



**INSTITUTO DE
TECNOLOGIA**

PROF. JORGE A. SABATO

UNIVERSIDAD NACIONAL
DE GENERAL SAN MARTIN

COMISION NACIONAL
DE ENERGIA ATOMICA

**MAESTRIA EN
CIENCIA Y
TECNOLOGIA
DE MATERIALES**

**COMPORTAMIENTO EN
CALENTAMIENTO CONTINUO
DE ACEROS ASTM A213
GRADOS T9 Y T91**

Diego Fernando Lionello

UNIVERSIDAD NACIONAL DE GENERAL SAN MARTÍN
COMISIÓN NACIONAL DE ENERGÍA ATÓMICA
INSTITUTO DE TECNOLOGÍA
“Prof. Jorge A. Sabato”

**Comportamiento en calentamiento continuo
de aceros ASTM A213 grados T9 y T91 ^(*)**

por Ing. Diego Fernando Lionello

Directores

**Dr. Claudio Ariel Danón
Dra. María Inés Luppo**

^(*) Tesis para optar al título de *Magíster en Ciencia y Tecnología de Materiales*

República Argentina

2010



AGRADECIMIENTOS

A mis directores de tesis María Inés Luppo y Claudio Ariel Danón, quienes me facilitaron el aprendizaje y me guiaron generosamente para poder realizar esta tesis. Creo que formamos un equipo de trabajo en el cual el intercambio de ideas y el pensamiento crítico estaban garantizados.

Al Profesor Carlos García de Andrés y el grupo Materialia del Centro de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM) de Madrid, España, por la realización de las experiencias de dilatometría.

A Nilthon Zavaleta Gutiérrez y Gladys Domizzi, por compartir sus conocimientos y experiencias en la preparación de réplicas extractivas.

A Alejandra Viviana Flores del CAE, por su ayuda en la preparación de las láminas delgadas.

A Ramón Castillo Guerra, Ricardo Montero y Guillermo Arnaldo del equipo de metalografía del Departamento de Materiales por ayudarnos con la preparación de las muestras.

A Adriana Domínguez, Patricia Bozzano, Gonzalo Zbihlei y Pablo Reynoso del equipo de microscopía del Departamento de Materiales, quienes nos dieron una mano en la observación de las muestras.

Al Centro de Microscopías Avanzadas de la FCEyN – UBA, por su colaboración en la observación de las muestras.

Al Instituto Sabato por permitirme realizar esta Maestría.

A todo el personal administrativo por facilitarme la realización de los trámites de ocasión.

A mis amigos y compañeros becarios por compartir tantos buenos momentos.

A mi familia, por el apoyo permanente: A Mercedes, Liliana, Gisela, Haydée y Juan José.

RESUMEN

Con la presente Tesis se aborda la etapa inicial del estudio del proceso de austenización de aceros ASTM A213 grados T9 y T91, utilizando la técnica de calentamiento interrumpido a temperaturas dentro del rango intercrítico seguido por templado.

Los ciclos térmicos se efectuaron en un dilatómetro de alta velocidad y alta resolución, lo que permitió la adquisición de datos sobre las variaciones de volumen de las muestras a lo largo de dichos ciclos simultáneamente con la realización de los mismos. Las temperaturas de interrupción del calentamiento se seleccionaron de acuerdo a criterios emergentes de la información ya acumulada en trabajos anteriores.

Las muestras provenientes de los ciclos de calentamiento interrumpido fueron caracterizadas por técnicas de microscopía electrónica de barrido y transmisión. La caracterización asumió un carácter esencialmente cualitativo, poniéndose énfasis en describir aspectos morfológicos de la matriz y en estudiar aspectos seleccionados de la evolución de las fases precipitadas (tamaño) en función de la temperatura de interrupción. Además de la caracterización microscópica, se realizó un estudio de la temperatura de comienzo de la transformación martensítica M_s en función de los parámetros temperatura de interrupción y velocidad de calentamiento, con el objeto de aportar datos complementarios sobre los posibles procesos de transformación en juego. Finalmente, se realizaron cálculos de equilibrios de fases a las temperaturas ensayadas experimentalmente mediante el software Thermocalc. Dichos cálculos permitieron una comparación cualitativa entre las situaciones de calentamiento en equilibrio y calentamiento con un significativo apartamiento del equilibrio.

Los principales resultados obtenidos incluyeron:

- una descripción morfológica de la fase martensita en distintos estados (revenido, templado) en los niveles de microscopía electrónica de barrido y

transmisión, que brindó a su vez elementos para la posible identificación de sitios de nucleación de la austenita en estudios ulteriores.

- indicaciones sobre el desacople entre los procesos de nucleación y crecimiento de la austenita y la disolución de los carburos de tipo $M_{23}C_6$ observado a altas velocidades de calentamiento.
- la identificación de tendencias de comportamiento de la temperatura M_s en función de los parámetros del ciclo térmico, que mostraron ser independientes del método utilizado para su determinación.

ABSTRACT

This thesis is the initial stage of a broader study, namely, the ASTM A213 T9 and T91 grade steels austenization process, using the technique of interrupted heating at temperatures within the intercritical range followed by quenching.

Thermal cycles were performed using a high speed, high resolution dilatometer, allowing the acquisition of data on the volume variation of samples throughout these cycles. The interruption temperatures were selected according to the information collected in previous works.

Samples from the interrupted heating cycles were characterised by scanning and transmission electronic microscopy. This characterization was essentially qualitative, emphasizing the description of matrix morphological features and studying specific aspects of precipitated phase evolution (size) as a function of the temperature of interruption. Along with microscopic characterization, a study was performed on the martensitic transformation starting temperature M_s as a function of the interrupting temperature and heating rate, in order to obtain additional information on the possible transformation processes involved.

Finally, thermodynamic calculations were made of phase equilibria at the experimental temperatures using the Thermocalc software. These calculations allowed to compare qualitatively equilibrium against non-equilibrium heating.

The main results included:

- a morphological description of the martensite phase in different (tempered, quenched) states, at the microscopic SEM and TEM levels, which brought in turn elements for a possible identification of austenite nucleation sites as further work.

- indications on the decoupling between the austenite nucleation and growth and $M_{23}C_6$ carbide dissolution processes observed at high heating rates
- indications about the M_s behavior as a function of the interrupting temperature and heating rate, that showed the same tendencies whatever was the method used for its determination.

Índice

1. INTRODUCCIÓN.....	1
2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1 Introducción	5
2.2 Transformaciones $\alpha \rightarrow \gamma$ en calentamiento.....	6
2.2.1 Transformaciones en calentamiento lento	6
2.2.2 Transformaciones durante el calentamiento rápido, sin mantenimiento.....	8
2.2.3 Transformación a la austenita en calentamiento continuo: consideraciones complementarias	13
2.2.3.1 Influencia de la velocidad de calentamiento a la austenita en las temperaturas de transformación A_{c1} y A_{c3}	13
2.3 Transformación martensítica durante el enfriamiento	15
2.3.1 Desdoblamiento anómalo de la transformación martensítica en aceros aleados.....	18
2.4 Aspectos seleccionados de metalurgia física de los aceros 9-12 % Cr	20
2.4.1 Características generales y aplicaciones de los aceros 9-12 % Cr	20
2.4.2 Tratamiento térmico comercial de los aceros 9-12% Cr.....	21
2.4.3 Precipitación de partículas de segunda fase durante el tratamiento térmico de los aceros ferrítico-martensíticos 9-12% Cr	22
3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL Y CÁLCULO TERMODINÁMICO.....	25
3.1 Materiales y preparación de las muestras.....	25
3.2 Ensayos de dilatometría.....	26
3.2.1 Análisis de las curvas dilatométricas.....	28
3.2.2 Determinación de la temperatura de inicio de la transformación martensítica (M_s)	33
3.3 Microscopía óptica y electrónica.....	37
3.4 Cálculos termodinámicos.....	38

3.4.1	Cálculos de solubilidad del C en la austenita y de disolución de los carburos $M_{23}C_6$ en función de la temperatura	40
3.5	Estimación de la temperatura M_s mediante ecuaciones empíricas	40
3.5.1	Estimación de la temperatura M_s mediante redes neuronales	41
4.	RESULTADOS Y DISCUSIONES	44
4.1	Ciclos de austenizado parcial para los aceros T9 y T91	44
4.1.1	Curvas dilatométricas	44
4.1.2	Evolución de la microestructura durante el austenizado de los aceros T9 y T91. 57	
4.1.3	Evolución de los precipitados en el acero T9	100
4.3	Cálculos termodinámicos.....	107
4.3.1	Cortes isotérmicos para las temperaturas de interrupción de austenizado ensayadas.	107
4.3.2	Disolución de los carburos $M_{23}C_6$ en la austenita	107
4.4	Discusión general de los resultados obtenidos.....	108
4.4.1	La temperatura M_s como indicador de la composición de la austenita.....	109
4.4.2	Evolución del tamaño medio de los carburos $M_{23}C_6$	111
4.4.3	Comentarios sobre la evolución microestructural observada en función de la temperatura de austenizado	113
5.	CONCLUSIONES GENERALES	115
	Futuras líneas de trabajo	117
6.	REFERENCIAS	118

1. INTRODUCCIÓN

Durante las dos últimas décadas, el objetivo económico de un mejor aprovechamiento de los combustibles fósiles y el requisito ambiental de reducir las emisiones de CO₂ han conducido a la búsqueda de un aumento continuo en la eficiencia térmica de las plantas que utilizan dichos combustibles. El aumento en la temperatura del vapor desde 540 °C hasta 600 °C ha sido el factor decisivo en promover esta mejora.

Para alcanzar temperaturas de vapor más altas, han debido desarrollarse materiales convenientes; en este sentido, los aceros 9% Cr ofrecen una solución prometedora. Llevando el tenor de Cr al 9% es posible alcanzar una estructura completamente martensítica en secciones de hasta 10 cm de espesor por medio de un tratamiento térmico simple, esto es, un austenizado aproximadamente a 1050 °C con un posterior enfriamiento al aire, seguido de un revenido en el intervalo de temperaturas 680-750 °C (la elección precisa de la temperatura de revenido depende de la aplicación) y enfriado al aire.

Entre los aceros más estudiados dentro de esta familia de materiales cabe destacar el P91 o T91 (norma ASTM A213 para cañerías y cabezales o tubos de sobrecalentadores respectivamente). Este acero contiene 9% Cr, 1% Mo y cantidades menores de Nb, V y N; sus propiedades y aplicaciones han sido objeto de numerosas revisiones [1,2,3]. En nuestro país, los materiales grado P9 -que contienen aproximadamente 9% Cr, 1% Mo, y tenores menores al 1% de Mn, Si y Ni- se emplean en los hornos de cracking térmico de la mayor parte de las refinerías de petróleo en actividad. Los materiales grado T91 se utilizan en componentes de equipos de Centrales Térmicas Convencionales (CTC), tales como intercambiadores de calor, sobrecalentadores de alta presión, etc.

Uno de los aspectos críticos para evaluar la aplicabilidad industrial de los aceros aleados es la estabilidad de la microestructura en condiciones de servicio [4]. En particular, el estudio de la estabilidad de las fases precipitadas es uno de los temas que

ha merecido mayor atención en la evaluación de las relaciones microestructura-propiedades de los aceros 9% Cr [5].

Desde el punto de vista de la industria nuclear, una nueva generación de reactores – conocida como generación IV- está siendo desarrollada con el objeto de producir energía barata, confiable y abundante. Los conceptos propuestos para dicha nueva generación de reactores implican condiciones de operación sumamente exigentes que incluyen temperaturas elevadas, metales líquidos como refrigerantes y exposiciones extendidas a la radiación neutrónica y gamma. Para varios de estos conceptos, los aceros martensítico-ferríticos han sido establecidos como primer candidato para fabricar numerosos componentes dentro y fuera del núcleo del reactor.

Es un hecho conocido que las condiciones de austenizado (velocidad de calentamiento a la austenita, temperatura y tiempo de austenizado) así como el estado metalúrgico inicial del material ejercen una marcada influencia sobre la distribución de tamaño de grano austenítico en aceros. A su vez, dicha distribución será uno de los parámetros que controlará el comportamiento del material en una posterior transformación desde la austenita -ya sea en enfriamiento continuo o en el caso isotérmico- determinando dicho comportamiento las propiedades mecánicas finales del producto.

En un trabajo previo [6], se presentaron las curvas dilatométricas que dan cuenta de la transformación a la austenita durante el calentamiento de los aceros T9 y T91 a velocidades de 1, 30 y 50 °C/s partiendo del estado metalúrgico de recepción (normalizado y revenido). Como se muestra en la Figura 1.1 para las velocidades de 30 y 50 °C/s, se observa un cambio de pendiente en la porción descendente de la curva a temperaturas en la región de 900-925 °C, sugiriendo que la transformación a la austenita se produce con dos regímenes diferentes. Estos dos regímenes no se aprecian cuando la velocidad de calentamiento aplicada es de 1 °C/s.

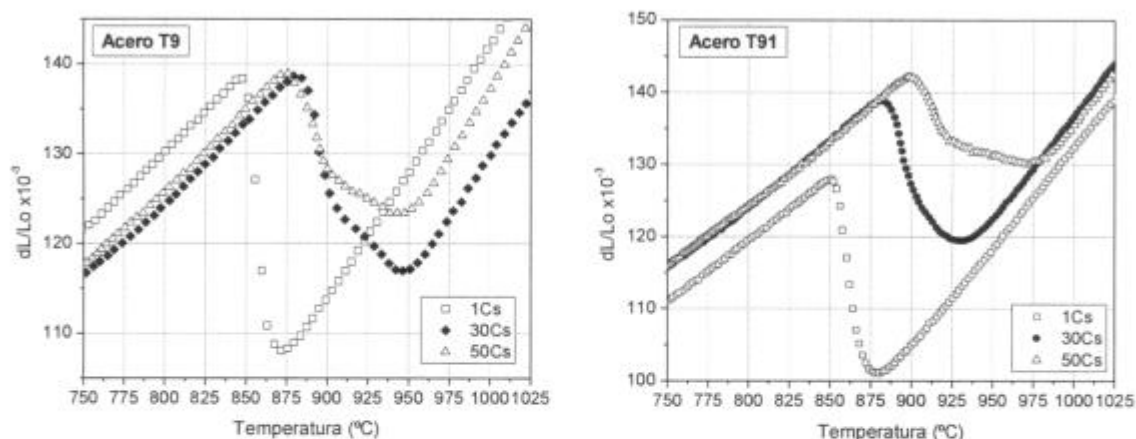


Figura 1.1: Curvas dilatométricas que muestran la transformación a la austenita para los aceros T9 y T91 [6].

Sobre la base de los antecedentes citados, resultó de interés estudiar la formación de la austenita durante el calentamiento continuo en aceros 9 %Cr a partir del estado estándar de recepción, con el fin de describir, en forma general, los procesos actuantes en dicho calentamiento, esto es, transformación martensita revenida-austenita y disolución de segundas fases precipitadas, en particular, de carburos de la forma $M_{23}C_6$. En la presente Tesis se desarrolló, por consiguiente, la primera etapa de un estudio del proceso de austenizado de aceros ASTM A213 T9 y T91. Para ello se recurrió a la técnica de calentamiento interrumpido por templeado a temperaturas seleccionadas dentro del rango intercrítico. Los ciclos térmicos se realizaron en un dilatómetro de alta velocidad y alta resolución, lo que permitió adquirir información adicional sobre las variaciones de volumen de las muestras en función de la temperatura para cada ciclo llevado a cabo. La localización del rango intercrítico (que depende de la velocidad de calentamiento) y la selección de las temperaturas de interrupción se realizaron sobre la base de la información preexistente. Esta primera etapa tuvo por objeto describir, en distintas escalas de observación, la microestructura obtenida luego de los ciclos de calentamiento interrumpido. Las observaciones se realizaron por medio de técnicas de microscopía electrónica de barrido y transmisión y abarcaron principalmente el estudio de la fase matriz. En un conjunto seleccionado de muestras, se estudió también la evolución en tamaño de los carburos de tipo $M_{23}C_6$ en función de la temperatura de austenizado.

Paralelamente, se realizó un estudio de la temperatura de comienzo de transformación martensítica M_s en función de los parámetros de ciclo térmico – temperatura de interrupción del calentamiento y velocidad de calentamiento- y se realizaron cálculos termodinámicos de equilibrios de fase a las temperaturas ensayadas experimentalmente. Este conjunto de información aportó datos complementarios a la observación microestructural.

2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

2.1 Introducción

Los tratamientos térmicos efectuados a los aceros con el fin de conferirles las propiedades necesarias para las prestaciones en servicio suelen requerir un calentamiento por encima del punto de transformación A_{c3} (es decir, en el dominio austenítico) seguido de un enfriamiento en condiciones apropiadas. Es precisamente porque la primera etapa de este tratamiento da lugar a la formación de austenita – solución sólida de carbono en hierro γ – que recibe el nombre de austenización.

La austenización consiste en calentar el acero desde la temperatura ambiente hasta una temperatura del dominio γ , o del dominio intercrítico $\alpha + \gamma$, y mantenerlo a esta temperatura durante un determinado período. Esto conduce a una transformación total o parcial de la fase presente a la temperatura ambiente a la fase austenita, una puesta en solución del carbono y otros elementos aleantes y una homogeneización de la austenita más o menos completa. Se parte de:

- una estructura próxima al equilibrio a temperatura ambiente, compuesta por una mezcla de granos de ferrita y de granos de perlita en el caso de aceros hipoeutectoides, perlita en el caso de aceros eutectoides, o una mezcla de carburos y perlita en el caso de aceros hipereutectoides;
- una estructura fuera del equilibrio, como por ejemplo, una estructura de tipo martensítica o bainítica. En particular, la martensita se descompone en ferrita más carburos durante el calentamiento, antes que se alcance el campo austenítico.

Durante el calentamiento, los elementos aleantes pueden conducir a la formación de precipitados que pueden tener una influencia importante sobre el estado de la

austenita obtenida. Cuanto más lejos del equilibrio esté la estructura inicial, será probablemente más significativa la influencia de los elementos aleantes en solución, en función de la cantidad y el tipo de precipitados que se pueden obtener, y la velocidad de formación y engrosamiento de los mismos.

Al finalizar el tratamiento de austenizado, esto es, a partir del campo austenítico, una segunda etapa de tratamiento térmico consiste en temprar el acero a una determinada velocidad de enfriamiento, con o sin mantenimientos a temperaturas intermedias, donde se produce la transformación de la austenita. La naturaleza, la morfología y las propiedades de los nuevos constituyentes que aparecen en esta transformación, dependerá esencialmente de las condiciones de enfriamiento y del estado de la austenita antes del enfriamiento. Los parámetros determinantes que influyen en el estado de la austenita al final del tratamiento de austenizado son: la velocidad de calentamiento, la temperatura y los tiempos de mantenimiento; estos parámetros tienen una influencia decisiva sobre la puesta en solución más o menos completa de las fases precipitadas y sobre el tamaño de grano austenítico (TGA), que son los elementos esenciales que caracterizan el estado de la austenita al final de la austenización.

2.2 Transformaciones $\alpha \rightarrow \gamma$ en calentamiento

2.2.1 Transformaciones en calentamiento lento

Para que las transformaciones se produzcan en condiciones similares a las de equilibrio, el acero se debe calentar muy lentamente. Esto no es generalmente el caso en la práctica industrial, dado que los ciclos térmicos que se utilizan no cumplen los requisitos impuestos por el diseño de diagramas de equilibrio. Sin embargo, es útil recordar lo que sucede en un calentamiento continuo y lento, teniendo en cuenta el diagrama de hierro-carbono (Figura 2.1), para predecir qué cambios se pueden producir a una temperatura y composición dada (aspecto termodinámico), aunque

sabemos que en realidad estamos ignorando el aspecto cinético (velocidad de reacción), que es extremadamente importante en la práctica.

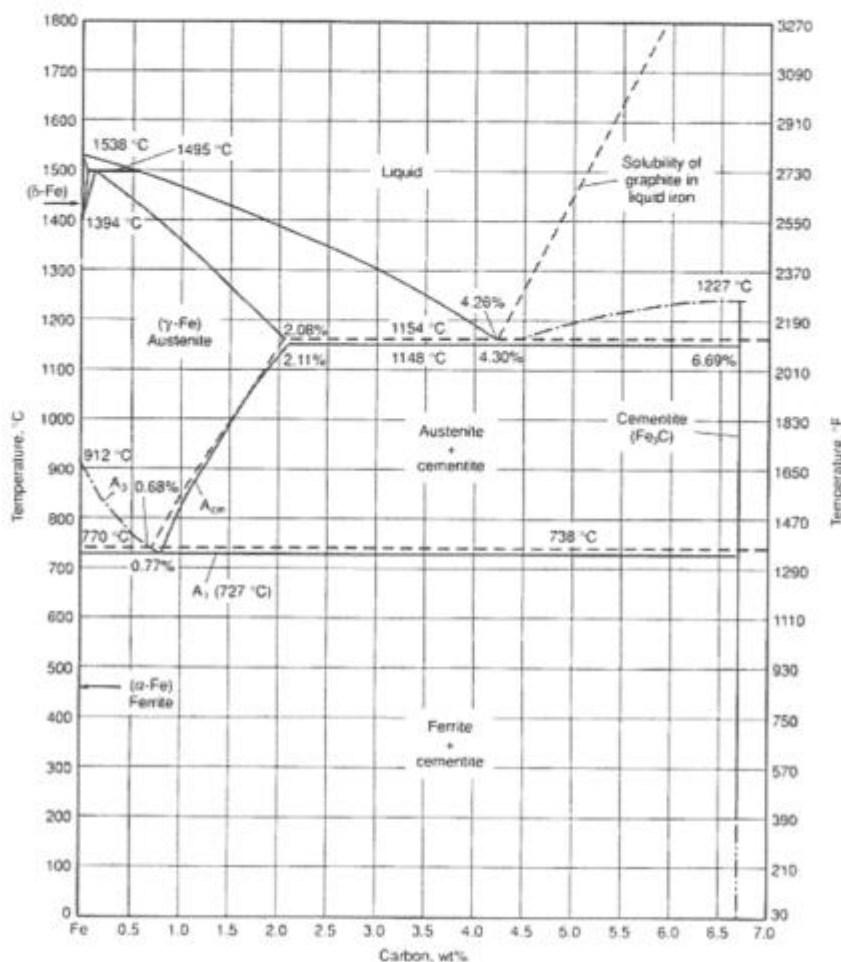


Figura 2.1: Diagrama Fe-C, Fe-Fe₃C a presión atmosférica normal [7]

Para los aceros con contenido de carbono inferior a aproximadamente 0,022 %, la pequeña cantidad de carburo de hierro que existe a temperatura ambiente se disuelve, durante el calentamiento, en la ferrita; la ferrita se transforma progresivamente en austenita hasta su completa desaparición a una temperatura que varía entre 890 °C y 912 °C. Más allá de esta temperatura de calentamiento, se produce el crecimiento de grano austenítico.

En aceros hipoeutectoides, las colonias perlíticas de composición eutectoide se transforman en primer lugar a austenita a una temperatura A_{c1} , ligeramente superior a A_1 (temperatura de transformación en equilibrio). Para temperaturas por encima de

Ac_1 , la proporción de austenita aumenta gradualmente a expensas de la ferrita hasta la temperatura Ac_3 (ligeramente superior a A_3), que marca el final de la transformación. En el intervalo Ac_1 - Ac_3 la ferrita no transformada se encuentra en presencia de austenita, que contiene casi todo el carbono. Más allá del límite Ac_3 sólo se produce el crecimiento de grano austenítico. Los aceros eutectoides sufren la transformación eutectoide a 727 °C; la cementita y la ferrita que constituyen la perlita se transforman en austenita.

Los aceros hipereutectoides, al someterse a un calentamiento continuo más allá de la temperatura eutectoide, sufren una disolución gradual de la cementita proeutectoide en la austenita, que finaliza a una temperatura Ac_m , que es función del tenor de carbono y varía entre 727 °C y 1148 °C, cuando el contenido de carbono del acero está entre 0,77 y 2,11 %.

En la práctica, las temperaturas Ac_1 y Ac_3 de transformación que sirven como puntos de referencia para el establecimiento de las condiciones de austenizado (temperatura y duración) se determinan por lo general por dilatometría diferencial o absoluta, con una velocidad de calentamiento que es del orden de 150 °C/hora. Sin embargo, los ensayos también se llevan a cabo con velocidades de calentamiento de 60 °C/h y 300 °C/h, y, aunque los resultados generalmente no son muy diferentes, es importante especificar en cada caso la velocidad de calentamiento a la que se obtuvieron.

2.2.2 Transformaciones durante el calentamiento rápido, sin mantenimiento

Al aumentar la velocidad de calentamiento, las temperaturas de principio y fin de transformación, la puesta en solución de fases precipitadas, la homogeneización de la austenita y el crecimiento de grano austenítico son afectados en alguna medida, dependiendo de dicha velocidad. Las condiciones de transformación de los aceros de acuerdo a la velocidad de calentamiento se pueden determinar por dilatometría; los diagramas de transformación en calentamiento continuo de un gran número de aceros han sido recopilados en los volúmenes 3 y 3.1 del "Atlas zur Wärmebehandlung Der

Stahl", publicado por el MPI Düsseldorf. Estos diagramas, uno de los cuales se ve en la Figura 2.2, se dibujan en un sistema de coordenadas de dos ejes: logaritmo del tiempo (abscisa) - temperatura (ordenada). Las curvas representan, para cada velocidad de calentamiento en la parte superior de la Figura 2.2, las diferentes etapas de la formación y evolución de la austenita durante el calentamiento. La curva que está ubicada más a la derecha, que se denomina 0,05, corresponde a la velocidad de calentamiento de 0,05 °C/s, es decir, 180 °C/h, que es la velocidad recomendada en Alemania para determinar las temperaturas Ac_1 y Ac_3 .

La Figura 2.2 muestra el diagrama de transformación en calentamiento continuo de un acero 34 Cr Mo 4 de composición 0,34 % C, 1,07 % Cr y 0,17 % Mo, desde un estado inicial ferrita-perlita. Vemos que el principio Ac_{1b} y el final Ac_3 de la transformación a la austenita de las fases estables a temperatura ambiente se desplazan, a velocidades de calentamiento crecientes, hacia temperaturas más elevadas. La transformación de la perlita se produce en el rango de temperaturas comprendido entre Ac_{1b} y Ac_{1e} y por lo tanto, pierde su carácter de transformación eutectoide isotérmica.

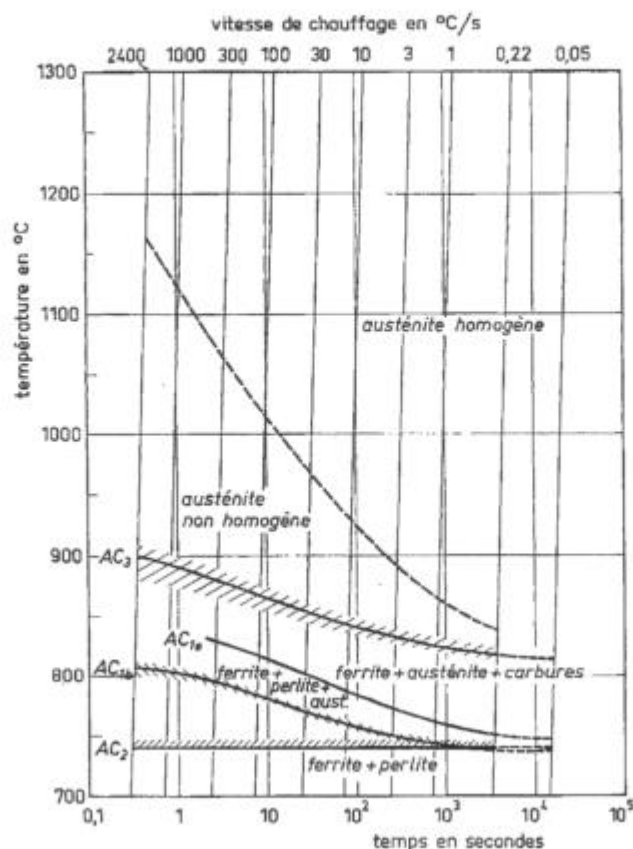


Figura 2.2: Diagrama de transformación en calentamiento continuo de un acero 34CrMo4. Las curvas definen para cada velocidad de calentamiento (indicadas en la parte superior) las temperaturas A_{c1} y A_{c3} de comienzo y fin de la transformación a la austenita respectivamente. La curva indicada con A_{c2} indica la temperatura del punto de Curie.

Este diagrama indica también:

- i. El límite entre austenita homogénea y no homogénea

Para las velocidades de calentamiento consideradas, la austenita aún no ha alcanzado su composición homogénea de equilibrio a la temperatura A_{c3} .

La austenita se forma entre A_{c1} y A_{c3} en presencia de importantes gradientes de concentración de carbono; en particular, en un momento dado, el contenido de este elemento es elevado en las proximidades de las partículas de carburo en disolución y muy bajo en las proximidades de la ferrita que aún resta por transformar. La adición de elementos no carburígenos (Si, Al, Cu, Ni) demora menos la homogeneización de la

austenita que el agregado de elementos carburígenos (Mn, Cr, Mo, Ti, Nb, V), que tienen una baja velocidad de difusión y son sustituidos en la cementita o se encuentran en carburos aleados, termodinámicamente más estables que la cementita sola presente en el primer caso.

El límite entre austenita homogénea y heterogénea se determina a través del estudio de la variación de la temperatura M_s de comienzo de transformación martensítica durante el enfriamiento rápido, como función de la velocidad de calentamiento y la temperatura alcanzada. En efecto, el punto M_s se desplaza a temperaturas más bajas a medida que se produce la disolución de carburos y que se homogeneiza la composición en carbono y elementos de aleación en la austenita, alcanzando un valor mínimo constante cuando se completa la homogeneización. Se puede observar en la Figura 2.2 que la homogeneización de la austenita requiere temperaturas elevadas sólo cuando la velocidad calentamiento aumenta en proporciones notables.

ii. La temperatura de Curie (A_{c2})

La temperatura del punto de Curie, donde el acero pasa del estado ferromagnético al estado paramagnético, es independiente de la velocidad de calentamiento; normalmente se indica en el diagrama debido a su importancia en el calentamiento rápido por inducción.

La Figura 2.3, nuevamente en el acero 34CrMo4, muestra las curvas de temperaturas y velocidades de calentamiento necesarias para obtener un tamaño de grano austenítico (TGA) dado. Dichas curvas demuestran que el aumento del tamaño de grano se produce a temperaturas más altas cuando la velocidad de calentamiento se incrementa. Es posible, en un calentamiento rápido, llegar a un rango de temperatura donde la austenita es homogénea, sin causar un aumento del TGA.

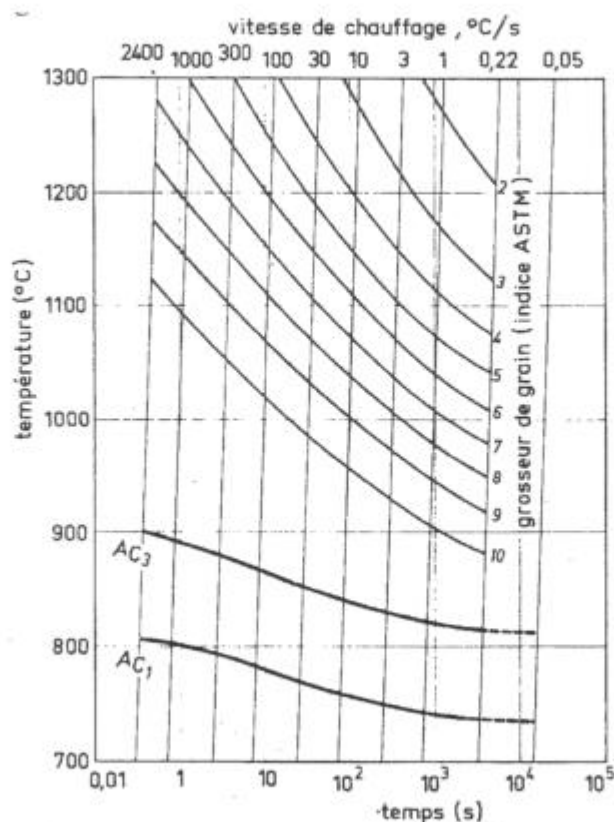


Figura 2.3: Diagrama de transformación en calentamiento continuo del acero 34CrMo4. Cada curva corresponde al tamaño de grano austenítico de número indicado. La velocidad de calentamiento se indica en la parte superior y el tiempo en la inferior.

En general, es necesario que la velocidad de calentamiento se incremente por encima de un valor suficientemente alto para que las temperaturas de principio y fin de transformación, así como el TGA, se vean significativamente afectados. Por lo tanto, es solamente en casos especiales que debemos tener en cuenta la influencia de la velocidad de calentamiento en las transformaciones; por ejemplo, tratamientos con calentamiento por inducción, láser o bombardeo de electrones, tratamientos de pequeños productos austenizados y, por último, aunque no se trate de un tratamiento térmico en el buen sentido, en la soldadura.

