

Universidad Nacional de Rosario
Facultad de Ciencias Exactas, Ingeniería y Agrimensura



Tesis Doctoral

**Efecto de innovadores tratamientos
superficiales en las propiedades
tribológicas de aceros inoxidables dúplex
con diferentes contenidos de níquel**

Ing. Josefina Andrea Dib

Directora: Dra. Silvina A. N. Hereñú

Codirectora: Dra. Renata Strubbia

Miembros del jurado: Dra. Sonia P. Brühl

Dr. Ricardo C. Dommarco

Dra. Silvana A. Sommadossi

*Tesis presentada en la Facultad de Ciencias Exactas, Ingeniería y Agrimensura,
en cumplimiento parcial de los requisitos para optar al título de:*

Doctora en Ingeniería

2025

Certifico que el trabajo incluido en esta tesis es el resultado de tareas de investigación originales y que no ha sido presentado para optar a un título de postgrado en ninguna otra Universidad o Institución.

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'Josefina Dib' with a stylized flourish at the end.

Ing. Josefina Andrea Dib

DNI 38292247

AGRADECIMIENTOS

La escritura y presentación de esta tesis marcan el fin de una hermosa etapa profesional y también personal. Esto no hubiera sido posible sin la colaboración y apoyo de instituciones y personas, a las cuales quiero agradecerles especialmente con estas palabras.

En primer lugar, quiero agradecer al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) por el financiamiento otorgado para realizar este doctorado y a la Universidad Nacional de Rosario por la posibilidad de llevar a cabo esta instancia académica.

Este camino no hubiera sido posible sin mis directoras, Dras. Silvina Hereñú y Renata Strubbia. Silvina vio en mí el potencial para realizar este trayecto y me abrió las puertas de su grupo y del Instituto de Física Rosario (IFIR) hace ya varios años, permitiéndome iniciar en el camino de la investigación científica mediante la Práctica Profesional Supervisada y posteriormente el Proyecto Final de mi carrera de grado. Valoro sus enseñanzas, su visión y su confianza en mí mucho más de lo que puedo describir. Renata, mi codirectora, fue una persona clave en el desarrollo de esta tesis. Su experiencia y sus aportes tanto en el desarrollo de las tareas experimentales como en la construcción conceptual de la tesis son invaluable. A ambas les agradezco por acompañarme, guiarme y permitirme crecer.

La cooperación es esencial para el avance científico, especialmente en Argentina y Latinoamérica, donde los recursos económicos y materiales son limitados, pero la calidad humana y el compromiso abundan. Los resultados aquí presentados son el fruto de numerosas colaboraciones académicas que han enriquecido profundamente esta tesis. Por ello, quiero agradecerles a las siguientes personas:

- A Ontec Fortinox y Avesta Polarit, que generosamente donaron los materiales utilizados para este estudio.
- Al Dr. Carlos Rubio González, investigador del Centro de Ingeniería y Desarrollo Industrial (CIDESI) en Querétaro, México, por la realización de los tratamientos de *Laser Shock Processing*.
- Al Dr. Bernardo Gómez, investigador del IFIR en la División Física del Plasma, por la realización de los tratamientos de nitruración por plasma.
- Al Dr. Germán Prieto y el Ing. Juan Pablo Abdelnabe, miembros del Centro de Desarrollo en Tribología y Tecnología de Superficies (CDTTS) de la Universidad Nacional del Sur (UNS), por la realización de los ensayos *scratch* y de las determinaciones por microscopía confocal.

- A las Dras. Claudia Méndez y Alicia Ares, del Instituto de Materiales de Misiones (IMAM, CONICET-UNaM), por la realización de ensayos de corrosión.
- A los Dres. Miguel Vicente Álvarez, Nadia Álvarez y Guillermo Muñoz Medina del Centro Atómico Bariloche (CAB-CNEA) por la determinación de tensiones residuales.

Quiero mencionar y agradecer al personal de apoyo del IFIR. Su aporte a nuestro trabajo es fundamental, participando desde la operación de equipos complejos hasta brindando su ayuda para aflojar alguna tuerca rebelde. Gracias especialmente a Lucía, Pablo, Isidro, Jeremías, Daniel, Federico, Marcos, Guido, Franco y Flavio.

A toda la comunidad del IFIR, también quiero expresarles mi agradecimiento: compañeros becarios, técnicos, investigadores y personal administrativo. Los mejores momentos de este doctorado han sido aquellos que compartimos charlando, almorzando, discutiendo resultados, organizando laboratorios y trabajando juntos. Quiero reconocer y recordar especialmente al Dr. Javier Signorelli, cuya inesperada partida nos afectó profundamente, pero su legado y sus enseñanzas permanecerán en nosotros mucho más de lo que podemos imaginar hoy.

En el terreno más personal, quiero agradecerle a mis papás, Sonia y Gustavo, que siempre creyeron en mí y alentaron cada decisión que tomé, aun cuando hacer ciencia les parecía un camino extraño para su hija ingeniera. A Román, gracias por compartir este recorrido conmigo. No puedo imaginarme mejor compañero de vida que él. A mis amigas y amigos, que son un montón y cada uno sabe el rol que ocupa en mi vida y cuánto los quiero. A mi familia extendida, especialmente primas y tías, que siempre me apoyaron.

La tesis es mucho más que este documento, y el doctorado mucho más que el título obtenido. ¡Gracias a todos por ser parte de este recorrido!

RESUMEN

Los aceros inoxidables dúplex (*duplex stainless steels*, DSS) se distinguen por su elevada resistencia mecánica, ductilidad y resistencia a la corrosión, además de presentar un costo reducido gracias a su bajo contenido de níquel. Sin embargo, su uso en aplicaciones tribológicas se ve limitado por su baja dureza y resistencia al desgaste. Para superar estas limitaciones, se evaluaron dos tratamientos superficiales: procesamiento por impactos láser sin recubrimiento (*laser shock processing without coating*, LSPwC) y nitruración por plasma, en dos DSS, uno de bajo grado de aleación (LDX 2101 - UNS S32101) y otro de alto grado de aleación (SAF 2507 - UNS S32750).

La microestructura de los materiales se caracterizó antes y después de los tratamientos mediante microscopía óptica, electrónica de barrido, difracción de rayos X y mediciones de microdureza. En el caso del LSPwC, también se analizaron las tensiones residuales y la microestructura con microscopía electrónica de transmisión, mientras que en las muestras nitruradas se evaluó la resistencia a la corrosión. El desempeño tribológico se estudió mediante ensayos *ball-on-disc* sin lubricación.

El LSPwC indujo tensiones residuales de compresión en ambos materiales. En el SAF 2507, aunque no produjo cambios significativos en microestructura, rugosidad o microdureza, sí redujo la tasa de desgaste. En el LDX 2101, generó deformación plástica y aumentos en rugosidad y microdureza; sin embargo, no mejoró su resistencia al desgaste. Por otro lado, la nitruración por plasma a baja temperatura (250 °C) en una atmósfera de 25 % N₂ y 75 % H₂ evitó la precipitación de nitruros de cromo, incrementó significativamente la microdureza y redujo la tasa de desgaste en ambos materiales, sin alterar la rugosidad ni comprometer la resistencia a la corrosión. En los dos aceros estudiados, este tratamiento produjo una reducción notable de la tasa de desgaste.

En conclusión, el LSPwC mejoró ligeramente la resistencia al desgaste del SAF 2507, mientras que la nitruración por plasma optimizó las propiedades tribológicas en ambos DSS.

Palabras clave: *Aceros inoxidables dúplex; laser shock processing; nitruración por plasma, tribología.*

ABSTRACT

Duplex stainless steels (DSS) stand out for their high mechanical strength, ductility, and corrosion resistance, in addition to offering reduced cost due to their low nickel content. However, their use in tribological applications is limited by their low hardness and wear resistance. To overcome these limitations, two surface treatments were evaluated: laser shock processing without coating (LSPwC) and plasma nitriding, in two DSS grades: a low-alloy DSS (LDX 2101 – UNS S32101) and a high-alloy DSS (SAF 2507 – UNS S32750).

The microstructure of the materials was characterized before and after the treatments using optical microscopy, scanning electron microscopy, X-ray diffraction, and microhardness measurements. In the case of LSPwC, residual stresses were measured, and the microstructure was also analyzed by transmission electron microscopy, while corrosion resistance was evaluated in the nitrided samples. Tribological performance was studied through unlubricated ball-on-disc tests.

LSPwC induced compressive residual stresses in both materials. In SAF 2507, although the treatment did not produce significant changes in microstructure, roughness, or microhardness, it did reduce the wear rate. In LDX 2101, it generated plastic deformation and increases in roughness and microhardness; however, it did not improve its wear resistance. On the other hand, low-temperature plasma nitriding (250 °C) in a 25 % N₂ and 75 % H₂ atmosphere prevented the precipitation of chromium nitrides, significantly increased microhardness, and reduced the wear rate in both materials, without altering roughness or compromising corrosion resistance. In both steels studied, this treatment resulted in a notable reduction in wear rate.

In conclusion, LSPwC slightly improved the wear resistance of SAF 2507, while plasma nitriding optimized the tribological properties in both DSS grades.

Keywords: *Duplex stainless steels, laser shock processing, plasma nitriding, tribology.*

ÍNDICE

Agradecimientos	3
Resumen	5
Abstract	6
Índice	7
Índice de figuras	10
Índice de tablas.....	14
lista de abreviaturas.....	15
Capítulo 1. Introducción	16
1.1 Motivación.....	17
1.2 Objetivos de la tesis.....	20
Referencias del capítulo	21
Capítulo 2. Marco teórico y estado del arte	24
2.1 Aceros inoxidables	25
2.1.1 Efecto de los elementos de aleación.....	25
2.1.2 Clasificación.....	27
2.1.3 Aceros inoxidables dúplex.....	29
2.1.3.1 Historia.....	29
2.1.3.2 Metalurgia y estabilidad de las fases.....	30
2.1.3.3 Tipos de aceross inoxidables dúplex.....	34
2.2 Tribología	36
2.2.1 Fricción	37
2.2.2 Desgaste.....	37
2.2.3 Estudio de las propiedades tribológicas	41
2.3 Tratamientos superficiales	42
2.4 Laser shock processing	43
2.4.1 Fundamentos del tratamiento.....	43
2.4.2 Influencia de parámetros y variables.....	45
2.4.3 Efectos del tratamiento	48
2.4.4 Estado del arte – LSPwC en aceross inoxidables dúplex.....	51
2.5 Nitruración por plasma.....	52
2.5.1 Fundamentos del tratamiento.....	53
2.5.2 Tipos	55
2.5.3 Efectos del tratamiento	56
2.5.4 Estado del arte – Nitruración por plasma en aceross inoxidables dúplex.....	57
Referencias del capítulo	64

Capítulo 3. Materiales y metodología experimental	72
3.1 Materiales	73
3.1.1 Determinación de la densidad.....	74
3.2 Tratamientos superficiales	75
3.2.1 Laser shock processing without coating.....	75
3.2.1.1 Arreglo experimental	75
3.2.1.2 Descripción del proceso.....	76
3.2.2 Nitruración por plasma	77
3.2.2.1 Arreglo experimental	77
3.2.2.2 Descripción del proceso.....	78
3.3 Caracterización microestructural.....	80
3.3.1 Microscopía óptica	80
3.3.2 Microscopía electrónica	81
3.3.2.1 Microscopía electrónica de barrido.....	82
3.3.2.2 Microscopía electrónica de transmisión.....	83
3.3.3 Difracción de rayos X.....	86
3.4 Medición de rugosidad.....	87
3.5 Caracterización mecánica.....	89
3.5.1 Microdureza	89
3.5.2 Nanoindentación	91
3.5.3 Determinación de tensiones residuales.....	92
3.6 Resistencia a la corrosión	93
3.7 Comportamiento tribológico	95
3.7.1 Ensayos <i>scratch</i>	95
3.7.1.1 Análisis de la huella <i>scratch</i>	97
3.7.2 Ensayos <i>ball-on-disc</i>	98
3.7.2.1 Tribómetro y condiciones de ensayo	98
3.7.2.2 Cuantificación del desgaste	100
3.7.2.3 Caracterización de las huellas de desgaste	101
3.7.2.4 Determinación de fases en las huellas de desgaste.....	102
3.7.2.5 Determinación de tensiones residuales en las huellas de desgaste.....	102
Referencias del capítulo	103
Capítulo 4 Efectos del laser shock processing en la microestructura y el comportamiento tribológico	107
4.1 Acero SAF 2507.....	108
4.1.1 Caracterización microestructural.....	108

4.1.2	Parámetros de rugosidad	111
4.1.3	Caracterización mecánica	112
4.1.4	Ensayos <i>ball-on-disc</i>	114
4.2	Acero LDX 2101	121
4.2.1	Caracterización microestructural	121
4.2.2	Parámetros de rugosidad	124
4.2.3	Caracterización mecánica	125
4.2.4	Ensayos <i>ball-on-disc</i>	126
4.3	Conclusiones del capítulo	131
	Referencias del capítulo	133
	Capítulo 5 Efectos de la nitruración por plasma en la microestructura y el comportamiento tribológico	139
5.1	Acero SAF 2507	140
5.1.1	Determinación de fases	140
5.1.2	Caracterización del material nitrurado	144
5.1.2.1	Capa nitrurada	144
5.1.2.2	Rugosidad y microdureza	145
5.1.2.3	Resistencia a la corrosión	146
5.1.3	Ensayos <i>scratch</i>	148
5.1.4	Ensayos <i>ball-on-disc</i>	150
5.2	Acero LDX 2101	155
5.2.1	Determinación de fases	155
5.2.2	Caracterización de la condición elegida	157
5.2.2.1	Capa nitrurada	157
5.2.2.2	Rugosidad y microdureza	158
5.2.2.3	Resistencia a la corrosión	159
5.2.3	Ensayos <i>scratch</i>	161
5.2.4	Ensayos <i>ball-on-disc</i>	163
5.3	Conclusiones del capítulo	167
	Referencias del capítulo	168
	Capítulo 6. Conclusiones y perspectivas futuras	176
6.1	Conclusiones generales	177
6.2	Perspectivas futuras	178
	Referencias del capítulo	179

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Cantidad de la cantidad de grados de acero inoxidable especificados por la norma ASTM A240.	18
Figura 2.1. Microestructura típica de un DSS colado, α : ferrita, γ : austenita.	30
Figura 2.2. Sección del diagrama de equilibrio ternario Fe-Cr-Ni, correspondiente a un 68 % de Fe. Se muestra el efecto del contenido de N en el campo bifásico $\alpha + \gamma$. (L: líquido; α : Ferrita; γ : Austenita).....	31
Figura 2.3. Diagrama de Schaeffler-DeLong. A: Austenita, F: Ferrita, M: Martensita.....	32
Figura 2.4. Relación entre el límite elástico y resistencia a la corrosión de los distintos tipos de DSS en comparación con ASS de resistencia a la corrosión equivalente.	36
Figura 2.5. Ejemplos de tipos de movimiento relativo en contactos tribológicos, que pueden ocasionar desgaste.....	38
Figura 2.6. Mecanismos básicos de desgaste.....	39
Figura 2.7. Micromecanismos principales de abrasión.....	40
Figura 2.8. Mecanismo de formación de partículas de desgaste por fatiga de contacto. ...	41
Figura 2.9. Principio de funcionamiento del LSP sin y con utilización de un medio confinante.	44
Figura 2.10. Parámetros que influyen el tratamiento de LSP.	46
Figura 2.11. Representación esquemática de la inducción de tensiones residuales de compresión mediante LSP.	49
Figura 2.12. a) Interacciones fisicoquímicas principales entre el plasma y la superficie durante la nitruración por plasma. b) Descarga <i>glow</i> durante el tratamiento de nitruración por plasma [60].	54
Figura 3.1. Micrografías ópticas de los materiales en condición de recepción. Superficie: a) LDX 2101, b) SAF 2507. Sección transversal: c) LDX 2101, d) SAF 2507.....	74
Figura 3.2. Arreglo experimental del proceso LSPwC.	76
Figura 3.3. Esquema de barrido del láser para el proceso LSPwC.	76
Figura 3.4. a) Arreglo experimental utilizado para los tratamientos de nitruración por plasma. b) Detalle del reactor de plasma.	77
Figura 3.5. Señales obtenidas de la interacción de los electrones con una muestra.	81
Figura 3.6. Columna óptica de un microscopio electrónico. a) SEM. b) TEM. (Adaptadas de [4])	82
Figura 3.7. Dispersión del haz de electrones debido a la presencia de defectos cristalinos.	83
Figura 3.8. Condición de Bragg para la difracción en microscopía TEM. (Adaptada de [7])	84

Figura 3.9. Representación esquemática del método de adelgazamiento electrolítico por doble chorro para muestras TEM [8].	86
Figura 3.10. a) Representación esquemática del fenómeno de difracción cumpliendo la Ley de Bragg [10]. b) Geometría convencional de un difractómetro de rayos X. [11]	87
Figura 3.11. a) Esquema de la medición de rugosidad mediante perfilometría de contacto. b) Distancias recorridas por el palpador en la medición de rugosidad.	89
Figura 3.12. Representación esquemática del indentador y la impronta en el ensayo de microdureza Vickers. [14].	90
Figura 3.13. a) Representación de la redistribución de tensiones durante la perforación [17]. b) Esquema del método del agujero ciego para la determinación de tensiones residuales. (Adaptado de [18])	92
Figura 3.14. Esquema de una celda electrolítica de tres electrodos conectada a un potencióstato.	94
Figura 3.15. Representación esquemática del ensayo <i>scratch</i> .	96
Figura 3.16. Representación esquemática de la microscopía confocal láser [28].	98
Figura 3.17. Representación esquemática del ensayo <i>ball-on-disc</i> .	98
Figura 3.18. Componentes mecánicos del tribómetro Wazau TMR 60.	99
Figura 4.1. Micrografías SEM de la superficie del acero SAF 2507. a) AR. b) LSPwC.	108
Figura 4.2. Difractogramas correspondientes al acero SAF 2507 en condición AR y LSPwC.	109
Figura 4.3. Micrografías TEM del acero SAF 2507 en condición AR.	110
Figura 4.4. Micrografías TEM del acero SAF 2507 en condición LSPwC.	111
Figura 4.5. Parámetros de rugosidad del acero SAF 2507 en condición AR y LSPwC.	112
Figura 4.6. Perfil de microdureza Vickers medido en la sección transversal del acero SAF 2507 en condición AR y LSPwC.	112
Figura 4.7. Distribución de tensiones residuales a lo largo de la profundidad en el acero SAF 2507 en condición AR y LSPwC.	114
Figura 4.8. Evolución del COF del acero SAF 2507 condición AR y LSPwC en ensayos representativos. a) Hasta 1000 m deslizados. b) Detalle de los primeros 20 m.	115
Figura 4.9. Tasa de desgaste acumulada en función de la distancia deslizada del acero SAF 2507 en condición AR y LSPwC.	116
Figura 4.10. Micrografías SEM de huellas de desgaste tras diferentes distancias deslizadas en material LDX 2101. a) AR - 20 m. b) LSPwC - 20 m. c) AR - 500 m.	117
Figura 4.11. Tensiones residuales en el interior y exterior de las huellas de desgaste del acero SAF 2507 luego de ensayos hasta 500 m deslizados.	119

Figura 4.12. Difractogramas obtenidos en el interior y exterior de las huellas de desgaste del acero SAF 2507 luego de ensayos hasta 500 m deslizados. a) AR. b) LSPwC.....	120
Figura 4.13. Micrografías SEM de la superficie del acero LDX 2101. a) AR. b) LSPwC.	121
Figura 4.14. Difractogramas correspondientes al acero LDX 2101 en condición AR y LSPwC.....	122
Figura 4.15. Micrografías TEM del acero LDX 2101 en condición AR.	124
Figura 4.16. Micrografías TEM del acero LDX 2101 en condición LSPwC.	124
Figura 4.17. Parámetros de rugosidad del acero LDX 2101 en condición AR y LSPwC.	125
Figura 4.18. Perfil de microdureza Vickers medido en la sección transversal del acero LDX 2101 en condición AR y LSPwC.	125
Figura 4.19. Distribución de tensiones residuales a lo largo de la profundidad en el acero LDX 2101 en condición AR y LSPwC.....	126
Figura 4.20. Evolución del COF del acero LDX 2101 condición AR y LSPwC en ensayos representativos. a) Hasta 1000 m deslizados. b) Detalle de los primeros 20 m.....	127
Figura 4.21. Tasa de desgaste en función de la distancia deslizada del acero LDX 2101 en condición AR y LSPwC.	128
Figura 4.22. Micrografías SEM de huellas de desgaste tras diferentes distancias deslizadas en material LDX 2101. a) AR - 20 m. b) LSPwC - 20 m. c) AR - 500 m.	129
Figura 4.23. Difractogramas obtenidos en el interior y exterior de las huellas de desgaste del acero LDX 2101 en cada condición. a) AR. b) LSPwC.	131
Figura 5.1. Difractogramas correspondientes al acero SAF 2507 en estado de recepción y nitrurado a distintas temperaturas. a) Atmósfera 75 % N ₂ – 25 % H ₂ . b) 25 % N ₂ – 75 % H ₂	140
Figura 5.2. Micrografía óptica de la sección transversal del acero SAF 2507 a 400 °C con distintas atmósferas. a) 75 % N ₂ – 25 % H ₂ . b) 25 % N ₂ – 75 % H ₂	142
Figura 5.3. Perfil de nitrógeno y análisis puntuales adquiridos por EDS en la sección transversal del acero SAF 2507 en condición PN.	144
Figura 5.4. Parámetros de rugosidad del acero SAF 2507 en la condición AR y PN.	145
Figura 5.5. Microdureza Vickers medida en la superficie del acero SAF 2507 en condición AR y PN.....	146
Figura 5.6. Resultados de las pruebas de corrosión del acero SAF 2507 en condición AR y PN. a) Potencial de circuito abierto, monitoreado por una hora. b) Curvas de polarización potenciodinámicas en NaCl 0,6 M a 23 °C.....	147
Figura 5.7. Resultados de los ensayos <i>scratch</i> del acero SAF 2507, condición AR.	149
Figura 5.8. Resultados de los ensayos <i>scratch</i> del acero SAF 2507, condición PN.	149

Figura 5.9. Evolución del COF del acero SAF 2507 en condición AR y PN en ensayos representativos. a) Hasta 1000 m deslizados. b) Detalle de los primeros 100 m.....	151
Figura 5.10. Micrografías SEM de huellas de desgaste tras diferentes distancias deslizadas en material SAF 2507. a) AR - 20 m. b) PN - 20 m. c) AR - 1000 m. d) PN - 1000 m.	152
Figura 5.11. Tasa de desgaste en función de la distancia deslizada del acero SAF 2507 en condición AR y PN.	153
Figura 5.12. Difractogramas correspondientes al acero LDX 2101 nitrurado a distintas temperaturas. a) Atmósfera 75 % N ₂ – 25 % H ₂ . b) 25 % N ₂ – 75 % H ₂	156
Figura 5.13. Perfil de nitrógeno adquirido por EDS en la sección transversal del acero LDX 2101 en condición PN.....	158
Figura 5.14. Parámetros de rugosidad del acero LDX 2101 en la condición AR y PN.	158
Figura 5.15. Microdureza Vickers medida en la superficie del acero LDX 2101 en condición AR y PN.....	159
Figura 5.16. Resultados de las pruebas de corrosión del acero LDX 2101 en condición AR y PN. a) Potencial de circuito abierto, monitoreado por una hora. b) Curvas de polarización potenciodinámicas en NaCl 0,6 M a 23 °C.....	160
Figura 5.17. Resultados de los ensayos <i>scratch</i> del acero LDX 2101, condición AR.	161
Figura 5.18. Resultados de los ensayos <i>scratch</i> del acero LDX 2101, condición PN.	162
Figura 5.19. Evolución del COF del acero LDX 2101 en condición AR y PN en ensayos representativos. a) Hasta 1000 m deslizados. b) Detalle de los primeros 100 m.....	164
Figura 5.20. Micrografías SEM de huellas de desgaste tras diferentes distancias deslizadas en material LDX 2101. a) AR - 20 m. b) PN - 20 m. c) AR - 1000 m. d) PN - 1000 m.	165
Figura 5.21. Tasa de desgaste versus distancia deslizada del acero LDX 2101 en condición AR y PN.....	167

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1. Resumen de las principales contribuciones publicadas en la literatura sobre la nitruración por plasma de DSS.	59
Tabla 3.1. Composición química de los materiales utilizados (% en peso).	73
Tabla 3.2. Valores de densidad determinados para cada material en estudio.	75
Tabla 3.3. Parámetros utilizados para el tratamiento LSPwC.	77
Tabla 3.4. Parámetros utilizados para la nitruración por plasma.	79
Tabla 4.1. Análisis EDS en la superficie del SAF 2507 en condición AR y LSPwC.	108
Tabla 4.2. Análisis elementales semicuantitativos EDS representativos, adquiridos en las huellas de desgaste (% en peso).	118
Tabla 4.3. Análisis EDS en la superficie del LDX 2101 en condición AR y LSPwC.	122
Tabla 4.4. Análisis elementales semicuantitativos EDS representativos, adquiridos en las huellas de desgaste (% en peso).	130
Tabla 5.1 Análisis elementales semicuantitativos EDS representativos obtenidos dentro y fuera de la capa nitrurada (% en peso).	145
Tabla 5.2. Potenciales de corrosión y densidades de corriente obtenidas de las curvas de polarización del acero SAF 2507.	147
Tabla 5.3. Análisis elementales semicuantitativos EDS representativos, adquiridos en las huellas de desgaste (% en peso).	152
Tabla 5.4. Potenciales de corrosión y densidades de corriente obtenidas de las curvas de polarización del acero LDX 2101.	161
Tabla 5.5. Análisis elementales semicuantitativos EDS representativos, adquiridos en las huellas de desgaste (% en peso).	166

LISTA DE ABREVIATURAS

- ASPN** (*active screen plasma nitriding*, nitruración por plasma con pantalla activa)
- ASS** (*austenitic stainless steels*, aceros inoxidable austeníticos)
- CCD** (*charge-coupled device*, dispositivo de carga acoplada)
- CE** (*counter electrode*, contraelectrodo)
- COF** (*coefficient of friction*, coeficiente de fricción)
- Creq** (cromo equivalente)
- CRS** (*compressive residual stresses*, tensiones residuales de compresión)
- DSS** (*duplex stainless steels*, aceros inoxidable dúplex)
- DRX** (difracción de rayos X)
- EDS** (*energy dispersive X-ray spectroscopy*, espectroscopía de rayos X por dispersión de energía)
- FSS** (*ferritic stainless steels*, aceros inoxidable ferríticos)
- HEL** (*Hugoniot elastic limit*, límite elástico de Hugoniot)
- LDSS** (*lean duplex stainless steel*, acero inoxidable dúplex lean)
- LSP** (*laser shock processing*, procesamiento por impactos láser)
- LSPwC** (*laser shock processing without coating*, procesamiento por impactos láser sin recubrimiento)
- MSS** (*martensitic stainless steels*, aceros inoxidable martensíticos)
- Nieq** (níquel equivalente)
- OCP** (*open circuit potential*, potencial de circuito abierto)
- PH** (*precipitation-hardening*, endurecibles por precipitación)
- PIII** (*plasma-immersion ion implantation*, implantación iónica por inmersión en plasma)
- PREN** (*pitting resistance equivalent number*, número equivalente de resistencia a la corrosión por picado)
- RE** (*reference electrode*, electrodo de referencia)
- SDSS** (*super duplex stainless steels*, aceros inoxidable super dúplex)
- SEM** (*scanning electron microscopy*, microscopía electrónica de barrido)
- SFE** (*stacking fault energy*, energía de falla de apilamiento)
- TEM** (*transmission electron microscopy*, microscopía electrónica de transmisión)
- TRS** (*tensile residual stresses*, tensiones residuales de tracción)
- WE** (*working electrode*, electrodo de trabajo)

Capítulo 1

Introducción

En este capítulo se expone la motivación de esta tesis, destacando la importancia de los aceros inoxidable dúplex en la industria actual y la necesidad de optimizar sus propiedades tribológicas. Además, se introducen los tratamientos superficiales estudiados junto con una breve reseña de sus aplicaciones para la mejora de las propiedades tribológicas de los aceros inoxidable dúplex.

A partir de esta fundamentación, se presentan los objetivos generales y específicos que orientaron el desarrollo de esta investigación.

1.1 MOTIVACIÓN

Los aceros inoxidable son materiales esenciales en diversas aplicaciones industriales gracias a su alta resistencia a la corrosión en distintos entornos, combinada con una notable resistencia mecánica. Estas propiedades son fundamentales en sectores que demandan durabilidad y fiabilidad, como la industria médica, alimentaria, de tratamiento de agua, así como en infraestructuras de transporte y energía. El principal elemento de aleación de los aceros inoxidable es el cromo, que forma una capa pasiva de óxido en la superficie del material y lo protege de la corrosión [1]. El níquel, segundo aleante más utilizado, mejora la resistencia a la corrosión, la ductilidad y la tenacidad del material [2]. Sin embargo, la volatilidad en su precio plantea un desafío para su uso, promoviendo el desarrollo de aleaciones con menores contenidos de níquel con mayor estabilidad en el precio, más económicas y eficientes para diversas aplicaciones.

Los aceros inoxidable se clasifican según su microestructura en austeníticos, ferríticos, dúplex, martensíticos y endurecibles por precipitación. Entre ellos, los austeníticos (*austenitic stainless steels*, ASS) son los más utilizados en la industria debido a su excelente resistencia a la corrosión y su ductilidad, aunque presentan contenidos de níquel que pueden alcanzar hasta el 22 % en peso [1]. Recientemente, los aceros inoxidable dúplex (*duplex stainless steels*, DSS) han despertado un interés considerable, ya que, en comparación con los ASS, ofrecen mayor resistencia a la corrosión en una variedad de medios, así como una mayor resistencia mecánica y menores contenidos de níquel [3]. Su microestructura bifásica, con proporciones equivalentes de austenita y de ferrita, permite combinar el mayor límite elástico de la ferrita con la ductilidad y tenacidad de la austenita [4]. Por estas razones, los DSS se han vuelto particularmente relevantes en aplicaciones industriales que buscan reducir costos sin comprometer el rendimiento. Su elevada resistencia mecánica permite reducir el espesor de los componentes, lo que se traduce en un menor uso de material. Además, su reducido contenido de níquel en comparación con los ASS los hace menos sensibles a las fluctuaciones de precio de este elemento.

Un reflejo del interés creciente en estos materiales se encuentra en la Figura 1.1, que muestra la cantidad de grados de aceros inoxidable de cada familia registrados en la norma ASTM A240 [5] entre 1999 y 2019 (año de inicio del desarrollo de esta tesis). Dicha norma especifica los requisitos de composición química y propiedades mecánicas para placas, chapas y perfiles de aceros inoxidable. Durante el período mencionado, todas las familias de acero experimentaron crecimiento en su cantidad de grados. Sin embargo, el crecimiento en la cantidad de DSS registrados fue especialmente significativo, con un incremento del 125 %, la más alta entre todas las categorías. En comparación, los ASS y

los ferríticos/martensíticos (FSS/MSS) registraron aumentos del 34 % y 22 %, respectivamente. Este crecimiento en los aceros DSS se debe en gran parte al desarrollo de nuevos grados de bajo contenido en aleación, adaptados a diversas aplicaciones industriales. [3] Estos aceros de baja aleación se denominan *lean duplex* (LDSS) y fueron desarrollados como alternativas a los ASS más comunes, como los AISI 304L y 316L. En comparación con estos, los LDSS presentan mayor resistencia mecánica, resistencia a la corrosión similar y menor costo, gracias a su bajo contenido de níquel y molibdeno y mayor cantidad de nitrógeno. Por otro lado, el desarrollo de aceros *super duplex* (SDSS) también ha crecido, ya que ofrecen una resistencia a la corrosión comparable o superior a las aleaciones austeníticas altamente aleadas, con un costo significativamente menor. Los mismos se utilizan extensamente en contacto con fluidos agresivos y se destacan por su excelente relación costo-beneficio y buena disponibilidad en el mercado. [4]

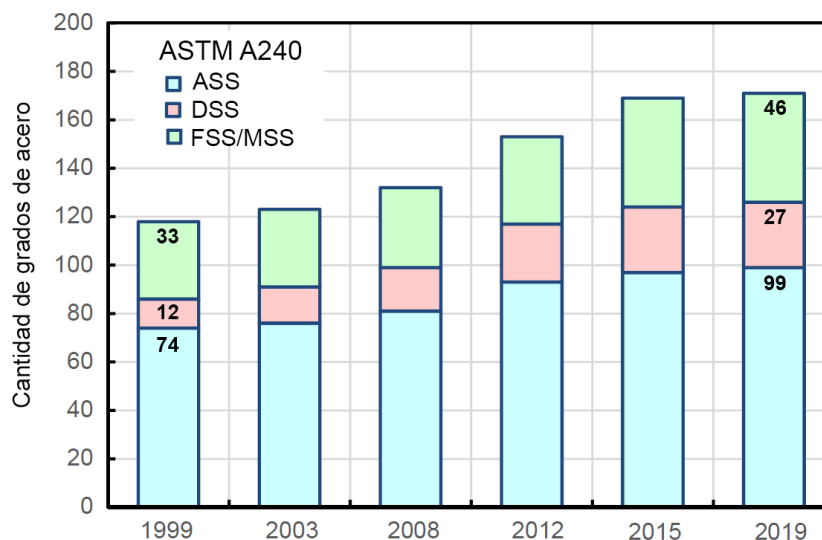


Figura 1.1. Cantidad de la cantidad de grados de acero inoxidable especificados por la norma ASTM A240. (Adaptado de [3])

A pesar del notable desarrollo y las destacadas propiedades de los DSS, su campo de aplicación se ve limitado principalmente por su pobre comportamiento tribológico, asociado a su baja dureza y resistencia al desgaste. En respuesta a las crecientes demandas industriales, la necesidad de piezas de alto rendimiento justifica ampliamente el uso de tratamientos de endurecimiento superficial para mejorar su funcionalidad y prolongar su vida útil [6]. En este contexto, la ingeniería de superficies se presenta como una alternativa efectiva para modificar las propiedades superficiales sin alterar la composición ni las propiedades en el interior del material. Las modificaciones superficiales pueden llevarse a cabo mediante tratamientos superficiales termomecánicos o termoquímicos, entre otros. Los primeros modifican la microestructura de las capas superficiales mediante calor y

deformación mecánica, incrementando la dureza sin alterar la composición química. Los tratamientos termoquímicos, en cambio, introducen elementos químicos en la superficie a altas temperaturas, creando capas endurecidas que aumentan la resistencia al desgaste mediante cambios en la composición química de las capas superficiales del material [7]. Entre los diversos tratamientos disponibles, el procesamiento mediante impactos láser (*Laser Shock Processing*, LSP) y la nitruración por plasma se han seleccionado para su estudio en esta tesis.

El LSP es una técnica moderna y avanzada de tratamiento superficial que utiliza pulsos láser de alta intensidad para inducir deformación plástica en las capas superficiales de los materiales. Este proceso genera tensiones residuales de compresión que mejoran propiedades clave como la resistencia a la fatiga, al desgaste y a la corrosión bajo tensión [8]. A diferencia de métodos convencionales, el LSP puede alcanzar profundidades de compresión de varios milímetros, lo que amplía su efectividad en aplicaciones de alta exigencia. Este tratamiento es especialmente utilizado en componentes metálicos sometidos a cargas críticas, como turbinas, engranajes, ejes y piezas aeroespaciales, donde se requiere un rendimiento superior y una mayor vida útil [8,9]. El LSP convencional utiliza un recubrimiento, como cinta adhesiva o pintura, para prevenir el daño térmico durante la interacción del láser con el material. Sin embargo, su uso incrementa los costos de operación y dificulta el tratamiento de componentes con geometrías complejas. Por estas razones, el procesamiento sin recubrimiento (*Laser Shock Processing without Coating*, LSPwC) se presenta como una alternativa viable, aunque requiere un control preciso de los parámetros del proceso para maximizar su eficacia [8]. En cuanto a los efectos del LSPwC en los DSS, se ha reportado que el tratamiento mejora la vida en fatiga [10–12]. No obstante, al inicio de esta tesis, solo se había publicado un estudio acerca del comportamiento tribológico de un DSS tratado mediante LSPwC [13]. El mismo se centra en la aplicación de LSP con tres recubrimientos protectores, utilizando el LSPwC únicamente con fines comparativos. Los resultados muestran que el LSPwC induce un ligero aumento en la dureza y reduce la tasa de desgaste en ensayos *pin-on-disc* respecto al material sin tratar. Sin embargo, los autores no ofrecen una discusión detallada sobre estos hallazgos.

Por otro lado, la nitruración por plasma es un tratamiento termoquímico que mejora la dureza y la resistencia al desgaste de los aceros inoxidable, preservando o incluso mejorando su resistencia a la corrosión [14]. A diferencia de la nitruración gaseosa convencional, que opera a temperaturas superiores a 500 °C y provoca la precipitación de nitruros de cromo (CrN/Cr₂N), lo que deteriora la resistencia a la corrosión, la nitruración

por plasma se realiza a temperaturas más bajas, evitando la formación de estas fases perjudiciales [14,15]. La mejora en la dureza, la resistencia a la fatiga y la resistencia al desgaste se logra mediante la formación de capas tratadas que contienen fases metaestables [16]. Uno de los desafíos en la nitruración de aceros inoxidable es la eliminación de la capa pasiva de óxido, que actúa como barrera para la difusión del nitrógeno. Durante la nitruración por plasma, los iones del plasma bombardean la superficie del material (*sputtering*), eliminando esta capa pasiva. Además, dado que tanto la despasivación como el tratamiento se realizan en la misma cámara, con un control preciso de la atmósfera y la temperatura, se previene la formación de capas oxidadas no deseadas [6,15]. La nitruración por plasma no sólo ofrece buena precisión y control en los parámetros del proceso, sino que también es adecuada para componentes con geometrías complejas [17]. Su viabilidad para aplicaciones a escala industrial ha quedado demostrada por su eficiencia, reproducibilidad y capacidad para tratar grandes volúmenes de piezas.

Estas características consolidan su uso como una solución confiable y rentable, siendo cada vez más común en el tratamiento de aceros inoxidable. Al comenzar esta tesis, existían algunos estudios publicados sobre el comportamiento tribológico de DSS nitrurados por plasma [18–22]. No obstante, estos trabajos indican que el tratamiento se realizó sobre muestras previamente pulidas, lo que podría aumentar los costos de procesamiento y limitar su aplicabilidad en piezas con geometrías complejas.

Aunque los tratamientos superficiales como el LSPwC y la nitruración por plasma han mostrado ser prometedores para mejorar las propiedades tribológicas de los DSS, la bibliografía disponible sobre el tema es limitada. Esta tesis propone la implementación del LSPwC y la nitruración por plasma sin pulido previo sobre DSS con diferentes contenidos de níquel. De este modo, se reducirían costos y se facilitaría la aplicación de estos tratamientos en componentes con geometrías complejas, permitiendo tratar piezas de manera más eficiente. Al combinar un rendimiento optimizado con menores costos de fabricación, el estudio de estos tratamientos podría ampliar significativamente el rango de aplicaciones de estos materiales, consolidándolos como una opción estratégica y competitiva en sectores industriales de alta exigencia.

1.2 OBJETIVOS DE LA TESIS

Objetivo general

Estudiar la influencia de nuevos tratamientos superficiales que mejoren la resistencia a la fricción y al desgaste de aceros inoxidable dúplex con distintos contenidos de níquel.

Objetivos específicos

En un acero inoxidable lean dúplex (con bajo contenido de níquel) y un acero inoxidable super dúplex (con elevado contenido de níquel):

- Evaluar los cambios inducidos (microestructura, microdureza y rugosidad) por los tratamientos superficiales de LSPwC y nitruración por plasma. En las muestras tratadas por LSPwC, medir el perfil de tensiones residuales inducidas. Para las muestras nitruradas, determinar la resistencia a la corrosión.
- Realizar ensayos tribológicos de deslizamiento en los materiales en su estado de recepción y tratados superficialmente. En las muestras nitruradas, realizar ensayos de abrasión para evaluar la resistencia de la capa tratada.
- Correlacionar el comportamiento tribológico, desgaste y fricción, con los cambios inducidos por los tratamientos.
- Determinar los mecanismos de desgaste en cada caso.

REFERENCIAS DEL CAPÍTULO

- [1] D. San-Martin, C. Celada-Casero, J. Vivas, C. Capdevila, *Stainless Steels*, in: *High-Performance Ferrous Alloys*, Springer International Publishing, Cham, 2021: pp. 459–566. https://doi.org/10.1007/978-3-030-53825-5_11.
- [2] Outokumpu, *Handbook of Stainless Steels*, Outokumpu Oyj, 2013.
- [3] S. Tsuge, *Recent Advances in Stainless Steel*, in: *Encyclopedia of Materials: Metals and Alloys*, Elsevier, 2022: pp. 200–207. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819726-4.00023-5>.
- [4] R. Francis, G. Byrne, *Duplex Stainless Steels — Alloys for the 21st Century*, *Metals (Basel)* 11 (2021) 836. <https://doi.org/10.3390/met11050836>.
- [5] *Specification for Chromium and Chromium-Nickel Stainless Steel Plate, Sheet, and Strip for Pressure Vessels and for General Applications*, (2024). https://doi.org/10.1520/A0240_A0240M-24A.
- [6] R.P. Cardoso, M. Mafra, S.F. Brunatto, *Low-temperature Thermochemical Treatments of Stainless Steels – An Introduction*, in: *Plasma Science and Technology - Progress in Physical States and Chemical Reactions*, InTech, 2016. <https://doi.org/10.5772/61989>.
- [7] D.K. Dwivedi, *Surface Engineering*, in: *Surface Engineering*, Springer India, New Delhi, 2018: pp. 1–16. https://doi.org/10.1007/978-81-322-3779-2_1.

- [8] K. Praveenkumar, S. Sudhagara Rajan, S. Swaroop, G. Manivasagam, Laser shock peening: a promising tool for enhancing the aeroengine materials' surface properties, *Surface Engineering* 39 (2023) 245–274. <https://doi.org/10.1080/02670844.2023.2206186>.
- [9] M. AYEB, M. FRIJA, R. FATHALLAH, Laser Peening: A Review of the Factors, Effects, Applications, Comparison with Shot Peening and State-of-the-Art, *Metals and Materials International* 30 (2024) 259–283. <https://doi.org/10.1007/s12540-023-01517-4>.
- [10] R. Strubbia, S. Hereñú, G. Gómez-Rosas, V. Fuster, C. Rubio González, Fatigue Life Improvement in Lean Duplex Stainless Steel by Peening Treatments, *Metallurgical and Materials Transactions A* 50 (2019) 5614–5626. <https://doi.org/10.1007/s11661-019-05455-y>.
- [11] C. Rubio-González, C. Felix-Martinez, G. Gomez-Rosas, J.L. Ocaña, M. Morales, J.A. Porro, Effect of laser shock processing on fatigue crack growth of duplex stainless steel, *Materials Science and Engineering: A* 528 (2011) 914–919. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2010.10.020>.
- [12] C.A. Vázquez Jiménez, G. Gómez Rosas, C. Rubio González, V. Granados Alejo, S. Hereñú, Effect of laser shock processing on fatigue life of 2205 duplex stainless steel notched specimens, *Opt Laser Technol* 97 (2017) 308–315. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2017.07.020>.
- [13] H. Lim, P. Kim, H. Jeong, S. Jeong, Enhancement of abrasion and corrosion resistance of duplex stainless steel by laser shock peening, *J Mater Process Technol* 212 (2012) 1347–1354. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2012.01.023>.
- [14] R.P. Cardoso, Low-temperature thermochemical treatments: Metastable phases formation and opportunities for new developments, *Revista Materia* 24 (2019) I–II. <https://doi.org/10.1590/s1517-707620180001.0653>.
- [15] L.C. Casteletti, A.L. Neto, G.E. Totten, Nitriding of Stainless Steels, *Metallography, Microstructure, and Analysis* 3 (2014) 477–508. <https://doi.org/10.1007/s13632-014-0170-4>.
- [16] F. Borgioli, The “Expanded” Phases in the Low-Temperature Treated Stainless Steels: A Review, *Metals (Basel)* 12 (2022). <https://doi.org/10.3390/met12020331>.

- [17] J.P. Lebrun, Plasma-assisted processes for surface hardening of stainless steel, in: *Thermochemical Surface Engineering of Steels*, Elsevier, 2015: pp. 615–632. <https://doi.org/10.1533/9780857096524.4.615>.
- [18] A. Assmann, C.E. Foerster, F.C. Serbena, C.M. Lepienski, A.L. Chinelatto, Mechanical and tribological properties of LDX2101 duplex stainless steel submitted to glow discharge ion nitriding, *IEEE Transactions on Plasma Science* 39 (2011) 3108–3114. <https://doi.org/10.1109/TPS.2011.2162344>.
- [19] K. Nagatsuka, A. Nishimoto, K. Akamatsu, Surface hardening of duplex stainless steel by low temperature active screen plasma nitriding, *Surf Coat Technol* 205 (2010). <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.08.012>.
- [20] G. Pintaude, A.C. Rovani, J.C.K. das Neves, L.E. Lagoeiro, X. Li, H.S. Dong, Wear and Corrosion Resistances of Active Screen Plasma-Nitrided Duplex Stainless Steels, *J Mater Eng Perform* 28 (2019) 3673–3682. <https://doi.org/10.1007/s11665-019-04114-y>.
- [21] X.Y. Li, R. Roberts, W.B. Dou, H.S. Dong, Low temperature plasma surface alloying and characterisation of a superduplex stainless steel, *International Heat Treatment and Surface Engineering* 8 (2014) 61–64. <https://doi.org/10.1179/1749514813Z.00000000090>.
- [22] A.M. Kliauga, M. Pohl, Effect of plasma nitriding on wear and pitting corrosion resistance of X2 CrNiMoN 22 5 3 duplex stainless steel, *Surf Coat Technol* 98 (1998) 1205–1210. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(97\)00240-5](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(97)00240-5).

Capítulo 2

Marco teórico y estado del arte

En este capítulo se proporcionan los fundamentos teóricos que sustentan esta tesis. Asimismo, se presenta un análisis exhaustivo de la bibliografía disponible sobre el tratamiento por nitruración por plasma y *laser shock processing* (LSP) en aceros inoxidable dúplex, con especial énfasis en los estudios que evalúan su comportamiento tribológico. Este análisis bibliográfico permite situar el trabajo en el contexto de las investigaciones actuales.

2.1 ACEROS INOXIDABLES

Los aceros inoxidable son aleaciones de base hierro que contienen, como mínimo, un 10,5 % de cromo en su composición. Con ese contenido de cromo en solución sólida, se genera una delgada capa de óxido de cromo (Cr_2O_3) en la superficie de acero. Esta capa es estable, autorregenerativa y pasiva en la superficie del metal, que lo protege de su entorno e impide su corrosión. En este contexto el término “pasivo” significa que la capa formada en la superficie del metal detiene o ralentiza significativamente la continuidad de la reacción del metal con los agentes químicos de su entorno (por ejemplo, oxígeno de la atmósfera). Si esta película se daña, el cromo disuelto en el acero reacciona nuevamente para regenerarla, asegurando que el metal permanezca protegido. [1]

Los sistemas de aleación de base hierro más utilizados, como los aceros al carbono y los aceros aleados, son soluciones relativamente diluidas en las que la cantidad total de los elementos de aleación no suele superar el 5 %. Por el contrario, los aceros inoxidable contienen no sólo una importante cantidad de cromo, sino también otros elementos (níquel, molibdeno, manganeso, silicio, carbono, entre otros) en cantidades significativas. Como consecuencia, existe una variedad de fases estables posibles para los aceros inoxidable que dependen no solo de la composición química, sino también del procesamiento termomecánico al que se somete el material durante su fabricación. Como consecuencia, existe una variedad de fases estables posibles para los aceros inoxidable, que dependen de la composición y también de las condiciones de procesamiento y/o de servicio, que pueden promover transformaciones de fase. [2]

2.1.1 Efecto de los elementos de aleación

Los diferentes elementos de aleación tienen efectos específicos en las características de los aceros inoxidable, tales como su microestructura, propiedades mecánicas y resistencia a la corrosión. A continuación, se describen los efectos de algunos de los elementos de aleación más utilizados en la formulación de aceros inoxidable [3–5]:

Cromo

Es el elemento de aleación más importante, ya que genera la capa pasiva característica de los aceros inoxidable. Está presente en todos los grados de aleación, y la resistencia a la corrosión aumenta con el contenido de cromo. Además, brinda resistencia a la oxidación a elevadas temperaturas. Se trata de un elemento alfégeno (estabilizador de la fase ferrita).

Níquel

Es considerado el segundo elemento de aleación más importante en los aceros inoxidable, siendo esencial para ciertos grados de aleación. Es crucial para mejorar las propiedades mecánicas, ya que aumenta la ductilidad y tenacidad. A su vez, mejora notablemente la resistencia a la corrosión. Sin embargo, su elevado y fluctuante precio representan un desafío. Por esta razón, suele ser reemplazado por otros elementos que, al igual que él, son estabilizadores de la fase austenita (gammágenos).

Molibdeno

Es un elemento estabilizador de la ferrita muy utilizado. Mejora la resistencia mecánica y la resistencia a temperaturas elevadas. A su vez, protege a la matriz del ataque de varios medios agresivos. Existe una fuerte sinergia entre el molibdeno y el cromo, ya que su combinación puede aumentar significativamente la resistencia a la corrosión por picado.

Manganeso

Se suele adicionar para mejorar la ductilidad en caliente. Es un estabilizador de la austenita de menor costo que el níquel, por lo que suele adicionarse para reemplazarlo cuando se desea una microestructura austenítica o bifásica austenita-ferrita (dúplex). Favorece la solubilidad del nitrógeno, elemento que se desea incorporar en algunas formulaciones.

Nitrógeno

Es altamente gammágeno, por lo que suele agregarse para reemplazar el níquel y estabilizar la microestructura austenítica. Incrementa la resistencia mecánica y a la corrosión localizada, especialmente cuando existe molibdeno en la composición.

Silicio

Mejora la resistencia a la oxidación a bajas y altas temperaturas. Incrementa la resistencia mecánica. Tiene un efecto alfégeno.

Cobre

Mejora la resistencia a la corrosión en algunos medios y promueve una estructura austenítica. Puede ser adicionado en algunos grados para mejorar la maquinabilidad o conformabilidad.

Carbono

Es un estabilizador de la austenita que incrementa significativamente la resistencia mecánica. Sin embargo, puede formar carburos de cromo en los bordes de grano, lo que

causa una disminución en la resistencia a la corrosión. Los grados más modernos de aceros inoxidable incluyen muy bajos contenidos de carbono, ya que se considera un elemento mayormente perjudicial.

2.1.2 Clasificación

Los aceros inoxidable se pueden clasificar en cinco grupos principales: austeníticos, ferríticos, dúplex, martensíticos y endurecibles por precipitación.

Austeníticos

Los aceros inoxidable austeníticos (*austenitic stainless steels*, ASS) son los más utilizados debido a su excepcional resistencia a la corrosión y sus destacadas propiedades mecánicas. Contienen entre un 16 y un 25 % en peso de cromo, junto con cantidades variables de níquel (que típicamente se encuentra en el rango del 1 al 22 % en peso), nitrógeno y manganeso, lo que asegura la estabilidad de la fase austenítica (estructura cúbica centrada en las caras, FCC) a temperatura ambiente. Esta fase es responsable de su alta tenacidad y ductilidad, incluso a temperaturas criogénicas, y de su capacidad para mantener la resistencia mecánica a temperaturas elevadas. Además, presentan elevada conformabilidad, soldabilidad y endurecen por deformación. No son magnéticos. [2,5,6]

Ferríticos

Los aceros inoxidable ferríticos (*ferritic stainless steels*, FSS) presentan microestructura cúbica centrada en el cuerpo (BCC), al igual que el hierro puro. Su resistencia a la corrosión proviene principalmente de su contenido de cromo, que varía entre el 10,5 y el 30 % en peso. Estos aceros también contienen otros elementos de aleación, como molibdeno, titanio, niobio y cobre, pero prácticamente no incluyen níquel en su composición. Precisamente, fueron desarrollados para responder a la volatilidad del precio del níquel y representan una alternativa de bajo costo respecto a otras familias de aceros inoxidable. Ofrecen una resistencia aceptable a la corrosión y a la oxidación, así como buena resistencia a la corrosión bajo tensión. Sin embargo, su comportamiento frente a la corrosión localizada es relativamente pobre. En general, tienen una mayor resistencia a la corrosión que los aceros martensíticos, pero menor que los austeníticos. Además, son magnéticos y no endurecen mediante tratamientos térmicos. [5,7,8]

Dúplex

Los aceros inoxidable dúplex (*duplex stainless steels*, DSS) son la familia más nueva entre los aceros inoxidable. Deben su nombre a que su microestructura consiste en dos fases, ferrita y austenita, en proporciones similares. Esta estructura le otorga una resistencia superior a la de cada fase por separado, al combinar la alta resistencia

mecánica de la ferrita con la ductilidad y tenacidad de la austenita. Presentan una notable resistencia a la corrosión, en particular a la corrosión bajo tensión. Su composición incluye al menos un 20 % de cromo en combinación con otros elementos que estabilizan la austenita, lo que permite la coexistencia de ambas fases. El bajo contenido de níquel hace que estas aleaciones sean más económicas que los ASS de resistencia similar, especialmente cuando su mayor resistencia permite una reducción en el uso de material [2,9]. Los aceros estudiados en esta tesis pertenecen a este grupo, por lo que sus características se ampliarán en las próximas secciones.

Martensíticos

Los aceros inoxidable martensíticos (*martensitic stainless steels*, MSS) componen la familia de aceros inoxidable menos utilizada, debido a que son los que presentan menor resistencia a la corrosión en comparación con los demás grupos. Sin embargo, ocupan un nicho importante por sus propiedades mecánicas, ya que son aceros duros, tenaces y resistentes. En su composición presentan un contenido de cromo que varía entre el 10,5 y el 18 %, equilibrado con un contenido relativamente alto de carbono. Generalmente no contienen níquel, aunque en algunos casos se adiciona para mejorar la resistencia a la corrosión y aumentar la dureza. Pueden incluirse otros elementos como niobio, silicio, tungsteno o vanadio para ajustar la respuesta al templado. Su composición favorece la transformación de fase desde una estructura austenítica FCC de alta temperatura a una martensítica (tetragonal centrada en el cuerpo, BCT) durante un enfriamiento rápido. La martensita obtenida es muy frágil y debe someterse a un tratamiento de revenido para reducir la fragilidad, aumentando la ductilidad y la tenacidad. [2,5,10]

Endurecibles por precipitación

Los aceros inoxidable endurecibles por precipitación (*precipitation-hardening*, PH) son aleaciones de hierro, cromo, níquel y carbono que contienen otros elementos de aleación, como Al, Ti, Mo o Cu. Estos elementos permiten la precipitación coherente de fases intermetálicas cuando el material se somete a un tratamiento térmico de envejecimiento, típicamente realizado a temperaturas de entre 450 y 600 °C [5]. Las bajas temperaturas de este tratamiento permiten su aplicación incluso después de la fabricación de la pieza o elemento mecánico. Las fases intermetálicas resultantes incrementan significativamente la dureza y la resistencia mecánica del material.

Los aceros PH pueden clasificarse como martensíticos, semi-austeníticos y austeníticos, dependiendo de la proporción de Cr/Ni, aunque los grados martensíticos son los más comunes. La principal ventaja de las aleaciones PH sobre los aceros martensíticos

convencionales (MSS) radica en que combinan una alta resistencia mecánica con una mayor tenacidad y resistencia a la corrosión, superando los niveles logrados mediante el endurecimiento por aleación con carbono. [2]

2.1.3 Aceros inoxidables dúplex

2.1.3.1 Historia

Los primeros desarrollos comerciales de los DSS ocurrieron en la década de 1930 por parte de la empresa sueca Avesta Jernverks, que logró producir aceros con una estructura mixta de fases ferrita y austenita. El objetivo era reducir la corrosión intergranular que sufrían los ASS de alto carbono, y fueron inicialmente utilizados en la industria papelera. Por otra parte, en la misma década, se desarrollaron en Finlandia las primeras fundiciones de DSS. Estos grados fueron ampliamente empleados en tubos para intercambiadores de calor expuestos a ácido nítrico. En los años siguientes, ciertos grados tanto colados como forjados tuvieron un lugar relevante en aplicaciones industriales, tales como bombas, intercambiadores de calor y contenedores. Sin embargo, los DSS de esta primera generación tenían limitaciones en cuanto a la soldabilidad y la resistencia a la corrosión localizada, lo que restringía su uso en entornos más agresivos. [11]

Un avance crucial en el desarrollo de los aceros dúplex fue la introducción del proceso de descarburación con oxígeno y argón (*Argon Oxygen Decarburization, AOD*) a fines de la década de 1960. Este proceso permitió un mejor control sobre el contenido de carbono y otros elementos en la aleación, lo que resultó en una mayor estabilidad microestructural y una reducción de impurezas. La reducción en el contenido de carbono permitió evitar la formación de carburos intergranulares que deterioraban la resistencia a la corrosión. Además, permitió la incorporación de nitrógeno como aleante, lo que mejoró la soldabilidad y la resistencia a la corrosión, dando lugar a la segunda generación de DSS. El desarrollo comercial de los DSS de segunda generación comenzó en la década de 1970, impulsado por el crecimiento de la explotación de petróleo y gas en plataformas *offshore*. Esta industria demandaba aceros altamente resistentes a la corrosión por cloruros presentes en el agua de mar, con buena capacidad de fabricación y elevada resistencia mecánica. A su vez, el precio fluctuante del níquel catalizó el desarrollo de aleaciones con menores contenidos de este elemento. El grado 2205, aún considerado el DSS estándar, es el ícono de esta generación. [11,12]

Durante las décadas de 1980 y 1990, los DSS experimentaron un importante avance con la creación de varios grados y subtipos diseñados para satisfacer las necesidades específicas de distintas industrias y aplicaciones, además de ajustarse a requisitos económicos. No obstante, el mayor desarrollo en esta familia de aceros se produjo después

del año 2000, con un incremento del 125 % en la cantidad de grados registrados entre 1999 y 2019. [13]

Hoy en día se han consolidado como materiales fundamentales en sectores como la industria química, petroquímica y marina, debido a su combinación de alta resistencia mecánica y a la corrosión a un costo razonable por su reducido contenido de níquel.

2.1.3.2 Metalurgia y estabilidad de las fases

La composición de los DSS y los procesos de fabricación deben asegurar un equilibrio adecuado entre las fases austenita y ferrita (Figura 2.1). La estabilidad de las fases es crucial para obtener las propiedades que se esperan de un DSS, por lo que debe evitarse la precipitación de fases secundarias. La precipitación de estas fases perjudiciales provoca un empobrecimiento de la matriz en elementos de aleación como el cromo y el molibdeno, lo que conduce al deterioro de la tenacidad y a la disminución de la resistencia a la corrosión [14].

