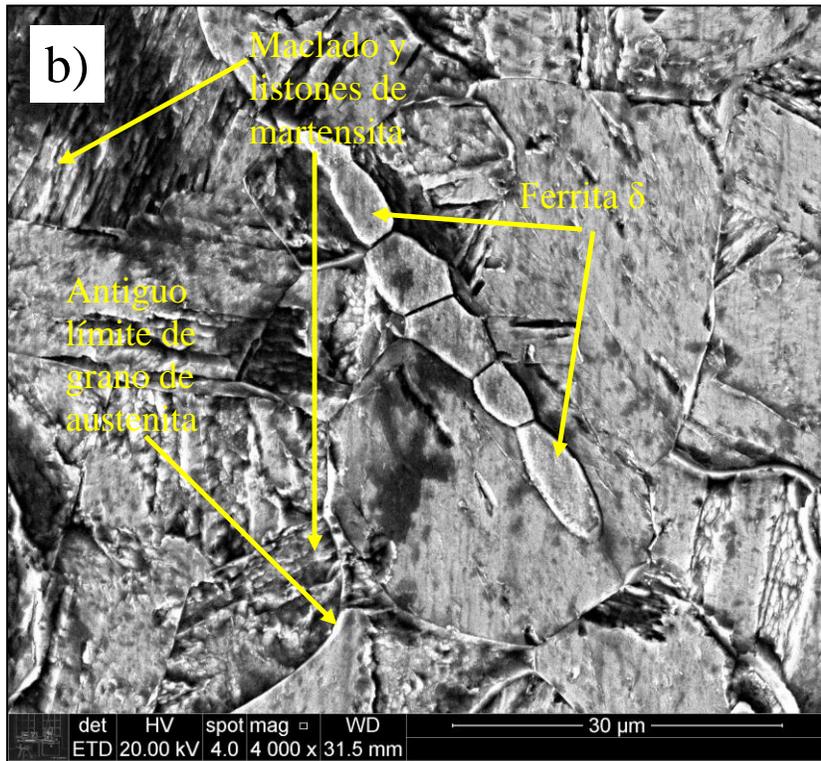
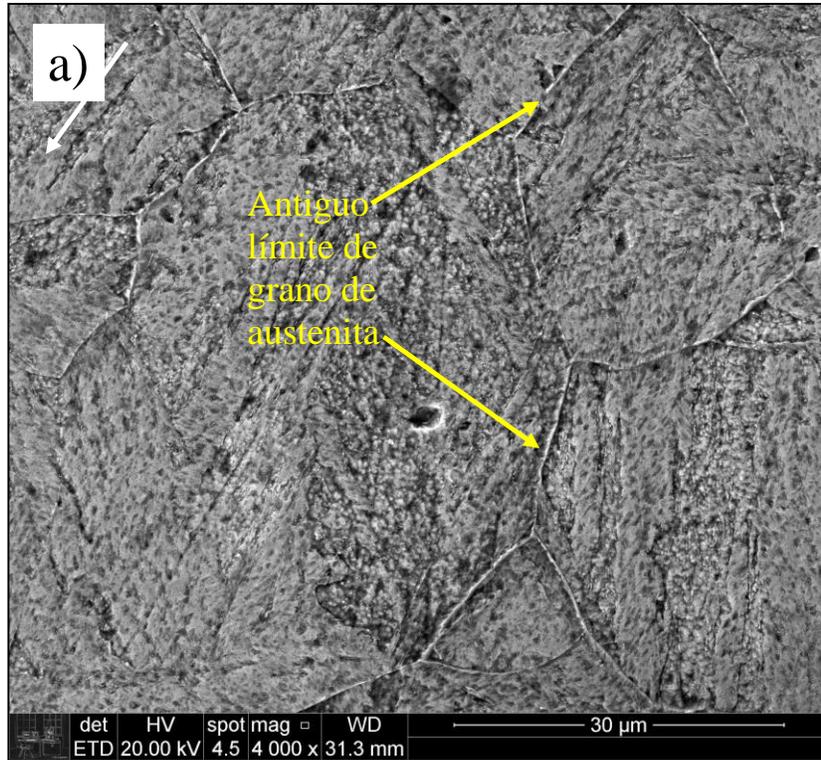
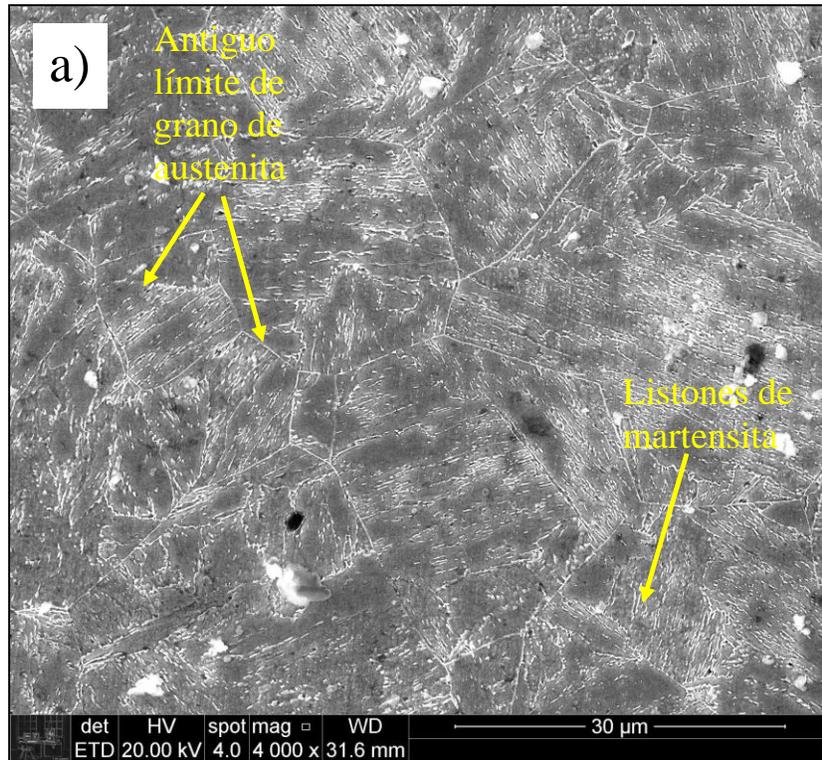


Figura 44. Imágenes de SEM de los AISM a) 2Mo y b) 2MoNb, tratamiento térmico a 1050 °C durante media hora, enfriado al aire; revenido a 575 °C durante 2 horas (4000X)

Observando la imagen de la Figura 45 b) no se aprecia una considerable diferencia con respecto a la micrografía del acero 2MoNb revenido a 575 °C (Figura 44), pues se sigue observando una morfología con pequeños listones, martensita maclada y evidentemente la formación de ferrita δ .



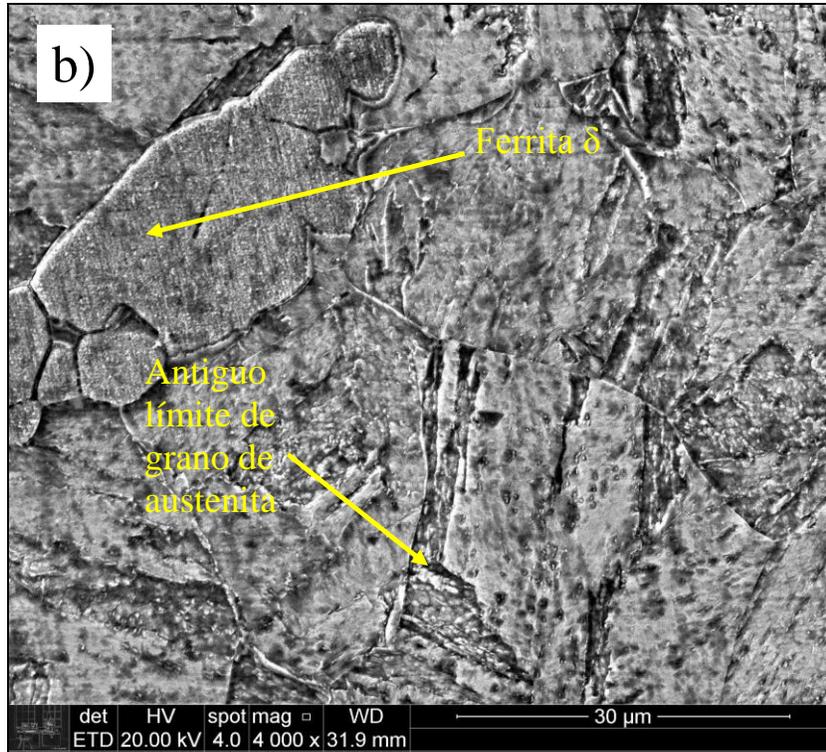


Figura 45. Imágenes de SEM de los AISM a) 2Mo y b) 2MoNb, tratamiento térmico a 1050 °C durante media hora, enfriado al aire; revenido a 600 °C durante 2 h (4000X).

Con respecto a las imágenes de las Figura 46 a) y b), correspondiente a las muestras revenidas a 625 °C, en el acero sin Nb, Figura 46 a), se observan claramente las agujas de martensita mejor definidas, al igual que el antiguo límite de grano de austenita. Ya en la Figura 46 b), se siguen observando islas de ferrita δ , al igual que muy leves listones de martensita. En la condición de revenido a 625 °C sin Nb se puede ver que la precipitación de fase γ en los límites (áreas blancas) ahora es más definida.

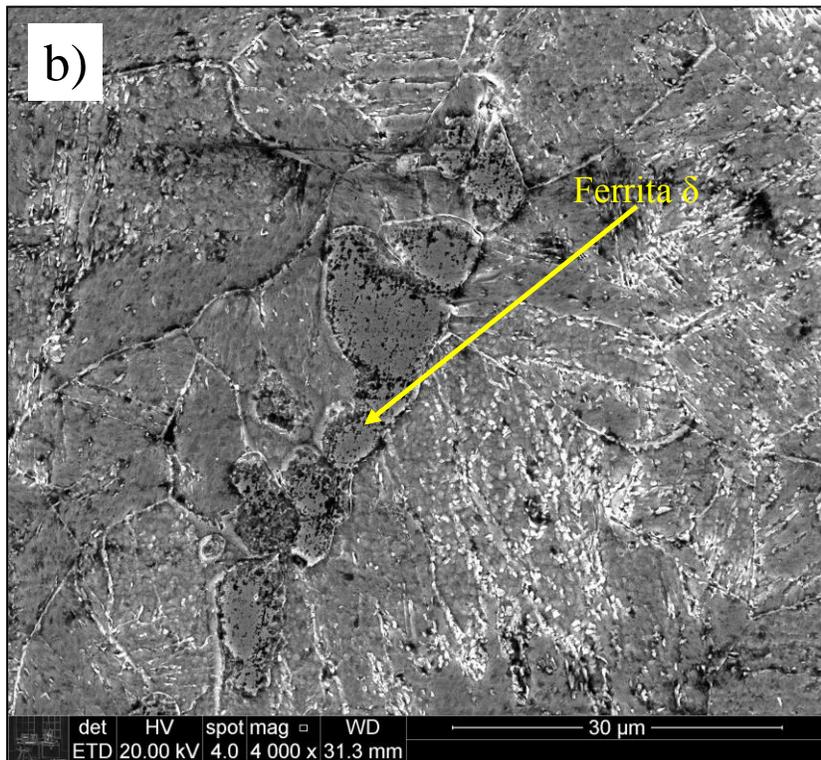
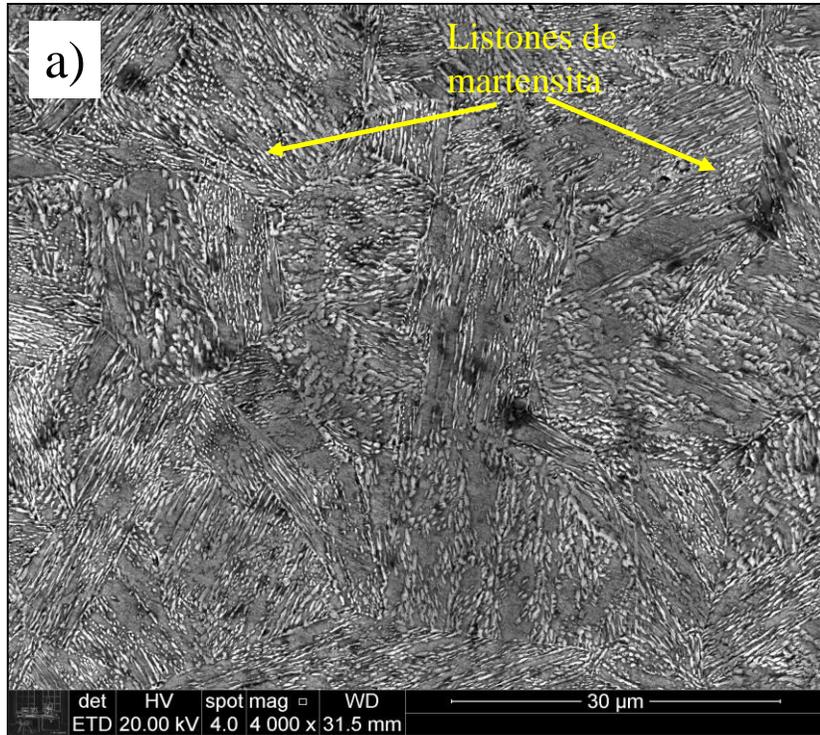
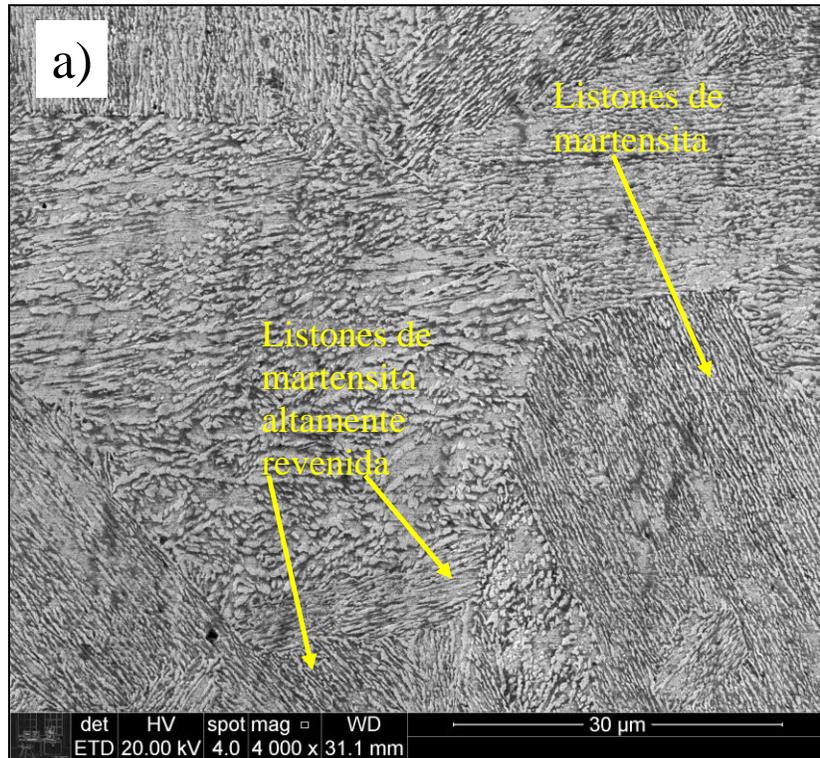


Figura 46. Imágenes de SEM de los AISM a) 2Mo y b) 2MoNb, tratamiento térmico a 1050 °C durante media hora, enfriado al aire; revenido a 625 °C durante 2 h (4000X).

