

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA



TITULO:

Diseño de un acero inoxidable martensítico endurecido por precipitación y el efecto de la composición química en la segregación en forjas de grandes dimensiones.

Por

Ana Laura Hernández Sustaita

Como requisito parcial para obtener el Grado de Maestría en Ciencias de la Ingeniería con orientación en Materiales

Noviembre 2021

## AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento al Dr. Luis Adolfo Leduc Lezama y al Dr. Edgar Iván Saldaña Garza directores de mi tesis por brindarme la oportunidad y confianza de trabajar en su equipo de investigación, así como de compartirme amplia experiencia en la industria, contribuir sin duda en mi desarrollo profesional y personal, sobre todo motivarme a dar lo mejor de mí en este proyecto de tesis.

A mis co-asesores la Dra. Martha Patricia Guerrero Mata y al Dr. Rene Cerda, por ser parte importante de este proyecto, brindarme su apoyo y ser fuente de inspiración femenina en el área de la metalurgia. Así mismo mi más sincera gratitud por brindarme su tiempo y paciencia desde un inicio aclarando mis dudas y por el apoyo para llevar a cabo mi experimentación.

Al Dr. Rene Fabian Cienfuegos Pelaes y Dr. Josué Aguilar por su tiempo y apoyo en la caracterización mediante difracción de rayos x.

Al Dr. Arturo Juárez por sus palabras de aliento, compartirme de su tiempo y conocimiento para el análisis de segregación.

Al M.C. Andrés Salomón por su ayuda en el desarrollo de las transformadas de Fourier.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por el apoyo económico para la realización de mis estudios.

Al Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico, así como al Centro de innovación e investigación en ingeniería aeronáutica de la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica por permitirme el uso de su equipo para llevar a cabo la caracterización y simulación realizada para el presente proyecto.

En especial a FRISA por permitir el uso de su equipo de laboratorio y brindarme la confianza de realizar mi proyecto de investigación en sus instalaciones.

## DEDICATORIA

El presente trabajo de investigación está dedicado primeramente a Dios, por escuchar mis oraciones y permitirme llevar a cabo mi vocación en el ámbito científico e ingenieril.

A mi madre, Ma. Amparo Sustaita Pérez por haberme brindado el amor incondicional, apoyo emocional y económico a lo largo de mi ciclo como estudiante, te amo y gracias ti he podido lograr mis metas.

A mis tíos Jose Luis Sustaita, María Mirthala Sustaita y Pedro Sustaita, por ser fuente de inspiración, brindarme su cariño y comprensión a lo largo de mi maestría.

Al Profesor Pedro Antonio Conteras, por su gran apoyo durante todo el ciclo como universitaria.

Al Profesor Juan Manuel Hernandez Ramos, docente de la Facultad de Ciencias Químicas.

A mis mejores amigos, Fernanda Delgado, Eduardo Garza y Adrián Barbosa, que han confiado en mí y me motivaron desde el primer día.

A Marco Antonio Castro, gracias por tu incondicional amistad las palabras de aliento, demostrar tu gran apoyo en los momentos más difíciles y recordarme continuamente que todo es posible.

Y a mis amigos de posgrado Flor Jocelyn, Jose Juan, Simón y Claudia Companioni por ser parte muy importante de este ciclo.

Ustedes me dicen, entonces, que tengo que perecer  
como también las flores que cultivé perecerán.  
¿De mi nombre nada quedará,  
nadie mi fama recordara?  
Pero los jardines que planté son jóvenes y crecerán...  
Las canciones que canté ¡cantándose seguirán!

HUEXOTZINCATZIN 1484



## TABLA DE CONTENIDO

Capítulo	Página
1	Introducción ..... 15
2	Antecedentes ..... 16
2.1	Aceros inoxidables ..... 16
2.1.1	Metalurgia de los aceros inoxidables ..... 18
2.1.1.1	Diagrama de fase Fe-Cr ..... 20
2.1.1.2	Principales elementos de aleación y su influencia en los aceros inoxidables .. 22
2.2	Aceros inoxidables endurecidos por precipitación (PH)..... 23
2.2.1	Breve historia de los aceros PH ..... 23
2.2.2	Mecanismo de endurecimiento por precipitación ..... 23
2.2.2.1	Clasificación de aceros inoxidables PH ..... 25
2.2.3	Aceros inoxidables PH martensíticos..... 27
2.2.3.1	Diagrama de Schaeffler..... 27
2.2.3.2	Diagrama DeLong..... 29
2.2.3.3	Principales características de los aceros martensíticos PH ..... 30
2.2.4	Aceros inoxidables martensíticos 16Cr-4.0Ni-0.30Cb (Nb)-4.0Cu..... 31
2.2.4.1	Microestructura de aceros 16Cr-4.0Ni-0.30Cb (Nb)-4.0Cu. .... 31
2.2.4.1.1	Composición química ..... 31
2.2.4.1.2	Efecto de los elementos de aleación en 16Cr-4.0Ni-0.30Cb (Nb)-4.0Cu.. 33
2.2.4.2	Microestructura de los aceros 16Cr-4.0Ni-0.30Cb (Nb)-4.0Cu..... 39
2.2.4.2.1	Matriz martensítica ..... 39
2.2.4.2.2	Austenita retenida y revertida ..... 42
2.2.4.2.3	Precipitados..... 47
2.2.4.3	Tratamiento térmico de los aceros 16Cr-4.0Ni-0.30Cb (Nb)-4.0Cu..... 51
2.2.4.3.1	Temperaturas críticas y tiempo de tratamiento ..... 51
2.2.4.3.2	Evolución de la microestructura durante el tratamiento térmico. .... 55
2.2.4.3.2.1	Solubilizado (austenización) ..... 55
2.2.4.3.2.2	Transformación martensítica..... 56
2.2.4.3.2.3	Envejecido..... 56
2.3	Simulación termodinámica para el diseño de aleaciones ..... 57

2.3.1	ThermoCalc.....	58
2.3.1.1	Método CALPHAD .....	58
2.3.1.2	TC Prisma .....	59
2.3.1.3	DICTRA.....	59
3	Metodología computacional y experimental.....	60
3.1	Simulación termodinámica .....	60
3.1.1	Cálculo de equilibrio .....	62
3.1.1.1	Cálculo de diagramas pseudo-binario.....	62
3.1.1.2	Determinación de temperaturas $ac_1$ y $ac_3$ .....	63
3.1.2	Proceso de solubilizado.....	63
3.1.2.1	Determinación de fases durante la temperatura de solubilizado y composición de la fase austenita. ....	63
3.1.3	Proceso de austenizado y temple.....	64
3.1.3.1	Determinación de temperaturas de transformación ( $M_s$ , $M_{90}$ ) .....	64
3.1.3.1	Gráfica de transformación martensítica .....	65
3.1.3.2	Cálculo de porcentaje de austenita retenida. ....	66
3.1.4	Tratamiento de envejecido .....	67
3.1.4.1	Determinación de fases y precipitados durante la temperatura de envejecido. ....	67
3.1.4.2	Diagramas CCT.....	68
3.2	Análisis de segregación.....	69
3.2.1	Obtención de los especímenes (probetas) .....	70
3.3	Difracción de rayos x .....	74
3.4	Microscopio electrónico de barrido (SEM).....	78
4	Resultados .....	80
4.1	Comparación de composición química .....	80
4.2	Diagrama de Schaeffler.....	81
4.3	Simulación termodinámica .....	82
4.3.1	Diagrama de equilibrio (pseudo-binario).....	82
4.3.2	Determinación de temperaturas $ac_1$ y $ac_3$ .....	83
4.4	Solubilizado .....	84
4.4.1	Determinación de fases estables a temperatura de solubilización.....	84
4.4.2	Composición de la fase austenítica .....	85
4.1	Temple .....	86
4.1.1.1	Determinación de la temperatura de transformación $M_s$ y $M_{90}$ .....	86
4.1.2	Curvas de enfriamiento .....	87

4.1.2.1	Diagramas CCT.....	87
<b>4.1</b>	Efecto del carbono y nitrógeno en las temperaturas de transformación martensítica..	88
4.1.1	Cálculo de porcentaje de austenita retenida .....	89
4.1	Tratamiento de envejecido .....	90
4.1.1	Cinética de los precipitados .....	90
4.1.2	Microestructura durante el proceso de envejecido.....	91
4.2	Análisis de segregación.....	92
<b>4.3</b>	Difracción de rayos x .....	93
5	Discusión.....	95
5.1	Diseño del acero 16Cr-4.0Ni-0.30Cb (Nb)-4.0Cu .....	95
5.1.1	Diagrama de Schaeffler.....	95
5.1.2	Diagrama de equilibrio.....	97
5.1.3	Difracción de rayos x .....	98
5.1.4	Microscopio electrónico de barrido (SEM).....	99
5.1.5	Temperaturas de transformación austenítica.....	100
5.1.6	Proceso de solubilización.....	102
5.1.7	Macro segregación .....	103
5.1.8	Temple .....	105
5.1.8.1	Transformación martensítica.....	105
5.1.8.2	Cálculo del porcentaje de austenita retenida.....	106
5.1.9	Tratamiento de envejecido .....	109
5.1.9.1	Composición de los carburos .....	110
6	Conclusiones .....	112
7	Anexos .....	113
7.1	Anexo 1 Metodología experimental.....	113
7.1.1.1	Simulación termodinámica .....	113
7.1.2	Difracción de Rayos X.....	126
7.1.2.1	Simulación termodinámica .....	138
7.1.2.2	Perfil de segregación.....	148
8	Referencias.....	154



## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 a) Representación del mecanismo de pasivación de los aceros inoxidable, b) Representación de la re-pasivación de la capa protectora dañada por ataque mecánico [1].	16
Figura 2.2 Clasificación de los aceros inoxidable respecto al contenido de Cr y Ni [2].	17
Figura 2.3 Microestructura de la austenita, cristales blancos de ferrita [3].	18
Figura 2.4 Representación de estructura cristalina BCC y FCC.	18
Figura 2.5 Polimorfismo del Fe a altas temperaturas.	18
Figura 2.6 Microestructura del acero al carbono.	18
Figura 2.7 Microestructura de la austenita [3].	19
Figura 2.8 Representación de la estructura cristalina BCT.	19
Figura 2.9 Diagrama de fases Fe-Cr [1].	20
Figura 2.10 Efecto de la adición de a) carbono b) nitrógeno y c) níquel sobre la estabilización de la fase austenítica en el diagrama Fe-Cr [1].	21
Figura 2.11 Representación de las fuerzas que actúan durante la resistencia de las partículas al movimiento de las dislocaciones [8].	24
Figura 2.12 a) Representación de precipitado coherente b) precipitado semicoherente c) precipitado incoherente [9].	24
Figura 2.13 Diagrama de Schaeffler [16].	28
Figura 2.14 Diagrama DeLong [17].	29
Figura 2.15 Efecto del contenido de carbono en la austenita [20].	33
Figura 2.16 Diagrama de fases Fe-Cr-Ni [1].	34
Figura 2.17 Variación en fracción de volumen de la fase austenítica con respecto a la temperatura de tratamiento [22].	35
Figura 2.18 Metalografía de microestructura acero 15Cr tratado a 600 °C, a) 0% N; b) 0.12%N [27].	35
Figura 2.19 Resultados de DRX de dos aleaciones con diferente tratamiento térmico. a) Espectro DRX b) contenido de austenita [22].	36
Figura 2.20 Microestructura de aleación con a)0%Cu, b)1.5%Cu, c)3%Cu [28].	37
Figura 2.21 Metalografía del grano de austenita revertida con a) 0%Cu, b) 1.5%Cu, c) 3%Cu [23].	37
Figura 2.22 a) Gráfica esfuerzo/deformación de tres aceros envejecidos a 650°C por 2 horas b) variación de resistencia y elongación de tres aceros envejecidos de 550 a 750°C [26].	37
Figura 2.23 Esquema de la microestructura de los aceros 16Cr-4.0Ni-0.30Cb (Nb)-4.0Cu [4].	39
Figura 2.24 Morfología de la matriz martensítica [29].	40
Figura 2.25 Diagrama esquemático de la evolución de los listones de martensita dentro del grano austenítico [26].	40
Figura 2.26 Diagrama esquemático de las características morfológicas de los listones de martensita en un grano de austenita [26].	41
Figura 2.27 Imagen obtenida de TEM de la microestructura de un acero envejecido 15%Cr [26].	42
Figura 2.28 Evolución de la austenita respecto a la temperatura de solubilizado y envejecido del acero 16Cr-4.0Ni-0.30Cb (Nb)-4.0Cu [33].	43
Figura 2.29 a) Influencia de la temperatura de austenizado en el contenido de austenita retenida b) influencia del tiempo de austenizado en el contenido de austenita retenida [33].	43

Figura 2.30 Micrografía que muestra la morfología de los precipitados de Cu de una muestra que fue envejecida a 64 h por 700 °C [33].	47
Figura 2.31 Micrografía de TEM de la aleación después de ser envejecida, mostrando la distribución de los precipitados de Cu (blancos) en los listones de martensita (negro) [29].	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
Figura 2.32 Mapa de concentración de Ni en una sección de un precipitado de Cu, de un material envejecido [29].	48
Figura 2.33 Diagrama de la concentración atómica promedio de la superficie de precipitados de Cu b) diferente escala de concentración [29].	49
Figura 2.34 Microestructura de un acero 16Cr-4.0Ni-0.30Cb (Nb)-4.0Cu solubilizado a 1040 °C, por 7 horas enfriado en aire, seguido de un envejecido de 450 °C [27].	49
Figura 2.35 a) Imagen obtenida por TEM que muestra los listones de martensita y la presencia de NbC, b) patrón obtenido por difracción de electrones de un NbC, d) patrón obtenido por difracción de electrones de martensita [16].	50
Figura 2.36 Micrografía que muestra los carburos M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> presente entre los listones de martensita [29].	50
Figura 2.37 Diagrama esquemático de evolución microestructural del acero 16Cr-4.0Ni-0.30Cb (Nb)-4.0Cu durante el tratamiento térmico [37].	55
Figura 2.38 Propiedades que se pueden calcular por ThermoCalc, DICTRA, TC PRISMA y JMat Pro [48][49].	57
Figura 3.1 Metodología seguida para el estudio termodinámico del acero 16Cr-4.0Ni-0.30Cb (Nb)-4.0Cu.	61
Figura 3.2 Espécimen 1A con dimensiones de 609 mm x 25.4 mm x 25.4 mm (1" x 1" x 24") obtenida de ½ de espesor, de la sección 1 A (prolongación).	70
Figura 3.3 Representación del muestreo realizado para el espécimen 1A. Fuente: Elaboración propia.	70
Figura 3.4 Representación del muestreo realizado para el espécimen 1 B y C. Fuente: Elaboración propia.	71
Figura 3.5 Equipo utilizado para extracción de muestras.	72
Figura 3.6 Proceso de corte de las muestras.	72
Figura 3.7 LECO para determinación de H, N, O Modelo: LONH836, Fuente: Laboratorio acería FRISA.	73
Figura 3.8 SPECTRO LAB, Modelo: LAVM12 Fuente: Laboratorio acería FRISA.	73
Figura 3.9 LECO para determinación de C, S Modelo: CS844, Fuente: Laboratorio acería FRISA.	73
Figura 3.10 Probeta sobrante prueba de Charpy, identificación de muestra: # 364/036-20.	74
Figura 3.11 Muestras obtenidas en condición de maquinado para difracción de rayos X.	74
Figura 3.12 Difractómetro Panlytical serie: Empyrean. Fuente: Laboratorio de Rayos X CIIIA	75
Figura 3.13 Porta muestras para difractómetro. Fuente: Laboratorio de Rayos X CIIIA.	75
Figura 3.14 Potencia usada en el difractómetro para el barrido de muestras. Fuente: Laboratorio de rayos x CIIIA.	75
Figura 3.15 Sobrantes de pruebas de impacto utilizada para análisis en SEM.	78
Figura 3.16 Microscopio electrónico de barrido marca JEOL modelo: JSM-IT200.	78
Figura 3.17 Proceso preparación de muestras para SEM.	79

Figura 4.1 Gráficas comparativas de composición entre Colada 1, 2 y 3; a) % C, P, N, V, Al; b) % Ni, Cr, Cu; c) % Mn, Si, Mo y Nb; d) % S, Ti. ....	80
Figura 4.2 Diagrama se Schaeffler para las tres coladas.....	81
Figura 4.3 Gráfica de transformación austenítica. ....	83
Figura 4.4 Porcentaje de fases y precipitados presentes a temperatura de solubilización. ....	84
Figura 4.5 Diagrama representativo de la composición de la austenita respecto a temperatura de solubilizado. ....	85
Figura 4.6 Gráfica comparativa de temperaturas de transformación martensítica Ms y M90. ....	86
Figura 4.7 Curvas de transformación martensítica para las tres coladas. ....	86
Figura 4.8 Diagrama CCT para carbonitruro de Nb para acero 16Cr-4.0Ni-0.30Cb (Nb)-4.0Cu	87
Figura 4.9 Diagrama CCT para precipitados de Cu, para acero 16Cr-4.0Ni-0.30Cb (Nb)-4.0Cu. ....	87
Figura 4.10 Efecto del carbono en la temperatura Ms. ....	88
Figura 4.11 Efecto del Nitrógeno en la temperatura Ms. ....	88
Figura 4.12 Curvas de austenita retenida para las tres coladas. ....	89
Figura 4.13 Cinética de precipitación de precipitados de Cu para las tres coladas.....	90
Figura 4.14 Cinética de precipitación de precipitados de Cr para las tres coladas ....	90
Figura 4.15 Gráfica comparativa % de fases para las tres coladas. ....	91
Figura 4.16 Gráfica comparativa % de precipitados para las tres coladas. ....	91
Figura 4.17 Perfil de segregación nitrógeno, de tres probetas. ....	92
Figura 4.18 Perfil de segregación carbono de tres probetas.....	92
Figura 4.19 Patrón DRX para las 4 muestras de acero 16Cr-4.0Ni-0.30Cb (Nb)-4.0Cu, en condición final (forjado y tratado térmicamente, solubilizado y envejecido).....	93
Figura 4.20 Porcentaje de austenita para los 4 especímenes.....	94
Figura 5.1 Predicción de la microestructura mediante el diagrama de Schaeffler para la colada 1,2 y3. ....	95
Figura 5.2 Comparación de % de fases presentes mediante simulación termodinámica para la colada 1,2 y 3. ....	96
Figura 5.3 Diagrama de equilibrio de un acero 16Cr-4.0Ni-0.30Cb (Nb)-4.0Cu.....	97
Figura 5.4 Patrón de difracción de rayos x de un acero 16Cr-4.0Ni-0.30Cb (Nb)-4.0Cu en condición de forja y tratado térmicamente.....	98
Figura 5.5 Micrografías obtenidas por SEM de un acero 16Cr-4.0Ni-0.30Cb (Nb)-4.0Cu forjado y tratado térmicamente (solubilizado y revenido/envejecido) a)50µm b)100µm. ....	99
Figura 5.6 Curvas de transformación austenítica de la colada 1,2 y 3. ....	100
Figura 5.7 Variación en fracción de volumen de la fase austenítica con respecto a la temperatura de tratamiento [22]. ....	100
Figura 5.8 Influencia del níquel en la temperatura de transformación austenítica.....	101
Figura 5.9 Diagrama Fe-Cr-Ni [2]. ....	101
Figura 5.10 Diagrama de Scheil para el acero 16Cr-4.0Ni-0.30Cb (Nb)-4.0Cu.....	102
Figura 5.11 Composición de la austenita a 1050°C (temperatura de solubilización). ....	102
Figura 5.12 Composición de la austenita. ....	102
Figura 5.13 Perfil de segregación para tres probetas obtenidas de un lingote completo en condición forja y tratadas térmicamente (solubilizado y revenido/envejecido) a) carbono b) azufre c) nitrógeno. ....	103
Figura 5.14 Esquema de los diferentes tipos de macro segregación, en lingotes de acero. ....	104

Figura 5.15 Comparación de temperaturas Ms y M90 para las coladas 1,2 y 3 obtenidas por ThermoCalc.....	105
Figura 5.16 Curvas de transformación martensítica para las Colada 1, 2 y 3 obtenidas por ThermoCalc.....	105
Figura 5.17 Curvas de austenita retenida para las coladas 1, 2 y 3 obtenidas por ThermoCalc.	106
Figura 5.18 Influencia del carbono en el porcentaje de austenita retenida. ....	106
Figura 5.19 Influencia del carbono en el porcentaje de austenita retenida y la temperatura. ....	106
<i>Figura 5.20 Efecto del nitrógeno en el porcentaje de austenita retenida (para la colada 2, a 25°C).</i> .....	107
Figura 5.21 Porcentaje de austenita para los 4 especímenes en condición forja, tratados térmicamente y sometidos a -59°C. ....	108
Figura 5.22 Correlación de porcentaje de austenita vs dureza.....	108
Figura 5.23 Patrón de difracción de rayos x para 4 especímenes en condición forja, tratados térmicamente y sometidos a -59 °C. ....	108
Figura 5.24 Cinética de los precipitados de cobre. ....	109
Figura 5.25 Cinética de los precipitados de cromo. ....	109
Figura 5.26 Diagrama CCT para precipitados de Cu, para acero 16Cr-4.0Ni-0.30Cb (Nb)-4.0Cu. ....	109
Figura 5.27 Diagrama CCT para carbonitruro de Nb para acero 16Cr-4.0Ni-0.30Cb (Nb)-4.0Cu .....	109
Figura 5.28 Micrografía de carburos de Cromo, obtenida por microscopio electrónico de barrido (SEM).....	110
Figura 5.29 Micrografía de carburos de Niobio, obtenida por Microscopio electrónico de barrido (SEM).....	110
Figura 5.30 Caracterización de carburo de cromo por SEM.....	110
Figura 5.31 Caracterización de carburos de niobio por SEM. ....	110
Figura 5.32 Composición de fase sigma en la colada 1. ....	111
Figura 5.33 Composición de carburo M23C6 en la colada 1.....	111
Figura 7.1 Cinética de precipitación de Nitruros de Ti para las tres coladas.....	147

## NOMENCLATURA

Al: Aluminio

ac<sub>1</sub>: Temperatura inicio de austenita,

ac<sub>3</sub>: Temperatura final de austenita

BCC : Cubica centrada en el cuerpo (Body Center Cubic)

C: Carbono

CCT: Continuous Cooling Transformation

Co: Cobalto

Cu: Cobre

Cr: Cromo

CIIA: Centro de Innovación e Investigación en Ingeniería Aeronáutica

DRX: Difracción de rayos X

GP: (Guinier-Preston)

Ms: Temperatura inicial de martensita

Mf: Temperatura final de martensita

Mn: Manganeseo

Mo: Molibdeno

N: Nitrógeno

Ni: Níquel

Nb: Niobio

S: Azufre

Si: Silicio

P: Fosforo

PH: Endurecidos por precipitación (Precipitation Hardening)

PESR: Pressure Electroslag Remelting Process

Ti: Titanio

V: Vanadio

W: Tungsteno

## LISTA DE SIMBOLOS

$\mu\text{m}$ : micrómetro

$\delta$  = delta

$\alpha$  = alfa / martensita

$\gamma$  = gamma/ austenita

# 1 Introducción

La industria dedicada a la fundición y procesamiento de aceros (forja y tratamiento térmico) hace uso de sofisticadas herramientas termodinámicas para el análisis y diseño con el fin de mejorar las propiedades metalúrgicas de sus aleaciones.

Es bien conocido que las propiedades y el comportamiento de los aceros dependen en gran medida no solo de su procesamiento, también de la composición química. El presente proyecto está enfocado en el acero 16Cr-4.0Ni-0.30Cb (Nb)-4.0Cu, planteando como *hipótesis*: La selección adecuada de composición química con el uso de ThermoCalc permite definir temperaturas de transformación adecuadas para controlar la segregación en un componente forjado 16Cr-4.0Ni-0.30Cb (Nb)-4.0Cu de grandes dimensiones obteniendo un porcentaje de fases adecuado y un buen balance de propiedades mecánicas.

Para este tipo de aleaciones se vuelve complejo el diseño de la química adecuada, ya que un diagrama de fases Fe-Cr-Ni no suele ser muy representativo y la experimentación en campo, puede llegar a ser muy costosa y demandar mucho tiempo.

*El objetivo general* de este proyecto es: estudiar la influencia de los principales elementos químicos en un sistema de aleación para el diseño de un acero 16Cr-4.0Ni-0.30Cb (Nb)-4 con el uso de ThermoCalc y el efecto de la segregación en la microestructura. Con la finalidad de cumplir este mismo, se han comparado una serie de químicas buscando cumplir los siguientes *objetivos específicos*:

- Determinación de diagrama pseudo-binario del acero 16Cr-4.0Ni-0.30Cb (Nb)-4,
- Definir temperaturas  $a_{c1}$  y  $a_{c3}$ , Ms y M90,
- Definir la composición de austenita durante el tratamiento de solubilización,
- Elaboración de curvas de transformación martensítica y austenita retenida,
- Definir la cinética de precipitación del acero 16Cr-4.0Ni-0.30Cb (Nb)-4,
- Elaboración de Diagrama CCT.
- Determinar el perfil de segregación de especímenes selectos, mediante LECO, espectrometría de emisión óptica,
- Cálculo del porcentaje de austenita retenida con el uso de DRX de tres especímenes selectos tomados de planta,
- Caracterización y definición de precipitados mediante SEM de los tres especímenes selectos tomados de planta.

La caracterización del acero mediante difracción de rayos x y microscopía electrónica de barrido fue llevada a cabo, en la cual los resultados de la microestructura y composición química de los carburos mostraron similitud a los resultados obtenidos mediante la simulación termodinámica.

Así mismo se analizó el fenómeno de segregación presente en el acero de elementos como carbono, nitrógeno y manganeso, siendo comparados con los resultados obtenidos en el diagrama de Scheil, describiendo el efecto principalmente en el porcentaje de fases, así como en las temperaturas de transformación.

Por último, se obtuvo información cuantitativa de austenita retenida mediante difracción de rayos x, correlacionando sus resultados en valores de dureza.

## 2 Antecedentes

### 2.1 Aceros inoxidables

Los aceros inoxidables son aleaciones compuestas de Fe-C-Cr; su alto contenido de Cr (al menos de 11% wt Cr) los hace resistentes a la corrosión, debido a la capa pasiva transparente (1-3 micrómetros de espesor) que se forma cuando el cromo se encuentra en contacto con el oxígeno del ambiente (figura 2.1), si la capa presenta daños químicos o mecánicos esta se regenera debido a la espontaneidad del fenómeno, lo que garantiza la resistencia a la corrosión uniforme y localizada[1].

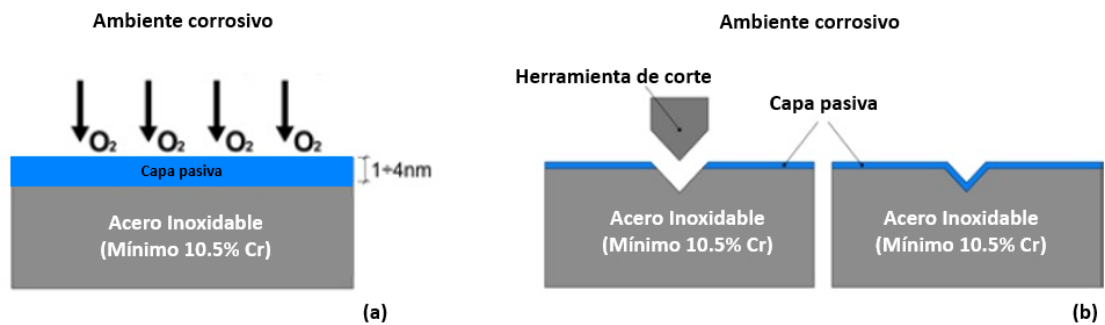


Figura 2.1 a) Representación del mecanismo de pasivación de los aceros inoxidables, b) Representación de la re-pasivación de la capa protectora dañada por ataque mecánico [1].

El gran desarrollo a lo largo de la historia ha permitido que los aceros inoxidables puedan estar presente en un sinnúmero de aplicaciones. Algunas de ellas se encuentran clasificadas en la tabla 2.1[2]

Tabla 2.1 Principales aplicaciones de los aceros inoxidables [2].

Aplicación	Porcentaje
<b>Equipo Industrial</b>	
Ingeniería química y energética	34 %
Industria de alimentos y bebidas	18 %
Transporte	9 %
Arquitectura	5 %
<b>Bienes de consumo</b>	
Electrodomésticos y utensilios domésticos	28 %
Aparatos eléctricos y electrónicos	6 %



Dichas aplicaciones están directamente relacionadas con las propiedades mecánicas y metalúrgicas que ofrecen los aceros inoxidable, esto como resultado de la microestructura obtenida en su proceso de fabricación y tratamientos térmicos subsecuentes.

Los aceros inoxidable son clasificados en[3]:

- Aceros inoxidable martensíticos,
- Aceros inoxidable austeníticos,
- Aceros inoxidable ferríticos,
- Aceros inoxidable ferríticos-austeníticos(dúplex),
- Aceros inoxidable endurecidos por precipitación (PH)

#### Aceros Inoxidable: Contenido de cromo y níquel

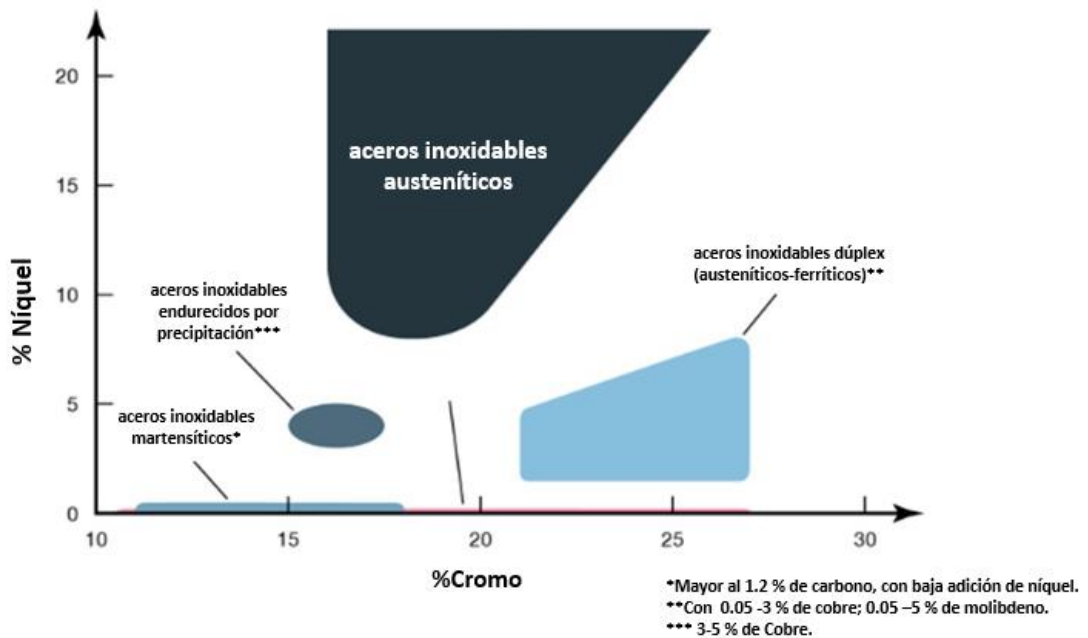


Figura 2.2 Clasificación de los aceros inoxidable respecto al contenido de Cr y Ni[3].

## 2.1.1 Metalurgia de los aceros inoxidables

### *Ferrita y austenita*

La temperatura de solidificación del hierro (Fe) en estado puro es de 1536°C transformando a estructura cristalina cúbica centrada en el cuerpo (BCC), esta estructura recibe el nombre de ferrita delta ( $\delta$ ) (nombre que se denomina a la ferrita a alta temperatura). Mientras el Fe continúa enfriándose, al llegar la temperatura de 1392 °C se transforma a la fase austenita ( $\gamma$ ) con una estructura cristalina cúbica centrada en el cuerpo (FCC). Cuando se alcanza la temperatura de 911 °C una vez más el Fe transforma a la fase ferrita ( $\alpha$ )[4].

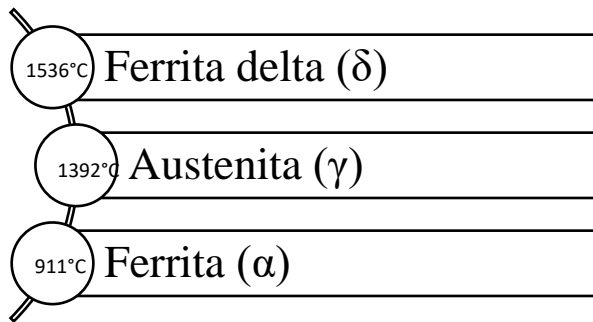


Figura 2.5 Polimorfismo del Fe a altas temperaturas.

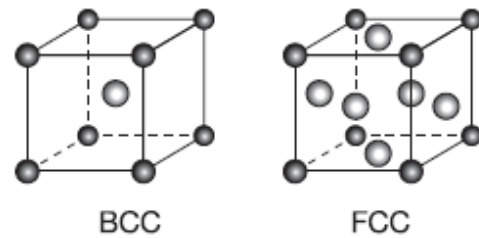


Figura 2.4 Representación de estructura cristalina BCC y FCC[4].

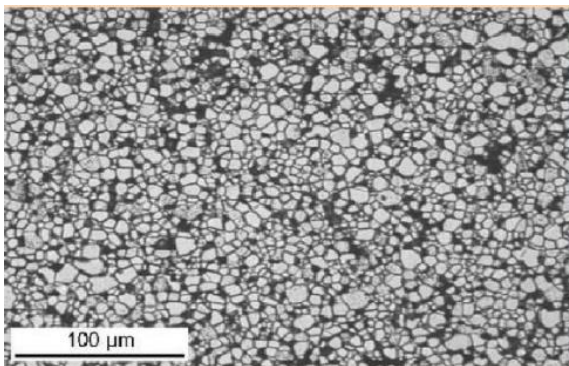


Figura 2.6 Microestructura del acero al carbono.

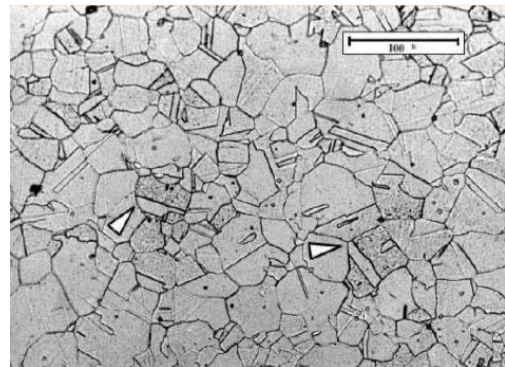
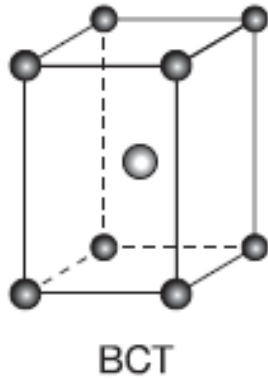


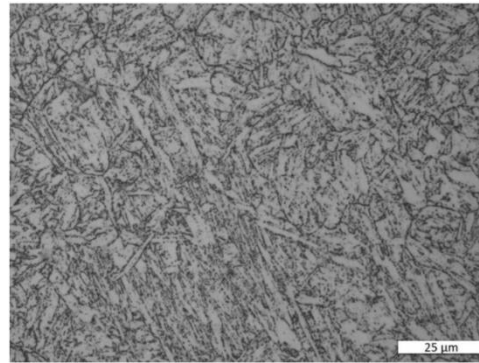
Figura 2.3 Microestructura de la austenita, cristales blancos de ferrita [3].

### *Martensita*

La martensita es una fase con un arreglo cristalino tetragonal centrado en el cuerpo (BCT), esta fase se obtiene cuando un acero con un bajo contenido de carbono y alto contenido de elementos de aleación es enfriado rápidamente desde la fase austenítica impidiendo la típica transformación de austenita a ferrita.



*Figura 2.8 Representación de la estructura cristalina BCT[4].*



*Figura 2.7 Microestructura de la austenita [3].*

### 2.1.1.1 Diagrama de fase Fe-Cr

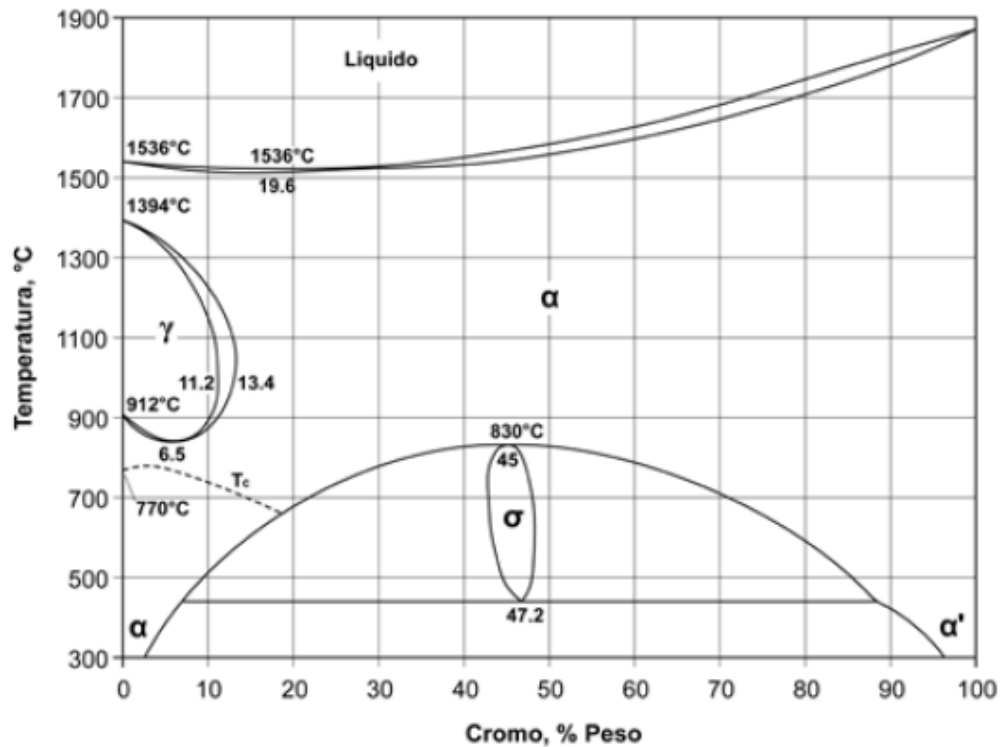


Figura 2.9 Diagrama de fases Fe-Cr [1].

El diagrama de fases Fe-Cr (Figura 2.9) permite conocer la estabilidad de las fases de los aceros inoxidable. Para comprender los diferentes tipos de aceros inoxidable (ferríticos, martensíticos, austeníticos, dúplex y endurecidos por precipitación), es necesario conocer y analizar el diagrama de equilibrio, así como la influencia de los elementos de aleación que pueden hacerse presente.

Realizando un análisis de este diagrama se concluye lo siguiente:

- Los aceros con un porcentaje de adición menor al 12% de Cr, durante el calentamiento transforman su estructura de ferrita a austenita. Si se realiza un enfriamiento rápido desde la temperatura austenítica hasta temperatura ambiente, se consigue una transformación martensítica.
- Los aceros con un porcentaje de Cr entre 12 y 13% a altas temperaturas transforman a dos fases ( $\alpha$  y  $\gamma$ ), si se enfría rápidamente a temperatura ambiente, resulta una fase ferrita y martensita.
- Ya que el Cr es un elemento estabilizador de ferrita, si se presentan cantidades mayores al 13% los aceros inoxidable mantienen la estructura ferrita desde temperatura ambiente hasta temperatura de fusión [4].

Es importante considerar que existen otros elementos como C, N y Ni que son un importante estabilizador de la austenita.

### Influencia del C, Ni y N.

Como se puede observar en la figura 2.10, aumentar el porcentaje de carbono, nitrógeno o níquel contribuye al aumento del campo de austenita, inclusive con altos contenidos de Cr, para el desarrollo de las aleaciones puede ser un factor positivo o negativo, dependiendo de la estructura final que se desea obtener [1].

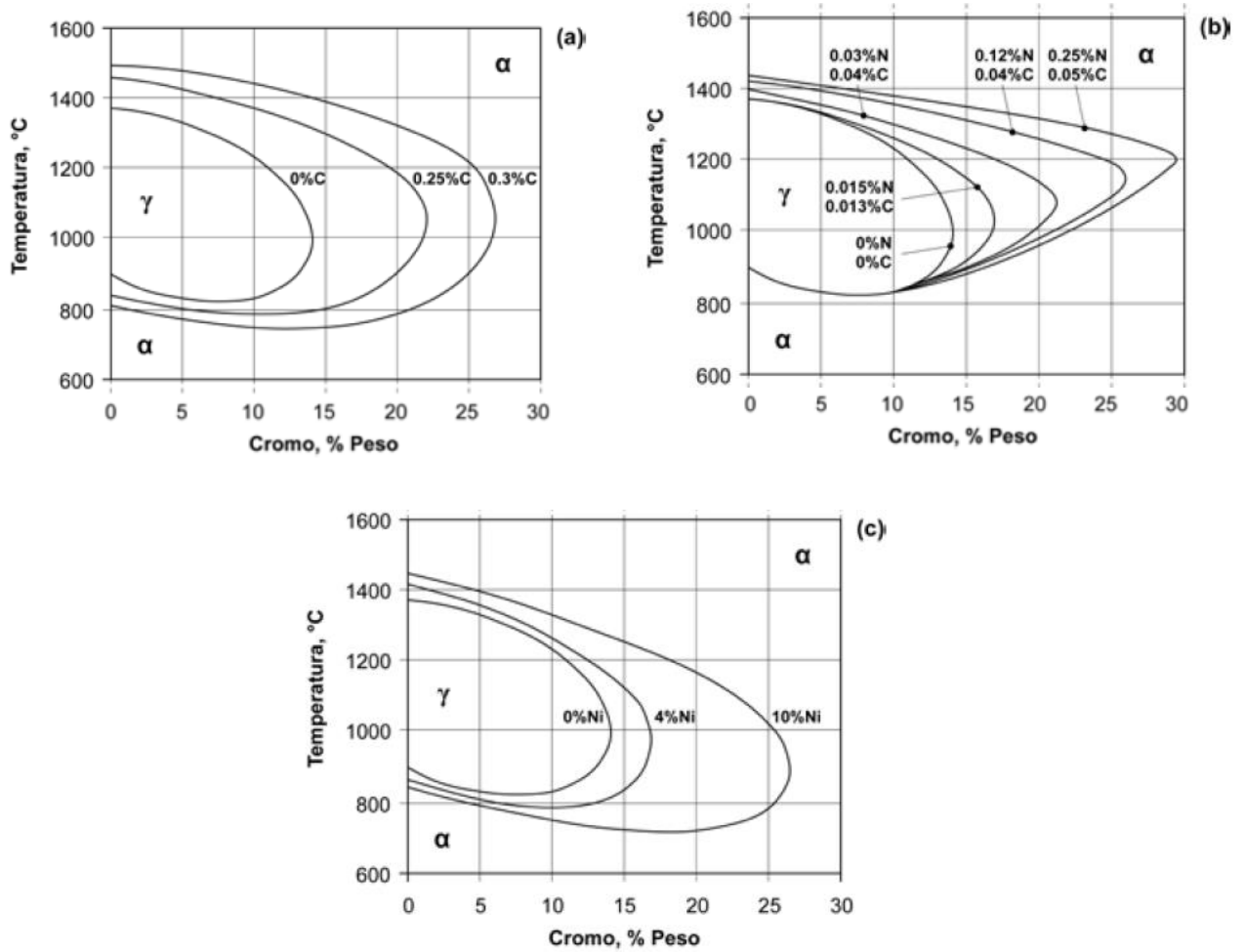


Figura 2.10 Efecto de la adición de a) carbono b) nitrógeno y c) níquel sobre la estabilización de la fase austenítica en el diagrama Fe-Cr [1].

Otra característica que fácilmente se puede apreciar en el diagrama Fe- Cr, es la presencia de la fase  $\sigma$ , la cual es un compuesto Inter metálico entre Fe y Cr su estructura es tetragonal. Como se observa en el diagrama, el contenido de cromo es entre 40 y 50%. Esta fase es rica en Cr; por lo tanto, los átomos de Cr que se encuentran en solución sólida migran a esta fase, afectando directamente la resistencia a la corrosión [1].

### 2.1.1.2 Principales elementos de aleación y su influencia en los aceros inoxidables

Existen ciertos elementos que pueden ser añadidos a los aceros inoxidables con la finalidad de mejorar sus propiedades, se les conoce principalmente como “elementos aleantes”.

En la Tabla 2.2 se observan los principales efectos de los elementos aleantes. Como se mencionó anteriormente, lograr un buen balance entre el porcentaje de adición de estos elementos contribuye a lograr propiedades mecánicas únicas.

*Tabla 2.2 Principales elementos de aleación y su influencia.*

Elemento	Efecto
Carbono	Elemento estabilizador de la austenita, en grandes cantidades puede ser perjudicial en la resistencia a la corrosión, ya que es formador de carburos de Cr.
Manganeso	Permite la resistencia al desgaste y promueve la dureza del acero.
Silicio	Añade resistencia y tenacidad, es un elemento desoxidante, contenido en los aceros ya que este elemento está presente en las paredes refractarias de los hornos de fundición.
Cromo	Principal formador de la capa pasiva resistente a la corrosión, añade resistencia al desgaste y tenacidad, formador de ferrita y carburo de cromo.
Níquel	Elemento estabilizador de la austenita, añade tenacidad y algo de resistencia al desgaste, mejora la templabilidad ya que reduce la temperatura de endurecimiento.
Molibdeno	Añade resistencia al calor y endurecimiento.
Vanadio	Micro aleante que refina la estructura del grano.

## 2.2 Aceros inoxidable endurecidos por precipitación (PH)

Denominados por sus siglas en inglés (Precipitation Hardening), los aceros inoxidable PH, son aleaciones compuestas principalmente por Fe-Cr-Ni, fueron descubiertas por William J. Kroll en 1929 [5]. Fueron desarrollados con el objetivo de mejorar el comportamiento mecánico de los aceros inoxidable ferríticos y austeníticos [6]. Estas aleaciones se caracterizan por su alta tenacidad y resistencia a la corrosión, dichas propiedades son obtenidas gracias a un tratamiento de endurecimiento secundario.

### 2.2.1 Breve historia de los aceros PH

El acero FE-PM3901 (X15CrNi17-03) es un material aeroespacial fundido al aire y templado que presenta valores de resistencia mecánica de 1400MPa, gracias al alto contenido de carbono que contribuye al endurecimiento por solución sólida. Sin embargo, la presencia de carburos de cromo y ferrita delta son un factor que deterioran la resistencia a la corrosión esto al reducir el contenido de cromo en solución sólida, creando sitios preferenciales de corrosión localizada. Para limitar la presencia de estas dos fases se optó por disminuir el contenido de carbono y níquel, cambiando el endurecimiento por solución sólida a uno por precipitación de partículas que también pudiera proveer buenas propiedades mecánicas. El endurecimiento por precipitación de partículas ricas en Cu puede alcanzar resistencias de alrededor 1400MPa, sin embargo, el contenido de ferrita delta sigue presente, siendo importante controlarlo para evitar fragilidad en estas aleaciones [7]. Al aumentar ligeramente el contenido de níquel, para eliminar la ferrita y reducir el contenido de cobre para limitar la precipitación nace el grado X5CrNiCu15-5 (15-5PH) que proporciona una mejor relación entre resistencia y ductilidad [8].

### 2.2.2 Mecanismo de endurecimiento por precipitación

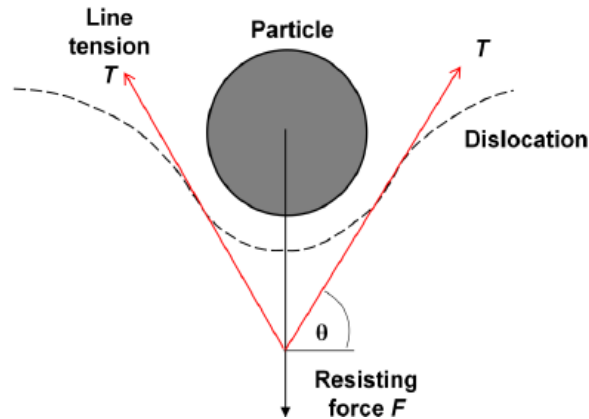
El endurecimiento por precipitación se debe a las fases secundarias presentes dentro del grano y en los límites de interfase, para lograr este objetivo, es preciso obtener una distribución uniforme de los precipitados y un espaciamiento óptimo [9].

Los aceros inoxidable que son endurecidos por precipitación satisfacen las siguientes condiciones:

- La aleación en estado de equilibrio está compuesta al menos de dos fases,
- La aleación durante el calentamiento alcanza una estructura monofásica lo que permite la precipitación de partículas,
- La nucleación de los precipitados durante el envejecimiento es coherente con la matriz,
- Durante el enfriamiento la precipitación puede suprimirse.

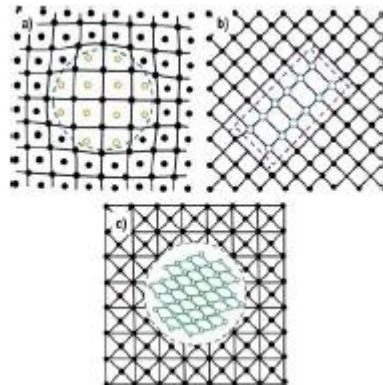
La complejidad de estas aleaciones se encuentra en la obtención de una matriz 100% martensítica que permita la difusión de especies (la presencia de ferrita delta o austenita retenida compromete el límite elástico y la tenacidad).

Una vez que la aleación presenta una estructura monofásica, la precipitación comienza con la difusión de las especies a zonas GP (Guinier-Preston) de la matriz durante el tratamiento de envejecido, provocando tensión en la red cristalina, impidiendo el desplazamiento de las dislocaciones por lo que aumenta la resistencia. Adicionalmente la precipitación de partículas en los límites de grano inhibe el crecimiento de éste a altas temperaturas, conservando el tamaño de grano original después de tratamientos.