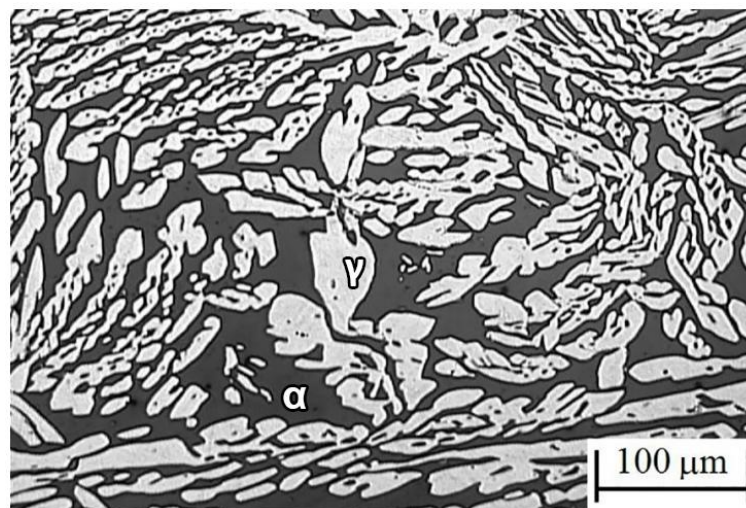


Figura 2.1. Microestructura típica de un DSS colado, α : ferrita, γ : austenita.
(Adaptado de [15])

La Figura 2.2 muestra una porción del diagrama de fases ternario Fe-Ni-Cr correspondiente a un contenido de hierro del 68 %. Puede verse que la solidificación primaria de los DSS ocurre completamente en fase ferrita (α). Posteriormente, durante el enfriamiento, ocurre la transformación parcial en estado sólido de ferrita a austenita (γ). La temperatura de transformación $\alpha \rightarrow \gamma$ depende de la composición química, pero normalmente se produce entre 1200 y 1400 °C. Esta temperatura se ve fuertemente afectada por el contenido de nitrógeno de la aleación (zona sombreada en la Figura 2.2). Dado que el nitrógeno es un elemento gammágeno (Sección 2.1.1), el campo de estabilidad de la austenita se amplía y aumenta la temperatura de inicio transformación

$\alpha \rightarrow \gamma$. [12] A medida que continúa el enfriamiento, se produce un aumento de la cantidad de austenita en equilibrio hasta aproximadamente 1000 °C. Por debajo de esta temperatura, el equilibrio austenita-ferrita se mantiene sin mayores variaciones. [11]

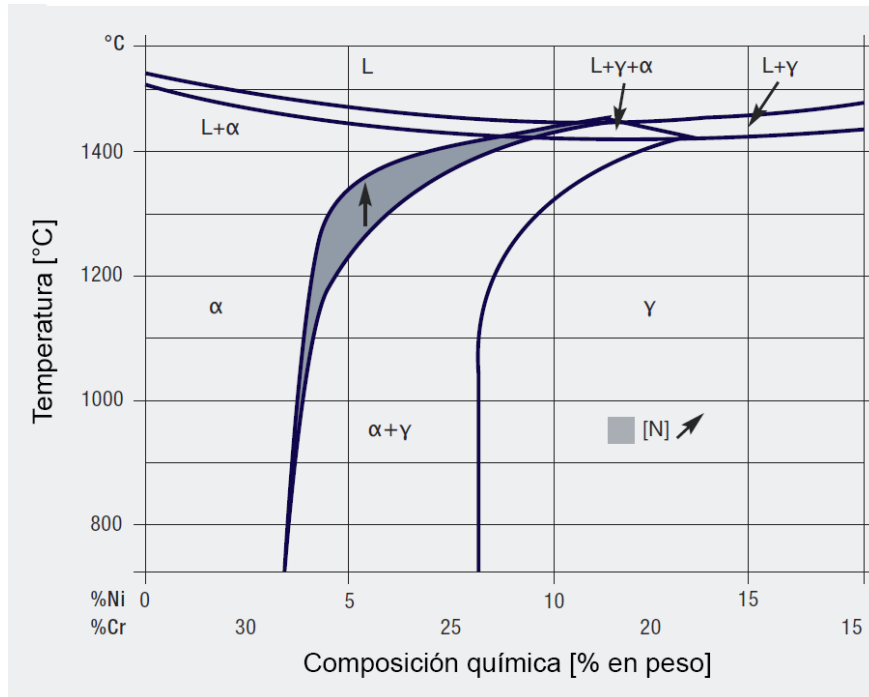


Figura 2.2. Sección del diagrama de equilibrio ternario Fe-Cr-Ni, correspondiente a un 68 % de Fe. Se muestra el efecto del contenido de N en el campo bifásico $\alpha + \gamma$ [12]. (L: líquido; α : Ferrita; γ : Austenita).

La Figura 2.2 refleja que pequeñas variaciones en la composición química pueden generar cambios significativos en el campo de estabilidad de las fases. Aunque los diagramas de fases son útiles para predecir las fases termodinámicamente estables, presentan ciertas limitaciones en la práctica. En aceros altamente aleados como los DSS, el número de elementos de aleación relevantes suele ser superior a cinco, lo que dificulta los cálculos termodinámicos y rara vez se refleja en los diagramas de fases disponibles. Para predecir el efecto global de la composición química en la estabilidad de las fases, se utilizan las ecuaciones de cromo equivalente, Cr_{eq} (Ecuación 2.1) y de níquel equivalente, Ni_{eq} (Ecuación 2.2), donde se ponderan los efectos del contenido en peso de cada elemento. [5] La ecuación de Cr_{eq} agrupa a los elementos alfégenos, mientras que la del Ni_{eq} considera la influencia de los elementos gammágenos.

$$Cr_{eq} = (\%Cr) + (\%Mo) + 1,5(\%Si) + 0,5(\%Nb) \quad \text{(Ecuación 2.1)}$$

$$Ni_{eq} = (\%Ni) + 30(\%N) + 30(\%C) + 0,5(\%Mn) \quad \text{(Ecuación 2.2)}$$

resultado, se produce un incremento de la tensión de fluencia y la dureza, junto con pérdida de ductilidad, tenacidad y resistencia a la corrosión [17].

Teniendo esto en cuenta, los procesos de fabricación y las condiciones de utilización deben evitar que el material permanezca en los rangos de temperaturas donde precipitan las fases perjudiciales. Ya sea desde la solidificación, mediante calentamiento a una temperatura de solubilización (superior a 1000 °C) o después de una soldadura, se debe realizar un templado (enfriamiento rápido en agua o aire) que preserve la estructura bifásica de austenita y ferrita, impidiendo que el material esté expuesto de manera prolongada a las temperaturas críticas para la precipitación de dichas fases. Posteriormente, un tratamiento de recocido a temperaturas seguras garantiza la eliminación de las tensiones residuales que podrían fragilizar el material. [12]

Otro aspecto relevante sobre la estabilidad de las fases en los DSS es la transformación martensítica inducida por deformación, en la cual la fase austenita de estructura FCC puede dar lugar a martensita α' de estructura BCC. Esta transformación, de carácter no difusivo, ocurre cuando la deformación plástica genera sitios energéticamente favorables para la nucleación de esta fase. Entre estos, se destacan las intersecciones de las bandas de corte, que provienen de la superposición de fallas de apilamiento, maclas mecánicas y/o martensita ϵ de estructura hexagonal compacta. La formación de estas intersecciones está directamente vinculada a la energía de falla de apilamiento (*stacking fault energy*, SFE) del material: valores bajos de SFE favorecen la transformación martensítica. Por lo tanto, la SFE de la austenita influye directamente sobre su estabilidad y tendencia a la transformación martensítica. [18,19]

La SFE está influenciada por la composición química y el tamaño de grano. Su valor aumenta con mayores contenidos de carbono y nitrógeno. Además, la sustitución de níquel por manganeso reduce la SFE, lo que convierte al níquel en un estabilizador de austenita más eficaz frente a la transformación martensítica en comparación con el manganeso. Por otro lado, el refinamiento del tamaño de grano en aceros inoxidable con baja SFE eleva el valor aparente de este parámetro, lo que inhibe la formación de martensita y favorece la activación del maclado como mecanismo predominante de deformación. Las condiciones de deformación, tales como temperatura, velocidad de deformación, distribución de tensiones y carga aplicada también influyen en el desarrollo de la transformación. [19]

La formación de martensita α' puede tener implicancias prácticas significativas, como el agrietamiento en componentes sometidos a embutido en frío y la reducción de la resistencia a la corrosión, atribuida al incremento en el número de sitios anódicos activos en la superficie. [18]

2.1.3.3 Tipos de aceros inoxidables dúplex

Cuando la integridad de la película pasiva de los aceros inoxidables se ve comprometida, el material se vuelve susceptible a sufrir corrosión. Una forma importante de degradación en estos aceros es la corrosión localizada, que incluye los mecanismos de corrosión por picado, corrosión por rendija y corrosión bajo tensión. Entre estas, la corrosión por picado es la más frecuente. Por esta razón, se ha definido el número equivalente de resistencia a la corrosión por picado (*pitting resistance equivalent number*, PREN), que resulta de una ecuación empírica que relaciona la resistencia a la corrosión por picado con la composición química del material. Este valor depende de los contenidos en peso de Cr, Mo, N y W (Ecuación 2.3). Cuanto más alto es el PREN, mayor es la resistencia del material a la corrosión localizada. [9,13]

$$PREN = (\%Cr) + 3,3[(\%Mo) + 0,5(\%W)] + 16(\%N) \quad (\text{Ecuación 2.3})$$

El PREN constituye la base de la clasificación más ampliamente utilizada para los DSS, estandarizada en la norma ISO 17781:2017 [20].

Aceros Lean Dúplex

Estos grados presentan valores de PREN entre 24 y 30, siendo los DSS de menor grado de aleación. Su contenido de cromo oscila entre 19 % y 25 %, sin adiciones de tungsteno. Incluyen hasta 5,5 % de níquel y 0,6 % de molibdeno, lo que reduce significativamente su costo. Para garantizar una microestructura bifásica, incorporan hasta 6 % de manganeso y niveles de nitrógeno que pueden alcanzar 0,27 %, un valor notablemente alto para un elemento intersticial. Existen algunos grados especiales dentro de los lean que contienen molibdeno hasta en un 2 %. [12]

Antes del año 2000, solo existían dos grados comerciales de DSS con PREN inferior a 30. En las últimas dos décadas, se han desarrollado activamente calidades de acero inoxidable lean, tales como el LDX 2101 (UNS S32101), destinadas a sustituir a los aceros austeníticos más utilizados, como los grados AISI 304 y 316, en algunas aplicaciones. Esto se fundamenta en su mayor resistencia mecánica y a su menor costo, derivado de los menores contenidos de níquel y molibdeno. [13]

Los lean DSS son adecuados para aplicaciones en entornos relativamente poco agresivos, donde se requiere alta resistencia mecánica y una resistencia moderada a la corrosión. Estos materiales se utilizan como revestimiento exterior en grandes edificios, cuerpos de recipientes en plantas desalinizadoras, compuertas para la protección contra tsunamis y mareas altas, agregados en puentes expuestos a partículas de sal marina y como refuerzo en estructuras de hormigón sometidas a ambientes salinos. Gracias a su

alta resistencia mecánica y ahorro de recursos, estos aceros permiten reducir los costos de construcción, prolongar la vida útil de las estructuras y minimizar los costos asociados al mantenimiento. [11,13]

Aceros Dúplex Estándar

Su PREN varía entre 30 y 40, lo que los convierte en los más utilizados entre los DSS. Las composiciones típicas incluyen entre 21-23 % de cromo, 2-3 % de molibdeno, hasta un 6,5 % de níquel y cantidades controladas de nitrógeno [12]. El grado más representativo es el 2205 (UNS S31803/S32205), que ofrece una excelente combinación de resistencia a la corrosión, propiedades mecánicas y soldabilidad. Fue diseñado para garantizar un alto nivel de resistencia a la corrosión, con un contenido mínimo de cromo y molibdeno y una mayor cantidad de nitrógeno. Es comúnmente utilizado en aplicaciones que requieren resistencia a la corrosión por picado por cloruros, como en las industrias química, petroquímica, papelera y en plantas de tratamiento de agua. En estos entornos agresivos, los ASS con resistencia a la corrosión equivalente presentan un costo muy elevado y menor resistencia mecánica, por lo que el 2205 resulta una excelente alternativa. [9,11]

Aceros Súper Dúplex

Se clasifican como super dúplex a los aceros que tienen un PREN entre 40 y 48. Estas aleaciones presentan un elevado contenido de cromo (entre 24 y 26 %) y molibdeno (entre 3 y 5 %), junto con nitrógeno, mientras que su contenido de níquel es relativamente bajo, en el rango de 5-8 % [11]. Este alto nivel de aleación le proporciona una excelente resistencia a la corrosión en ambientes extremadamente agresivos, especialmente en presencia de cloruros. Además, destacan por su excepcional resistencia mecánica. Su relación costo-beneficio es notable, ya que presentan bajos contenidos de molibdeno y níquel en comparación con los ASS de propiedades equivalente. Esto hace que sean la aleación preferida en aplicaciones como plataformas marinas, tuberías para la extracción de petróleo y gas, e instalaciones de desalinización. [9]

Aceros Hiper Dúplex

Los aceros hiper dúplex son los más recientes en el desarrollo de los DSS y su PREN es superior a 48. Presentan contenidos de cromo cercanos o superiores al 27 % y hasta un 0,5 % de nitrógeno, junto con adiciones de molibdeno de hasta un 5 %. Esta composición les otorga una resistencia mecánica y a la corrosión excepcionales, sin comprometer su capacidad de fabricación. Sin embargo, debido a su mayor contenido de aleantes, tienen una elevada tendencia a formar fases intermetálicas y un mayor costo. Por esta razón, su uso se limita a aplicaciones especializadas, como la extracción y transporte

de petróleo en aguas profundas, la industria química altamente corrosiva, y tuberías de intercambiadores de calor en contacto con fluidos agresivos. [21]

La Figura 2.4 ilustra la relación entre el límite elástico convencional ($R_{p0,2}$) y la resistencia a la corrosión en diferentes tipos de DSS y de ASS. Se observa que los DSS presentan un mayor límite elástico en comparación con los ASS de equivalente resistencia a la corrosión. Entre las distintas familias de DSS, puede notarse como tendencia general que, a medida que aumenta la resistencia a la corrosión, también lo hace el límite elástico.

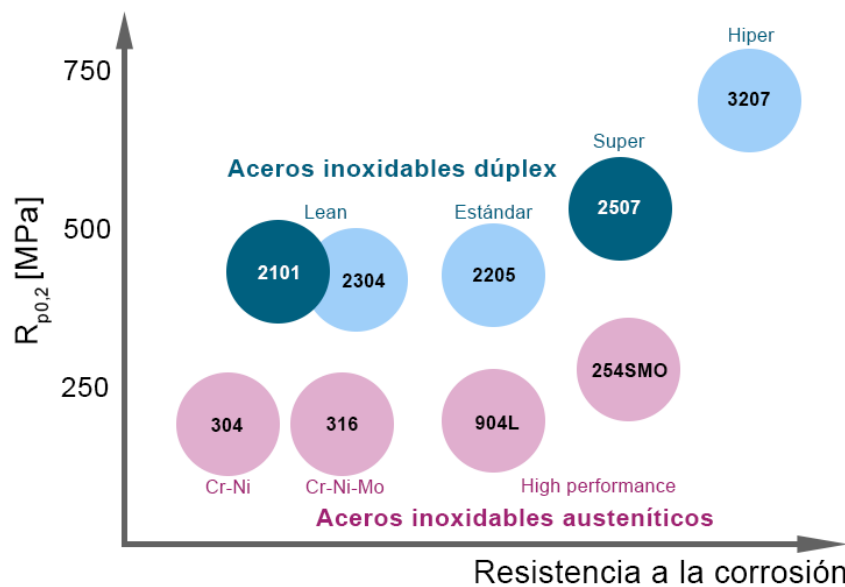


Figura 2.4. Relación entre el límite elástico y resistencia a la corrosión de los distintos tipos de DSS en comparación con ASS de resistencia a la corrosión equivalente.

(Adaptado de [21,22])

2.2 TRIBOLOGÍA

La tribología es una ciencia interdisciplinaria que estudia la interacción entre superficies en contacto relativo, abarcando los fenómenos de fricción, desgaste y lubricación. El estudio de la tribología es esencial debido a las amplias consecuencias que tienen la fricción y el desgaste en diversos aspectos de la vida cotidiana y en los sistemas industriales. En términos económicos, la fricción y el desgaste generan pérdidas significativas, ya sea por el consumo adicional de energía, el deterioro de materiales y los costos asociados al mantenimiento o la falla de elementos mecánicos que afectan infraestructuras y equipos. Además, la tribología desempeña un papel crucial en la mejora de la calidad de vida. En este sentido, dispositivos como prótesis dentales, articulaciones artificiales y válvulas cardíacas mecánicas dependen del control adecuado del desgaste para funcionar de manera efectiva y prolongar su vida útil. [23]

2.2.1 Fricción

De forma general, la fricción es la resistencia al movimiento de un cuerpo sobre otro. El desgaste, la pérdida de energía, el ruido y las vibraciones son efectos provenientes de la fricción. La fuerza de fricción se define como la fuerza que actúa tangencialmente a la superficie y se opone al movimiento cuando, bajo la acción de una fuerza externa, un cuerpo se mueve o tiende a moverse en relación con otro. Teniendo esto en cuenta, la magnitud de la fricción suele representarse mediante una cantidad adimensional denominada coeficiente de fricción, μ (*coefficient of friction*, COF), definida como la relación entre la fuerza de fricción F_F y la carga normal N ejercida entre las superficies en contacto (Ecuación 2.4). [24,25]

$$\mu = \frac{F_F}{N} \quad (\text{Ecuación 2.4})$$

Es importante destacar que la Ecuación 2.4 se refiere a una definición y no a una ley que modeliza la fricción. Con frecuencia, se simplifica el tratamiento de este fenómeno al asignar valores únicos al COF, asumiendo que este es constante, que es propio del par de materiales en contacto y que la fuerza de fricción es proporcional a la carga aplicada. Sin embargo, en la realidad, la respuesta a la fricción de un material sobre otro es una característica única del sistema en el cual se mide [26]. Esto se debe a que depende de los materiales, características geométricas y superficiales, carga, temperatura, atmósfera, velocidad, tipo de contacto, etc. A este conjunto de características se lo denomina tribosistema. Además, pueden ocurrir cambios químicos y físicos conforme el contacto se desarrolla, como la formación de óxidos o transformaciones de fase [25,27]. Por lo tanto, una aproximación más adecuada es el reporte de rangos de valores para el COF. También en ciertos casos suele considerarse su evolución en función del tiempo o la distancia deslizada, ya que puede brindar información valiosa sobre el tribosistema y los procesos que ocurren en él.

2.2.2 Desgaste

El desgaste se define como el daño sufrido por una superficie sólida que, por lo general, implica una pérdida progresiva de material, provocada por el movimiento relativo entre dicha superficie y una o más sustancias (sólidas, líquidas o gaseosas) en contacto. Este fenómeno ocurre en una amplia variedad de aplicaciones, ya que los materiales en contacto están frecuentemente sometidos a movimiento relativo. Al describir el desgaste, resulta fundamental distinguir entre la naturaleza del movimiento relativo que lo origina y los mecanismos físicos responsables de la eliminación o desplazamiento de material. La Figura 2.5 ilustra algunos de los tipos más comunes de movimiento relativo capaces de

generar desgaste. En muchos casos prácticos, el contacto entre dos superficies sólidas está mediado por una película lubricante, aunque en otras situaciones (incluidos numerosos ensayos de laboratorio), el contacto ocurre sin lubricación, generalmente en aire. [25]

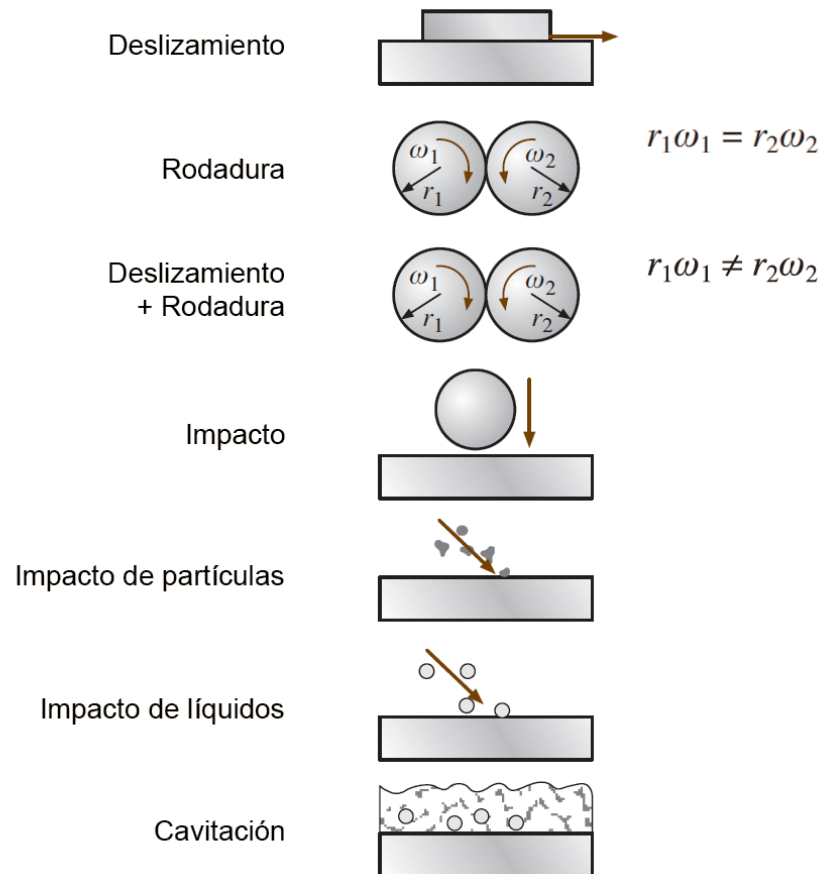


Figura 2.5. Ejemplos de tipos de movimiento relativo en contactos tribológicos, que pueden ocasionar desgaste. (Adaptado de [25])

A pesar de la diversidad de mecanismos de desgaste observados en la práctica, el análisis del daño se simplifica al identificar que cada proceso está dominado por un mecanismo predominante. Los mecanismos básicos son cuatro (Figura 2.6) y sus características se detallan a continuación. [27,28]

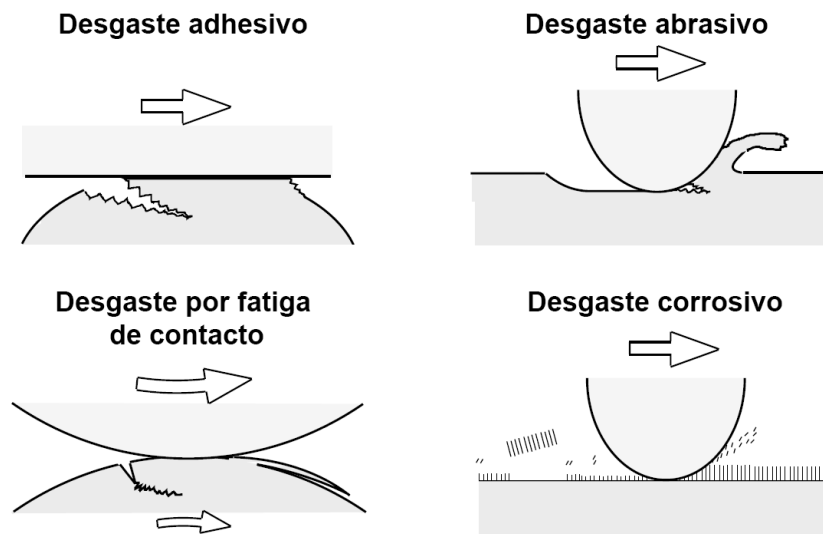


Figura 2.6. Mecanismos básicos de desgaste. (Adaptado de [27])

Desgaste adhesivo

El desgaste adhesivo ocurre cuando dos cuerpos sólidos están en contacto deslizante, ya sea con o sin lubricación. La adhesión se genera en los puntos de contacto entre las asperezas de las superficies que, al entrar en contacto, experimentan deformación plástica y una unión entre átomos. Durante el movimiento relativo, los esfuerzos de corte generados por el deslizamiento rompen estos enlaces, provocando el desprendimiento de partículas o la transferencia de material de una superficie a otra. A medida que el deslizamiento continúa, los fragmentos transferidos pueden desprenderse nuevamente de la superficie receptora y regresar a la superficie original, o bien convertirse en partículas de desgaste sueltas. Algunas de estas partículas se fracturan debido a procesos de fatiga asociados a la repetición de ciclos de carga y descarga, lo que incrementa la cantidad de partículas sueltas generadas. [27,29]

El desgaste adhesivo ocurre con mayor facilidad entre materiales similares, aunque también puede presentarse entre materiales distintos. La adhesión es especialmente probable en metales limpios, libres de óxidos o contaminantes superficiales, lo que favorece la unión atómica entre las superficies. Este tipo de desgaste se caracteriza por coeficientes de fricción elevados e inestables, además de altas tasas de desgaste. [27]

Desgaste abrasivo

El desgaste abrasivo ocurre cuando un material duro, ya sea por irregularidades de su superficie o en forma de partículas sueltas, se desliza sobre un material más blando. Este fenómeno se clasifica en dos tipos principales: abrasión de dos cuerpos, cuando las protuberancias de una superficie interactúan directamente con la otra, y abrasión de tres

cuerpos, en la que partículas sueltas quedan atrapadas entre ambas superficies en contacto [30].

Existen varios micromecanismos por los cuales la abrasión provoca la remoción de material. Entre los más comunes observados en este tipo de desgaste se encuentran los siguientes, ilustrados en la Figura 2.7 [31]:

- **Corte (*cutting*):** Ocurre cuando una aspereza dura o una partícula abrasiva afilada corta el material más blando, desprendiendo virutas como producto del desgaste.
- **Fractura:** Similar al mecanismo de corte, pero se manifiesta cuando el material afectado es frágil. En este caso, la pérdida de material resulta de la formación y coalescencia de grietas que separan fragmentos de la superficie.
- **Surcado (*ploughing*):** Se da cuando un material duro, pero no afilado se desplaza sobre un material dúctil. En lugar de cortar, el material más blando sufre deformación plástica, desplazándose hacia los laterales y al frente del recorrido del abrasivo.

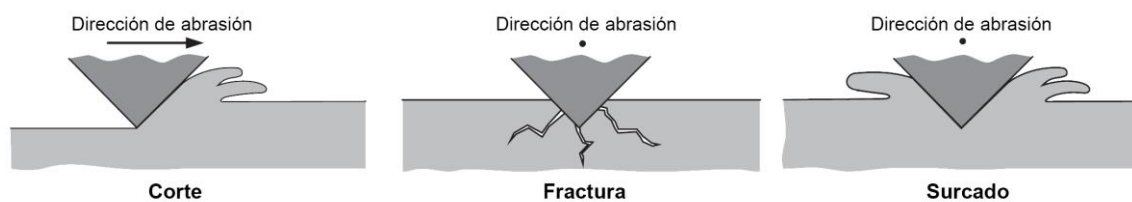


Figura 2.7. Micromecanismos principales de abrasión. (Adaptado de [31])

La ocurrencia de cada uno de estos mecanismos depende de las características del tribosistema, tales como dureza relativa, la ductilidad y la morfología de los materiales en contacto, como así también de las condiciones del entorno y la carga aplicada.

Desgaste por fatiga de contacto

En los mecanismos de desgaste adhesivo y abrasivo, la remoción del material puede ocurrir desde que inicia el contacto. Por el contrario, el desgaste por fatiga requiere un número significativo de contactos repetidos para generar partículas de desgaste. A su vez, es propio de contactos con geometrías puntuales o lineales. Este desgaste se caracteriza por la propagación de grietas de fatiga que eventualmente producen desprendimientos de material. El proceso comienza con la formación de una grieta primaria en un punto débil de la superficie, la cual se propaga hacia el interior del material. Posteriormente, ya sea por la interacción con una grieta secundaria o por coalescencia con una grieta subsuperficial existente, la fractura vuelve a emerger en la superficie, resultando en la remoción de una porción del material. Este mecanismo se ilustra en la Figura 2.8. [31]

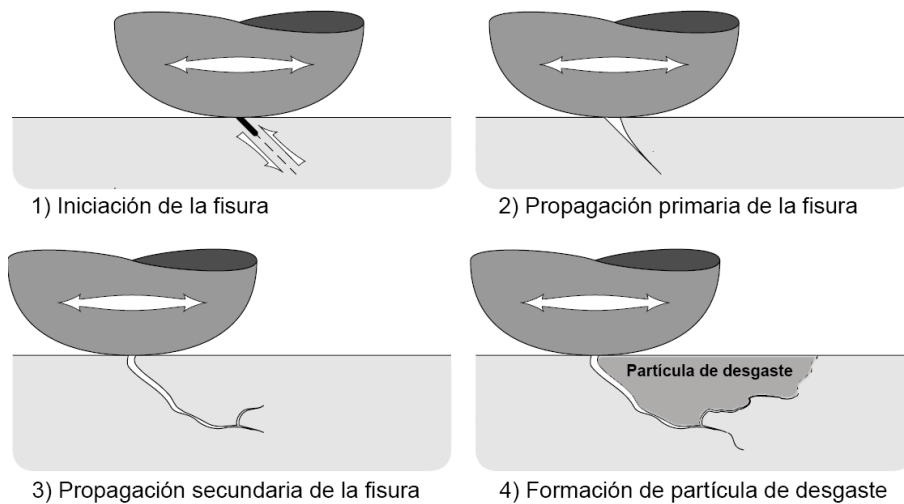


Figura 2.8. Mecanismo de formación de partículas de desgaste por fatiga de contacto.
(Adaptado de [31])

Desgaste corrosivo

Se denomina desgaste corrosivo al desgaste triboquímico que resulta acelerado por medios oxidantes o corrosivos. Cuando ocurre el contacto entre superficies, especialmente en presencia de líquidos o gases corrosivos, se forman productos de reacción en la superficie debido a interacciones químicas o electroquímicas. En muchos casos, estos productos de reacción se comportan de manera muy distinta al material original. Como resultado, el mecanismo de desgaste difiere notablemente y pasa a estar dominado por el comportamiento de los productos de reacción, que generan una película en la superficie. Simultáneamente, dicha capa es eliminada por la fricción. Por lo tanto, la tasa relativa de crecimiento y la tasa de eliminación de esta capa determinan la tasa de desgaste tanto de la capa como del material base. [27]

2.2.3 Estudio de las propiedades tribológicas

Como se refleja en las secciones anteriores, la fricción y el desgaste son el resultado de complejas y múltiples interacciones microscópicas entre las superficies en contacto. Estas interacciones están determinadas por los materiales involucrados, las características geométricas y topográficas de las superficies, y las condiciones generales del contacto, como el tipo de movimiento relativo, la carga, la temperatura, la atmósfera y la forma de las piezas. Por esta razón, la fricción y el desgaste no son propiedades intrínsecas de los materiales, sino que son propias del tribosistema en el que se miden. [27]

La evaluación de fricción y desgaste se realiza para garantizar un buen desempeño tribológico de los materiales, siendo útil en diferentes etapas del ciclo de vida de los productos. Existen diversas metodologías para el estudio de las propiedades tribológicas,

que varían en escala y complejidad. Aunque las pruebas de campo en productos finales son imprescindibles para comprobar la efectividad, suelen ser costosas y carecen de control sobre los parámetros que definen los procesos de desgaste, como la carga y la velocidad. Por ello, se utilizan pruebas de laboratorio que simulan elementos tribológicos específicos, reduciendo costos y aumentando el control sobre los factores que afectan la fricción y el desgaste. Esto permite diseñar programas de pruebas más eficientes y comprender mejor los procesos tribológicos. Los ensayos de laboratorio se aplican en dos escenarios principales:

1. **Desarrollo o selección de materiales:** Cuando los materiales se están desarrollando o seleccionando para un uso general, pero las condiciones específicas no están bien definidas.
2. **Simulación de aplicaciones específicas:** Cuando las condiciones tribológicas están bien definidas, se eligen pruebas y parámetros que se aproximen a la aplicación real. La correcta selección de estos parámetros es clave para obtener resultados válidos.

El enfoque sistemático de los ensayos de laboratorio permite optimizar materiales y sistemas tribológicos de manera más económica y precisa. [25]

2.3 TRATAMIENTOS SUPERFICIALES

La ingeniería de superficies es un campo amplio y en constante evolución cuyo objetivo es modificar las propiedades superficiales de los materiales para mejorar la durabilidad, resistencia y el rendimiento de los componentes. A través de tratamientos superficiales y/o recubrimientos, se mejoran propiedades dependientes de la superficie, como la mojabilidad, el aspecto visual, las características ópticas, la resistencia a la corrosión y las propiedades tribológicas [32]. En muchos casos, la elección de un tratamiento superficial adecuado conlleva una reducción de costos, ya que permite emplear materiales base más económicos. En el caso particular de los aceros inoxidables, la modificación de las características superficiales puede ser necesaria para mejorar su dureza, propiedades tribológicas, resistencia a la fatiga o resistencia a la corrosión localizada en entornos específicos [33].

Los tratamientos de ingeniería de superficies pueden clasificarse mayormente en cuatro categorías [34]:

- Tratamientos para la modificación microestructural
- Tratamientos de difusión termoquímica
- Recubrimientos de conversión química

- Recubrimientos superficiales

En esta tesis se emplearon tratamientos de procesamiento por impactos láser (*laser shock processing*, LSP), que pertenece a la categoría de tratamientos para la modificación microestructural y de nitruración por plasma, clasificado como tratamientos de difusión termoquímica.

2.4 LASER SHOCK PROCESSING

El LSP es una técnica que consiste en la aplicación de pulsos láser de alta intensidad a la superficie de un material, generando ondas de choque de alta presión que inducen cambios microestructurales y tensiones residuales de compresión (*compressive residual stresses*, CRS). Como resultado, permite mejorar significativamente el comportamiento mecánico de la superficie, en particular aumentando su dureza, su resistencia a la fatiga y al desgaste [35,36]. Tradicionalmente, se ha utilizado el granallado mecánico (*shot peening*) para conseguir estos efectos en las superficies metálicas. Este consiste en someter una superficie metálica al impacto de un chorro de granallas o proyectiles a gran velocidad. En comparación, el LSP presenta considerables ventajas [37]:

- Las CRS inducidas alcanzan mayor profundidad.
- Los parámetros del proceso pueden ser controlados con precisión.
- Mayormente no requiere de operaciones de post procesamiento.
- Puede utilizarse para tratar componentes con geometrías complejas.
- Presenta una alta eficiencia de procesamiento
- El entorno de trabajo para su utilización es limpio y seguro.

Por estas razones, en los últimos años el LSP ha ganado amplia atención en el campo de las tecnologías para endurecimiento superficial. Actualmente, tiene numerosas aplicaciones en diversos campos, incluyendo motores de aeronaves, turbomaquinaria, implantes médicos, engranajes especializados y componentes con muescas y perforaciones. [38,39]

2.4.1 Fundamentos del tratamiento

El LSP se basa en la utilización de pulsos láser de alta intensidad y corta duración, del orden de 10 – 30 ns, para inducir ondas de choque en el material a tratar. Estos pulsos, con densidades de potencia que pueden alcanzar varios GW/cm², se dirigen mediante elementos ópticos hacia la superficie del material, provocando la vaporización del mismo en la zona irradiada. Este vapor continúa absorbiendo la energía del láser hasta alcanzar temperaturas superiores a 10.000 °C, lo que provoca la ionización de los átomos y la formación de plasma, el cual se expande rápidamente. Para evitar una expansión

descontrolada, se utiliza un medio confinante transparente, como agua, vidrio o cuarzo. La ausencia de confinamiento permitiría que el plasma se expanda libremente hacia la atmósfera circundante. Por el contrario, la capa confinante actúa dirigiendo la presión hacia el material. De esta forma, se incrementa la presión generada por el plasma, formando ondas de choque tanto en el material como en el medio confinante, que se propagan incluso después de la irradiación. Así, el tratamiento realizado con medio confinante resulta más eficiente. Este proceso redirige la onda de choque hacia el interior del material, alcanzando presiones de varios GPa que pueden superar el límite elástico de Hugoniot (*Hugoniot Elastic Limit*, HEL) del material, que representa el esfuerzo máximo que un material puede soportar bajo compresión sin sufrir una reestructuración interna [40]. Como resultado, se produce la deformación plástica en el material y se inducen cambios microestructurales, generándose principalmente CRS beneficiosas en la región afectada. Estas modificaciones pueden alcanzar profundidades de cercanas o superiores a 1 mm, dependiendo de las condiciones del tratamiento. [37,38,41,42] Una representación esquemática de los procesos descritos se muestra en la Figura 2.9.

Entre los medios confinantes disponibles, el agua es el más empleado debido a su bajo costo y facilidad de aplicación. El método más común es el de chorro de agua, que consiste en generar una fina capa de agua que fluye sobre el material desde una boquilla estratégicamente colocada. Esta capa es suficiente para confinar el plasma de manera eficiente, minimizando las pérdidas de energía. [43]

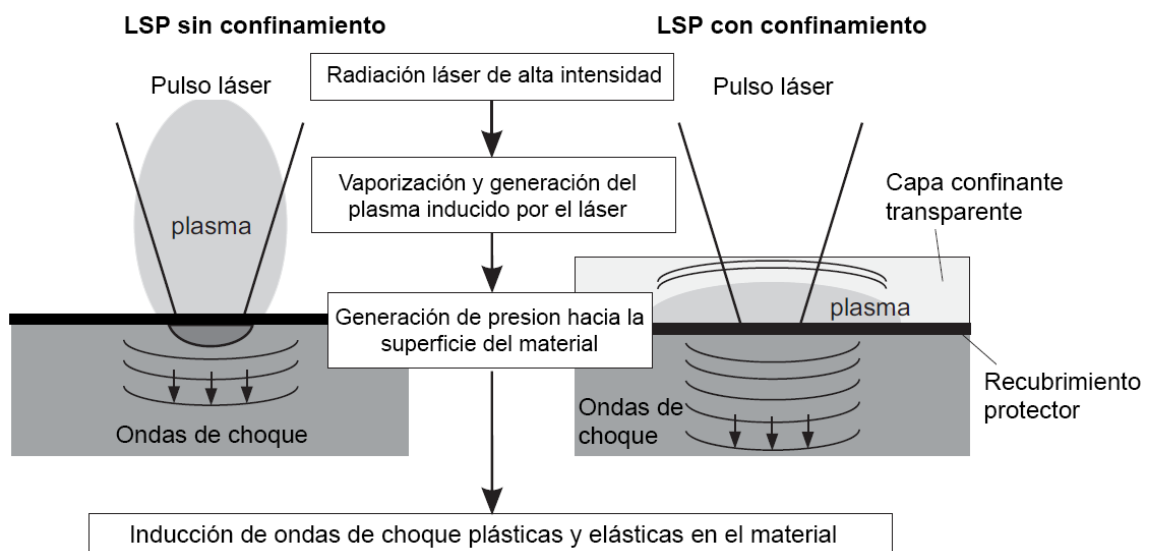


Figura 2.9. Principio de funcionamiento del LSP sin y con utilización de un medio confinante. (Adaptado de [42])

En general, sobre las superficies a tratar suele aplicarse un recubrimiento protector, como cinta de aluminio, pintura negra o similares. Esta capa, también denominada

recubrimiento absorbente o de sacrificio, cumple múltiples funciones: absorbe la energía del láser, genera plasma al vaporizar el material subyacente, protege al material del calor al limitar los efectos térmicos a la capa absorbente y asegura que el tratamiento sea principalmente mecánico, evitando cambios químicos en el material tratado. Sin embargo, su implementación incrementa los costos operativos y dificulta el tratamiento de piezas con geometrías complejas. Además, si el tratamiento se realiza por superposición de pulsos, su aplicación puede resultar inhomogénea al impactar en zonas recubiertas y sin recubrimiento. En este contexto, el LSP sin recubrimiento (*Laser Shock Processing without Coating*, LSPwC) surge como una alternativa viable. En este caso, la energía del láser provoca la vaporización e ionización directa de la superficie metálica, generando un plasma que continúa absorbiendo energía hasta formar la onda de choque. A pesar de sus ventajas para el tratamiento de piezas complejas, la superficie queda expuesta a efectos térmicos, como vaporización, fusión y la formación de gotas que se solidifican bajo el enfriamiento del flujo de agua cuando este se utiliza como medio confinante, aumentando la rugosidad. Además, el proceso puede provocar oxidación en la capa superficial y tensiones residuales de tracción. Por ello, aunque el LSPwC simplifica ciertas aplicaciones, requiere una optimización precisa para minimizar estos efectos secundarios y maximizar su eficiencia. [36,37]

2.4.2 Influencia de parámetros y variables

La naturaleza del plasma generado tiene una influencia directa en la efectividad del tratamiento, y esta depende principalmente de los parámetros del láser. Entre los más relevantes se encuentran la potencia promedio del haz, la duración del pulso, el diámetro del haz, el número de impactos y la longitud de onda. Además, elementos como las características de la capa protectora (si es que se usa), el medio confinante y la estrategia de escaneo también influyen significativamente en los resultados del tratamiento, ya que determinan la magnitud y distribución de las CRS. Por último, las propiedades de la muestra, como su espesor, curvatura y comportamiento elastoplástico, condicionan tanto la selección de los parámetros como los efectos del proceso [44]. Los principales parámetros que influyen en los resultados del proceso LSP se presentan en la Figura 2.10. A continuación, se describen brevemente los efectos de los parámetros más relevantes.

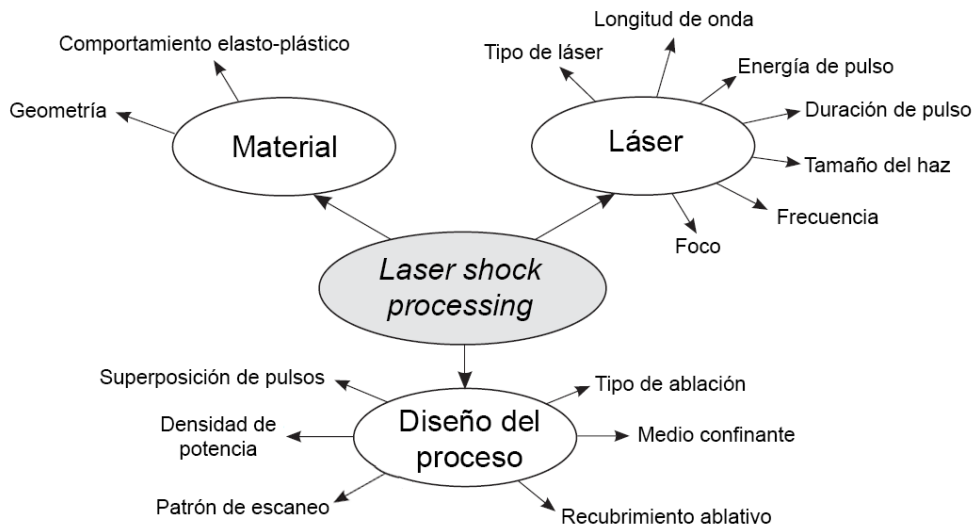


Figura 2.10. Parámetros que influyen el tratamiento de LSP. (Adaptado de [45])

Longitud de onda

En los procesos de LSP, se utilizan comúnmente tres longitudes de onda: 1064 nm (infrarrojo cercano, IR), 532 nm (verde) y 355 nm (ultravioleta, UV). La longitud de onda en el infrarrojo cercano tiene un coeficiente de absorción moderado en una capa de agua, suficiente interacción con la superficie metálica y un alto umbral de ruptura dieléctrica, por lo que es ampliamente utilizado. Por otro lado, la longitud de onda verde presenta la menor absorción en una capa de agua. [43] El efecto de la longitud de onda en la distribución de tensiones residuales no se encuentra ampliamente estudiado debido a su dependencia del tipo de láser, la densidad de potencia y otras características del haz. [36,40]

Duración del pulso láser

La duración del pulso láser, típicamente en el rango de los nanosegundos, es un factor crucial, ya que determina la presión de la onda de choque generada. Pulsos más cortos proporcionan mayores presiones, resultando en CRS más elevadas en la superficie [43]. En el caso del LSPwC, pulsos demasiado cortos pueden no generar presiones de onda de choque suficientes, mientras que pulsos excesivamente largos pueden provocar fusión y daños térmicos significativos en la superficie [46].

Tamaño del haz

El tamaño del haz láser que incide sobre la superficie (*spot*) afecta la propagación de la onda de choque y su atenuación. Los *spots* más pequeños generan CRS más altas debido a que la densidad de potencia aplicada es mayor. Por otra parte, esta variable también

influye en la profundidad r alcanzada por la onda de choque. Cuando se utiliza un tamaño de *spot* pequeño, menor a 1 mm, la onda de choque se atenúa según $1/r^2$ ya que se comporta como una fuente puntual. Por el contrario, un *spot* de mayor tamaño actúa como un frente plano de ondas y se atenúa según $1/r$. Como resultado, la tasa de atenuación es menor para el mayor diámetro, permitiendo que las ondas de choque se propaguen más profundamente en el material. [36,43]

Densidad de potencia

La densidad de potencia del láser, definida por la relación entre la energía, duración del pulso y tamaño del spot (Ecuación 2.5), es un parámetro clave en el proceso LSP, ya que es directamente proporcional a la presión generada por la onda de choque. Por lo tanto, las CRS inducidas dependen directamente de este parámetro. A medida que aumenta la densidad de potencia, crecen tanto la magnitud como la profundidad de las CRS. Sin embargo, cuando se utiliza agua como medio confinante, existe un umbral por encima del cual el aumento de la densidad de potencia no se traduce en un aumento en la presión de la onda de choque, ya que puede producirse la ruptura dieléctrica del agua. Por otra parte, aun cuando no se produzca este fenómeno, una densidad excesiva puede generar defectos como microgrietas, por lo que su optimización es esencial para equilibrar los beneficios del tratamiento y evitar daños en el material. [36,40,43]

$$D = \frac{E_p}{A \cdot \tau} \quad \text{Ecuación (2.5)}$$

Donde D es la densidad de potencia, E_p es la energía del pulso, τ es la duración del pulso y A es el área del spot.

Solapamiento de impactos

El solapamiento de pulsos es una técnica esencial para tratar áreas grandes, ya que la cobertura está limitada por el tamaño del *spot* y la densidad de potencia requerida. Esto implica que los *spots* consecutivos del láser se solapan parcialmente, lo que influye directamente en la profundidad y uniformidad de las CRS inducidas. Un aumento en la superposición incrementa la magnitud de las CRS y la profundidad de la zona afectada por la deformación plástica, mejorando los resultados del tratamiento. Además, la distribución de las CRS en las regiones superpuestas se mantiene relativamente uniforme, sin indicios de tensiones residuales de tracción. [36,43]

Espesor de la muestra

El LSP puede aplicarse tanto en componentes gruesos como delgados. En componentes gruesos, el tratamiento puede realizarse de a un lado por vez o en ambas superficies simultáneamente. Sin embargo, en secciones delgadas, puede ser necesario impactar ambos lados simultáneamente para equilibrar las fuerzas generadas y evitar distorsiones o fracturas debido a ondas de choque intensas [43]. Sin embargo, el tratamiento en ambos lados puede no ser aplicable en geometrías irregulares. En estos casos, para prevenir distorsiones significativas, se recomienda optimizar los parámetros para que las tensiones residuales compresivas se limiten al 10 % del espesor de la muestra. En el caso de secciones gruesas, aumentar el número de impactos incrementa la profundidad de la zona comprimida sin provocar distorsiones significativas en la muestra [40].

2.4.3 Efectos del tratamiento

Inducción de tensiones residuales

Uno de los efectos más significativos del LSP es la inducción de tensiones residuales de compresión. Durante el tratamiento de un material mediante LSP, las ondas de choque generadas impactan la superficie con una presión que puede superar el HEL del material. Si esto sucede, se induce una deformación plástica compresiva perpendicular a la superficie, provocando una expansión en la dirección paralela a la misma. Sin embargo, la presión de la onda de choque disminuye progresivamente a medida que se propaga dentro del material. En un punto determinado, la presión cae por debajo del HEL, y la deformación se torna elástica en las regiones circundantes a la zona de deformación plástica. Una vez que la onda de choque se disipa por completo, la deformación elástica se recupera, mientras que la zona de deformación plástica queda sujeta a la fuerza de reacción del material elásticamente deformado. Este proceso genera un campo de tensiones residuales de compresión en el material. Una representación esquemática de este fenómeno se muestra en la Figura 2.11. Es importante mencionar que, para equilibrar los momentos de las fuerzas, también se generan tensiones residuales de tracción. Estas tensiones pueden acelerar la aparición y propagación de grietas por fatiga, lo que las hace inaceptables en regiones críticas de los componentes. Por lo tanto, es fundamental diseñar cuidadosamente el proceso para garantizar una distribución adecuada de las tensiones residuales, especialmente en componentes con geometrías complejas. [37,39]

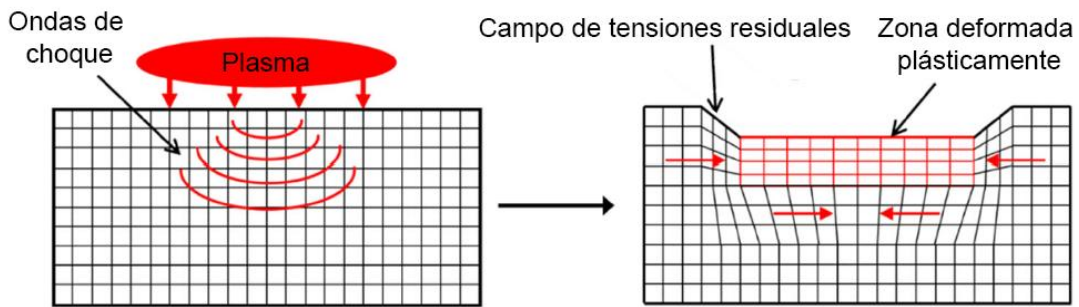


Figura 2.11. Representación esquemática de la inducción de tensiones residuales de compresión mediante LSP. (Adaptado de [37])

Las CRS resultan beneficiosas, siendo fundamentales para mejorar las propiedades mecánicas del material, ya que inhiben la formación y propagación de fisuras, especialmente en materiales sometidos a fatiga. Como se mencionó en la sección previa, la magnitud y distribución de las tensiones residuales inducidas dependen de los parámetros del tratamiento. Además, también dependen de la microestructura, propiedades y condición superficial del material. Sin embargo, de forma general se ha establecido que las tensiones residuales compresivas son mayores en la superficie y disminuyen con la profundidad en el material. [36,40]

En el caso del LSPwC, pueden generarse tensiones residuales de tracción en la superficie debido a la fusión y otros efectos térmicos ocasionados por el tratamiento [37,40,42].

Modificación de la microestructura

El tratamiento LSP induce deformación plástica en la capa superficial del material, pudiendo generar cambios en la estructura de dislocaciones, refinamiento del tamaño de grano y, en algunos casos, transformaciones de fase [39]. Los efectos microestructurales resultantes están directamente relacionados con la estructura cristalina del material y, en particular, con su energía de falla de apilamiento (SFE). [36,39,42] Este parámetro desempeña un papel crucial en el modo de deformación del material, incluso en los casos de deformación inducida por ondas de choque, como en el proceso LSP. La SFE determina la facilidad con la que ocurre el deslizamiento cruzado de las dislocaciones, es decir, el movimiento desde un plano de deslizamiento a otro durante la deformación. En materiales con baja SFE (como los aceros inoxidables austeníticos), este deslizamiento cruzado está considerablemente limitado debido a que las dislocaciones suelen estar disociadas, separándose en dos o más dislocaciones parciales que, individualmente, no generan un desplazamiento perfecto de la red cristalina. Esto favorece la formación de arreglos planares de dislocaciones, fallas de apilamiento y maclas, así como otras microestructuras

planas relacionadas. Por el contrario, en materiales con alta SFE (como el acero inoxidable ferrítico), la probabilidad de deslizamiento cruzado aumenta y las estructuras de dislocaciones tienden a adoptar configuraciones tridimensionales, como madejas y celdas. [42,47,48]

Aumento de la dureza

El LSP aumenta la dureza de la superficie metálica, y la magnitud de este efecto depende tanto de las condiciones del tratamiento como del tipo y la microestructura de las aleaciones. El endurecimiento está directamente relacionado con las modificaciones microestructurales resultantes de la deformación plástica inducida por el tratamiento [41]:

- **Formación de dislocaciones:** Las ondas de choque inducen deformación plástica, generando nuevas dislocaciones y elevando la densidad de las mismas. Estas dislocaciones adicionales actúan como barreras al movimiento de otras, lo que contribuye a incrementar la dureza del material.
- **Cambios microestructurales:** El refinamiento del tamaño de grano y la precipitación de nuevas fases inducidos por el LSP también contribuyen al endurecimiento.

El aumento de la dureza se produce en forma de gradiente, con mayor incremento cerca de la superficie y un descenso gradual con la profundidad. Este comportamiento se explica por el gradiente de deformación plástica generado por el LSP, resultado de la atenuación de la onda de choque conforme se propaga hacia el interior del material [37].

Modificación de la rugosidad

El tratamiento LSP puede inducir modificaciones significativas en la topografía del material, dependiendo de las condiciones de tratamiento, la rugosidad inicial y las propiedades del material. En relación con las condiciones del tratamiento, densidades de potencia elevadas o pulsos de corta duración pueden provocar deformaciones excesivas, generando nuevos patrones de rugosidad en la superficie. Por el contrario, energías insuficientes o pulsos demasiado largos pueden resultar ineficaces para modificar la superficie de manera significativa [41].

La rugosidad inicial del material también desempeña un papel crucial. En superficies rugosas o con defectos, el LSP tiende a suavizar las irregularidades debido a la deformación plástica y al desplazamiento del material inducido por las ondas de choque. Sin embargo, en superficies altamente pulidas, el tratamiento puede ocasionar el aumento en la rugosidad [41]. Por otra parte, las propiedades del material influyen notablemente en

el resultado del tratamiento. Los materiales más dúctiles experimentan mayor deformación plástica, lo que facilita la modificación de su topografía. Por el contrario, los materiales menos dúctiles requieren densidades de potencia más altas para inducir deformación plástica suficiente y lograr cambios significativos en su topografía. [41]

En el caso del LSPwC, los efectos térmicos de la fusión y vaporización incrementan la rugosidad superficial. Durante este proceso, la oxidación de la capa superficial también puede favorecer la formación de grietas debido a la contracción, contribuyendo adicionalmente al aumento de la rugosidad tras el tratamiento. [37,43]

Mejora de la resistencia al desgaste

Entre los efectos del LSP, se ha reportado un incremento en la resistencia al desgaste de los materiales metálicos. En este contexto, Cao et al. [35] publicaron recientemente una revisión bibliográfica exhaustiva, que abarca las propiedades mecánicas, la evolución microestructural y la resistencia al desgaste de diversos materiales. Según sus conclusiones, el LSP reduce notablemente los COF y las tasas de desgaste en materiales metálicos convencionales y en componentes fabricados mediante manufactura aditiva y con recubrimientos. Este efecto está relacionado con la inducción de CRS profundas en la capa cercana a la superficie, las cuales se liberan durante el desgaste, limitando la deformación plástica. Otro efecto del LSP es el incremento de la dureza del material a través de la deformación plástica y, en algunos casos, del refinamiento de grano, lo que mejora su resistencia al desgaste. En el caso de componentes fundidos, densifica la estructura cristalina y elimina defectos internos.

2.4.4 Estado del arte – LSPwC en aceros inoxidables dúplex

Existen al momento pocos trabajos dedicados a estudiar los efectos del LSPwC en el comportamiento mecánico de los aceros inoxidables dúplex (DSS). La literatura reporta una mejora en la vida útil a fatiga [49–51] para estos materiales, y sólo dos estudios consideran el comportamiento tribológico de los DSS tratados con LSPwC [52,53].

El estudio de Lim [52] reporta la aplicación de LSP en un DSS estándar (grado 2205) utilizando una densidad de potencia de 10 GW/cm², y utilizando tres tipos de recubrimientos protectores diferentes. Con fines comparativos, también se realizó el LSPwC. Los resultados indican que, si bien el LSPwC no produjo un aumento significativo en la dureza, el volumen desgastado luego de un ensayo *pin-on-disc* se reduce en comparación al material sin tratar. Sin embargo, los autores no presentan una discusión detallada de estos resultados.

Por otro lado, un trabajo en el que contribuí [53] presenta los resultados del LSPwC en el acero grado 2205. Los resultados indican que el tratamiento indujo deformación plástica en ambas fases, siendo más notable en la fase austenita. La ausencia de una capa protectora generó daños térmicos en la superficie, lo que resultó en un ablandamiento de la capa superficial. Sin embargo, a profundidades superiores a 50 μm , se observó un incremento en la microdureza del material. Estas características afectaron directamente el comportamiento tribológico, evaluado mediante ensayos *ball-on-disc*: las muestras tratadas con LSPwC presentaron un coeficiente de fricción inicialmente más bajo que el material sin tratar, pero también una menor resistencia al desgaste. Este comportamiento se atribuye a la capa superficial afectada térmicamente, que experimenta una mayor deformación plástica en comparación con el material sin tratamiento. Adicionalmente, la mayor localización de deformaciones en los límites de fase, causada por la diferencia en el grado de deformación plástica entre fases, favorece un mayor desprendimiento de material, reduciendo así la resistencia al desgaste.

2.5 NITRURACIÓN POR PLASMA

La nitruración es un tratamiento termoquímico que enriquece la superficie del material con nitrógeno, a partir de su difusión hacia el interior del mismo, generando cambios microestructurales significativos. Entre los efectos inducidos se destacan la expansión de la red cristalina, la formación de precipitados y la rotación y dilatación de los granos. Para permitir la difusión, la movilidad de los átomos de nitrógeno es activada térmicamente. Sin embargo, las temperaturas de tratamiento deben seleccionarse cuidadosamente para garantizar que se mantengan las propiedades originales de las aleaciones metálicas. [54]

El control de la temperatura de tratamiento es particularmente relevante en el caso de los aceros inoxidable. En la nitruración de aceros convencionales, de baja aleación y para herramientas, los tratamientos suelen realizarse a temperaturas entre 500 °C y 580 °C durante decenas de horas. Sin embargo, estas condiciones no son adecuadas para aceros inoxidable, ya que provocan una notable disminución en la resistencia a la corrosión debido a la precipitación de nitruros de cromo ($\text{CrN}/\text{Cr}_2\text{N}$). Esto provoca un empobrecimiento de cromo en la matriz metálica, impidiendo la formación de una capa pasiva uniforme. Para estos materiales, es posible obtener superficies endurecidas con resistencia a la corrosión igual o superior a la original ajustando la temperatura del tratamiento, que debe ser lo suficientemente alta para activar la difusión intersticial de nitrógeno, pero lo suficientemente baja para evitar la difusión significativa de cromo, preservando su contenido en solución sólida. Además, la capa pasiva de óxido actúa como barrera para la difusión de nitrógeno. Por lo tanto, es necesario eliminar o reducir esta capa

como paso inicial del tratamiento para permitir la modificación de la composición superficial [33,55]. Este factor constituye otra limitación en la aplicación del proceso convencional de nitruración gaseosa al tratamiento de los aceros inoxidable, ya que se requieren de operaciones previas para eliminar la capa pasiva [56]. Surge así la relevancia de la nitruración por plasma o nitruración iónica para el tratamiento de los aceros inoxidable. Los fundamentos de este tratamiento se detallan en la siguiente sección.