Finalmente, las condiciones de revenido a 650 °C (Figura 47 a) y b)) muestran microestructuras de martensita altamente revenidas. En ambos aceros es posible ver los listones de martensita mucho más coalescidos que a temperaturas de revenido inferiores, pero comparándose entre los aceros a 650 °C se continúan viendo diferencias notables.



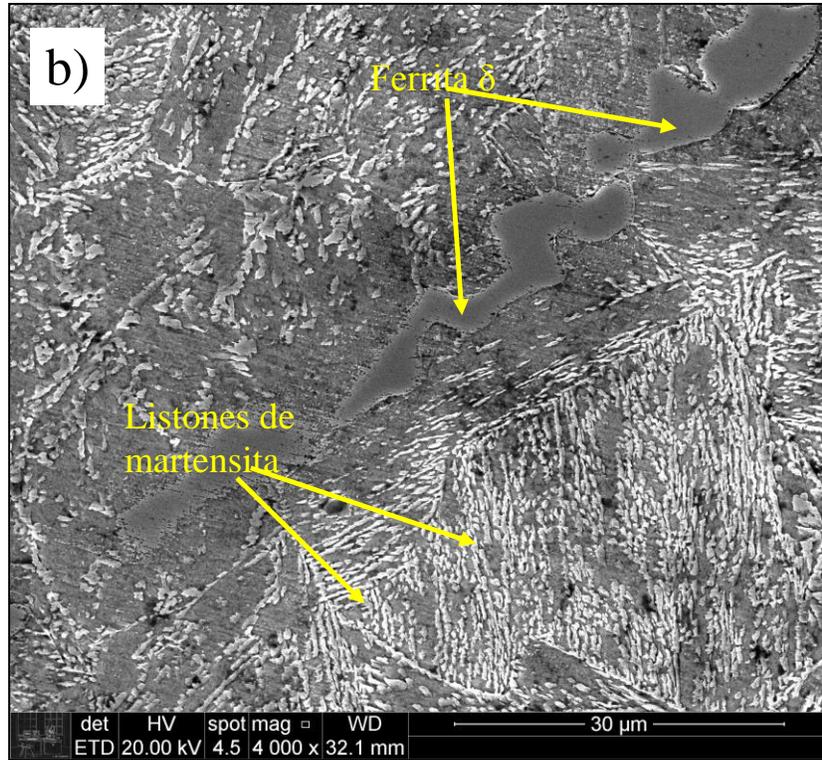


Figura 47. Imágenes de SEM de los AISI a) 2Mo y b) 2MoNb, tratamiento térmico a 1050 °C durante media hora, enfriado al aire; revenido a 650 °C durante 2 horas (4000X)

Como complemento de los exámenes de SEM se realizaron análisis semicuantitativos de composición química por espectroscopía de energía dispersiva (EDS), tanto en la matriz del acero como en las islas de ferrita. En la Figura 48 se muestra una imagen de microscopía electrónica de barrido realizada sobre el acero 2MoNb revenida a 650 °C, donde se detalla una de las islas de ferrita. Las regiones marcadas con los números 1 y 2 hacen referencia a los puntos donde se realizaron los análisis de EDS.

Nótese que es posible ver una fase blanca precipitada entre los límites de los granos e incluso en algunas regiones intragranulares (posiblemente carburos y/o austenita revertida); sin embargo, no es posible verificar la composición química de estas fases mediante EDS por ser demasiado finas.

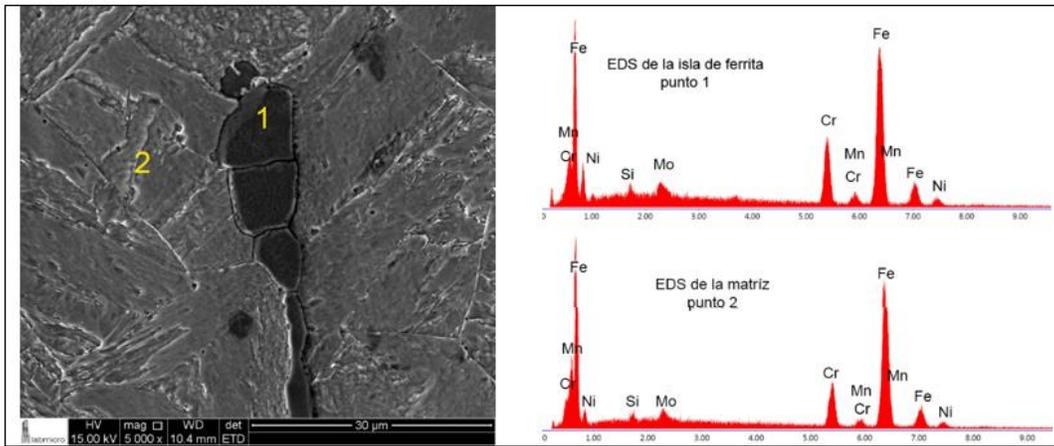


Figura 48. Imagen de SEM y respectivos difractogramas de EDS de los puntos 1 y 2 en una muestra de 2MoNb 650°C

Por otro lado, los análisis por EDS permitieron confirmar que las islas de ferrita están enriquecidas en Cr. Como se muestra en la Figura 48, se identificó la presencia de ferrita delta con mayor cantidad para el acero 2MoNb. (Passanante C et al, 2014), realizaron la cuantificación de la ferrita en el acero 2MoNb, reportando valores en volumen, alrededor del 2%.

4.3.3 Medición de tamaño de grano

El tamaño de grano es una de las variables que afectan considerablemente las propiedades mecánicas y de resistencia al desgaste de los materiales metálicos (Miles et al, 2018). Por lo tanto, se verificó el tamaño de grano de acuerdo con la norma ASTM E112-13, utilizando las muestras templadas. Se debe tener en cuenta que los tratamientos de revenido no alteran el tamaño de grano (Kennett, Krauss, & Findley, 2015), de esta forma, ésta medición utilizando materiales solo templados aplica también para las condiciones de revenido. A continuación, son mostrados los resultados de medición de tamaño de grano obtenidos a partir de las imágenes de las Figura 49 a) y b).

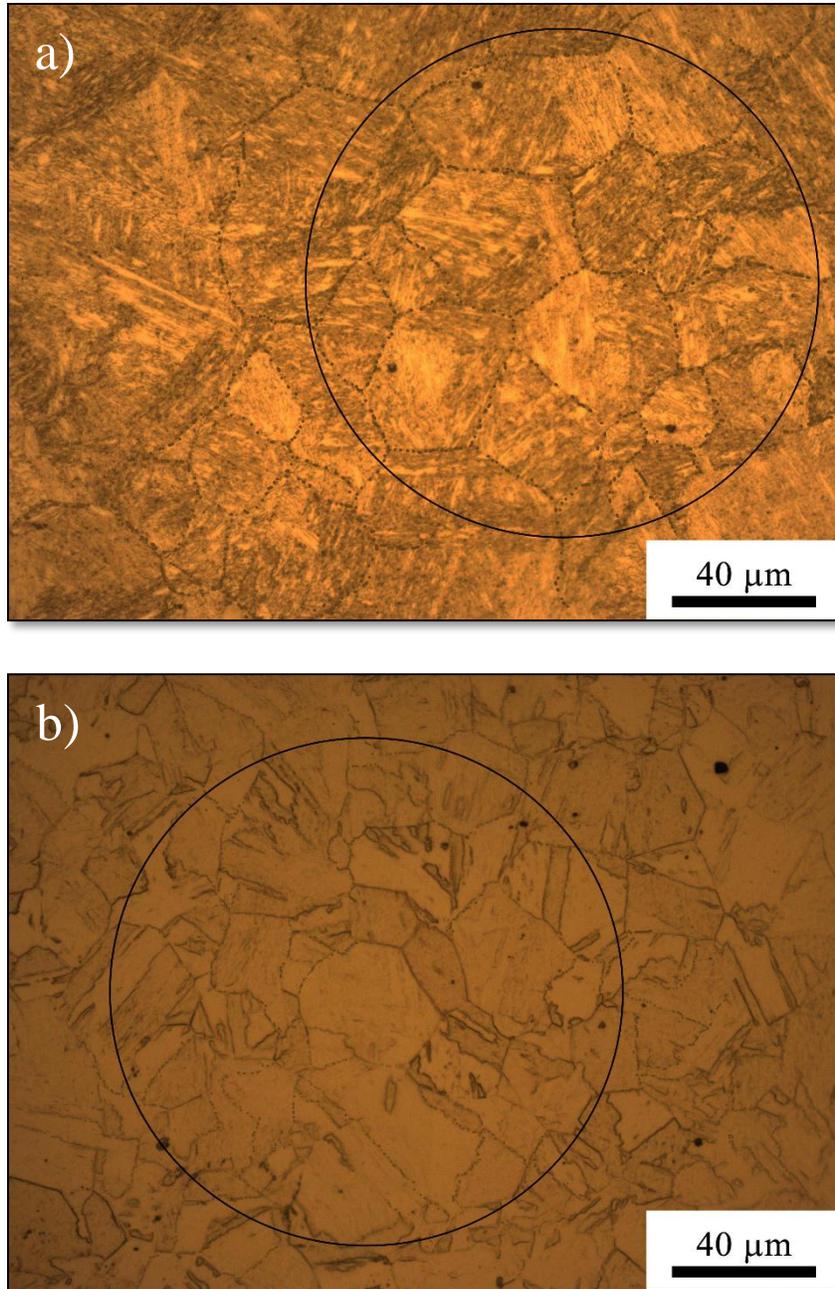


Figura 49. Micrografía con la demarcación del área para la medición del tamaño de grano; a) 2Mo
b) 2MoNb.

De acuerdo con el procedimiento adoptado para determinación el tamaño de grano (sección 3.4), se pudo constatar que existen diferencias en el tamaño de grano de los AISM estudiados, que visualmente no eran perceptibles. En la Tabla 7 se resumen los resultados obtenidos.

Tabla 7. Valores obtenidos de: diámetro medio del grano (D), área media del grano (\bar{A}) y número de tamaño de grano (G) según norma ASTM 112.

Parámetro	Material	
	2Mo	2MoNb
D	0,0209 mm (20,9 μm)	0,0158 mm (15,8 μm)
\bar{A}	0,0004 mm ²	0,0002 mm ²
G	8	9

De la Tabla 7 se puede observar que el tamaño de grano del acero con 2MoNb es menor que el 2Mo en aproximadamente un 25%, lo cual se atribuye a la adición de Nb. De acuerdo con la literatura, la adición de Nb, complementada con tratamientos térmicos adecuados, puede aumentar la dureza del material mediante dos mecanismos, por un lado, produce una disminución considerable del tamaño de grano en aceros al carbono ("Huoran et al, 2003"; "Filho et al., 2017") lo cual confiere mayor resistencia mecánica y dureza (efecto conocido como endurecimiento por refinamiento de grano). Por otro lado, se espera que la adición de Nb en pequeñas proporciones genere la precipitación de carburos de Nb (NbC), de tamaño nanométrico, que actúan como barreras para el deslizamiento de dislocaciones contribuyendo en el aumento de la resistencia mecánica y la dureza ("Ma et al, 2013"; "Yen et al, 2010").

Es importante aclarar que los AISM no son clasificados como aceros endurecidos por precipitación (PH: *Precipitation Hardening*). A pesar de que ambos tipos de materiales (AISM y PH) pertenecen a la familia de aceros inoxidables martensíticos, son materiales bastante diferentes. Los PH ganan resistencia mecánica debido a la precipitación de fases mediante tratamientos de envejecimiento (entre 500 °C y 600 °C aproximadamente) pudiéndose obtener valores de resistencia a la tracción hasta de 1700 MPa. Los PH poseen alto contenido de carbono y cromo en comparación con los AISM (por ejemplo, el acero 17/4PH posee 0,05% C y 16,5 Cr) y la aceleración de la precipitación es activada por la adición de cobre, molibdeno, aluminio y titanio (Job Knowledge 2017). Por su parte, los AISM adquieren dureza moderada por temple y cuando son sometidos a tratamientos térmicos en temperaturas de revenido (500 °C a 700 °C), su dureza cae levemente (contrario a los acero PH). Adicionalmente, los AISM son aceros diseñados para ser fácilmente

soldables gracias a su bajo contenido de carbono y el mínimo porcentaje de Cr necesario para ser inoxidable ($C < 0,03\%$ y 12% Cr), con valores de resistencia a la tracción inferiores a los 1000 MPa (X. Ma et al., 2012).

Como se mencionó anteriormente, se escogió el acero ASI/SAE 4340 como material para fabricación del pin, por recomendación de los investigadores del LFS, por su amplia aplicación industrial en elementos de máquinas, menor susceptibilidad al fragilizado, mayor resistencia al desgaste y alta tenacidad, obtenidas debido a su composición de cromo, níquel, molibdeno y manganeso. Por lo tanto, este material se caracterizó microestructuralmente midiendo el tamaño de grano con el método mencionado en la sección 3.4. En la Figura 50 se presenta la comparación de la micrografía del acero ASI/SAE 4340 del presente estudio con la micrografía patrón del *Metals Handbook 8th edition*, con el propósito de cuantificar el tamaño de grano.