*Figura 2.11 Representación de las fuerzas que actúan durante la resistencia de las partículas al movimiento de las dislocaciones [9].*

Es importante considerar que si se produce un sobre envejecimiento; es decir la temperatura y el tiempo sigue aumentando, podría causar que los precipitados crezcan y pierdan coherencia con la matriz revirtiendo el efecto de endurecimiento.



*Figura 2.12 a) Representación de precipitado coherente b) precipitado semicoherente c) precipitado incoherente [10].*



### 2.2.2.1 Clasificación de aceros inoxidable PH

Basado en su microestructura final (después del proceso de envejecido), los aceros inoxidable PH se dividen en 3 grupos: austeníticos, martensíticos y semi austeníticos.

#### 1. Austeníticos

La principal característica de estas aleaciones es que conservan la estructura austenítica después del solubilizado (1090-1120 °C), aún durante el enfriamiento rápido. Durante el envejecimiento (650 – 760 °C) la precipitación de las fases secundarias comienza a presentarse. Esas aleaciones presentan menor dureza que los martensíticos y semi austeníticos [11].

Tabla 2.3 Aceros inoxidable austeníticos endurecidos por precipitación.

Grado	Composición %								
	C (máx.)	Mn (máx.)	Si (máx.)	Cr	Ni	P (máx.)	S (máx.)	Mo	Otros
A-286 [12]	0.08	2.00	1.00	13.50-16.00	24.00-27.00	0.025	0.025	1.00-1.50	Ti: 1.90-2.35; V: 0.10-0.50; Al: 0.35

#### 2. Martensíticos

Estas aleaciones son las más resistentes de la familia PH. Se componen de una matriz martensítica, precipitados ricos en Cu ó NiAl y una pequeña fracción de austenita.

Cuando la aleación se solubiliza a temperatura de 950-1050°C alcanza una estructura austenítica la cual durante el enfriamiento (desde la temperatura de solubilizado a temperatura ambiente) se transforma en martensita. Posteriormente durante el envejecimiento la precipitación de las fases secundarias comienza a presentarse [11].

- Aleaciones 17-4 y 16Cr-4.0Ni-0.30Cb (Nb)-4.0Cu son endurecidos por precipitación de cobre,
- Aleación PH 13-8Mo producido al vacío la fase de endurecimiento es el precipitado de NiAl [13].

Tabla 2.4 Aceros inoxidable martensíticos endurecidos por precipitación.

Grado	Composición %								
	C (máx.)	Mn (máx.)	Si (máx.)	Cr	Ni	P (máx.)	S (máx.)	Cu	Otros
15-5 PH [14]	0.07	1.00	1.00	14.0-15.5	3.5-5.5	0.04	0.03	2.5-4.5	0.15-0.45 Nb
17-4 PH [14]	0.07	1.00	1.00	15.0-17.5	3.0-5.0	0.04	0.03	3.0-5.0	0.15-0.45 Nb
13-8 PH [14]	0.05	0.20	.10	12.25-13.25	7.5-8.5	0.01	0.008	-	2.0-2.5Mo; 0.90-1.35Al; 0.01 N

3. *Semi austeníticos*

Los aceros semi austeníticos a diferencia de los aceros martensíticos presentan una estructura muy suave que puede ser trabajada en frío. Manteniendo su estructura austenítica, sin embargo a muy bajas temperaturas podrá transformar a martensita [11].

*Tabla 2.5 Aceros inoxidable semi austeníticos endurecidos por precipitación.*

Composición %									
Grado	C (máx.)	Mn (máx.)	P (máx.)	S (máx.)	Si (máx.)	Cr	Ni	Cu (máx.)	Otros
17-7 PH [15]	0.09	1.00	0.040	0.030	1.00	16.00- 18.00	6.50- 7.75	-	0.75-1.50 Al
15-7 PH [16]	0.09	1.00	0.040	0.040	1.00	14.00- 16.00	6.50- 7.75	-	Mo: 2.00-3.00; Al: 0.75-1.50

### 2.2.3 Aceros inoxidables PH martensíticos.

Se caracterizan por su matriz martensítica final, son aleaciones bajas en carbono (menos del 0.05%). Aleaciones como 17-4PH presentan un contenido de hasta 10% de ferrita delta, lo que puede traer como consecuencia un decremento de tenacidad.

Para minimizar el contenido de ferrita delta es necesario reducir el contenido de Cr ó Mo, sin embargo, la resistencia a la corrosión se ve comprometida. La reducción de la ferrita delta trae consigo la estabilidad de la austenita, teniendo un efecto en la reducción de la temperatura inicial de martensita (Ms). Los diagramas de constitución permiten conocer la microestructura de la aleación.

#### 2.2.3.1 Diagrama de Schaeffler

Diagramas de constitución como el diagrama de Schaeffler, aunque su propósito principal es para determinar la soldabilidad de las aleaciones, estos diagramas también ayudan a predecir la microestructura de las aleaciones influenciado por composición química, comparando los elementos estabilizadores de austenita y ferrita, “níquel equivalente” y “cromo equivalente”. Las ecuaciones utilizadas para dichas comparaciones son las siguientes:

$$Ni_{(eq.)} = Ni + (30 \times C) + (0.5 \times Mn) \quad (1)$$

$$Cr_{(eq.)} = Cr + Mo + (1.5 \times Si) + (0.5 \times Nb) \quad (2)$$

A partir de estas fórmulas se desarrolló una ecuación que pudiera determinar el contenido de ferrita delta:

$$\text{Ferrita delta} = 3 (\text{Cr}_{(eq.)} - 0.93 \text{Ni}_{(eq.)} - 6.7) \quad (3)$$

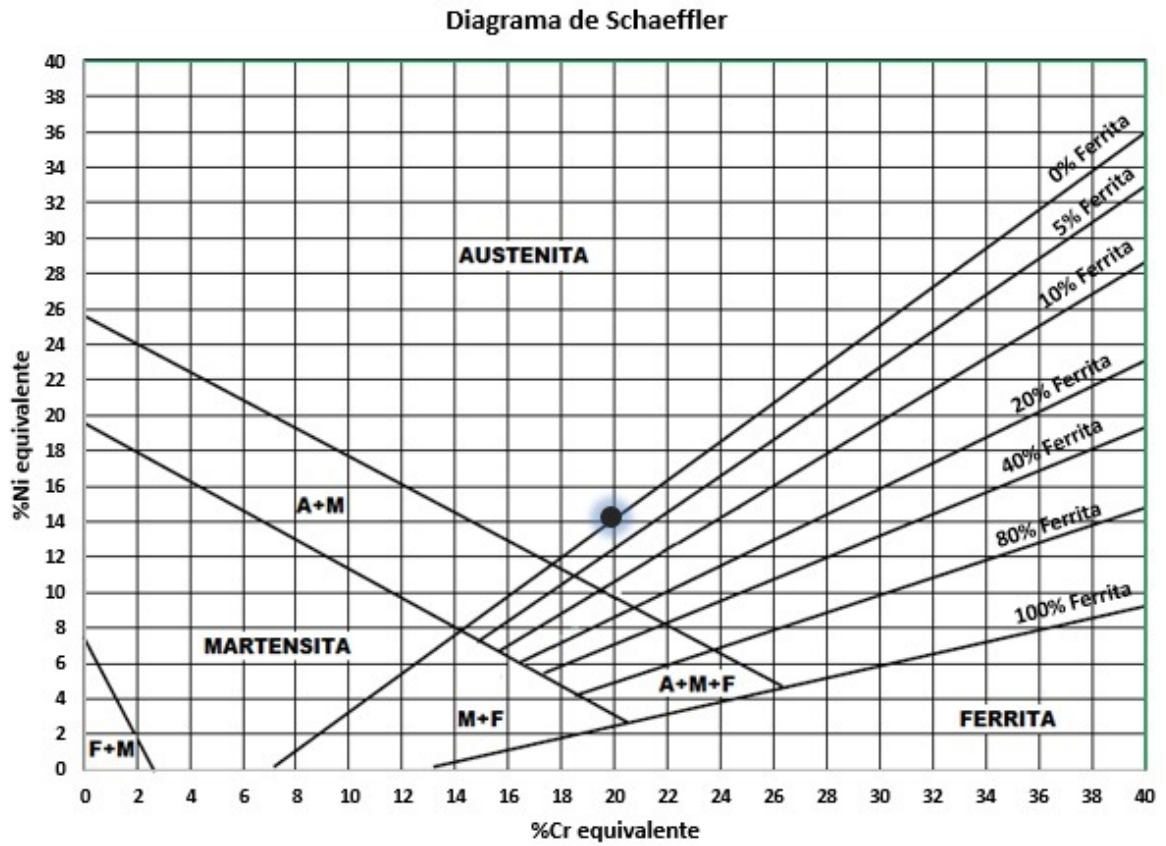


Figura 2.13 Diagrama de Schaeffler [17].

### 2.2.3.2 Diagrama DeLong

Sin embargo también es importante considerar la fuerte influencia que el N tiene como estabilizador de austenita; el diagrama DeLong toma en cuenta esta fuerte estabilidad, aunque el equivalente de Cr no se ve afectado, el níquel equivalente si se ve modificado [18].

$$Ni_{(eq.)} = Ni + (30 \times C) + (0.5 \times Mn) + (30 \times N) \quad (4)$$

$$Ni_{(eq.)} = Ni + 30(C + N) - 0.35 \quad (5)$$

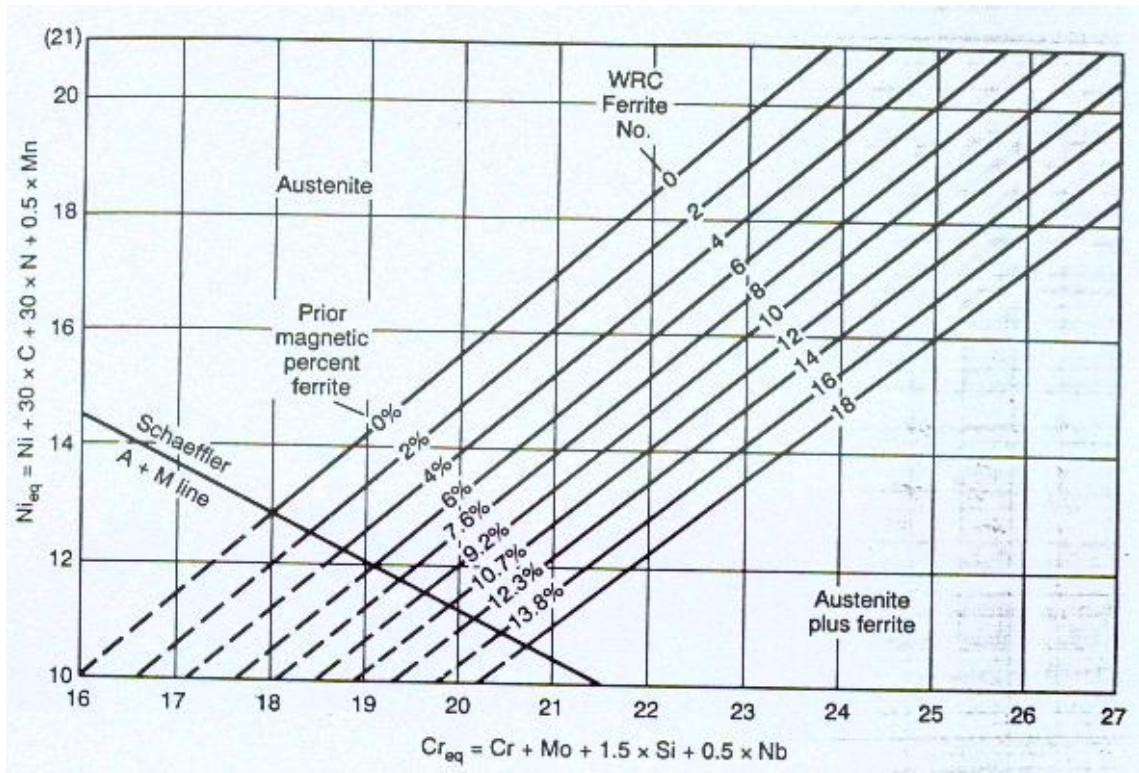


Figura 2.14 Diagrama DeLong [18].

### 2.2.3.3 Principales características de los aceros martensíticos PH

A continuación, se resumen las principales características que presentan esta familia de aleaciones:

- Presentan bajo contenido C, Ni, Si, Mn; esto debido a que dichos elementos tienden a disminuir la temperatura inicial de martensita  $M_s$ , sin contribuir al endurecimiento por envejecimiento.
- Pueden ser envejecidos para mejorar sus propiedades de resistencia y dureza.
- Presentan altos niveles de resistencia a la corrosión.
- No es requerido el rápido enfriamiento de estas aleaciones, (son auto templables) ya que pueden ser enfriados en aire, sin embargo, es necesario asegurarse que el enfriamiento de la pieza sea suficiente para poder alcanzar la transformación martensítica.
- Presentan altos contenidos de Ni, para suprimir la ferrita delta y proporcionar precipitados sin disminuir la  $M_s$ .
- Cuando se tienen retrasos posteriores al inicio de la transformación de martensita, la austenita restante tiende a estabilizarse y no se produce la transformación completa de martensita, cuando esto sucede los niveles más altos de austenita reducen las propiedades mecánicas posteriores después del envejecimiento.

## 2.2.4 Aceros inoxidables martensíticos 16Cr-4.0Ni-0.30Cb (Nb)-4.0Cu.

Los aceros 16Cr-4.0Ni-0.30Cb (Nb)-4.0Cu fueron el resultado del desarrollo de los aceros X15CrNi17-03 con la finalidad de proveer una mejor resistencia mecánica ductilidad y resistencia a la corrosión [8]. Esta aleación es perteneciente a la familia de los aceros inoxidables martensíticos.

Debido al bajo contenido de carbono la aleación 16Cr-4.0Ni-0.30Cb (Nb)-4.0Cu forma una matriz martensítica que después de ser sometido a una temperatura de envejecido el material se endurece mediante la precipitación mayormente de partículas de Cu. Estos aceros son forjados (trabajo en caliente).

Gracias a las excelentes propiedades que ofrece este acero, es utilizado en la industria petrolera, aeronáutica, estructuras marítimas y plantas nucleares.

### 2.2.4.1 Microestructura de aceros 16Cr-4.0Ni-0.30Cb (Nb)-4.0Cu.

Como ha sido reportado en la literatura científica, las propiedades finales que las aleaciones ofrecen se deben a la microestructura por la que está formado los materiales, esta se ve modificada por composición química, solidificación, segregación, trabajo en caliente, parámetros de temperatura durante el tratamiento térmico, medio de enfriamiento, etc.

En el presente capítulo se busca principalmente profundizar en los mencionados parámetros, buscando entender la metalurgia que existe en estas aleaciones y como pueden ser controlados.

#### 2.2.4.1.1 Composición química

Además de los procesos de tratamiento térmico, la composición química es uno de los factores más importantes en el diseño de dichos sistemas de aleación. En este sentido; la variación de porcentaje de adición de cada uno de los elementos, aún dentro del rango de especificación que rige la norma del material puede resultar en diferentes propiedades mecánicas finales del mismo. Estos aceros son constituidos principalmente por Fe-Cr-Ni-Mo 3.5-5.5% Ni, bajo contenido de carbono 0-0.07%, nitrógeno, fósforo y azufre. Elementos como Ti, Nb y V también son añadidos con la finalidad de combinarse con C y N residual para formar carbo-nitruros para aumentar la resistencia [19].

En la tabla 2.6 son agrupadas composiciones de 16Cr-4.0Ni-0.30Cb (Nb)-4.0Cu, que se han utilizado en diferentes estudios referenciados:

*Tabla 2.6 Composición química del acero 16Cr-4.0Ni-0.30Cb (Nb)-4.0Cu.*

Referencia	%Composición								
	C	Mn	Si	Cr	Ni	P	S	Cu	Nb
[20]	0.07 (máx.)	1.00 (máx.)	1.00 (máx.)	14.0- 15.5	3.5-5.5	0.04 (máx.)	0.03 (máx.)	2.5-4.4	0.15- 0.45
[21]	0.03	0.53	0.38	15.83	5.33	0.03	0.005	3.91	0.28
[22]	0.022	0.8	0.38	14.83	4.91	0.01	0.002	3.02	0.19
[23]	0.07	1.00	1.00	14.0	3.50	0.030	0.015	2.5	
[24]	0.03	0.7	0.6	15.6	4.9			3.3	0.25
[25]	0.041	0.75		14.80	4.87	0.02	.002	3.10	0.30



#### 2.2.4.1.2 Efecto de los elementos de aleación en 16Cr-4.0Ni-0.30Cb (Nb)-4.0Cu.

A diferencia la tabla 2.2 que anteriormente describe muy breve la influencia de los elementos de aleación en los aceros inoxidable; en este capítulo se detalla de forma aleatoria el efecto de cada uno de los elementos (dentro del rango de porcentaje de adición) que componen el acero 16Cr-4.0Ni-0.30Cb (Nb)-4.0Cu.

##### a) Carbono (C)

Debido a su bajo radio atómico, el carbono se caracteriza por ser un elemento intersticial soluble, promueve la resistencia a la termofluencia e incrementa la dureza del acero [26].

En la Figura 5 [27] se observa que conforme el contenido de carbono aumenta en la aleación, la fase austenítica tiende a estabilizarse.

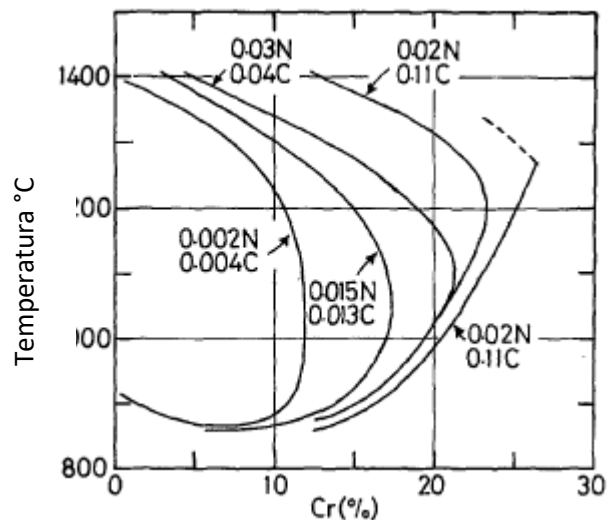


Figura 2.15 Efecto del contenido de carbono en la austenita [27].

Por consecuencia la fuerte estabilidad de la austenita tiende a disminuir la Ms; durante esta transformación los átomos de carbono son expulsados de la matriz, propiciando el inicio de precipitados en los límites de grano.

Las aleaciones 16Cr-4.0Ni-0.30Cb (Nb)-4.0Cu contienen un porcentaje no mayor al 0.07% de carbono debido a que estas aleaciones se caracterizan por ser resistentes a la corrosión.

Cuando el C se encuentra en contacto con el Cr tiende a formar carburos de cromo, deteriorando la resistencia a la corrosión ya que remueve este elemento de la solución sólida que permite la formación de la capa pasiva. La precipitación de los carburos de cromo toma lugar en los límites de grano, lo que da paso a la corrosión intergranular.

Con esto podemos deducir que, aunque el carbono nos puede proporcionar buenas propiedades de resistencia y dureza, tiene un efecto negativo sobre la resistencia a la oxidación.

b) *Cromo*

Es el elemento de aleación más importante ya que permite la formación de la capa pasiva resistente a la corrosión. Como se observó en la Figura 2.9 (diagrama Fe-Cr) el cromo en grandes cantidades, un elemento formador de ferrita delta, la cual perjudica la tenacidad del acero.

c) *Níquel (Ni)*

Con un porcentaje entre 3.5-5.5 % Ni, el acero 16Cr-4.0Ni-0.30Cb (Nb)-4.0Cu a temperatura aproximada entre 700-1300 °C como se puede observar en la Figura 2.16 diagrama Fe-Cr-Ni, aumentando el porcentaje de Ni el rango de estabilidad de la austenita aumenta considerablemente.

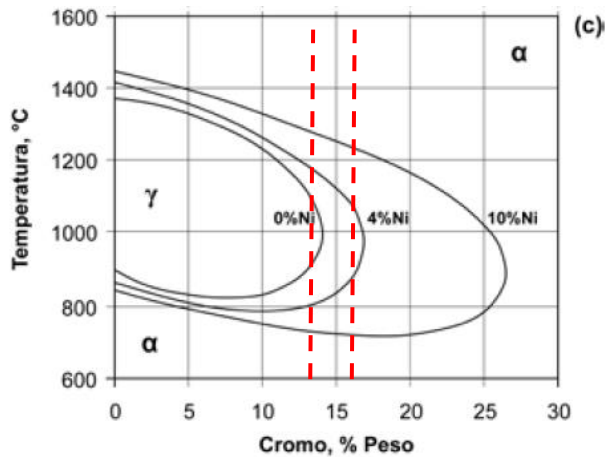


Figura 2.16 Diagrama de fases Fe-Cr-Ni [1].

d) *Nitrógeno (N)*

Nitrógeno es un agente estabilizador de la fase austenita utilizado para reemplazar el Ni debido al bajo costo; sin embargo la baja solubilidad que presenta el nitrógeno en la martensita hace que los procesos de fabricación para aceros inoxidable de alto contenido de N sea mediante procesos especiales como PESR, pulvimetalurgia y tratamientos termoquímicos [28].

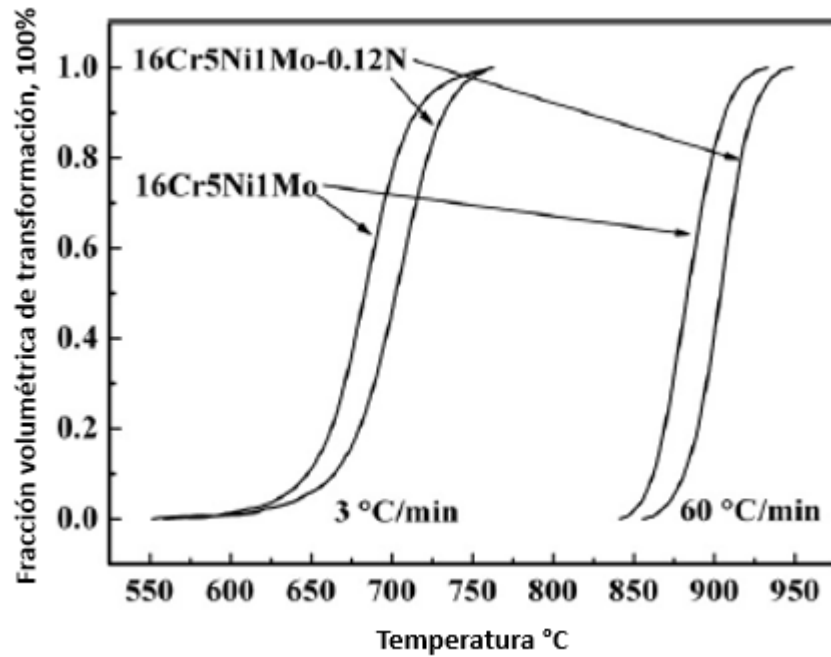


Figura 2.17 Variación en fracción de volumen de la fase austenítica con respecto a la temperatura de tratamiento [28].

En la Figura 2.18 [29] se observa mediante metalografía la microestructura de dos aceros que previamente fueron tratados a 600 °C.

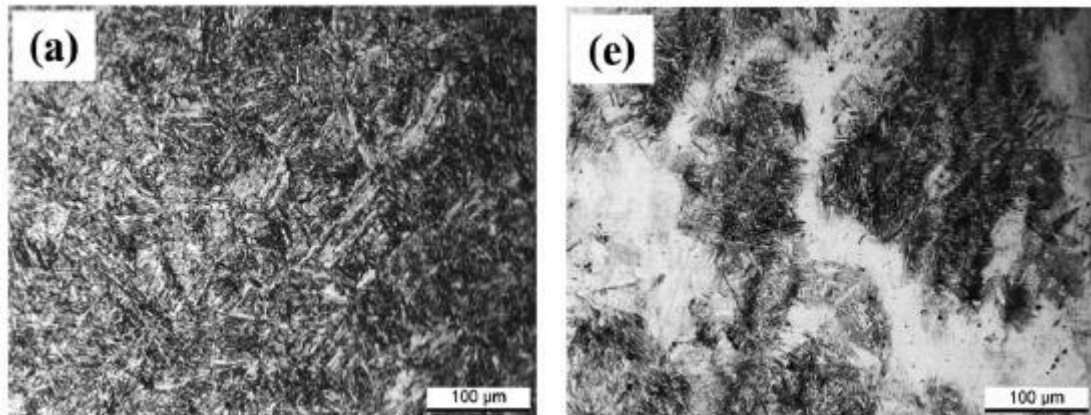


Figura 2.18 Metalografía de microestructura acero 15Cr tratado a 600 °C, a) 0% N; b) 0.12%N [29].

En la figura 2.18a [29] se puede ver que la microestructura está compuesta de martensita templada, por otra parte, en la ilustración 2.18b se observa una microestructura completamente diferente donde se hace presente austenita en la matriz martensítica. Esto se confirma con los resultados de DRX que se muestran en la Figura 2.19a.

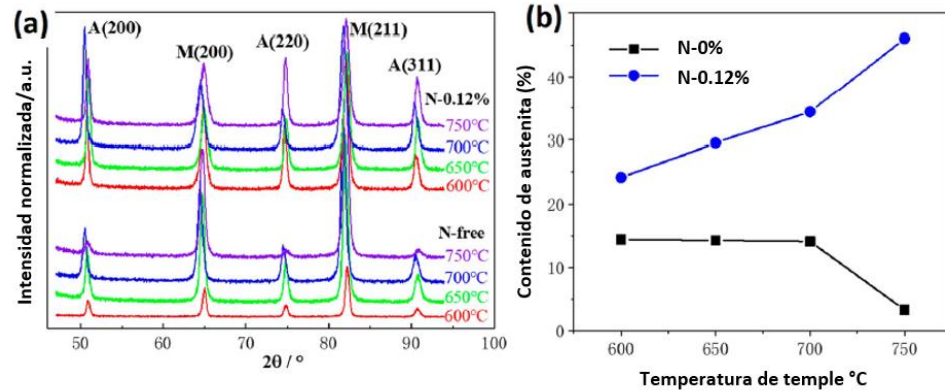


Figura 2.19 Resultados de DRX de dos aleaciones con diferente tratamiento térmico. a) Espectro DRX b) contenido de austenita [29].

La aleación libre de nitrógeno presenta contenidos de austenita menores al 15%, mientras que la aleación con un contenido del 0.12% de nitrógeno tiene un contenido mayor al 25% de austenita, indicando la fuerte relación que tiene el nitrógeno con la estabilización de la austenita (Figura 2.19b [29]).

#### e) Molibdeno (Mo)

El Mo un elemento de adición que mejora la resistencia a la corrosión del acero, aun con pequeños porcentajes de adición; sin embargo este elemento promueve la formación de la microestructura ferrítica [26].

#### f) Cobre

En el grado 16Cr-4.0Ni-0.30Cb (Nb)-4.0Cu, el Cu es un elemento fundamental, ya que las partículas que promueven el endurecimiento por precipitación se deben a precipitados ricos en Cu, por lo tanto, gracias a este elemento se mejora la resistencia a la corrosión, soldabilidad de los aceros y refina el grano. El Cu también es un elemento estabilizador de austenita y promueve la formación de austenita revertida [30].

En la figura 2.20 se observa tres imágenes de tres microestructura estudiada por Dong Ye [30] para una aleación de 15%Cr, cada una de las muestras fueron aleadas con diferente porcentaje de Cu, a) 0%; b) 1.5%; c) 3%.

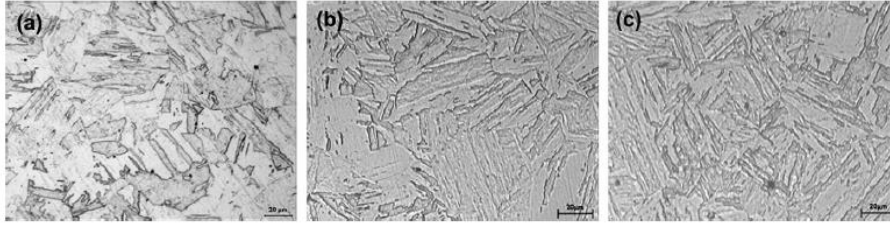


Figura 2.20 Microestructura de aleación con a) 0%Cu, b) 1.5%Cu, c) 3%Cu [30].

No se ve un cambio significativo en la microestructura del acero, los tres materiales presentan una matriz de martensita templada; aunque claramente se observa una disminución en el ancho del listón de martensita cuando el % de Cu es mayor.

Así mismo la figura 2.21 muestra que el tamaño de grano de la austenita también disminuye conforme va en aumento el % de Cu en el acero. Demostrando que el Cu es un elemento que contribuye en el tamaño de grano.

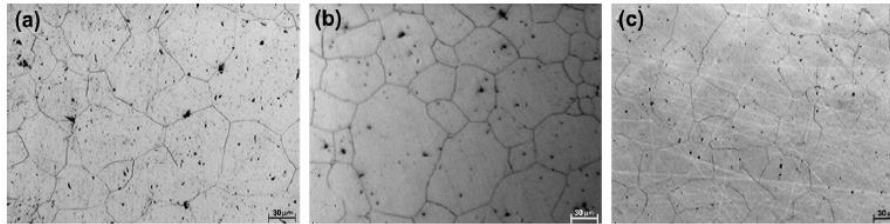


Figura 2.21 Metalografía del grano de austenita revertida con a) 0%Cu, b) 1.5%Cu, c) 3%Cu [30].

Aunque se ha demostrado que a mayor porcentaje de Cu en la aleación, incrementa la cantidad de austenita presente en el material [30] lo cual puede llegar a ser perjudicial en el acero (*ver capítulo 2.2.4.2.2 Austenita retenida y revertida*), en la Figura 2.22b [30] se observa lo contrario, ya que a mayor porcentaje de Cu, la resistencia aumenta, esto se debe a la formación de precipitados de Cu favoreciendo las propiedades mecánicas del acero.

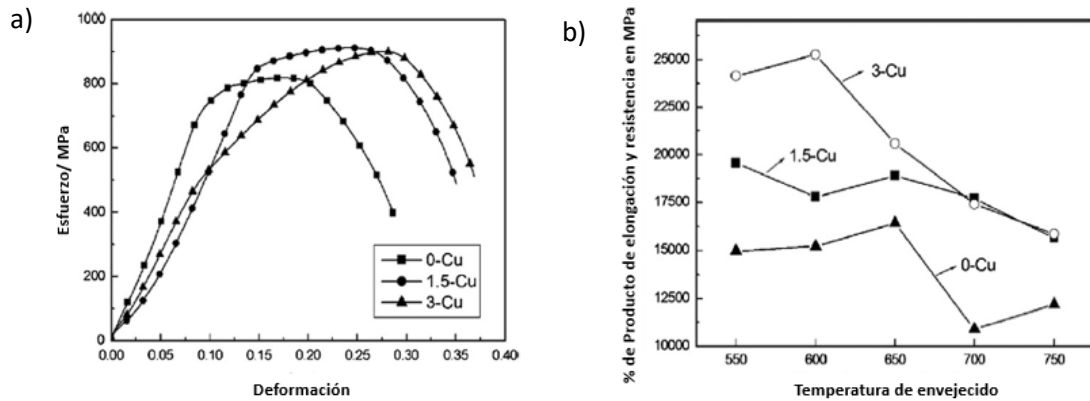


Figura 2.22 a) Gráfica esfuerzo/deformación de tres aceros envejecidos a 650°C por 2 horas b) variación de resistencia y elongación de tres aceros envejecidos de 550 a 750°C [30].

g) *Titanio*

El Ti es un elemento microaleante, presenta fuerte afinidad por el carbono, nitrógeno y oxígeno [26], gracias a esto en los aceros el titanio tiende a formar carbonitruros retardando la formación de austenita revertida. Con una suficiente adición de este elemento en el acero, previene la precipitación de carburos de Cr.

La siguiente ecuación que está citada por Lian, Yong [31] indica que el contenido necesario de Ti para estabilizar el acero puede ser calculada con el contenido de carbono y nitrógeno:

$$\%Ti = 5 \times (\%C + \%N) \quad (6)$$

### 2.2.4.2 Microestructura de los aceros 16Cr-4.0Ni-0.30Cb (Nb)-4.0Cu

En el capítulo 2.2.4.1.2 “Efecto de los elementos de aleación en 16Cr-4.0Ni-0.30Cb (Nb)-4.0Cu” se describe la influencia que tiene elementos de aleación y su porcentaje de adición en la microestructura del acero.

En este capítulo se presentan las propiedades que tiene la microestructura del acero.

- Matriz martensítica,
- Austenita retenida y revertida,
- Precipitados: precipitados de Cu, precipitados de Nb,  $M_{23}C_6$ .

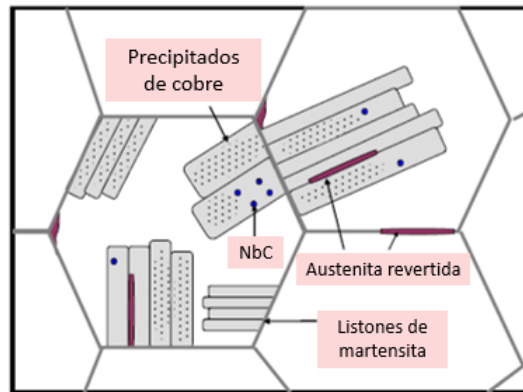


Figura 2.23 Esquema de la microestructura de los aceros 16Cr-4.0Ni-0.30Cb (Nb)-4.0Cu.

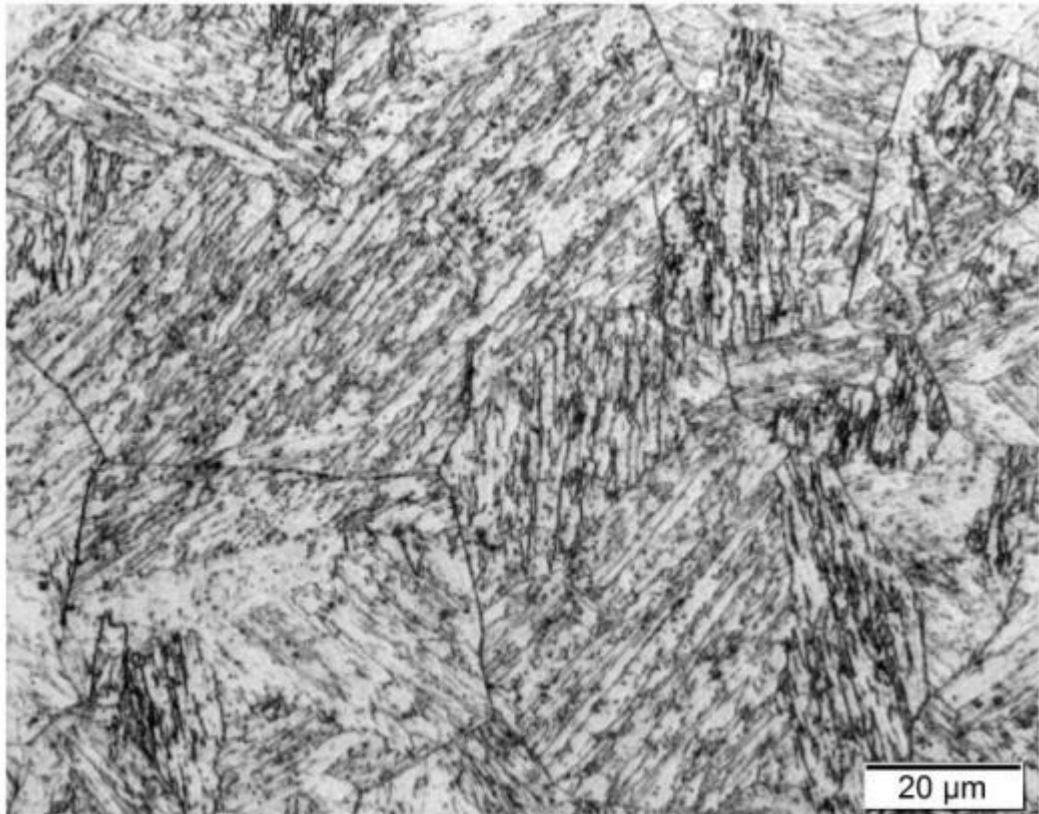
#### 2.2.4.2.1 Matriz martensítica

En aleaciones ferrosas, la fase austenita (FCC) ( $\gamma$ ) puede transformarse en tres tipos de martensita con una estructura cristalográfica que depende de los elementos en la aleación que componen el material.

- 1)  $\gamma$  - martensita  $\alpha$  (BCT),
- 2)  $\gamma$ -  $\epsilon$  martensita (HCP),
- 3)  $\gamma$ - martensita (FCC).

La martensita  $\alpha$  es la más común, se forma en las aleaciones Fe-C y Fe-Ni. La martensita  $\epsilon$  únicamente es formada en aleaciones ferrosas con baja energía de formación de austenita, como en las aleaciones Fe-Cr-Ni y aleaciones con alto contenido de Mn. Por último, la martensita FCC ha sido únicamente encontrada en aleaciones de Fe~30% [32].

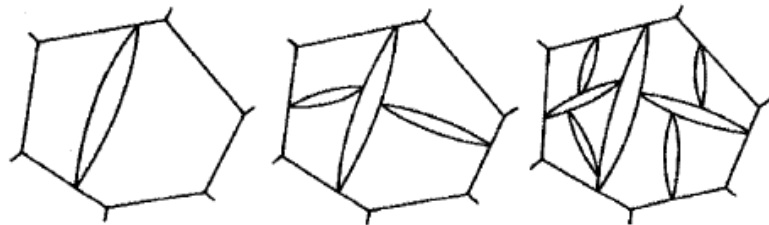
Los aceros 16Cr-4.0Ni-0.30Cb (Nb)-4.0Cu esta formados principalmente por una matriz de martensita  $\alpha$  (B.C.C) templada, con un parámetro de red cristalográficamente equivalente al de la ferrita [33].



*Figura 2.24 Morfología de la matriz martensítica [33].*

El tamaño de los listones de martensita es del orden de 0.2-0.5  $\mu\text{m}$ , lo que resulta imposible observar los listones individuales mediante microscopía óptica [32] .

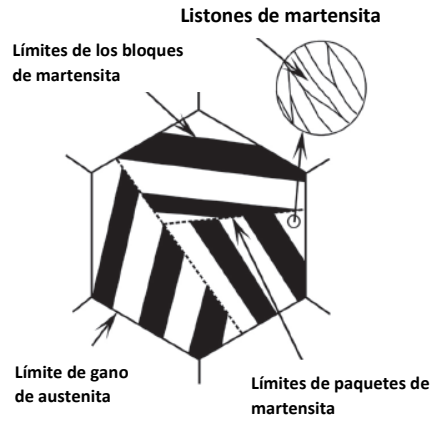
La transformación de la martensita se lleva a cabo en el grano austenítico (los granos son equiaxiales con un tamaño promedio aproximadamente igual a 20-30  $\mu\text{m}$  [33]), con una dispersión de listones de martensita en direcciones aleatorias, la Figura 2.25 [34] muestra el proceso de formación de la martensita durante el temple.



*Figura 2.25 Diagrama esquemático de la evolución de los listones de martensita dentro del grano austenítico[34].*



Los listones de martensita se agrupan en bloques, los cuales se agrupan en paquetes. Los bloques contienen listones; todos paralelos y débilmente desorientados entre sí (desorientaciones menos de  $5^\circ$ ) los paquetes agrupan bloques de listones paralelos más o menos fuertemente desorientados el uno del otro [33], como se muestra en la Figura 2.26.



*Figura 2.26 Diagrama esquemático de las características morfológicas de los listones de martensita en un grano de austenita.*

#### 2.2.4.2.2 Austenita retenida y revertida

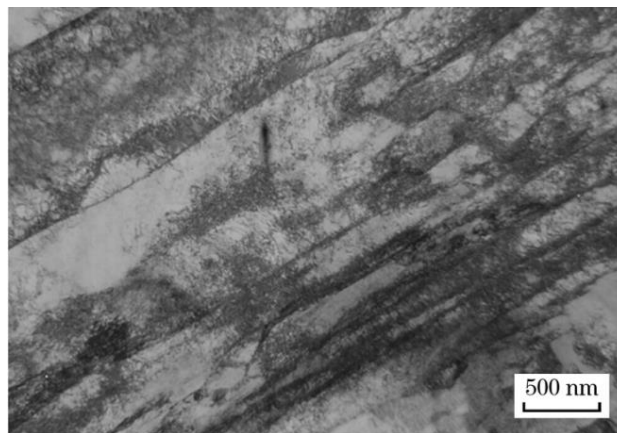
En este tipo de aleaciones es normal la presencia de austenita retenida y austenita revertida. Primeramente, se puede comenzar describiendo la diferencia entre ambas:

- La *austenita retenida* es aquella que no se transformó a martensita durante el enfriamiento después del proceso de austenización; quedando retenida (de ahí el nombre) en la matriz martensítica.
- La *austenita revertida* es aquella que se forma durante el calentamiento y el proceso isotérmico de envejecido [35].

##### *Morfología de la austenita*

La microestructura de los aceros 16Cr-4.0Ni-0.30Cb (Nb)-4.0Cu en condiciones de envejecido contiene una pequeña pero significativa fracción de austenita. La morfología de la austenita se observa en la figura 26 en forma de islas alargadas con un espesor 10-100 nm y con una longitud de 1  $\mu$ m. La austenita se sitúa en los límites de los listones de martensita [36].

La Figura 2.27 [37] muestra una imagen obtenida por TEM de la microestructura martensítica y



*Figura 2.27 Imagen obtenida de TEM de la microestructura de un acero envejecido [37].*

Dominik Brandl et al. [38] estudió el comportamiento de la austenita respecto a la temperatura, en la Figura 2.28 [38], se observa que el material es completamente austenítico cuando es calentado a 1050 °C aprox., cuando se produce el enfriamiento desde 1050 a 25 °C, se produce la transformación martensítica. En esta parte se hace presente las fracciones de austenita retenida.

Nuevamente el acero se calienta hasta alcanzar una temperatura de 850 °C, observando que vuelve a precipitar austenita.

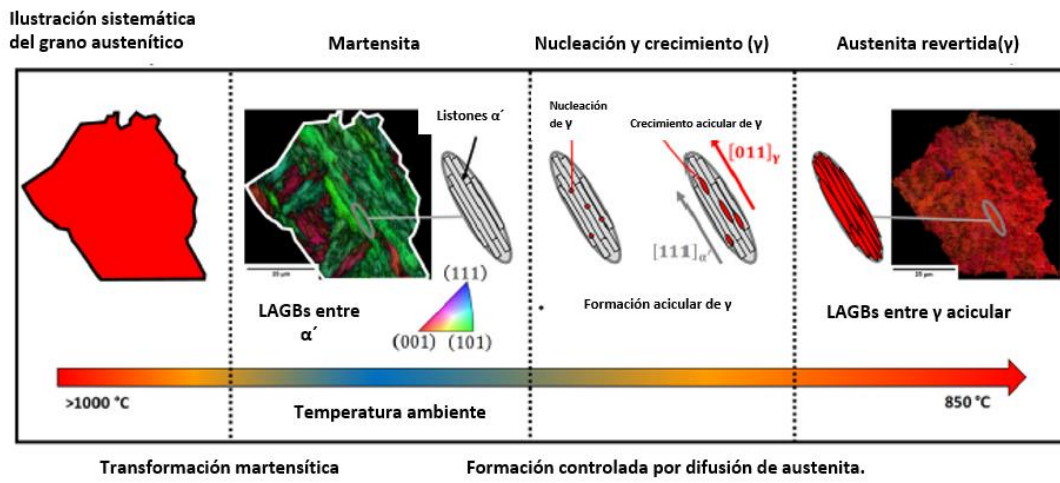


Figura 2.28 Evolución de la austenita respecto a la temperatura de solubilizado y envejecido del acero 16Cr-4.0Ni-0.30Cb (Nb)-4.0Cu [38].

En la Figura 2.29 [37] se puede observar que a partir de la temperatura 550°C la fracción volumétrica de austenita retenida exhibe un rápido incremento, exhibiendo su valor máximo a 600°C. Sin embargo, cuando la temperatura sobrepasa los 600°C parte de la austenita retenida se vuelve menos estable y es transformada a martensita, permitiendo un incremento en dureza, pero un decremento en ductilidad y tenacidad.

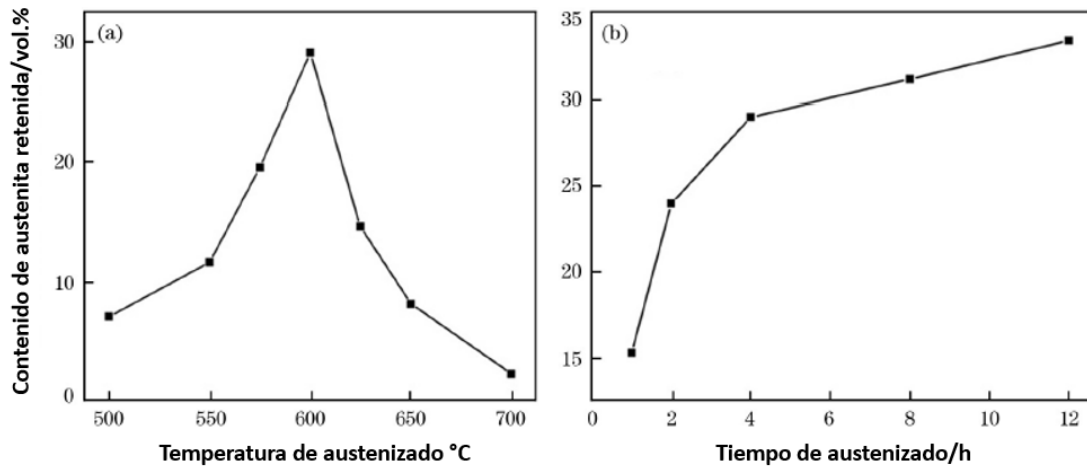


Figura 2.29 a) Influencia de la temperatura de austenizado en el contenido de austenita retenida b) influencia del tiempo de austenizado en el contenido de austenita retenida [37].

Como se mencionó anteriormente en la estructura final de un acero martensítico es común la presencia de austenita, en el capítulo 2.2.4.1.2 “Efecto de los elementos de aleación en 16Cr-4.0Ni-0.30Cb (Nb)-4.0Cu” se detalló cuáles son los elementos que estabilizan esta fase; sin embargo, la austenita puede formarse durante la solidificación de la fundición, durante el enfriamiento de la temperatura austenítica o durante el tratamiento de envejecido; entre otros factores que a continuación diversos autores atribuyen la presencia de la austenita.

- El factor que permite el crecimiento y estabilidad de la austenita retenida es la alta solubilidad del Cu y Ni [21].
- La fuerte interfaz de segregación de elementos estabilizadores de austenita [35].
- La estabilidad de la austenita durante la temperatura de transformación martensítica (Ms y Mf) debido a dos factores [39]:
  - Dentro del rango de temperaturas Ms y Mf, los elementos de soluto como el carbono tiende a segregar a la austenita, provocando una disminución de las temperaturas críticas en estos sitios, lo que eventualmente conduce a regiones de austenita sin transformarse.
  - Durante la transformación por deformación plástica se generan dislocaciones en la austenita que influyen en la estabilización de esta misma.
- Los sitios donde se sitúa la austenita retenida suelen promover la nucleación de austenita revertida.
- El acomodo de las deformaciones de transformación por deformación plástica tiende a generar dislocaciones en la austenita lo que también podría estabilizarse mediante la deformación mecánica.
- El factor decisivo responsable de la estabilidad de la austenita revertida en aceros martensíticos de bajo carbono de níquel, que también es afectada por la distribución de austenita retenida a través de la microestructura.

*Determinación de la fracción volumétrica de austenita.*

Tanaka & Choi [40] propuso un método para el cálculo de la fracción volumétrica de austenita la cual puede ser determinada con la comparación de la intensidad de picos de martensita y austenita,  $I(\alpha)$  y  $I(\gamma)$  respectivamente.

$$f\gamma = \frac{\frac{R_\alpha I_\gamma}{R_\gamma}}{I_\alpha + \frac{R_\alpha}{R_\gamma} I_\gamma} \quad (7)$$

$$R = \frac{F^2 P L e^{-2M}}{a^6} \quad (8)$$

Donde:

$I_\alpha$ : Intensidad de pico martensita,  $I_\gamma$ : Intensidad de pico austenita

$a$ : parámetro de red,  $F$ : factor estructural de los planos cristalinos,  
 $P$ : factor de multiplicidad,  $L$ : factor de polarización de Lorentz,  
 $e^{-2M}$ : factor de temperatura

Otro método similar al de Tanaka & Choi es propuesto por la ASTM, en su norma E975 “X-Ray determination of retained austenite in steel with near random crystallographic orientation” [41] donde el porcentaje voluétrico de austenita retenida es determinado comparando las integrales de cromo o molibdeno obtenida de intensidad de difracción de rayos x, de ferrita/martensita y austenita.

Las intensidades integradas de cualquier pico de difracción, en los planos (hkl) es proporcional a la fracción volumétrica de cada fase, donde:

$$I_\alpha^{hkl} = K R_\alpha^{hkl} V_\alpha / 2\mu \quad (9)$$

Donde:

$$K = (I_o^4 / m^2 c^4) \times (\lambda_A^2 / 32\pi r) \quad (10)$$

Y:

$$R_\alpha^{hkl} = \frac{1(F/2)^2 p L P e^{-2M}}{v^2} \quad (11)$$

Donde:

$I_{\alpha}^{hkl}$	Intensidades integradas por angulo de difracción (hkl) en la fase $\alpha$ ,
$I_o$	Intensidad del haz incidente,
$\mu$	Coefficiente de absorción lineal para el acero,
$e, m$	Carga y masa del electrón,
$r$	Radio del difractómetro,
$c$	Velocidad de la luz,
$\lambda$	Longitud de onda de la radiación incidente,
$A$	Área de la sección transversal del haz incidente,
$v$	Volumen de la celda unitaria,
$/ F / ^2$	Factor de estructura al cubo,
$p$	Factor de multiplicidad de la reflexión,
$\Theta$	Ángulo de bragg,
LP	Factor de polarización Lorentz,
$e^{-2M}$	Factor de temperatura o Debye Wlller, que está en función de $\Theta$ donde $M=B (\text{sen}^2 \Theta)/\lambda^2$ ,
$V_{\alpha}$	Fracción volumetrico del plano $\alpha$ ,
$K$	Constante que depende de la sección de geometrica de instrumentación y radiación, pero independiente de la naturaleza de la muestra.