2.5.1 Fundamentos del tratamiento

El tratamiento de nitruración por plasma se basa en la aplicación de una diferencia de potencial entre dos electrodos en una atmósfera controlada y de baja presión, generalmente en el rango de 1–10 Torr. Típicamente, la pieza a tratar se coloca sobre una placa metálica conductora que actúa como cátodo, mientras que la cámara metálica funciona como ánodo del sistema. El potencial eléctrico aplicado, usualmente entre 300 y 1000 V, induce la ionización de las moléculas de la mezcla gaseosa. La ionización se produce cuando los electrones de los átomos de gas se desprenden de sus órbitas externas debido a la energía proporcionada. Estos electrones liberados son acelerados hacia el cátodo, donde colisionan con otras moléculas y electrones, promoviendo procesos de ionización, excitación y disociación, que generan un efecto en cadena. Una representación esquemática de las interacciones que ocurren durante la nitruración por plasma se muestra en la Figura 2.12 a). Los iones de nitrógeno, cargados positivamente, adquieren un electrón del cátodo y emiten un fotón durante este proceso. Esta emisión de fotones, que ocurre cuando los iones de nitrógeno retornan a su estado atómico, genera la característica descarga luminosa visible (descarga *glow*) de las técnicas de plasma (Figura 2.12 b)). Si la descarga luminosa cubre uniformemente la superficie de la pieza, el flujo de corriente por unidad de área es constante, lo que permite obtener un tratamiento uniforme en toda la superficie tratada. [55,57–59]

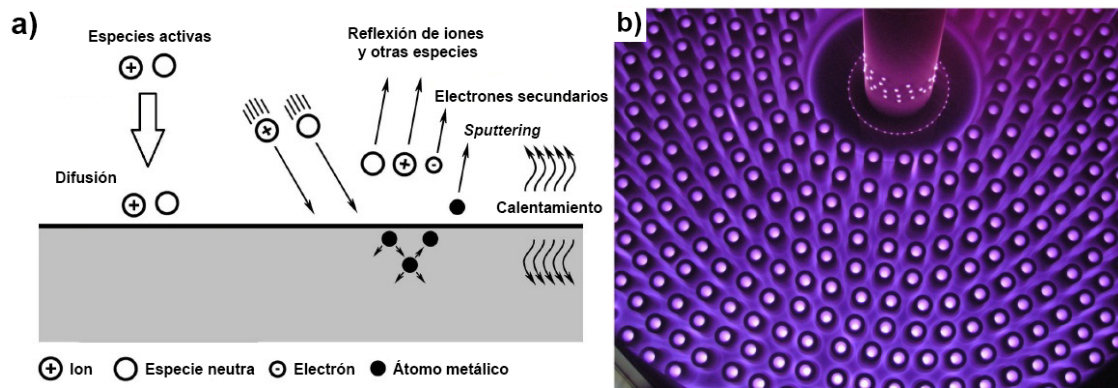


Figura 2.12. a) Interacciones fisicoquímicas principales entre el plasma y la superficie durante la nitruración por plasma (Adaptado de [55]). b) Descarga *glow* durante el tratamiento de nitruración por plasma [60].

El plasma obtenido cumple varias funciones que resultan fundamentales para que el tratamiento sea efectivo, especialmente en el caso de los aceros inoxidables [55,58]:

1. Limpiar la superficie y eliminar la capa de óxido superficial. Por un lado, el impacto de las especies sobre la superficie (bombardeo iónico o *sputtering*) produce una limpieza superficial completa. Por otro lado, crea un ambiente altamente reductor, (facilitado por la adición de hidrógeno en la mezcla gaseosa) que elimina eficazmente la capa de óxido.
2. Calentar la pieza a la temperatura de trabajo mediante la transferencia de momento de las especies energéticas, que colisionan entre sí y con la superficie del material y de la cámara. En condiciones de baja temperatura, el calentamiento generado por el plasma puede ser suficiente para alcanzar la temperatura de tratamiento. Sin embargo, en ciertos casos el uso de sistemas de calentamiento auxiliar permite un control independiente de la temperatura y la reactividad del plasma.
3. Generar un ambiente altamente reactivo con un potencial químico de nitrógeno más alto que el de la superficie del material. Particularmente, la disociación del nitrógeno molecular en especies activas es fundamental para permitir la difusión de los átomos de nitrógeno en la superficie.

Otro aspecto destacado de la nitruración por plasma es que tanto la despasivación como la nitruración se llevan a cabo en una misma cámara, en una atmósfera controlada. Esto no sólo simplifica el proceso, sino que también evita la formación de capas de óxido indeseadas, eliminando así la necesidad de realizar tratamientos adicionales para su remoción. [56]

2.5.2 Variantes del tratamiento

Aunque los principios fundamentales del comportamiento del plasma son comunes a todas las variantes de nitruración asistida por plasma, existe una variedad de métodos para la generación y control del plasma. A continuación, se describen las variantes más relevantes [56,59].

Nitruración por plasma de corriente continua (*Direct Current, DC*)

En esta técnica, la pieza a tratar se coloca sobre una placa metálica conductora que actúa como cátodo, dentro de una cámara metálica al vacío que funciona como ánodo. Se aplica una diferencia de potencial mediante una fuente de corriente continua constante, y el plasma se genera según lo descrito en la Sección 2.5.1.

La implementación práctica de este método presenta varias limitaciones. Una de las principales es la formación de arcos eléctricos y efectos de borde debido al alto voltaje aplicado. Los arcos eléctricos generan daños que afectan el acabado superficial de la pieza, mientras que los efectos de borde causan inhomogeneidades. Además, resulta difícil mantener una temperatura uniforme en componentes con diferentes secciones, lo que restringe su uso en piezas de geometría compleja. Finalmente, este método implica un elevado consumo energético.

Nitruración por plasma de corriente continua pulsada (*Pulsed DC*)

Este método se desarrolla como una alternativa al de corriente continua, utilizando pulsos de corriente en lugar de una corriente constante. La alternancia entre pulsos activos y períodos inactivos permite reducir la acumulación de calor y minimizar problemas como la formación de arcos eléctricos y el efecto de borde. Esto facilita un control más preciso de los parámetros del proceso, mejora el tratamiento en piezas con geometrías complejas al lograr temperaturas más uniformes y reduce el consumo energético. Además, los pulsos favorecen una limpieza más eficiente de la superficie, promoviendo la homogeneidad de las capas nitruradas y disminuyendo la aparición de defectos.

Nitruración por plasma con pantalla activa (*Active Screen Plasma Nitriding, ASPN*)

La nitruración por pantalla activa introduce una pantalla metálica cargada negativamente alrededor de las piezas a tratar. En este método, el plasma se genera en la pantalla y no directamente sobre las piezas, permitiendo que la pantalla se caliente por acción del plasma y transfiera el calor por radiación, logrando así un control más preciso de la temperatura. Además, en la pantalla se producen las especies activas, como iones y electrones, que fluyen hacia las piezas mediante un diseño preciso del flujo de gas, formando capas uniformes incluso en agujeros ciegos y eliminando problemas como daños

por arcos eléctricos y efectos de borde. Esta técnica permite nitrurar de manera eficiente componentes con geometrías complejas, agujeros pequeños y profundos, o múltiples piezas pequeñas en una misma carga.

Implantación de iones por plasma (*Plasma Immersion Ion Implantation, PIII*)

Este método emplea pulsos de alta energía, hasta 45 kV, para implantar iones en un material objetivo. A diferencia de la nitruración por plasma convencional, permite un control preciso de los parámetros operativos, optimizando el proceso. Típicamente, el plasma se genera mediante excitación por radiofrecuencia (RF) y la implantación se lleva a cabo en una atmósfera de baja presión controlada. Por sí solo, el plasma de RF es capaz de promover la nitruración del material mediante la vía convencional. Sin embargo, durante el breve período en el que actúa el pulso negativo de 45 kV, los iones positivos en el plasma son acelerados hacia la pieza con energías mucho más altas, lo que optimiza la incorporación de nitrógeno en el material. Aunque su uso se limita principalmente a investigación y desarrollo debido a los elevados costos, la PIII se destaca por su capacidad de ajuste de parámetros, adaptándose a materiales y aplicaciones específicas. Además, permite el uso de distintos tipos de iones, ampliando su versatilidad en la modificación de propiedades de diversos materiales.

2.5.3 Efectos del tratamiento

El éxito de la nitruración por plasma en aceros inoxidables radica en la ausencia de nitruros de cromo y en la formación de las denominadas fases expandidas o "fases S". Estas fases mantienen la estructura cristalina inicial, pero incorporan altas concentraciones de nitrógeno disuelto intersticialmente. Así, surgen la ferrita expandida α_N y la austenita expandida γ_N , que se destacan por su mayor dureza, resistencia al desgaste y, en ciertos casos, mejor resistencia a la corrosión en comparación con las fases originales del material. [56]

Según el diagrama de equilibrio del sistema Fe-N, la solubilidad máxima de N en la fase BCC (ferrita) es del 0,4 % at. a 592 °C, mientras que en la fase FCC (austenítica) alcanza el 10,3 % at. a 650 °C. Sin embargo, en los aceros inoxidables a temperatura ambiente, el máximo contenido de N observado en la austenita expandida es del aproximadamente 38 % at. mientras que alcanza el 24 % at. en la ferrita expandida. Cabe destacar que la estructura FCC de la austenita presenta sitios intersticiales octaédricos de mayor tamaño en comparación con la ferrita BCC, lo que permite acomodar una mayor cantidad de átomos de soluto. Esta es la razón por la cual se observan menores contenidos de N y mayor tendencia a la precipitación de nitruros en la ferrita expandida. [33]

Los elevados contenidos de nitrógeno pueden superar en cientos de veces la solubilidad en equilibrio, lo que genera fases metaestables con una expansión significativa de la red cristalina, aunque la estructura cristalina original se conserva. En la austenita expandida, el parámetro de red aumenta hasta en un 10 % [56] mientras que en la ferrita, hasta un 7 % [33].

Las altas concentraciones de nitrógeno en solución sólida son posibles gracias a la fuerte afinidad entre este elemento y el cromo, así como a las bajas temperaturas empleadas en el proceso. En primer lugar, la difusión de nitrógeno no sigue las leyes de Fick. El supuesto fundamental de dichas leyes, que plantea la ausencia de interacción química entre el solvente (aleación de hierro-cromo) y el soluto (nitrógeno), no se cumple. Debido a la alta afinidad entre ellos, el cromo actúa como una trampa para el nitrógeno, reteniéndolo en la estructura. Por otro lado, debido a las bajas temperaturas del tratamiento, la difusión de átomos intersticiales de nitrógeno es significativamente mayor que la de los átomos sustitucionales como Cr, Mn, Mo o Ni, cuya movilidad en la red cristalina es limitada. Esto evita la formación de nitruros de cromo y permite que retener al nitrógeno en solución sólida, generando una sobresaturación en la red. [56]

2.5.4 Estado del arte – Nitruración por plasma en aceros inoxidables dúplex

La Tabla 2.1 recopila estudios publicados sobre la nitruración por plasma en los DSS y sus principales hallazgos. También se incluyen los resultados de ensayos tribológicos en los casos en que se han realizado.

De forma general, los estudios citados en la Tabla 2.1 reportan que temperaturas de nitruración iguales o superiores a 450 °C favorecen la formación de nitruros de cromo, lo que incrementa la dureza y la resistencia al desgaste, pero compromete significativamente la resistencia a la corrosión de los DSS. Sin embargo, algunos estudios [61–63] sugieren que estas fases precipitan a 400 °C. En este sentido, es importante destacar que el tipo de acero, las condiciones del proceso y la técnica utilizada pueden influir significativamente en los resultados observados.

En aquellos casos donde no ocurre precipitación de CrN, las capas nitruradas consisten principalmente en fases expandidas. En relación con los mecanismos de formación y la composición de fases de la capa nitrurada, algunos autores [64–71] indican que esta se compone de una estructura bifásica formada por γ_N y α_N . Por otro lado, otros estudios [61,62,72–80] sugieren que la superficie tratada se caracteriza por una capa monofásica de γ_N . La formación de la estructura bifásica se atribuye al enriquecimiento de nitrógeno tanto en la austenita como en la ferrita, sin alterar significativamente la estabilidad de cada fase. En contraste, la capa monofásica de γ_N se asocia con un mayor contenido de

nitrógeno, el cual estabiliza la fase austenítica incluso en regiones originalmente ferríticas. Independientemente de las fases formadas, existe consenso acerca del aumento de dureza provocado por el tratamiento, como así también de la resistencia al desgaste en aquellos estudios que reportan resultados de ensayos tribológicos.

Tabla 2.1. Resumen de las principales contribuciones publicadas en la literatura sobre la nitruración por plasma de DSS.

(COF: Coeficiente de fricción; γ : austenita, γ_N : austenita expandida, α : ferrita, α_N : ferrita expandida, CrN: Nitruro de cromo)

Referencia	Material	Tipo	Tribol.	Condición de nitruración				Resultados Principales
				Tiempo (h)	Temperatura (°C)	Atmósfera (%)		
						N ₂	H ₂	
Dúplex estándar								
Blawert et al. [72] (1996)	UNS S31803	PIII	✓	3	200, 400, 500	100	-	A 400 °C, α se transforma en γ_N y la capa tratada consiste en esta fase. La resistencia al desgaste se incrementa debido al aumento en la dureza y reducción del COF. La resistencia a la corrosión se conserva. A 500 °C, γ_N se descompone en CrN y α . Resistencia al desgaste similar o superior a 400 °C, pero con pérdida de resistencia a la corrosión.
				1, 3, 7	400			
Kliauga y Pohl [61] (1998)	UNS S31803	Pulsed DC (alta frecuencia)	✓	20 y 40	350 y 400	33,3	66,7	A 350 °C se detecta γ_N , mientras que a 400 °C precipitan nitruros de Cr y Fe. Se produce un aumento en la dureza, el módulo de elasticidad y la resistencia al desgaste, acompañado de una reducción del COF en ambas condiciones. La resistencia a la corrosión se mantiene en la muestra tratada a 350 °C, mientras que se ve perjudicada a 400 °C.
Larisch et al. [62] (1999)	UNS S31803	Pulsed DC	-	8 a 60	250 a 500	40-80	10-30	A temperaturas menores que 350 °C, α se transforma en γ_N . A temperaturas superiores a 400 °C, precipita CrN. La dureza aumenta con la temperatura y el tiempo de tratamiento.
						10-30 Ar		

Chiu et al. [64] (2010)	UNS S31803	ASPN	✓	10 a 25	400 a 450	50	50	El tratamiento a 420 °C generó una capa compuesta por γ_N y α_N , lo que mejoró la dureza, resistencia al desgaste y propiedades de corrosión. A temperaturas de 435 °C y 450 °C, precipitaron Fe_3N , Fe_4N y CrN . El tratamiento a 420 °C durante 10 horas presenta el menor desgaste y densidad de corriente de corrosión.
Pinedo et al. [65] (2013)	AISI F51 (UNS S31803)	Pulsed DC	-	20	400	75	25	Formación de una capa bifásica $\gamma_N + \alpha_N$, con microdureza muy elevada.
Satyapal et al. [66] (2013)	2205 (UNS S31803)	No especifica	-	4	350, 400, 450, y 500	80	20	A 350 °C y 400 °C forma una capa compuesta por γ_N y α_N , lo que incrementó tanto la dureza como la resistencia a la corrosión. A 450 °C y 500 °C, precipitan CrN y Fe_3N , lo que disminuye la resistencia a la corrosión. La dureza y rugosidad superficial aumentan con el incremento de la temperatura.
Tschiptschin et al. [67] (2017)	UNS S31803	ASPN	-	20	400	75	25	Formación de una capa bifásica $\gamma_N + \alpha_N$, con microdureza elevada. Precipitación coherente de nitruros $\epsilon-Fe_3N$ en α_N .
Alphonsa et al. [81] (2015)	2205 (UNS S31803)	Pulsed DC	-	4	350, 400, 450, y 500	80	20	A 350 y 400 °C, la capa obtenida consiste en γ_N . A 450 y 500 °C, esta fase se descompone formando fases de CrN y Fe_3N , afectando la resistencia a la corrosión.

Nuñez de la Rosa et al. [75] (2020)	UNS S32205	Pulsed DC	-	10	380	25	75	La capa obtenida es de $4,5 \pm 0,5 \mu\text{m}$ de espesor, compuesta por γ_{N} y nitruros de hierro (γ' -Fe ₄ N y ϵ -Fe ₃ N), sin precipitación de CrN. La resistencia a la corrosión localizada mejora tras el tratamiento.
Nuñez de la Rosa et al. [74] (2020)	SAF 2205 (UNS S32205)	Pulsed DC	✓	10	380	25	75	El tratamiento produjo una capa continua de γ_{N} con un espesor de $3 \mu\text{m}$, aumentando la dureza aprox. tres veces. El desgaste puro se redujo en un 50,6 % y la tasa de desgaste por tribocorrosión en un 17,4 %.
Lean duplex								
Assmann et al. [76] (2011)	LDX 2101 (UNS S32101)	DC	✓	3	300, 350 y 380	80	20	A 380 °C se forma γ_{N} en cantidades reducidas. A temperaturas superiores a 350 °C, la fase γ' -Fe ₄ N crece preferentemente en los granos de α , mientras que la fase ϵ -Fe ₂ +xN lo hace en los granos de γ . La atmósfera más eficiente para producir γ_{N} y nitruros de Fe es 20 % N ₂ - 80 % H ₂ en todas las temperaturas. Independientemente de las condiciones, la resistencia al desgaste mejora en un orden de magnitud.
						60	40	
20	80							
		PIII		-	T ambiente y 350	-	-	Se obtiene una capa modificada muy delgada de γ_{N} que incrementa la dureza superficial.
Li et al. [68] (2018)	LDX 2404 (UNS S82441)	Pulsed DC	✓	10	390, 420, 450 y 480	25	75	A bajas temperaturas, se obtiene γ_{N} , α_{N} y ϵ -Fe ₃ N. A temperaturas superiores a 450 °C precipita el CrN. La dureza de la capa es entre dos y cuatro veces mayor que la del material original. La resistencia al desgaste seco aumentó en todos los casos, mientras que la resistencia a la tribocorrosión mejoró significativamente solo con tratamientos a 390 °C y 420 °C, siendo este último el más efectivo.

Super duplex								
Nagatsuka et al. [77] (2010)	SUS 329J4L (UNS S32550)	ASPN y Pulsed DC	✓	5	400 y 450	25	75	En todos los casos, la capa consiste en γ_N . La dureza aumenta con la temperatura de tratamiento, siendo las muestras ASPN más duras que las DC. La resistencia al desgaste de las muestras tratadas fue superior a la de las no tratadas, mejorando con el aumento de la temperatura de tratamiento.
Li et al. [69] (2014)	2507 (UNS S32750)	Pulsed DC	✓	10	400, 420, 450 y 480	75	25	La fase γ se transforma en γ_N , mientras que el ϵ -Fe ₃ N precipita desde α . La dureza y el espesor de la capa aumentan con la temperatura del tratamiento. La resistencia al desgaste seco mejoró notablemente con los tratamientos a 450 °C y 480 °C. Sin embargo, la resistencia a la tribocorrosión fue significativamente mejor en las muestras tratadas a 420 °C y 400 °C.
Bobadilla y Tschiptschin [70]	UNS S31803	Pulsed DC	-	4	350 a 500	75	25	Difusión no uniforme de N que genera una capa $\gamma_N + \alpha_N$ con leves diferencias de espesor entre ambas fases.
Pereira Neto et al. [63] (2016)	F53 (UNS S32750)	Pulsed DC	✓	2	350, 400, 450, 500, 550 y 570	20	80	La resistencia al microdesgaste disminuyó con el tratamiento a 400 °C debido a la formación de diferentes nitruros en la superficie, lo que incrementó la dureza. A 400 °C y 450 °C, se obtiene la máxima resistencia a la corrosión.
Oliveira et al. [82] (2018)	UNS S32750	PIII	-	3	292, 326, 355 y 410	50	50	Se formaron ϵ -Fe ₂₋₃ N y γ' -Fe ₄ N en la fase α , mientras que en la fase γ se produjo γ_N . Los granos ferríticos modificados fueron más duros, pero presentaron menor espesor que los austeníticos. La dureza aumentó, independientemente de las condiciones de tratamiento.

Pintaude et al. [78] (2019)	SAF 2205 y 2507 (UNS S31803 y S32750)	ASPN	✓	10	380	25	75	Se formó γ_N en todas las muestras nitruradas. La nitruración redujo la fricción y mejoró la resistencia a la corrosión respecto de los materiales sin tratar, siendo estos efectos más evidentes en el SAF 2507 que en el SAF 2205.
Calabokis et al. [79] (2021)	UNS S32750	Pulsed DC	-	4	350 y 400	70	20	Se formó una capa de γ_N monofásica libre de precipitación, con mejoras significativas en la resistencia a la corrosión y aumento de la dureza.
						10 Ar		
Lima et al. [80] (2022)	UNS S32750	Pulsed DC	-	4	300, 350, 400 y 450	70	20	Se formó una capa monofásica de γ_N de elevada microdureza. A 450 °C precipita CrN.
				2, 4, 8	350	10		
Silva et al. [71] (2023)	UNS S32750		✓	4	350 y 450	25	75	La capa consiste en γ_N , α_N y nitruros de Fe. La dureza aumenta y la resistencia al desgaste mejora en todos los casos.

REFERENCIAS DEL CAPÍTULO

- [1] H. Bhadeshia, R. Honeycombe, Stainless Steel, in: *Steels: Microstructure and Properties*, Elsevier, 2017: pp. 343–376. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100270-4.00012-3>.
- [2] M. McGuire, *Stainless Steels for Design Engineers*, ASM International, 2008.
- [3] J. Sun, H. Tang, C. Wang, Z. Han, S. Li, Effects of Alloying Elements and Microstructure on Stainless Steel Corrosion: A Review, *Steel Res Int* 93 (2022). <https://doi.org/10.1002/srin.202100450>.
- [4] Outokumpu, *Handbook of Stainless Steels*, Outokumpu Oyj, 2013.
- [5] D. San-Martin, C. Celada-Casero, J. Vivas, C. Capdevila, Stainless Steels, in: *High-Performance Ferrous Alloys*, Springer International Publishing, Cham, 2021: pp. 459–566. https://doi.org/10.1007/978-3-030-53825-5_11.
- [6] T. Michler, Austenitic Stainless Steels, in: *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*, Elsevier, 2016. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.02509-1>.
- [7] M. Cortie, M. du Toit, Stainless Steels, Ferritic, in: *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*, Elsevier, 2016. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.02501-7>.
- [8] M.O.H. Amuda, E.T. Akinlabi, S. Mridha, Ferritic Stainless Steels: Metallurgy, Application and Weldability, in: *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*, Elsevier, 2016. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.04010-8>.
- [9] R. Francis, G. Byrne, Duplex Stainless Steels — Alloys for the 21st Century, *Metals (Basel)* 11 (2021) 836. <https://doi.org/10.3390/met11050836>.
- [10] W.M. Garrison, M.O.H. Amuda, Stainless Steels: Martensitic, in: *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*, Elsevier, 2017. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.02527-3>.
- [11] I. Alvarez-Armas, *Duplex Stainless Steels: Brief History and Some Recent Alloys*, 2008.
- [12] *Practical Guidelines for the Fabrication of Duplex Stainless Steel*, 3rd Edition, International Molybdenum Association (IMOA), London, 2014. https://www.imoa.info/download_files/stainless-steel/Duplex_Stainless_Steel_3rd_Edition.pdf (accessed October 14, 2024).

- [13] S. Tsuge, Recent Advances in Stainless Steel, in: Encyclopedia of Materials: Metals and Alloys, Elsevier, 2022: pp. 200–207. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819726-4.00023-5>.
- [14] M. Pohl, O. Storz, T. Glogowski, Effect of intermetallic precipitations on the properties of duplex stainless steel, *Mater Charact* 58 (2007) 65–71. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2006.03.015>.
- [15] J.V.S. Matias, S.S.M. Tavares, J.M. Pardal, R.S. de A. Ribeiro, Embrittlement and Corrosion Decay of a Cast Duplex Stainless Steel, *Materials Research* 20 (2017) 279–283. <https://doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2017-0138>.
- [16] I. Álvarez-Armas, S. Degallaix-Moreuil, eds., *Duplex Stainless Steels*, ISTE - Wiley, London, 2009.
- [17] G.J. Martínez Roman, Segregación de la fase rica en Cr en un acero inoxidable ferrítico y efecto sobre el comportamiento frente al hidrógeno, Universidad Nacional de San Martín (Argentina)., 2019. <https://nuclea.cnea.gob.ar/handle/20.500.12553/1606> (accessed October 17, 2024).
- [18] M. Breda, K. Brunelli, F. Grazzi, A. Scherillo, I. Calliari, Effects of Cold Rolling and Strain-Induced Martensite Formation in a SAF 2205 Duplex Stainless Steel, *Metallurgical and Materials Transactions A* 46 (2015) 577–586. <https://doi.org/10.1007/s11661-014-2646-x>.
- [19] M.J. Sohrabi, M. Naghizadeh, H. Mirzadeh, Deformation-induced martensite in austenitic stainless steels: A review, *Archives of Civil and Mechanical Engineering* 20 (2020) 124. <https://doi.org/10.1007/s43452-020-00130-1>.
- [20] International Organization for Standardization., ISO 17781:2017. Petroleum, petrochemical and natural gas industries — Test methods for quality control of microstructure of ferritic/austenitic (duplex) stainless steels, (2017).
- [21] G. Chail, P. Kangas, Super and hyper duplex stainless steels: structures, properties and applications, *Procedia Structural Integrity* 2 (2016) 1755–1762. <https://doi.org/10.1016/j.prostr.2016.06.221>.
- [22] D. Price, P. Morgan, P. Morris, Harry Brearley Stainless Steel Centenary Conference and Exhibition, June 2013, *Ironmaking & Steelmaking* 41 (2014) 642–646. <https://doi.org/10.1179/0301923314Z.000000000288>.

- [23] K.C. Ludema, O.O. Ajayi, Friction, Wear, Lubrication, CRC Press, Second edition. | Boca Raton: Taylor & Francis, CRC Press,[2019], 2018. <https://doi.org/10.1201/9780429444715>.
- [24] P.J. Blau, The significance and use of the friction coefficient, Tribol Int 34 (2001) 585–591. [https://doi.org/10.1016/S0301-679X\(01\)00050-0](https://doi.org/10.1016/S0301-679X(01)00050-0).
- [25] H. Czichos, T. Saito, L. Smith, eds., Springer Handbook of Materials Measurement Methods, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2006. <https://doi.org/10.1007/978-3-540-30300-8>.
- [26] P.J. Blau, Friction Science and Technology, CRC Press, 2008. <https://doi.org/10.1201/9781420054101>.
- [27] B. Bhushan, Modern Tribology Handbook, Two Volume Set, CRC Press, 2000. <https://doi.org/10.1201/9780849377877>.
- [28] G. Straffelini, Wear Mechanisms, in: 2015: pp. 85–113. https://doi.org/10.1007/978-3-319-05894-8_4.
- [29] B. Bhushan, Principles and Applications to Tribology, John Wiley & Sons, Ltd, The Atrium, Southern Gate, Chichester, West Sussex, PO19 8SQ, UK, 2013. <https://doi.org/10.1002/9781118403020>.
- [30] R.J. Bayer, Mechanical Wear Fundamentals and Testing, Revised and Expanded, CRC Press, 2004. <https://doi.org/10.1201/9780203021798>.
- [31] G.W. Stachowiak, A.W. Batchelor, Engineering Tribology, Elsevier, 2014. <https://doi.org/10.1016/C2011-0-07515-4>.
- [32] S. Chourasia, S.M. Pandey, K. Gupta, A. Faheem, Q. Murtaza, R.S. Walia, Surface engineering, in: Surface Engineering, CRC Press, Boca Raton, 2022: pp. 1–10. <https://doi.org/10.1201/9781003319375-1>.
- [33] F. Borgioli, The “Expanded” Phases in the Low-Temperature Treated Stainless Steels: A Review, Metals (Basel) 12 (2022). <https://doi.org/10.3390/met12020331>.
- [34] G. Straffelini, Surface Engineering for Tribology, in: 2015: pp. 201–235. https://doi.org/10.1007/978-3-319-05894-8_7.
- [35] X. Cao, J. Wu, G. Zhong, J. Wu, X. Chen, Laser Shock Peening: Fundamentals and Mechanisms of Metallic Material Wear Resistance Improvement, Materials 17 (2024) 909. <https://doi.org/10.3390/ma17040909>.

- [36] K. Praveenkumar, S. Sudhagara Rajan, S. Swaroop, G. Manivasagam, Laser shock peening: a promising tool for enhancing the aeroengine materials' surface properties, *Surface Engineering* 39 (2023) 245–274. <https://doi.org/10.1080/02670844.2023.2206186>.
- [37] C. Zhang, Y. Dong, C. Ye, Recent Developments and Novel Applications of Laser Shock Peening: A Review, *Adv Eng Mater* 23 (2021). <https://doi.org/10.1002/adem.202001216>.
- [38] S. Gencalp Irizalp, N. Saklakoglu, Laser Peening of Metallic Materials, in: *Comprehensive Materials Finishing*, Elsevier, 2017: pp. 408–440. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.09160-8>.
- [39] W. Deng, C. Wang, H. Lu, X. Meng, Z. Wang, J. Lv, K. Luo, J. Lu, Progressive developments, challenges and future trends in laser shock peening of metallic materials and alloys: A comprehensive review, *Int J Mach Tools Manuf* 191 (2023) 104061. <https://doi.org/10.1016/j.ijmachtools.2023.104061>.
- [40] A. Gujba, M. Medraj, Laser Peening Process and Its Impact on Materials Properties in Comparison with Shot Peening and Ultrasonic Impact Peening, *Materials* 7 (2014) 7925–7974. <https://doi.org/10.3390/ma7127925>.
- [41] M. AYEB, M. FRIJA, R. FATHALLAH, Laser Peening: A Review of the Factors, Effects, Applications, Comparison with Shot Peening and State-of-the-Art, *Metals and Materials International* 30 (2024) 259–283. <https://doi.org/10.1007/s12540-023-01517-4>.
- [42] Surface Layer States after Mechanical Surface Treatments, in: *Modern Mechanical Surface Treatment*, Wiley, 2005: pp. 25–134. <https://doi.org/10.1002/3527607811.ch3>.
- [43] K. Ding, L. Ye, Physical and mechanical mechanisms of laser shock peening, in: *Laser Shock Peening*, Elsevier, 2006: pp. 7–46. <https://doi.org/10.1533/9781845691097.7>.
- [44] Z. Zhang, W. Qiu, G. Zhang, D. Liu, P. Wang, Progress in applications of shockwave induced by short pulsed laser on surface processing, *Opt Laser Technol* 157 (2023) 108760. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2022.108760>.
- [45] Procedures of Mechanical Surface Treatments, in: *Modern Mechanical Surface Treatment*, Wiley, 2005: pp. 9–24. <https://doi.org/10.1002/3527607811.ch2>.
- [46] C. Montross, Laser shock processing and its effects on microstructure and properties of metal alloys: a review, *Int J Fatigue* 24 (2002) 1021–1036. [https://doi.org/10.1016/S0142-1123\(02\)00022-1](https://doi.org/10.1016/S0142-1123(02)00022-1).

- [47] L.E. Murr, Residual Microstructure - Mechanical Property Relationships in Shock-Loaded Metals and Alloys, in: *Shock Waves and High-Strain-Rate Phenomena in Metals*, Springer US, Boston, MA, 1981: pp. 607–673. https://doi.org/10.1007/978-1-4613-3219-0_37.
- [48] N. Hansen, C.Y. Barlow, Plastic Deformation of Metals and Alloys, in: *Physical Metallurgy*, Elsevier, 2014: pp. 1681–1764. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53770-6.00017-4>.
- [49] C.A. Vázquez Jiménez, G. Gómez Rosas, C. Rubio González, V. Granados Alejo, S. Hereñú, Effect of laser shock processing on fatigue life of 2205 duplex stainless steel notched specimens, *Opt Laser Technol* 97 (2017) 308–315. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2017.07.020>.
- [50] C. Rubio-González, C. Felix-Martinez, G. Gomez-Rosas, J.L. Ocaña, M. Morales, J.A. Porro, Effect of laser shock processing on fatigue crack growth of duplex stainless steel, *Materials Science and Engineering: A* 528 (2011) 914–919. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2010.10.020>.
- [51] R. Strubbia, S. Hereñú, G. Gómez-Rosas, V. Fuster, C. Rubio González, Fatigue Life Improvement in Lean Duplex Stainless Steel by Peening Treatments, *Metallurgical and Materials Transactions A* 50 (2019) 5614–5626. <https://doi.org/10.1007/s11661-019-05455-y>.
- [52] H. Lim, P. Kim, H. Jeong, S. Jeong, Enhancement of abrasion and corrosion resistance of duplex stainless steel by laser shock peening, *J Mater Process Technol* 212 (2012) 1347–1354. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2012.01.023>.
- [53] R. Strubbia, C.A. Vázquez Jiménez, G. Gómez Rosas, J. Dib, V. Fuster, C. Rubio González, S. Hereñú, Tribological Behavior of Duplex Stainless Steel with Laser Peening Treatments Without Coating, *J Mater Eng Perform* (2023). <https://doi.org/10.1007/s11665-023-09064-0>.
- [54] M. Drouet, E. Le Bourhis, Low Temperature Nitriding of Metal Alloys for Surface Mechanical Performance, *Materials* 16 (2023). <https://doi.org/10.3390/ma16134704>.
- [55] R.P. Cardoso, M. Mafra, S.F. Brunatto, Low-temperature Thermochemical Treatments of Stainless Steels – An Introduction, in: *Plasma Science and Technology - Progress in Physical States and Chemical Reactions*, InTech, 2016. <https://doi.org/10.5772/61989>.

- [56] L.C. Casteletti, A.L. Neto, G.E. Totten, Nitriding of Stainless Steels, *Metallography, Microstructure, and Analysis* 3 (2014) 477–508. <https://doi.org/10.1007/s13632-014-0170-4>.
- [57] E. Roliński, Plasma-assisted nitriding and nitrocarburizing of steel and other ferrous alloys, in: *Thermochemical Surface Engineering of Steels*, Elsevier, 2015: pp. 413–457. <https://doi.org/10.1533/9780857096524.3.413>.
- [58] H. Aghajani, S. Behrangi, Introduction, in: 2017: pp. 1–8. https://doi.org/10.1007/978-3-319-43068-3_1.
- [59] J. Elwar, R. Hunger, Plasma (Ion) Nitriding and Nitrocarburizing of Steels, in: *Steel Heat Treating Fundamentals and Processes*, ASM International, 2013: pp. 690–703. <https://doi.org/10.31399/asm.hb.v04a.a0005791>.
- [60] F. Czerwinski, Thermochemical Treatment of Metals, in: *Heat Treatment - Conventional and Novel Applications*, InTech, 2012. <https://doi.org/10.5772/51566>.
- [61] A.M. Kliauga, M. Pohl, Effect of plasma nitriding on wear and pitting corrosion resistance of X2 CrNiMoN 22 5 3 duplex stainless steel, *Surf Coat Technol* 98 (1998) 1205–1210. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(97\)00240-5](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(97)00240-5).
- [62] B. Larisch, U. Brusky, H.-J. Spies, Plasma nitriding of stainless steels at low temperatures, 1999. www.elsevier.nl/locate/surfcoat.
- [63] J.O.P. Neto, R.O. Da Silva, E.H. Da Silva, J.A. Moreto, R.M. Bandeira, M.D. Manfrinato, L.S. Rossino, Wear and corrosion study of plasma nitriding F53 super duplex stainless steel, *Materials Research* 19 (2016) 1241–1252. <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2015-0656>.
- [64] L.H. Chiu, Y.Y. Su, F.S. Chen, H. Chang, Microstructure and properties of active screen plasma nitrided duplex stainless steel, *Materials and Manufacturing Processes* 25 (2010) 316–323. <https://doi.org/10.1080/10426911003748020>.
- [65] C.E. Pinedo, L.B. Varela, A.P. Tschiptschin, Low-temperature plasma nitriding of AISI F51 duplex stainless steel, *Surf Coat Technol* 232 (2013) 839–843. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.06.109>.
- [66] M. Satyapal, A.S. Khanna, J. Alphonsa, Effect of Temperature on the Plasma Nitriding of Duplex Stainless Steels, *International Journal of Engineering and Innovative Technology (IJEIT)* 2 (2013) 217–222. <https://www.researchgate.net/publication/265721313>.

- [67] A.P. Tschiptschin, L.B. Varela, C.E. Pinedo, X.Y. Li, H. Dong, Development and microstructure characterization of single and duplex nitriding of UNS S31803 duplex stainless steel, *Surf Coat Technol* 327 (2017) 83–92. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.08.018>.
- [68] X. Li, W. Dou, L. Tian, H. Dong, Combating the tribo-corrosion of LDX2404 lean duplex stainless steel by low temperature plasma nitriding, *Lubricants* 6 (2018). <https://doi.org/10.3390/lubricants6040093>.
- [69] X.Y. Li, R. Roberts, W.B. Dou, H.S. Dong, Low temperature plasma surface alloying and characterisation of a superduplex stainless steel, *International Heat Treatment and Surface Engineering* 8 (2014) 61–64. <https://doi.org/10.1179/1749514813Z.00000000090>.
- [70] M. Bobadilla, A. Tschiptschin, On the Nitrogen Diffusion in a Duplex Stainless Steel, *Materials Research* 18 (2015) 390–394. <https://doi.org/10.1590/1516-1439.337714>.
- [71] L.G.L. Silva, M. Naeem, T.H.C. Costa, M.S. Libório, R.M. Bandeira, N.S. Ferreira, L.S. Rossino, C.A.A. Júnior, J.C.A. Queiroz, J.F.M. Neto, R.R.M. Sousa, Wear and Corrosion of UNS S32750 Steel Subjected to Nitriding and Cathodic Cage Deposition, *J Mater Eng Perform* (2023). <https://doi.org/10.1007/s11665-022-07792-3>.
- [72] C. Blawert, B.L. Mordike, Y. Jirásková, O. Schneeweiss, Structure and composition of expanded austenite produced by nitrogen plasma immersion ion implantation of stainless steels X6CrNiTi1810 and X2CrNiMoN2253, *Surf Coat Technol* 116–119 (1999) 189–198. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(99\)00086-9](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(99)00086-9).
- [73] J. Alphonsa, V.S. Raja, S. Mukherjee, Study of plasma nitriding and nitrocarburizing for higher corrosion resistance and hardness of 2205 duplex stainless steel, *Corros Sci* 100 (2015) 121–132. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.07.014>.
- [74] Y. Núñez, M. Mafra, R.E. Morales, P.C. Borges, G. Pintaude, The effect of plasma nitriding on the synergism between wear and corrosion of SAF 2205 duplex stainless steel, *Industrial Lubrication and Tribology* 72 (2020) 1117–1122. <https://doi.org/10.1108/ILT-08-2019-0302>.
- [75] Y.E. Núñez de la Rosa, O. Palma Calabokis, P.C. Borges, V. Ballesteros Ballesteros, Effect of Low-Temperature Plasma Nitriding on Corrosion and Surface Properties of Duplex Stainless Steel UNS S32205, *J Mater Eng Perform* 29 (2020) 2612–2622. <https://doi.org/10.1007/s11665-020-04753-6>.

- [76] A. Assmann, C.E. Foerster, F.C. Serbena, C.M. Lepienski, A.L. Chinelatto, Mechanical and tribological properties of LDX2101 duplex stainless steel submitted to glow discharge ion nitriding, *IEEE Transactions on Plasma Science* 39 (2011) 3108–3114. <https://doi.org/10.1109/TPS.2011.2162344>.
- [77] K. Nagatsuka, A. Nishimoto, K. Akamatsu, Surface hardening of duplex stainless steel by low temperature active screen plasma nitriding, *Surf Coat Technol* 205 (2010). <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.08.012>.
- [78] G. Pintaude, A.C. Rovani, J.C.K. das Neves, L.E. Lagoeiro, X. Li, H.S. Dong, Wear and Corrosion Resistances of Active Screen Plasma-Nitrided Duplex Stainless Steels, *J Mater Eng Perform* 28 (2019) 3673–3682. <https://doi.org/10.1007/s11665-019-04114-y>.
- [79] O. Palma Calabokis, Y. Núñez de la Rosa, C.M. Lepienski, R. Perito Cardoso, P.C. Borges, Crevice and pitting corrosion of low temperature plasma nitrided UNS S32750 super duplex stainless steel, *Surf Coat Technol* 413 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.127095>.
- [80] J.F.V. Lima, C.J. Scheuer, S.F. Brunatto, R.P. Cardoso, Kinetics of the UNS S32750 Super Duplex Stainless Steel Low-Temperature Plasma Nitriding, *Materials Research* 25 (2022). <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2021-0463>.
- [81] J. Alphonsa, V.S. Raja, S. Mukherjee, Study of plasma nitriding and nitrocarburizing for higher corrosion resistance and hardness of 2205 duplex stainless steel, *Corros Sci* 100 (2015) 121–132. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.07.014>.
- [82] W.R. de Oliveira, B.C.E.S. Kurelo, D.G. Ditzel, F.C. Serbena, C.E. Foerster, G.B. de Souza, On the S-phase formation and the balanced plasma nitriding of austenitic-ferritic super duplex stainless steel, *Appl Surf Sci* 434 (2018) 1161–1174. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.11.021>.

Capítulo 3

Materiales y metodología experimental

En este capítulo se presentan los materiales estudiados, dando tanto su composición química como una descripción detallada de su condición inicial. Por otra parte, se presentan los arreglos experimentales utilizados para realizar los tratamientos superficiales, junto con las condiciones y parámetros seleccionados para cada uno de ellos. Además, se enumeran las técnicas de caracterización utilizadas, junto con una breve explicación de su fundamento. Por último, se detallan los equipos y las condiciones empleadas para el estudio tribológico de los materiales, tanto en su estado inicial como después de los tratamientos superficiales.

3.1 MATERIALES

Los materiales estudiados en esta tesis son dos tipos de aceros inoxidables dúplex, recibidos en placas de 3 mm de espesor. Uno de ellos es un acero lean dúplex (LDSS) LDX 2101 - UNS S32101, mientras que el otro es un super dúplex (SDSS) SAF 2507 - UNS S32750. El acero LDX 2101 fue provisto por Outokumpu Fortinox, mientras que el SAF 2507 fue suministrado por Avesta Polarit. Las composiciones químicas, certificadas por los proveedores, se detallan en la Tabla 3.1. Las micrografías ópticas de la superficie y sección transversal de cada acero se muestran en la Figura 3.1.

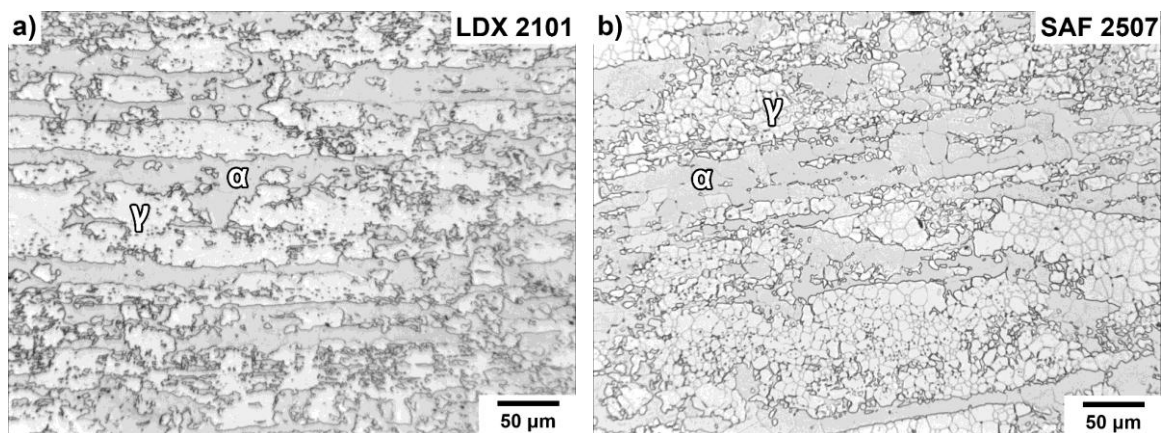
El acero LDX 2101 presenta un acabado superficial "2B" y el SAF 2507 un acabado "2E" de acuerdo con la norma EN 10088-2 [1].

- 2B corresponde a laminado en frío, recocido, decapado químico y laminado ligero.
- 2E corresponde a laminado en frío, recocido, descascarillado mecánico y decapado químico.

En el acabado 2B, el proceso de laminado final mejora la planitud, la tolerancia dimensional y la textura superficial del material. Por otra parte, el acabado 2E presenta una elevada rugosidad superficial debida al descascarillado mecánico [2].

Tabla 3.1. Composición química de los materiales utilizados (% en peso).

	C	Cr	Cu	Mn	Mo	N	Ni	P	S	Si	Fe
LDX 2101	0,029	21,23	0,34	4,73	0,19	0,227	1,51	0,025	0,001	0,66	Bal.
SAF 2507	0,018	25,06	0,27	0,78	3,82	0,260	6,97	0,024	0,001	0,22	Bal.



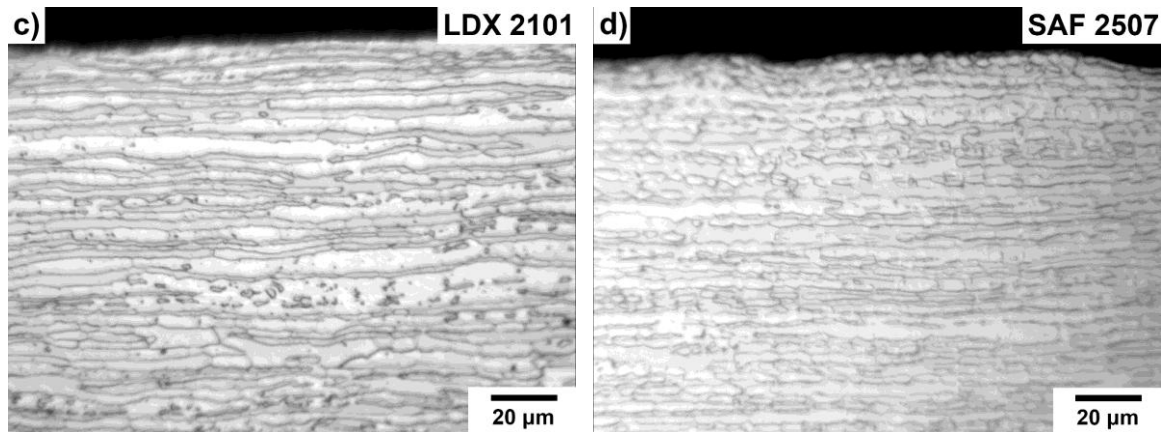


Figura 3.1. Micrografías ópticas de los materiales en condición de recepción. Superficie: a) LDX 2101, b) SAF 2507. Sección transversal: c) LDX 2101, d) SAF 2507.

3.1.1 Determinación de la densidad

Con el objetivo de calcular, a partir de la pérdida de masa, el volumen desgastado en los ensayos tribológicos, se determinó la densidad de los materiales mediante el principio de Arquímedes. Este se basa en que un objeto sumergido en un fluido (en este caso, agua destilada) experimenta una fuerza hacia arriba, denominada empuje E . El valor del empuje se determina hallando la diferencia entre el peso del sólido en el aire (w_A) y el peso aparente del sólido sumergido en el líquido (w_L) (Ecuación 3.1). El volumen del líquido desplazado corresponde al volumen del sólido sumergido.

$$E = w_{des} = w_A - w_L = V \cdot g \cdot \rho_L \quad (\text{Ecuación 3.1})$$

Donde w_{des} es el peso del líquido desalojado, V es el volumen del sólido, g es la aceleración de la gravedad y ρ_L es la densidad del líquido.

Los pasos llevados a cabo para la determinación de densidad son:

1. Se pesó un trozo de cada material en el aire. Se registró este peso como w_A .
2. Se pesó un vaso de precipitados parcialmente lleno con agua destilada. Se registró este peso como w_B .
3. Se sujetó el trozo de material con un hilo fino y se suspendió en el vaso con agua, ubicado sobre la balanza. El sólido no debe tocar las paredes del recipiente. Esto da origen a el peso total del sistema w_T , que es igual al peso del recipiente con agua más el empuje (Ecuación 3.2)
4. Se calculó la densidad de cada material (ρ_M) con la Ecuación 3.3, teniendo en cuenta las Ecuaciones 3.1 y 3.2.

$$E = w_{des} = w_T - w_B = V \cdot \rho_L \quad (\text{Ecuación 3.2})$$

$$\rho_M = \frac{w_A}{V} = \frac{w_A}{w_T - w_B} \cdot \rho_L \quad (\text{Ecuación 3.3})$$

En este caso, $\rho_L = 1 \text{ g/cm}^3$. Este método es muy preciso y se basa en principios físicos fundamentales. Los valores de densidad ρ_M obtenidos para cada material estudiado se muestran en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2. Valores de densidad determinados para cada material en estudio.

Material	$\rho_M \text{ [g/cm}^3\text{]}$
LDX 2101	$7,71 \pm 0,02$
DSS 2507	$7,71 \pm 0,02$

3.2 TRATAMIENTOS SUPERFICIALES

Los materiales fueron modificados superficialmente de acuerdo a los tratamientos detallados a continuación.

3.2.1 Laser shock processing without coating

El procesamiento por impactos laser sin recubrimiento (*Laser shock processing without coating* – LSPwC) se realizó en placas cuadradas de 40 mm de lado, cortadas mediante electroerosión. Los tratamientos fueron realizados en el Centro de Ingeniería y Desarrollo Industrial (CIDESI), Querétaro, México.

3.2.1.1 Arreglo experimental

El sistema utilizado para realizar los tratamientos de LSPwC, esquematizado en la Figura 3.2, consiste en un láser pulsado de alta energía Quanta Ray, basado en neodimio dopado con itrio-aluminio Nd:YAG. El haz láser es desviado por medio de un espejo y colimado a través de una lente convergente, lo que posibilita una mayor concentración de la energía del pulso en el punto focal.

Las muestras fueron sujetadas de manera firme al cabezal de un robot industrial de 6 grados de libertad. Este robot permite un control preciso de la posición durante la aplicación del láser y facilita la ejecución de un programa de barrido, asegurando además una aplicación sistemática y controlada del tratamiento láser sobre las muestras.

El tratamiento se llevó a cabo sin la presencia de recubrimiento protector. Se utilizó una capa de agua de aproximadamente 2 mm de espesor como medio confinante. Para generar

esta capa se utilizó un sistema que suministra un chorro de agua continuo sobre la superficie del material a tratar.

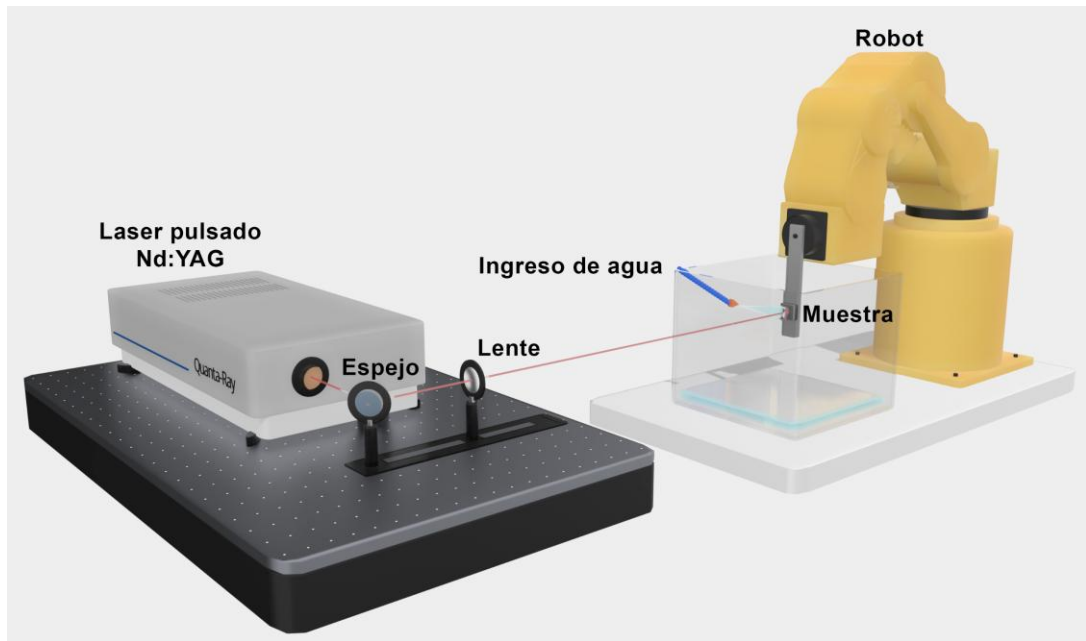


Figura 3.2. Arreglo experimental del proceso LSPwC.

3.2.1.2 Descripción del proceso

Las muestras, en su condición de recepción, se sujetaron al cabezal del robot. Éste ejecuta un movimiento programado en velocidad y trayectoria de acuerdo con el área a tratar y la densidad de pulso deseada. La sincronización precisa entre la frecuencia de emisión del pulso láser y el desplazamiento de la muestra es esencial para controlar el solapamiento de los pulsos. En este caso, se programa el robot para realizar un escaneo en dos direcciones, donde la dirección de barrido (SD) es paralela a la dirección de laminación de la placa de acero (RD) (Figura 3.3). El área tratada fue de 25 mm × 25 mm en ambos lados de las placas. Los parámetros seleccionados para estos tratamientos se muestran en la Tabla 3.3.

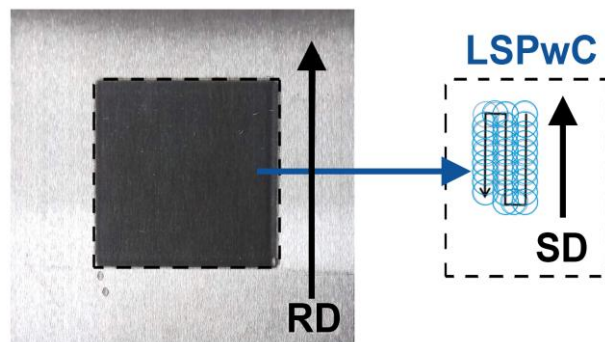


Figura 3.3. Esquema de barrido del láser para el proceso LSPwC.

Tabla 3.3. Parámetros utilizados para el tratamiento LSPwC.

LSPwC	
Frecuencia	10 Hz
Energía por pulso	1 J
Longitud de onda	1064 nm
Diámetro de spot	1,3 mm
Duración del pulso	10 ns
Densidad de pulsos	2500 pulsos/cm ²
Densidad de potencia	7,5 GW/cm ²
Área tratada	25 x 25 mm
Solapamiento	80,5 %
Recubrimiento protector	No
Medio confinante	Agua

3.2.2 Nitruración por plasma

Para la nitruración por plasma, a partir de las placas recibidas, se tomaron muestras con forma de disco de 25,4 mm de diámetro, cortadas mediante electroerosión.

3.2.2.1 Arreglo experimental

Los discos fueron tratados en un reactor de plasma con una fuente de corriente continua pulsada de onda rectificada. La configuración experimental se muestra en la Figura 3.4 a).

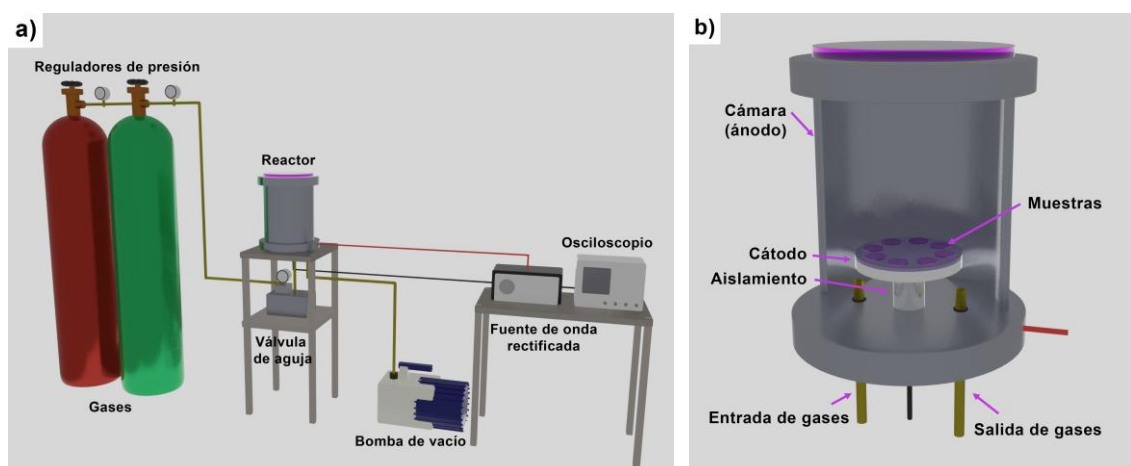


Figura 3.4. a) Arreglo experimental utilizado para los tratamientos de nitruración por plasma. b) Detalle del reactor de plasma.

El reactor consiste en una cámara construida de acero inoxidable que actúa como ánodo. Presenta en su interior un cátodo aislado eléctricamente por medio de un soporte

de vidrio Pyrex. La fuente de energía, responsable de aplicar la diferencia de potencial entre los electrodos para generar el plasma, produce una onda cuadrada cuya frecuencia y ciclo de trabajo (porcentaje de tensión aplicada) son controlables.

Con el objetivo de reducir los efectos de borde, el cátodo está compuesto por dos placas: una conectada a la alimentación sobre la cual se apoyan las muestras (discos), y otra del espesor de las muestras, con cavidades donde se alojan las mismas (Figura 3.4 b)). De esta forma, los discos quedan al mismo nivel que la placa y se desplaza el efecto de borde hacia la parte más externa del soporte, alejado de las probetas. Se logra así un tratamiento más homogéneo al prevenirse las variaciones en la intensidad del campo eléctrico por efecto punta.

La bomba de vacío es mecánica, de tipo paletas rotatorias. Los conductos de entrada y salida de gases están ubicados en la parte inferior de la cámara. Se utilizan válvulas agujas para regular la entrada de gases en la cámara. Dado que el proceso de nitruración es dinámico, requiere la evacuación, por medio de la bomba de vacío, y el ingreso constante de los gases a utilizar. Se utiliza un osciloscopio para medir la tensión aplicada y la intensidad de corriente generada en el plasma y que circula por las muestras. La temperatura del cátodo se mide mediante una termocupla que está en contacto con el mismo.

