



**UNIVERSIDAD MICHOACANA  
DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO**



**INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN METALURGÍA Y  
MATERIALES**

**PROGRAMA DE MAESTRÍA EN  
METALURGIA Y CIENCIA DE LOS MATERIALES**

**CARACTERIZACIÓN DEL ACERO INOXIDABLE SÚPERDÚPLEX  
2507 CON TRATAMIENTO DE FRAGILIZACIÓN A BAJAS  
TEMPERATURAS POR TÉCNICAS DE MICROSCOPIA  
ELECTRÓNICA.**

Tesis que para obtener el grado de  
Maestro en Metalurgia y Ciencia de los Materiales

**PRESENTA:**

**Ing. Víctor Sayil López Álvarez**

Asesor  
**Dr. José Reyes Gasga**

Co-Asesor  
**Dr. Alberto Ruiz Marines**

**Morelia, Michoacán; Marzo del 2018.**

## **Dedicatorias:**

Le agradezco a Dios por haberme dado la oportunidad de vivir esta experiencia en mi vida, por darme la fortaleza en todo momento para salir adelante, así como también haberme dado una vida llena de aprendizajes, experiencias, felicidad y sobre todo una hermosa familia.

Dedicación especial a mi mamá Imelda Álvarez quien estuvo apoyándome en todo momento, a mi hermano José Arnoldo por todos sus consejos, apoyos y experiencias, a mi abuela Ma. Del Socorro por todo el cariño y apoyo que me brindo. Por los valores que se inculcaron y por ser un ejemplo de vida a seguir.

Finalmente a mi esposa Karla, que siempre estuvo a mi lado dándome fuerza y fortaleza para poder seguir adelante, agradecerle los momentos en los que ella fue padre y madre a la vez. A mi hija Emma por estar conmigo en todo momento, por los momentos felices que paso junto a ella y sobre todo por los días en los cuales no estuve de tiempo completo como papá con ella.

## **Agradecimientos**

Quiero agradecer sinceramente a todos aquellos que participaron con su apoyo y compartieron sus conocimientos conmigo para poder concluir este trabajo de tesis:

Quiero agradecer principalmente a la dirección del instituto por brindarme el permiso y apoyo para realizar este trabajo de tesis, a mis compañeros M.C. José Antonio, Ing. Francisco Solorio, por su ayuda en la realización y obtención de los análisis de microscopia electrónica de barrido, al Dr. Alberto Ruiz Marines, Dr. Víctor Hugo López Morelos, Dr. Ariosto Medina, Dra. Ena Athenea Aguilar Reyes, Dr. Juan Serrato Rodríguez, por su apoyo, consejos, regaños y el conocimiento transmitido para la realización del presente trabajo de tesis.

Agradecer también al Dr. José Reyes Gasga por todo el conocimiento transmitido durante la realización de este proyecto de investigación, así como también agradecer a Dr. Samuel Tehucanero Cuapa y al Ing. Samuel Tehucanero Núñez por su ayuda en el laboratorio de microscopia electrónica de transmisión y al Sr. Pablo López Arriaga por su ayuda en el laboratorio.

## RESUMEN

Los aceros inoxidable son aleaciones base hierro con una proporción de cromo mayor a 10.5 % en peso. La adición de cromo en estas aleaciones origina que éstas presenten buena resistencia a la corrosión, debido a que el cromo en ambientes oxidantes se pasiva formando una película uniforme, continua, adherente y muy delgada de óxidos de cromo ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ). La principal limitante de los aceros inoxidable dúplex (AID) para su aplicación en la industria se presenta cuando trabajan u operan en ambientes extremos o son expuestos a temperaturas entre 280 °C y 500 °C donde estos aceros se fragilizan. La fragilización solo ocurre en la fase ferrita (fase  $\alpha$ ) por la descomposición spinodal que se presenta en las aleaciones que tienen un alto contenido de cromo.

En este trabajo de tesis se realizó el análisis estructural y químico del acero súper dúplex UNS S32750 (SAF 2507) por microscopia electrónica, principalmente microscopia electrónica de transmisión, usando tanto imágenes de alta resolución como difracción electrónica. Para esto, además de la muestra trabajada a temperatura ambiente (muestra testigo), las muestras fueron sometidas a un tratamiento de envejecimiento a una temperatura de 475 °C con lo cual se modificarán sus propiedades mecánicas y la microestructura a través del fenómeno llamado fragilización a 475 °C. Las muestras estuvieron expuestas a esta temperatura con un tiempo de permanencia de 300 h y 1000 h, el análisis químico se realizó por difracción electrónica, EDS y por difracción de rayos X.

La caracterización de los aceros inoxidable superdúplex indicó un cambio significativo en su microestructura, principalmente en la fase ferrita, en la cual se precipita la fase secundaria alfa prima ( $\alpha'$ ). Los resultados de microscopia electrónica de transmisión muestran la estructura interna de los granos de ferrita y austenita del material y la presencia de dislocaciones en la muestra de metal base (muestra testigo), la cual disminuye con el tratamiento térmico e indica la presencia de precipitados en las muestras de 300 h y 1000 h.

Palabras claves: Acero inoxidable, austenita, ferrita, tratamiento térmico, rayos X, MEB, MET.

## Abstract

Stainless steels are iron-based alloys with chromium content greater than 10.5 % by weight. The addition of chromium in these alloys causes them to have good resistance to corrosion, because chromium in oxidant environments forms a uniform, continuous, adherent and very thin film of passive chromium oxides ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ). The main limitation of duplex stainless steels (DSS) for its application in industry occurs when working or operating in extreme environments at temperatures between 280 °C and 500 °C where these steels become brittle. Embrittlement only occurs in the ferrite phase ( $\alpha$  phase) due to the spinodal decomposition produced in alloys with high chromium content.

In this thesis, the structural and chemical analysis of super duplex stainless steel UNS S32750 (SAF 2507) was carried out by electron microscopy and mainly transmission electron microscopy, using both high resolution and electron diffraction images. For this, in addition to the sample worked at room temperature (control sample), the samples were subjected to an treatment of aging at a temperature of 475 °C, which changed the mechanical properties and microstructure through the phenomenon known as 475 °C embrittlement. Samples were exposed to this temperature with a holding time of 300 h and 1000 h. The chemical analysis was carried out by electronic diffraction, EDS and X-ray diffraction.

The characterization of the super duplex stainless steels showed a significant change in their microstructure, mainly in the phase ferrite in which the secondary phase alpha prima ( $\alpha'$ ) is precipitated. The results of transmission electron microscopy show the internal structure of the ferrite and austenite grains of the material and the density of dislocations found in the base metal sample (witness sample), which is reduced with the heat treatment, as well as the presence of precipitates in the samples of 300 h and 1000 h.

Key words: Stainless steel, precipitates, ferrite, austenite, heat treatment, X-rays, SEM, TEM.

## ÍNDICE

RESUMEN.....	i
Abstract.....	ii
ÍNDICE.....	iii
ÍNDICE DE FIGURAS .....	v
ÍNDICE DE TABLAS.....	ix
Capítulo I. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 Objetivos .....	3
1.1.1 Objetivo general .....	3
1.1.2 Objetivos particulares .....	3
1.2 Hipótesis.....	3
1.3 Justificación.....	4
Capítulo II. MARCO TEÓRICO .....	5
2.1. Clasificación de los aceros inoxidable.....	6
2.1.1. Aceros inoxidable ferríticos.....	6
2.1.2. Aceros inoxidable austeníticos.....	7
2.1.3. Aceros inoxidable martensíticos .....	8
2.1.4 Aceros inoxidable endurecibles por precipitación .....	9
2.2. Aceros inoxidable dúplex .....	10
2.3. Efecto de los elementos de aleación.....	11
2.4. Sistema Fe-Cr-Ni-N .....	14
2.4.1. Hierro.....	14
2.4.2. Cromo .....	15
2.4.3. Níquel .....	16
2.4.4. Nitrógeno.....	16
2.5 Elementos de aleación en los aceros inoxidable dúplex .....	16
2.5.1. Molibdeno.....	17
2.5.2. Carbono .....	17
2.5.3. Manganeso.....	17
2.5.4. Silicio.....	17

2.6. Metalurgia de los aceros inoxidable dúplex .....	18
2.6.1. Balance microestructural ferrita-austenita.....	18
2.6.2. Reacciones de precipitación .....	18
2.6.2.1. Nitruros de cromo ( $\text{Cr}_2\text{N-CrN}$ ).....	20
2.6.2.2. Carburos.....	20
2.6.2.3. Fase alfa prima ( $\alpha'$ ).....	20
2.7. Aceros inoxidable superdúplex.....	22
2.7.1 Influencia de los elementos de aleación en los aceros inoxidable superdúplex.....	23
2.7.2 Formación de fases intermetálicas en aceros inoxidable superdúplex.....	24
2.8 Tratamiento de fragilización a 475 °C .....	25
2.9 La microestructura de los aceros y la microscopia electrónica de transmisión .....	26
2.9.1 Dislocaciones .....	27
2.9.2 Precipitación de la fase alfa prima ( $\alpha'$ ) .....	29
Capítulo III. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	32
3.1 Material .....	33
3.2 Tratamiento térmico de fragilización .....	33
3.3 Caracterización microestructural.....	34
3.3.1 Difracción de rayos-X (DRX) .....	34
3.3.2. Microscopia electrónica de barrido .....	35
3.3.3 Microscopia electrónica de transmisión .....	36
3.3.2 Electropulido .....	38
Capitulo IV. RESULTADOS .....	42
4.1 Muestra testigo (metal base, MB) del acero súper dúplex UNS S32750 (SAF 2507).....	42
4.1.1 Microscopia de electrónica de barrido.....	42
4.1.2 Difracción de rayos X.....	44
4.1.3 Microscopia electrónica de transmisión .....	45
4.2 Muestra del acero súper dúplex UNS S32750 (SAF 2507) con tratamiento de envejecido a 475 °C durante 300 horas (Muestra 300). .....	55
4.2.1 Microscopia electrónica de barrido .....	55
4.2.2 Difracción de rayos X.....	57
4.2.3 Microscopia electrónica de transmisión .....	58

4.3 Muestra del acero súper dúplex UNS S32750 (SAF 2507) con tratamiento de envejecido a 475 °C durante 1000 horas (muestra 1000).....	64
4.3.1 Microscopia de barrido.....	64
4.3.1.1 Tamaño de grano .....	68
4.3.2 Difracción de rayos X.....	68
4.3.3 Microscopia electrónica de transmisión .....	69
Capítulo V. DISCUSIÓN .....	75
5.1 Microscopia electrónica de barrido. ....	75
5.2 Difracción de rayos X .....	75
5.3 Microscopia electrónica de transmisión .....	76
Capítulo VI. CONCLUSIONES .....	78
REFERENCIAS.....	80

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1. Formación de la capa protectora de óxido de cromo en los aceros inoxidables [6].....	5
Figura 2.2. Microestructura de un acero inoxidable ferrítico 430 [10]. ....	6
Figura 2.3. Microestructura de un acero inoxidable austenítico [5]. ....	7
Figura 2.4. Microestructura de un acero inoxidable martensítico [5]. ....	8
Figura 2.5. Microestructura de un acero inoxidable endurecible por precipitación [5]. ....	9
Figura 2.6. Microestructura de un acero inoxidable dúplex [14]. ....	11
Figura 2.7. Diagrama ternario Fe-Cr-Ni (vista en 3D) [15]. ....	14
Figura 2.8. Efecto del cromo en las fases $\gamma$ y $\alpha$ en los aceros inoxidables [19]. ....	15
Figura 2.9. Región bifásica a elevada temperatura de los aceros inoxidables dúplex. La región punteada indica las aleaciones comerciales [5]. ....	19
Figura 2.10. Diagrama de precipitación de fases secundarias en los aceros inoxidables dúplex [25]. ....	19
Figura 2.11. Fotografías de microscopia electrónica de transmisión de nitruros de cromo ( $\text{Cr}_2\text{N}$ ) en (a) Intragranular y (b) Intergranular [25]. ....	21



Figura 2.12. Representación esquemática de la brecha de miscibilidad entre el sistema Fe-Cr [30]. .....	25
Figura 2.13. a) Cristal perfecto. b) Representación de una dislocación de borde [32].....	27
Figura 2.14. Imagen de MET en campo claro de las dislocaciones de la fase ferrita de un acero dúplex envejecido a 475 °C por 64 h [33]......	28
Figura 2.15. Imagen de MET en campo claro de las dislocaciones de la fase ferrita de un acero CF8 envejecido a 400 °C por 70000 h [34]......	29
Figura 2.16 Imágenes de MET de la estructura de dislocación plana en la austenita (A) y de los canales de dislocaciones en la ferrita(B) [35]......	29
Figura 2.17. a) Precipitados en forma de aguja presentes en la fase ferrita, b) matriz de apilamiento de precipitados en forma de aguja, en un acero envejecido a 475 °C por más de 100 h [3]. .....	30
Figura 2.18. a) Precipitados pequeños de fase alfa prima en los granos de ferrita b) Precipitados de fase alfa prima en los granos de ferrita con diferente orientación, en un acero envejecido a 500 °C por 3 h [30]......	30
Figura 3.1. Diagrama de flujo del desarrollo experimental.....	32
Figura 3.2. Representación esquemática del tratamiento térmico de envejecido.....	33
Figura 3.3. Difractómetro D8 Advance.....	34
Figura 3.4. Microscopio electrónico de barrido .....	35
Figura 3.5. Microscopio electrónico de transmisión. ....	36
Figura 3.6. Procedimiento para preparación de las probetas de microscopia electrónica de transmisión, a) armado de la cortadora, b) proceso de cortado del material, c) lijado y desbastado del material, y d) medición del espesor del material. ....	37
Figura 3.7. Procedimiento para formar la cazuela en el material, a) equipo Dimpler utilizado, b) pasta de diamante de 1 µm utilizada para el pulido final. ....	37
Figura 3.8. Características de la gráfica corriente-voltaje [44]. ....	39
Figura 3.9. Proceso de electropulido a) armado del sistema de electropulido, b) preparación del electrolito, c) proceso de disminución de temperatura a 0 °C, d) disminución de temperatura por debajo de 0 °C. ....	40
Figura 3.10. Pantalla del equipo LectroPol-5.....	40

Figura 3.11. Comparación de las gráficas de I vs V obtenidas en el laboratorio, a) 0 °C, b) temperatura bajo 0 °C, c) temperatura ambiente, d) grafica ideal de electropulido. ....	41
Figura 4.1. Imágenes de MEB de la muestra de metal base (MB) mostrando la microestructura a: a) 1000X, b) 2500X, c) 5000X y d) 10000X.....	42
Figura 4.2 a) Imagen de SEM con electrones secundarios donde se presenta la microestructura del metal base en la dirección de laminación, b) imagen de SEM con electrones retro dispersados del metal base, c) análisis puntual de EDS de la fase austenita, d) análisis puntual de EDS de la fase ferrita. ....	43
Figura 4.3. Difractograma de rayos X del acero inoxidable superdúplex 2507 en condición de recibido. ....	44
Figura 4.4. Imágenes de MET en campo claro y en modo DF-STEM del metal base, donde se aprecian la fase austenita y la fase ferrita. ....	46
Figura 4.5. a) Imagen de campo claro de la fase ferrita, b) patrón de difracción correspondiente en la dirección [111], c) campo oscuro, d) patrón de difracción donde se aprecia el haz difractado para formar el campo oscuro. ....	47
Figura 4.6. (a) Imagen de campo oscuro, (b) patrón de difracción en la dirección [111] donde se toma la reflexión para formar el campo oscuro, (c) imagen de campo oscuro, (d) patrón de difracción donde se aprecia el haz difractado para formar el campo oscuro.....	48
Figura 4.7. a) Campo claro de la zona con dislocaciones, b) imagen de campo oscuro donde se aprecian pequeños precipitados. ....	48
Figura 4.8. Imagen de HRTEM de un grano de la fase ferrita. ....	49
Figura 4.9. Imagen de HRTEM de un grano de la fase austenita.....	49
Figura 4.10. Imágenes de TEM de las dislocaciones de la muestra de Metal Base (MB) observadas con diferentes haces difractados. ....	50
Figura 4.11. Imágenes de TEM de las dislocaciones de la muestra de Metal Base (MB) observadas diferentes haces difractados. ....	52
Figura 4.12. Imagen de un cristal con dislocaciones que producen pequeños escalones [46]. ....	53
Figura 4.13. Imágenes de las dislocaciones en condición de dos haces para realizar el cálculo de la densidad de dislocaciones en un grano. ....	54
Figura 4.14. Imágenes de MEB con electrones secundarios mostrando la microestructura de la muestra 300 a: a) 1000X, b) 2500X, c) 5000X y d) 10000X. ....	56

Figura 4.16. Comparación entre los patrones de DRX de las muestras de MB y 300 h. ....	58
Figura 4.17. Imágenes de DF-STEM donde la fase ferrita presenta crecimiento de precipitados en forma de pseudo-esfera.....	59
Figura 4.18. a) Imagen de campo claro de la fase ferrita y austenita, b) patrón de difracción correspondiente en la dirección [111], c) campo oscuro, d) patrón de difracción donde se indica el haz difractado usado para formar la imagen de campo oscuro.....	60
Figura 4.19. a) Imagen de campo oscuro, b) patrón de difracción en la dirección [111] de donde se toma la reflexión para formar el campo oscuro, c) imagen de campo oscuro, d) patrón de difracción donde se indica el haz difractado usado para formar la imagen de campo oscuro.....	61
Figura 4.20. a) Amplificación del grano de ferrita de la imagen de la figura 4.18c, b) zona interior del grano de ferrita de la imagen 4.18c. En este caso los precipitados presentan un contraste oscuro. ....	61
Figura 4.21. a) Imagen STEM de la muestra MB, b) Imagen STEM de la muestra 300, c) imagen de MET de un grano de la fase ferrita en la muestra MB, d) imagen de MET de un grano de la fase ferrita en la muestra de 300 h. Nótese los precipitados formados (en este caso, en contraste oscuro). ....	62
Figura 4.22. Imágenes de MET de los precipitados formados en diferentes granos de la fase ferrita de la muestra 300. Los precipitados presentan contraste oscuro. ....	63
Figura 4.23. a) Imagen de alta resolución de la zona de precipitados de la fase ferrita, b) uno de los precipitados observados, c) amplificación del precipitado mostrado en (b), d) FFT del precipitado mostrado en (c) y marcado con el recuadro rojo en (b). Nótese la forma pseudo-esférica del precipitado. ....	64
Figura 4.24. Imágenes de MEB con electrones secundarios mostrando la microestructura de la muestra 1000 a: a) 1000X, b) 2500X, c) 5000X y d) 10000X. ....	65
Figura 4.25. Imágenes de MEB de la fase ferrita en la muestra de 1000 h donde se aprecian precipitados en forma de aguja. ....	66
Figura 4.26. Amplificación de la imagen de MEB de la fase ferrita donde se observa en detalle los precipitados en forma de aguja. ....	66
Figura 4.27. Análisis EDS puntual de a) la fase ferrita, b) límite de grano y c) precipitado en forma de aguja. ....	67
Figura 4.28. Comparación entre los patrones de DRX de la muestra MB y la muestra 1000 h....	69

Figura 4.29. Imágenes de STEM de la muestra 1000. La fase ferrita presenta crecimiento de precipitados en forma de aguja. ....	70
Figura 4.30. a) Imagen de campo claro de la fase ferrita en la muestra 1000, b) patrón de difracción correspondiente en la dirección [111], c) imagen de campo oscuro, d) patrón de difracción donde se indica el haz difractado usado para formar la imagen de campo oscuro.....	71
Figura 4.31. a) Imagen de campo oscuro, b) patrón de difracción en la dirección [111] en donde se indica la reflexión usada para formar el campo oscuro mostrado en (a). c) Imagen de campo oscuro, d) patrón de difracción donde se indica el haz difractado usado para formar el campo oscuro mostrado en (c). ....	72
Figura 4.32. a) Imagen de la muestra de metal base MB en modo STEM, b) Imagen de la muestra de 1000 h en modo STEM, c) imagen de la fase ferrita de la muestra de metal base MB, d) imagen de la fase ferrita de la muestra de 1000 h. ....	73
Figura 4.33. Imágenes de TEM en campo claro de los precipitados con forma de aguja de la fase ferrita. ....	74
Figura 4.34. a) Imagen de HRTEM de los precipitados en forma de aguja. b) Amplificación de un precipitado. c) FFT de la zona del precipitado marcada con el recuadro rojo. ....	74
Figura A.1 Estructura cristalina de la ferrita .....	84
Figura A.2 Estructura cristalina de la austenita.....	85

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1. Composición química nominal de las aleaciones dúplex [17]. ....	12
Tabla 2.2. Estructuras cristalinas y composición de las fases más comunes que pueden encontrarse en los aceros inoxidable dúplex [15]. ....	13
Tabla 2.3. Diferencia en composición química en las aleaciones dúplex y superdúplex [5]. ....	23
Tabla 3.1. Composición química del acero inoxidable súper dúplex 2507.....	33
Tabla 3.2. Condiciones de la corrida de rayos X.....	34
Tabla 4.1. Cuantificación de las fases ferrita y austenita (% en peso) .....	44
Tabla 4.2. Posibles vectores de Burgers de las Figuras 4.9 y 4.10.....	51

Tabla 4.3. Densidades de dislocaciones de cada imagen y densidad total de dislocaciones del grano analizado.....	55
Tabla 4.4. Cuantificación de los puntos mostrados en la Figura 4.14 a y b (% en peso).....	57
Tabla 4.5. Cuantificación de los puntos mostrados en la figura 4.13a (% en peso).....	68
Tabla 4.6. Tamaños de grano de las muestras de MB, 300 y 1000 h, respectivamente .....	68

## Capítulo I. INTRODUCCIÓN

Los aceros inoxidable se usan en gran cantidad en el mundo con una tasa del 5% año tras año durante las últimas dos décadas con respecto a los demás metales [1]. El contenido de Cr que se agrega a los aceros es con el fin de darles mayor resistencia a la corrosión en entornos hostiles. Los aceros inoxidable pueden solidificar en microestructuras austeníticas o ferríticas, o una combinación de ambas. En base a la composición y a la estructura cristalina, los aceros inoxidable se clasifican en cuatro grupos: ferríticos, austeníticos, martensíticos y dúplex [1].

Los aceros inoxidable dúplex (AID) son materiales de uso cada vez más común debido al aumento de las aplicaciones en las industrias química, petrolera e industria marina principalmente, debido a que tienen una excelente resistencia a la corrosión y muy buenas propiedades mecánicas. Estas características se deben al porcentaje de cromo que contienen. Por esta razón los aceros dúplex se utilizan cada vez más en lugar de los aceros austeníticos [1,2].

Sin embargo, el principal problema en el uso de los aceros inoxidable dúplex (AID), y el cual limita su aplicación en la industria, es cuando trabajan u operan en ambientes a temperaturas que se encuentran entre 280 °C y 500 °C donde éstos se fragilizan. Este fenómeno se conoce como “fragilización 475 °C”. Por lo tanto, se prohíbe el uso de estos materiales a temperaturas por encima de 280 °C [3].

La fragilización solo ocurre en la fase ferrita ( $\alpha$ ) debido a la descomposición spinodal, la cual se presenta en las aleaciones que tienen un alto contenido de cromo. La descomposición espinodal se observa en el diagrama de equilibrio Hierro-Cromo (Fe-Cr) entre 280 °C y 500 °C, y se produce debido a que existe una pequeña parte de miscibilidad, produciendo un gran cambio en la microestructura y, por lo tanto, en sus propiedades mecánicas [4].

El acero súper dúplex SAF 2507 (UNS S32750) es un acero inoxidable súper dúplex con 25% de cromo, 4% de molibdeno y 7% de níquel, y diseñado para aplicaciones que requieren excelente resistencia mecánica y resistencia a la corrosión, tales como, los procesos químicos, petroquímicos y equipo para agua marina. Este acero tiene una excelente resistencia al

agrietamiento corrosivo por exposición a cloruros, alta conductividad térmica y un bajo coeficiente de expansión térmica. Los porcentajes de cromo, molibdeno y nitrógeno proporcionan una excelente resistencia a la corrosión por picaduras o grietas y a la corrosión general.

La composición del acero súper dúplex SAF 2507 ha sido ajustada para obtener una microestructura con fracciones similares 50%-50% de ferrita ( $\alpha$ ) y austenita ( $\gamma$ ). Estos aceros presentan buena soldabilidad, alta resistencia mecánica y elevada resistencia a la corrosión por picadura en ambientes fuertemente ácidos. La composición química junto al tratamiento térmico al cual es expuesto el acero SAF 2507, son los factores encargados de condicionar las fases y la proporción de las mismas, que se presentarán en la microestructura del material.

En este trabajo de tesis se realizará el análisis estructural y químico del acero súper dúplex UNS S32750 (SAF 2507) por microscopía electrónica de transmisión, usando tanto imágenes de alta resolución como difracción electrónica. Para esto, además de la muestra trabajada a temperatura ambiente (la muestra testigo), se analizarán muestras sometidas a tratamiento térmico ex-situ de envejecido a una temperatura de 475 °C con lo cual se van a cambiar las propiedades mecánicas y la microestructura a través del fenómeno de la fragilización 475 °C. Por lo tanto, se estudiaron muestras de probetas que fueron expuestas a esta temperatura durante 300 h y 1000 h de tiempos de permanencia.

## **1.1 Objetivos**

### **1.1.1 Objetivo general**

Realizar el análisis microestructural y químico del acero inoxidable súper dúplex 2507 aplicadas a la precipitación de segundas fases por microscopía electrónica de barrido, transmisión y de alta resolución.

### **1.1.2 Objetivos particulares**

- Obtener muestras de acero súper dúplex UNS S32750 para su estudio por Microscopía Electrónica.
- Realizar el análisis de la muestra por técnicas de microscopía electrónica de barrido y de transmisión de alta resolución.
- Determinar el tamaño de grano y la densidad de dislocaciones del material con diferentes tiempos de tratamiento térmico.
- Determinar las diferencias estructurales y químicas entre la muestra testigo y las muestras expuestas a 475°C durante 300 h (muestra 300) y 1000 h (muestra 1000) de tiempos de permanencia.

## **1.2 Hipótesis**

Las diferencias estructurales y químicas entre la muestra testigo, la muestra 300 y la muestra 1000 del acero inoxidable súper dúplex SAF 2507 se deben a la densidad de los defectos cristalinos que contienen, tales como dislocaciones en las fronteras de grano y en los granos cristalinos, y a la precipitación de la fase  $\alpha'$ .



### **1.3 Justificación**

En el acero súper dúplex SAF 2507 (UNS S32750) se promueve la precipitación, nucleación y crecimiento de las fases alfa y alfa prima, lo cual permite su uso en la industria petrolera, así como en proyectos marinos y químicos donde se requieren propiedades de resistencia a la corrosión y a la tensión.

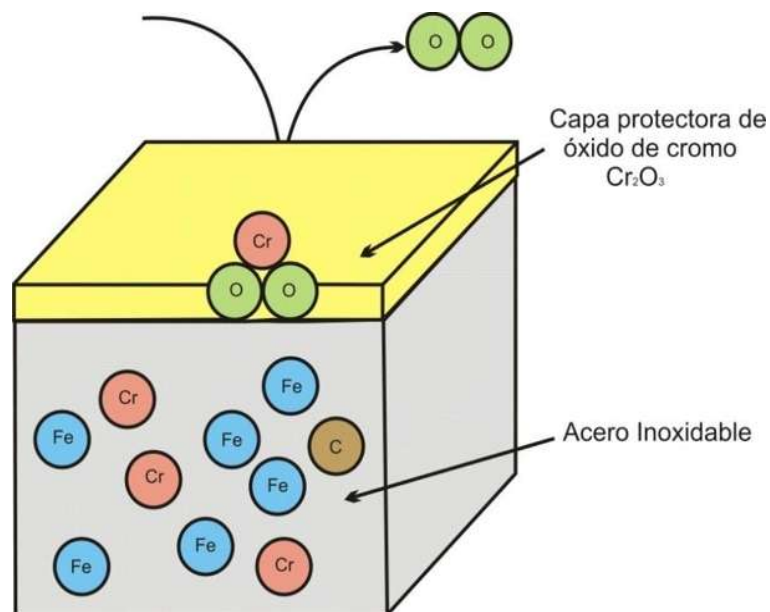
Al trabajar las muestras de acero súper dúplex SAF 2507 (UNS S32750) a temperatura ambiente (muestra testigo), y las sometidas a tratamiento térmico de envejecimiento a una temperatura de 475°C por tiempos de permanencia de 300 h y 1000 h, se espera obtener información estructural y química de las diferencias que presentan, así como el estudio de la evolución de los defectos que presenta, tales como dislocaciones y precipitados. Esto tendrá un impacto directo sobre la utilidad y uso de estos materiales, así como el conocimiento de sus limitantes en aplicaciones industriales.

La microscopía electrónica de transmisión permitirá correlacionar los cambios micro y nano estructurales producidos por el tratamiento de envejecimiento del acero súper dúplex UNS S32750 a diferentes tiempos y conocer el tiempo de precipitación de la fase alfa prima.

Por otro lado, el beneficio e impacto que se tendrá en el Instituto será la capacitación del personal académico y estudiantes en el uso y práctica de las técnicas de microscopía electrónica, en especial de la microscopía electrónica de transmisión y de la difracción electrónica, en la caracterización de materiales. Se tendrá un impacto directo en los proyectos de investigación y cursos que se realizan y ofrecen en el Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales de la UMSNH.

## Capítulo II. MARCO TEÓRICO

Los aceros inoxidable son un grupo de aceros de alta aleación basada en los sistemas Fe-Cr, Fe-Cr-C y Fe-Cr-Ni. Para ser considerados como inoxidable, estos aceros deben contener un mínimo de 10.5 % Cr en peso con lo cual se permite la formación de una capa pasiva que evita la oxidación y corrosión del metal adyacente en condiciones ambientales corrosivas [5] como se muestra en la Figura 2.1. Los aceros inoxidable son usados en una amplia variedad de aplicaciones como, generación de energía, industria química, nuclear, petroquímica, alimenticia y papelera, así como en muchos otros productos comerciales como los equipos de cocina y las partes automotrices. Los aceros inoxidable también son utilizados por sus características higiénicas y sanitarias en industrias como la farmacéutica y el procesamiento de alimentos [5].



**Figura 2.1.** Formación de la capa protectora de óxido de cromo en los aceros inoxidable [6].

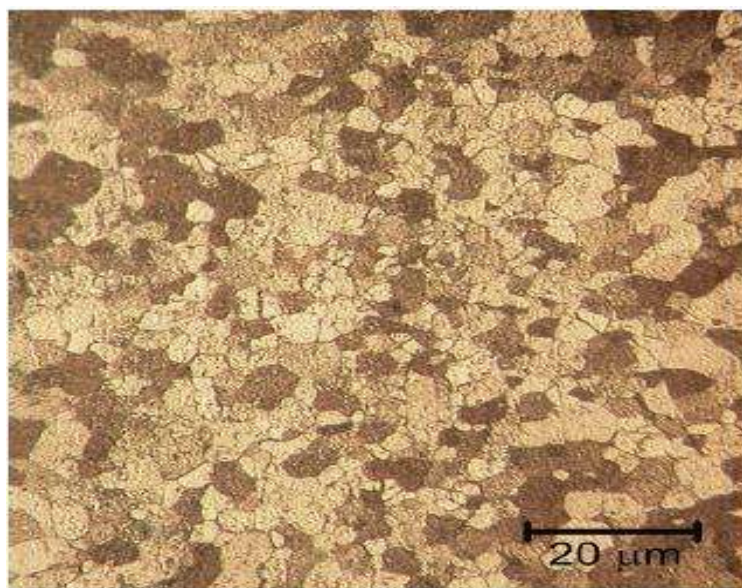
Los aceros inoxidable son fácilmente formados y soldados, exhiben una transición dúctil-frágil durante la fractura en su condición austenítica y pueden ser producidos dentro de un amplio rango de propiedades térmicas y magnéticas. Sin embargo, su principal desventaja es su alto costo en comparación con los aceros al carbono, aunque si se compara con las súper aleaciones, su costo es menor [7].

## 2.1. Clasificación de los aceros inoxidable

Los aceros inoxidable se clasifican en función de su microestructura predominante. Las tres fases posibles de los aceros inoxidable son la ferrita, austenita y martensita, por lo que existen los aceros inoxidable ferríticos, aceros inoxidable austeníticos y aceros inoxidable martensíticos. Dentro de la clasificación de los aceros inoxidable, se encuentran también los aceros inoxidable dúplex y los aceros endurecibles por precipitación. Los primeros son conocidos por el término dúplex debido a su microestructura bifásica: ferrita y austenita en proporciones aproximadamente iguales. Los segundos deben su nombre a que forman precipitados mediante el tratamiento térmico de envejecimiento que incrementa la dureza de la aleación.