Cuando hay carburos presentes la fracción volumétrica es expresada:

$$V_{\alpha} + V_{\gamma} + V_c = 1 \quad (12)$$

Por lo tanto el volumen de fracción de austenita ( $V_{\alpha}$ ) por la razón de intensidad integrada de ferrita y austenita medida al valor de R :

$$V_{\gamma} = \left[ (1 - V_c) \left( \frac{I_{\gamma}}{R_{\gamma}} \right) \left( \frac{I_{\alpha}}{R_{\alpha}} \right) + \left( \frac{I_{\gamma}}{R_{\gamma}} \right) \right] \quad (13)$$

Cuando existe más de un pico de ferrita y austenita, la relación de la intensidad integrada medida a los valores de R se pueden sumar:

$$V_{\gamma} = \left[ (1 - V_c) \left( \frac{1}{q} \sum_{j=1}^q \left( \frac{I_{\gamma j}}{R_{\gamma j}} \right) \right) / \frac{1}{p} \sum_{i=1}^p \left( \frac{I_{\alpha i}}{R_{\alpha i}} \right) + \frac{1}{q} \sum_{j=1}^q \left( \frac{I_{\gamma j}}{R_{\gamma j}} \right) \right] \quad (14)$$

La fracción volumétrica de los carburos puede ser determinada por medio de métodos metalográficos ó extracción química [41].

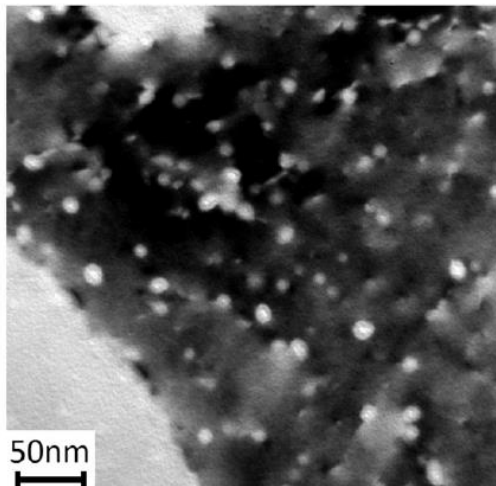
#### 2.2.4.2.3 Precipitados

Las aleaciones 17-4PH como los 16Cr-4.0Ni-0.30Cb (Nb)-4.0Cu son endurecidos principalmente por precipitados de Cu. El proceso de endurecimiento por precipitación involucra la formación de precipitados de fases Intermetálicas, así como de carburos de niobio, cromo, molibdeno entre otros forman parte las especies que otorgan propiedades de endurecimiento de estos aceros.

La tendencia carburogénica de los elementos de aleación aumenta en el siguiente orden: Mn, Cr, Mo, W, Ta, V, Nb, Zr, Ti [42].

##### *Precipitados de Cobre*

Los aceros 16Cr-4.0Ni-0.30Cb (Nb)-4.0Cu contienen de 2.5 a 4.5 % wt de cobre, por consecuencia la razón de los precipitados de Cu en las aleaciones 16Cr-4.0Ni-0.30Cb (Nb)-4.0Cu estos precipitados juegan un papel muy importante en el control de la cedencia (yield strength). Su morfología es esférica con un diámetro aproximado de 5 nm y de acuerdo con las micrografías obtenidas por TEM, en la Figura [36] se observa que su distribución es de forma homogénea ubicados entre los listones de martensita y austenita retenida.



*Figura 2.30 Micrografía que muestra la morfología de los precipitados de Cu de una muestra en condición Solubilizado y envejecido [36].*

Los precipitados también fueron caracterizados por sonda atómica con la finalidad de obtener información detallada sobre la composición de los precipitados de Cu. La Figura 2.32 [36] muestra un mapa bidimensional donde se observa la presencia de Ni en el precipitado de Cu, deduciendo que se trata de una estructura núcleo-caparazón.

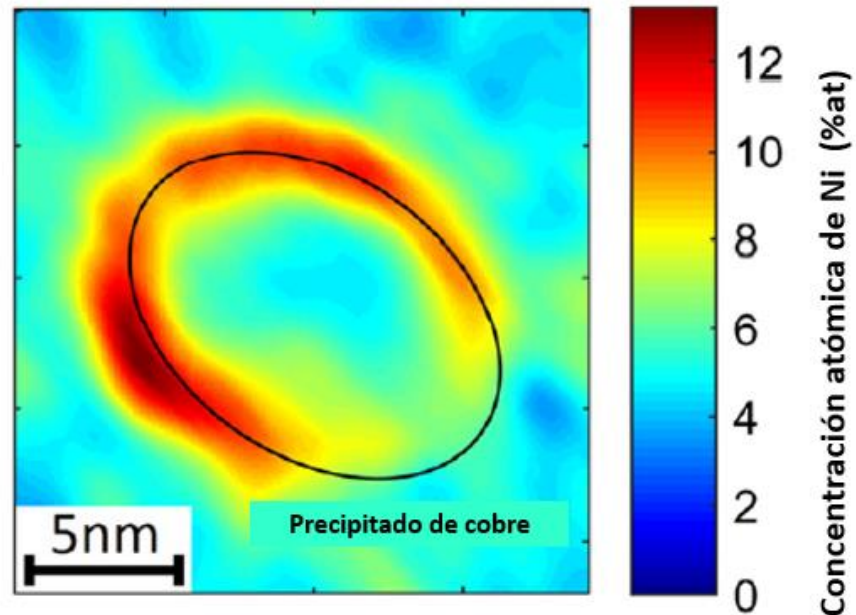


Figura 2.31 Mapa de concentración de Ni en una sección de un precipitado de Cu, de un material envejecido [36].

Para corroborar la información, el autor realizó una caracterización a 118 precipitados, donde en la Figura 2.33 [36] se muestra los resultados estadísticos obtenidos, donde se observa la cantidad y las especies que se hacen presente en los precipitados, mostrando un contenido de 80%Cu en el núcleo del precipitado. Evidenciando que el exterior se encuentra enriquecido de níquel, manganeso y en menor medida silicio.



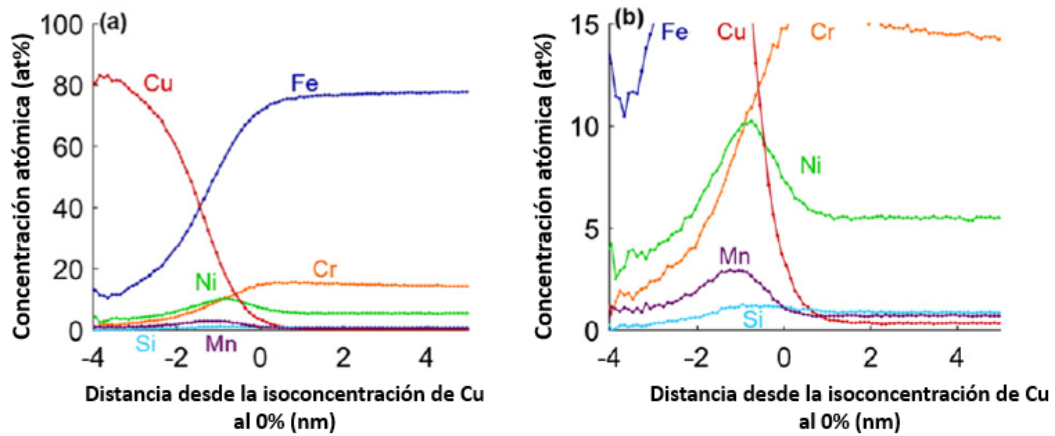


Figura 2.32 Diagrama de la concentración atómica promedio de la superficie de precipitados de Cu b) diferente escala de concentración [36].

### Carburos de Niobio

Los carburos de Niobio no parecen tener efecto sobre la dureza del material a diferencia de los carburos de los cromo [33].

Independientemente de las condiciones de envejecimiento, se encontraron partículas dispersas en la matriz NbC, Nb<sub>2</sub>C [21], con estructura FCC y un parámetro de red  $a=(0.447\pm 0.02)$  nm (medido con patrón de difracción de electrones).

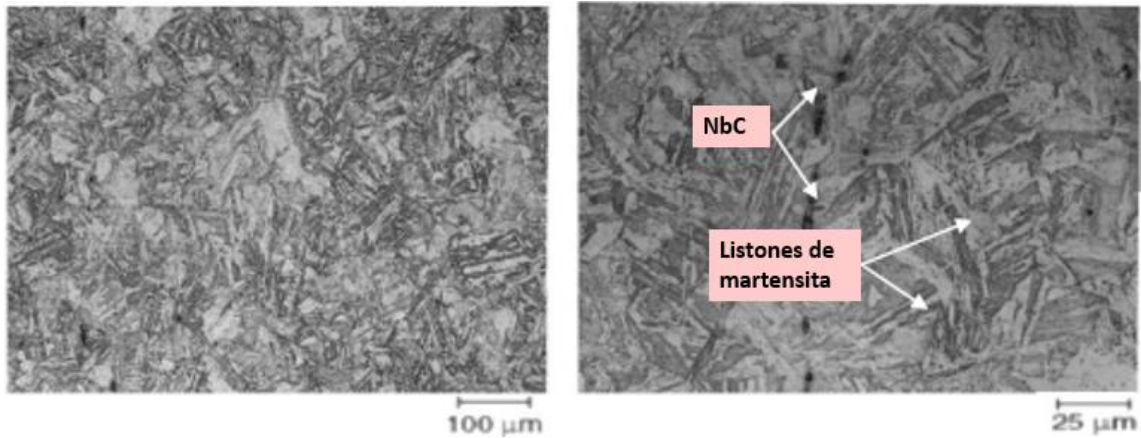


Figura 2.33 Microestructura de un acero 16Cr-4.0Ni-0.30Cb (Nb)-4.0Cu solubilizado a 1040 °C, por 7 horas enfriado en aire, seguido de un envejecido de 450 °C [27].

La Figura 2.35a [21] se observan micrografías obtenidas por TEM de una muestra en condición solubilizado y envejecido.

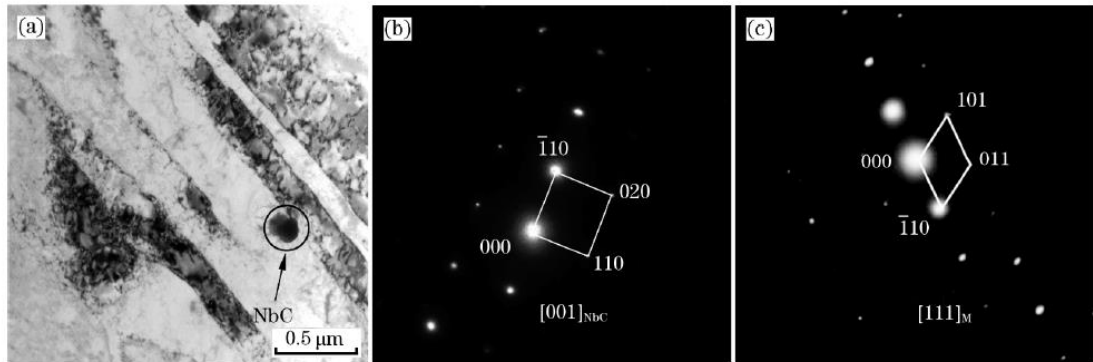


Figura 2.34 a) Imagen obtenida por TEM que muestra los listones de martensita y la presencia de NbC, b) patrón obtenido por difracción de electrones de un NbC, d) patrón obtenido por difracción de electrones de martensita [21].

### Carburos $M_{23}C_6$

Los carburos  $M_{23}C_6$  tienen una estructura FCC, se han observado cerca de los límites de martensita y austenita retenida, como consecuencia del tratamiento por envejecimiento a 500°C durante 128h.

El cromo es su constituyente principal, sin embargo, en ciertas condiciones el Cr puede ser reemplazado por Fe, Ni, o Mo que dan paso a la formación  $(Fe,Ni,Mo)_{23}C_6$  [10]. En la Figura 2.36 [25] se observa que los precipitados  $M_{23}C_6$  se localizan cerca de los límites de martensita y austenita retenida.

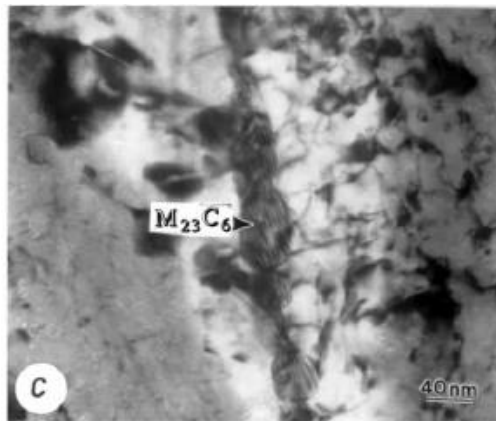


Figura 2.35 Micrografía que muestra los carburos  $M_{23}C_6$  presente entre los listones de martensita [25].

### 2.2.4.3 Tratamiento térmico de los aceros 16Cr-4.0Ni-0.30Cb (Nb)-4.0Cu

Como fue mencionado en capítulos anteriores, para asegurar las buenas propiedades mecánicas, es indispensable que la transformación microestructural durante el tratamiento térmico se presente lo más homogénea posible. Por lo que la aleación debe someterse a un proceso de austenización (solubilización) con la finalidad de alcanzar una homogeneidad en la microestructura y posteriormente el proceso de envejecido donde comienza la precipitación de partículas que dan propiedad de endurecimiento a la aleación. Temperaturas de envejecido mayores a 650 °C pueden ser usadas para ajustar las propiedades mecánicas de los aceros.

La variable más crítica de dicho proceso es la correcta selección de las temperaturas de solubilización y envejecido. Por esta razón es necesario que la revisión de literatura previa se incluya los diagramas de fase, diagramas CCT y TTT de la aleación que se va a estudiar. Así también es posible la determinación de ciertas temperaturas con ecuaciones establecidas por estudios previamente realizados.

#### 2.2.4.3.1 Temperaturas críticas y tiempo de tratamiento

Como ha sido mencionado en subtemas anteriores, es necesario que la aleación sea sometida a temperaturas adecuadas con el fin de alcanzar la transformación completa así como el solubilizado total de las especies presentes. Aunque el diagrama Fe-Cr-Ni puede ayudar a aproximarnos a estas temperaturas puede resultar en un calentamiento insuficiente debido a los elementos de aleación añadidos al material.

Existen ecuaciones que se encuentran reportadas en previos estudios para la determinación de dichas temperaturas:

*Temperatura de solubilizado ( $ac_1$ ,  $ac_3$ ) para aceros 16Cr-4.0Ni-0.30Cb (Nb)-4.0Cu*

El propósito de alcanzar estas temperaturas es buscar que la aleación transforme completamente a austenita y las especies solubilizan completamente en el material.

$ac_1$ : Temperatura inicio de austenita, es la temperatura a la cual la austenita comienza a aparecer durante el calentamiento.

$ac_3$ : Temperatura final de austenita, es la temperatura a la cual el material alcanza a transformarse completamente en austenita.

Tabla 2.7 Temperatura y tiempo de solubilizado para acero 16Cr-0.4Ni-0.30Cb (Nb)-4.0Cu.

Temperatura	Tiempo	Medio de enfriamiento	Referencia
1040 °C ±15 °C	1 hora	agua	[14]
950 °C	1 hora	no especificado	[37]
1050 °C	30 minutos	aire	[43]
1030 °C	30 minutos	no especificado	[44]
1030 °C	30 minutos	agua	[45]
1040 °C	7 horas	aire	[46]
1038 ±14 °C	30 min	aire	[47]
1050 °C	30 minutos	aire	[22]
1038 °C	1 hora	no especificado	[48]
1170°C	1 hora	sal	[24]
1038 °C	30 minutos	aire	[49]

*Temperatura martensítica de inicio y final (Ms, Mf):*

Durante el enfriamiento desde la temperatura de austenización hasta la temperatura ambiente, el material presenta transformación microestructural de austenita a martensita. La temperatura de inicio de la martensita denominada Ms y la temperatura final M<sub>f</sub>, son aquellos puntos donde la aleación presenta el cambio.

Estas temperaturas se ven afectadas principalmente por los elementos y porcentajes añadidos al material. Por lo que es importante encontrar la química adecuada, ya que esta puede llevar a tener una temperatura M<sub>f</sub>, por debajo de la temperatura ambiente, si la aleación presenta un enfriamiento insuficiente este no transformará completamente y como efecto se vería afectado el proceso de Envejecimiento, por otra parte cuanto mayor sea la temperatura de martensita inicial (Ms), más tiempo tendrán los átomos de carbono para difundir y formar carburos durante el temple, La martensita que se forma cerca de la temperatura Ms tiene mayor probabilidad de producir un auto envejecido. Después del auto temple, la fracción de martensita dura decrece, a lo que a su vez puede mejorar la ductilidad y tenacidad al impacto

$$M_s (^{\circ}C) = 571 - 474(\%Cr) - 33(\%Mn) - 17(\%Cr) - 17(\%Ni) - 11(\%Si) - 21(\%Mo) - 11(\%W) \quad (15)$$

$$M_s (^{\circ}C) = 539 - 423(\%C) - 30.4(\%Mn) - 12.1(\%Cr) - 17.7(\%Ni) - 11(\%Si) - 7(\%Mo) \quad (16)$$

$$M_s (^{\circ}C) = 492 - 125(\%C) - 65.5(\%Mn) - 10(\%Cr) - 29(\%Ni) \quad (17)$$

Tabla 2.8 Constantes de las ecuaciones para la determinación de  $M_s$

Referencia	Porcentaje nominal							
	a	%C b	%Mn c	%Cr d	%Ni e	%Si f	%Mo g	%W i
(H.J. Irvine, 1960)	571	-474	-33	-17	-17	-11	-21	-11
[42]	539	-423	-30.4	-12.1	-17.7	-11	-7	x
(Rabensteiner, 1988)	492	-125	-65.5	-10	-29	x	x	x
(Gooch, 1977)	540	-497	-6.3	10.8	-36.6		46.6	x

Ecuación de determinación  $M_s$

$$M_s(^{\circ}C) = a + b(\%C) + c(\%Mn) + d(\%Cr) + e(\%Ni) + f(\%Si) + g(\%Mo) + h(\%Si) + i(\%W) \quad (18)$$

*Temperatura de envejecido:*

Durante este proceso se espera que comience a presentar lo precipitados de la aleación. Desarrollando altas resistencias después de ser sometida a la temperatura de envejecido (500-800°C) [14].

La Tabla 2.9, muestra diferentes temperaturas a la cual varios autores solubilizan la aleación 16Cr-4.0Ni-0.30Cb (Nb)-4.0Cu:

*Tabla 2.9 Temperatura y tiempo de envejecido reportadas por distintos autores.*

<b>Temperatura</b>	<b>Tiempo</b>	<b>Referencia</b>
550 °C $\pm$ 5 °C	4 horas	[14]
500, 550, 575, 600, 625, 650, 700 °C	4 horas	[37]
550 °C	4 horas	[43]
560 °C	4 horas	[44]
482 $\pm$ 6 °C, 496 $\pm$ 6 °C, 552 $\pm$ 6 °C, 579 $\pm$ 6 °C, 593 $\pm$ 6 °C, 621 $\pm$ 6 °C	1,4,4,4,4,4 horas respectivamente.	[47]
500°C	2,5,100 y 1000 horas	[22]
496 °C	2 horas	[48]
500 °C	5, 60, 120 y 300 minutos	[24]
482 °C	1 hora	[49]

### 2.2.4.3.2 Evolución de la microestructura durante el tratamiento térmico.

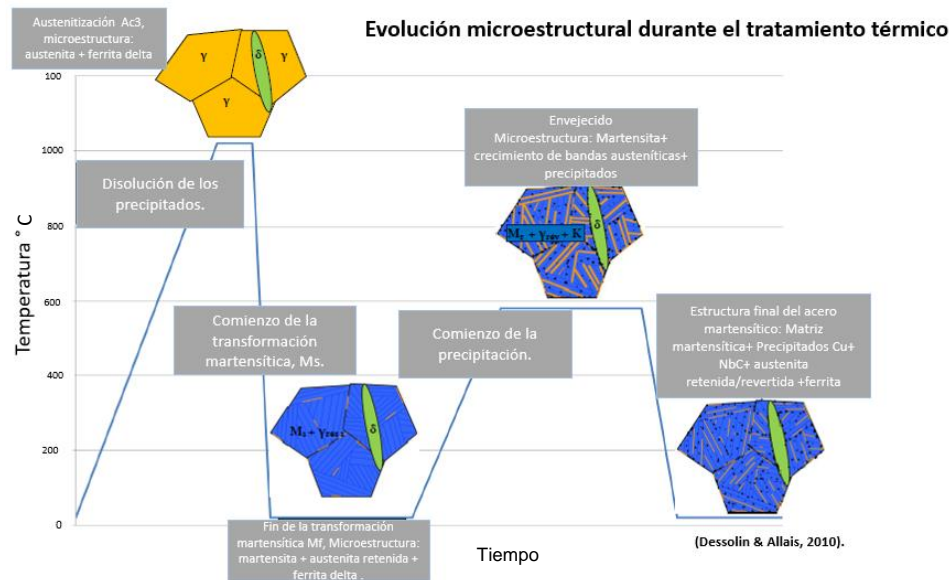


Figura 2.36 Diagrama esquemático de evolución microestructural del acero 16Cr-4.0Ni-0.30Cb (Nb)-4.0Cu durante el tratamiento térmico [42].

#### 2.2.4.3.2.1 Solubilizado (austenización)

El solubilizado [42] es el primer paso del tratamiento térmico, la temperatura seleccionada para la austenización debe ser mayor que  $ac_3$ , durante este proceso se espera que la microestructura del acero sea completamente austenita y en conjunto lograr una disolución de los precipitados (carburos y nitruros). Después del tratamiento de homogeneización aproximadamente a  $1050^{\circ}\text{C}$ , la microestructura del material es totalmente austenítico con granos equiaxiales de diámetro aproximado de  $20\ \mu\text{m}$ ).

En algunos casos, producto de un exceso de elementos ferritizantes, es posible encontrar ferrita delta después del proceso de austenización, proveniente del proceso de colada. Una vez que la ferrita delta precipita durante la solidificación no puede ser disuelta durante la austenización. También la presencia de aquellas regiones con alto contenido de Cr y Ni (macrosegregaciones), son casi imposible que homogenice durante el proceso de solubilizado; el optar por un proceso solubilizado a una temperatura más alta demandaría mayor cantidad de energía, provocando un aumento en el tamaño de grano, afectando las propiedades mecánicas del material y como efecto secundario el proceso se volvería más costoso.

La buena elección de los elementos presentes y su porcentaje de adición es el factor más importante que afecta directamente el rango de temperatura en que se alcanza la austenita,  $ac_1$  y  $ac_3$  [50].

Por lo tanto, es ventajoso elegir condiciones de austenización que permita una disolución lo más completa posible de los carburos. Brownrigg (BRO76) citado por [42], indica que los carburos se disuelven casi por completo a  $1000^{\circ}\text{C}$ , estas precauciones parecen tanto más necesarias dado que

la resistencia a la corrosión del acero es mejor si la distribución del cromo en el material es homogénea.

#### 2.2.4.3.2.2 Transformación martensítica

Una vez alcanzada la transformación 100% austenítica, la aleación puede ser enfriada al aire, aceite o agua.

La peculiaridad de la aleación 16Cr-4.0Ni-0.30Cb (Nb)-4.0Cu es que, durante el enfriamiento desde el rango austenítico hasta temperatura ambiente, podría esperarse que la aleación transforme a ferrita (ya que es termodinámicamente estable). Sin embargo, conduce a la formación de una fase metaestable, la martensita con alta densidad de dislocaciones (*ver capítulo 2.2.4.1.3 matriz martensítica*). Esta transformación se lleva a cabo durante la temperatura Ms y Mf [9].

La microestructura en forma listones de la martensita templada es una estructura que promueve sitios de nucleación para fases Intermetálicas [51].

#### 2.2.4.3.2.3 Envejecido

Una vez que se completa la transformación martensítica, el siguiente proceso es el envejecimiento de la aleación. Como fue mencionado en el *capítulo 2.2.4.2.1 “temperaturas críticas”*, el material se calienta entre 400 y 620°C; durante la primera etapa, el calentamiento debe ser lento hasta llegara 450-500°C, a partir de esa temperatura se puede incrementar la velocidad de calentamiento hasta la temperatura de envejecido deseada. Hay que asegurarse que la pieza sea calentada de forma homogénea sobre todo en las piezas de gran dimensión ya que de lo contrario podría existir un alto gradiente de temperatura lo cual provocaría grietas (que podrían aparecer durante o después del templado) debido a las dilataciones térmicas y los cambios de volumen que sufre el acero con las transformaciones microestructurales [21].



## 2.3 Simulación termodinámica para el diseño de aleaciones

Entre los recursos tradicionales más utilizados para el conocimiento y desarrollo de las aleaciones se encuentran: experimentación en campo (laboratorio), artículos científicos, handbooks etc. Aunque son recursos muy útiles y de alta confiabilidad, pueden llegar a ser muy costosos y demandar mucho tiempo, sin mencionar la falta de nuevos datos para un diseño de aleaciones especiales.

Softwares como ThermoCalc y JMat Pro, han sido de gran utilidad no solo para el ámbito universitario y de investigación, también en las grandes industrias que se encargan del diseño y desarrollo de nuevas aleaciones, con la finalidad de ahorrar tiempo y dinero. En la ilustración 2.38, se enlistan las principales funciones y cálculos que pueden proveer dichos paquetes termodinámicos:

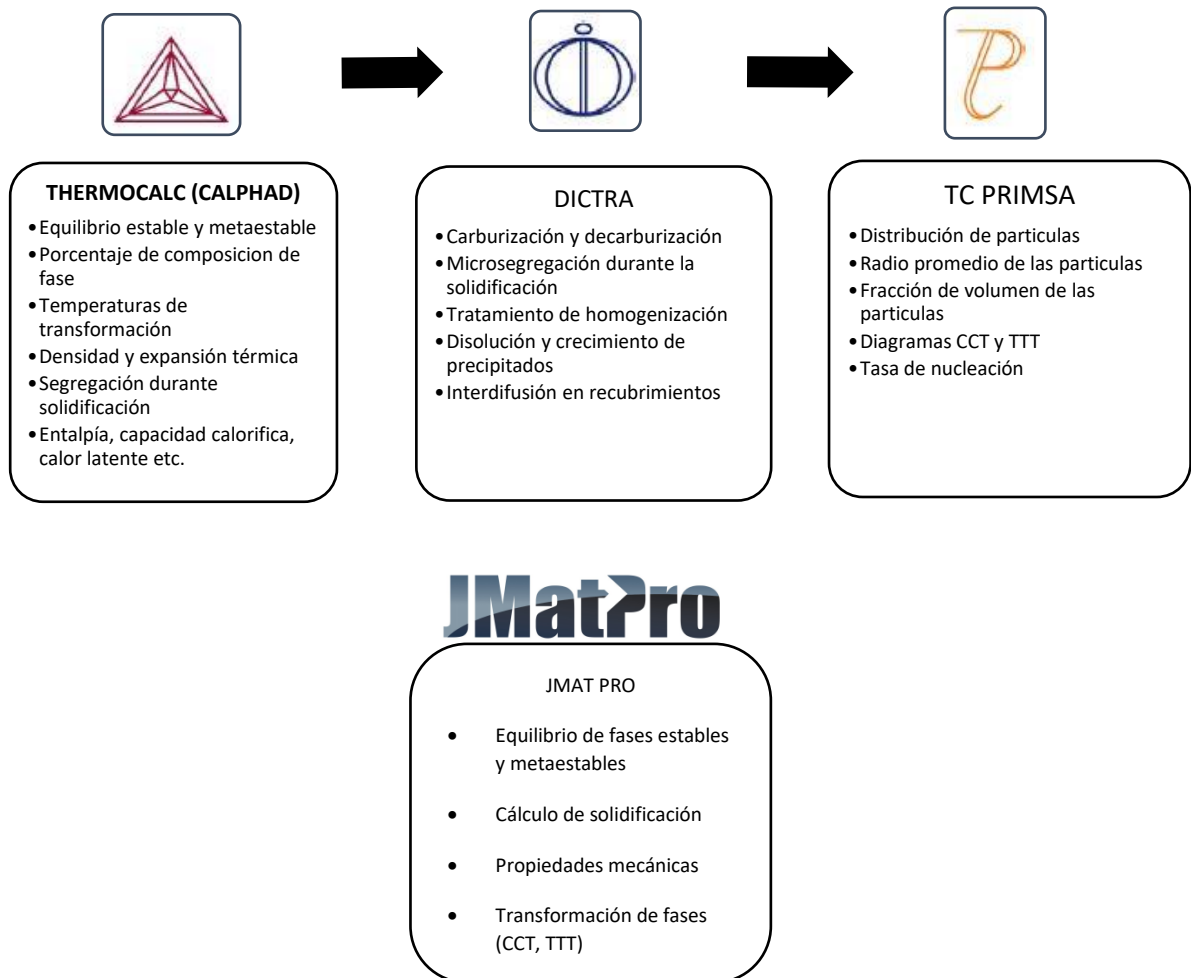


Figura 2.37 Propiedades que se pueden calcular por ThermoCalc, DICTRA, TC PRISMA y JMat Pro [52][53].

### 2.3.1 ThermoCalc

ThermoCalc es un software que permite la elaboración de cálculos termodinámicos, utiliza una base de datos y modelos especializados para diferente tipo de materiales como: aceros, aleaciones, cerámicos, polímeros, soluciones acuosas, gases no ideales, sustancias orgánicas entre otras. Los cálculos se pueden elaborar en un amplio rango de temperatura, presión y otras condiciones de las composiciones [54].

ThermoCalc 2020b se divide en 4 módulos:

- Tc Prisma
- Dictra
- Property model calculator
- Process metallurgy

#### 2.3.1.1 Método CALPHAD

ThermoCalc está basado en el modelo de CALPHAD (CALculation of PHase Diagram), las grandes ventajas de este modelo es que permite el cálculo de diagramas de fases en un rango de tiempo razonable, la precisión de propiedades físicas de ciertas fases no eran del todo satisfactorias[55], aunque al día de hoy el modelo ha presentado un gran desarrollo por lo que los modelos termodinámicos pueden reproducir con precisión los diagramas de fase y datos termoquímicos dados por la determinación de datos experimentales.

Por lo tanto, CALPHAD ha sido reconocido como una buena herramienta para el desarrollo de aleaciones, multicomponentes, multifase, así también puede ser utilizado para obtener información de equilibrio metaestable y de fuerza impulsora para la formación de fases estables.

Es bien conocido que el equilibrio termodinámico de un sistema presión constante es regido por la energía mínima de Gibbs, para un sistema multifase esto se traduce en la suma de las energías (mol) de Gibbs.

$$G = \sum_{\varphi} n^{\varphi} G_m^{\varphi} = \text{minimum}, \quad (19)$$

Donde  $n^{\varphi}$  es el número de moles y  $G_m^{\varphi}$  es la energía molar de Gibbs en la fase  $\varphi$ .

### *Sistemas con más de dos componentes*

Una de las fortalezas que presenta el método de CALPHAD es la extrapolación de los datos de los subsistemas de componentes inferiores para el cálculo de un componente superior.

Sin embargo, esto crea una fuerte dependencia en los datos de un componente del sistema. Es decir, si uno de los datos del uno de los componentes cambia este afectara todo el sistema.

#### 2.3.1.2 TC Prisma

El módulo de precipitación TC prisma, es de utilidad para el cálculo de nucleación, crecimiento/disolución y engrosamiento de partículas bajo ciertos parámetros de tratamiento térmico, para sistemas multifase, multicomponente, usando la teoría de Langer Schwarts y el enfoque de Kampmann-Wagner.

Es una herramienta para hacer simulaciones de cinética, para dichos cálculos es necesario la base de datos “mobility”, la cual contiene información sobre la movilidad atómica de componentes individuales en fases relevantes.

El programa TC -PRSIMA se basa en la teoría clásica de nucleación, la cual ha sido modificada para sistemas multicomponentes [9].

#### 2.3.1.3 DICTRA

DICTRA (Diffusion controlled transformations) es un módulo perteneciente al software Thermo Calc. Herramienta para la simulación de difusión en aleaciones multicomponente, basado en datos termodinámicos obtenidos por análisis y evaluaciones experimentales [56].

La información que puede ser obtenida en DICTRA, se encuentra: carburización y decarburización, micro segregación durante la solidificación, tratamiento de homogenización, crecimiento de precipitados y disolución, inter-difusión.

El módulo DICTRA es un programa general para la simulación de transformaciones de fases controladas por difusión en sistemas multicomponentes. Particularmente DICTRA es especialmente adecuado para tratar problemas que implican un límite móvil.

La difusión es generalmente tratada mediante las leyes de Fick, la cual describe el flujo atómico debido a la presencia de gradientes de concentración en un sistema [9].

### 3 Metodología computacional y experimental

En el presente capítulo se detallan los materiales, métodos y equipos utilizados para llevar a cabo la simulación termodinámica, análisis de segregación mediante espectrometría de emisión óptica y la caracterización de fases y precipitados con el uso del microscopio electrónico de barrido y el cálculo de austenita retenida por la técnica de difracción de rayos x.

El acero endurecido por precipitación 16Cr-4.0Ni-0.30Cb (Nb)-4.0Cu estudiado en presente proyecto es manufacturado por la empresa FRISA de acuerdo con la especificación AMS5643V.

#### 3.1 Simulación termodinámica

El análisis termodinámico se realizó usando el software ThermoCalc2020b ® para Windows 10, instalado en un equipo DELL latitude 3400 Intel Core i5, ubicado en el laboratorio de simulación del edificio CIDET perteneciente a la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica de la UANL.

Para la simulación se utilizaron 3 coladas con tres químicas diferentes, los rangos de composición para cada colada cumplen con los porcentajes conforme a la AMS 5643, que a continuación de muestran la tabla 3.1

*Tabla 3.1 Composición química 16Cr-4.0Ni-0.30Cb (Nb)-4.0Cu.*

Composición química 16Cr-4.0Ni-0.30Cb (Nb)-4.0Cu		
Elemento	Min.	Máx.
Carbono	-	0.07
Manganeso	-	1.00
Silicio	-	1.00
Fósforo	-	0.040
Azufre	-	0.030
Cromo	15.00	17.50
Níquel	3.00	5.00
Niobio*	5xC	0.45
Cobre	3.00	5.00
Molibdeno	-	0.5

\*El porcentaje de adición de niobio es igual a 5 veces el porcentaje de adición de carbono.

El proceso termodinámico fue necesario llevarlo a cabo con un orden específico, ya que es necesario obtener resultados, los cuales se convertirán en las variables de entrada para realizar los cálculos subsecuentes. La Figura 3.1 muestra la metodología que se planteó.

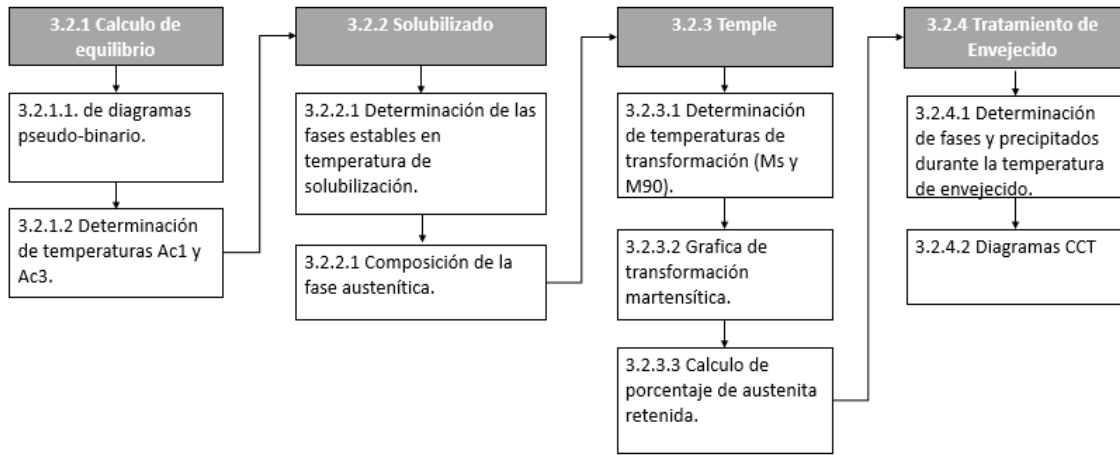


Figura 3.1 Metodología seguida para el estudio termodinámico del acero 16Cr-4.0Ni-0.30Cb (Nb)-4.0Cu.

### 3.1.1 Cálculo de equilibrio

Para conocer la microestructura del acero 16Cr-4.0Ni-0.30Cb (Nb)-4.0Cu, se usó el módulo *cálculo de equilibrio* de ThermoCalc para determinar el diagrama pseudo-binario, en el cual se muestran las fases, precipitados y temperaturas de transformación de la aleación.

#### 3.1.1.1 Cálculo de diagramas pseudo-binario.

Los parámetros utilizados en ThermoCalc, para los diagramas pseudo-binario se muestran en la tabla 3.2 para más información revisar el anexo7.

Tabla 3.2 Parámetros utilizados para cálculo de diagrama de equilibrio.

Nodo	Parámetro	Datos utilizados
Definición del sistema (system definer)	Base de datos	TCFE10: Steels/Fe-alloys v10.1
	Elementos	Composición química correspondiente a cada una de las coladas (ver tabla 3.1).
Cálculo de equilibrio (Equilibrium calculator)	Temperatura	1000 °C
	Presión	1 atmósfera
	Tamaño de sistema	1 mol
	Tipo de Cálculo	“One axis”
	Rango de ejes (Temperatura)	Min: 25°C, Max: 1300 división: 150
Gráfica (Plot render)	Eje “X”	Temperatura, límites: 25 a 1300 división 50.
	Eje “Y”	Porcentaje de fase, límites: escala automática.

### 3.1.1.2 Determinación de temperaturas $ac_1$ y $ac_3$ .

Para conocer los valores correspondientes a las temperaturas de transformación  $ac_1$  y  $ac_3$  para cada una de las coladas, se agregó un nuevo nodo de “tabla” como precursor del cálculo de equilibrio. Los parámetros definidos se muestran en la tabla 3.3.

*Tabla 3.3 Parámetros utilizados para determinación de temperaturas  $ac_1$  y  $ac_3$ .*

Nodo	Parámetro	Datos utilizados
Tabla (Table render)	Eje “X”	Temperatura, limites: automático
	Eje “y”	Porcentaje de fase FCC_A1

### 3.1.2 Proceso de solubilizado

#### 3.1.2.1 Determinación de fases durante la temperatura de solubilizado y composición de la fase austenita.

Una vez conocida las temperaturas de transformación austenítica, se determinó la temperatura óptima a la cual la aleación debe ser sometida para que esta misma solubilice y transforme completamente a austenita.

A esta temperatura es posible conocer la composición de la fase austenítica, así como aquellos precipitados que termodinámicamente están presentes de forma estable a la temperatura de solubilizado. A continuación, en la tabla 3.4 se muestran los parámetros usados para dicho calculo.

*Tabla 3.4 Parámetros para determinación de fases estables durante el solubilizado*

Nodo	Parámetro	Datos utilizados
Definición de sistema (system definer)	Base de datos	TCFE10: Steels/Fe-alloys v10.1
	Elementos	Composición química para cada colada (ver tabla 3.1)
Cálculo de equilibrio (Equilibrium calculator)	Temperatura	1050 °C
	Presión	1 atmósfera
	Tamaño de sistema	1 mol
	Tipo de Cálculo	Equilibrio simple
Tabla (Table render)	Columnas	Temperatura Celsius

### 3.1.3 Proceso de austenizado y temple

En el temple se lleva a cabo la transformación de fase de austenita a martensita. Durante este proceso se establecen las temperaturas  $M_s$  y  $M_{90}$ . Antes de realizar el cálculo, como anteriormente se indica, es necesario conocer la composición de la austenita durante el solubilizado (3.1.2.1) ya que está misma composición es la usada para el cálculo de transformación martensítica. Es importante considerar este paso, ya que permitirá realizar cálculos más precisos. La tabla 3.5 se muestran los parámetros usados para la obtención de la  $M_s$  y  $M_{90}$ .

#### 3.1.3.1 Determinación de temperaturas de transformación ( $M_s$ , $M_{90}$ )

Tabla 3.5 Parámetros usados para determinación de  $M_s$  y  $M_{90}$

Nodo	Parámetro	Datos utilizados	
Definición del sistema	Base de datos	TCFE10: Steels/Fe-alloys v10.1	
	Unidad de composición	Fracción de masa	
	Elementos	Composición química de la austenita obtenida previamente para cada heat (ver tabla 3.1)	
Modelo de propiedades	Modelo de acero	Fracción y temperatura martensítica	
	Unidad de composición	Fracción de masa	
	Temperatura	1050 °C	
	Configuración de temperatura y fracción martensítica	Configuración	Definidos por ThermoCalc
Tipo de cálculo		Simple	
Tabla	Columnas	$M_s$ $M_{90}$	



### 3.1.3.1 Gráfica de transformación martensítica

Para obtener las curvas de transformación martensítica, conocer y comparar su comportamiento se utilizó el modelo de propiedades. En la tabla 3.6 se muestran los parámetros para el cálculo de la gráfica.

*Tabla 3.6 Parámetros usados para graficar las curvas de transformación martensítica.*

Nodo	Parámetro	Datos utilizados		
Definición del sistema	Base de datos	TCFE10: Steels/Fe-alloys v10.1		
	Unidad de composición	Fracción de masa		
	Elementos	Composición química de la austenita obtenida previamente para cada heat (ver tabla 3.1)		
Modelo de propiedades	Modelo de acero	Fracción y temperatura martensítica		
	Unidad de composición	Fracción de masa		
	Temperatura	1050 °C		
	Configuración de temperatura y fracción martensítica	Configuración	Definidos por ThermoCalc	
		Tipo de cálculo	"one axis"	
		Grid definitions	Temperatura el rango depende de la temperatura de Ms y M90 que se obtenga para cada química.	
Grafico	Columnas	"X" Temperatura "Y" Porcentaje de martensita		

### 3.1.3.2 Cálculo de porcentaje de austenita retenida.

La austenita retenida (aquella que no se transforma en martensita durante el temple) se predice de la misma forma que la transformación martensítica, utilizando el modelo de propiedades. La tabla 3.8 indica los parámetros usados para el cálculo.

*Tabla 3.7 parámetros usados para el cálculo de la austenita retenida.*

Nodo	Parámetro	Datos utilizados	
Definición del sistema	Base de datos	TCFE10: Steels/Fe-alloys v10.1	
	Unidad de composición	Fracción de masa	
	Elementos	Composición química de la austenita obtenida previamente para cada heat (ver tabla 3.1)	
Modelo de propiedades	Modelo de acero	Fracción y temperatura martensítica	
	Unidad de composición	Fracción de masa	
	Temperatura	1050 °C	
	Configuración de temperatura y fracción martensítica	Configuración	Definidos por ThermoCalc
		Tipo de cálculo	“one axis”
Gráfico	Columnas	“X” Temperatura “Y” Austenita retenida	

### 3.1.4 Tratamiento de envejecido

#### 3.1.4.1 Determinación de fases y precipitados durante la temperatura de envejecido.

Debido a que el tratamiento de envejecido conlleva proceso de precipitación, los cálculos fueron realizados utilizando el modelo cinético TC-PRIMSA; por lo tanto, fue necesario usar la base de datos “*movilidad: para aceros y aleaciones*” incluida en la base de datos para TCFE10. En la tabla 3.9 se detallan los parámetros que se utilizaron para el cálculo.

Previo a continuar con el modelo cinético fue necesario identificar las fases y precipitados correspondientes la nomenclatura de ThermoCalc. En la tabla 3.10 se enlistan dichas fases.

*Tabla 3.8 parámetros usados para determinación de precipitados durante el tratamiento de envejecido.*

Nodo	Parámetro	Datos utilizados
Definición del sistema	Base de datos	TCFE10: Steels/Fe-alloys v10.1
	Elementos	Composición química de la austenita previamente determinada para cada colada (ver tabla 3.1)
Cálculo de equilibrio	Temperatura	540 °C
	Presión	1 atmósfera
	Tamaño de sistema	1 mol
	Tipo de cálculo	Equilibrio simple
Tabla	Columnas	Temperatura Celsius

*Tabla 3.9 Definición de la nomenclatura de fases y precipitados.*

Nomenclatura	Fase
BCC_ A2#1	Martensita
FCC_ A1#1	Austenita retenida
FCC_ A1#2	Carburo de Nb
FCC_ A1#2	Carbo nitruro de Nb, Ti.
FCC_ A1#4	Precipitado de Cu

### 3.1.4.2 Diagramas CCT

Los diagramas CCT fueron calculados utilizando el módulo de “*movilidad: para aceros y aleaciones*” incluida en la base de datos para TCFE10. Para este caso fue necesario realizar un diagrama por precipitado. La tabla 3.11 muestra los parámetros para realizar el cálculo.

Tabla 3.10 parámetros usados para cálculo de diagramas CCT

Nodo	Parámetro	Datos utilizados	
Definición del sistema	Base de datos	TCFE10: Steels/Fe-alloys v10.1 MOBFE5: Steels/Fe-Alloys Mobility v5.0	
	Elementos	Química de la austenita previamente determinada para cada colada (ver tabla 3.1).	
Cálculo de precipitación	Fase matriz	BCC_A2	
	Fase de los precipitados	FCC_A1	
		FCC_A1#2	
		FCC_A1#4	
	Tipo de cálculo	Diagrama CCT	Temperatura 0°C a 1200 °C Cooling rate: 0.01, 0.1 1 10 100 1000 C/s
Gráfico	Eje x	Temperatura, escala automática	
	Eje Y	Tiempo, segundos. Escala automática	

### 3.2 Análisis de segregación

Para el análisis de segregación, se utilizaron 3 especímenes obtenidos de la empresa FRISA con dimensiones de 609 mm x 25.4 mm x 25.4 mm (1" x 1" x 24") extraídos de 3 <sup>2</sup>prolongaciones obtenidas de las piezas finales, previamente forjadas y tratadas térmicamente (cumpliendo la especificación AMS 5643).

Las muestras fueron analizadas por espectrometría de emisión óptica de chispa, Leco para determinación de C y S. Los datos obtenidos se graficaron usando el método utilizado por A. Kumar [57], los datos fueron evaluados utilizando el Matlab R2021a versión académica.

Cabe mencionar que los especímenes analizados están compuestos por una química diferente a la analizada en la simulación termodinámica y difracción de rayos x.

En la tabla 3.12 se detallan las condiciones de los especímenes (probetas) así como el equipo que fue utilizado para el análisis.

*Tabla 3.11 Condiciones de la probeta y equipo utilizado para el análisis de segregación.*

<b>Condiciones del espécimen</b>	
<b>Origen de la pieza</b>	Prolongación de la pieza original.
<b>Tipo de acero/composición química</b>	16Cr-4.0Ni-0.30Cb (Nb)-4.0Cu
<b>Medidas de lingote.</b>	6210mm x 603 mm x 609 mm
<b>Medidas de la prolongación</b>	60.96mm" x 20.32mm" x 20.32 mm"
<b>Especificaciones</b>	AMS 5643
<b>Proceso de fabricación</b>	Cumpliendo lo establecido en la especificación AMS 5643.
<b>Análisis de datos</b>	Matlab R2021a
<b>Equipo utilizado</b>	
<b>Análisis de muestras</b>	LECO ONH836 SERIES LECO CS844 SPECTRO LAB LAVM12
<b>Lugar donde se realizaron las pruebas</b>	Laboratorio acería FRISA Villa de García.

<sup>2</sup>Prolongación: Se le conoce "prolongacion", a un exceso de material que se deja a la pieza final con la finalidad de obtener suficiente sobrante a segmentar para obtener probetas para sus respectivos análisis químicos y pruebas mecánicas solicitadas.

### 3.2.1 Obtención de los especímenes (probetas)

Los especímenes fueron extraídos de la parte central de cada una de las 3 prolongaciones (a excepción de la prolongación A) y fueron identificadas como: 1A, 2B y 3B.

#### *Especimen 1A:*

Ya que la sección B de la prolongación 1 fue utilizada para pruebas mecánicas, para este análisis el espécimen de la sección 1 fue obtenida de la parte más cercana al centro de la pieza. Las dimensiones de este mismo son de 609 mm x 25.4 mm x 25.4 mm (ver figura 3.3), y se identificó como espécimen 1A.

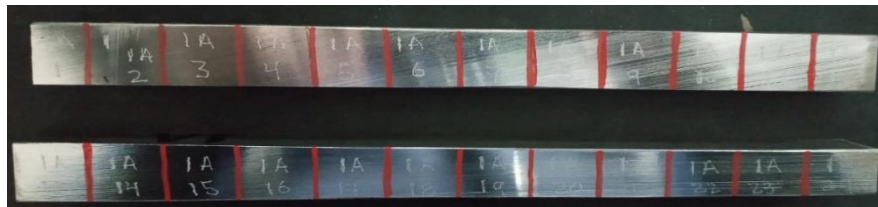


Figura 3.2 Especimen 1A con dimensiones de 609 mm x 25.4 mm x 25.4 mm (1" x 1" x 24") obtenida de 1/2 de espesor, de la sección 1 A (prolongación).