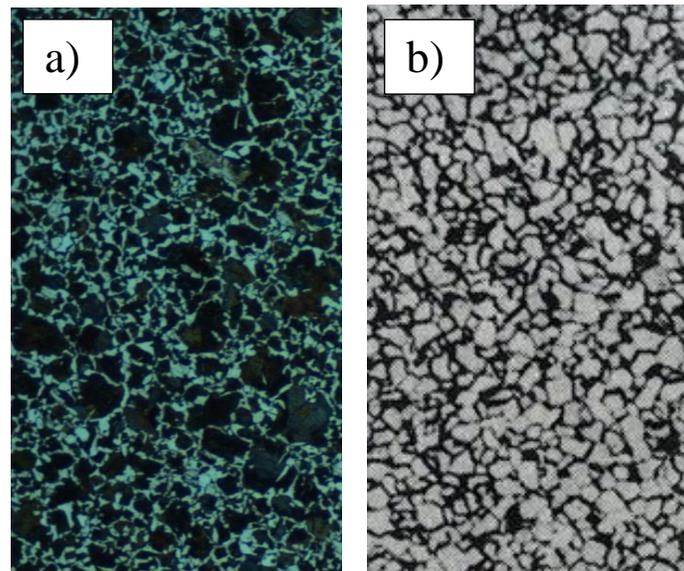


Figura 50. a) Micrografía del acero AISI/SAE 4340 del presente estudio, comparada con b) Micrografía del Metals Handbook 8th edition para la determinación del tamaño de grano.

De la Figura 50 se puede verificar que el número de tamaño de grano G (según norma ASTM 112), es de 10 (G10). Al compararse el tamaño de grano de los AISM (ver Tabla 7) con el

tamaño de grano del ASI/SAE 4340, se confirma que se trata de tamaños de granos muy aproximados para los tres materiales (para el 2Mo G8 y para el 2MoNb G9).

4.3.4 Análisis de difracción de rayos X

En las Figura 51 y Figura 52 se presentan los difractogramas, obtenidos usando radiación de Cr, al analizar los aceros 2Mo y 2MoNb por difracción de rayos X, en las diferentes condiciones de revenido. A partir de estos difractogramas fue calculado el volumen de austenita retenida para cada condición, siguiendo los pasos descritos en el capítulo de materiales y métodos (sección 3.7). En la Figura 51 se presentan los difractogramas obtenidos para el acero 2Mo.

De la Figura 51 se puede observar, a simple vista, que el difractograma obtenido sobre la muestra revenida a la menor temperatura (575 °C), no presenta de forma representativa, picos de difracción correspondientes a la fase FCC, que son los que indican la presencia de austenita retenida. Por otro lado, es posible observar que la condición de revenido a 625 °C presenta los picos de fase FCC con mayor intensidad, lo que indica la presencia de mayor cantidad de austenita retenida para esa condición.

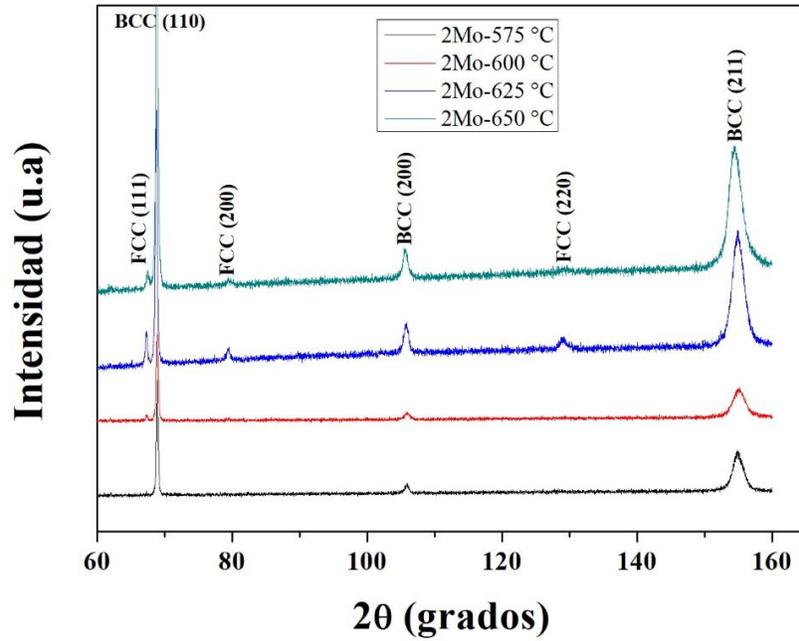


Figura 51. Difractogramas para el acero 2Mo en cada una de las temperaturas de revenido.

En la Figura 52 se muestran los difractogramas obtenidos para el acero 2MoNb.

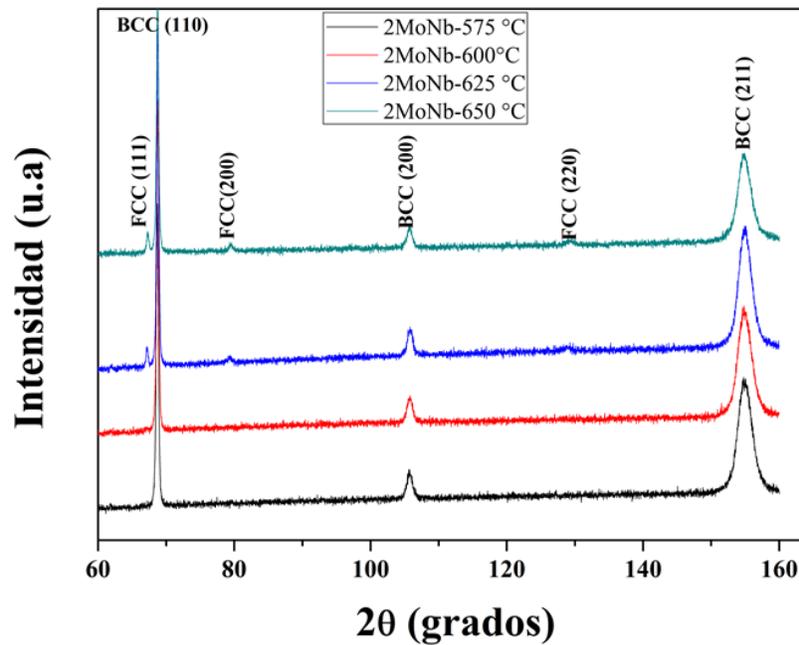


Figura 52. Difractogramas para el acero 2MoNb en cada una de las temperaturas de revenido.

Para el caso de los difractogramas obtenidos sobre el acero 2MoNb, es claro que para las dos temperaturas de revenido inferiores (575 °C y 600 °C) no se observan de manera representativa picos de difracción correspondientes a la fase FCC, es decir, no hay presencia de austenita retenida o por lo menos no en un volumen detectable por DRX. Lo anterior concuerda con los resultados de dilatometría (Figura 35 y Figura 36), donde se observó que la adición de Nb retrasa la formación de austenita. La fracción volumétrica de las fases FCC (γ_{ret} : austenita retenida) y BCC fue calculada de acuerdo con la norma ASTM E975-13.

En la Tabla 8 se presenta un resumen de los resultados obtenidos por la técnica de difracción de rayos X, para los aceros estudiados, a las diferentes temperaturas de revenido.

Tabla 8. Valores en % de austenita revertida, aceros 2Mo y 2MoNb, para cada temperatura de revenido

Temperatura de Revenido (°C)	Fracción de volumen de austenita revertida (%)	
	2Mo	2MoNb
575	0	0
600	3,5	0
625	19,2	2,7
650	3,1	4,4

En la Figura 53 se muestran gráficamente los resultados de austenita retenida calculada por DRX en función de los materiales y de la temperatura de revenido. Nótese como la condición de revenido a 625 °C, para el acero 2Mo, presenta un pico de austenita bastante pronunciado.

De la Figura 53 se observa con mayor claridad, que los tratamientos térmicos de revenido, realizado a diferentes temperaturas en los AISM estudiados, influyen de forma sustancial la formación de austenita retenida (γ_{ret}). Adicionalmente, se puede ver que la precipitación de γ_{ret} no es directamente proporcional a la temperatura de revenido. Para el acero 2MoNb la formación de austenita comienza a partir de 625 °C, mientras que para el acero 2Mo es a partir de 600 °C con un aumento considerable a 625 °C (19,2% γ), el cual cae de nuevo para la temperatura de revenido de 650 °C (3,1% γ).

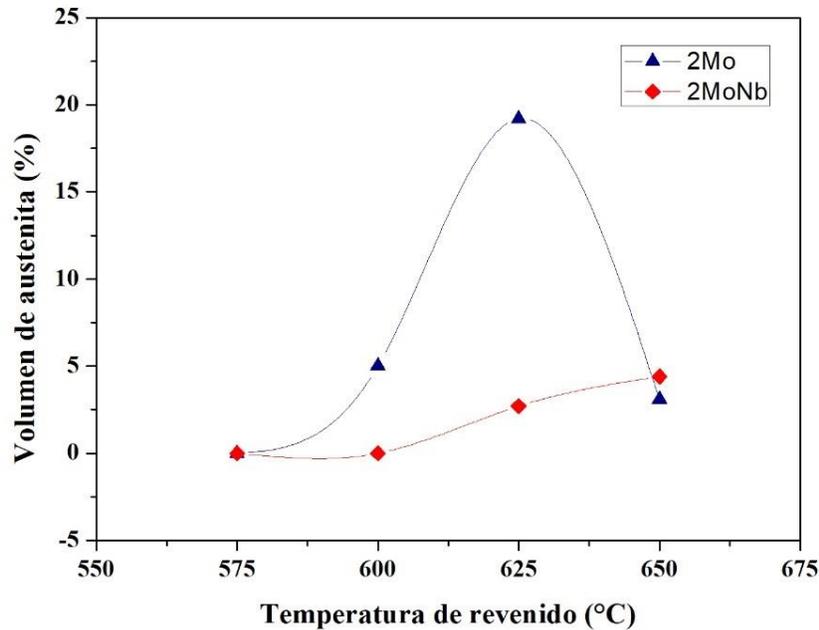


Figura 53. Porcentaje del volumen de austenita medido por DRX en función de la temperatura de revenido.

Para una mejor comprensión de los fenómenos de transformación de austenita en los materiales estudiados, se debe tener en cuenta que la literatura ("Song et al, 2010"; "Jiang et al., 2013") describe dos tipos de austenita las cuales se diferencian por su mecanismo de formación (austenita revertida γ_{rev} y austenita retenida γ_{ret}). La γ_{rev} es la que se forma mientras el acero permanece en la respectiva temperatura de revenido, cuando el material es enfriado desde esa temperatura de revenido, una parte de la γ_{rev} permanece estable a temperatura ambiente y pasa a denominarse austenita retenida (γ_{ret}) que es la que se detectó por DRX (Figura 51). La capacidad de la γ_{rev} para mantenerse estable hasta la temperatura ambiente y tornarse retenida depende del contenido de Ni, es decir, que la austenita a 650 °C tiene mayor volumen, pero es más pobre en Ni, por lo tanto, cuando el material cae a temperatura ambiente, la cantidad de Ni no es suficiente para mantener la fase austenítica estabilizada. Por el contrario, para temperaturas bajas (por ejemplo 550 °C), el volumen de austenita es menor pero más rico en Ni. De acuerdo con (Vilaça, 2016), la γ_{rev} aumenta con el aumento de la temperatura de revenido, por tanto, la fracción máxima se debe presentar en la máxima temperatura (650 °C), sin embargo a 650 °C el contenido de Níquel de esa γ_{rev} no consigue estabilizar esa alta cantidad de austenita cuando el material se enfría hasta la temperatura

ambiente, por lo tanto, una pequeña fracción se sostiene como austenita retenida y el resto transforma a martensita.

4.4 CARACTERIZACIÓN MECÁNICA

4.4.1 Medición de dureza

En la Figura 54 son mostrados los resultados de dureza Vickers medida con precarga de 10 kg para los aceros en función de la temperatura de revenido.

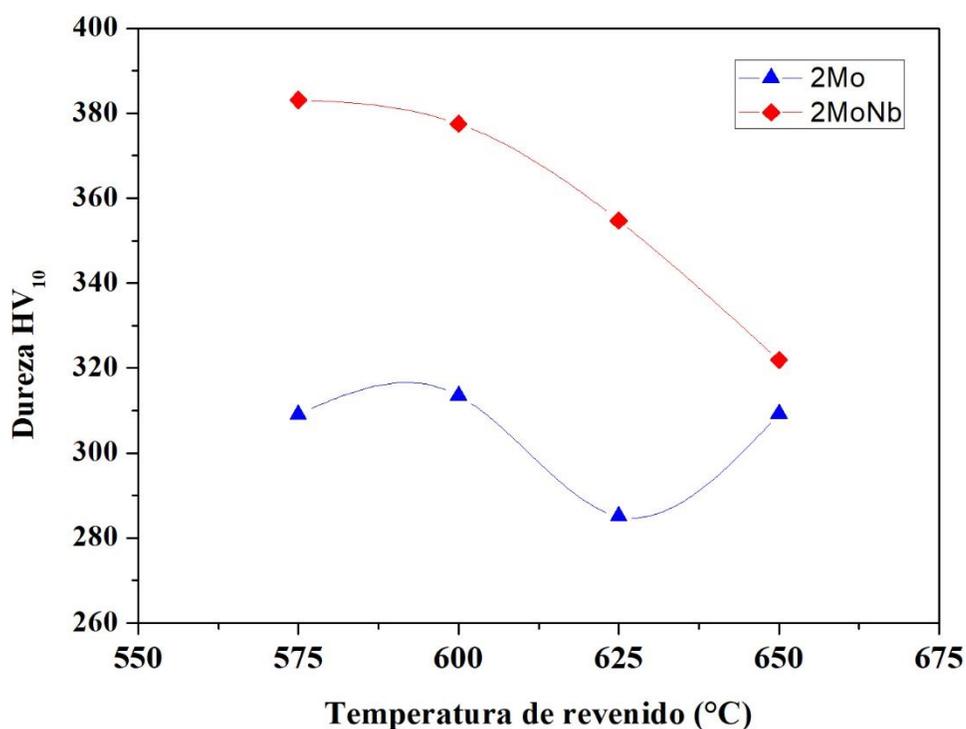


Figura 54. Dureza Vickers (pre-carga de 10 kg) en función de la temperatura de revenido.