### 2.1.1. Aceros inoxidable ferríticos

En los aceros inoxidable ferríticos la fase predominante es la ferrita y poseen una buena resistencia a la corrosión causada por esfuerzos, corrosión por picaduras y corrosión por grietas, particularmente en ambientes con cloruros [8,9]. Son usados en una gran variedad de aplicaciones donde la resistencia a la corrosión es más requerida que las propiedades mecánicas de resistencia, tenacidad y ductilidad [5]. En la Figura 2.2 se muestra un ejemplo de cómo está conformada la microestructura de un acero inoxidable ferrítico.

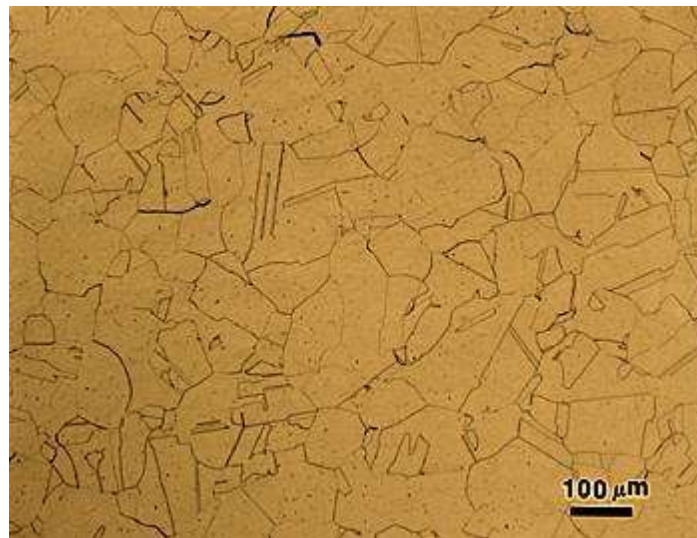


**Figura 2.2.** Microestructura de un acero inoxidable ferrítico 430 [10].

Dependiendo del porcentaje de cromo, los aceros inoxidable ferríticos son usados en distintas aplicaciones industriales. Por ejemplo, los aceros con un porcentaje de cromo de 10.5% a 12.5%, se utilizan en la industria automotriz, ya que proveen una resistencia a la corrosión mayor que la que ofrecen los aceros al carbono. Los aceros al medio y alto cromo (12.5% al 30%) son usados en ambientes de corrosión muy agresivos como en la industria química o de papel, donde la resistencia a la corrosión es muy requerida [5].

### 2.1.2. Aceros inoxidable austeníticos

Los aceros inoxidable austeníticos ofrecen buena resistencia a la corrosión en un amplio rango de ambientes. Tienen amplia ductilidad a temperatura ambiente y buena resistencia al impacto en temperaturas criogénicas, por lo que su rango de aplicación varía de -40 °C hasta 760 °C [5]. El ejemplo de la microestructura de un acero inoxidable austenítico se muestra en la Figura 2.3.



**Figura 2.3.** Microestructura de un acero inoxidable austenítico [5].

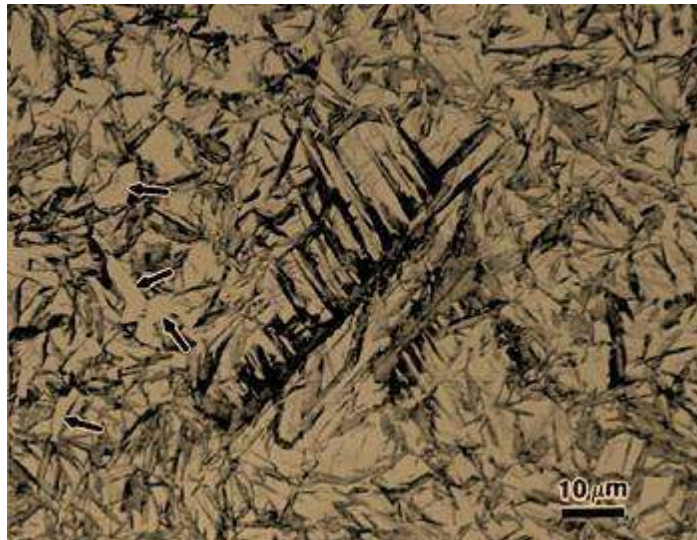
Sin embargo, pueden experimentar corrosión intragranular, corrosión galvánica y corrosión microbiana, entre otras [5,8]. Son utilizados en aplicaciones que requieren buena resistencia a la corrosión a elevadas temperaturas o temperatura ambiente a pesar de que su fabricación es más costosa que los aceros inoxidable martensíticos y los aceros inoxidable ferríticos. A pesar de su elevado costo, los aceros inoxidable austeníticos ofrecen ventajas particularmente en

maquinabilidad y soldabilidad, que a menudo reducen el costo comprado con otro grupo de aceros inoxidable [5].

### 2.1.3. Aceros inoxidables martensíticos

Los aceros inoxidables martensíticos se basan en el sistema ternario Fe-Cr-C. Su microestructura martensítica se forma a partir de la austenita cuando es enfriada rápidamente. Son conocidos como aceros endurecibles al aire, ya que cuando son sacados del horno, después de que se les realizara un tratamiento térmico de austenización, el enfriamiento en el aire es suficientemente rápido para promover la transformación austenita-martensita [5].

El acero inoxidable martensítico se caracteriza por su elevada dureza y, por lo tanto, es utilizado en aplicaciones donde se requiere de una elevada resistencia al desgaste. Sus aplicaciones más comunes incluyen turbinas, hidroturbinas, tuberías y válvulas para refinamiento de petróleo. No son generalmente usados en ambientes por encima de 650 °C debido a que sufren degradación de su resistencia a la corrosión [5]. La Figura 2.4 muestra el ejemplo de la microestructura de un acero martensítico.



**Figura 2.4.** Microestructura de un acero inoxidable martensítico [5].

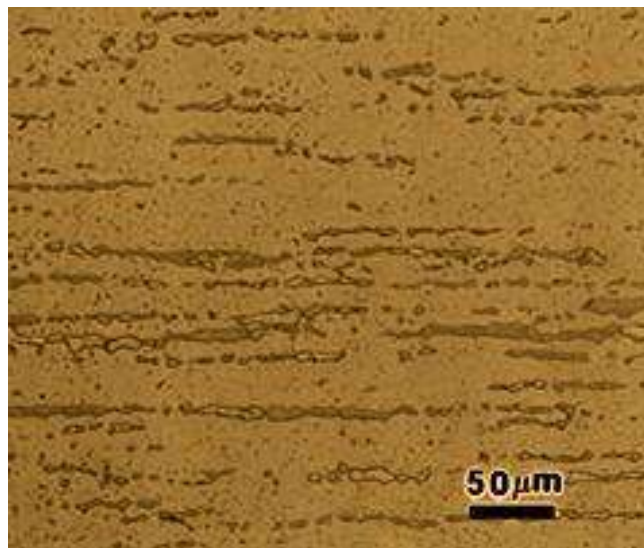


En general, la resistencia a la corrosión de las aleaciones martensíticas no es elevada en comparación con los otros aceros inoxidable pero su bajo contenido de cromo y elevado contenido de carbono los hacen más económicos [5].

#### **2.1.4 Aceros inoxidables endurecibles por precipitación**

Los aceros inoxidables endurecidos por precipitación son aleaciones con elevada resistencia mecánica debido a reacciones de precipitación que se presentan cuando son sometidos a tratamientos térmicos. Generalmente, la fase martensita es la que les confiere la elevada resistencia mecánica [5]. Estas aleaciones son designadas con el sufijo PH (Precipitation Hardening) y se sub-clasifican de acuerdo con la microestructura predominante que constituye a la aleación en específico, por lo que se encuentran los aceros inoxidables endurecibles por precipitación austeníticos, semi-austeníticos y ferríticos.

Ya que la mayoría de las aleaciones de aceros inoxidables endurecibles por precipitación son del tipo martensítico, su fabricación es más compleja y costosa que la de los otros aceros inoxidables y generalmente requieren de un tratamiento térmico especial [5]. Su resistencia a la corrosión depende del tratamiento térmico aplicado, aunque es optimizada cuando la aleación se encuentra en condición de endurecido [11]. Un ejemplo de la microestructura de un acero endurecible por precipitación se muestra en la Figura 2.5.



**Figura 2.5.** Microestructura de un acero inoxidable endurecible por precipitación [5].

La temperatura a la cual trabajan estos aceros es de 315 °C aproximadamente, aunque algunos también pueden ser utilizados a 650 °C. Su resistencia a la corrosión es aproximada a la del acero inoxidable austenítico 304. Las aplicaciones en las cuales estos aceros son utilizados son recipientes a presión, instrumentos quirúrgicos, industria aeronáutica, etc. [5].

## **2.2. Aceros inoxidables dúplex**

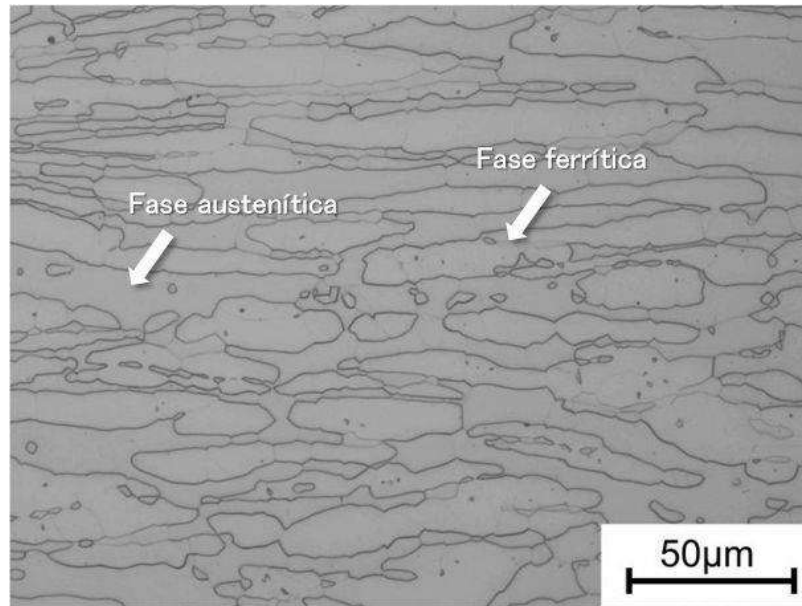
Los aceros inoxidables dúplex fueron desarrollados en los años 30's y han tenido mayor auge en décadas pasadas debido a sus excelentes propiedades mecánicas y de resistencia a la corrosión, desplazando a las aleaciones ferríticas y a las austeníticas [5]. Los aceros inoxidables dúplex combinan algunas características de los aceros inoxidables ferríticos y austeníticos [12].

Las principales aplicaciones de los aceros inoxidables dúplex se dan en las tuberías de intercambiadores térmicos, tuberías de la industria del petróleo, pozos de gas, en la industria de procesamiento químico, en usos marinos (particularmente en temperaturas levemente elevadas), industria de la celulosa, etc. [13]. Sus propiedades se deben a que éstos tienen una microestructura bifásica de ferrita y austenita a temperatura ambiente en cantidades aproximadamente iguales. Debido a su contenido alto de ferrita en comparación de los aceros inoxidables austeníticos, son más ferromagnéticos y tienen una elevada conductividad térmica, así como una expansión térmica muy baja [5].

Debido al balance entre la ferrita y la austenita, presentan ventajas en condiciones severas de temperatura y contenido de cloruros. Si la microestructura consiste en un mayor porcentaje de ferrita que de austenita, la aleación tendrá una mayor resistencia a la corrosión, pero una menor ductilidad. Si, por el contrario, hay un porcentaje de austenita mayor, la resistencia a la corrosión se ve disminuida, pero tendrá una mayor ductilidad.

La composición química de la familia de los aceros inoxidables dúplex se encuentra entre 22-28%Cr, 0.5-4%Mo, 1-8.5%Ni, 0.6-1%Si y 0.05%-0.3%N. Estos porcentajes de Cr y Ni, aseguran que la microestructura consista nominalmente en 50% ferrita y 50% austenita [5]. Sin embargo, dependiendo del porcentaje de N, se puede obtener un porcentaje de ferrita en el rango de 40-

45% y de austenita de 55-60%. La microestructura de un acero inoxidable dúplex se muestra en la Figura 2.6.



**Figura 2.6.** Microestructura de un acero inoxidable dúplex [14].

### 2.3. Efecto de los elementos de aleación

Los diferentes elementos de aleación tienen efectos específicos sobre las propiedades del acero inoxidable, principalmente funcionan como estabilizadores de la ferrita (Mo, Cr, W, etc., elementos alfaógenos) y de la austenita (C, Ni, N, etc., elementos gammaógenos).

Estos elementos, además de servir como estabilizadores de la ferrita y de la austenita, tienen efectos adicionales sobre la soldabilidad y comportamiento durante el servicio de los aceros inoxidables dúplex.

En la Tabla 2.1 se muestra la composición química nominal de las aleaciones dúplex más utilizados. La Tabla 2.2 presenta la estructura cristalina y la composición de las fases más comunes que pueden encontrarse en los aceros inoxidables dúplex [15].



**Tabla 2.1.** Composición química nominal de las aleaciones dúplex [17].

Elementos (% en peso)											
Designación UNS	C	S	P	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	Cu	W	N
S31500	0.03	0.03	0.03	1.40-2.00	1.20-2.00	4.25-5.25	18.0-19.0	2.50-3.00	.....	.....	.....
S32304	0.03	0.04	0.04	1	2.5	3.00-5.50	21.5-24.5	.....	0.05-0.80	.....	0.05-0.20
S32404	0.04	0.01	0.03	1	2	5.50-8.50	20.5-22.5	2.00-3.00	1.00-2.00	.....	0.2
S31803	0.03	0.02	0.03	1	2	4.50-6.50	21.0-23.0	2.50-3.50	.....	.....	0.08-0.20
S32205	0.03	0.02	0.03	1	2	4.50-6.50	22.0-23.0	3.00-3.50	.....	.....	0.14-0.20
S31200	0.03	0.03	0.045	1	2	5.50-6.50	24.0-26.0	1.20-2.00	.....	.....	0.14-0.20
S31260	0.03	0.03	0.03	0.75	1	5.50-7.50	24.0-26.0	2.50-3.50	0.20-0.80	0.10-0.50	0.10-0.30
S32550	0.04	0.03	0.04	1	1.5	4.50-8.50	24.0-27.0	2.90-3.90	1.50-2.50	.....	0.10-0.25
S32900	0.08	0.03	0.04	0.75	1	2.50-5.00	23.0-28.0	1.00-2.00	.....	.....	.....
S32960	0.03	0.01	0.035	0.6	2	3.50-5.20	25.0-29.0	1.00-2.50	.....	.....	0.15-0.35
S32520	0.03	0.02	0.035	0.8	1.5	5.50-8.00	24.0-26.0	3.00-5.00	0.50-3.00	.....	0.20-0.35
S32750	0.03	0.02	0.035	0.8	1.2	6.00-8.00	24.0-26.0	3.00-5.00	0.5	.....	0.24-0.32
S32760	0.03	0.01	0.03	1	1	6.00-8.00	24.0-26.0	3.00-4.00	0.50-1.00	0.50-1.00	0.20-0.30
S39226	0.03	0.03	0.03	0.75	1	5.50-7.50	24.0-26.0	2.50-3.50	0.20-0.80	0.10-0.50	0.10-0.30
S39274	0.03	0.02	0.03	0.8	1	6.00-8.00	24.0-26.0	2.50-3.50	0.20-0.60	1.50-2.50	0.24-0.32
S39277	0.025	0.002	0.025	0.8	.....	6.50-8.00	24.0-26.0	3.00-4.00	1.20-2.00	0.80-1.20	0.23-0.33

**Tabla 2.2.** Estructuras cristalinas y composición de las fases más comunes que pueden encontrarse en los aceros inoxidables dúplex [15].

Fase	Celda Unitaria	Átomos por celda	Grupo espacial	Parámetro de red (nm)	Composición
Fases principales					
Austenita ( $\gamma$ )	FCC	4	Fm3m	a=0.358 - 0.362	(Fe,Cr,Ni,Mo,N)
Ferrita ( $\delta$ o $\alpha$ )	BCC	2	Im3m	a=0.285 - 0.289	(Fe,Cr,Ni,Mo)
Ferrita alfa prima ( $\alpha'$ )	BCC	-	Im3m	a=0.285 - 0.288	(Fe,Cr,Ni,Mo)
Martensita ( $\epsilon$ )	HCP	2(6)	P6 <sub>3</sub> /mmc	a=0.250-0.255; c=0.410-0.420	(Fe,Cr,Ni,Mo,N)
Fases Intermetálicas					
Sigma ( $\sigma$ )	BCT	30	P4 <sub>2</sub> /mnm	a=0.87-0.92; c=0.4554-0.48	(Fe,Ni) <sub>x</sub> (Cr,Mo) <sub>y</sub>
Chi ( $\chi$ )	BCC	58	I43m	a=0.881-0.895	Fe <sub>36</sub> Cr <sub>12</sub> Mo <sub>10</sub> ; (Fe,Ni) <sub>36</sub> Cr <sub>18</sub> Mo <sub>4</sub>
Laves ( $\eta$ )	Hex	12	P6 <sub>3</sub> /mmc	a=0.473-0.483; c=0.772-0.786	Fe <sub>2</sub> MO; Fe <sub>2</sub> Nb; Fe <sub>2</sub> Ta; Fe <sub>2</sub> Ti; Fe <sub>2</sub> W
G	FCC	116	Fd3m	a=1.115-1.120	Ni <sub>16</sub> Nb <sub>6</sub> Si <sub>7</sub> ; Ni <sub>16</sub> Ti <sub>6</sub> Si <sub>7</sub> ; (Ni,Fe,Cr) <sub>16</sub> (Nb,Ti) <sub>6</sub> Si <sub>7</sub>
R	Hex	53 (159)	R3	a=1.08-1.10; c=1.92-1.94	Fe <sub>22</sub> Mo <sub>18</sub> Cr <sub>13</sub> ; (Fe,Ni) <sub>10</sub> Cr <sub>5</sub> Mo <sub>3</sub> Si <sub>2</sub>
Carburos					
M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	FCC	116	Fm3m	a=1.057-1.068	(Cr,Fe,Mo) <sub>23</sub> C <sub>6</sub> ; (Cr <sub>16</sub> Fe <sub>5</sub> Mo <sub>2</sub> )C <sub>6</sub>
MC	ord FCC	8	Fm3m	a=0.413-0.469	(Ti,Nb,V)C
M <sub>6</sub> C	FCC	112	Fd3m	a=1.085-1.128	(Fe,Mo,Nb,Cr) <sub>6</sub> C
M <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	pseudo FCC	40	Pnma	a=1.395-1.400; c=0.452-0.453	(Cr,FE) <sub>7</sub> C <sub>3</sub>
Nitruros					
MN	ord FCC	8	Fm3m	a=0.409-0.457	CrN; ZrN; TiN; NbN; VN
M <sub>2</sub> N	Hexagonal	9	P31m	a=0.475-0.480; c=0.443-0.447	(Cr,Fe) <sub>2</sub> N
Fase Z	Hexagonal	6	P4/nmm	a=0.303-0.306; c=0.738-0.740	CrNNB



## 2.4.2. Cromo

El cromo provee resistencia a la corrosión en los aceros inoxidables al promover la formación del óxido  $(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_3$  sobre la superficie del acero [5]. En los aceros inoxidables, actúa como estabilizador de la ferrita y aumenta la resistencia mecánica por endurecimiento por solución sólida sustitucional. Como se observa en la Figura 2.8, a mayor cantidad de cromo, mayor es la región de la fase alfa. El cromo también se encuentra en compuestos intermetálicos, la más común es la fase sigma ( $\sigma$ ) que se forma en la mayoría de los aceros inoxidables. El cromo también forma la fase chi ( $\chi$ ) y las fases intermetálicas tipo Laves [18]. El cromo es un fuerte formador de carburos del tipo  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  en donde el cromo es el elemento metálico predominante, encontrándose en la mayoría de los aceros inoxidables [19].

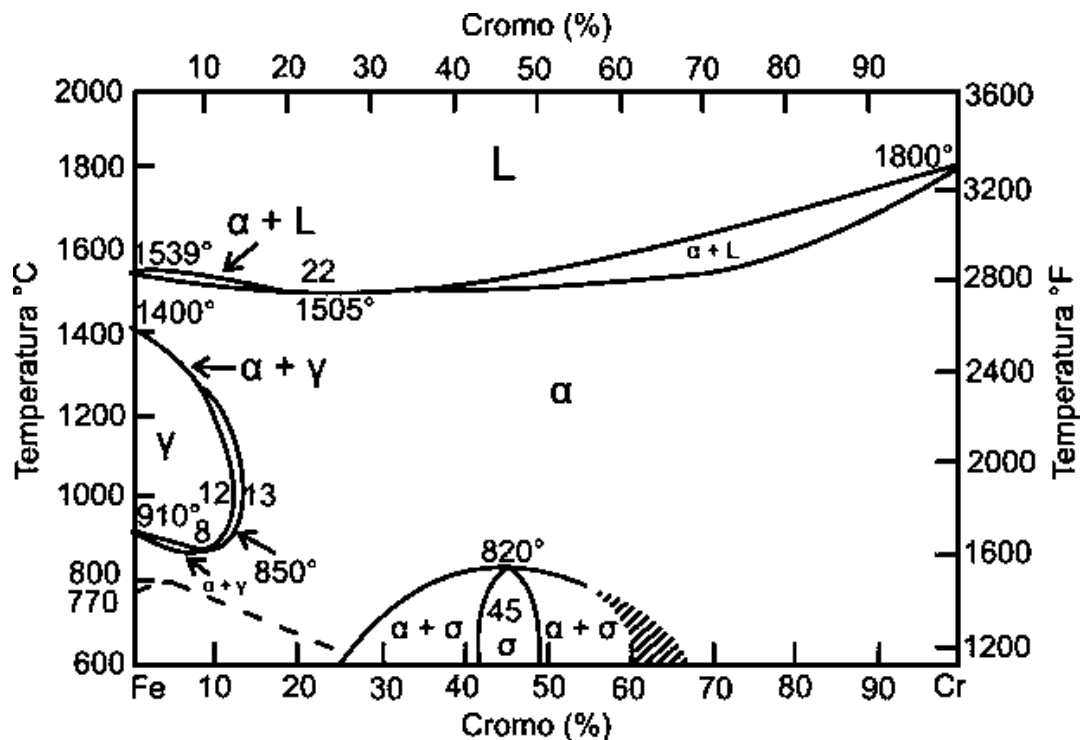


Figura 2.8. Efecto del cromo en las fases  $\gamma$  y  $\alpha$  en los aceros inoxidables [19].

### **2.4.3. Níquel**

El níquel es un elemento estabilizador de la austenita. Con su adición a los aceros inoxidable, la fase  $\gamma$ , se expande, por lo que la austenita puede ser estable a temperatura ambiente. En los aceros inoxidable dúplex, contribuye al control del balance microestructural ferrita/austenita y un porcentaje de alrededor de 7%, contribuye significativamente a elevar la resistencia a la corrosión por grietas [20]. Sakai y col. [21] reportaron que, para obtener una buena resistencia a la corrosión por picaduras, el contenido de níquel se debe mantener en el rango de 4-8% para las aleaciones dúplex con 25% de cromo y de 4-7% para las aleaciones dúplex con 22% de cromo. Si el rango de níquel en la aleación es diferente, el contenido de austenita se elevará significativamente, por lo que existirá un porcentaje mayor de ferrita altamente aleada debido a la partición de los elementos de la aleación, la cual transformará en la fase  $\sigma$  a temperaturas en el rango de 650-950 °C [22]. El níquel es un elemento que aumenta la tenacidad y la ductilidad al mismo tiempo que aumenta la resistencia mecánica y la dureza [26]. No es un elemento formador de carburos o compuestos intermetálicos, es por esta razón que es encontrado en la mayoría de las aleaciones ferrosas.

### **2.4.4. Nitrógeno**

El nitrógeno es un gran estabilizador de la austenita, aproximadamente 20 veces mejor que el níquel [18]. El nitrógeno es adicionado en los aceros inoxidable dúplex para aumentar la resistencia mecánica y para aumentar la resistencia a la corrosión por picadura y la corrosión por grietas, generalmente con porcentajes en el rango de 0.2-0.3% [5]. Sin embargo, se ha comprobado que el nitrógeno tiene afinidad para formar nitruros de cromo ( $\text{Cr}_2\text{N}$ ) en la matriz ferrítica, los cuales pueden tener un efecto adverso sobre la resistencia a la corrosión por picadura [18].

## **2.5 Elementos de aleación en los aceros inoxidable dúplex**

Las propiedades y las excelentes características de los aceros inoxidable dúplex, se deben a los elementos de aleación como son el N, Ni, Cr y Mo, los cuales elevan de manera significativa la resistencia a la corrosión, conservando las propiedades mecánicas que provee la austenita.

### **2.5.1. Molibdeno**

El molibdeno es un estabilizador de la fase ferrita, al mismo tiempo que promueve la formación de la fase sigma en los aceros inoxidable dúplex. El molibdeno es añadido en un porcentaje de 4% para aumentar la resistencia a la corrosión por picaduras y para aumentar la resistencia a la corrosión por grietas a elevadas temperaturas en ambientes marinos. Si se tiene un porcentaje mayor al 4%, se incrementa la susceptibilidad a la formación de fases intermetálicas, como lo es la fase sigma y la fase alfa prima, en la microestructura del acero inoxidable. También aumenta la dureza de la aleación e incrementa la resistencia mecánica a elevadas temperaturas de servicio [1,18,22,23].

### **2.5.2. Carbono**

El carbono también estabiliza la austenita; es aproximadamente 30 veces mejor que el níquel. Aumenta la resistencia mecánica mediante el mecanismo de endurecimiento por solución sólida intersticial, particularmente a elevadas temperaturas. Este elemento tiene una gran afinidad para formar carburos en los límites de grano, lo que causa una mayor susceptibilidad a la corrosión intragranular en los aceros inoxidables. Actualmente, este efecto ya no se presenta en los aceros inoxidables debido a que tienen un contenido de carbono muy bajo [8,23].

### **2.5.3. Manganeso**

El manganeso forma austenita y es muy efectivo para estabilizarla a bajas temperaturas. A altas temperaturas, el manganeso estabiliza la ferrita. El manganeso provee un refuerzo en solución sólida y disminuye la fragilidad. En los aceros dúplex y austeníticos se utiliza para aumentar la solubilidad del nitrógeno y de esta manera obtener una mayor cantidad de nitrógeno en estas aleaciones [5].

### **2.5.4. Silicio**

El silicio se adiciona a los aceros inoxidables para aumentar la resistencia a la corrosión. En los aceros inoxidables austeníticos, parece no influenciar el balance de fases, sin embargo, altos

niveles de silicio promueven la formación de ferrita de los aceros inoxidable ferríticos y martensíticos. El silicio también aumenta la resistencia a la oxidación a altas temperaturas y en soluciones altamente oxidantes a temperaturas más bajas [5].

## **2.6. Metalurgia de los aceros inoxidables dúplex**

### **2.6.1. Balance microestructural ferrita-austenita**

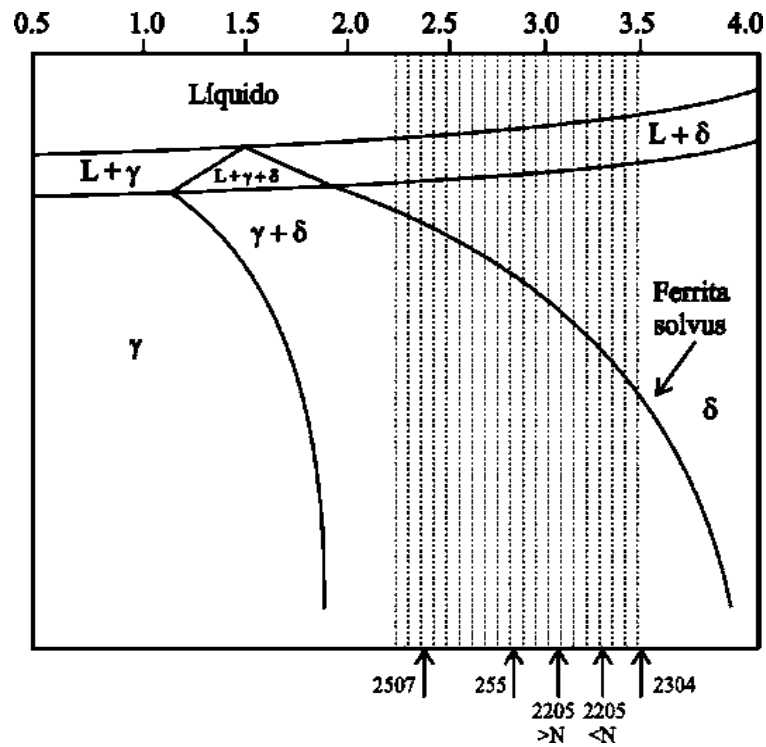
Dado que los aceros inoxidables dúplex se basan en el sistema Fe-Cr-Ni-N, su composición química se ajusta para obtener un balance 50% ferrita y 50% austenita. Sin embargo, éstos solidifican básicamente como 100% ferrita, por lo que el balance ferrita-austenita depende de la transformación en estado sólido de ferrita a austenita. Para acelerar la transformación, se añade nitrógeno, el cual funciona como estabilizador de la fase austenita. A temperaturas de 1300 °C, la austenita nuclea y crece primeramente en los límites de grano de la ferrita y posteriormente dentro de los granos ferríticos [5].

La difusión de los elementos de aleación ocurre a medida que la transformación ferrita-austenita toma lugar, los elementos alfégenos se concentran en la ferrita, mientras que los elementos gammágenos en la austenita. Los aceros inoxidables dúplex tienen un porcentaje mayor de elementos alfégenos que de elementos gammágenos, lo que explica el hecho de que solidifiquen en una matriz 100% ferrita. La Figura 2.9 indica que un mayor porcentaje de austenita se formará a expensas de la ferrita a medida que disminuye la temperatura.

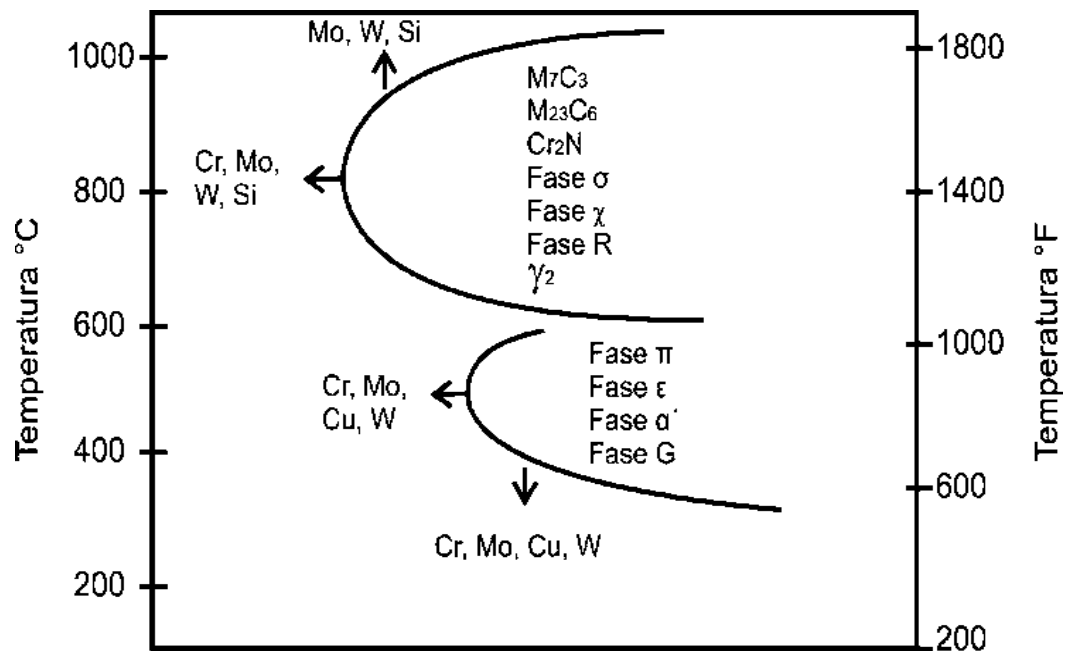
### **2.6.2. Reacciones de precipitación**

Debido a su composición química, los aceros inoxidables dúplex son altamente propensos a la precipitación de fases secundarias en un rango aproximado de 600-1000 °C, las cuales incluyen fases intermetálicas como la fase sigma ( $\sigma$ ), fase chi ( $\chi$ ), alfa prima ( $\alpha'$ ), entre otras, además de carburos del tipo  $M_7C_3$  y  $M_{23}C_6$ , y nitruros del tipo  $Cr_2N$  [5,24]. Estas reacciones de precipitación son dependientes del tiempo y la temperatura como se indica esquemáticamente en la Figura 2.10

y la mayoría de ellas tienden a fragilizar a las aleaciones dúplex, afectando de esta manera su comportamiento en servicio.