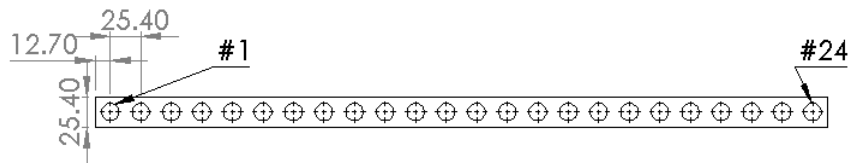
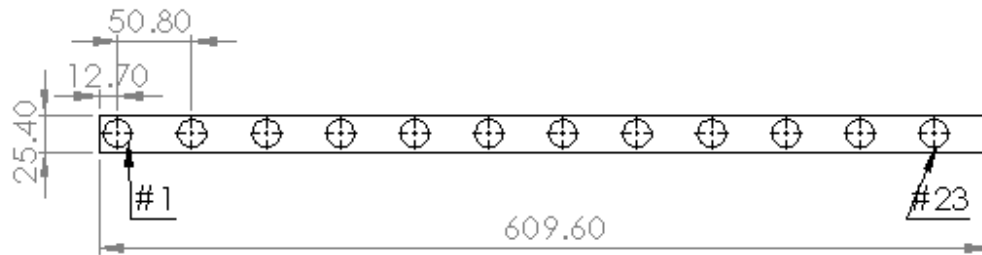


Figura 3.3 Representación del muestreo realizado para el espécimen 1A.  
Fuente: Elaboración propia.

*Espécimen 2B y 3B*

A diferencia del espécimen 1, los especímenes 2 y 3 fueron obtenidos de las secciones B (zona al centro de la prolongación). Las dimensiones son (609 mm x 25.4 mm x 25.4 mm), sin embargo, debido a la gran cantidad de muestreo se decidió disminuir la cantidad de estos mismos, aumentando la distancia entre ellos a 50.80 mm, la Figura 3.4 muestra los puntos que fueron evaluados, así como la distancia entre ellos.

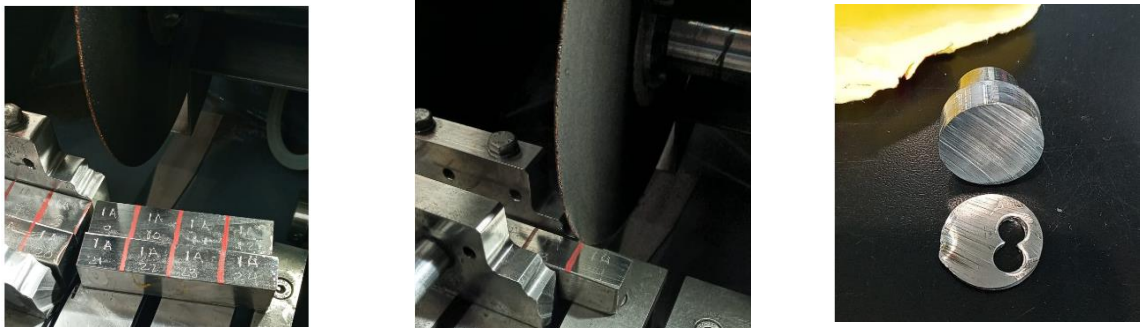


*Figura 3.4 Representación del muestreo realizado para el espécimen 1 B y C.  
Fuente: Elaboración propia.*

### *Preparación de muestras*

Los especímenes fueron cortados en 24 partes para la sección 1 A y 12 partes para la sección B y C, con una separación de 25.4 mm y 50.8 mm (ver figura 3.3 y 3.4). Para cada uno de los puntos a evaluar se realizaron 3 muestreos con la finalidad de asegurar la reproducibilidad de la medición. El procedimiento que se muestra a continuación fue realizado utilizando los equipos del laboratorio de aceria de FRISA.

Se realizaron los cortes con un disco de corte 40A25, 250mm (10") diámetro x 1.5 mm x 32 mm diámetro, marca: Struers. Posteriormente las muestras se pulieron usando un equipo de banco con una banda de 100 x 915 mm, con un grano abrasivo de zirconio. Por último, fueron extraídas las muestras de forma cilíndrica de peso 1 gr, aproximadamente.



*Figura 3.6 Proceso de corte de las muestras.*



*Figura 3.5 Equipo utilizado para extracción de muestras.*



El análisis químico se realizó en el laboratorio de acería de FRISA, los equipos utilizados fueron: LECO ONH836 SERIES, LECO CS844, SPECTRO LAB LAVM12.



*Figura 3.7 LECO para determinación de H, N, O Modelo: LONH836, Fuente: Laboratorio acería FRISA.*



*Figura 3.8 SPECTRO LAB, Modelo: LAVM12  
Fuente: Laboratorio acería FRISA.*



*Figura 3.9 LECO para determinación de C, S Modelo: CS844, Fuente: Laboratorio acería FRISA..*

### 3.3 Difracción de rayos x

Para el análisis de difracción de rayos x, fueron analizados 4 especímenes del acero obtenidos de sobrantes de pruebas de impacto, cada espécimen con diferente composición química (cumpliendo con el rango establecido en la tabla 3.1) dichas muestras se encuentran en condición final. Como se mencionó con anterioridad, la composición química de estos especímenes difiere de la simulación termodinámica, así como del análisis de segregación.

#### *Preparación de muestras*

Las muestras para la difracción de rayos x, fueron obtenidas de la empresa FRISA y extraídas de los sobrantes de las pruebas de impacto (Charpy) mostrados en la figura 3.10, las probetas fueron maquinadas en un torno CNC de la marca Hi-TEC, usando un refrigerante con la finalidad de cuidar la temperatura del maquinado como lo indica la norma E975 [41].

Posteriormente las piezas fueron lijadas y electro pulidas para darle un acabado superficial libre de defectos por deformación, cada una de las piezas fueron identificadas de la siguiente forma: 66/001-21, 364/036-20, 70/068-21 y 71/001-21.



*Figura 3.10 Probeta sobrante prueba de Charpy, identificación de muestra: # 364/036-20.*



*Figura 3.11 Muestras obtenidas en condición de maquinado para difracción de rayos X.*

*Procedimiento experimental*

Los especímenes fueron analizados en un difractor de la marca Panalytical serie: Empyrean, ubicado en las instalaciones del Centro de Innovación, Investigación e Ingeniería Aeronáutica de la UANL.



*Figura 3.12 Difractor Panalytical serie: Empyrean. Fuente: Laboratorio de Rayos X CIIIA*

Las muestras se colocaron en un porta muestras y fueron fijadas con plastilina. Para el barrido se utilizó un escaneo continuo con fuente de cobalto  $\lambda = 1.78901$ , potencia: 40/40, rango de  $2\theta$ : 30-100°.



*Figura 3.14 Potencia usada en el difractor para el barrido de muestras. Fuente: Laboratorio de rayos x CIIIA.*



*Figura 3.13 Porta muestras para difractor. Fuente: Laboratorio de Rayos X CIIIA.*

### *Filtro de señales*

Las señales obtenidas del difractómetro fueron graficadas usando el software Matlab versión académica online (MATLAB Online R2021a mathworks.com).

Posteriormente para obtener datos más precisos y calcular las integrales de las reflexiones se realizó el filtro de señales usando el modelo de la transformada de Fourier y convolución.

### ***Determinación de volumen de austenita***

La fracción volumétrica de austenita en las muestras fueron determinadas comparando las intensidades integradas de las reflexiones (picos) de austenita y martensita. Las fórmulas utilizadas fueron las siguientes:

*Método de Tanaka y Choi*[58]:

$$f\gamma = \frac{\frac{R\alpha}{R\gamma}I\gamma}{I\alpha + \frac{R\alpha}{R\gamma}I\gamma} \quad (20)$$

$$R = \frac{F^2 P L e^{-2M}}{a^6} \quad (21)$$

Donde:

$a$  = Parámetro de red

F= Factor estructural

P= Factor de multiplicidad

L= Factor de polarización de Lorentz

$e^{-2M}$ = Factor de temperatura

Método establecido por ASTM E 975-95[41]:

$$V\alpha + V\gamma = 1 \quad (22)$$

$$V\gamma = \left[ \frac{I\gamma}{R\gamma} + \left( \frac{I\gamma}{R\gamma} \right) \right] \quad (23)$$

$$R\alpha^{hkl} = \frac{1(F^2)pLPe^{-2M}}{v^2} \quad (24)$$

Donde:

$I\gamma$  = Intensidad integrada por pico (hkl)

$F^2$  = Factor estructural

$p$  = Factor de multiplicidad

$LP$  = Factor de polarización de Lorentz, que es igual a:  $(1 + \cos^2 2\Theta)\text{sen}^2\Theta$

$e^{-2M}$  = Factor de temperatura (Debye-Waller) en función de  $\Theta$ , donde  $M = B(\text{sen}^2\Theta)/\lambda^2$ ,  
 $B = 8\pi^2$ .

Las cartas cristalográficas utilizadas fueron las siguientes:

Para la austenita: 00-005-0717

Para la martensita/ferrita: 00-006-0696

### 3.4 Microscopio electrónico de barrido (SEM)

El análisis de las muestras mediante SEM fue realizado en el laboratorio de FRISA aerospace, ubicado en Santa Catarina, Nuevo León.

Usando el equipo de la marca: Jeol modelo JSM-IT200.

#### *Condición de las muestras*

La tabla 3.13 muestra las condiciones de las muestras que fueron analizadas mediante SEM.

*Tabla 3.12 Condición de la muestra utilizada para Microscopio electrónico de barrido (SEM)*

<b>Condiciones de la probeta</b>	
<b>Origen de la pieza</b>	Prolongación de la pieza original.
<b>Medidas de la prolongación</b>	60.96mm” x 20.32mm” x 20.32 mm”
<b>Medidas de la probeta</b>	Impactos: 10 mm x 10 mm x 27.5 mm
<b>Proceso de fabricación</b>	Horno de arco eléctrico, LF, VOD, vaciado, forjado, solubilizado y tratado termicamente.



*Figura 3.15 Sobrantes de pruebas de impacto utilizadas para análisis en SEM.*

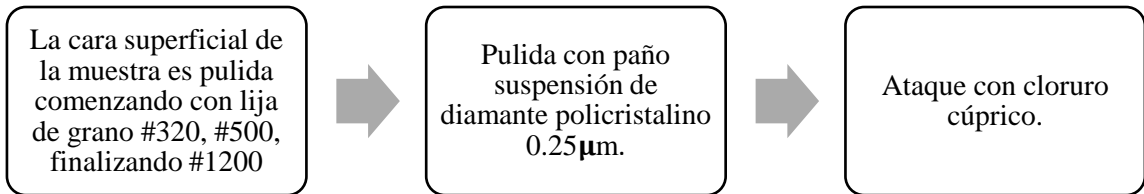


*Figura 3.16 Microscopio electrónico de barrido marca JEOL modelo: JSM-IT200.*

### *Preparación de muestras*

Para el análisis del SEM, las muestras fueron obtenidas de las pruebas de impacto previamente realizadas.

La figura 3.17 describe el procedimiento seguido en la preparación de las muestras:



*Figura 3.17 Proceso preparación de muestras para SEM.*

### *Parámetros usados*

Magnificación de : 100x, 300x, 500x, 1000 x, 1500x y 2000x, voltaje de aceleración: 10.0 kV, escala: 1, 2, 5, 10, 50, 100, 500 µm.

## 4 Resultados

En el presente capítulo se presentan y discuten los resultados obtenidos en el presente proyecto de investigación.

### 4.1 Comparación de composición química

Se realizó la comparación gráfica entre la composición química de las tres coladas, con la finalidad de realizar un análisis de forma rápida el cual permita determinar la variación cuantitativa entre los elementos de aleación presentes. La figura 4.1 se muestran los resultados.

Debido a que se trata de composición química de obtenidas de FRISA y por cuestiones de privacidad, las composiciones son mostradas en forma fraccional, la Tabla 4.1 *Composición química 16Cr-4.0Ni-0.30Cb (Nb)-4.0Cu* muestra los rangos de composición de las químicas. Para la obtención de estos resultados fue necesario tomar el rango wt. % mayor y “declararlo” con valor de 1 (es decir 100%) y el resto mantenerlo como un porcentaje respecto a este mismo.

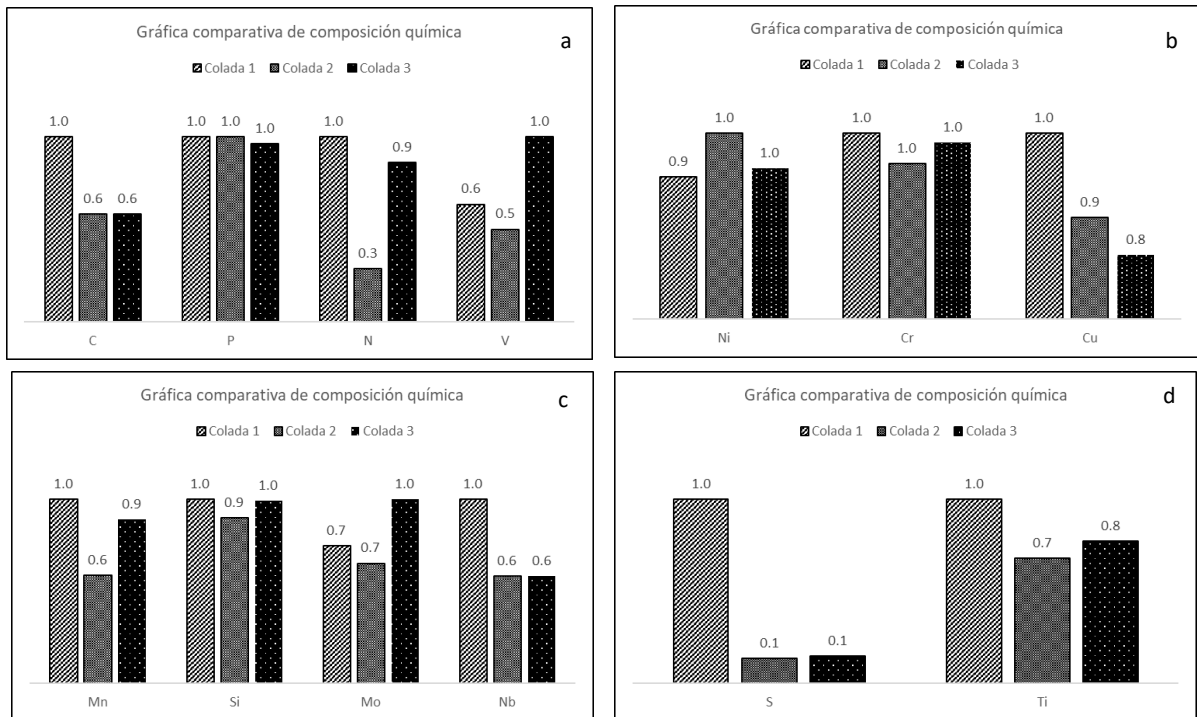


Figura 4.1 Gráficas comparativas de composición entre Colada 1, 2 y 3; a) % C, P, N, V, Al; b) % Ni, Cr, Cu; c) % Mn, Si, Mo y Nb; d) % S, Ti.



## 4.2 Diagrama de Schaeffler

Se calculó para cada una de las tres coladas el Cr y Ni equivalente, los resultados se muestran en la Tabla 4.1, adicionalmente fueron trazadas en el diagrama de Schaeffler Figura 4.2.

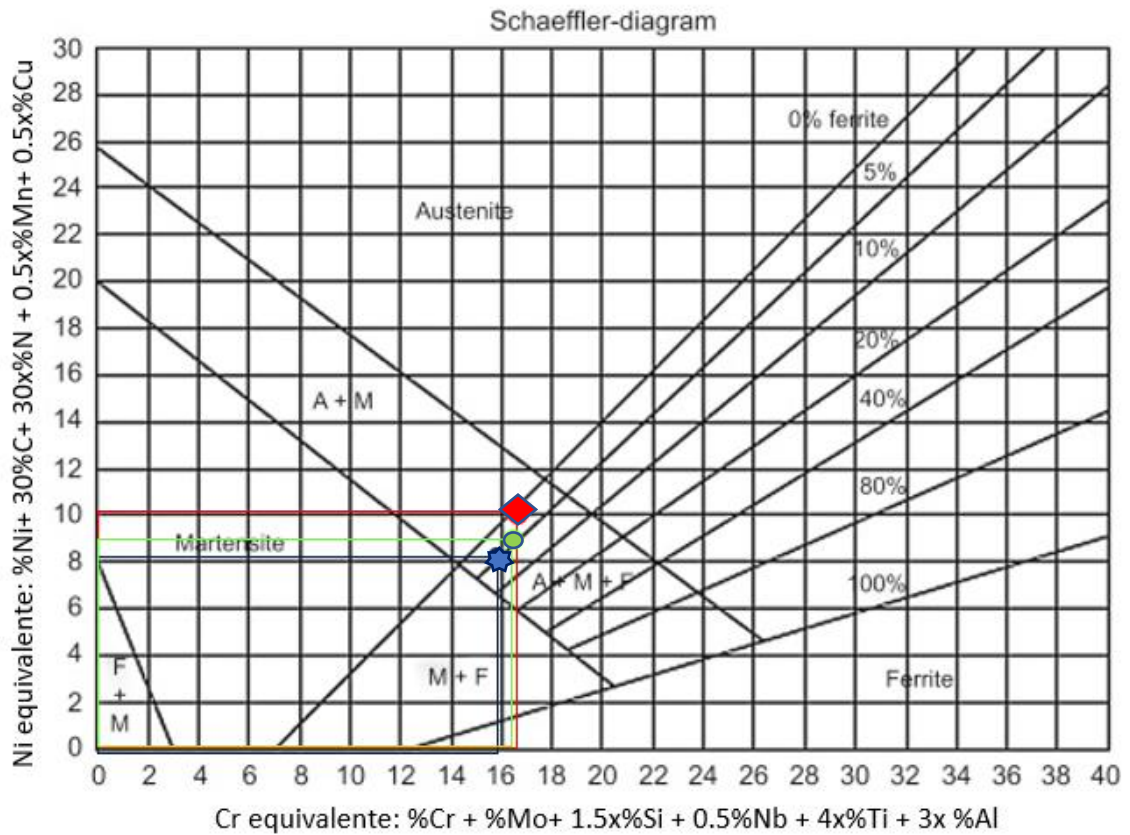


Figura 4.2 Diagrama se Schaeffler para las tres coladas.

Tabla 4.2 Resultados de Cr y Ni equivalente para las coladas 1, 2 y 3.

	Cromo alto Níquel alto	Cromo medio Níquel medio	Cromo bajo Níquel bajo
	◆	●	★
<b>Cr equivalente</b>	16.77	16.59	15.92
<b>Ni equivalente</b>	10.1	8.9	8.9

### 4.3 Simulación termodinámica

#### 4.3.1 Diagrama de equilibrio (pseudo-binario)

Para cada una de las tres químicas de colada se realizó el diagrama de equilibrio, la Figura 4.6 y 4.7 muestra el diagrama obtenido para la colada #1. En el anexo 7.1.2.1 *Simulación termodinámica* se encuentran los correspondientes a la colada #2 y 3.

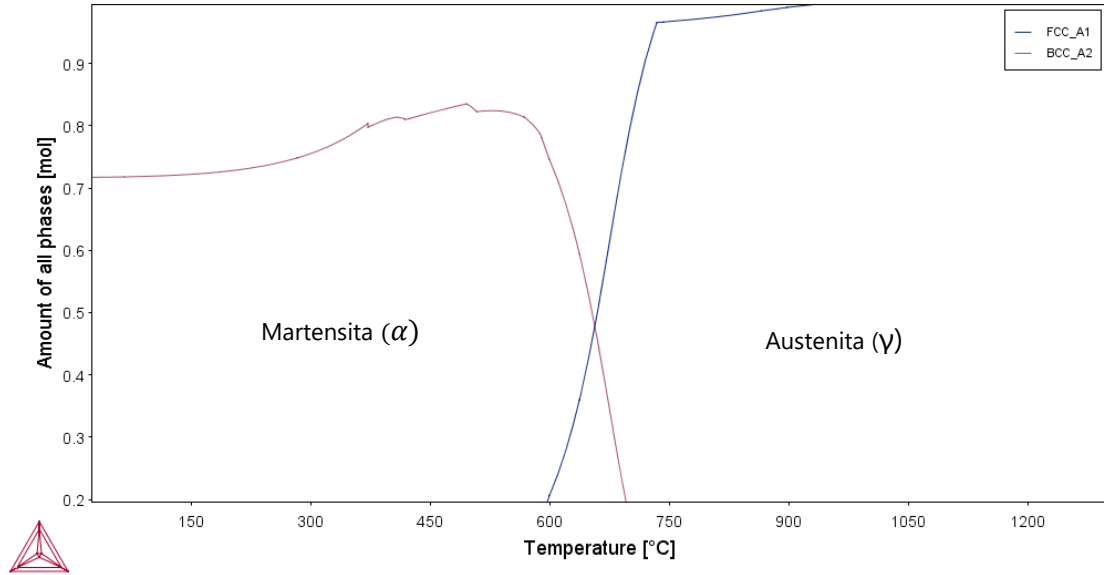


Figura 4.6 Diagrama pseudo-binario de acero 16Cr-4.0Ni-0.30Cb (Nb)-4.0Cu (colada #1)- martensita y austenita.

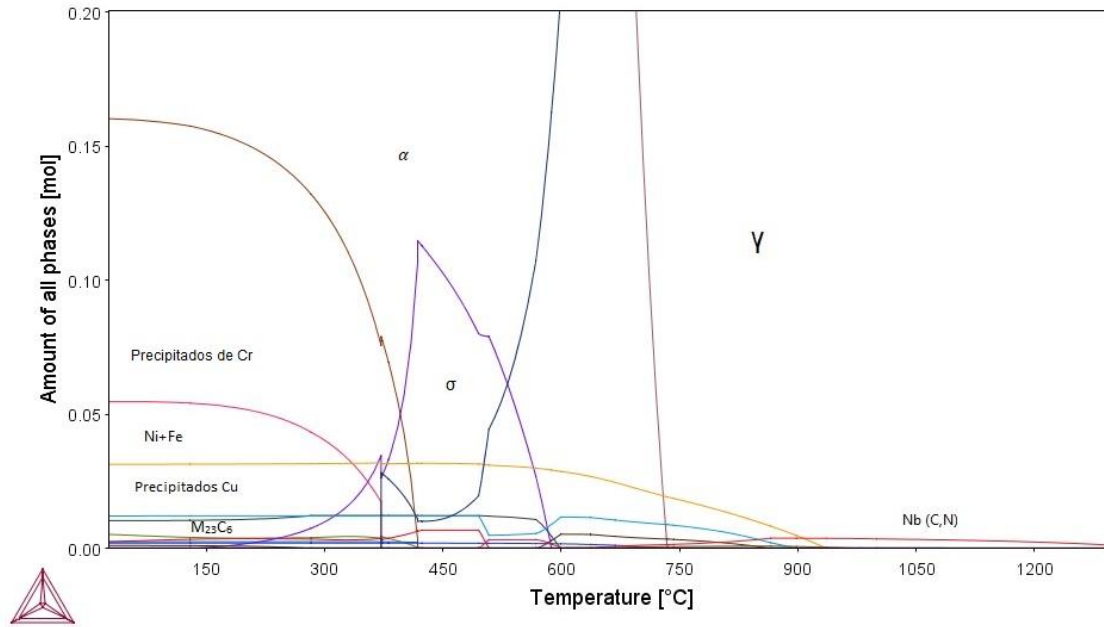


Figura 4.7 Diagrama pseudo-binario del acero 16Cr-4.0Ni-0.30Cb (Nb)-4.0Cu (colada #1)- precipitados.

### 4.3.2 Determinación de temperaturas $ac_1$ y $ac_3$

Las temperaturas de transformación austenítica se observan en la Figura 4.3, en la cual se compran las temperaturas y graficas de transformación austenítica para cada las tres coladas.

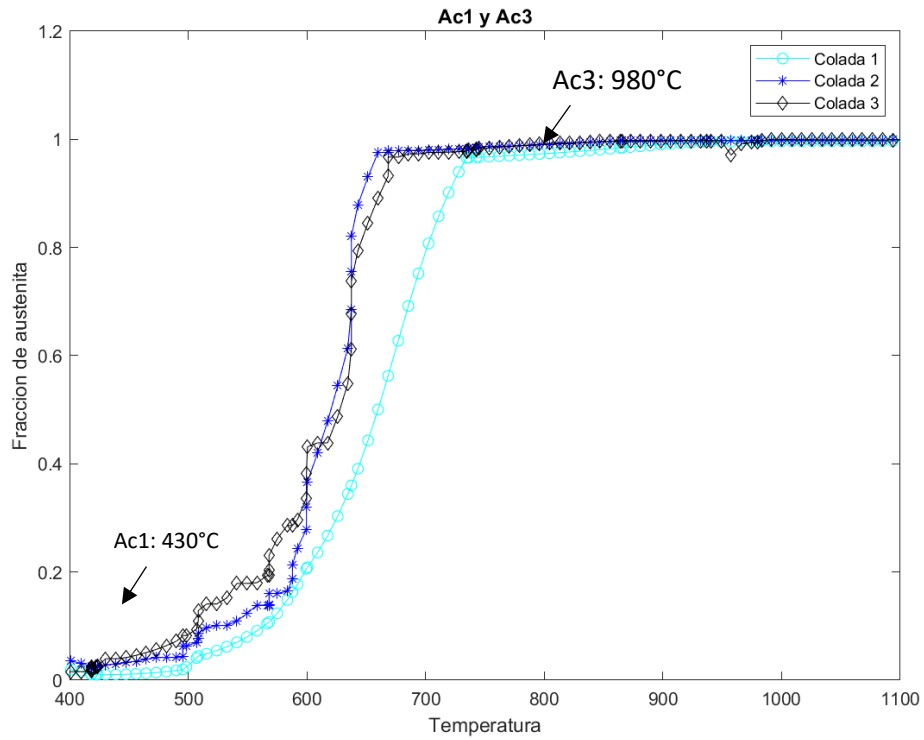


Figura 4.3 Gráfica de transformación austenítica.

## 4.4 Solubilizado

### 4.4.1 Determinación de fases estables a temperatura de solubilización

La figura 4.4 muestra las fases y precipitados que se hacen presentes a temperatura de solubilización, este calculo fue realizado para cada una de las químicas de colada. En el anexo 7.1.2.1 *Simulación termodinámica*, en el apartado *Fases estables a 1040°C para las tres coladas* se encuentran los resultados obtenidos para la colada #2 y 3.

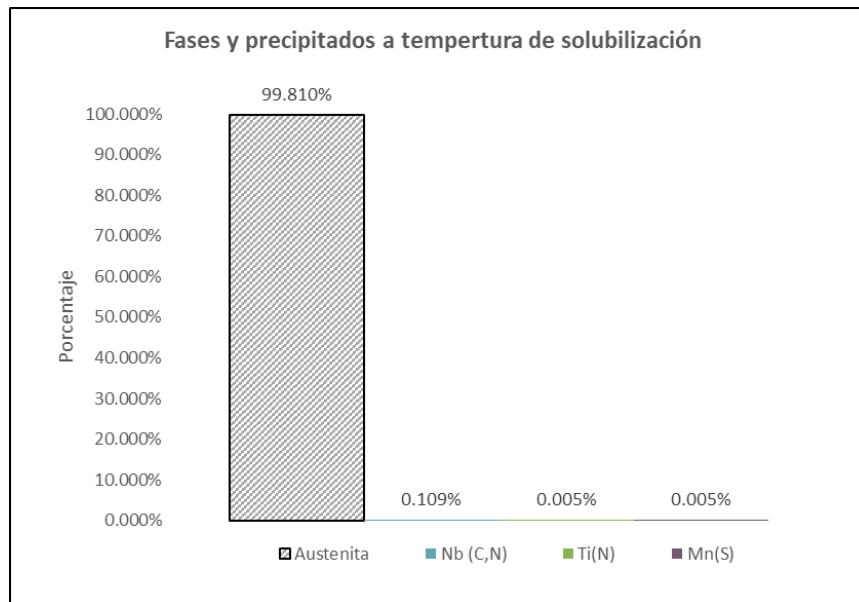


Figura 4.4 Porcentaje de fases y precipitados presentes a temperatura de solubilización.

#### 4.4.2 Composición de la fase austenítica

Uno de los resultados más importantes, que permitirá calcular temperaturas de transformación martensítica se encuentra en los resultados obtenidos de la composición de la fase austenítica, como se mencionó en el capítulo 3.1.3 *Proceso de austenizado y temple* es necesario determinar que elementos y en qué porcentaje se hacen presentes, la Figura 4.5 muestra un diagrama del comportamiento de su composición con respecto a la temperatura. En el anexo 7.1.2.1 *Simulación termodinámica* apartado *Fases estables a 1040°C para las tres coladas*, se muestran los resultados cuantitativos para cada una de las coladas.

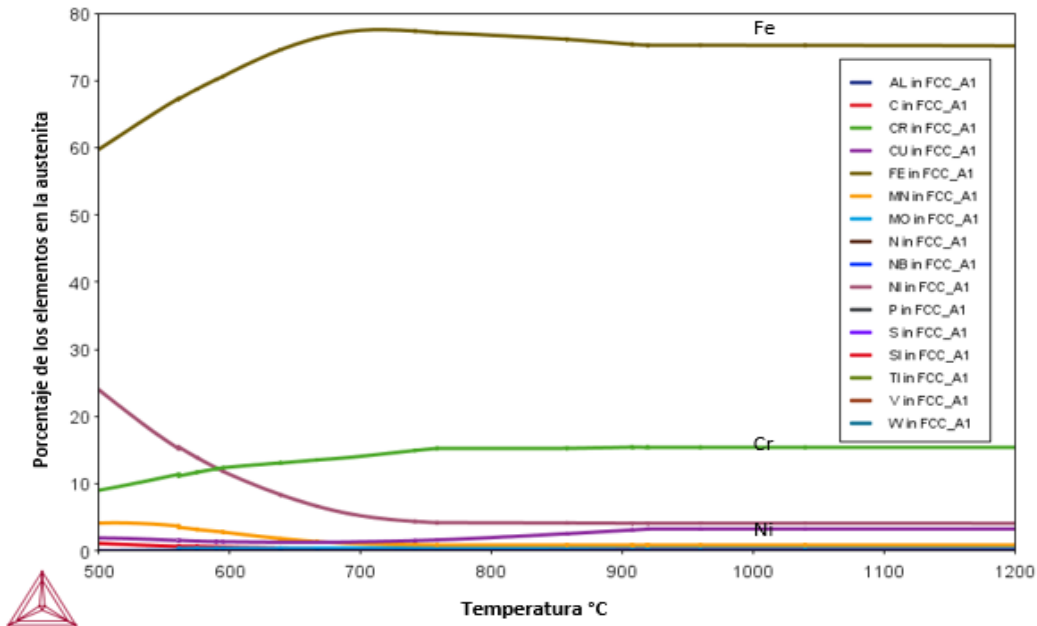


Figura 4.5 Diagrama representativo de la composición de la austenita respecto a temperatura de solubilizado.

## 4.1 Temple

### 4.1.1.1 Determinación de la temperatura de transformación Ms y M90.

La Figura 4.6 muestra las curvas de transformación martensíticas obtenidas para las tres coladas y la Figura 4.7 muestra una gráfica comparativa de las temperaturas de transformación para las tres coladas. Los resultados de los cálculos se muestran en el anexo 7.1.2.1 *Simulación termodinámica* apartado *Temperaturas de transformación martensítica*.

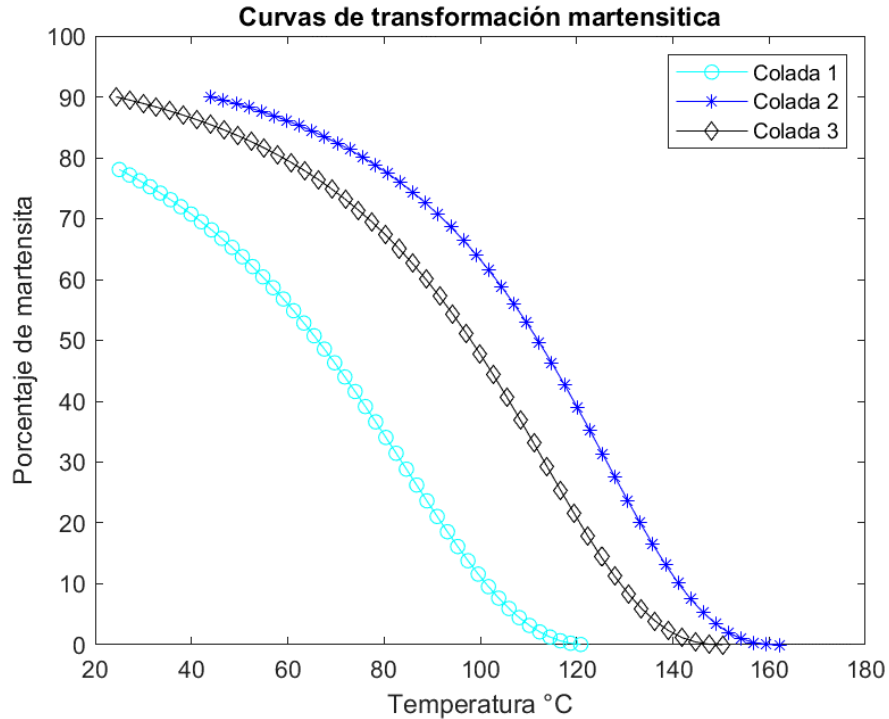


Figura 4.7 Curvas de transformación martensítica para las tres coladas.

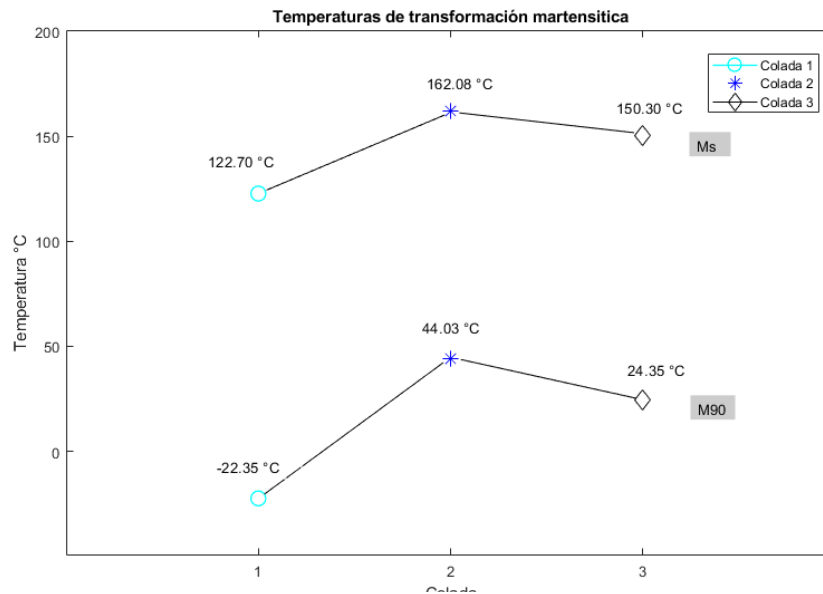


Figura 4.6 Gráfica comparativa de temperaturas de transformación martensítica Ms y M90.

## 4.1.2 Curvas de enfriamiento

### 4.1.2.1 Diagramas CCT

Para el cálculo de los diagramas CCT fue necesario realizarlos individualmente, es decir un diagrama por precipitados. A continuación, la Figura 4.8 y 4.9 muestran los diagramas CCT para los precipitados de Cu y Nb (C, N).

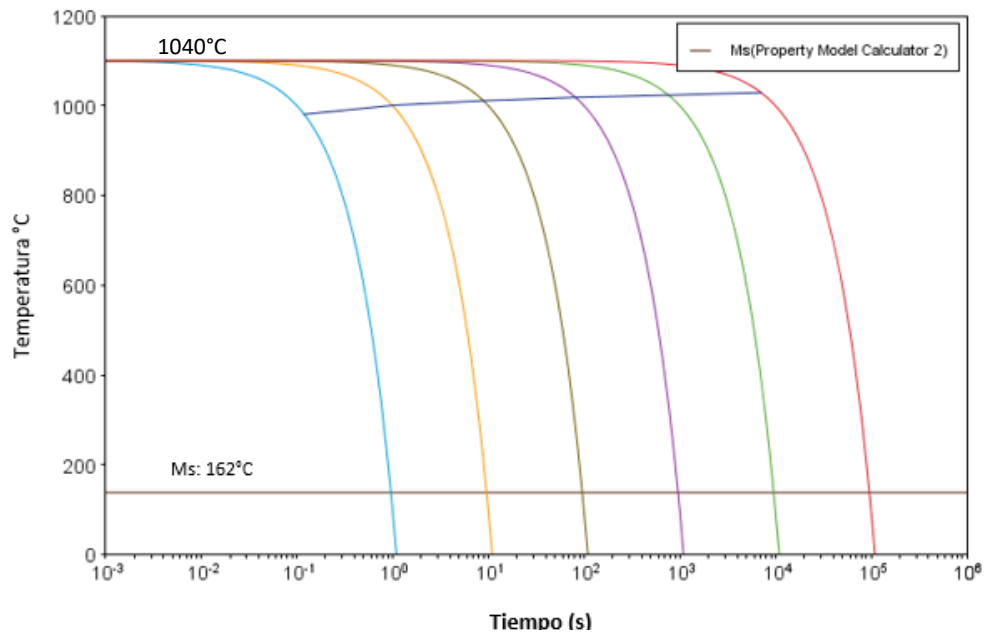


Figura 4.9 Diagrama CCT para precipitados de Cu, para acero 16Cr-4.0Ni-0.30Cb (Nb)-4.0Cu.

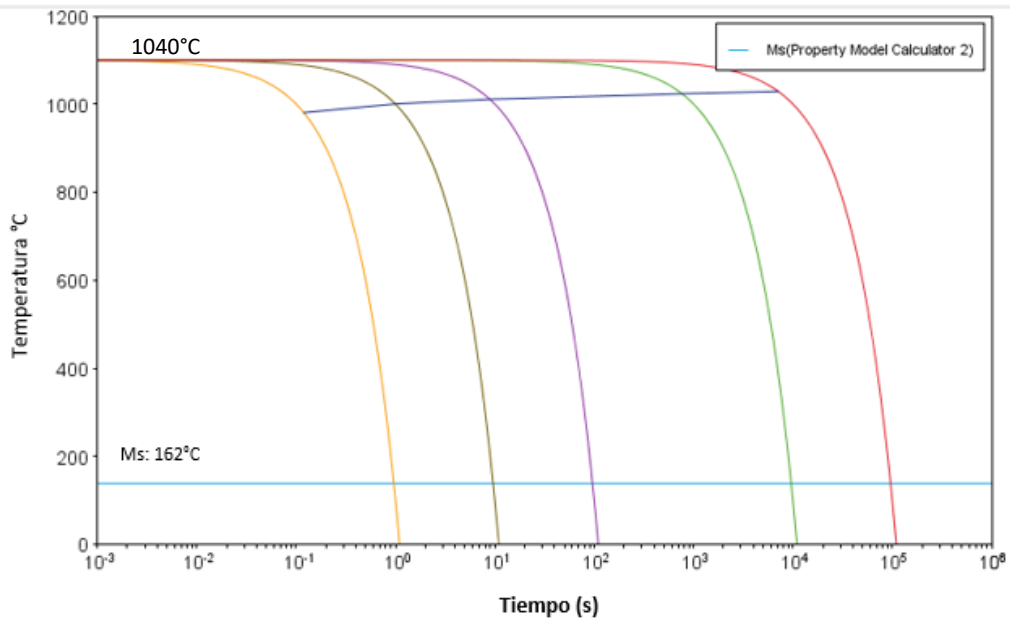


Figura 4.8 Diagrama CCT para carbonitruro de Nb para acero 16Cr-4.0Ni-0.30Cb (Nb)-4.0Cu

#### 4.1 Efecto del carbono y nitrógeno en las temperaturas de transformación martensítica.

Para complementar la simulación termodinámica y tener más información sobre el efecto de ciertos elementos seleccionados en la microestructura, se realizó el cálculo de la influencia del wt.% de adición de Carbono y Nitrógeno en las temperaturas de transformación martensítica, los resultados son mostrados en la Figura 4.10 y 4.11.

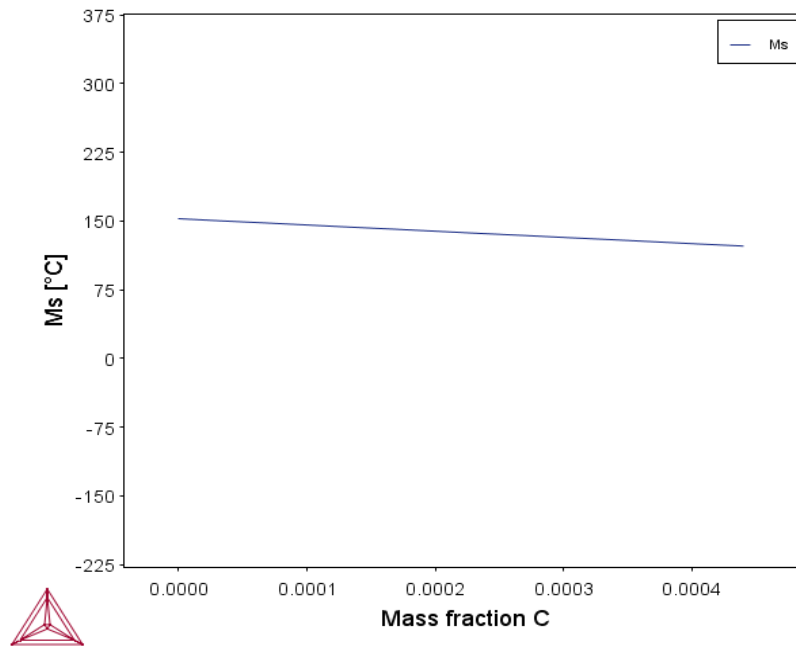


Figura 4.10 Efecto del carbono en la temperatura Ms.

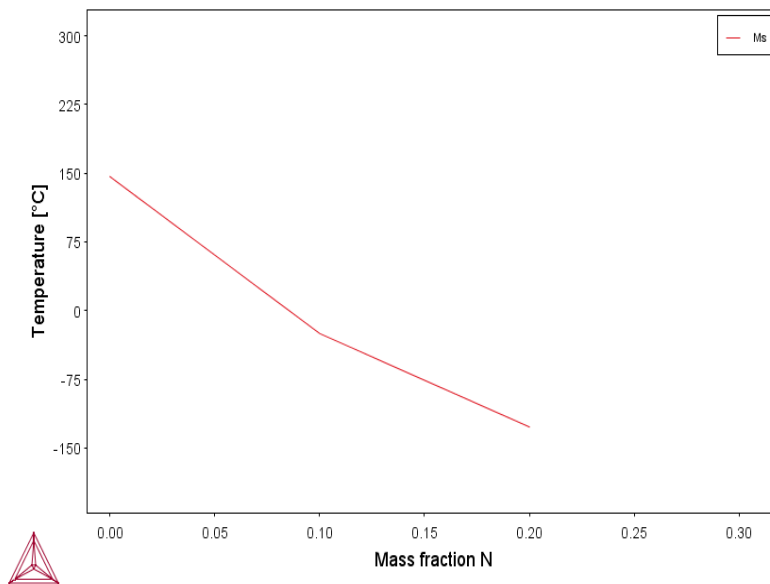


Figura 4.11 Efecto del Nitrógeno en la temperatura Ms.



#### 4.1.1 Cálculo de porcentaje de austenita retenida

La Figura 4.12 muestra las curvas de austenita retenida respecto a la temperatura. En el anexo 7.1.2.1 *Simulación termodinámica* apartado *Tablas de austenita retenida* se encuentran los resultados usados para la realización de las curvas.

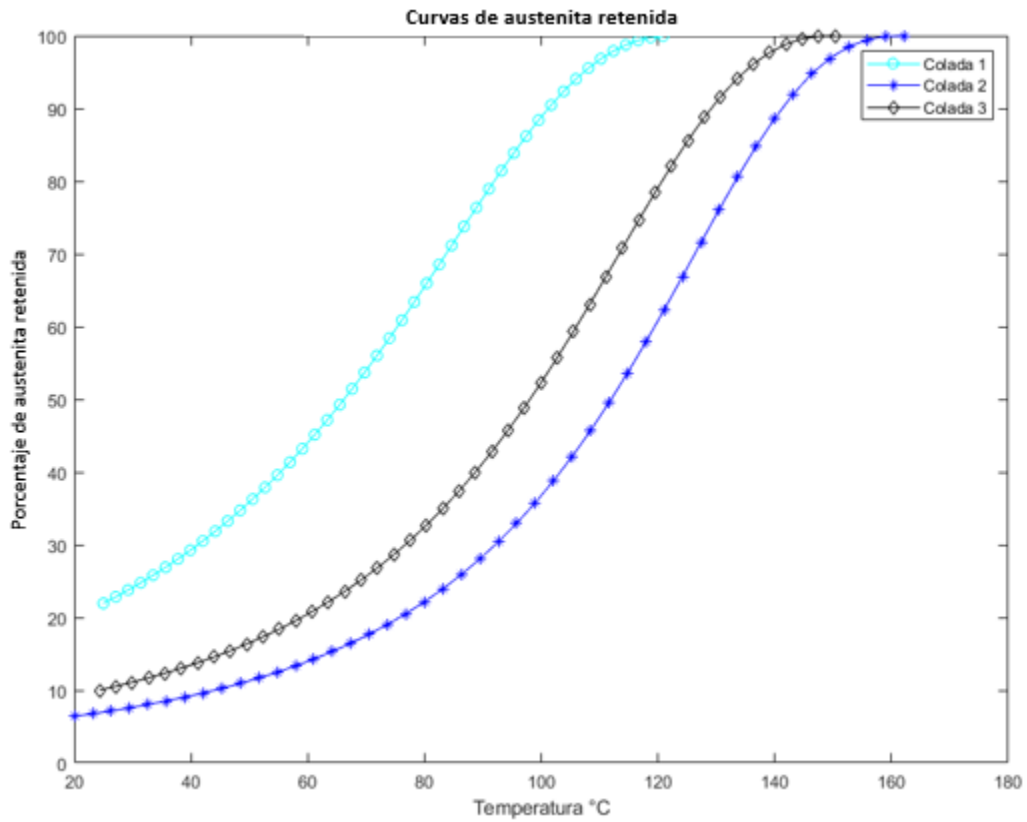


Figura 4.12 Curvas de austenita retenida para las tres coladas.

## 4.1 Tratamiento de envejecido

### 4.1.1 Cinética de los precipitados

En la Figura 4.13 y 4.14 se muestra la cinética de precipitación de los precipitados de Cr y Cu, para las tres coladas, en el anexo 7.1.2.1 *Simulación termodinámica* apartado *cinética de precipitados* se muestran mas graficas correspondientes a otros precipitados como: carbo nitruros de niobio y nitruros de titanio los cuales también se hacen presentes en el acero 16Cr-4.0Ni-0.30Cb (Nb)-4.0Cu.

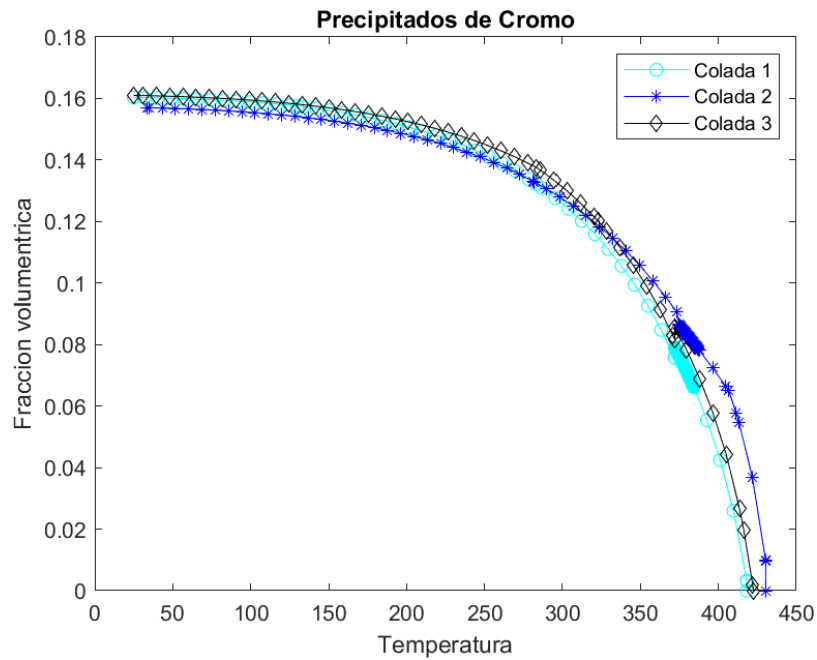


Figura 4.14 Cinética de precipitación de precipitados de Cr para las tres coladas

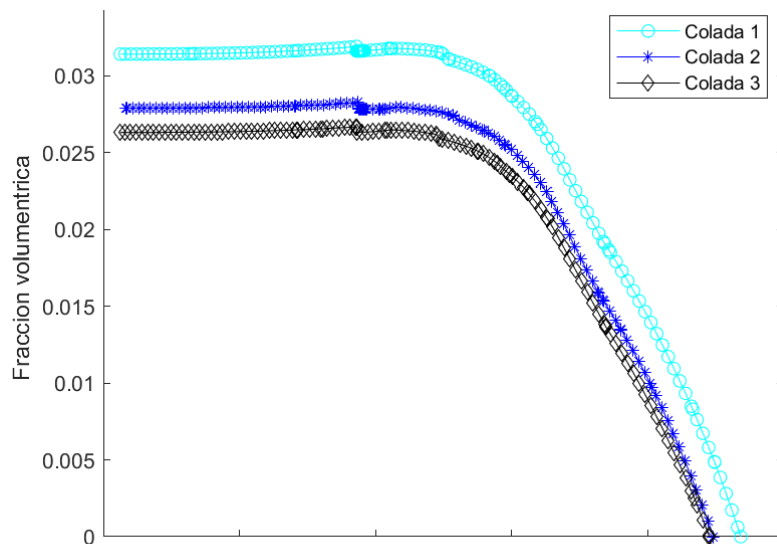


Figura 4.13 Cinética de precipitación de precipitados de Cu para las tres coladas.

#### 4.1.2 Microestructura durante el proceso de envejecido

Con a la finalidad de corroborar los resultados obtenidos en el capítulo 4.2 *Diagrama de Schaeffler*, se realizó la simulación de la microestructura esperada (% de fases y precipitados presentes) para cada una de las químicas de coladas. Las Figura 4.15 muestra la comparación del porcentaje de martensita y austenita retenida, por otra parte, la Figura 4.16 muestra la comparación de los precipitados y carburos presentes.