De acuerdo con la Figura 54, es posible notar que los resultados también guardan relación con los valores de austenita retenida en función de las temperaturas de revenido utilizadas (Figura 53), es decir, para el acero 2MoNb, la dureza disminuye gradualmente con el aumento

de la temperatura de revenido, mientras que en el acero 2Mo hay una caída brusca de esta propiedad exactamente en la temperatura de 625 °C, aumentando de nuevo a 650 °C, lo cual es coherente con la literatura que afirma que el aumento del volumen de austenita revertida disminuye la dureza del material ("Hermenegildo, 2007" "Liu et al, 2011").

Vale la pena resaltar que la dureza disminuye con el aumento de la temperatura de revenido en ambos aceros, excepto para el acero 2Mo a 650 °C, notándose especialmente, que en el acero 2MoNb la dureza permanece aproximadamente estable entre 575 °C y 600 °C; a partir de la cual, experimenta una caída pronunciada. Comparando la dureza de los dos materiales, el acero con Nb presentó mayores valores en todas las condiciones de revenido.

Se sabe que los principales mecanismos responsables por el aumento de la dureza de materiales metálicos son el endurecimiento por solución sólida, el refinamiento de grano y el endurecimiento por deformación (por el aumento de la densidad de dislocaciones). Para el AISM con adición de Nb (0,11% Nb), además de tener un tamaño de grano promedio menor (15,8 μm), comparado con el del acero sin Nb (20,9 μm), también se reportó en estudios previos ("Ma et al., 2012"; "Ma et al., 2013"), a través de microscopía electrónica de transmisión (*Transmission Electron Microscopy* - TEM), que este endurecimiento se debe a la precipitación de carburos de Nb (NbC), de tamaño nanométrico que actúan como barreras para el movimiento de dislocaciones.

4.4.2 Desgaste

A continuación, se presentan los resultados de desgaste obtenidos de los ensayos pin-sobre-disco, incluyendo valores de coeficiente de fricción y análisis de la morfología del desgaste.

4.4.2.1 Ensayos pino-sobre-disco

Como fue especificado en el capítulo de procedimiento experimental (numeral 3.7.2), se realizaron tres series de ensayos para cada condición de revenido en los dos materiales estudiados, así: dos aceros, cuatro temperaturas de revenido (575 °C, 600 °C, 625 °C y 650

°C) y dos cargas (6 N y 20 N), lo que da un total de 16 condiciones, tres series (48 ensayos). Los análisis de pérdida de masa se realizaron únicamente para los discos. En la Tabla 9 son resumidos los datos numéricos de la tasa de desgaste en g/h para la carga de 6 N en el AISM 2Mo.

Tabla 9. Resultados de tasa de desgaste del acero 2Mo con una carga normal de 6 N.

2Mo – 6 N				
Tasa de desgaste (g/h)				
Temperatura (°C)	Primera serie	Segunda serie	Tercera serie	Promedio
575	0,0017	0,00404	9,60E-04	2.23E-03
600	0,0024	0,00226	0,00138	2.01E-03
625	2,60E-04	0,00126	0,00204	1.17E-03
650	0,00442	0,00196	0,0033	3.23E-03

En la Tabla 10 son resumidos los datos numéricos de la tasa de desgaste en g/h para la carga de 6N en el AISM 2MoNb.

Tabla 10. Tasa de desgaste del acero 2MoNb en cada una de las temperaturas de revenido, con una carga normal de 6 N.

2MoNb – 6 N				
Tasa de desgaste (g/h)				
Temperatura (°C)	Primera serie	Segunda serie	Tercera serie	Promedio
575	-9,80E-05	1,40E-04	0,00102	3.54E-04
600	3,80E-04	5,00E-04	-1,60E-04	2.40E-04
625	1,40E-04	-5,80E-04	8,00E-05	-1.20E-04
650	2,28E-04	3,20E-04	7,80E-04	4.43E-04

La Figura 55 muestra de forma gráfica los resultados de desgaste para ambos AISM sometidos a los ensayos pin sobre disco con carga de 6 N. Nótese de la Figura 55 que el acero con Nb tuvo menor resistencia al desgaste en las temperaturas más altas (625 °C, 650 °C), presentando el valor promedio más alto de tasa de desgaste a 650 °C (4,43E-04 g/h), ya para las temperaturas menores de revenido (575 °C y 600 °C), las tasas de desgaste fueron similares para ambos aceros.

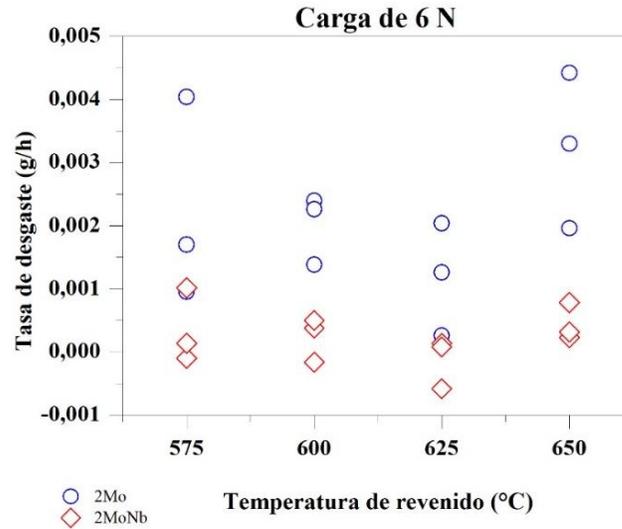


Figura 55. Resultados de desgaste para ambos materiales en función de la temperatura de revenido, (Carga de 6 N).

De la Figura 55 se puede observar que para los dos aceros la tasa de desgaste es baja (menos pérdida de masa), sin embargo, el acero 2MoNb muestra mejor comportamiento al desgaste, sobre todo en las temperaturas de revenido de 600 °C y 625 °C. Estas bajas tasas de desgaste son típicas en cargas leves (6 N) (Welsh, 1965).

En la Tabla 11 se presentan los valores numéricos de los resultados de desgaste obtenidos para el acero 2Mo sometido a ensayos pin-sobre-disco con carga de 20 N.

Tabla 11. Tasa de desgaste del acero 2Mo en cada una de las temperaturas de revenido, con una carga normal de 20 N.

2Mo – 20 N				
Tasa de desgaste (g/h)				
Temperatura (°C)	Primera serie	Segunda serie	Tercera serie	Promedio
575	0,06226	0,01298	0,1078	6.10E-02
600	0,016	0,02974	0,08554	4.38E-02
625	3,00E-04	1,20E-04	9,54E-04	4.58E-04
650	0,152	0,01232	0,07502	7.98E-02

En la Tabla 12 se presentan los valores numéricos de los resultados de desgaste obtenidos para el acero 2MoNb sometido a ensayos pin sobre disco con carga de 20 N.

Tabla 12. Resultados obtenidos de tasa de desgaste de los discos de acero 2MoNb con carga de 20N.

2MoNb – 20 N				
Tasa de desgaste (g/h)				
Temperatura (°C)	Primera serie	Segunda serie	Tercera serie	Promedio
575	0,0031	0,00744	0,01571	8.75E-03
600	0,02258	0,00834	0,00582	1.22E-02
625	0,00938	0,0036	0,00654	6.51E-03
650	0,00812	0,02638	0,00283	1.24E-02

La Figura 56 presenta de forma gráfica los resultados de desgaste obtenidos con la carga de 20 N para el acero 2MoNb. En ella se puede notar que, bajo carga severa, la peor y la mejor condición, son presentadas por el acero sin Nb, siendo que el peor desempeño se observa a 575 °C y 650 °C, mientras que el mejor se presenta a la temperatura de revenido de 625 °C. Por su parte, el acero 2MoNb presenta un comportamiento menos fluctuante con la temperatura de revenido exhibiendo mejor resistencia al desgaste para tres de las cuatro condiciones de revenido estudiadas (575 °C, 600 °C y 650 °C).

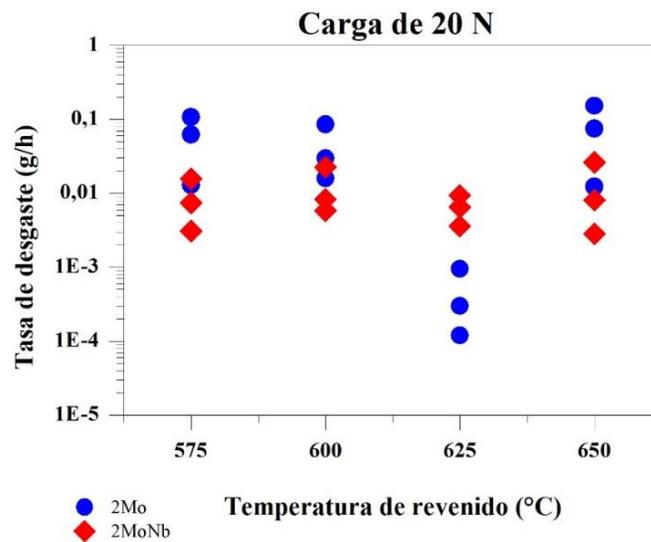


Figura 56. Resultados de desgaste para ambos materiales en función de la temperatura de revenido (Carga de 20 N).

Es de anotar que las curvas de tasa de desgaste para carga severa (20 N, Figura 56) tienen fuerte correspondencia con los resultados de austenita revertida calculada por DRX (Figura 53) y con los resultados de dureza (Figura 54), especialmente para el acero 2Mo, sobresaliendo, que donde hay mayor precipitación de austenita revertida (19,2% vol en el acero 2Mo a 625 °C) coincide con el punto de menor tasa de desgaste ($4.58E-04$ g/h), lo anterior permite intuir que existe una relación directa entre la resistencia al desgaste, la dureza y la precipitación de austenita revertida.

La Figura 57 muestra una sobreposición de los promedios de tasa de desgaste para todas las condiciones analizadas.

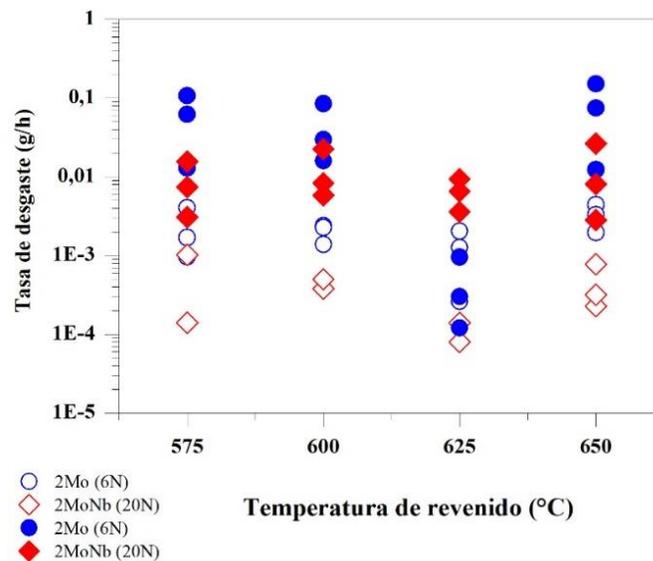


Figura 57. Resultados de tasa de desgaste para todas las condiciones estudiadas (6N y 20N).

De la Figura 57 se puede notar que la aplicación de la carga menor (6 N) generó menores tasas de desgaste, si se comparan con las cargas severas como era de esperarse; también se observa que, en general, el acero con Nb presentó mejor desempeño en cuanto a la resistencia al desgaste se trata, a excepción de la condición de revenido a 625 °C del acero sin Nb; sin embargo, la condición de revenido a 625 °C mostró desempeños similares para ambos aceros, lo que permitiría sugerir la implementación de esta temperatura de revenido en aceros AISI sin adiciones de Nb.

4.4.2.2 Coeficientes de fricción

El tribómetro pin sobre disco posee una celda de carga que permite medir la fuerza tangencial que el disco ejerce al girar sobre el brazo que sujeta el pin, con lo cual es posible acompañar la variación del coeficiente de fricción (COF), a lo largo del ensayo. En las Figura 58 a Figura 61 se muestran los perfiles de COF representativos para las condiciones estudiadas. En estos espectros, en general, se observa que al inicio de los ensayos el coeficiente de fricción no es muy estable, con un valor inicial muy bajo que va aumentando gradualmente hasta estabilizarse. Es de anotar que este periodo de inestabilidad inicial es más pronunciado en el caso de cargas de 6 N. Al parecer, este comportamiento refleja un periodo de transición en el desgaste, de T_1 a T_2 . Según (Welsh, 1965) quien afirma que la transición T_1 del desgaste se da con cargas menores (en este caso 6 N), esta se inicia por la descomposición de la capa protectora de óxido superficial en el inicio del contacto metal-metal, comportamiento que se analizará más adelante en la siguiente sección de morfología del desgaste.