Los gases utilizados presentan distintos grados de pureza: Argón Ar – grado 4,5 (99,995 % de pureza); Hidrógeno molecular H₂ – Grado 4,8 (99,998 % de pureza); Nitrógeno molecular N₂ 5,0 (99,999 % de pureza).

3.2.2.2 Descripción del proceso

Las muestras fueron tratadas en su condición de recepción sin realizar una etapa previa de pulido. En primer lugar, las muestras fueron sometidas a una limpieza ultrasónica en un baño de alcohol para eliminar cualquier residuo de suciedad. Posteriormente, se colocaron dentro de las cavidades del cátodo. El equipo permite el tratamiento de 8 muestras por lote.

Una vez colocadas las muestras, se llevó a cabo un proceso de vacío durante 24 horas para asegurar la evacuación completa de los gases atmosféricos presentes originalmente en la cámara. La creación de un ambiente de vacío es crucial para evitar la presencia de oxígeno y otros gases que podrían interferir con la formación de la capa nitrurada. La presión base alcanzada fue de alrededor de 0,13 Pa (0,001 Torr). Una vez alcanzada esta presión, se realizó un proceso de *sputtering* (limpieza de óxidos por bombardeo iónico) en una atmósfera de H₂. Se aumentó gradualmente la tensión suministrada hasta alcanzar la ionización. Se aplicó una onda cuadrada, cuyo ciclo de trabajo fue del 60 % y una

frecuencia de 500 Hz. Una vez lograda la descarga *glow*, se mantuvo este plasma durante 10 minutos a una temperatura de aproximadamente 100 °C.

Tras el proceso de *sputtering*, se evacuaron estos gases de la cámara para dar lugar a la atmósfera de tratamiento. La cámara se llenó con nitrógeno e hidrógeno en las proporciones establecidas hasta alcanzarse la presión de trabajo. Se estudiaron dos atmósferas con distintas proporciones de N₂ y H₂ para analizar su influencia en la microestructura obtenida. También se evaluaron distintas temperaturas, con el objetivo de evitar la precipitación del perjudicial nitruro de cromo. No se utilizó ninguna fuente de calentamiento auxiliar, por lo que cada temperatura fue alcanzada utilizando distintos voltajes aplicados. Los parámetros utilizados para los tratamientos se detallan en la Tabla 3.4.

Tabla 3.4. Parámetros utilizados para la nitruración por plasma.

Nitruración por plasma			
Parámetros fijos			
Tiempo	6 h		
Frecuencia	500 Hz		
Presión	530 Pa		
Parámetros variables			
Atmósferas	Voltaje	Densidad de corriente	
75 % N ₂ – 25 % H ₂	400 - 435 V	3,07 – 3,85 mA/cm ²	
25 % N ₂ – 75 % H ₂	478 - 531 V	2,28 – 3,14 mA/cm ²	
Temperaturas			
250 °C	300 °C	350 °C	400 °C

En todo momento, se monitorearon la presión y la temperatura, registrando además valores de tensión y corriente a intervalos regulares, lo que garantizó la repetibilidad. Al finalizar el proceso, se cerraron las válvulas de entrada de gases y, mediante la bomba de vacío, se evacuaron los gases presentes en la cámara. Este procedimiento permitió mantener el vacío hasta el final del tratamiento, asegurando una tasa de enfriamiento gradual y evitando el ingreso de oxígeno, que puede causar la oxidación si las muestras entraran en contacto con la atmósfera a alta temperatura.

Para llevar a cabo los estudios del comportamiento tribológico, se seleccionaron las condiciones de nitruración por plasma que no presentaron precipitación de nitruro de cromo. Esta selección se basa en la importancia de mantener la resistencia a la corrosión de los aceros inoxidables

3.3 CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL

Se caracterizó la microestructura tanto de los materiales en condición de recepción como de los materiales modificados mediante los diferentes tratamientos. A continuación, se describen los procedimientos, equipos y técnicas utilizadas.

3.3.1 Microscopía óptica

Un microscopio óptico permite observar de forma bidimensional la microestructura de un material, generalmente en un rango de aumento que va desde 40X hasta 1000X. Sus componentes principales son: (i) un sistema de iluminación que incluye una fuente de luz y aperturas variables, (ii) una lente objetivo y una lente ocular y (iii) una platina portaobjetos. En la modalidad más común la superficie observada refleja la luz de nuevo hacia el objetivo. Por lo tanto, además de observar las muestras en condición de pulido, se emplean ataques químicos con reactivos adecuados para revelar la disposición y tamaño de los granos, la presencia y morfología de las fases, y los efectos de deformación plástica, entre otras características microestructurales. Dicho revelado de la estructura se basa en la reacción preferencial de los límites de grano o de ciertas fases con los agentes del ataque químico [3].

La observación mediante microscopía óptica se llevó a cabo utilizando un equipo Olympus PME 3 de platina invertida equipado con una cámara CCD (dispositivo de carga acoplada). El proceso de preparación de las muestras siguió las técnicas convencionales de preparación de muestras metalográficas:

1. Se cortaron los materiales en tamaños apropiados mediante una cortadora de precisión de baja velocidad, equipada con disco diamantado. Se utilizó líquido dieléctrico como refrigerante.
2. Cuando fue necesario, los materiales se incluyeron en baquelita utilizando una embutidora metalográfica.
3. Las muestras se desbastaron y pulieron en una pulidora metalográfica, utilizando sucesivos papeles abrasivos de carburo de silicio con granulometría de 60, 120, 320, 600 y 1000, y empleando agua como refrigerante.
4. Utilizando la misma pulidora metalográfica, se llevó a cabo el pulido especular de las muestras mediante el uso de paños con pasta de diamante de 3 μm y 1 μm , empleando propilenglicol como lubricante.

5. Con el objetivo de revelar la microestructura, se realizaron ataques electrolíticos utilizando una solución 50 % HNO₃ – 50 % H₂O (en volumen). El voltaje aplicado fue de 5 V, durante 10 s.

3.3.2 Microscopía electrónica

La microscopía electrónica es una técnica avanzada que utiliza un haz de electrones acelerados para irradiar la muestra. Dado que la longitud de onda de los electrones es mucho menor que la de la luz visible, el microscopio electrónico alcanza una resolución significativamente superior a la del microscopio óptico. Por dicha razón, permite la observación de características a escala nanométrica.

Un microscopio electrónico consiste en una fuente que produce electrones primarios, acelerados mediante una diferencia de potencial. Éstos son dirigidos hacia la muestra por un conjunto de lentes electromagnéticas, situadas en una columna de vacío. Al interactuar con la muestra, los electrones generan una variedad de señales que proveen diferente información sobre el material, tal como se ilustran en la Figura 3.5.

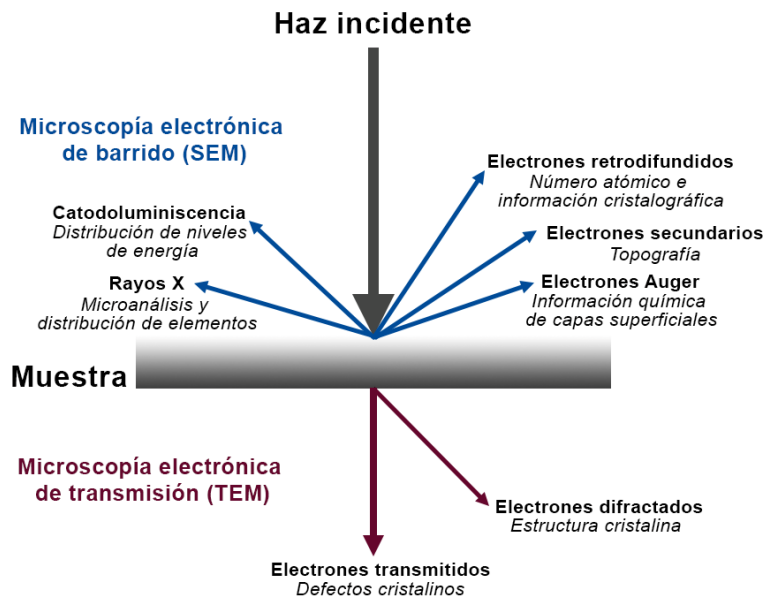


Figura 3.5. Señales obtenidas de la interacción de los electrones con una muestra.

Las señales provenientes de la interacción del haz primario con los átomos de la superficie de la muestra dan origen a la microscopía electrónica de barrido (SEM), mientras que las provenientes de la transmisión del haz dan origen a la microscopía electrónica de transmisión (TEM). Los esquemas de los caminos ópticos para ambos tipos de microscopía electrónica se presentan en la Figura 3.6.

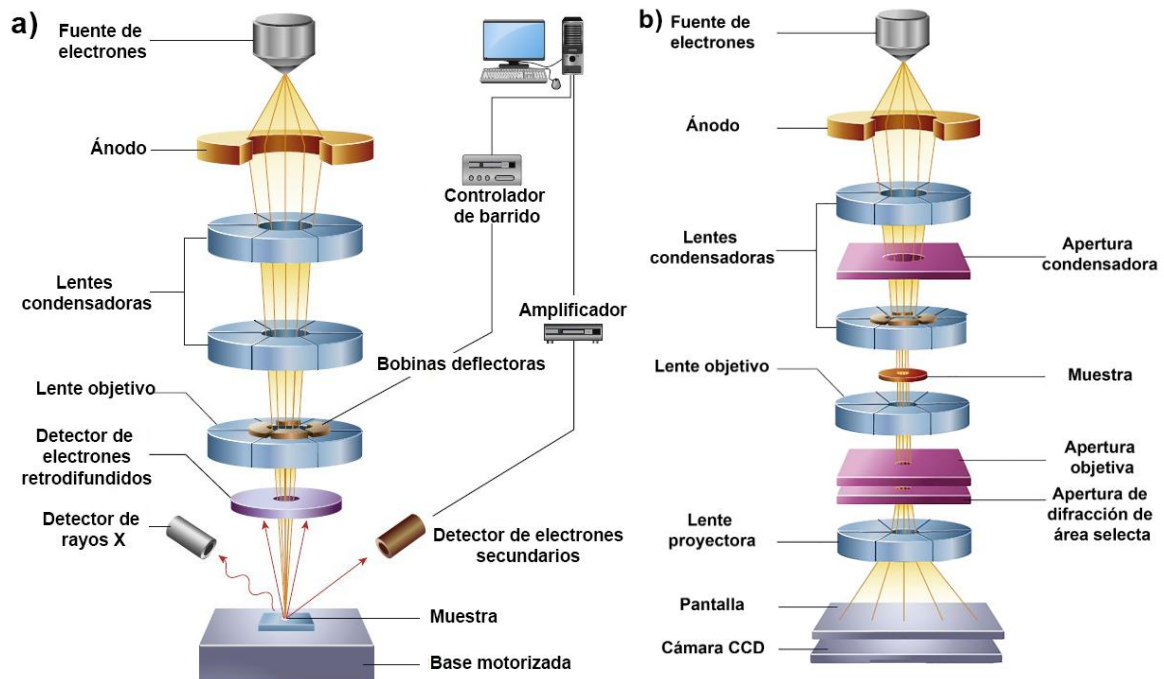


Figura 3.6. Columna óptica de un microscopio electrónico. a) SEM. b) TEM.

(Adaptadas de [4])

3.3.2.1 Microscopía electrónica de barrido

La microscopía SEM permite la obtención de imágenes de alta resolución de la superficie de muestras sólidas. No solo se destaca por sus mayores aumentos y resoluciones, sino también por brindar información detallada sobre la topografía gracias a su mayor profundidad de campo respecto a la microscopía óptica. Las principales señales utilizadas en un SEM son [4,5]:

- Electrones retrodifundidos (*Backscattered Electrons*, BSE): son electrones provenientes del haz primario, que han interactuado elásticamente con los átomos de la muestra, cambiando de dirección. Dado que dicha interacción depende de la masa del átomo, esta señal brinda información sobre el número atómico de los elementos de la superficie.
- Electrones secundarios (*Secondary Electrons*, SE): se liberan debido a la interacción inelástica con el haz primario, son sensibles a la topografía de la superficie y se utilizan para obtener imágenes de alta resolución de la morfología superficial de la muestra.
- Rayos X característicos (*Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*, EDS): se analizan mediante un detector asociado al SEM que permite la identificación y cuantificación de elementos presentes en la muestra, proporcionando información detallada sobre su composición elemental.

En este estudio, se empleó un microscopio Leitz AMR modelo 1000 operado a 20 kV. Se seleccionaron los electrones secundarios como señal para visualizar la topografía de las muestras. Además, se realizaron análisis elementales semicuantitativos mediante EDS para complementar la caracterización detallada de las muestras.

3.3.2.2 Microscopía electrónica de transmisión

La microscopía TEM se basa en las interacciones que sufre un haz de electrones de alta energía al atravesar la muestra. Se trata de una técnica muy potente que comprende varias formas de operación, a través de las cuales se obtiene gran cantidad de información sobre la microestructura, la cristalografía, la presencia de defectos cristalinos, la composición química, entre otros. Debido al limitado poder de penetración de los electrones en las muestras metálicas, las regiones a ser observadas con el TEM deben tener un espesor sólo unos cientos de nanómetros [3]. Por esta razón, se requiere de la preparación de muestras en forma de láminas delgadas.

Al atravesar la muestra, los electrones pueden desviarse respecto del haz transmitido debido a la interacción con defectos cristalinos, tales como dislocaciones, bordes de grano y fallas de apilamiento (Figura 3.7). Los electrones dispersados pueden bloquearse mediante una apertura objetiva (Figura 3.6 b)), de forma que no contribuyen a la imagen final. De este modo, se forma una imagen únicamente a partir de los electrones transmitidos, que dan origen a fondo claro, mientras que aquellas zonas que han desviado el haz se presentan con un contraste más oscuro ya que no llegan los electrones. A este tipo de imagen se las llama “de campo claro” [3,4].

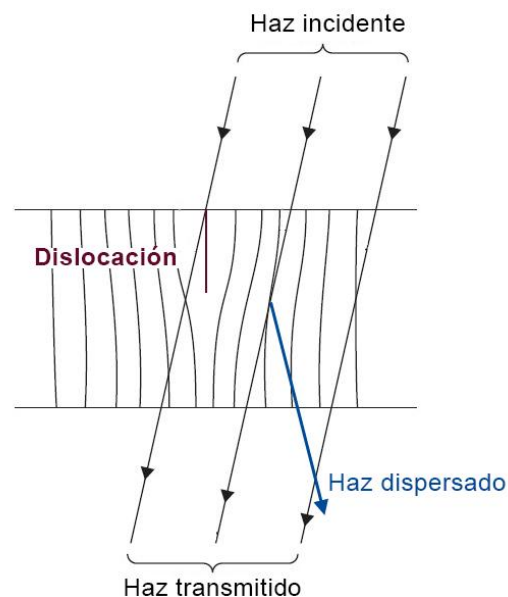


Figura 3.7. Dispersión del haz de electrones debido a la presencia de defectos cristalinos.

Las muestras cristalinas están formadas por una disposición periódica de átomos, cuyo espaciamiento es del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de los electrones. Al interactuar con la muestra, los haces son dispersados en variadas direcciones. En la mayoría de las direcciones, su interferencia resulta en la cancelación y ausencia de haces detectables. Sin embargo, en unas pocas direcciones específicas, se produce la interferencia constructiva y se produce un máximo de intensidad. A este fenómeno se lo denomina difracción. Dicha interferencia constructiva ocurre sólo cuando el ángulo de incidencia y el ángulo de difracción (θ) satisfacen la Ley de Bragg (Ecuación 3.4) y la diferencia de camino óptico entre los haces reflejados por planos cristalinos adyacentes es un múltiplo entero (n) de la longitud de onda del haz incidente (Figura 3.8) [6,7].

$$n\lambda = 2d_{hkl}\text{sen}(\theta) \quad (\text{Ecuación 3.4})$$

Siendo d_{hkl} la distancia interplanar entre los planos de índices hkl y λ la longitud de onda.

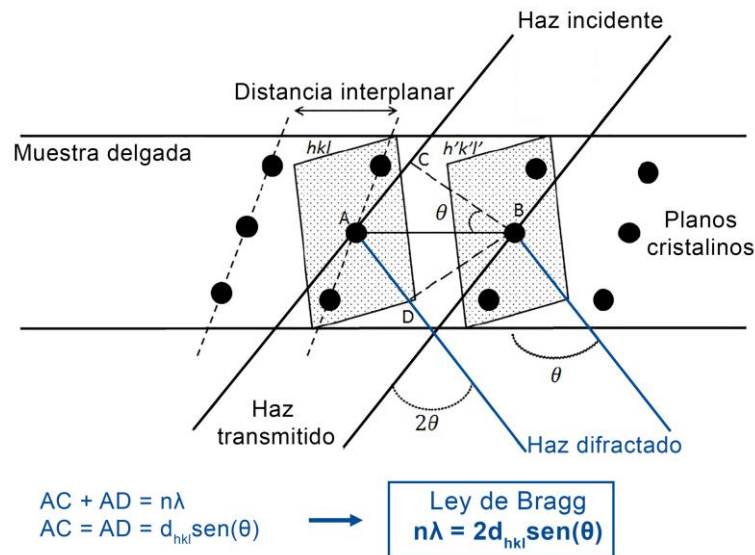


Figura 3.8. Condición de Bragg para la difracción en microscopía TEM. (Adaptada de [7])

Cuando la orientación de un cristal es favorable con respecto al haz incidente, se satisface la Ley de Bragg y los electrones difractados se recolectan para formar un patrón de difracción de electrones. De esta forma, cada punto representa un conjunto de planos cristalinos con una orientación específica. Esto permite determinar la estructura cristalina de la muestra y obtener información cristalográfica, tales como parámetro de red, orientación del cristal en la muestra, relación de orientación entre dos fases coexistentes, entre otras [4,6].

En este trabajo se obtuvieron imágenes de campo claro y sus correspondientes diagramas de difracción utilizando un microscopio TEM JEOL JEM-2100 Plus operado a

200 kV. Se estudiaron los materiales en condición de recepción y en su condición LSP. Las muestras nitruradas no pudieron observarse mediante TEM, debido a que el equipamiento disponible en el instituto no permite la preparación de láminas delgadas partiendo de materiales con una capa superficial de pequeño espesor.

Preparación de muestras para TEM

Las muestras de TEM deben tener regiones de material “transparente” a los electrones a fin de que estos puedan ser transmitidos. Comúnmente estas muestras reciben la denominación de “láminas delgadas”. La instrumentación de los microscopios TEM puede ser muy restrictiva en cuanto a la geometría de la muestra, ya que la mayoría de los portamuestras están diseñados para muestras con un diámetro máximo de 3 mm. Esto se debe al diseño de las lentes electrostáticas a ambos lados de la muestra, que deja un espacio muy restringido para que la muestra sea insertada y maniobrada [4].

La preparación de láminas delgadas para este trabajo se llevó a cabo siguiendo los pasos a continuación:

- 1) Se cortaron secciones de material de 1 mm de espesor, de forma paralela a la superficie, utilizando una cortadora ultralenta con disco de diamante y lubricación con líquido dieléctrico.
- 2) Las rebanadas resultantes se desbastaron utilizando técnicas de pulido metalográfico del lado opuesto a la superficie tratada del material, hasta alcanzar un espesor apenas mayor a 100 μm .
- 3) Se pulieron las superficies del lado de interés, con el único objetivo de remover la rugosidad.
- 4) Se cortaron discos de 3 mm de diámetro con un punzón de precisión.
- 5) Se adelgazó la zona central de los discos mediante la técnica de pulido electrolítico por doble chorro, utilizando un equipo Tenupol-5 de Struers. El electrolito utilizado fue una solución al 10 % en volumen de ácido perclórico en etanol. El voltaje aplicado fue de 20 V y la temperatura utilizada fue $-13\text{ }^{\circ}\text{C}$.

En esta técnica (Figura 3.9), dos chorros de electrolito inciden sobre ambos lados de la muestra, mientras se aplica un voltaje para reducir su espesor. El sistema cuenta con un sensor infrarrojo que, al detectar la presencia de perforaciones detiene el funcionamiento del instrumento. De esta forma, se obtiene una muestra con un pequeño orificio, alrededor del cual se generan zonas de espesores muy bajos (menores a 100 nm) que pueden ser atravesadas por los electrones.

Siguiendo este procedimiento, las regiones observadas corresponden a una profundidad aproximada de 200 μm desde la superficie original del material.



Figura 3.9. Representación esquemática del método de adelgazamiento electrolítico por doble chorro para muestras TEM [8].

3.3.3 Difracción de rayos X

La difracción de rayos X se basa en la Ley de Bragg (Ecuación 3.4), descrita en la Sección 3.3.2.2. Consiste en hacer incidir un haz de rayos X sobre la muestra, de naturaleza cristalina. En este caso el haz no es transmitido por la muestra, sino que interactúa con los planos cristalinos de la superficie (Figura 3.10 a)). Los rayos X difractados por la red cristalina se recogen en un detector (Figura 3.10 b)). Al variar el ángulo de incidencia, se obtiene un patrón de difracción que revela información sobre la estructura cristalina del material. A partir de las características del patrón de difracción se puede obtener una gran cantidad de información. La posición de los picos de difracción, correspondientes a familias de planos cristalinos, permite investigar los parámetros de la red, el grupo espacial, la composición química, las tensiones residuales o el análisis cualitativo de fases. Basándose en la intensidad del pico, se puede obtener información sobre la estructura cristalina (posiciones atómicas, factor de temperatura u ocupación), así como sobre la textura cristalográfica y el análisis cuantitativo de fases. Finalmente, la forma del pico proporciona información sobre la contribución instrumental y sobre las microdeformaciones (defectos de la red cristalina), microtensiones, entre otros [9].

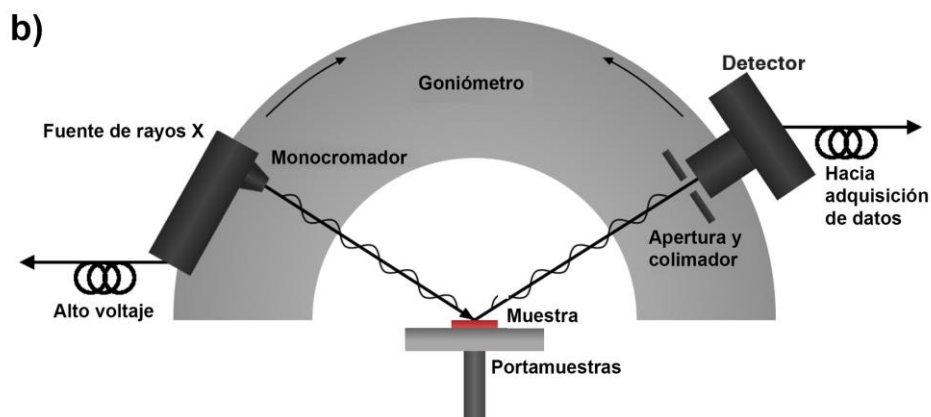
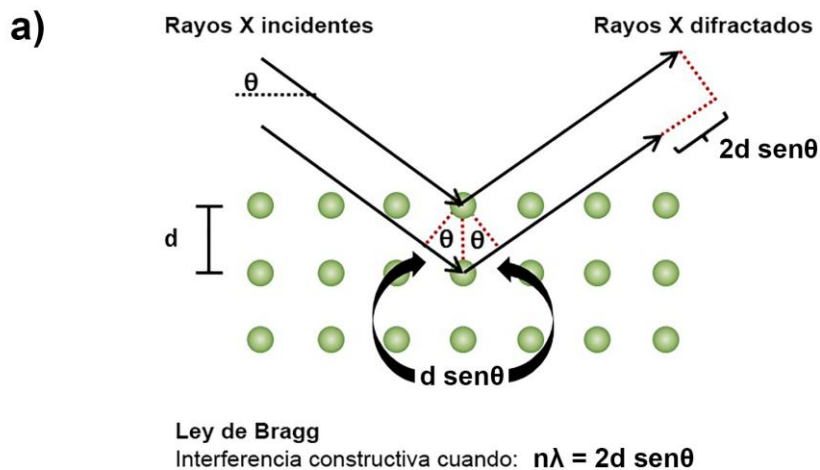


Figura 3.10. a) Representación esquemática del fenómeno de difracción cumpliendo la Ley de Bragg [10]. b) Geometría convencional de un difractómetro de rayos X. [11]

Para esta tesis se realizaron mediciones en un difractómetro Panalytical Empyrean con una geometría Bragg-Brentano (ilustrada en la Figura 3.10 b)). El tubo utilizado provee una radiación Cu-K α y se opera a un voltaje de 40 kV y una corriente de 30 mA. Los datos se adquirieron mediante un escaneo continuo en un rango 2θ que va de 35 a 70°, con un paso de 0,026°. El tiempo de adquisición total es de 1200 s por ángulo, ya que el equipo cuenta con un detector de dos dimensiones.

3.4 MEDICIÓN DE RUGOSIDAD

La rugosidad de una superficie está dada por las irregularidades de una superficie con poco espaciado entre sí. Se caracteriza por picos y valles de amplitud y espaciado variable, ocasionada por los procesos de manufactura a los que haya sido sometida la superficie. La rugosidad no comprende las ondulaciones (irregularidades superficiales con mayor

espaciado que la rugosidad) y los errores de forma (desviaciones macroscópicas y groseras de la forma nominal) [12,13].

La medición de la rugosidad se puede llevar a cabo mediante diversos métodos, siendo la perfilometría de contacto el utilizado en esta tesis. Este método consiste en medir los desplazamientos verticales que se registran cuando un palpador se desliza sobre la superficie a estudiar (Figura 3.11 a)). Los instrumentos empleados para este tipo de estudios constan esencialmente de un palpador con una punta, un mecanismo de avance y un sensor que registra los movimientos verticales. En el proceso de medición, el palpador se apoya sobre la muestra y avanza a lo largo de la superficie, que permanece estacionaria. Durante este movimiento, la punta del palpador detecta las desviaciones de la superficie mediante un transductor, generando así una señal analógica proporcional al movimiento vertical. Posteriormente, esta señal se amplifica y digitaliza para su análisis [12].

Si al momento de medir la rugosidad por este método se tomaran los datos sobre una longitud de medición que abarque también las ondulaciones, se obtendría una lectura errónea. Como se muestra en la Figura 3.11 b), la distancia que se utiliza para medir la rugosidad sin contribuciones de la ondulación se la denomina *cut off* (l_c). Según la norma ISO 4288-1996, bajo la cual se encuentra normalizado el equipo utilizado en esta tesis, los valores de *cut off* son: 0,08; 0,25; 0,8; 2,5 y 8 mm. La mencionada norma establece que los datos deben registrarse a lo largo de cinco veces el *cut off* para obtener valores representativos. A esta longitud se la llama longitud de medición (l_n). Los parámetros de rugosidad obtenidos en cada intervalo l_c se promedian para determinar el valor final del parámetro. Se agregan a la l_n un módulo inicial que permite establecer el *cut off* apropiado según la rugosidad de la superficie, además de otro final para amortiguar las oscilaciones del sistema. De esta forma, la longitud total de medición (l_t) es de siete veces el *cut off*.

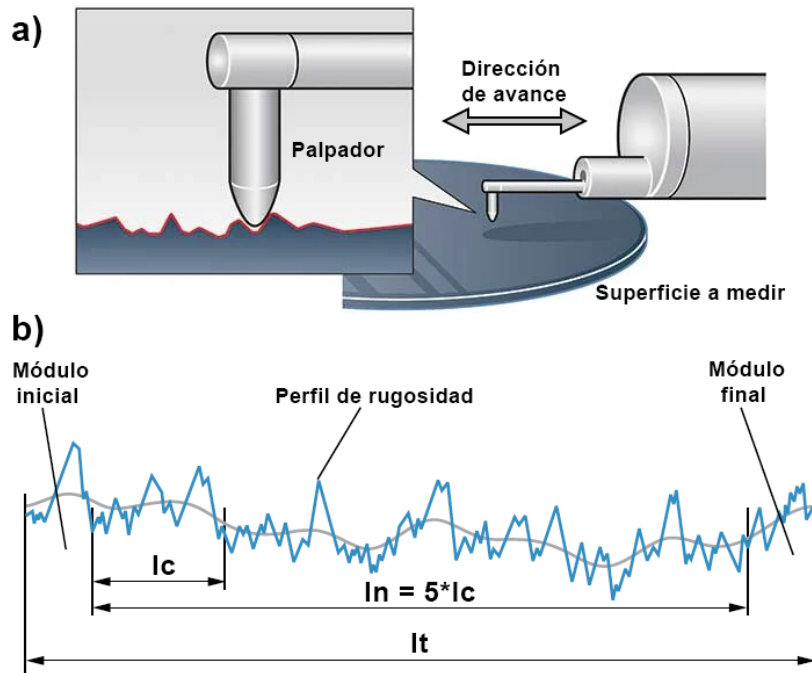


Figura 3.11. a) Esquema de la medición de rugosidad mediante perfilometría de contacto. b) Distancias recorridas por el palpador en la medición de rugosidad.

Para este trabajo se utilizó un rugosímetro Mahr Pocket Surf PS1. Se registran los parámetros R_a (promedio aritmético de los valores absolutos de todos los puntos del perfil), R_q (promedio cuadrático de las desviaciones del perfil de rugosidad desde la línea media) y R_z (promedio entre las alturas de los 5 puntos más altos y los 5 puntos más bajos del perfil). Para cada condición se realizan cinco mediciones en diferentes direcciones y se calcula el promedio aritmético y la desviación estándar de cada parámetro.

3.5 CARACTERIZACIÓN MECÁNICA

3.5.1 Microdureza

En un ensayo de dureza se introduce un penetrador duro de geometría conocida en un material más blando aplicando una carga preestablecida (P). Las dimensiones de la huella resultante se relacionan con un valor de dureza. Éste brinda información sobre la resistencia de un material a la deformación plástica o a la penetración de otro material más duro. En el caso de la microdureza, se utilizan cargas menores a 1 kgf (10 N), lo que produce microindentaciones.

Para el ensayo Vickers, el indentador es un diamante en forma de pirámide de base cuadrada, cuyos lados se unen en el vértice con un ángulo de 136° (Figura 3.12). Tras la indentación, se miden las diagonales de la impronta y se calcula su valor medio (d_v). La dureza Vickers (HV) surge del cociente entre la carga aplicada en el ensayo (P) y la superficie de la impronta (Ecuación 3.5).

$$HV = 1,8544 \frac{P}{d_v^2} \quad (\text{Ecuación 3.5})$$

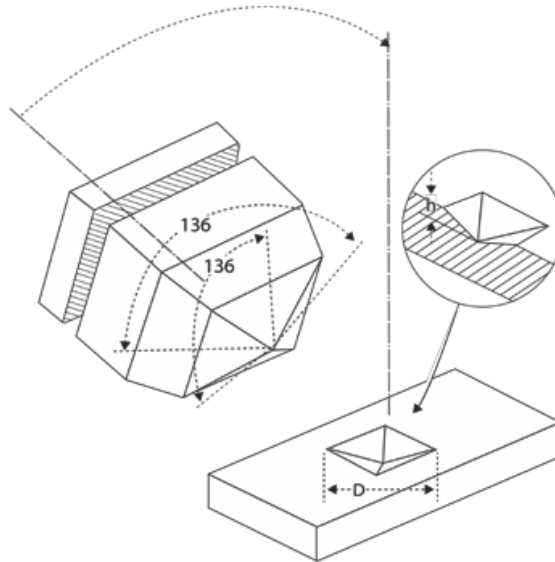


Figura 3.12. Representación esquemática del indentador y la impronta en el ensayo de microdureza Vickers. [14]

El equipo utilizado para la determinación de microdureza es un durómetro Shimadzu HMV-2. En las muestras en condición de recepción y tratadas por LSP, se determinó el perfil de microdureza Vickers en la sección transversal. Debido al reducido tamaño de grano que presentaron los materiales, no se pudieron determinar los valores de microdureza en cada una de las fases. Las muestras se seccionaron en una cortadora de diamante ultralenta, se incluyeron en baquelita y se pulieron siguiendo las técnicas convencionales de preparación de muestras metalográficas. Para una mejor observación de las indentaciones, no se realizaron ataques para revelar la microestructura. La carga utilizada fue 980,1 mN (HV 0,1), aplicada durante 10 s. Las indentaciones se realizaron a 20, 50, 100, 150, 200 y 250 μm de profundidad desde la superficie. Se realizaron diez mediciones en cada profundidad. Luego se calculó el promedio aritmético y la desviación estándar para cada profundidad.

En el caso de las muestras nitruradas, a causa del bajo espesor de la capa nitrurada, no se pudieron obtener valores en el perfil. Por lo tanto, se realizaron determinaciones en la superficie de los materiales en estado de recepción y nitrurados para su comparación. La carga utilizada fue 490,3 mN (HV 0,05), aplicada durante 10 s. Se realizaron diez indentaciones en cada condición. Luego se calculó el promedio aritmético y la desviación estándar. Dado que el acero SAF 2507 presenta una elevada rugosidad tanto en su condición de recepción como nitrurado, se realizó pulido ligero utilizando pasta de diamante

de 6 μm durante 10 minutos para posibilitar la medición de la microdureza en la superficie, preservando la capa nitrurada.

3.5.2 Nanoindentación

La nanoindentación es un método que consiste en la indentación acompañada de la determinación precisa y continua de la carga aplicada y el desplazamiento del penetrador en la superficie de la muestra en función del tiempo. La técnica emplea instrumentos de indentación de carga ultrabaja (sensores y actuadores) de alta resolución. Normalmente se utilizan cargas reducidas, que pueden oscilar entre algunos μN hasta cientos de mN . Los datos de la curva de fuerza frente al desplazamiento del indentador se procesan junto con modelos mecánico-matemáticos, con el objetivo de establecer los valores de dureza y de módulo elástico. Establecer un cero de profundidad adecuado es crucial para una buena evaluación de las propiedades, dado que ésta se basa en la curva fuerza versus desplazamiento del indentador. De esta forma, si el primer contacto del indentador con la muestra no se evalúa correctamente, todos los demás valores de profundidad de contacto serán incorrectos [15,16].

Debido a que los tratamientos de nitruración por plasma deben realizarse a baja temperatura en aceros inoxidable, se obtienen capas nitruradas de bajo espesor, constituidas por fases de solución sólida sobresaturadas de nitrógeno. En estos casos, los ensayos tradicionales presentan limitaciones a la hora de determinar los valores de microdureza a lo largo de un perfil en la profundidad. Así, la nanoindentación se muestra como una técnica adecuada para caracterizar la dureza superficial en estos casos. Sin embargo, la preparación de la muestra puede dar lugar a dificultades para evaluar el endurecimiento ocasionado por el tratamiento superficial, derivadas del corte y pulido mecánico de superficies transversales, normalmente preparadas mediante técnicas metalográficas convencionales [16].

Para esta tesis se intentó la determinación de dureza mediante nanoindentación en el perfil de las muestras tratadas por nitruración por plasma. Las muestras se enviaron para su análisis al Laboratorio de Análisis de Superficies del Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA-CONICET). El equipo utilizado es un Triboindenter Hysitron TI900 (Bruker), equipado con un indentador Berkovich.

Debido a que solo se tiene acceso a los métodos convencionales de preparación de muestras metalográficas, las muestras preparadas a partir de un corte transversal del material nitrurado presentaron redondeo en la zona superficial. Este hecho impidió el correcto análisis de los resultados, debido a la imposibilidad de determinar correctamente el cero en profundidad. Por esta razón, no se presentan los resultados en esta tesis.

3.5.3 Determinación de tensiones residuales

El método de agujero ciego (*hole drilling*) consiste en taladrar un pequeño orificio en la muestra a estudiar. La remoción del material que ocurre al realizar la perforación provoca una redistribución de las tensiones en el material que rodea el orificio (Figura 3.13 a)). Esta redistribución de tensiones, o "relajación", crea deformaciones elásticas localizadas en ese material. Estas deformaciones se miden mediante galgas extensiométricas, que se caracterizan por su precisión, fiabilidad y costo conveniente. Luego se utilizan procedimientos de cálculo especializados para evaluar las tensiones residuales que existían originalmente dentro del agujero a partir de las deformaciones medidas.

El procedimiento de medición comprendió los siguientes pasos (Figura 3.13 b)):

1. Elegir el tipo de roseta de galgas extensiométricas.
2. Preparar la superficie de la probeta para la instalación de la galga.
3. Adherir la roseta de la galga extensiométrica a la muestra.
4. Conectar la roseta al instrumento de medición de la deformación.
5. Alinear y poner a punto la máquina de perforación.
6. Taladrar un orificio en el centro geométrico de la roseta en una serie de incrementos de profundidad predeterminados. Registrar las lecturas de las galgas extensiométricas después de cada incremento de profundidad. Medir el diámetro del agujero perforado.
7. Calcular las tensiones residuales a partir de las deformaciones medidas.

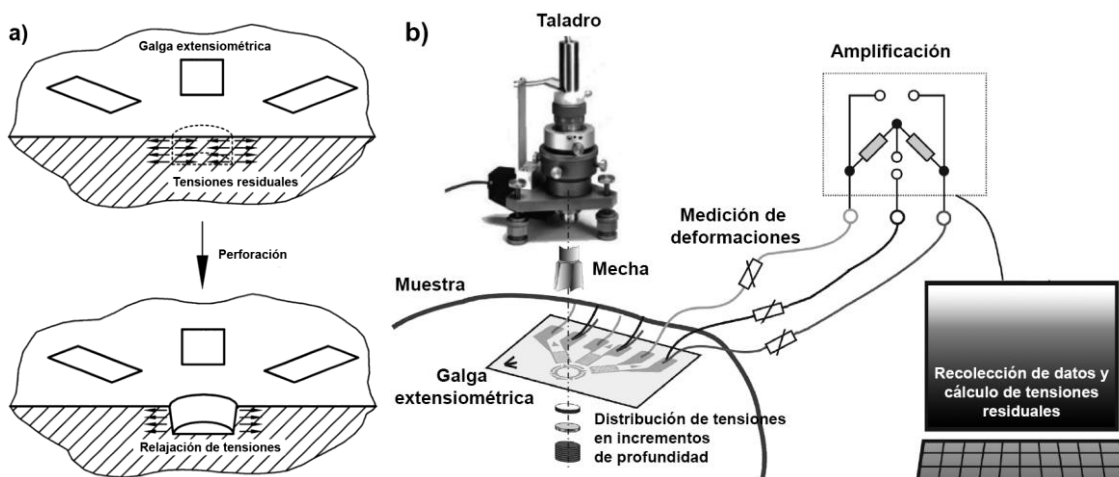


Figura 3.13. a) Representación de la redistribución de tensiones durante la perforación [17]. b) Esquema del método del agujero ciego para la determinación de tensiones residuales. (Adaptado de [18])

Hay dos enfoques principales para el cálculo de tensiones residuales: el método promedio y el método integral. En el método promedio, se mide la deformación local en varios puntos alrededor del agujero y se promedian para obtener una estimación general

de las tensiones residuales, aunque puede perder detalles sobre su distribución real. Por otro lado, el método integral utiliza una función de ajuste teórica para modelar la deformación, integrándola sobre el área alrededor del agujero para calcular directamente las tensiones residuales, ofreciendo así una descripción más detallada, pero requiriendo más tiempo y esfuerzo computacional [19,20].

Las determinaciones de las tensiones residuales se realizaron en las instalaciones del Centro de Ingeniería y Desarrollo Industrial (CIDESI) de Querétaro, México. Estas se llevaron a cabo de acuerdo con la norma ASTM E837-13a [19], en los materiales en condición de recepción y con tratamiento LSPwC. Se emplearon rosetas de galgas extensiométricas tipo CEA-06-062UL-120, con una resistencia de 120Ω y un diámetro de círculo de 5,13 mm. Los ejes de las galgas se orientan en tres direcciones:

- I. Paralelo a la dirección de laminación (RD)
- II. 45° o 135° de la RD
- III. Perpendicular a la RD

Se utilizó el método integral para el cálculo de las tensiones residuales, debido a que presenta mayor precisión respecto al método promedio cuando las tensiones residuales son variables con la profundidad (tal como es el caso de las generadas por los tratamientos LSP) [21].

3.6 RESISTENCIA A LA CORROSIÓN

Cuando un metal se encuentra en un entorno corrosivo, ocurren simultáneamente procesos de oxidación y reducción en su superficie (redox). Las reacciones de corrosión se dividen en reacciones parciales: la oxidación (anódica), que típicamente ocurre en el metal y libera electrones, y la reducción (catódica), que tiene lugar en el electrolito. En este último caso, alguna especie presente en la solución se reduce y toma los electrones provenientes del metal. Cuando ambas reacciones están en equilibrio, el flujo de electrones de cada reacción se iguala y no se observa un flujo neto (corriente eléctrica). La velocidad a la que avanza la corrosión está controlada por este equilibrio entre las reacciones [22].

Dado que la corrosión se produce mediante reacciones electroquímicas, las técnicas basadas en mediciones electroquímicas son ideales para el estudio de los procesos de corrosión. Éstas se llevan a cabo en una celda, que contiene una disposición de tres electrodos en su forma más simple, sumergidos en una solución o electrolito relevante para el caso en estudio [22,23]:

- Electrodo de trabajo (WE): consiste en una muestra del material en estudio, que típicamente se comporta como el cátodo.

- Contraelectrodo (CE): es de un material resistente al ataque del electrolito, como platino o grafito, que cierra el circuito y permite el flujo de la corriente.
- Electrodo de referencia (RE): proporciona un potencial estable frente al electrodo de trabajo. Presenta un comportamiento ideal, no polarizable (su potencial no varía al pasar corriente a través de él).

Todos los electrodos se conectan a un dispositivo llamado potencióstato (Figura 3.14), que permite registrar valores de corriente y potencial, y también aplicar potenciales variables a la muestra metálica de forma controlada (polarización) y medir la corriente que fluye en función de dicho potencial aplicado. En el caso de la celda descrita, el potencial se mide entre el WE y el RE, mientras que la corriente fluye entre el WE y el CE [23].

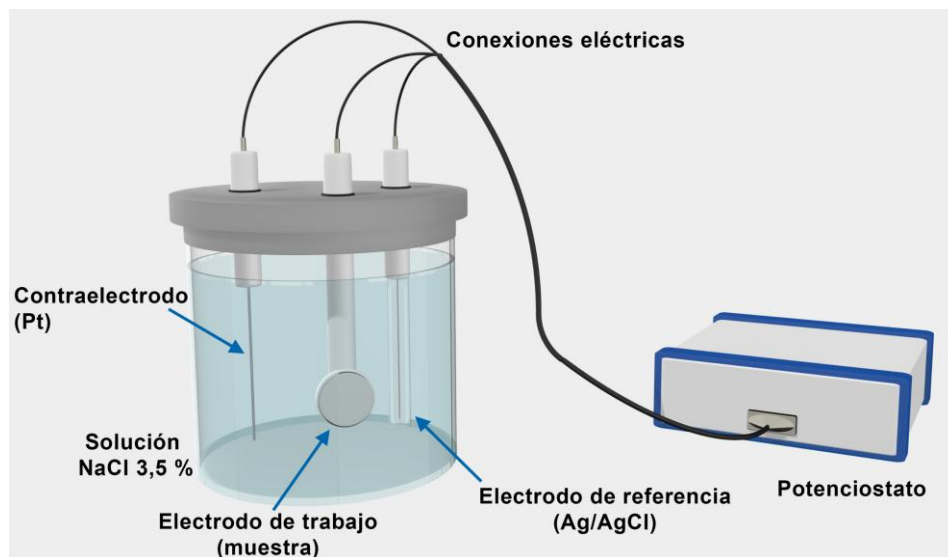


Figura 3.14. Esquema de una celda electroquímica de tres electrodos conectada a un potencióstato.

Antes de proceder con un barrido de polarización, el paso inicial en un experimento electroquímico es la medición del potencial de equilibrio del metal cuando no se aplica corriente ni potencial externo. A este potencial se lo conoce como el potencial de circuito abierto (OCP). El registro del OCP a lo largo del tiempo es un método cualitativo útil para evaluar la estabilidad de la muestra estudiada [22]. Una vez alcanzado un OCP estable, se inicia el barrido de polarización. Con el potencióstato, se aplican potenciales al WE. El barrido puede hacerse en dirección anódica (aumentando el potencial) o catódica (disminuyendo el potencial). A medida que el potencial se aplica, el potencióstato mide la corriente que fluye entre el WE y el CE. Esto da lugar a las curvas de polarización potenciodinámicas, de las cuales se pueden obtener datos como el potencial de corrosión (E_{corr}) y la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) [24].

Debido a que la resistencia a la corrosión de los aceros inoxidable puede verse fuertemente afectada por la precipitación de CrN durante la nitruración, se llevaron a cabo estudios de corrosión comparativos entre los aceros en condición de recepción y nitrurados. Los estudios se realizaron en Instituto de Materiales de Misiones (IMAM, CONICET-UNaM). Se utilizó un potenciostato Gamry Reference 600, junto con una celda electroquímica de tres electrodos, no desaireada. La celda se conformó por un RE de Ag/AgCl, un CE de platino y como electrodo de trabajo se utilizaron las muestras en forma de discos previamente descriptas. Los electrodos se sumergieron en una solución 0,6 M (3,5 % en peso) de NaCl. Se registraron los valores de OCP durante una hora. Luego, el barrido de polarización se inició en 0,2 V por debajo del OCP, a una velocidad de $0,16 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, en sentido anódico.

3.7 COMPORTAMIENTO TRIBOLÓGICO

Uno de los objetivos principales de esta tesis es determinar la influencia de los tratamientos superficiales en el comportamiento tribológico de los DSS. Por esta razón, se realizaron ensayos de rayado (*scratch*) y ensayos *ball-on-disc* en las muestras tratadas superficialmente. Se compararon sus resultados con los de los materiales en condición de recepción.

3.7.1 Ensayos *scratch*

El ensayo de *scratch* es una técnica ampliamente utilizada para evaluar la resistencia a la abrasión de una superficie, basándose en la comparación de las cargas críticas a las que aparecen los fallos. Implica el uso de un indentador que se desliza sobre la superficie, dejando una marca o raya que se analiza posteriormente (Figura 3.15). Durante el ensayo, se registran varios parámetros, como la carga aplicada, la distancia recorrida y el coeficiente de fricción. Luego se analizan los cambios en la superficie del material, como deformaciones, grietas o desprendimientos. Estos datos son fundamentales para determinar la resistencia al rayado del material, su capacidad para resistir fuerzas abrasivas, los mecanismos de deformación o remoción del material y la adhesión de recubrimientos [25].

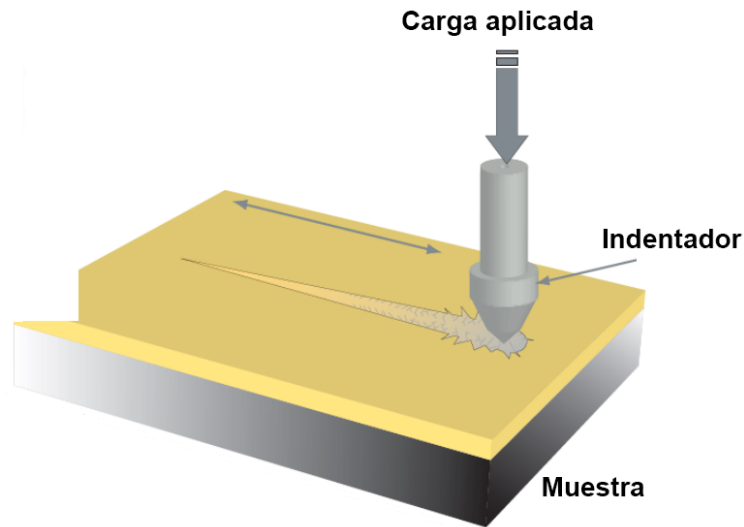


Figura 3.15. Representación esquemática del ensayo *scratch*.

En el caso particular de este estudio, se llevaron a cabo ensayos *scratch* para evaluar la resistencia a la abrasión de los aceros nitrurados respecto de los materiales en estado de recepción. Aunque no se trata de un recubrimiento, la capa nitrurada presenta una interfaz marcada con el material base y es de interés determinar su resistencia. Para ello, los ensayos se realizaron en la modalidad de carga creciente. Esta variante permite observar cómo el material responde a diferentes niveles de carga. Al registrar la carga aplicada en relación con la distancia recorrida y cualquier cambio observable en el coeficiente de fricción y en la superficie del material, se pueden obtener datos detallados sobre su mecanismo de desgaste. Además, se puede determinar la llamada carga crítica (L_c), que representa la carga necesaria para producir una falla o rotura identificable de la capa nitrurada [26].

Los ensayos fueron realizados en el Centro de Desarrollo en Tribología y Tecnología de Superficies (CDTTS) de la Universidad Nacional del Sur (UNS). Se utilizó un tribómetro de ensayo *scratch* construido a medida en el CDTTS. El equipo permite controlar el movimiento en dirección vertical para la indentación, y el desplazamiento horizontal para el rayado. Se encuentra instrumentado para controlar y medir la carga normal aplicada y la fuerza de fricción, permitiendo el registro del coeficiente de fricción. Está equipado con un palpador de diamante con un radio de punta de 200 μm . La configuración experimental para este caso utilizó una carga normal variable de 20 a 70 N, una longitud total de rayado de 5 mm y una velocidad de deslizamiento de 0,1 mm/s. Se testearon muestras de ambos aceros dúplex en condición de recepción y nitrurados.

3.7.1.1 Análisis de la huella scratch

Las huellas obtenidas fueron analizadas en un microscopio confocal Carl Zeiss Smartproof 5, perteneciente al CDTTS de la UNS. Se identificaron los mecanismos de deformación y remoción de material de las muestras y se cuantificó la profundidad residual de los mismos.

La microscopía confocal es una técnica de obtención de imágenes topográficas que tiene gran aplicación en la caracterización de superficies desgastadas. En un microscopio confocal se utilizan aperturas estenopeicas (*pinhole*) que impiden que la luz desenfocada llegue al plano de la imagen. La muestra se ilumina con una fuente de luz colimada, que se enfoca a través de la lente del objetivo para formar un punto en el plano focal. Luego, la luz reflejada se enfoca a través de la misma lente del objetivo y se coloca una apertura *pinhole* en la trayectoria de la luz reflejada (Figura 3.16). Como consecuencia, las imágenes confocales tienen muy buena resolución porque sólo se capta en el detector la luz reflejada en el plano focal de la lente del objetivo. La apertura bloquea la luz procedente de planos fuera del foco, incluidos los haces difractados, reflejados y fluorescentes, de modo que las regiones desenfocadas permanecen oscuras y no pueden contribuir a la imagen. La imagen completa de la muestra se obtiene moviendo la muestra o la fuente de luz en un patrón de barrido determinado en los sentidos laterales, y registrando las señales resultantes. También se realiza un movimiento en la dirección vertical z a intervalos precisos, que permite obtener imágenes de distintos planos focales. De esta manera, se adquieren imágenes ópticas que mantienen el enfoque en una amplia profundidad de campo con información topográfica detallada. Por último, el sistema de microscopía confocal emplea un software analizador de imágenes que reconstruye la imagen tridimensional y permite realizar mediciones cuantitativas de la topografía superficial, tanto en dimensiones laterales como verticales [25,27].

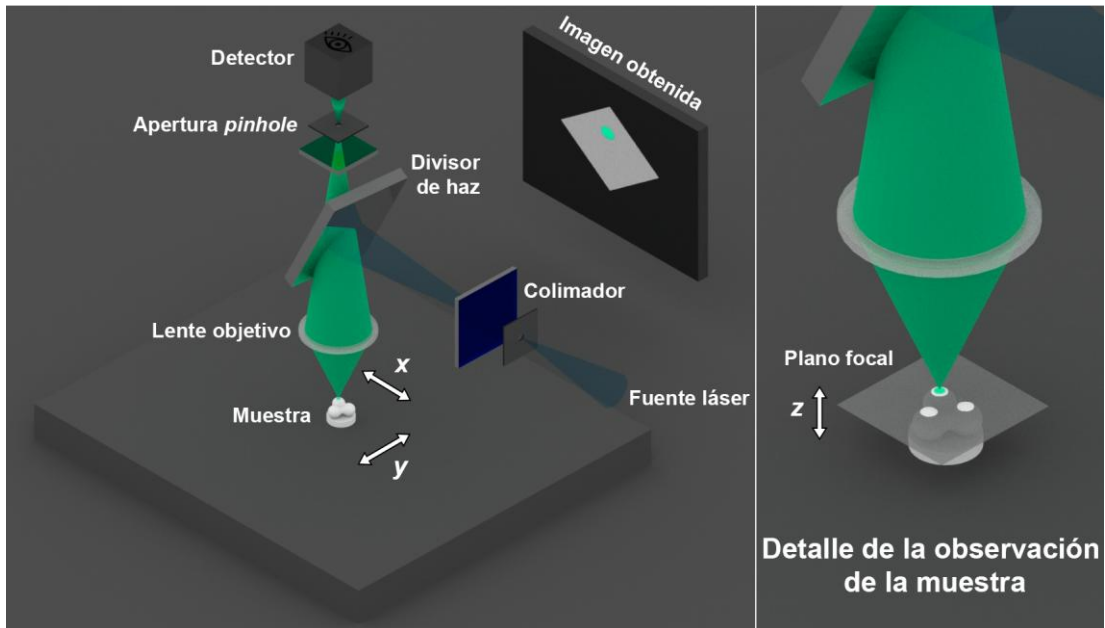


Figura 3.16. Representación esquemática de la microscopía confocal láser [28].

3.7.2 Ensayos *ball-on-disc*

3.7.2.1 Tribómetro y condiciones de ensayo

Los ensayos *ball-on-disc* (bola sobre disco) se utilizan para evaluar la resistencia al desgaste y la fricción de materiales en condiciones de contacto deslizante. Este método permite estudiar el desempeño de lubricantes, recubrimientos y materiales. En este ensayo, una muestra en forma de disco se hace girar a una velocidad constante. Una bola, en general de otro material más duro, se presiona contra la superficie del disco con una carga determinada. Durante el ensayo, la bola se desliza sin rodar sobre la superficie del disco, generando fricción y desgaste (Figura 3.17).



Figura 3.17. Representación esquemática del ensayo *ball-on-disc*.

Para esta tesis se utilizó un tribómetro Wazau TRM 60. Sus componentes mecánicos principales se detallan en la Figura 3.18. El equipo cuenta con un sistema de control compuesto por módulos dedicados a la adquisición de datos, el control del motor, el registro de la fuerza normal entre las superficies y la medición del torque asociado a las fuerzas tangenciales. Estos datos son procesados posteriormente por el software del sistema, que calcula el coeficiente de fricción. También presenta un sensor de desplazamiento vertical, que registra este parámetro a medida que el ensayo avanza. Los ensayos *ball-on-disc*, al utilizar una bola como contraparte, tienen como ventaja facilitar la alineación, ya que el contacto siempre inicia en un punto. En otro tipo de contactos deslizantes, la distribución de carga puede no ser uniforme y en consecuencia afectar la precisión de los resultados [29].

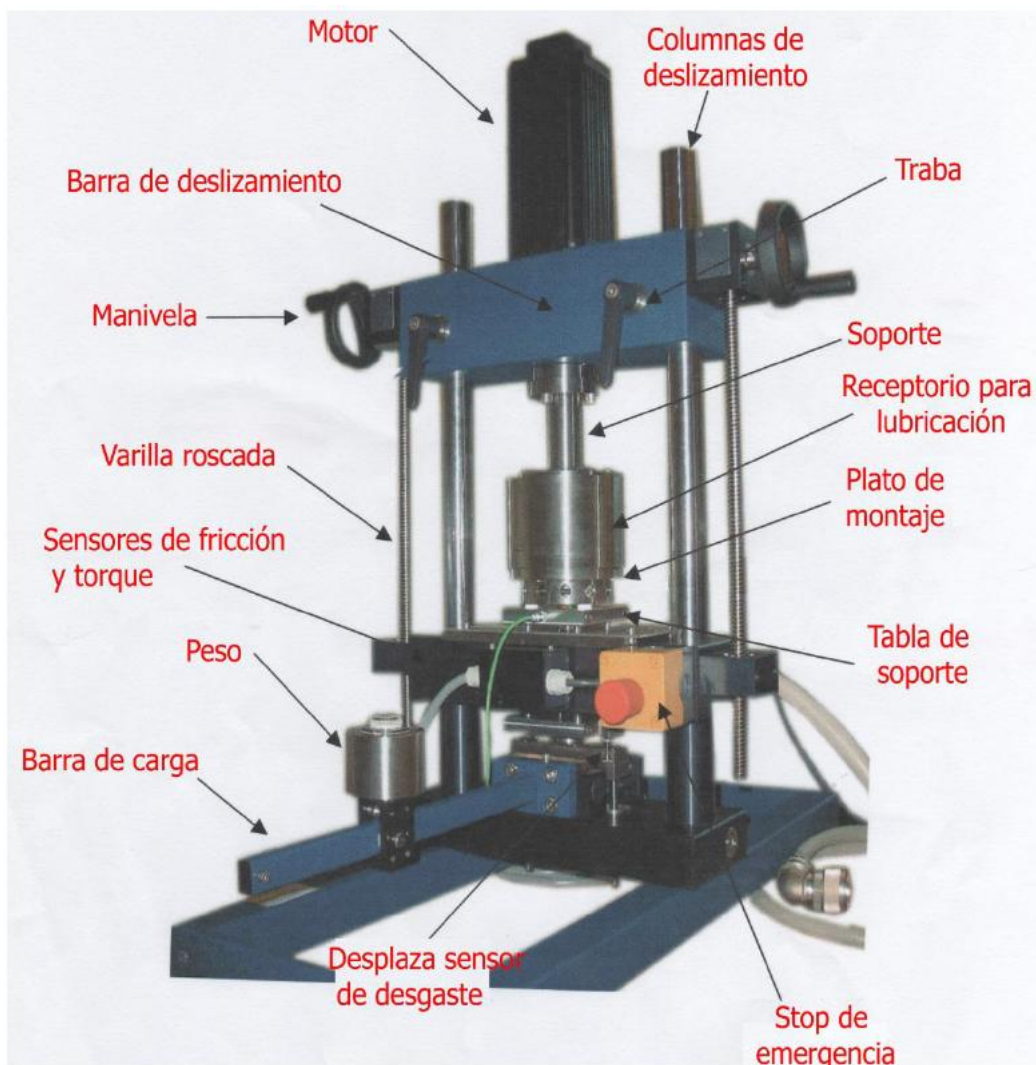


Figura 3.18. Componentes mecánicos del tribómetro Wazau TMR 60.

Los ensayos se realizaron sin lubricación, utilizando discos de los materiales estudiados, tanto en condición de recepción como luego de los tratamientos superficiales. Como

contraparte, se utilizaron bolas de óxido de aluminio (Al_2O_3) de 10 mm de diámetro. Estas se seleccionaron debido a que resultan relativamente estables químicamente y a su dureza, notablemente superior en comparación a la de los aceros. Los discos y la contraparte fueron lavadas con ultrasonido antes de los ensayos. La velocidad en todos los casos fue de 0,035 m/s. Los ensayos se realizaron hasta distancias deslizadas de 20, 100, 500 y 1000 m. La adquisición de datos se realizó mediante un módulo multifuncional a una frecuencia de medición de 0,2 Hz.