**Figura 2.9.** Región bifásica a elevada temperatura de los aceros inoxidables dúplex. La región punteada indica las aleaciones comerciales [5].



**Figura 2.10.** Diagrama de precipitación de fases secundarias en los aceros inoxidables dúplex [25].



Las adiciones de cromo, molibdeno y tungsteno, tienden a acelerar la formación de fases intermetálicas, particularmente sigma y chi. Dentro de las fases secundarias formadas, se destacan significativamente la fase sigma, la austenita secundaria ( $\gamma'$ ) así como los nitruros de cromo, ya que su rango de temperaturas de formación es el más extenso en tiempos de formación cortos [5].

#### **2.6.2.1. Nitruros de cromo ( $\text{Cr}_2\text{N}$ - $\text{CrN}$ )**

La precipitación de los nitruros de cromo es causada por la sobresaturación de nitrógeno en la ferrita que se produce durante un enfriamiento rápido en el rango de temperatura de 700-900 °C. Durante el enfriamiento, a través de la región bifásica, existe una competencia entre la formación de austenita primaria y los nitruros de cromo. Si la velocidad de enfriamiento es lo suficientemente rápida para retardar la transformación de austenita, entonces la cantidad de nitrógeno en la ferrita excede su límite de solubilidad, promoviendo la precipitación de nitruros de cromo [18]. La Figura 2.11 muestra algunos ejemplos de la presencia de nitruros de cromo intergranulares e intragranulares.

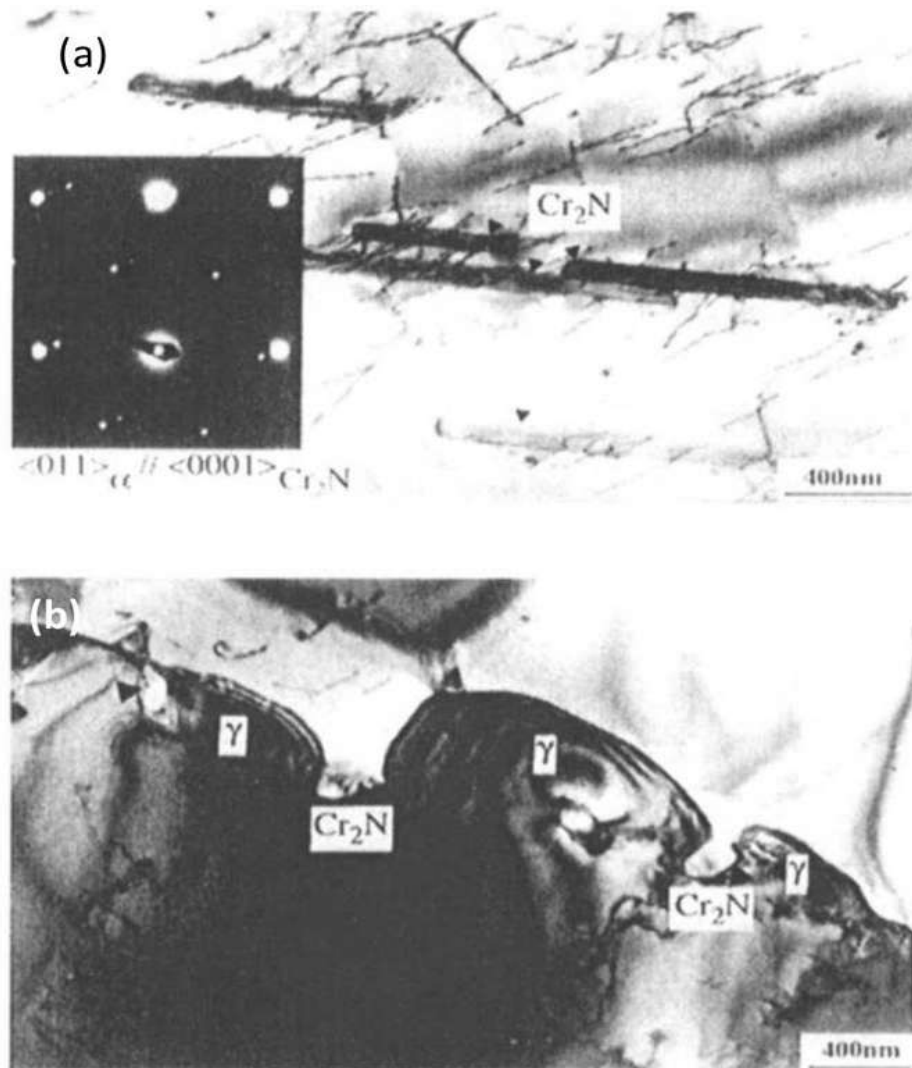
#### **2.6.2.2. Carburos**

Los carburos están presentes en las aleaciones dúplex con elevados contenidos de carbono, precipitando predominantemente a lo largo de los límites de grano ferrita/austenita, aunque también se han observado en los límites de grano ferrita/ferrita y austenita/austenita. Dependiendo del tipo de carburo,  $\text{M}_7\text{C}_3$  o  $\text{M}_{23}\text{C}_6$ , precipitan en el rango de temperatura de 950-1050 °C o de 600-950 °C. Sin embargo, la formación de carburos es prácticamente nula, especialmente en los grados superdúplex, donde el porcentaje de carbono es menor a 0.03% [18].

#### **2.6.2.3. Fase alfa prima ( $\alpha'$ )**

La fragilización de la fase ferrita en los aceros inoxidable, tanto en los aceros inoxidable ferríticos como dúplex, a temperaturas de alrededor de 475 °C se ha discutido en la literatura durante más de medio siglo. El principal factor responsable de esta fragilización es la presencia

de la fase alfa prima ( $\alpha'$ ) formada por descomposición espinodal en el rango de temperaturas de 300 a 500 °C [15]. La fase alfa prima ( $\alpha'$ ) contiene esencialmente hierro y cromo, tiene una estructura BCC y es coherente con la ferrita. Los precipitados de la fase alfa prima ( $\alpha'$ ) se encuentran en el rango de 2 a 20 nm. Fe y Cr tienen tamaños atómicos muy similares y también presentan factores de dispersión (de rayos X y de electrones) muy similares. Esto impide su observación directa en microscopía electrónica de transmisión.



**Figura 2.11.** Fotografías de microscopía electrónica de transmisión de nitruros de cromo ( $Cr_2N$ ) en (a) Intragranular y (b) Intergranular [25].

La presencia de la fase alfa prima ( $\alpha'$ ) tiene un efecto importante en las propiedades mecánicas, eléctricas y de corrosión. Estos cambios en las propiedades físicas se pueden eliminar mediante un proceso de recocido a aproximadamente 600 °C durante 1 hora [15]. La dureza, el límite elástico y la resistencia a la tracción aumentan, mientras que el alargamiento y la resistencia al impacto disminuyen por la presencia de la fase  $\alpha'$ .

La ferrita que no contiene fase  $\alpha'$  presenta líneas de deslizamiento onduladas debido a los numerosos sistemas de deslizamiento en la estructura BCC y su alto poder de apilamiento que aumenta la energía de la dislocación cruzada. La presencia de la fase  $\alpha'$  cambia esta situación, impide el movimiento de la dislocación y restringe el deslizamiento a unos pocos planos del cristal. Esto provoca algunas líneas de deslizamiento rectas, típicas de la FCC y algunas aleaciones de energía de falla de apilamiento bajo, como en los aceros inoxidable austeníticos o en los latones [15].

## **2.7. Aceros inoxidables superdúplex**

Uno de los principales problemas de los aceros inoxidables dúplex ha sido obtener el balance microestructural ferrita/austenita. Para aminorar este problema, se han realizado modificaciones en la composición química de estas aleaciones al incrementar el contenido de ciertos elementos de aleación. Los aceros inoxidables dúplex que contienen un porcentaje mayor de Cr, Mo, Ni y N en comparación con otros grados de la familia dúplex, son llamados aceros inoxidables superdúplex [26].

Debido a las modificaciones en los contenidos de Cr, Mo, y N, los aceros inoxidables superdúplex tienen una mayor resistencia a la corrosión por picadura en comparación con los grados dúplex. Por esta razón, los aceros inoxidables superdúplex son también identificados en función de su número equivalente de resistencia a la corrosión por picaduras (PREN), para lo cual, se propuso el uso de una relación empírica para conocer el valor en función de los elementos contenidos en la aleación que incrementan dicha resistencia a la corrosión, el valor del PREN está dado por [17,27]:

$$\text{PREN} = \text{Cr} + 3.3\text{Mo} + 16\text{N} \quad (2.1)$$

Las aleaciones con un PREN mayor a 40 son consideradas como aceros inoxidable superdúplex, lo que significa que tienen una mayor resistencia a la corrosión que los aceros inoxidable dúplex, esto debido a su alto contenido de Cr, Mo y N [5]. En la Tabla 2.3 se presenta la diferencia en la composición de las aleaciones dúplex y superdúplex.

**Tabla 2.3.** Diferencia en composición química en las aleaciones dúplex y superdúplex [5].

Elementos Químicos (% en peso)											
Designación UNS	C	S	P	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	Cu	N	PREN
S32304	0.03	0.04	0.04	1	2.5	3.00-5.50	21.5-24.5	.....	0.05-0.80	0.05-0.20	22
S32205	0.03	0.02	0.03	1	2	4.50-6.50	22.0-23.0	3.00-3.50	.....	0.14-0.20	34
S32750	0.03	0.02	0.035	0.8	1.2	6.00-8.00	24.0-26.0	3.00-5.00	0.5	0.24-0.32	42

### 2.7.1 Influencia de los elementos de aleación en los aceros inoxidable superdúplex

Las elevadas propiedades mecánicas y la alta resistencia a la corrosión de los aceros inoxidable superdúplex en comparación con los grados dúplex involucra un incremento en el contenido de Cr, Mo, Ni y N, permite conseguir un balance microestructural estable de ferrita/austenita. Para que un acero sea considerado inoxidable, debe de contener un mínimo de 10.5% de cromo, sin embargo, a medida que se aumenta el contenido de cromo, la resistencia a la corrosión también se incrementa. En el caso de los aceros inoxidable superdúplex, es el contenido de cromo el que le da su excelente resistencia a la corrosión y el cual es superior en comparación con los demás aceros dúplex. El molibdeno se añade para mejorar la resistencia a la corrosión en general en los aceros inoxidable superdúplex [18].

Ya que el cromo y el molibdeno son elementos formadores de ferrita, se promoverá la formación de un mayor porcentaje de la fase ferrita y, por lo tanto, la aleación superdúplex no alcanzará a tener el balance microestructural de 50% de ferrita y 50% de austenita. Para evitar este desbalance, el contenido de níquel es incrementado para promover la formación de la fase

austenita y de esta manera lograr el balance microestructural de 50%-50% de ferrita y austenita. El níquel también ayuda a aumentar la tenacidad en los aceros inoxidable superdúplex, por lo que su adición provee ambos beneficios. El contenido de nitrógeno también se aumenta en la aleación superdúplex para promover la formación de austenita y ayuda a mejorar la resistencia a la corrosión, también ayuda a mejorar la tenacidad y es un excelente endurecedor en solución sólida, por lo que las aleaciones superdúplex gozan de tener una elevada tenacidad y una gran resistencia mecánica [28].

A pesar de que el cromo y el molibdeno son los principales responsables del aumento de la resistencia a la corrosión en las aleaciones superdúplex, también son responsables de promover la precipitación de las fases intermetálicas que afectan significativamente el comportamiento de estas aleaciones. La adición de níquel y nitrógeno no sólo ayudan a promover la austenita, sino que también son elementos benéficos para retardar la formación de fases intermetálicas, aunque de estos dos elementos el más efectivo en las aleaciones superdúplex es el nitrógeno, ya que retarda la formación de la fase sigma al ser un promotor de austenita.

### **2.7.2 Formación de fases intermetálicas en aceros inoxidable superdúplex**

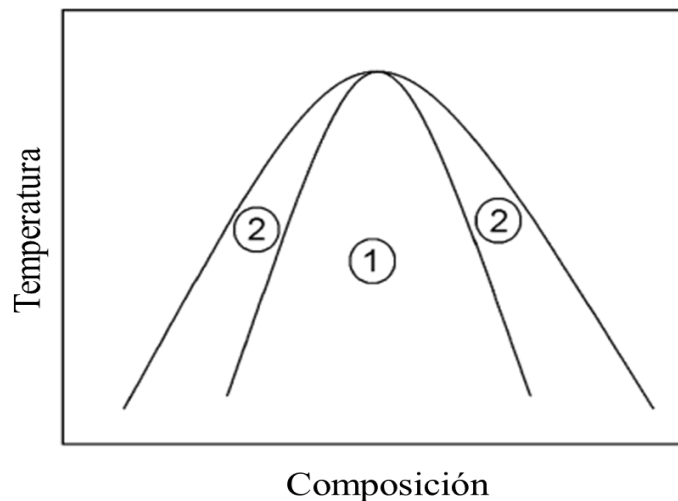
La formación de fases intermetálicas afecta significativamente la tenacidad, la ductilidad y la resistencia a la corrosión de un acero inoxidable superdúplex. Debido a su elevado contenido de Cr y Mo, la precipitación de estas fases es inevitable si se exponen al rango de temperatura en las que se forman, por lo que las aleaciones superdúplex están limitadas a un rango de servicio de 300 °C [5].

En el caso de los aceros inoxidable superdúplex, por su elevado contenido de Cr, la precipitación de la fase  $\alpha'$  debería ser mucho más rápido en comparación de las aleaciones dúplex. Sin embargo, en las aleaciones superdúplex, esta precipitación se ve retardada debido a que el contenido de N es muy elevado, lo cual resulta en un bajo porcentaje de ferrita [5].

## 2.8 Tratamiento de fragilización a 475 °C

Si los aceros martensíticos, ferríticos o dúplex son tratados térmicamente y se utilizan en el rango de temperatura de 300-500 °C, se observa la disminución de la tenacidad. Este fenómeno se observa en aleaciones que contienen de 15% a 75% de cromo y el origen de esta fragilización es la descomposición espinodal de la matriz en dos fases de la estructura cúbica centrada en el cuerpo,  $\alpha$  y  $\alpha'$ . El primero es rico en hierro y la segunda en cromo. Este tipo de fragilización es la que se denota como “fragilización a 475 °C”.

La descomposición espinodal se observa en el sistema binario con una brecha de miscibilidad de la Figura 2.12. Aquí se observan las dos transformaciones que ocurren en la descomposición spinodal del sistema Fe-Cr debido a la brecha de miscibilidad con temperaturas que van desde 280 a 500 °C [29]. Se observa que dentro de la zona espinodal la descomposición se produce por una descomposición espinodal (1), mientras que inmediatamente fuera de la línea de descomposición espinodal se da en forma de nucleación y crecimiento [30].



**Figura 2.12.** Representación esquemática de la brecha de miscibilidad entre el sistema Fe-Cr [30].

William en 1958 fue el primero en proponer explícitamente, la existencia de una brecha de miscibilidad en el diagrama binario de fases de hierro-cromo en el intervalo de temperatura de 280 a 500 °C como la causa de la precipitación de  $\alpha'$ . De acuerdo con el diagrama de fases Fe-Cr

la fragilización a 475 °C puede esperarse a temperaturas inferiores a 516 °C en el intervalo de composición de 12 a 92% de cromo [31].

## **2.9 La microestructura de los aceros y la microscopia electrónica de transmisión**

El microscopio electrónico de transmisión (MET) es un instrumento que aprovecha los fenómenos físico-atómicos que se producen cuando un haz de electrones suficientemente acelerado colisiona con una muestra delgada convenientemente preparada.

Cuando los electrones colisionan con la muestra, en función de su grosor y del tipo de átomos que la forman, parte de ellos son dispersados selectivamente, es decir, hay una gradación entre los electrones que la atraviesan directamente y los que son totalmente desviados. Todos ellos son conducidos y modulados por las lentes electromagnéticas para formar una imagen final. La información que se obtiene es una imagen con distintas intensidades de gris que se corresponden al grado de dispersión de los electrones incidentes. La imagen de MET ofrece información sobre la estructura de la muestra.

Si la muestra es cristalina, se observa un diagrama de difracción en el plano focal de la lente objetiva, que es una imagen de distintos puntos ordenados respecto a un punto central (electrones transmitidos no desviados) que nos aportan información sobre la orientación y estructura de los cristales presentes. Las técnicas más usadas en microscopia electrónica de transmisión y por consiguiente las utilizadas en el presente trabajo de investigación son las siguientes:

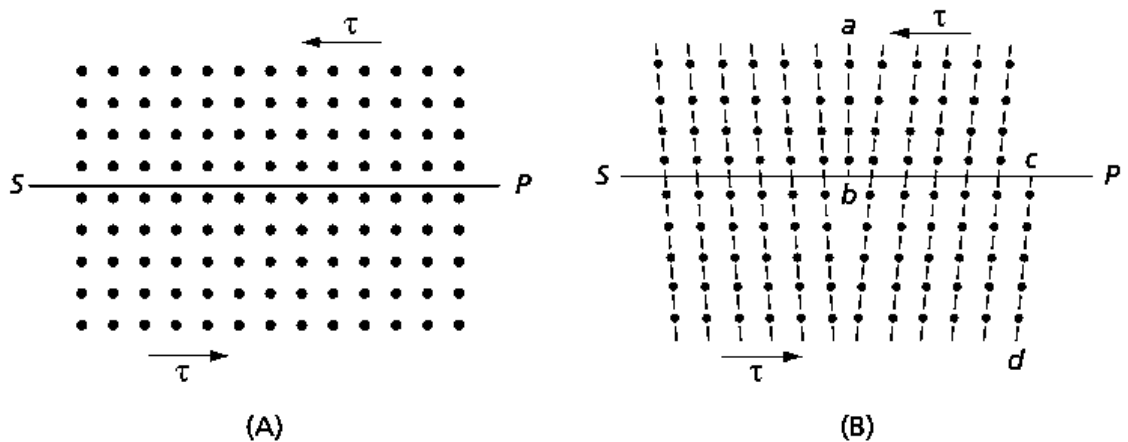
- Campo claro
- Campo oscuro
- Difracción de electrones
- Condición de dos haces o haz débil (Weak-Beam)
- Alta resolución (HRTEM)

La técnica de formación de imágenes se relaciona con el tipo de reflexión del patrón de difracción que se permite pasar por la apertura de la lente objetiva. De esta manera, si la reflexión

es el haz central (haz transmitido), la imagen que se forma se llama imagen de campo claro. Sin embargo, si la reflexión es uno de los haces difractados, la imagen se llama imagen de campo oscuro. Si el tamaño de la apertura es tal que permita el paso de dos haces, se obtiene la imagen en condición de dos haces. Si pasan N-haces, y el microscopio lo permite, se obtiene la imagen de alta resolución. El método de la imagen en “haz débil” consiste en sacar el patrón de difracción de su exacta condición de alta simetría, lo cual se logra inclinando unos cuantos grados la muestra y se captura la imagen.

### 2.9.1 Dislocaciones

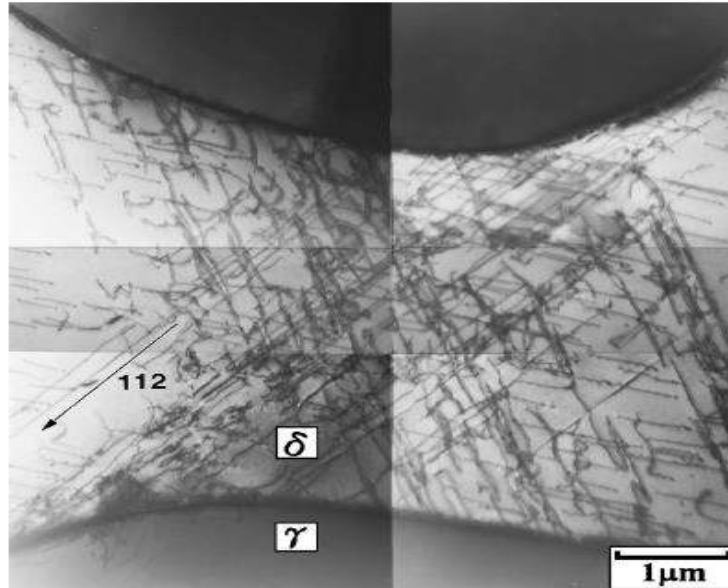
Las dislocaciones son defectos cristalinicos unidimensionales que marcan el límite entre una región desplazada y otra no desplazada de un material. Este defecto distorsiona la disposición atómica regular de un cristal perfecto y se caracteriza por dos vectores, el vector Burgers,  $b$ , que es una medida de la distorsión asociada con el defecto, y el vector de línea unitaria,  $t$ , que apunta a lo largo de la orientación local de la dislocación. Se identifican tres tipos genéricos de dislocación: (1) dislocaciones de borde con  $b$  normales a  $t$ , (2) dislocación de tornillos con  $b$  paralela a  $t$ , y (3) dislocaciones mixtas para las cuales  $b$  y  $t$  tienen una orientación relativa arbitraria. El vector Burgers es el vector de desplazamiento del arreglo cristalinico. El plano de deslizamiento contiene  $b$  y  $t$ . Si  $b$  es un vector de traducción primitivo, la dislocación es una dislocación de la unidad. Las dislocaciones parciales tienen vectores Burgers más pequeños que un vector de traducción primitivo. En la Figura 2.13 se representa un cristal perfecto y la dislocación del mismo [32].



**Figura 2.13.** a) Cristal perfecto. b) Representación de una dislocación de borde [32].



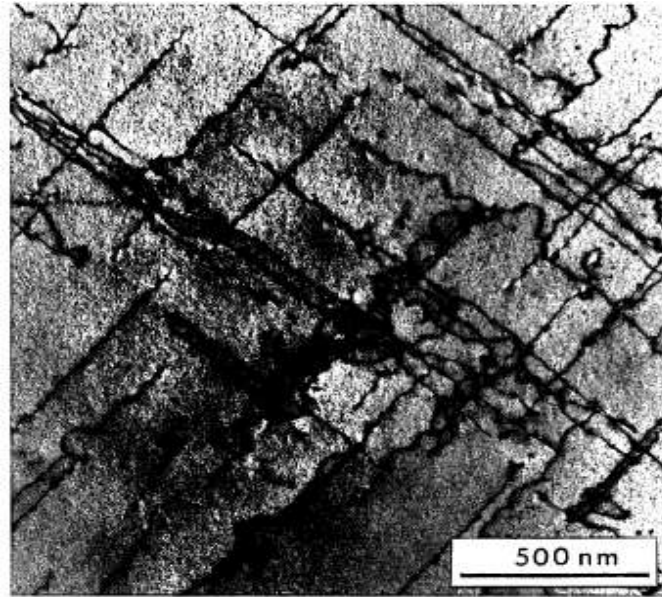
Weng y col. [33] observaron por microscopía electrónica de transmisión, al realizar un envejecido a 475 °C con diferentes tiempos de permanencia, que por medio de la técnica de dos haces algunas dislocaciones se hacen invisibles. Sin embargo, se puede calcular el porcentaje de dislocaciones invisibles si se supone que todas las dislocaciones que satisfacen el criterio de invisibilidad ( $\vec{g} \cdot \vec{b} = 0$ ) están fuera de contraste como se muestra en la Figura 2.14.



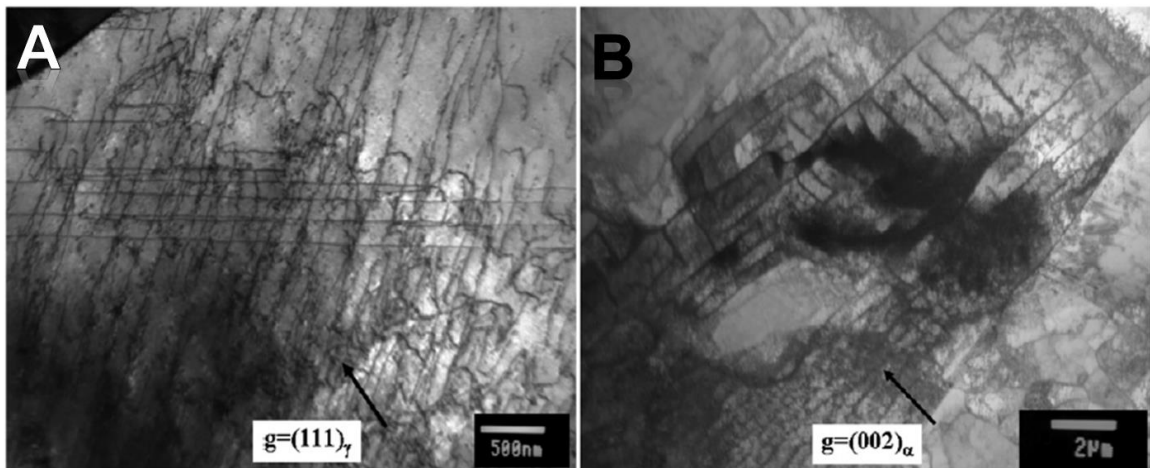
**Figura 2.14.** Imagen de MET en campo claro de las dislocaciones de la fase ferrita de un acero dúplex envejecido a 475 °C por 64 h [33].

Miller y Bentley [34] reportaron una observación similar en su estudio de un acero inoxidable dúplex CF8, envejecido a 400 °C, en el cual se demostró que el proceso de envejecido ocasiona que la ferrita incremente su dureza, mientras que la austenita permanece constante. Este estudio fue demostrado por medio de micrográficas de dislocaciones en la fase ferrita como se muestra en la Figura 2.15.

Lillbacka y col. [35], encontraron que la fase austenita siempre mostrará una estructura de dislocaciones con diferentes densidades de dislocaciones y que la fase ferrita mostraba canales de dislocaciones, paredes y células, dependiendo de la cantidad de deformación plástica que presente el material como se muestra en la Figura 2.16.



**Figura 2.15.** Imagen de MET en campo claro de las dislocaciones de la fase ferrita de un acero CF8 envejecido a 400 °C por 70000 h [34].



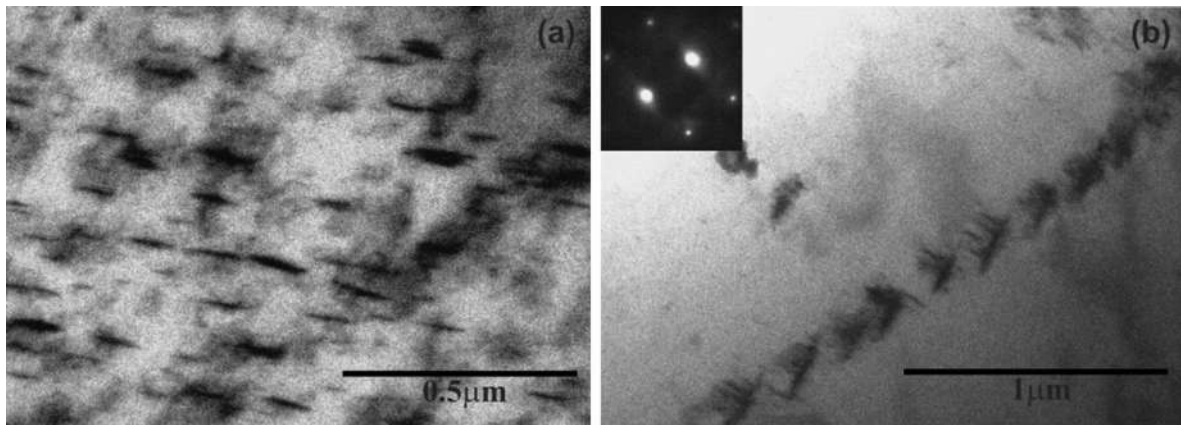
**Figura 2.16** Imágenes de MET de la estructura de dislocación plana en la austenita (A) y de los canales de dislocaciones en la ferrita(B) [35].

### 2.9.2 Precipitación de la fase alfa prima ( $\alpha'$ )

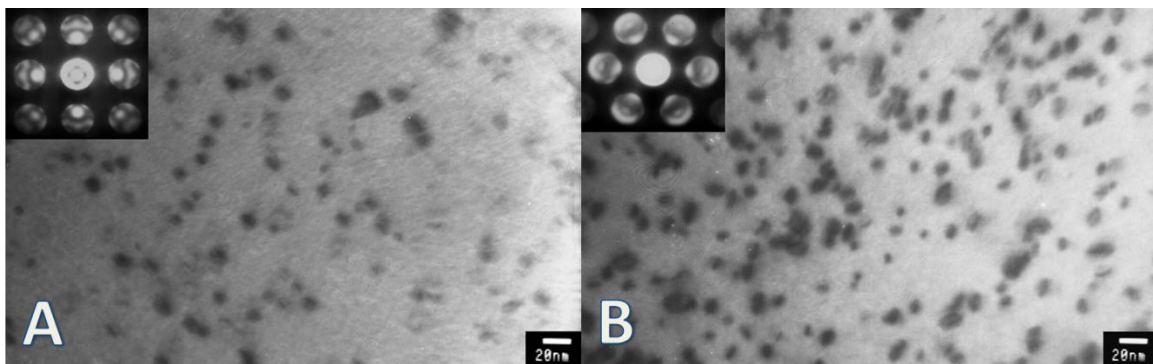
Las primeras investigaciones en aceros inoxidable dúplex, establecieron que cuando se produce la descomposición espinodal, la ferrita se descompone en las fases  $\alpha$  y  $\alpha'$ Cr, enriquecidas en Fe y Cr, respectivamente, la red en ambas fases es cúbica centrada en el cuerpo BCC y ambas fases

son de escala extremadamente finas [36]. Sahu y col. [3] en su investigación de aceros inoxidables dúplex, reportaron la presencia de precipitados en forma de aguja en el material después de ser tratado térmicamente a una temperatura de 475 °C durante 100 h. En los granos de la fase ferrita, como se muestran en la Figura 2.17, los precipitados fueron identificados como precipitados de la fase  $\alpha'$ , también reporto el apilamiento de estas agujas en matrices.

Hättestrand y col. [30] reportaron, en un material no deformado y envejecido, la presencia de pequeñas partículas nanométricas de la fase  $\alpha'$ , las cuales se localizaron dentro de los granos de la fase ferrita del material como se muestra en la Figura 2.18.



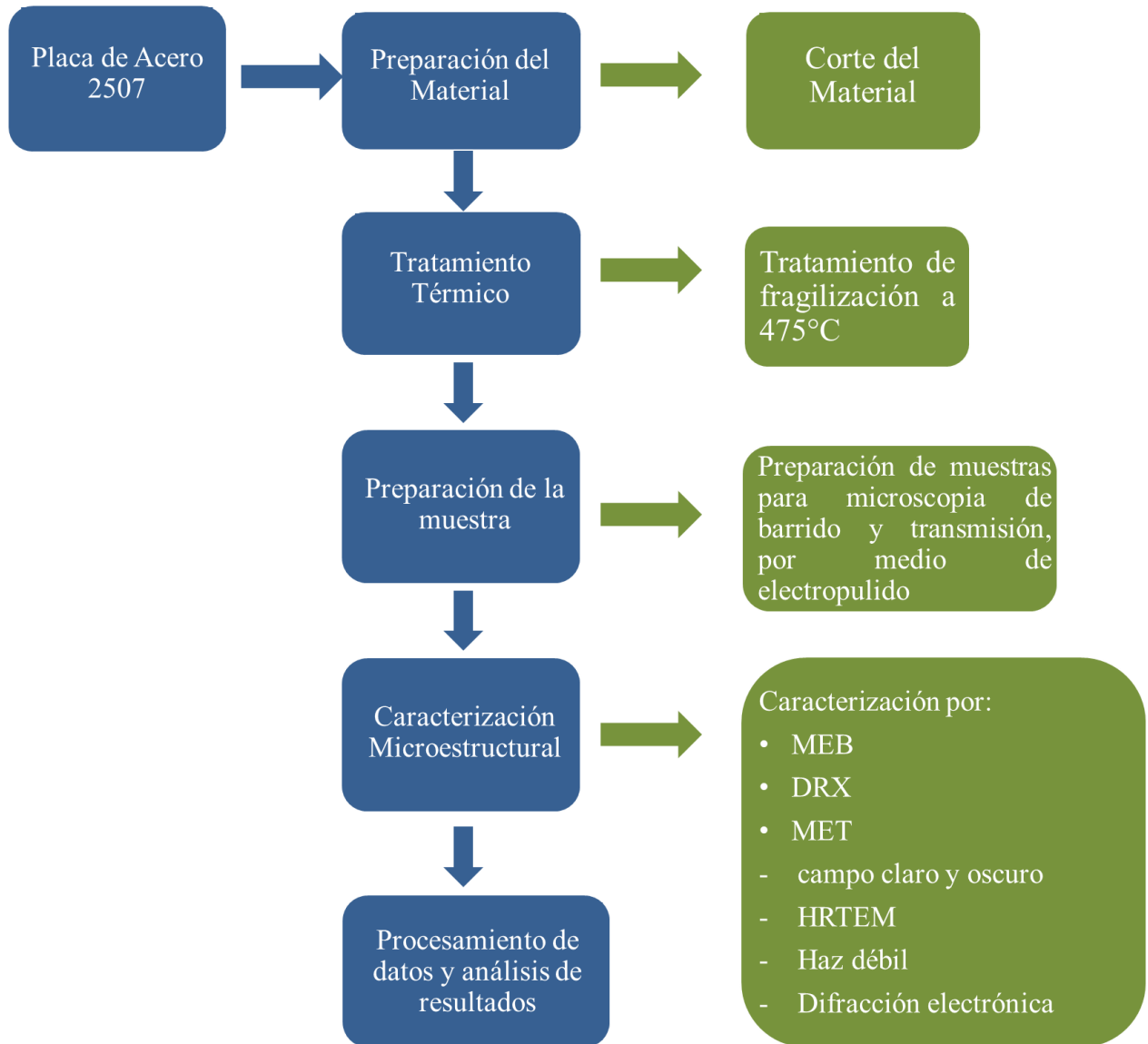
**Figura 2.17.** a) Precipitados en forma de aguja presentes en la fase ferrita, b) matriz de apilamiento de precipitados en forma de aguja, en un acero envejecido a 475 °C por más de 100 h [3].