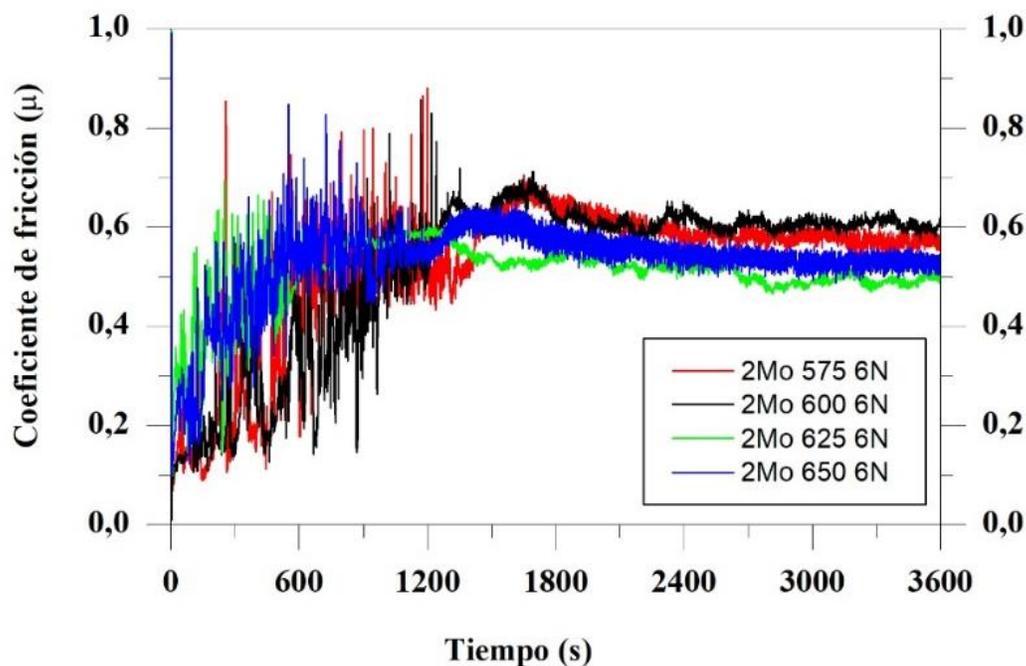


Figura 58. Coeficiente de fricción en función del tiempo de ensayo acero 2Mo_6 N

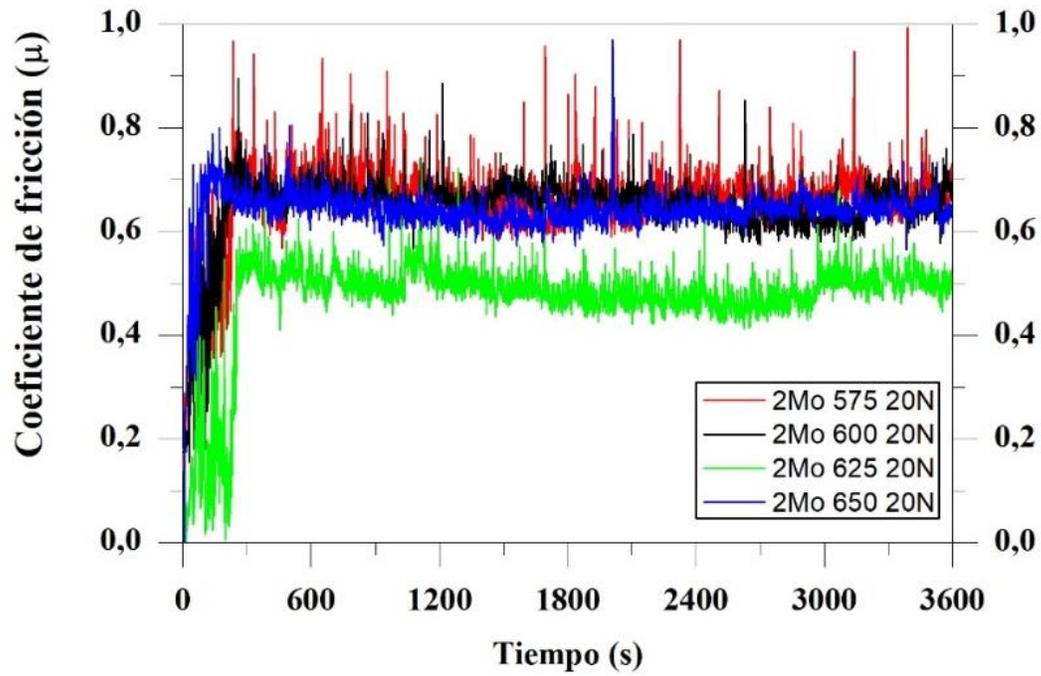


Figura 59. Coeficiente de fricción en función del tiempo de ensayo acero 2Mo_20 N

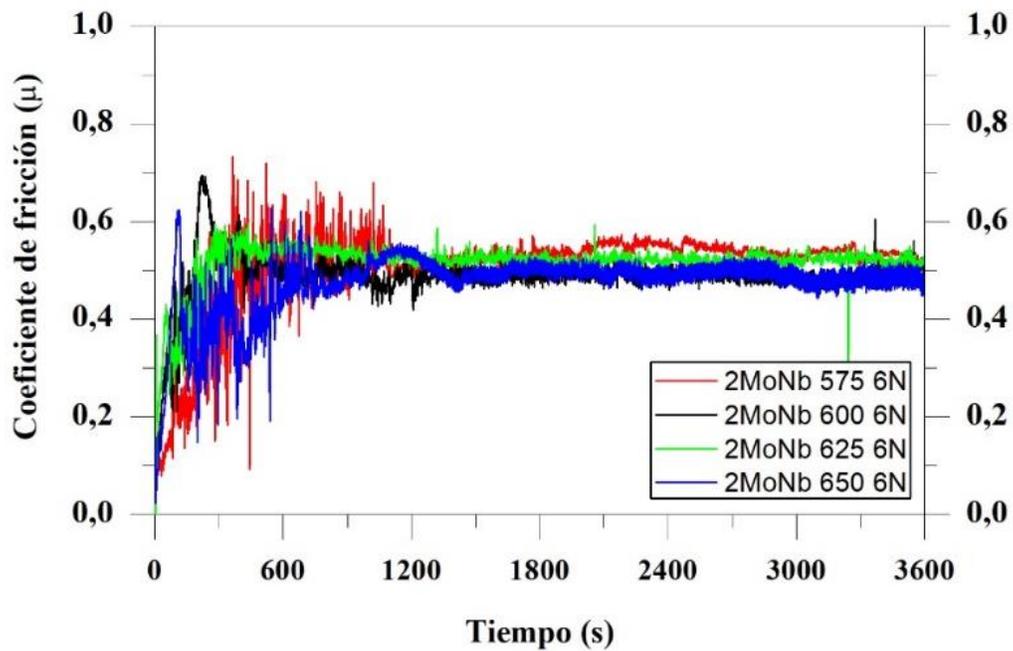


Figura 60. Coeficiente de fricción en función del tiempo de ensayo acero 2MoNb_6 N

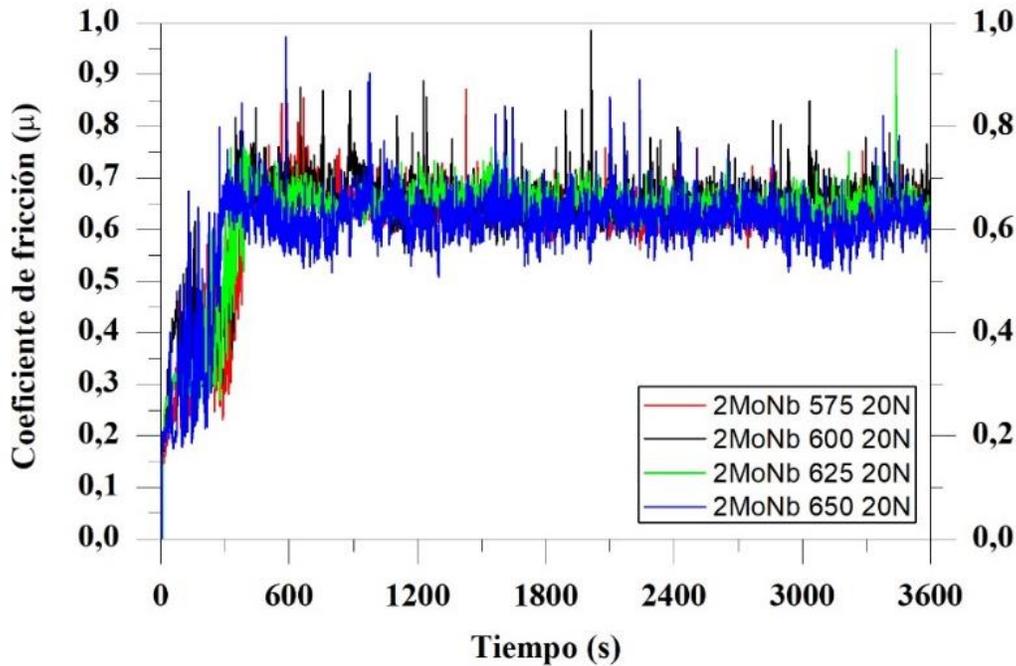


Figura 61. Coeficiente de fricción en función del tiempo de ensayo acero 2MoNb_20 N

Nótese que después de alcanzada la estabilización de los sistemas, se observa que para los ensayos con carga de 6 N (Figura 58 y Figura 60), el coeficiente de fricción presenta menor oscilación, lo que puede estar relacionado a que bajo cargas leves los óxidos disminuyen la adhesión, actuando como una película de baja resistencia al cizallamiento (Farias et al., 2007). El rango de fluctuación en la fuerza de fricción es causado por el mecanismo de desgaste y la tasa de formación de residuos en las superficies del pin y el disco (Merlin et al, 2013). Según (Farias et al, 2007), el valor de los efectos en factores como la tasa de desgaste, la temperatura y en general la interacción del tribosistema, influyen en el valor del coeficiente de fricción.

Obsérvese que el coeficiente de fricción del acero 2Mo a 6 N estabiliza para las cuatro condiciones de revenido después de 1400 s, a partir de este tiempo, el promedio acumulado del coeficiente de fricción es **0,67**, mientras que para el 2MoNb 6 N en las condiciones de 575 °C y 650 °C estabiliza después de aproximadamente 1100 s, con un valor promedio de coeficiente de fricción acumulado de **0,64**. Para la condición 2MoNb_6 N a 600 °C y 625 °C estabilizó aproximadamente a 500 s, con un valor promedio de coeficiente de fricción de **0,53**

en un valor acumulado. En cuanto a los coeficientes de fricción del acero 2Mo a 20 N, se estabilizó, en las cuatro condiciones de revenido, después de 300 s aproximadamente, con un promedio de coeficiente de fricción de **0.66** y en el acero 2MoNb a 20 N, para las cuatro condiciones de revenido, el coeficiente de fricción se estabilizó después de 500 s, para un valor promedio del coeficiente de fricción de **0,64**, comportamiento relacionado con el punto donde hay mayor precipitación de austenita revertida (19,2% vol en el acero 2Mo a 625 °C), que coincide con el punto de menor tasa de desgaste (2,10E-04 g/h para el acero 2Mo a 625 °C).

Como puede comprobarse de los datos obtenidos, los valores de coeficiente de fricción fluctúan entre 0,5 y 0,6; sin embargo, fueron levemente más altos para el régimen de desgaste severo (carga de 20 N), que para el régimen de desgaste leve (carga 6 N), destacándose que para el acero 2Mo, revenido a 625 °C, los valores promedios de coeficiente de fricción fueron similares en ambos regímenes de desgaste, 0,52 en el modo severo y 0,55 en el modo leve, resultado que concuerda con los resultados de tasa de desgaste mostrados en la Figura 57.

4.4.2.3 Morfología de desgaste

En este capítulo se presentan y discuten aspectos relacionados con la morfología del desgaste (desgaste de los pines y pistas de desgaste generadas sobre los discos). Generalmente, la apariencia de una superficie desgastada por deslizamiento depende de la velocidad del deslizamiento y de la carga normal aplicada (So, 1995). Sin embargo, cambios microestructurales generados a partir de tratamientos térmicos pueden alterar la resistencia al desgaste y por tanto la apariencia de la superficie desgastada, tal como se muestra en la imágenes a continuación (Figura 62 a la Figura 65).

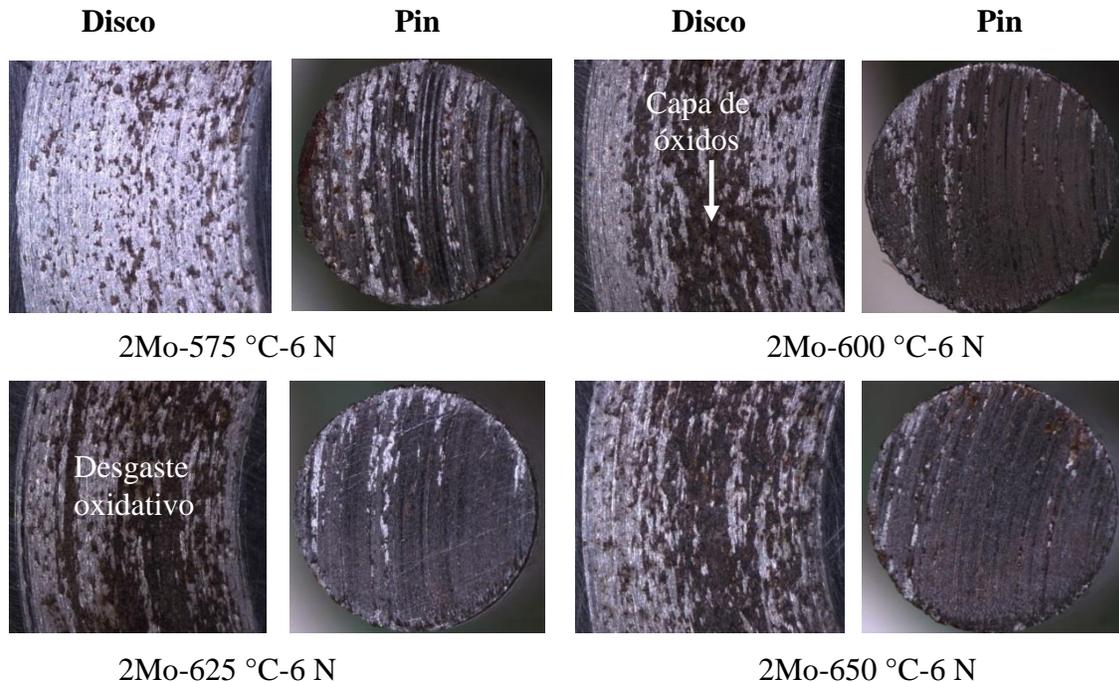


Figura 62. Morfología de desgaste para el acero 2Mo con cargas de 6N.

El primer grupo de imágenes (Figura 62), muestra las superficies desgastadas de los aceros 2Mo con carga normal de 6 N, en éstas se observa que, en general, la morfología de las pistas en los discos presenta zonas oscuras y brillantes. De acuerdo con (Viáfara, 2010), estas regiones corresponden a regiones que sufrieron desgaste oxidativo y con señales de contacto metálico, respectivamente; lo que denota la presencia de desgaste mixto, es decir, oxidativo en las zonas oscuras y abrasivo o mecánico en las zonas brillantes. El desgaste por oxidación es considerado leve y es causado por formación y desprendimiento de la película de óxido de las superficies bajo fricción y subsecuente calentamiento (Quinn, 1992); en este sentido uno de las condiciones para que se logre el desgaste oxidativo, es que los materiales de los cuales está constituido el par deslizante, puedan reaccionar con el oxígeno, para así formar óxidos (So, 1995).