En el caso de los materiales nitrurados, la carga utilizada fue de 10 N. La elección de esta carga se debe al bajo espesor de las capas obtenidas. Por otra parte, las muestras tratadas con LSP fueron ensayadas con cargas de 20 N. Esto se fundamenta en que las máximas tensiones residuales de compresión inducidas por el tratamiento se obtienen a una profundidad de unos cientos de micrómetros, que deben alcanzarse con la bola para evaluar la influencia del tratamiento en el comportamiento tribológico. A fin de estimar la profundidad alcanzada durante el ensayo, se consideró el desplazamiento vertical detectado por el tribómetro.

A lo largo de los experimentos, las condiciones ambientales del laboratorio se mantuvieron bajo control, manteniendo una temperatura de 25 °C y una humedad relativa en el rango entre 30 y 50 %. Para garantizar la repetibilidad, cada prueba se realizó tres veces.

3.7.2.2 Cuantificación del desgaste

La medición del desgaste a intervalos definidos para obtener información sobre la evolución del mismo (para investigar el *running-in*, el avance de la tasa de desgaste, etc.) requiere detener el ensayo y retirar los triboelementos para limpiarlos y analizarlos. Este proceso modifica las características del contacto si se retoma el ensayo. También se altera la presencia de *debris* en la región de contacto, ya que en general se eliminan para realizar el pesaje, alterándose significativamente los resultados de la prueba [12]. Por esta razón, se eligieron distintas distancias de ensayo en esta tesis (Sección 3.7.2.1). Según la magnitud del desgaste, se seleccionó un método apropiado para su cuantificación.

- **Pérdida de masa:** es un método sencillo y ampliamente utilizado. Consiste en determinar el desgaste a partir del pesaje de los discos antes y después del ensayo. En este trabajo, se cuantificó el desgaste de los materiales en condición de recepción y tratados con LSP por este método. Se utilizó una balanza digital analítica con resolución 0,0001 g. Las muestras fueron lavadas en un baño ultrasónico por 30 minutos, secadas y luego pesadas antes y después de cada ensayo. Luego, se calculó la diferencia de masa y mediante la Ecuación 3.6 se calculó el volumen desgastado.

Las densidades corresponden a las medidas para cada material por el método de Arquímedes (Tabla 3.2).

$$V_D = \frac{m_D}{\rho_M} \quad \text{(Ecuación 3.6)}$$

Dado que la pérdida de masa puede estar cerca o incluso dentro de los límites de resolución de la balanza, la sensibilidad de este método para la cuantificación del desgaste es relativamente baja. Resulta entonces aplicable sólo cuando el desgaste es lo suficientemente alto, es decir, cuando la pérdida de masa es significativa [27].

- **Pérdida de volumen:** es un método apropiado para cuantificar el desgaste leve, como en las muestras nitruradas. Este método se basa en la comparación de las características topográficas del material antes y después del ensayo [12]. A tal fin, se desarrolló un procedimiento utilizando el microscopio confocal Carl Zeiss Smartproof 5, descrito en la sección 3.7.1.1. Éste consiste en la medición de una serie de 20 perfiles en distintas regiones de cada huella, de los que se extrajeron las curvas envolventes para definir el perfil original y el de la huella. En el caso del SAF 2507, de elevada rugosidad, se extrajo la envolvente superior. Para el LDX 2101, se extrajo la envolvente media. La superficie desgastada se calculó integrando las curvas que representaban estos perfiles. Luego, se calculó el volumen desgastado con la Ecuación 3.7.

$$V_D = 2\pi A \left(\frac{R_e + R_i}{2} \right) \quad \text{Ecuación 3.7.}$$

Donde A representa el área entre los perfiles original y de la huella, R_e el radio exterior de la huella y R_i el radio interior de la huella.

Una vez obtenidos los volúmenes desgastados según cada método, se calculó la tasa de desgaste específica k , según la Ecuación 3.8 [27].

$$k = \frac{V_D}{LN} \quad \text{Ecuación 3.8}$$

donde V_D es la pérdida de volumen (mm^3), L es la distancia deslizada (m) y N es la carga normal aplicada (N).

3.7.2.3 Caracterización de las huellas de desgaste

Con el objetivo de determinar los mecanismos de desgaste involucrados, las huellas de desgaste resultantes de cada ensayo se observaron en el microscopio SEM y se realizaron microanálisis por EDS en zonas de interés, según lo descrito en la Sección 3.3.2. Estas

caracterizaciones se realizaron en el centro de la huella de desgaste para garantizar la máxima distancia deslizada en cada caso.

3.7.2.4 Determinación de fases en las huellas de desgaste

La deformación plástica generada por los ensayos de desgaste puede inducir la transformación martensítica en los materiales evaluados (Sección 2.1.3.2). Por ello, las fases presentes tras los ensayos se analizaron mediante difracción de rayos X (Sección 3.3.3).

Para estas mediciones se utilizó un difractómetro Philips X'Pert Pro, equipado con una óptica ajustable que permite configurar las aperturas y obtener un spot lo suficientemente pequeño para irradiar específicamente el área de las huellas. El equipo utiliza radiación Cu-K α , operando a 40 kV y 30 mA, y cuenta con un detector puntual. Los datos se tomaron en un escaneo continuo, en un rango de 2θ entre 40° y 85° . El paso fue de $0,02^\circ$ y el tiempo de permanencia por punto fue de 2 s.

3.7.2.5 Determinación de tensiones residuales en las huellas de desgaste

Dado que uno de los efectos del tratamiento LSPwC es la inducción de tensiones residuales, se llevaron a cabo mediciones de estas tensiones en las huellas de desgaste de los materiales tanto en su estado de recepción como tratados con LSPwC. En particular, las determinaciones se realizaron luego de los ensayos hasta 500 m deslizados. El objetivo de este análisis fue evaluar la posible inducción de nuevas tensiones residuales o la relajación de las inducidas por el tratamiento debido al ensayo. A su vez, se estudió el estado de tensiones fuera de las áreas afectadas por el ensayo. Para una comparación certera, se realizó el pulido de estas áreas hasta alcanzar la misma profundidad que la de las huellas. En este sentido, se llevaron a cabo etapas iniciales de pulido metalográfico con papeles abrasivos de granulometría decreciente, seguida por una etapa de pulido con pasta de diamante. Por último, se realizó un pulido electrolítico por inmersión para eliminar capas superficiales que pudieran haber sido afectadas por el pulido mecánico, el cual puede inducir tensiones adicionales. Esta etapa fue realizada en una solución al 10 % en volumen de ácido perclórico en etanol, a una temperatura de -40°C para evitar el picado del material, aplicando una corriente de 400 mA.

Las tensiones residuales fueron determinadas mediante difracción de rayos X (Sección 3.3.3). Cuando existen tensiones residuales en el material, los planos cristalinos se comprimen o expanden, por lo que la distancia interplanar d_{hkl} cambia. En consecuencia, según la Ley de Bragg (Ecuación 3.4), el ángulo de difracción θ varía y el pico de difracción se desplaza. La magnitud de dicho desplazamiento puede relacionarse con la magnitud de

las tensiones residuales [31]. Para llevar a cabo la medición, la superficie se irradia a diferentes ángulos de incidencia ψ , lo que se consigue inclinando la muestra, y se mide la posición de los picos de difracción en diferentes direcciones. Posteriormente, se grafica la distancia d_{hkl} en función de $\sin^2\psi$. Estos datos se ajustan mediante una regresión lineal, y la pendiente de la recta obtenida es directamente proporcional a las tensiones residuales, teniendo en cuenta las propiedades elásticas de la fase investigada para los planos hkl considerados [9]. La relación entre la distancia interplanar y las tensiones residuales puede expresarse en base a la ecuación de la red deformada (Ecuación 3.9).

$$\frac{(d - d_0)}{d_0} = \frac{\sigma}{E} \sin^2 \psi + \frac{2\tau \sin \psi \cos \psi}{E(1 + \nu)} \quad \text{Ecuación 3.9}$$

Donde d es la distancia interplanar medida, d_0 es la distancia interplanar sin tensiones, σ es la tensión residual, E es el módulo de Young (211 MPa), ψ es el ángulo de inclinación, ν es el coeficiente de Poisson (0,3) y τ es la tensión de corte. En esta ecuación, el segundo término representa la contribución de las tensiones de corte τ a la deformación de la red cristalina. La presencia de este término indica que, además de las tensiones normales, las tensiones de corte también pueden influir en la distancia interplanar medida.

El estudio de tensiones se llevó a cabo usando un difractómetro Stresstech Xstress 3000 G2, instalado en el laboratorio TERO del Edificio LAHN en el Centro Atómico Bariloche, perteneciente a la Comisión Nacional de Energía Atómica (CAB-CNEA). Se utilizó un tubo de rayos X que genera radiación Cr-K α , operado con un voltaje de 30 kV y una corriente de 9 mA. Para la fase ferrita, se midió y analizó el pico correspondiente a los planos (211), mientras que para la austenita se empleó el (220). Las mediciones fueron realizadas variando el ángulo de inclinación ψ entre -32 y 42°. Se obtuvieron difractogramas en cuatro puntos diferentes en cada huella, y en cada punto se realizaron dos mediciones: una en la dirección paralela y otra en la dirección perpendicular a la dirección de laminación. Los resultados obtenidos en cada orientación se agruparon para calcular los promedios y las desviaciones estándar. De igual manera, se realizaron determinaciones en ambas direcciones en los puntos exteriores a las huellas.

REFERENCIAS DEL CAPÍTULO

- [1] Asociación Española de Normalizaciones, UNE-EN 10088-2:2015. Aceros inoxidables. Parte 2: Condiciones técnicas de suministro para chapas y bandas de acero resistentes a la corrosión para usos generales., (2015).
- [2] D. Cochrane, M. Henzel, Guide to Stainless Steel Finishes, 3rd Edition, 2005.

- [3] R.E. Smallman, A.H.W. Ngan, Characterization and Analysis, in: Modern Physical Metallurgy, Elsevier, 2014: pp. 159–250. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-098204-5.00005-5>.
- [4] B.J. Inkson, Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) for materials characterization, in: Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods, Elsevier, 2016: pp. 17–43. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100040-3.00002-X>.
- [5] A. Ali, N. Zhang, R.M. Santos, Mineral Characterization Using Scanning Electron Microscopy (SEM): A Review of the Fundamentals, Advancements, and Research Directions, Applied Sciences 13 (2023) 12600. <https://doi.org/10.3390/app132312600>.
- [6] ASM Handbook. Vol 10: Materials Characterization, ASM International, 2019. <https://doi.org/10.31399/asm.hb.v10.9781627082136>.
- [7] M.A. Asadabad, M.J. Eskandari, Electron Diffraction, in: Modern Electron Microscopy in Physical and Life Sciences, InTech, 2016. <https://doi.org/10.5772/61781>.
- [8] H.K. ZHANG, F. LONG, Z. YAO, M.R. DAYMOND, Novel techniques of preparing TEM samples for characterization of irradiation damage, J Microsc 252 (2013) 251–257. <https://doi.org/10.1111/jmi.12085>.
- [9] J. Epp, X-ray diffraction (XRD) techniques for materials characterization, in: Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods, Elsevier, 2016: pp. 81–124. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100040-3.00004-3>.
- [10] I. Hren, S. Michna, J. Svobodova, L. Michnova, L. Benes, Analysis of the defects occurrence on the functional surfaces of individual mould segments for the tyre production from AlSi7Mg0.3Sr, Proc Inst Mech Eng C J Mech Eng Sci 234 (2020) 3474–3483. <https://doi.org/10.1177/0954406220916479>.
- [11] P. Whiteside, J. Chininis, H. Hunt, Techniques and Challenges for Characterizing Metal Thin Films with Applications in Photonics, Coatings 6 (2016) 35. <https://doi.org/10.3390/coatings6030035>.
- [12] B. Bhushan, Modern Tribology Handbook, Two Volume Set, CRC Press, 2000. <https://doi.org/10.1201/9780849377877>.
- [13] J.B.P. Williamson, CRC Handbook of Lubrication (Theory and Practice of Tribology), Volume II, Theory and Design, CRC Press, 1984.

- [14] ASM Handbook. Vol 08: Mechanical Testing and Evaluation, 10th ed., ASM International, 2000. <https://doi.org/10.31399/asm.hb.v08.9781627081764>.
- [15] E. Gdoutos, M. Konsta-Gdoutos, Mechanical Testing of Materials, Springer Nature Switzerland, Cham, 2024. <https://doi.org/10.1007/978-3-031-45990-0>.
- [16] S.F. Brunatto, C.M. Lepienski, Nanoindentation Applied to DC Plasma Nitrided Parts, in: Applied Nanoindentation in Advanced Materials, Wiley, 2017: pp. 157–182. <https://doi.org/10.1002/9781119084501.ch7>.
- [17] D. Halabuk, T. Návrat, Universal Procedure for Correction of Plasticity Effect in Hole-Drilling Uniform Residual Stress Measurement, *Exp Mech* 62 (2022) 1267–1287. <https://doi.org/10.1007/s11340-022-00869-z>.
- [18] A. Nau, B. Scholtes, M. Rohleder, J. Nobre, Application of the Hole Drilling Method for Residual Stress Analyses in Components made of Polycarbonate, *Zeitschrift Kunststofftechnik / Journal of Plastics Technology* 7 (2011). www.plasticseng.com, www.kunststofftech.com.
- [19] ASTM International, ASTM E837-13a. Standard Test Method for Determining Residual Stresses by the Hole-Drilling Strain-Gage Method, Book of Standards Volume: 03.01 (2020).
- [20] G.S. Schajer, P.S. Whitehead, Hole-Drilling Method for Measuring Residual Stresses, *Synthesis SEM Lectures on Experimental Mechanics* 1 (2018) 1–186. <https://doi.org/10.2200/S00818ED1V01Y201712SEM001>.
- [21] L. Ruiz de Lara de Luis, Desarrollo de métodos para la evaluación integrada de propiedades mecánicas y superficiales inducidas en materiales metálicos mediante tratamiento superficial por ondas de choque generadas por láser, Universidad Politécnica de Madrid, 2015. <https://doi.org/10.20868/UPM.thesis.39682>.
- [22] B.N. Popov, Basics of Corrosion Measurements, in: *Corrosion Engineering*, Elsevier, 2015: pp. 181–237. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-62722-3.00005-7>.
- [23] Y.S. Choudhary, L. Jothi, G. Nageswaran, Electrochemical Characterization, in: *Spectroscopic Methods for Nanomaterials Characterization*, Elsevier, 2017: pp. 19–54. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-46140-5.00002-9>.
- [24] S.D. Cramer, B.S. Covino, eds., ASM Handbook. Vol 13A: Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection, ASM International, 2003. <https://doi.org/10.31399/asm.hb.v13a.9781627081825>.

- [25] ASM Handbook. Vol 18: Friction, Lubrication and Wear Technology , ASM International, 1992.
- [26] N.M. Jennett, S. Owen-Jones, The Scratch Test: Calibration, Verification and the Use of a Certified Reference Material Measurement Good Practice Guide, 2002. www.npl.co.uk.
- [27] H. Czichos, T. Saito, L. Smith, eds., Springer Handbook of Materials Measurement Methods, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2006. <https://doi.org/10.1007/978-3-540-30300-8>.
- [28] J. Bobroff, F. Bouquet, Physics Reimagined, Laboratoire de Physique Des Solides, Université Paris Sud and CNRS (n.d.). <https://toutestquantique.fr/en/fluorescent-and-confocal/> (accessed March 21, 2024).
- [29] P.J. Blau, Friction Science and Technology, CRC Press, 2008. <https://doi.org/10.1201/9781420054101>.
- [30] D. San-Martin, C. Celada-Casero, J. Vivas, C. Capdevila, Stainless Steels, in: High-Performance Ferrous Alloys, Springer International Publishing, Cham, 2021: pp. 459–566. https://doi.org/10.1007/978-3-030-53825-5_11.
- [31] J. GUO, H. FU, B. PAN, R. KANG, Recent progress of residual stress measurement methods: A review, Chinese Journal of Aeronautics 34 (2021) 54–78. <https://doi.org/10.1016/j.cja.2019.10.010>.

Capítulo 4

Efectos del *laser shock processing* en la microestructura y el comportamiento tribológico

En este capítulo se presentan los resultados de la caracterización y del análisis de la respuesta tribológica de los aceros SAF 2507 y LDX 2101 tratados mediante *laser shock processing without coating* (LSPwC) en comparación con los materiales en estado de recepción. Se llevó a cabo una caracterización exhaustiva de los materiales en estado de recepción y después del tratamiento LSPwC, empleando diversas técnicas.

Los resultados indican que el tratamiento genera modificaciones únicamente en el perfil de tensiones residuales en el acero SAF 2507, mientras que en el LDX 2101 se observan variaciones microestructurales, en la rugosidad y en la microdureza, como así también en las tensiones residuales de compresión.

Además, se discuten los resultados de los ensayos *ball-on-disc*, realizados con una carga normal de 20 N, analizando tanto el comportamiento del coeficiente de fricción como los mecanismos de desgaste involucrados.

Los resultados de este capítulo fueron presentados en un congreso de alcance internacional.

J. Dib, R. Strubbia, S. Hereñú, Comportamiento Tribológico de Acero Inoxidable Duplex 2507 Tratado con Laser Shock Processing, 20° Congreso Internacional de Materiales SAM-CONAMET 2022, Mar del Plata, Argentina (2022).

4.1 ACERO SAF 2507

4.1.1 Caracterización microestructural

La Figura 4.1 muestra las micrografías SEM de la superficie del acero SAF 2507 en su condición de recepción (AR) y tras el tratamiento de *laser shock processing* sin recubrimiento (LSPwC). En la muestra AR (Figura 4.1 a)), se observa una superficie irregular, donde no se distinguen granos ni fases, lo cual es consistente con los procesos de descascarillado mecánico y posterior decapado químico que recibe el material durante el proceso de fabricación (Sección 3.1). Por otra parte, la superficie de la muestra LSPwC (Figura 4.1 b)) presenta una apariencia diferente, con signos de oxidación, porosidad y resolidificación. Estas características son consistentes con los efectos térmicos provocados por la realización del tratamiento láser sin el uso de capa protectora. De esta manera, el láser interactúa directamente con la superficie. Como resultado, esta queda expuesta a altas temperaturas que provocan su fusión y resolidificación, acompañadas de la oxidación de la capa superficial [1,2]. Este hecho fue corroborado mediante el análisis semicuantitativo por EDS (Tabla 4.1). El área donde se determinó la composición química es la abarcada por las micrografías mostradas en la Figura 4.1.

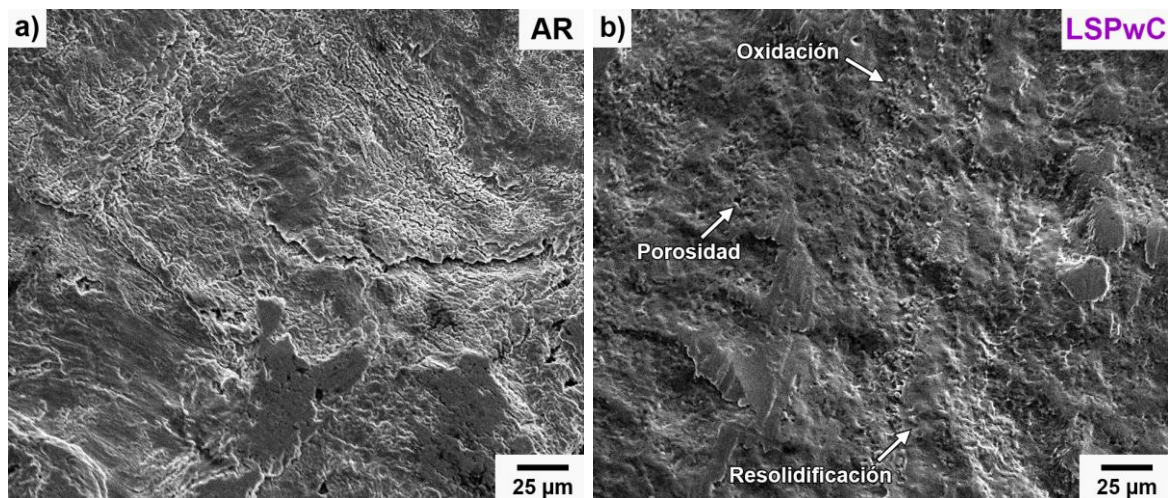


Figura 4.1. Micrografías SEM de la superficie del acero SAF 2507. a) AR. b) LSPwC.

Tabla 4.1. Análisis EDS en la superficie del SAF 2507 en condición AR y LSPwC (% en peso).

	O	Cr	Ni	Mo	Si	Mn	Fe
AR	1,9	20,0	7,9	3,1	0,2	0,4	66,5
LSPwC	12,0	22,7	6,2	3,2	0,5	0,7	54,7

La Figura 4.2 muestra los difractogramas del material en condición AR y LSPwC. En primer lugar, puede observarse que luego del tratamiento se detectan picos de óxido de hierro Fe_3O_4 , consistentes con la oxidación de la superficie previamente descrita. La presencia de este óxido ha sido reportada luego del tratamiento LSPwC en otros aceros inoxidables dúplex [3,4]. Otro aspecto a destacar es el incremento en la intensidad relativa de los picos correspondientes a la fase ferrita (α) en comparación con los picos de la fase austenita (γ) tras el tratamiento LSPwC. Estos resultados indican un aumento en la proporción de ferrita en el material tratado, posiblemente atribuido a la alta velocidad de resolidificación del material fundido debido a los impactos láser. En este sentido, se ha demostrado que, en aceros inoxidables con una relación relativamente alta de Cr/Ni en su composición (como en los DSS), el contenido de ferrita aumenta con la velocidad de solidificación [5]. Esto se debe a que la solidificación primaria de estas aleaciones se produce en la fase ferrítica, y un enfriamiento rápido inhibe la transformación en estado sólido de ferrita a austenita [5,6].

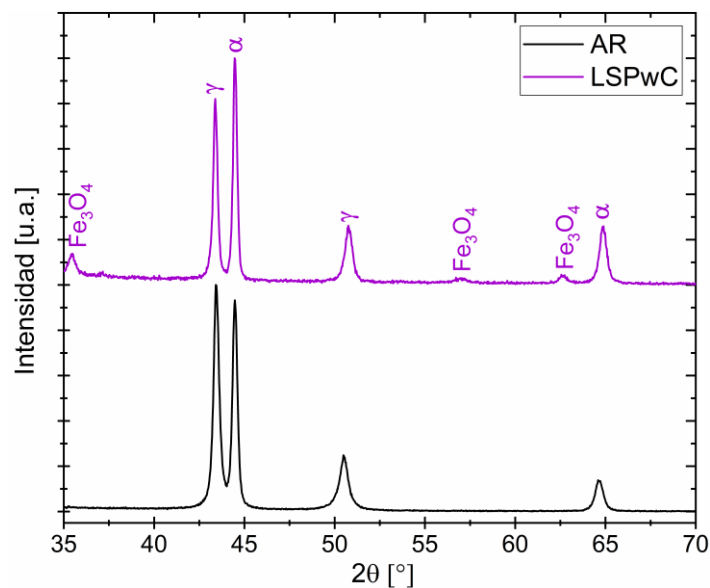


Figura 4.2. Difractogramas correspondientes al acero SAF 2507 en condición AR y LSPwC.

En la Figura 4.3 se presentan las micrografías TEM del material AR. La microestructura de ambas fases exhibe una elevada densidad de dislocaciones, que puede racionalizarse considerando que se trata de un material laminado en frío. Los tipos de subestructura de dislocaciones para cada fase pueden explicarse teniendo en cuenta la correspondiente energía de falla de apilamiento (SFE). La SFE define en gran medida el alcance del deslizamiento cruzado, que está relacionado con la extensión de las dislocaciones parciales. En materiales de alta SFE, las dislocaciones parciales no se extienden de forma apreciable y está favorecido el deslizamiento cruzado, lo que provoca el movimiento de las

dislocaciones y su ordenamiento en forma de madejas y celdas. En cambio, en los materiales de baja SFE, las dislocaciones parciales extendidas, separadas por una región de falla de apilamiento, dan lugar a arreglos planares de dislocaciones, entre otras microestructuras planas relacionadas [7–9]. Puede verse entonces que la estructura de la ferrita (Figura 4.3 a)), de alta SFE, consiste en madejas de dislocaciones, mientras que la austenita (Figura 4.3 b)), de baja SFE, presenta arreglos planares de dislocaciones.

Por otra parte, en las micrografías TEM de ambas fases del material LSPwC (Figura 4.4) se observa poca variación en la densidad y subestructura de dislocaciones respecto al material AR. Para explicar estos resultados, es importante mencionar que la presión ejercida por la onda de choque generada por el tratamiento debe superar el límite elástico de Hugoniot (*Hugoniot elastic limit*, HEL) para provocar cambios en la microestructura, tales como distorsión de la red, generación de dislocaciones y refinamiento de grano en la capa superficial del material [2]. Se ha demostrado experimentalmente para un DSS que el HEL aumenta con el grado de deformación plástica que posee el material [10]. Teniendo esto en cuenta, puede inferirse que el SAF 2507 AR, que muestra un alto grado de deformación plástica inicial, presentaría un HEL que no logra ser sobrepasado por la presión de la onda de choque. De esta forma, el tratamiento de LSPwC realizado no es capaz de causar cambios notorios en la microestructura de este material.

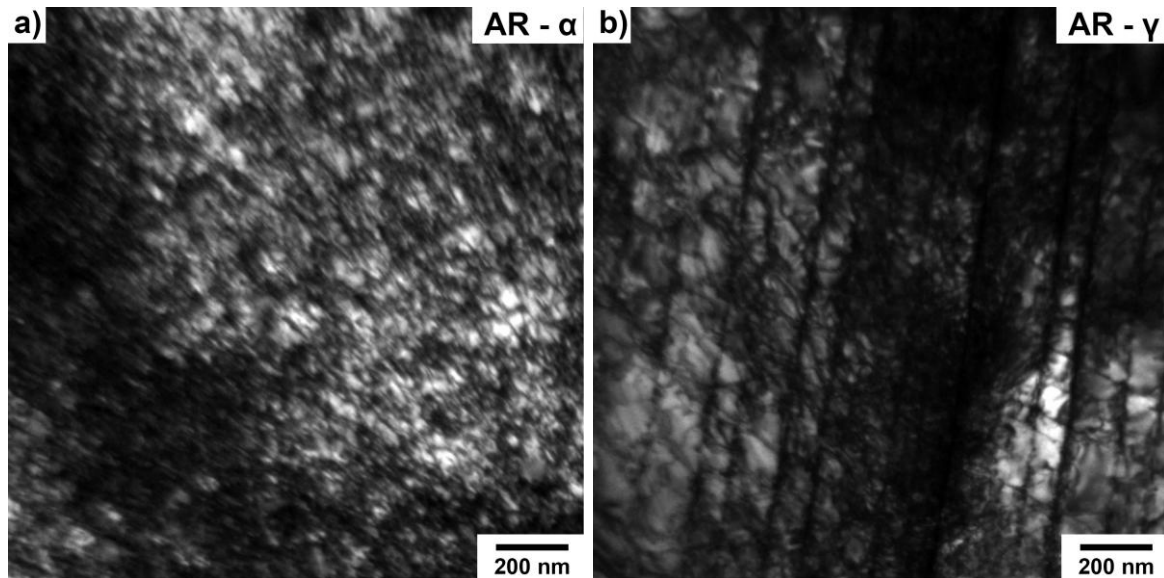


Figura 4.3. Micrografías TEM del acero SAF 2507 en condición AR.

a) Fase ferrita. B) Fase austenita.

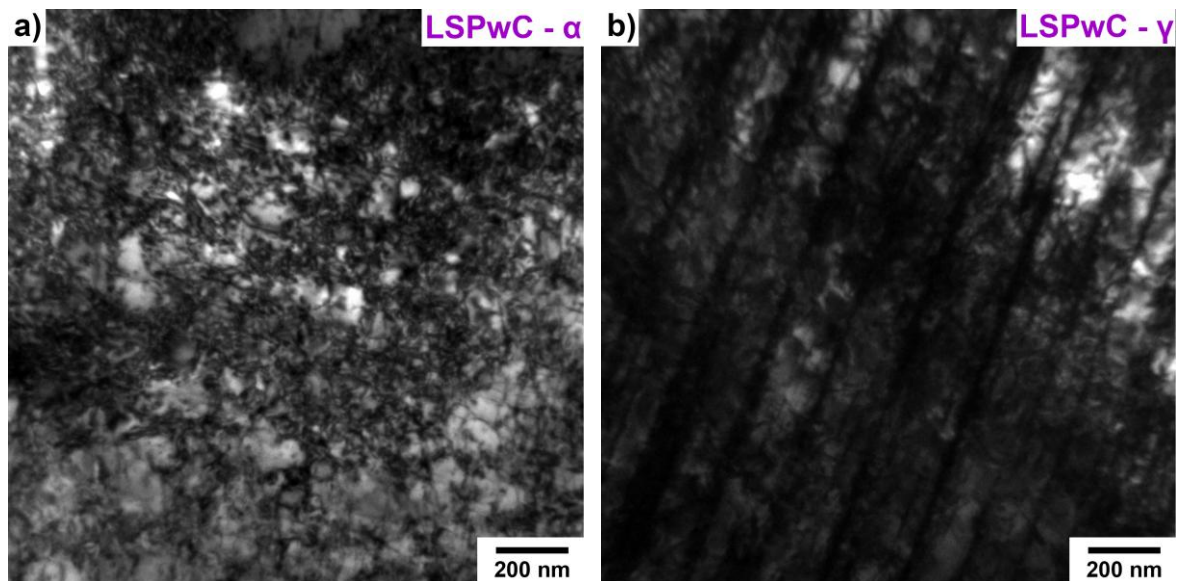


Figura 4.4. Micrográficas TEM del acero SAF 2507 en condición LSPwC.

a) Fase ferrita. b) Fase austenita.

4.1.2 Parámetros de rugosidad

La Figura 4.5 presenta los parámetros de rugosidad del acero SAF 2507 antes y después del tratamiento LSPwC. Puede notarse que no se aprecian diferencias significativas entre ambas condiciones. La variación de rugosidad inducida por el tratamiento depende en gran medida de la rugosidad inicial del material, como así también de las condiciones particulares de tratamiento. Cuando la rugosidad inicial del material es alta (como la del SAF 2507), el tratamiento de LSP podría reducir la rugosidad de la superficie debido a que los impactos láser ocasionan deformación plástica y flujo de material que suaviza la superficie [11,12]. Sin embargo, en este caso no ocurre deformación plástica, y los efectos térmicos que genera el LSPwC no parecen ser suficientes para eliminar por completo las características topográficas iniciales del material. En este sentido, Strubbia et al. [4] demostraron en un DSS que la zona afectada por la fusión y resolidificación luego del LSPwC se limita a unos pocos micrómetros de profundidad. Puede inferirse entonces que las características topográficas del SAF 2507 antes y después del tratamiento permanecen prácticamente inalteradas.

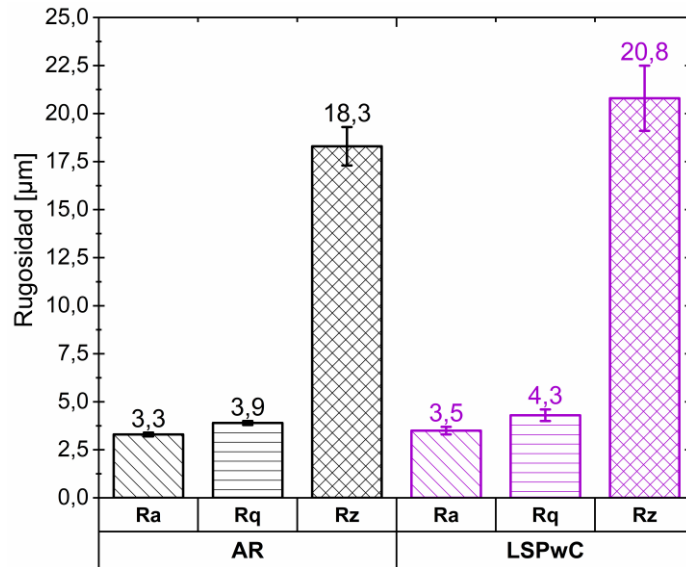


Figura 4.5. Parámetros de rugosidad del acero SAF 2507 en condición AR y LSPwC.

4.1.3 Caracterización mecánica

La Figura 4.6 muestra el perfil de microdureza Vickers en la sección transversal del SAF 2507 en condición AR y LSPwC, medido hasta una profundidad de 250 µm. No se observan diferencias significativas entre las distintas condiciones del material. Las variaciones en la dureza producidas por tratamientos mecánicos como el granallado convencional y el LSP se relacionan directamente con los cambios microestructurales derivados de la deformación plástica y el consecuente aumento en la densidad de dislocaciones [1]. En este caso, la ausencia de un efecto sobre la microdureza se explica por la mínima diferencia entre la microestructura de dislocaciones antes y después del tratamiento (Figura 4.3 y Figura 4.4).

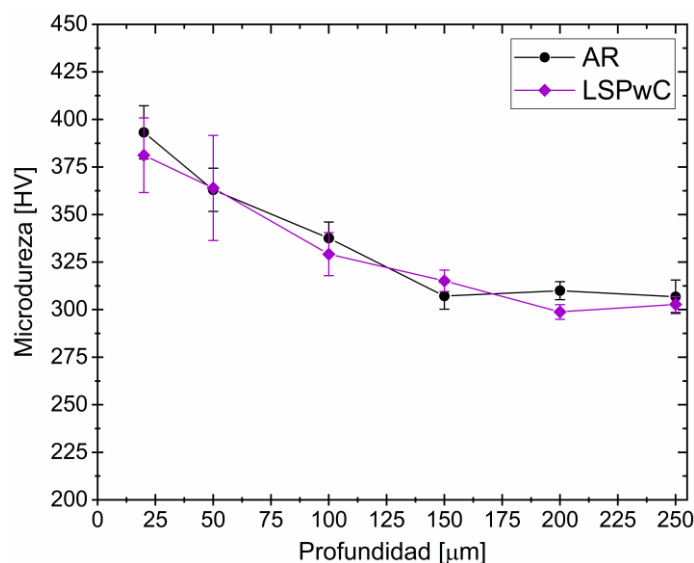


Figura 4.6. Perfil de microdureza Vickers medido en la sección transversal del acero SAF 2507 en condición AR y LSPwC.

La Figura 4.7 presenta las componentes de las tensiones residuales de las muestras AR y LSPwC en función de la profundidad. Las componentes σ_{xx} son paralelas a la dirección de laminación (y de barrido del LSPwC, Sección 3.2.1.2) y las σ_{yy} , perpendiculares. En el caso del material AR se detectan tensiones residuales de tracción en la superficie (*tensile residual stresses*, TRS), en la dirección paralela a la de laminación. Por otra parte, se detectan tensiones residuales de compresión (*compressive residual stresses*, CRS) en la región subsuperficial en ambas direcciones. Estos efectos pueden atribuirse al proceso de laminado en frío durante la manufactura de la chapa [13]. Respecto al material LSPwC, puede verse que el tratamiento ocasionó TRS en la superficie, lo cual puede racionalizarse considerando los efectos térmicos del LSPwC [1,2,14]. Por otro lado, aunque los resultados previos sugieren que la presión de la onda de choque generada por el LSPwC no superaría el HEL, se registra un incremento en la magnitud de las CRS a partir de los 100 μm . Cabe destacar que se ha reportado previamente la inducción de CRS mediante LSPwC en un DSS estándar sin cambios en la microdureza [15]. Sin embargo, dicho trabajo no brinda una discusión detallada al respecto. Una posible explicación para la inducción de CRS aún sin la ocurrencia aparente de deformación plástica radica en el fenómeno de microplasticidad. Este suele definirse como toda actividad de deformación inelástica que se produce previamente a la fluencia cuando un material se encuentra sometido a una carga. En términos microestructurales, la microplasticidad engloba la deformación plástica de un cristal sin una alteración significativa de la microestructura inicial. En otras palabras, se trata de transiciones plásticas locales que individualmente no conducen a cambios globalmente significativos en la estructura de dislocaciones [16]. En este sentido, cuando la onda de choque producida por el LSP se disipa, la deformación elástica se recupera y las zonas que sufrieron microplasticidad quedan sujetas a una fuerza de reacción proveniente del material deformado elásticamente, generando un campo de CRS [2,12]. De esta manera, el LSPwC realizado induciría microplasticidad, explicando la presencia de CRS sin deformación plástica.

Es importante mencionar que las máximas CRS en las muestras LSPwC se encuentran entre los 200 y 300 μm de profundidad. A su vez, existen diferencias significativas en la magnitud de las dos componentes de las tensiones residuales hasta los 700 μm de profundidad. Estos resultados pueden interpretarse considerando el patrón de barrido en zigzag que se utiliza al realizar el tratamiento de LSPwC (Figura 3.3). En un impacto láser individual, la distribución de las tensiones residuales en la zona central del área impactada es uniforme en todas las direcciones. Sin embargo, en la zona exterior de cada pulso láser, las tensiones residuales carecen de simetría axial. Cuando se aplica una secuencia de

barrido en zigzag, la superposición de las tensiones residuales periféricas de cada impacto genera diferencias significativas entre las componentes σ_{xx} y σ_{yy} en la zona tratada [17].

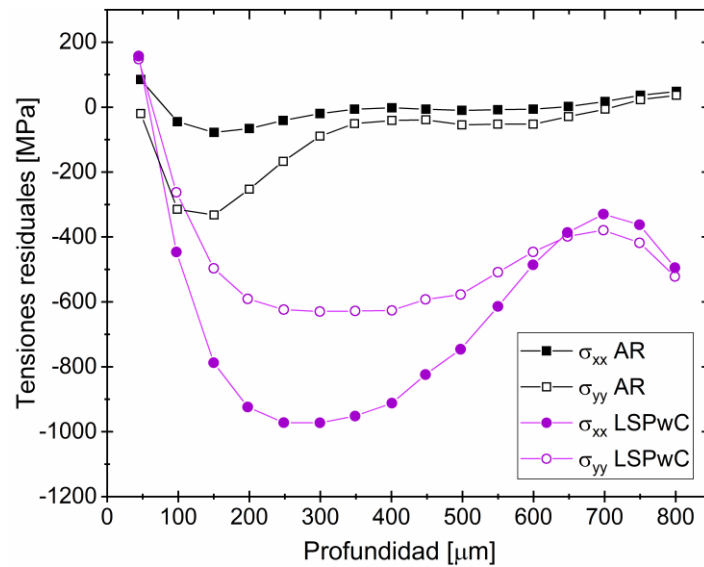


Figura 4.7. Distribución de tensiones residuales a lo largo de la profundidad en el acero SAF 2507 en condición AR y LSPwC.

4.1.4 Ensayos *ball-on-disc*

El comportamiento tribológico de los materiales antes y después del tratamiento fue evaluado mediante el análisis del coeficiente de fricción (COF) en función de la distancia deslizada durante ensayos *ball-on-disc* (Figura 4.8). Asimismo, se determinaron las tasas de desgaste para distintas distancias deslizadas (Figura 4.9). Además, para identificar los mecanismos de desgaste involucrados, se obtuvieron micrografías SEM de las huellas de desgaste (Figura 4.10) y se realizaron barridos de EDS en regiones de interés, cuyos resultados semicuantitativos se presentan en la Tabla 4.2. Por último, se realizaron análisis de DRX para determinar las tensiones residuales tanto dentro como fuera de las huellas de desgaste (Figura 4.11) y para determinar las fases presentes en las huellas (Figura 4.12).

La Figura 4.8 a) muestra la evolución del COF en función de la distancia deslizada para las muestras en condición AR y LSPwC, hasta alcanzar una distancia total de 1000 m. Para analizar con mayor detalle el comportamiento al inicio del ensayo, la Figura 4.8 b) presenta la curva de COF correspondiente a los primeros 20 m deslizados en ambas condiciones. De estas figuras puede notarse que, inicialmente, la muestra AR exhibe un COF creciente que alcanza un valor máximo de aproximadamente 0,80. Luego, los valores del COF disminuyen y siguen una tendencia ligeramente decreciente a lo largo del resto del ensayo, alcanzando un valor final cercano a 0,55 (Figura 4.8 a)). Por otra parte, el material tratado

mediante LSPwC presenta una breve etapa inicial de COF muy bajo (menor a 0,20), el cual luego crece abruptamente. Resultados similares se han reportado en otros estudios que analizan el comportamiento del COF en materiales tratados mediante LSPwC [4,18,19]. Este efecto se ha atribuido a las características de la capa afectada térmicamente por el láser al realizarse el tratamiento sin recubrimiento protector. En este sentido, la muestra LSPwC presenta óxidos de hierro (Figura 4.2) al inicio del ensayo, formando una capa que previene el contacto directo entre las superficies y su posible adhesión. De esta forma, actúan de manera similar a un lubricante, cumpliendo la función típica de reducir la fricción y el desgaste [20,21]. Una vez desgastada esta capa, el sustrato más duro entra en contacto con la bola, produciendo el crecimiento abrupto de la fricción. Sobrepasada esta etapa inicial, el COF se mantiene relativamente estable a lo largo de todo el ensayo, con valores alrededor de 0,55.

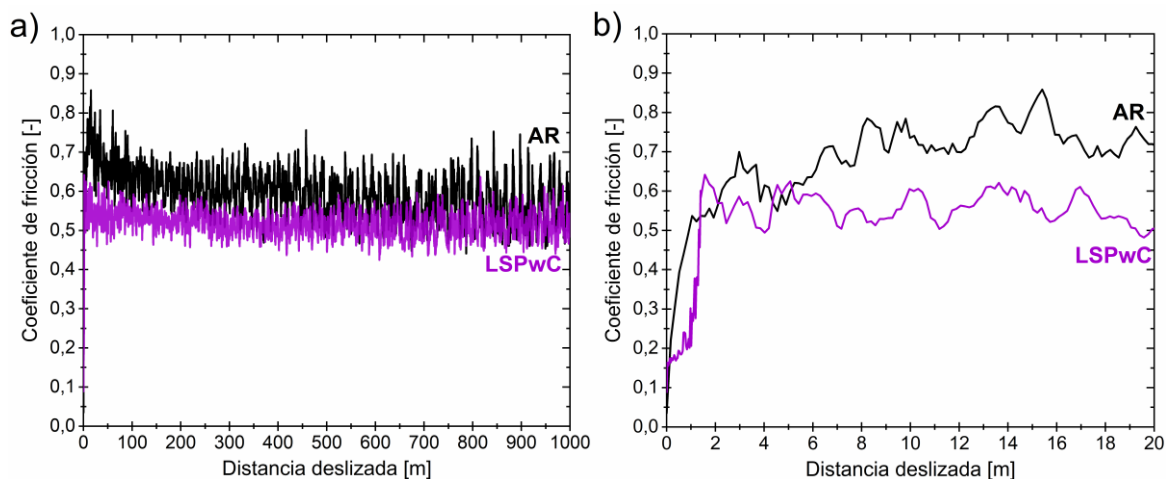


Figura 4.8. Evolución del COF del acero SAF 2507 condición AR y LSPwC en ensayos representativos. a) Hasta 1000 m deslizados. b) Detalle de los primeros 20 m.

A pesar de las diferencias registradas en el COF en los primeros metros del ensayo, la tasa de desgaste a 20 m deslizados (Figura 4.9) presenta valores del mismo orden para las condiciones AR y LSPwC, siendo la máxima entre las distancias estudiadas. Estos resultados pueden racionalizarse teniendo en cuenta que, en la etapa inicial, el desgaste está dominado por el fenómeno de *running-in*, que consiste en el truncamiento de los picos de la rugosidad hasta que las superficies en contacto se acoplan mutuamente [22,23]. Dado que tanto el material en condición AR como el tratado con LSPwC presentan rugosidades similares (Figura 4.5), se justifica que el desgaste inicial de los picos de rugosidad resulte en tasas de desgaste comparables. Durante este proceso, se desprenden *debris* que quedan atrapados entre las superficies deslizantes. Estos pueden deformarse y fracturarse generando partículas más pequeñas que, debido a su elevada superficie específica y alta densidad de defectos superficiales, se vuelven más reactivas y se oxidan, dando origen a

un mecanismo de desgaste tribo-oxidativo [23,24]. En particular, la presencia de una capa oxidada en el material LSPwC favorece la formación de *debris* oxidados que tempranamente actúan como lubricante sólido. Por otra parte, en material AR, la formación de estas partículas ocurriría paulatinamente. Esto explica el menor COF observado en la condición LSPwC respecto al material AR en la mayor parte del ensayo (Figura 4.8 a)).

La ocurrencia de tribo-oxidación se evidencia en las micrográficas SEM de los primeros 20 m deslizados (Figura 4.10 a) y b)), en las cuales se observan partículas oxidadas. Los análisis semicuantitativos EDS (EDS 1 y EDS 3 - Tabla 4.2) confirman la naturaleza de dichas partículas y revelan que ocurre una ligera transferencia de óxido de aluminio desde la contraparte. Las micrográficas también muestran surcos característicos de desgaste abrasivo, que pueden atribuirse a dichas partículas duras que permanecen atrapadas en el contacto, favoreciendo un mecanismo de desgaste abrasivo de tres cuerpos [25]. Puede verse que el desgaste abrasivo deja expuestas superficies nuevas del material, cuya composición es independiente de la condición inicial (EDS 2 y EDS 4, Tabla 4.2). Es importante mencionar que las micrográficas no reflejan diferencias notorias en la presencia de óxidos en las huellas.

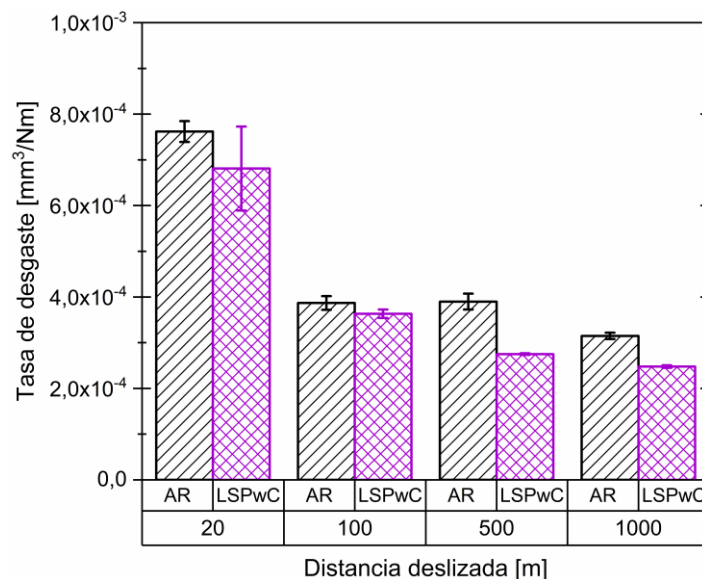


Figura 4.9. Tasa de desgaste acumulada en función de la distancia deslizada del acero SAF 2507 en condición AR y LSPwC.

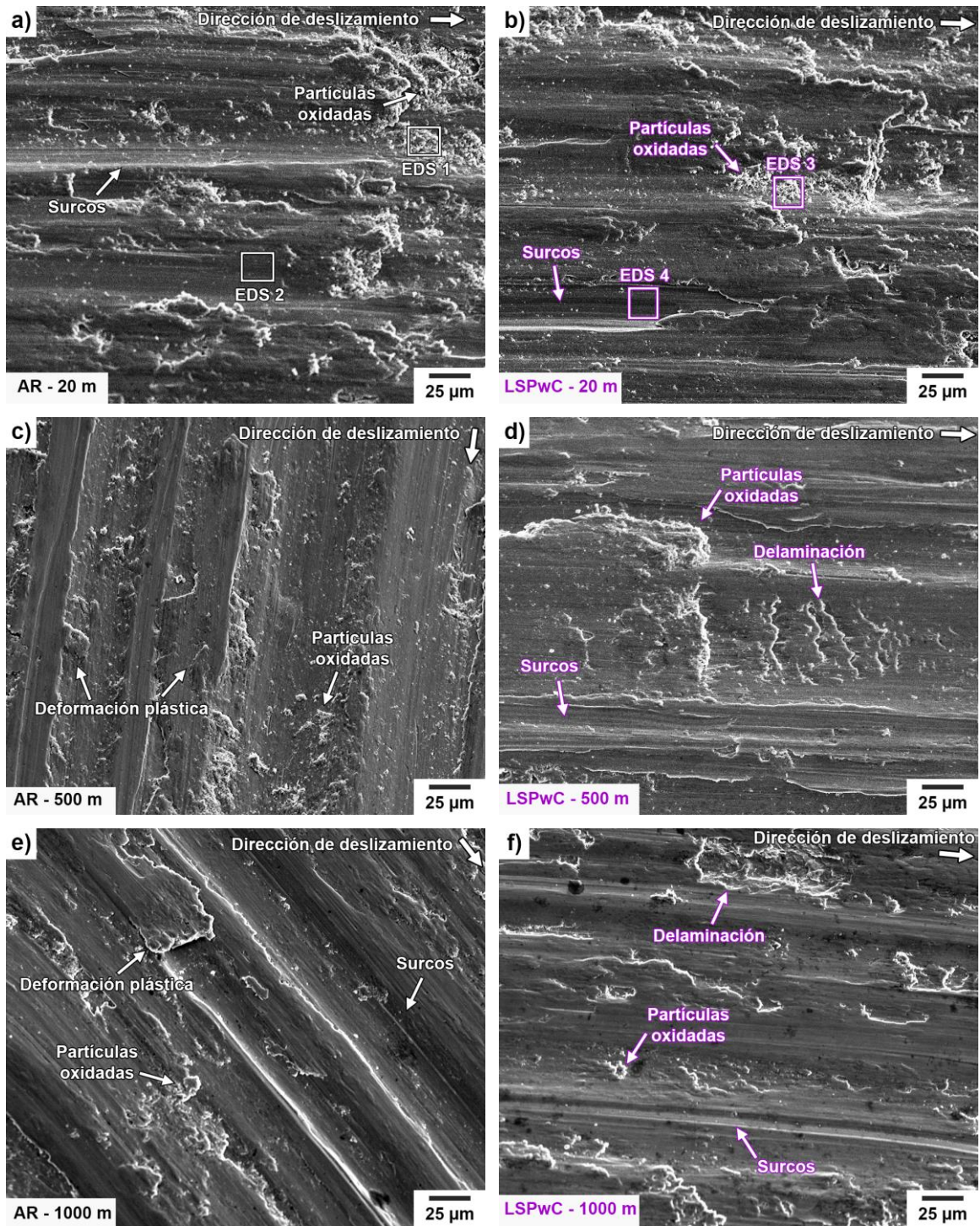


Figura 4.10. Micrografías SEM de huellas de desgaste tras diferentes distancias deslizadas en material LDX 2101. a) AR - 20 m. b) LSPwC - 20 m. c) AR - 500 m. d) LSPwC - 500 m. e) AR - 1000 m. f) LSPwC - 1000 m.

Tabla 4.2. Análisis elementales semicuantitativos EDS representativos, adquiridos en las huellas de desgaste (% en peso).

Ensayo	Región	O	Al	Si	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Mo
AR 20 m	EDS 1	11,6	2,5	0,2	21,8	0,6	54,5	6,0	0,2	2,6
	EDS 2	-	-	0,2	26,2	0,8	62,4	6,7	0,2	3,5
LSPwC 20 m	EDS 3	14,1	1,3	0,2	22,1	0,6	52,0	6,1	0,3	3,3
	EDS 4	-	-	0,3	26,2	0,8	61,6	7,1	0,2	3,8

A medida que avanza el ensayo, la tasa de desgaste (Figura 4.9) muestra diferencias entre las condiciones evaluadas, con una reducción en los valores para las muestras tratadas con LSPwC. Mientras que para 100 m deslizados esta diferencia es incipiente, para 500 m y 1000 m deslizados la misma se acentúa. Asimismo, las micrografías correspondientes de las huellas desgastadas revelan diferencias significativas entre ambas condiciones. En el caso del material AR, las huellas muestran signos de deformación plástica, tribo-oxidación y abrasión (Figura 4.10 c) y e)), mientras que en el material LSPwC signos consistentes con un mecanismo de delaminación, junto con surcos asociados a desgaste abrasivo (Figura 4.10 d) y f)). Con el objetivo de realizar un análisis exhaustivo de los mecanismos de desgaste, evaluar la influencia y evolución de las tensiones residuales, y determinar posibles transformaciones de fase, se analizaron las huellas mediante DRX.

Para la determinación de tensiones residuales en la región exterior a las huellas, las muestras fueron pulidas hasta alcanzar una profundidad equivalente a la de las huellas (aproximadamente 150 μm). Los valores de tensiones residuales obtenidos se presentan en la Figura 4.11 y corresponden a CRS (representadas con valores negativos en el eje vertical para facilitar su visualización y comparación). En primer lugar, se observa que las tensiones residuales en las regiones exteriores a la huella se corresponden con las determinadas mediante *hole drilling* para la misma profundidad tanto en el material AR como en el tratado con LSPwC (Figura 4.7). En particular, el material LSPwC presenta CRS de mayor magnitud que la AR. En cuanto a las tensiones residuales dentro de las huellas de desgaste, independientemente del estado inicial, se alcanzan valores similares de CRS luego del ensayo. Resultados similares fueron reportados en otros estudios [26–28]. Este comportamiento puede explicarse considerando que se alcanza un punto de saturación en

las tensiones residuales inducidas [29]. Así, debido a la elevada carga aplicada durante el ensayo, los valores de CRS se equiparan para ambas condiciones.

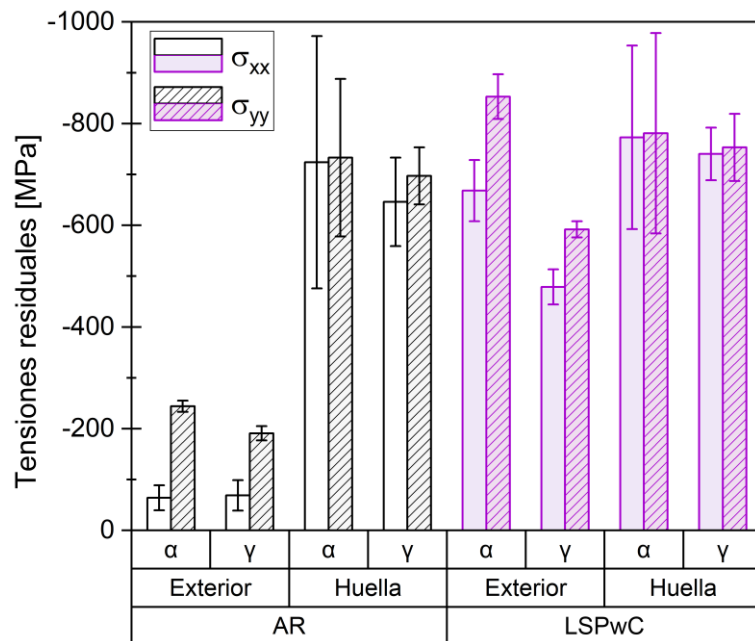


Figura 4.11. Tensiones residuales en el interior y exterior de las huellas de desgaste del acero SAF 2507 luego de ensayos hasta 500 m deslizados.

Los difractogramas obtenidos en el interior y exterior de las huellas de desgaste se presentan en la Figura 4.12. La comparación de la intensidad relativa de los picos de austenita y ferrita dentro y fuera de la huella para cada condición revela que los ensayos tribológicos inducen una transformación parcial de la fase austenita en martensita. Esta transformación se manifiesta en un aumento de la intensidad de las reflexiones correspondientes a la ferrita, dado que ambas comparten una estructura BCC y similar parámetro de red [30]. La ocurrencia de la transformación martensítica está directamente relacionada con el valor de la SFE, siendo más probable en materiales con baja SFE (como la fase austenita), y ha sido ampliamente documentada tras ensayos tribológicos en aceros inoxidable austeníticos metaestables [24,31–34]. En particular en los SDSS, esta transformación ha sido reportada luego de otros tipos de sollicitación [35,36]. Es importante destacar que no se aprecian diferencias significativas en las intensidades relativas de las fases γ y α/α' dentro de las huellas entre ambas condiciones. Esto puede explicarse considerando las mínimas diferencias microestructurales observadas entre las muestras AR y las tratadas con LSPwC (Figura 4.3 y Figura 4.4), dado que los defectos microestructurales actúan como sitios de nucleación para la martensita y son determinantes para el alcance de la transformación [37].

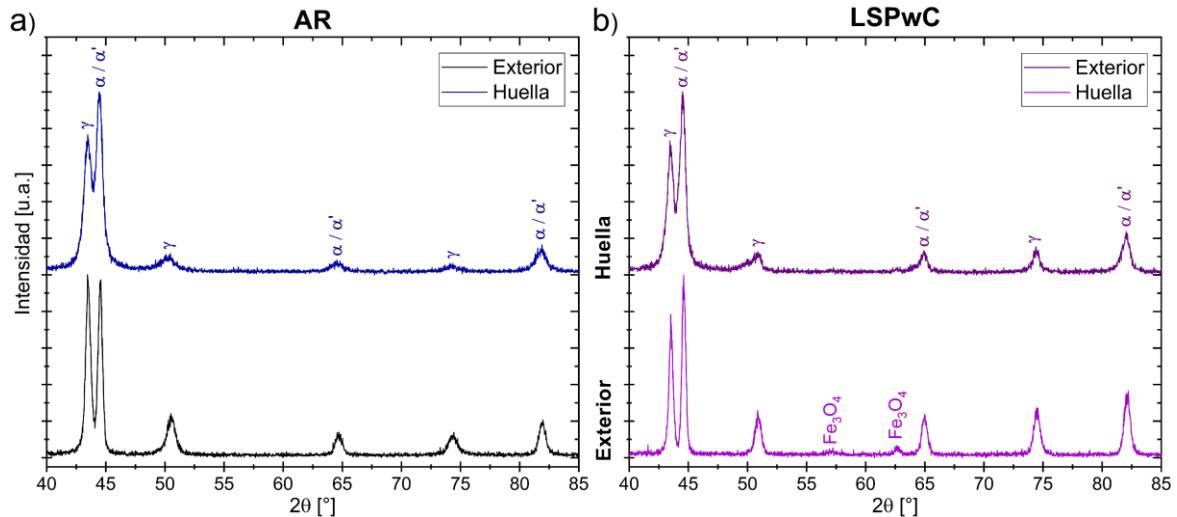


Figura 4.12. Difractogramas obtenidos en el interior y exterior de las huellas de desgaste del acero SAF 2507 luego de ensayos hasta 500 m deslizados. a) AR. b) LSPwC.