**Figura 2.18.** a) Precipitados pequeños de fase alfa prima en los granos de ferrita b) Precipitados de fase alfa prima en los granos de ferrita con diferente orientación, en un acero envejecido a 500 °C por 3 h [30].

### Capítulo III. DESARROLLO EXPERIMENTAL

El desarrollo experimental que se siguió en este trabajo es mostrado en la Figura 3.1.



**Figura 3.1.** Diagrama de flujo del desarrollo experimental.

### 3.1 Material

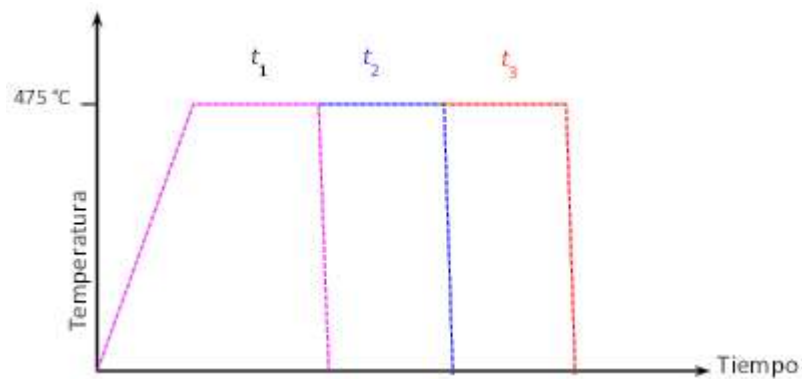
Se utilizó una placa de acero inoxidable súper dúplex tipo 2507 con espesor de 12.7 mm. La composición química de esta aleación es mostrada en la Tabla 3.1. De esta placa se obtuvieron probetas para los diferentes experimentos de rayos X, microscopia electrónica de barrido y microscopia electrónica de transmisión.

**Tabla 3.1.** Composición química del acero inoxidable súper dúplex 2507.

C	Cr	Ni	Mo	Fe	Cu	Si	Co	Mn	N	P	Nb	S
0.017	25.37	7.09	3.87	61.306	0.24	0.32	0.012	0.82	0.28	0.24	0.015	0.001

### 3.2 Tratamiento térmico de fragilización

Las probetas fueron sometidas a un tratamiento ex-situ de envejecido a una temperatura de 475 °C con lo cual se modificarán sus propiedades mecánicas y microestructura a través del fenómeno de fragilización 475 °C. Unas probetas fueron expuestas a esta temperatura durante 300 h y 1000 h de tiempo de permanencia (*ti*). Después del tratamiento, la probeta se enfrió rápidamente en agua. La Figura 3.2 muestra en forma esquemática el diagrama del tratamiento térmico.



**Figura 3.2.** Representación esquemática del tratamiento térmico de envejecido.

### 3.3 Caracterización microestructural

#### 3.3.1 Difracción de rayos-X (DRX)

Se realizaron experimentos de difracción de rayos-X (DRX) para identificar las fases presentes en el material base (MB) en su condición de llegada, así como de las piezas tratadas térmicamente. El análisis se realizó en la sección plana en la dirección de laminación. Para preparar la muestra, se realizó un desbaste con papel de carburo de silicio (SiC) de diferentes granulometrías iniciando en 80 y hasta 1500. La Figura 3.3 muestra el difractómetro utilizado, el cual es un difractómetro Bruker D8 Advance, y las condiciones de operación se presentan en la Tabla 3.2.



**Figura 3.3.** Difractómetro D8 Advance.

**Tabla 3.2.** Condiciones de la corrida de rayos X.

2 $\theta$ Inicial (°)	2 $\theta$ Final (°)	Voltaje (Kv)	Paso (°)	Incremento (°/s)
40	100	40	0.01	1.5

### 3.3.2. Microscopia electrónica de barrido

Para la caracterización microestructural del material por microscopía electrónica de barrido, tanto del material base como de las piezas tratadas térmicamente, se realizaron cortes muy similares a las piezas utilizadas para la caracterización por rayos X. Las muestras fueron desbastadas con papel de carburo de silicio (SiC) de diferente granulometría iniciando en 180 y hasta 1500. El desbaste se realizó, en todas las piezas, en la superficie en la dirección de laminado. Después se realizó el pulido de la pieza, el cual fue un electropulido con una solución de 10 ml de ácido perclórico y 90 ml de etanol a 14 volts y a temperatura ambiente durante 5 segundos. Las piezas fueron limpiadas con un equipo de ultrasonido y acetona durante 5 minutos para eliminar cualquier residuo de la solución de pulido. Posteriormente, las muestras fueron electroatacadas en una solución de 5 g de hidróxido de potasio (KOH) y 50 ml agua destilada a 3 volts y a temperatura ambiente durante 20 segundos. La Figura 3.4 muestra el equipo de microscopia electrónica de barrido JEOL JSM-7600F utilizado para los análisis. Este microscopio cuenta con un detector de EDS de la marca Bruker modelo Xflash 630 con una resolución de 129 eV y 1% en cantidad.



**Figura 3.4.** Microscopio electrónico de barrido



### 3.3.3 Microscopía electrónica de transmisión

Para realizar la caracterización microestructural del material por medio de microscopía electrónica de transmisión, se realizaron cortes de 10X10 mm y se les aplicó un proceso de desbaste con papel de carburo de silicio (SiC) con diferente granulometría iniciando en 400, 600 y 800 hasta lograr un espesor de 100  $\mu\text{m}$  aproximadamente, para posteriormente obtener discos de 3 mm de diámetro. En los discos se continuó el proceso de lijado del material utilizando papel de carburo de silicio (SiC) de granulometría 1000, 1200 y 1500 para obtener un espesor de aproximadamente 70  $\mu\text{m}$ . Posteriormente, se utilizó un equipo llamado Dimpler. En la Figura 3.5 se muestra el microscopio electrónico de transmisión Tecnai modelo F20 que se utilizó para la observación de la muestra, el cual trabaja con 200 KeV. En la Figura 3.6 y la Figura 3.7 se muestra el proceso de preparado de la muestra para ser observada en microscopía electrónica de transmisión.

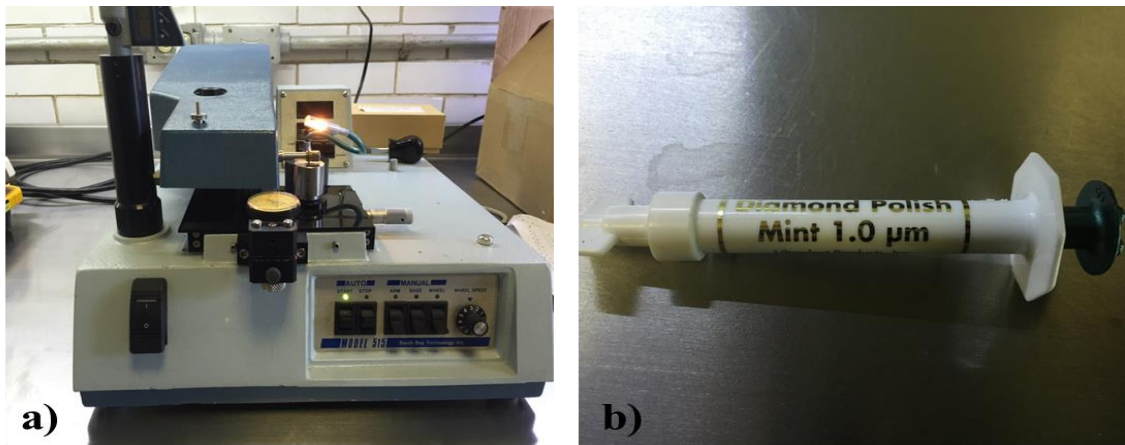


**Figura 3.5.** Microscopio electrónico de transmisión.





**Figura 3.6.** Procedimiento para preparación de las probetas de microscopía electrónica de transmisión, a) armado de la cortadora, b) proceso de cortado del material, c) lijado y desbastado del material, y d) medición del espesor del material.



**Figura 3.7.** Procedimiento para formar la cazuela en el material, a) equipo Dimpler utilizado, b) pasta de diamante de 1 µm utilizada para el pulido final.

### 3.3.2 Electropulido

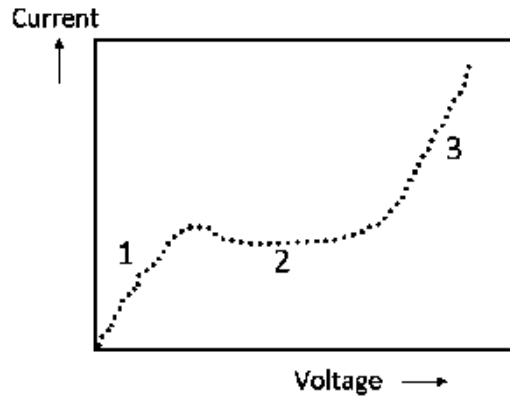
El electropulido se utiliza para adelgazar muestras metálicas. En el electropulido, la muestra es el ánodo, y se aplica un potencial adecuado para disolver la muestra de una manera controlada. En el caso de las muestras de microscopia electrónica de transmisión, la finalidad del electropulido es formar un agujero (perforación) en la muestra. La región transparente a los electrones es el área que rodea a la perforación [42,43].

Para el proceso de electropulido se utilizó una solución de 1 litro de ácido perclórico con etanol en porcentajes de 90% etanol y 10% ácido perclórico. El electrolito se sujetó a un enfriamiento controlado con nitrógeno líquido hasta quedar en 0 °C, para posteriormente ser colocada junto a la muestra en un equipo de electropulido TenuPol-5 a un voltaje de 20 volts.

Una vez que se determina la composición del electrolito, la siguiente variable importante es el potencial aplicado. Un potencial demasiado bajo generalmente conducirá al grabado; un potencial demasiado alto resultará en picado y pulido desigual. Ambas condiciones deben ser evitadas. Las condiciones adecuadas se pueden determinar generando una curva corriente-voltaje experimental. El pulido óptimo ocurre en la región plana de la gráfica. Sin embargo, es necesario colocar un potencióstato para poder medir una curva corriente-voltaje adecuada.

La Figura 3.8 presenta una gráfica universal, la cual tiene 3 regiones distintas. Está comprobado que las muestras preparadas en la región 1 presentan efectos de grabado debido a la disolución anódica directa. Por otro lado, las muestras preparadas en la región 3 presentan el efecto de picadura. Por lo tanto, la preparación de muestras en las regiones 1 y 3 deben evitarse. Las muestras electropulidas en la región 2 son perfectamente pulidas y aparecen brillantes.

En el electropulido la velocidad de disolución de la muestra depende de la temperatura del electrolito. Algunas muestras se pulen a temperatura ambiente. Sin embargo, muchas muestras se pulen a bajas temperaturas (bajo cero), ya que esto ofrece un mejor control sobre el electropulido.



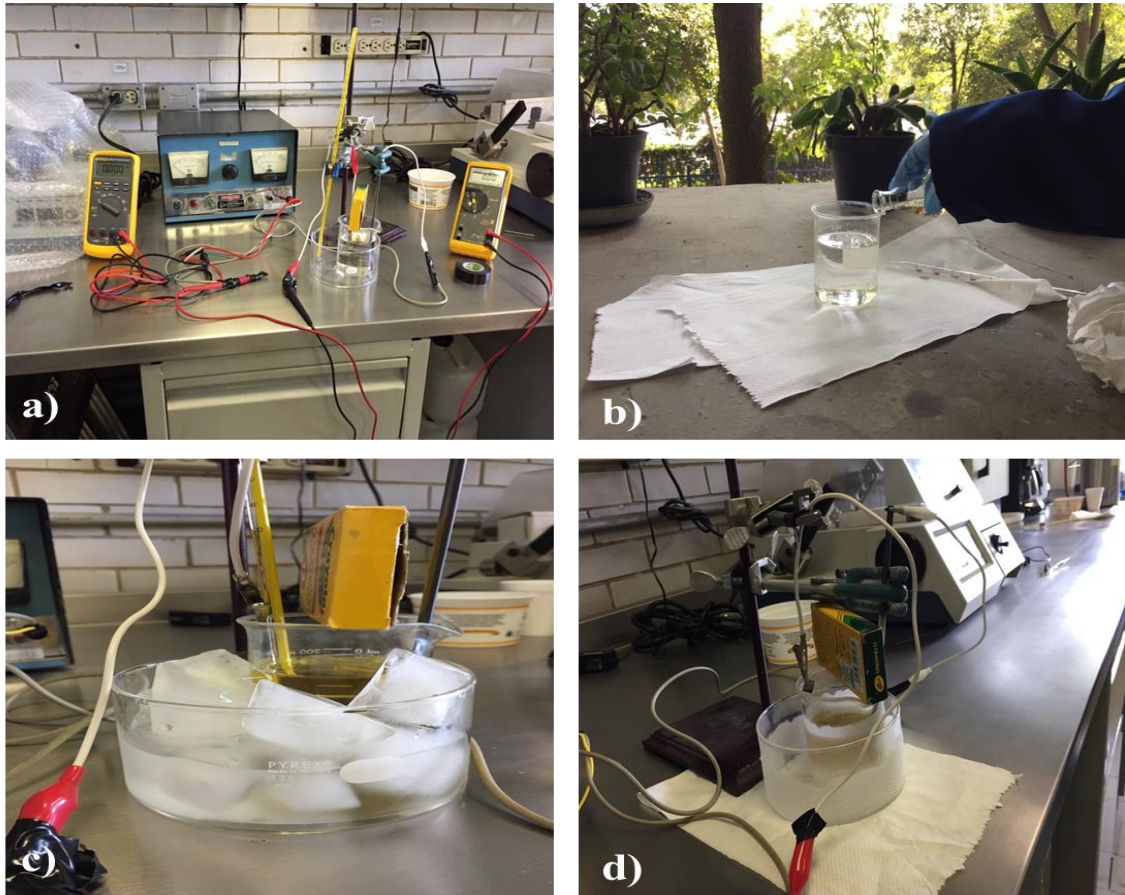
**Figura 3.8.** Características de la gráfica corriente-voltaje [44].

En la Figura 3.9 se observa el proceso de electropulido del material de forma manual, el cual se realizó haciendo una variación de voltaje en pasos de 1 V, iniciando en 0 y terminando en 40 V. La temperatura a la cual se sometió el electrolito fue a temperatura ambiente, 0 °C y temperatura por debajo de 0 °C (controlada mediante nitrógeno líquido).

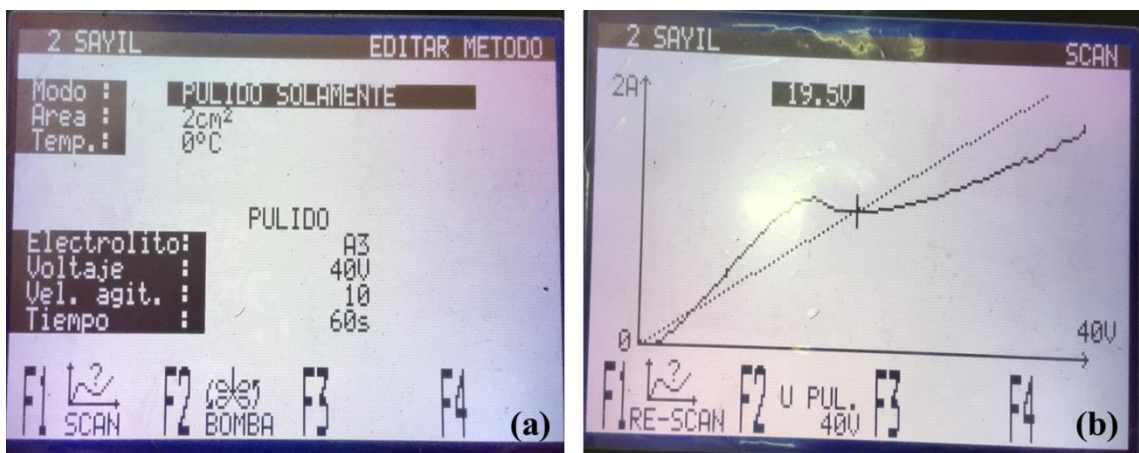
La segunda parte de la experimentación para obtener la gráfica de corriente contra voltaje se realizó mediante un equipo de electropulido LectroPol-5 en el cual se realizaron pruebas a diferentes temperaturas y con incrementos de voltaje de 1 en 1 V. La Figura 3.10 presenta los resultados obtenidos mediante el equipo de electropulido LectroPol-5.

En la Figura 3.11 se muestran los resultados obtenidos a las diferentes temperaturas en comparación con la gráfica ideal de electropulido, donde se pueden apreciar sus zonas de pulido óptimas y las de daño del material. A temperatura de 0 °C la zona de pulido óptimo se encuentra aproximadamente en 20 V.

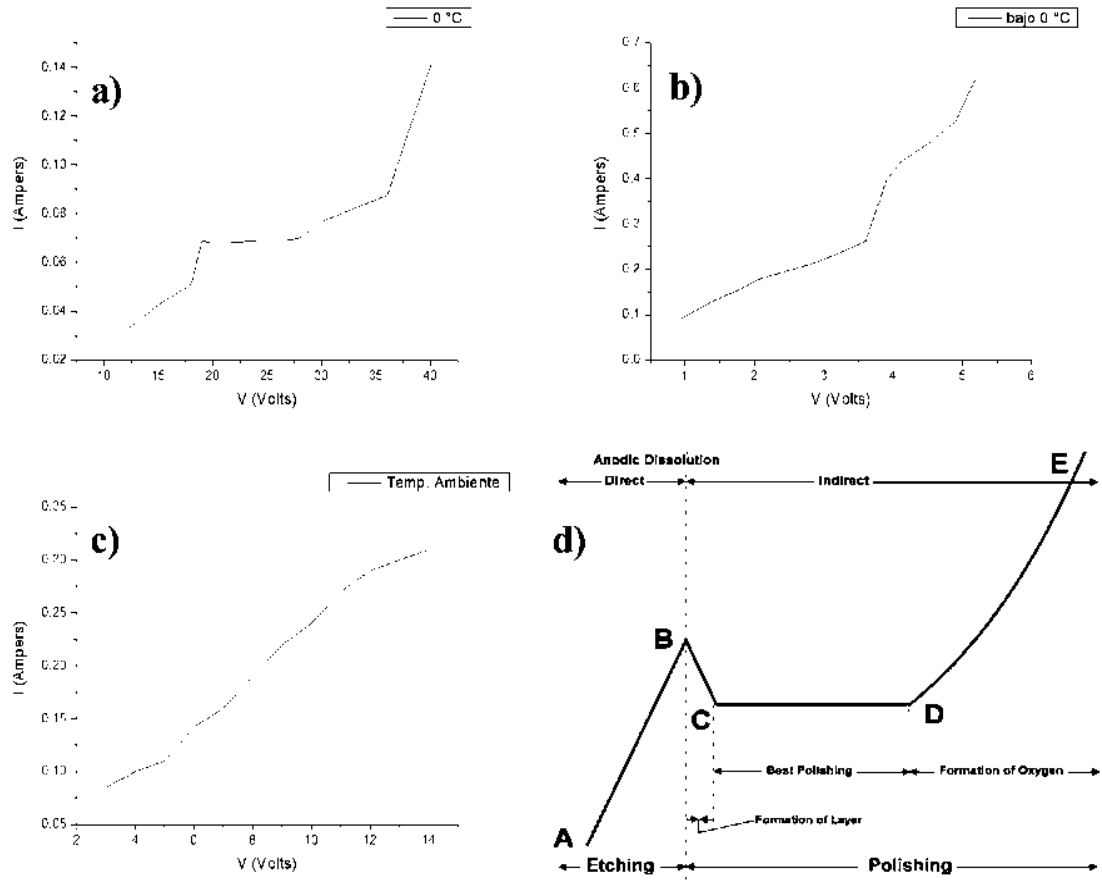
Finalmente, después de los experimentos realizados en el equipo de electropulido y en el laboratorio con la fuente de voltaje, se determinó que el valor para realizar el electropulido es a temperatura de 0 °C y con una corriente de 20 V.



**Figura 3.9.** Proceso de electropulido a) armado del sistema de electropulido, b) preparación del electrolito, c) proceso de disminución de temperatura a 0 °C, d) disminución de temperatura por debajo de 0 °C.



**Figura 3.10.** Pantalla del equipo LectroPol-5.



**Figura 3.11.** Comparación de las gráficas de I vs V obtenidas en el laboratorio, a)  $0^{\circ}\text{C}$ , b) temperatura bajo  $0^{\circ}\text{C}$ , c) temperatura ambiente, d) grafica ideal de electropulido.

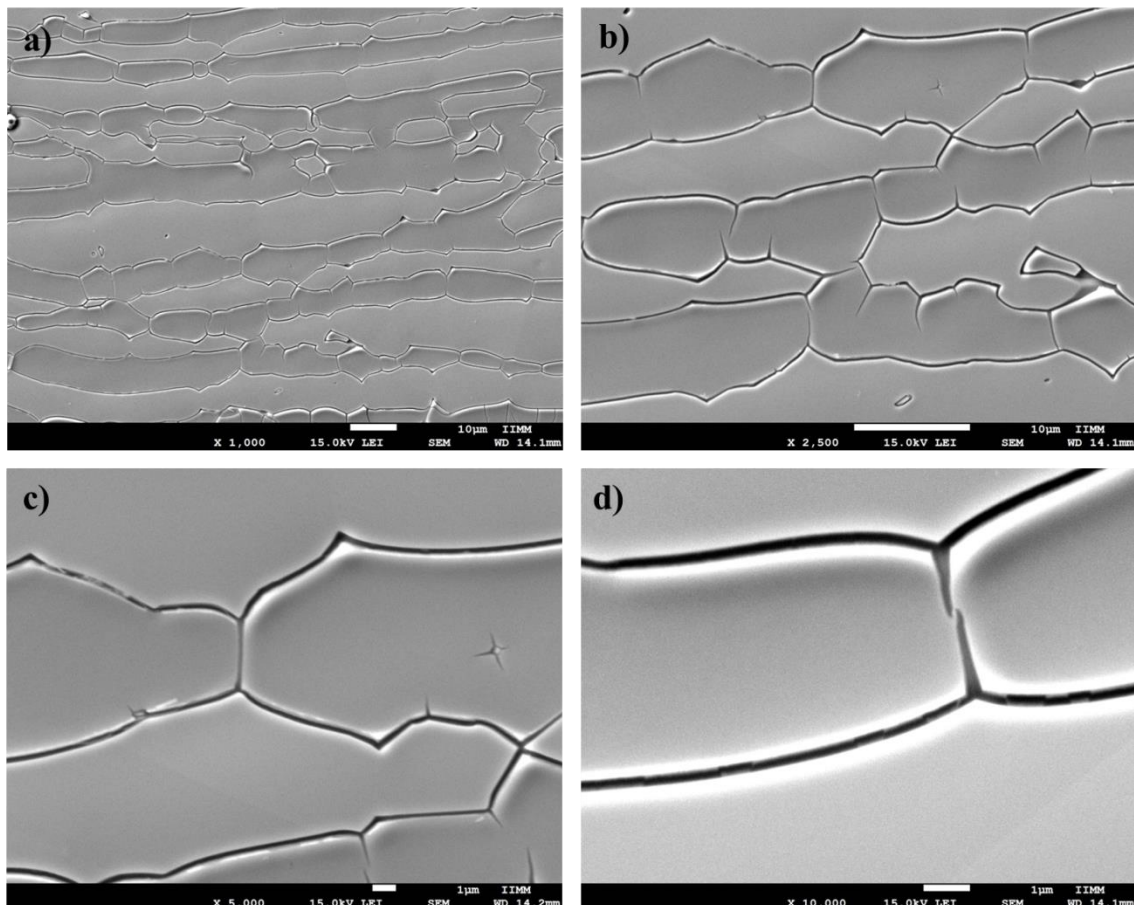


## Capítulo IV. RESULTADOS

### 4.1 Muestra testigo (metal base, MB) del acero súper dúplex UNS S32750 (SAF 2507)

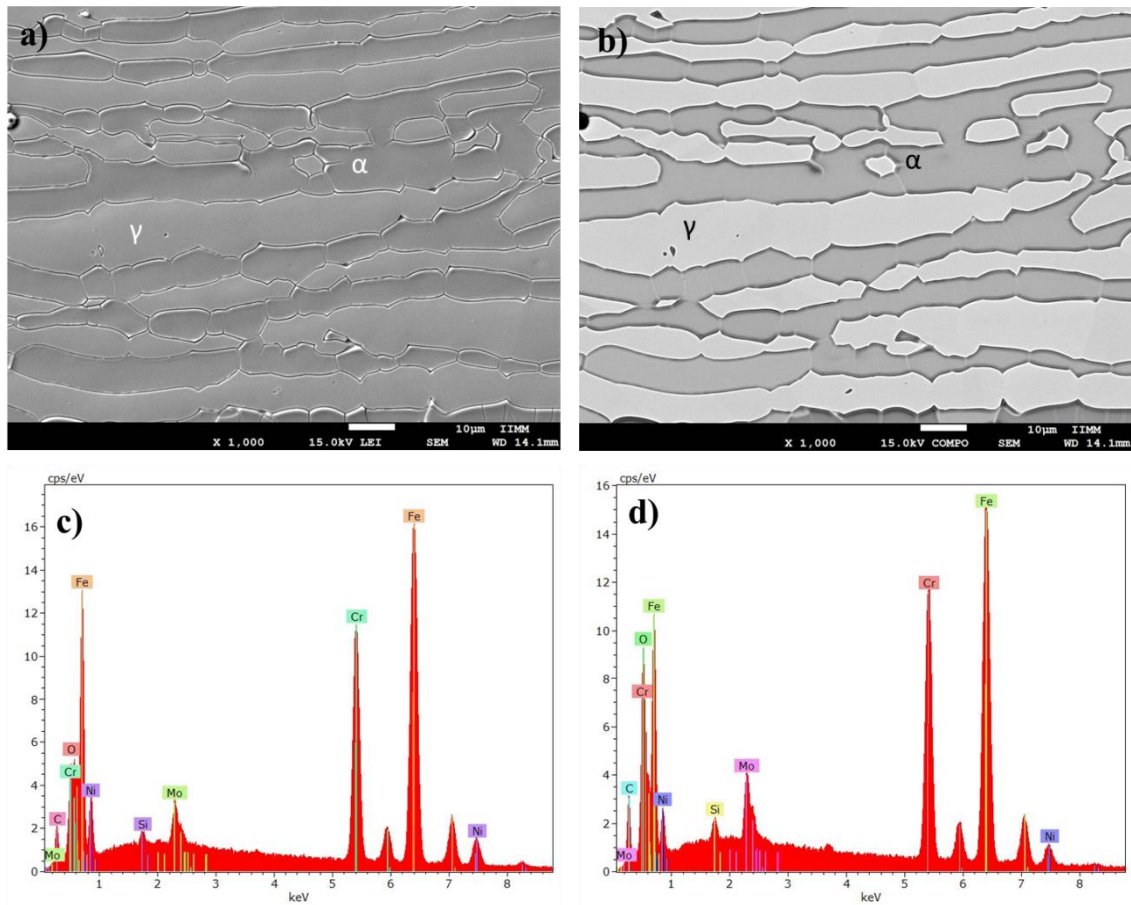
#### 4.1.1 Microscopia de electrónica de barrido

En la Figura 4.1 se presenta la imagen de MEB que muestra la microestructura del acero inoxidable superdúplex 2507, en su condición de recibido o metal base (MB). Esta es la muestra testigo. La fase austenita ( $\gamma$ ) aparece más clara, mientras que la fase ferrita ( $\alpha$ ) aparece más oscura.



**Figura 4.1.** Imágenes de MEB de la muestra de metal base (MB) mostrando la microestructura a: a) 1000X, b) 2500X, c) 5000X y d) 10000X.

Estas fases fueron corroboradas utilizando la espectroscopia de energía dispersiva de rayos X característicos (EDS por sus siglas en inglés) presentado en la Figura 4.2. El análisis no indicó la presencia de otras fases. Sin embargo, hay que considerar que pueden existir fases de tamaño nanométrico y esta no es la técnica adecuada para su observación. La composición elemental de las fases austenita y ferrita se muestra en la Tabla 4.1, en la cual, por limitaciones de la técnica, sólo se toman los elementos principales de la aleación.



**Figura 4.2** a) Imagen de SEM con electrones secundarios donde se presenta la microestructura del metal base en la dirección de laminación, b) imagen de SEM con electrones retro dispersados del metal base, c) análisis puntual de EDS de la fase austenita, d) análisis puntual de EDS de la fase ferrita.

La similitud observada en la composición química de ambas fases en la Tabla 4.1 no se refleja en las micrografías de SEM con electrones retrodispersados presentada en la Figura 4.2 b). La imagen indica que la fase austenita presenta un número atómico ( $Z$ ) más alto, por eso se observa en contraste más claro. Los resultados mostrados en la Tabla 4.1 muestran contenidos mayores de Ni y menor cantidad de Cr en la fase austenita, mientras que el contenido mayor de Cr y Mo

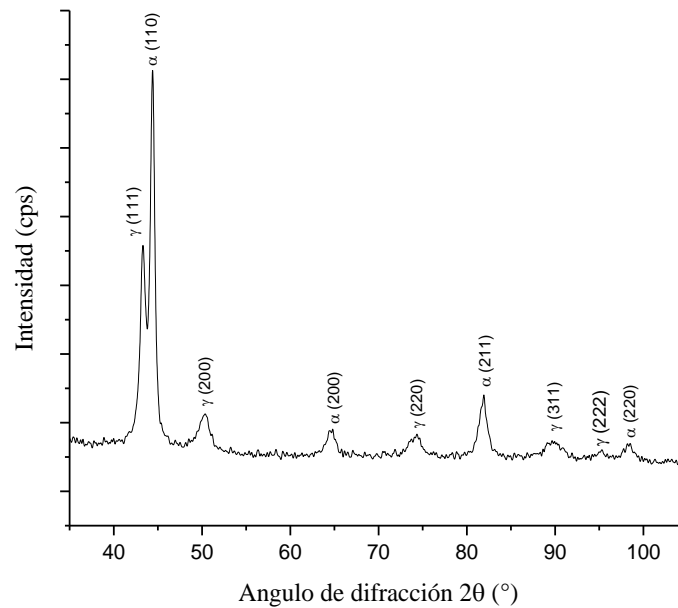
caracterizan a la fase ferrita, esto de acuerdo con lo reportado por Southwick y col. [45]. Por otro lado, en las orillas de los contornos de la fase austenita se observa un contraste oscuro que la delimita. Posiblemente existe una fase con “Z” pequeño en esas zonas.

**Tabla 4.1.** Cuantificación de las fases ferrita y austenita (% en peso)

Elemento	Ferrita ( $\alpha$ )	Austenita ( $\gamma$ )
Silicio	0.399	0.216
Cromo	24.16	22.58
Hierro	59.99	62.28
Níquel	5.903	8.671
Molibdeno	3.68	2.44

#### 4.1.2 Difracción de rayos X

La Figura 4.3. Presenta el patrón de DRX del acero inoxidable superdúplex 2507 en su condición de MB. En este patrón de DRX se aprecian sólo las fases principales ferrita y austenita.