2.2.3 Transformación a la austenita en calentamiento continuo: consideraciones complementarias

Los estudios documentados en el caso de la transformación a la austenita en calentamiento continuo son menos numerosos que los realizados en transformación isotérmica. Algunos investigadores han adoptado una aproximación al problema usando el modelo de red neuronal artificial [8,9]; concluyendo que si la microestructura inicial no es adecuadamente considerada los cálculos pueden conducir a errores importantes en los valores de las temperaturas de transformación, algunas veces mayores a 100 °C. Asimismo, se han señalado dos probables efectos de los elementos sustitucionales sobre la transformación a la austenita [8]:

- (i) Un soluto puede alterar la estabilidad termodinámica relativa de la fase inicial y la fase producto. Por ejemplo, solutos como el Cr estabilizan la ferrita, por lo que cabría esperar un incremento en la temperatura de transformación A_3 ; el caso contrario sucedería con un soluto como el Ni, que estabiliza la austenita, donde lo esperable sería una disminución de la temperatura A_3 .
- (ii) Es probable que el soluto tenga diferente solubilidad en la fase inicial y en la fase producto. Cuando el mecanismo de transformación a la austenita es controlado por difusión, se esperaría que la solubilidad del elemento sustitucional en la austenita afecte la velocidad de transformación. Este efecto cinético es independiente del efecto termodinámico enfatizado en (i).

2.2.3.1 Influencia de la velocidad de calentamiento a la austenita en las temperaturas de transformación A_{c1} y A_{c3}

Dado que la transformación a la austenita a velocidades bajas de calentamiento es un fenómeno que ocurre por nucleación y crecimiento, es de esperar que las temperaturas de transformación A_{c1} y A_{c3} sean sensibles a la misma. F. G. Caballero y col. [10,11] evaluaron la influencia de la velocidad de calentamiento en la formación

de austenita en aceros al carbono con microestructuras iniciales ferrita y ferrita-perlita. Sus resultados experimentales mostraron un incremento de las temperaturas críticas A_{c1} y A_{c3} con el incremento de la velocidad de calentamiento; dicho incremento fue dependiente a su vez de la morfología de la perlita en ambas estructuras.

En un estudio anterior, Law y Edmonds [12] investigaron también la influencia de la velocidad de calentamiento ($0,05 - 50\text{ }^{\circ}\text{C/s}$) sobre las temperaturas A_{c1} y A_{c3} , partiendo de estructuras ferrítica, bainítica y martensítica. En todos los casos la temperatura A_{c1} decreció conforme disminuyó la velocidad de calentamiento, aproximándose a las condiciones de equilibrio. La temperatura A_{c1} fue menor en el caso de las probetas con estructura inicial martensítica y se incrementó para las estructuras bainítica y ferrítica, como se observa en la Figura 2.4 (a). Estos autores compararon este resultado con el comportamiento de la nucleación de la austenita que observaron en estudios isotérmicos, y sugirieron que el comportamiento observado en el caso del calentamiento continuo se debe a que la estructura martensítica presenta una alta velocidad de nucleación de austenita, seguida por la estructura bainítica y ferrítica.

La Figura 2.4 (b) muestra el diagrama de transformación en calentamiento continuo de un acero 9% Cr aleado con Ta, obtenido por Danon y col. [13]. En este caso, la estructura inicial fue de martensita revenida, con presencia de carburos de tipo $M_{23}C_6$. Se advierte claramente el incremento de las temperaturas A_{c1} y A_{c3} con la velocidad de calentamiento.

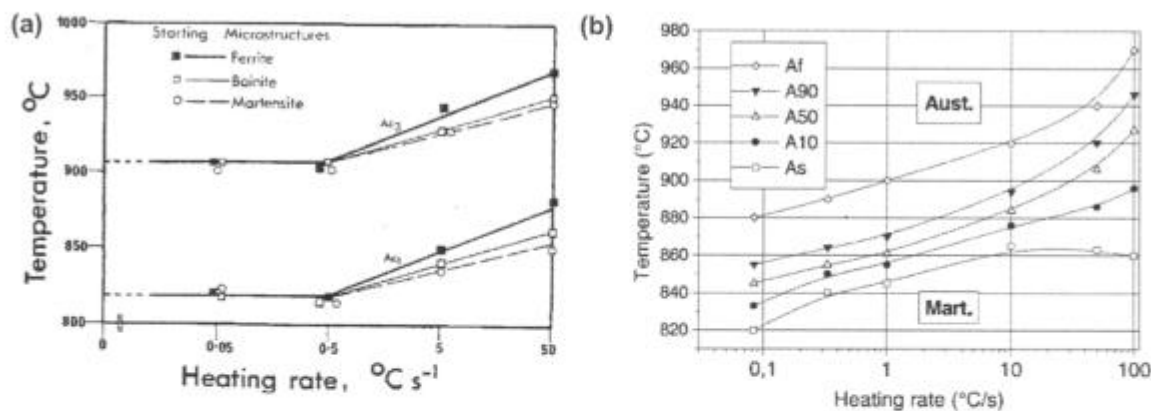


Figura 2.4: Diagrama de transformación en calentamiento continuo para: (a) acero Fe-1% V-0,2% C con estructura inicial de ferrita, bainita y martensita [12]; (b) acero 9% Cr con contenido de Ta (Eurofer97) con una estructura inicial de martensita revenida y precipitados de segunda fase [13].

2.3 Transformación martensítica durante el enfriamiento

Al enfriar rápidamente un acero desde el campo austenítico se suprime la transformación de austenita a la mezcla de ferrita y perlita. La microestructura que se obtiene como resultado del templeado se denomina martensita y es la más dura que se puede producir en un acero al carbono.

La transformación martensítica ocurre sin difusión, lo cual lleva a que la martensita tenga exactamente la misma composición que la austenita. Los átomos de carbono no se reparten entre la cementita y la ferrita, sino que son atrapados en los sitios octaédricos de la estructura bcc, dando por resultado la aparición de una nueva fase. La solubilidad del carbono en la estructura bcc es superada cuando se forma la martensita; de aquí que la martensita asuma una estructura tetragonal centrada en el cuerpo (bct). El factor de tetragonalidad se incrementa al aumentar la concentración de carbono [14].

La martensita es una fase metaestable, presente solamente porque la difusión de carbono fue suprimida. Si la martensita se lleva a temperaturas a las que los átomos de carbono adquieren movilidad, estos últimos difunden desde los sitios octaédricos para formar carburos. Como resultado, se elimina la tetragonalidad y la martensita es

reemplazada por una mezcla de ferrita y cementita tal como figura en el diagrama de fase Fe-C. La descomposición de la martensita a otras estructuras por calentamiento se denomina revenido [14].

La martensita se forma por un mecanismo de corte. Muchos átomos se mueven cooperativamente y casi simultáneamente en la transformación, un mecanismo muy en contraste con el movimiento átomo por átomo a través de interfases como ocurre en una transformación con difusión.

La distorsión en la red de hierro que producen los átomos de carbono dificulta el movimiento de dislocaciones y está considerada como la principal causa de la alta resistencia de la martensita. La martensita es bastante dura, pero es también muy frágil. La fragilidad de la martensita se debe a un número de factores que pueden incluir la distorsión de la red causada por los átomos de carbono atrapados en los sitios octaédricos, segregación de impurezas en los bordes de grano austeníticos, formación de carburos durante el templado y tensiones residuales producidas durante el templado.

La temperatura a la cual la martensita comienza a formarse para una dada aleación se designa como temperatura de iniciación de la martensita (M_s). Existen ecuaciones empíricas que relacionan M_s con la composición de la aleación, tales como la desarrollada por Andrews [15], $M_s (^{\circ}\text{C}) = 539 - 423 (\% \text{C}) - 30,4 (\% \text{Mn}) - 17,7 (\% \text{Ni}) - 12,1 (\% \text{Cr}) - 7,5 (\% \text{Mo})$, que se basa en mediciones de la temperatura M_s para un gran número de aceros [14]. La M_s refleja la magnitud de la fuerza impulsora termodinámica requerida para iniciar la transformación de corte de austenita a martensita.

La temperatura de finalización de la martensita, M_f , es la temperatura a la cual se completa la transformación martensítica en una dada aleación. Dado que es difícil detectar experimentalmente las pequeñas cantidades de austenita que pueden quedar sin transformar, las curvas de M_f son muy aproximadas.

En los aceros al carbono aparecen dos morfologías de martensita: listones y placas lenticulares. La Figura 2.5 muestra los rangos de carbono y las temperaturas M_s correspondientes a las dos morfologías [14]. Los límites de las regiones están basados en caracterizaciones realizadas en aleaciones de Fe-C y pueden ser corridos de esas posiciones en aceros aleados. El nombre de las dos morfologías se origina en la forma tridimensional de las unidades de martensita individuales [14].

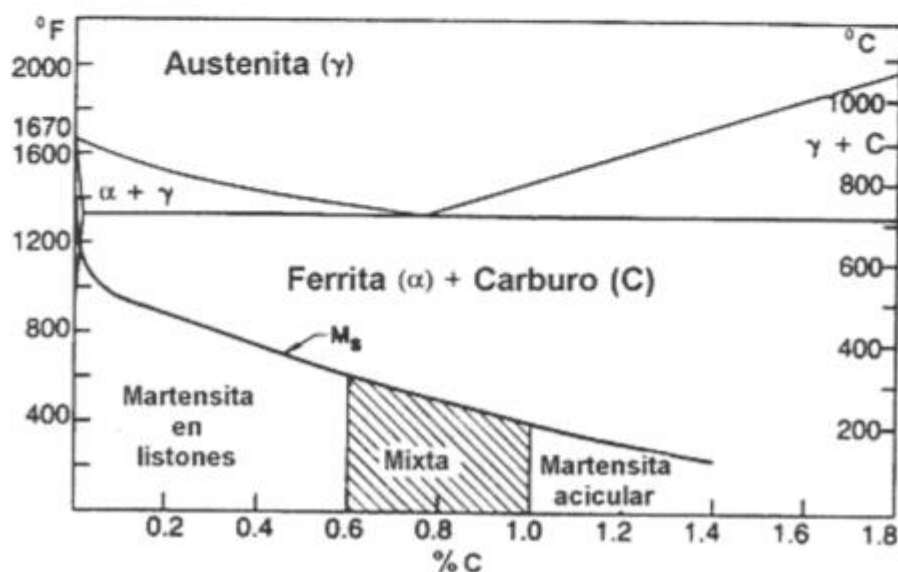


Figura 2.5: Rangos de formación de martensita en listones y martensita acicular en aleaciones Fe-C [14].

Como el acero usado en el presente trabajo tiene un bajo contenido de carbono, a continuación nos limitaremos a presentar las principales características de la martensita en listones. Una de ellas es la tendencia de grupos de listones a alinearse paralelos unos a otros en grandes áreas del grano austenítico madre. Estas regiones de alineación de listones paralelos reciben el nombre de paquetes. El ancho promedio de los listones es de $0,25\ \mu\text{m}$, aunque existen listones con espesores de hasta casi $2\ \mu\text{m}$, lo que los hace visibles con el microscopio óptico [14].

En las martensitas de bajo carbono aparecen bordes de bajo ángulo y bordes de alto ángulo. Los primeros son los límites entre los listones dentro de un mismo paquete, en cambio los segundos son los límites entre los distintos paquetes [14].

La subestructura de la martensita en listones consiste en una alta densidad de dislocaciones arregladas en celdas y estimada, por métodos indirectos, en el orden de 10^{11}cm^{-2} , lo cual implica una acomodación plástica considerable durante el crecimiento. La subestructura es similar a la desarrollada en hierro por una fuerte deformación en frío. Una observación microestructural significativa ha sido la detección de un conjunto de dislocaciones paralelas en las interfases, las cuales fueron identificadas como dislocaciones de ajuste que acomodan el desajuste entre la red [16].

Cuando se temple rápidamente un acero con un contenido de carbono menor que el 0,2%, la mayor parte del carbono (casi el 90%) se segrega en las dislocaciones y en los límites entre listones de martensita [17]. Por este motivo, no se detecta tetragonalidad en las martensitas de Fe-C con contenidos de carbono menores al 0,2 %, pues éste no se ubica en posiciones normales de la red [17]. Este proceso se denomina autorevenido y se produce debido a que el campo de tensiones alrededor de las dislocaciones individuales y de las paredes de celdas en la martensita en listones hace que algunos sitios de la red cerca de estos defectos sean lugares de menor energía para el carbono que las posiciones normales de la red [18]. Las martensitas de bajo carbono probablemente nunca se puedan observar sin autorevenido. El grado de autorevenido dependerá de la composición, del espesor de la muestra y del procedimiento del templeado, y esto condicionará la microestructura y las propiedades de la martensita de bajo carbono. En el autorevenido de martensitas de bajo carbono no solo se produce la distribución y agrupamiento de átomos de carbono mencionada anteriormente, sino que también aparecen zonas con partículas de aspecto alargado; dichas partículas se han denominado “cementita bidimensional” [19].

2.3.1 Desdoblamiento anómalo de la transformación martensítica en aceros aleados

Distintos autores han observado un comportamiento anómalo durante la transformación martensítica de aceros aleados con elementos formadores de carburos tales como cromo, molibdeno, vanadio y tungsteno [20,21,22,23]. En estos aceros, la

transformación anisotérmica de austenita a martensita no ocurre de manera continua en una sola etapa a lo largo de un rango de temperaturas, $M_s - M_f$. En ciertas condiciones, esta transformación se separa en diferentes y sucesivas etapas limitadas por diferentes temperaturas M_{si} . Estos autores indican que el fenómeno ocurre solamente a temperaturas más altas que la temperatura típica de la transformación martensítica. En este sentido, se cree que la causa del fenómeno está relacionada con áreas de austenita con menores concentraciones de carbono y elementos formadores de carburos que la austenita masiva y se asocia la aparición del mismo con la precipitación de carburos durante el enfriamiento [24].

Sin embargo, recientemente, el fenómeno de desdoblamiento también se detectó, por dilatometría de alta resolución, en ausencia de precipitación de carburos durante el enfriamiento, en aceros inoxidables [24]. Este tipo de fenómeno es provocado por gradientes de concentración producidos en la austenita por la disolución parcial de carburos durante el calentamiento. Desde estados de austenizado en los cuales la austenita no alcanzó una buena homogeneización, tanto porque el proceso de disolución de carburos no ha terminado como porque los gradientes de concentración no fueron eliminados, la transformación no-isotérmica austenita-martensita experimentará este comportamiento anómalo a temperaturas menores que la estándar para la transformación. El desdoblamiento indica la existencia de áreas de austenita que están enriquecidas en carbono y/o elementos formadores de carburos en relación con la fase masiva de austenita [25].

En la Figura 2.6 se ilustra el fenómeno de desdoblamiento que puede ocurrir en la transformación austenita-martensita dependiendo de las condiciones existentes.

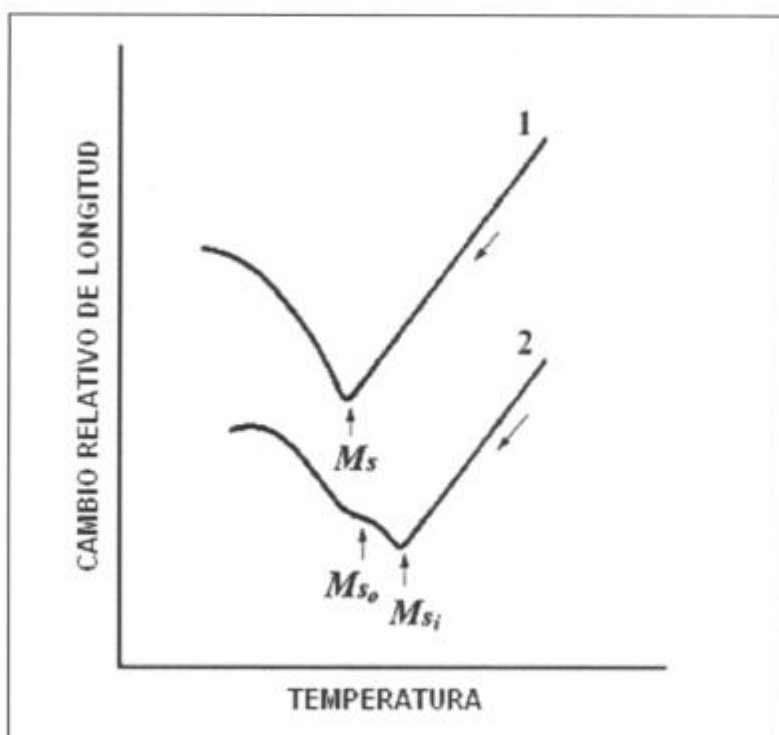


Figura 2.6: Transformación austenita-martensita: curva dilatométrica normal (1) y curva dilatométrica con desdoblamiento (2) [24].

2.4. Aspectos seleccionados de metalurgia física de los aceros 9-12 % Cr

2.4.1 Características generales y aplicaciones de los aceros 9-12 % Cr

Los aceros ferríticos/martensíticos con alto contenido de cromo (9-12%) se desarrollaron durante la primera mitad del último siglo y fueron utilizados ampliamente en la industria de generación de energía como materiales para turbinas o intercambiadores de calor, entre otras aplicaciones. Los primeros aceros estaban basados en composiciones 12% Cr y 9-12% Cr-Mo, pero la necesidad de reducir los costos en las plantas energéticas (mayor eficiencia, lo cual significa mayores temperaturas) impulsó el desarrollo de aceros con mayor aleación, los cuales mejoraron progresivamente la resistencia a la rotura por creep [26]. Por otra parte, los aceros Cr-Mo con alto contenido de cromo fueron los materiales elegidos para construir generadores de vapor de centrales nucleares durante los años 60, y aceros con agregados de V, Nb, W y con una dispersión de óxidos fueron subsiguientemente evaluados para fabricar componentes del núcleo en reactores reproductores rápidos refrigerados con sodio. Desde fines de los años 70, estos aceros, o variantes de ellos,

fueron también considerados como potenciales materiales estructurales para reactores de fusión.

Las aplicaciones en reactores nucleares de fisión y fusión requieren aceros que sean resistentes al daño por radiación inducido por el bombardeo de neutrones de alta energía, como así también que mantengan una adecuada tenacidad y resistencia a temperaturas elevadas durante el servicio. Los requerimientos de seguridad, operación de rutina y salida de servicio de una planta de fusión y el tratamiento de desechos radiactivos también contribuyeron al desarrollo de aceros con mejores características en cuanto a decaimiento radiactivo. Este desarrollo de aceros de “baja activación”, que contienen W, V, Mn, Ta, y Ti y sin Mo, Nb, Ni, y otros elementos indeseables radiológicamente, y que poseen una apropiada combinación de otras propiedades, está todavía en progreso [27].

2.4.2 Tratamiento térmico comercial de los aceros 9-12% Cr

Un tratamiento térmico comercial típico aplicado a un acero para una planta de potencia involucra una austenización seguida de un normalizado y subsecuente revenido. La austenización tiene por finalidad disolver todos los precipitados dentro de la fase austenita, manteniendo un tamaño de grano fino y sin formar ferrita δ . No obstante, algunos precipitados tales como Nb(CN) no son disueltos completamente durante la austenización, estas partículas sin embargo no crecen rápidamente y permanecen como una dispersión fina en la matriz anclando los límites de grano de austenita [28]. Generalmente los aceros 9-12% Cr son diseñados mediante un balance de estabilizadores de austenita y ferrita para producir un 100% de austenita durante la austenización, aunque una pequeña fracción de ferrita δ (< 1%) puede estar presente en algunos casos, especialmente en los aceros 12% Cr [29]. La banda de temperaturas apropiadas para la austenización de los aceros 9-12% Cr es característica de cada aleación y frecuentemente angosta. Por ejemplo, Pickering y Vassiliou [30] en estudios en un acero 9Cr-1Mo han mostrado que la disolución de los precipitados $M_{23}C_6$ solo se logra con calentamiento hasta 1020 °C, entre 1020 °C y ~1200 °C se produce un

progresivo y pronunciado crecimiento de grano, mientras que por sobre la temperatura de 1200 °C se forma la ferrita δ .

Los aceros 9-12% de Cr son comúnmente normalizados, es decir, enfriados al aire. La alta concentración de Cr posibilita su transformación total a martensita durante el enfriamiento al aire, formándose una estructura de martensita de listones con una alta densidad de dislocaciones. El acero es posteriormente revenido a una temperatura entre 650 y 780 °C. Durante el revenido, la estructura de martensita de listones cambia a una estructura de subgranos. Las temperaturas de normalizado y revenido se eligen en función del tipo de acero y del componente a ser fabricado con el mismo. Por ejemplo, los rotores de turbina son revenidos en el rango 650 a 720 °C con la finalidad de conservar una resistencia alta, mientras que los componentes presurizados como los tubos de las calderas son revenidos en el rango de 750 a 780 °C buscando una mayor estabilización de la martensita revenida y una mejor tenacidad [31,32].

2.4.3 Precipitación de partículas de segunda fase durante el tratamiento térmico de los aceros ferrítico-martensíticos 9-12% Cr

Junto con los cambios microestructurales que ocurren durante el normalizado y revenido en los aceros ferríticos de alto contenido de Cr, se produce la precipitación de partículas de segunda fase. La nucleación ocurre principalmente de manera heterogénea, es decir, sobre la interfase de un precipitado preexistente, en las dislocaciones libres que se encuentran en el interior de los listones, en los límites de los listones, en los límites de los subgranos formados durante la recuperación de la estructura de dislocaciones o en los límites de alto ángulo constituidos por los límites de bloques, límites de paquetes y límites de grano de austenita previa. Tales límites proporcionan caminos de difusión rápida, posibilitando que las partículas crezcan más rápidamente que en la matriz. En la Figura 2.7 se muestra un corte, para la concentración 0.1 % de C, del diagrama de equilibrio Fe-Cr-C.

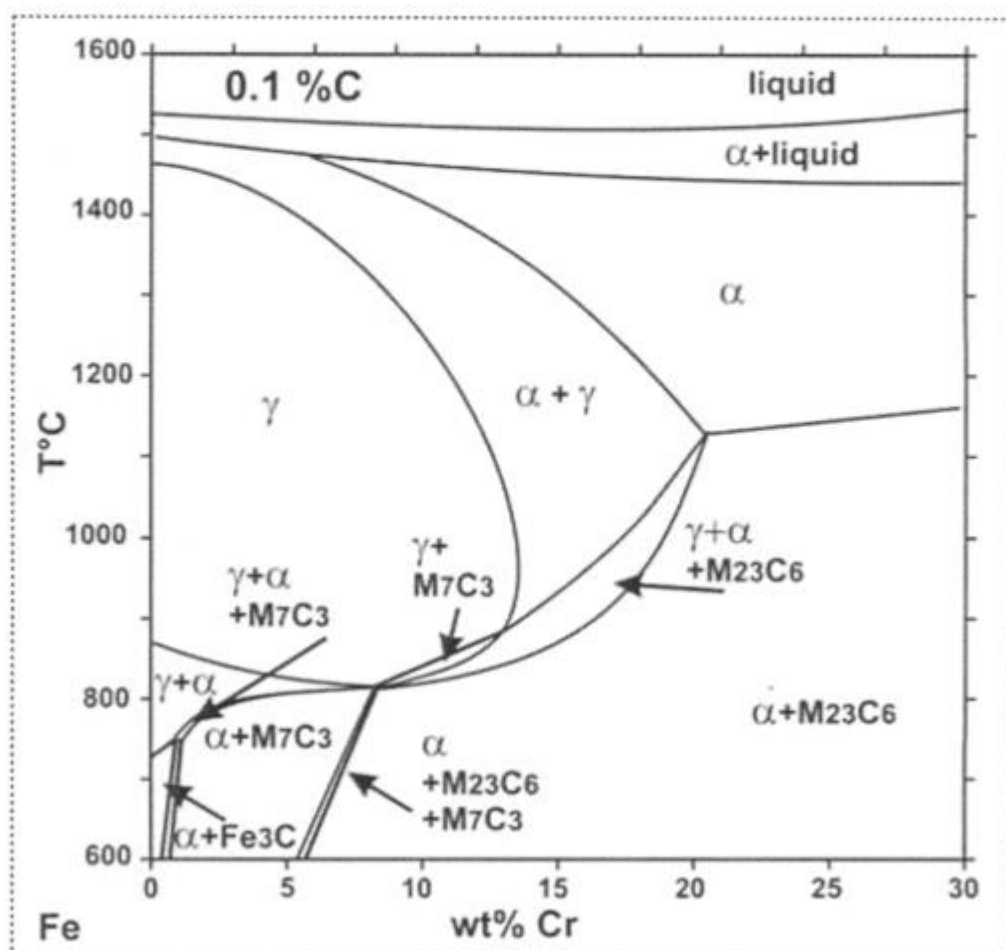


Figura 2.7: Corte del diagrama Fe-Cr-C correspondiente a la composición 0.1 % C.

La precipitación de las partículas de segunda fase y el orden en el cual se forman dependen tanto de la temperatura de revenido como de la composición del acero. Algunas fases son metaestables y su formación no corresponde al estado de más baja energía posible; sin embargo, pueden precipitar debido a que nuclean fácilmente. Por lo tanto, las partículas de segunda fase pueden disolverse con el tiempo de revenido conforme el material se aproxima al equilibrio [33]. Asimismo, es también posible que pequeñas cantidades de fases termodinámicamente estables permanezcan sin disolverse durante la austenización, por ejemplo, Nb (CN).

La fase precipitada mayoritaria del acero T91 después de un normalizado a 1050-1060 °C y un revenido posterior a 760-780 °C está constituida por carburos del tipo $M_{23}C_6$. El $M_{23}C_6$ es un carburo rico en Cr, que puede también contener W, Mo, y V [34]. Este precipitado tiene una estructura cristalina fcc y se forma durante el revenido después

del M_2X o el M_7C_3 . En los aceros 9-12% Cr constituye una fase de equilibrio y precipita principalmente en los límites de grano de austenita previa, en los límites de listones y en los subgranos de ferrita que se forman durante el revenido [35,36,37,38]. A estas partículas se le atribuye la resistencia básica al creep de los aceros de alto Cr debido a que inhiben el crecimiento de los subgranos, especialmente cuando son estabilizados con boro [39]. La estabilidad térmica del $M_{23}C_6$ es relativamente alta.

Otra familia de precipitados de crucial importancia en las propiedades mecánicas del acero T91 está dada por las fases MX ($M = Nb, V, Ti, Cr$; $X = C, N$), con estructura fcc de tipo NaCl. Estos precipitados han sido clasificados por distintos autores en función de su morfología y composición química de la siguiente manera [35,40,41,42]:

- Tipo I: precipitados esferoidales, ricos en Nb,
- Tipo II: precipitados en forma de placa o varilla, ricos en V, y
- Tipo III: precipitados complejos, denominados “wings”, formados por un precipitado Nb(C,N) esferoidal que actúa como sitio de nucleación para precipitados VN que crecen formando “alas”.

En el acero T9 normalizado a 1050 °C y revenido a 750 °C/s durante una hora se encontraron dos tipos de precipitados: $M_{23}C_6$ y M_2X [43,44]. La fase M_2X tiene una estructura hexagonal y precipita frecuentemente en forma de agujas o varillas finas tipo Widmanstätten [45]. En los aceros 9-12 % Cr, el M_2X se vuelve inestable a altas temperaturas de revenido. Jones y col. [46] refirieron que en el revenido a 760 °C del acero P91 los precipitados M_2C son desplazados por la formación de $M_{23}C_6$. Resultados similares, en este mismo acero, fueron obtenidos por Foldyna y col [47].

3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL Y CÁLCULO TERMODINÁMICO

3.1 Materiales y preparación de las muestras

Los materiales utilizados fueron los aceros ferrítico/martensíticos ASTM A213 T9 y T91 provistos por la firma Vallourec & Mannesmann (Francia). Las composiciones químicas certificadas se dan en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1: Composición química del acero V&M ASTM A213 – T91 y T9 (% en peso)

Acero	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Al	Nb	V	N
T91	0,11	0,28	0,48	0,018	0,002	8,28	0,93	0,11	0,015	0,07	0,21	0,045
T9	0,12	0,30	0,52	0,020	0,003	8,29	0,93					

Los materiales fueron recibidos en el estado normalizado y revenido, según las siguientes condiciones:

- T9: (tubo con un diámetro exterior de 48,3 mm y un espesor de pared de 5,08 mm) austenizado a 925 °C durante 10 minutos y revenido a 790 °C por 60 minutos.
- T91 (tubo con un diámetro exterior de 44,5 mm y un espesor de pared de 7,5 mm): austenizado a 1060 °C durante 20 minutos y revenido a 780 °C por 40 minutos.

Para los ensayos de dilatometría se maquinaron cilindros de 12 mm de largo por 2,5 mm de diámetro siguiendo la dirección de laminación de los tubos de los aceros T9 y T91. Cada cilindro fue identificado y, posteriormente, sometido a una experiencia de dilatometría.

Luego de realizar las experiencias dilatométricas, las muestras fueron cortadas con un disco de diamante de 0,15 mm. En primer lugar se efectuó un corte transversal de forma tal de obtener dos mitades cilíndricas. Posteriormente, en una de las mitades, se cortaron dos pequeños discos de aproximadamente 0,25 mm de espesor, con el fin de obtener láminas delgadas a partir de ellos.

Una de las dos mitades obtenidas de cada muestra fue incluida en una resina endurecible de fraguado lento, para luego pasar al proceso de desbaste y pulido con papeles de SiC de numeración 220, 320, 400 y 600. Por último, las muestras fueron pulidas a espejo con paño con pasta de diamante de 6 μm y 1 μm .

3.2 Ensayos de dilatometría

Los ciclos térmicos fueron realizados en un dilatómetro Adamel Lhomargy DT1000 en los laboratorios del Grupo de Investigación Materialia, perteneciente al Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas, Consejo Superior de Investigación Científica, Madrid, España, y dirigido por el profesor Carlos García de Andrés.

El DT100 es un dilatómetro de alta resolución (Figura 3.1), con capacidad para realizar templados, que opera bajo atmósfera de vacío primario durante los ciclos de calentamiento e isotérmicos. El equipo está íntegramente controlado por computadora. Las variaciones dimensionales de la muestra son transmitidas a través de una barra de sílice amorfa. Estas variaciones son medidas por un sensor transformador diferencial de variación lineal (LVDT) en un recinto con gas a presión que permite realizar las pruebas bajo vacío o en atmósfera inerte para minimizar la oxidación y/o la descarburación de la muestra durante el calentamiento a altas temperaturas. El dilatómetro está equipado con un horno de radiación para el calentamiento. El calor irradiado por dos lámparas de filamento de tungsteno se enfoca en la muestra (12 mm de longitud, 2,5 mm de diámetro) por medio de un reflector bi-elíptico. Las ventajas de este arreglo son la gran transferencia instantánea de potencia a la muestra de masa pequeña y baja inercia térmica. La temperatura se

mide con una termocupla tipo K Chromel-Alumel soldada a la muestra. El enfriamiento se realiza a través de un flujo de helio soplado sobre la superficie de la muestra. El flujo de helio está controlado por una servo-válvula proporcional. Si se necesita enfriar la muestra por debajo de temperatura ambiente, se puede utilizar un sistema criogénico. En este caso, el gas es enfriado haciéndolo pasar a través de una bobina inmersa en nitrógeno líquido. La excelente eficiencia de transmisión de calor y la muy baja inercia térmica del sistema aseguran que las velocidades de calentamiento y enfriamiento, que van desde 0,003 a 500 °C/s, permanezcan constantes. La curva dilatométrica se monitorea a lo largo del ciclo térmico con la ayuda de un dispositivo electrónico conectado a una computadora [48].