Con base en los resultados presentados, entre las condiciones estudiadas, no se observan diferencias significativas en el estado de tensiones ni en las fases presentes en las huellas de desgaste tras los ensayos de 500 m deslizados. Sin embargo, la modificación del estado de tensiones residuales (Figura 4.7) generado por el LSPwC, afecta las condiciones de carga que inducen la fluencia y deformación plástica del material durante el ensayo. En este sentido, bajo cargas repetitivas (como las generadas en el ensayo *ball-on-disc*) el comportamiento está dominado por el campo de tensiones inducido. Durante el ensayo, los fenómenos de desgaste pueden vincularse estrechamente al progreso de la deformación plástica. En este contexto, se presentan dos escenarios: en el primero, una carga que induce flujo plástico desde el inicio del ensayo puede generar un sistema de tensiones residuales protectoras. Estas tensiones permiten que la misma carga sea soportada de manera completamente elástica en los subsiguientes ciclos del ensayo, en un proceso conocido como *shakedown*. Este puede establecerse al principio del ensayo o requerir numerosos ciclos para consolidarse plenamente, dependiendo de las propiedades del material en la superficie. En el segundo escenario, no se alcanza un estado de *shakedown*, lo que resulta en una deformación plástica continua con cada nueva aplicación de la carga. [38] De esta forma, a partir de las micrografías SEM de las huellas del material AR (Figura 4.10 c) y e)), puede inferirse que no se alcanza un estado de *shakedown* y que la deformación plástica persiste durante todo el ensayo. Este proceso genera *debris* que quedan atrapados en el contacto y se oxidan, dando lugar a un desgaste tribo-oxidativo y abrasivo. Estos efectos se reflejan en la tendencia decreciente del COF (Figura 4.8 a)), ya que las partículas de óxido se acumulan y actúan como un lubricante sólido. Por otro lado, las CRS y la microplasticidad inducidas por el LSPwC (Sección 4.1.3) parecen favorecer el

rápido establecimiento del estado de *shakedown*, lo que protege la superficie. Aunque las cargas son soportadas elásticamente, las máximas tensiones de corte se localizan por debajo de la superficie. A medida que avanza el ensayo, pueden ocurrir deformaciones plásticas en la región subsuperficial, generando defectos y grietas. Con la continuidad de las cargas cíclicas, estas grietas crecen, se propagan de forma paralela a la superficie y eventualmente coalescen, dando lugar a la delaminación del material (Figura 4.10 d) y f) [39]. El fenómeno de *shakedown* en conjunto con la presencia desde el inicio de partículas oxidadas se traduce en un COF menor y más estable que en el material AR. Además, estos efectos también conducen a una menor tasa de desgaste para las mayores distancias deslizadas.

4.2 ACERO LDX 2101

4.2.1 Caracterización microestructural

La Figura 4.13 muestra las micrografías SEM de la superficie del acero LDX 2101 en condición AR y luego del tratamiento LSPwC. En la muestra AR (Figura 4.13 a)) se pueden distinguir granos de ferrita α como matriz, con islas de austenita alargadas debido a la condición de laminado del material. El material tratado (Figura 4.13 b)) presenta signos de oxidación y de resolidificación, coincidentes con el daño térmico que produce el LSPwC por la ausencia de capa ablativa. Los resultados de análisis químico semicuantitativo por EDS, tomados en el área capturada en cada micrografía, se presentan en la Tabla 4.3.

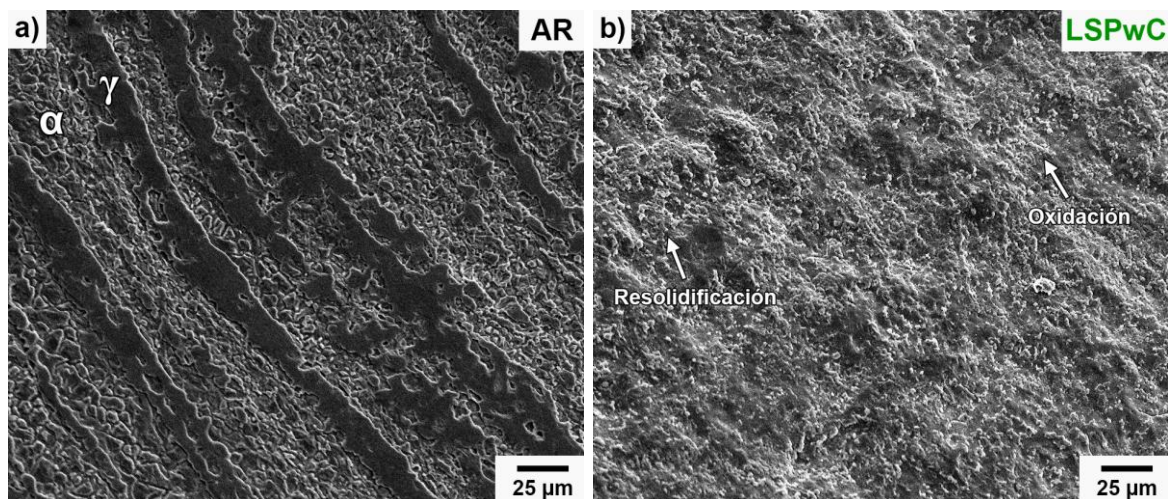


Figura 4.13. Micrografías SEM de la superficie del acero LDX 2101. a) AR. b) LSPwC.

Tabla 4.3. Análisis EDS en la superficie del LDX 2101 en condición AR y LSPwC (% en peso).

	O	Cr	Ni	Cu	Si	Mn	Fe
AR	1,5	22,0	1,6	0,4	0,5	3,3	70,7
LSPwC	9,6	19,0	1,8	0,3	0,7	4,2	64,4

La Figura 4.14 muestra los difractogramas de las muestras AR y LSPwC. En la muestra tratada se aprecia un aumento en la intensidad relativa de los picos de ferrita en comparación con los de austenita, lo que sugiere un incremento en la proporción de ferrita respecto al material en condición AR. Estos resultados pueden atribuirse a la elevada velocidad de enfriamiento que impide la transformación de ferrita en austenita [5,6], análogamente a lo observado para el acero SAF 2507. De manera semejante a lo encontrado para el otro acero, se detecta la presencia de picos correspondientes al óxido de hierro Fe_3O_4 . Por otro lado, luego del tratamiento se observa un ensanchamiento de los picos correspondientes a las fases constitutivas. Esto puede explicarse considerando la deformación plástica inducida por el LSPwC. En este sentido, los defectos cristalinos, y en particular la alta densidad de dislocaciones asociada a la deformación plástica, contribuyen significativamente al ensanchamiento de los picos [40]. Resultados similares se han reportado luego del granallado mecánico en otros DSS [41,42]. Más detalles respecto a los mecanismos de deformación plástica de este material se brindan a continuación, mediante el análisis de micrografías TEM.

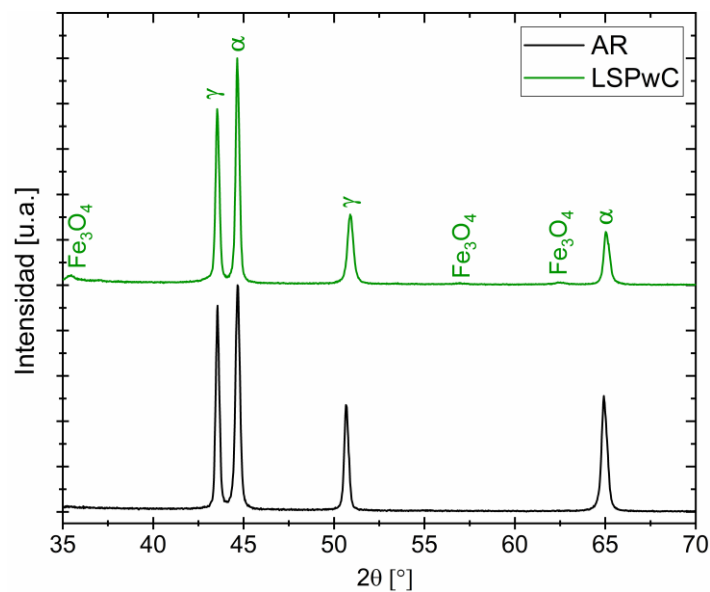


Figura 4.14. Difractogramas correspondientes al acero LDX 2101 en condición AR y LSPwC.

Las Figura 4.15 y Figura 4.16 muestran las micrografías TEM de ambas fases del material AR y LSPwC, respectivamente. La estructura de la ferrita (Figura 4.15 a)) consiste mayormente en madejas de dislocaciones, con algunas celdas. Por otra parte, la fase austenita (Figura 4.15 b)) presenta dislocaciones parciales con amplias fallas de apilamiento entre ellas. Estos resultados están de acuerdo con lo detallado en la Sección 4.1.1 en relación con la subestructura esperada según la SFE de cada fase. En este material, a diferencia del acero SAF 2507, se observa que el tratamiento LSPwC produce un aumento en la densidad de dislocaciones (Figura 4.16). Este resultado puede explicarse por la menor densidad de dislocaciones que presenta el LDX 2101 respecto al SAF 2507 en su estado AR, por lo que puede inferirse que su HEL es menor y, por lo tanto, es sobrepasado por la presión de onda de choque que genera el tratamiento LSPwC. Es importante destacar que los mayores cambios en las estructuras previas y posteriores al tratamiento se observan en la fase austenita (Figura 4.15 b) y Figura 4.16 b)). Por otra parte, la ferrita presenta sólo un leve aumento en la densidad de dislocaciones a causa del LSPwC (Figura 4.15 a) y Figura 4.16 a)). Esto puede racionalizarse considerando que la deformación de la ferrita depende de la temperatura y de la velocidad de deformación. A bajas temperaturas o altas velocidades de deformación, las dislocaciones helicoidales son sésiles (es decir, su movimiento es limitado), por lo que no pueden deslizarse y multiplicarse para permitir la deformación plástica, quedando retenidas en los granos de ferrita [43]. De esta forma, como el LSPwC produce deformación a alta velocidad, el movimiento de las dislocaciones en la ferrita se ve restringido. Por el contrario, la microestructura de la austenita luego del LSPwC se caracteriza por un notable aumento de la densidad de fallas de apilamiento, limitadas por dislocaciones parciales. Resultados similares se han reportado luego del LSPwC en DSS lean [3] y estándar [4].

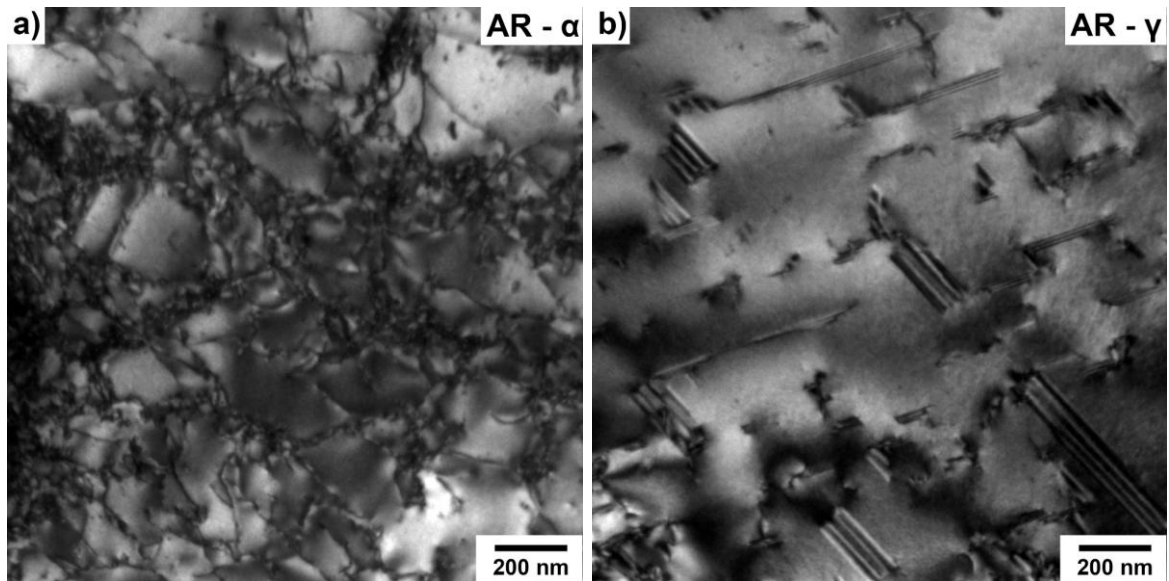


Figura 4.15. Micrografías TEM del acero LDX 2101 en condición AR.

a) Fase ferrita. B) Fase austenita.

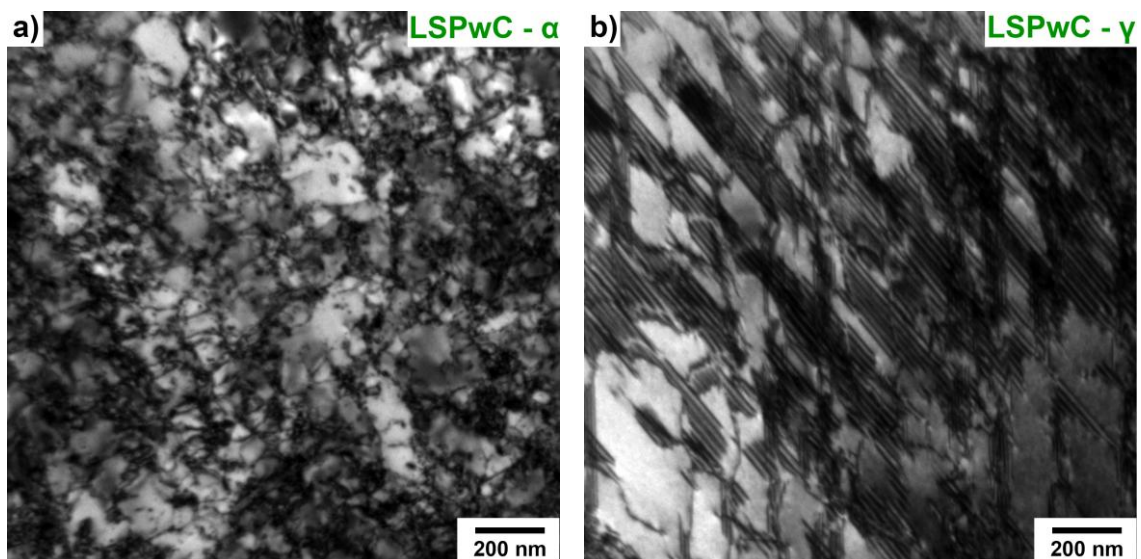


Figura 4.16. Micrografías TEM del acero LDX 2101 en condición LSPwC.

a) Fase ferrita. B) Fase austenita.

4.2.2 Parámetros de rugosidad

Los valores de los parámetros de rugosidad del acero LDX 2101 antes y después del LSPwC se muestran en la Figura 4.17. En este material puede verse que el tratamiento indujo un aumento en los parámetros de rugosidad, consistentes con las modificaciones superficiales observadas en la Figura 4.13. La rugosidad inicial del material tiene marcada influencia en los efectos de los tratamientos de LSP, siendo los materiales menos rugosos más susceptibles a sufrir aumentos de la rugosidad a causa del tratamiento [12].

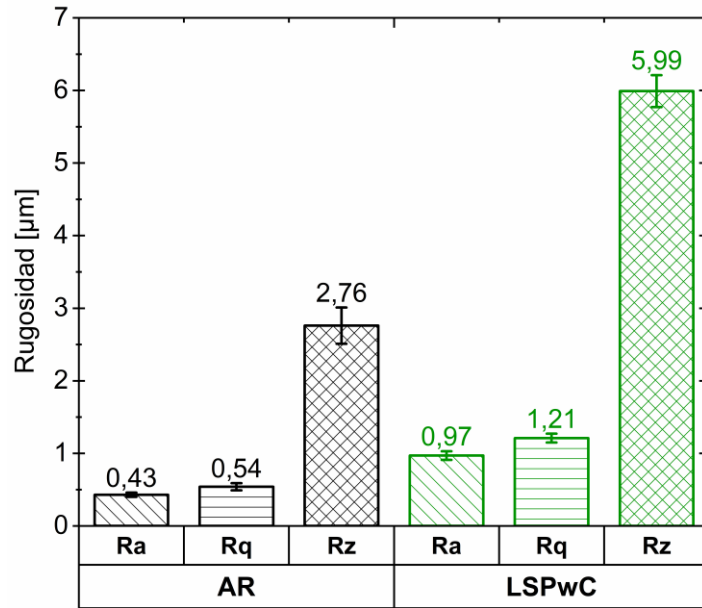


Figura 4.17. Parámetros de rugosidad del acero LDX 2101 en condición AR y LSPwC.

4.2.3 Caracterización mecánica

En la Figura 4.18 se evidencian los cambios en la microdureza Vickers inducidos por el LSPwC. En particular, se observa un incremento en la microdureza de aproximadamente un 20 % en el material tratado en comparación con la condición AR. Este aumento se mantiene hasta una profundidad de 100 μm, disminuyendo gradualmente con la distancia hasta equipararse con la muestra AR. Estos resultados son consistentes con el aumento en la densidad de dislocaciones observado en la Figura 4.16.

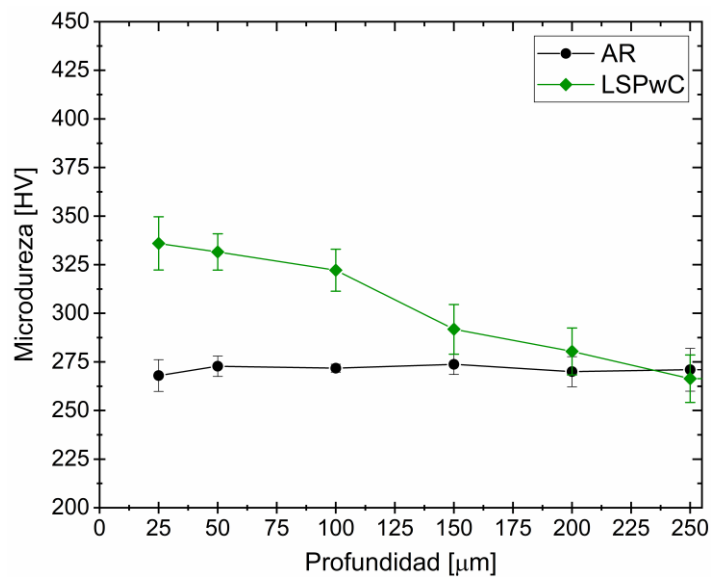


Figura 4.18. Perfil de microdureza Vickers medido en la sección transversal del acero LDX 2101 en condición AR y LSPwC.

La Figura 4.19 muestra la distribución de las tensiones residuales a lo largo de la profundidad en ambas condiciones estudiadas. Es evidente que el tratamiento LSPwC indujo CRS hasta aproximadamente los 800 μm de profundidad, punto en el que las tensiones residuales se equiparan con las del material original. Se pueden apreciar también diferencias entre las dos componentes, σ_{xx} y σ_{yy} , que responden a lo descrito previamente acerca de la anisotropía generada por el patrón de zigzag utilizado para realizar el tratamiento. Por otra parte, al igual que para el acero SAF 2507, se observan tensiones residuales de tracción en la zona cercana a la superficie, asociadas a los efectos térmicos causados por el tratamiento.

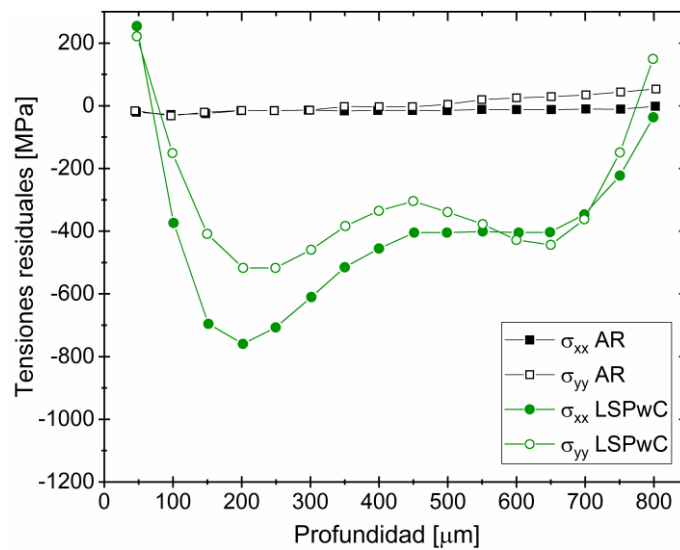


Figura 4.19. Distribución de tensiones residuales a lo largo de la profundidad en el acero LDX 2101 en condición AR y LSPwC.

4.2.4 Ensayos *ball-on-disc*

De manera similar al acero SAF 2507, el comportamiento tribológico del material LDX 2101 se evaluó mediante ensayos *ball-on-disc*, analizando el coeficiente de fricción (Figura 4.20) y las tasas de desgaste (Figura 4.21). Además, se consideraron las micrografías SEM de las huellas de desgaste (Figura 4.22) junto con los resultados obtenidos mediante EDS (Tabla 4.4). Finalmente, se llevó a cabo la determinación de fases en la huella mediante DRX (Figura 4.23). No obstante, no fue posible determinar las tensiones residuales en la huella debido a que la fase austenita se transforma en gran medida a martensita a causa del ensayo. La debilidad o incluso ausencia de los picos de la austenita dificulta la medición precisa de sus posiciones angulares y desplazamientos, esenciales para el análisis de las tensiones residuales (Sección 3.7.2.5). Además, los picos de difracción de la ferrita y la martensita se solapan debido a su similar estructura cristalina y parámetros de red [30], lo

que imposibilita su deconvolución y, en consecuencia, la evaluación de tensiones en la ferrita.

La Figura 4.20 a) muestra la evolución del COF para las muestras en condición AR y LSPwC en función de la distancia deslizada, hasta una distancia total de 1000 m. En ambas condiciones, el COF presenta una tendencia creciente a lo largo del ensayo, comenzando con valores cercanos a 0,65 en los primeros metros y alcanzando valores alrededor de 0,75 tras 1000 m deslizados. Para analizar con mayor detalle el efecto del tratamiento superficial en las etapas iniciales del ensayo, la Figura 4.20 b) presenta la curva de COF en los primeros 20 m deslizados. Se observa que el material tratado mediante LSPwC muestra valores iniciales de COF muy bajos (menores a 0,20), análogamente a lo reportado para el SAF 2507 (Sección 4.1.4). Este comportamiento se atribuye a las propiedades lubricantes de la capa afectada térmicamente por la interacción del láser con la superficie. Una vez superada esta fase inicial, los valores del COF se equiparan a los observados en el material en condición AR.

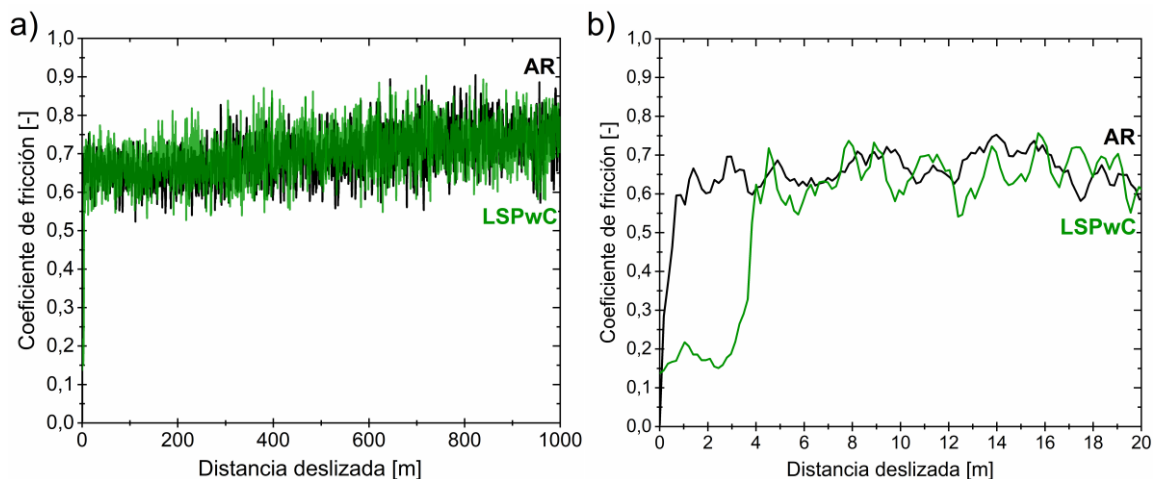


Figura 4.20. Evolución del COF del acero LDX 2101 condición AR y LSPwC en ensayos representativos. a) Hasta 1000 m deslizados. b) Detalle de los primeros 20 m.

La Figura 4.21 presenta las tasas de desgaste en función de la distancia deslizada. Los resultados muestran que las diferencias entre las dos condiciones se limitan a los primeros 20 m deslizados, donde la tasa de desgaste es ligeramente superior en el material tratado con LSPwC. Este comportamiento puede atribuirse al incremento en la rugosidad superficial inducido por el tratamiento (Figura 4.17), que acentúa el desgaste inicial durante la etapa de *running-in*. En esta fase, los picos de rugosidad son progresivamente truncados y desgastados hasta que las superficies en contacto se acoplan [22,23]. Por lo tanto, una mayor rugosidad inicial resulta en un mayor desgaste durante este período [44].

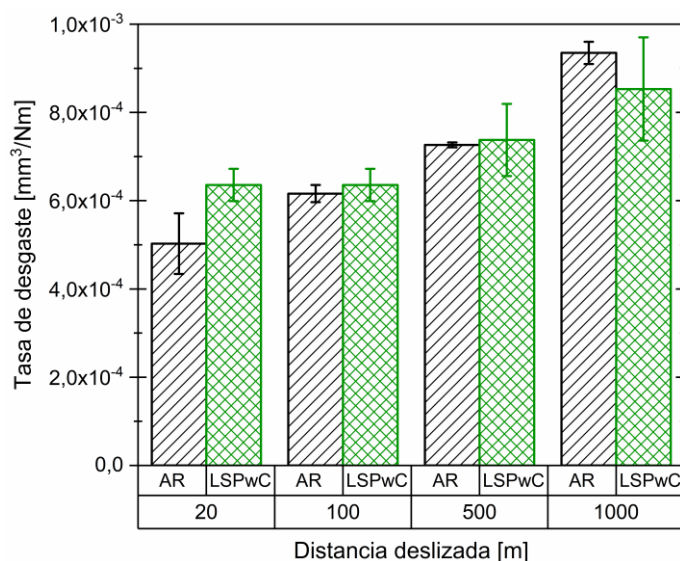


Figura 4.21. Tasa de desgaste en función de la distancia deslizada del acero LDX 2101 en condición AR y LSPwC.

Las micrografías SEM de las huellas de desgaste se presentan en la Figura 4.22, mientras que los resultados del análisis semicuantitativo EDS se detallan en la Tabla 4.4. En la imagen correspondiente a 20 m deslizados del material AR (Figura 4.22 a)) se observan indicios de deformación plástica severa en la superficie. Cuando la contraparte esférica dura desliza sobre la superficie más blanda, el material no es removido mediante corte (como en un mecanismo abrasivo), sino que se deforma, desplazándose para formar crestas y extrusiones. Estas estructuras, al ser sometidas nuevamente al contacto, se aplanan y quedan adheridas sobre la superficie. Además, pueden producirse procesos de transferencia y re-transferencia de material entre las superficies en contacto, lo que resulta en partículas de desgaste relativamente grandes, compuestas por material de ambas superficies que permanecen soldadas en frío dentro de la huella. Con los ciclos de carga repetidos, estos fragmentos se pueden fracturar y oxidar [45]. Este mecanismo se confirma mediante el análisis EDS (EDS 1 - Tabla 4.4), que evidencia un contenido significativo de oxígeno y aluminio. En cuanto a la huella correspondiente a la muestra LSPwC (Figura 4.22 b)), también se observan signos de deformación plástica y la presencia de partículas oxidadas, junto con transferencia de aluminio desde la contraparte (EDS 2 - Tabla 4.4). Sin embargo, tanto el grado de oxidación y transferencia como el nivel de deformación plástica, signos asociados al desgaste adhesivo, son menores en esta muestra. Este tipo de desgaste se ve influenciado por la interacción entre las superficies y su grado de limpieza, resultando mayor cuando no se presentan barreras en el contacto, tales como partículas oxidadas. En este sentido, la muestra LSPwC presenta óxidos (Tabla 4.3) que limitan el contacto directo entre las superficies. Por el contrario, en el material AR, sin la presencia

de óxidos desde el inicio, el área de contacto se encuentra aumentada, pudiéndose formar uniones adhesivas más resistentes.

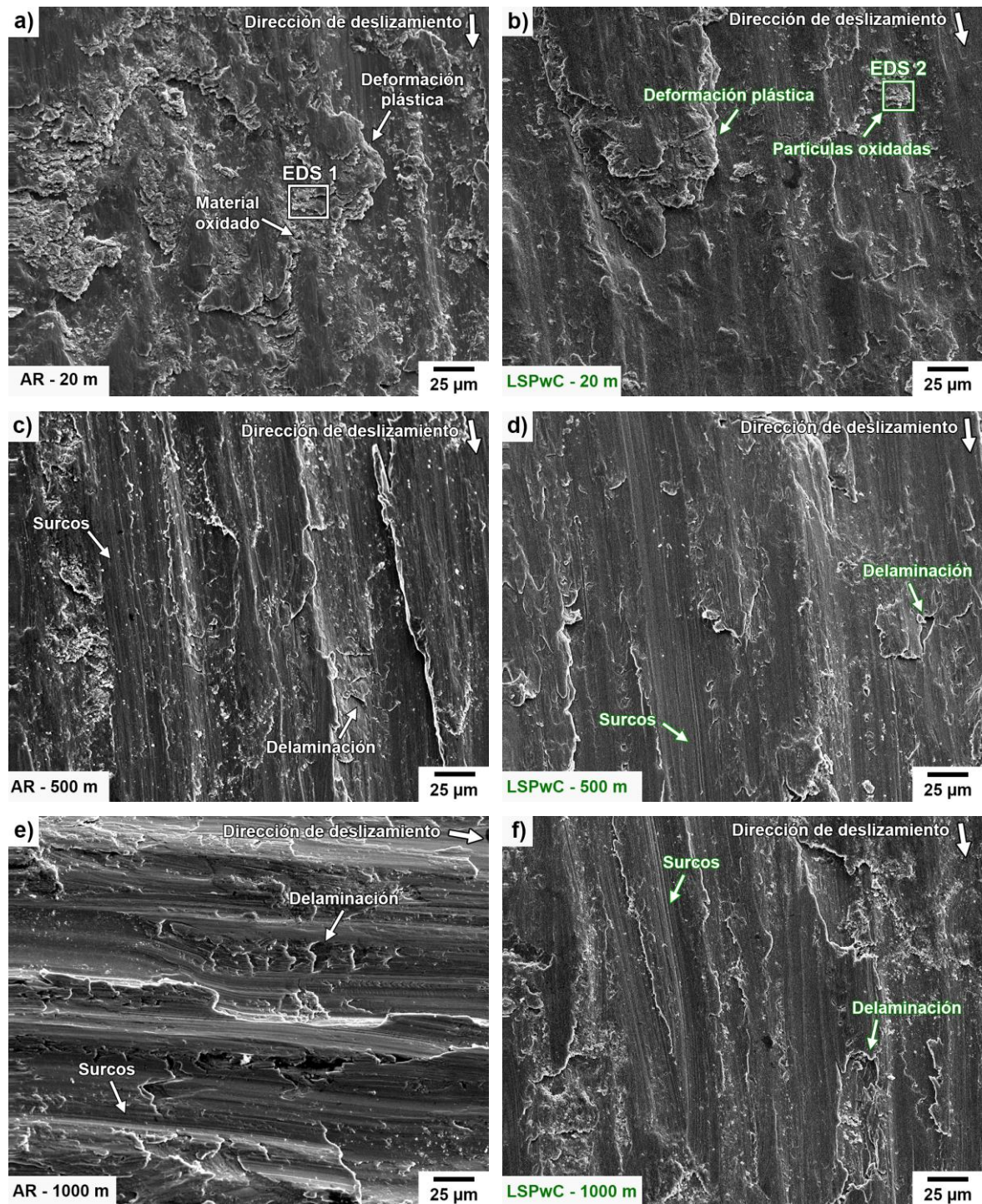


Figura 4.22. Micrografías SEM de huellas de desgaste tras diferentes distancias deslizadas en material LDX 2101. a) AR - 20 m. b) LSPwC - 20 m. c) AR - 500 m. d) LSPwC - 500 m. e) AR - 1000 m. f) LSPwC - 1000 m.

Tabla 4.4. Análisis elementales semicuantitativos EDS representativos, adquiridos en las huellas de desgaste (% en peso).

Ensayo	Región	O	Al	Si	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu
AR 20 m	EDS 1	26,3	6,1	0,4	15,1	3,2	47,3	1,4	0,2
LSPwC 20 m	EDS 2	12,7	3,2	0,5	19,3	4,5	58,1	1,4	0,3

Las huellas correspondientes a los ensayos hasta 500 m deslizados se presentan en la Figura 4.22 c) y e). En las micrografías correspondientes a ambas condiciones se observan signos de abrasión y delaminación. Para explicar estos resultados, en la Figura 4.23 se muestran los difractogramas obtenidos fuera y dentro de estas huellas de desgaste. Estos evidencian que en la huella ocurre una transformación martensítica muy significativa en ambas condiciones. Es importante destacar que el alcance de la transformación martensítica es mayor en este acero que en el SAF 2507 (Figura 4.11). Esto puede atribuirse a una menor SFE de la austenita en el LDX 2101 en comparación con el SAF 2507. La SFE depende significativamente de la composición química, y en este caso, el manganeso presente en el LDX 2101 es un estabilizador de la austenita menos eficaz que el níquel [46], que está presente en mayor proporción en el SAF 2507 (Tabla 3.1). Por otra parte, debe notarse que el material LSPwC presenta una reducción casi completa de la intensidad de los picos de difracción correspondientes a la fase austenítica. Contrariamente, en el material AR se detectan reflexiones remanentes de dicha fase. Estos resultados pueden explicarse considerando la mayor densidad de dislocaciones en el material LSPwC (Figura 4.15 y Figura 4.16), que proporciona más sitios de nucleación para la formación de martensita [37]. A causa de la marcada presencia de martensita, caracterizada por una elevada dureza, puede verse que la huella de desgaste a 500 m deslizados del material LSPwC presenta menores signos de deformación plástica en comparación con el AR (Figura 4.22 c) y d)). Por otro lado, los surcos de abrasión observados en ambas muestras pueden deberse a la presencia de partículas duras de martensita atrapadas en el contacto, lo que genera abrasión de tres cuerpos. Este tipo de desgaste justifica las tasas de desgaste crecientes observadas a mayores distancias deslizadas (Figura 4.21). Asimismo, la delaminación se explica por la acumulación de deformaciones en la región subsuperficial, que da lugar a defectos y grietas que coalescen hacia la superficie, de manera análoga a lo reportado para el SAF 2507. La presencia de estos dos mecanismos ha sido reportada en otros aceros que sufren transformación martensítica durante el deslizamiento [31,33].

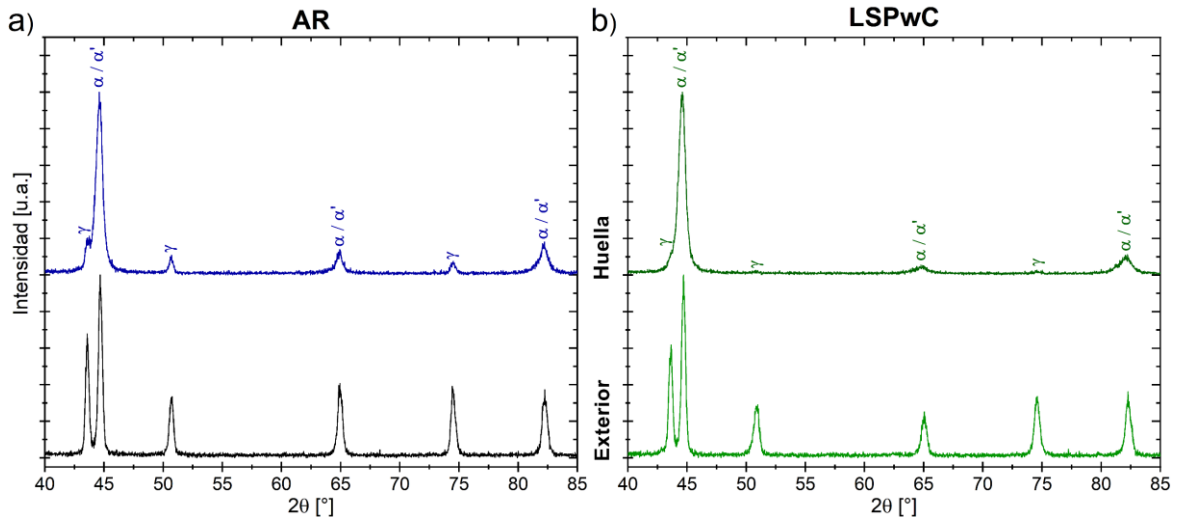


Figura 4.23. Difractogramas obtenidos en el interior y exterior de las huellas de desgaste del acero LDX 2101 en cada condición. a) AR. b) LSPwC.

Las micrografías a 1000 m deslizados (Figura 4.22 e) y f)) también se caracterizan por la presencia de delaminación y abrasión. Aunque se podría esperar que el endurecimiento asociado a la transformación martensítica incremente la resistencia al desgaste, la capa dura contribuiría únicamente a la dureza en la superficie desgastada y en las regiones subsuperficiales inmediatas [34]. En este acero, la dureza es relativamente baja (Figura 4.18). En consecuencia, es probable que la capa endurecida no sea soportada de manera adecuada por el sustrato más blando, lo que facilita la remoción de material [24] y contribuye a las tasas de desgaste crecientes. Por último, debe mencionarse que el mecanismo de desgaste tribo-oxidativo no es predominante, por lo que puede inferirse que no se produce una capa de óxidos que actúe como lubricante sólido en el contacto en ninguna de las dos condiciones estudiadas, explicando la tendencia creciente del COF (Figura 4.20 a)).

En resumen, aunque el tratamiento genera deformación plástica, aumento de microdureza y tensiones residuales de compresión, estos efectos no son suficientes para limitar el desgaste severo provocado por los ensayos *ball-on-disc*. Esto se debe a la baja estabilidad de la fase austenítica, que se transforma en martensita inducida por deformación, originando *debris* duros que contribuyen al desgaste abrasivo en ambas condiciones, además de un mecanismo de delaminación.

4.3 CONCLUSIONES DEL CAPÍTULO

Se llevaron a cabo tratamientos mediante LSPwC en los aceros SAF 2507 y LDX 2101 y se evaluaron sus efectos en las propiedades tribológicas y microestructurales.

En ambos aceros tratados mediante LSPwC, el análisis mediante SEM-EDS y difracción de rayos X evidenció oxidación superficial, que puede atribuirse a los efectos térmicos inherentes al tratamiento láser sin capa protectora. Sin embargo, el tratamiento produjo efectos diferentes entre los materiales en las otras propiedades estudiadas.

En el caso del acero SAF 2507:

- Las micrografías TEM en condición inicial revelaron una elevada densidad de dislocaciones en ambas fases, producto de la deformación plástica inducida por su ruta de procesamiento. Tras el LSPwC, no se observaron cambios significativos en la microestructura, lo que sugiere que el elevado límite elástico de Hugoniot del material impidió que la onda de choque generara deformación plástica.
- El tratamiento no produjo variaciones significativas en los parámetros de rugosidad ni en el perfil de microdureza.
- El perfil de tensiones residuales mostró un aumento en las tensiones de compresión, probablemente relacionadas con fenómenos de microplasticidad que no alteraron sustancialmente la microestructura. Además, se observaron tensiones de tracción cerca de la superficie, relacionadas con los efectos térmicos del tratamiento en la superficie.
- Los ensayos *ball-on-disc* indicaron una reducción en la tasa de desgaste de las muestras tratadas para distancias superiores a 500 m, atribuida a un campo de tensiones que protege al material del desgaste. Tanto en el material AR como en el tratado por LSPwC, se pudo constatar que los ensayos indujeron tensiones residuales de compresión y la transformación martensítica en la fase austenita.
- Los efectos térmicos provocados por el LSPwC generan una capa superficial con características lubricantes que reduce significativamente el COF al inicio del ensayo. Además, esta capa contribuye a la formación de óxidos desde el comienzo, lo que permite mantener un COF estable a lo largo del ensayo. En contraste, en el material AR, el COF inicial es elevado y disminuye progresivamente a medida que se forman óxidos que actúan como lubricantes sólidos.

En el acero LDX 2101:

- Se observó un aumento en la densidad de dislocaciones tras el tratamiento, especialmente en la fase austenítica. La microestructura de la ferrita se ve menos modificada debido a que la elevada velocidad de deformación del LSPwC limita el movimiento de las dislocaciones en esta fase.

- El tratamiento incrementó la rugosidad de este material debido a su menor rugosidad inicial. El perfil de microdureza mostró un aumento cercano al 20 %, y las tensiones residuales inducidas incluyeron compresión en la región interna (hasta 800 μm de profundidad). Cerca de la superficie, las tensiones son de tracción, asociadas a los efectos térmicos al igual que en el SAF 2507.
- Los ensayos *ball-on-disc* sólo revelaron cambios en la tasa de desgaste al inicio de los ensayos, atribuidos al aumento de rugosidad que produce el tratamiento. Además, al inicio del ensayo, ambos materiales presentan signos de desgaste adhesivo, siendo más pronunciados en la condición AR.
- Los ensayos inducen la transformación casi completa de austenita a martensita, lo que impidió determinar las tensiones residuales en la huella de desgaste. Los mecanismos predominantes en los ensayos más largos son delaminación y abrasión a causa de los *debris* duros de martensita, independientemente de la condición inicial. Esto también se refleja en las tasas de desgaste, que no presentan variaciones significativas en las distancias más largas entre las condiciones estudiadas.

En resumen, el LSPwC ocasionó una disminución en la tasa de desgaste del acero SAF 2507 asociada a la inducción de tensiones que permiten alcanzar un estado de *shakedown*. Por el contrario, en el LDX 2101, aunque el tratamiento produjo aumento de dureza y tensiones residuales de compresión, estos efectos no se tradujeron en una disminución del desgaste.

REFERENCIAS DEL CAPÍTULO

- [1] K. Praveenkumar, S. Sudhagara Rajan, S. Swaroop, G. Manivasagam, Laser shock peening: a promising tool for enhancing the aeroengine materials' surface properties, *Surface Engineering* 39 (2023) 245–274. <https://doi.org/10.1080/02670844.2023.2206186>.
- [2] C. Zhang, Y. Dong, C. Ye, Recent Developments and Novel Applications of Laser Shock Peening: A Review, *Adv Eng Mater* 23 (2021). <https://doi.org/10.1002/adem.202001216>.
- [3] R. Strubbia, S. Hereñú, G. Gómez-Rosas, V. Fuster, C. Rubio González, Fatigue Life Improvement in Lean Duplex Stainless Steel by Peening Treatments, *Metallurgical and Materials Transactions A* 50 (2019) 5614–5626. <https://doi.org/10.1007/s11661-019-05455-y>.

- [4] R. Strubbia, C.A. Vázquez Jiménez, G. Gómez Rosas, J. Dib, V. Fuster, C. Rubio González, S. Hereñú, Tribological Behavior of Duplex Stainless Steel with Laser Peening Treatments Without Coating, *J Mater Eng Perform* (2023). <https://doi.org/10.1007/s11665-023-09064-0>.
- [5] J.W. Elmer, S.M. Allen, T.W. Eagar, The influence of cooling rate on the ferrite content of stainless steel alloys, in: *2nd International Conference on Trends on Welding Research*, 1989. <https://eagar.mit.edu/publications/Eagar090.pdf> (accessed September 8, 2024).
- [6] L. Liao, S. Chumbley, Influence of cooling rate on the ferrite content and microstructures in CD3MWCuN castings, *SN Appl Sci* 1 (2019) 123. <https://doi.org/10.1007/s42452-018-0131-7>.
- [7] L.E. Murr, Residual Microstructure - Mechanical Property Relationships in Shock-Loaded Metals and Alloys, in: *Shock Waves and High-Strain-Rate Phenomena in Metals*, Springer US, Boston, MA, 1981: pp. 607–673. https://doi.org/10.1007/978-1-4613-3219-0_37.
- [8] N. Hansen, C.Y. Barlow, Plastic Deformation of Metals and Alloys, in: *Physical Metallurgy*, Elsevier, 2014: pp. 1681–1764. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53770-6.00017-4>.
- [9] Surface Layer States after Mechanical Surface Treatments, in: *Modern Mechanical Surface Treatment*, Wiley, 2005: pp. 25–134. <https://doi.org/10.1002/3527607811.ch3>.
- [10] J.P. Escobedo, A.A.H. Ameri, M. Gonzales, R. Miller, H. Wang, M.Z. Quadir, P.J. Hazell, Effect of peak stress and deformation history on the dynamic tensile behavior of a dual phase steel, in: *Proceedings of the Conference of the American Physical Society Topical Group on Shock Compression of Condensed Matter*, 2020. <https://doi.org/10.1063/12.0000820>.
- [11] M. AYEB, M. FRIJA, R. FATHALLAH, Laser Peening: A Review of the Factors, Effects, Applications, Comparison with Shot Peening and State-of-the-Art, *Metals and Materials International* 30 (2024) 259–283. <https://doi.org/10.1007/s12540-023-01517-4>.
- [12] W. Deng, C. Wang, H. Lu, X. Meng, Z. Wang, J. Lv, K. Luo, J. Lu, Progressive developments, challenges and future trends in laser shock peening of metallic

- materials and alloys: A comprehensive review, *Int J Mach Tools Manuf* 191 (2023) 104061. <https://doi.org/10.1016/j.ijmachtools.2023.104061>.
- [13] S. Kalpakjian, S. Schmid, *Manufacturing Engineering and Technology*, 7th SI Edition, Pearson Education, 2013.
- [14] A. Gujba, M. Medraj, Laser Peening Process and Its Impact on Materials Properties in Comparison with Shot Peening and Ultrasonic Impact Peening, *Materials* 7 (2014) 7925–7974. <https://doi.org/10.3390/ma7127925>.
- [15] C. Rubio-González, C. Felix-Martinez, G. Gomez-Rosas, J.L. Ocaña, M. Morales, J.A. Porro, Effect of laser shock processing on fatigue crack growth of duplex stainless steel, *Materials Science and Engineering: A* 528 (2011) 914–919. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2010.10.020>.
- [16] R. Maaß, P.M. Derlet, Micro-plasticity and recent insights from intermittent and small-scale plasticity, *Acta Mater* 143 (2018) 338–363. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.06.023>.
- [17] C. Correa, D. Peral, J.A. Porro, M. Díaz, L. Ruiz de Lara, A. García-Beltrán, J.L. Ocaña, Random-type scanning patterns in laser shock peening without absorbing coating in 2024-T351 Al alloy: A solution to reduce residual stress anisotropy, *Opt Laser Technol* 73 (2015) 179–187. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2015.04.027>.
- [18] C.A. Reynoso-Garcia, G. Gomez-Rosas, O. Blanco, C. Rubio-Gonzalez, A.C. Chavez, E. Castañeda, J.L. Ocaña, Improving the Surface Properties of Ti6Al4V with Laser Shock Processing, *International Journal of Peening Science and Technology* 1 (2018) 119–136.
- [19] H. Wang, S. Keller, Y. Chang, N. Kashaev, K. Yan, E.L. Gurevich, A. Ostendorf, Effect of laser shock peening without protective coating on the surface mechanical properties of NiTi alloy, *J Alloys Compd* 896 (2022) 163011. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.163011>.
- [20] T.F.J. Quinn, *Review of oxidational wear Part I: The origins of oxidational wear*, 1983.
- [21] A. Iwabuchi, K. Hori, H. Kubosawa, The effect of oxide particles supplied at the interface before sliding on the severe-mild wear transition, *Wear* 128 (1988) 123–137. [https://doi.org/10.1016/0043-1648\(88\)90179-2](https://doi.org/10.1016/0043-1648(88)90179-2).
- [22] P.J. Blau, *Friction Science and Technology*, CRC Press, 2008. <https://doi.org/10.1201/9781420054101>.

- [23] G. Straffelini, *Friction and Wear*, Springer International Publishing, Cham, 2015. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-05894-8>.
- [24] M.C.M. Farias, R.M. Souza, A. Sinatora, D.K. Tanaka, The influence of applied load, sliding velocity and martensitic transformation on the unlubricated sliding wear of austenitic stainless steels, *Wear* 263 (2007) 773–781. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2006.12.017>.
- [25] D.K. Dwivedi, *Surface Damage: Causes and Mechanisms*, in: *Surface Engineering*, Springer India, New Delhi, 2018: pp. 17–43. https://doi.org/10.1007/978-81-322-3779-2_2.
- [26] I. Yakimets, C. Richard, G. Béranger, P. Peyre, Laser peening processing effect on mechanical and tribological properties of rolling steel 100Cr6, *Wear* 256 (2004) 311–320. [https://doi.org/10.1016/S0043-1648\(03\)00405-8](https://doi.org/10.1016/S0043-1648(03)00405-8).
- [27] Í. do V. Tomaz, M.C. Martins, H.R.M. Costa, I.N. Bastos, M.C. Fonseca, Influence of residual stress on the sliding wear of AISI 4340 steel, *Matéria (Rio de Janeiro)* 25 (2020). <https://doi.org/10.1590/s1517-707620200002.1018>.
- [28] T. Zurcher, I. Serrano-Munoz, T. Mishurova, G.A. Faria, S. Degener, V. Fridrici, E. Charkaluk, G. Bruno, Sliding wear resistance and residual stresses of parts repaired by laser metal deposition, *J Mater Sci* 58 (2023) 17890–17907. <https://doi.org/10.1007/s10853-023-09129-4>.
- [29] Y.-K. Gao, M. Yao, J.-K. Li, An analysis of residual stress fields caused by shot peening, *Metallurgical and Materials Transactions A* 33 (2002) 1775–1778. <https://doi.org/10.1007/s11661-002-0186-2>.
- [30] R. Strubbia, S. Hereñú, G. Gómez-Rosas, V. Fuster, C. Rubio González, Fatigue Life Improvement in Lean Duplex Stainless Steel by Peening Treatments, *Metallurgical and Materials Transactions A* 50 (2019) 5614–5626. <https://doi.org/10.1007/s11661-019-05455-y>.
- [31] R. Nafar Dehsorkhi, S. Sabooni, F. Karimzadeh, A. Rezaeian, M.H. Enayati, The effect of grain size and martensitic transformation on the wear behavior of AISI 304L stainless steel, *Mater Des* 64 (2014) 56–62. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2014.07.022>.
- [32] B. Mao, S. Chu, S. Wang, Effect of Grain Size on the Friction-Induced Martensitic Transformation and Tribological Properties of 304 Austenite Stainless Steel, *Metals (Basel)* 10 (2020) 1246. <https://doi.org/10.3390/met10091246>.

- [33] M. Zandrahimi, M. Reza Bateni, A. Poladi, J.A. Szpunar, The formation of martensite during wear of AISI 304 stainless steel, *Wear* 263 (2007) 674–678. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2007.01.107>.
- [34] X. Wei, M. Hua, Z. Xue, Z. Gao, J. Li, Evolution of friction-induced microstructure of SUS 304 meta-stable austenitic stainless steel and its influence on wear behavior, *Wear* 267 (2009) 1386–1392. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2008.12.068>.
- [35] T. Zhou, Y. Xiong, Y. Yue, Y. Lu, Y. Chen, T. He, F. Ren, H. Singh, J. Kömi, M. Huttula, W. Cao, Controlled cold rolling effect on microstructure and mechanical properties of Ce-modified SAF 2507 super duplex stainless steel, *Materials Science and Engineering: A* 766 (2019) 138352. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2019.138352>.
- [36] D.J.M. de Aguiar, A.F. Padilha, R.L. Plaut, M.R. da Silva, N.B. de Lima, Comparative study on the forming and reversion of strain-induced martensite in two duplex stainless steels: Developing a model for VSM analysis of powders or fine chips, *J Magn Mater* 485 (2019) 8–15. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.04.054>.
- [37] G.B. Olson, M. Cohen, A general mechanism of martensitic nucleation: Part II. FCC → BCC and other martensitic transformations, *Metallurgical Transactions A* 7 (1976) 1905–1914. <https://doi.org/10.1007/BF02659823>.
- [38] J.A. Williams, I.N. Dyson, A. Kapoor, Repeated Loading, Residual Stresses, Shakedown, and Tribology, *J Mater Res* 14 (1999) 1548–1559. <https://doi.org/10.1557/JMR.1999.0208>.
- [39] N.P. Suh, An overview of the delamination theory of wear, *Wear* 44 (1977) 1–16. [https://doi.org/10.1016/0043-1648\(77\)90081-3](https://doi.org/10.1016/0043-1648(77)90081-3).
- [40] B.D. Cullity, S.R. Stock, *Elements of X-Ray Diffraction*, 3rd Edition, Pearson Education, 2014.
- [41] M. Chen, C. Jiang, Z. Xu, V. Ji, Surface layer characteristics of SAF2507 duplex stainless steel treated by stress shot peening, *Appl Surf Sci* 481 (2019) 226–233. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.03.045>.
- [42] F. Qiang, J. Chuanhai, H. Pan, Effects of Shot Peening on Surface Mechanical Properties of Duplex Stainless Steel, in: *International Conference on Shot Peening (ICSP)*, Goslar, Germany, 2014: pp. 504–510. <https://www.shotpeener.com/library/detail.php?anc=2014128> (accessed December 28, 2024).

- [43] G. Krauss, Strengthening Mechanisms in Steels, in: Reference Module in Materials Science and Materials Engineering, Elsevier, 2016. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.03060-5>.
- [44] G. Liang, S. Schmauder, M. Lyu, Y. Schneider, C. Zhang, Y. Han, An Investigation of the Influence of Initial Roughness on the Friction and Wear Behavior of Ground Surfaces, *Materials* 11 (2018) 237. <https://doi.org/10.3390/ma11020237>.
- [45] B. Bhushan, *Modern Tribology Handbook, Two Volume Set*, CRC Press, 2000. <https://doi.org/10.1201/9780849377877>.
- [46] M.J. Sohrabi, M. Naghizadeh, H. Mirzadeh, Deformation-induced martensite in austenitic stainless steels: A review, *Archives of Civil and Mechanical Engineering* 20 (2020) 124. <https://doi.org/10.1007/s43452-020-00130-1>.

Capítulo 5

Efectos de la nitruración por plasma en la microestructura y el comportamiento tribológico

En este capítulo se presentan la caracterización y la respuesta tribológica de los aceros SAF 2507 y LDX 2101 tratados mediante nitruración por plasma. Se estudiaron variadas condiciones de procesamiento. La mayoría de ellas resultaron en la precipitación de la fase nitruro de cromo CrN, perjudicial para la resistencia a la corrosión. Sin embargo, se pudieron determinar las condiciones que resultan en un tratamiento que no produce la precipitación de dicha fase en los materiales estudiados. Sobre esta condición se realizó la caracterización de la microestructura y el comportamiento tribológico.

Se discuten los resultados de los ensayos *scratch* con carga variable y *ball-on-disc* realizados con una carga normal de 10 N. Se analiza tanto el comportamiento del coeficiente de fricción como los mecanismos de desgaste involucrados. Pudo concluirse que la condición de tratamiento elegida produce una disminución en la tasa de desgaste.

Los resultados de este capítulo fueron presentados en un congreso y publicados en una revista, ambos de alcance internacional:

J. Dib, R. Strubbia, B. Gómez, S. Hereñú, Improvement of wear resistance of a lean duplex stainless steel through low temperature plasma nitriding, 4th International Brazilian Conference on Tribology – TribobR 2023, Vitória-ES, Brazil (2023).

J. Dib, R. Strubbia, J.P. Abdelnabe, G. Prieto, B. Gómez, C. Méndez, A. Ares, S. Hereñú, Improved tribological behaviour of super duplex stainless steel through plasma nitriding at ultra-low temperature without prior polishing, Surface and Coatings Technology 483 (2024) 130806. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2024.130806>.

5.1 ACERO SAF 2507

5.1.1 Determinación de fases

Las fases presentes en el material en estado de recepción y luego del tratamiento de nitruración por plasma fueron determinadas mediante difracción de rayos X (DRX), cuyos resultados se muestran en la Figura 5.1.

Puede apreciarse que el difractograma del material AR (Figura 5.1) presenta diferencias en la intensidad relativa de los picos respecto al presentado en la Figura 4.2. Las mismas pueden atribuirse a cambios en la orientación preferencial de la estructura. A pesar de que el acero SAF 2507 usado en esta tesis proviene de un lote único, es esperable que existan heterogeneidades en un material producido a gran escala. Para una comparación precisa de los resultados de DRX en los materiales tratados, se realizaron barridos de DRX previos a los tratamientos para asegurar que el estado inicial del material fuera consistente en cada tipo de tratamiento (LSPwC y nitruración iónica).

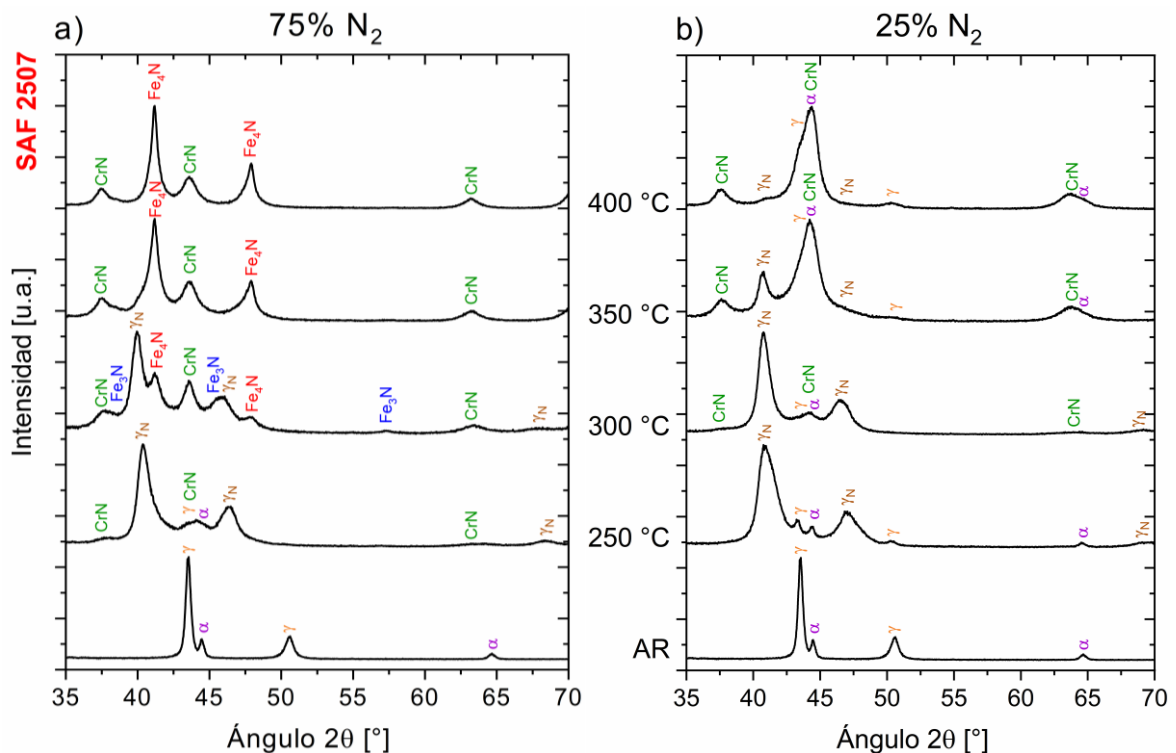


Figura 5.1. Difractogramas correspondientes al acero SAF 2507 en estado de recepción y nitrurado a distintas temperaturas. a) Atmósfera 75 % N₂ – 25 % H₂. b) 25 % N₂ – 75 % H₂.