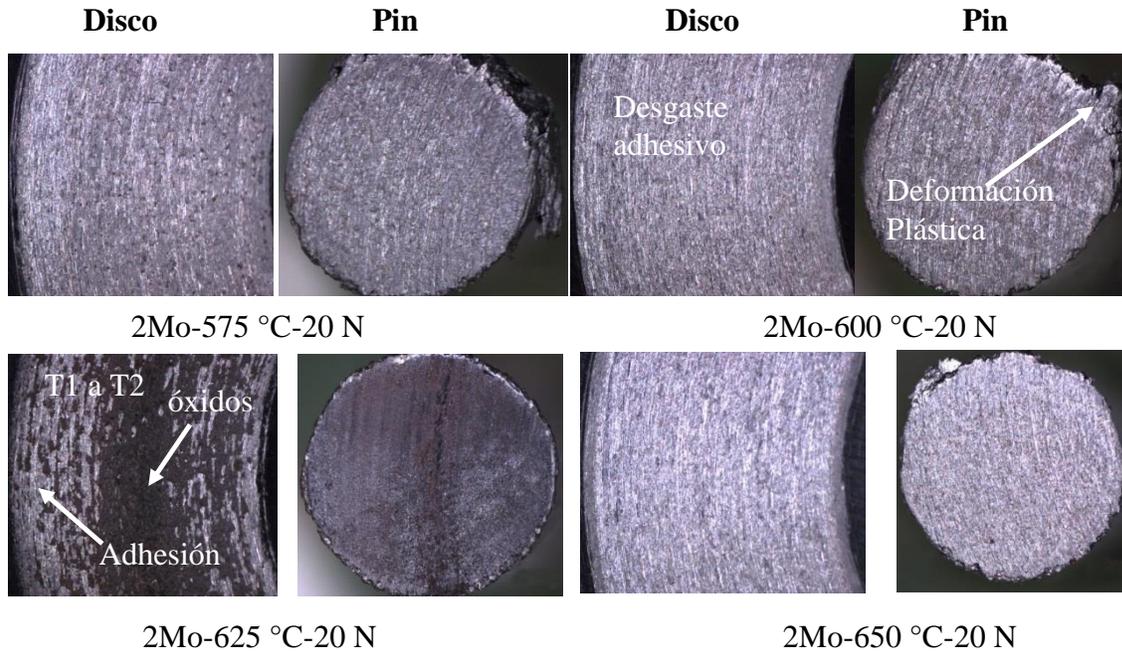


Figura 63. Morfología del desgaste para el acero 2Mo con carga de 20N.

En el segundo grupo de imágenes (Figura 63), se observan las superficies de desgaste de los aceros 2Mo sometidos a carga severa (20 N). En este caso la morfología del desgaste es de apariencia metálica, sin evidencia de formación de óxidos, donde las pistas de desgaste son anchas y bien definidas, con evidencia de partículas cizalladas. En los pines se puede observar, en sus bordes, material repujado por deformación plástica (característico del desgaste con cargas severas). Es de anotar que, al inicio de cada ensayo, en general, se evidenció formación de óxidos. En algunos casos, este óxido persistió (ver cargas leves en la Figura 64) y en las cargas severas (20 N) estos óxidos prácticamente desaparecen, excepto para la condición de revenido a 625 °C. Esto indica una transición de un desgaste leve a severo donde la formación de residuos es causada principalmente por el óxido y el aumento de la temperatura de la superficie por el contacto metal-metal. Según (Welsh, 1965) la transición del desgaste T_1 (desgaste oxidativo) se da con cargas menores y se inicia por la descomposición de la capa protectora de óxido superficial, ya el desgaste severo se da en la transición de T_1 a T_2 . Posteriormente, en T_2 , se produce un endurecimiento en la superficie, formando una capa blanca donde se inicia nuevamente una capa de óxido debido a la alta temperatura de la superficie, repitiéndose este proceso durante el tiempo de rozamiento entre

pares deslizantes. Este fenómeno de transición se puede apreciar en la Figura 63 para el acero 2Mo en la condición de revenido a 625 °C con carga de 20 N, donde la superficie blanca brillante evidencia rasgos del desgaste adhesivo y la superficie de color marrón es evidentemente una capa de óxido que tiende a desprenderse nuevamente para retornar a un desgaste adhesivo.

El tercer grupo de imágenes (Figura 64), muestra la morfología del desgaste para el acero 2MoNb con carga leve (6 N). Se observa que las superficies obtenidas en estas condiciones corresponden de nuevo a un comportamiento de desgaste mixto, zonas oscuras y brillantes representando zonas oxidadas y con trazos de desgaste mecánico, respectivamente.

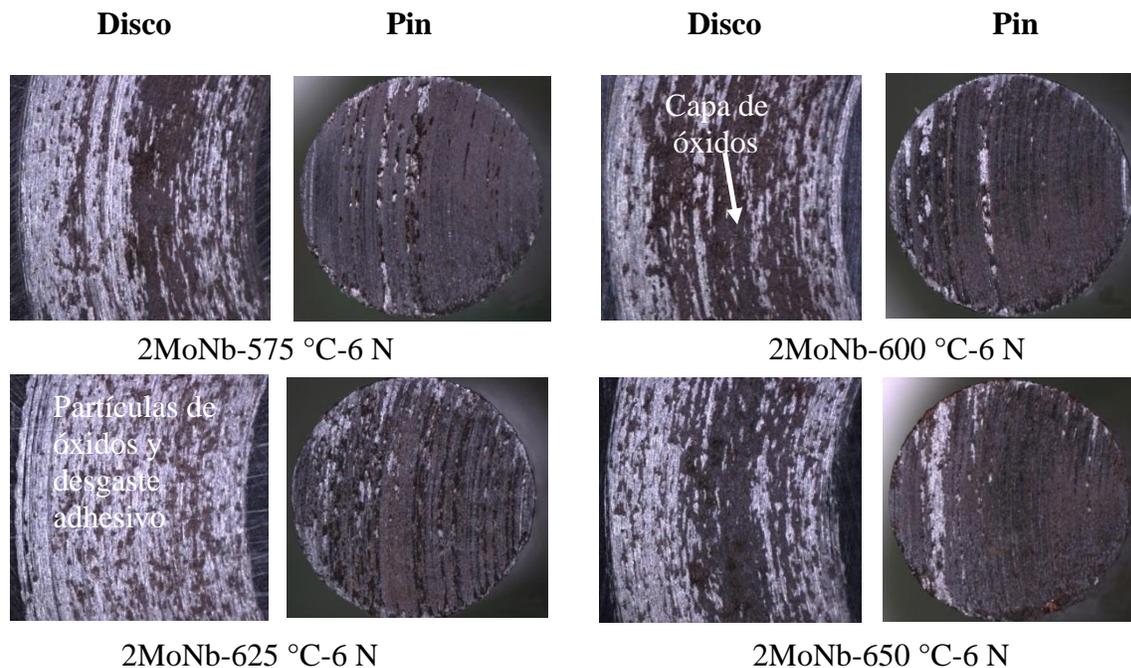


Figura 64. Morfología del desgaste para el acero 2MoNb con carga de 6 N

Obsérvese que, para las condiciones de revenido a 600 °C y 625 °C, las pistas de desgaste son un poco más angostas y no están bien definidas, con presencia de capas de óxido intermitente sobre la pista. La película de óxido se forma en el área de contacto real, pero la capa debajo de la película debe ser lo suficientemente fuerte para evitar el cizallamiento o la deformación plástica. Si el material debajo de la película de óxido se ablanda por la alta

temperatura de la superficie y se somete a una cizalladura plástica masiva, se espera que ocurra un desgaste severo, esto conlleva a una menor tasa de desgaste en estos puntos, aunque no existe evidencia para confirmar que el desgaste sea directamente proporcional a la carga normal en condiciones de desgaste oxidativo. De hecho, es probable que la tasa de desgaste, en condiciones de desgaste oxidativo, obedezca a una ley exponencial en términos de carga normal (So, 1995).

Comparándose entre los dos AISM sometidos a carga leve, grupos de imágenes en las Figura 62 y Figura 64, puede notarse que la morfología es similar, sin embargo, los resultados de tasa de desgaste (Figura 55), muestran que para las condiciones de revenido a 625 °C y 650 °C existen diferencias en cuanto a la intensidad del desgaste, siendo que la tasa de desgaste fue menor para el acero sin Nb. De lo anterior se puede inferir que la tasa de desgaste, en modo leve, no fue influenciada por el contenido de austenita revertida (Figura 53), una vez que las curvas de la Figura 55 no siguen el mismo comportamiento de las curvas de la austenita revertida, lo que sí ocurre en cargas severas.

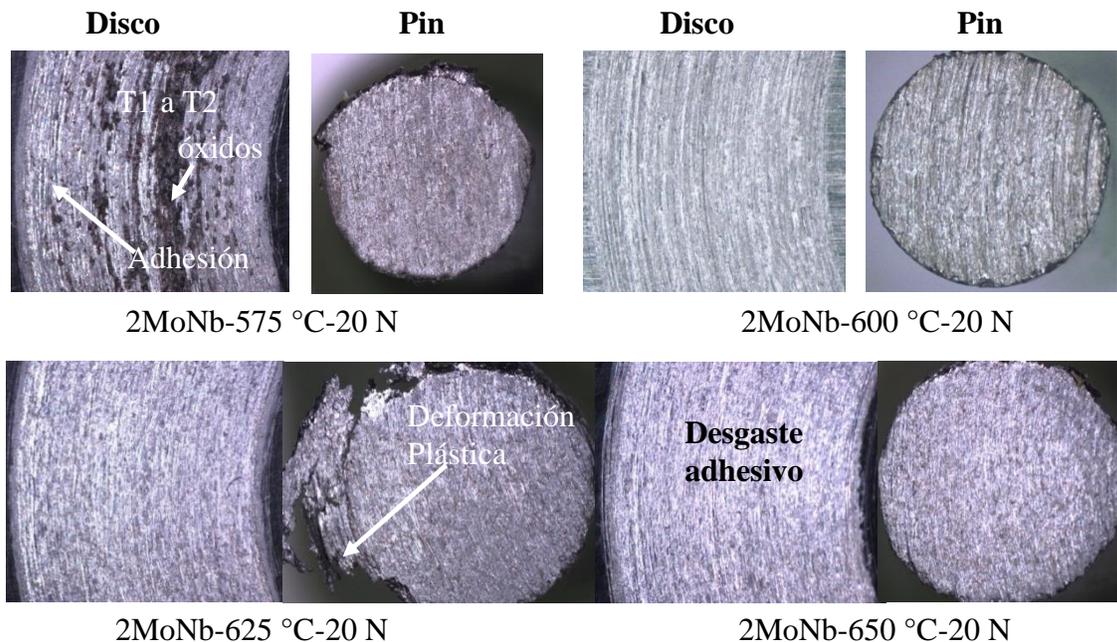


Figura 65. Morfología del desgaste para el acero 2MoNb con carga de 20 N

Analizándose el cuarto grupo, acero 2MoNb en carga severa (20 N) se puede ver claramente que todas las condiciones muestran áreas generalmente brillantes, excepto para la condición de revenido a 575 °C, lo cual es representativo de un mecanismo de desgaste adhesivo, donde los pines también presentan reborde por deformación plástica.

4.5 RELACIÓN ENTRE PARÁMETROS Y COMENTARIOS FINALES

Los resultados de la tasa de desgaste permitieron determinar que, en general, el acero 2MoNb es más resistente al desgaste por deslizamiento en seco que el acero 2Mo. Por otra parte, se pudo determinar que hay una fuerte relación entre la resistencia al desgaste, la dureza y la formación de austenita revertida, relación claramente observada para la carga de 20 N. La Figura 66 muestra diferentes gráficos de comparación involucrando estos tres parámetros en función de la temperatura de revenido. En el caso del acero 2Mo se observa que hay una fuerte relación entre la tasa de desgaste, el volumen de austenita revertida y la dureza. Nótese de la Figura 66 la gran semejanza (efecto espejo), entre la tasa de desgaste y volumen de austenita. A partir de los resultados de dureza también es clara la relación con el volumen de austenita.

En el caso del acero 2MoNb (ensayado a 20 N), se nota una leve tendencia de relación inversa entre la austenita y la dureza. Por su lado, la tasa de desgaste (valores promedio mostrados en la Figura 66), no revelan una completa correspondencia con la dureza o con el volumen de austenita, lo que se puede deber al hecho que los valores de tasa de desgaste, obtenidos en la condición de revenido a 650 °C, presentaron una dispersión tal que no permite revelar una tendencia clara (ver Figura 56). A pesar de tal dispersión se puede afirmar que la tasa de desgaste del acero 2MoNb (20 N) tuvo poca influencia con la temperatura de revenido, lo cual se debe a que se obtuvo menor fracción volumétrica de austenita revertida (Tabla 8), lo cual no logró alterar considerablemente la resistencia al desgaste (Tabla 8). Además, este material (2MoNb) tuvo su dureza mejorada debido a que el tamaño de grano fue ligeramente menor y a la precipitación de los nano-precipitados de NbC. Posiblemente ensayos de desgaste más severos puedan mostrar las diferencias entre las microestructuras generadas por los revenidos.

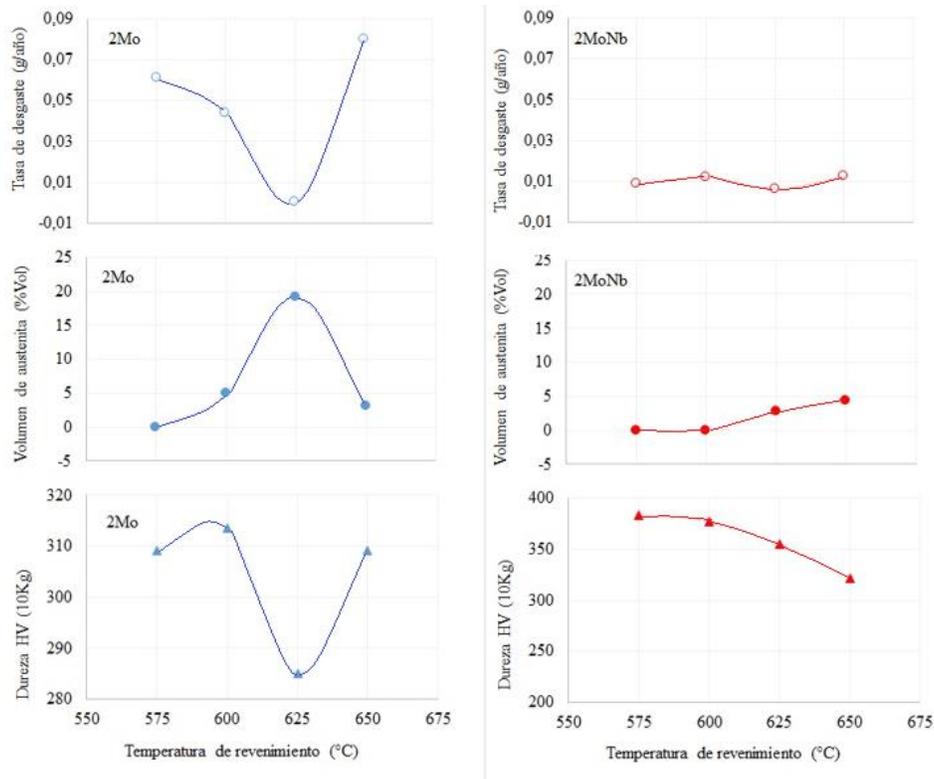


Figura 66. Grafico relacionando la tasa de desgaste (valor promedio), la dureza y el volumen de austenita revertida (carga de 20 N)

En esta investigación no se utilizaron técnicas que permitieran caracterizar precipitados de tamaño nanométrico; sin embargo, en la literatura se pueden encontrar trabajos realizados con TEM (*Transmission Electron Microscopy*) examinando muestras extraídas de la misma placa utilizada en el presente trabajo (X. Ma et al, 2012; X. Ma et al, 2013)), donde reportan la presencia de nano-precipitados de NbC y discuten su contribución en el aumento de la dureza una vez que actúan como barreras para el movimiento de las dislocaciones.