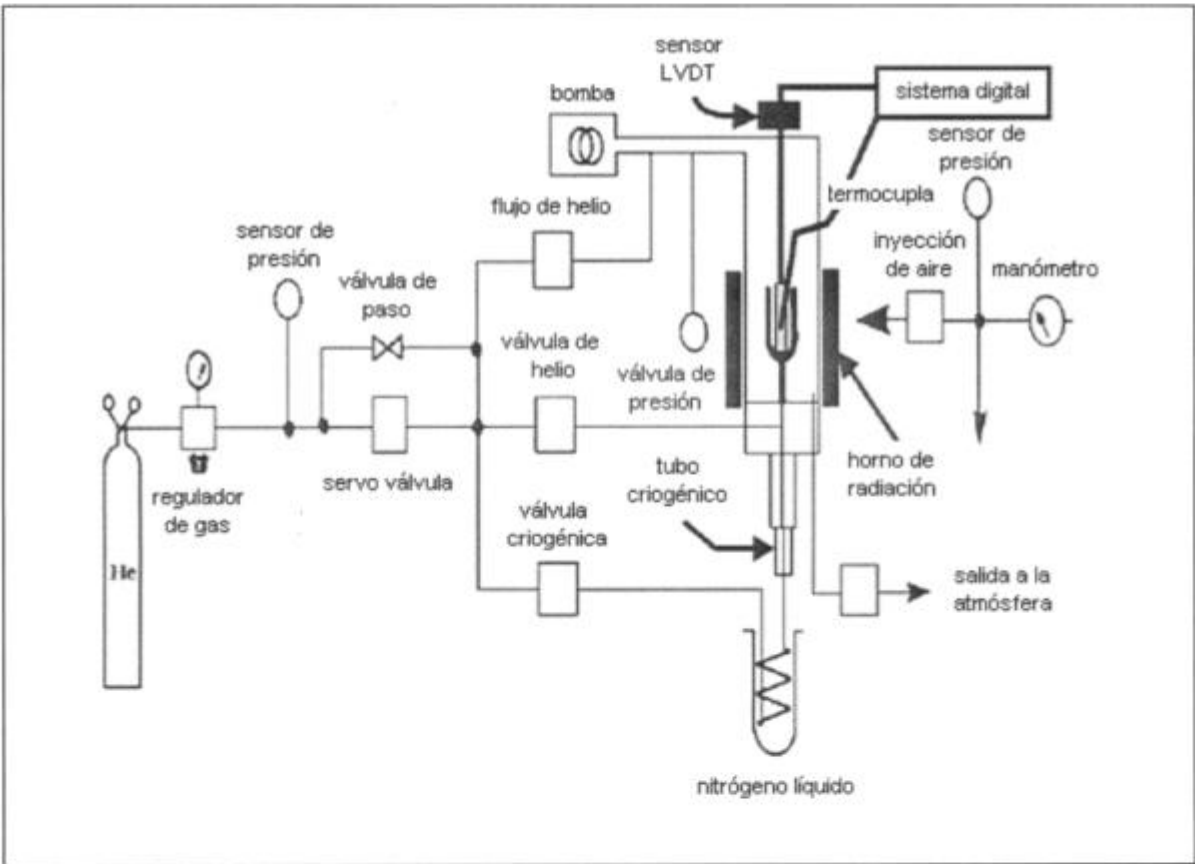


Figura 3.1: Diagrama del dilatómetro Adamel Lhomargy DT1000 [48]

Las experiencias dilatométricas se realizaron en las condiciones que se detallan en la Tabla 3.2. Una vez alcanzada la temperatura máxima las muestras fueron enfriadas a 50 °C/s.

Tabla 3.2: Ciclos térmicos aplicados a las muestras en el dilatómetro DT1000.

Muestra	Material	Velocidad de calentamiento (°C/s)	Temperatura máxima alcanzada (°C)
140	T91	30	860
14			870
15			895
16			920
16X			935
170		50	875
17			890
18			915
190			950
19			970
200	T9	30	860
20			870
21			890
22			935
230		50	855
23			865
24			895
25			940

3.2.1 Análisis de las curvas dilatométricas

Los ensayos dilatométricos permiten obtener información sobre las transformaciones de fases que se producen en los materiales ya que registran la variación de la longitud de una muestra en función de la temperatura del ciclo térmico. Durante la transformación de austenita a martensita se produce una expansión en volumen dado que el volumen específico de la austenita es menor que el de la martensita. En el caso en que el cambio de volumen de las muestras pueda suponerse como isotrópico, la

relación entre el cambio relativo de volumen y el cambio relativo de longitud puede representarse de la siguiente forma:

$$\frac{\Delta V}{V} \cong 3 \frac{\Delta l}{l}$$

donde V y ΔV representan el volumen inicial y el cambio de volumen de las muestras y l y Δl representan la longitud inicial y el cambio de longitud, respectivamente [49].

Los gráficos que se obtienen a partir de las experiencias dilatométricas tienen como ordenada el cambio relativo de longitud de la muestra y como abscisa, la variable temperatura [50]. En la Figura 3.2 se esquematiza el gráfico que se obtiene al someter una muestra con las condiciones microestructurales iniciales del presente trabajo (normalizada y revenida) a un ciclo térmico de calentamiento y enfriamiento. Durante la rampa de calentamiento (línea punteada) el cambio relativo de longitud de la muestra aumenta linealmente debido a la dilatación de la misma hasta la zona en que comienza la transformación de martensita revenida a austenita. Durante esta última se produce una disminución en volumen debido a que el volumen específico de la martensita revenida es mayor que el de la austenita. Finalizada la transformación, $\frac{\Delta l}{l}$

sigue aumentando debido a la dilatación de la austenita con la temperatura. Posteriormente comienza el enfriamiento (línea llena) en el cual la muestra experimenta una contracción normal que se ve reflejada en el comportamiento lineal de la curva (zona AB) hasta que se produce la transformación de austenita a martensita (sector BC) durante la cual se manifiesta una expansión en volumen debido a la formación de esta última. Finalmente, una vez terminada la transformación martensítica, la curva describe la contracción normal de esta fase durante el enfriamiento.

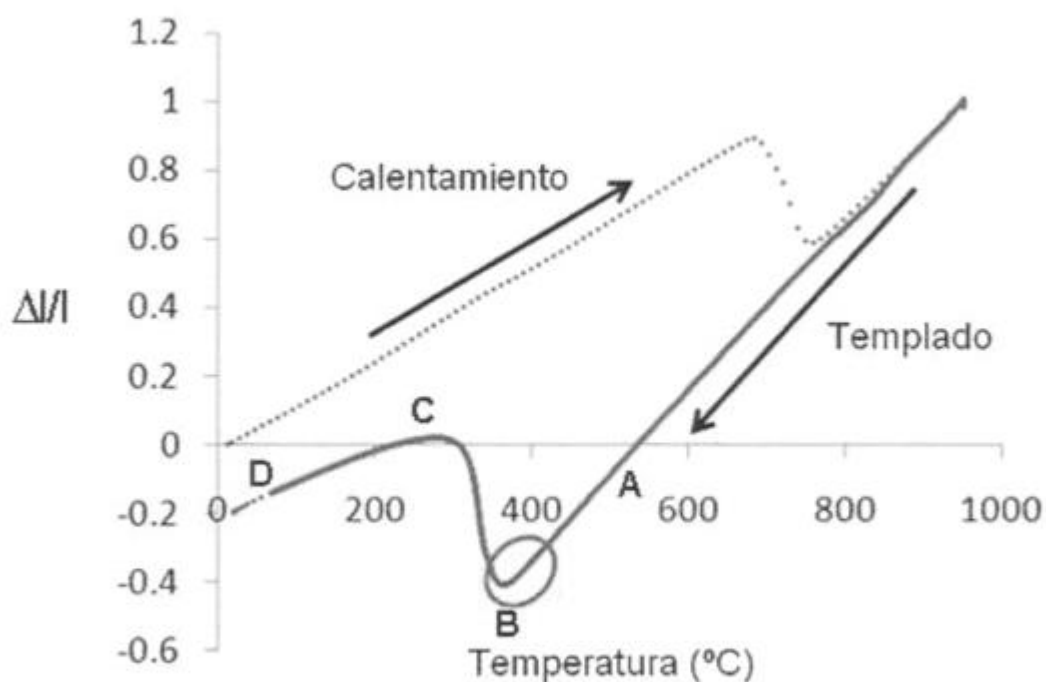


Figura 3.2: Ejemplo de curva dilatométrica (adaptado de referencia [50])

En la presente Tesis, y en base a los resultados obtenidos en los trabajos de Zavaleta y colaboradores [6,51], se interrumpió el ciclo de la Figura 3.2, en cuatro temperaturas seleccionadas dentro del rango correspondiente a la etapa de transformación martensita revenida-austenita. Estos valores de temperatura aparecen en la columna "Temperatura máxima alcanzada" de la Tabla 3.2 y se señalan con rótulos en las Figuras 3.3 y 3.4.

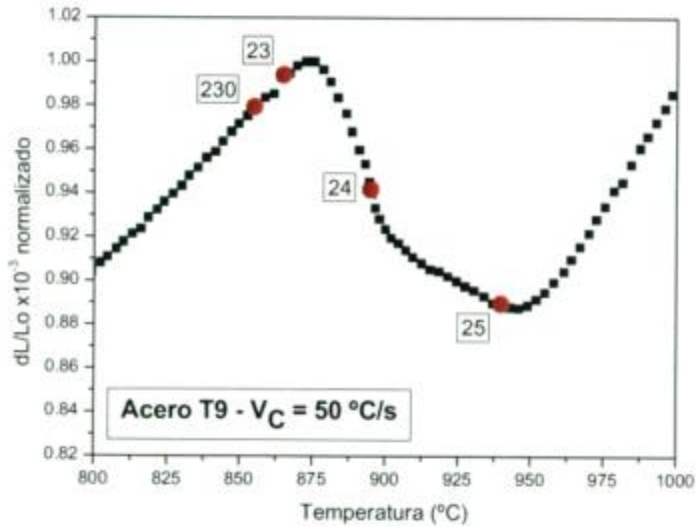
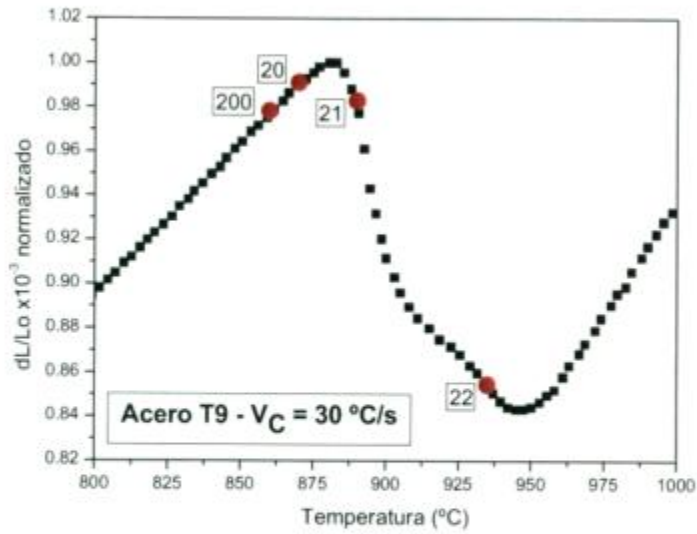


Figura 3.3: Zona de transformación martensita revenida $\rightarrow$ austenita de las curvas dilatométricas correspondientes al acero T9 a velocidades de calentamiento de 30 y 50 $^{\circ}\text{C/s}$. Se indica la numeración de las probetas a las temperaturas de interrupción del calentamiento ensayadas [6].

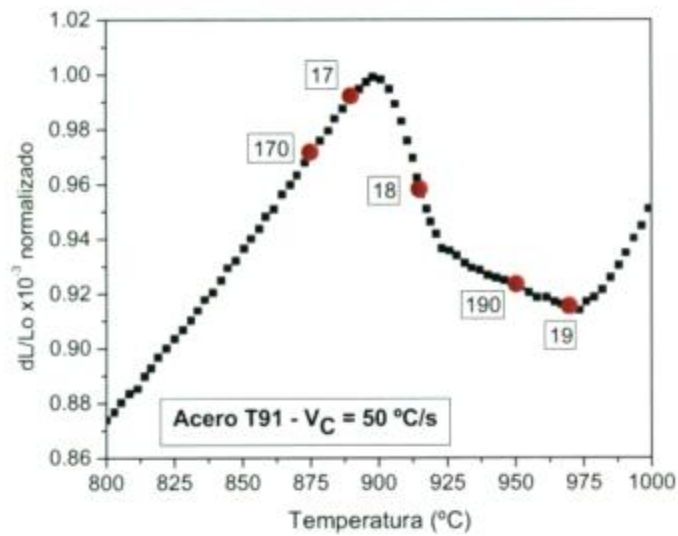
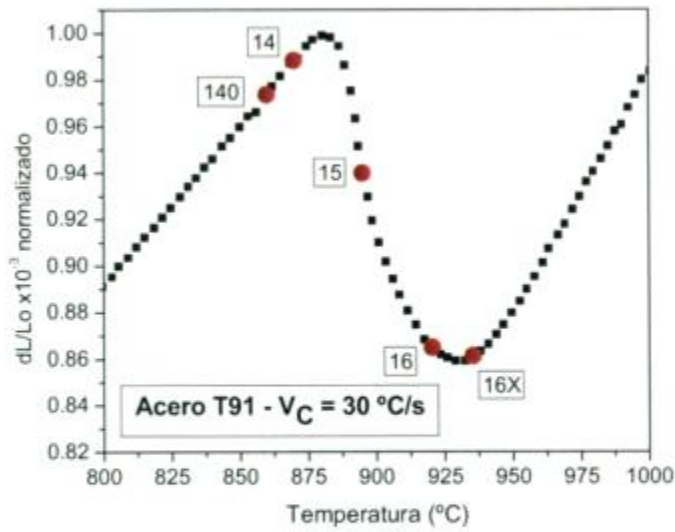


Figura 3.4: Zona de transformación martensita revenida $\rightarrow$ austenita de las curvas dilatométricas correspondientes al acero T91 a velocidades de calentamiento de 30 y 50 $^{\circ}\text{C/s}$. Se indica la numeración de las probetas a las temperaturas de interrupción del calentamiento ensayadas [6].

3.2.2 Determinación de la temperatura de inicio de la transformación martensítica (M_s)

Uno de los parámetros que se pueden obtener de la curva dilatométrica es el valor de la temperatura de comienzo de la transformación martensítica M_s . Una desviación de $\Delta l / l$ del valor esperado debido a la contracción térmica es un indicio de la ocurrencia de la transformación. La determinación de esta desviación suele revestir dificultad debido a que la señal del dilatómetro contiene ruido. Los distintos procedimientos para obtener el valor de M_s son:

- Método gráfico de la recta.
- Método del desplazamiento.
- Método de diferencias finitas

3.2.2.2. *Método gráfico de la recta*

El método gráfico consiste en trazar una recta en la zona donde la curva dilatométrica mantiene la linealidad durante el enfriamiento. El valor de la M_s es aquel donde la recta trazada se aparta de la curva dilatométrica (ver Figura. 3.5).

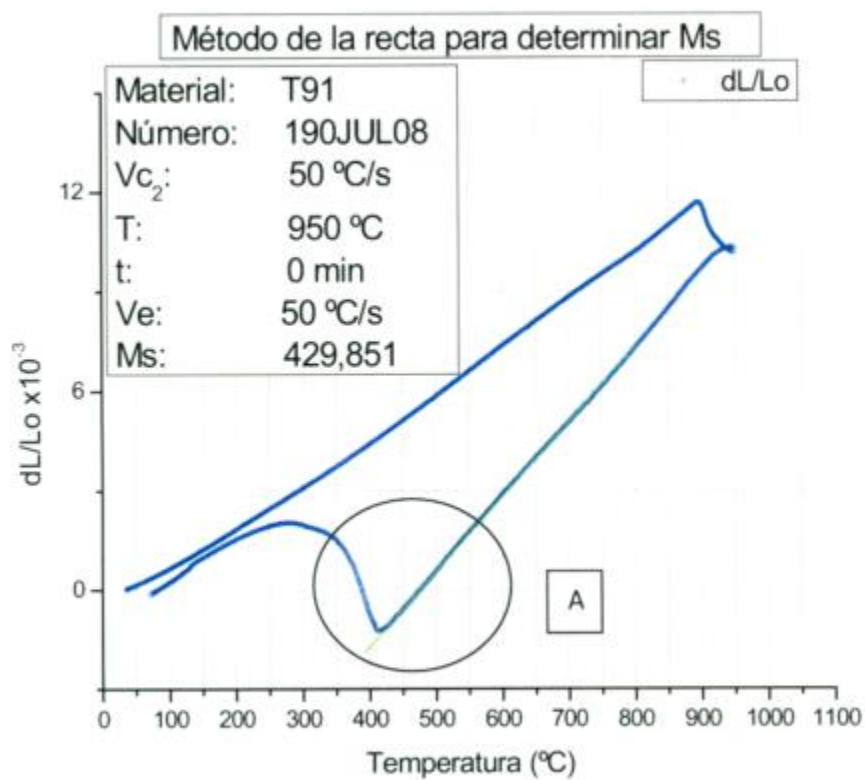


Figura 3.5.a: Método gráfico de la recta para determinar M_s

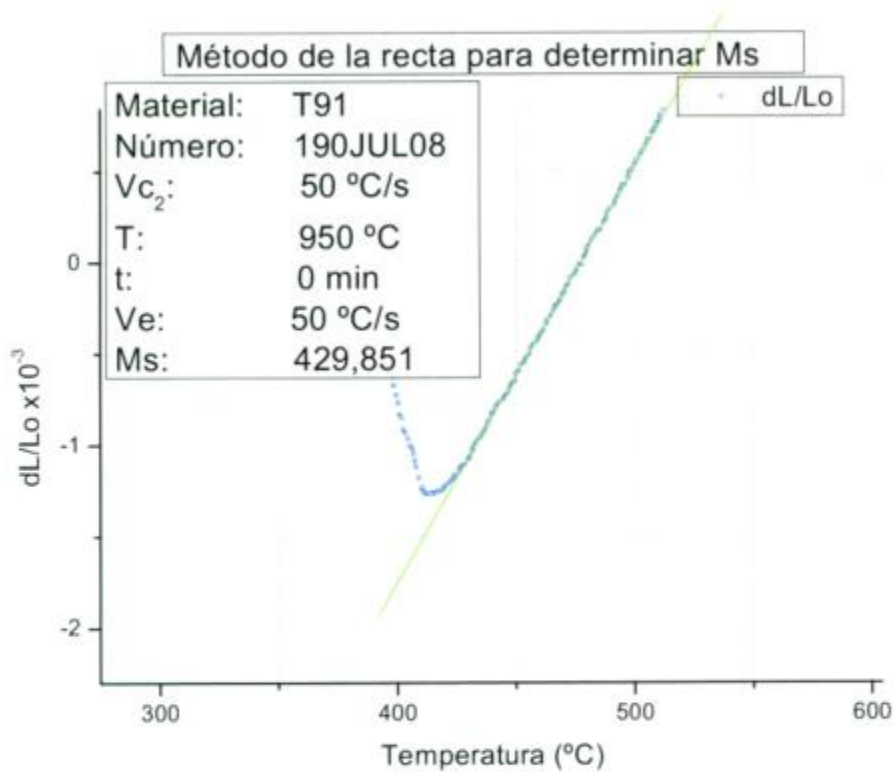


Figura 3.5.b: Ampliación de la zona A

3.2.2.3. Método del desplazamiento

El método del desplazamiento permite determinar la temperatura M_s a partir de la deformación producida cuando se transformó el 1% en volumen de martensita (definida como deformación de desplazamiento ε_0) [50,52].

La deformación no puede medirse directamente de la curva dilatométrica si la transformación martensítica no se completa al terminar la experiencia [50,52]. La deformación correspondiente al 1 % en volumen de martensita puede calcularse si se conocen los parámetros de red a_γ y a_α de la austenita y la martensita, respectivamente [50,52].

La variación de los parámetros de red de la austenita y la ferrita con la concentración de los elementos de aleación viene dada por las siguientes expresiones (válidas a temperatura ambiente) [50]:

$$a_\gamma(\text{nm}) = 0,3573 + 3,3 \times 10^{-1} w_C^Y + 9,5 \times 10^{-3} w_{Mn}^Y + 2 \times 10^{-3} w_{Ni}^Y + 6 \times 10^{-3} w_{Cr}^Y \\ + 3,1 \times 10^{-2} w_{Mo}^Y + 1,8 \times 10^{-2} w_V^Y$$

donde w_i representa la fracción en peso.

$$a_\alpha = 0,28664 + \frac{[(a_{Fe} - 0,0279 x_C^\alpha)^2(a_{Fe} - 0,2496 x_C^\alpha) - a_{Fe}^3]}{(3a_{Fe}^2)} - 0,003x_{Si}^\alpha \\ + 0,006x_{Mn}^\alpha + 0,007x_{Ni}^\alpha + 0,031x_{Mo}^\alpha + 0,005x_{Cr}^\alpha + 0,0096x_V^\alpha$$

donde x_i^α representa la fracción molar de la especie i en la fase α .

Dado que la celda unitaria de la austenita contiene cuatro átomos de hierro y la de la martensita dos, la deformación de desplazamiento ε_0 correspondiente a un valor especificado de fracción martensítica V quedaría expresada por [50]:

$$(1 + \varepsilon_0)^3 = a_\gamma^{-3} [2Va_a^3 + (1 - V)a_\gamma^3]$$

Es importante remarcar que el método para calcular el valor crítico ε_0 de la deformación de desplazamiento conduce a un valor completamente reproducible de M_s .

La Figura 3.6 ilustra la implementación del método del desplazamiento. Por un lado tenemos una recta que es el mejor ajuste a la contracción de la austenita. En base a esta línea y teniendo en cuenta el desplazamiento calculado, se traza la línea de desplazamiento. Por último, en el punto donde se intercepta esta última con la curva dilatométrica obtenemos la temperatura M_s .

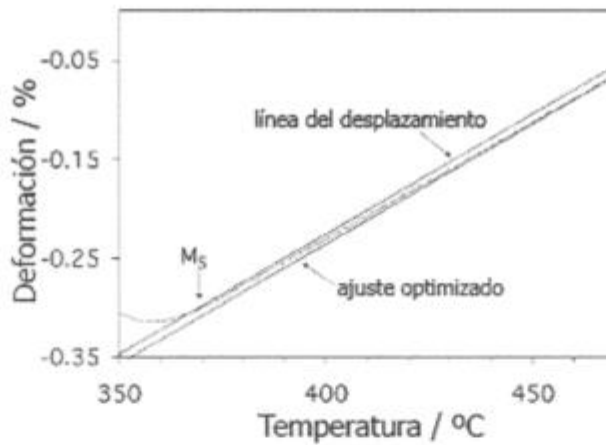


Figura 3.6: Ilustración del método del desplazamiento (adaptado de referencia [50])

3.2.2.4. Método de diferencias finitas

Este método consiste en discretizar la curva dilatométrica por medio del uso de una función de interpolación. Además de seleccionar esta última función, se debe definir la cantidad de tramos en los cuales se dividirá la curva para realizar la aproximación.

Para un número elevado de datos, la interpolación polinómica pura presenta oscilaciones. Una alternativa interesante es utilizar una función de interpolación definida en tramos (generalmente polinómica en cada tramo).

Una vez obtenida la curva segmentada (interpolada), se calcula la derivada de la misma y se analiza el cambio de la linealidad en el entorno donde la derivada permanece constante.

La ventaja de este método es que disminuye el ruido de los datos experimentales, pero como contrapartida se debe estimar el error cometido al interpolar, el cual depende en parte de la cantidad de puntos y del grado de los polinomios que se utilizarán para interpolar cada tramo de la curva.

3.3 Microscopía óptica y electrónica

Para las observaciones microscópicas, las muestras fueron atacadas con el reactivo de Vilella (1 gramo de ácido pícrico por cada 100 ml de etanol), al menos durante 30 segundos. Luego de esta preparación, las muestras fueron observadas en un microscopio óptico Olympus BX60M y en los microscopios electrónicos de barrido FEI Quanta (Departamento de Materiales, CAC) y Zeiss Supra 40 (FEG-SEM, perteneciente al Centro de Microscopías Avanzadas, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, UBA). Este último instrumento permite una significativa mejora en la resolución espacial aún a bajos voltajes de aceleración, constituyendo un adecuado complemento a la microscopía electrónica de transmisión. Las observaciones se realizaron a voltajes de aceleración de 5 kV (FEG-SEM Supra 40) y 20 kV (FEI Quanta)

Se prepararon láminas delgadas de todas las muestras en un equipo de doble jet Tenupol-5 utilizando una solución de 90% metanol y 10% ácido perclórico y un voltaje de 16 V a temperaturas inferiores a -35°C. Las láminas delgadas fueron observadas en un microscopio electrónico de transmisión (TEM) Phillips CM200, operado a 160 y a 200 kV y equipado con un sistema EDAX-DX4, mediante el cual es posible estudiar la

composición química de las fases precipitadas por microanálisis de rayos X dispersivo en energía (EDS).

Se obtuvieron réplicas de las muestras 23, 24 y 25 de la Tabla 3.2. El ataque químico de las muestras se realizó con el reactivo Vilella (de 40 a 60 s). Posteriormente se depositó una película de carbono de alrededor de 100 nm en una evaporadora, bajo vacío de 10^{-5} torr. Sobre la superficie recubierta se realizó, mediante una cuchilla, un cuadrículado con cuadrados de alrededor de 4 mm^2 . Luego, las muestras se sumergieron en el reactivo Vilella. Después de cierto tiempo las réplicas cuadradas comienzan a desprenderse de la superficie de la muestra, son capturadas con grillas de cobre y lavadas primero en alcohol y posteriormente en agua destilada. Por lo general, las réplicas flotan enrolladas en el reactivo de Vilella y siguen en este estado al ponerlas en el alcohol, pero se abren al ponerlas en agua. Si no se abrieran, se repite el paso de inmersión en alcohol hasta que se abran en agua y se puedan capturar con la grilla de Cu. Una vez terminado el lavado en agua destilada (en varios recipientes), las réplicas se secaron empleando un papel de filtro, antes de su observación en el TEM. De cada muestra se obtuvieron aproximadamente 5 réplicas cuadradas de la película de carbono. Mediante el software Matrox Inspector se midieron, sobre micrografías obtenidas de las réplicas, los tamaños de los precipitados. El número de partículas medidas fue de aproximadamente 400 por muestra.

3.4 Cálculos termodinámicos

Las propiedades mecánicas de los aceros dependen fuertemente de la evolución de las fases estables y metaestables presentes. Los datos experimentales sobre equilibrios de fases en los sistemas de aceros a temperaturas de servicio – es decir, a temperaturas menores que 727°C – son difíciles de obtener en condiciones de laboratorio. Además, las condiciones de equilibrio termodinámico generalmente no se pueden alcanzar en tiempos de tratamiento térmico razonables. De esta manera, los modelos predictivos acerca del comportamiento de carburos y fases intermetálicas durante el revenido y el

envejecimiento pueden ser una herramienta útil para estimar la vida remanente de componentes en condiciones de servicio [53].

En el método CALPHAD, las propiedades de un sistema en equilibrio termodinámico se evalúan modelando la dependencia con la temperatura y la composición de la energía libre de Gibbs de las fases individuales. Los estados de equilibrio del sistema se calculan a través de la minimización de las energías libres con un software apropiado. La existencia de información experimental sobre propiedades termoquímicas y/o diagramas de fase de un sistema en un amplio rango de temperaturas es la condición necesaria para obtener un conjunto de parámetros termodinámicos optimizados que permitirán calcular el equilibrio de fase. En el caso de los aceros, y por las razones mencionadas anteriormente, los datos experimentales sobre los equilibrios de fases a temperaturas de servicio provienen habitualmente de la práctica industrial [53].

El programa CALPHAD-Thermo-Calc permite obtener información termodinámica sobre sistemas multicomponentes complejos (por ejemplo, relaciones de equilibrio de fases en aceros) en base a información experimental relacionada con sistemas de menor orden, es decir, binarios, ternarios y cuaternarios. Sin embargo, se debe resaltar que la técnica CALPHAD no puede predecir la aparición de una nueva fase en un sistema de alto orden a partir de las propiedades de sistemas de bajo orden.

Dentro del ámbito CALPHAD se desarrollaron bases de datos con información termodinámica de complejidad creciente, útil para diferentes aplicaciones en aceros. Entre los ejemplos de sistemas de alto orden basados en aceros, podemos mencionar Fe-Nb-Ti-C-N, Fe-Mn-V-C, Fe-Cr-Mo-W-C y Fe-Cr-Mo-V-C [53]. Se pueden construir bases de datos más amplias combinando consistentemente las descripciones de estos sistemas cuaternarios o quaternarios y agregando descripciones disponibles de sistemas de bajo orden, que pueden contener otros elementos de aleación [53].

3.4.1 Cálculos de solubilidad del C en la austenita y de disolución de los carburos $M_{23}C_6$ en función de la temperatura

Mediante la utilización del software Thermo-Calc se realizaron cálculos termodinámicos para comprender el proceso de la disolución en equilibrio de los carburos de tipo $M_{23}C_6$ durante el austenizado. Para ello, se definió en el software el sistema a considerar, con los aleantes más importantes (Fe, C, Si, Mn, Cr, Ni, Mo, V, Nb, Al, N), se fijó la presión en una atmósfera y el número de moles en uno y se limitaron las posibles fases presentes de acuerdo a los datos experimentales existentes. Las fases ingresadas fueron: M_7C_3 , $M_{23}C_6$, M_3C_2 , M_2C , M_6C , Fe_3C , Laves, fcc (que puede ser austenita o fases del tipo MX) y bcc (ferrita). Finalmente, a través de cálculos de equilibrios a distintas temperaturas y concentraciones de carbono se estudió la disolución de los carburos $M_{23}C_6$ durante el austenizado y, a su vez, el enriquecimiento de carbono en la austenita durante el mismo proceso.

3.5 Estimación de la temperatura M_s mediante ecuaciones empíricas

Existen diversas ecuaciones empíricas que permiten estimar el valor de la temperatura M_s en función de la composición química del material, para determinados rangos de concentración de los aleantes. El programa llamado MAP_STEEL_MS_EMPIRICAL, desarrollado por Mathew Peet, permite calcular los valores estimados de M_s según las siguientes ecuaciones:

1. $M_s(^{\circ}F) = 930 - 570C - 60Mn - 50Cr - 30Ni - 20Si - 20Mo - 20W$ [54]
2. $M_s(^{\circ}F) = 925 \times (1-0.620C)(1-0.092Mn)(1-0.033Si)(1-0.045Ni)(1-0.070Cr)(1-0.029Mo)(1-0.018W)(1+0.120Co)$ [55]
3. $M_s(^{\circ}F) = 930 - 600C - 60Mn - 50Cr - 30Ni - 20Si - 20Mo - 20W$ [56]
4. $M_s(^{\circ}F) = 1000 - 650C - 70Mn - 70Cr - 35Ni - 50Mo$ [57]
5. $M_s(^{\circ}F) = 930 - 540C - 60Mn - 40Cr - 30Ni - 20Si - 20Mo$ [58]
6. $M_s(^{\circ}C) = 561 - 474C - 33Mn - 17Cr - 17Ni - 21Mo$ [59]
7. $M_s(^{\circ}C) = 539 - 423C - 30.4Mn - 12.1Cr - 17.7Ni - 7.5Mo$ [60]
8. $M_s(^{\circ}C) = 512 - 453C - 16.9Ni + 15Cr - 9.5Mo + 217(C)^2 - 71.5(C)(Mn) - 67.6(C)(Cr)$ [60]

El código fuente original está escrito en lenguaje C y está disponible en Internet [61]. Por una cuestión de comodidad para el tratamiento de los datos, el programa se tradujo a Matlab y se realizaron los cálculos correspondientes para las composiciones de los aceros en estudio. De todas las ecuaciones disponibles, solamente utilizamos la número 7 [60].

3.5.1 Estimación de la temperatura M_s mediante redes neuronales

La definición de la M_s en cualquier modelo requiere fundamentalmente una descripción completa de la composición química y del tamaño de grano austenítico del material considerado [62].

Para determinar la temperatura M_s se utilizó el programa MAP_STEEL_MS-TEMPERATURE [63]. Dicho programa trabaja con redes neuronales, que representan un poderoso método de modelado de regresión no lineal y son útiles para atacar problemas complejos en los cuales la simplificación es inaceptable.

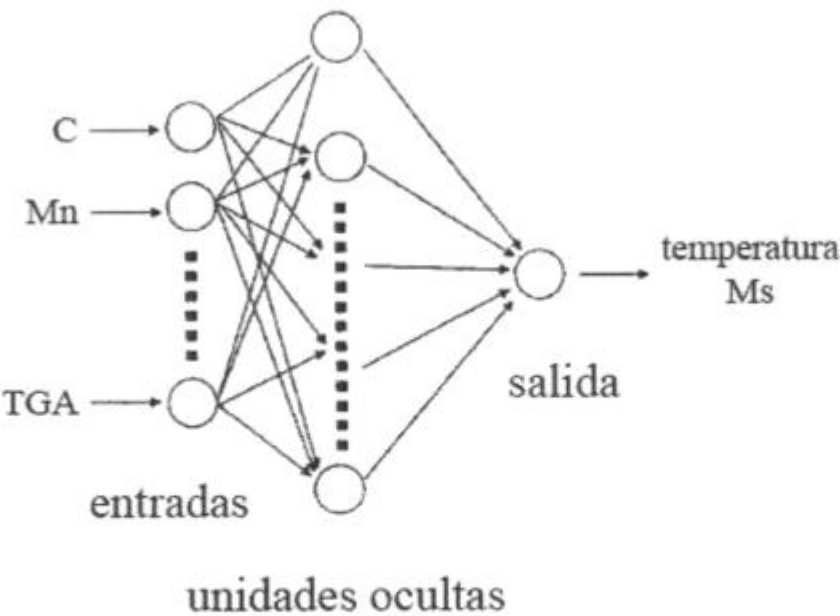


Figura 3.7: Esquema de una red neuronal [62].