Para todas las temperaturas estudiadas se observan picos correspondientes al nitruro de cromo (CrN) cuando se utiliza la atmósfera 75 % N₂ – 25 % H₂ (Figura 5.1 a)). Para las temperaturas de 250 °C y 300 °C, los picos originales de austenita se ensanchan y desplazan hacia ángulos menores, indicando la presencia de austenita expandida γ_N [1]. Además, tras los tratamientos realizados a temperaturas de 300 °C y superiores, se

identifican picos correspondientes a nitruros de hierro ϵ -Fe₃N y γ' -Fe₄N. La precipitación de estos nitruros de hierro ha sido previamente reportada en diferentes grados de DSS sometidos a nitruración por plasma en variadas condiciones [2–7]. Es importante mencionar que la comparación directa de las fases presentes en este estudio con las reportadas en la bibliografía es dificultosa, ya que la misma se ve fuertemente influenciada por el método de nitruración utilizado, estado inicial de la microestructura y la composición química. En particular, la presencia de elementos sustitucionales formadores de nitruros (como el Ti, V, Nb, Al, Cr, Mg y Mo) que tienen gran afinidad por el N, alteran la difusión y solubilidad de este elemento [8,9].

En cuanto a las muestras nitruradas con la atmósfera 25 % N₂ – 75 % H₂ (Figura 5.1 b)), en las muestras tratadas a 250 °C se pueden identificar claramente reflexiones de las fases originales y de austenita expandida. Este hecho sugiere que la zona nitrurada es de un espesor bajo (inferior a la penetración de los rayos X), ya que las fases originales subyacentes a la capa nitrurada contribuyen al difractograma [10]. Por otra parte, en la muestra tratada a 300 °C se detectan reflexiones de baja intensidad correspondientes al nitruro CrN, siendo éstas más prominentes a temperaturas superiores. Las reflexiones correspondientes a la austenita expandida γ_N son detectadas para todas las temperaturas estudiadas, aunque su intensidad relativa disminuye a temperaturas crecientes. Simultáneamente, la intensidad relativa de las reflexiones correspondientes a las fases originales α y γ crece a medida que aumenta la temperatura. Estos resultados pueden explicarse considerando que la fase γ_N es metaestable y que puede descomponerse según la Reacción 5.1 [11–14].



Christiansen et al. [14] abordaron la cinética de descomposición de la austenita expandida obtenida por nitruración gaseosa en aceros inoxidable austeníticos (ASS). En su estudio proponen que el mecanismo de descomposición de la γ_N se basa en la difusión de N y Cr hacia sitios de nucleación (dislocaciones, bordes de grano, fallas de apilamiento, etc), y en la difusión de otras especies atómicas hacia fuera de los lugares de nucleación. Algunos autores [10,15,16] sugieren que la difusión de elementos sustitucionales prácticamente no ocurre cuando las temperaturas de nitruración son bajas, como las utilizadas en esta tesis. Sin embargo, la interfase entre la austenita y la ferrita es un camino de difusión fácil para los sustitucionales, lo que disminuye la energía de activación para la difusión. Por otra parte, Blawert et al. [17] compararon la austenita expandida producida por implantación iónica por inmersión en plasma (PIII) en un ASS y en un DSS. Sus resultados muestran que la descomposición de la γ_N es más factible en el DSS debido a

que la fase austenita es menos estable en esta aleación por su menor contenido de níquel, elemento que estabiliza la austenita. Estos argumentos sustentan la factibilidad de la descomposición de la austenita expandida en el SAF 2507, ya que su estructura bifásica y la alta densidad de defectos facilitarían la transformación propuesta. Sin embargo, la Reacción 5.1 parece no ocurrir en las muestras tratadas con la atmósfera 75 % N₂ – 25 % H₂ (Figura 5.1 a)).

Los resultados descriptos hasta el momento se confirmaron mediante la observación por microscopía óptica. En la Figura 5.2 se presentan las micrografías de las muestras tratadas a 400 °C con ambas atmósferas. En la Figura 5.2 a), correspondiente a la atmósfera 75 % N₂ – 25 % H₂, la capa nitrurada se observa de coloración más oscura que el material base y presenta un aspecto homogéneo, coincidente con estar formada en su totalidad por los nitruros CrN y γ' -Fe₄N (Figura 5.1 a)). Por otra parte, la muestra tratada con la atmósfera 25 % N₂ – 75 % H₂ presenta regiones claras, de coloración similar al material base. Esto concuerda con la presencia de fases las originales γ y α . El contraste de color observado en las zonas nitruradas se debe a que las zonas aledañas a los nitruros CrN quedan empobrecidas en Cr, haciéndolas más susceptibles al ataque químico y, por lo tanto, observándose en tono oscuro.

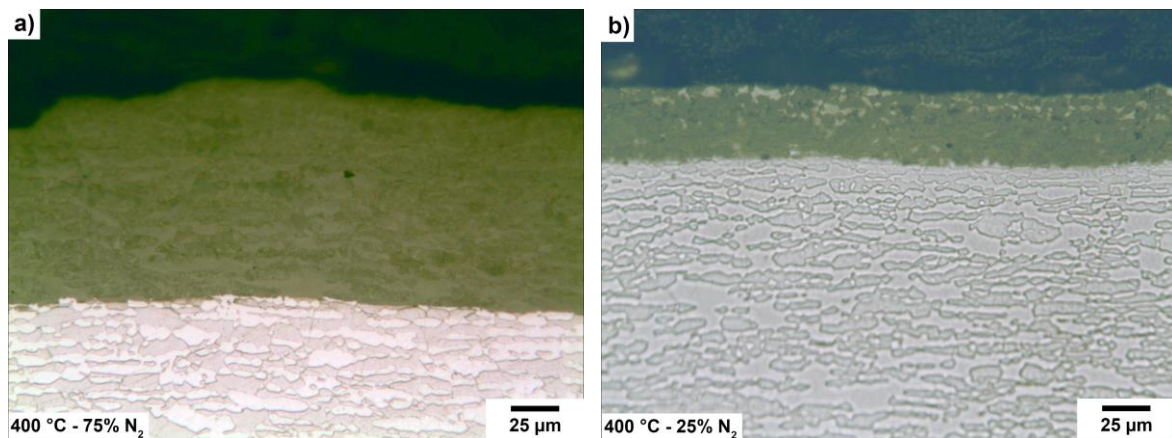


Figura 5.2. Micrografía óptica de la sección transversal del acero SAF 2507 a 400 °C con distintas atmósferas. a) 75 % N₂ – 25 % H₂. b) 25 % N₂ – 75 % H₂.

Tras la nitruración por plasma de variados DSS, algunos autores informaron de la sobresaturación por nitrógeno de la fase ferrítica, que da lugar a la presencia de ferrita expandida (α_N) [6,7,20–25], mientras que otros encontraron capas nitruradas homogéneas formadas únicamente por austenita expandida γ_N [3,4,10,26–33]. Estos últimos autores sugieren que la fase ferrítica original se transforma en austenita expandida durante los tratamientos, debido al fuerte efecto estabilizador de la austenita que posee el nitrógeno. En todas las condiciones estudiadas en esta tesis, la existencia de la fase α_N no puede

confirmarse a partir de los resultados de DRX. Esto se debe a que las reflexiones correspondientes a esta fase ($2\theta \approx 44^\circ$ y $2\theta \approx 64^\circ$) son muy cercanas a las de los nitruros CrN y $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$, por lo que podrían encontrarse solapadas [2,33].

Un aspecto importante a considerar es la precipitación de CrN a una temperatura inferior, 250°C , en la atmósfera rica en nitrógeno (75 % N_2 – 25 % H_2), en comparación con la otra atmósfera estudiada, donde ocurre a 300°C . Este resultado puede racionalizarse considerando el efecto del H_2 en la atmósfera de tratamiento. Moskaliyev y Galdikas [34] estudiaron el efecto del este gas en la difusividad del N_2 durante la nitruración por plasma de un ASS. La presencia de H_2 en la atmósfera de tratamiento para aceros inoxidable tiene principalmente dos efectos: (1) elimina la capa pasiva, la cual limita la penetración del nitrógeno, y (2) contribuye a la generación de N atómico a través de radicales NH. Contenidos de H_2 en la atmósfera de entre 30 - 40 % aumentan la concentración de nitrógeno superficial en el material debido a una mayor eliminación de óxidos superficiales y al incremento de la cantidad de radicales NH. Sin embargo, cuando el contenido de H_2 supera el 40 %, el proceso de nitruración se ralentiza, ya que más sitios de adsorción quedan ocupados por hidrógeno, lo que limita la cantidad de sitios disponibles para la adsorción de nitrógeno. Por esta razón, la difusión de nitrógeno puede verse disminuida cuando se utiliza la atmósfera 25 % N_2 – 75 % H_2 , y, en consecuencia, la precipitación de CrN ocurre a temperaturas más altas.

Estudios realizados en barras [2,10,31–33] y chapas laminadas en caliente [6], no reportan precipitación de CrN dentro del rango de temperatura entre 292 y 450°C en SDSS nitrurados por plasma. Considerando esta revisión bibliográfica, en esta tesis los tratamientos se realizaron inicialmente a 400°C . Al analizar las fases resultantes y detectar la precipitación de CrN, se disminuyó 50°C la temperatura de tratamiento. Este procedimiento se repitió sucesivamente hasta conseguir una condición sin precipitación de nitruro perjudicial. Los resultados (Figura 5.1) muestran precipitación de CrN a temperaturas más bajas que las esperadas. Esto puede racionalizarse teniendo en cuenta la densa estructura de dislocaciones del material AR (Figura 4.3) debido a su proceso de manufactura, que incluye una etapa de laminado en frío. En este sentido, la difusión del nitrógeno se ve facilitada por la existencia de defectos, como dislocaciones y bandas de deslizamiento, ya que proporcionan una vía para el movimiento de los átomos. Además del nitrógeno, los átomos de cromo pueden aprovechar estas vías de migración cortas durante la nitruración [35,36].

Entre las ocho condiciones estudiadas, sólo la condición correspondiente a 250°C con una atmósfera 25 % N_2 – 75 % H_2 no presenta precipitación de CrN. Por esta razón, se

eligió esta condición para realizar tanto la caracterización completa como el estudio tribológico. A esta condición se la denominará "PN" (*plasma nitrided*) de aquí en adelante.

5.1.2 Caracterización del material nitrurado

5.1.2.1 Capa nitrurada

La Figura 5.3 muestra una imagen SEM de la sección transversal del material en condición PN. Sobre la misma se marcan los puntos donde se registraron EDS puntuales, junto con el perfil de contenido de nitrógeno tomado de un barrido lineal. Los resultados de los análisis puntuales se muestran en la Tabla 5.1. Puede verse que la capa nitrurada es notablemente delgada, con un espesor cercano a los 2 μm . Esto concuerda con los resultados de DRX, en los que se observan reflexiones correspondientes a las fases del material original debido a una penetración de los rayos X que sobrepasa la capa modificada (Figura 5.1 b)). Es importante mencionar que el contenido de nitrógeno disminuye inmediatamente fuera de la capa, por lo que la difusión parece estar limitada a la misma, lo que se corrobora con los resultados de los análisis de EDS puntuales. Además, el elevado contenido de N en la capa (EDS 1, Tabla 5.1) favorecería la transformación de ferrita a austenita expandida (Sección 5.1.1) debido a su efecto gammágeno. Para un acero de composición similar, se estima que un 0,66 % en peso de N en solución sólida sería suficiente para garantizar la estabilidad de la fase austenita [10].

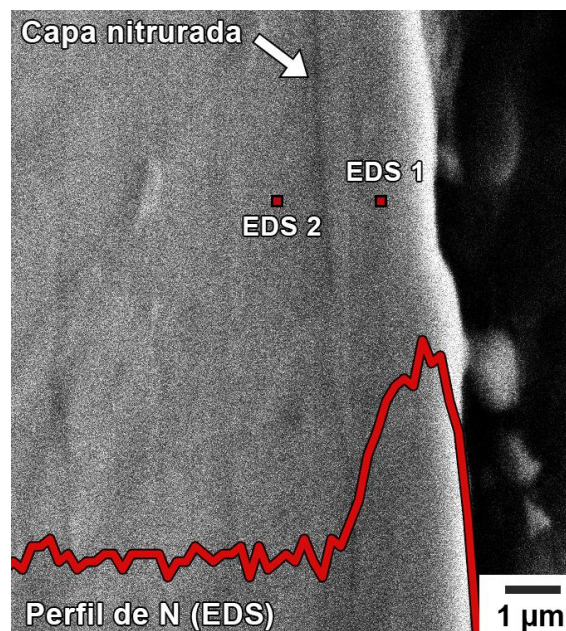


Figura 5.3. Perfil de nitrógeno y análisis puntuales adquiridos por EDS en la sección transversal del acero SAF 2507 en condición PN.

Tabla 5.1. Análisis elementales semicuantitativos EDS representativos obtenidos dentro y fuera de la capa nitrurada (% en peso).

Región	N	Si	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Mo
EDS 1	12,9	0,3	18,3	0,4	56,1	8,0	0,3	3,7
EDS 2	-	0,3	26,0	0,5	61,6	5,6	0,3	5,7

5.1.2.2 Rugosidad y microdureza

Los parámetros de rugosidad medidos en la superficie del SAF 2507 en sus condiciones AR y PN se muestran en la Figura 5.4. Puede apreciarse que la condición PN no presenta variaciones significativas de los parámetros de rugosidad respecto al material original. Si bien varios trabajos [22,37–39] reportaron un aumento de la rugosidad tras los tratamientos de nitruración por plasma, debe notarse que dichos estudios se llevaron a cabo sobre muestras inicialmente pulidas. En los artículos mencionados, el aumento de rugosidad se atribuyó tanto al efecto de *sputtering*, causado por el impacto de las especies activas sobre la superficie del material, como a las modificaciones de fase, que comprenden la precipitación de nitruros y el cambio de volumen de los granos por el ingreso del N. Como en esta tesis los tratamientos se llevaron a cabo sin pulido previo, la potencial alteración de la rugosidad podría ser indetectable dada la elevada rugosidad inicial del material.

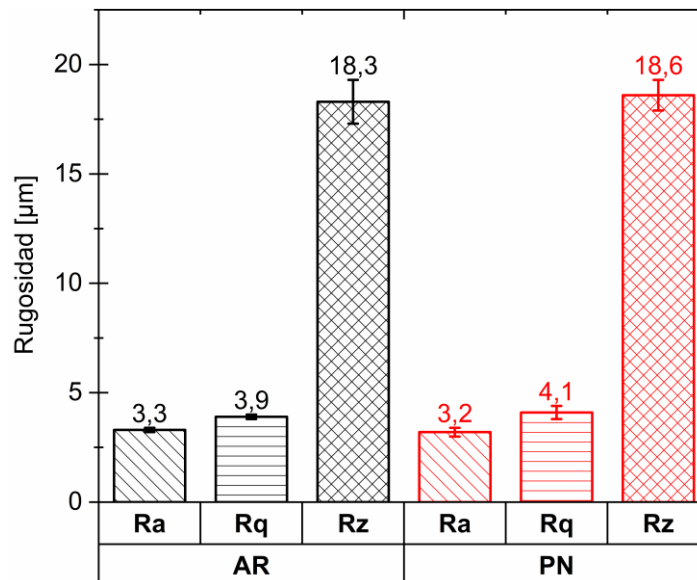


Figura 5.4. Parámetros de rugosidad del acero SAF 2507 en la condición AR y PN.

El valor medio de la microdureza de la superficie para ambas condiciones AR y PN se muestra en la Figura 5.5. El aumento observado de la microdureza en la condición PN, que aproximadamente duplica el valor del material en estado AR, puede atribuirse al

mecanismo de endurecimiento por solución sólida que ocasiona el nitrógeno al ingresar a la red y, consecuentemente, a las tensiones residuales de compresión generadas por la sobresaturación de nitrógeno de la red [4,10,33].

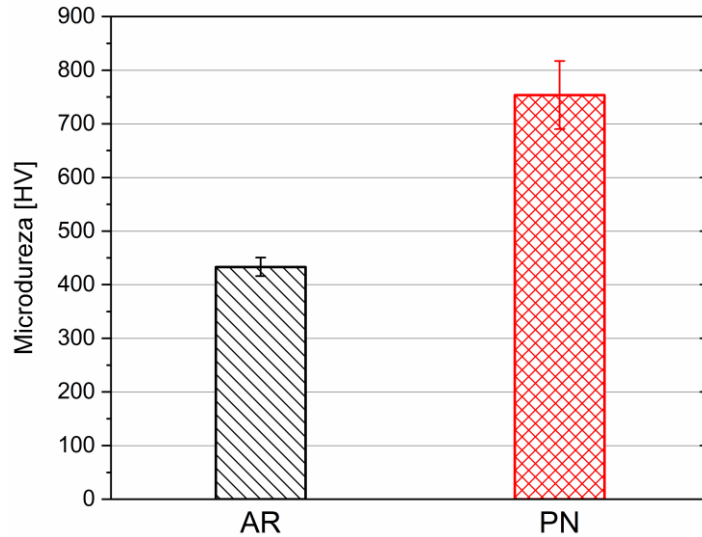


Figura 5.5. Microdureza Vickers medida en la superficie del acero SAF 2507 en condición AR y PN.

5.1.2.3 Resistencia a la corrosión

La Figura 5.6 muestra el comportamiento frente a la corrosión del material SAF 2507 en condiciones AR y PN. La Figura 5.6 a) presenta los potenciales de circuito abierto (OCP), medidos durante 3600 s. Puede observarse que, para ambas condiciones, los potenciales permanecen estables a partir de los 800 s. Además, una vez alcanzada la estabilidad, la diferencia entre los potenciales de ambas condiciones es inferior a 20 mV, siendo esta diferencia despreciable. Un OCP estable, comparable al del material AR, indica que el tratamiento de nitruración por plasma seleccionado no causa inestabilidad eléctrica en la superficie [40].

Las curvas potenciodinámicas se muestran en la Figura 5.6 b). El material en condición AR presenta un comportamiento pasivo hasta un potencial de 0,2 V y una pequeña región transpasiva hasta 0,25 V. Más allá de este potencial se observa una disolución activa. Por otro lado, el material en condición PN presenta dos regiones de pasividad: la primera entre -0,045 V y 0 V, y una más amplia en el intervalo de 0,52 a 0,72 V. No se observa ninguna región transpasiva para el material PN en el intervalo medido, lo que significa que no se produce ruptura de la pasividad [41,42].

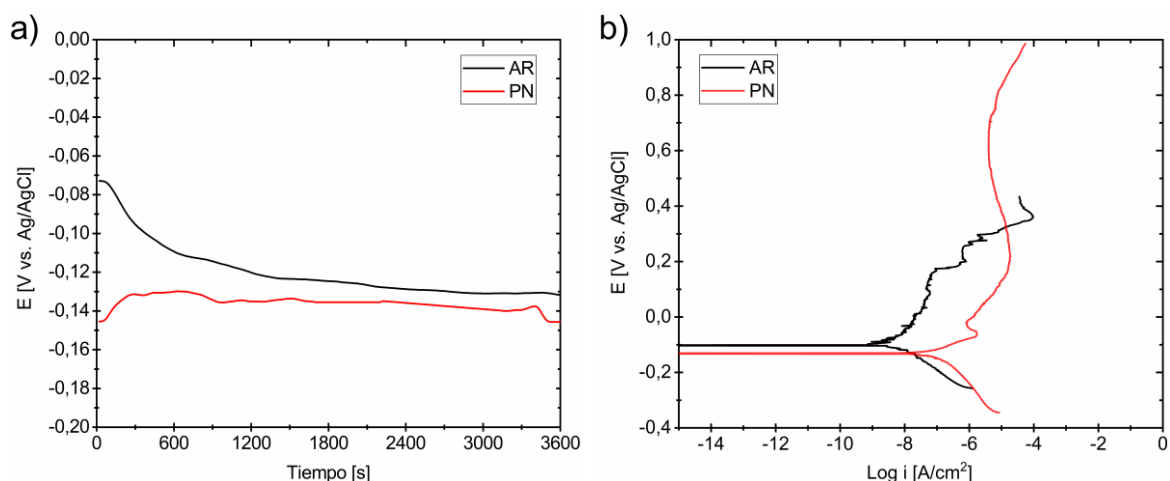


Figura 5.6. Resultados de las pruebas de corrosión del acero SAF 2507 en condición AR y PN. a) Potencial de circuito abierto, monitoreado por una hora. b) Curvas de polarización potenciodinámicas en NaCl 0,6 M a 23 °C.

Tabla 5.2. Potenciales de corrosión y densidades de corriente obtenidas de las curvas de polarización del acero SAF 2507.

Condición	E_{corr} [V vs Ag/AgCl]	i_{corr} [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]
AR	-0,12	0,0028
PN	-0,11	0,09

Los valores del potencial de corrosión y de la densidad de corriente obtenidos a partir de las curvas, se presentan en la Tabla 5.2. Estos resultados muestran que la densidad de corriente de corrosión i_{corr} es menor para la condición AR en comparación con la PN, sugiriendo que el material AR es menos reactivo que el tratado en el estado de equilibrio [43,44]. Sin embargo, a diferencia de la condición AR, en las muestras PN no se observan aumentos abruptos de la densidad de corriente en el rango de potencial medido (Figura 5.6 b)). Además, el tratamiento de nitruración parece mejorar la pasividad de la superficie, ya que se obtiene una región de pasividad mayor. Esto implica que el material tratado mostraría un buen comportamiento frente a la corrosión, incluso si es sometido a factores externos que pudieran aumentar el potencial de corrosión (es decir, en medios oxidantes), o en presencia de iones Cl^- [41]. El aumento de la estabilidad de capas nitruradas de naturaleza pasiva ha sido reportado en DSS luego de la nitruración por plasma [33,37]. Sin embargo, no se ha llegado a un consenso sobre el mecanismo por el cual la presencia de nitrógeno en solución sólida aumenta la estabilidad de la capa pasiva en los aceros

inoxidables. Una teoría ampliamente aceptada sugiere que, durante las etapas iniciales de la corrosión, se liberan átomos de nitrógeno. Éstos interactúan luego con protones H^+ , dando lugar a la formación de iones de amonio (NH_4^+). Estos iones aumentan el pH de la solución local, facilitando la repasivación [45–47]. Una hipótesis alternativa indica que el nitrógeno enriquece la interfase entre la capa pasiva y el material base, estabilizando así la capa e impidiendo los ataques anódicos de los aniones cloruro Cl^- [48,49]. Teniendo en cuenta el estudio realizado por Lothongkum et al. [50] en un SDSS, puede decirse que ambas teorías son aplicables en estos aceros altamente aleados. Por otro lado, debe considerarse el efecto de la composición química del material. En particular, el elevado contenido de molibdeno (alrededor del 4 % - Tabla 3.1) modifica la capa pasiva haciéndola más estable frente a la degradación causada por el ataque de iones Cl^- y mejora significativamente el comportamiento de repasivación, inhibiendo el crecimiento de picaduras [51,52]. Se ha demostrado en un ASS que este efecto es más pronunciado luego de la nitruración, ya que el N actúa de forma sinérgica con el Mo e inhibe la disolución transpasiva del molibdeno, reteniendo eficazmente los átomos de este elemento en la superficie pasiva y mejorando la resistencia a la corrosión localizada [53]. Este fenómeno permitiría explicar también la ampliación del rango de pasividad y la ausencia de transpasividad observadas en las muestras en condición PN.

En resumen, las muestras nitruradas en la condición elegida presentan una resistencia a la corrosión adecuada, comparable o superior a la del material sin tratar, ya que su rango de pasividad se ve aumentado. Estos resultados permiten confirmar que el tratamiento seleccionado no perjudica la resistencia a la corrosión del SAF 2507.

5.1.3 Ensayos *scratch*

Las Figura 5.7 y Figura 5.8 muestran el coeficiente de fricción (COF), la profundidad residual y una vista superior de la huella, resultantes del ensayo *scratch* en función de la carga aplicada para las muestras en condición AR y PN, respectivamente. Tanto en el material AR como en el PN, puede verse que el COF muestra oscilaciones en todo el rango de cargas estudiado. Este comportamiento puede atribuirse inicialmente a la condición superficial de las muestras, de elevada rugosidad, donde los picos en el COF se correlacionan con las asperezas de la superficie [54]. Avanzado el ensayo, la deformación plástica frente al indentador sería la causante de este efecto.

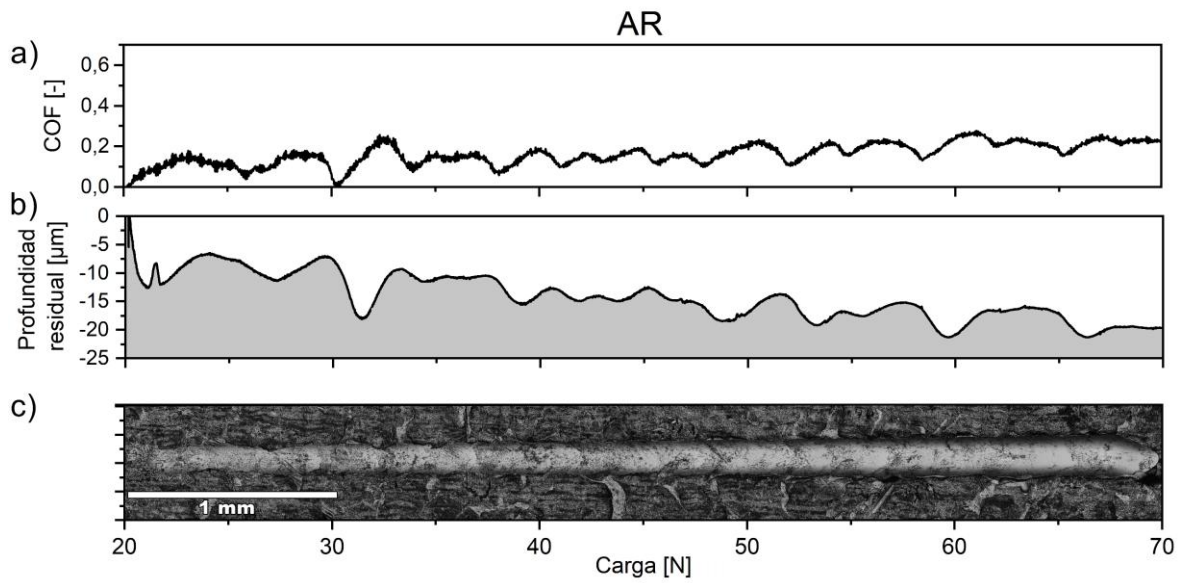


Figura 5.7. Resultados de los ensayos *scratch* del acero SAF 2507, condición AR.
 a) Coeficiente de fricción. b) Profundidad residual. c) Imágenes de la huella por microscopía confocal

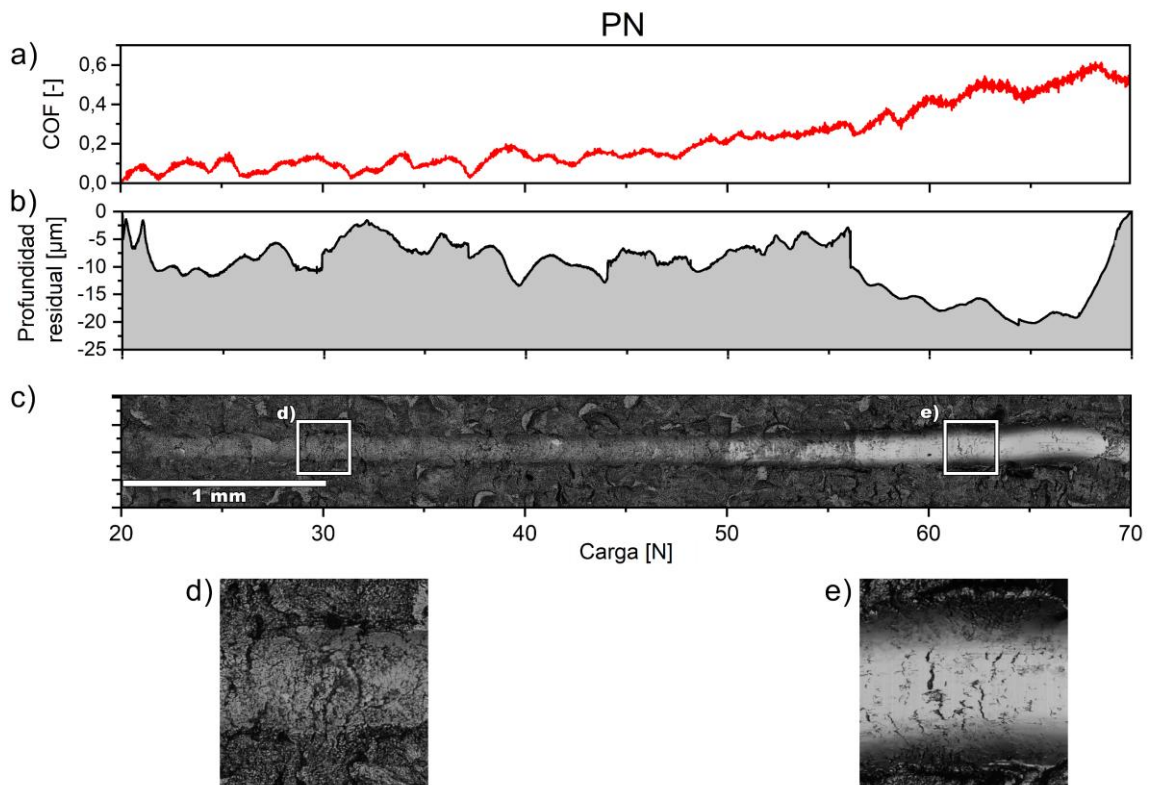


Figura 5.8. Resultados de los ensayos *scratch* del acero SAF 2507, condición PN.
 a) Coeficiente de fricción. b) Profundidad residual. c) Imágenes de la huella por microscopía confocal. d) y e) Vista detallada de las grietas de tracción.

Para la condición AR, el COF aumenta muy gradualmente a medida que evoluciona el ensayo, alcanzando un valor máximo de 0,3 (Figura 5.7 a)). El perfil de profundidad residual muestra un aumento continuo de la penetración a medida que aumenta la carga aplicada, lo que puede atribuirse a una deformación plástica progresiva (Figura 5.7 b)). La vista superior correspondiente muestra un aspecto uniforme, sin grietas visibles (Figura 5.7 c)).

Por otra parte, la muestra en condición PN exhibe dos etapas diferentes a lo largo de la prueba *scratch*. Inicialmente, el comportamiento del COF (Figura 5.8 a)) presenta valores más bajos que los del material AR. Sin embargo, al igual que éste, presenta fluctuaciones asociadas a la topografía de la superficie. Durante esta etapa, la profundidad residual (Figura 5.8 b)) se mantiene relativamente constante a pesar del aumento de la carga. Esto evidencia que la carga aplicada está siendo soportada por la capa nitrurada y que no es suficiente para inducir una deformación significativa en el material. Dado que el material PN muestra una mayor capacidad de carga que el material AR, puede inferirse que el tratamiento de nitruración por plasma mejora la resistencia mecánica del acero SAF 2507.

La segunda etapa comienza una vez superada la denominada carga crítica (L_c), que representa una medida de la resistencia al rayado de la capa nitrurada [55,56]. En este caso, se determinó un valor de 50 ± 7 N. Al superar dicha carga, el coeficiente de fricción (COF) aumenta rápidamente hasta alcanzar un valor de 0,6 (Figura 5.8 a)). Simultáneamente, la capa colapsa y la punta penetra en el material base, aumentando abruptamente la profundidad residual (Figura 5.8 b)) y provocando un efecto de *ploughing* (surcado), por lo que una parte del material se desplaza hacia el exterior de la huella. La ruptura de la capa se confirma también por el cambio de aspecto de la huella (Figura 5.8 c)), que adquiere la apariencia homogénea y brillante de la muestra AR (Figura 5.7 c)). A partir de este punto, el comportamiento mecánico se ve determinado por las propiedades del material base. Hacia la parte final de los ensayos, la profundidad residual alcanzada de ambas condiciones AR y PN son similares. Otro aspecto importante a observar en la huella resultante del ensayo son las grietas de tracción (Figura 5.8 d) y e)). Las mismas se deben al campo de tensiones de tracción originado detrás del indentador en la capa nitrurada [57].

5.1.4 Ensayos *ball-on-disc*

El análisis del comportamiento tribológico de los materiales AR y PN se llevó a cabo tomando en consideración la evolución del COF en función de la distancia deslizada durante los ensayos *ball-on-disc*, la observación mediante SEM-EDS de las huellas de desgaste y la tasa de desgaste.

En la Figura 5.9 a) se muestra la evolución del COF en función de la distancia recorrida en las muestras AR y PN hasta una distancia deslizada de 1000 m. Además, a fin de analizar con más detalle el efecto del tratamiento superficial en el inicio del ensayo, la Figura 5.9 b) presenta la curva de COF en los primeros 100 m deslizados en ambas condiciones. De esta última, se desprende que el COF muestra una etapa de *running-in* de aproximadamente 20 m en ambas condiciones. Luego, el COF en las muestras PN se mantiene relativamente estable, mientras que en las AR presenta una tendencia ligeramente decreciente. Por otra parte, con el objetivo de conocer los mecanismos de desgaste intervinientes, se obtuvieron micrografías SEM (Figura 5.10) de las huellas de desgaste tras los ensayos a 20 y 1000 m deslizados. En las micrografías se indican las regiones en las cuales se tomaron los espectros EDS. Los resultados de este análisis semi-cuantitativo se muestran en la Tabla 5.3.

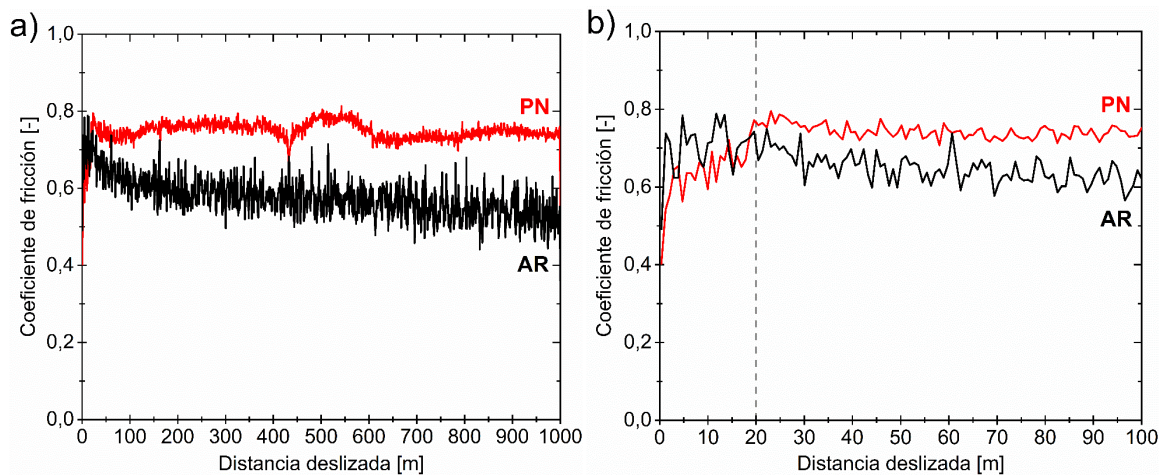
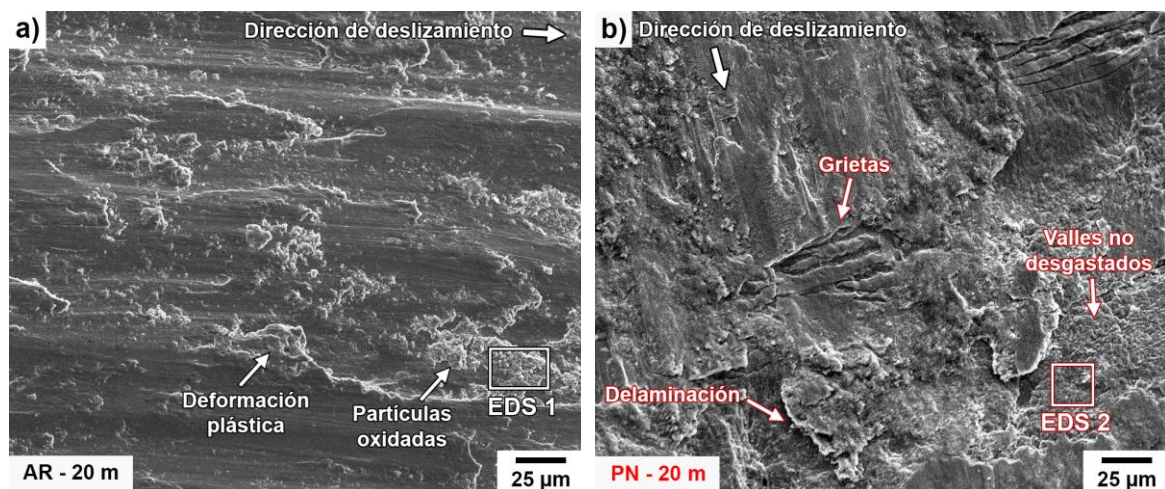


Figura 5.9. Evolución del COF del acero SAF 207 en condición AR y PN en ensayos representativos. a) Hasta 1000 m deslizados. b) Detalle de los primeros 100 m.



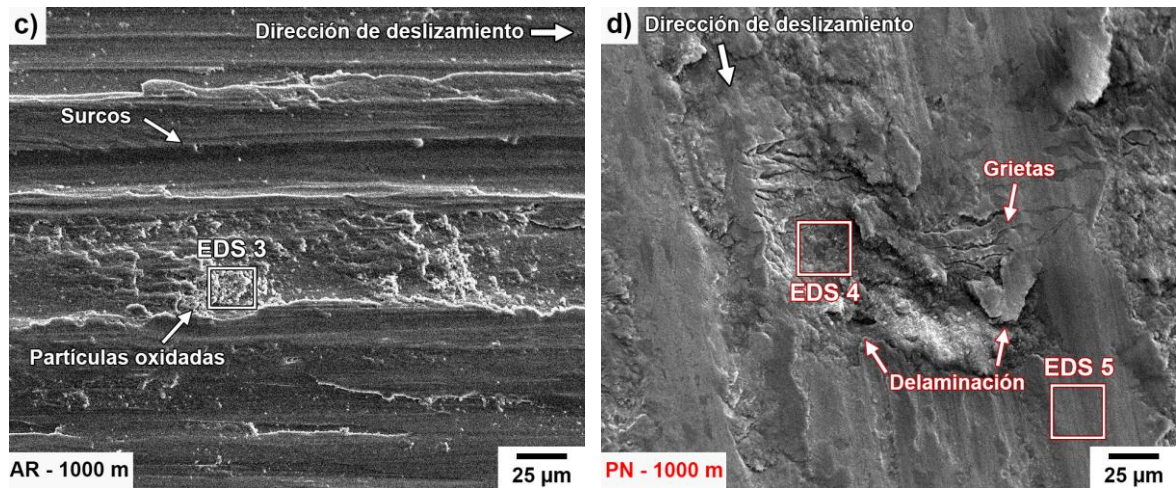


Figura 5.10. Micrografías SEM de huellas de desgaste tras diferentes distancias deslizadas en material SAF 2507. a) AR - 20 m. b) PN - 20 m. c) AR - 1000 m. d) PN - 1000 m.

Tabla 5.3. Análisis elementales semicuantitativos EDS representativos, adquiridos en las huellas de desgaste (% en peso).

Ensayo	Región	N	O	Al	Si	Cr	Mn	Fe	Ni	Mo
AR 20 m	EDS 1	-	14,9	2,5	0,2	20,6	0,6	51,5	6,4	3,3
PN 20 m	EDS 2	6,4	10,1	1,4	0,2	18,0	0,4	53,6	6,7	3,2
AR 1000 m	EDS 3	-	11,6	1,3	0,3	23,4	0,8	53,8	6,0	2,8
PN 1000 m	EDS 4	-	8,6	0,3	0,1	19,6	0,5	60,4	7,7	2,8
	EDS 5	3,3	8,7	0,2	0,2	21,3	0,6	55,7	6,8	3,2

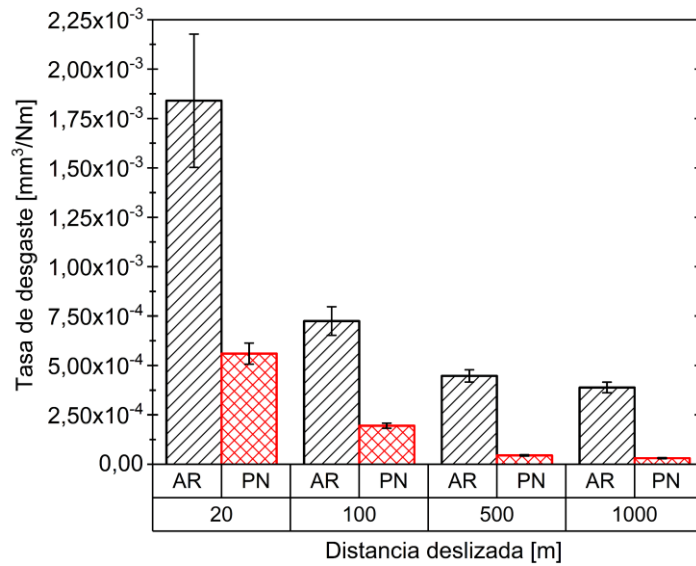


Figura 5.11. Tasa de desgaste en función de la distancia deslizada del acero SAF 2507 en condición AR y PN.

La Figura 5.11 demuestra que las tasas de desgaste de las muestras PN son menores que las del material AR. Esto puede atribuirse a la elevada dureza de la capa nitrurada, que presenta una mayor capacidad de carga que el material sin tratar (Figura 5.5). En este sentido, la disminución del desgaste en los aceros DSS nitrurados ha sido previamente reportada en ensayos por deslizamiento sin lubricación [3,7]. Puede notarse que, en los primeros 20 m del ensayo, las tasas de desgaste observadas son las máximas en ambas condiciones del material. Estos resultados coinciden con la etapa de *running-in*, en la cual los picos de la rugosidad son desgastados y truncados, hasta que las superficies en contacto se acoplan mutuamente, aumentando su área de contacto [58,59]. Las Figura 5.10 a) y b) muestran las micrográficas SEM de las huellas de desgaste de los ensayos realizados hasta 20 m deslizados. En el material AR se observan cúmulos de partículas oxidadas, junto con signos de deformación plástica. El análisis semicuantitativo EDS (EDS 1 - Tabla 5.3) confirma la naturaleza de dichas partículas e indica que hay una ligera transferencia de óxido de aluminio de la contraparte. Este resultado demuestra la ocurrencia de desgaste tribo-oxidativo, que puede producirse a bajas velocidades de deslizamiento, incluso cuando la temperatura en el contacto no es suficiente para desencadenar la oxidación directa del material. Este mecanismo se inicia cuando se desprenden fragmentos metálicos de la muestra. Éstos quedan atrapados entre las superficies deslizantes y se endurecen por deformación. Los mismos se fracturan generando partículas más pequeñas que, debido a su elevada superficie específica y alta densidad de defectos superficiales, se vuelven más reactivas y se oxidan [59]. En este sentido, Farias et al. [60] consideraron la influencia de la carga y velocidad en el desgaste

de ASS sometidos a ensayos *pin-on-disc* no lubricados. Sus resultados demuestran que el desgaste oxidativo, acompañado por deformación plástica, es el mecanismo predominante cuando se utilizan cargas y velocidades de deslizamiento relativamente bajas, del orden de las utilizadas en esta tesis. Respecto al material PN para la misma distancia, la notable presencia de N en los valles no desgastados (EDS 2 - Tabla 5.3) confirma el limitado desgaste que ocurre en esta muestra al inicio de los ensayos. Por otra parte, la formación de grietas perpendiculares a la dirección de deslizamiento (Figuras 5.10 b)) en las muestras ensayadas PN puede atribuirse a un proceso de *ratchetting* [61,62]. Este mecanismo de desgaste ocurre en componentes sometidos a cargas repetitivas, como en el caso del ensayo *ball-on-disc*. Debido a que las máximas tensiones de corte tienen lugar por debajo de la superficie, el material puede sufrir deformaciones plásticas en la región subsuperficial que dan origen a la generación de defectos y grietas. A medida que las cargas cíclicas continúan, las grietas crecen, se propagan en dirección paralela a la superficie y finalmente coalescen. Cuando esto sucede, se produce la delaminación del material, es decir, el desprendimiento de *debris* en forma de placas [63]. En este caso, dado que la capa nitrurada presenta un espesor de alrededor de 2 μm (Figura 5.3), podría inferirse que las mayores tensiones de contacto tienen lugar más allá de la capa tratada, dentro del material base. De esta forma, las grietas subsuperficiales eventualmente se propagan hacia la superficie y conducen a la fragmentación de la capa. Similarmente a lo observado en esta tesis, Luo et al. [64] reportaron la aparición de grietas transversales a la dirección de deslizamiento tras ensayos de deslizantes en un ASS nitrurado por plasma utilizando bolas de alúmina como contraparte. En dicho trabajo se proporcionan imágenes de microscopía SEM y TEM que validan el mecanismo propuesto para la formación de las grietas.

Respecto al comportamiento del COF durante esta primera etapa de *running-in*, puede verse que el mismo es más fluctuante y ligeramente superior en las muestras AR en comparación con las muestras PN (Figura 5.9 b)). Esto puede atribuirse a la deformación plástica y arrastre de material que sufre la superficie en condición AR (Figura 5.10 a)), posibilitado por su menor dureza respecto al material en condición PN.

Al analizar las micrografías SEM correspondientes a las muestras AR a 1000 m deslizados, se observan marcados signos de abrasión (Figura 5.10 c)), además de partículas oxidadas (EDS 3 – Tabla 5.3). Puede inferirse que los *debris* quedan atrapados entre las superficies deslizantes, dando lugar a un desgaste abrasivo de tres cuerpos. Este mecanismo se caracteriza por la presencia de surcos, tribo-oxidación y deformación plástica [64]. La presencia de partículas de óxido en la región de contacto ocasiona una disminución progresiva de los valores de COF en las muestras AR a medida que el ensayo

avanza, ya que el mismo actúa como lubricante sólido. Además, los valores medios de COF para dichas muestras son menores en comparación con los de las muestras PN. Sin embargo, en las muestras AR, la formación y el desprendimiento de estos óxidos provocan que la curva de COF presente oscilaciones de mayor amplitud que en la condición PN (Figura 5.9 a)). En las micrografías correspondientes a las muestras nitruradas ensayadas hasta 1000 m (Figura 5.10 d)), no se observan cúmulos de partículas oxidadas en las huellas de desgaste, lo que sugiere que no ocurre desgaste tribo-oxidativo. Por el contrario, se mantiene la presencia de grietas transversales que apoyan la hipótesis del proceso de *ratchetting* descrito anteriormente. A su vez, se observan cráteres resultantes de la delaminación, dentro de los cuales no se detecta nitrógeno (EDS 3 – Tabla 5.3), probablemente debido a que su profundidad excede a la de la delgada capa nitrurada. En ciertas regiones de la huella desgastada, fuera de los cráteres, se pudo detectar la presencia de N (EDS 4 – Tabla 5.3), lo que sugiere que persisten restos de la capa nitrurada incluso después de 1000 m de deslizamiento. Estas observaciones permiten explicar el mayor COF y la menor tasa de desgaste observadas en las muestras PN.

Los resultados obtenidos indican que es factible realizar tratamientos de nitruración por plasma en muestras sin pulido previo, utilizando bajas temperaturas durante tiempos cortos de tratamiento. Los mismos incrementan la dureza y la resistencia al desgaste del SAF 2507 sin comprometer su resistencia a la corrosión. Esta solución, de bajo costo gracias a su bajo consumo de energía y a la reducción en las operaciones previas necesarias, permitirían ampliar el campo de aplicación de este material.

5.2 ACERO LDX 2101

5.2.1 Determinación de fases

La Figura 5.12 muestra los resultados de DRX del material LDSS LDX 2101 luego de los tratamientos de nitruración por plasma realizados en distintas condiciones.

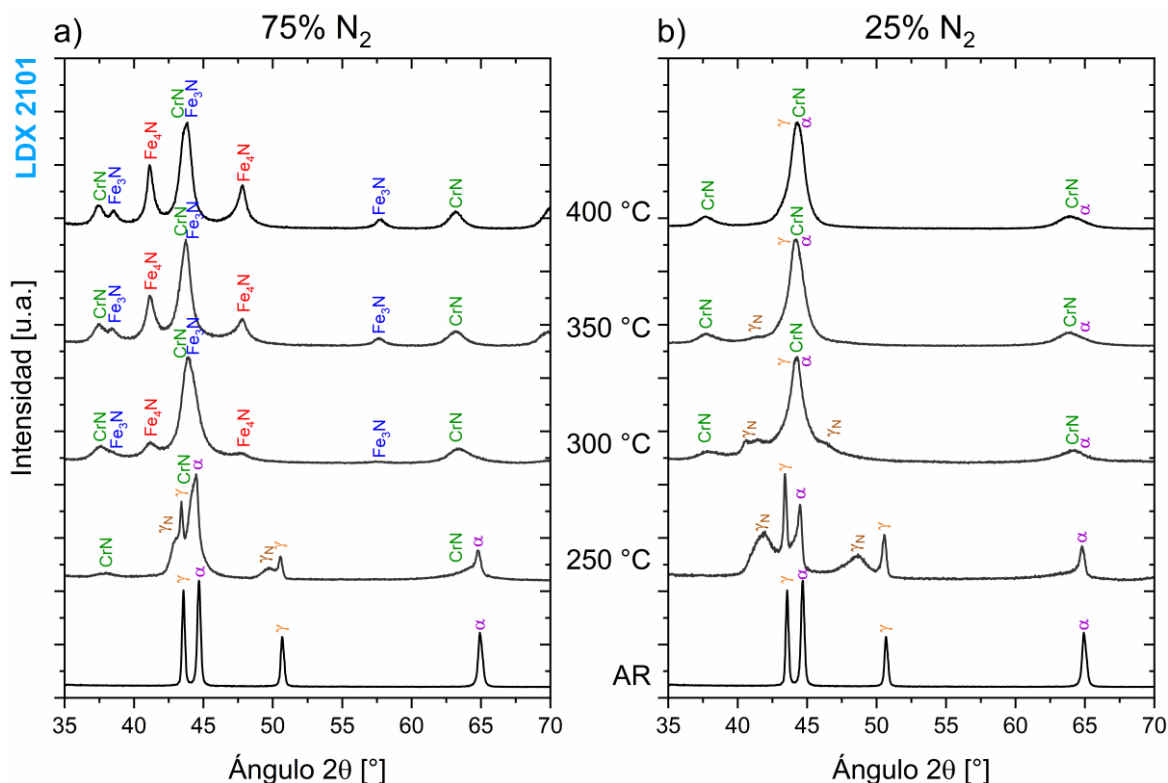


Figura 5.12. Difractogramas correspondientes al acero LDX 2101 nitrurado a distintas temperaturas. a) Atmósfera 75 % N_2 – 25 % H_2 . b) 25 % N_2 – 75 % H_2 .

Los resultados muestran similitud con los obtenidos para el acero SAF 2507 en cuanto a la precipitación del CrN, observándose precipitación de esta fase en la mayoría de las condiciones estudiadas, a excepción de la condición a 250 °C con atmósfera 25 % N_2 – 75 % H_2 . Sin embargo, para ambas atmósferas se observa una limitada presencia de la fase austenita expandida en todo el rango de temperaturas. En el caso de la atmósfera rica en nitrógeno, sólo pueden apreciarse reflexiones de fase γ_N luego del tratamiento a 250 °C. En temperaturas superiores, se detecta la precipitación de los nitruros de hierro ϵ - Fe_3N y γ' - Fe_4N , además de la presencia del mencionado CrN. Por otra parte, para la atmósfera con 25 % N_2 , la máxima intensidad relativa observada en los picos de austenita expandida se presenta también en la temperatura de tratamiento de 250 °C, descomponiéndose a temperaturas mayores según la reacción $\gamma_N \rightarrow CrN + \alpha + \gamma$, al igual que en el SDSS SAF 2507 para la misma atmósfera (Sección 5.1.1). Estos resultados pueden explicarse teniendo en cuenta la composición química del acero LDX 2101, que posee un muy bajo contenido de níquel (Tabla 3.1). Por esta razón, la fase austenítica es menos estable que en el acero SAF 2507 y, por lo tanto, más susceptible a sufrir descomposición a altas temperaturas [17,65]. Por otra parte, en comparación con el acero SAF 2507, el LDX 2101 presenta un menor contenido de Cr y Mo. La presencia de cromo permite la permeabilidad del N en la estructura cristalina debido a su gran afinidad por este elemento, mientras que

los átomos de molibdeno, de gran tamaño, amplían los sitios octaédricos [65]. De esta forma, la fase γ_N tiene menor tendencia a formarse y mantenerse en el LDX 2101, menos aleado.

Al momento de la escritura de esta tesis, existen escasos trabajos publicados sobre la nitruración por plasma de los LDSS. Assmann et al. [3] llevaron a cabo tratamientos de nitruración por plasma en un LDX 2101 laminado en caliente. Sus resultados no mostraron precipitación de nitruros de cromo en el rango de temperaturas estudiadas (300 – 380 °C), aunque sí se reportó la precipitación de los nitruros de hierro ϵ -Fe₃N y γ' -Fe₄N en algunas condiciones. Por otra parte, Dou [66] también estudió la nitruración por plasma en un acero LDX 2101. Este autor reporta la presencia de austenita y ferrita expandidas, como así también del nitruro ϵ -Fe₃N en las temperaturas estudiadas: 390, 420 y 450 °C. A una temperatura superior de 480 °C, reporta la descomposición de la fase α_N en CrN, γ' -Fe₄N y α . Las diferencias encontradas en esta tesis respecto a los resultados de Dou pueden racionalizarse considerando que este autor utilizó una placa de 10 mm, que podría tener una ruta de manufactura diferente. Además, como fue mencionado anteriormente, la presencia de la ferrita expandida no puede confirmarse fehacientemente en base a los resultados de DRX por la superposición de sus reflexiones con las de otras fases. Sin embargo, es evidente la tendencia a la formación de nitruros de hierro que presenta el LDX 2101, consecuente con la inestabilidad de la austenita expandida y con un menor tamaño de los sitios intersticiales debido a su menor contenido de aleantes sustitucionales. En cuanto a la precipitación del CrN a temperaturas inferiores a las reportadas en la literatura, cabe mencionar que el LDX 2101 en estudio proviene de una placa laminada en frío, lo que aumenta la cantidad de defectos cristalinos que actúan como vías de difusión y sitios de nucleación.

Para este material, al igual que para el acero SAF 2507, la condición de tratamiento que no presenta precipitación del CrN perjudicial es el que se realiza a 250 °C con la atmósfera 25 % N₂ – 75 % H₂. La misma también será denominada “PN” en este caso. Se seleccionó esta condición para el estudio tribológico.

5.2.2 Caracterización de la condición elegida

5.2.2.1 Capa nitrurada

La Figura 5.13 muestra una micrografía SEM de la sección transversal de la muestra en condición PN, sobre la cual se incluye un perfil de nitrógeno medido por EDS. Al igual que para el acero SAF 2507, la capa es de espesor reducido (menor a 5 μ m) y la presencia de N se circunscribe a la capa. Estos resultados explican la observación de los picos de las fases originales en los resultados de DRX para la condición PN (Figura 5.12 b)).

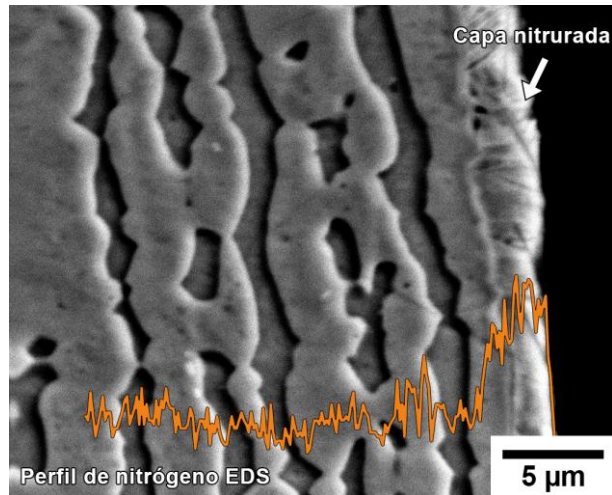


Figura 5.13. Perfil de nitrógeno adquirido por EDS en la sección transversal del acero LDX 2101 en condición PN.

5.2.2.2 Rugosidad y microdureza

La Figura 5.14 muestra los parámetros de rugosidad medidos antes y después del tratamiento de nitruración. Puede observarse una leve disminución de los valores de los parámetros en las muestras en condición PN, reflejada mayormente en el parámetro Rz. Estos resultados pueden atribuirse al fenómeno de *sputtering* ocasionado por el impacto de las especies activas sobre la superficie, que puede causar una leve erosión y suavización de los picos superficiales. El acero LDX 2101 en su condición de recepción, sin pulido previo, presenta una rugosidad inicial de un orden de magnitud menor a la del SAF 2507. De esta manera, puede que los efectos del *sputtering* sean apreciables en el acero LDX 2101.

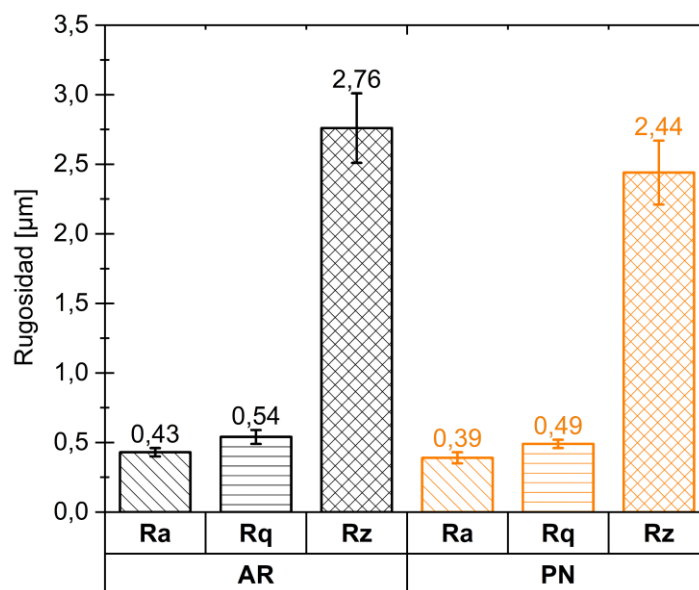


Figura 5.14. Parámetros de rugosidad del acero LDX 2101 en la condición AR y PN.