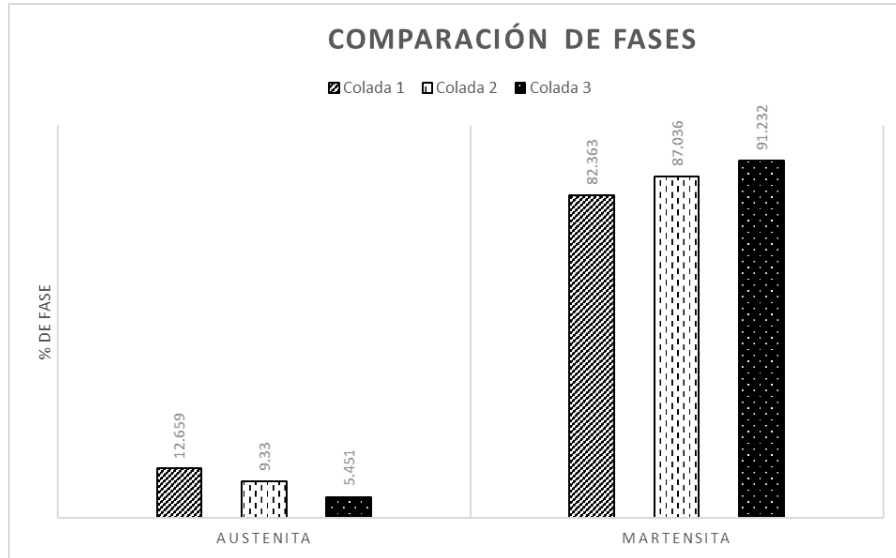


Figura 4.15 Gráfica comparativa % de fases para las tres coladas.

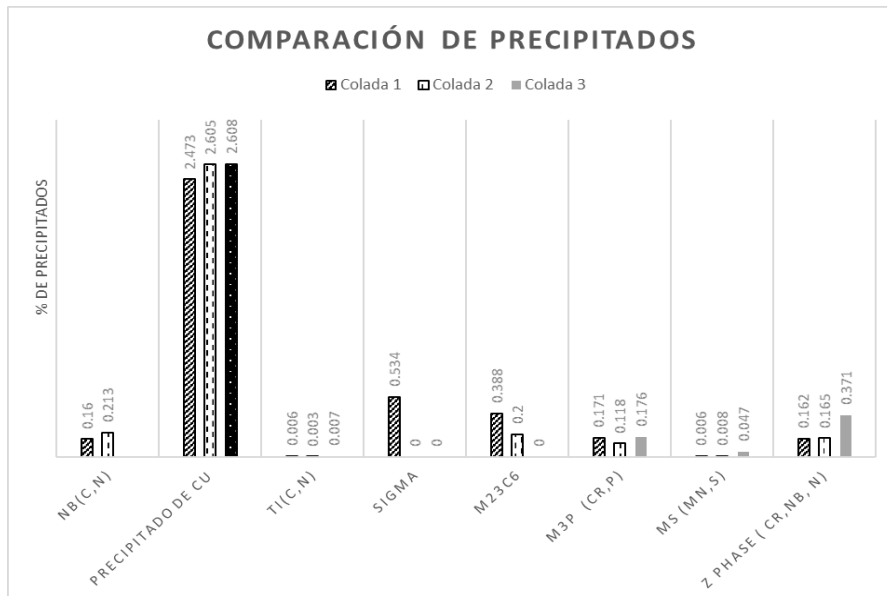


Figura 4.16 Gráfica comparativa % de precipitados para las tres coladas.

## 4.2 Análisis de segregación

En el capítulo 3.2 *Análisis de segregación* se describe la metodología llevada a cabo para el análisis de segregación. Con fines comparativos los resultados de las tres químicas de colada se muestran en una sola grafica por elemento. La Figura 4.17 y 4.18 se observan los resultados del análisis para el nitrógeno y carbono. En el anexo 7.1.2.2 *Perfil de segregación*, se pueden encontrar los resultados obtenidos para cada uno de los elementos.

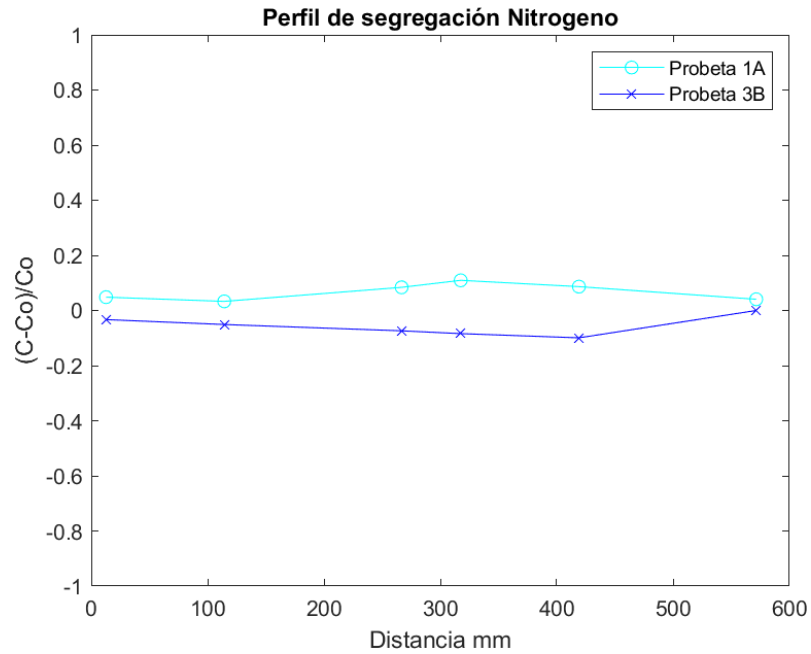


Figura 4.17 Perfil de segregación nitrógeno, de tres probetas.

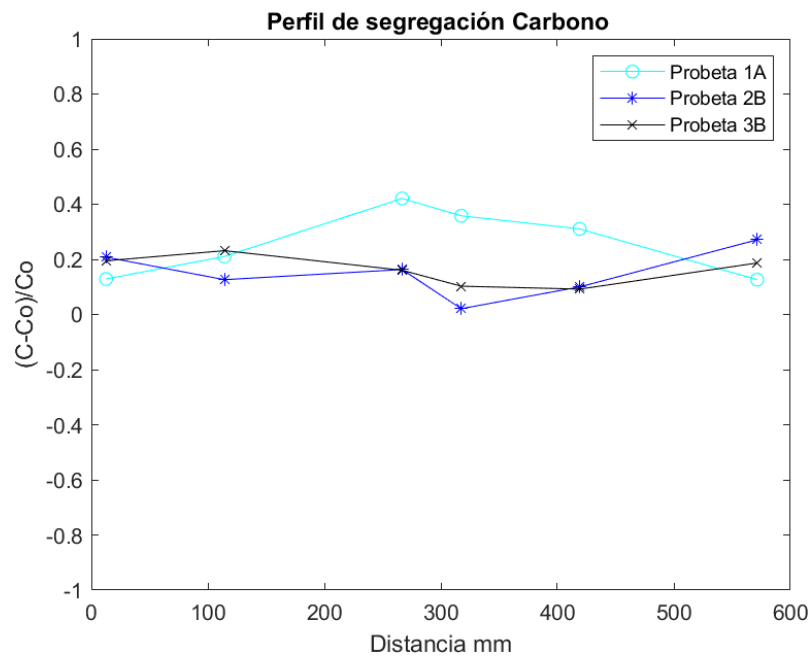


Figura 4.18 Perfil de segregación carbono de tres probetas.

### 4.3 Difracción de rayos x

La Figura 4.19 se muestran los patrones de difracción de rayos x para los 4 especímenes analizados. En el capítulo 3.3 *Difracción de rayos x* se describe la metodología seguida, en este mismo se menciona que la composición química de los especímenes usados para la difracción de rayos x, difiere de las químicas de colada usadas para la simulación termodinámica. Las Figuras 4.20 y 4.21 muestran los resultados cuantitativos obtenidos del análisis de difracción de rayos x.

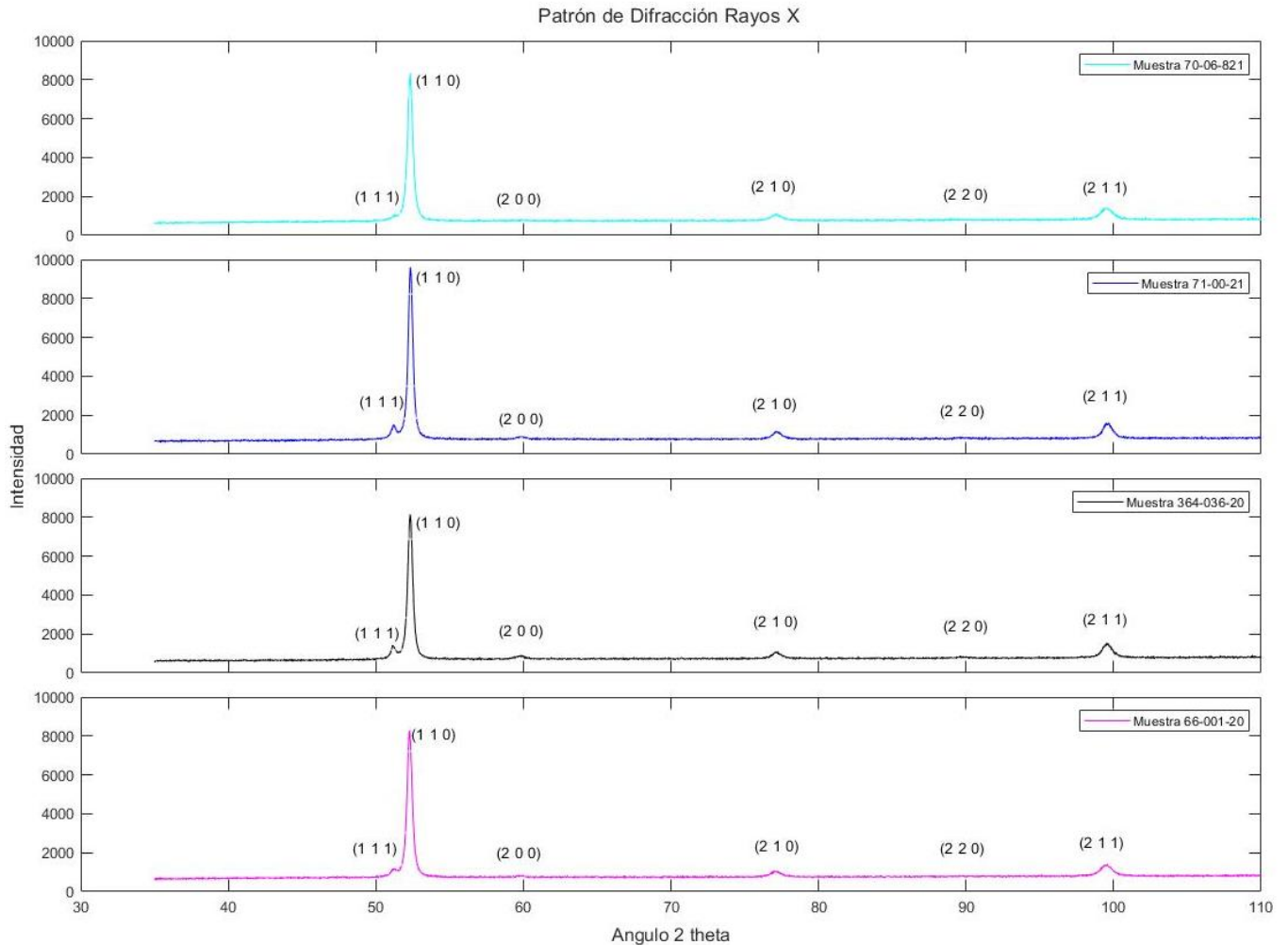


Figura 4.19 Patrón DRX para las 4 muestras de acero 16Cr-4.0Ni-0.30Cb (Nb)-4.0Cu, en condición final (forjado y tratado térmicamente, solubilizado y envejecido).

En el anexo 7.1.2 *Difracción de rayos x*, se muestran los códigos usados para el filtro de las señales, adicionalmente en el apartado *calculo de fracción de austenita* se detallan las ecuaciones y paso a paso el calculo de fraccion de austenita retenida.

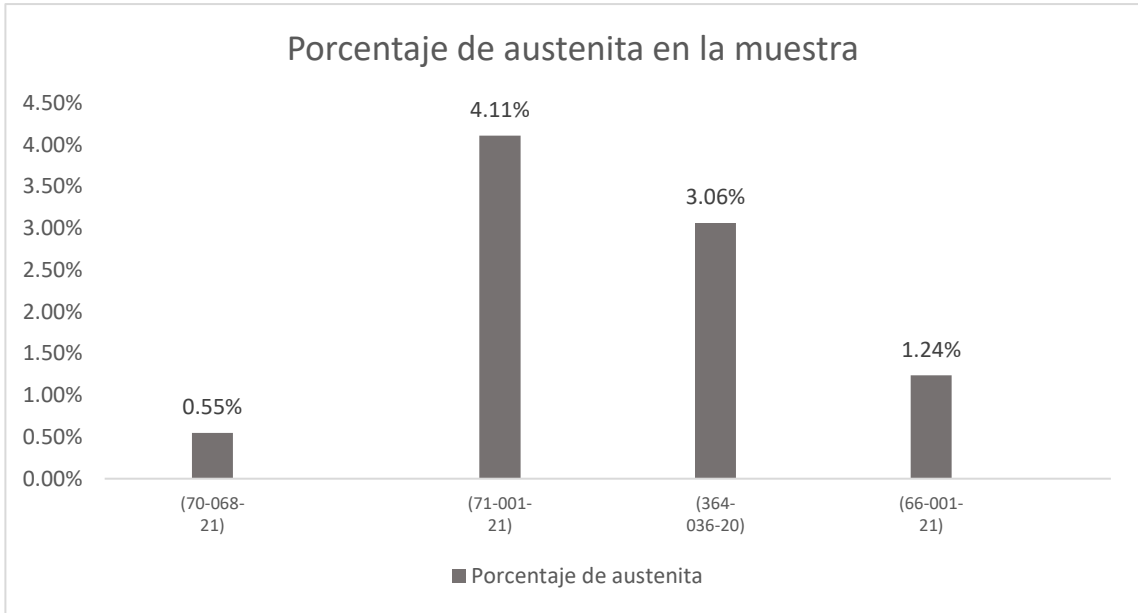


Figura 4.20 Porcentaje de austenita para los 4 especímenes.

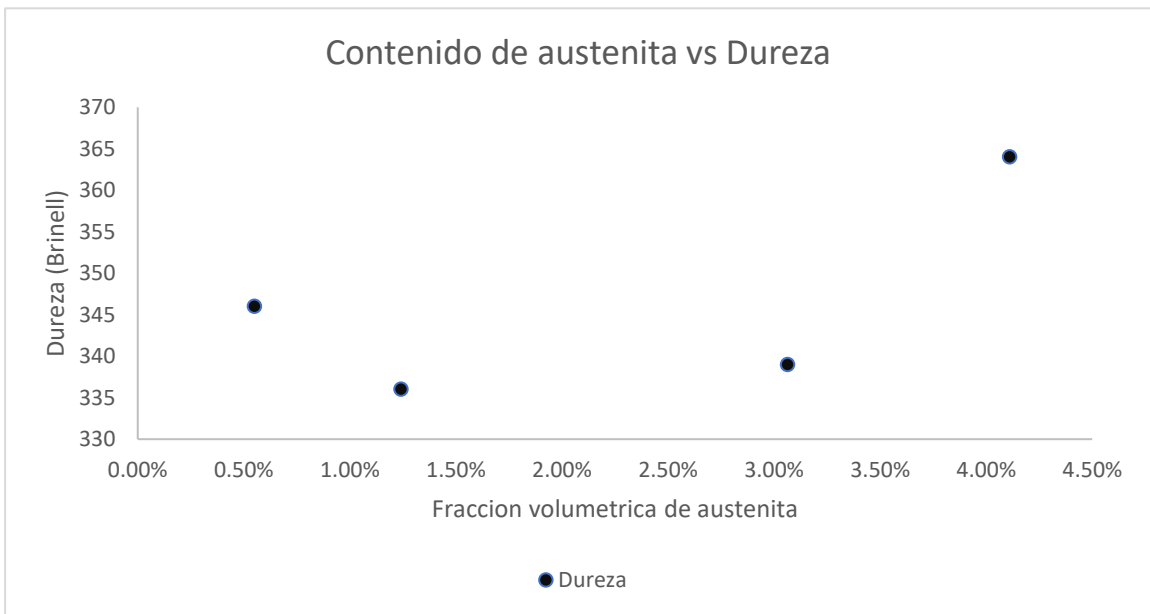


Figura 4.21 Correlación de porcentaje de austenita vs dureza.

## 5 Discusión

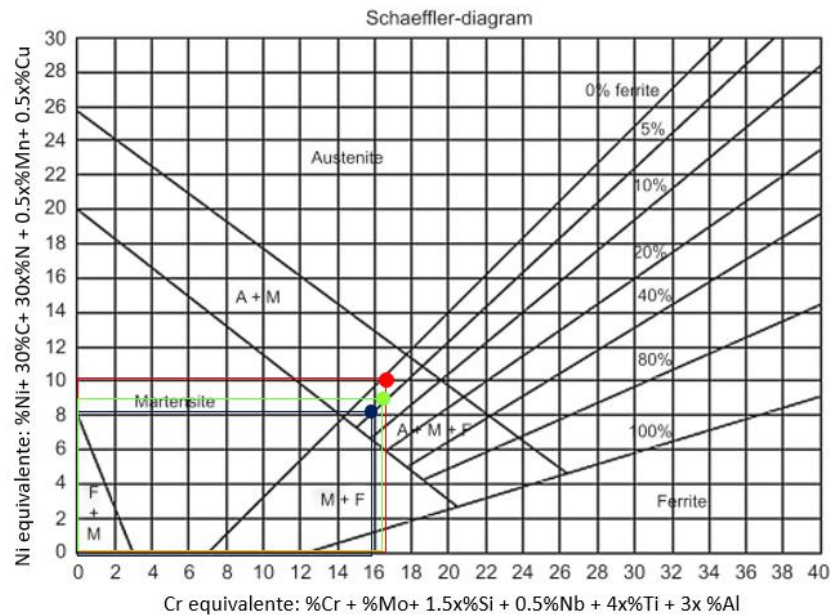
### 5.1 Diseño del acero 16Cr-4.0Ni-0.30Cb (Nb)-4.0Cu

#### 5.1.1 Diagrama de Schaeffler

El diagrama de Schaeffler fue constituido para predecir la microestructura de aceros inoxidable posterior a la soldadura, sin embargo, también es utilizado para predicción de la microestructura después de la fundición. En la Figura 5.1 se muestran los resultados del cálculo de Cr y Ni equivalente, así como la posición de las tres coladas. Estos valores se encuentran en la zona de martensita +austenita +ferrita. La colada 1 (cromo alto, níquel alto), se encuentra posicionado en la línea límite de 0-5% de Ferrita, por lo que se puede deducir que su porcentaje de austenita es superior en comparación al de la colada 2 y 3.

La colada 2 (cromo bajo, níquel bajo), con valores de cromo equivalente= 15.927, y níquel equivalente= 8.9, se observa que se encuentra situado en la línea límite de 5-10% ferrita; es decir, es la colada con valores superiores de ferrita y austenita en menor porcentaje.

Por último, la colada 3, con valores de cromo medio, níquel medio al igual que la colada 1 presenta valores de cromo equivalente en mayor porcentaje, haciendo que presente hasta un 10% de ferrita en la microestructura del acero.



	Cromo alto Níquel alto	Cromo medio Níquel medio	Cromo bajo Níquel bajo
<b>Cr equivalente</b>	16.77	16.59	15.92
<b>Ni equivalente</b>	10.1	8.9	8.9

Figura 5.1 Predicción de la microestructura mediante el diagrama de Schaeffler para la colada 1,2 y3.

En la Figura 5.2 muestra los resultados obtenidos por simulación termodinámica, observando que la colada 1 presenta un 12.7% de austenita retenida y 82.36% de martensita en su microestructura. La colada 2 y 3 con un 9.33% y 5.45% de austenita retenida respectivamente. Con esta información se puede corroborar la información previamente obtenida por el diagrama de Schaeffler, en cuanto a la predicción de la microestructura para cada una de las coladas.

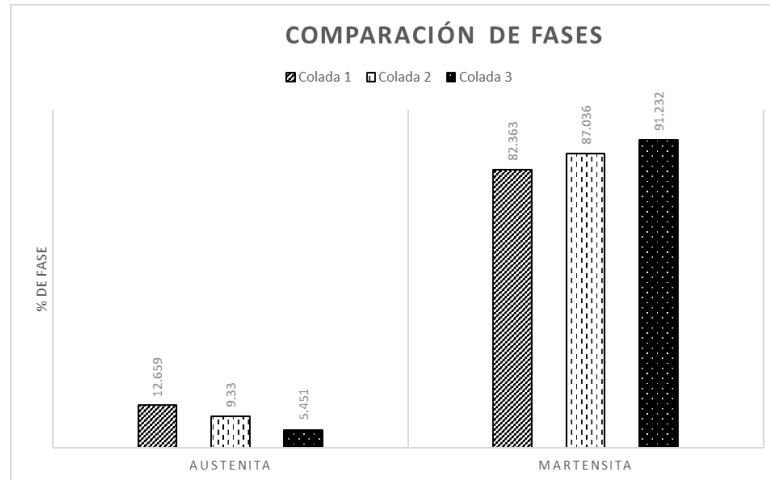


Figura 5.2 Comparación de % de fases presentes mediante simulación termodinámica para la colada 1,2 y 3.

Por otra parte; ya que la martensita se trata de una fase metaestable, presenta un arreglo cristalino y parámetro de red similar a la ferrita, debido a esto ThermoCalc no puede diferenciar entre la martensita y ferrita presente, por lo cual podemos asumir que el porcentaje de martensita mostrado en la Figura 5.2 es la sumatoria de martensita + ferrita.



## 5.1.2 Diagrama de equilibrio

En previas investigaciones mostradas en la literatura científica, los autores muestran que en los aceros 16Cr-4.0Ni-0.30Cb (Nb)-4.0Cu existe la presencia de precipitados. Sus resultados son basados en técnicas experimentales como SEM, DRX y TEM.

ThermoCalc permite predecir diagramas de equilibrio para una composición determinada.

En la Figura 5.3 se muestran las fases en equilibrio que se hacen presentes en el acero 16Cr-4.0Ni-0.30Cb (Nb)-4.0Cu respecto a la temperatura. Se observa que la microestructura desde los 0 a 150°C está compuesta de matriz martensítica, corroborando la información predicha por el diagrama de Schaeffler con precipitados de Cr y Cu y conforme va aumentando la temperatura aproximadamente a los 430°C, estos precipitados comienzan a disolverse; también se observa la precipitación de la fase sigma, aproximadamente partir de los 300°C y disolviéndose a los 600°C. Los carburos  $M_{23}C_6$  y carbo nitruros de Nb, Ti y Vanadio también se hacen presentes, pero en menor cantidad, sin superar el 0.1, sin embargo, en la Figura 5.3 se observa que estos carburos y carbo nitruros son los más estables y por lo tanto es necesario mayor energía para que estos lleguen a disolverse.

Por otra parte, en la Figura 5.3 también se observa que la transformación austenítica comienza aproximadamente a los 430°C.

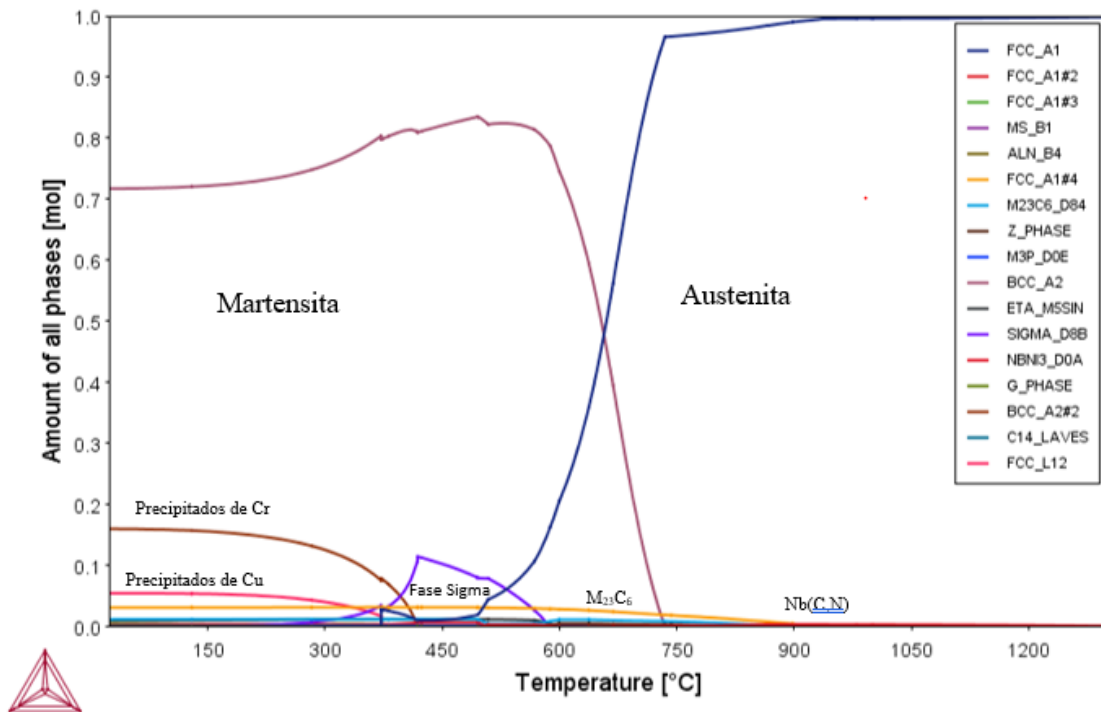


Figura 5.3 Diagrama de equilibrio de un acero 16Cr-4.0Ni-0.30Cb (Nb)-4.0Cu

Con los resultados obtenidos se puede concluir que la simulación termodinámica presenta un amplio alcance para el cálculo del equilibrio de una composición química determinada.

### 5.1.3 Difracción de rayos x

La técnica de difracción de rayos x fue usada para analizar cuatro especímenes de un acero 16Cr-4.0Ni-0.30Cb (Nb)-4.0Cu, con la finalidad de complementar el análisis de las fases presentes. La Figura 5.4 muestra el patrón de difracción de uno de los especímenes y acuerdo con las cartas de difracción, la microestructura esta principalmente constituida de martensita (1 1 0) (2 1 0) (2 1 1) y austenita retenida (1 1 1) (2 0 0) (2 2 0).

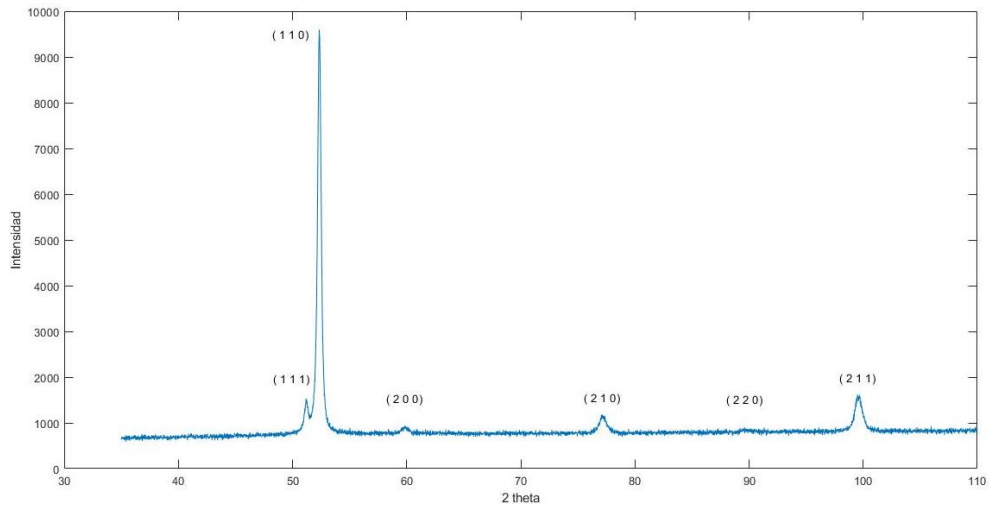


Figura 5.4 Patrón de difracción de rayos x de un acero 16Cr-4.0Ni-0.30Cb (Nb)-4.0Cu en condición de forja y tratado térmicamente.

#### 5.1.4 Microscopio electrónico de barrido (SEM)

La Figura 5.5 muestra las micrografías obtenidas mediante el SEM, para una muestra de un acero 16Cr-4.0Ni-0.30Cb (Nb)-4.0Cu, en condición forja y tratado térmicamente (solubilizado y revenido/envejecido) la Figura 5.5a se observa los bloques de los listones de martensita revenida orientados de forma aleatoria, así también se aprecian estos mismos bloques de martensita revenida distribuidos dentro del grano, en la Figura 5.5b se muestra la micrografía a 100 $\mu$ m donde se señala las fases y carburos presentes en la microestructura.

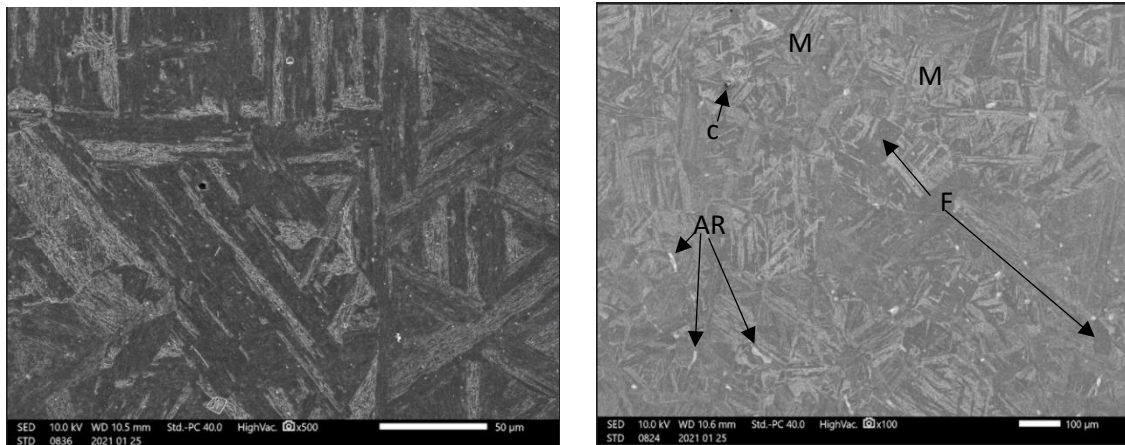


Figura 5.5 Micrografías obtenidas por SEM de un acero 16Cr-4.0Ni-0.30Cb (Nb)-4.0Cu forjado y tratado térmicamente (solubilizado y revenido/envejecido) a) 50 $\mu$ m b) 100 $\mu$ m.

### 5.1.5 Temperaturas de transformación austenítica

Como fue mencionado anteriormente, la transformación austenítica ( $ac_1$ ), comienza aproximadamente a los  $430^\circ\text{C}$ , y conforme va aumentando la temperatura, se alcanza la  $ac_3$  a los  $980^\circ\text{C}$ .

Con la finalidad de analizar el comportamiento de la transformación austenítica, se realizó la comparación de tres Coladas. La Figura 5.6 muestra las curvas de transformación austenítica obtenidas por ThermoCalc. Observando que las temperaturas  $ac_1$  y  $ac_3$ , se presentan a la misma temperatura para las tres coladas, sin embargo, se observa que el comportamiento de la transformación no es de forma simultánea principalmente en la Colada 1.

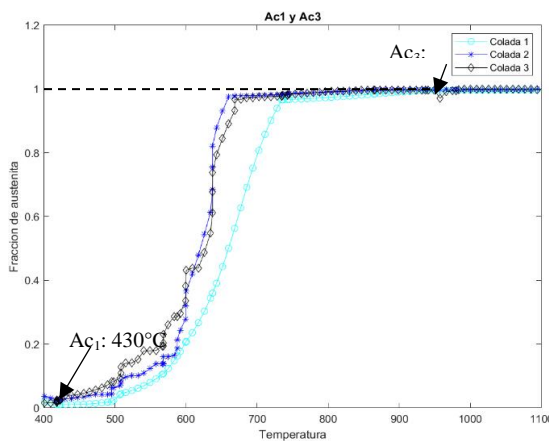


Figura 5.6 Curvas de transformación austenítica de la colada 1,2 y 3.

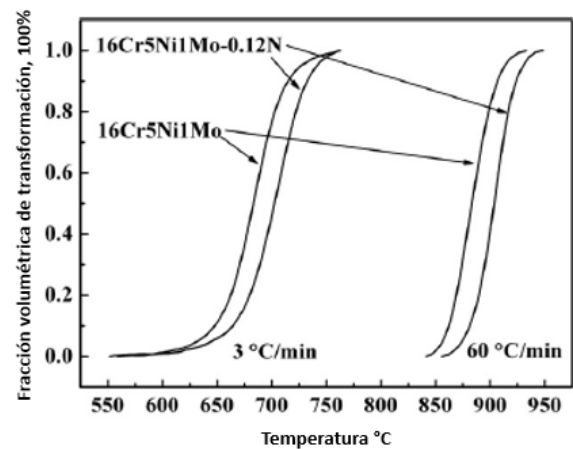


Figura 5.7 Variación en fracción de volumen de la fase austenítica con respecto a la temperatura de tratamiento [22].

Un comportamiento de transformación similar es analizado por los autores [22]. En la Figura 5.7 se muestran los resultados obtenidos por los autores. En la cual se comparan dos coladas, una con 0% de nitrógeno en su composición, y la otra con un 0.12% de nitrógeno, así como la comparación de velocidad de calentamiento durante el revenido (envejecido), en la figura se observa que la colada con mayor porcentaje de nitrógeno es necesario aumentar la temperatura para completar la transformación. Por otra parte los autores [28], en su estudio han demostrado que el nitrógeno ha sido utilizado para reemplazar el Ni debido a su bajo costo y utilizado principalmente para estabilizar la fase austenítica, por lo tanto podríamos cuestionar si se trata de un agente con doble efecto en los aceros 16Cr-4.0Ni-0.30Cb (Nb)-4.0Cu.

Por consiguiente, el níquel también es un elemento clave en la transformación austenítica, en el diagrama de fases Fe-Cr-Ni[1] (Figura 2.10) muestra que aleaciones con mayor contenido de Níquel en su composición amplía el rango de austenita. Con el fin de comprobar que este efecto también se presenta en el acero 16Cr-4.0Ni-0.30Cb (Nb)-4.0Cu se realizó la correlación del porcentaje de Ni vs la temperatura de transformación austenítica.

Por lo cual el níquel en el acero 16Cr-4.0Ni-0.30Cb (Nb)-4.0Cu también se comporta como agente gammágeno.

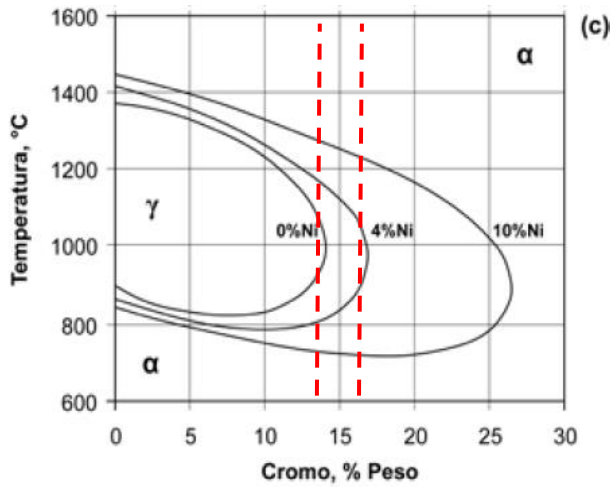


Figura 5.9 Diagrama Fe-Cr-Ni [2].

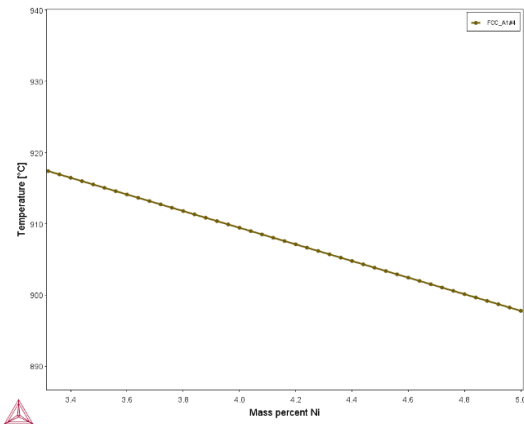


Figura 5.8 Influencia del níquel en la temperatura de transformación austenítica.

Con la Figura 5.6 se puede concluir que a partir de los 1010°C (30°C arriba de la  $ac_3$ ) el acero 16Cr-4.0Ni-0.30Cb (Nb)-4.0Cu puede ser sometido al proceso de solubilización. Durante este proceso se busca que la microsegregación de elementos aleantes, puede ser eliminada o reducida durante si el acero es sometido a temperatura y tiempo adecuados, que permitan la difusión de estos mismos. Sin embargo estos parámetros para lograr homogenizar químicamente la microestructura dependen de el elemento segregado y la composición química [26]. Por lo que también se puede cuestionar si el comportamiento de la Figura 5.6 es debido a una posible micro segregación de elementos aleante en la microestructura, la cual demande mayor energía para que estos elementos puedan solubilizar en la austenita.

### 5.1.6 Proceso de solubilización

En la Figura 5.10 muestra el diagrama de Scheil, en el cual se observa que, durante la solidificación del acero, se encuentra la presencia de nitruros de titanio, carburos de Nb, y Cr,  $M_{23}C_6$  y sulfuro de manganeso.

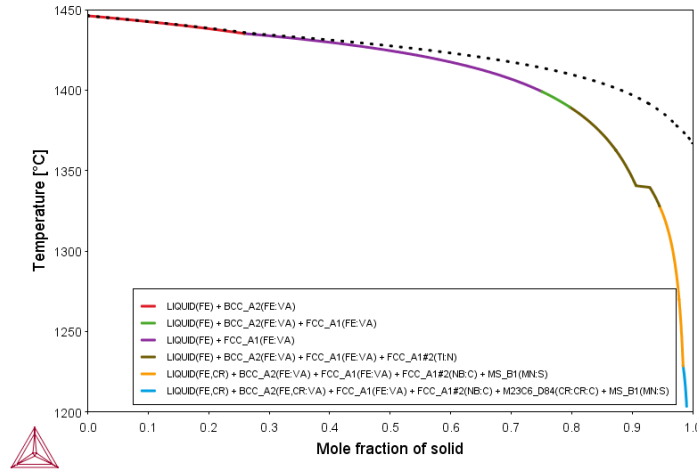


Figura 5.10 Diagrama de Scheil para el acero 16Cr-4.0Ni-0.30Cb (Nb)-4.0Cu

Si no se logra la disolución de estas especies durante el proceso de forja y el solubilizado, sería casi imposible de disolverlos, y servirían como sitios de nucleación de estos mismos precipitados, los cuales para fines de servicio de la pieza pudieran llegar a ser perjudiciales en sus propiedades mecánicas.

En la Figura 5.11 se muestra que a temperatura de solubilización, el 99.81% de la aleación transforma a austenita, y el resto queda en especies sin disolver de Nb(C,N), TiN y MnS, lo cual reafirmando lo obtenido por el diagrama de Scheil, es necesario enfocarse como poder disolver estos precipitados.

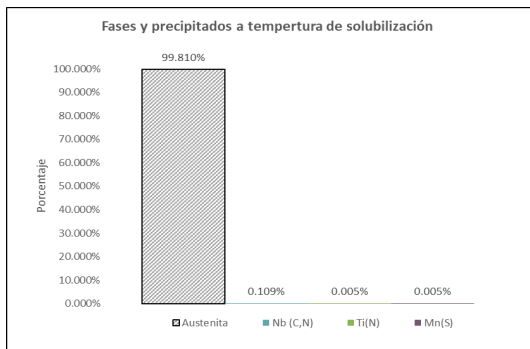


Figura 5.11 Composición de la austenita a 1050°C (temperatura de solubilización).

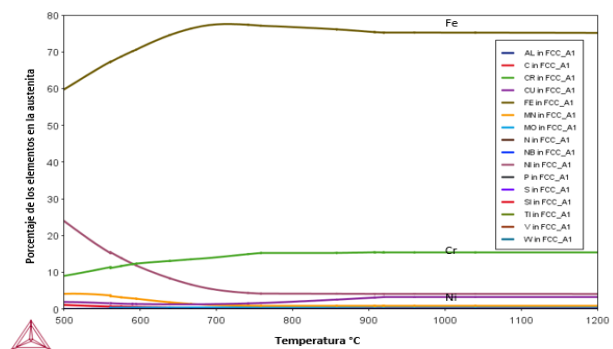


Figura 5.12 Composición de la austenita.

### 5.1.7 Macro segregación

El análisis de macro segregación para tres probetas realizado por espectrometría de emisión óptica se muestra en la Figura 5.13. Dichas probetas fueron analizadas en condición forja y tratadas térmicamente por un proceso de solubilizado y revenido/envejecido.

La Figura 5.13a, muestra el perfil de segregación para el carbono, se observa que la probeta 1A aproximadamente a los 250 mm de distancia existe un pico de concentración de carbono hasta un 0.40 (40%), lo cual indica que la probeta 1A, presenta segregación positiva de carbono, podría tratarse de carbono en solución sólida o bien algún tipo de carburos. Las probetas 2B y 3B, por el contrario, a 250-300 mm de distancia el perfil de concentración se encuentra sesgado cerca de 0, lo que indica que no existe segregación en la parte media de la probeta, por el contrario, lo más cercano a la superficie (0 y 600 mm) la concentración incrementa a 0.2 (20%) lo cual podría deberse algún otro fenómeno.

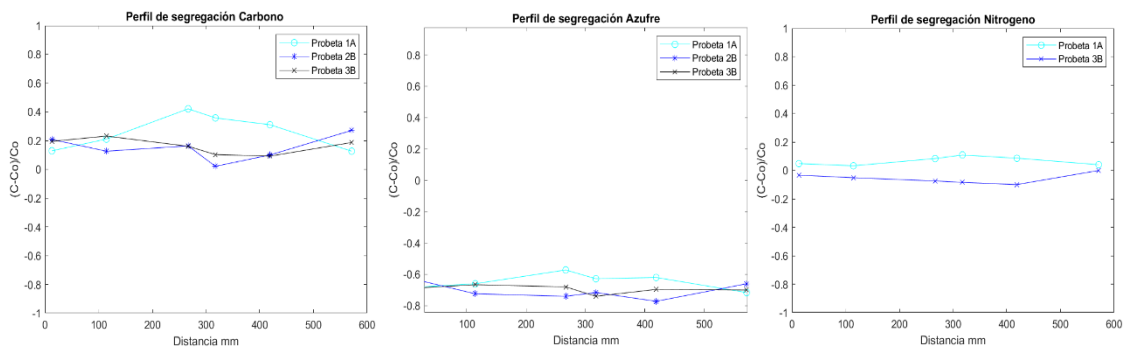


Figura 5.13 Perfil de segregación para tres probetas obtenidas de un lingote completo en condición forja y tratadas térmicamente (solubilizado y revenido/envejecido) a) carbono b) azufre c) nitrógeno.

En la Figura 5.13b muestra el perfil de segregación de azufre, las líneas de concentración muestran que existe segregación “negativa” de azufre, de acuerdo con los autores [59] este fenómeno puede ser atribuido que las probetas probablemente fueron extraídas de la zona inferior del lingote, como se muestra en la Figura 5.14. El Diagrama de Scheil (Figura 5.10) indica que el sulfuro de Mn es lo último que llega a solidificar y debido a que la solidificación ocurre de la parte inferior a la superior, puede llegar a ser probable que la zona de segregación negativa para el azufre pueda llegar a localizarse cerca de la segregación A y V.

Por otra parte, la Figura 5.13c muestra el perfil de segregación del nitrógeno, donde al igual que la Figura 5.13a (perfil de segregación del carbono), muestra un comportamiento similar de segregación, la probeta 1A también presenta mayor concentración (aunque en menor magnitud) del 0.18 (18%) a 300 mm, y la probeta 3B mantiene su concentración sesgada a 0, por lo que existe homogeneidad de este elemento en esa zona de donde fueron obtenidas las probetas.

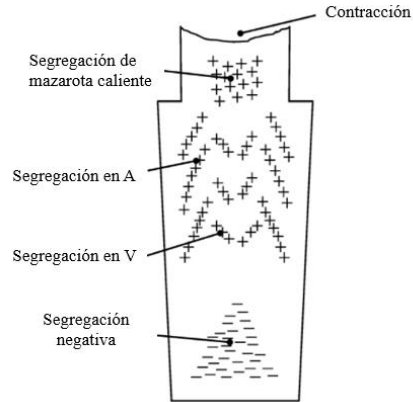


Figura 5.14 Esquema de los diferentes tipos de macro segregación, en lingotes de acero.

Con esta información se puede concluir después de la forja y tratamiento térmico de solubilización, el lingote sigue presentando segregación.

### **Composición de la fase austenítica**

En la Figura 5.12 se muestra la composición de la austenita a través de las temperaturas de transformación, observando que a partir de los 852°C la composición comienza a mantenerse de forma constante. Con anterioridad se menciona que el 99.81% de la aleación transforma en austenita, este porcentaje es el que posteriormente será transformado en martensita.

En el capítulo 2.2.4.3.1 “*temperaturas críticas y tiempo de tratamiento*” muestran las ecuaciones sugeridas por distintos autores para la determinación de la temperatura  $M_s$ , donde está en función de la composición química nominal del acero. Sin embargo, para el cálculo de temperaturas en ThermoCalc, es importante conocer la composición de la austenita a temperatura de solubilizado, ya que como se menciona con anterioridad, esta es la composición que transformará a martensita



## 5.1.8 Temple

### 5.1.8.1 Transformación martensítica

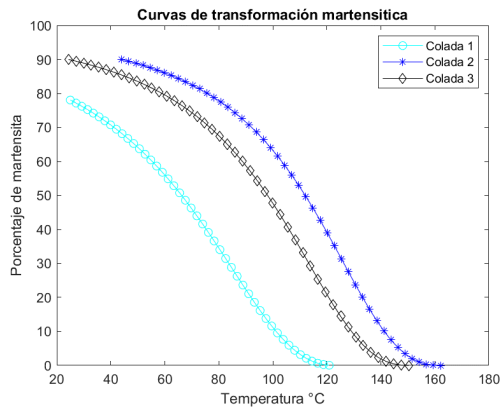


Figura 5.16 Curvas de transformación martensítica para las Colada 1, 2 y 3 obtenidas por ThermoCalc.

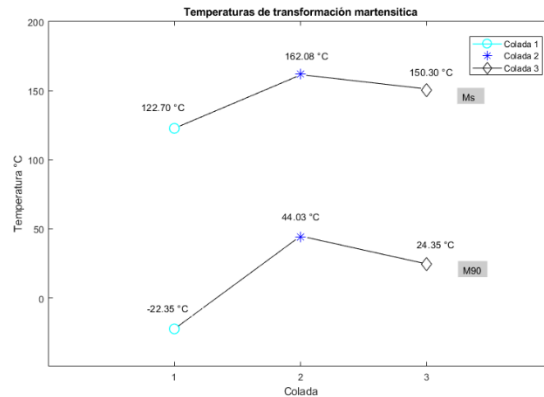


Figura 5.15 Comparación de temperaturas Ms y M90 para las coladas 1, 2 y 3 obtenidas por ThermoCalc.

En la Figura 5.15 Se compararán las temperaturas Ms y M90 para las tres coladas, en dicha figura se observa principalmente que la colada 1 presenta las temperaturas de transformación más bajas, para que esta colada transforme el 90% a martensita hay que asegurar que el acero sea sometido a temperatura inferiores a  $-20^{\circ}\text{C}$ , lo cual involucra la necesidad de contar con un medio de enfriamiento controlado, de lo contrario el acero no podría completar su transformación, resultando en una matriz heterogénea induciendo esfuerzos residuales de tensión y compresión, , causando posible distorsión geométrica que propicien la aparición de microgrietas. Por otra parte, tener temperaturas de transformación altas, también podría resultar perjudicial para el acero, ya como menciona la literatura científica, los aceros  $16\text{Cr}-0.4\text{Ni}-0.30\text{Cb}(\text{Nb})-4.0\text{Cu}$  son considerados como auto templables; por lo que su transformación martensítica se presentaría a temperaturas superiores a temperatura ambiente, el acero sería más frágil conforme alcanza temperatura estable.

La figura 5.16 muestra las curvas de transformación martensítica para las tres coladas, donde se observa que a partir de M80 y M90 el comportamiento de las curvas deja de ser exponencial, por lo que la transformación martensítica se muestra de forma más lenta.

### 5.1.8.2 Cálculo del porcentaje de austenita retenida

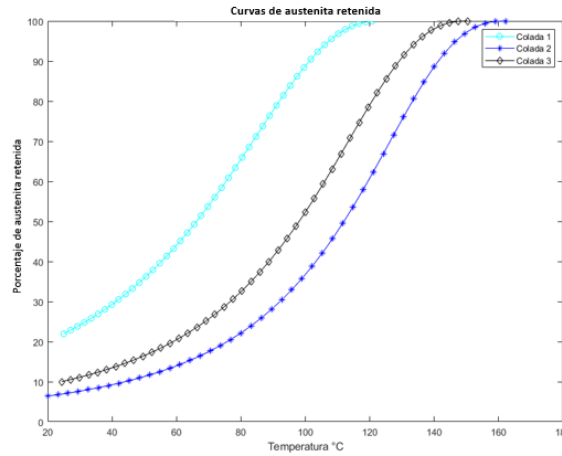


Figura 5.17 Curvas de austenita retenida para las coladas 1, 2 y 3 obtenidas por ThermoCalc.

En las curvas de austenita retenida (Figura 5.17), se observa que las tres coladas a temperatura mayor a los 20 °C, la cantidad de austenita retenida es mayor al 7%. La colada 1 es la que presenta mayor porcentaje de austenita retenida a temperatura ambiente (25 °C) con un 21.93%, seguida por la colada 3 con un 9.99% y la colada 2 con 7% de austenita retenida en la aleación (la información completa se encuentra en las tablas de austenita retenida en el Anexo 7).