La red utilizada está compuesta por 15 nodos de entrada, un número de nodos ocultos y un nodo de salida que representa la M_s (Figura 3.7). La red fue entrenada usando 170 ejemplos seleccionados en forma aleatoria de un total de 320 disponibles; y el resto fueron utilizados como experimentos para probar la red entrenada. El entrenamiento consiste en ingresar variables de entrada (composición y TGA) y valores de salida (valores de M_s) según los datos experimentales; la red va aprendiendo según las entradas y las salidas ingresadas y ajusta sus parámetros para poder reproducir el resultado experimental. La red funciona dentro de los rangos de concentración de aleantes que figuran en la Tabla 3.3.

Tabla 3.3: Rangos de valores permitidos de las variables para utilizar la red neuronal

Variable	Rango	Promedio	Desvío estándar
C, %peso	0 – 1,62	0,3774	0,2098
Mn, %peso	0 – 1,98	0,8652	0,4882
Si, %peso	0 – 3,400	0,2328	0,3836
Cr, %peso	0 – 17,98	1,4255	3,2575
Ni, %peso	0 – 27,20	1,9705	5,3646
Mo, %peso	0 – 5,10	0,1850	0,4611
V, %peso	0 – 4,55	0,0758	0,3579
Co, %peso	0 – 12,27	0,0820	0,8145
Al, %peso	0 – 1,10	0,0187	0,1183
W, %peso	0 – 12,99	0,1269	1,0665
Cu, %peso	0 – 0,28	0,0388	0,0778
Nb, %peso	0 – 0,2	0,0004	0,0048
B, %peso	0 – 0,001	0,0000	0,0001
N, %peso	0,0001 – 0,0140	0,0015	0,0039
TGA, μm	5 – 339	55,1731	37,3855

Las funciones lineales de las entradas son procesadas por una función tangente hiperbólica de transferencia de forma tal que cada punto contribuye a cada unidad oculta [62].

$$h_i = \tanh\left(\sum_j w_{ij}^{(1)} x_j + \theta_i^{(1)}\right)$$

El error se designa con la letra θ_i y es análogo a la constante que aparece en regresión lineal. La fuerza de la función de transferencia en cada caso está determinada por el peso w_{ij} . La transferencia hacia la salida y es lineal [62].

$$y = \sum_i w_i^{(2)} h_i + \theta^{(2)}$$

Esta especificación de la estructura de la red, junto con el conjunto de pesos, constituye una descripción completa de la fórmula que relaciona las entradas con la salida. Los pesos fueron determinados a través del entrenamiento de la red [62].

El entrenamiento involucra una minimización de la suma ponderada de los errores cuadráticos. La complejidad del modelo es una función del número de unidades ocultas. Para controlar la complejidad del modelo se utiliza una combinación de técnicas estadísticas Bayesianas y pragmáticas. Tres unidades ocultas brindan un razonable nivel de complejidad para representar la variación de la M_s en función de las variables de entrada [62].

La principal ventaja de un modelo de red neuronal comparado con otros modelos empíricos es la habilidad de interpretar de manera separada la influencia de cada uno de los elementos de aleación sobre la estabilización de la austenita [62].

4. RESULTADOS Y DISCUSIONES

4.1 Ciclos de austenizado parcial para los aceros T9 y T91

4.1.1 Curvas dilatométricas

En las Figuras 4.1 y 4.2 se presentan las curvas dilatométricas correspondientes a los ciclos de austenizado interrumpido, para los aceros T9 y T91 y las velocidades de calentamiento 30 y 50 °C/s. En la Figura 4.2 se ha agregado la curva correspondiente a un calentamiento hasta 1050 °C, perteneciente a otro grupo de muestras, para mostrar la forma de una curva de dilatación completa cuando temperatura final es mayor a las utilizadas en las experiencias de austenizado interrumpido.

Al observar las curvas se puede notar que cuanto mayor es la temperatura de interrupción del austenizado, mayores son las anomalías que dan cuenta de las transformaciones martensita revenida → austenita y austenita → martensita fresca respectivamente en la curva dilatométrica. Este incremento en la magnitud de ambas anomalías pone de manifiesto el aumento de la fracción en volumen transformada a austenita, primero, y a martensita después.

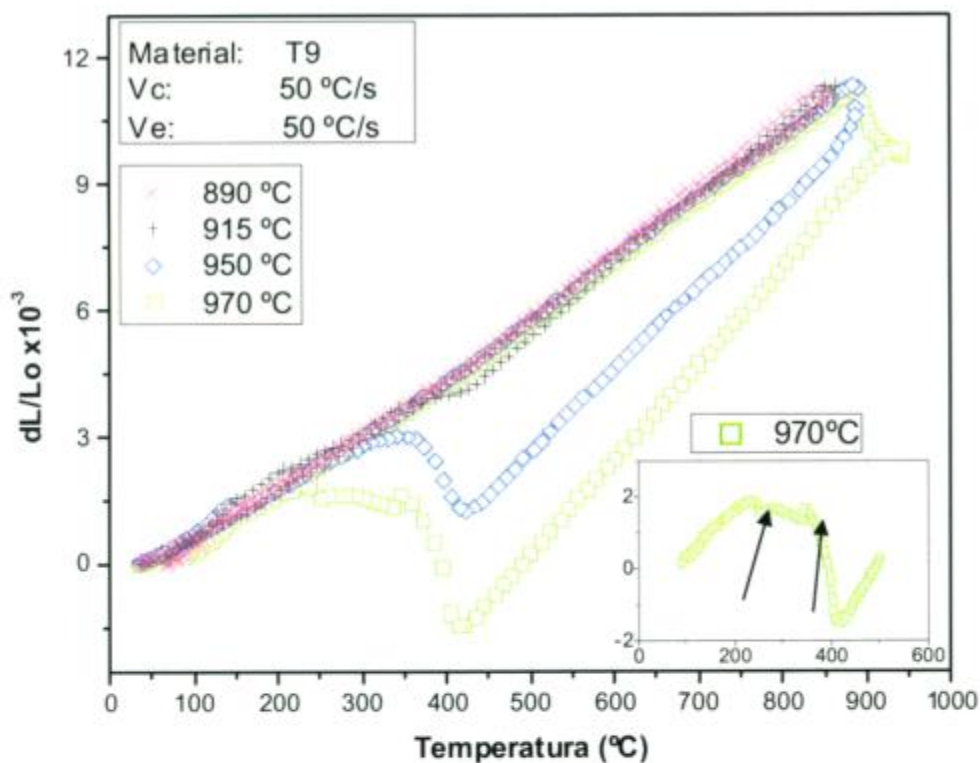
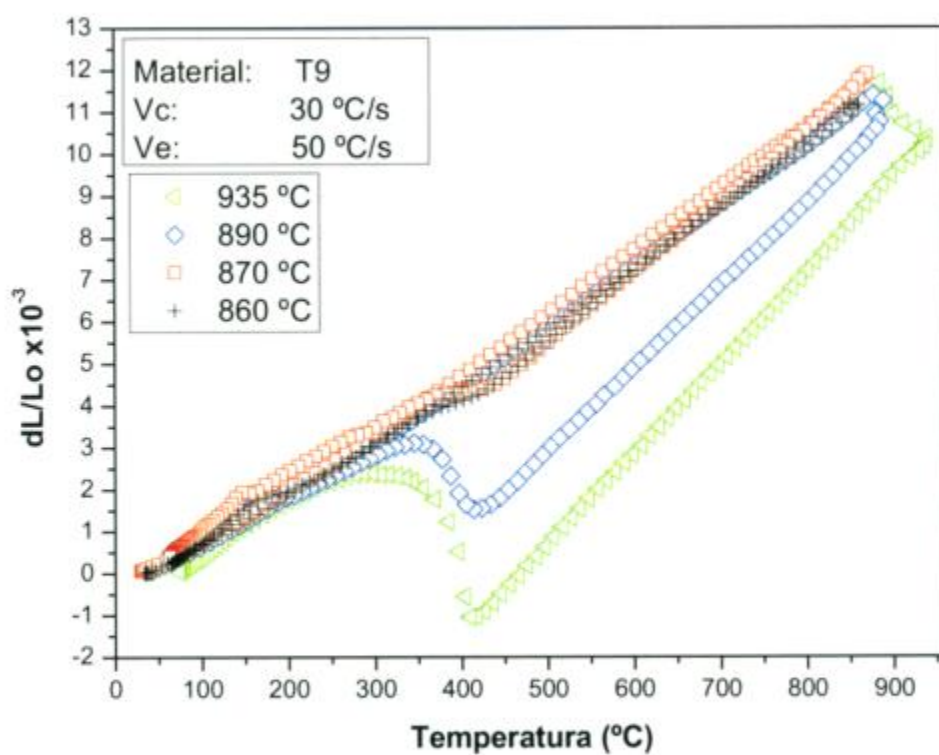


Figura 4.1: Curvas dilatométricas correspondientes a los ciclos de austenizado interrumpido con velocidades de calentamiento 30 y 50 °C/s para el acero T9.
 Vc, Ve: velocidad de calentamiento, enfriamiento.

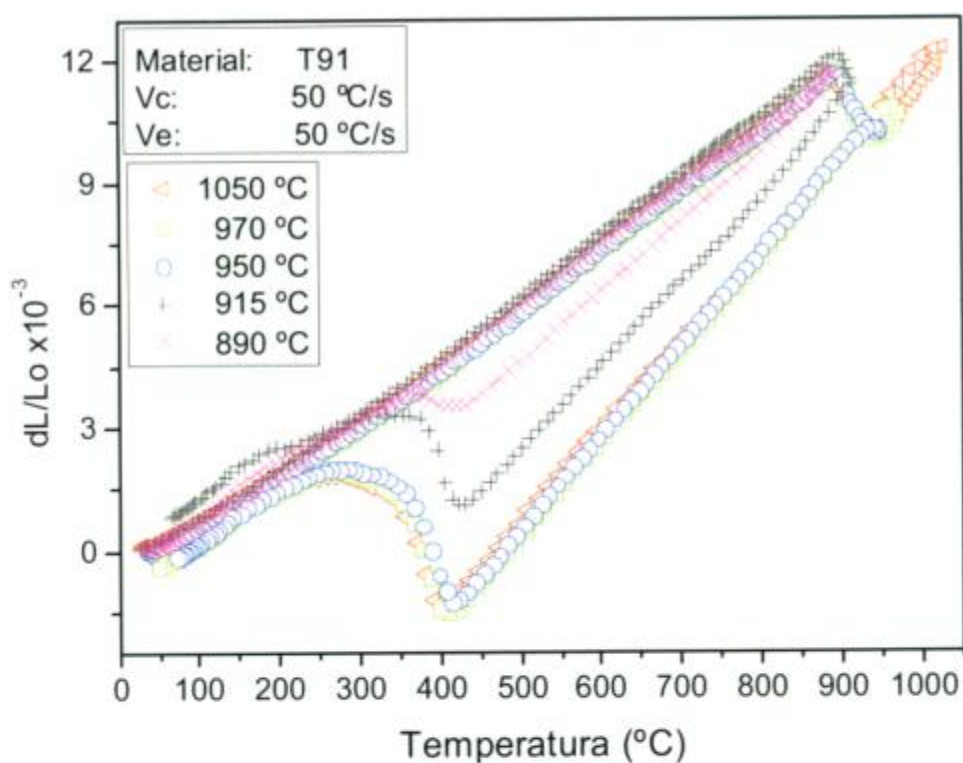
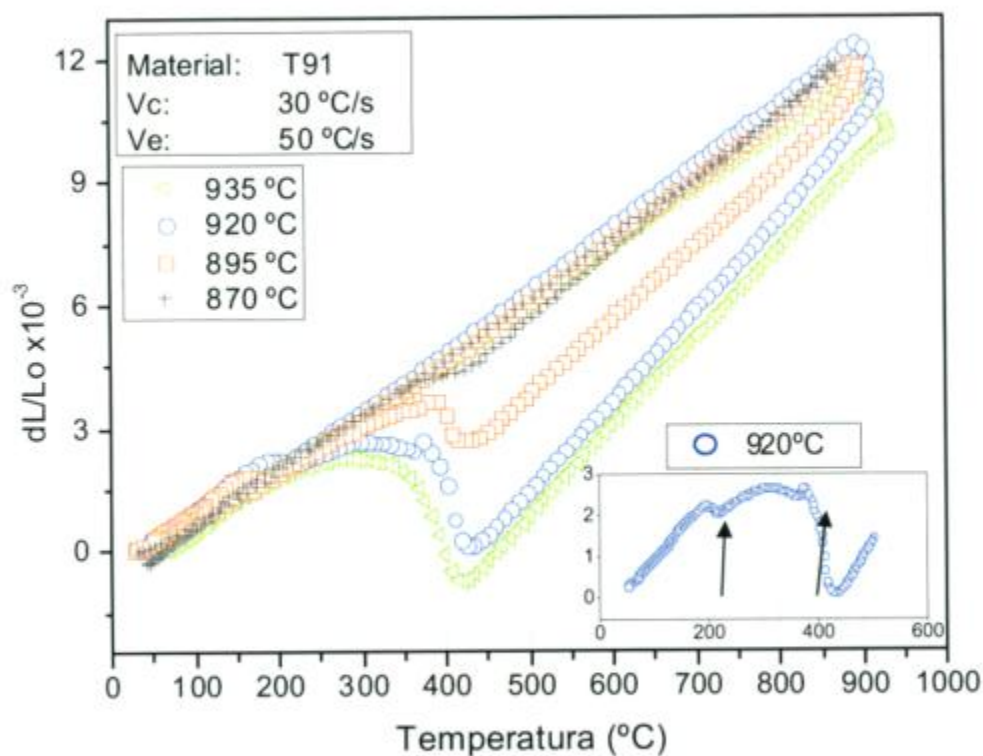


Figura 4.2: Curvas dilatométricas correspondientes a los ciclos de austenizado interrumpido con velocidades de calentamiento 30 y 50 °C/s para el acero T91.
 Vc, Ve: velocidad de calentamiento, enfriamiento.

En la porción correspondiente a la transformación a la martensita de algunas curvas (acero T9, austenizado interrumpido a 970 °C y acero T91, austenizado interrumpido a 920 °C) también se pueden apreciar arrestos (señalados con una flecha en los insertos de las Figuras 4.1 y 4.2). Dichos arrestos recuerdan el fenómeno, informado en la literatura previa, de desdoblamiento en dicha transformación mencionado en la sección 2.3.1 de la revisión bibliográfica.

4.1.1.1. Estudio del comportamiento de la temperatura M_s en función de los parámetros de ciclo térmico en experiencias de austenizado interrumpido.

En la Tabla 4.1 se presentan los valores de M_s para los aceros T9 y T91 obtenidos por los métodos expuestos en la Sección 3.2.2 (es decir, trabajando sobre la curva dilatométrica experimental). Se observa que el método de la recta arroja valores consistentemente mayores que los métodos del desplazamiento y de las diferencias finitas.

Por otra parte, la Tabla 4.2 exhibe los valores de M_s obtenidos por cálculos empíricos (fórmula de Andrews) o por cálculo con redes neuronales, considerando distintas temperaturas de austenizado. En ambos casos, se simulaban temperaturas de interrupción de austenizado calculando la composición de la fase austenita por medio del software Thermocalc a temperaturas seleccionadas dentro del rango intercrítico. Obviamente, este procedimiento supone un calentamiento en equilibrio y obliga a elegir temperaturas menores que las experimentalmente medidas. Se ve claramente que, en la situación de equilibrio, el cálculo con Thermocalc predice que la temperatura de interrupción de austenizado no influye significativamente en el valor de M_s .

Tabla 4.1: Valores de M_s obtenidos por distintos métodos para los aceros T9 y T91 (N/A: No aplica).

Muestra	Método de la recta	Método del desplazamiento	Método de diferencias finitas
140	N/A	N/A	N/A
14	440	424	429
15	456	432	434
16	452	432	444
16X	441	423	428
170	N/A	N/A	N/A
17	447	432	434
18	445	430	431
190	429	418	418
19	424	409	410
200	432	420	430
20	441	429	438
21	441	424	438
22	429	414	424
230	N/A	N/A	N/A
23	432	425	434
24	441	431	442
25	427	416	417

Tabla 4.2: Cálculos empíricos de M_s para el rango de 810 a 850 °C para los aceros T9 y T91.

Temperatura de interrupción (°C)	Contenido de C en la austenita calculado por Thermocalc (%)	M_s estimada (°C)	
		Andrews	Redes Neuronales
810	0.068	383	383
820	0.072	385	388
830	0.076	385	389
840	0.079	384	389
850	0.085	381	387

Las Figuras 4.4.a y 4.4.b muestran las temperaturas de comienzo de transformación a la martensita en función de la temperatura de interrupción del austenizado para las dos velocidades de calentamiento ensayadas, determinadas por los métodos de la recta, del desplazamiento y de las diferencias finitas para el acero T9. En este acero la temperatura M_s aumentó ligeramente (el error experimental es aproximadamente de ± 10 °C) a medida que se incrementó la temperatura de interrupción del austenizado hasta los 890 °C, para las dos velocidades ensayadas. Para las temperaturas de

interrupción mayores a los 900 °C los resultados indicarían que la M_s disminuye cuando se incrementa la temperatura máxima alcanzada en la experiencia. Por su parte, la Figura 4.4.c reúne la información relativa al método de la recta y permite apreciar que los valores de M_s no cambian significativamente al cambiar la velocidad de calentamiento.

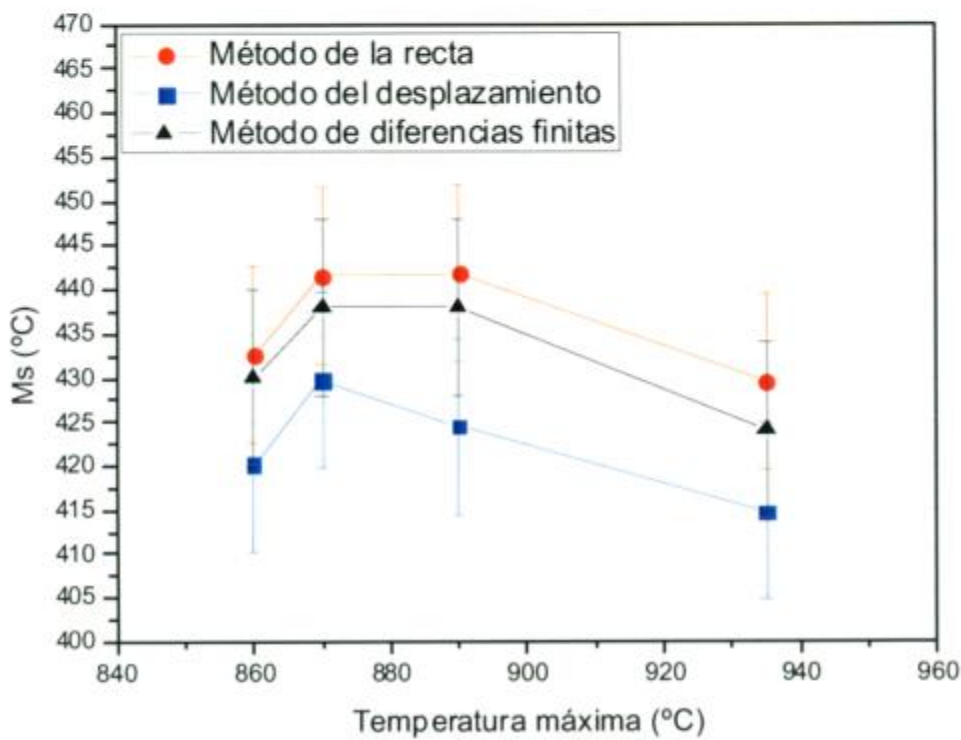


Figura 4.4.a: Temperatura M_s en función de la temperatura de interrupción de austenizado para el acero T9 calentado a una velocidad de 30°C/s.

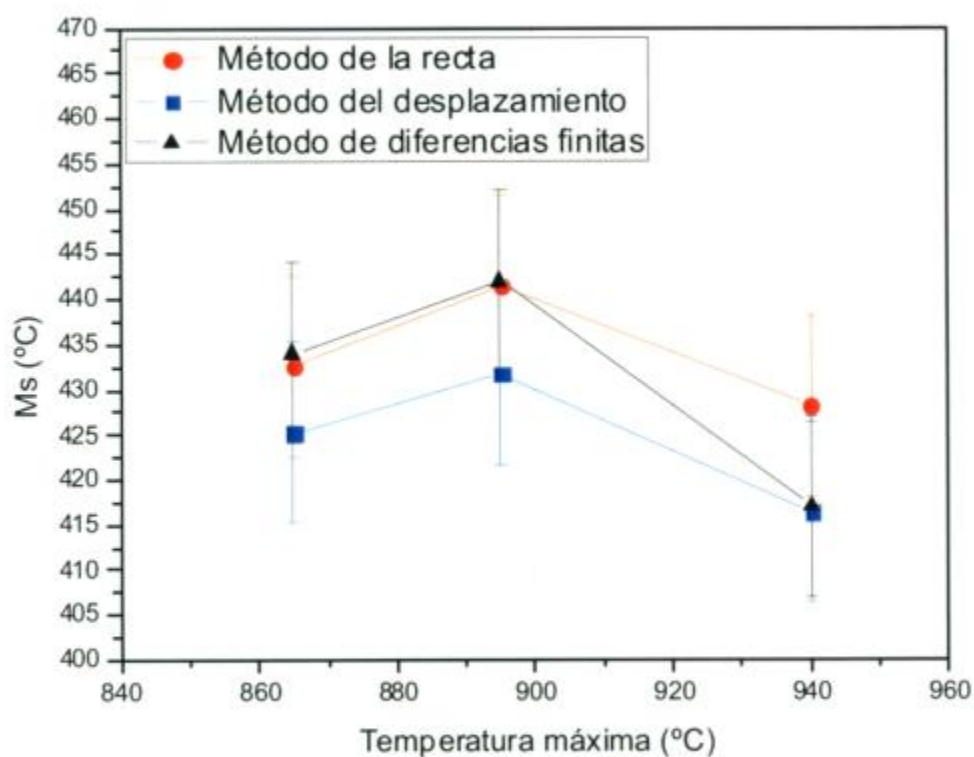


Figura 4.4.b: Temperatura M_s en función de la temperatura de interrupción de austenizado para el acero T9 calentado a una velocidad de 50°C/s.

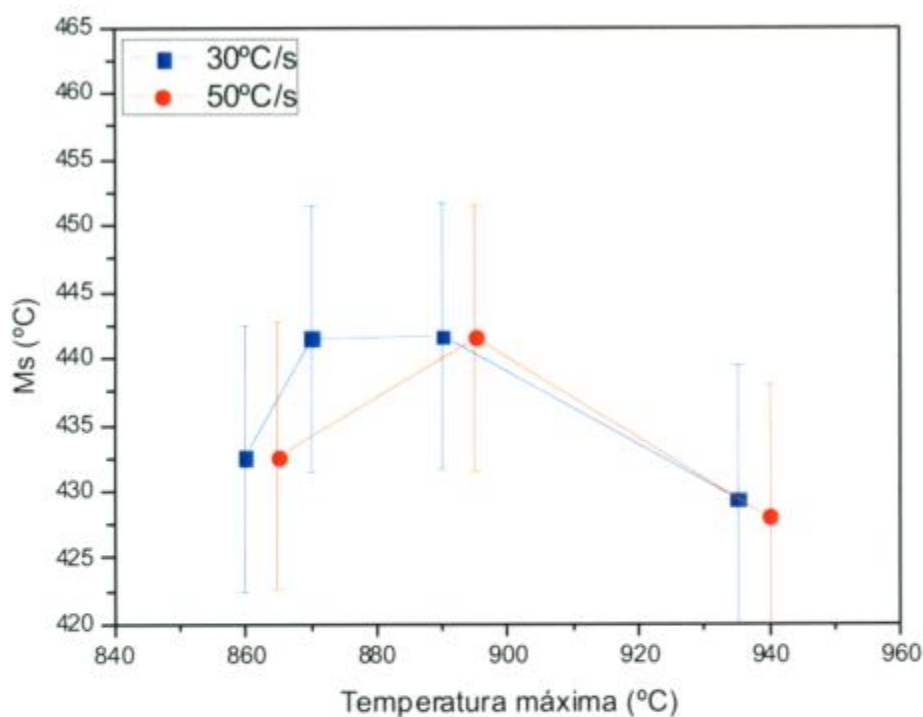


Figura 4.4.c: Temperatura M_s en función de la temperatura de interrupción de austenizado para el acero T9 (según método de la recta).

En la Tabla 4.3 detallamos un cuadro comparativo de los tres métodos utilizados, indicando las principales ventajas y desventajas de cada uno de ellos.

Tabla 4.3: Tabla comparativa de los métodos utilizados para determinar la M_s .

	Ventajas	Desventajas
Método gráfico de la recta	• Implementación sencilla y rápida. • Resolución gráfica, no involucra cálculos.	• Mayor subjetividad. Depende mucho del criterio personal. • No es estrictamente reproducible. • No permite introducir composición química del acero.
Método del desplazamiento	• Mayor sustento teórico. • En teoría, es más reproducible y no depende tanto del observador. • Permite introducir composición química del acero.	• Dificultad de cálculo. • Asume condiciones de temperatura ambiente en el cálculo. • Depende del porcentaje en volumen de martensita formada que se utiliza para su determinación
Método de diferencias finitas	• Implementación sencilla. • No requiere cálculos complejos.	• La derivada primera suele ser ruidosa. • No permite introducir composición química del acero.

Luego de determinar las temperaturas M_s a través de los tres métodos mencionados, se observa que, en líneas generales y salvo algunas excepciones, los valores de M_s calculados en cada caso presentan la misma tendencia. Por este motivo y por su facilidad de implementación, se decidió utilizar el método gráfico de la recta para comparar el comportamiento de los aceros según la velocidad de calentamiento.

En las Figuras 4.4.d y 4.4.e se muestran las temperaturas M_s determinadas del mismo modo para el acero T91. En este caso, se observa una clara disminución de la M_s con el incremento de la temperatura máxima para la velocidad de 50 °C/s. En la Figura 4.4.f se comparan las temperaturas M_s determinadas según el método de la recta para las

dos velocidades de calentamiento ensayadas; podemos notar que a partir de una temperatura máxima de 890 °C los valores de M_s disminuyen con el incremento de la temperatura de interrupción del austenizado para las dos velocidades. La curva para la velocidad de calentamiento de 30 °C/s muestra además un ligero incremento de la temperatura M_s en el rango de 870 °C a 895 °C

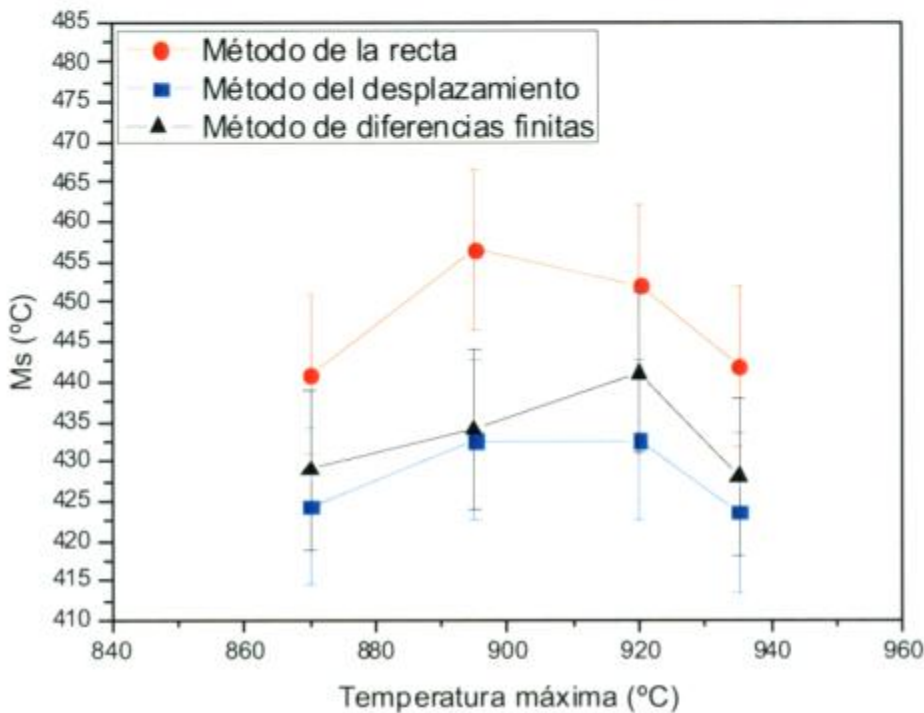


Figura 4.4.d: Temperatura M_s en función de la temperatura de interrupción de austenizado para el acero T91 calentado a una velocidad de 30°C/s.

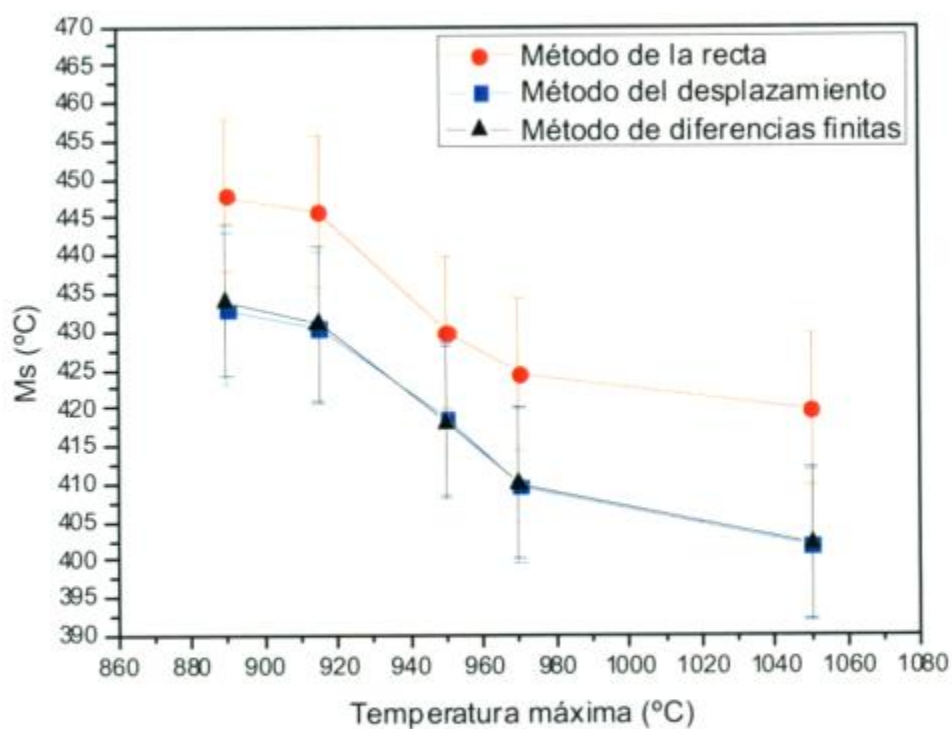


Figura 4.4.e: Temperatura M_s en función de la temperatura de interrupción de austenizado para el acero T91 calentado a una velocidad de 50°C/s.

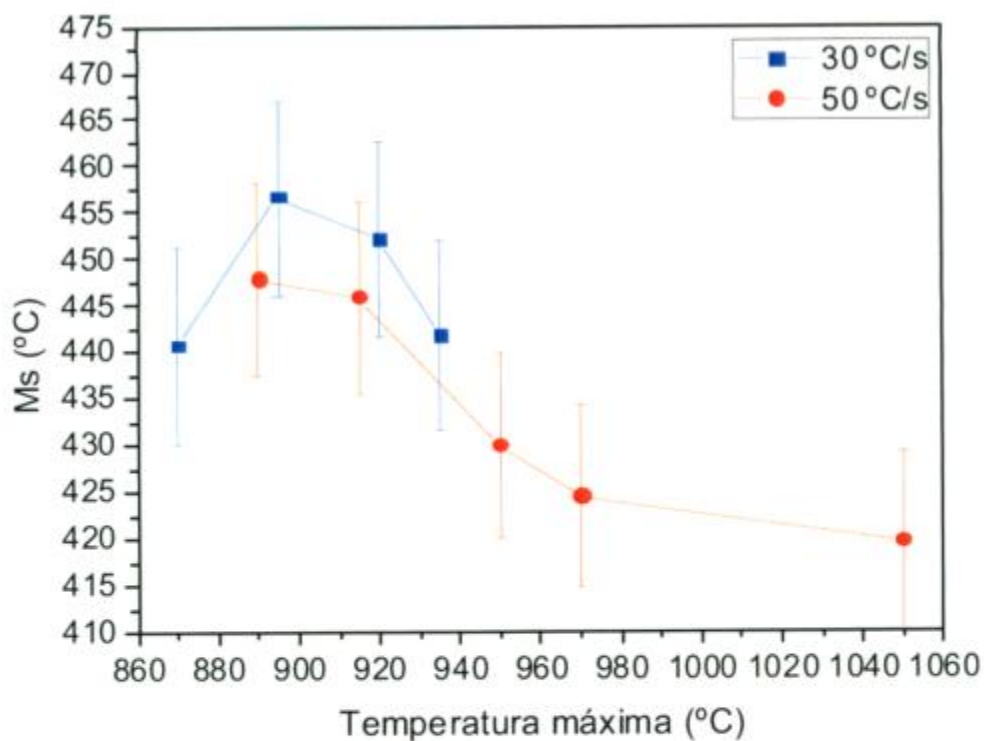


Figura 4.4.f: Temperatura M_s en función de la temperatura de interrupción de austenizado para el acero T91 (según método de la recta).