**Figura 4.3.** Difractograma de rayos X del acero inoxidable superdúplex 2507 en condición de recibido.



En el indexado del patrón de DRX de la fase austenita se utilizó la tarjeta 00-052-0512 donde se indica que ésta presenta una estructura FCC, con grupo espacial  $Fm\bar{3}m$ , parámetro de red de 3.36 Å y volumen de celda de 47.36 Å<sup>3</sup>. Para la fase ferrita se utilizó la tarjeta 01-085-1410 indicando una estructura BCC, con grupo espacial  $Im\bar{3}m$ , parámetro de red de 2.88 Å y volumen de celda de 24.04 Å<sup>3</sup>.

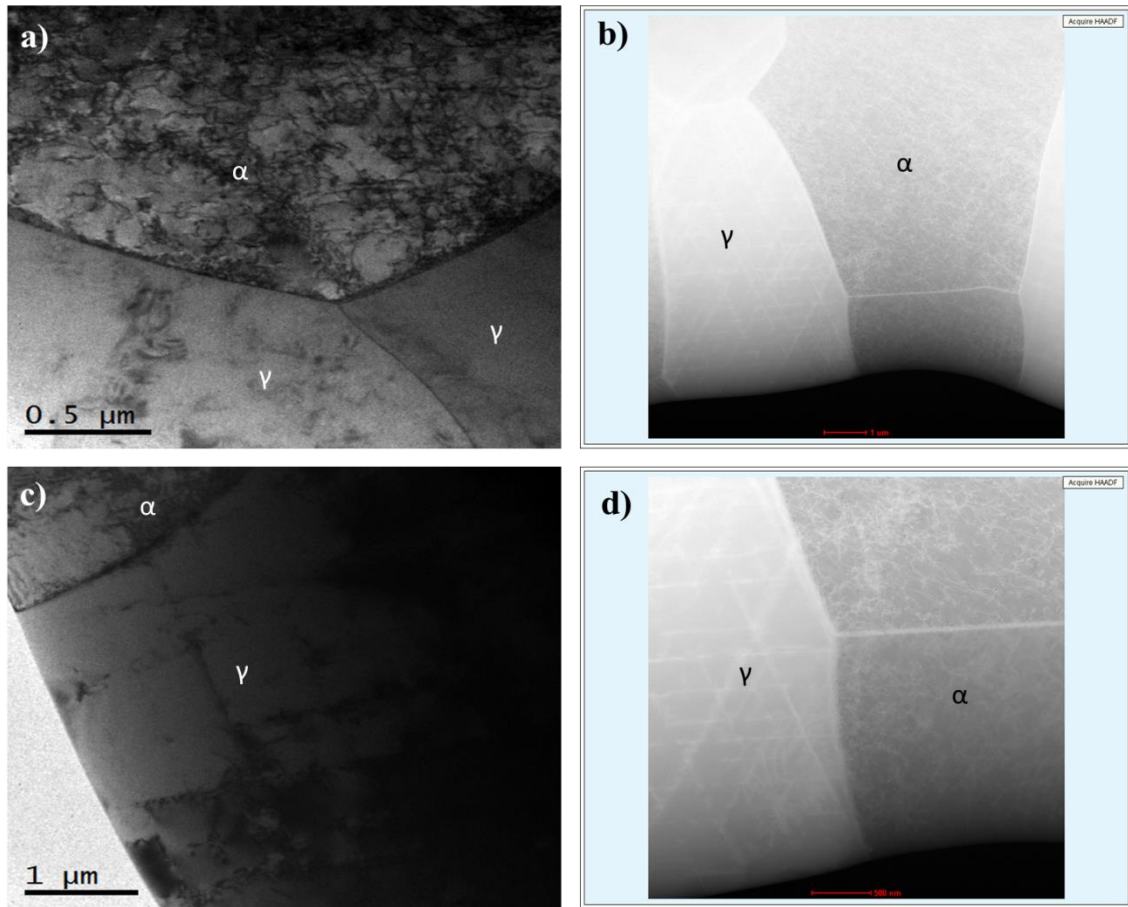
#### 4.1.3 Microscopia electrónica de transmisión

##### – Campo claro

La Figura 4.4 presenta imágenes de MET en campo claro y en el modo DF-STEM en las que se puede apreciar el límite de grano entre las fases ferrita y austenita del acero inoxidable superdúplex 2507 a bajas magnificaciones. Obsérvese que dentro de la fase ferrita se concentra una gran cantidad de dislocaciones, mientras que la fase austenita presenta el arreglo de dislocaciones cruzadas, de manera muy similar a lo reportado por Weng y col. [33].

##### – Campo oscuro

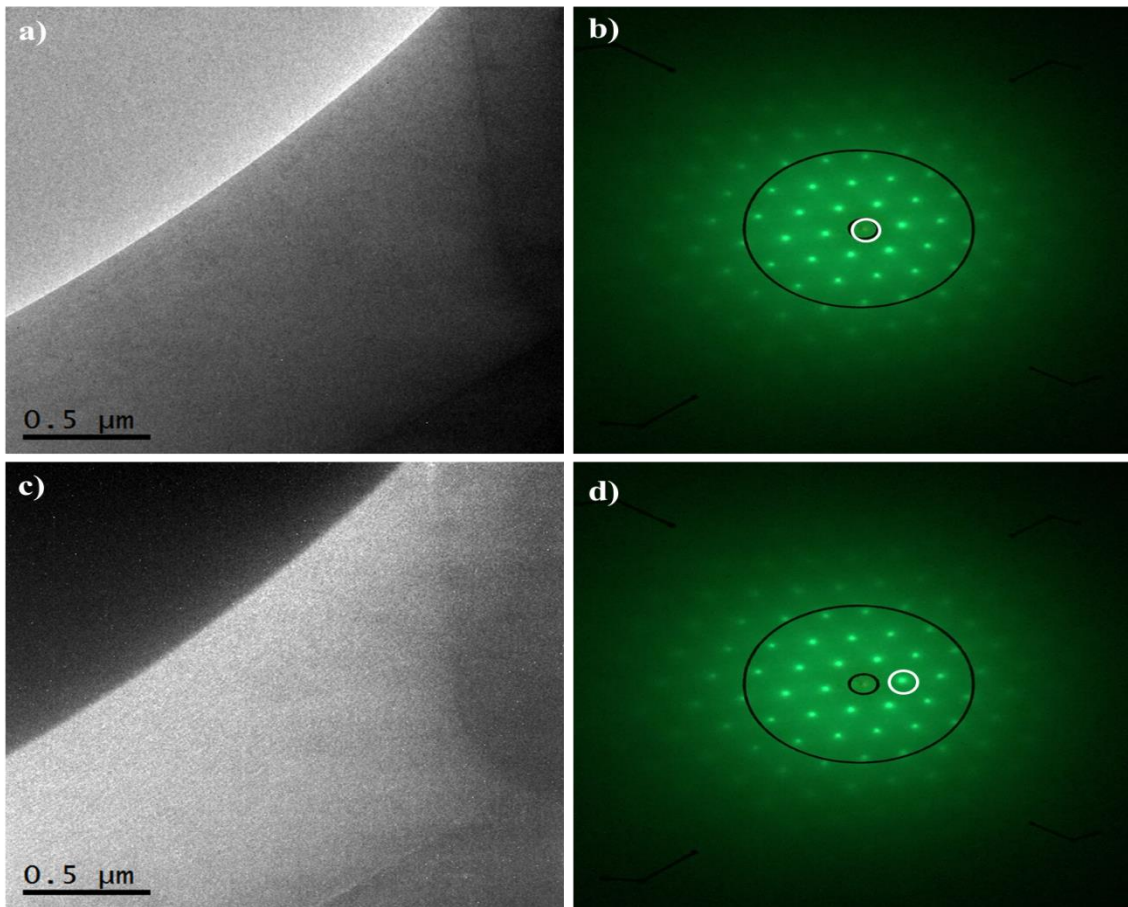
La Figura 4.5 c) presenta la imagen de MET en campo oscuro de la muestra MB. Para obtener esta imagen se colocó la apertura objetiva en la reflexión indicada por el círculo indicado en el patrón de difracción de área selecta (SAED). Así, todo el material que corresponda a esa difracción será mostrado en un contraste brillante sobre el fondo oscuro. La Figura 4.6 presenta el campo oscuro de dos diferentes reflexiones, en donde se puede observar como dependiendo de la reflexión tomada, la imagen muestra diferente zona cristalina, esto debido a que la zona cristalina sólo es visible con su reflexión correspondiente. Nótese en la Figura 4.6 c) y 4.7 b) el gran número de puntos blancos correspondientes a las dislocaciones presentes en el grano de la fase ferrita y los cuales permitirán conocer la densidad de dislocaciones. Además de las dislocaciones, se observan pequeños precipitados. Esto concuerda con Armas y col. [29] quienes reportaron que el material sin envejecimiento (metal base) presenta una gran cantidad de dislocaciones, así como una cantidad de precipitados, los cuales a altas temperaturas precipitan en forma de carburos.



**Figura 4.4.** Imágenes de MET en campo claro y en modo DF-STEM del metal base, donde se aprecian la fase austenita y la fase ferrita.

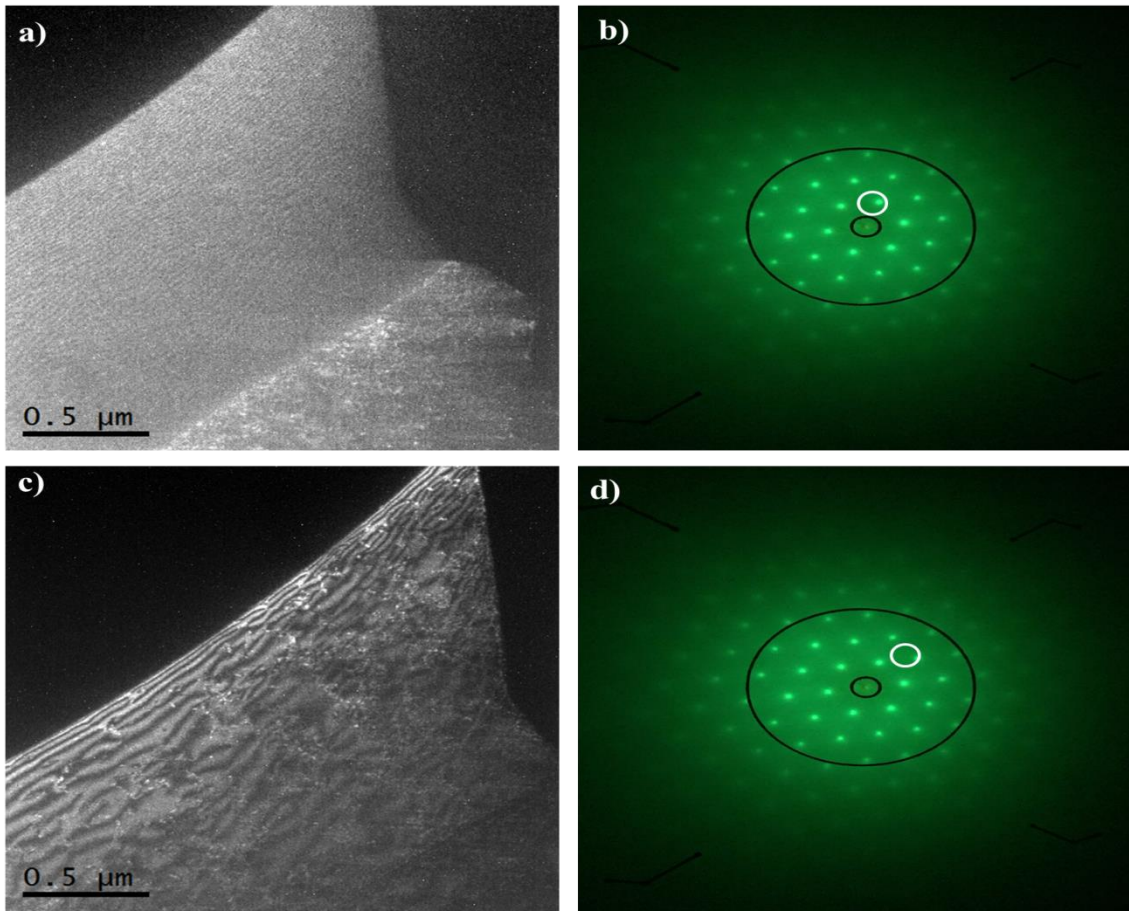
– **Alta resolución (HRTEM)**

La Figura 4.8 presenta una imagen de alta resolución del grano de la fase ferrita, el cual se encuentra orientado en la dirección preferencial [111] para su análisis microestructural, mostrándonos lo que corresponde a la matriz del material, la imagen se interpretó por medio del software DigitalMicrograph para obtener la transformada rápida de Fourier (FFT) de la zona del recuadro en rojo, realizar las mediciones correspondientes y comprobar los resultados con las tablas cristalográficas obtenidas en la sección anterior. Las distancias interplanares obtenidas en la FFT corresponden a las reflexiones de la fase ferrita.

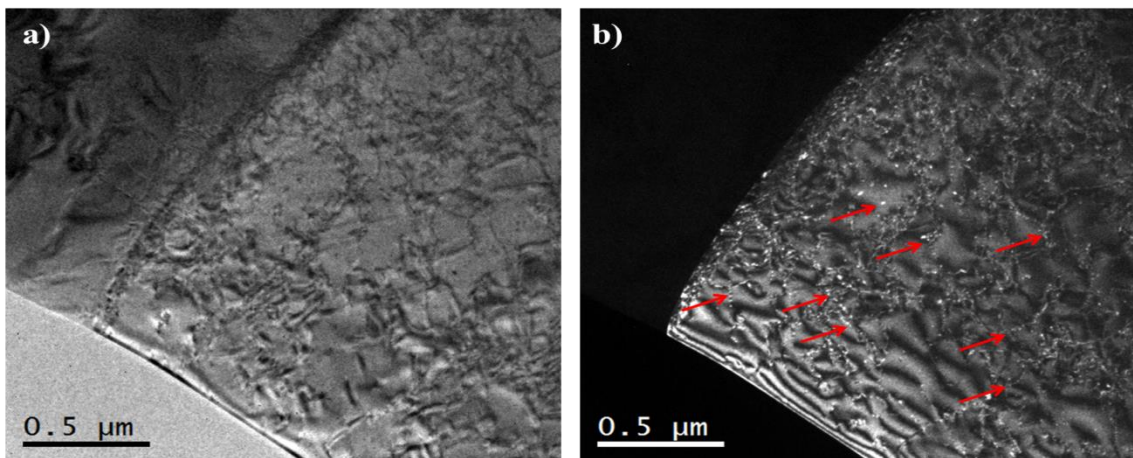


**Figura 4.5.** a) Imagen de campo claro de la fase ferrita, b) patrón de difracción correspondiente en la dirección [111], c) campo oscuro, d) patrón de difracción donde se aprecia el haz difractado para formar el campo oscuro.

La Figura 4.9 presenta la imagen de HRTEM en la cual se puede apreciar un límite de grano entre la fase ferrita y la fase austenita, al momento de analizar la imagen mediante el software se descartaron las reflexiones de la fase ferrita, dejando solamente las reflexiones de la fase austenita, debido a que en la Figura 4.8 se muestran las reflexiones de la fase ferrita. Se utilizó la transformada rápida de Fourier (FFT) de la zona del recuadro en rojo, para realizar las mediciones correspondientes y comprobar los resultados con las tablas cristalográficas obtenidas en la sección anterior.

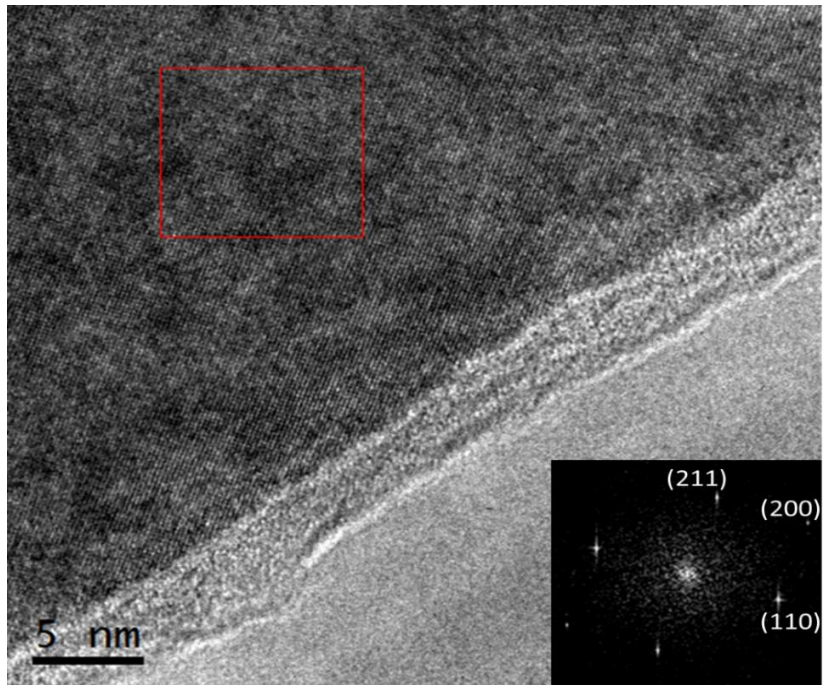


**Figura 4.6.** (a) Imagen de campo oscuro, (b) patrón de difracción en la dirección [111] donde se toma la reflexión para formar el campo oscuro, (c) imagen de campo oscuro, (d) patrón de difracción donde se aprecia el haz difractado para formar el campo oscuro.

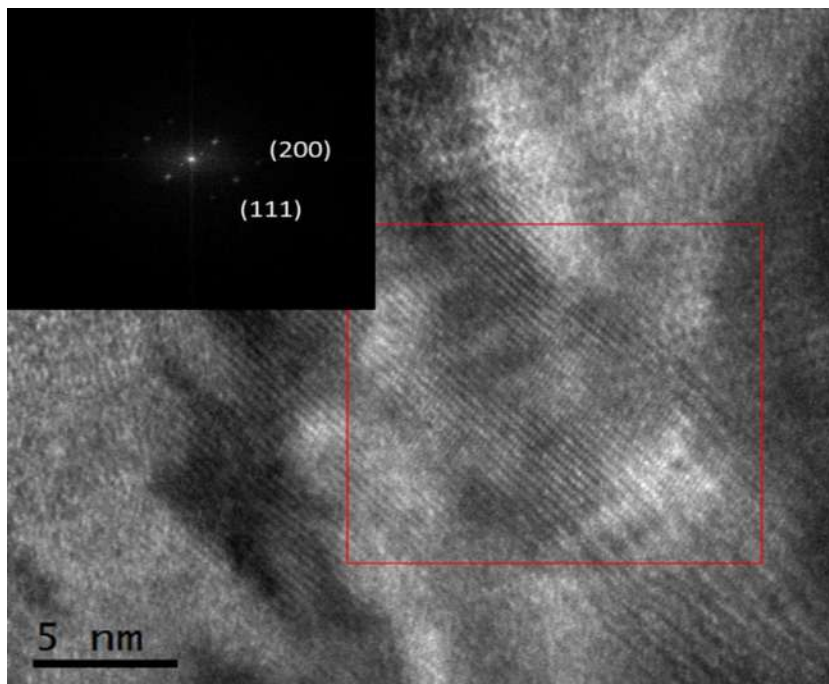


**Figura 4.7.** a) Campo claro de la zona con dislocaciones, b) imagen de campo oscuro donde se aprecian pequeños precipitados.





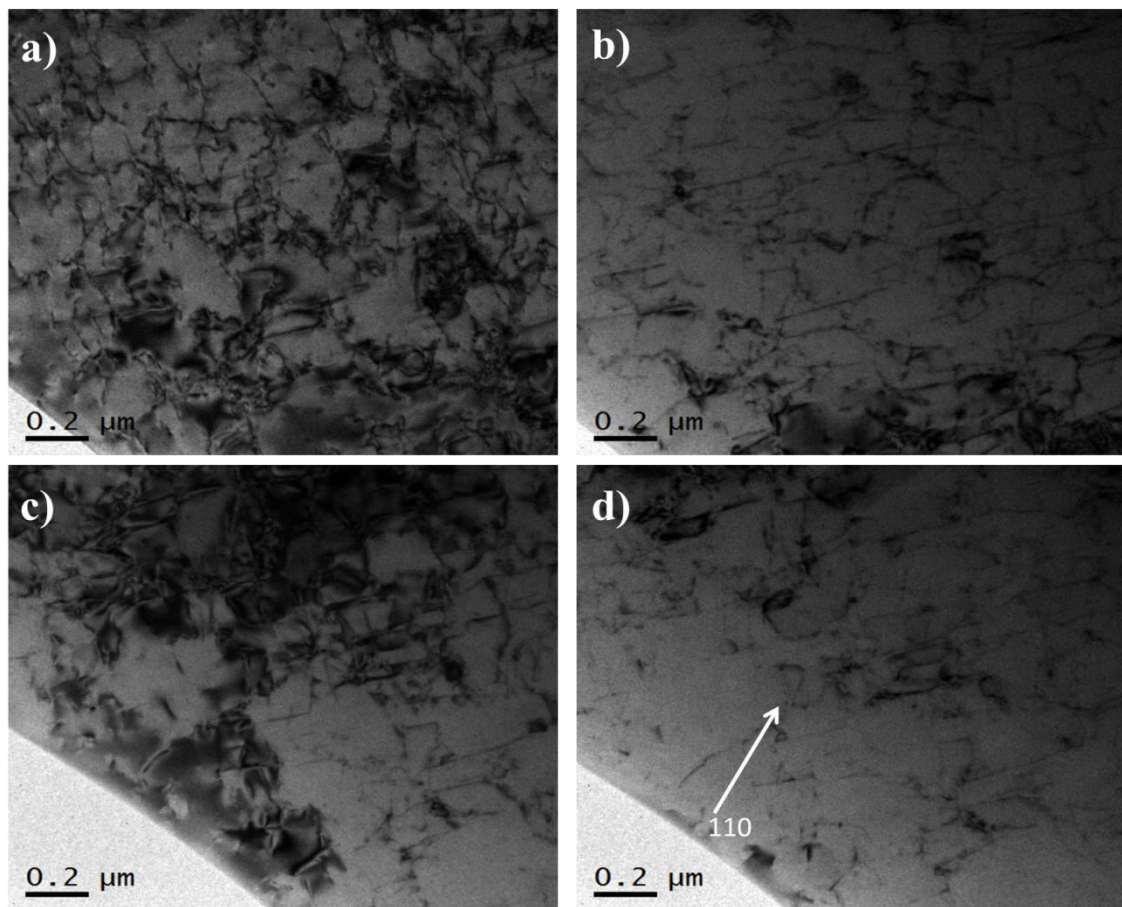
**Figura 4.8.** Imagen de HRTEM de un grano de la fase ferrita.



**Figura 4.9.** Imagen de HRTEM de un grano de la fase austenita

## – Dislocaciones

Para la caracterización de las líneas de dislocaciones observadas en el acero inoxidable superdúplex 2507, se usó la técnica conocida como dos haces o weak-beam, la cual consiste en tomar imágenes de la misma zona, pero utilizando un haz del patrón de difracción junto con el haz principal con la finalidad de mostrar las dislocaciones por contraste con ayuda de difracción electrónica, además de poder localizar la dirección del vector de Burgers. Las Figuras 4.10 y 4.11 muestran las micrografías tomadas con diferentes haces difractados. Esta condición hace invisible algunas dislocaciones, pero muestra otras [33].



**Figura 4.10.** Imágenes de TEM de las dislocaciones de la muestra de Metal Base (MB) observadas con diferentes haces difractados.

En las micrografías se observa el vector  $\vec{g} = [110]$ , y de acuerdo con el criterio de invisibilidad ( $\vec{g} \cdot \vec{b} = 0$ ), la obtención del vector de Burger para esas líneas de dislocaciones se puede calcular por medio del producto punto de vectores. La Tabla 4.2 indica los posibles vectores de Burgers que cumplen con el criterio invisibilidad.

**Tabla 4.2.** Posibles vectores de Burgers de las Figuras 4.9 y 4.10.

g	b	g *b
110	-111	0
	0-11	0
200	00-2	0
	0-11	0

Para el cálculo del vector de Burgers se utiliza la operación de producto punto de vectores, la cual se muestra en el siguiente juego de ecuaciones.

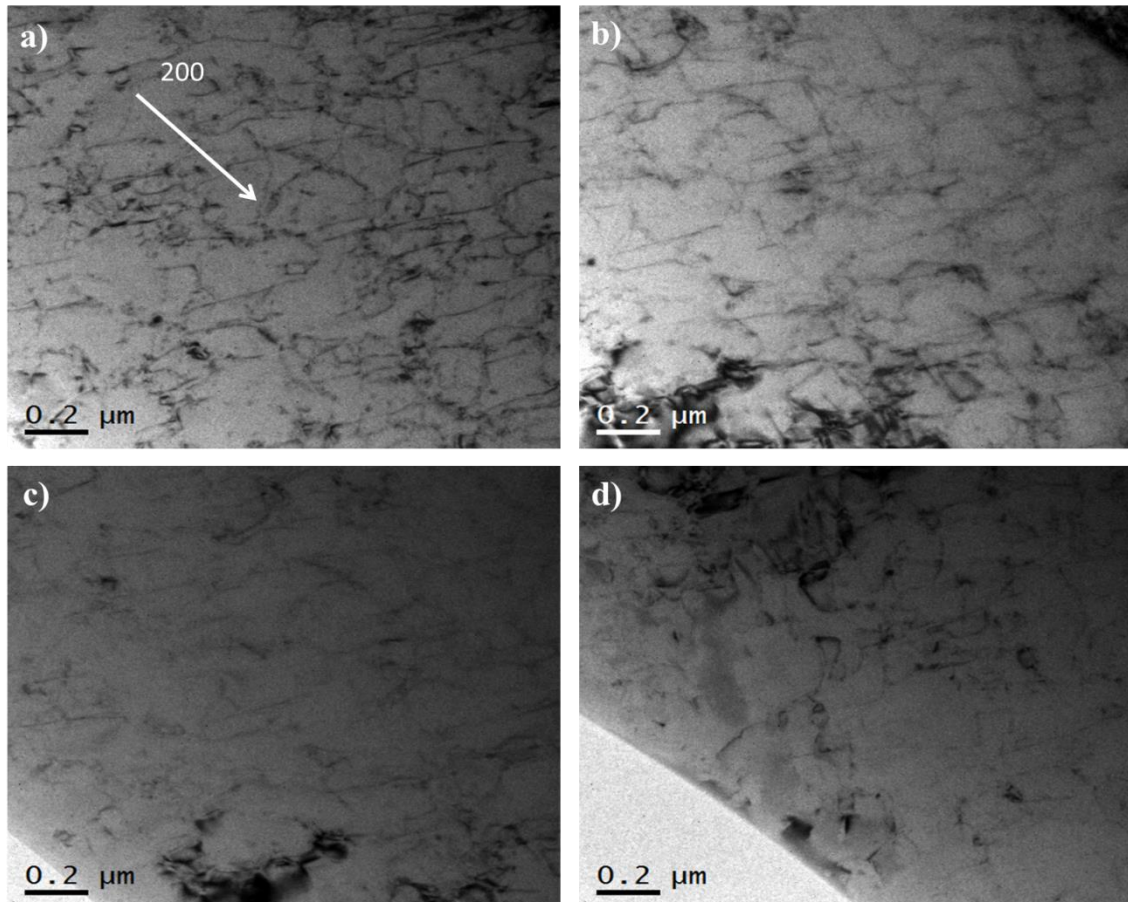
$$[110] \cdot \begin{bmatrix} \bar{1} \\ 1 \\ 1 \end{bmatrix} = -1 + 1 + 0 = 0 \quad (4.1)$$

$$[110] \cdot \begin{bmatrix} 1 \\ \bar{1} \\ 0 \end{bmatrix} = 1 - 1 + 0 = 0 \quad (4.2)$$

$$[200] \cdot \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ \bar{2} \end{bmatrix} = 0 + 0 + 0 = 0 \quad (4.3)$$

$$[200] \cdot \begin{bmatrix} 0 \\ \bar{1} \\ 1 \end{bmatrix} = 0 + 0 + 0 = 0 \quad (4.4)$$

De esta manera los posibles vectores de Burgers para  $\vec{g} = [110]$  que cumplen con la condición  $\vec{g} \cdot \vec{b} = 0$  son:  $\vec{b} = [\bar{1} \ 1 \ 1]$  y  $\vec{b} = [1 \ \bar{1} \ 0]$ . Para el caso de  $\vec{g} = [200]$  los valores del posible vector de Burger son:  $\vec{b} = [0 \ 0 \ \bar{2}]$  y  $\vec{b} = [0 \ \bar{1} \ 1]$ .



**Figura 4.11.** Imágenes de TEM de las dislocaciones de la muestra de Metal Base (MB) observadas diferentes haces difractados.

#### – Densidad de dislocaciones

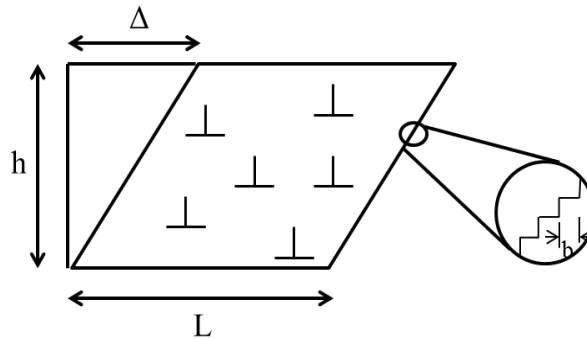
La densidad de dislocaciones de un material se expresa como el número de dislocaciones por unidad de volumen o, en forma equivalente, que forman intersección con un área unitaria de una sección aleatoria. Las unidades que se emplean para medir la densidad de dislocación son



milímetros de dislocación por milímetro cúbico, o simplemente por milímetro cuadrado [46-47]. Supóngase que la deformación producida por cada dislocación es  $\gamma$ , de tal modo que:

$$\gamma = \Delta / h \quad (4.5)$$

La Figura 4.12 indica que en un cristal de altura  $h$  y largo  $L$ , las dislocaciones producen pequeños escalones, de modo que, macroscópicamente, vemos una deformación de corte puro.



**Figura 4.12.** Imagen de un cristal con dislocaciones que producen pequeños escalones [46].

El desplazamiento total del cristal es  $\Delta$  y está dado por:

$$\Delta = b \left( \frac{\sum x_i}{L} \right) \quad (4.6)$$

donde  $x_i$  es el desplazamiento producido por cada dislocación y  $N$  es el número total de dislocaciones. Sustituyendo:

$$\gamma = \left( \frac{b}{hL} \right) \sum x_i \quad (4.7)$$

El desplazamiento promedio será ( $x$ ):

$$x = \frac{\sum x_i}{N} \quad (4.8)$$

$$\sum x_i = Nx$$

Entonces:

$$\gamma = \frac{(bNx)}{hL} \quad (4.9)$$

Agrupando  $N/hL$  se tiene que:

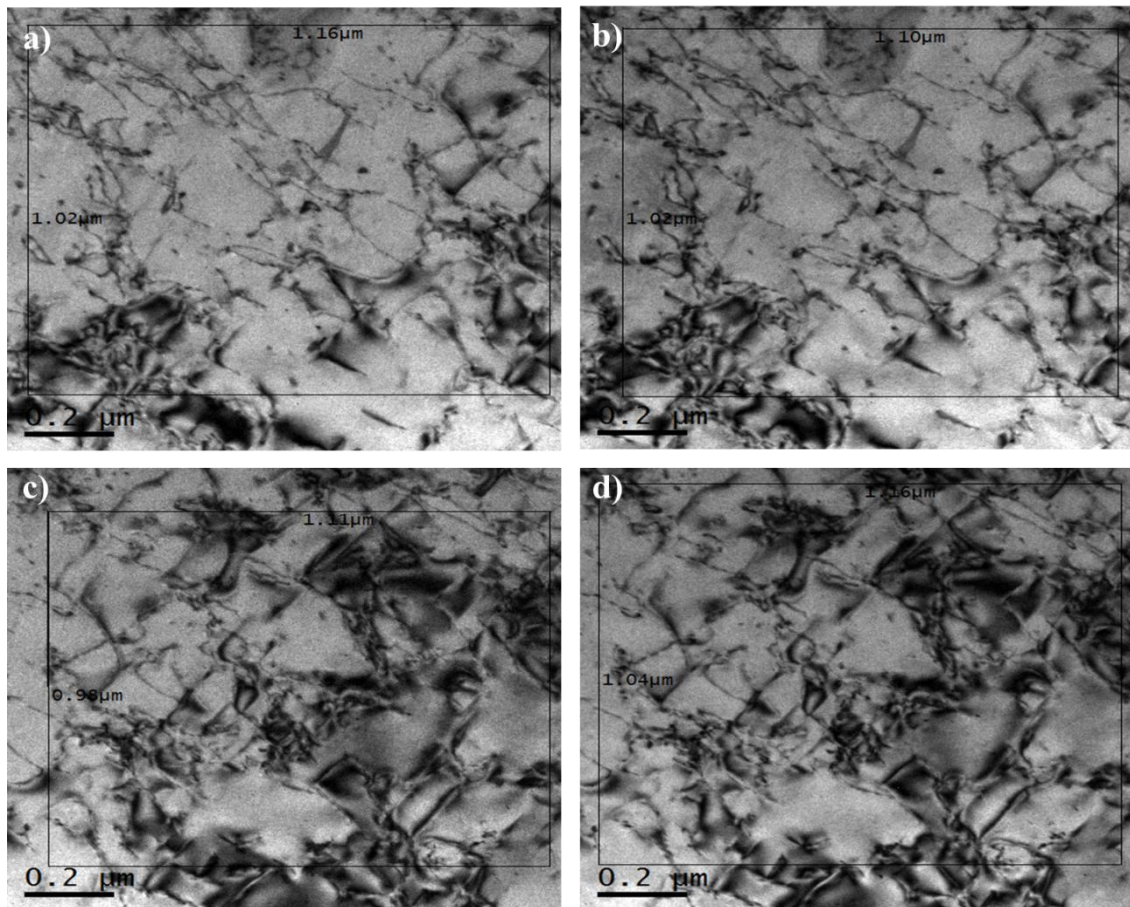
$$\gamma = b\rho x \quad (4.10)$$

dónde:

$$\rho = \frac{N}{hL} \quad (4.11)$$

Finalmente  $\rho$  es la densidad de dislocaciones, definida como el número de dislocaciones por unidad de área [47].