En la Figura 4.1a se muestra que el carbono se encuentra entre los elementos con mayor porcentaje en la aleación, con un 40% más a diferencia de la colada 2 y 3, en la Figura 5.18, muestra que mayor porcentaje de carbono mayores porcentajes de austenita retenida.

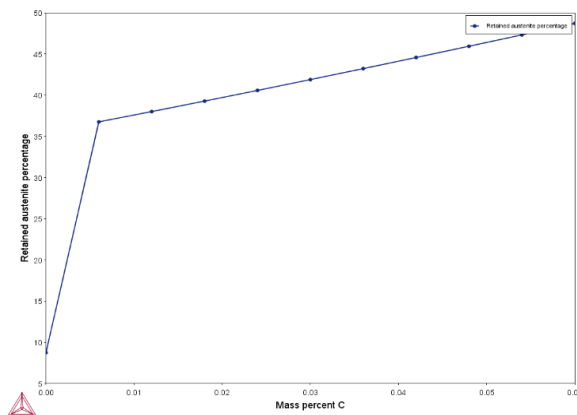


Figura 5.18 Influencia del carbono en el porcentaje de austenita retenida.

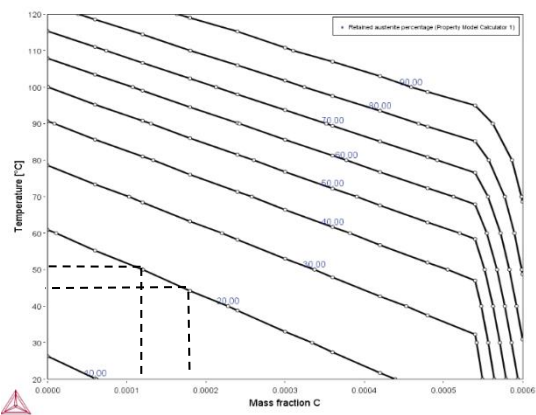


Figura 5.19 Influencia del carbono en el porcentaje de austenita retenida y la temperatura.

Por otra parte, también se observa que en la colada 1 la cantidad de nitrógeno presente es superior hasta un 70% a diferencia de la colada 2, como previamente se menciona en el capítulo 2.2.4.1.2 “Efecto de los elementos de aleación en 16Cr-4.0Ni-0.30Nb-4.0-Cu” el nitrógeno es un elemento de baja solubilidad en la martensita y un fuerte estabilizador de la austenita, por lo tanto, con lo previamente discutido sobre el porcentaje de carbono, podría esperarse que la colada 1 gracias al nitrógeno pueda presentarse austenita retenida en mayor porcentaje a diferencia de la colada 2 y 3.

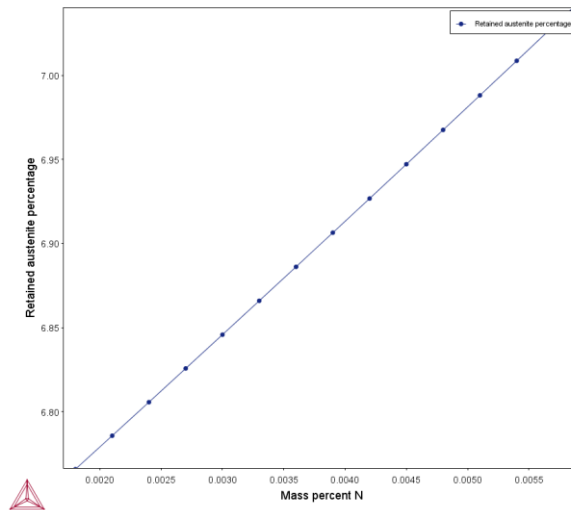


Figura 5.20 Efecto del nitrógeno en el porcentaje de austenita retenida (para la colada 2, a 25°C).

Para determinar el efecto del porcentaje de austenita retenida en los aceros 16Cr-4.0Ni-0.30Nb-4.0Cu. Los resultados cuantitativos de difracción de rayos x (Figura 5.23) se muestra en la Figura 5.21, la correlación entre la dureza y el porcentaje de austenita retenida se muestra en la Figura 5.22. Podría esperarse que a mayor porcentaje de austenita retenida el valor de la dureza presente una disminución, por el contrario, la Figura 5.22, muestra un comportamiento diferente, donde a mayor porcentaje de austenita retenida el valor de dureza incrementa. Sin embargo, estos valores de dureza podrían deberse a la presencia de los precipitados.

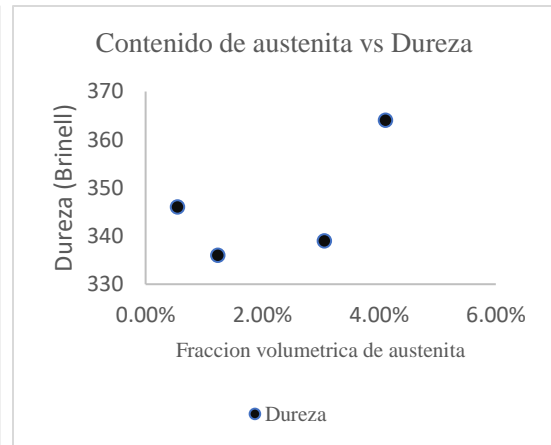
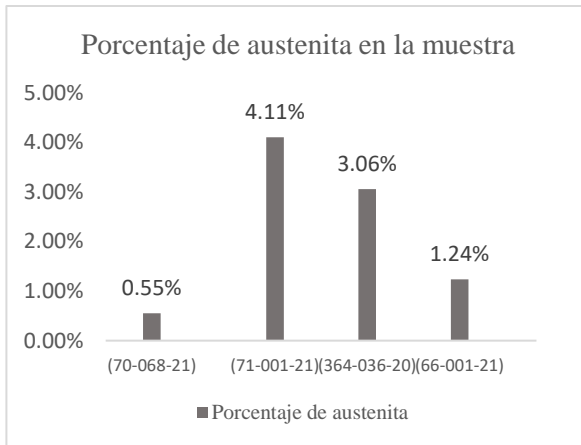


Figura 5.21 Porcentaje de austenita para los 4 especímenes en condición forja, tratados térmicamente y sometidos a  $-59^{\circ}\text{C}$ .

Figura 5.22 Correlación de porcentaje de austenita vs dureza.

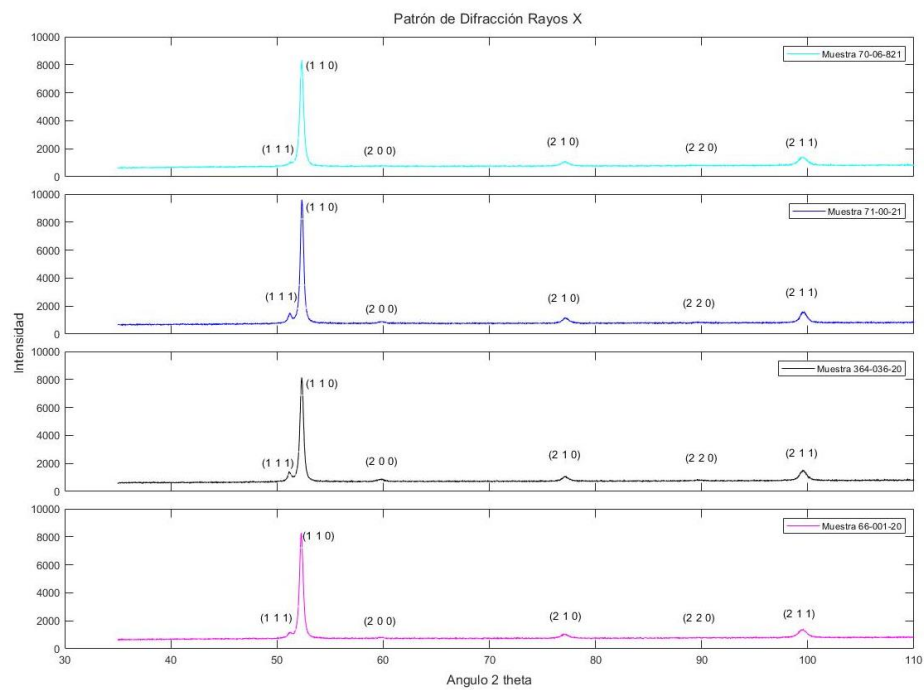


Figura 5.23 Patrón de difracción de rayos x para 4 especímenes en condición forja, tratados térmicamente y sometidos a  $-59^{\circ}\text{C}$ .

### 5.1.9 Tratamiento de envejecido

En la Figura 5.3 “diagrama pseudo binario del acero 16Cr-4.0Ni-0.30Cb (Nb)-4.0Cu”, así como se especifica en la literatura científica, el acero 16Cr-0.4Ni-0.30Cb (Nb)-4.0Cu, se caracteriza por ser endurecido por precipitación, principalmente por precipitados de cobre, carburos  $M_{23}C_6$ , precipitados de Cr, fase sigma, entre otros, estos precipitados son obtenidos después del proceso de revenido/envejecido.

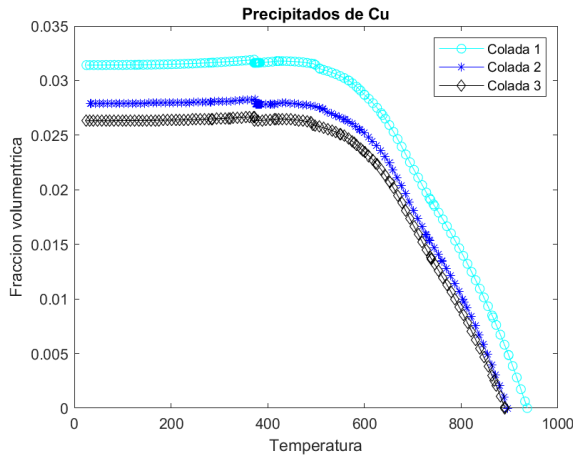


Figura 5.24 Cinética de los precipitados de cobre.

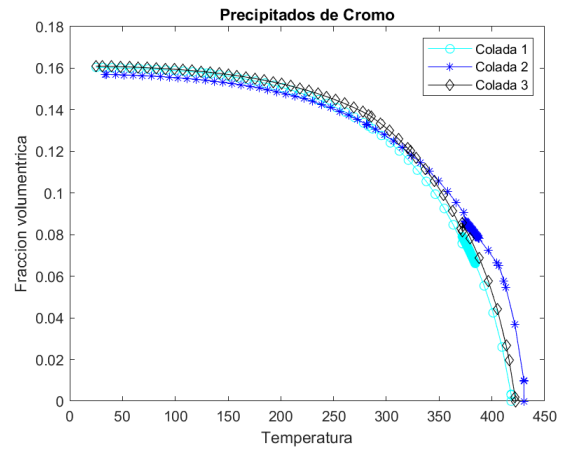


Figura 5.25 Cinética de los precipitados de cromo.

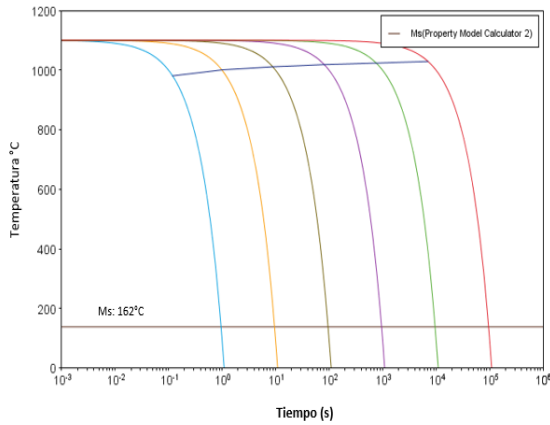


Figura 5.27 Diagrama CCT para carbonitruro de Nb para acero 16Cr-4.0Ni-0.30Cb (Nb)-4.0Cu

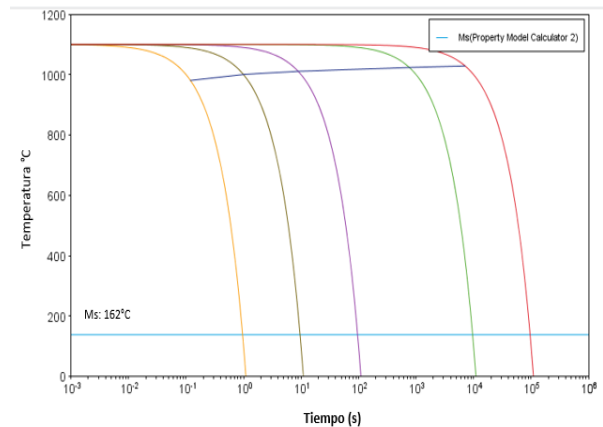


Figura 5.26 Diagrama CCT para precipitados de Cu, para acero 16Cr-4.0Ni-0.30Cb (Nb)-4.0Cu.

### 5.1.9.1 Composición de los carburos

En las micrografías obtenidas por SEM, Figura 5.31 y 5.30 se muestra la presencia de los precipitados de niobio y cromo.

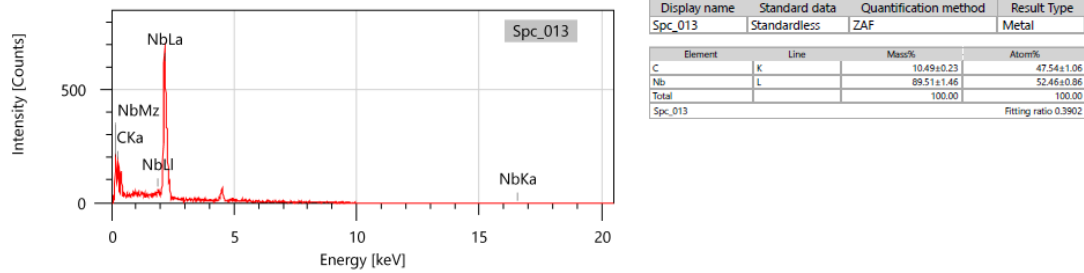


Figura 5.31 Caracterización de carburos de niobio por SEM.

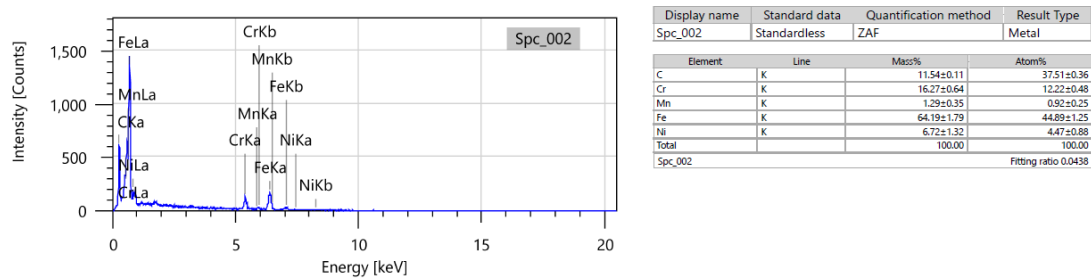


Figura 5.30 Caracterización de carburo de cromo por SEM.

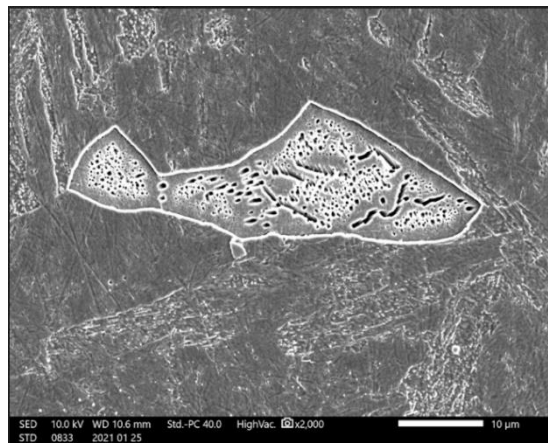


Figura 5.28 Micrografía de carburos de Cromo, obtenida por microscopio electrónico de barrido (SEM).

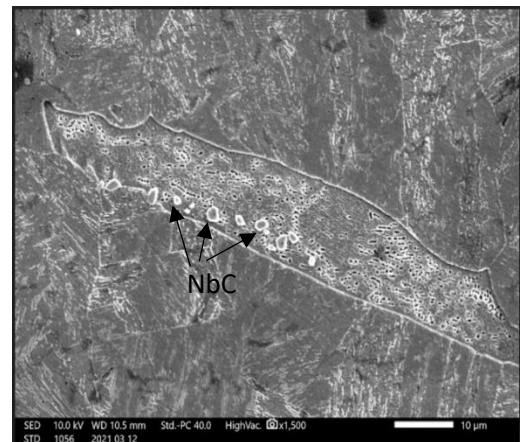


Figura 5.29 Micrografía de carburos de Niobio, obtenida por Microscopio electrónico de barrido (SEM).

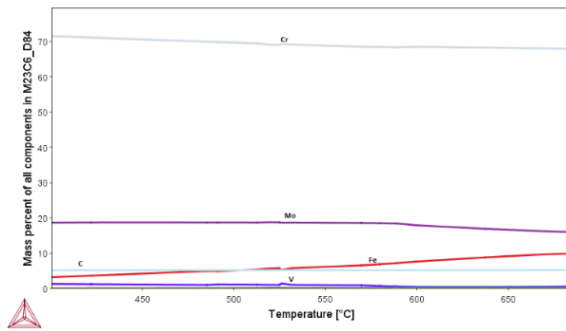


Figura 5.33 Composición de carburo  $M_{23}C_6$  en la colada 1.

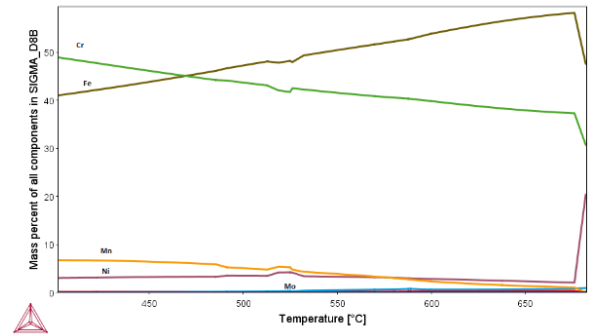


Figura 5.32 Composición de fase sigma en la colada 1.

En la Figura 5.33 se observa que temperatura de envejecido (a partir de 500°C), la fase sigma está compuesta aproximadamente de 47% de Fe y 43% de Cr, el resto del Mn y Ni.

Sin embargo, a partir de 675°C se observa el incremento exponencialmente de Ni en la fase sigma a su vez el decremento de Cr y Fe en esta misma.

En la composición del carburo  $M_{23}C_6$  (Figura 5.32) se ve la consistencia en su composición, donde el Cr se encuentra en mayor proporción.

## 6 Conclusiones

- La simulación termodinámica por ThermoCalc basada metodología CALPHAD, es capaz de realizar predicciones de alta confiabilidad para sistemas multicomponentes, permitiendo realizar el diseño de aleaciones de manera más rápida y económica.
- Los resultados obtenidos por simulación termodinámica, para la predicción de la microestructura ha mostrado resultados similares a los calculados en el diagrama de Schaeffler.
- Ya que la martensita es una fase metaestable, presenta un arreglo cristalino y parámetro de red similar a la ferrita, el uso de ThermoCalc permite entre la martensita y ferrita presente, por lo cual se supone que el porcentaje de martensita mostrado en la Figura 5.2 es la sumatoria de martensita + ferrita.
- El diagrama de equilibrio muestra la microestructura que componen los aceros 16Cr-4.0Ni-0.30Cb (Nb)-4.0Cu, esto lo confirma lo caracterizado por caracterizados por medio de Microscopio electrónico de barrido y difracción de rayos x.
- El comportamiento de la transformación austenítica para las tres coladas muestra un comportamiento similar al analizado por otros autores [22]. El cual se debe al efecto del porcentaje de nitrógeno presente en las coladas.
- Mediante la simulación termodinámica, se ha demostrado que el nitrógeno, níquel y carbono son elementos que estabilizan la austenita en los aceros 16Cr-4.0Ni-0.30Cb (Nb)-4.0Cu.
- El análisis de segregación confirma la presencia de este fenómeno en las probetas analizadas, el carbono, azufre y nitrógeno, son los elementos que han mostrado un comportamiento de segregación.
- De acuerdo con los resultados obtenidos en la Figura 4.10 y 4.11 Y los resultados de la Figura 5.13, se podría esperar que ciertas zonas de la pieza presenten temperaturas de transformación martensítica heterogéneas, así como el porcentaje de austenita retenida.
- A diferencia de las ecuaciones reportadas en la literatura científica para el cálculo de Ms y Mf en ThermoCalc, es necesario primero determinar la composición austenítica a temperatura de solubilizado (ya que esta es la composición que transformará a martensita), para posteriormente realizar un nuevo cálculo con esta nueva composición como el sistema definido.
- Los resultados cualitativos obtenidos por DRX para el cálculo de austenita retenida, han mostrado la correlación que existe entre los especímenes estudiados vs las durezas obtenidas, mostrando un comportamiento diferente al esperado, esto puede deberse a que las durezas de los aceros 16Cr-4.0Ni-0.30Cb (Nb)-4.0Cu no están directamente relacionadas con los porcentajes de austenita retenida.
- Finalmente se concluye que, con el uso de la simulación termodinámica, es posible realizar un análisis completo para el desarrollo y diseño de una aleación.



## 7 Anexos

### 7.1 Anexo 1 Metodología experimental

#### 7.1.1.1 Simulación termodinámica

*Determinación de diagrama de equilibrio*

System Definer:

The screenshot displays the 'Configuration' window of the System Definer software. The title bar indicates the project name '1206703 BULK'. The 'Databases' section is set to 'TCFE10: Steels/Fe-Alloys v10.1'. The 'Elements' tab is active, showing a periodic table with several elements highlighted in blue: ZE, VA, I-, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Al, Si, P, S, Nb, Mo, W, and Fe. The 'Material' panel on the right shows the 'Material name' field and a list of elements with their mass percentages:

Element	Amount (Mass percent)
Fe	73.8305
C	0.0549
Mn	0.921
P	0.028
S	0.0074
Si	0.322

At the bottom of the window, there are buttons for 'Help', 'Add Predecessor', 'Perform Tree', and 'Create New Successor'.

# Equilibrium Calculator

Configuration Equilibrium Calculator 1

Conditions Functions Options

Composition unit Mass percent Switch to advanced mode

*Condition Definitions*

Temperature	Celsius	1000.0
Pressure	Atmospheres	1.0
System size	Mole	1.0
Composition	Fe	73.8305
Composition	C	0.0549
Composition	Mn	0.921
Composition	P	0.028
Composition	S	0.0074
Composition	Si	0.322
Composition	Ni	4.8
Composition	Cr	15.65
Composition	Mo	0.344
Composition	N	0.0453
Composition	V	0.0381
Composition	Nb	0.287
Composition	Ti	0.0044
Composition	Al	0.044
Composition	Cu	3.61
Composition	W	0.0134

*Calculation Type*

Single equilibrium  One axis  Grid  Phase diagram

*Axis Definitions*

Quantity	Min	Max	Step division	Type	Step Method
Temperature	25.0	1300	150.0	Linear - min no. of steps	Normal

Help Add Predecessor Perform Tree Create New Successor

## Plot Render

The image shows a software window titled "Configuration" for an "Equilibrium Diagram". The window has a standard Windows-style title bar with maximize, zoom, and close buttons. Below the title bar, there is a toolbar with five icons: "Save Diagram", "Show Triangular", "Show Grid", "Switch Axes", and "Retain Labels".

The main area of the window is titled "Equilibrium Calculator 1" and contains the following settings:

- Legend option:** Axis quantity (dropdown)
- Legend style:** None (dropdown)
- Flexible mode:** (dropdown)

The **X-axis** configuration includes:

- Axis variable:** Temperature (dropdown)
- Unit:** Celsius (dropdown)
- Axis type:** Linear (dropdown)
- Limits:** 25.0 to 1300.0 step 150.0 (input fields)
- Automatic scaling:** (unchecked checkbox)

The **Y-axis** configuration includes:

- Axis variable:** Amount of phase (dropdown)
- Normalization:** No normalization (dropdown)
- Phases:** All phases (dropdown)
- Unit:** Mole (dropdown)
- Axis type:** Linear (dropdown)
- Limits:** 0.0 to 1.0 step 0.1 (input fields)
- Automatic scaling:** (checked checkbox)

At the bottom of the configuration area, there are three small circular icons: a green plus sign, a grey circle, and a white checkmark.

The bottom toolbar contains the following buttons from left to right:

- Help (with a question mark icon)
- File (with a document icon)
- ← Add Predecessor (with a left arrow icon)
- Perform (with a play icon)
- Create New Successor (with a right arrow icon)

## Determinación de fases presentes

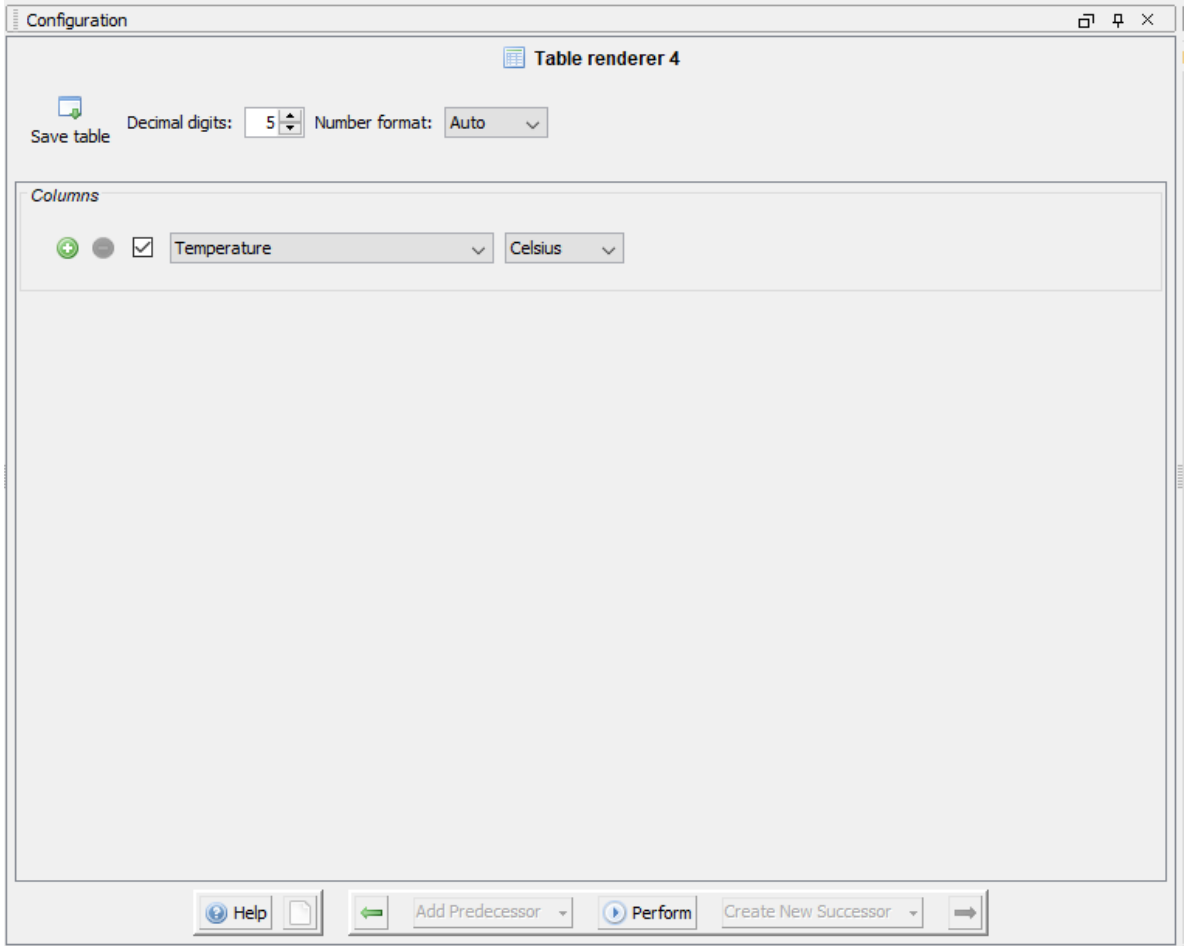
### Equilibrium Calculator

The screenshot shows the 'Configuration' window of the Equilibrium Calculator. The window title is 'Configuration' and it contains a 'real' icon. The interface is divided into several sections:

- Conditions:** Includes tabs for 'Conditions', 'Functions', and 'Options'. The 'Composition unit' is set to 'Mass percent'.
- Composition Table:** A table with 7 rows, each representing a different element's composition. The values are as follows:

Element	Composition (Mass percent)
N	0.0453
V	0.0381
Nb	0.287
Ti	0.0044
Al	0.044
Cu	3.61
W	0.0134

- Calculation Type:** Includes radio buttons for 'Single equilibrium' (selected), 'One axis', 'Grid', and 'Phase diagram'.
- Bottom Bar:** Contains buttons for 'Help', 'Add Predecessor', 'Perform Tree', and 'Create New Successor'.



## Determinación de temperaturas de transformación

Configuration

Property Model Calculator 1

Composition unit: Mass fraction

Condition Definitions

Temperature	Celsius	1050
Composition	Fe	0.74768848
Composition	Cr	0.1549
Composition	Ni	0.04871
Composition	Cu	0.03027
Composition	Mn	0.00821
Composition	Mo	0.00461
Composition	Si	0.00321
Composition	W	5.9E-4
Composition	V	5.8E-4
Composition	Nb	3.0E-4
Composition	P	2.7E-4
Composition	Al	2.4E-4
Composition	N	2.2E-4

General Models

- Coarsening
- Driving force
- Equilibrium
- Interfacial energy
- Liquidus and solidus temperature
- Phase transition
- Yield strength

Steel Models

- Martensite fractions
- Martensite temperatures
- Pearlite

Help | Add Predecessor | Perform | Create New Successor

Configuration

Property Model Calculator 1

Composition	Al	2.4E-4
Composition	N	2.2E-4
Composition	C	2.0E-4
Composition	S	9.4375E-7
Composition	Ti	5.76162E-7

Martensite fractions | Martensite temperatures

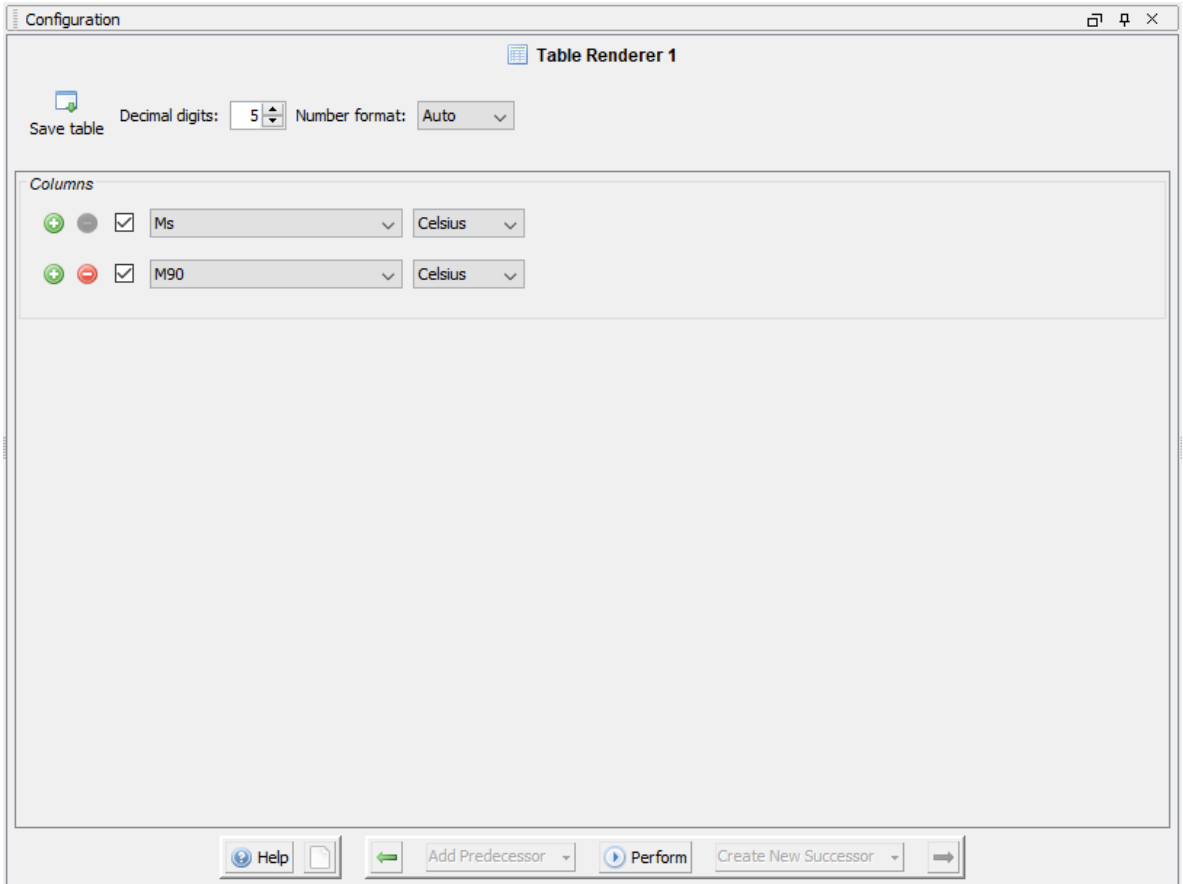
Configuration | Description

Intercritical annealing	No
Grain size [um]	100.0
Parent phase Gibbs energy addition [J/mol]	0.0

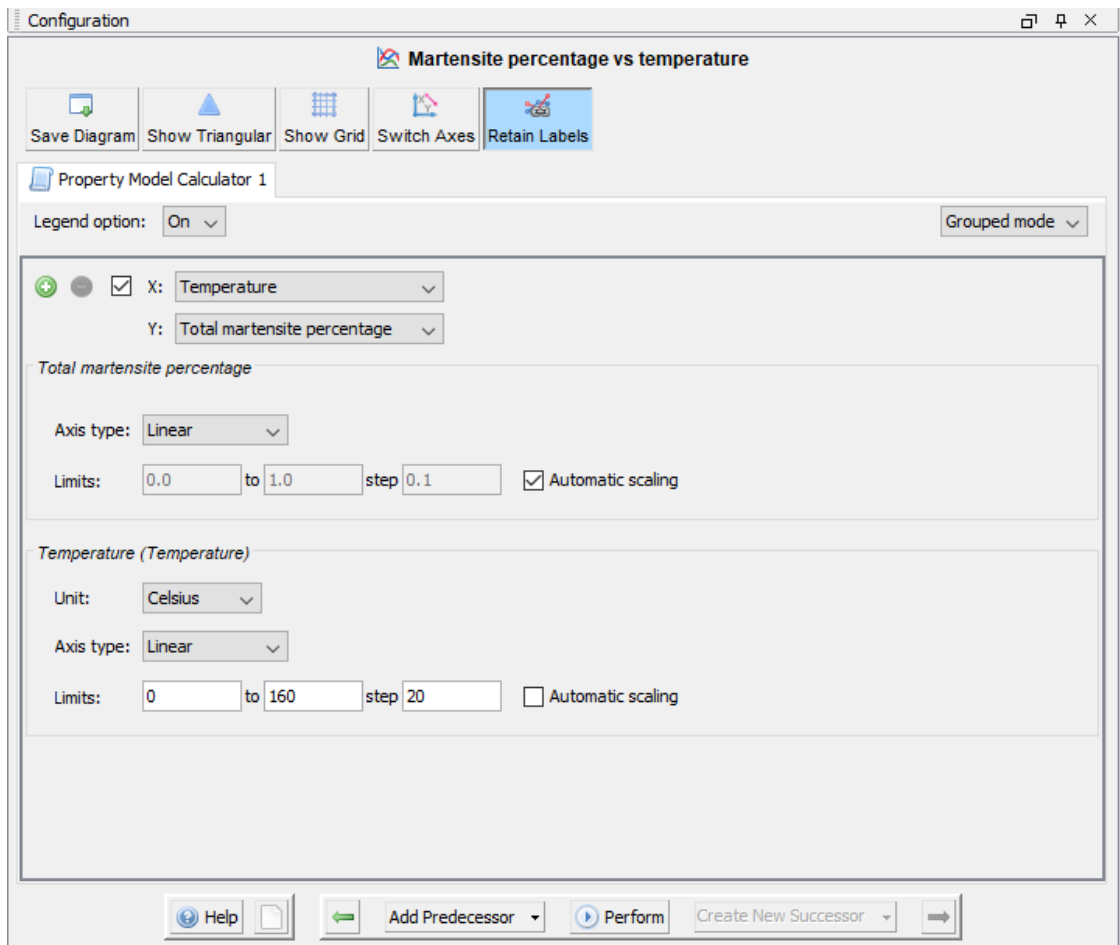
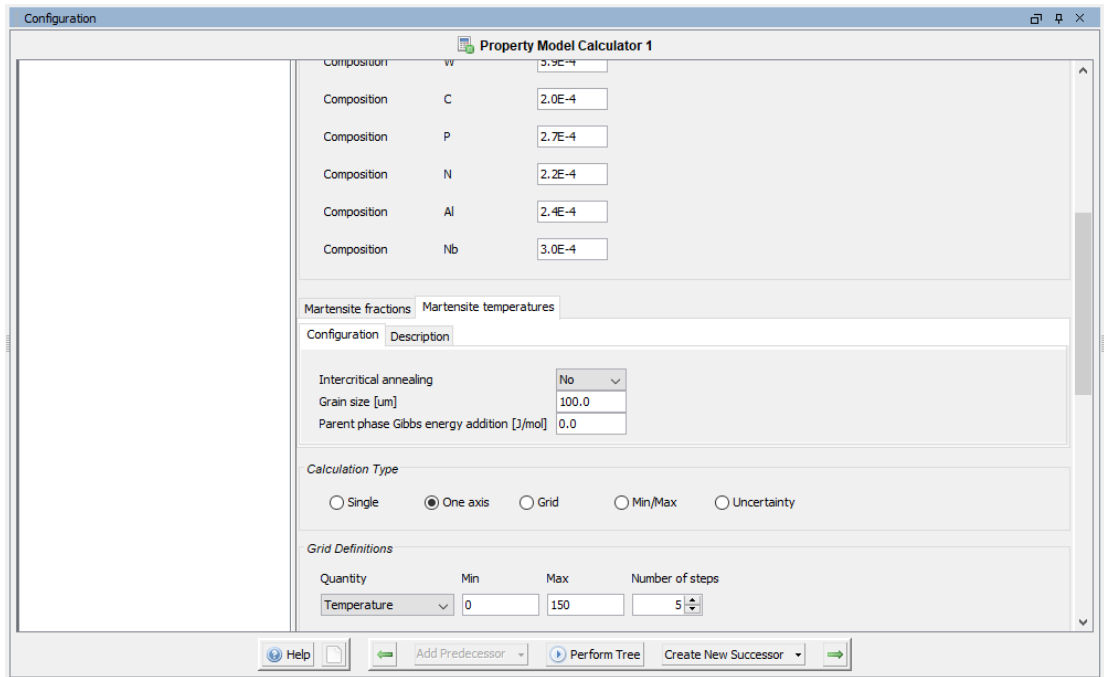
Calculation Type

Single  One axis  Grid  Min/Max  Uncertainty

Help | Add Predecessor | Perform | Create New Successor

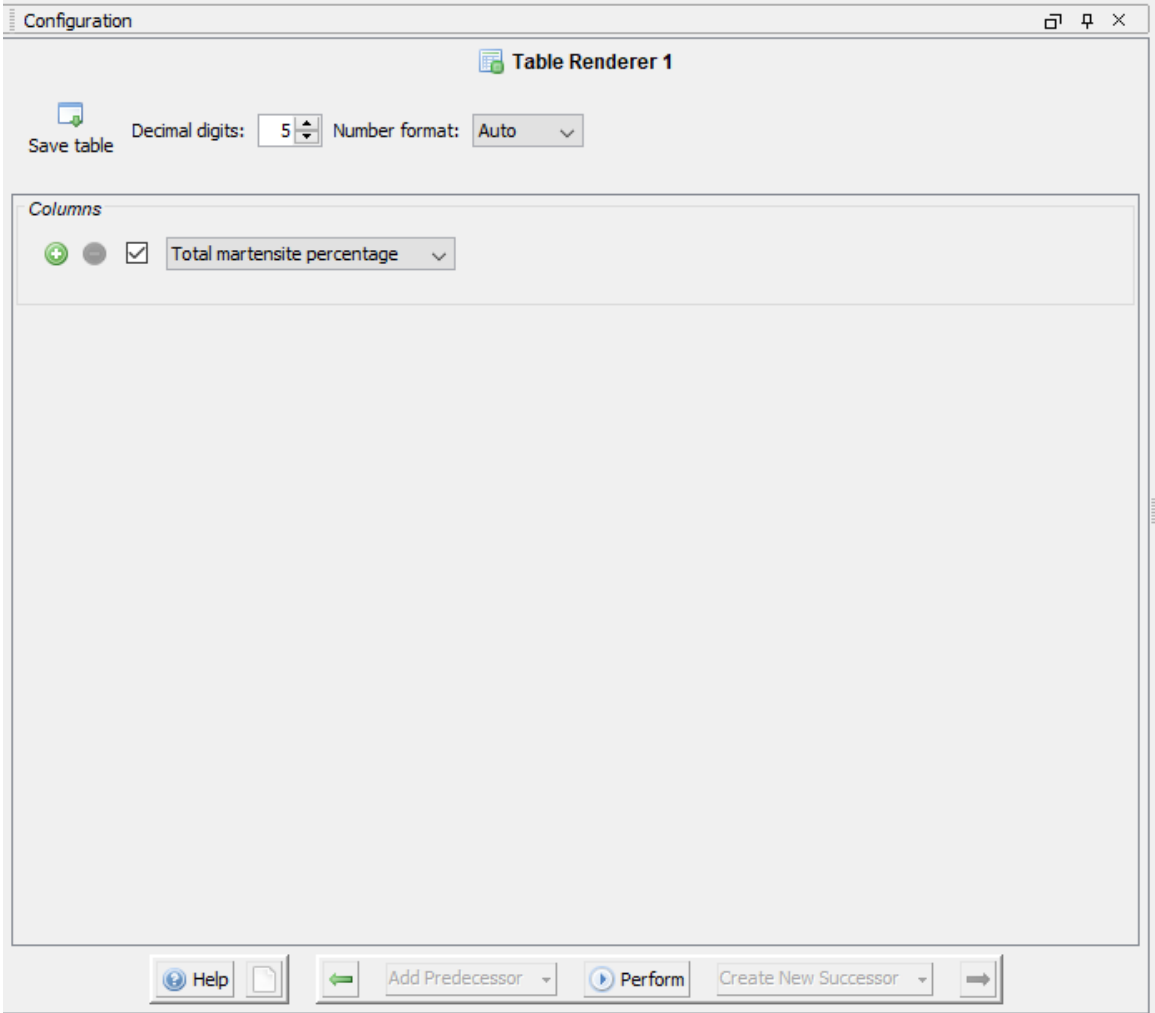


*Gráfica de transformación martensítica*





*Tabla de datos grafica transformación martensítica*



## Tratamiento de envejecido

### Determinación de fases que precipitarán durante el envejecido

Configuration Equilibrium Calculator 1

Conditions Functions Options

Composition unit: Mass fraction Switch to advanced mode

Condition Definitions

Temperature	Celsius	540
Pressure	Atmospheres	1.0
System size	Mole	1.0
Composition	Fe	0.74452000
Composition	Cr	0.1541
Composition	Ni	0.04871
Composition	Cu	0.03264
Composition	Mn	0.00865
Composition	Mo	0.00646
Composition	Si	0.00275
Composition	V	4.3E-4
Composition	W	4.0E-4
Composition	C	3.5E-4

Help Add Predecessor Perform Tree Create New Successor

Configuration Equilibrium Calculator 1

Conditions Functions Options

Composition unit: Mass fraction Switch to advanced mode

Composition	V	4.3E-4
Composition	W	4.0E-4
Composition	C	3.5E-4
Composition	P	2.8E-4
Composition	N	2.5E-4
Composition	Al	2.4E-4
Composition	Nb	2.2E-4

Calculation Type

Single equilibrium  One axis  Grid  Phase diagram

Help Add Predecessor Perform Tree Create New Successor

Definición de fases

**FCC\_A1** ✕

Select major constituent(s) on each sublattice.