En resumen, las experiencias realizadas a una velocidad de calentamiento 30 °C/s muestran algunas discrepancias según el método utilizado para medir la M_s , pero en líneas generales se observaría un ligero aumento de la temperatura de inicio de transformación a la martensita y luego una disminución de la misma, en función de la temperatura de interrupción de austenizado. Por otra parte, las experiencias con velocidad de calentamiento 50 °C/s en el acero T91 muestran las mismas tendencias para los tres métodos utilizados, esto es, una clara disminución de la M_s con el aumento de la temperatura de interrupción. En estas experiencias se puede apreciar la coincidencia del método del desplazamiento y el de diferencias finitas, mientras que con el método gráfico de la recta obtenemos valores de M_s moderadamente superiores para cada una de las temperaturas máximas ensayadas.

4.1.1.2. Determinación de la temperatura M_s en ciclos térmicos complejos del acero T91.

En trabajos anteriores [6,51] se examinó la influencia de la velocidad de calentamiento al campo austenítico y el estado metalúrgico inicial en el desarrollo, durante el mantenimiento en austenita, de una distribución de tamaño de grano heterogénea del acero T91. El estado metalúrgico inicial fue variado cambiando la duración de un tratamiento térmico a 780 °C -esto es, la temperatura de revenido industrial- realizado en forma previa al austenizado.

El ciclo térmico para las experiencias de austenizado con mantenimiento en el campo austenítico y cambio del estado metalúrgico inicial ya se ha descrito en las referencias [6,51] y se reproduce nuevamente en la Figura 4.5 para mayor claridad. El ciclo consta de dos etapas, la primera de tratamiento a 780 °C (temperatura de revenido industrial) y la segunda de austenizado, con un posterior templado. Se ensayaron tres valores de velocidad de calentamiento a la austenita (1, 30 y 50 °C/s). El tratamiento a la temperatura de revenido, destinado a variar el estado metalúrgico previo al austenizado, fue implementado en duraciones crecientes. Se ensayó una probeta

diferente para cada tiempo de tratamiento a 780 °C y cada velocidad de calentamiento a la austenita.

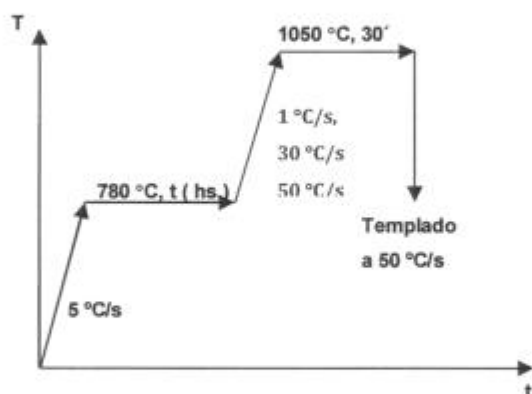


Figura 4.5: Ciclo térmico de dos etapas, utilizado en la Referencia [6].

En la Figura 4.6 se presentan los valores obtenidos de M_s , mediante el método gráfico de la recta, en función del tiempo de tratamiento térmico previo al austenizado (esto es, en función del estado metalúrgico inicial del material) para los ciclos ilustrados en la Figura 4.5, tomando como parámetro la velocidad de calentamiento al campo austenítico. El comportamiento de M_s difiere significativamente en los casos de calentamiento a la austenita a 1 °C/s (aumento y amesetamiento en función del tiempo de tratamiento previo) y 50 °C/s (disminución y amesetamiento en función del tiempo de tratamiento previo), mientras que en el calentamiento a 30 °C/s la tendencia inicial de disminución parece invertirse a partir de un determinado tiempo de tratamiento previo. La diferencia entre los “valores de meseta” de M_s en uno y otro caso es significativa (~50 °C) y no es atribuible a errores experimentales.

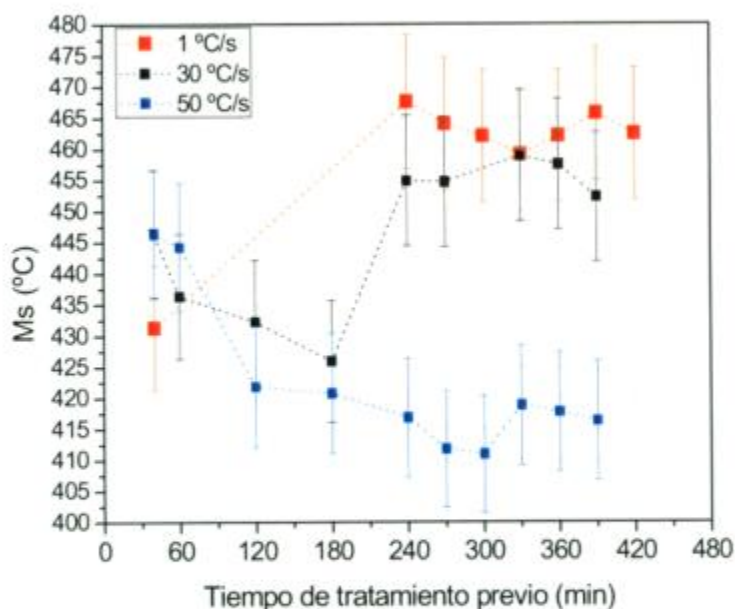


Figura 4.6 Temperatura M_s en función del tiempo de tratamiento térmico previo a 780 °C.

La literatura previa [64] y los cálculos termodinámicos de equilibrio permiten esperar la disolución total de los carburos mayoritarios $M_{23}C_6$ durante el austenizado a 1050 °C en los ciclos térmicos de la Figura 4.5. De este modo, el contenido de C en la solución sólida austenítica inmediatamente antes del templado final se mantendría aproximadamente fijo para todos los ciclos, independientemente de la velocidad de calentamiento y el estado metalúrgico inicial, y su influencia sobre M_s no debiera ser importante.

4.1.1.3. Correlación entre M_s y la fracción de granos anormales para el acero T91.

En el trabajo de la referencia [6], las variaciones de la velocidad de calentamiento y el tiempo de tratamiento previo produjeron la aparición de una fracción f de granos anormalmente grandes en una matriz de granos pequeños. Se decidió entonces explorar, sobre la base de la información experimental proveniente de dicha referencia, una posible correlación entre M_s y f en el acero T91, teniendo en cuenta que dicha fracción fue, en general, mayor cuanto menor fue el tiempo de tratamiento

térmico previo al austenizado y cuanto mayor fue la velocidad de calentamiento a la austenita, como puede observarse en la Tabla 4.4:

Tabla 4.4. Fracción *f* de granos anormales y temperatura *M_s* para dos estados iniciales (acero T91)

Vel. de calentamiento (°C/s)	Estado de recepción		6 horas de tratamiento previo	
	<i>f</i> (%)	<i>M_s</i> (°C)	<i>f</i> (%)	<i>M_s</i> (°C)
1	0	431	0	462
30	13,85	447	0	457
50	22,82	446	6,15	418

En este sentido, no fue posible encontrar una correlación clara, dado que la temperatura *M_s* *disminuyó* con la velocidad de calentamiento en las muestras tratadas térmicamente por 6 horas (es decir, *disminuyó* con el aumento de la fracción de granos “grandes”) pero *aumentó* ligeramente con la velocidad de calentamiento (es decir, con el aumento de dicha fracción) en las muestras en el estado metalúrgico de recepción.

Como conclusión de esta sección, el estado metalúrgico inicial y la velocidad de calentamiento a la austenita poseen una influencia acoplada compleja sobre la temperatura *M_s* en ensayos de austenizado *a temperatura y tiempo fijos*, que puede expresarse de la siguiente manera: la temperatura *M_s* *disminuye* con el aumento del tiempo de revenido previo al austenizado cuando éste se realiza con una velocidad de calentamiento de 50 °C/s, pero *aumenta* con dicho tiempo de revenido previo si el austenizado se produce a 1 °C/s. No se encontró una correlación clara entre este comportamiento y la bimodalidad en el tamaño de grano austenítico *G*.

4.1.2 Evolución de la microestructura durante el austenizado de los aceros T9 y T91.

La caracterización, en términos interpretativos, de una muestra atacada de acero ASTM A213 grado 9 o 91 en el estado martensítico por técnicas de microscopía óptica

o electrónica de barrido se presenta como una tarea compleja. El relieve superficial producido por el ataque da por resultado la obtención de una gama de morfologías, que no siempre pueden asociarse de manera unívoca con los constituyentes o accidentes microestructurales subyacentes a la superficie. Esto es así porque la microestructura de martensita es el resultado de una compleja subdivisión de los granos de austenita que incluye distintos niveles de desorientación entre dominios de la estructura cristalina y por lo tanto, distintos tamaños de dominio típicos. Así, es posible definir listones, bloques (conjuntos de listones) y paquetes (conjuntos de bloques) que estarán separados por interfases, con desorientaciones definidas y vinculados entre sí y con el grano “madre” de austenita por relaciones de orientación definidas. Un primer resultado de la presencia de un número significativamente alto de interfases es la dificultad para distinguir, por los métodos de ataque habituales, los antiguos bordes de grano austeníticos en una muestra templada, a pesar del hecho de que la transformación martensítica no “atraviesa” dichos bordes. Si se añade un revenido luego del templado, la precipitación preferencial de segundas fases (en nuestro caso, mayoritariamente carburos de tipo $M_{23}C_6$) en dichas interfases, y en particular, en los ex-bordes de grano austeníticos, mejora su visibilidad.

La serie de observaciones que a continuación se detallan estuvieron dirigidas a distinguir, en tres niveles de resolución (microscopía electrónica de barrido convencional (SEM), microscopía electrónica de barrido con cañón de emisión de campo (FEG-SEM) y microscopía electrónica de transmisión (TEM)) las características generales de la microestructura obtenida en cada ciclo de austenizado interrumpido, luego de ser atacada con el reactivo de Villela. En particular, se trató de diferenciar los dos tipos de martensita presentes en cada muestra en distintas proporciones, esto es, martensita “original” (proveniente del material en su estado de recepción, no transformada a austenita, es decir, revenida y luego tratada por calentamiento dentro del intervalo intercrítico) y martensita “nueva” o “fresca”, proveniente de la transformación de la austenita que se formó al calentar dentro del intervalo intercrítico.

En general, pudo observarse que el ataque produce un relieve o “tallado” de la estructura martensítica que da por resultado la presencia de al menos tres tipos de morfologías:

- a. Una morfología caracterizada por una disposición de tetraedros o tetraedros truncados, a menudo rematados por carburos en un vértice (zona o morfología de tetraedros truncados)
- b. Una morfología de apariencia ondulada o bandeada, que observada en mayor detalle sugiere estructuras como la descrita en el punto precedente pero refinada (zona o morfología ondulada)
- c. Una morfología rugosa que sugiere la presencia de listones o paquetes de listones (zona o morfología rugosa).

La correspondencia entre morfología y estructura subyacente, como se dijo, no es evidente, ya que una diferencia morfológica superficial en estructuras contiguas podría ser atribuida tanto a una diferencia en el “camino microestructural” seguido durante el tratamiento térmico (por ejemplo, transformación martensita revenida-austenita-martensita fresca vs. “revenido adicional” durante el calentamiento, sin transformación a la austenita) como a una simple diferencia de orientación cristalina, visible en el plano de pulido.

En vista de estas dificultades, se trató de detectar la existencia de patrones de comportamiento en cuanto a morfología en función de la temperatura de austenizado. Así, pudo establecerse que la morfología tipo c. se tornó mayoritaria al aumentar la temperatura de interrupción del ciclo térmico, por lo cual se propuso asignarla a la martensita “fresca”. En cuanto a las morfologías a. y b., podrían corresponder a la martensita “original” con distintos grados de revenido. Este revenido es el resultado global de los procesos ocurridos tanto en el tratamiento en fábrica a 780 °C como en el ciclo de calentamiento impuesto, dentro del intervalo intercrítico, y parece ser esencialmente heterogéneo a lo largo de la muestra. El “tallado” característico de estas zonas no parece resultar en la morfología de listón asociada anteriormente a la martensita “fresca”, sino en la presencia de tetraedros u otro tipo de poliedros.

4.1.2.1. Acero T9

En la Figura 4.7 se muestra una micrografía SEM del acero T9 en el estado de recepción.

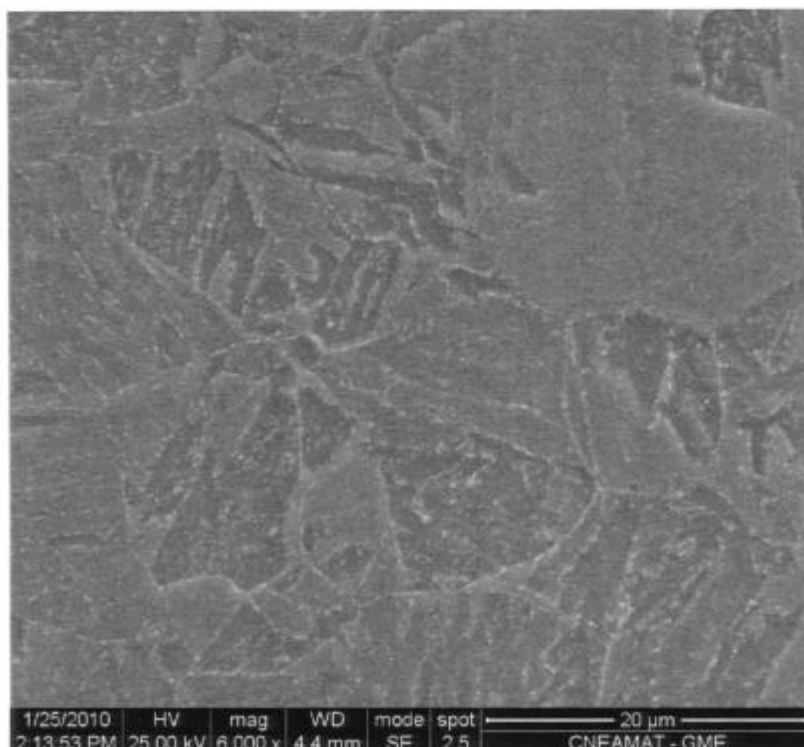


Figura 4.7: Micrografía correspondiente a la muestra en el estado de recepción, SEM.

4.1.2.1.1. Velocidad de calentamiento de 30°C/s

4.1.2.1.1.1 Muestra 200 (Temperatura máxima alcanzada: 860°)

Las micrografías que se exhiben a continuación muestran zonas lisas y zonas donde el ataque químico produjo una morfología ondulada (Figura 4.8.b); se distinguen los exbordes de grano austeníticos (remanentes de la estructura inicial de martensita revenida, previa al calentamiento) decorados por precipitados. En las figuras 4.8.c y 4.8.d se observan los precipitados M_2X , que se caracterizarán más adelante, en el interior del exgrano austenítico correspondiente a la martensita original. En la Figura 4.8.e (micrografía TEM) se puede observar que las estructuras que predominan son las típicas de la martensita revenida (subgranos de ferrita, en varios casos equiaxiados, con una notable disminución de la densidad de dislocaciones con respecto a la martensita fresca).

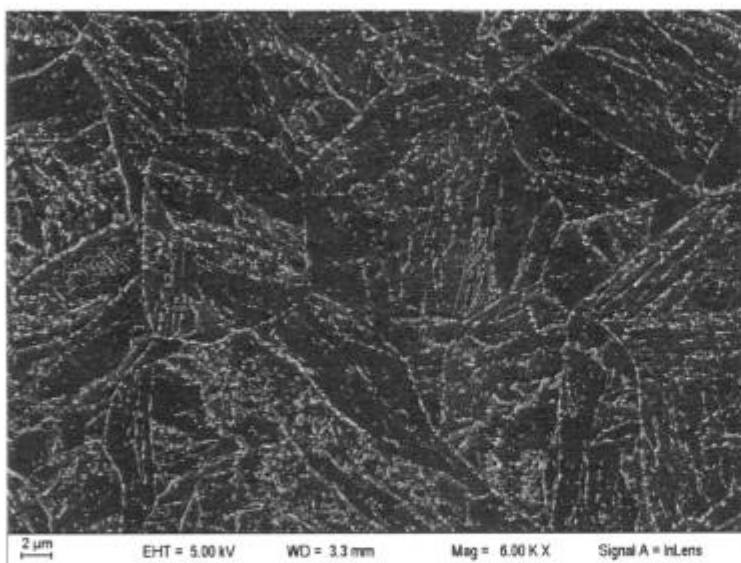


Figura 4.8.a: Micrografía correspondiente a la muestra 200, FEG-SEM.

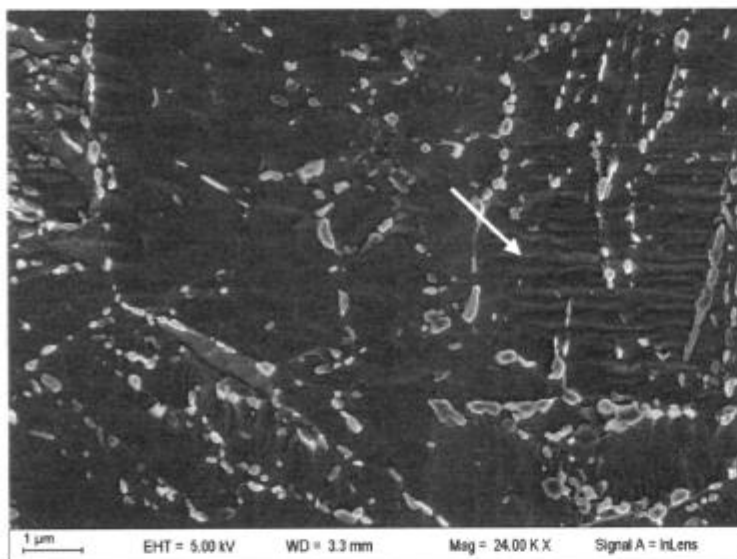


Figura 4.8.b: Micrografía correspondiente a la muestra 200, FEG-SEM. Se pueden apreciar zonas lisas y zonas donde el ataque químico produjo una morfología ondulada (señalada con una flecha).

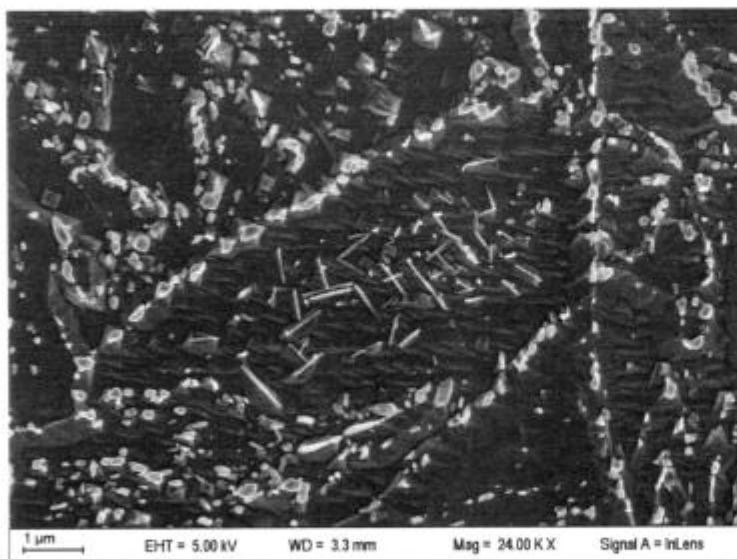


Figura 4.8.c: Micrografía correspondiente a la muestra 200, FEG-SEM. Se observan los precipitados M_2X .

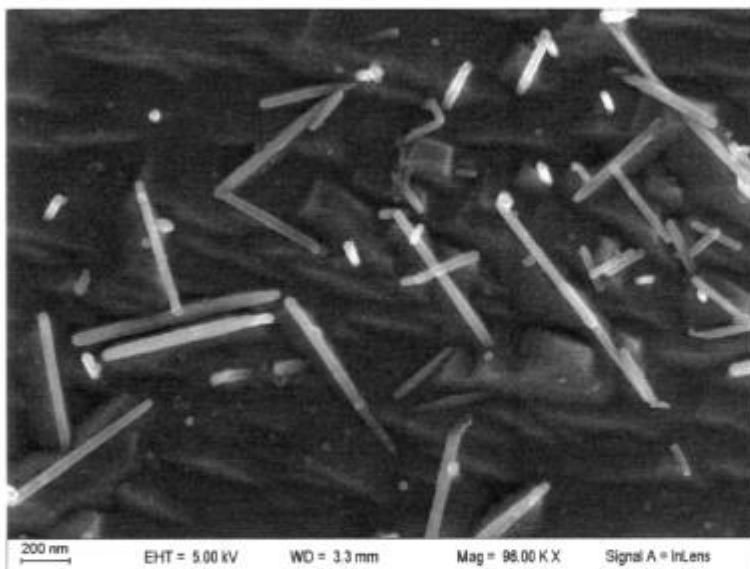


Figura 4.8.d: Micrografía correspondiente a la muestra 200, FEG-SEM. La imagen muestra los precipitados M_2X , con una morfología característica de agujas.

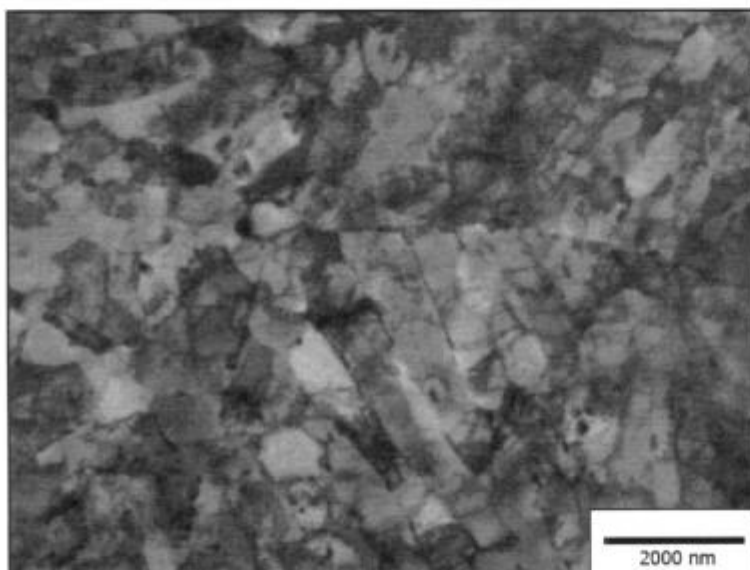


Figura 4.8.e: Micrografía correspondiente a la muestra 200, TEM.

4.1.2.1.1.2 Muestra 20 (Temperatura máxima alcanzada: 870°)

En la muestra 20 se distinguen nuevamente zonas lisas, zonas de morfología ondulada y zonas de morfología rugosa, en estas últimas se advierten estructuras que sugieren listones o paquetes de listones.

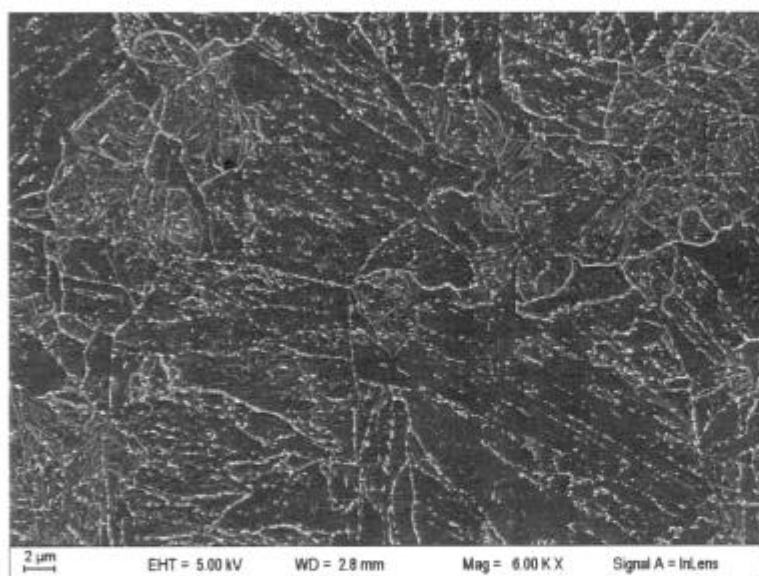


Figura 4.9.a: Micrografía correspondiente a la muestra 20, FEG-SEM.

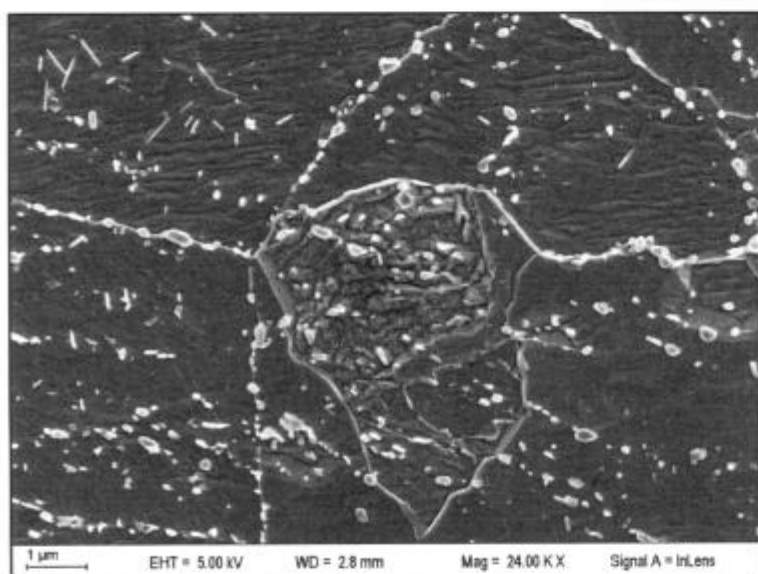


Figura 4.9.b: Micrografía correspondiente a la muestra 20, FEG-SEM.

La observación con SEM también permite distinguir zonas lisas y zonas rugosas (sobre la derecha).

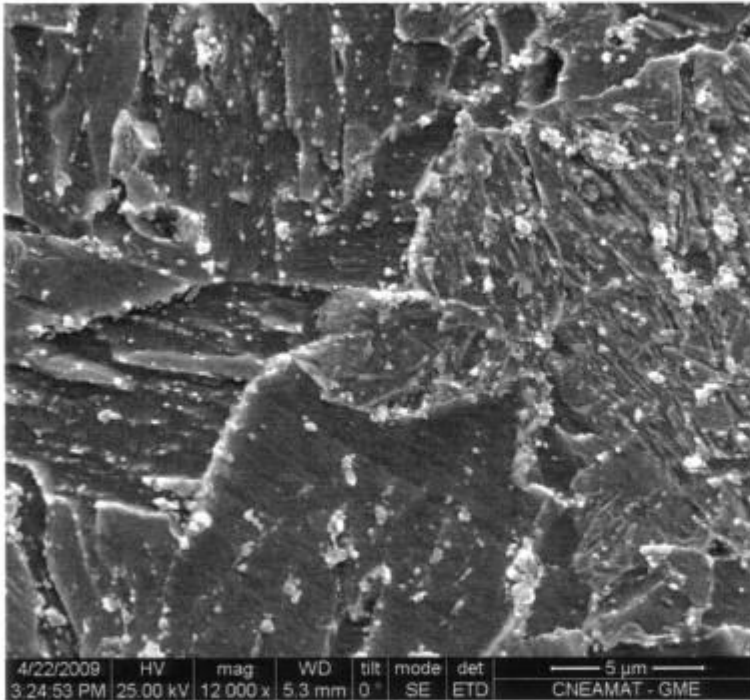


Figura 4.9.c: Micrografía correspondiente a la muestra 20, SEM.

En las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de transmisión se observan zonas claras de granos equiaxiados correspondientes a la martensita revenida (microestructura predominante en esta muestra).



Figura 4.9.d: Micrografía correspondiente a la muestra 20, TEM.

4.1.2.1.1.3 Muestra 21 (Temperatura máxima alcanzada: 890°)

Cuando se alcanzan mayores temperaturas de austenizado, la definición de los ex-bordes de grano austeníticos se vuelve más dificultosa. La muestra está cubierta en

una gran proporción por zonas rugosas que se asocian a la martensita recientemente formada o fresca.

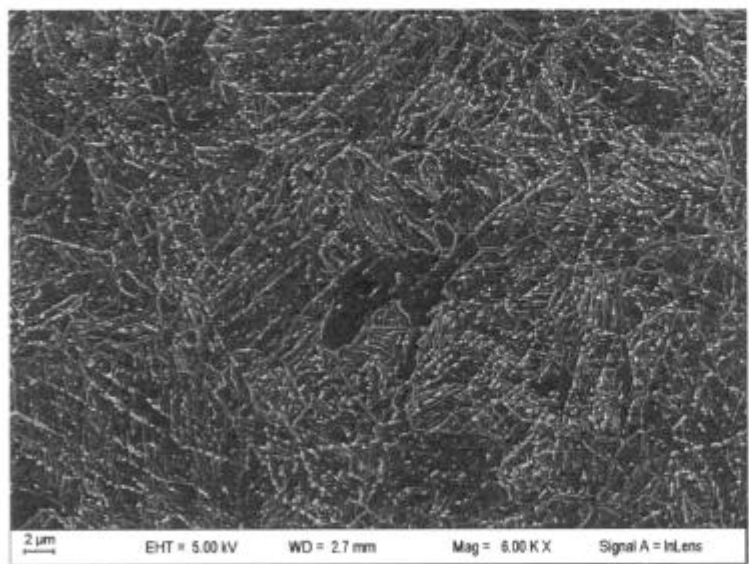


Figura 4.10.a: Micrografía correspondiente a la muestra 21, FEG-SEM.

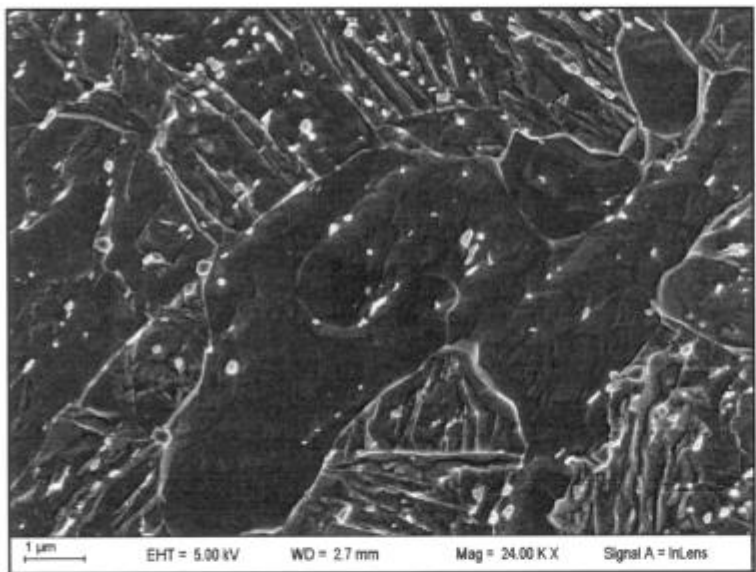


Figura 4.10.b: Micrografía correspondiente a la muestra 21, FEG-SEM.

La imagen obtenida con el SEM muestra las mismas características. Los listones de martensita “fresca” cubren una importante área de la foto y de este modo, la demarcación de los ex-bordes de grano austeníticos presentes en la martensita revenida inicial se vuelve dificultosa.

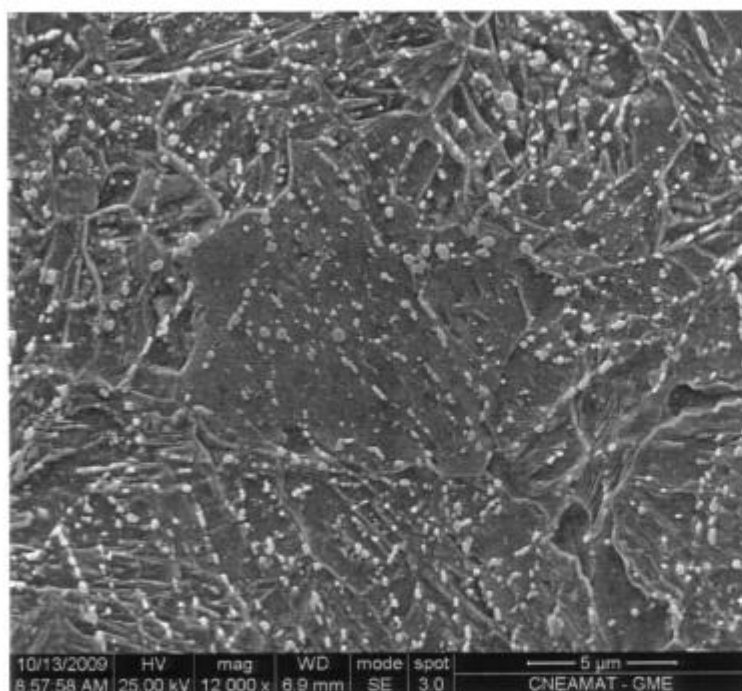


Figura 4.10.c: Micrografía correspondiente a la muestra 21, SEM.