Los resultados de las mediciones de microdureza Vickers sobre la superficie del acero LDX 2101 en las condiciones AR y PN se muestran en la Figura 5.15. Se observa que la microdureza de la muestra en condición PN aproximadamente triplica el valor de dureza inicial de este acero. De esta forma, el aumento de la dureza es mayor que para el SAF 2507 respecto a los valores iniciales de cada material. Esto podría explicarse teniendo en cuenta el menor tamaño de los sitios intersticiales del acero LDX 2101 como consecuencia de su menor contenido de aleantes sustitucionales (Sección 5.2.1). De esta forma, al ingresar el N en la red produce no solo el endurecimiento por solución sólida intersticial, sino que genera una mayor distorsión en la red. Esto ocasiona mayores tensiones residuales de compresión, aumentando la dureza en mayor proporción que para el acero más aleado.

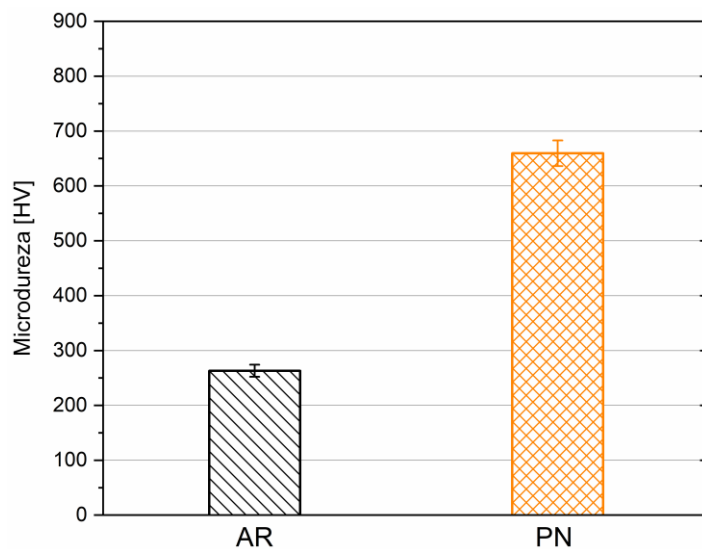


Figura 5.15. Microdureza Vickers medida en la superficie del acero LDX 2101 en condición AR y PN.

5.2.2.3 Resistencia a la corrosión

En la Figura 5.16 se muestran los resultados de las pruebas de corrosión realizados en el acero LDX 2101 en condiciones AR y PN. Los resultados de OCP (Figura 5.16 a)) muestran ciertas fluctuaciones iniciales en ambas condiciones, pero luego de aproximadamente 2400 s los valores del potencial se estabilizan. Al igual que en el acero SAF 2507, la diferencia en la magnitud del OCP entre ambas condiciones es despreciable, indicando que el tratamiento no produjo inestabilidad eléctrica en la superficie.

Las curvas potenciodinámicas se ilustran en la Figura 5.16 b). Los potenciales y corrientes de corrosión, obtenidos a partir de las curvas, se muestran en la Tabla 5.4. En el caso del material AR, presenta una disolución activa prácticamente desde su OCP y no se registran regiones de pasividad en el rango de potenciales medido. Si bien se trata de un

acero inoxidable que presenta una capa pasiva, los aniones Cl^- presentes en la solución utilizada son particularmente agresivos. Se trata de iones muy activos que pueden difundir entre los defectos de la capa pasiva hasta alcanzar el sustrato metálico, favoreciendo la ocurrencia de reacciones de corrosión [67]. En este sentido, Zhang et al. [52] demostraron que los aniones Cl^- se incorporan en la capa pasiva que recubre ambas fases de un DSS. Es importante en este punto mencionar que el acero LDX 2101 AR presenta una peor respuesta frente a la corrosión que el SAF 2507 AR. Además de la falta de pasividad en el medio estudiado, el LDX 2101 presenta una densidad de corriente de corrosión mayor. Estos resultados se pueden racionalizar teniendo en cuenta el mayor contenido de aleantes en el SAF 2507. En particular, el Cr y el Ni tienen un marcado efecto en reducir la corriente de corrosión y en aumentar la zona pasiva [68], mientras que la influencia del Mo fue discutida previamente en la Sección 5.1.2.3.

Respecto al material PN, tampoco se observa un comportamiento pasivo a lo largo del potencial medido. Sin embargo, su comportamiento se mantiene relativamente estable a comparación del AR ya que presenta un rango de aproximadamente 600 mV en el cual la densidad de corriente es muy baja, menor a $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Además, la densidad de corriente de corrosión en el equilibrio (Tabla 5.4) es del mismo orden de magnitud para ambas condiciones, lo que sugiere que sus valores son comparables. Estos resultados indican que, si bien ambas condiciones presentan una reactividad equivalente en el estado de equilibrio, el material PN presenta una mejor respuesta a la corrosión que el material AR cuando se lo somete a potenciales elevados. Resultados similares se observaron y discutieron para el SAF 2507 (Sección 5.1.2.3).

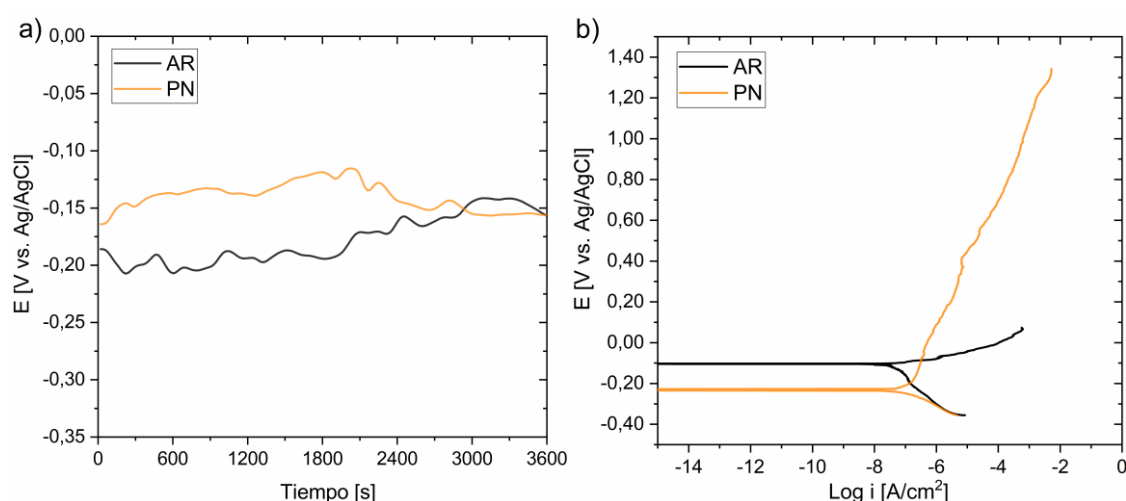


Figura 5.16. Resultados de las pruebas de corrosión del acero LDX 2101 en condición AR y PN. a) Potencial de circuito abierto, monitoreado por una hora. b) Curvas de polarización potenciodinámicas en NaCl 0,6 M a 23°C .

Tabla 5.4. Potenciales de corrosión y densidades de corriente obtenidas de las curvas de polarización del acero LDX 2101.

Condición	E_{corr} [V vs Ag/AgCl]	i_{corr} [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]
AR	-0,1040	0,0251
PN	-0,2310	0,0398

5.2.3 Ensayos *scratch*

Las Figura 5.17 y Figura 5.18 muestran los resultados de los ensayos *scratch* (COF, profundidad residual y micrografía de la huella) en función de la carga aplicada para las condiciones AR y PN, respectivamente. En este caso, los resultados del COF no presentan oscilaciones importantes, en contraste con los resultados fluctuantes observados en el SAF 2507 (Figura 5.7 y Figura 5.8). Esto se explica considerando la menor rugosidad del LDX 2101 (Figura 5.14).

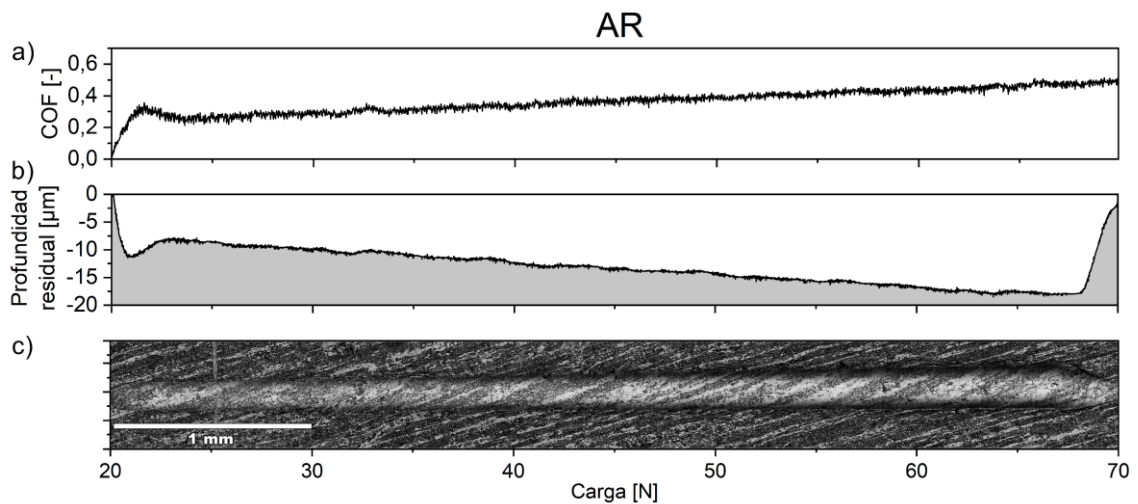


Figura 5.17. Resultados de los ensayos *scratch* del acero LDX 2101, condición AR.

a) Coeficiente de fricción. b) Profundidad residual. c) Imágenes de la huella por microscopía confocal

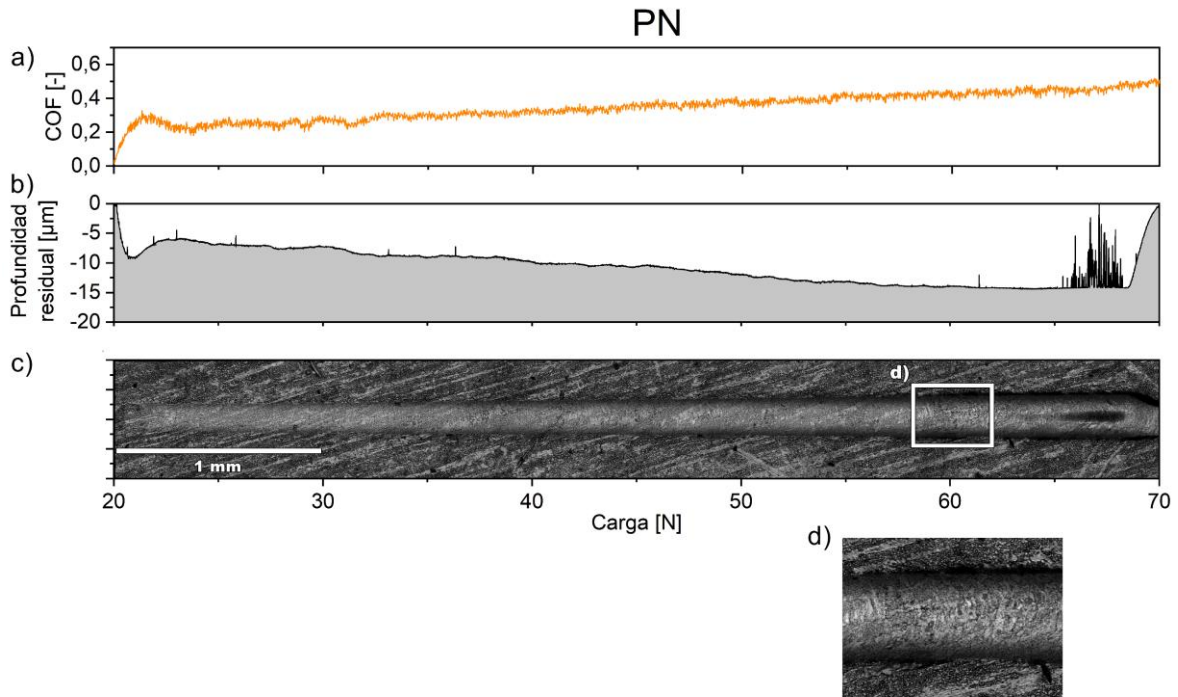


Figura 5.18. Resultados de los ensayos *scratch* del acero LDX 2101, condición PN.

a) Coeficiente de fricción. b) Profundidad residual. c) Imágenes de la huella por microscopía confocal. d) Vista detallada del material deformado.

Entre las dos condiciones estudiadas (AR y PN) no se observan diferencias significativas en el COF, mostrando en ambos casos dos etapas a lo largo del ensayo (Figura 5.17 a) y Figura 5.18 a)). La primera se extiende desde los 20 N hasta los 22 N aproximadamente, y consiste en un crecimiento del COF, que alcanza un máximo y luego desciende. Esta etapa puede atribuirse a la penetración del indentador duro en la superficie, más blanda. A continuación, se observa una segunda etapa donde el COF crece de manera sostenida hasta el final del ensayo, donde alcanza un valor aproximado de 0,5. Este comportamiento se asocia al avance del indentador en la dirección de deslizamiento. Resultados similares fueron reportados en un acero inoxidable austenítico tratado mediante nitruración por plasma [69]. Estas observaciones se corroboran al comparar las profundidades residuales de los ensayos (Figura 5.17 b) y Figura 5.18 b)), las cuales no evidencian diferencias significativas entre las dos condiciones estudiadas, salvo por una pequeña variación en la profundidad residual total. Dado que los ensayos son de carga creciente, se explica el aumento del COF y de la profundidad de penetración a medida que avanza el ensayo. A diferencia del acero SAF 2507, no se pudo establecer una carga crítica L_c para este acero en la condición PN. Puede inferirse que el mecanismo dominante en este caso es el *buckling* (pandeo), frecuente en capas de menos de 10 μm de espesor que se encuentran sobre sustratos blandos. El mismo ocurre cuando se acumulan tensiones de compresión

delante de la punta del indentador, causando que la capa se doble o pandee en áreas donde existen defectos interfaciales entre la capa y el material base. A medida que el indentador avanza, la capa dañada se compacta contra la superficie de la huella de desgaste en el sustrato. Este mecanismo puede identificarse en la huella a través de material deformado en forma de ondas o curvas, transversales a la dirección de avance del indentador (Figura 5.18 d)). [70,71] De esta forma, la capa, de muy bajo espesor, se pandea hacia la huella al iniciar el ensayo y el comportamiento observado corresponde al del material base, lo que explica la ausencia de diferencias entre ambas condiciones estudiadas en este acero. Finalmente, se observa una zona oscurecida en la huella (Figura 5.18 c)), asociada a fluctuaciones abruptas en el perfil de profundidad residual (Figura 5.18 b)). Este efecto podría atribuirse a una acumulación de partículas de desgaste frente al indentador.

Es importante mencionar que los resultados del ensayo *scratch* dependen de la rugosidad del material, de la relación entre la dureza de la capa y del sustrato y del espesor de la capa. En comparación con el SAF 2507 PN, el LDX 2101 PN presenta menor rugosidad y mayor relación de dureza entre capa y sustrato, haciendo que el mecanismo de *buckling* sea más probable.

5.2.4 Ensayos *ball-on-disc*

El comportamiento tribológico del material LDX 2101 se evaluó mediante ensayos de *ball-on-disc*, considerando el coeficiente de fricción (Figura 5.19), las micrografías SEM de las huellas desgastadas (Figura 5.20) junto con los resultados de EDS (Tabla 5.5) y la tasa de desgaste (Figura 5.21).

En la Figura 5.19 a) se observa el COF resultante de ensayos representativos hasta 1000 m deslizados y en la Figura 5.19 b) se grafican los primeros 100 m de los ensayos en ambas condiciones. En este acero también puede distinguirse una etapa de *running-in*. En el material AR, la misma se desarrolla hasta los primeros 50 m deslizados y se caracteriza por COF creciente que luego decae levemente, para posteriormente estabilizarse. En la condición PN, la duración del *running-in* es levemente menor, extendiéndose hasta aproximadamente los 35 m. En este caso, el crecimiento del COF es menos abrupto que para el material AR. Luego de esta etapa, si bien la curva correspondiente al material PN presenta algunas fluctuaciones, los valores permanecen dentro de un rango acotado.

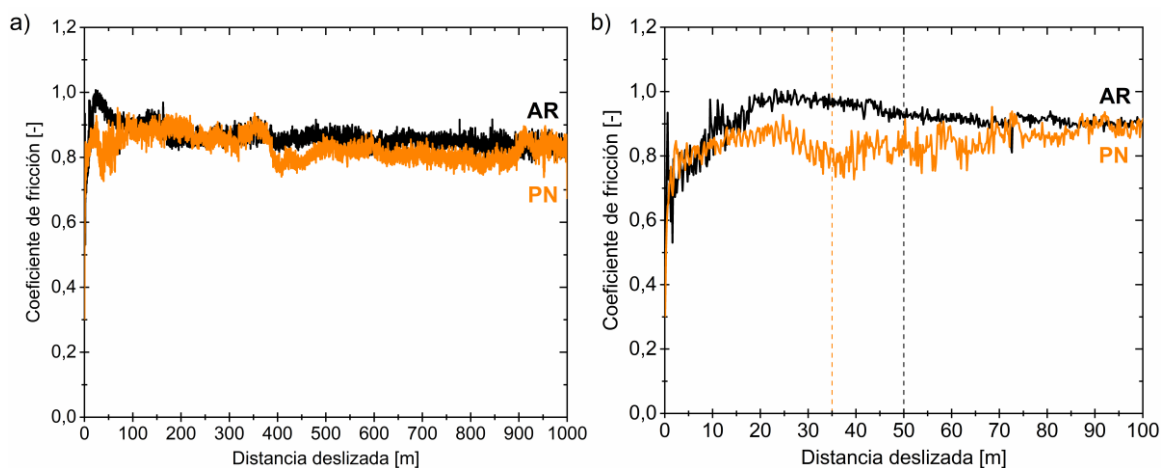


Figura 5.19. Evolución del COF del acero LDX 2101 en condición AR y PN en ensayos representativos. a) Hasta 1000 m deslizados. b) Detalle de los primeros 100 m.

La Figura 5.20 a) muestra la micrografía SEM de la huella de desgaste del LDX 2101 en condición AR ensayado hasta 20 m deslizados. En ésta se observa, mayormente, material deformado con características de desgaste adhesivo, y altamente oxidado (EDS 1 – Tabla 5.5). Se ha reportado que, en ciertos casos, puede acumularse un espesor apreciable de material oxidado en la superficie del metal, que crece hasta alcanzar un espesor crítico tras lo cual se desprende en forma de partículas [72]. Este mecanismo permite explicar el comportamiento del COF durante el *running-in*: inicialmente, ocurre la deformación y oxidación del material, lo que incrementa la fricción, para luego disminuir cuando esta capa se rompe, ya que las partículas de óxido desprendidas actúan como una película lubricante sólida. Teniendo esto en cuenta, es posible inferir que el LDX 2101, debido a su menor rugosidad, dureza y contenido de aleantes, es más propenso a sufrir mayor deformación plástica y oxidación que el SAF 2507. Anteriormente, para este acero, se propuso que en la etapa inicial del ensayo el desgaste ocurre por truncamiento de los picos de rugosidad. Esto ocasiona el corte y separación de los *debris*, que luego dan origen a las partículas oxidadas [72]. De esta forma, el comportamiento tribológico en las etapas iniciales de los dos materiales AR presentan diferencias entre sí, observables tanto en las micrografías SEM de las huellas desgastadas como en la duración del *running-in* y el comportamiento del COF en esta etapa.

En el caso de las muestras en condición PN, después de 20 m deslizados (Figura 5.20 b)), se detecta la presencia de grietas transversales a la dirección de deslizamiento, cuya formación puede atribuirse, al igual que para el acero SAF 2507, a un proceso de *ratchetting*. Este mecanismo fue detallado en la Sección 5.1.4. Asimismo, se observa la presencia de algunas partículas oxidadas en la huella de desgaste (EDS 2 – Tabla 5.5). Dado que la rugosidad de este material es relativamente baja (Figura 5.14), la cantidad de

partículas desprendidas y oxidadas no es abundante. La mayor dureza del material PN (Figura 5.15) limitaría la deformación plástica de la superficie, impidiendo la formación de una capa deformada y oxidada como la descrita para el material en condición AR. Esto también permite racionalizar los elevados valores de COF del material AR en comparación con el PN (Figura 5.19 b)), que pueden asociarse a un comportamiento más adhesivo.

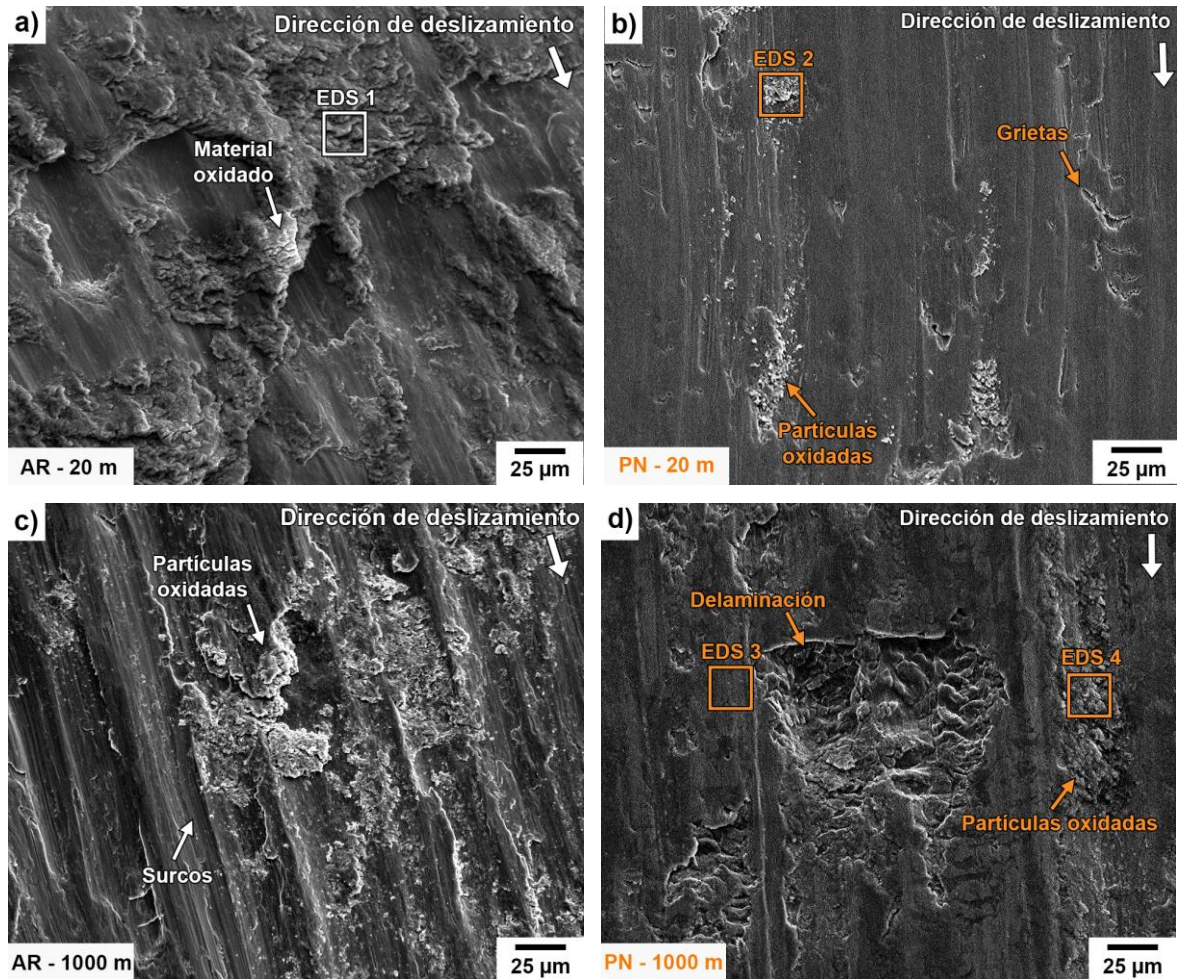


Figura 5.20. Micrografías SEM de huellas de desgaste tras diferentes distancias deslizadas en material LDX 2101. a) AR - 20 m. b) PN - 20 m. c) AR - 1000 m. d) PN - 1000 m.

Tabla 5.5. Análisis elementales semicuantitativos EDS representativos, adquiridos en las huellas de desgaste (% en peso).

Ensayo	Región	N	O	Al	Si	Cr	Mn	Fe	Ni
AR 20 m	EDS 1	-	32,2	1,9	0,5	14,7	3,2	46,2	1,3
PN 20 m	EDS 2	1,3	7,1	0,4	0,4	20,7	4,0	64,6	1,5
PN 1000 m	EDS 3	-	11,0	0,4	0,5	20,0	3,1	63,5	1,5
	EDS 4	-	26,9	1,2	0,5	16,2	3,4	50,5	1,3

Luego de 1000 m deslizados, la huella de desgaste del material AR (Figura 5.20 c)) presenta partículas oxidadas, provenientes de la fractura del material oxidado al inicio del ensayo. Estas partículas quedan atrapadas en el contacto tribológico, provocando los surcos observados por desgaste abrasivo. Por otra parte, la huella de desgaste del material PN presenta signos de delaminación, causado por la creación y propagación de grietas subsuperficiales (Figura 5.20 d)). Estos mecanismos de desgaste fueron descritos en detalle previamente para el acero SAF 2507, en la Sección 5.1.4. En este punto, es importante mencionar que, si bien se observan signos de oxidación en la muestra nitrurada, el mecanismo de desgaste preponderante es el *ratchetting*. Esto fue confirmado mediante EDS (EDS 3 y 4 - Tabla 5.5). No fue posible detectar la presencia de nitrógeno en la huella después de 1000 m deslizados utilizando esta técnica.

Por último, la tasa de desgaste en la condición PN es notablemente menor que en la condición AR en todas las distancias deslizadas (Figura 5.21). Asimismo, las tasas de desgaste son máximas en la menor distancia deslizada (20 m) en ambas condiciones del material. Estos resultados coinciden con lo discutido en la Sección 5.1.4.

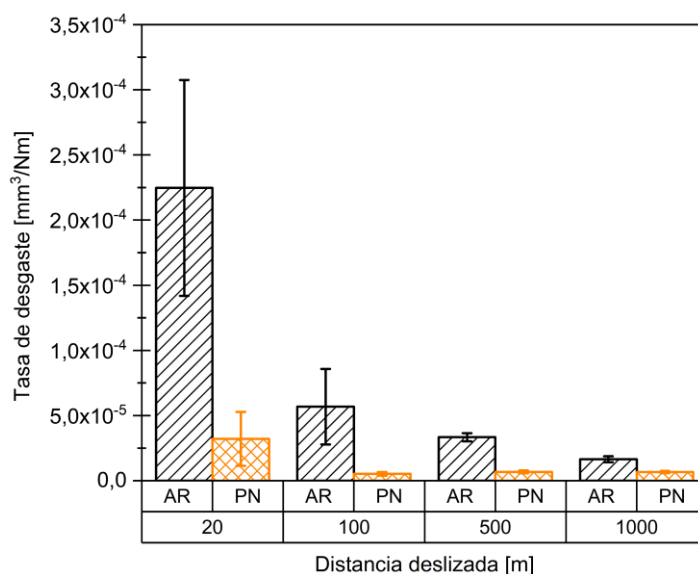


Figura 5.21. Tasa de desgaste versus distancia deslizada del acero LDX 2101 en condición AR y PN.

Con base en estos resultados, se puede concluir que la nitruración por plasma en una atmósfera con 25 % de N_2 a 250 °C mejoró la resistencia al desgaste del LDSS LDX 2101 sin pulido previo.

5.3 CONCLUSIONES DEL CAPÍTULO

A continuación, se presentan las principales conclusiones derivadas de la caracterización de los materiales nitrurados y su impacto en las propiedades tribológicas evaluadas.

Se estudiaron ocho condiciones de nitruración por plasma, combinando las temperaturas 250, 300, 350 y 400 °C con las atmósferas de 75 % N_2 – 25 % H_2 y 25 % N_2 – 75 % H_2 , con una duración de 6 horas en todos los casos. Los tratamientos se realizaron en los aceros SAF 2507 y LDX 2101 en sus condiciones de recepción, sin pulido previo (AR). En ambos materiales, el análisis mediante difracción de rayos X revela que la única condición que no produce precipitación perjudicial de CrN es la nitruración a 250 °C con una mezcla de gases 25 % N_2 – 75 % H_2 ; por lo tanto, estas muestras (PN) se seleccionaron para su posterior caracterización y estudio tribológico.

Las muestras en condición PN presentan una capa nitrurada de unos pocos micrómetros de espesor, compuesta por austenita expandida γ_N . En el caso del SAF 2507, la microdureza Vickers del material PN duplica la del material AR en la superficie, mientras que en el LDX 2101 la microdureza triplica su valor luego del tratamiento. No se presentan variaciones significativas de rugosidad debido a la nitruración.

La resistencia a la corrosión se evaluó mediante curvas de polarización potenciodinámicas. Los resultados indican que el rango de pasividad del SAF 2507 aumenta significativamente en las muestras PN, sin variaciones notables del potencial de corrosión. Por otra parte, el LDX 2101 no exhibe rangos pasivos en ninguna de las dos condiciones. Sin embargo, las muestras PN presentan densidades de corriente muy bajas en un amplio rango de potenciales, en comparación con el material sin tratar, que evidencia una disolución activa.

Los ensayos *scratch* de carga creciente (entre 20 y 70 N) revelan en el SAF 2507 una marcada influencia de la rugosidad inicial. En la condición AR, el coeficiente de fricción (COF) y la profundidad de penetración aumentan de manera continua con la carga. En la condición PN, la capa nitrurada soporta la carga creciente hasta una carga crítica de 50 ± 7 N, por encima de la cual se observa un aumento abrupto en el COF y en la profundidad de penetración. Por otra parte, en el acero LDX 2101, tanto en la condición AR como en la PN, se observa una tendencia creciente en el COF y en la penetración del indentador con el aumento de la carga. El comportamiento entre ambas condiciones es similar, dado que la capa nitrurada es de bajo espesor y la relación entre la dureza de la capa y la del material base es elevada. Por lo tanto, el comportamiento está regido principalmente por el material base.

Finalmente, los ensayos *ball-on-disc* realizados a 10 N con una bola de alúmina como contraparte demuestran una reducción en la tasa de desgaste después de los tratamientos en ambos materiales, a todas las distancias estudiadas (20, 100, 500 y 1000 m). Se identificaron los mecanismos de desgaste: en ambos materiales en condición AR, el desgaste es tribo-oxidativo, mientras que después del tratamiento de nitruración, el mecanismo predominante es el *ratchetting* y la delaminación.

En resumen, se identificó una condición de tratamiento de nitruración por plasma eficiente, de baja temperatura y duración, que mejora notablemente las propiedades tribológicas de los aceros inoxidables dúplex estudiados, sin comprometer su resistencia a la corrosión.

REFERENCIAS DEL CAPÍTULO

- [1] C.P. Bergmann, H. Aghajani, S. Behrang, Topics in Mining, Metallurgy and Materials Engineering Series Editor: Plasma Nitriding of Steels, n.d. <http://www.springer.com/series/11054>.
- [2] W.R. de Oliveira, B.C.E.S. Kurelo, D.G. Ditzel, F.C. Serbena, C.E. Foerster, G.B. de Souza, On the S-phase formation and the balanced plasma nitriding of austenitic-

- ferritic super duplex stainless steel, *Appl Surf Sci* 434 (2018) 1161–1174. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.11.021>.
- [3] A. Assmann, C.E. Foerster, F.C. Serbena, C.M. Lepiensi, A.L. Chinelatto, Mechanical and tribological properties of LDX2101 duplex stainless steel submitted to glow discharge ion nitriding, *IEEE Transactions on Plasma Science* 39 (2011) 3108–3114. <https://doi.org/10.1109/TPS.2011.2162344>.
- [4] Y.E. Núñez de la Rosa, O. Palma Calabokis, P.C. Borges, V. Ballesteros Ballesteros, Effect of Low-Temperature Plasma Nitriding on Corrosion and Surface Properties of Duplex Stainless Steel UNS S32205, *J Mater Eng Perform* 29 (2020) 2612–2622. <https://doi.org/10.1007/s11665-020-04753-6>.
- [5] L.H. Chiu, Y.Y. Su, F.S. Chen, H. Chang, Microstructure and properties of active screen plasma nitrided duplex stainless steel, *Materials and Manufacturing Processes* 25 (2010) 316–323. <https://doi.org/10.1080/10426911003748020>.
- [6] X.Y. Li, R. Roberts, W.B. Dou, H.S. Dong, Low temperature plasma surface alloying and characterisation of a superduplex stainless steel, *International Heat Treatment and Surface Engineering* 8 (2014) 61–64. <https://doi.org/10.1179/1749514813Z.00000000090>.
- [7] L.G.L. Silva, M. Naeem, T.H.C. Costa, M.S. Libório, R.M. Bandeira, N.S. Ferreira, L.S. Rossino, C.A.A. Júnior, J.C.A. Queiroz, J.F.M. Neto, R.R.M. Sousa, Wear and Corrosion of UNS S32750 Steel Subjected to Nitriding and Cathodic Cage Deposition, *J Mater Eng Perform* (2023). <https://doi.org/10.1007/s11665-022-07792-3>.
- [8] H.K.D.H. Bhadeshia, *Theory of Transformations in Steels*, CRC Press, Boca Raton : CRC Press, 2021., 2021. <https://doi.org/10.1201/9781003056782>.
- [9] H. Dong, S-phase surface engineering of Fe-Cr, Co-Cr and Ni-Cr alloys, *International Materials Reviews* 55 (2010) 65–98. <https://doi.org/10.1179/095066009X12572530170589>.
- [10] J.F.V. Lima, C.J. Scheuer, S.F. Brunatto, R.P. Cardoso, Kinetics of the UNS S32750 Super Duplex Stainless Steel Low-Temperature Plasma Nitriding, *Materials Research* 25 (2022). <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2021-0463>.
- [11] N.Z. Negm, A study on rf plasma nitriding at a constant power in different H₂-N₂ mixtures at different temperatures, *Mater Sci Eng B Solid State Mater Adv Technol* 129 (2006) 207–210. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2006.01.015>.

- [12] G.A. Collins, R. Hutchings, K.T. Short, J. Tendys, X. Li, M. Samandi, Nitriding of austenitic stainless steel by plasma immersion ion implantation, 1995.
- [13] J.P. Lebrun, Plasma-assisted processes for surface hardening of stainless steel, in: *Thermochemical Surface Engineering of Steels*, Elsevier, 2015: pp. 615–632. <https://doi.org/10.1533/9780857096524.4.615>.
- [14] T. Christiansen, M.A.J. Somers, Decomposition kinetics of expanded austenite with high nitrogen contents, *International Journal of Materials Research* 97 (2006) 79–88. <https://doi.org/10.3139/ijmr-2006-0012>.
- [15] R.P. Cardoso, Low-temperature thermochemical treatments: Metastable phases formation and opportunities for new developments, *Revista Materia* 24 (2019) I–II. <https://doi.org/10.1590/s1517-707620180001.0653>.
- [16] G. Michal, F. Ernst, H. Kahn, Y. Cao, F. Oba, N. Agarwal, A. Heuer, Carbon supersaturation due to paraequilibrium carburization: Stainless steels with greatly improved mechanical properties, *Acta Mater* 54 (2006) 1597–1606. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2005.11.029>.
- [17] C. Blawert, B.L. Mordike, Y. Jirásková, O. Schneeweiss, Structure and composition of expanded austenite produced by nitrogen plasma immersion ion implantation of stainless steels X6CrNiTi1810 and X2CrNiMoN2253, 1999. www.elsevier.nl/locate/surfcoat.
- [18] N. Mingolo, A.P. Tschiptschin, C.E. Pinedo, On the formation of expanded austenite during plasma nitriding of an AISI 316L austenitic stainless steel, *Surf Coat Technol* 201 (2006) 4215–4218. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.08.060>.
- [19] L.C. Casteletti, A.L. Neto, G.E. Totten, Nitriding of Stainless Steels, *Metallography, Microstructure, and Analysis* 3 (2014) 477–508. <https://doi.org/10.1007/s13632-014-0170-4>.
- [20] L.H. Chiu, Y.Y. Su, F.S. Chen, H. Chang, Microstructure and properties of active screen plasma nitrided duplex stainless steel, *Materials and Manufacturing Processes* 25 (2010) 316–323. <https://doi.org/10.1080/10426911003748020>.
- [21] C.E. Pinedo, L.B. Varela, A.P. Tschiptschin, Low-temperature plasma nitriding of AISI F51 duplex stainless steel, *Surf Coat Technol* 232 (2013) 839–843. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.06.109>.
- [22] M. Satyapal, A.S. Khanna, J. Alphonsa, Effect of Temperature on the Plasma Nitriding of Duplex Stainless Steels, *International Journal of Engineering and Innovative*

- [23] A.P. Tschiptschin, L.B. Varela, C.E. Pinedo, X.Y. Li, H. Dong, Development and microstructure characterization of single and duplex nitriding of UNS S31803 duplex stainless steel, *Surf Coat Technol* 327 (2017) 83–92. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.08.018>.
- [24] X. Li, W. Dou, L. Tian, H. Dong, Combating the tribo-corrosion of LDX2404 lean duplex stainless steel by low temperature plasma nitriding, *Lubricants* 6 (2018). <https://doi.org/10.3390/lubricants6040093>.
- [25] M. Bobadilla, A. Tschiptschin, On the Nitrogen Diffusion in a Duplex Stainless Steel, *Materials Research* 18 (2015) 390–394. <https://doi.org/10.1590/1516-1439.337714>.
- [26] C. Blawert, B.L. Mordike, Y. Jirásková, O. Schneeweiss, Structure and composition of expanded austenite produced by nitrogen plasma immersion ion implantation of stainless steels X6CrNiTi1810 and X2CrNiMoN2253, *Surf Coat Technol* 116–119 (1999) 189–198. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(99\)00086-9](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(99)00086-9).
- [27] A.M. Kliauga, M. Pohl, Effect of plasma nitriding on wear and pitting corrosion resistance of X2 CrNiMoN 22 5 3 duplex stainless steel, *Surf Coat Technol* 98 (1998) 1205–1210. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(97\)00240-5](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(97)00240-5).
- [28] B. Larisch, U. Brusky, H.-J. Spies, Plasma nitriding of stainless steels at low temperatures, 1999. www.elsevier.nl/locate/surfcoat.
- [29] J. Alphonsa, V.S. Raja, S. Mukherjee, Study of plasma nitriding and nitrocarburizing for higher corrosion resistance and hardness of 2205 duplex stainless steel, *Corros Sci* 100 (2015) 121–132. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.07.014>.
- [30] Y. Núñez, M. Mafra, R.E. Morales, P.C. Borges, G. Pintaude, The effect of plasma nitriding on the synergism between wear and corrosion of SAF 2205 duplex stainless steel, *Industrial Lubrication and Tribology* 72 (2020) 1117–1122. <https://doi.org/10.1108/ILT-08-2019-0302>.
- [31] K. Nagatsuka, A. Nishimoto, K. Akamatsu, Surface hardening of duplex stainless steel by low temperature active screen plasma nitriding, *Surf Coat Technol* 205 (2010). <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.08.012>.
- [32] G. Pintaude, A.C. Rovani, J.C.K. das Neves, L.E. Lagoeiro, X. Li, H.S. Dong, Wear and Corrosion Resistances of Active Screen Plasma-Nitrided Duplex Stainless

- Steels, *J Mater Eng Perform* 28 (2019) 3673–3682. <https://doi.org/10.1007/s11665-019-04114-y>.
- [33] O. Palma Calabokis, Y. Núñez de la Rosa, C.M. Lepienski, R. Perito Cardoso, P.C. Borges, Crevice and pitting corrosion of low temperature plasma nitrided UNS S32750 super duplex stainless steel, *Surf Coat Technol* 413 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.127095>.
- [34] T. Moskaliuviene, A. Galdikas, Mechanisms of the Hydrogen Influence on the Diffusivity of Nitrogen During Plasma Nitriding Austenitic Stainless Steel, *Metall Mater Trans A Phys Metall Mater Sci* 50 (2019) 1021–1032. <https://doi.org/10.1007/s11661-018-5014-4>.
- [35] T. Balusamy, T.S.N.S. Narayanan, K. Ravichandran, I.S. Park, M.H. Lee, Plasma nitriding of AISI 304 stainless steel: Role of surface mechanical attrition treatment, *Mater Charact* 85 (2013) 38–47. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2013.08.009>.
- [36] L. Shen, L. Wang, Y. Wang, C. Wang, Plasma nitriding of AISI 304 austenitic stainless steel with pre-shot peening, *Surf Coat Technol* 204 (2010) 3222–3227. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.03.018>.
- [37] J. Alphonsa, V.S. Raja, S. Mukherjee, Study of plasma nitriding and nitrocarburizing for higher corrosion resistance and hardness of 2205 duplex stainless steel, *Corros Sci* 100 (2015) 121–132. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.07.014>.
- [38] B.C.E. Schibicheski Kurelo, G.B. De Souza, S.L.R. Da Silva, C.M. Lepienski, C. Alves Júnior, R.F. Chuproski, G. Pintaúde, Tribo-Mechanical Behavior of Films and Modified Layers Produced by Cathodic Cage and Glow Discharge Plasma Nitriding Techniques, *Metals (Basel)* 13 (2023). <https://doi.org/10.3390/met13020430>.
- [39] H. Kovacı, Y.B. Bozkurt, A.F. Yetim, Baran, A. Çelik, Corrosion and tribocorrosion properties of duplex surface treatments consisting of plasma nitriding and DLC coating, *Tribol Int* 156 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2020.106823>.
- [40] T.W. Quadri, O.E. Fayemi, L.O. Olasunkanmi, E.E. Ebenso, Survey of different electrochemical and analytical techniques for corrosion measurements, in: *Electrochemical and Analytical Techniques for Sustainable Corrosion Monitoring*, Elsevier, 2023. <https://doi.org/10.1016/B978-0-443-15783-7.00012-8>.
- [41] D.A. Jones, Principles and prevention of corrosion, 2nd ed., Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ, 1996.

- [42] E. Bardal, ed., Passivity, in: Corrosion and Protection, Springer London, London, 2004: pp. 53–63. https://doi.org/10.1007/978-1-85233-845-9_5.
- [43] L.C. Gontijo, R. Machado, S.E. Kuri, L.C. Casteletti, P.A.P. Nascente, Corrosion resistance of the layers formed on the surface of plasma-nitrided AISI 304L steel, *Thin Solid Films* 515 (2006) 1093–1096. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2006.07.075>.
- [44] E. De Las Heras, G. Ybarra, D. Lamas, A. Cabo, E.L. Dalibon, S.P. Brühl, Plasma nitriding of 316L stainless steel in two different N₂-H₂ atmospheres - Influence on microstructure and corrosion resistance, *Surf Coat Technol* 313 (2017) 47–54. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.01.037>.
- [45] H. Baba, Y. Katada, Effect of Nitrogen on Crevice Corrosion and Repassivation Behavior of Austenitic Stainless Steel, *Mater Trans* 49 (2008) 579–586. <https://doi.org/10.2320/matertrans.MRA2007273>.
- [46] H. Baba, Y. Katada, Effect of nitrogen on crevice corrosion in austenitic stainless steel, *Corros Sci* 48 (2006) 2510–2524. <https://doi.org/10.1016/j.corosci.2005.09.010>.
- [47] H. Baba, T. Kodama, Y. Katada, Role of nitrogen on the corrosion behavior of austenitic stainless steels, *Corros Sci* 44 (2002) 2393–2407. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(02\)00040-9](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(02)00040-9).
- [48] F.M. Bayoumi, W.A. Ghanem, Effect of nitrogen on the corrosion behavior of austenitic stainless steel in chloride solutions, *Mater Lett* 59 (2005) 3311–3314. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2005.05.063>.
- [49] H.J. Grabke, High Nitrogen Steels. The Role of Nitrogen in the Corrosion of Iron and Steels., *ISIJ International* 36 (1996) 777–786. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.36.777>.
- [50] G. Lothongkum, P. Wongpanya, S. Morito, T. Furuhashi, T. Maki, Effect of nitrogen on corrosion behavior of 28Cr–7Ni duplex and microduplex stainless steels in air-saturated 3.5 wt% NaCl solution, *Corros Sci* 48 (2006) 137–153. <https://doi.org/10.1016/j.corosci.2004.11.017>.
- [51] A. Pardo, M.C. Merino, A.E. Coy, F. Viejo, R. Arrabal, E. Matykina, Pitting corrosion behaviour of austenitic stainless steels – combining effects of Mn and Mo additions, *Corros Sci* 50 (2008) 1796–1806. <https://doi.org/10.1016/j.corosci.2008.04.005>.
- [52] B. Zhang, X.X. Wei, B. Wu, J. Wang, X.H. Shao, L.X. Yang, S.J. Zheng, Y.T. Zhou, Q.Q. Jin, E.E. Oguzie, X.L. Ma, Chloride attack on the passive film of duplex alloy, *Corros Sci* 154 (2019) 123–128. <https://doi.org/10.1016/j.corosci.2019.04.012>.

- [53] Y.C. Lu, M.B. Ives, C.R. Clayton, Synergism of alloying elements and pitting corrosion resistance of stainless steels, *Corros Sci* 35 (1993) 89–96. [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(93\)90137-6](https://doi.org/10.1016/0010-938X(93)90137-6).
- [54] A. Bird, L. Yang, G. Wu, B.J. Inkson, Failure mechanisms of diamond like carbon coatings characterised by in situ SEM scratch testing, *Wear* 530–531 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.wear.2023.205034>.
- [55] L. Espitia, L. Varela, G. Tieppo, C. Pinedo, Bocalini (Jr.). Mario, A.P. Tschiptschin, Microstructure and Linear Scratch Test of Low Temperature Plasma Nitrided Stainless Steels, in: *World Tribology Congress 2013, Torino, Italy, 2013*.
- [56] B. Bhushan, *Modern Tribology Handbook, Two Volume Set*, CRC Press, 2000. <https://doi.org/10.1201/9780849377877>.
- [57] M.D. Manfrinato, L.S. de Almeida, L.S. Rossino, A.M. Kliauga, L. Melo-Máximo, D.V. Melo-Máximo, R.C. Morón, Scratch testing of plasma nitrided and nitrocarburized AISI 321 steel: Influence of the treatment temperature, *Mater Lett* 317 (2022) 132083. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2022.132083>.
- [58] P.J. Blau, *Friction Science and Technology*, CRC Press, 2008. <https://doi.org/10.1201/9781420054101>.
- [59] G. Straffelini, *Friction and Wear*, Springer International Publishing, Cham, 2015. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-05894-8>.
- [60] M.C.M. Farias, R.M. Souza, A. Sinatora, D.K. Tanaka, The influence of applied load, sliding velocity and martensitic transformation on the unlubricated sliding wear of austenitic stainless steels, *Wear* 263 (2007) 773–781. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2006.12.017>.
- [61] A. Kapoor, Wear by plastic ratchetting, *Wear* 212 (1997) 119–130. [https://doi.org/10.1016/S0043-1648\(97\)00083-5](https://doi.org/10.1016/S0043-1648(97)00083-5).
- [62] R. Lewis, U. Olofsson, Basic tribology of the wheel–rail contact, in: *Wheel–Rail Interface Handbook*, 1st ed., Elsevier, 2009: pp. 34–57. <https://doi.org/10.1533/9781845696788.1.34>.
- [63] N.P. Suh, An overview of the delamination theory of wear, *Wear* 44 (1977) 1–16. [https://doi.org/10.1016/0043-1648\(77\)90081-3](https://doi.org/10.1016/0043-1648(77)90081-3).
- [64] Q. Luo, O. Oluwafemi, M. Kitchen, S. Yang, Tribological properties and wear mechanisms of DC pulse plasma nitrided austenitic stainless steel in dry

- reciprocating sliding tests, *Wear* 376–377 (2017).
<https://doi.org/10.1016/j.wear.2016.12.022>.
- [65] Y. Cao, G. Maistro, M. Norell, S.A. Pérez-García, L. Nyborg, Multi-technique characterization of low-temperature plasma nitrided austenitic AISI 304L and AISI 904L stainless steel, *Surface and Interface Analysis* 46 (2014) 856–860.
<https://doi.org/10.1002/sia.5462>.
- [66] W. Dou, Surface modification of lean duplex stainless steels by low temperature plasma nitriding, Master of Research Thesis, University of Birmingham, 2014.
<http://etheses.bham.ac.uk/id/eprint/5493> (accessed July 21, 2024).
- [67] X. ZHANG, Z. CHEN, H. LUO, T. ZHOU, Y. ZHAO, Z. LING, Corrosion resistances of metallic materials in environments containing chloride ions: A review, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 32 (2022) 377–410.
[https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(22\)65802-3](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(22)65802-3).
- [68] R. Gunn, ed., *Duplex Stainless Steels. Microstructure, Properties and Applications*, 1st Edition, Abington Publisher, 1997.
- [69] M.D. Manfrinato, L.S. de Almeida, L.S. Rossino, A.M. Kliauga, L. Melo-Máximo, D.V. Melo-Máximo, R.C. Morón, Scratch testing of plasma nitrided and nitrocarburized AISI 321 steel: Influence of the treatment temperature, *Mater Lett* 317 (2022) 132083.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2022.132083>.
- [70] J. Li, W. Beres, Scratch Test for Coating/Substrate Systems – A Literature Review, *Canadian Metallurgical Quarterly* 46 (2007) 155–173.
<https://doi.org/10.1179/cmqr.2007.46.2.155>.
- [71] S.J. Bull, E.G. Berasetegui, An overview of the potential of quantitative coating adhesion measurement by scratch testing, *Tribol Int* 39 (2006) 99–114.
<https://doi.org/10.1016/j.triboint.2005.04.013>.
- [72] I. Hutchings, P. Shipway, Design and selection of materials for tribological applications, in: *Tribology*, Elsevier, 2017: pp. 283–302.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100910-9.00008-8>.

Capítulo 6

Conclusiones y perspectivas futuras

En este capítulo se presentan las conclusiones principales de esta tesis, resaltando los resultados más relevantes del estudio. Además, se proponen posibles líneas de investigación futura, derivadas de los interrogantes surgidos a lo largo del desarrollo de este trabajo.

6.1 CONCLUSIONES GENERALES

En esta tesis se estudiaron los efectos de dos tratamientos superficiales, el procesamiento por impactos láser (*Laser Shock Processing without Coating*, LSPwC) y la nitruración por plasma en las propiedades tribológicas de los aceros inoxidable dúplex (DSS) SAF 2507 y LDX 2101. Estos materiales son de grado comercial, recibidos en forma de placas. Los tratamientos se aplicaron directamente sobre los mismos en estado de recepción, sin realizarse operaciones previas.

Los materiales fueron caracterizados antes y después de los tratamientos mediante técnicas microestructurales, mediciones de rugosidad y microdureza. Además, en el caso del tratamiento LSPwC, se evaluaron los efectos en la microestructura mediante microscopía electrónica de transmisión y se determinaron los valores de tensiones residuales. Por otra parte, en las muestras nitruradas, se realizaron mediciones potenciodinámicas para evaluar los efectos en la resistencia a la corrosión, además de ensayos *scratch* para analizar la integridad y resistencia de la capa nitrurada. Se evaluó la respuesta tribológica de los aceros, sin y con tratamientos superficiales, mediante ensayos *ball-on disc* sin lubricación, utilizando una bola de alúmina como contraparte.

El tratamiento LSPwC produjo efectos diferentes en los DSS estudiados. En el SAF 2507, caracterizado por una elevada densidad de dislocaciones inicial, el tratamiento no generó cambios significativos en la microestructura, en la rugosidad ni en la microdureza. Sin embargo, el tratamiento indujo tensiones residuales de compresión, asociadas a fenómenos de microplasticidad. Además, se observaron tensiones de tracción cerca de la superficie, relacionadas con los efectos térmicos del tratamiento por la interacción del láser con la superficie. Respecto al comportamiento tribológico, el LSPwC redujo la tasa de desgaste. Estos resultados se atribuyen a la generación de un estado de tensiones que protege al material del desgaste. Por el contrario, el material AR sufre deformación plástica de forma continua a lo largo de los ensayos.

En el LDX 2101, el LSPwC incrementó la densidad de dislocaciones, principalmente en la fase austenítica. Además, aumentó la dureza alrededor del 20 % hasta una profundidad de 100 μm , disminuyendo gradualmente hasta equipararse con la muestra AR. El tratamiento también aumentó la rugosidad e indujo tensiones residuales de compresión en el interior del material. Al igual que para el otro acero, se observaron tensiones de tracción cerca de la superficie. Sin embargo, no se registraron mejoras en la tasa de desgaste tras el tratamiento con LSPwC. El material tratado, debido a su mayor rugosidad, experimenta abrasión en las etapas iniciales del desgaste, mientras que el material en condición de recepción presenta un mecanismo de desgaste adhesivo. Posteriormente, en ambas

condiciones, se detectan principalmente delaminación y abrasión causada por partículas duras, ya que el material experimenta una transformación martensítica inducida por deformación.

En cuanto a la nitruración por plasma, se identificó para ambos materiales una condición óptima de tratamiento a baja temperatura (250 °C) con una atmósfera de 25 % N₂ y 75 % H₂, que evita la precipitación perjudicial de nitruros de cromo. Las muestras tratadas bajo esta condición mostraron capas nitruradas de austenita expandida (γ_N) de pocos micrómetros de espesor, con incrementos significativos en la microdureza, sin alteraciones notables en la rugosidad superficial. Además, la nitruración mejoró la resistencia a la corrosión, ampliando el rango de pasividad en el SAF 2507 y reduciendo la densidad de corriente de corrosión en el LDX 2101. En cuanto al comportamiento tribológico, los ensayos *ball-on-disc* demostraron una reducción en la tasa de desgaste en ambos materiales para todas las distancias evaluadas. Esto puede atribuirse a la elevada dureza de la capa nitrurada, que presenta una mayor capacidad de carga que el material sin tratar. Pudieron identificarse los mecanismos de desgaste, siendo tribo-oxidativo en ambos materiales en condición de recepción, mientras que tras la nitruración predominan el *ratchetting* y la delaminación.

En resumen, se estudiaron dos tipos de tratamientos superficiales en DSS con distinto contenido de níquel (SAF 2507 y LDX 2101) sin la realización de operaciones previas. Los resultados indican que el LSPwC sólo produjo mejoras en el comportamiento tribológico del SAF 2507, mientras que la nitruración por plasma demostró ser un tratamiento efectivo para mejorar las propiedades tribológicas de ambos aceros. Estos resultados contribuyen al conocimiento sobre los tratamientos superficiales en los DSS y su respuesta tribológica.

6.2 PERSPECTIVAS FUTURAS

Aunque esta tesis ha permitido abordar varios aspectos clave respecto de la respuesta tribológica de los DSS tratados superficialmente mediante LSPwC y nitruración por plasma, persisten numerosos aspectos por explorar que podrían enriquecer aún más este campo de estudio.

Respecto al tratamiento LSPwC:

- Es necesario estudiar la influencia de este tratamiento en la resistencia a la corrosión de los DSS. En aceros inoxidable austeníticos, se ha reportado que el tratamiento no solo no afecta negativamente la resistencia a la corrosión [1], sino que, en algunos casos, incluso la mejora [2]. Sin embargo, en los DSS, esta cuestión permanece poco estudiada.

- Los análisis de difracción de rayos X realizados en las huellas de desgaste tras los ensayos tribológicos revelaron la presencia de martensita inducida por deformación. Un estudio más detallado sobre el alcance de esta transformación podría realizarse mediante *Electron Backscatter Diffraction* (EBSD), examinando la región bajo la huella de desgaste en la sección transversal de las muestras [3]. En este sentido, también podrían llevarse a cabo ensayos tribológicos con cargas menores, de forma de evaluar el efecto de la carga en la transformación martensítica.
- Otro aspecto de relevancia en el estudio del comportamiento tribológico es la recolección de los *debris* provenientes de los ensayos, cuyo estudio mediante SEM, DRX y ferritoscopía puede brindar valiosa información acerca de los mecanismos de desgaste [4].

Respecto a la nitruración por plasma:

- Uno de los principales desafíos en este campo es la identificación precisa de las fases generadas por el tratamiento. La difracción de rayos X presenta limitaciones debido a la superposición de reflexiones de dos o más fases en determinados ángulos. Una técnica eficaz que podría contribuir a la identificación de fases es la microscopía electrónica de transmisión. Entre los métodos de preparación de muestras para materiales modificados superficialmente se encuentran la obtención de secciones transversales tipo sándwich o mediante *Focused Ion Beam* (FIB) [6]. Este estudio permitiría observar las regiones cercanas a la superficie en las muestras nitruradas, con capas de espesor muy reducido.
- Aunque en esta tesis se han evaluado ocho combinaciones de parámetros de nitruración, identificando una condición que evita la precipitación de nitruro de cromo perjudicial, queda por explorar el uso de temperaturas de nitruración aún más bajas, así como la utilización de otras atmósferas y tiempos de tratamiento. Estas alternativas podrían conducir a condiciones de nitruración más económicas que la identificada en este trabajo, y/o a menores tasas de desgaste.

REFERENCIAS DEL CAPÍTULO

- [1] S. Kalainathan, S. Sathyajith, S. Swaroop, Effect of laser shot peening without coating on the surface properties and corrosion behavior of 316L steel, *Opt Lasers Eng* 50 (2012) 1740–1745. <https://doi.org/10.1016/j.optlaseng.2012.07.007>.

- [2] D. Karthik, S. Swaroop, Influence of Laser Peening on Phase Transformation and Corrosion Resistance of AISI 321 steel, *J Mater Eng Perform* 25 (2016) 2642–2650. <https://doi.org/10.1007/s11665-016-2158-5>.
- [3] B. Mao, S. Chu, S. Wang, Effect of Grain Size on the Friction-Induced Martensitic Transformation and Tribological Properties of 304 Austenite Stainless Steel, *Metals (Basel)* 10 (2020) 1246. <https://doi.org/10.3390/met10091246>.
- [4] R. Nafar Dehsorkhi, S. Sabooni, F. Karimzadeh, A. Rezaeian, M.H. Enayati, The effect of grain size and martensitic transformation on the wear behavior of AISI 304L stainless steel, *Mater Des* 64 (2014) 56–62. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2014.07.022>.
- [5] X. Cao, J. Wu, G. Zhong, J. Wu, X. Chen, Laser Shock Peening: Fundamentals and Mechanisms of Metallic Material Wear Resistance Improvement, *Materials* 17 (2024) 909. <https://doi.org/10.3390/ma17040909>.
- [6] D.V. Sridhara Rao, K. Muraleedharan, C.J. Humphreys, TEM specimen preparation techniques, in: A. Méndez Vilas, J. Díaz (Eds.), *Microscopy: Science, Technology, Applications and Education*, FORMATEX, 2010: pp. 1232–1244.