Las relaciones entre los parámetros anteriormente comentados hacen referencia específicamente a los resultados con cargas de 20 N. No fue posible realizar un análisis similar para resultados con cargas de 6 N, ya que la dispersión de los datos fue mayor y no permitió determinar una tendencia clara; sin embargo, se destaca que a pesar de no ser posible diferenciar claramente entre las temperaturas de revenido, sí se lograron determinar diferencias entre los aceros, siendo el acero 2MoNb el que mostró mejor desempeño.

Otro parámetro de relevancia y que tiene relación directa con la tasa de desgaste es el coeficiente de fricción, cuyos valores (después de alcanzar la estabilización) tuvieron una relación directa con la tasa de desgaste, siendo que a mayor tasa de desgaste mayor coeficiente de fricción.

Los exámenes morfológicos realizados a través del microscopio estereoscópico (Figura 62 a Figura 65) revelaron que las pistas de desgaste presentan deformación no homogénea, con formas complejas, en las cuales pueden ocurrir transformaciones de fase que influyen los mecanismos de micro-fractura inducidos por fricción. Una de las transformaciones más comunes inducidas por la deformación es la transformación de la austenita en martensita (Niessen et al, 2017). Adicionalmente, como se trata de ensayos en seco, un calentamiento excesivo durante el ensayo también podría inducir variaciones en la microestructura y transformaciones de fases. Teniendo en cuenta que la máquina de desgaste TriboUTP utilizada para esta investigación aún no cuenta con un sensor que nos permita medir las variaciones térmicas *in situ*.

Se realizaron mediciones de dureza sobre las pistas de desgaste corroborándose que las durezas (en escala macro) permanecieron estables después de los ensayos de desgaste. No obstante, eso no es suficiente para afirmar que no hubo transformaciones de fase por deformación. En este caso sería necesario utilizar técnicas de caracterización avanzadas como nano-indentación o microscopía de fuerza atómica.

Durante los ensayos de desgaste se observaron formaciones de polvillo metálico, lo que sugiere que los mecanismos de desgaste también fueron influenciados por la presencia de estas partículas generando posiblemente una transición de régimen de desgaste de dos (pin/disco) a tres cuerpos (pin/disco/partículas de polvillo metálico), lo que pudo haber generado el régimen de coeficiente de fricción inestable observado al inicio de todos los ensayos (Figura 58 a 61).

Uno de los resultados más importantes fue obtenido en el acero 2Mo revenido a 625 °C, que presentó la máxima resistencia al desgaste por deslizamiento siendo a la vez la condición de

menor dureza. Este resultado de baja dureza es coherente dado que la precipitación de austenita revertida se induce para aumentar la ductilidad, lo que causa la disminución de dureza. Sin embargo, no es común que la condición de menor dureza coincida con la de mayor resistencia al desgaste, lo que ratifica de forma indirecta que la presencia de austenita revertida en mayores porcentajes, no solo mejora la ductilidad del material, sino que también aumenta la resistencia al desgaste en seco. Probablemente, una fracción de la austenita revertida de la superficie es deformada por el deslizamiento entre los cuerpos, induciendo la transformación martensítica y creando un efecto lubricante.

Finalmente, el objetivo principal del tratamiento de revenido en los AISM mejorar sus propiedades de tenacidad, dureza, resistencia a la corrosión, soldabilidad, entre otras. Sin embargo, no es simple de determinar una única temperatura de revenido que coincida con el mejoramiento de todas las propiedades. (Ma et al, 2012) encontró que la temperatura de revenido donde mejores propiedades mecánicas se consiguen en los AISM está alrededor de los 600 °C. Por otro lado, (Calderon, 2012), quien estudió las propiedades electroquímicas de estos materiales, reportó que la temperatura de revenido que mejor desempeño muestra contra la corrosión es de 575 °C, y en esta investigación se pudo determinar que la temperatura de revenido donde mejor comportamiento al desgaste tienen los AISM es de 625 °C.

5. CONCLUSIONES

La investigación del efecto de la temperatura de revenido y de la adición de Nb sobre la resistencia al desgaste por deslizamiento en seco, de dos aceros inoxidable supermartensíticos denominados 2MoNb (AISM con 0,11% de Nb) y 2Mo (AISM sin Nb) permitió llegar a las siguientes conclusiones:

- El acero inoxidable supermartensítico 2Mo (sin Nb), mostró mayor porcentaje de austenita revertida que el acero con Nb para las temperaturas de 600 °C y 625 °C, lo que permite concluir que la adición de 0,11% de Nb retarda la formación de la austenita revertida en estas temperaturas.
- El acero inoxidable supermartensítico con 2MoNb presenta mayor dureza que el 2Mo en todas las condiciones de revenido, lo que se debe a que el tamaño de grano es menor por el refinamiento inducido por el Nb y, especialmente, por la precipitación de carburos de Nb (NbC) de tamaño nanométrico, que actúan como barreras para el movimiento de las dislocaciones.
- Los mecanismos de desgaste predominantes fueron, el desgaste oxidativo para carga leve (6 N) y el desgaste adhesivo con deformación plástica para la carga severa (20 N).
- Existe una fuerte relación entre la resistencia al desgaste, la dureza y la fracción volumétrica de austenita, dicha relación fue altamente evidente en cargas severas.
- Finalmente, se puede concluir que no siempre la mayor dureza es equivalente a mayor resistencia al desgaste. En esta investigación se pudo comprobar que la condición de mejor resistencia al desgaste coincidió con la condición de menor dureza (acero 2Mo_625 °C en carga severa).

6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (ANH) Agencia Nacional de Hidrocarburos - Colombia. (2016). Retrieved from <http://www.anh.gov.co/Paginas/inicio/defaultANH.aspx>
- A. H. V. (2004). ASM Handbook Volume 9: Metallography and Microstructures. *ASM Handbook*, 9, 1184.
- Archard, J. F. (1953). Contact and Rubbing of Flat Surfaces. *Journal of Applied Physics*, 24(8), 981–988.
- Archard, J. F. (1959). The temperature of rubbing surfaces. *Wear*, 2(6), 438–455. [https://doi.org/10.1016/0043-1648\(59\)90159-0](https://doi.org/10.1016/0043-1648(59)90159-0)
- Arparjirasakul, D., Patcharawit, T., & Kitkamthorn, U. (2014). Dry Sliding Wear Characteristics of AISI440C Martensitic Stainless Steel. *International Conference on Advances in Engineering and Technology*, (March 29-30), 571–575.
- ASTM. American Society for Testing and Materials. (2011). Standard Test Method for Wear Testing with a Pin-on-Disk Apparatus. *ASTM, G99–95A*(Reapproved 2000), 1–5. <https://doi.org/10.1520/G0099-05R10.2>
- Bojack, A., Zhao, L., Morris, P. F., & Sietsma, J. (2012). In-situ determination of austenite and martensite formation in 13Cr6Ni2Mo supermartensitic stainless steel. *Materials Characterization*, 71, 77–86. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2012.06.004>
- Calderón-Hernández, J., Hincapié-Ladino, D., Martins Filho, E. B., Magnabosco, R., & Alonso-Falleiros, N. (2017). Relation between pitting potential, degree of sensitization and reversed austenite in a supermartensitic stainless steel. *Corrosion. The Journal of Science and Engineering*, 73(8), 953–960. <https://doi.org/10.5006/2311>
- Calderón Hernández, J. W. (2016). *Efeito da Temperatura de Revenimento Sobre o Grau de Sensitização e Resistência à Corrosão Por Pite de Aços Inoxidáveis Supermartensíticos Contendo 13% Cr, 5% Ni, Com e Sem Adições de Nb e Mo*. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor em Ciências. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>
- Calphad. (2014). Iron-Chromium (Fe-Cr) Phase Diagram. Retrieved March 8, 2018, from <http://www.calphad.com/iron-chromium.html>
- Cao, J., Yong, Q., Liu, Q., & Sun, X. (2007). Precipitation of MC phase and precipitation

- strengthening in hot rolled Nb–Mo and Nb–Ti steels. *Journal of Materials Science*, 42(24), 10080–10084. <https://doi.org/10.1007/s10853-007-2000-4>
- Cardoso, P. H. S., Kwietniewski, C., Porto, J. P., Reguly, A., & Strohaecker, T. R. (2003). The influence of delta ferrite in the AISI 416 stainless steel hot workability. *Materials Science and Engineering A*, 351(1–2), 1–8. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(01\)01740-3](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(01)01740-3)
- Carrouge, D. (2002). Microstructural change in high temperature heat-affected zone of low carbon weldable 13 %Cr martensitic stainless steels, 2002(October), 61–67. <https://doi.org/DDD>
- Carrouge, D., Bhadeshia, H. K. D. H., & Woollin, P. (2002). Microstructural change in high temperature heat-affected zone of low carbon weldable 13 %Cr martensitic stainless steels. In *Proceedings of the Stainless Steel World conference* (pp. 61–67). Houston, Texas.
- Castro, R., & De Cadeney, J. J. (1974). *Welding Metallurgy of Stainless and Heat-Resisting Steels*. Cambridge: Cambridge University Press.
- CBMM. Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração. (2017). Niobium. Retrieved November 29, 2017, from <http://www.cbmmtech.ch/paginas/niobium-technical-library.aspx>
- Choteborsky, R., Hrabe, P., Müller, M., Válek, R., Savkova, J., & Jirka, M. (2009). Effect of carbide size in hardfacing on abrasive wear. *Research in Agricultural Engineering (RAE)*, 55(4), 149–158. Retrieved from <http://www.agriculturejournals.cz/publicFiles/13311.pdf>
- Costa e Silva, A. L. V. da. (2018). Non-metallic inclusions in steels - origin and control. *Journal of Materials Research and Technology*, (x x), 1–17. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2018.04.003>
- Dairo Hernán Mesa Grajales, O. F. H. C. y E. A. A. E. (2016). Fundamentos de tribología.
- Dalmau, A., Richard, C., & Igual – Muñoz, A. (2018). Degradation mechanisms in martensitic stainless steels: Wear, corrosion and tribocorrosion appraisal. *Tribology International*, 121(January), 167–179. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2018.01.036>
- Davis JR. (2000). *Alloy digest sourcebook: stainless steels*. United states.
- de Oliveira, M. P., Calderón-Hernández, J. W., Magnabosco, R., Hincapie-Ladino, D., &

- Alonso-Falleiros, N. (2017). Effect of Niobium on Phase Transformations, Mechanical Properties and Corrosion of Supermartensitic Stainless Steel. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 26(4), 1664–1672. <https://doi.org/10.1007/s11665-017-2610-1>
- Deardo, A. J. (2001). Metallurgical basis for thermomechanical processing of microalloyed steels. *Ironmaking & Steelmaking*, 28(2), 138–144. <https://doi.org/10.1179/030192301678055>
- Di Caprio, Ga. (1999). *Los Aceros Inoxidables* (3a.). Italia: Grupinox.
- E975, A. (2013). Standard Practice for X-Ray Determination of Retained Austenite in Steel with Near Random Crystallographic Orientation 1. *Astm*, 3(Reapproved 2008), 1–7. <https://doi.org/10.1520/E0975-13.necessary>
- Eyre, T. S. (1978). The mechanisms of wear. *Tribology International*, (April), 91–96.
- Farias, M. C. M., Souza, R. M., Sinatora, A., & Tanaka, D. K. (2007). The influence of applied load, sliding velocity and martensitic transformation on the unlubricated sliding wear of austenitic stainless steels. *Wear*, 263(1–6 SPEC. ISS.), 773–781. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2006.12.017>
- Folkhard, E. (1988). Welding Metallurgy of Stainless Steels. <https://doi.org/10.1007/978-3-7091-8965-8>
- Hermenegildo, T. F. da C. (2007). Efeito do Nb na cinética de revenimento de aços de baixo carbono (Effect of Nb on the tempering kinetics of low carbon steels), 60(3), 551–556.
- Hou Huoran et al. (2003). Grain refinement of a Nb-Ti microalloyed steel through heavy deformation controlled cooling. *Journal of Materials Processing Technology*, 137(1–3 SPEC), 173–176. [https://doi.org/10.1016/S0924-0136\(02\)01088-9](https://doi.org/10.1016/S0924-0136(02)01088-9)
- Ilo, S., Tomala, A., & Badisch, E. (2011). Oxidative wear kinetics in unlubricated steel sliding contact. *Tribology International*, 44(10), 1208–1215. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2011.05.021>
- Itman Filho, A., Silva, R. V. da, Oliveira, P. G. B. de, Martins, J. B. R., Bose Filho, W. W., & Strangwood, M. (2017). Influence of niobium and molybdenum on mechanical strength and wear resistance of microalloyed steels. *Materials Research*, 20(4), 1–6. <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2016-1101>
- Jiang, W., Zhao, K. yu, Ye, D., Li, J., Li, Z. dong, & Su, J. (2013). Effect of Heat Treatment