En la micrografía TEM de la Figura 4.10.d se observa una zona clara, que se asocia a la martensita revenida inicial (que no transformó a austenita) y zonas oscurecidas que corresponden a la alta densidad de dislocaciones presentes en la martensita fresca. También se distinguen algunas morfologías del tipo de listón que se asocian a la martensita fresca.

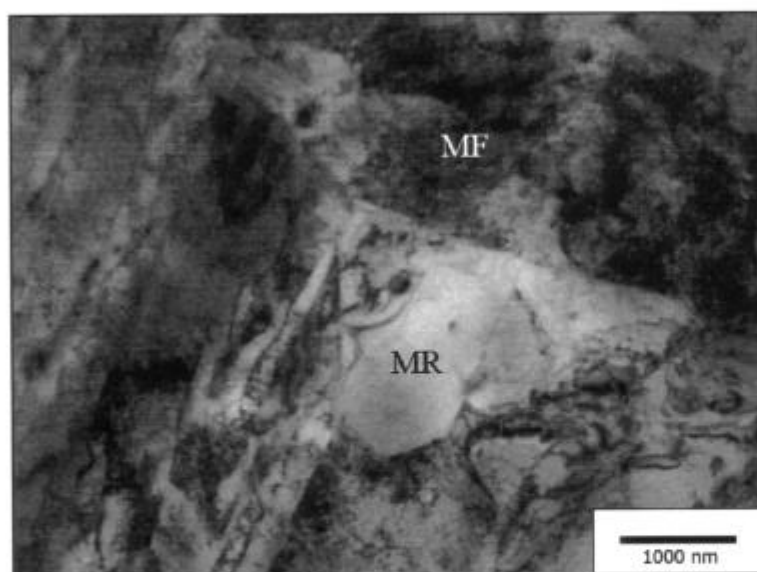


Figura 4.10.d: Micrografía correspondiente a la muestra 21, TEM (MF: martensita fresca, MR: martensita revenida).

4.1.2.1.1.3 Muestra 22 (Temperatura máxima alcanzada: 935°)

Las micrografías que se muestran a continuación son muy similares a las de la muestra 21. En ambos casos (SEM y FEG-SEM) se aprecia una fracción transformada cercana al 100 % es decir, la morfología rugosa es la que cubre la mayor parte de la muestra. La observación de los ex-bordes de grano austeníticos de la estructura inicial (martensita revenida) se ve igualmente dificultada.

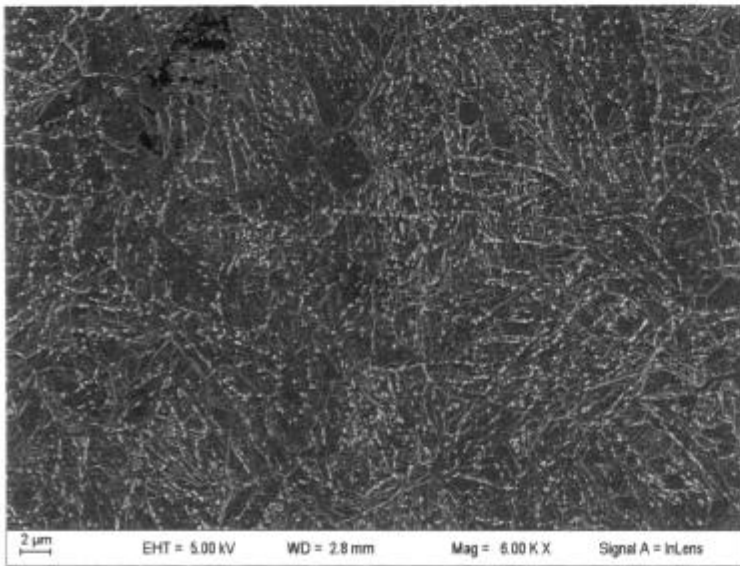


Figura 4.11.a: Micrografía correspondiente a la muestra 22, FEG-SEM.

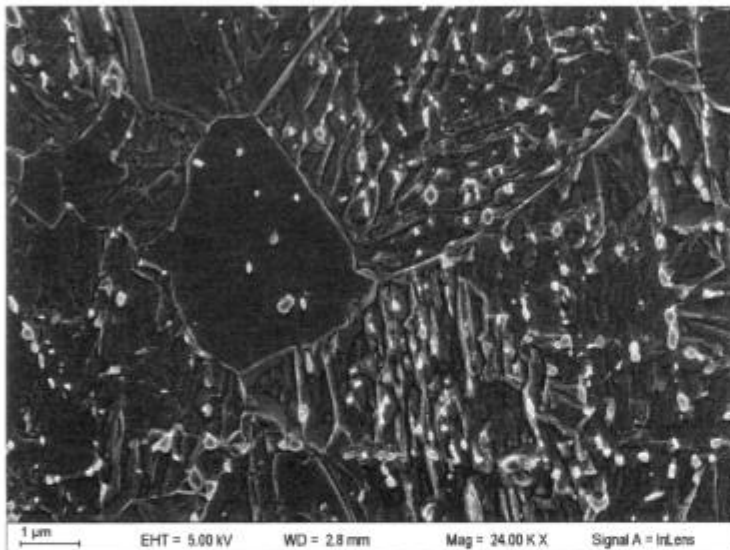


Figura 4.11.b: Micrografía correspondiente a la muestra 22, FEG-SEM.

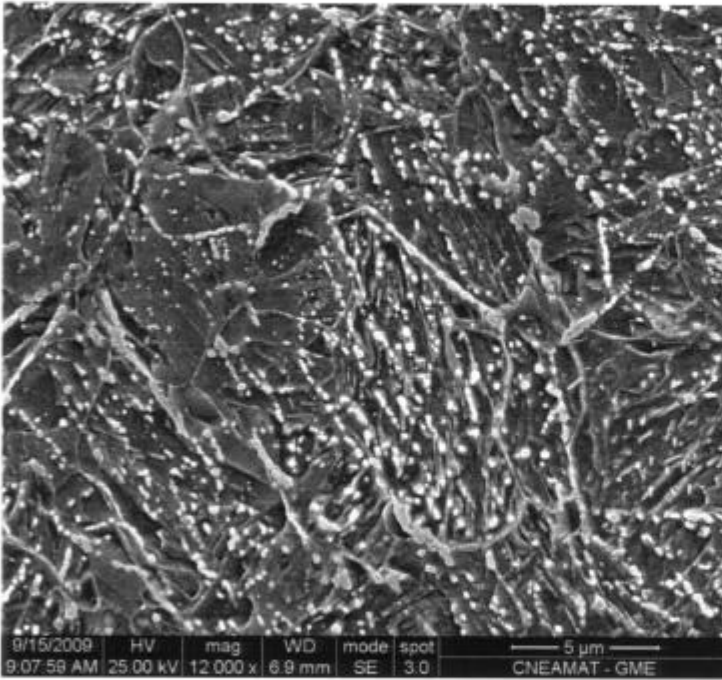


Figura 4.11.c: Micrografía correspondiente a la muestra 22, SEM.

La imagen TEM exhibe claramente los listones de martensita fresca cuya presencia es mayoritaria. Se observa una mayor oscuridad en la foto debido a la alta densidad de dislocaciones que presentan estas estructuras.

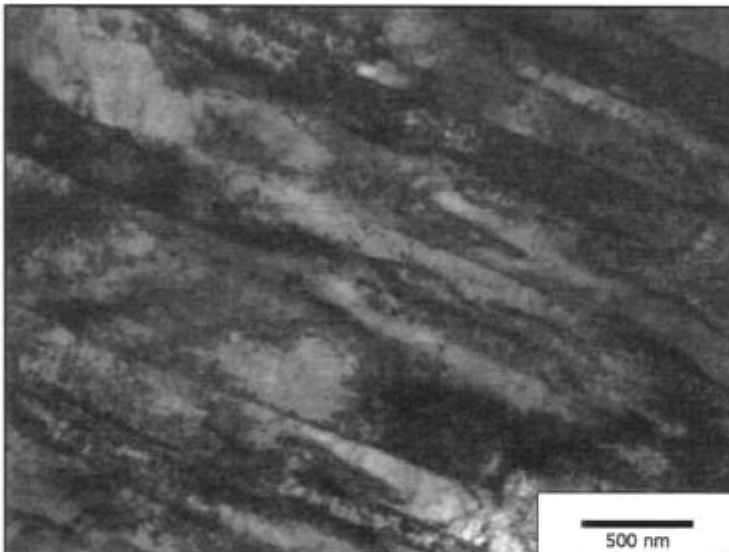


Figura 4.11.d: Micrografía correspondiente a la muestra 22, TEM.

4.1.2.1.2. Velocidad de calentamiento de 50°C/s

4.1.2.1.2.1 Muestra 230 (Temperatura máxima alcanzada: 855°C)

Las micrografías obtenidas se caracterizan por la presencia de zonas lisas, mayoritariamente, y regiones en donde se puede distinguir cierta rugosidad. En la Figura 4.12.b se aprecia la morfología bandeada u ondulada en el sector inferior derecho (señalado con una flecha) y en el sector superior.

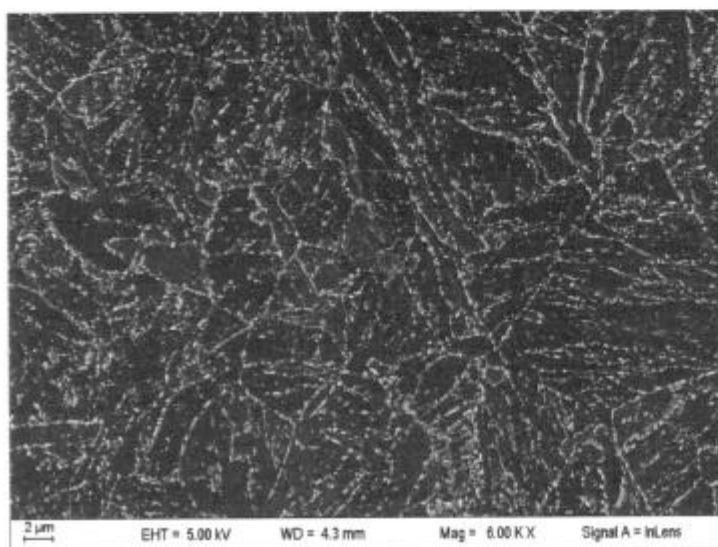


Figura 4.12.a: Micrografía correspondiente a la muestra 230, FEG-SEM.

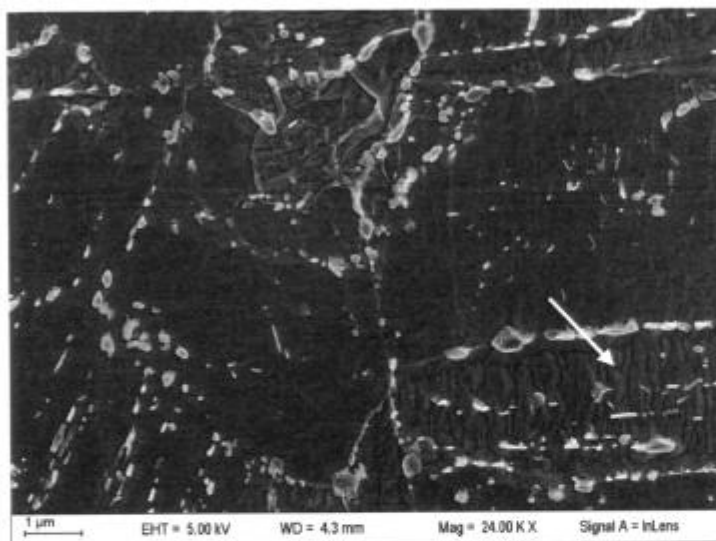


Figura 4.12.b: Micrografía correspondiente a la muestra 230, FEG-SEM. Se aprecia la morfología bandeada u ondulada en el sector inferior derecho (señalado con una flecha) y en el sector superior.

La imagen SEM exhibe una microestructura en la cual podemos distinguir los ex-bordes de grano austenítico de la martensita revenida inicial decorados por carburos. Las superficies lisas parecen ser las dominantes, no se llegaron a observar las zonas con morfología de listón que se muestran en las micrografías FEG-SEM.

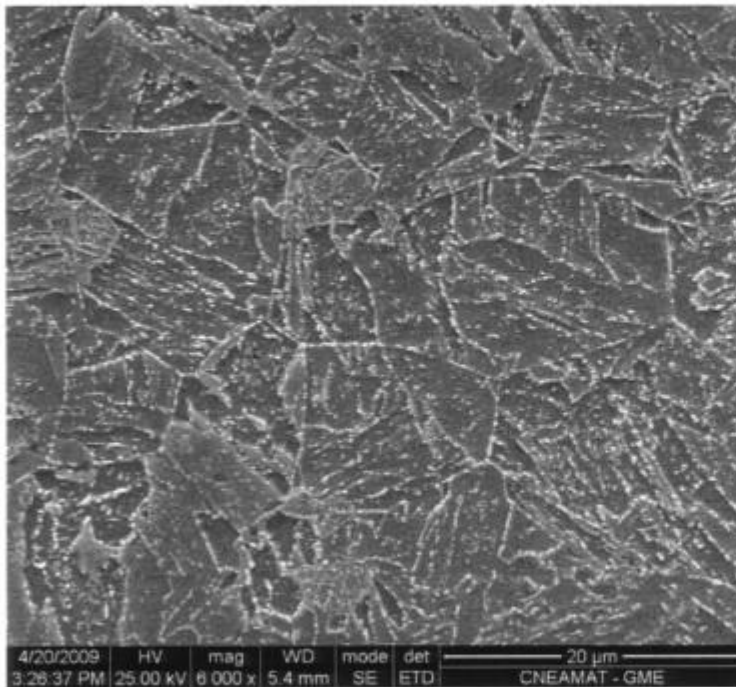


Figura 4.12.c: Micrografía correspondiente a la muestra 230, SEM.

En la mayor parte de la muestra se aprecian zonas de listones ensanchados, o granos equiaxiales, que asociamos a la martensita revenida inicial (no transformada a austenita durante el calentamiento). Por otra parte se observan algunas zonas con alta densidad de dislocaciones que se asocian a la martensita fresca.

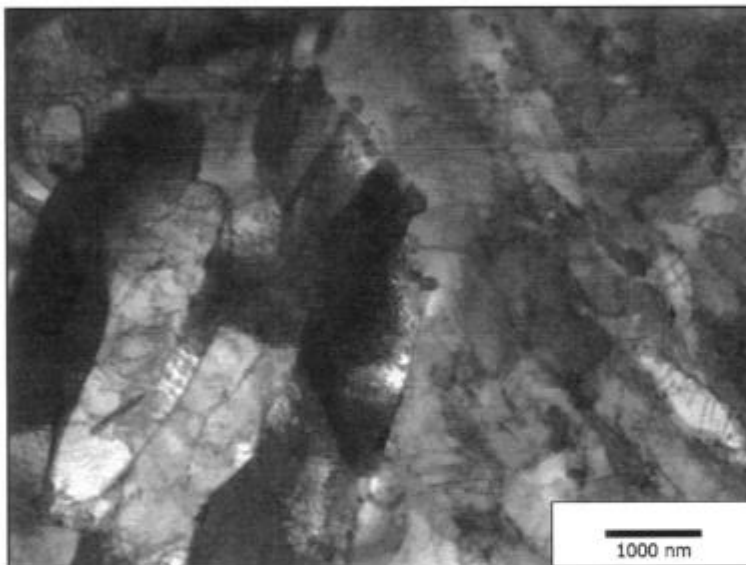


Figura 4.12.d: Micrografía correspondiente a la muestra 230, TEM.

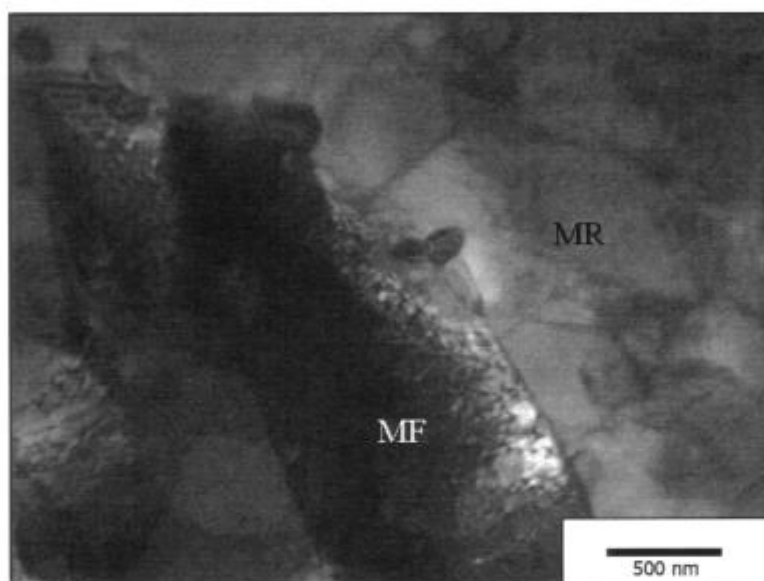


Figura 4.12.e: Micrografía correspondiente a la muestra 230, TEM. MF: martensita fresca, MR: martensita revenida.

4.1.2.1.2.2 Muestra 23 (Temperatura máxima alcanzada: 865°)

En la muestra 23 se pueden distinguir algunas regiones rugosas que sugieren puntos triples - por ejemplo el indicado con una flecha en la Fig. 4.13.b - como posibles sitios de nucleación de la austenita.

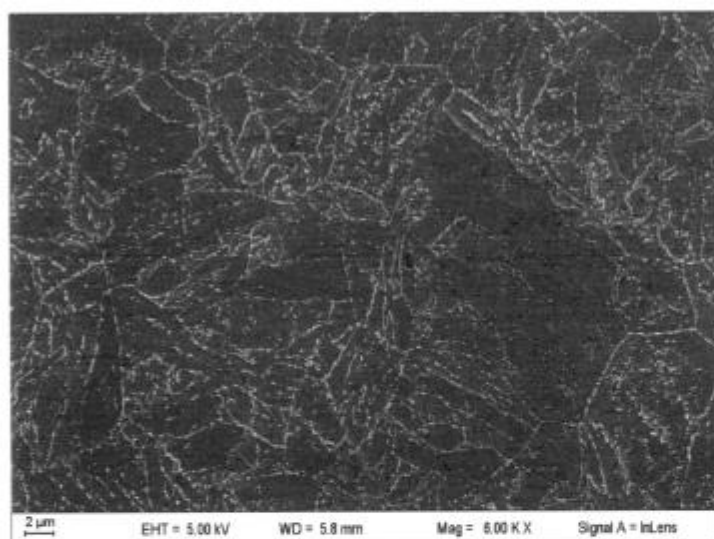


Figura 4.13.a: Micrografía correspondiente a la muestra 23, FEG-SEM.

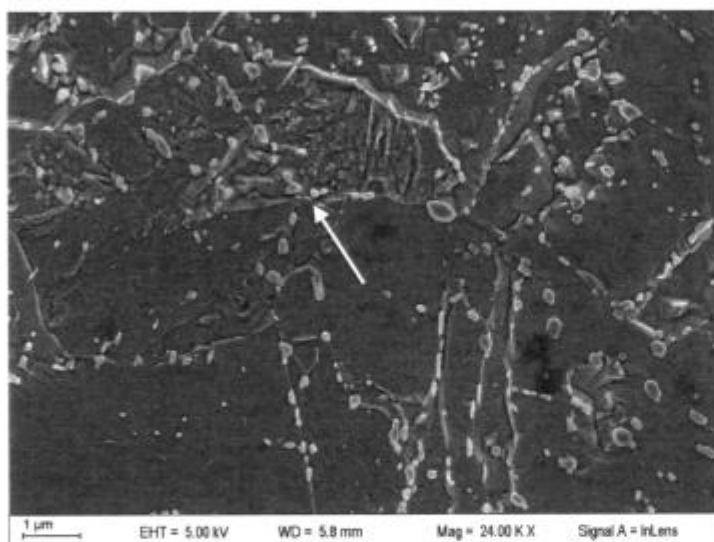


Figura 4.13.b: Micrografía correspondiente a la muestra 23, FEG-SEM. La flecha señala un posible sitio de nucleación de la austenita.

La imagen SEM también muestra algunos sectores con zonas rugosas que podrían indicar sitios de nucleación de la austenita. Además se observan zonas lisas en toda la muestra, que estarían asociadas a regiones no transformadas.

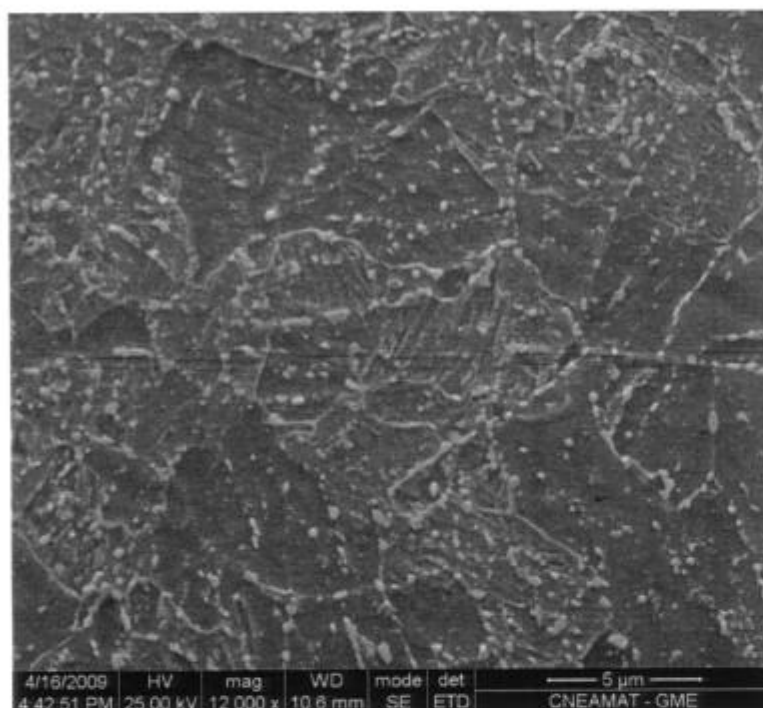


Figura 4.13.c: Micrografía correspondiente a la muestra 23, SEM.

Las siguientes micrografías exponen un buen contraste de las regiones claras asociadas a la martensita revenida y las áreas más oscuras con alta densidad de dislocaciones, que estarían vinculadas con la martensita fresca.

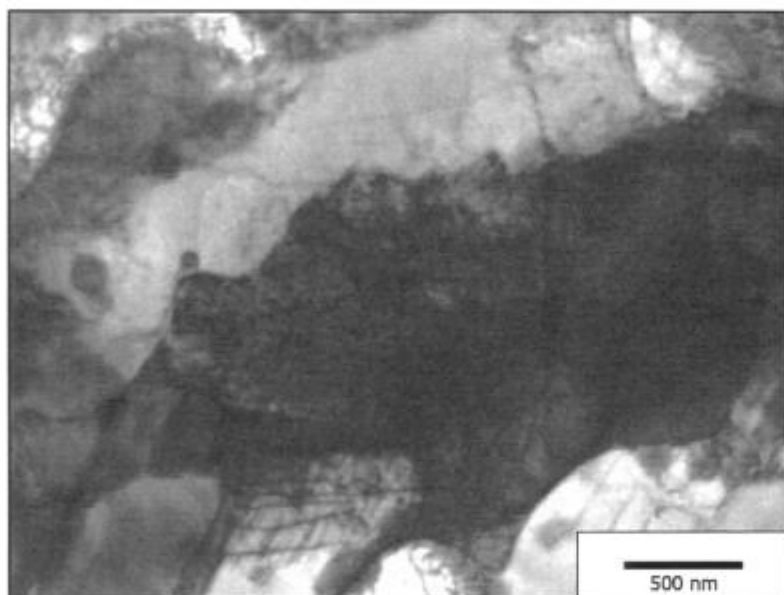


Figura 4.13.d: Micrografía correspondiente a la muestra 23, TEM.

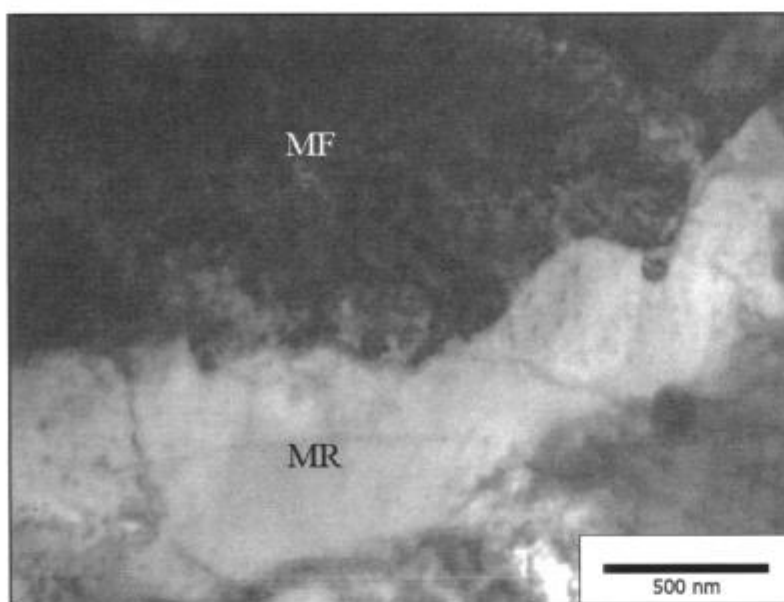


Figura 4.13.e: Micrografía correspondiente a la muestra 23, TEM.

4.1.2.1.2.3 Muestra 24 (Temperatura máxima alcanzada: 895°)

Las micrografías FEG-SEM de la muestra 24 presentan zonas rugosas que confirmarían la presencia de martensita fresca. Los límites de dichas zonas se aprecian claramente.

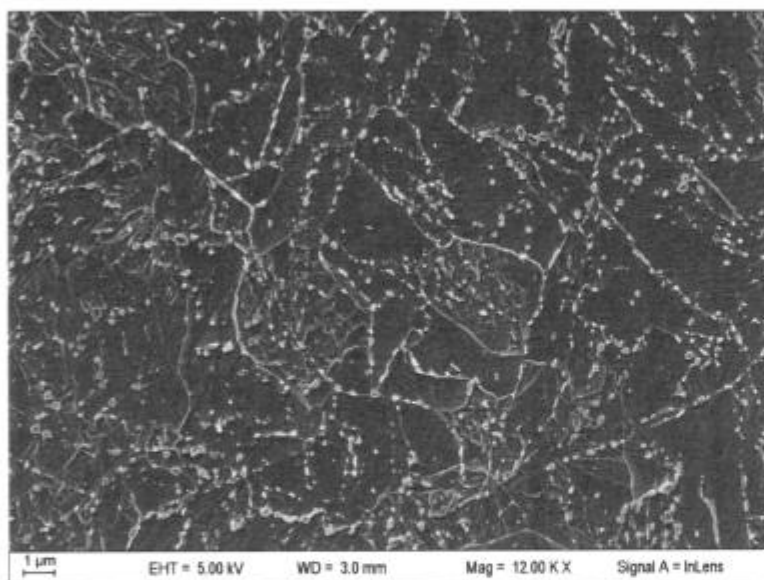


Figura 4.14.a: Micrografía correspondiente a la muestra 24, FEG-SEM.

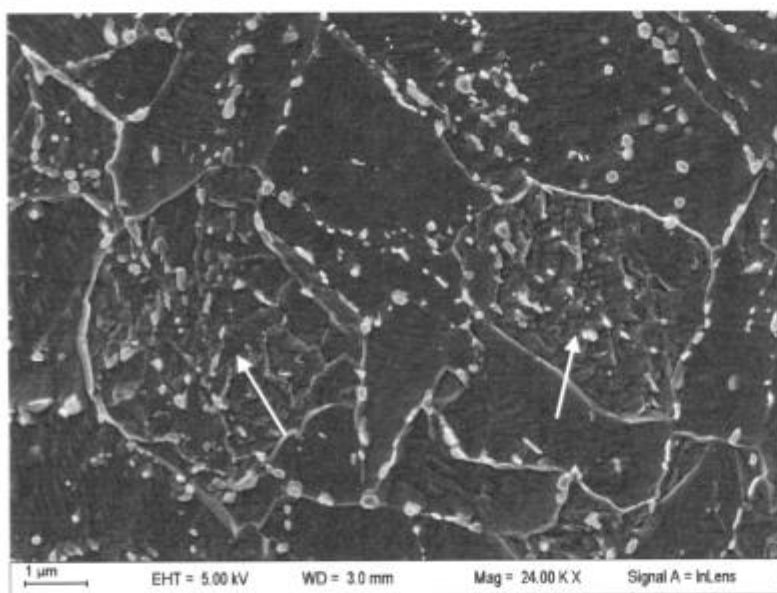


Figura 4.14.b: Micrografía correspondiente a la muestra 24, FEG-SEM.

En el SEM también se pueden observar las regiones rugosas con listones en algunas áreas de la muestra.

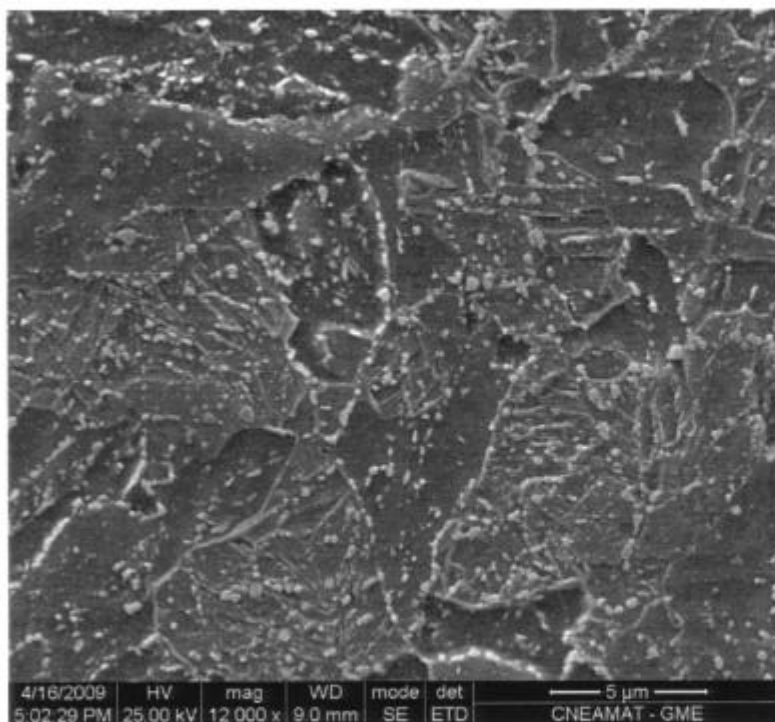


Figura 4.14.c: Micrografía correspondiente a la muestra 24, SEM.

En la siguiente micrografía se observan, en la región inferior de la izquierda, zonas claras que se relacionan con la martensita revenida, no transformada a austenita, y áreas más oscuras con alta densidad de dislocaciones (sector superior derecho) que corresponden a la martensita fresca.

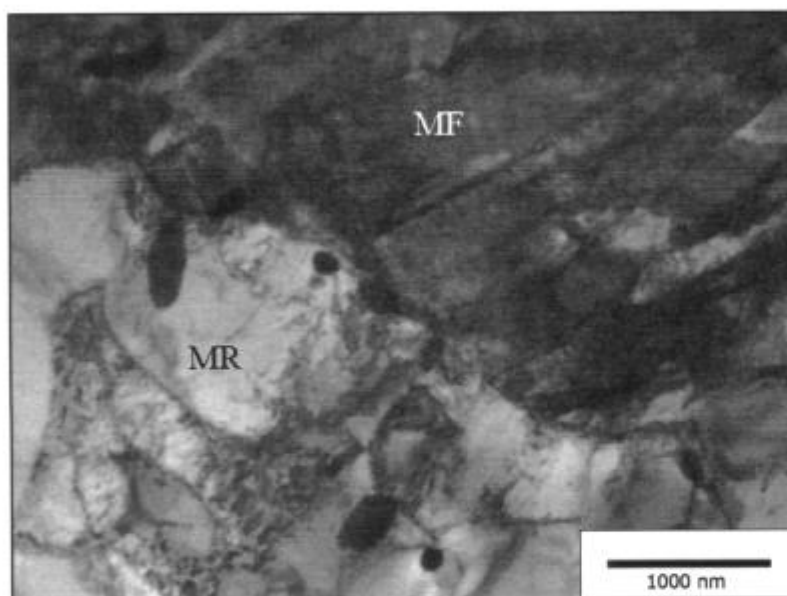


Figura 4.14.d: Micrografía correspondiente a la muestra 24, TEM. MF: martensita fresca, MR: martensita revenida.