Sublattice 1

Al  Cr  Cu  Fe  Mn  Mo  Nb  Ni  P  Si  V

Sublattice 2

C  N  VA

< \_\_\_\_\_ >

Status	Name ^	TCFE10	MOBFE5
Entered ▾	DICTRA_FCC_A1#2	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Entered ▾	ETA_M5SIN	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Entered ▾	FCC_A1	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
Entered ▾	FCC_A1#2	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
Entered ▾	FCC_A1#3	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
Entered ▾	FCC_A1#4	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
Entered ▾	FCC_L12	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
		<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

Configuration **PrismaAusteniteComp**

Databases  
 TCFE10: Steels/Fe-Alloys v10.1  
 MOBFE5: Steels/Fe-Alloys Mobility v5.0

Package: -----

Elements Species Phases and Phase Constitution Components Data Sources Description

Periodic Table Alphabetic List

Material  
 Material name: 15-5PH Austenite  
 The composition has changed.  
 Amount: Mass fraction

Fe	0.74452
Cr	0.1541
Ni	0.04871
Cu	0.03264
Mn	0.0086E
Mo	0.0064E

Buttons: Help, Add Predecessor, Perform Tree, Create New Successor

Configuration **Precipitation Calculator 5**

Conditions Options

Composition S: 9.4375E-7  
 Composition Ti: 5.76162E-7

Matrix Phase  
 Phase: BCC\_A2

Precipitate Phase  
 Phase: FCC\_A1#2  
 Nucleation sites: Bulk  Calculate from matrix settings: 8.603059285714286E28 m<sup>-3</sup>  
 Interfacial energy: Calculated with prefactor 1.0

Calculation Type  
 Isothermal  Non-isothermal  TTT diagram  CCT Diagram  
 Temperature: Min: 0 Max: 1300 Celsius  
 Cooling rate(s): 0.01 0.1 1.0 10.0 100.0 1000.0 °C/s  
 Stop criteria: Volume fraction of phase 1.0E-4

Buttons: Help, Add Predecessor, Pause, Create New Successor

Configuration □ 🔍 ×

CCT Precipitados de Cu

Save Diagram Show Triangular Show Grid Switch Axes Retain Labels

Precipitation Calculator 4

Legend option: On ▾

FCC\_A1#4 (Bulk)

*Temperature Y-axis*

Unit: Celsius ▾

Axis type: Linear ▾

Limits: 500.0 to 3000.0 step 250.0  Automatic scaling

*Time X-axis*

Unit: Seconds ▾

Axis type: Logarithmic 10 ▾

Limits: 0.0 to 1.0 step 0.1  Automatic scaling

Help Add Predecessor ▾ Perform Create New Successor ▾

## 7.1.2 Difracción de Rayos X

*Código para filtro de señales e integrales de los picos de difracción.*

```
Live Editor - C:\Users\analaura.hernandez\Documents\MATLAB\E4martensita.mlx
E4martensita.mlx x temperaturas de transformacion martensitica tres coladas.mlx x patron de difraccion compacto.mlx x +
1 % clc;
2 % clear all;|
3 % close all;
4 % data=xlsread("DRX.xlsx");
5 % Fs=100; %76 datos por 20
6 % Angle=data(:,1);
7 % % E1 = data(:,2);
8 % % E2= data(:,4);
9 % % E3=data(:,6);
10 % E4=data(:,8)
11 % % plot(Angle,E3)
12 % % title("DRX 364-036-20")
13 % % ylabel("Intensidad");
14 % % xlabel("2 theta")
15 % % % figure(1);
16 % % plot(Angle, E2);
17 % % title("DRX 71-00-21")
18 % % ylabel("Intensidad");
19 % % xlabel("2 theta")
20 % % plot(Angle, E3);
21 % % title("DRX 66-001-21")
22 % % ylabel("Intensidad");
23 % % % xlabel("2 theta")
24 % plot(Angle, E4);
25 % title("DRX 66-001-21")
26
```

```
Live Editor - C:\Users\analaura.hernandez\Documents\MATLAB\E4martensita.mlx
E4martensita.mlx x temperaturas de transformacion martensitica tres coladas.mlx x patron de difraccion compacto.mlx x +
24 % plot(Angle, E4);
25 % title("DRX 66-001-21")
26 % ylabel("Intensidad");
27 % %
28 % % % xlabel("2 theta")
29 % % % plot(Angle,E1)
30 % % % hold on
31 % % % plot(Angle, E2);
32 % % % plot(Angle, E3);
33 % plot(Angle, E4);
34 % ylabel("Intensidad");
35 % xlabel("2 theta")
36 % hold off
37 % %
38 % %%%PROCESAMIENTO DE LA SEÑAL DE CORRIENTE%%
39 %
40 % nfft=length(E4); %Cantidad de datos de mi señal E1
41 % nfft=2^nextpow2(nfft); %Para facil cálculo de la transformada
42 %
43 % %PARA VISUALIZAR LA SEÑAL CON RUIDO EN EL DOMINIO DE LA FRECUENCIA:
44 % fy=fft(E4,nfft2); % Transformada de E1
45 % fy=fy(1:nfft2/2);% Transformada de mi señal dividida en dos (Eje vertical en el dominio de la frecuencia)
46 % xfft=Fs*(0:nfft2/2-1)/nfft2; %Eje horizontal 0 eje de frecuencias
47 %
48 % %METODO CONVOLUCION FILTRO FIR1 DE LA SEÑAL ANGLE VS INTENSIDAD:
49 %
50 % cut_off=50/Fs/2;%Frecuencia de corte normalizada para filtro fir1=0.3 Hertz
```

```

Live Editor - C:\Users\analaura.hernandez\Documents\MATLAB\E4martensita.mlx
E4martensita.mlx  temperaturas de transformacion martensitica tres coladas.mlx  patron de difraccion compacto.mlx  +
51  % order=22; surgen del FIR1
52  %
53  % h=fir1(order,cut_off); %filtro fir1
54  %
55  % con=conv(E4,h,'same'); %SEÑAL SIN RUIDO
56  %
57  % %PARA VISUALIZAR EL FILTRO FIR1 EN EL DOMINIO DE LA FRECUENCIA:
58  %
59  % fh=fft(h,nfft2);% transformada del filtro FIR1 en el dominio de la frecuencia con una longitud
60  % fh=fh(1:nfft2/2); %La mitad de la transformada del filtro FIR1 en el dominio de la frecuencia
61  %
62  % %PARA VISUALIZAR LA SEÑAL SIN RUIDO DE LA PRIMERA DERIVADA EN EL DOMINIO DE LA FRECUENCIA:
63  %
64  % fcon=fft(con,nfft2); % Transformada de mi señal limpia
65  % fcon=fcon(1:nfft2/2);% Transformada de mi señal limpia dividida en dos
66  %
67  % % % %
68  % figure(2);
69  % subplot(2,3,1);
70  % plot(xfft,abs(fy/max(fy)), 'm');hold on;plot(xfft,abs(fh/max(fh)), 'r');
71  % axis([0 5 0 1]);
72  % xlabel('Frecuencia(hertz)');
73  % ylabel('Magnitud');
74  % title("DRX 66-001-21");
75  % subplot(2,3,2);
76  % plot(Angle,E4);hold on;plot(Angle,con, 'm');

```

```

E4martensita.mlx  temperaturas de transformacion martensitica tres coladas.mlx  patron de difraccion compacto.mlx  +
77  % % % plot(Angle, E1);
78  % axis([50.92 51.20 850 8900]);
79  % xlabel('2 theta(grados)');
80  % ylabel('Intensidad ');
81  % title("DRX 66-001-21");
82  % subplot(2,3,3);
83  % plot(Angle,E4);hold on;plot(Angle,con, 'm');
84  % % % plot(Angle, E3);
85  % axis([50.92 51.51 1000 1600]);
86  % xlabel('2 theta(grados)');
87  % ylabel('Intensidad ');
88  % title("DRX 66-001-21");
89  % subplot(2,3,4);
90  % plot(Angle,E4);hold on;plot(Angle,con, 'm');
91  % % % plot(Angle, E3);
92  % axis([58 61 700 950]);
93  % xlabel('2 theta(grados)');
94  % ylabel('Intensidad ');
95  % title("DRX 66-001-21");
96  % subplot(2,3,5);
97  % plot(Angle,E4);hold on;plot(Angle,con, 'm');
98  % % % plot(Angle, E3);
99  % axis([75 79 700 1200]);
100 % xlabel('2 theta(grados)');
101 % ylabel('Intensidad ');
102 % title("DRX 66-001-21");
103 % subplot(2,3,6);

```

```

E4martensita.mlx x temperaturas de transformacion martensitica tres coladas.mlx x patron de difraccion compacto.mlx x +
104 % % plot(Angle,E4);hold on;plot(Angle,con,'m');
105 % % plot(Angle, E3);
106 % % axis([98 102 700 1700]);
107 % % xlabel('2 theta(grados)');
108 % % ylabel('Intensidad ');
109 % % title("DRX 66-001-21");
110 % % plot(Angle,E4);hold on;plot(Angle,con,'m');
111 % %
112 % %
113 % % FIGURA 3 AUSTENITA
114 % figure(3);
115 % subplot(2,1,1);
116 % plot(xfft,abs(fy/max(fy)), 'm');hold on;plot(xfft,abs(fh/max(fh)), 'r');
117 % axis([0 5 0 1]);
118 % xlabel('Frecuencia(hertz)');
119 % ylabel('Magnitud');
120 % title("DRX 66-001-21");
121 % subplot(2,1,2);
122 % plot(Angle,E4);hold on;plot(Angle,con,'m');
123 % plot(Angle, E2);
124 % axis([51 52 1000 1600]);
125 % xlabel('2 theta(grados)');
126 % ylabel('Intensidad ');
127 % title("DRX 66-001-21");
128 % %
129 % figure(4);
130 % subplot(2,1,1);
131 % plot(xfft,abs(fy/max(fy)), 'm');hold on;plot(xfft,abs(fh/max(fh)), 'r');

```

```

132 % subplot(2,1,1);
131 % plot(xfft,abs(fy/max(fy)), 'm');hold on;plot(xfft,abs(fh/max(fh)), 'r');
132 % axis([0 5 0 1]);
133 % xlabel('Frecuencia(hertz)');
134 % ylabel('Magnitud');
135 % subplot(2,1,2);
136 % title("DRX 66-001-21");
137 % plot(Angle,E4);hold on;plot(Angle,con,'m');
138 % plot(Angle, E4);
139 % axis([52 53 7000 9700]);
140 % xlabel('2 theta(grados)');
141 % ylabel('Intensidad ');
142 % title("DRX 66-001-21");
143 % %
144 % % % %

```

```

Live Editor - C:\Users\analaura.hernandez\Documents\MATLAB\E4martensita.mlx
E4martensita.mlx x temperaturas de transformacion martensitica tres coladas.mlx x patron de difraccion compacto.mlx x +
146 % % figure(5);
147 % % subplot(2,1,1);
148 % % plot(xfft,abs(fy/max(fy)), 'm');hold on;plot(xfft,abs(fh/max(fh)), 'r');
149 % % axis([0 5 0 1]);
150 % % xlabel('Frecuencia(hertz)');
151 % % ylabel('Magnitud');
152 % % subplot(2,1,2);
153 % % title("DRX 71-00-21");
154 % % plot(Angle,E2);hold on;plot(Angle,con,'m');
155 % % plot(Angle, E2);
156 % % axis([58 61 700 950]);
157 % % xlabel('2 theta(grados)');
158 % % ylabel('Intensidad ');
159 % % title("DRX 71-00-21");
160 % %
161 % % figure(6);
162 % % subplot(2,1,1);
163 % % plot(xfft,abs(fy/max(fy)), 'm');hold on;plot(xfft,abs(fh/max(fh)), 'r');
164 % % axis([0 5 0 1]);
165 % % xlabel('Frecuencia(hertz)');
166 % % ylabel('Magnitud');
167 % % subplot(2,1,2);
168 % % title("DRX 71-00-21");
169 % % plot(Angle,E2);hold on;plot(Angle,con,'m');
170 % % plot(Angle, E2);
171 % % axis([75 79 700 1200]);
172 % % xlabel('2 theta(grados)');

```



```

175 % % %
176 % % % figure(7);
177 % % % subplot(2,1,1);
178 % % % plot(xfft,abs(fy/max(fy)), 'm');hold on;plot(xfft,abs(fh/max(fh)), 'r');
179 % % % axis([0 5 0 1]);
180 % % % xlabel('Frecuencia(hertz)');
181 % % % ylabel('Magnitud');
182 % % % title("DRX 71-00-21");
183 % % % subplot(2,1,2);
184 % % % plot(Angle,E2);hold on;plot(Angle,con, 'm');
185 % % % plot(Angle, E2);
186 % % % axis([98 102 700 1700]);
187 % % % xlabel('2 theta(grados)');
188 % % % ylabel('Intensidad ');
189 % % % title("DRX 71-00-21");
190 % % %
191 % % %
192 % % % figure(8);
193 % % % plot(Angle,E2);hold on;plot(Angle,con, 'm');
194 % % % plot(Angle, E2);
195 % % % axis([98 102 700 1700]);
196 % % % xlabel('2 theta(grados)');
197 % % % ylabel('Intensidad ');
198 % % % title("DRX 71-00-21");

```

```

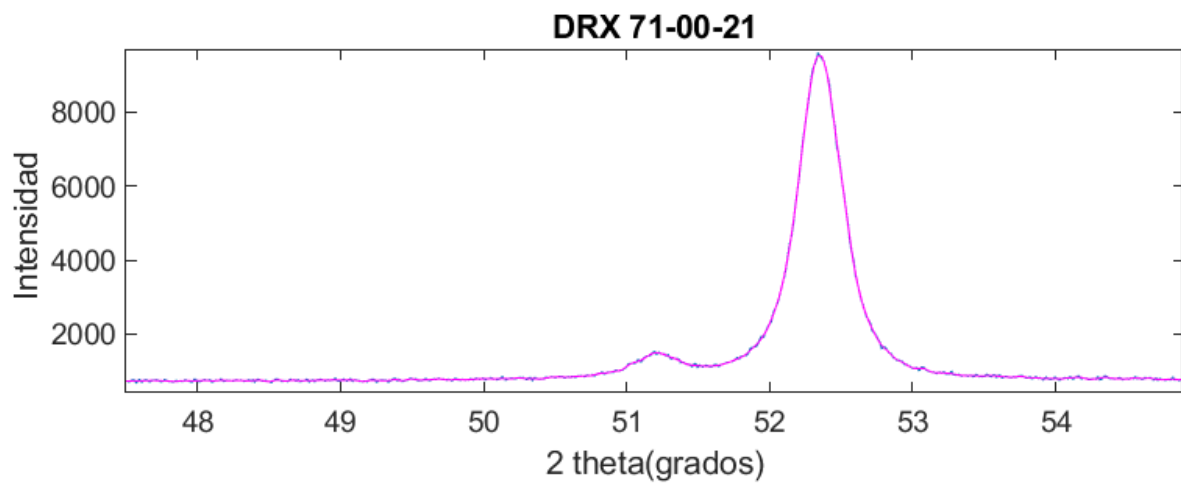
Live Editor - C:\Users\analaura.hernandez\Documents\MATLAB\E4martensita.mlx
E4martensita.mlx x temperaturas de transformacion martensitica tres coladas.mlx x patron de difraccion compacto.mlx x +
199 % % %
200 % % % figure(9);
201 % % % plot(Angle,con, 'm');
202 % % % plot(Angle, E2);
203 % % % axis([87 93 700 905]);(volver con los parametros anteriores)
204 % % % xlabel('2 theta(grados)');
205 % % % ylabel('Intensidad ');
206 % % % title("DRX 71-00-21");
207 % % %
208 % % % figure(10);
209 % % % plot(Angle,con, 'm');
210 % % % plot(Angle, E2);
211 % % % axis([87 93 700 900]);
212 % % % xlabel('2 theta(grados)');
213 % % % ylabel('Intensidad ');
214 % % % title("DRX 71-00-21");
215 %
216 % xlsxwrite('E17006021Filtrografaustenita.xlsx',[Angle,con]);
217
218 datos=con(1280:1367);
219 % max=max(datos);
220 % % CALCULO DE PENDIENTE
221 Int=con-con(1367,1);
222 Intensidad3=Int(1280:1367);
223
224 angulo3=Angle/2;
225 Theta=angulo3(1280:1367);

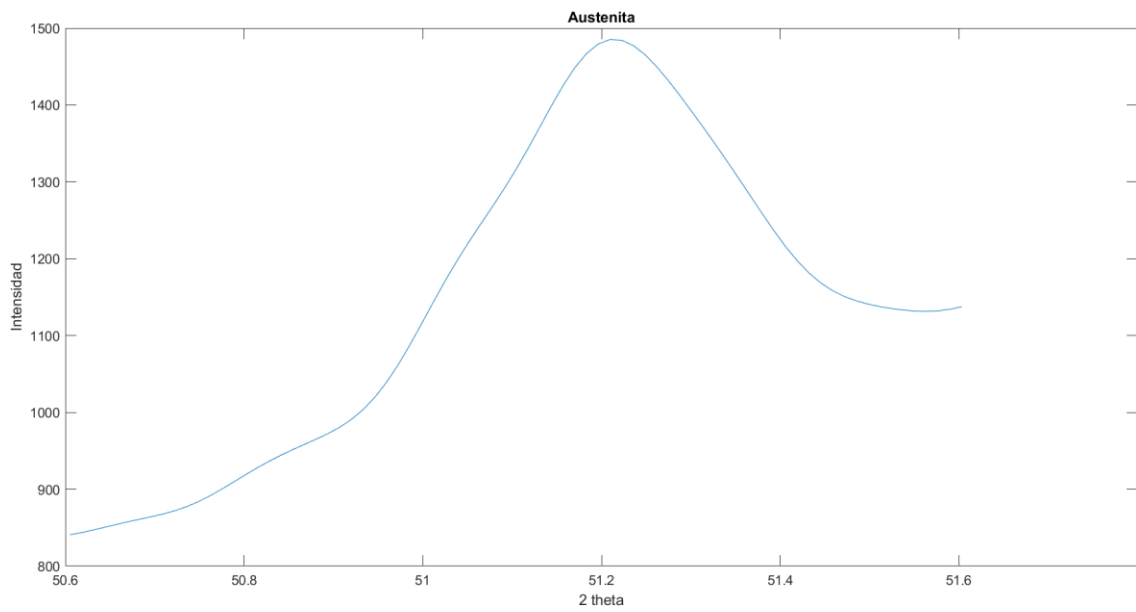
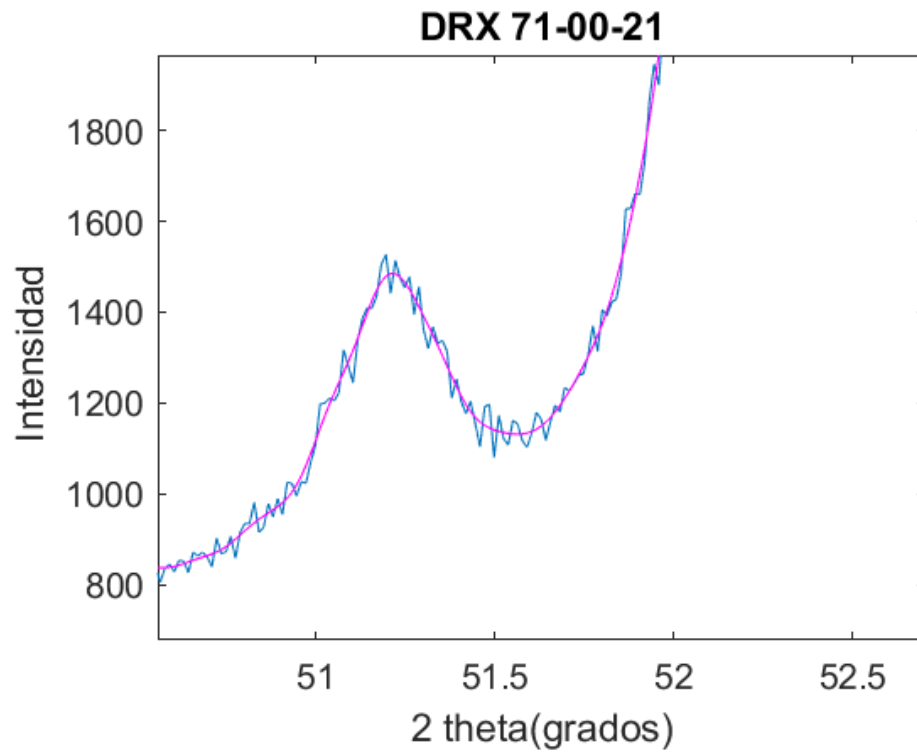
```

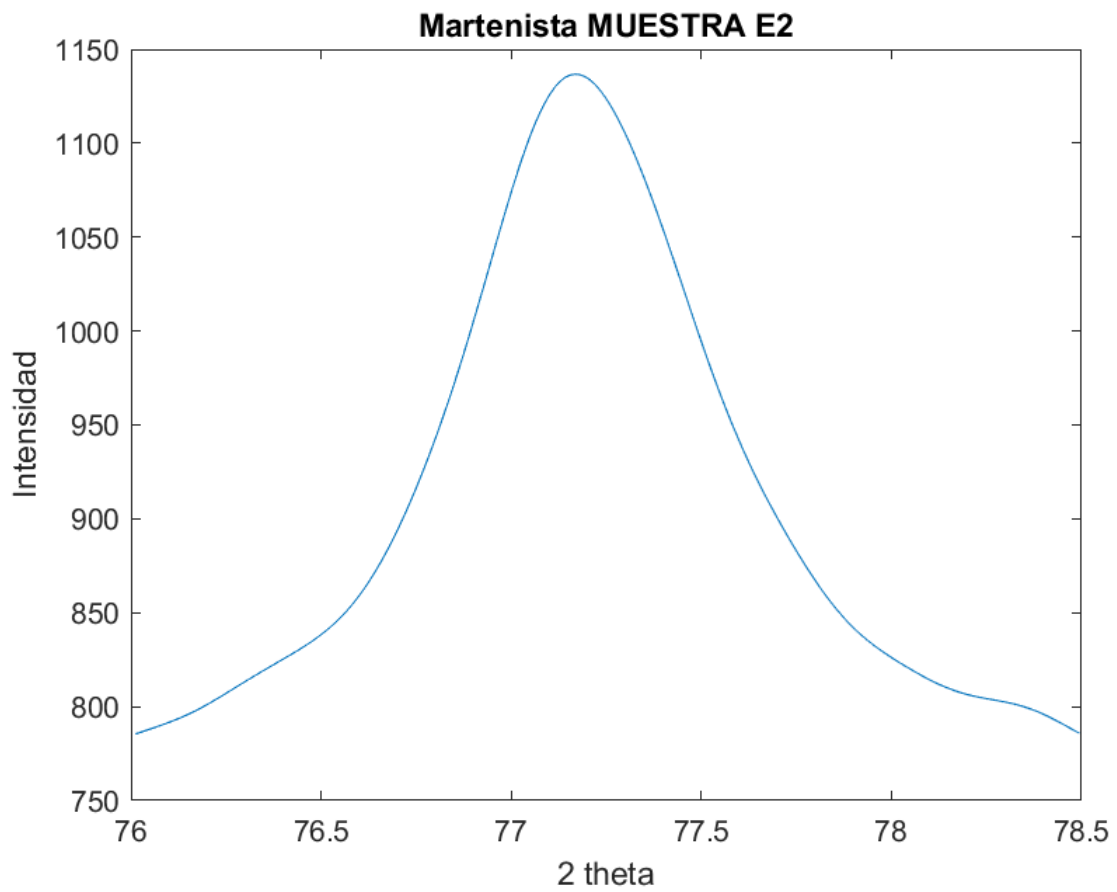
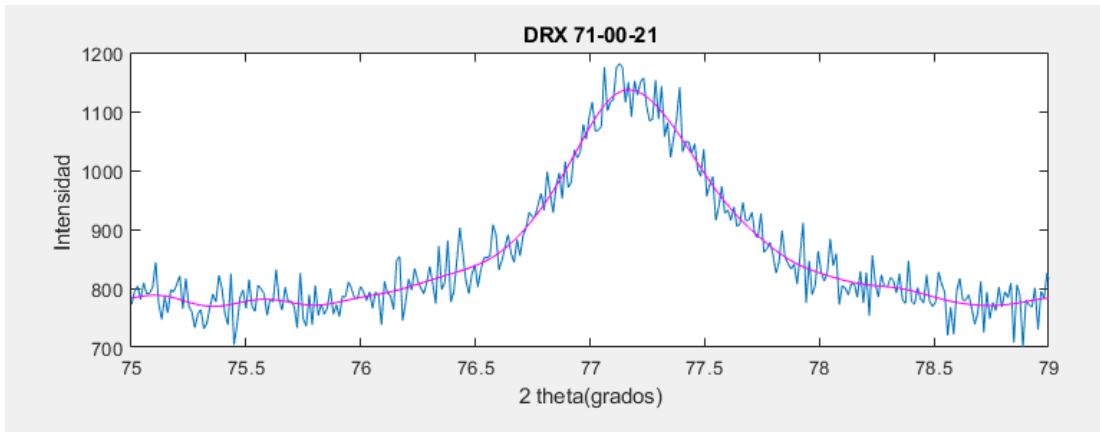
```

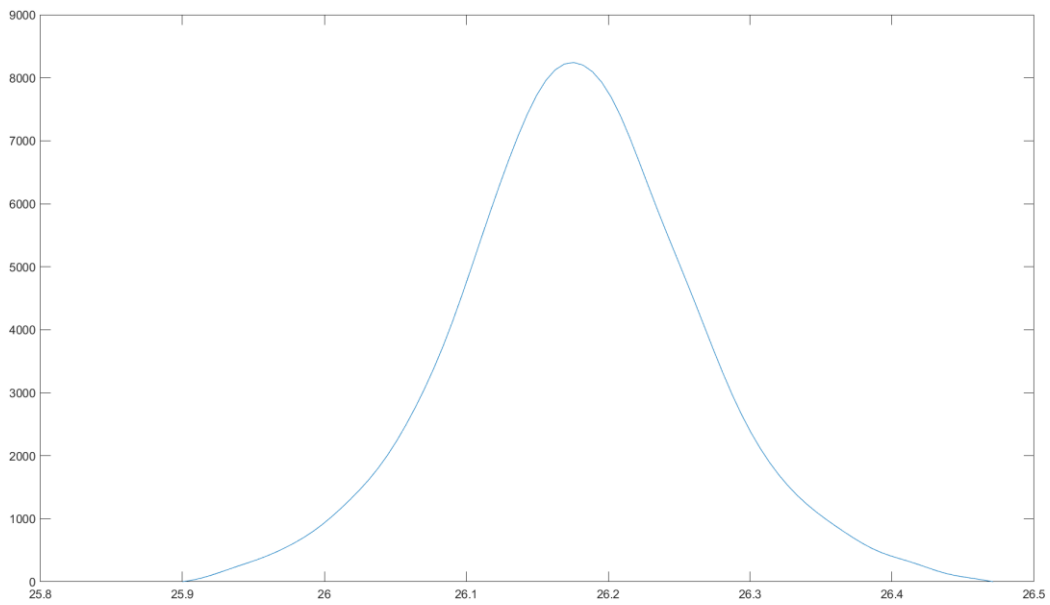
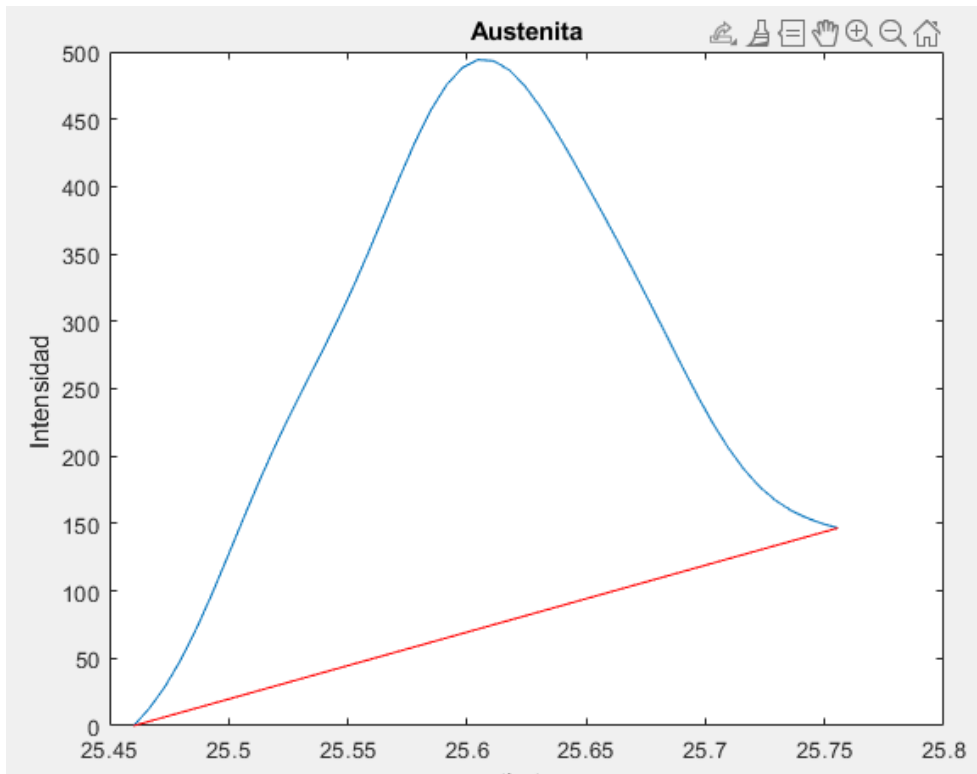
Live Editor - C:\Users\analaura.hernandez\Documents\MATLAB\E4martensita.mlx
E4martensita.mlx  temperaturas de transformacion martensitica tres coladas.mlx  patron de difraccion compacto.mlx  +
226
227 Y1=Intensidad3(1,1);
228 Y2=Intensidad3(88,1);
229 X1=Theta(1,1);
230 X2=Theta(88,1);
231 m=(Y2-Y1)/(X2-X1);
232 % ecuacion de la recta punto-pendiente
233 % Y-Y1=m(X-X1)
234 % Y=m*(X-X1);
235 b=Y1-m*X1;
236 % Ecuación de la recta
237 Y=m*(Theta)+b;
238
239 % P1=[X1 Y1];P2=[X2 Y2];
240 % plot(Theta,Intensidad3);
241 % hold on;
242 % P1=[X1 Y1];P2=[X2 Y2];
243 % plot([P1(1) P2(1)],[P1(2) P2(2)],'r');
244 % hold off;
245 % xlabel('theta');
246 % ylabel('Intensidad ');
247 % title("Austenita");
248 %% RESTA DE LA CURVA VS ECUACION DE LA PENDIENTE
249 Valores=Intensidad3-Y;
250 plot(Theta,Valores);

```









### E1 70-068-21

Id matlab	Parámetro de filtro	Fase	Rango 2theta	Valor de la integral
Qgraf3E2 7006821	20/45	Austenita	50.97 A 51.40	751.8826
			Valor 2 theta: 51.22 Valor theta 25.61	5.97
			Plano: 111	
Qgraf4E2	50/22	Martensita	51.799 a 52.94	4740.5 (4.7405e+03)
			Valor 2theta: 52.32 Valor theta :26.16 (radianes)	1482
			Plano 110	

### E2 71-00-21

Id matlab	Parámetro de filtro	Fase	Rango 2theta	Valor de la integral
Qgraf3E2	30/30	Austenita	50.92 A 51.51	751.8826
			Valor 2 theta: 51.20 Valor theta 25.60	61.4757
			Plano: 111	
Qgraf4E2	50/22	Martensita	51.799 a 52.94	4740.5 (4.7405e+03)
			Valor 2theta: 52.35 Valor theta :26.175 (radianes)	1634.0
			Plano 110	

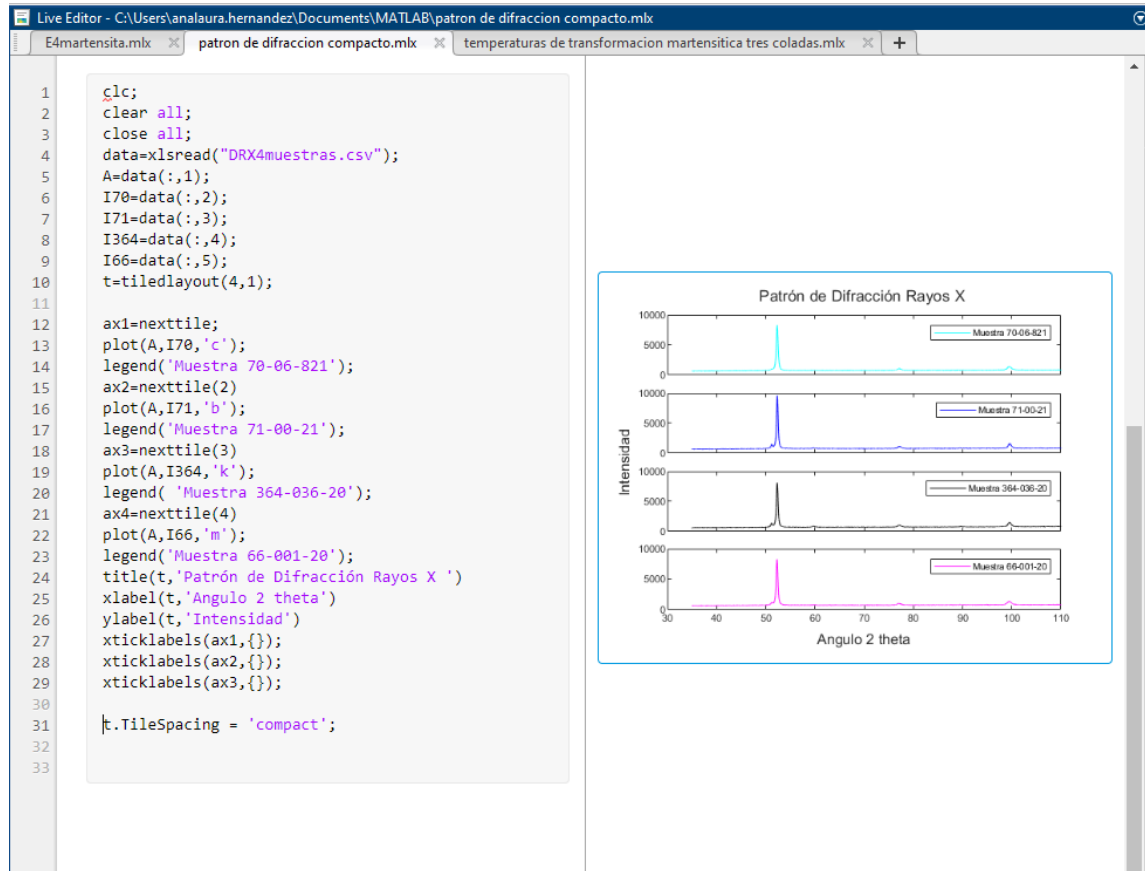
**E3 364-036-21**

<b>Id matlab</b>	<b>Parámetro de filtro</b>	<b>Fase</b>	<b>Rango 2theta</b>	<b>Valor de la integral</b>
Qgraf3E2	30/30	Austenita	50.97 A 51.40 Valor 2 theta: 25.58 Valor theta : 51.15 Plano: 111	39.75
Qgraf4E2	50/22	Martensita	51.799 a 52.94 Valor 2theta: 52.33 Valor theta: 26.17 (radianes) Plano 110	1435.3

**E4 66-001-21**

<b>Id matlab</b>	<b>Parámetro de filtro</b>	<b>Fase</b>	<b>Rango 2theta</b>	<b>Valor de la integral</b>
Qgraf3E2	19/47	Austenita	50.97 A 51.40 Valor 2 theta: 51.20 Valor theta: 25.60 Plano: 111	15.9315
Qgraf4E2	50/22	Martensita	51.799 a 52.94 Valor 2theta: 52.28 Valor theta:26.14 (radianes) Plano 110	1443.3

## Códigos para graficar el patrón de difracción





*Cálculo de fracción de austenita*

E2 71-001-21								
	<i>a</i>	<i>v</i>	$\Theta$	$F^2$	<i>P</i>	<i>L</i>	$e^{-2M}$	<i>I</i>
Martensita (1 1 0)	2.8664 Å	23.55	26.16	730	12	7.87	0.958	1634
Austenita (1 1 1)	3.60 Å	46.66	25.60	2951	8	8.27	0.96	61.4757

Donde:

*a* = parámetro de red, obtenido de las cartas cristalográfica (00-005-0717) y (00-006-0696),

*V* = volumen de la celda unitaria, obtenido de las cartas cristalográfica (00-005-0717) y (00-006-0696),

$\Theta$  = ángulo theta, obtenido de los valores de difracción de rayos x y cartas cristalográficas cristalográfica (00-005-0717) y (00-006-0696),

*P* = factor de multiplicidad, obtenido de libro B.D. Cullity pagina 633 [60].

$e^{-2M}$  = Valor obtenido de fuente [40]

*F* = factor estructural obtenido de fuente [40]

*I<sub>γ</sub>*, *I<sub>α</sub>* = Integrales de las intensidades para el plano (1 1 0) y (1 1 1), valores calculados en Matlab.

*L* = Calculo de factor de polarización Lorentz:

$$L_{\alpha} = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} = \frac{1 + \cos^2(53.35)}{\sin^2(26.175) \cos(26.175)} = \underline{7.87}$$

$$L_{\gamma} = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} = \frac{1 + \cos^2(51.20)}{\sin^2(25.60) \cos(25.60)} = \underline{8.27}$$

*R* =

$$R_{\alpha} = \frac{F^2 P L e^{-2M}}{a^2} = (1/25.55^2) (730)(12)(7.87)(0.958) = \underline{101.08}$$

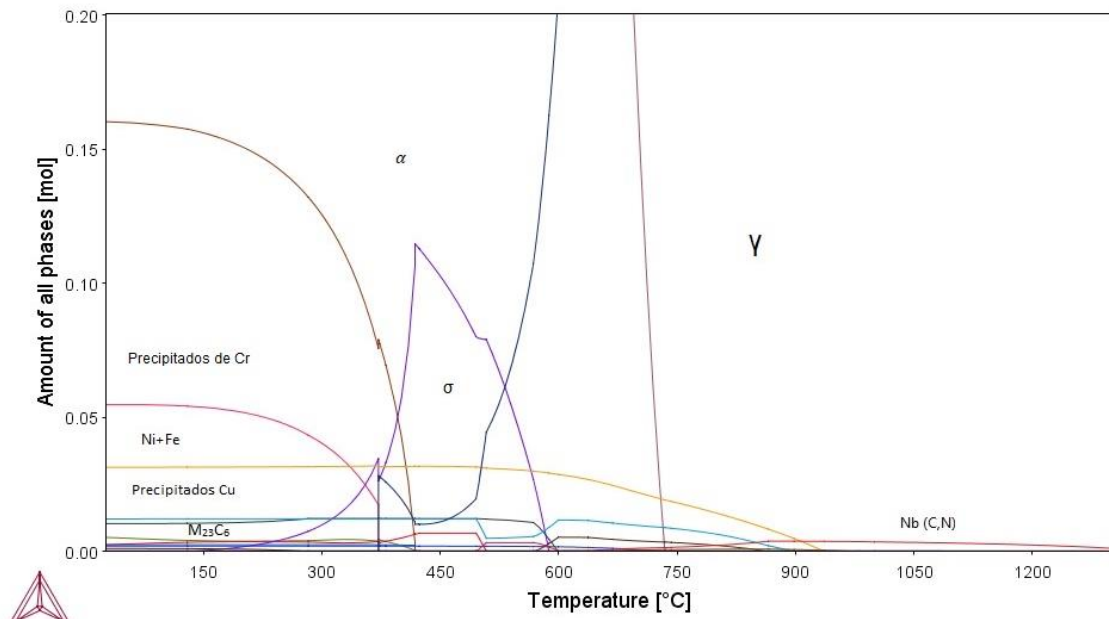
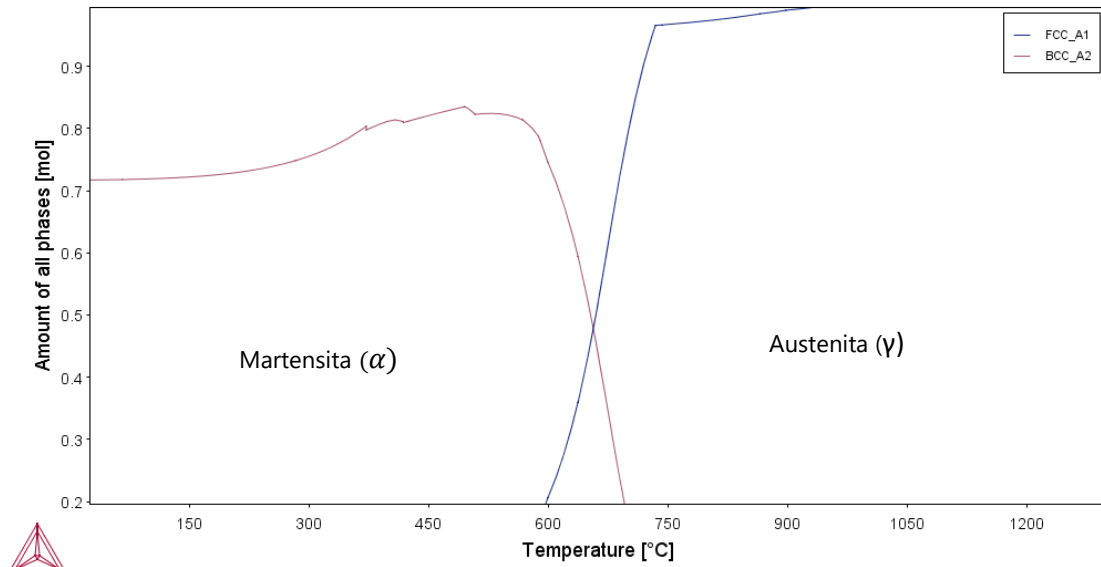
$$R_{\gamma} = \frac{F^2 P L e^{-2M}}{a^2} = (1/46.66^2) (2951)(8)(8.27)(0.96) = \underline{88.59}$$

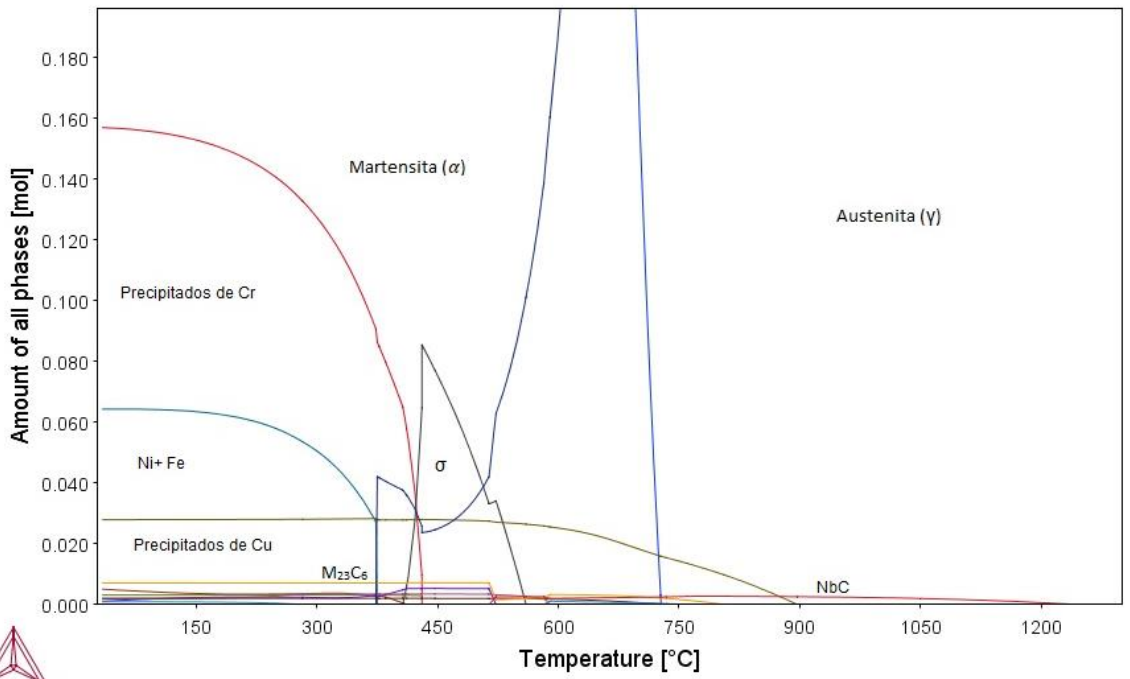
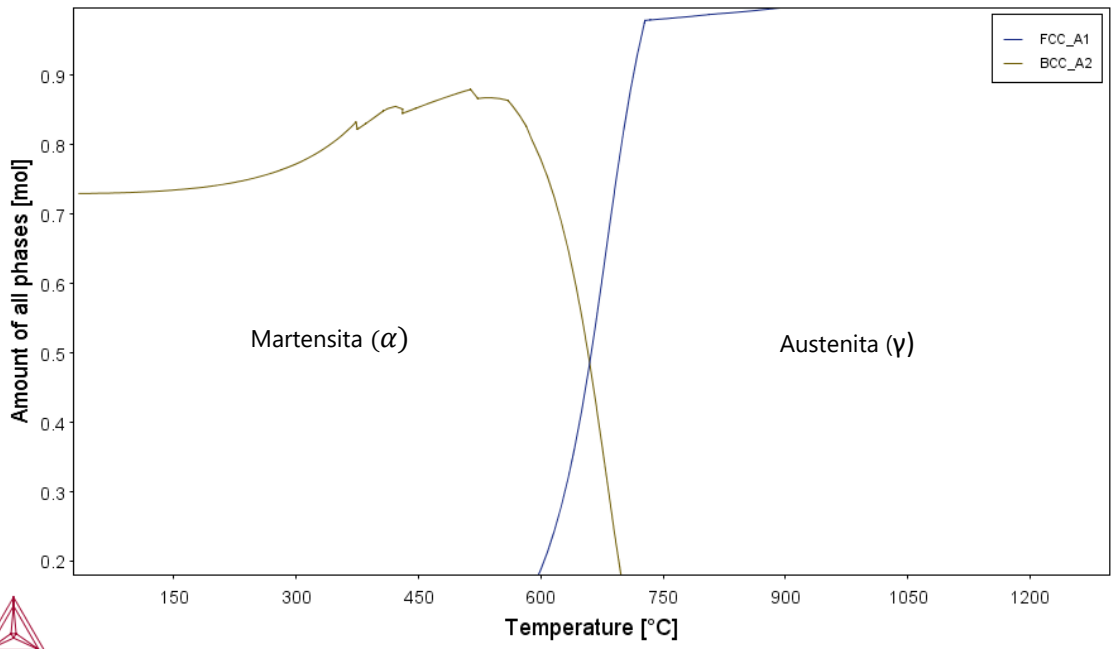
$$f_{\gamma} = \frac{\frac{R_{\alpha}}{R_{\gamma}} I_{\gamma}}{I_{\alpha} + \frac{R_{\alpha}}{R_{\gamma}} I_{\gamma}} = \frac{\frac{101.08}{88.59} (61.47)}{1634 + \frac{101.08}{88.59} (61.47)} = 0.0411 = 4.11\%$$

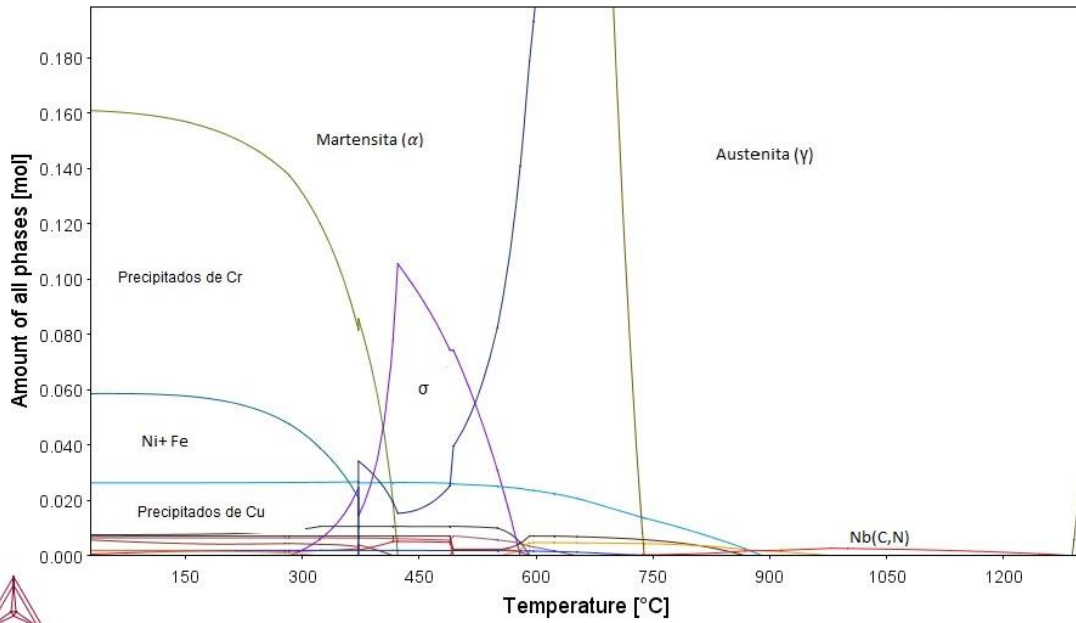
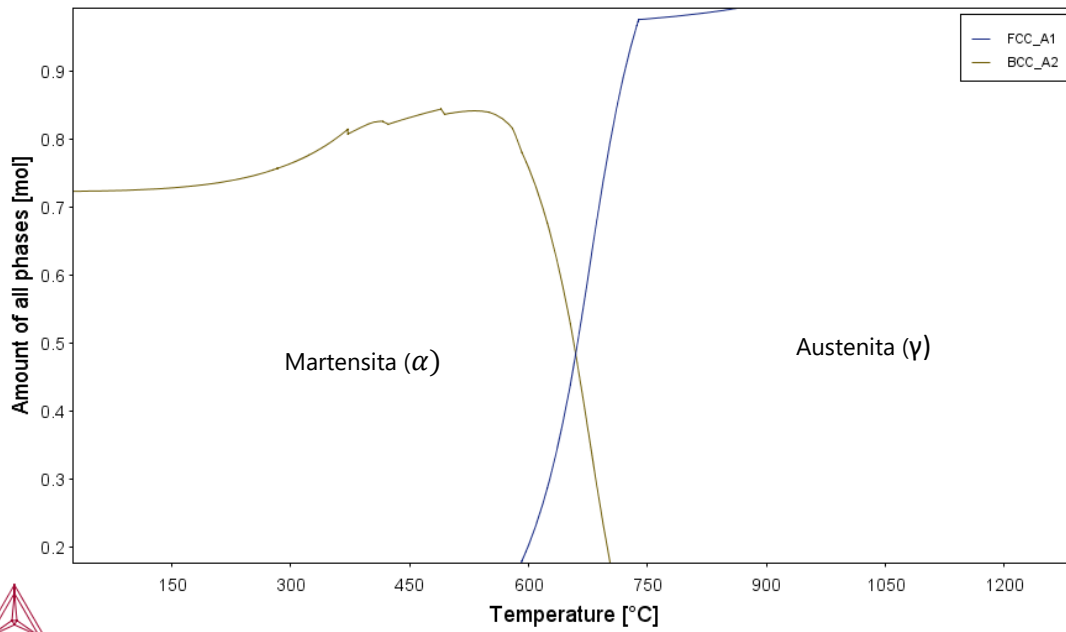
Para cada una de las muestras el método fue el mismo.