La Figura 4.13 muestra cuatro imágenes de TEM en condición de dos haces para obtener la densidad de dislocaciones total de un grano mediante la ecuación 4.11 (la zona analizada está indicada por el recuadro en negro). La Tabla 4.3 muestra los resultados de la densidad de dislocaciones de cada sección del grano analizado, así como también la densidad total de dislocaciones encontrada en todo el grano.



**Figura 4.13.** Imágenes de las dislocaciones en condición de dos haces para realizar el cálculo de la densidad de dislocaciones en un grano.

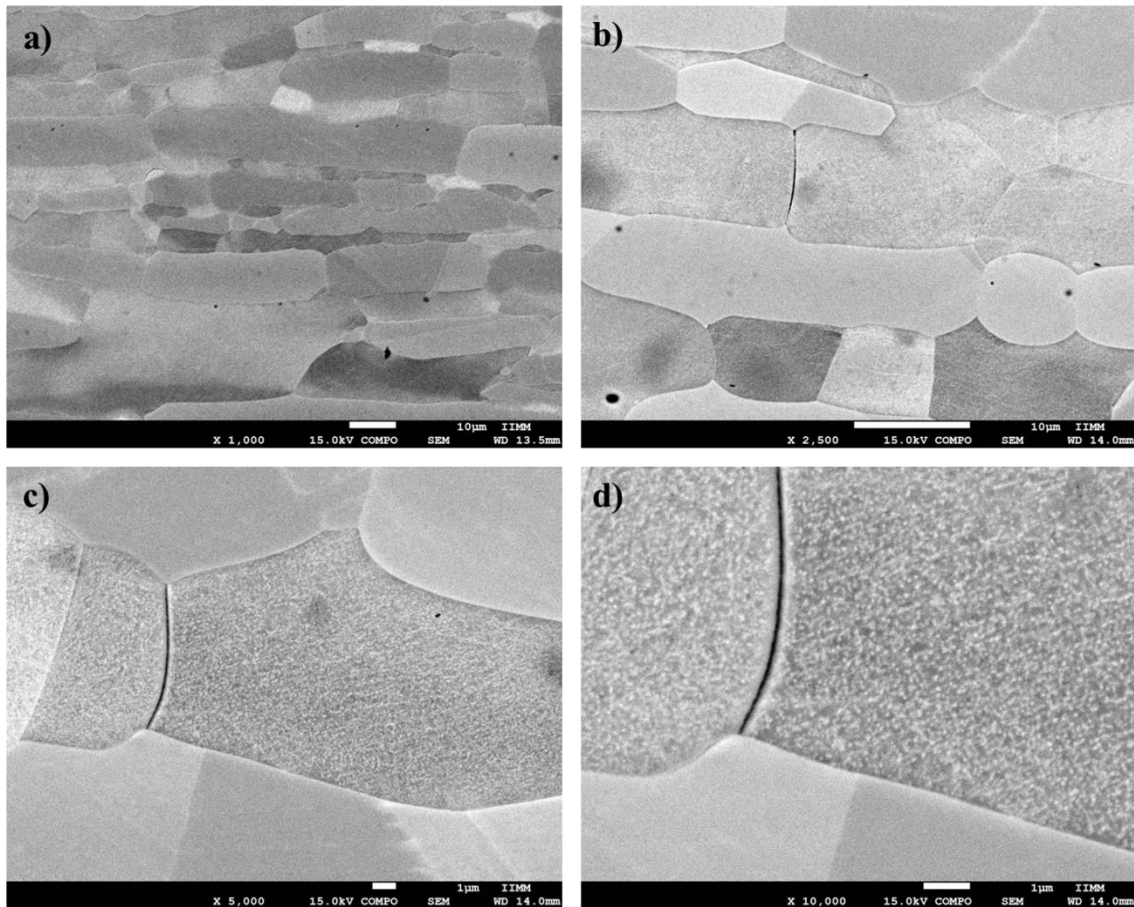
**Tabla 4.3.** Densidades de dislocaciones de cada imagen y densidad total de dislocaciones del grano analizado.

Imagen	$h$	L	Densidad $\rho$
A	1.02E-06	1.16E-06	2.4425E+14
B	1.02E-06	1.10E-06	2.6649E+14
C	9.80E-07	1.11E-06	2.0224E+14
D	1.04E-06	1.16E-06	1.9977E+14
Total			9.1275E+14

## **4.2 Muestra del acero súper dúplex UNS S32750 (SAF 2507) con tratamiento de envejecido a 475 °C durante 300 horas (Muestra 300).**

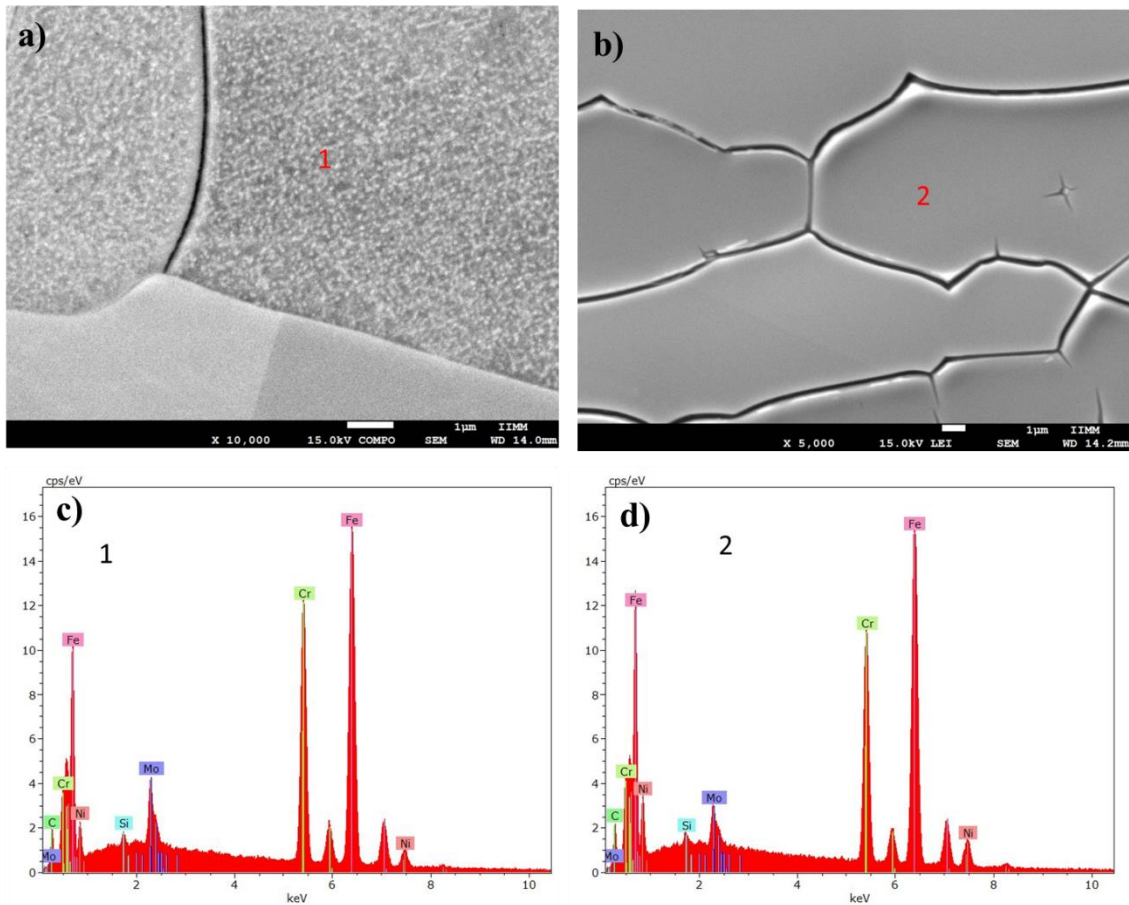
### **4.2.1 Microscopia electrónica de barrido**

La Figura 4.14 a) presenta la imagen de MEB con electrones secundarios de la microestructura del acero inoxidable superdúplex 2507 de las muestras tratadas térmicamente a 475 °C con tiempos de permanencia de 300 h (muestra 300). Los granos de fase austenita se observan en contraste claro y los de la fase ferrita se observan grises u oscuros. Aquí no se aprecian cambios microestructurales con respecto al metal base, excepto la disminución del tamaño de los granos de la fase austenita. Mientras que en los granos de la fase ferrita, se aprecia un cambio muy significativo con respecto al metal base, en esta fase se observa el crecimiento de precipitados en forma semiesférica los cuales nos dan un contraste de puntos, el cual nos indica que en esta fase están creciendo precipitados los cuales corresponderían a la formación de la fase alfa prima ( $\alpha'$ ), la cual comienza su precipitación desde las primeras 100 h de tratamiento térmico de acuerdo a lo encontrado por Hättestrand y col. [30], es decir inicia la aparición en ese tiempo, por ende al momento de analizar la muestra de 300 h se observa que la fase se encuentra poblada de pequeños precipitados semiesféricos.



**Figura 4.14.** Imágenes de MEB con electrones secundarios mostrando la microestructura de la muestra 300 a: a) 1000X, b) 2500X, c) 5000X y d) 10000X.

En la Figura 4.15 se presenta los análisis de EDS realizados en los precipitados de manera puntual, en este caso se realiza una comparación con respecto a la fase ferrita sin precipitados obtenidos de la muestra de metal base, de esta manera se muestran los cambios encontrados en la concentración de cromo, lo que nos indica que si está precipitando la fase alfa prima ( $\alpha'$ ), estos datos son mostrados en la Tabla 4.4 en la cual se coloca el análisis EDS de los precipitados de la muestra de 300 h y la fase ferrita de la muestra de metal base en donde no se reportan precipitados en la fase.



**Figura 4.15.** a) Imagen de MEB de la fase ferrita. Análisis EDS puntual del límite de grano (b) y de los precipitados (c).

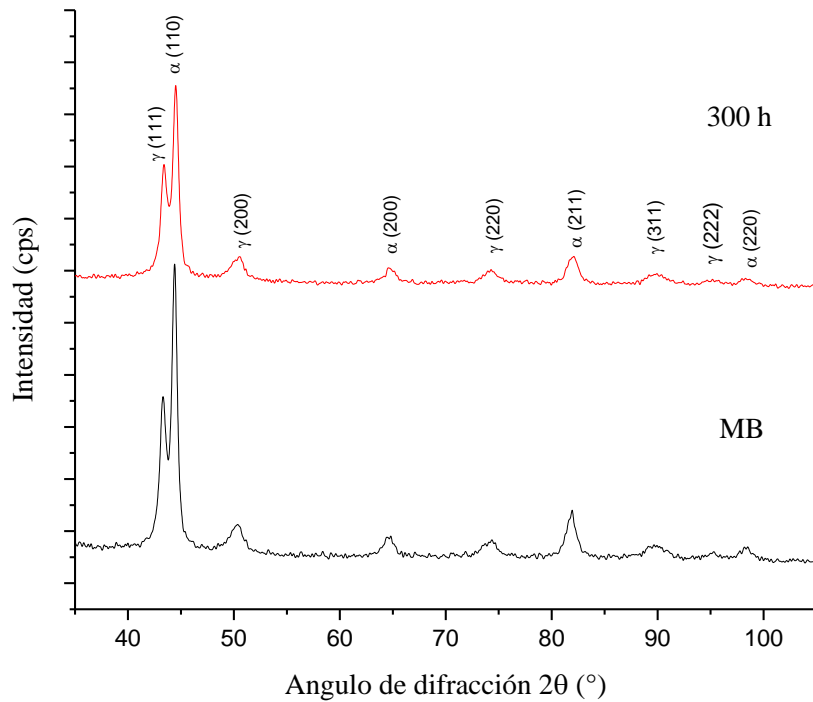
**Tabla 4.4.** Cuantificación de los puntos mostrados en la Figura 4.14 a y b (% en peso).

Elemento	1	2
Silicio	0.1931	0.399
Cromo	25.553	24.16
Hierro	61.54	59.99
Níquel	5.48	5.903
Molibdeno	3.84	3.68

#### 4.2.2 Difracción de rayos X

En la Figura 4.16 se presentan los patrones de DRX de las muestras 300 y MB para comparación. En ellos se aprecian las dos fases presentes en el material: la austenita (FCC) y la ferrita (BCC). En esta figura se puede apreciar que existe, el ensanchamiento de los picos de difracción,

indicación de una disminución en el tamaño de grano y un pequeño cambio en el ángulo de difracción de la muestra MB, así como la variación en la distancia interplanar de la muestra. Esto implica la existencia de un pequeño cambio estructural en la muestra 300 tal vez promovido por la existencia de precipitados de la fase alfa prima ( $\alpha'$ ).



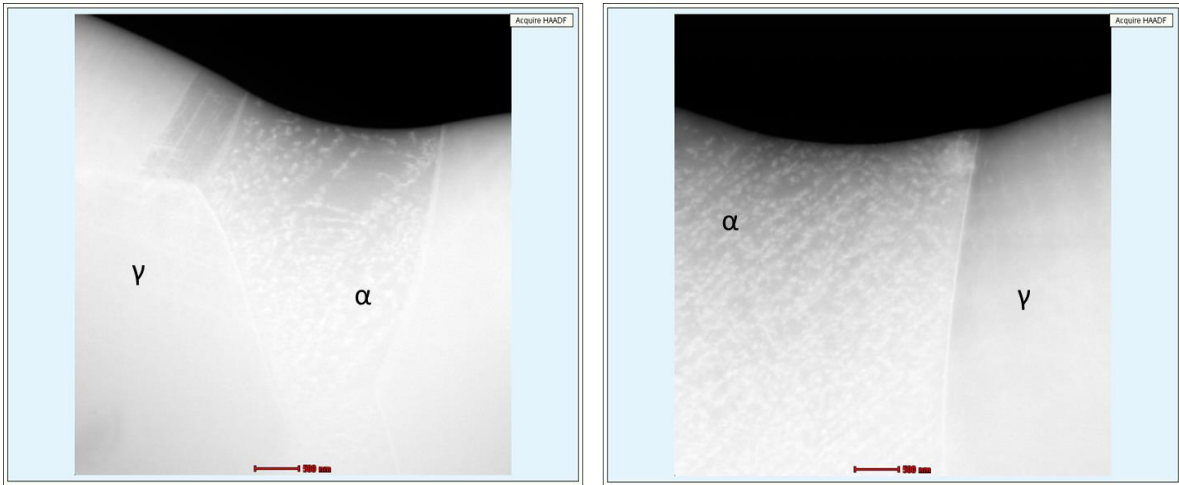
**Figura 4.16.** Comparación entre los patrones de DRX de las muestras de MB y 300 h.

### 4.2.3 Microscopia electrónica de transmisión

#### – Imágenes DF-STEM

La Figura 4.17 presenta imagen de TEM en el modo DF-STEM en la cual se puede apreciar el límite de grano entre las fases ferrita y austenita de la muestra 300. Se logra apreciar dentro de la fase ferrita una cantidad considerable de precipitados en forma de pseudo-esferas, lo cual indica el inicio del crecimiento de la fase secundaria conocida como fase alfa prima ( $\alpha'$ ).





**Figura 4.17.** Imágenes de DF-STEM donde la fase ferrita presenta crecimiento de precipitados en forma de pseudo-esfera.

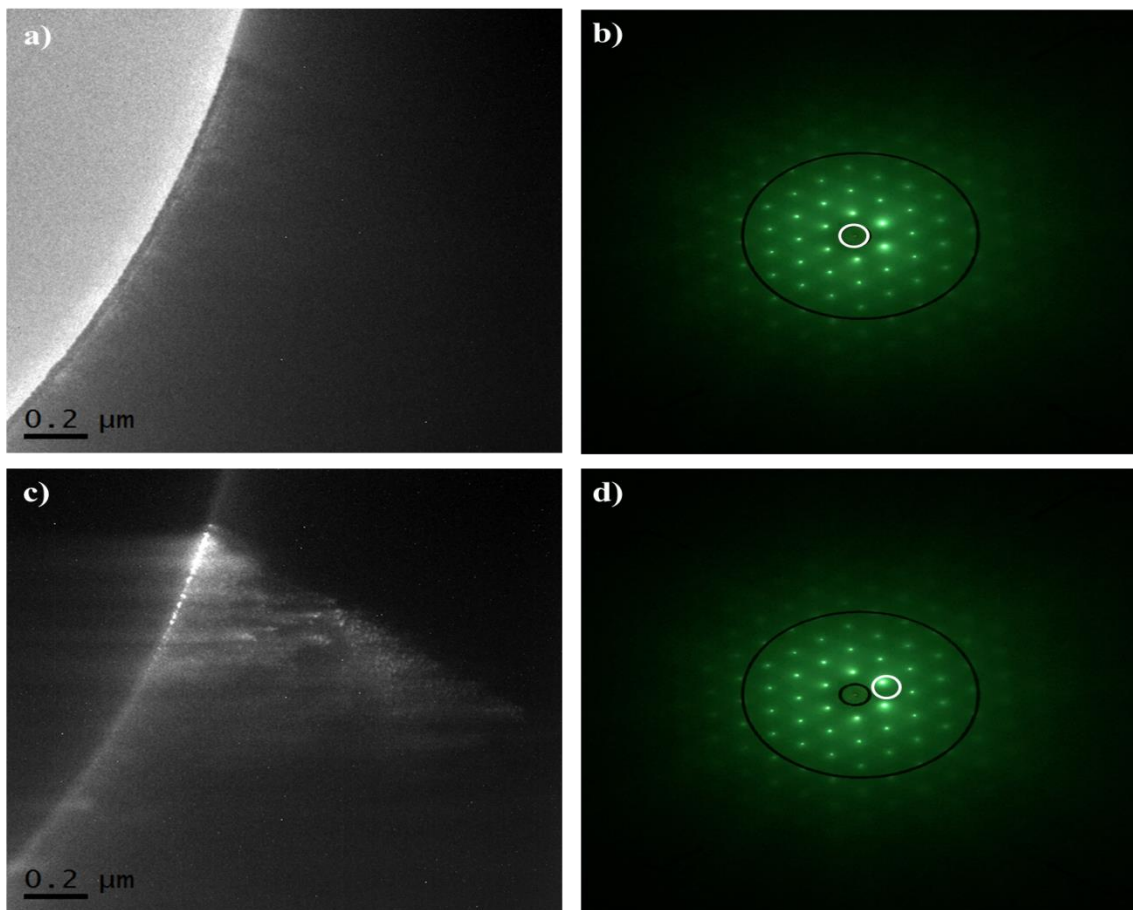
– **Campo oscuro**

La Figura 4.18 c) presenta la imagen de TEM en campo oscuro de la muestra 300, e indica la presencia de precipitados. La Figura 4.19 presenta el campo oscuro de dos diferentes reflexiones, en donde se puede observar nuevamente los precipitados formados. La Figura 4.20 muestra un acercamiento de la zona con una gran cantidad de precipitados mostrada en la Figura 4.19 c), en la cual se puede observar la forma pseudo-esférica que tienen los precipitados, éstos se formaron por el tratamiento térmico aplicado.

– **Dislocaciones**

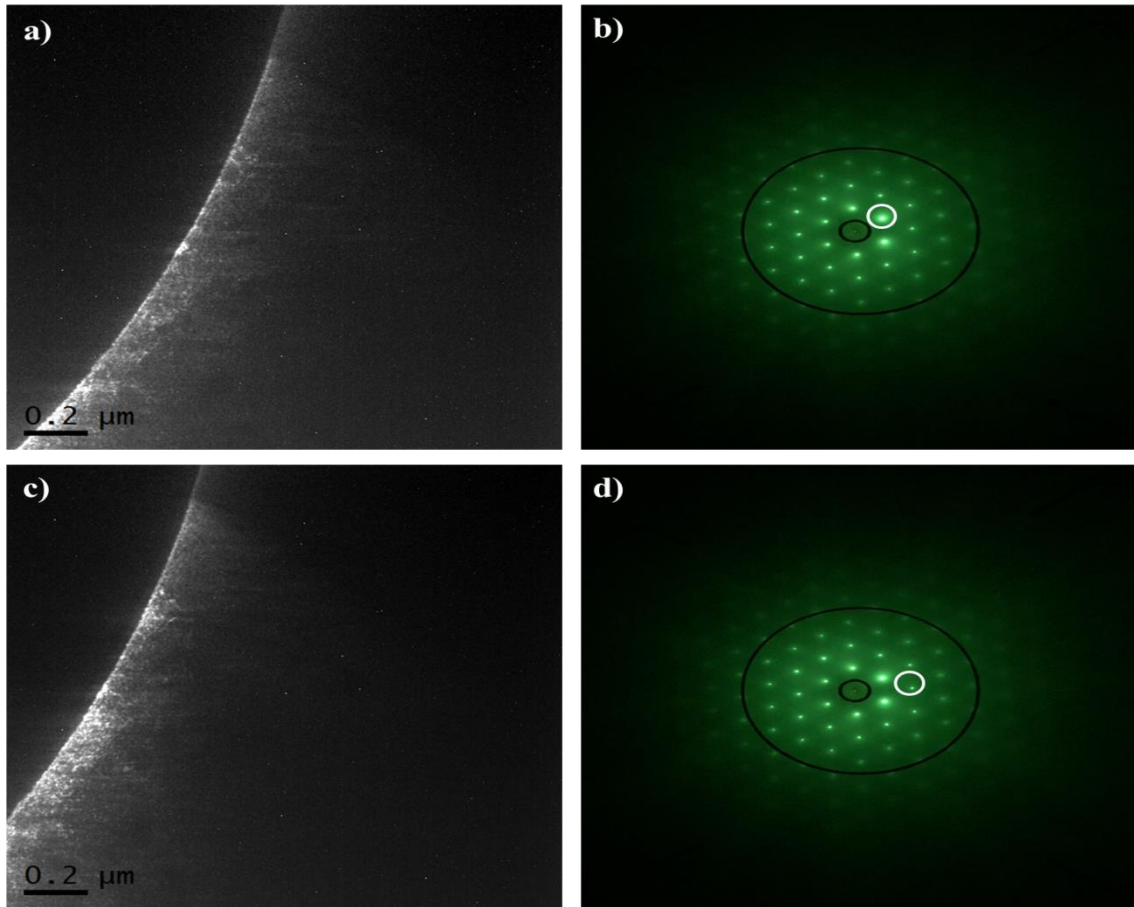
La caracterización de las líneas de dislocaciones en la muestra 300 se realizó mediante la técnica de STEM. Se realizó la comparación de las muestras MB y 300. Se observa que esta última, al ser tratada térmicamente por 300 h, la cantidad de dislocaciones disminuye significativamente, pero no desaparecen, dentro de la fase ferrita. Además, el tratamiento térmico favorece el crecimiento y precipitación de la fase secundaria alfa prima ( $\alpha'$ ).

En la Figura 4.21 se hace la comparación de las dos muestras en donde se puede apreciar que la muestra MB presenta mayor cantidad de dislocaciones, mientras que la muestra 300 presenta una mayor cantidad de precipitados. Obsérvese que dentro de los granos de la fase austenita ver figura 4.21 b) no se presenta el arreglo de dislocaciones cruzadas similares a las observadas en los granos de la fase ferrita ver Figura 4.21 a). En la Figura 4.21 c) y 4.21 d), se observa con mayor detalle que la cantidad de dislocaciones disminuye conforme el material es sometido a un tratamiento térmico de 475 °C durante 300 h. En el centro del grano se aprecian los precipitados formados por el tratamiento térmico.

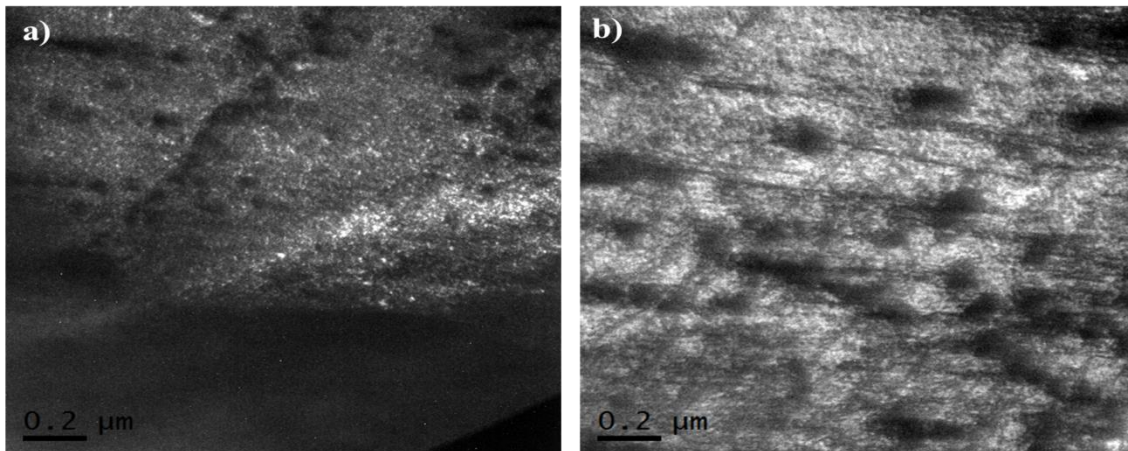


**Figura 4.18.** a) Imagen de campo claro de la fase ferrita y austenita, b) patrón de difracción correspondiente en la dirección [111], c) campo oscuro, d) patrón de difracción donde se indica el haz difractado usado para formar la imagen de campo oscuro.

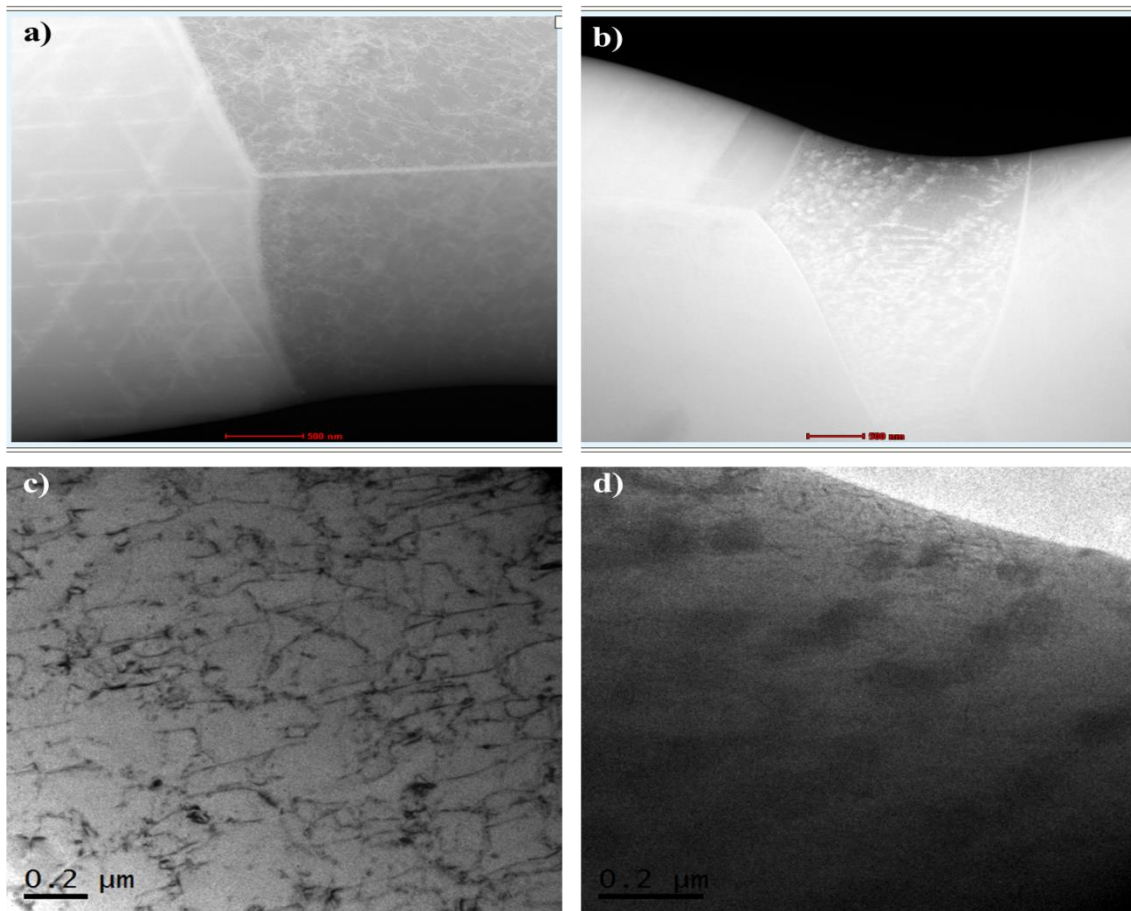




**Figura 4.19.** a) Imagen de campo oscuro, b) patrón de difracción en la dirección [111] de donde se toma la reflexión para formar el campo oscuro, c) imagen de campo oscuro, d) patrón de difracción donde se indica el haz difractado usado para formar la imagen de campo oscuro.



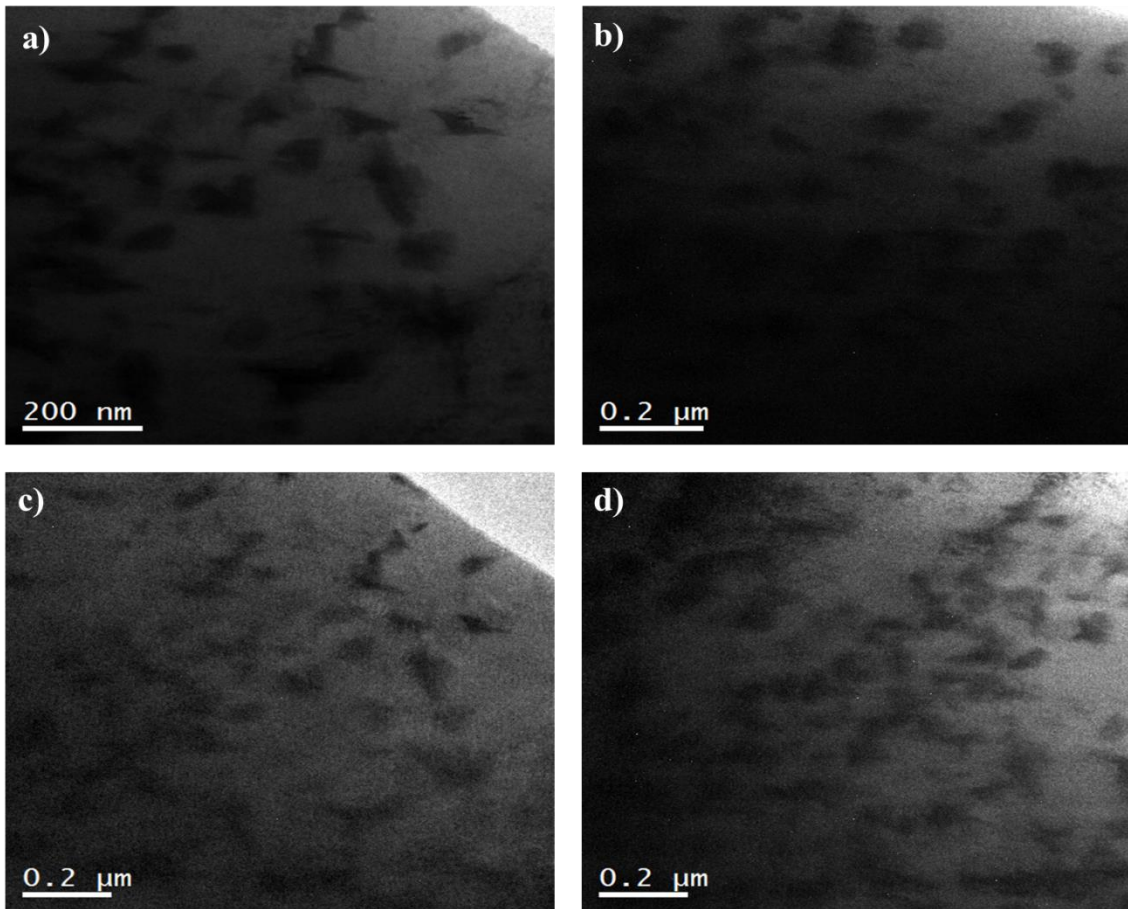
**Figura 4.20.** a) Amplificación del grano de ferrita de la imagen de la figura 4.18c, b) zona interior del grano de ferrita de la imagen 4.18c. En este caso los precipitados presentan un contraste oscuro.