- on Reversed Austenite in Cr15 Super Martensitic Stainless Steel. *Journal of Iron and Steel Research International*, 20(5), 61–65. [https://doi.org/10.1016/S1006-706X\(13\)60099-0](https://doi.org/10.1016/S1006-706X(13)60099-0)
- Kapoor, A., & Johnson, K. L. (1994). Plastic Ratchetting as a Mechanism of Metallic Wear. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 445(1924), 367–384. <https://doi.org/10.1098/rspa.1994.0066>
- Karl-heinz zum gahr. (1987). Microstructure And Wear Of Materials. *Tribology Series*, 10, 1987. [https://doi.org/10.1016/S0167-8922\(08\)70716-8](https://doi.org/10.1016/S0167-8922(08)70716-8)
- Kato, K., & Adachi, K. (2001). Wear Mechanisms 7.1 7.2.
- Kato, K., & Adachi, K. (2010). Wear Mechanisms. In *The science and engineering of materials* (Sixth, p. 28). Cengage Learning.
- Kennett, S. C., Krauss, G., & Findley, K. O. (2015). Prior austenite grain size and tempering effects on the dislocation density of low-C Nb-Ti microalloyed lath martensite. *Scripta Materialia*, 107, 123–126. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2015.05.036>
- Kondo, k; ueda, m; ogawa, k; amaya, h; hirata, h; miyazaki, y. (1999). Alloy design of super 13Cr martensitic stainless steel (Development of Super 13Cr martensitic stainless steel for line pipe). Supermartensitic stainless steel, Brussels Belgium, 1999., 1999.
- Kondo, K., Ogawa, K., Amaya, H., Ohtani, H., & Ueda, M. (2002). Development of Weldable Super 13Cr Martensitic Stainless Steel for Flowline. *International Offshore and Polar Engineering Conference*, 3, 303–309.
- Kvaale, E., & Olsen, S. (1999). Experience with supermartensitic stainless steels in flowline applications. *Stainless Steel World 99 Conference*, 19.
- Kvaale, P. E., & Olsen, S. (1999). Experience with supermartensitic stainless steels in flowline applications. *Stainless Steel World 99*, 19–26.
- Leem, D., Lee, Y.-D., Jun, J.-H., & Choi, C.-S. (2001). Amount of retained austenite at room temperature after reverse transformation of martensite to austenite in an Fe ± 13 % Cr ± 7 % Ni ± 3 % Si martensitic stainless steel. *Scripta Materialia*, 45, 767–772.
- Liu, Y., Ye, D., Yong, Q., Su, j., Zhao, K., & Jiang, W. (2011). Effect of Heat Treatment on Microstructure and Property of Cr13 Super Martensitic Stainless Steel. *Journal of Iron and Steel Research International*, 18(11), 60–66. [https://doi.org/10.1016/S1006-706X\(11\)60118-0](https://doi.org/10.1016/S1006-706X(11)60118-0)

- Ludema, K. C. (1996). *Friction, wear, lubrication. A textbook in tribology*.
<https://doi.org/10.1201/9781439821893>
- Ma, X. P., Wang, L. J., Liu, C. M., & Subramanian, S. V. (2012). Microstructure and properties of 13Cr5Ni1Mo0.025Nb0.09V0.06N super martensitic stainless steel. *Materials Science and Engineering: A*, 539, 271–279.
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2012.01.093>
- Ma, X. P., Wang, L. J., Liu, C. M., & Subramanian, S. V. (2011). Role of Nb in low interstitial 13Cr super martensitic stainless steel. *Materials Science and Engineering A*, 528(22–23), 6812–6818. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2011.05.065>
- Ma, X., Wang, L., Subramanian, S. V., & Liu, C. (2012). Studies on Nb microalloying of 13Cr super martensitic stainless steel. *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*, 43(12), 4475–4486.
<https://doi.org/10.1007/s11661-012-1268-4>
- Ma, X., Zhou, C., Wang, L., Liu, C., Subramanian, S., & Perez de Oliveira, M. (2013). Role of Nb in 13Cr Super-Martensitic Stainless Steel. *Revista Escola de Minas*, 66(2), 179–185.
- Mariano, N. A., Pereira, V. F., Rodrigues, A. C. D., Lorenzo, P. L. di, & Rollo, J. M. D. de A. (2007). Caracterização da temperabilidade e das curvas de transformação de fases de aços inoxidáveis martensíticos do tipo FeCrNi. *Metalurgia Física*, 60(1), 163–167.
- Maribel, L. (2016). Aplicación del Software Thermo-Calc y Dictra en el Diseño de Tratamientos Térmicos de Acero, 3(9), 28–36.
- Merlin, J., Merle, P., Garnier, S., Bouzekri, M., & Soler, M. (2004). Experimental determination of the carbon solubility limit in ferritic steels. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 35(6), 1655–1661. <https://doi.org/10.1007/s11661-004-0074-z>
- Merlin, M., Soffritti, C., & Vazquez, R. (2013). Effect of relative humidity and applied loads on the tribological behaviour of a steel/Cr₂O₃-ceramic coupling. *Wear*, 303(1), 371–380. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2013.03.043>
- Meza, M. A. A. (2010). “Estudio de la temperatura de transformación ms y microestructura en un acero inoxidable martensítico con 0.12%c mediante análisis térmico.” Retrieved from <http://eprints.uanl.mx/12984/1/1080237982.pdf>

- Miles, M. P., Nelson, T. W., Gunter, C., Liu, F. C., Fourment, L., & Mathis, T. (2018). Predicting recrystallized grain size in friction stir processed 304L stainless steel. *Journal of Materials Science & Technology*. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2018.10.021>
- Mishina, H., & Hase, A. (2013). Wear equation for adhesive wear established through elementary process of wear. *Wear*, *308*, 186–192.
- Moya, M. O. y J. S. (1979). Fundamentos de la transformación martensítica. su importancia en el diseño de futuros materiales cerámicos., *Ed. Madri*, 33–40.
- Niessen, F., Villa, M., Hald, J., & Somers, M. A. J. (2017). Kinetics analysis of two-stage austenitization in supermartensitic stainless steel. *Materials & Design*, *116*, 8–15. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.11.076>
- Oliveira, T. S. de, Silva, E. S., Rodrigues, S. F., Nascimento, C. C. F., Leal, V. S., & Reis, G. S. (2017). Softening Mechanisms of the AISI 410 Martensitic Stainless Steel Under Hot Torsion Simulation. *Materials Research*, *20*(2), 395–406. <https://doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2016-0795>
- P. Woollin. (1998). The Weldability of Improved Martensitic Stainless Steels. Technical Report. *Welding Institute Internal Report*, (5673/9A/98), 5673.
- Palmieri, I. (2011). Petrobras. In *Pré-Sal y sus desafíos en cuanto a la selección de materiales metálicos* (Vol. 66). 66 congreso internacional de la Asociación Brasileira de Metalurgia ABM66.
- Passanante C et al. (2014). Influência Da Porcentagem Da Fase Ferrita Delta Na Resistência À Corrosão Por Pite De Um Aço Inoxidável. *69º Congresso Anual Da ABM*, *2*, 997–1005.
- Pereira, V. S. M. (2017). Efeito de características microestruturais na difusividade do hidrogênio em dois aços grau API X65, 166p.
- Pérez de Oliveira, M. (2015). *Influência da adição de nióbio sobre as propriedades mecânicas e de resistência à corrosão de aços inoxidáveis supermartensíticos*. Universidade de São Paulo.
- Perrard, F. (2004). Caractérisation et modélisation de la précipitation du carbure de niobium et du cuivre dans les aciers bas carbone.
- Precipitation hardening stainless steels - Job Knowledge 102. (n.d.).
- Quinn, T. F. J. (1983). Review of oxidational wear - Part I: The origins of oxidational wear.

- Tribology International*, 16(5), 257–271. [https://doi.org/10.1016/0301-679X\(83\)90086-5](https://doi.org/10.1016/0301-679X(83)90086-5)
- Quinn, T. F. J. (1992). Oxidational wear modelling: I. *Wear*, 153(1), 179–200. [https://doi.org/10.1016/0043-1648\(92\)90269-E](https://doi.org/10.1016/0043-1648(92)90269-E)
- Quinn, T. F. J., Sullivan, J. L., & Rowson, D. M. (1984). Origins and development ambient temperatures. *Wear*, 94, 175–191. [https://doi.org/10.1016/0043-1648\(84\)90053-X](https://doi.org/10.1016/0043-1648(84)90053-X)
- Rajan, R. K., Kumar, H., Albert, S. K., & Vijayaram, T. R. (2014). Sliding Friction and Wear Characteristics of Grade 410 Martensitic Stainless Steel. *Applied Mechanics and Materials*, 592–594(July), 1346–1351. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.592-594.1346>
- Ramos, L. B., Simoni, L., Mielczarski, R. G., Ortega Vega, M. R., Schroeder, R. M., & Malfatti, C. de F. (2017). Tribocorrosion and Electrochemical Behavior of DIN 1.4110 Martensitic Stainless Steels After Cryogenic Heat Treatment. *Materials Research*, 20(2), 460–468.
- Ribenolt, J. A., & Harris, W. J. (1951). Effect of Alloying Elements on Notch Toughness of Pearlitic Steels. *Transactions of the American Society for Metals*, (43), 1175–1201.
- Sicupira, F. L., Sandim, M. J. R., Sandim, H. R. Z., Santos, D. B., & Renzetti, R. A. (2016). Quantification of retained austenite by X-ray diffraction and saturation magnetization in a supermartensitic stainless steel. *Materials Characterization*, 115, 90–96. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2016.03.023>
- So, H. (1995). The mechanism of oxidational wear. *Wear*, 184(2), 161–167. [https://doi.org/10.1016/0043-1648\(94\)06569-1](https://doi.org/10.1016/0043-1648(94)06569-1)
- Software, T. (2002). Thermo-Calc & Dictra, Computational Tools For Materials Science J-O Andersson, Thomas Helander, Lars Hdghmd, Pingfang Shi, Bo Sundman, 26(2), 273–312.
- Song, Y. Y., Li, X. Y., Rong, L. J., Li, Y. Y., & Nagai, T. (2014). Reversed austenite in 0Cr13Ni4Mo martensitic stainless steels. *Materials Chemistry and Physics*, 143(2), 728–734. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2013.10.006>
- Song, Y. Y., Li, X. Y., Rong, L. J., Ping, D. H., Yin, F. X., & Li, Y. Y. (2010). Formation of the reversed austenite during intercritical tempering in a Fe – 13 % Cr – 4 % Ni – Mo martensitic stainless steel. *Materials Letters*, 64(13), 1411–1414.

- <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2010.03.021>
- Steel, I. I. and. (1987). High strength low alloy steel. *Journal of Chemical Information and Modeling*, 53(9). <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>
- Stolarski, T. A. (2000). *Tribology in machine design*. Butterworth Heinemann. Retrieved from <http://www.sciencedirect.com/science/book/9780080519678>
- T. Maki, K., Tsuzaki, K., & I., T. (1980). The Morphology of Microstructure Composed of Lath Martensites in Steels. *ISIJ*, (20), 207–214.
- Thermo-Calc ©. (2006).
- Tolchard, J., Sømme, A., Solberg, J., & Solheim, K. (2015). Materials Characterization On the measurement of austenite in supermartensitic stainless steel by X-ray diffraction. *Materials Characterization*, 99, 238–242. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2014.12.005>
- Torres-lópez, E. A., & Arbeláez-toro, J. J. (2014). Crystallographic theory of the martensitic transformation, *17*(33), 77–90.
- Toussaint, P., & Dufrane, J. J. (2002). Advances in the making and base material properties of supermartensitic stainless steels. *Supermartensitic Stainless Steel 2002*, 1(23–27), 23–27.
- Tvrdy, M., Vodarek, V., Roznovska, G., Korcak, A., Seliga, J., Barta, J., & Tkacik, P. (2002). Production Development and Industrial Application of 12Cr-6Ni-2.5Mo Steels. *Supermartensitic Stainless Steels*, 29–36.
- Viáfara, C. C. (2010). Transição no regime de desgaste por deslizamento dos aços: uma abordagem termodinâmica. *Teses.Usp.Br*, 231. Retrieved from <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3151/tde-18052011-144912/>
- Vilaça, G. G. (2016). Análise cinética de aços supermartensíticos por difração de raios-x in-situ.
- Welsh, N. C. (1965a). The Dry Wear of Steel 1. The General Pattern of Behaviour. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 257(1077), 31–50. <https://doi.org/10.1098/rsta.1965.0001>
- Welsh, N. C. (1965b). The Dry Wear of Steels I. The General Pattern of Behaviour. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 257(1077), 31–50. <https://doi.org/10.1098/rsta.1965.0001>

- Welsh N.C. s. Phil. (1965). The Dry Wear of Steels.(1965) 257, pp 31- 70, 1965.
- Willmar Calderon. (2012). *Determination of electrolyte to use DL-EPR technique in Super-Martensitic Stainless Steels*. Metallurgical and Materials Engineering Department, Polytechnic School, University of São Paulo, Av. Prof. Mello Moraes, 2463, 05508-030, São Paulo, SP, Brazil.
- Yen, H. W., Huang, C. Y., & Yang, J. R. (2010). The Nano Carbide Control: Design of Super Ferrite in Steels. *Advanced Materials Research*, 89–91(i), 663–668. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.89-91.663>
- Yuan, L., Ponge, D., Wittig, J., Choi, P., Jiménez, J. A., & Raabe, D. (n.d.). Nanoscale austenite reversion through partitioning, segregation and kinetic freezing_60_2790.pdf.
- Yuan, L., Ponge, D., Wittig, J., Choi, P., Jiménez, J. A., & Raabe, D. (2012). Nanoscale austenite reversion through partitioning, segregation and kinetic freezing: Example of a ductile 2 GPa Fe-Cr-C steel. *Acta Materialia*, 60(6–7), 2790–2804. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2012.01.045>
- Yuan, W., Gong, X., Sun, Y., & Liang, J. (2016). Microstructure Evolution and Precipitation Behavior of 0Cr16Ni5Mo Martensitic Stainless Steel during Tempering Process. *Journal of Iron and Steel Research, International*, 23(4), 401–408. [https://doi.org/10.1016/S1006-706X\(16\)30063-2](https://doi.org/10.1016/S1006-706X(16)30063-2)
- Zapata Dederle Ana Cristina. (2011). Memòria justificativa de recerca de les beques predoctorals per a la formació de personal investigador (FI).
- Zepon, G., Nogueira, R., Kiminami, C. S., Botta, W. J., & Bolfarini, C. (2015). Design of wear resistant boron-modified supermartensitic stainless steel by spray forming process. In *Material Design Approaches and Experiences IV* (Vol. 83). <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.06.020>
- Zheng, S., Jiang, W., Bai, X., LI, S., Zhao, K., & Zhu, X. (2015). Effect of Deep Cryogenic Treatment on Formation of Reversed Austenite in Super Martensitic Stainless Steel. *Journal of Iron and Steel Research, International*, 22(5), 451–456. [https://doi.org/10.1016/S1006-706X\(15\)30026-1](https://doi.org/10.1016/S1006-706X(15)30026-1)