### 7.1.2.1 Simulación termodinámica

#### Diagrama Pseudo-binario







Fases estables a 1040°C para las tres coladas

Colada 1

Stable Phases				
	<i>Moles</i>	<i>Mass</i>	<i>Volume Fraction</i>	
<b>FCC_A1#1</b>	0.99631	55.12194	0.99650	Condensed <input type="button" value="v"/>
	<i>Moles</i>	<i>Mass</i>	<i>Volume Fraction</i>	
<b>FCC_A1#2</b>	0.00337	0.17513	0.00307	Condensed <input type="button" value="v"/>
	<i>Moles</i>	<i>Mass</i>	<i>Volume Fraction</i>	
<b>FCC_A1#3</b>	0.00007	0.00237	0.00006	Condensed <input type="button" value="v"/>
	<i>Moles</i>	<i>Mass</i>	<i>Volume Fraction</i>	
<b>MS_B1#1</b>	0.00025	0.01088	0.00038	Condensed <input type="button" value="v"/>

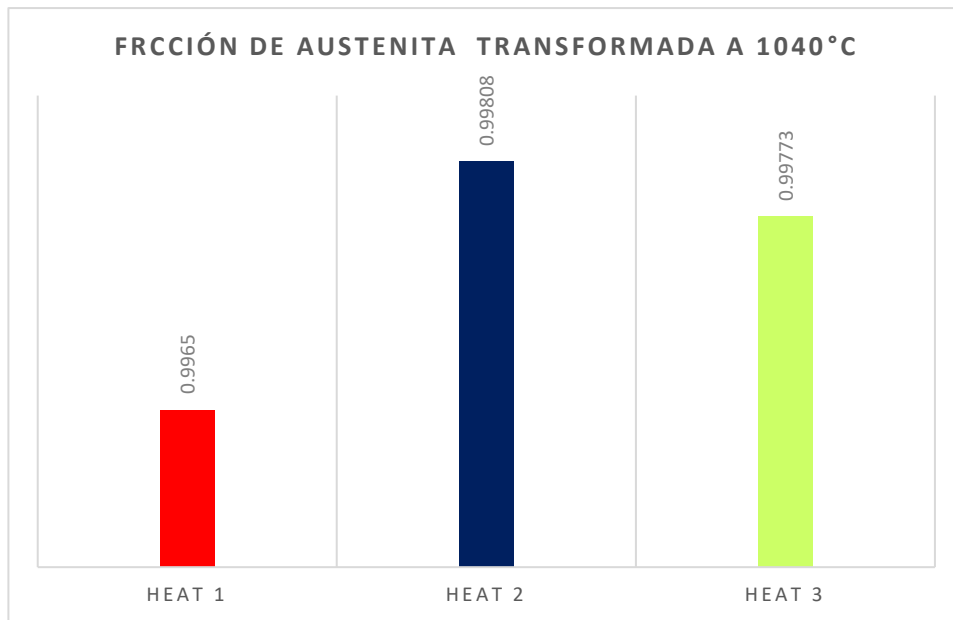
Colada 2

Stable Phases				
	<i>Moles</i>	<i>Mass</i>	<i>Volume Fraction</i>	
<b>FCC_A1#1</b>	0.99797	55.31674	0.99808	Condensed <input type="button" value="v"/>
	<i>Moles</i>	<i>Mass</i>	<i>Volume Fraction</i>	
<b>FCC_A1#2</b>	0.00197	0.10523	0.00185	Condensed <input type="button" value="v"/>
	<i>Moles</i>	<i>Mass</i>	<i>Volume Fraction</i>	
<b>FCC_A1#3</b>	0.00003	0.00083	0.00002	Condensed <input type="button" value="v"/>
	<i>Moles</i>	<i>Mass</i>	<i>Volume Fraction</i>	
<b>MS_B1#1</b>	0.00003	0.00129	0.00004	Condensed <input type="button" value="v"/>

Colada 3

Stable Phases				
	<i>Moles</i>	<i>Mass</i>	<i>Volume Fraction</i>	
<b>FCC_A1#1</b>	0.99752	55.25358	0.99773	Condensed <input type="button" value="v"/>
	<i>Moles</i>	<i>Mass</i>	<i>Volume Fraction</i>	
<b>FCC_A1#2</b>	0.00006	0.00231	0.00005	Condensed <input type="button" value="v"/>
	<i>Moles</i>	<i>Mass</i>	<i>Volume Fraction</i>	
<b>FCC_A1#3</b>	0.00238	0.12427	0.00217	Condensed <input type="button" value="v"/>
	<i>Moles</i>	<i>Mass</i>	<i>Volume Fraction</i>	
<b>MS_B1#1</b>	0.00003	0.00150	0.00005	Condensed <input type="button" value="v"/>

Nomenclatura	fase
FCC_A1#1	Austenita
FCC_A1#2	Carbonitruro de Nb
FCC_A1#2	Nitruro de Ti
MS_B1#1	Sulfuro de Mn



Composición de la austenita para las tres coladas

Colada 1

	<i>Moles</i>	<i>Mass</i>	<i>Volume Fraction</i>
<b>FCC_A1#1</b>	0.99631	55.12194	0.99650
<b>Composition</b>			
<i>Component</i>	<i>Mole Fraction</i>	<i>Mass Fraction</i>	
Fe	0.73392	0.74083	
Cr	0.16697	0.15692	
Ni	0.04540	0.04816	
Cu	0.03154	0.03622	
Mn	0.00921	0.00915	
Mo	0.00199	0.00345	
Si	0.00636	0.00323	
Al	0.00091	0.00044	
V	0.00040	0.00037	
C	0.00164	0.00036	
P	0.00050	0.00028	
N	0.00099	0.00025	
Nb	0.00012	0.00020	
W	0.00004	0.00013	
S	1.52626E-6	8.84590E-7	
Ti	6.20678E-7	5.37142E-7	

Colada 2

	<i>Moles</i>	<i>Mass</i>	<i>Volume Fraction</i>
<b>FCC_A1#1</b>	0.99797	55.31674	0.99808
<b>Composition</b>			
<i>Component</i>	<i>Mole Fraction</i>	<i>Mass Fraction</i>	
Fe	0.74795	0.75359	
Cr	0.16030	0.15038	
Ni	0.04826	0.05110	
Cu	0.02797	0.03206	
Mn	0.00545	0.00540	
Mo	0.00174	0.00301	
Si	0.00573	0.00291	
Nb	0.00033	0.00055	
V	0.00033	0.00030	
P	0.00050	0.00028	
Al	0.00041	0.00020	
C	0.00081	0.00018	
N	0.00022	0.00005	
Ti	2.75198E-6	2.37717E-6	
S	2.31439E-6	1.33888E-6	

Colada 3

	<i>Moles</i>	<i>Mass</i>	<i>Volume Fraction</i>
<b>FCC_A1#1</b>	0.99752	55.25358	0.99773
<b>Composition</b>			
<i>Component</i>	<i>Mole Fraction</i>	<i>Mass Fraction</i>	
Fe	0.74157	0.74767	
Cr	0.16502	0.15490	
Ni	0.04597	0.04871	
Cu	0.02639	0.03027	
Mn	0.00827	0.00821	
Mo	0.00266	0.00461	
Si	0.00633	0.00321	
W	0.00018	0.00059	
V	0.00063	0.00058	
Nb	0.00018	0.00030	
P	0.00048	0.00027	
Al	0.00049	0.00024	
N	0.00088	0.00022	
C	0.00094	0.00020	
S	1.63024E-6	9.43750E-7	
Ti	6.66544E-7	5.76162E-7	



*Tablas temperaturas de transformación martensítica*

Colada 3	
Porcentaje de martensita	Temperatura [°C]
90.00098	24.34112
89.47543	27.14012
88.91332	29.93912
88.31157	32.73812
87.66686	35.53712
86.97554	38.33612
86.23363	41.13511
85.4368	43.93411
84.58033	46.73311
83.65906	49.53211
82.66741	52.33111
81.59933	55.13011
80.44829	57.92911
79.20725	60.72811
77.86867	63.52711
76.42454	66.32611
74.86664	69.12511
73.18539	71.9241
71.37237	74.7231
69.4181	77.5221
67.31336	80.3211
65.04936	83.1201
62.61802	85.9191
60.01251	88.7181
57.22787	91.5171
54.26173	94.3161
51.11524	97.1151
47.79403	99.9141
44.30936	102.7131
40.67921	105.51209
36.9293	108.31109
33.09398	111.11009
29.21656	113.90909
25.3492	116.70809
21.55186	119.50709
17.89044	122.30609
14.43379	125.10509
11.2499	127.90409
8.40138	130.70309
5.9408	133.50209
3.90608	136.30108
2.31681	139.10008
1.17129	141.89908
0.44435	144.69808
0.08419	147.49708
8.23E-09	150.29608

Colada 2	
Porcentaje de martensita	Temperatura [°C]
90.0027	44.03287
89.46218	46.6562
88.88342	49.27953
88.26319	51.90286
87.59796	54.52619
86.88389	57.14953
86.11678	59.77286
85.29206	62.39619
84.40475	65.01952
83.44942	67.64285
82.42023	70.26618
81.31081	72.88951
80.11434	75.51284
78.82347	78.13617
77.4304	80.75951
75.92684	83.38284
74.30413	86.00617
72.55326	88.6295
70.66505	91.25283
68.63035	93.87616
66.44025	96.49949
64.08645	99.12282
61.56171	101.74615
58.86042	104.36949
55.97926	106.99282
52.91805	109.61615
49.68066	112.23948
46.27607	114.86281
42.71943	117.48614
39.03306	120.10947
35.24736	122.7328
31.40125	125.35613
27.54223	127.97947
23.72566	130.6028
20.0132	133.22613
16.47034	135.84946
13.16301	138.47279
10.15358	141.09612
7.49644	143.71945
5.23374	146.34278
3.39169	148.96611
1.9778	151.58945
0.9791	154.21278
0.36101	156.83611
0.0653	159.45944
5.18E-08	162.08277

Colada 1	
Porcentaje de martensita	Temperatura [°C]
78.06017	25
77.16541	27.13043
76.22497	29.26087
75.23639	31.3913
74.19716	33.52174
73.10465	35.65217
71.95618	37.78261
70.74901	39.91304
69.48036	42.04348
68.14745	44.17391
66.74752	46.30435
65.27785	48.43478
63.73585	50.56522
62.11907	52.69565
60.42532	54.82609
58.65269	56.95652
56.79967	59.08696
54.86527	61.21739
52.84912	63.34783
50.75159	65.47826
48.57396	67.6087
46.31857	69.73913
43.98898	71.86957
41.59013	74
39.12853	76.13043
36.61238	78.26087
34.05176	80.3913
31.45865	82.52174
28.84709	84.65217
26.23306	86.78261
23.6345	88.91304
21.07109	91.04348
18.56397	93.17391
16.13539	95.30435
13.80822	97.43478
11.60537	99.56522
9.54909	101.69565
7.6603	103.82609
5.95775	105.95652
4.45734	108.08696
3.17134	110.21739
2.10772	112.34783
1.26947	114.47826
0.65401	116.6087
0.25212	118.73913
0.04603	120.86957
0	123

Tablas de austenita retenida

Colada 1		Colada 2		Colada 3	
Porcentaje de austenita retenida	Temperatura [°C]	Porcentaje de austenita retenida	Temperatura [°C]	Porcentaje de austenita	Temperatura [°C]
21.93983	25	6.39613	20.03287	9.99902	24.34112
22.83459	27.13043	6.76012	23.18953	10.52457	27.14012
23.77503	29.26087	7.15182	26.3462	11.08668	29.93912
24.76361	31.3913	7.57382	29.50286	11.68843	32.73812
25.80284	33.52174	8.02901	32.65953	12.33314	35.53712
26.89535	35.65217	8.52056	35.81619	13.02446	38.33612
28.04382	37.78261	9.05204	38.97286	13.76637	41.13511
29.25099	39.91304	9.62738	42.12952	14.5632	43.93411
30.51964	42.04348	10.25096	45.28619	15.41967	46.73311
31.85255	44.17391	10.92765	48.44285	16.34094	49.53211
33.25248	46.30435	11.66286	51.59951	17.33259	52.33111
34.72215	48.43478	12.46263	54.75618	18.40067	55.13011
36.26415	50.56522	13.33365	57.91284	19.55171	57.92911
37.88093	52.69565	14.28336	61.06951	20.79275	60.72811
39.57468	54.82609	15.32	64.22617	22.13133	63.52711
41.34731	56.95652	16.45269	67.38284	23.57546	66.32611
43.20033	59.08696	17.6915	70.5395	25.1336	69.12511
45.13473	61.21739	19.0475	73.69617	26.81461	71.9241
47.15088	63.34783	20.53276	76.85283	28.62763	74.7231
49.24841	65.47826	22.16041	80.00949	30.5819	77.5221
51.42604	67.6087	23.94457	83.16616	32.68664	80.3211
53.68143	69.73913	25.90023	86.32282	34.95064	83.1201
56.01102	71.86957	28.04306	89.47949	37.38198	85.9191
58.40987	74	30.38904	92.63615	39.98749	88.7181
60.87147	76.13043	32.954	95.79282	42.77213	91.5171
63.38762	78.26087	35.75282	98.94948	45.73827	94.3161
65.94824	80.3913	38.79843	102.10615	48.88476	97.1151
68.54135	82.52174	42.10042	105.26281	52.20597	99.9141
71.15291	84.65217	45.66334	108.41947	55.69064	102.7131
73.76694	86.78261	49.48448	111.57614	59.32079	105.51209
76.3655	88.91304	53.55147	114.7328	63.0707	108.31109
78.92891	91.04348	57.83956	117.88947	66.90602	111.11009
81.43603	93.17391	62.30906	121.04613	70.78344	113.90909
83.86461	95.30435	66.90323	124.2028	74.6508	116.70809
86.19178	97.43478	71.54737	127.35946	78.44814	119.50709
88.39463	99.56522	76.14955	130.51613	82.10956	122.30609
90.45091	101.69565	80.60384	133.67279	85.56621	125.10509
92.3397	103.82609	84.7962	136.82945	88.7501	127.90409
94.04225	105.95652	88.61313	139.98612	91.59862	130.70309
95.54266	108.08696	91.95204	143.14278	94.0592	133.50209
96.82866	110.21739	94.73225	146.29945	96.09392	136.30108
97.89228	112.34783	96.90482	149.45611	97.68319	139.10008
98.73053	114.47826	98.45976	152.61278	98.82871	141.89908
99.34599	116.6087	99.43043	155.76944	99.55565	144.69808
99.74788	118.73913	99.89692	158.92611	99.91581	147.49708
99.95397	120.86957	100	162.08277	100	150.29608

*Cinética de precipitados*

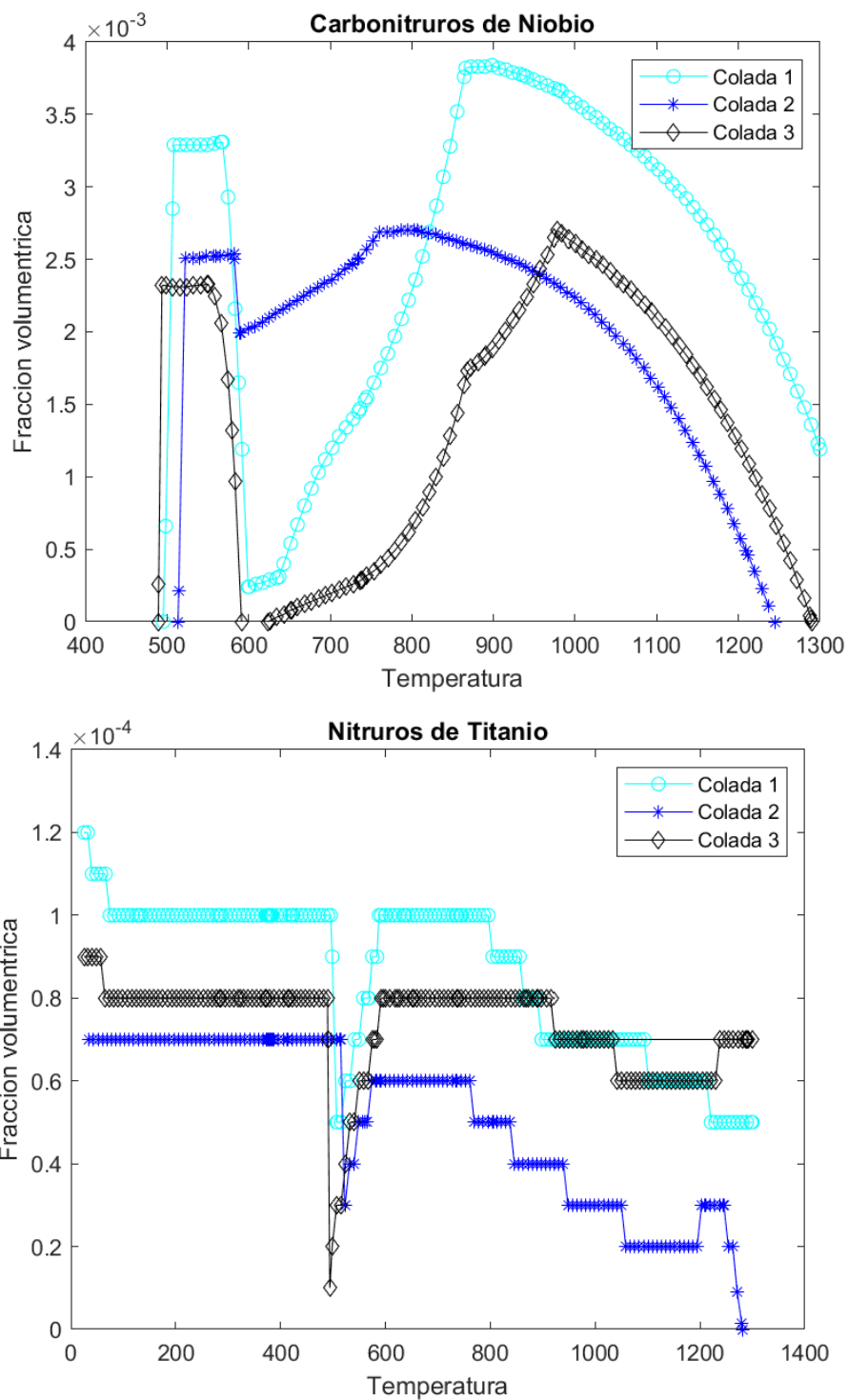
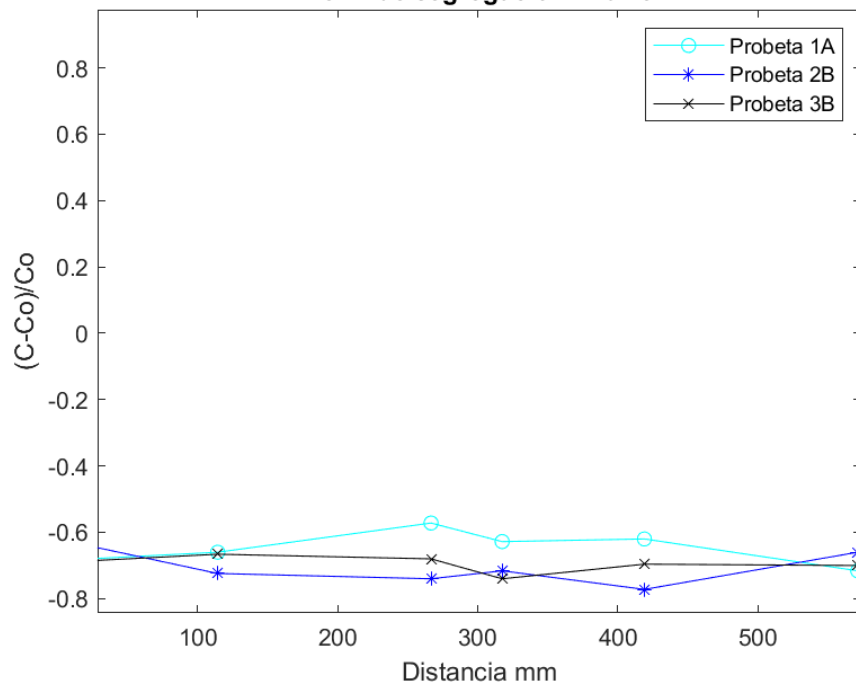


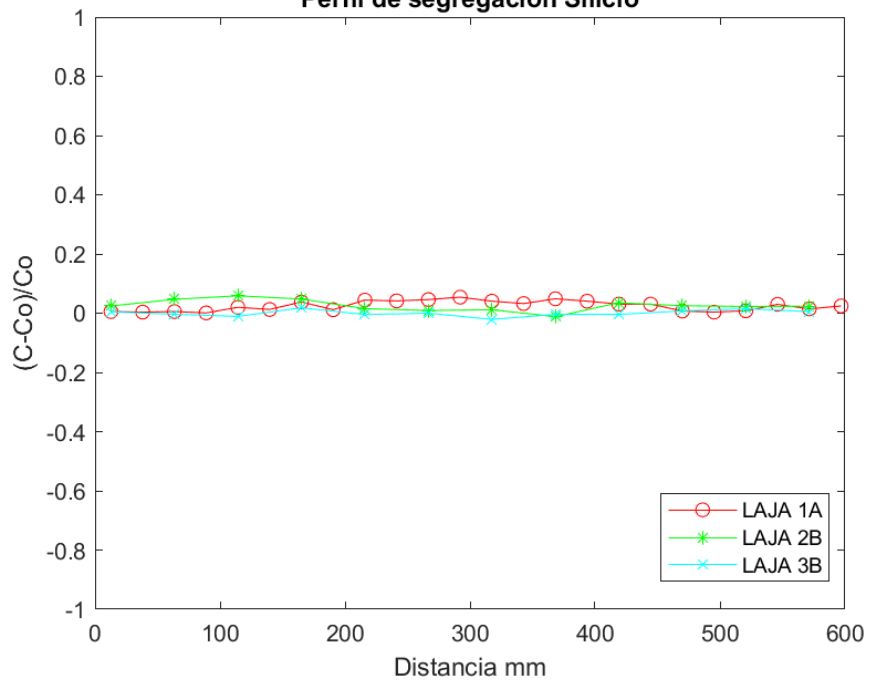
Figura 7.1 Cinética de precipitación de Nitruros de Ti para las tres coladas

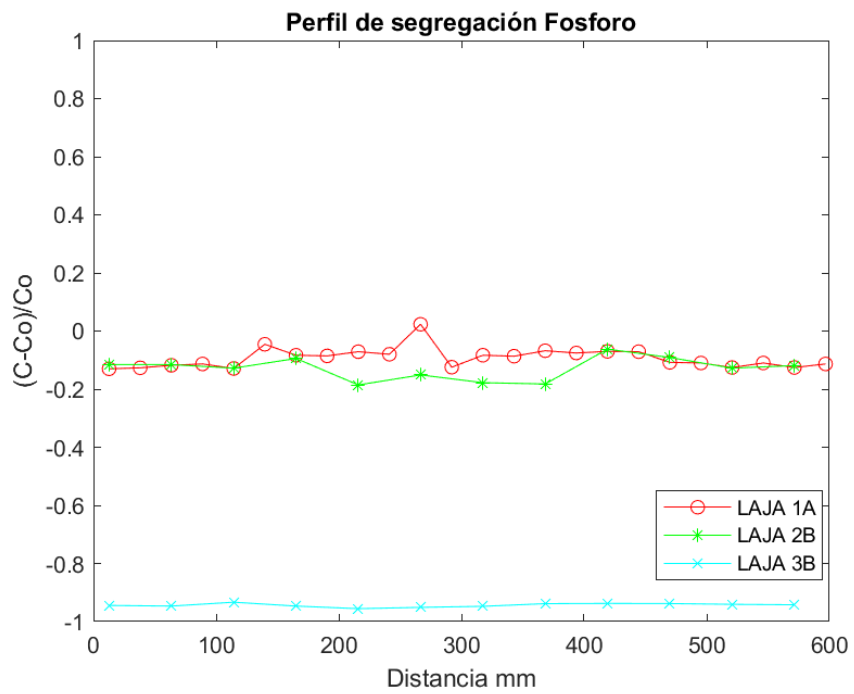
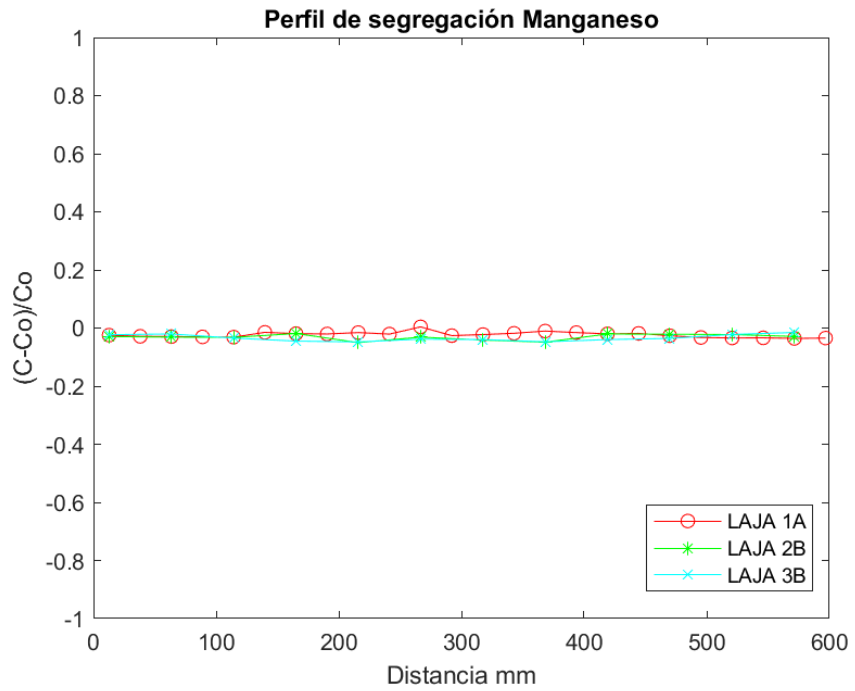
### 7.1.2.2 Perfil de segregación

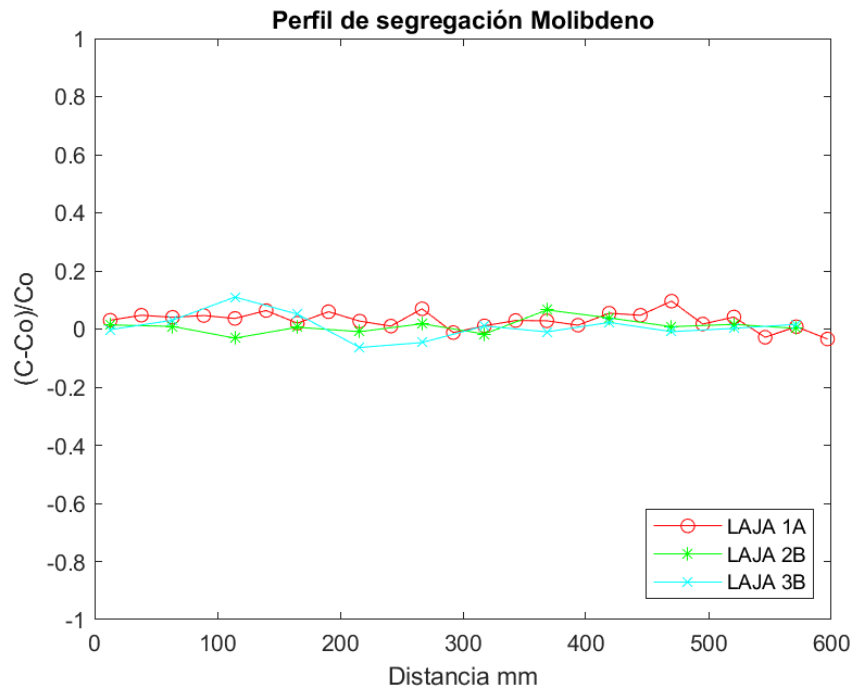
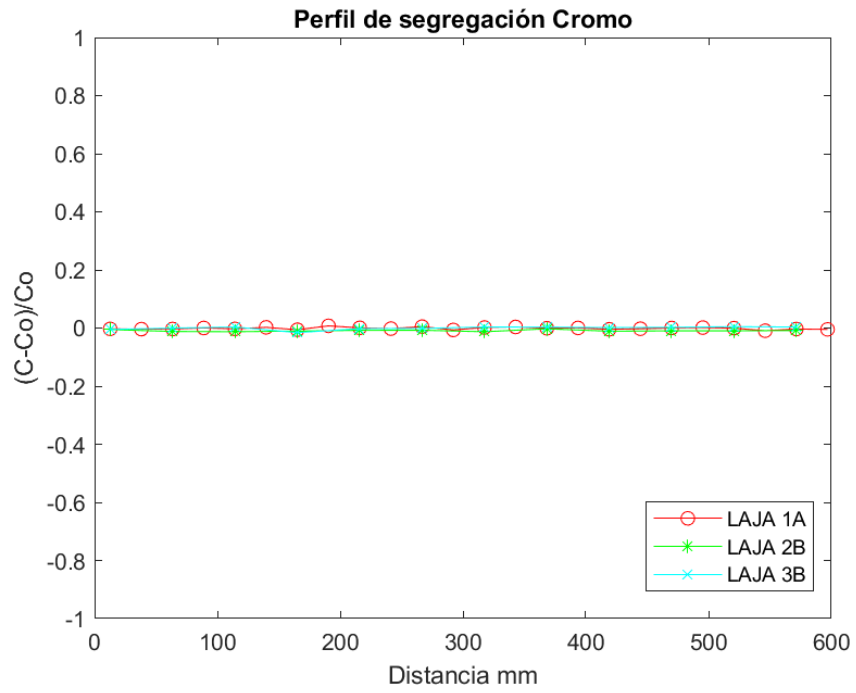
**Perfil de segregación Azufre**

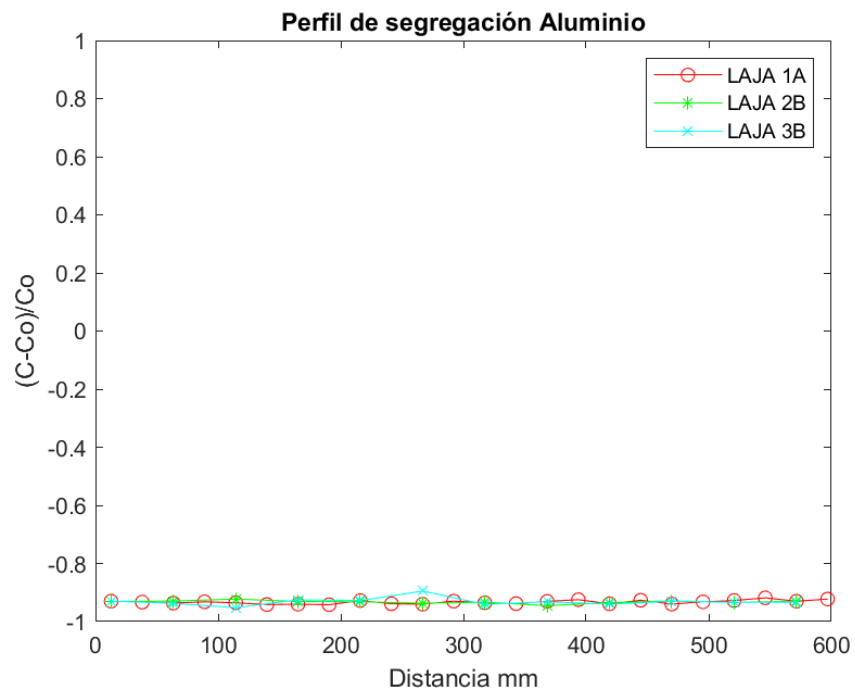
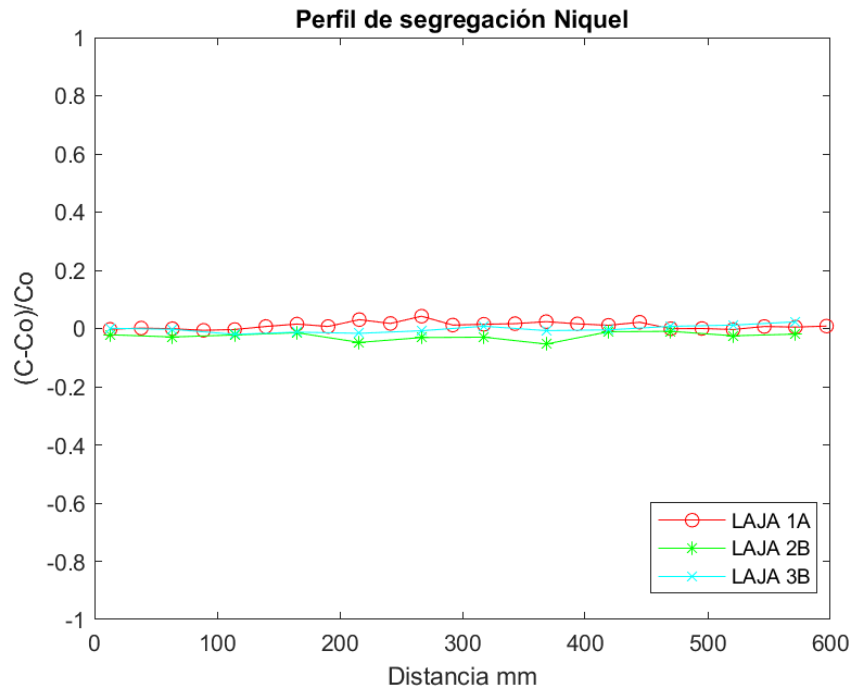


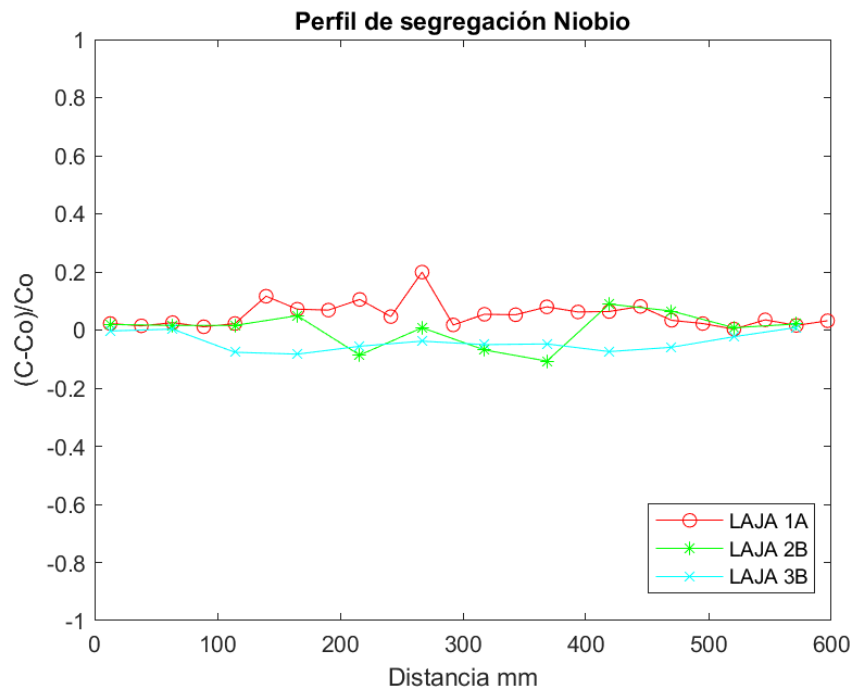
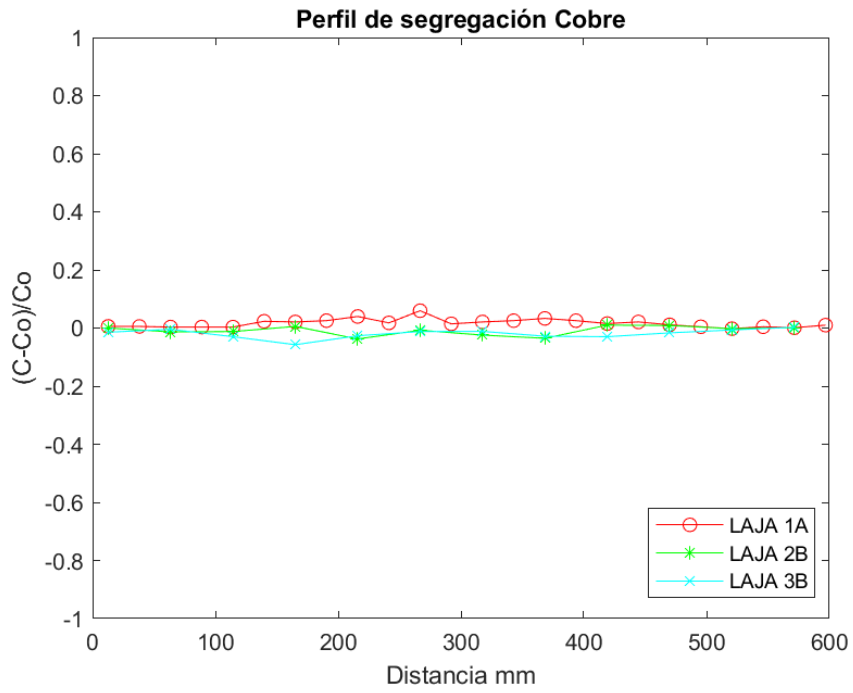
**Perfil de segregación Silicio**



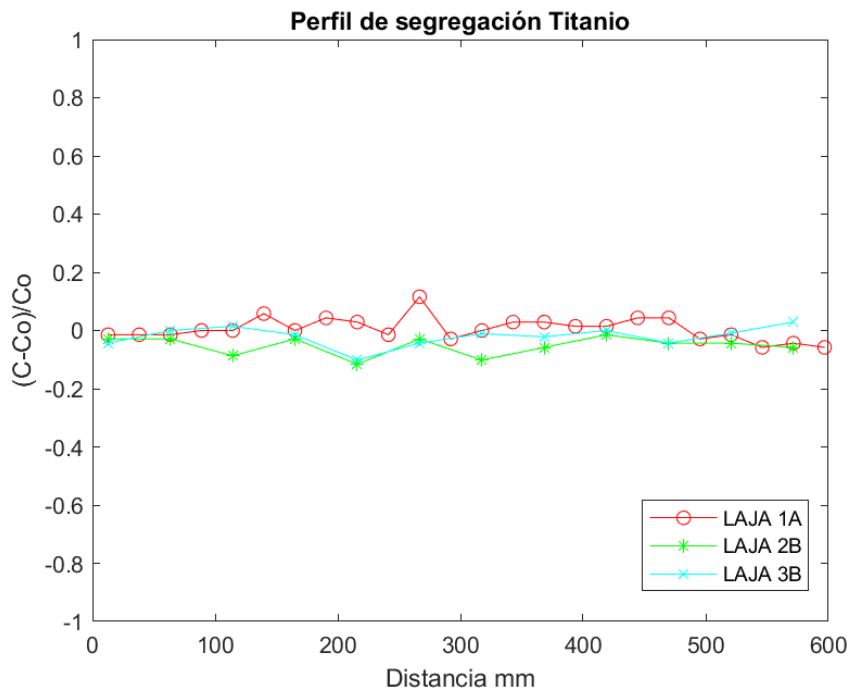
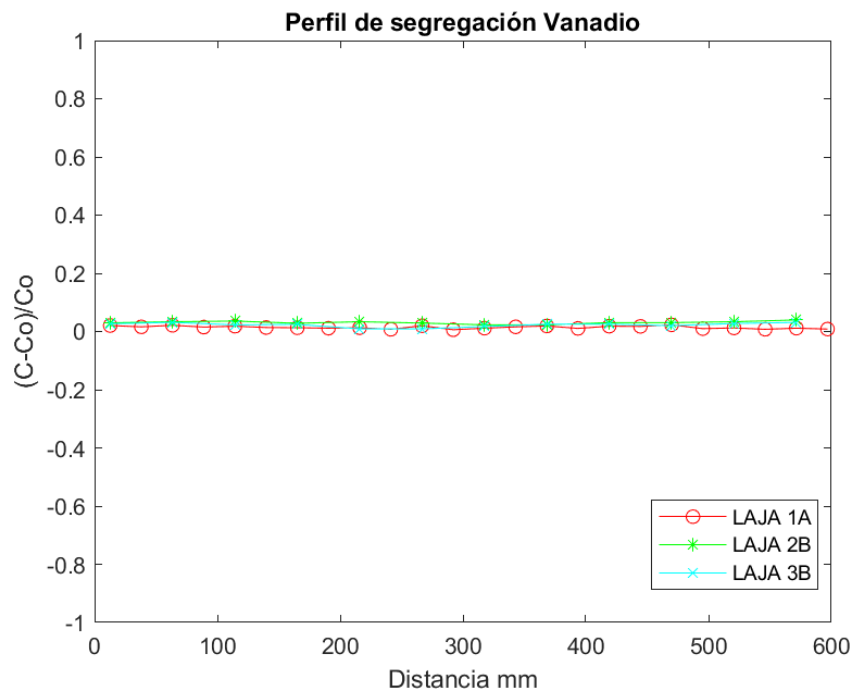












## 8 Referencias

- [1] G. Lucefin, "Gli acciai inossidabili," *Metallurgia Italiana*, 2002. .
- [2] Y. Hosoi, "Introduction to stainless steel," *Keikinzoque/Journal Japan Inst. Light Met.*, vol. 37, no. 9, pp. 624–635, 1987, doi: 10.2464/jilm.37.624.
- [3] "No Title." <https://www.britannica.com/technology/stainless-steel>.
- [4] M. Ibarra, E. Núñez, and J. Huerta, "Manual Aceros Inoxidables," *Indura*, vol. Marzo, pp. 21–24, 2010.
- [5] G. P. Thomas, "The History of Stainless Steel – Celebrating 100 Years," 2013. .
- [6] F. E. Mariani, G. S. Takeya, L. C. Casteletti, A. L. Neto, and G. E. Totten, "Heat treatment of precipitation-hardening stainless steels alloyed with niobium," *Mater. Perform. Charact.*, vol. 5, no. 1, pp. 38–46, 2016, doi: 10.1520/MPC20150039.
- [7] M. F. McGuire, *Stainless Steels for Design Engineers*. 2019.
- [8] E. Herny, "Couturier et al., 2016," 2007.
- [9] J. Pablo and S. Araya, "Simulación , producción y caracterización de aceros 9- 12 % Cr resistentes a altas temperaturas , endurecidos por precipitación Tesis para optar al grado de Doctor en Ciencia e Ingeniería de Materiales," 2017.
- [10] R. L. Rosales, "Estudio de la precipitación durante el envejecimiento isotérmico de un acero inoxidable austenítico con 0.32% peso de nitrógeno," 2020.
- [11] Aalco- Ferrous and non ferrous metal stockist, "Precipitation Hardening Stainless Steels – Alloys, Properties, Fabrication Processes.," pp. 1–8, 2005, [Online]. Available: <http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=2819>.
- [12] U. P. Metals, "Nickel Alloy A286," 2017.
- [13] D. C. L. A. M. Hall, "THE PHYSICAL METALLURGY OF PRECIPITATION HARDENABLE STAINLESS STEEL," 1959.
- [14] ASM International, "Subject Guide: Heat Treating," *ASM Int.*, pp. 1–7, 2015, [Online]. Available: [www.asminternational.org](http://www.asminternational.org).
- [15] AK Steel, "Product Data Bulletin: 17-7 PH Stainless Steel," p. 13, 2017, [Online]. Available: <https://www.aksteel.com/sites/default/files/2018-01/177ph201706.pdf>.
- [16] S. Steel, "PH 15-7 Mo," pp. 1–5.
- [17] L. C. Garcia, "Uso del diagrama de Shaeffler para el soldeo de inoxidable," 2020. <https://www.seas.es/blog/produccion-mantenimiento/uso-del-diagrama-de-shaeffler-para-el-soldeo-de-inoxidables/>.
- [18] "Metalurgia de la soldadura en los aceros inoxidable austeníticos," vol. 1, pp. 34–104, 2006.
- [19] S. Singh and T. Nanda, "Effect of Alloying and Heat Treatment on the Properties of Super

- Martensitic Stainless Steels," *Ijetsr.Org*, vol. 1, no. 1, pp. 6–9, 2013, [Online]. Available: <http://ijetsr.org/wp-content/uploads/2013/10/IJETSR100213.pdf>.
- [20] ASM International, Ed., *Heat Treating Volume 4 of the ASM Handbook*, Intl; Edic. 1991.
- [21] X. yuan Peng, X. liang Zhou, X. zhen Hua, Z. wei Wei, and H. ying Liu, "Effect of Aging on Hardening Behavior of 15-5 PH Stainless Steel," *J. Iron Steel Res. Int.*, vol. 22, no. 7, pp. 607–614, 2015, doi: 10.1016/S1006-706X(15)30047-9.
- [22] E. Herny, "Mechanical characterisation and investigation of thermal and thermomechanical aging mechanisms of martensitic stainless steel 15-5PH," vol. 5148, no. April, pp. 1–6, 2016, doi: 10.1179/174951509X466957.
- [23] M. Abdelshehid *et al.*, "On the correlation between fracture toughness and precipitation hardening heat treatments in 15-5PH Stainless Steel," *Eng. Fail. Anal.*, vol. 14, no. 4, pp. 626–631, 2007, doi: 10.1016/j.engfailanal.2006.03.001.
- [24] T. Zhou, R. Prasath Babu, J. Odqvist, H. Yu, and P. Hedström, "Quantitative electron microscopy and physically based modelling of Cu precipitation in precipitation-hardening martensitic stainless steel 15-5 PH," *Mater. Des.*, vol. 143, pp. 141–149, 2018, doi: 10.1016/j.matdes.2018.01.049.
- [25] H. R. Habibi Bajguirani, "The effect of ageing upon the microstructure and mechanical properties of type 15-5 PH stainless steel," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 338, no. 1–2, pp. 142–159, 2002, doi: 10.1016/S0921-5093(02)00062-X.
- [26] C. Alonso and D. C. Casero, "Solid-Solid Phase Transformations in a Metastable Stainless Steel : Microstructural Control and Mechanical Properties," 2015.
- [27] T. Moroishi, H. Fujikawa, and H. Makiura, "Effect of Zirconium on the Oxidation Resistance of Chromium Stainless Steels.," *Tetsu-To-Hagane/Journal Iron Steel Inst. Japan*, vol. 63, no. 5, pp. 674–680, 1977, doi: 10.2355/tetsutohagane1955.63.5\_674.
- [28] X. P. Ma, L. J. Wang, B. Qin, C. M. Liu, and S. V. Subramanian, "Effect of N on microstructure and mechanical properties of 16Cr5Ni1Mo martensitic stainless steel," *Mater. Des.*, vol. 34, pp. 74–81, 2012, doi: 10.1016/j.matdes.2011.07.064.
- [29] R. Chang, J. Li, and J. Gu, "Effect of nitrogen on microstructure and corrosion resistance of Cr15 super martensitic stainless steel," *Corros. Eng. Sci. Technol.*, vol. 54, no. 3, pp. 225–232, 2019, doi: 10.1080/1478422X.2019.1567028.
- [30] D. Ye, J. Li, W. Jiang, J. Su, and K. Zhao, "Effect of Cu addition on microstructure and mechanical properties of 15%Cr super martensitic stainless steel," *Mater. Des.*, vol. 41, pp. 16–22, 2012, doi: 10.1016/j.matdes.2012.04.036.
- [31] Y. Lian, J. Huang, J. Zhang, C. Zhang, W. Gao, and C. Zhao, "Effect of 0.2 and 0.5% Ti on the microstructure and mechanical properties of 13Cr supermartensitic stainless steel," *J. Mater. Eng. Perform.*, vol. 24, no. 11, pp. 4253–4259, 2015, doi: 10.1007/s11665-015-1749-x.
- [32] T. Maki, *Morphology and substructure of martensite in steels*. Woodhead Publishing Limited, 2012.
- [33] L. Couturier and L. Couturier, "Caractérisation des évolutions microstructurales de l'

acier inoxydable martensitique à durcissement structural 15-5PH au cours du vieillissement thermique To cite this version : HAL Id : tel-01127929," 2015.

- [34] "(c) droits réservés de Marjolaine Côté," vol. 2007, no. c, 2007.
- [35] S. Zhang, P. Wang, D. Li, and Y. Li, "Investigation of the evolution of retained austenite in Fe – 13 % Cr – 4 % Ni martensitic stainless steel during intercritical tempering," *JMADE*, vol. 84, pp. 385–394, 2015, doi: 10.1016/j.matdes.2015.06.143.
- [36] L. Couturier, F. De Geuser, M. Descoins, and A. Deschamps, "Evolution of the microstructure of a 15-5PH martensitic stainless steel during precipitation hardening heat treatment," *Mater. Des.*, vol. 107, pp. 416–425, 2016, doi: 10.1016/j.matdes.2016.06.068.
- [37] W. H. Yuan, X. H. Gong, Y. Q. Sun, and J. X. Liang, "Microstructure Evolution and Precipitation Behavior of 0Cr16Ni5Mo Martensitic Stainless Steel during Tempering Process," *J. Iron Steel Res. Int.*, vol. 23, no. 4, pp. 401–408, 2016, doi: 10.1016/S1006-706X(16)30063-2.
- [38] D. Brandl, M. Lukas, M. Stockinger, S. Ploberger, and G. Ressel, "Evidence of austenite memory in PH 15-5 and assessment of its formation mechanism," *Mater. Des.*, vol. 176, p. 107841, 2019, doi: 10.1016/j.matdes.2019.107841.
- [39] M. Sarikaya, A. K. Jhingan, and G. Thomas, "Retained austenite and tempered martensite embrittlement in medium carbon steels," *Metall. Trans. A*, vol. 14, no. 6, pp. 1121–1133, 1983, doi: 10.1007/BF02670450.
- [40] C. S. CHO, Milloru T ANAKA, "The Effects of Carbon Contents and Ms Temperatures on the Hardness of Martensitic Fe-Ni-C Alloys," pp. 16–25.
- [41] Astm, "Standard Practice for X-Ray Determination of Retained Austenite in Steel with Near Random Crystallographic Orientation 1," *Astm*, vol. 03, no. Reapproved 2008, pp. 1–7, 2009.
- [42] C. Dessolin and L. Allais, "Étude multi-expérimentale des évolutions métallurgiques en température et de leur incidence sur les propriétés mécaniques usuelles d'un acier inoxydable martensitique APX4," pp. 1–276, 2010.
- [43] E. Herny, P. Lours, E. Andrieu, J. M. Cloué, and P. Lagain, "Evolution of microstructure and impact-strength energy in thermally and thermomechanically aged 15-5 PH," no. October 2008, 2017, doi: 10.1243/14644207JMDA190.
- [44] D. Brandl, M. Lukas, M. Stockinger, S. Ploberger, and G. Ressel, "Evidence of austenite memory in PH 15-5 and assessment of its formation mechanism," *Mater. Des.*, vol. 176, p. 107841, 2019, doi: 10.1016/j.matdes.2019.107841.
- [45] Y. Asayama, "Precipitation Processes and Notch Tensile Strengths of Precipitation Hardening Stainless Steels.," *Nippon Kinzoku Gakkai-si*, vol. 45, no. 7. pp. 731–739, 1981, doi: 10.2320/jinstmet1952.45.7\_731.
- [46] V. A. Kumar, M. K. Karthikeyan, R. K. Gupta, F. G. Prakash, and P. R. Kumar, "Aging Behavior in 15-5 PH Precipitation Hardening Martensitic Stainless Steel," vol. 710, pp. 483–488, 2012, doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.710.483.

- [47] A. Kumar, Y. Balaji, N. E. Prasad, G. Gouda, and K. Tamilmani, "Indigenous development and airworthiness certification of 15-5 PH precipitation hardenable stainless steel for aircraft applications," *Sadhana - Acad. Proc. Eng. Sci.*, vol. 38, no. 1, pp. 3–23, 2013, doi: 10.1007/s12046-013-0122-8.
- [48] M. Abdelshehid, K. Mahmodieh, K. Mori, L. Chen, and P. Stoyanov, "On the correlation between fracture toughness and precipitation hardening heat treatments in 15-5PH Stainless Steel," vol. 14, pp. 626–631, 2007, doi: 10.1016/j.engfailanal.2006.03.001.
- [49] S. Sarkar, S. Mukherjee, C. S. Kumar, and A. Kumar Nath, "Effects of heat treatment on microstructure, mechanical and corrosion properties of 15-5 PH stainless steel parts built by selective laser melting process," *J. Manuf. Process.*, vol. 50, no. November 2019, pp. 279–294, 2020, doi: 10.1016/j.jmapro.2019.12.048.
- [50] F. Niessen, "Technical consulting report II – Fe-16Cr-5Ni-1Mo FRISA," pp. 5–6, 2020.
- [51] F. Ingegneria, I. Meccanica, S. Materiali, R. Prof, I. Gian, and M. Paolucci, "CARATTERIZZAZIONE METALLURGICA DELL'ACCIAIO INOX 15-5 PH FABBRICATO CON PROCESSO DI RIFUSIONE VAR ED ESR," pp. 1–272, 2011.
- [52] P. Mason, "Understanding the Influence of Alloy Chemistry on Heat Treatment Process Windows," 2020.
- [53] "JMAT PRO." <https://www.sentessoftware.co.uk/jmatpro>.
- [54] Thermo-calc, "Thermo-Calc Documentation Set Thermo-Calc Version 2020b," pp. 1–1683, 2020.
- [55] U. R. Kattner, "the Calphad Method and Its Role in Material and Process Development," *Tecnol. em Metal. Mater. e Mineração*, vol. 13, no. 1, pp. 3–15, 2016, doi: 10.4322/2176-1523.1059.
- [56] A. Borgenstam and T. Software, "DICTRA , a Tool for Simulation of Diffusional Transformations in," no. April, 2012, doi: 10.1361/105497100770340057.
- [57] A. Kumar, M. Založnik, H. Combeau, B. Goyeau, and D. Gobin, "A numerical simulation of columnar solidification: Influence of inertia on channel segregation," *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.*, vol. 21, no. 4, 2013, doi: 10.1088/0965-0393/21/4/045016.
- [58] O. Article, "The effects of auto-tempering martensite on mechanical strength of a microalloyed steel containing boron and titanium," vol. 17, no. 4, pp. 4–9, 2020.
- [59] E. J. Pickering, "Macroseggregation in Steel Ingots : The Applicability of Modelling and Characterisation Techniques," vol. 53, no. 6, pp. 935–949, 2013.
- [60] J. F. B.D. Cullity Jr. Hair, W. C. Black, B. J. Babin, and R. E. Anderson, *Elements of X-Ray Diffraction*. 2014.