**Figura 4.21.** a) Imagen STEM de la muestra MB, b) Imagen STEM de la muestra 300, c) imagen de MET de un grano de la fase ferrita en la muestra MB, d) imagen de MET de un grano de la fase ferrita en la muestra de 300 h. Nótese los precipitados formados (en este caso, en contraste oscuro).

#### – Precipitados

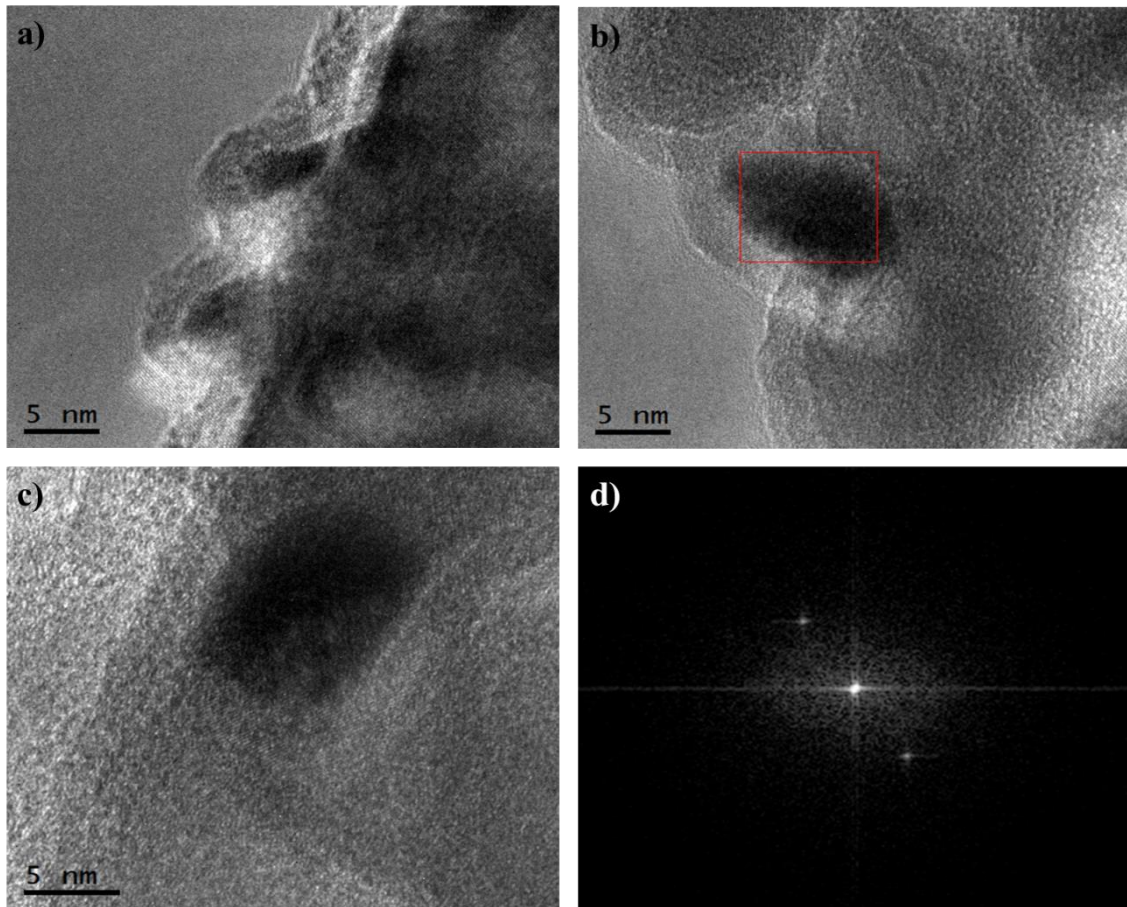
Un resultado importante del estudio de la muestra 300 es la presencia de precipitados dentro de la fase ferrita, inicialmente los precipitados mostraron una forma esférica, Hättstrand y col. [30] encontraron la presencia de los precipitados de forma esférica y con el tiempo se comienzan a deformar llegando a tener una forma pseudo-esférica, aunque algunos de ellos comienzan a tener forma de agujas. En la Figura 4.22 se muestran las imágenes de MET de estos precipitados donde se aprecia que se comienzan a tomar forma de aguja.



**Figura 4.22.** Imágenes de MET de los precipitados formados en diferentes granos de la fase ferrita de la muestra 300. Los precipitados presentan contraste oscuro.

La Figura 4.23 a) se muestra una imagen de alta resolución de la fase ferrita en donde se observan los precipitados de forma esférica y pseudo-esférica, mientras que en la Figura 4.23 c) se aprecia un pequeño aumento a una de las esferas y poder observar su alta resolución correspondiente, además en la Figura 4.23 d) se observa la transformada rápida de Fourier (FFT) del precipitado. El precipitado mostrado en la Figura 4.23 a) corresponde a un precipitado de la fase alfa prima, ya que su valor de parámetro de red es muy cercano al valor de la fase alfa (ferrita).



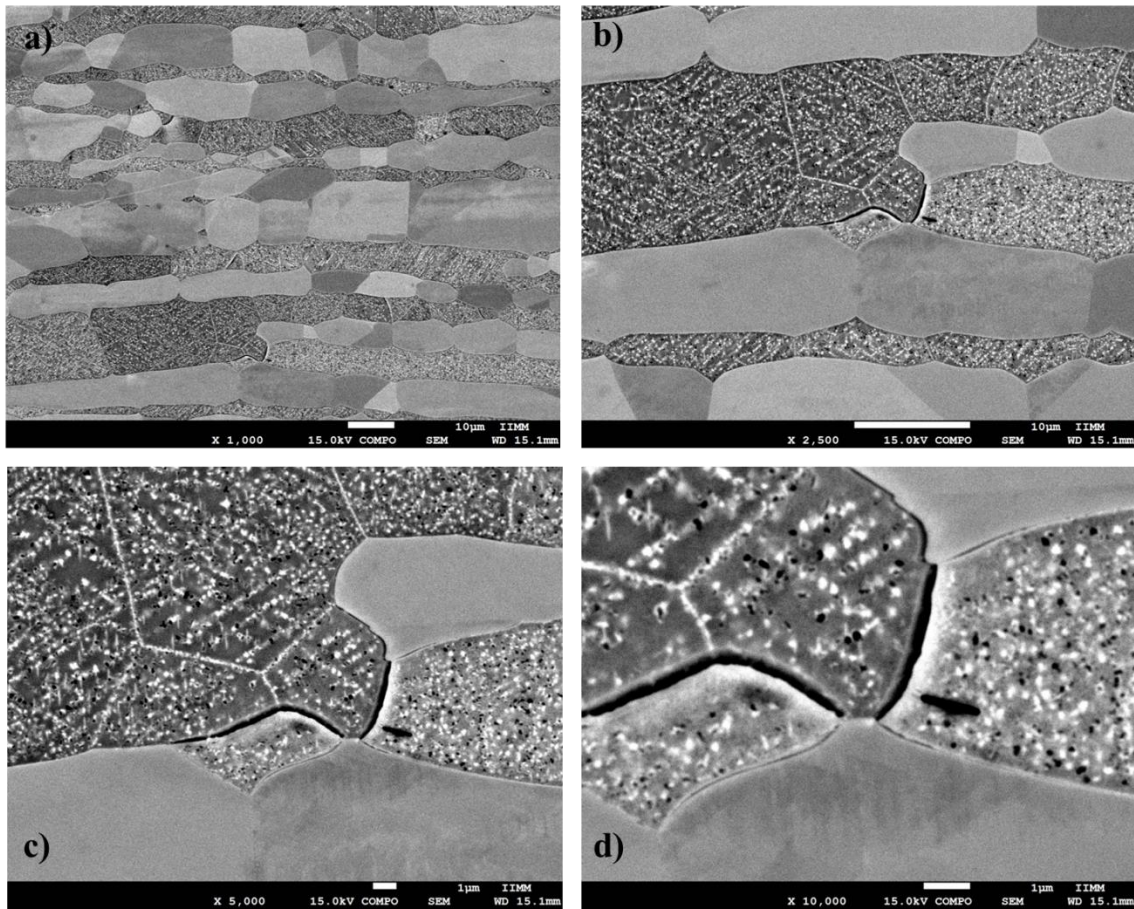


**Figura 4.23.** a) Imagen de alta resolución de la zona de precipitados de la fase ferrita, b) uno de los precipitados observados, c) ampliación del precipitado mostrado en (b), d) FFT del precipitado mostrado en (c) y marcado con el recuadro rojo en (b). Nótese la forma pseudo-esférica del precipitado.

### **4.3 Muestra del acero súper dúplex UNS S32750 (SAF 2507) con tratamiento de envejecido a 475 °C durante 1000 horas (muestra 1000).**

#### **4.3.1 Microscopia de barrido**

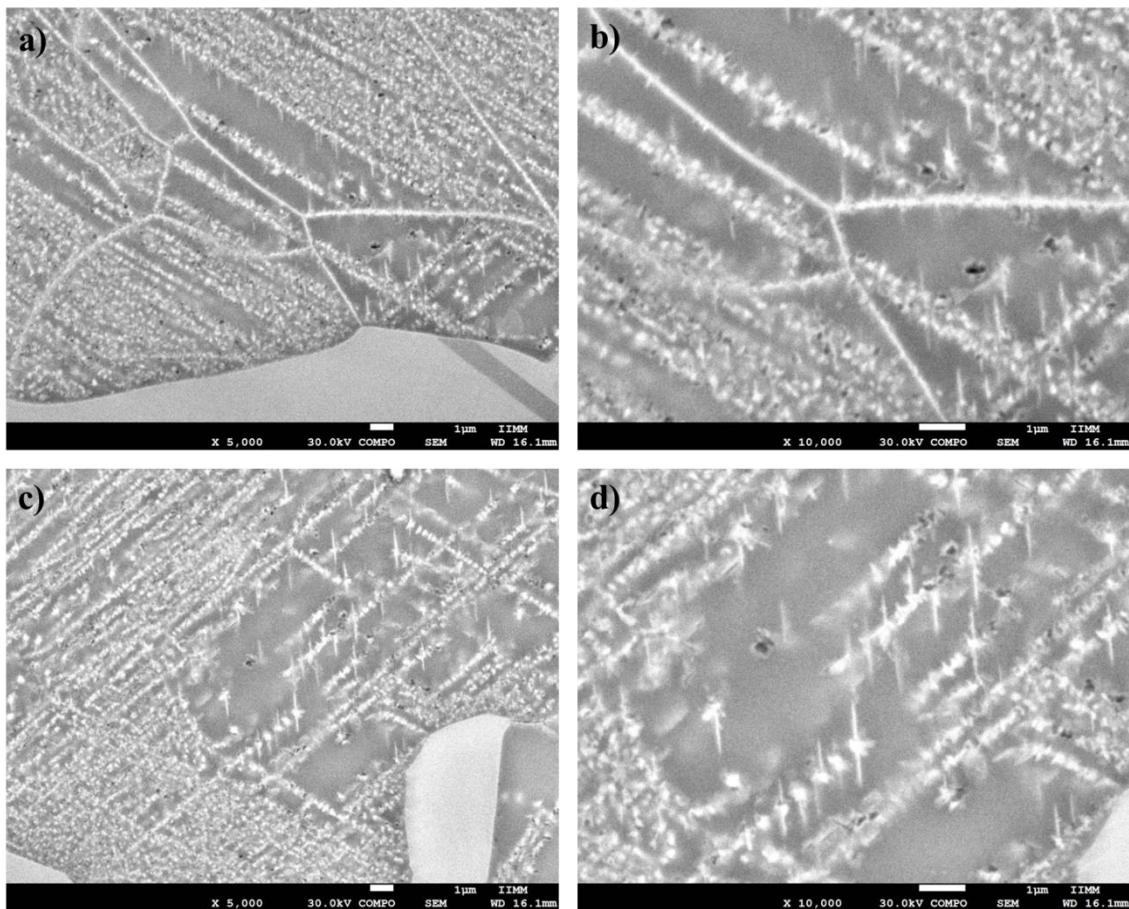
La Figura 4.24 presenta la imagen de SEM con electrones retrodispersados de la microestructura de la muestra de 1000 h. Aquí se aprecia la división y disminución del tamaño en los granos de la fase austenita, mientras que en los granos de la fase ferrita se observa un contraste de puntos y agujas. Varios autores han mencionado que a temperaturas relativamente altas (600-900 °C) los aceros inoxidables dúplex son susceptibles a precipitar diferentes fases como son carburos, nitruros y fases intermetálicas.



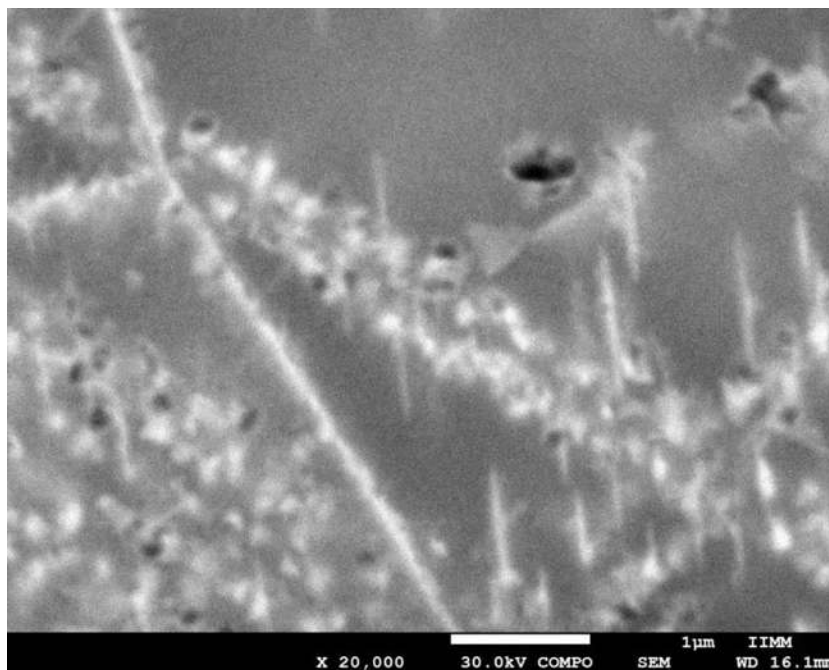
**Figura 4.24.** Imágenes de MEB con electrones secundarios mostrando la microestructura de la muestra 1000 a: a) 1000X, b) 2500X, c) 5000X y d) 10000X.

La Figura 4.25 presenta imágenes más detalladas de la muestra de 1000 h en donde se observa con mayor detalle el cambio microestructural de la muestra de 1000 h. En estas imágenes se aprecia el ordenamiento de los precipitados dentro de los granos de ferrita, estos precipitados comienzan a crecer y deformarse de manera que se logra observar una gran cantidad de precipitados en forma de aguja. Esto concuerda con lo reportado por Sahu y col. [3], quienes presentan imágenes de TEM con precipitados en forma de aguja, los cuales se forman en muestras tratadas térmicamente con un tiempo de permanencia superior a las 300 h de permanencia. La Figura 4.26 presenta la amplificación del grano de la fase ferrita en donde se aprecia con mayor detalle los precipitados en forma de aguja.



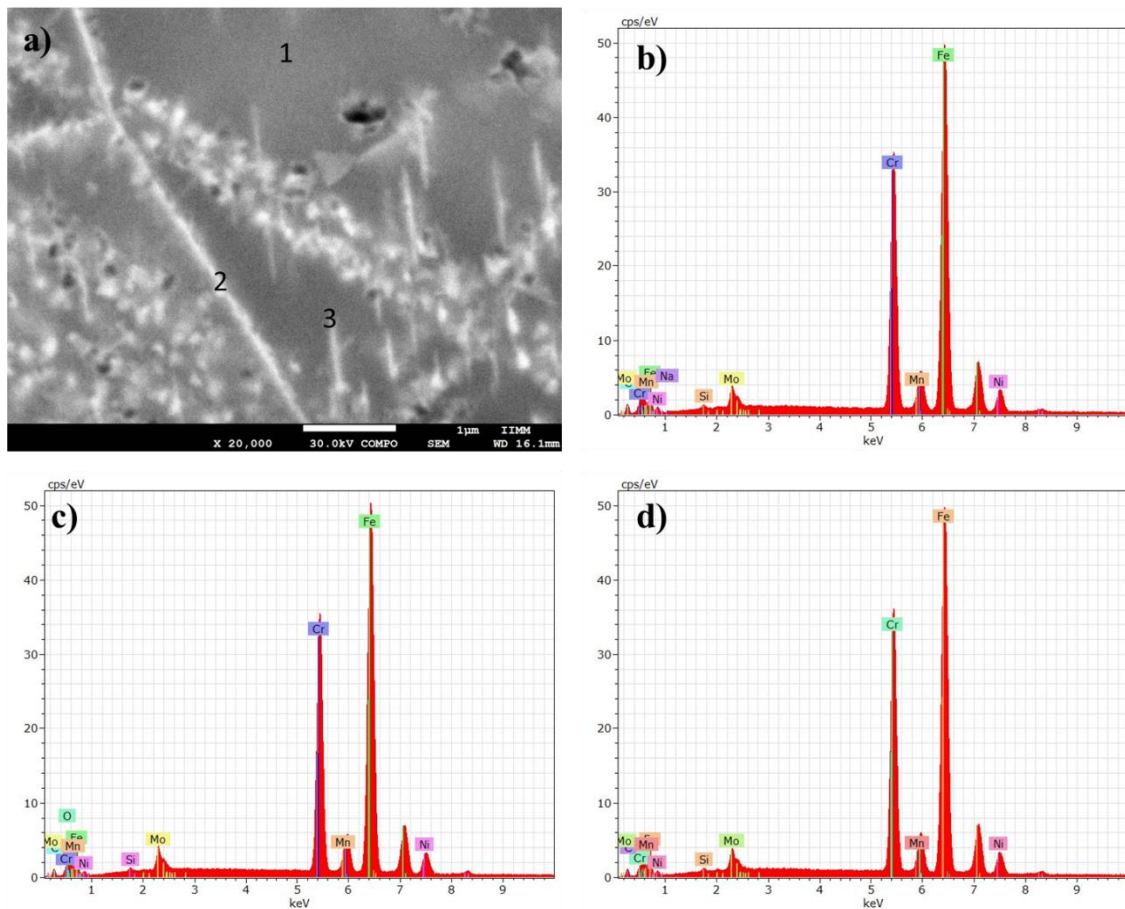


**Figura 4.25.** Imágenes de MEB de la fase ferrita en la muestra de 1000 h donde se aprecian precipitados en forma de aguja.



**Figura 4.26.** Amplificación de la imagen de MEB de la fase ferrita donde se observa en detalle los precipitados en forma de aguja.

En la Figura 4.27 se presenta el análisis puntual de EDS en los precipitados, este análisis se realizó en tres puntos de la imagen, tomando como referencia el punto número 1 el cual corresponde a la matriz del mismo, es decir al grano de la fase ferrita, el punto número 2 se realizó en el límite de grano entre dos granos de la fase ferrita y finalmente el punto numero 3 corresponde a un precipitado en forma de aguja, esto con la finalidad de registrar los cambios en la concentración de cromo. En la Tabla 4.5 se registran los resultados de los tres análisis puntuales en donde se aprecia un ligero cambio en la concentración del cromo siendo el de mayor concentración el punto número 3 el cual corresponde al precipitado en forma de aguja el cual corresponde a la fase alfa prima ( $\alpha'$ ) debido al enriquecimiento en cromo.



**Figura 4.27.** Análisis EDS puntual de a) la fase ferrita, b) límite de grano y c) precipitado en forma de aguja.

**Tabla 4.5.** Cuantificación de los puntos mostrados en la figura 4.13a (% en peso).

Elemento	1	2	3
Hierro	<b>54.282</b>	<b>55.801</b>	<b>58.624</b>
Cromo	<b>23.633</b>	<b>24.122</b>	<b>25.855</b>
Carbón	6.835	5.111	5.264
Níquel	4.622	4.753	4.915
Molibdeno	8.742	8.47	3.131
Manganeso	1.804	1.715	1.85
Silicio	0.0782	0.0252	0.3561

#### 4.3.1.1 Tamaño de grano

Para la medición del tamaño de grano se consultó la norma ASTM E1181-02 Standard Test Methods for Characterizing Duplex Grain Sizes, la cual tiene diferentes métodos de poder caracterizar el tamaño de grano de los aceros dúplex, basándose en el contenido de la norma, se determinó utilizar el método de intersecciones, en el cual se traza una línea a lo largo del grano y varias líneas a lo ancho del grano, para poder realizar un conteo de las intersecciones obtenidas dentro de los granos de ferrita y de austenita, por lo que se obtendrán los resultados en forma de área total del grano, por lo que las unidades serán  $\mu\text{m}^2$ , las cuales se muestran en la Tabla 4.6.

**Tabla 4.6.** Tamaños de grano de las muestras de MB, 300 y 1000 h, respectivamente

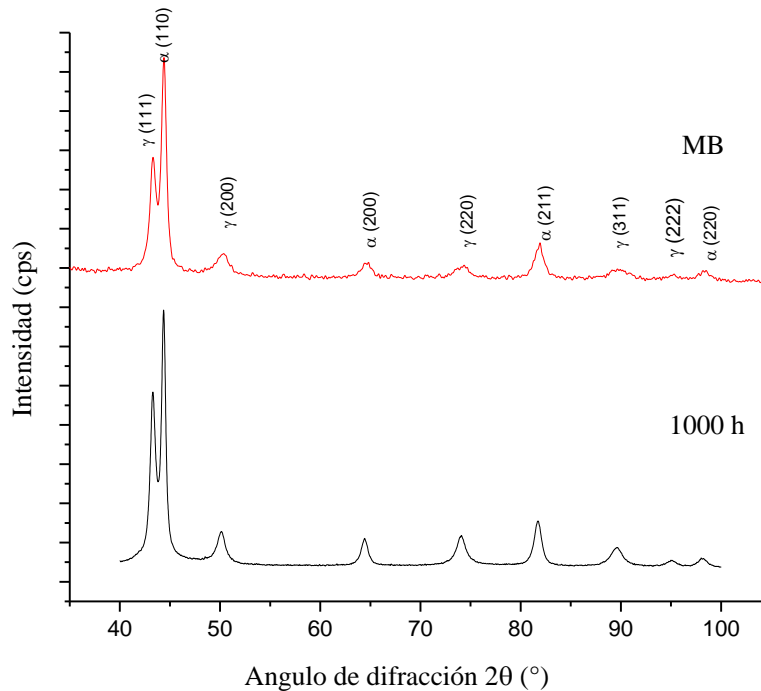
Grano	Metal Base		300 h		1000 h	
	Ferrita	Austenita	Ferrita	Austenita	Ferrita	Austenita
Media	49.63	75.96	46.12	98.28	42.52	63.33
Varianza	175.44	536.38	100.84	466.68	218.30	527.53
Desviación estándar	13.24	23.15	10.04	21.60	14.77	22.96

#### 4.3.2 Difracción de rayos X

La Figura 4.28 presenta los patrones de DRX de las muestras MB y 1000 h. Aquí se puede apreciar el ensanchamiento de los picos de difracción lo que indica de una disminución en el tamaño de grano, además se aprecia un pequeño cambio en el valor de la distancia interplanar de cada pico en la muestra 1000 h producido por la presencia de una fase intermedia o secundaria dentro de la fase ferrita. Esto indica que existe un pequeño cambio estructural en el material



debido a que se está promoviendo una precipitación, probablemente debido a la precipitación de la fase alfa prima ( $\alpha'$ ).

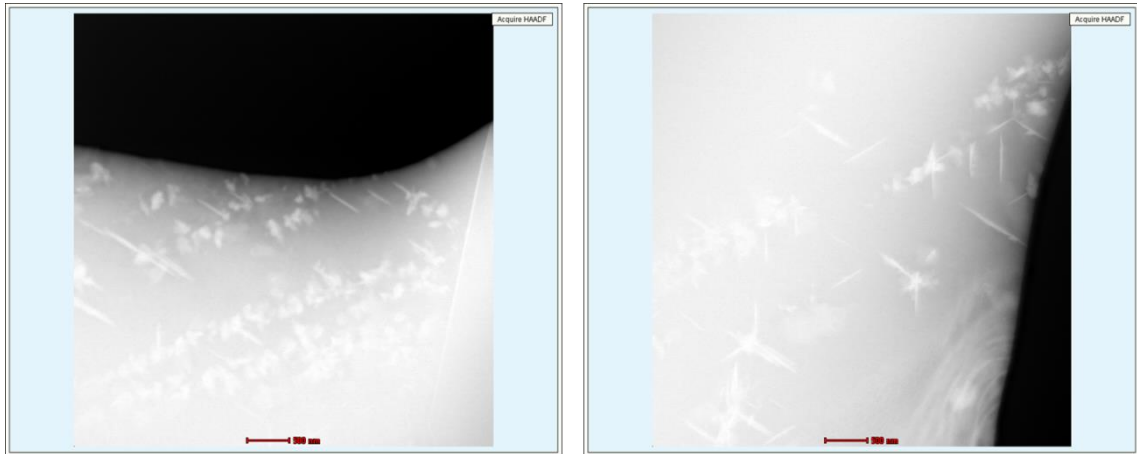


**Figura 4.28.** Comparación entre los patrones de DRX de la muestra MB y la muestra 1000 h.

### 4.3.3 Microscopía electrónica de transmisión

#### – Imágenes de TEM en el modo DF-STEM

La Figura 4.29 presenta las imágenes de TEM en el modo DF-STEM en la cual se observa un grano de la fase ferrita de la muestra 1000 h. Se logra apreciar cómo dentro de la fase ferrita se presenta una cantidad considerable de precipitados en forma de aguja, en este punto los precipitados en forma esférica o pseudo-esférica comienzan a desaparecer, es decir, se empieza la formación de los precipitados con forma de aguja a partir de los precipitados con formas esféricas, lo cual nos indica el crecimiento de la fase secundaria conocida como fase alfa prima ( $\alpha'$ ).



**Figura 4.29.** Imágenes de STEM de la muestra 1000. La fase ferrita presenta crecimiento de precipitados en forma de aguja.

#### – Campo oscuro

La Figura 4.30 a) presenta la imagen de TEM en campo claro de la muestra 1000. Las Figuras 4.30 c) y la Figura 4.31 presentan el campo oscuro de dos diferentes reflexiones. En estos casos, las reflexiones seleccionadas corresponden a la matriz del grano de la fase ferrita, en donde se puede observar como dependiendo de la reflexión tomada, la imagen muestra diferente zona cristalina.

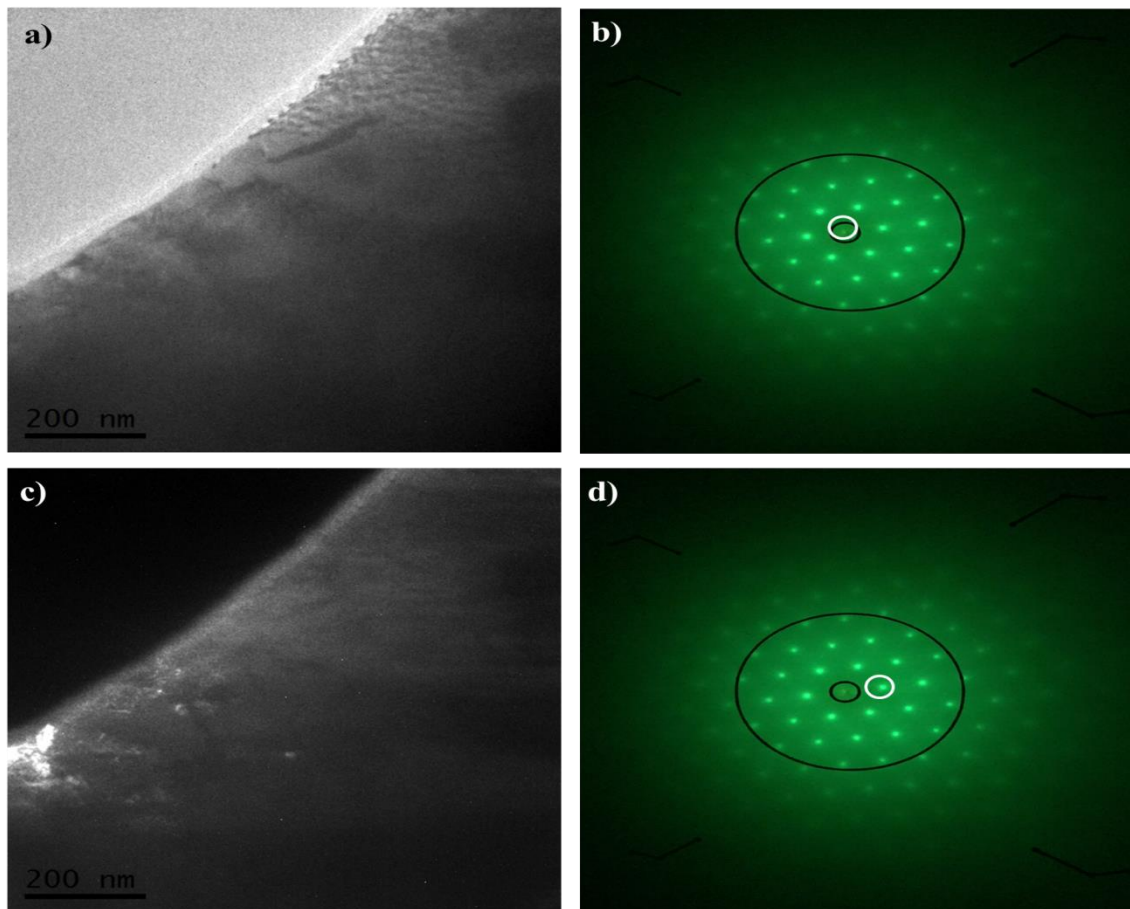
#### – Dislocaciones

En la muestra 1000 h, ya que tuvo un tratamiento térmico a 475 °C por 1000 h, la cantidad de dislocaciones disminuye significativamente dentro de la fase ferrita hasta casi desaparecer. Estas condiciones favorecieron la nucleación y el crecimiento de la fase secundaria alfa prima ( $\alpha'$ ) en forma de agujas.