4.1.2.1.2.4 Muestra 25 (Temperatura máxima alcanzada: 940°)

La muestra 25 es la de mayor temperatura de austenizado de la serie y esto parece verse reflejado en las imágenes que se muestran a continuación. La morfología de listón de la martensita fresca cubre la mayor parte de la muestra y obstruye la visualización de los ex-bordes de grano austenítico.

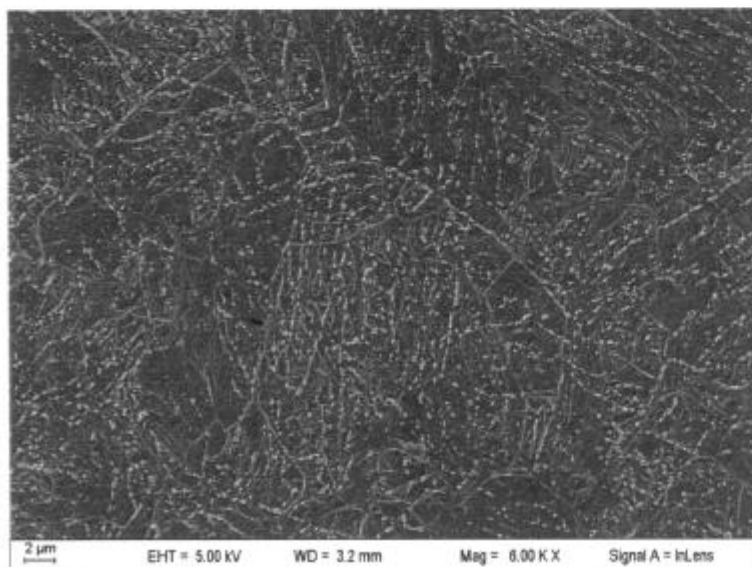


Figura 4.15.a: Micrografía correspondiente a la muestra 25, FEG-SEM.

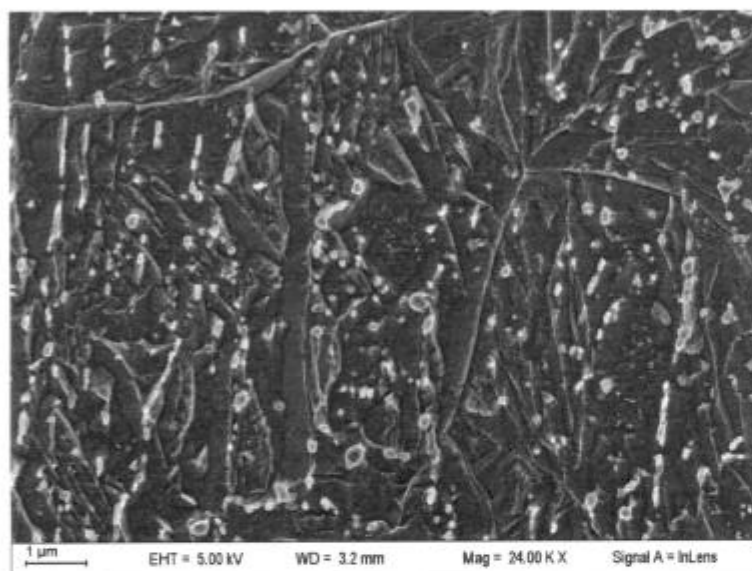


Figura 4.15.b: Micrografía correspondiente a la muestra 25, FEG-SEM.

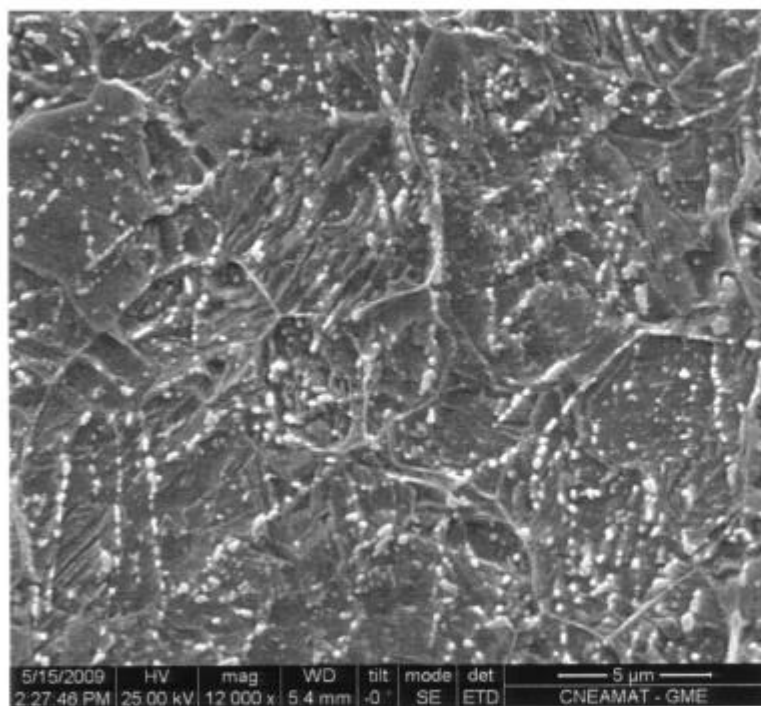


Figura 4.15.c: Micrografía correspondiente a la muestra 25, SEM.

La observación por TEM da cuenta de la alta densidad de dislocaciones que presenta la microestructura debido a la presencia de una gran fracción transformada. Sin embargo, se pueden observar, alrededor de algunos carburos (señalados con flechas), regiones con contrastes más claros. Shtansky y colaboradores [65], estudiando la formación de austenita en un acero Fe-8.2Cr-0.2C, asociaron estas zonas más claras a una capa de ferrita que se forma alrededor de alguno de los carburos $M_{23}C_6$ que se están disolviendo. Esta ferrita tiene una menor cantidad de dislocaciones y puede distinguirse fácilmente del resto de la martensita fresca que la rodea [65]



Figura 4.15.d: Micrografía correspondiente a la muestra 25, TEM. La flecha indica una zona de ferrita alrededor de un carburo.

4.1.2.2. Acero T91

En la Figura 4.16 se muestra una micrografía SEM del acero T91 en el estado de recepción.

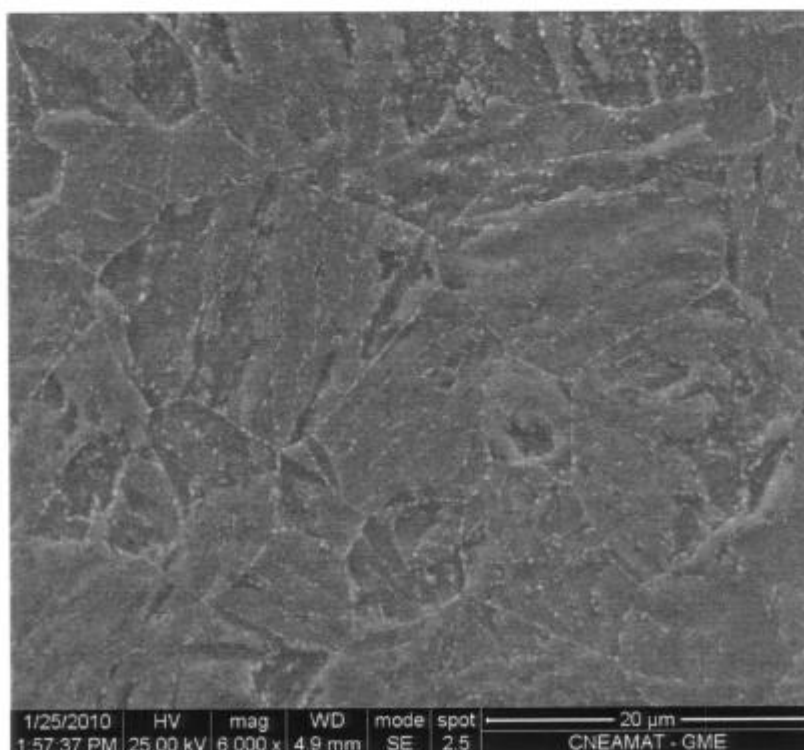


Figura 4.16: Micrografía correspondiente a la muestra en el estado de recepción, SEM

4.1.2.2.1. Velocidad de calentamiento de 30°C/s

4.1.2.2.1.1 Muestra 140 (Temperatura máxima alcanzada: 860°)

Las micrografías obtenidas en el FEG-SEM de la muestra 140, cuyo austenizado fue interrumpido a 860 °C, muestran la presencia mayoritaria de zonas lisas y algunas zonas de tetraedros truncados y zonas onduladas en las cuales se aprecia el “tallado” producido por el ataque químico.

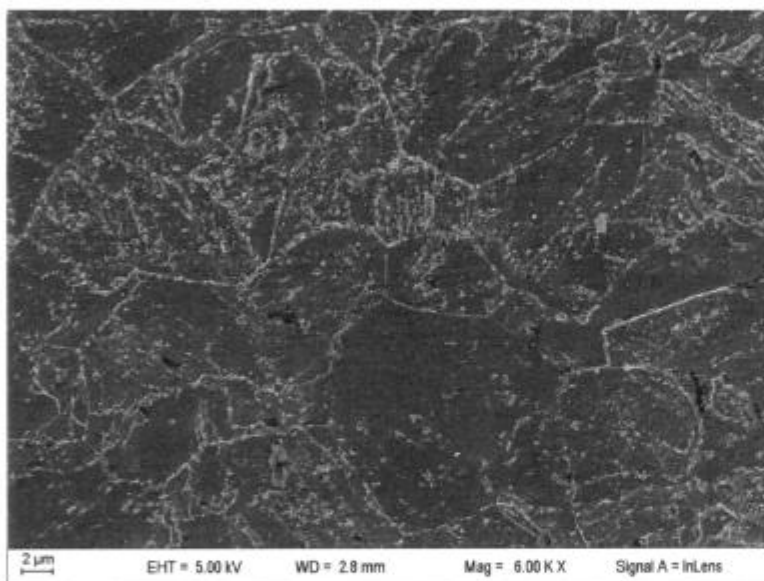


Figura 4.17.a: Micrografía correspondiente a la muestra 140, FEG-SEM.

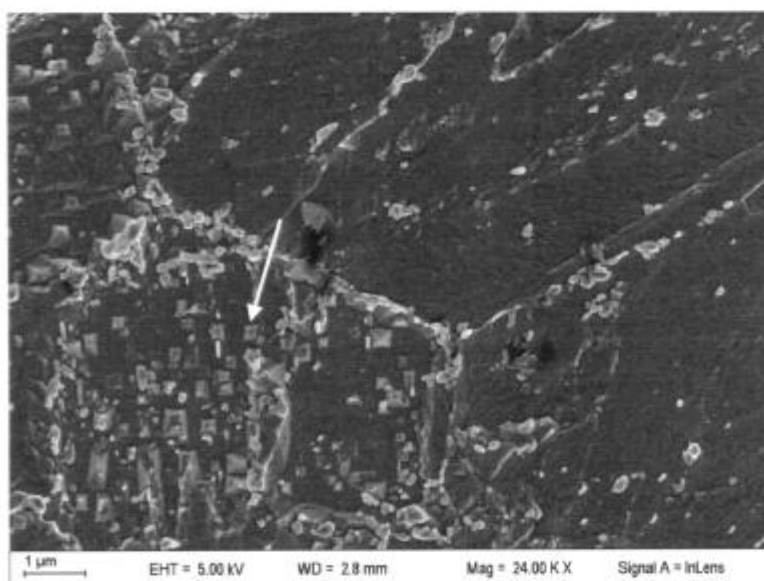


Figura 4.17.b: Micrografía correspondiente a la muestra 140, FEG-SEM. La flecha señala la zona de tetraedros truncados.

En la Figura 4.17.c también se observa la gran cantidad de zonas lisas presentes en la microestructura. Además, se pueden distinguir claramente los precipitados que demarcan los ex-bordes de grano austenítico. Por último, es necesario mencionar que algunos granos parecerían tener un tamaño notablemente superior al promedio de la matriz.

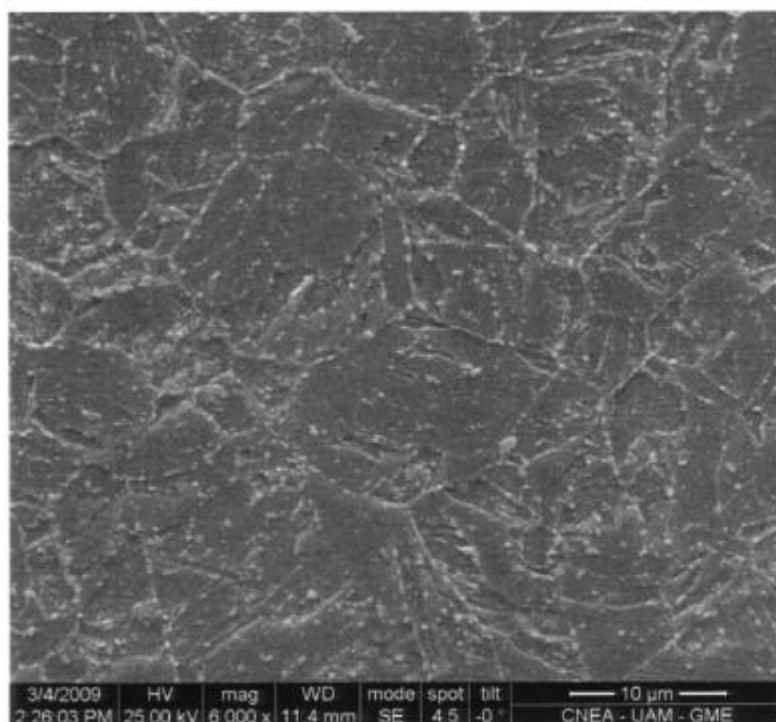


Figura 4.17.c: Micrografía correspondiente a la muestra 140, SEM.

4.1.2.2.1.2 Muestra 14 (Temperatura máxima alcanzada: 870°)

En las siguientes micrografías se pueden individualizar algunos posibles sitios de nucleación de la austenita, tales como el borde grano indicado con un flecha en la Figura 4.18.a. En la misma figura se observan zonas lisas que exhibe la microestructura; en el centro de la imagen se distingue una zona rugosa. Esta última zona se detalla con mayor aumento en las Figuras 4.18.b y c; en ella podemos observar una morfología similar a la de listones asociados a la formación de martensita “fresca”.

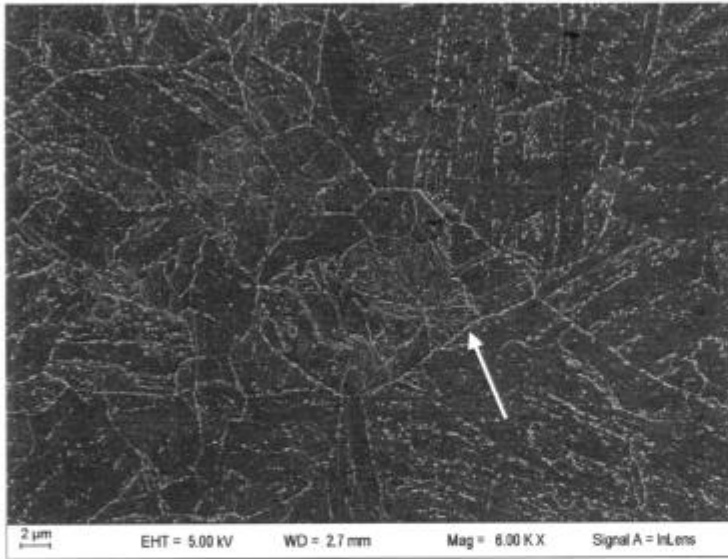


Figura 4.18.a: Micrografía correspondiente a la muestra 14, FEG-SEM.

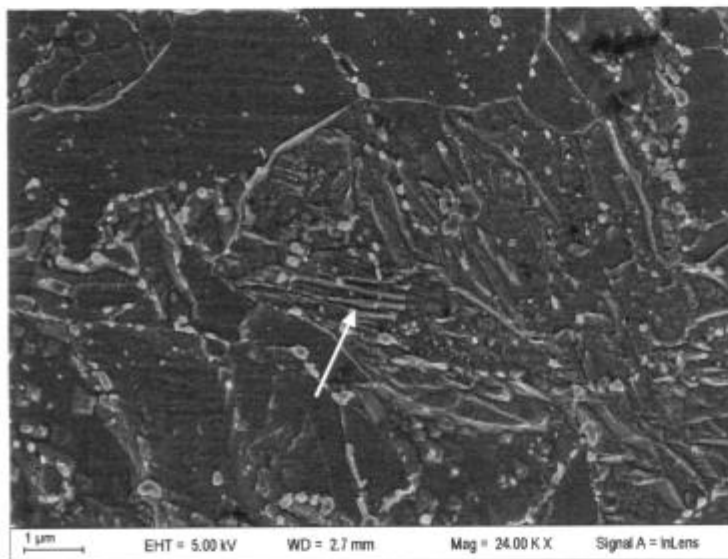
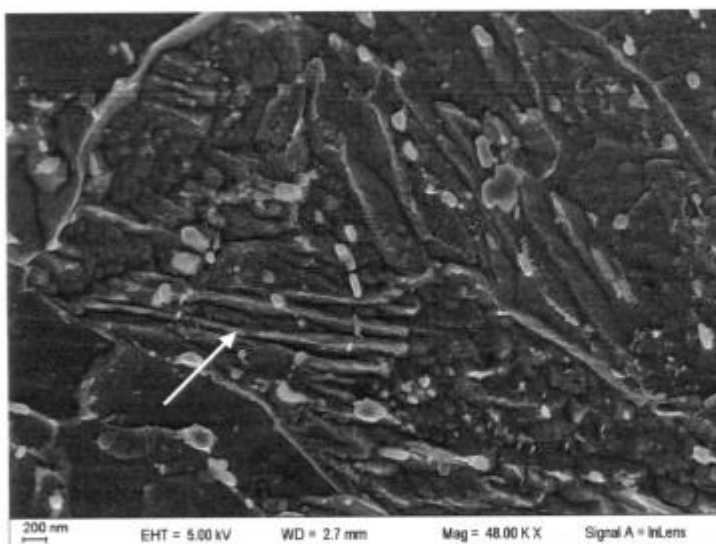


Figura 4.18.b: Micrografía correspondiente a la muestra 14, FEG-SEM. La flecha señala una zona con morfología similar a la de listones asociados a la formación de martensita "fresca".



Figuras 4.18 c: Micrografía correspondiente a la muestra 14, FEG-SEM. Con un aumento mayor se vuelve a apreciar la morfología de listones.

En la región central de la Figura 4.18.d se aprecia una zona que presenta rugosidad y que podría atribuirse a martensita fresca. Las zonas que rodean a la misma aparecen

lisas, como se vio en micrografías anteriores; dichas zonas estarían vinculadas a la martensita revenida que no transformó a austenita.

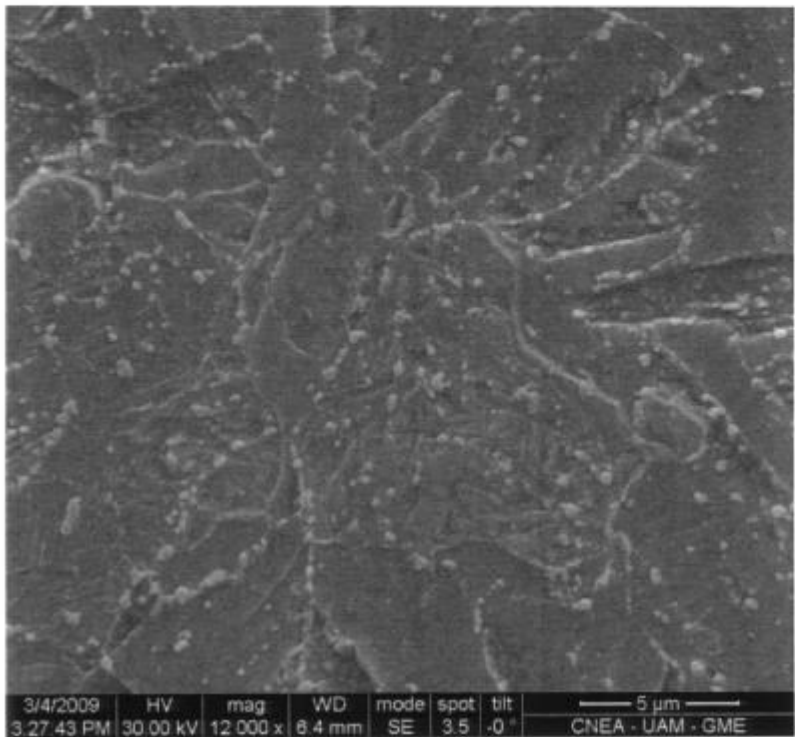


Figura 4.18.d: Micrografía correspondiente a la muestra 14, SEM.

La microscopía electrónica de transmisión permite distinguir zonas claras, con listones aproximadamente equiaxiales (que se asignan a la martensita revenida) y, en menor proporción, zonas más oscurecidas y con una mayor densidad de dislocaciones, que se asocian a la martensita fresca.

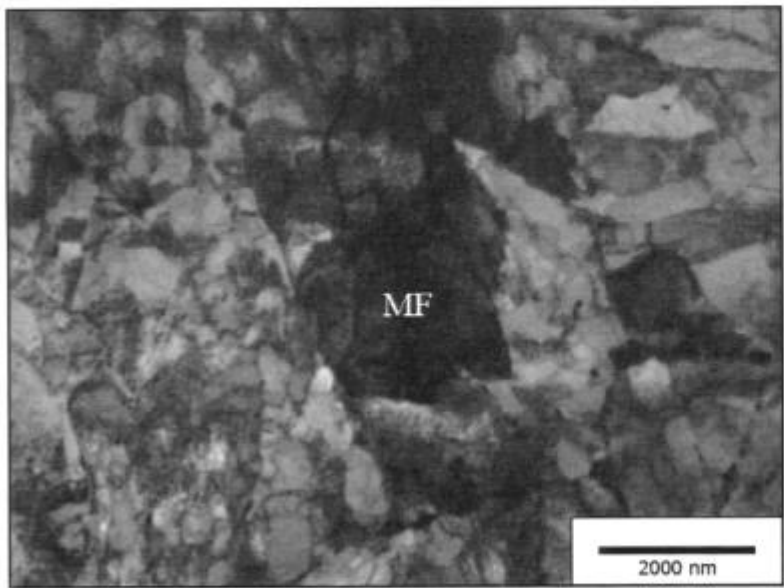


Figura 4.18.e: Micrografía correspondiente a la muestra 14, TEM. MF: martensita fresca.

4.1.2.2.1.3 Muestra 15 (Temperatura máxima alcanzada: 895°)

En las imágenes FEG-SEM de la muestra 15 se pueden ver mayoritariamente zonas lisas con alguna precipitación y regiones con cierta rugosidad que exhiben morfología rugosa las cuales se asignan a la martensita fresca.

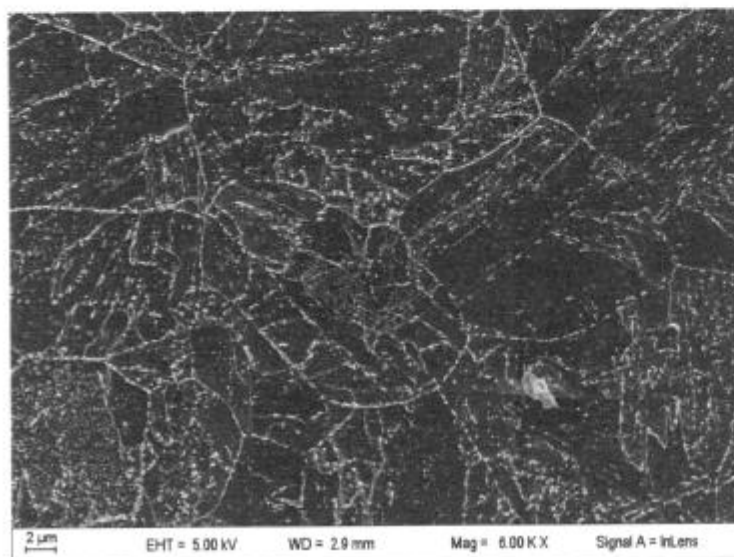


Figura 4.19.a: Micrografía correspondiente a la muestra 15, FEG-SEM.

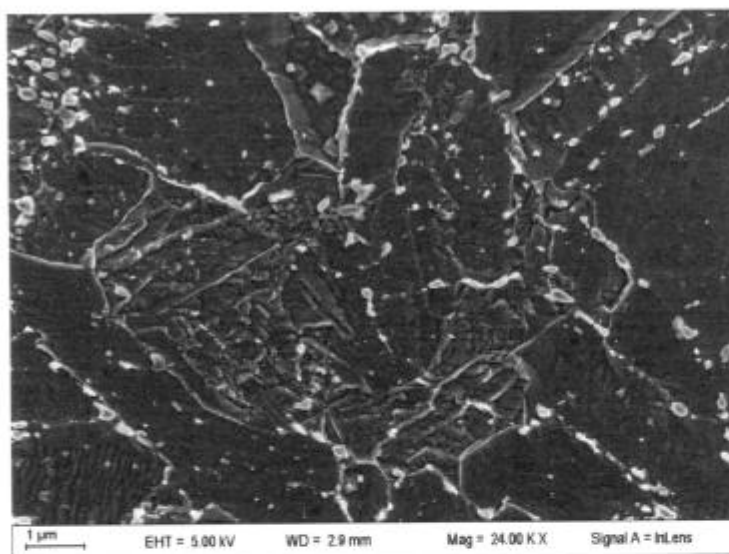


Figura 4.19.b: Micrografía correspondiente a la muestra 15, FEG-SEM.

En la Figura 4.19c se observa una micrografía SEM de la muestra 15, en la cual se ponen en evidencia los posibles sitios de nucleación de la austenita, es decir, los exbordes de grano austeníticos de la estructura original (previa al calentamiento).

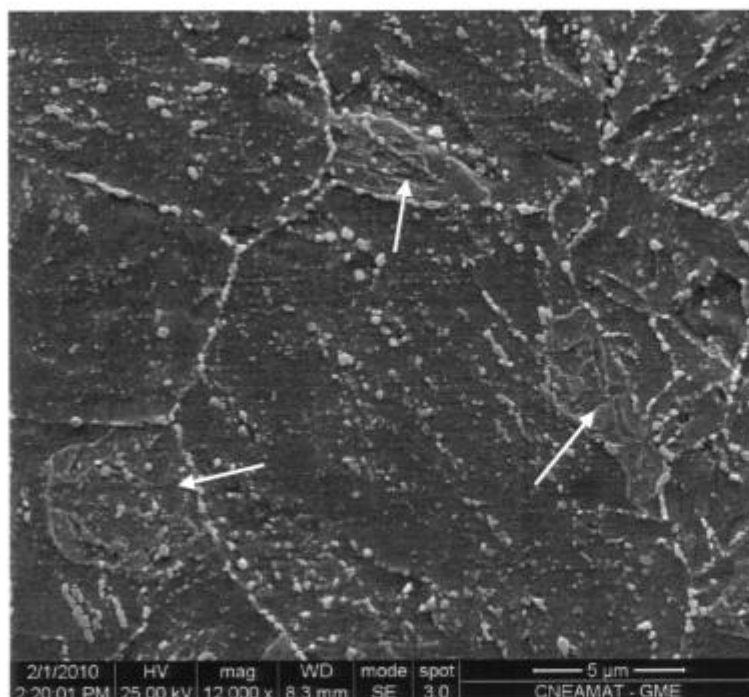


Figura 4.19.c: Micrografía correspondiente a la muestra 15, SEM. Las flechas indican posibles puntos de nucleación de la austenita.

En las Figuras 4.19.d y 4.19.e se pueden distinguir dos regiones diferenciadas: una zona clara con listones equiaxiados y una zona más oscura y cubierta de dislocaciones, que sugeriría la formación de martensita fresca.

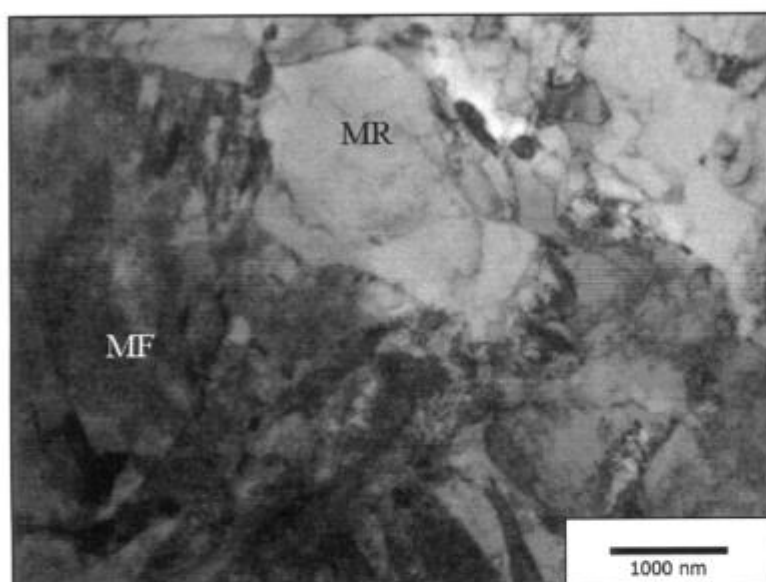


Figura 4.19.d: Micrografía correspondiente a la muestra 15, TEM.

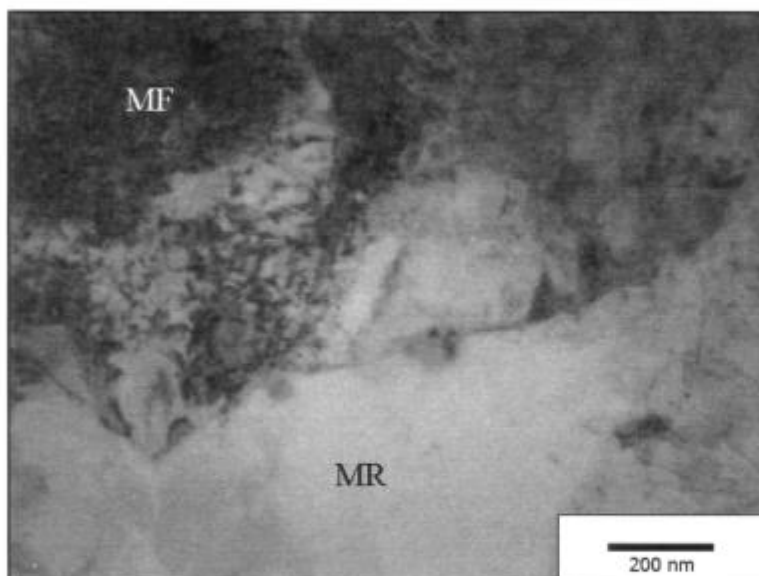
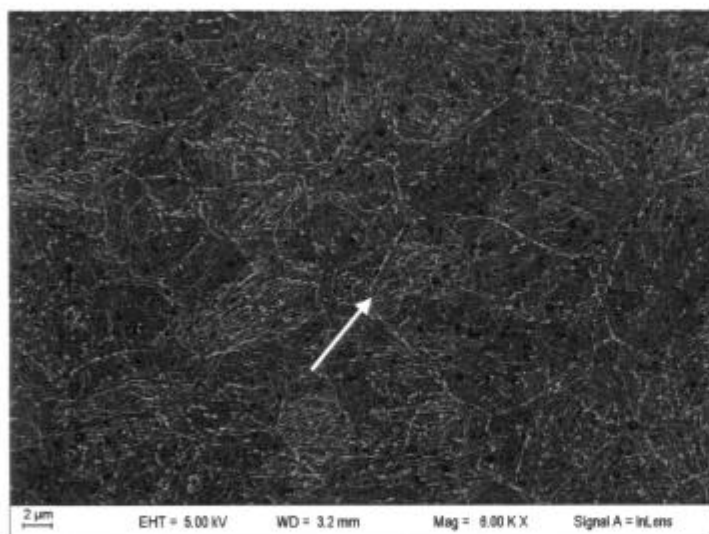


Figura 4.19.e: Micrografía correspondiente a la muestra 15, TEM.