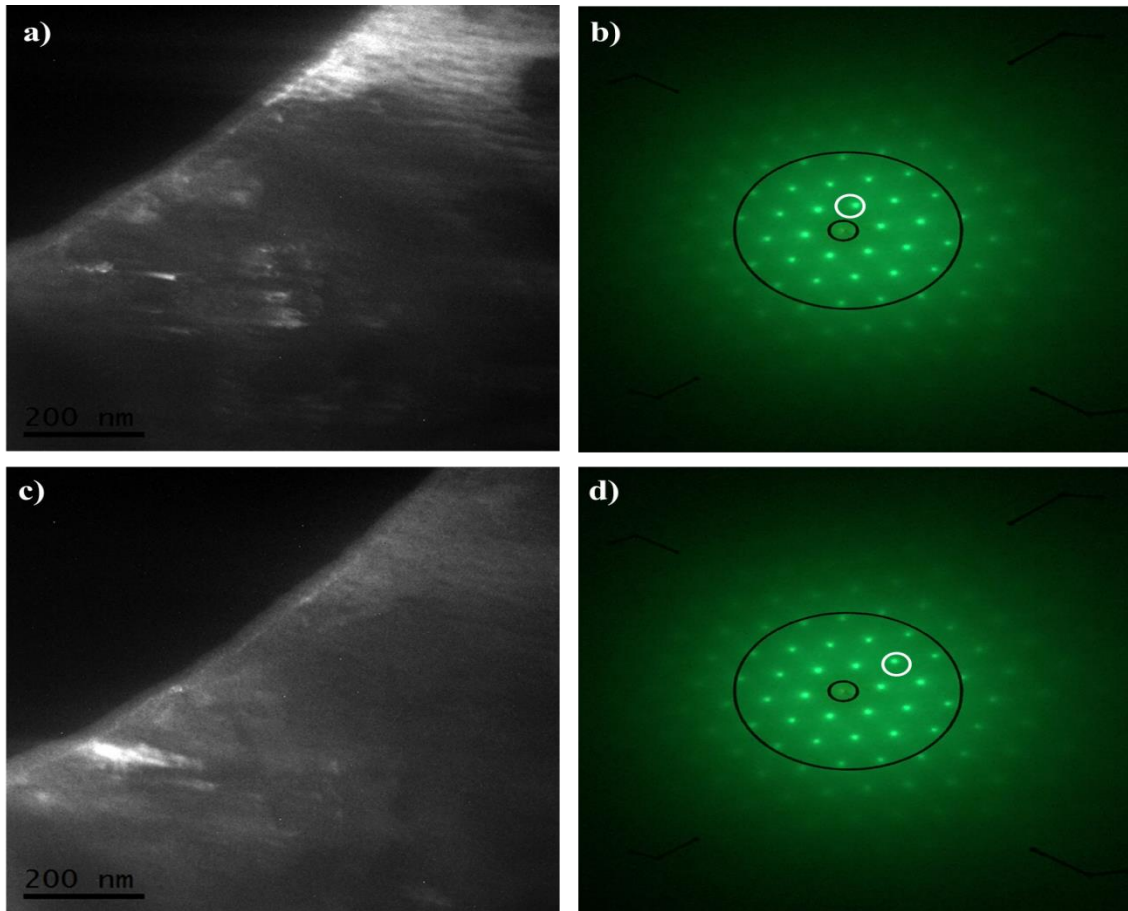
En la Figura 4.32 se presenta la comparación de las muestras MB y 1000 h, en las Figuras 4.32 a) y 4.32 c) se puede apreciar la gran cantidad de dislocaciones en la muestra MB tanto en el grano de ferrita como en el de austenita. Obsérvese también que dentro de los granos de la fase

austenita de la muestra de 1000 h no se presenta el arreglo de dislocaciones cruzadas observadas en la muestra de metal base.

En las Figuras 4.32 c) y 4.32 d), se observa que la zona del grano de ferrita donde antes del tratamiento térmico presentaba una gran cantidad de dislocaciones, después del tratamiento térmico, presenta precipitados en forma de aguja. Los cuales comienzan a realizar un arreglo dentro del grano de ferrita muy similar a lo reportado por Sahu y col. [3].



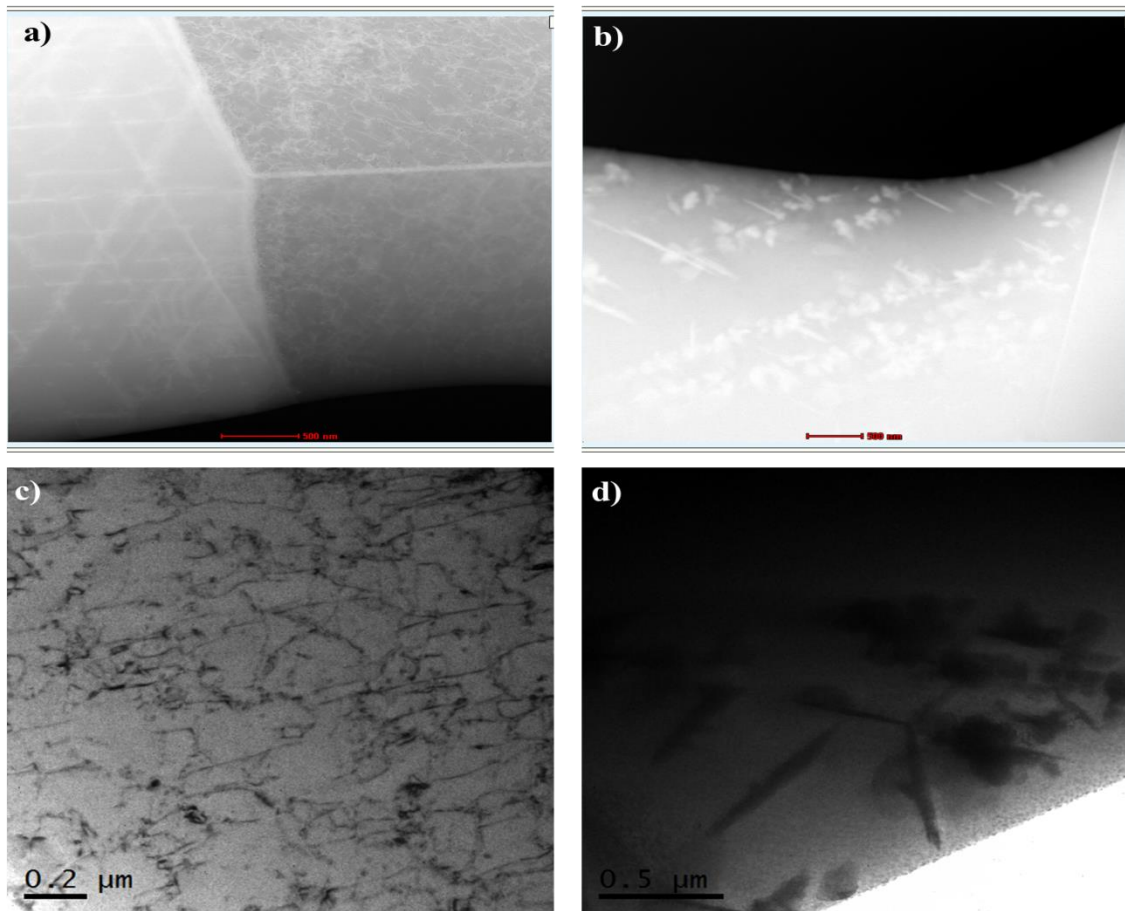
**Figura 4.30.** a) Imagen de campo claro de la fase ferrita en la muestra 1000, b) patrón de difracción correspondiente en la dirección [111], c) imagen de campo oscuro, d) patrón de difracción donde se indica el haz difractado usado para formar la imagen de campo oscuro.



**Figura 4.31.** a) Imagen de campo oscuro, b) patrón de difracción en la dirección [111] en donde se indica la reflexión usada para formar el campo oscuro mostrado en (a). c) Imagen de campo oscuro, d) patrón de difracción donde se indica el haz difractado usado para formar el campo oscuro mostrado en (c).

### – Precipitados

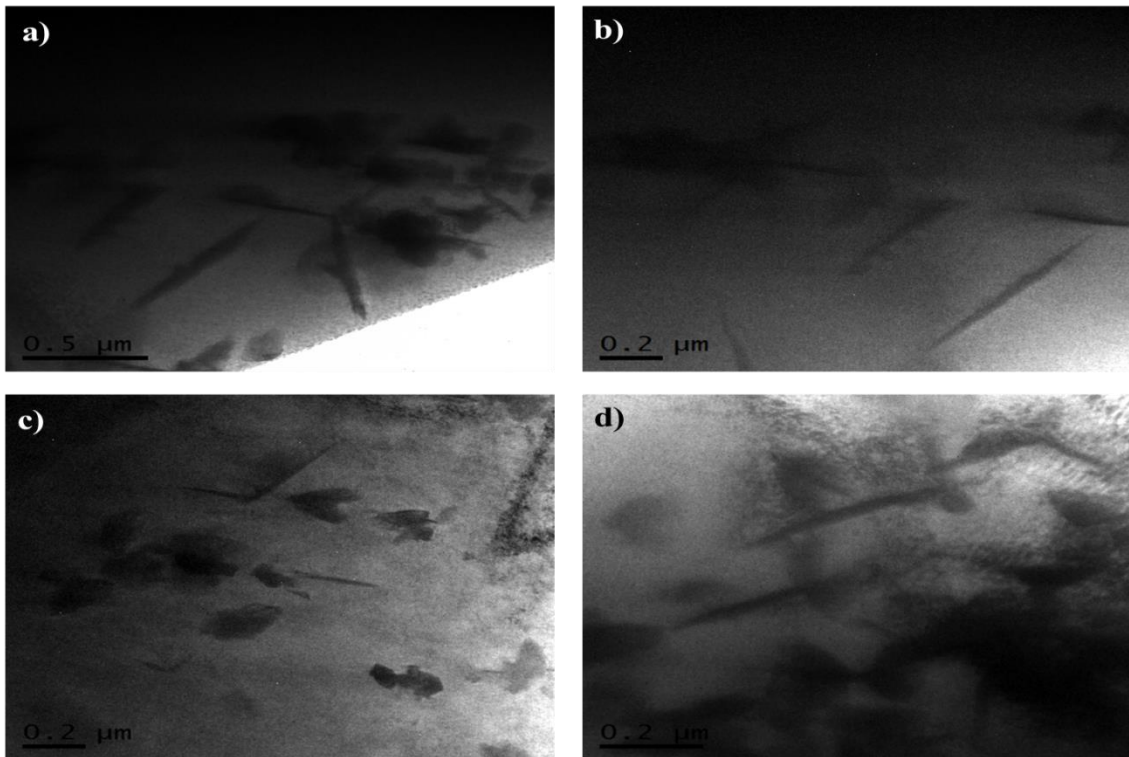
Los precipitados observados en la muestra de a muestra 1000 son diferente a los observados en la muestra 300, ya que estos precipitados presentan un crecimiento con forma de aguja y representan la fase alfa prima completamente precipitada. En la Figura 4.33 se muestran las imágenes de TEM en campo claro de la fase ferrita con la presencia de precipitados en forma de aguja. Sahu y col. [3] indicaron que la fase alfa prima inicia su precipitación a partir de las 100 h de permanencia y alcanza el punto máximo (agujas completamente formadas) después de un tiempo de permanencia de 1000 h, tal y como se observó en el presente trabajo de tesis.



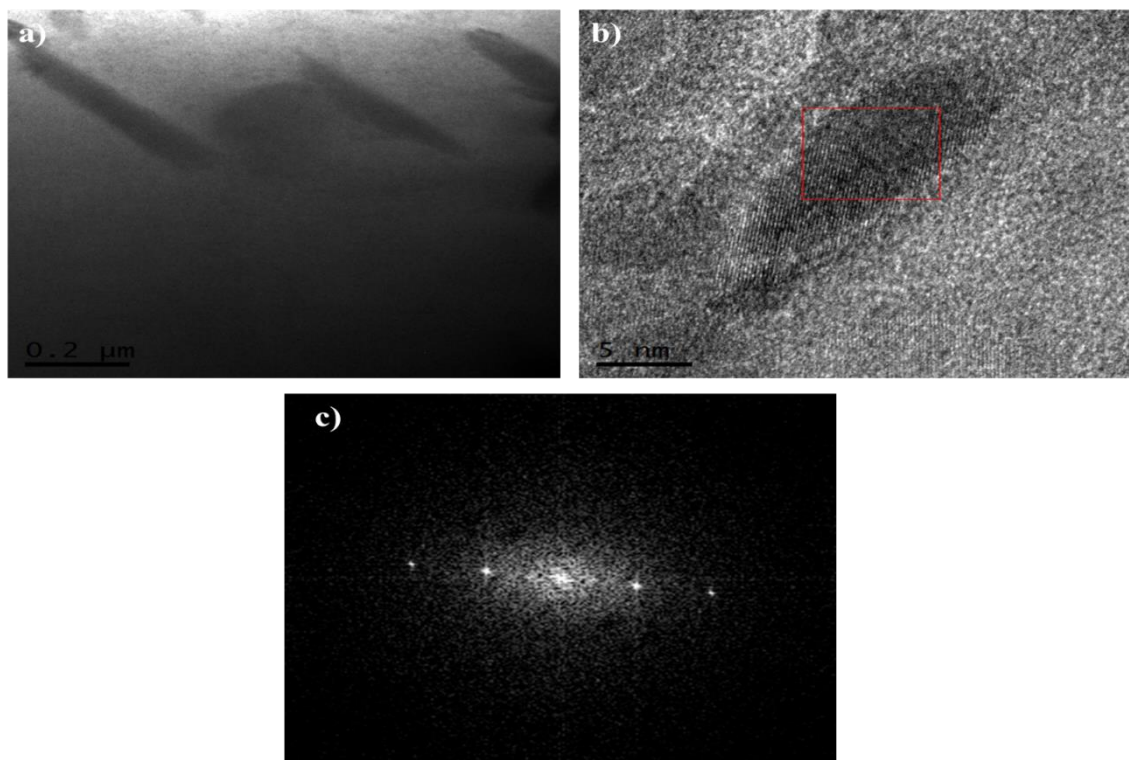
**Figura 4.32.** a) Imagen de la muestra de metal base MB en modo STEM, b) Imagen de la muestra de 1000 h en modo STEM, c) imagen de la fase ferrita de la muestra de metal base MB, d) imagen de la fase ferrita de la muestra de 1000 h.

La Figura 4.34 presenta una imagen de los precipitados en forma de aguja, a los cuales se les realizó un acercamiento hasta poder realizar un análisis por HRTEM el cual es mostrado en la Figura 4.34 b) donde se puede apreciar su alta resolución, posteriormente se obtuvo su transformada rápida de Fourier (FFT) la cual se muestra en la Figura 4.34 c). La FFT indica que el precipitado tiene la estructura de la fase alfa prima, ya que su valor de parámetro de red es muy cercano al valor de la fase alfa (ferrita).





**Figura 4.33.** Imágenes de TEM en campo claro de los precipitados con forma de aguja de la fase ferrita.



**Figura 4.34.** a) Imagen de HRTEM de los precipitados en forma de aguja. b) Amplificación de un precipitado. c) FFT de la zona del precipitado marcada con el recuadro rojo.

## Capítulo V. DISCUSIÓN

### 5.1 Microscopia electrónica de barrido.

La caracterización realizada por medio de microscopia electrónica de barrido, primeramente muestra la morfología de los granos de la pieza de acero inoxidable superdúplex 2507, en la cual se muestra que efectivamente es un material dúplex ya que consta de dos fases principales que son ferrita y austenita, al momento de realizar la caracterización de las piezas tratadas térmicamente y con tiempos de permanencia de 300 h y 100 h, respectivamente, se muestra una morfología peculiar que no se ve en la muestra de metal base, la cual muestra un pequeño cambio en la fase ferrita, ya que se aprecia un crecimiento de precipitados primeramente circulares en la muestra de 300 h y posteriormente esos precipitados se van deformando con el paso del tiempo del tratamiento térmico para finalizar en una formación de agujas las cuales indican que se forma la fase secundaria conocida como alfa prima ( $\alpha'$ ).

### 5.2 Difracción de rayos X

La difracción de rayos-X corroboró los resultados vistos en microscopia electrónica de barrido, donde se encontró que la muestra efectivamente consta de dos fases principales las cuales son la austenita y la ferrita. Al momento de realizar la comparación de la muestra de metal base con la muestra tratada térmicamente y con tiempo de permanencia de 300 h, se observa un ligero ensanchamiento de los picos de difracción lo cual indica una disminución en el tamaño de grano, así como también un pequeño cambio en el ángulo de difracción debido a que se está promoviendo la precipitación de una fase secundaria.

La muestra tratada térmicamente con 1000 h de permanencia, presenta un ensanchamiento mayor en los picos de difracción, al igual que en la muestra de 300 h, se está promoviendo la precipitación de la fase secundaria, con la única diferencia de que a estos tiempos de permanencia la fase secundaria alfa prima ya está casi formada en un 100%, debido a esto el ángulo de difracción presenta un cambio ligero más notable que en la muestra de 300 h de permanencia.

### **5.3 Microscopia electrónica de transmisión**

La caracterización más importante del presente trabajo de investigación se realizó mediante microscopia electrónica de transmisión, en este proceso se analizaron las tres muestras que son metal base y las tratadas térmicamente con 300 h y 1000 h de permanencia, respectivamente.

La técnica de MET que una mayor información proporciona sobre la estructura de las muestras, es la difracción electrónica. Esta técnica permite conocer la información cristalográfica del material, así como, la existencia de defectos cristalinos que pueda tener dicho material. Además, el manejo del patrón de difracción permite obtener las imágenes con diferentes características (campo claro, campo oscuro, haz débil, alta resolución, etc.), las cuales muestran en el espacio real dichos defectos y permitirán estudiar dichos defectos a nivel micrométrico así como también a nivel nanométrico. La limitación principal encontrada en la técnica es el límite de resolución de la óptica del microscopio que se utilice.

El análisis realizado a la muestra de metal base, mostró que este material en su condición de recibido contiene una gran cantidad de dislocaciones las cuales fueron cuantificadas y se logró obtener una densidad de dislocaciones promedio del grano de ferrita, se pudo observar y obtener el vector de burgers de la dislocación esto gracias a la técnica de doble haz, se apreció que no existe crecimiento de ningún tipo de precipitado dentro del grano de ferrita.

En la muestra con 300 h de permanencia, se realizó un análisis similar al de la muestra de metal base, pero con la diferencia que la muestra tratada térmicamente, presentó un decremento significativo en la cantidad de dislocaciones a diferencia de la muestra de metal base, por lo tanto el análisis principal se enfocó en la formación de precipitados en forma de esfera, los cuales se determinaron por medio de los análisis de campo claro, difracción electrónica y alta resolución, pertenecen a la fase secundaria conocida como alfa prima, la cual inicia su crecimiento y precipitación después de las primeras 100 h de permanencia.



La muestra de 1000 h de permanencia, mostró una disminución casi total de la cantidad de dislocaciones del material llegando al punto de casi desaparecerlas por completo, de esta manera al igual que con la muestra de 300 h se realizó una caracterización total de los precipitados contenidos en el material. El análisis de la fase ferrita del material dio como resultado el cambio en la morfología de los precipitados de la fase alfa prima, los cuales en la muestra de 300 h eran de forma esférica, mientras que en la muestra de 1000 h empieza el crecimiento en forma de agujas hasta el punto de formar matrices de agujas en el grano completo. De esta manera se demostró que la fase alfa prima precipita de manera completa en materiales con tiempo de permanencia mayores a las 1000 h.

## Capítulo VI. CONCLUSIONES

1. Estructuralmente hablando el acero inoxidable superdúplex 2507 en su estado base presenta granos de dos fases principalmente, la austenita y la ferrita. Los granos de la fase ferrita contiene una alta densidad de dislocaciones, mientras que los granos de la fase austenita presenta dislocaciones cruzadas.
2. Al someter las muestras de acero inoxidable superdúplex 2507 a un tratamiento térmico en la temperatura de 475 °C durante intervalos de 300 y 1000 h, los granos de la fase ferrita presentan la disminución del número de dislocaciones hasta casi desaparecer, también presentan disminución del tamaño de grano y la nucleación y el crecimiento de precipitados. En los granos de la fase austenita desaparecen las dislocaciones cruzadas y se presenta la división de los granos (lo que produce su disminución en el tamaño de grano).
3. Los cambios microestructurales en la fase ferrita indican que la temperatura es un factor muy importante e influyente, además del tiempo del tratamiento térmico de envejecimiento.
4. La forma que presentan los precipitados en la fase ferrita son dependientes en gran medida de la temperatura y del tiempo de permanencia que se le dé al metal. Estos son precipitados de la fase secundaria alfa prima ( $\alpha'$ ), y aparecen primeramente en forma esférica y posteriormente en forma de aguja.
5. El hecho de que el tratamiento térmico disminuya significativamente la cantidad de dislocaciones del material y favorezca la nucleación y el crecimiento de los precipitados de la fase alfa prima, indica que las dislocaciones funcionan como centro de nucleaciones de los precipitados.

Por lo tanto, la hipótesis de que las diferencias estructurales y químicas entre la muestra testigo, la muestra 300 y la muestra 1000 del acero inoxidable súper dúplex 2507 se deben a la densidad de los defectos cristalinos que contienen, tales como dislocaciones en las fronteras de grano y en los granos cristalinos, y a la precipitación de la fase  $\alpha'$ , se modifica como sigue:

“Las diferencias estructurales entre la muestra testigo, la muestra 300 y la muestra 1000 del acero inoxidable súper dúplex SAF 2507 se produce por la diferencia en el tiempo de permanencia a 475 °C, donde los defectos cristalinos que contienen funcionan como sitios de nucleación y crecimiento de precipitados de la fase  $\alpha'$  en los granos de la fase ferrita.”

## REFERENCIAS

1. Nomani J, Pramanik A, Hilditch T, Littlefair G. Machinability study of first generation duplex (2205), second generation duplex (2507) and austenite stainless steel during drilling process. *Wear*. Vol. 304, no. 1-2 (2013).
2. Olsson J, and Snis M. Duplex- A new generation of stainless steels for desalination plants. 2007. 205(1-3): p. 104-113.
3. Sahu J.K, Krupp U, Ghosh R.N, Christ H.J. Effect of 475°C embrittlement on the mechanical properties of duplex stainless steel. *Materials Science and Engineering A* 508 (2009) 1–14.
4. Miller M.K, Hyde J.M, Hetherington M.G, Cerezo A, Smith G.D, Elliot C.M. Spinodal decomposition in Fe-Cr alloys: Experimental study at the atomic level and comparison with computer models-I. Introduction and methodology. *Acta Metallurgica et Materialia* Vol. 43 issue 9, 3385-3401. 1995.
5. Lippold, J.C. and D.J. Kotecki, *Welding Metallurgy and Weldability of Stainless Steel*, ed. J.W.a. Sons 2005, Hoboken, New Jersey.
6. Villalobos, V.D. Caracterización de la unión soldada de un AIM AISI410NiMo con un electrodo no convencional mediante el proceso FCAW. 2006
7. Pickering, F.B. Physical metallurgical development of stainless steels. *Proc of Conf. on Stainless Steel '84*, paper 2, p.2. 1984
8. D. Peckner and I.M. Bernstein, 1977 *Handbook of Stainless Steels*, ed. McGraw-Hill
9. Demo, J.J. 1971 Mechanisms of high temperature embrittlement and loss of corrosion resistance in AISI Type 446 stainless steel, *Corrosion*, 27(12):531
10. Ivan Mendoza Bravo, Doris Ivette Villalobos Vera, Cuauhtémoc Maldonado Zepeda. Hot cracking in welding of ferritic stainless Steel AISI 430, *Ingeniería mecánica tecnología y desarrollo*, vol. 5 No. 3 (2015) 347-353.
11. AK Steel, 2000, 17-4PH Stainless Steel Product Data Bulletin, AK Steel Corporation.
12. Perteneder, E., Tosch, J., Reiterer, P., Rabensteiner, G. In: Duplex stainless steels symposium Proceedings of International Conference of Duplex Stainless Steels, The Netherlands : 48-56, 1986.

13. Park, OH. Larson, B., Lundqvist, B. Fabricating Ferritic -Austenitic Stainless Steels, Sandvick Steel Trade Literature, Pamphlet s-51-33 ENG, October also in ASM Metals Handbook, 10th ed. Vol.6 ASM International, Materials, 1987.
14. <http://www.kobelco-welding.jp/espanol/education-center/technical-highlight/vol18.html>  
(Mayo de 2017)
15. Iris Alvarez-Armas, Duplex stainless Steels, 2009, Wiley-ISTE
16. Handbook Of Stainless Steel, Outokumpu, 2013.
17. Charles, J. Duplex stainless steel: Structure and properties. Francia : Les editions de Physique, 1991.
18. Al-Rumaih, Abdullah Muhammed. Secondary austenite formation in DSS welds and its influence on toughness and corrosion. s.l. : The OSU 1997. THESIS.
19. Peckner, D. and Bernstein. Handbook of Stainless Steels, Tomo I, McGraw-Hill, 1977, Capítulo 4-13.
20. H., Kudo, T., Inaba, Y., Harada, M. Metauz Corrosion Industrie, No. 667, p. 23.1. Nagano, 1981.
21. Sakai, J., Matsuchima, I., Kamemura, Y., Tanimura, M., Osuka, T. In: Lula RA (ed) Duplex stainless steels ASM metals, Proceedings of Inter. Conference of Duplex Stainless Steels, The USA, Paper (8201-010) p.211. 1982.
22. Roscoe, C.V., Gradwell, K.J. The history and development of duplex stainless steels. In: Interational Conference of Duplex Stainless Steels, The Netherlands, Paper 34, p. 126-135. 1986.
23. Linnert, G.E. Welding Metallurgy, Carbon and alloy steels. Middletown, Ohio : AWS, 1965.
24. H.D. Solomon, T.M.Devine, in: R.A. Lura (Ed), Duplex stainless sTeel, American Society for Metals, Metals Park, OH. 1983, PP. 553-572.
25. Robert N. Gunn, Duplex Stainless Steels: Microestructure, properties and applications. Abington Publishing
26. Otárola, T., Hollner, S., Bonnefois, B., Anglada, M., Coudreuse., L., Mateo, A. Embrittlement of a superduplex stainless steel in the range of 550-700°C. Engineering failure analysis 12 (2005) 930-941.
27. ASTM. Standard practice for castings, iron-chromium-nickel-molybdenum corrosion

- resistant, duplex ( austenitic/ferritic) for general application. . s.l. : ASTM International, 1999.
28. HUANG, C.S., SHIH, C.C. Effects of nitrogen and high temperature aging on  $\sigma$  phase precipitation of duplex stainless steel. s.l. : Materials Science and Engineering, v.A402, p.p. 66-75, 2005.
  29. F. Armas, I. Alvarez-Armas, S. Hereñú, S. Degallaix, A. Condó, F. Lovey. The influence of temperature on the cyclic behavior of aged and unaged super duplex stainless steel. *Materials Science and Engineering A* 491 (2008) 434–439
  30. Mats Hättestrand, Petter Larsson, Guocai Chai, Jan-Olof Nilsson, Joakim Odqvist. Study of decomposition of ferrite in a duplex stainless steel cold worked and aged at 450-500°C. *Materials Science and Engineering A* 499 (2009) 489–492.
  31. R. O. William. Further Studies of the Iron- Chromium System. *TMS-AIME* 212 (1958) 497–502.
  32. Robert E. Reed-Hill, *Physical Metallurgy Principles*, 2009, Cengage Learning.
  33. K. L Weng, H. R. Chen, J. R. Yang, The low-temperature ageing embrittlement in a 2205 duplex stainless Steel. *Materials Science and Engineering A* 379 (2004) 119–132.
  34. M. K. Miller and J. Bentley, APFIM and AEM investigation of CF8 and CF8M primary coolant pipe steels. *Materials Science and technology*, 6:3, 285-292, 1990.
  35. R. Lillbacka, G. Chai, M. Ekh, P. Liu, E. Johnson. K. Runesson, Cyclic stress-strain behavior and load sharing in duplex stainless Steel: Aspects of modeling and experiments. *Acta Materialia* 55 (2007) 5359–5368.
  36. K. H. Lo, C. H. Shek, J. K. L. Lai, Recent developments in stainless steels, *Materials Science and Engineering R* 65 (2009) 39–104.
  37. David B. Williams and C. Barry Carter, *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science*, 2009, Springer.
  38. <https://www.princeton.edu/~maelabs/mae324/glos324/burgersvector.htm> (Diciembre de 2017)
  39. Solomon, H.D. and L.M. Levinson, Mössbauer effect study of ‘475°C embrittlement’ of duplex and ferritic stainless steels. *Acta Metallurgica*, 1978. 26(3): p. 429-442.

40. Tavares, S.S.M., M.R. da Silva, and J.M. Neto, Magnetic property changes during embrittlement of a duplex stainless steel. *Journal of Alloys and Compounds*, 2000. 313(1–2): p. 168-173.
41. P.D.S. Pedrosa, J.R. Teodósio, S.S.M. Tavares, J.M. Neto, M.R da Silva. Magnetic and mechanical hardening of Fe-based alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 329 (2001) L14-L17.
42. E. Cerri, E. Evangelista, *Metallography of Aluminium alloys*, 1999, Italy
43. *ASM Metals Handbook Vol. 9 Metallography and Microstructures*.
44. D.V. SridharaRao, *Tem specimen preparation techniques, Microscopy: Science, Technology, Applications and Education*
45. P. D. Southwick, R. W. K Honeycombe, Decomposition of ferrite to austenite in 26&Cr-5%Ni stainless Steel. *Materials Science and technology*, 14 (1980) 253-261.
46. Jorge Luis González, *Metalurgia Mecánica*, Ed. Limusa, 2003.
47. William D. Callister, *Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales*, Ed. Reverté, 2007.

# APENDICE A

## A1 Tabla cristalográfica Ferrita

Pattern: 01-085-1410		Radiation = 1.540600		Quality: Alternate	
Fe		d (Å)	i	h	k
Iron		2.04071	999	1	1
Also called: $\alpha$ -Fe, Iron, $\alpha$ Fe		1.84310	178	2	0
		1.17820	176	2	1
Lattice: Body-centered cubic S.G.: Im-3m (229)		Mol. weight = 55.85			
a = 2.88600		Volume (CC) = 24.04			
Z = 2		Dc = 7.716			
		Rcor = 10.81			
Additional Patterns: See PDF 00-006-0686 and PDF 01-087-0721. ANCI: ICSD Collection Code: 64795. Other Cell: Cell from Cell from Acta Crystallogr., 7 464 (1954): 2.8665(1). Calculated Pattern Original Remarks: REM M PDF 00-006-0686. Test from ICSD: At least one TF missing. No R value given. Calc. density unusual but tolerable. Minor Warning: No R value given in the paper. No a.s.d. reported/abstracted on the cell dimension. Wyckoff Sequence: a (M3-M). Data collection flag: Ambient.					
Calculated from ICSD using POWD-12++ (1997) Swanson, H.E., Telfe, E., Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, volume 539, page 4 (1959)					
Radiation: CuK $\alpha$ 1		Filter:			
Lambda: 1.54060		d-sp: Calculated spacings			
SSFCM: F3=1000(0.0000,3)					

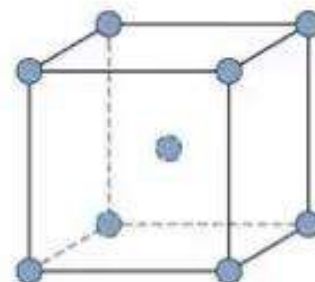
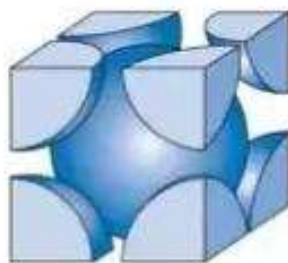
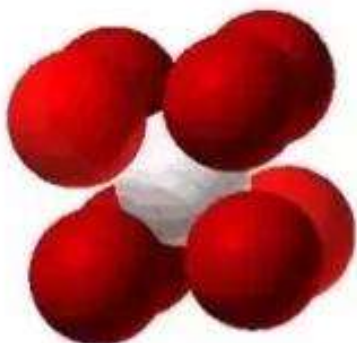


Figura A.1 Estructura cristalina de la ferrita



## A2 Tabla cristalográfica Austenita

Pattern: 00-052-0512		Radiation: 1.540600	Quality: Calculated			
CFe <sub>15.1</sub> Iron Carbon <i>Also called:</i> austenite		$d$ (Å) 2.08886 1.80400 1.27816 1.09087 1.04443 0.90450 0.83003	$i$ 989 421 175 165 45 21 67	$h$ 1 2 2 3 2 4 3	$k$ 1 0 2 1 2 0 3	$l$ 1 0 1 1 2 0 1
<b>Lattice:</b> Face-centered cubic <b>S.G.:</b> Fm-3m (225) <b>a</b> = 3.61800		<b>Mol. weight</b> = 856.30 <b>Volume [CD]</b> = 47.36 <b>Dx</b> = 7.497 <b>Rcor</b> = 7.51				
Unit Cell Data Source: Single Crystal Data collection flag: Ambient						
Rider, N., Stuart, H., Met. Sci. J., volume 4, page 219 (1970)						
<b>Radiation:</b> SS/FOM: F7=1000(0.000,7)		<b>Filter:</b> d-sp: Calculated spacings				

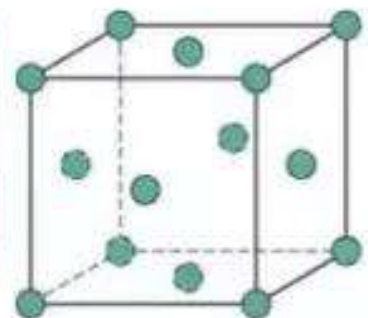
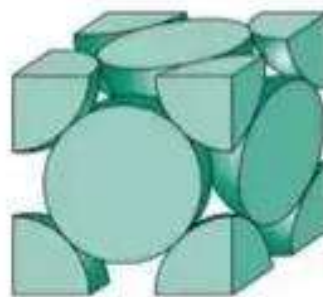
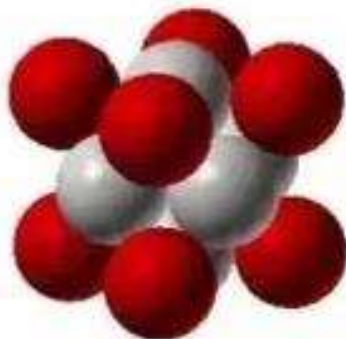


Figura A.2 Estructura cristalina de la austenita