4.1.2.2.1.3 Muestra 16 (Temperatura máxima alcanzada: 920 °C)

La muestra 16 se caracteriza por una mayor fracción transformada; se aprecian, además de los carburos que delimitan los ex-bordes de grano austenítico de la martensita inicial, los listones de martensita fresca que aparecen en cada grano. La mezcla de las dos estructuras dificulta la diferenciación entre las mismas. En la micrografía de la Figura 4.20.b se pueden ver con mejor detalle los listones cercanos al exborde de grano austenítico señalado con una flecha en la Figura 4.20.a, que es uno de los posibles sitios de nucleación preferencial de la austenita.



Figuras 4.20 a: Micrografía correspondiente a la muestra 16, FEG-SEM. Se puede notar la presencia de listones cercanos al exborde de grano austenítico, en la zona señalada con una flecha.

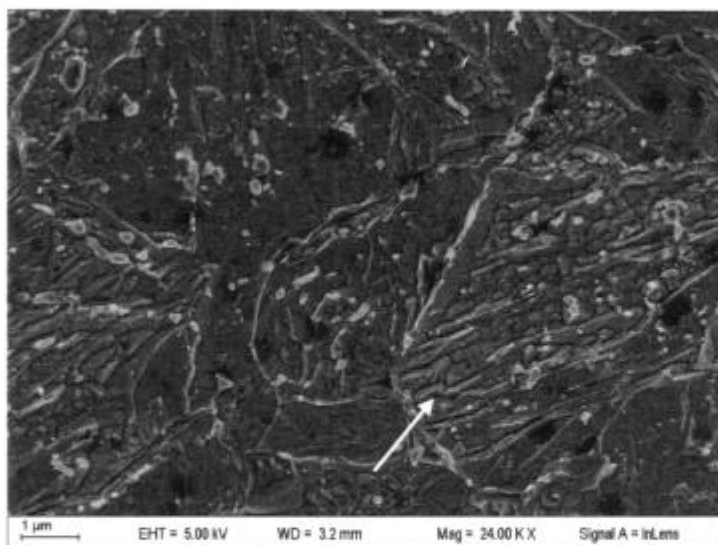


Figura 4.20.b: Micrografía correspondiente a la muestra 16, FEG-SEM. Detalle de la micrografía 4.20.a.

En la micrografía SEM se puede apreciar nuevamente la significativa fracción transformada que exhibe la muestra. Resulta complejo definir los exbordes de grano austeníticos debido a la presencia de los listones de la martensita fresca.

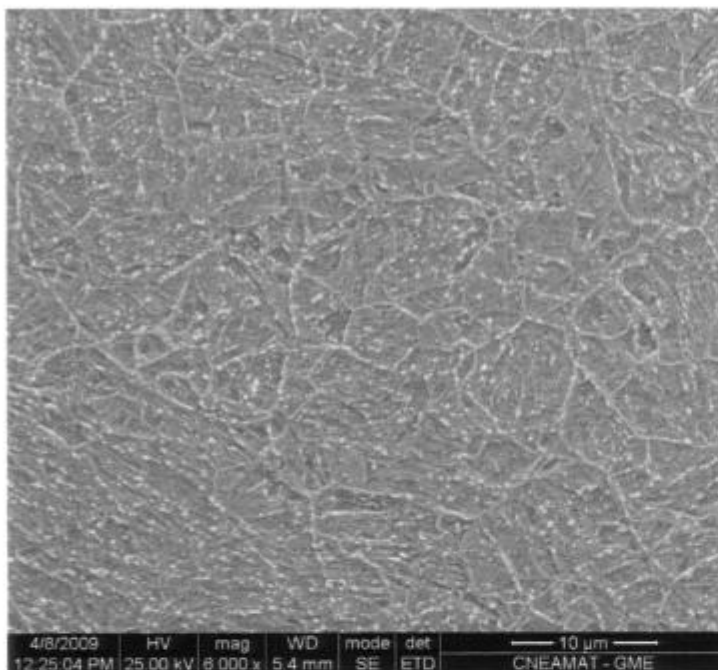


Figura 4.20.c: Micrografía correspondiente a la muestra 16, SEM.

En la Figura 4.20.d se evidencian los listones de martensita fresca, mostrando la alta densidad de dislocaciones característica de la misma.

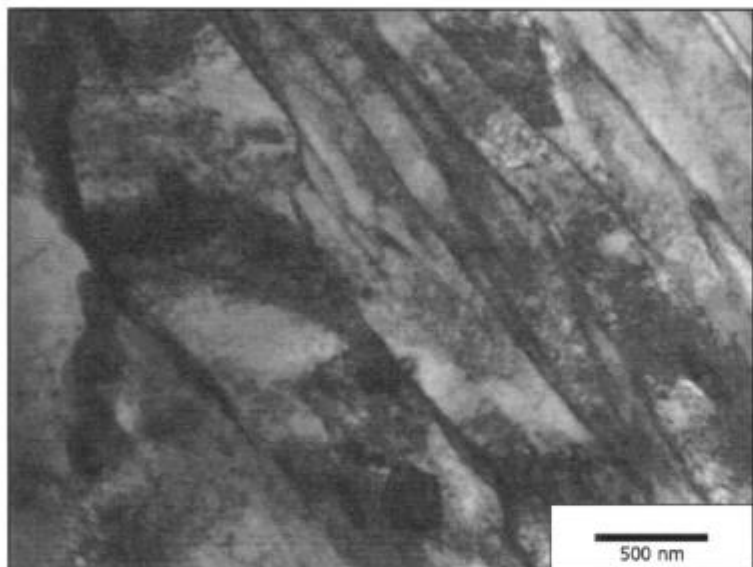
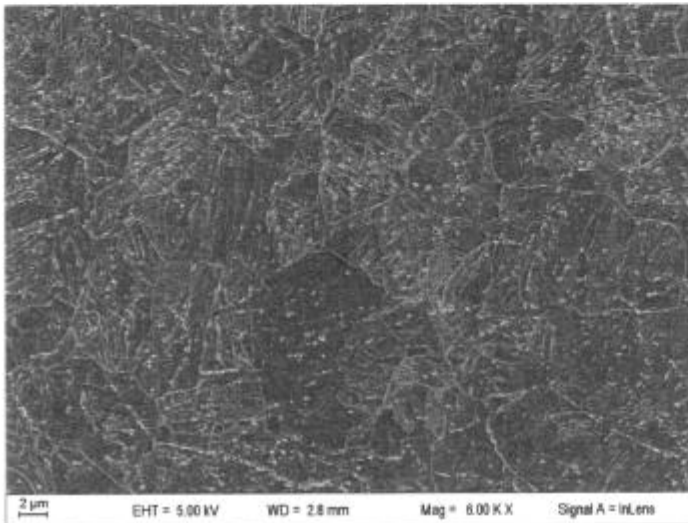


Figura 4.20.d: Micrografía correspondiente a la muestra 16, TEM.

4.1.2.2.1.3 Muestra 16X (Temperatura máxima alcanzada: 935 °)

La muestra 16X corresponde a la temperatura más alta de interrupción del austenizado en esta serie (935 °C). En la microestructura se observa una presencia mayoritaria de zonas rugosas que asociamos a la martensita fresca.



Figuras 4.21.a: Micrografía correspondiente a la muestra 16X, FEG-SEM.

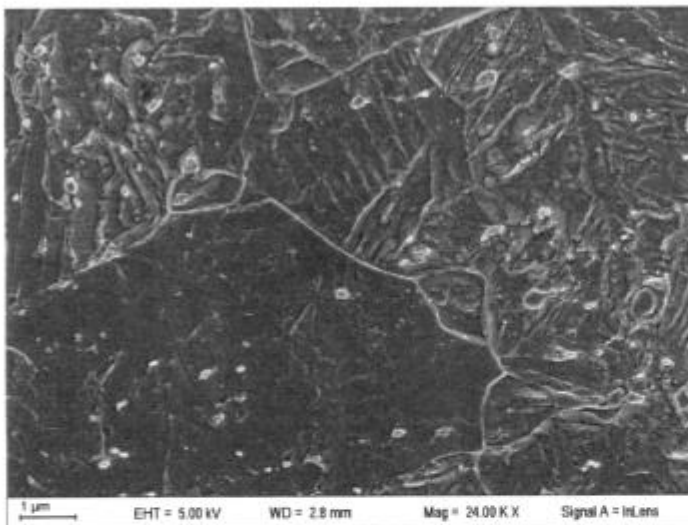


Figura 4.21.b: Micrografía correspondiente a la muestra 16X, FEG-SEM.

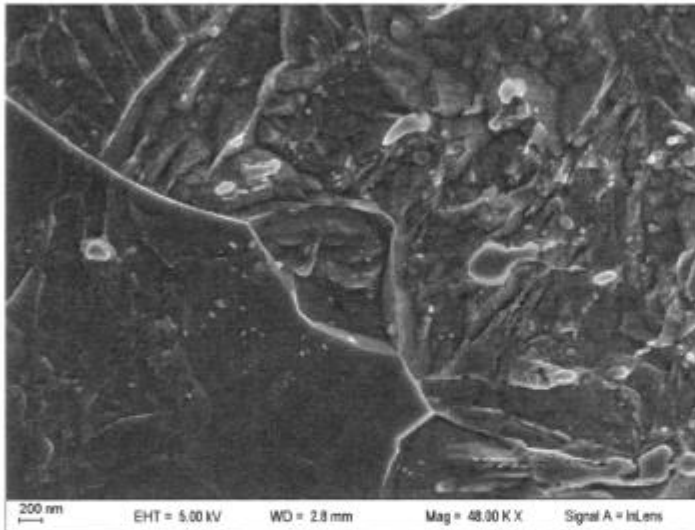


Figura 4.21.c: Micrografía correspondiente a la muestra 16X, FEG-SEM.

La Figura 4.21.d delata la presencia mayoritaria de zonas rugosas, que asociamos a la martensita recién formada. La demarcación de los ex-bordes de grano austenítico se ve afectada por la presencia de los listones.

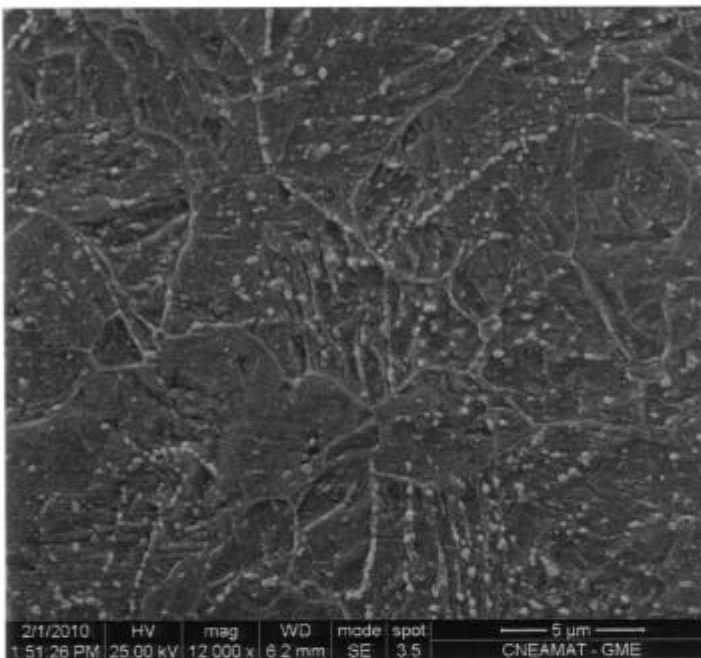


Figura 4.21.d: Micrografía correspondiente a la muestra 16X, SEM.

En la Figura 4.21e se ven claramente los listones de la martensita.

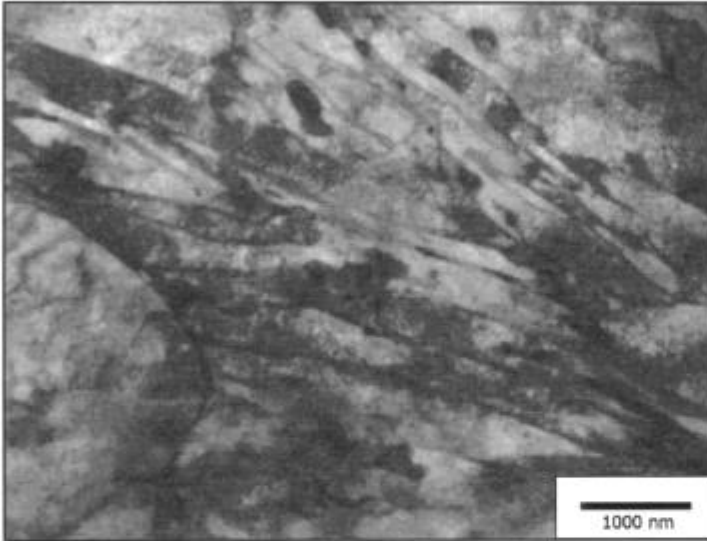


Figura 4.21.e: Micrografía correspondiente a la muestra 16X, TEM.

4.1.2.2.2. Velocidad de calentamiento de 50°C/s

4.1.2.2.2.1 *Muestra 170 (Temperatura máxima alcanzada: 875°)*

En las micrografías correspondientes a la muestra 170 se pueden apreciar zonas lisas y zonas que presentan rugosidad. Estas últimas parecen crecer a partir de exbordes de grano austeníticos.

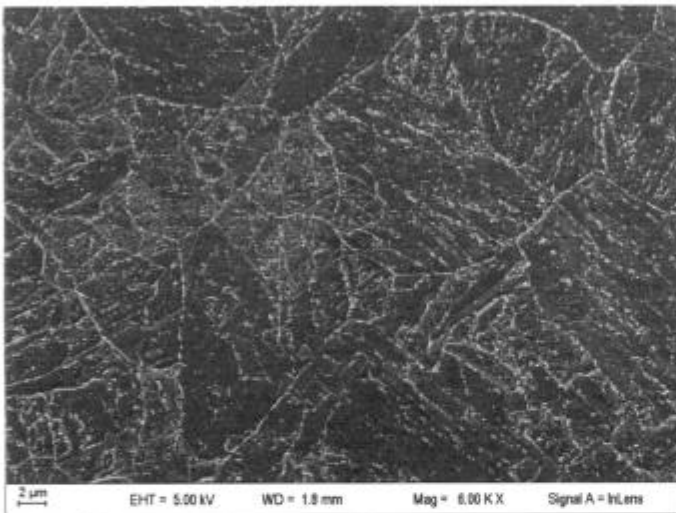


Figura 4.22.a: Micrografía correspondiente a la muestra 170, FEG-SEM.

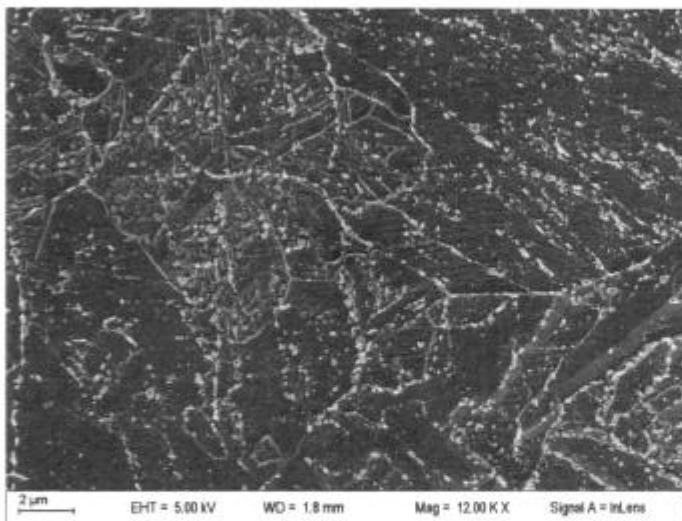


Figura 4.22.b: Micrografía correspondiente a la muestra 170, FEG-SEM.

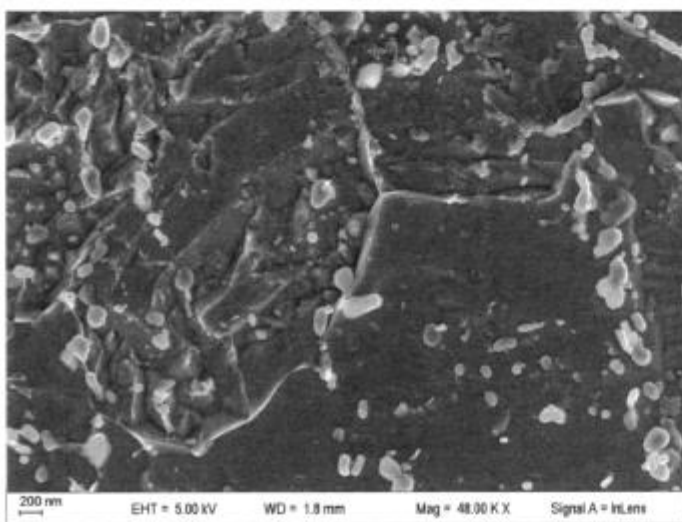


Figura 4.22.c: Micrografía correspondiente a la muestra 170, FEG-SEM.

En la Figura 4.22.d se advierte una zona con rugosidad; el resto de la imagen exhibe regiones predominantemente lisas que se asocian a la martensita revenida.

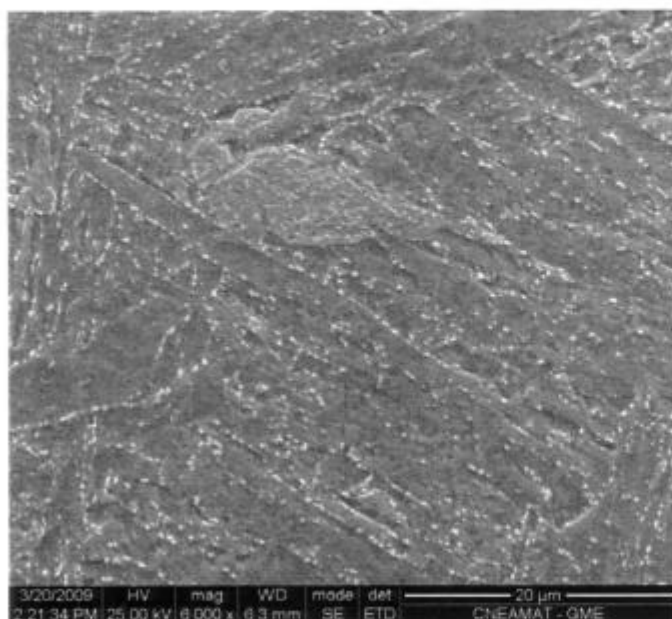


Figura 4.22.d: Micrografía correspondiente a la muestra 170, SEM.

En las Figuras 4.22.e se pueden apreciar las zonas claras de granos equiaxiados mayoritarias en esta muestra.

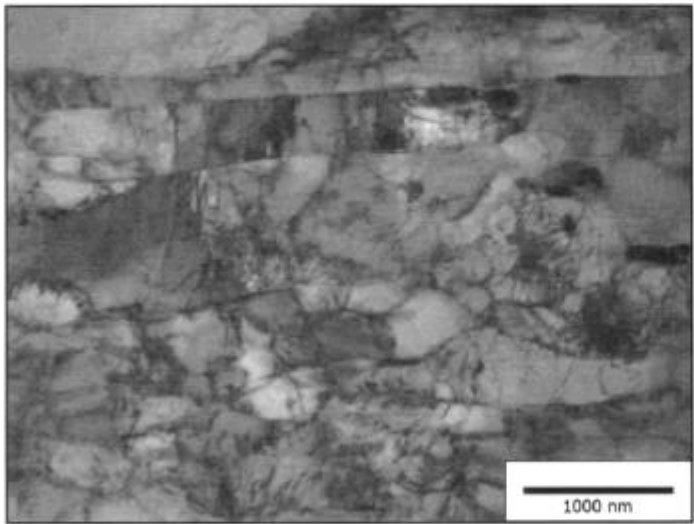


Figura 4.22.e: Micrografía correspondiente a la muestra 170, TEM.

4.1.2.2.2 Muestra 17 (Temperatura máxima alcanzada: 890°)

Las Figuras 4.23 a y b muestran en distintos niveles de detalle los dos tipos de zonas que pudieron distinguirse en la microestructura. En algunos sectores se visualizan zonas lisas y en menor medida se delinean superficies rugosas que se asocian a la martensita fresca.

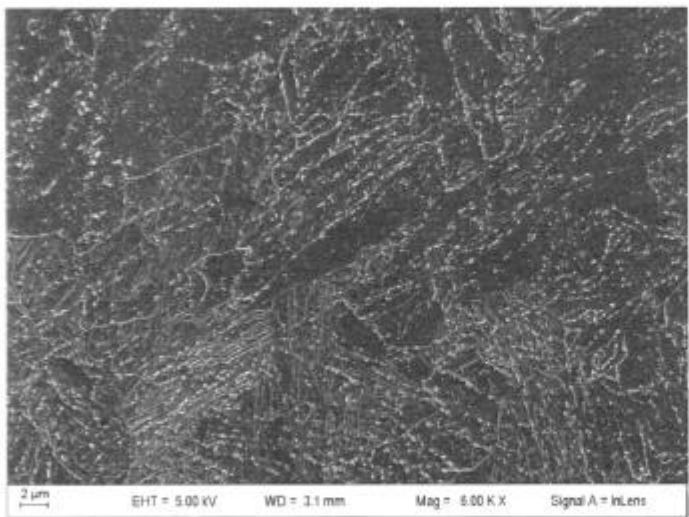


Figura 4.23.a: Micrografía correspondiente a la muestra 17, FEG-SEM.

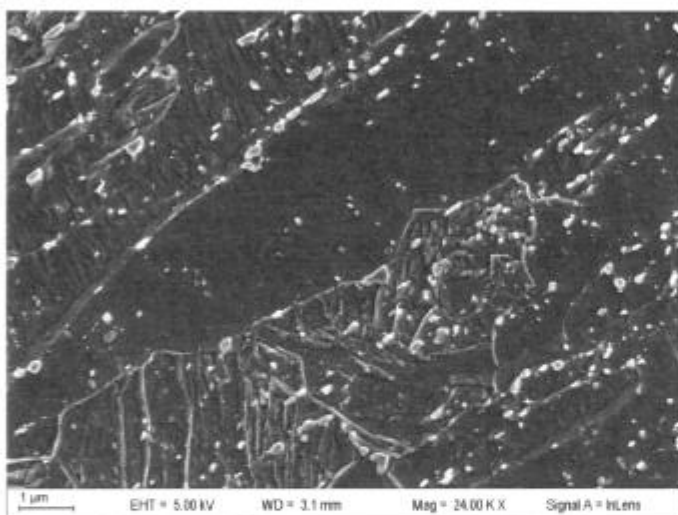


Figura 4.23.b: Micrografía correspondiente a la muestra 17, FEG-SEM.

De forma similar, en la Figura 4.23.c se puede estimar que la superficie mayoritaria tiene apariencia lisa y que en regiones cercanas al ex-borde de grano austenítico se delinean algunas rugosidades.

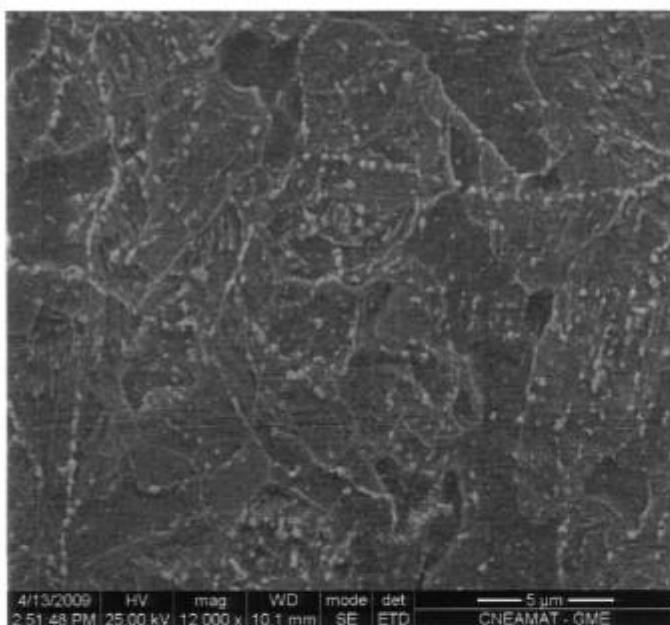


Figura 4.23.c: Micrografía correspondiente a la muestra 17, SEM.

La Figura 4.23.d muestra el contraste entre las regiones claras de listones equiaxiales relacionados con la martensita revenida frente a las zonas con alta densidad de dislocaciones vinculadas a la martensita fresca.

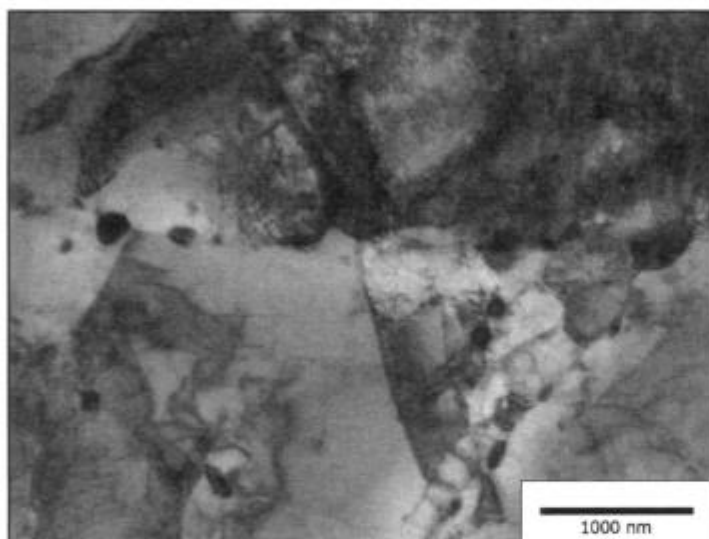


Figura 4.23.d: Micrografía correspondiente a la muestra 17, TEM.

4.1.2.2.3 Muestra 18 (Temperatura máxima alcanzada: 915°)

En las Figuras 4.24.a y b nuevamente se aprecian zonas lisas y rugosas en proporciones semejantes.

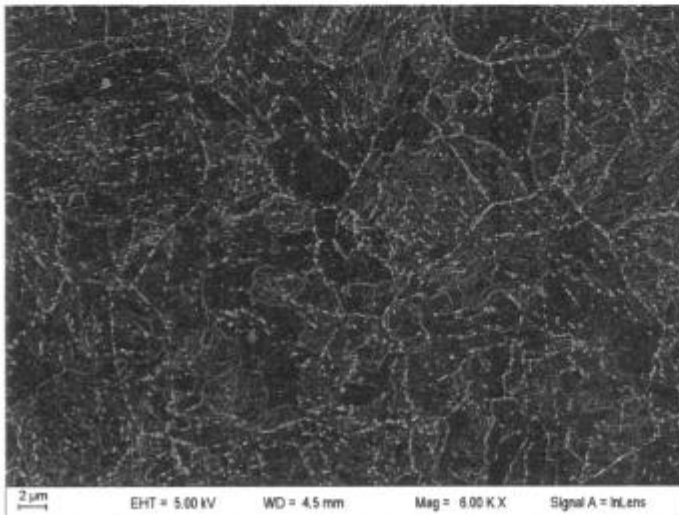


Figura 4.24.a: Micrografía correspondiente a la muestra 18, FEG-SEM.

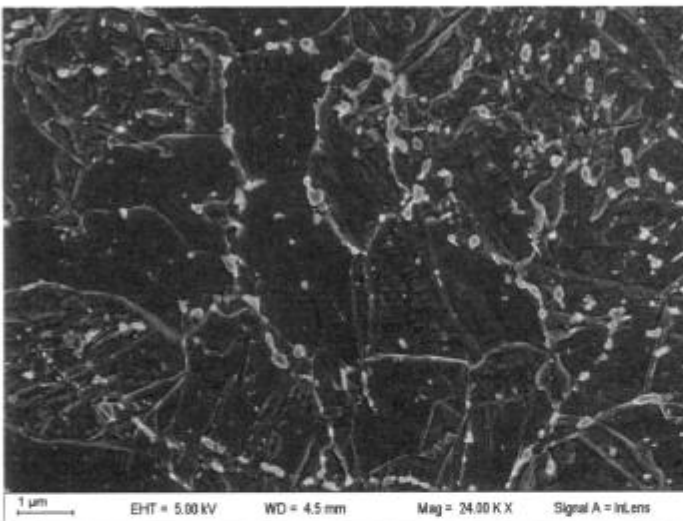


Figura 4.24.b: Micrografía correspondiente a la muestra 18, FEG-SEM.

En la Figura 4.24.c se puede distinguir la existencia de martensita fresca en la parte central de la micrografía.

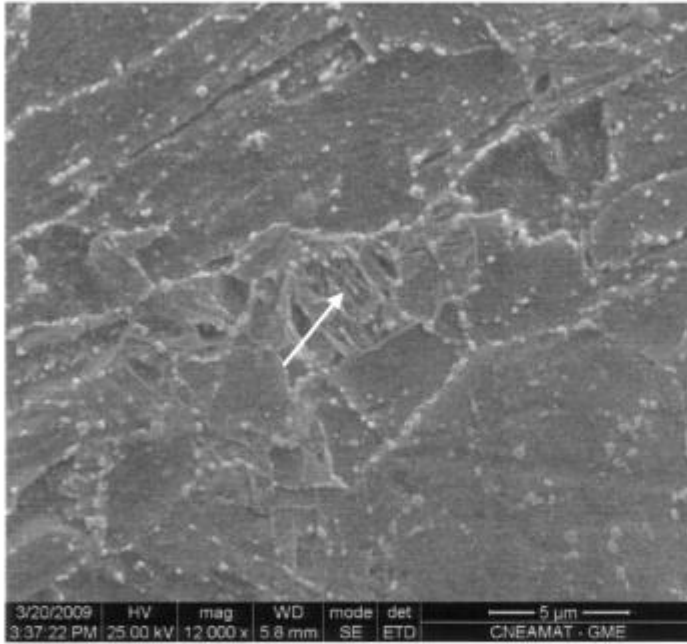


Figura 4.24.c: Micrografía correspondiente a la muestra 18, SEM. La flecha señala una región con apariencia de martensita fresca.

Por su parte, la micrografía TEM aporta información acerca de la alta densidad de dislocaciones en algunas regiones de la muestra, que estaría relacionada con la presencia de martensita fresca.

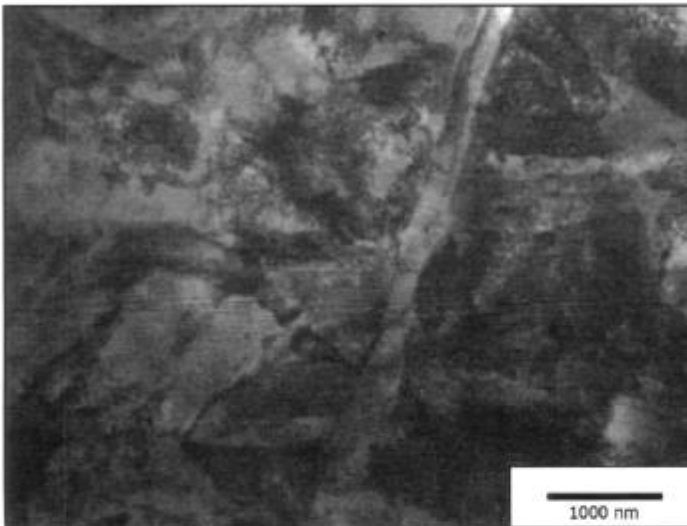


Figura 4.24.d: Micrografía correspondiente a la muestra 18, TEM.

4.1.2.2.2.4 Muestra 190 (Temperatura máxima alcanzada: 950°)

Las zonas de aspecto rugoso son las predominantes en la microestructura de la muestra 190. Si observamos con mayor detalle alguna de esas regiones, podemos visualizar la morfología de listón que estaría relacionada con la martensita recientemente transformada.

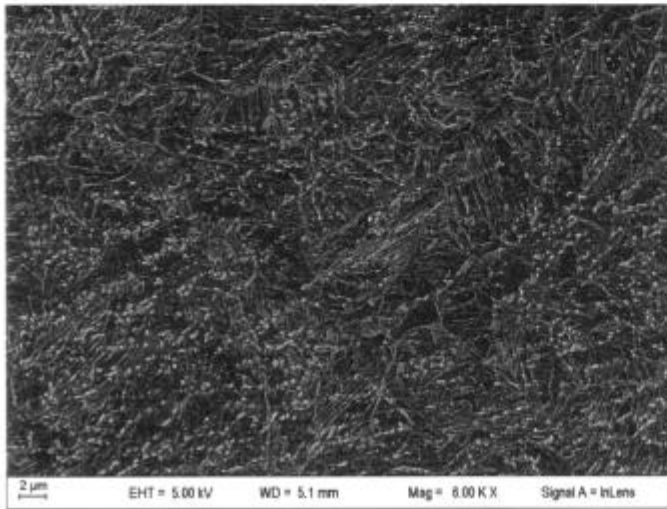


Figura 4.25.a: Micrografía correspondiente a la muestra 190, FEG-SEM.

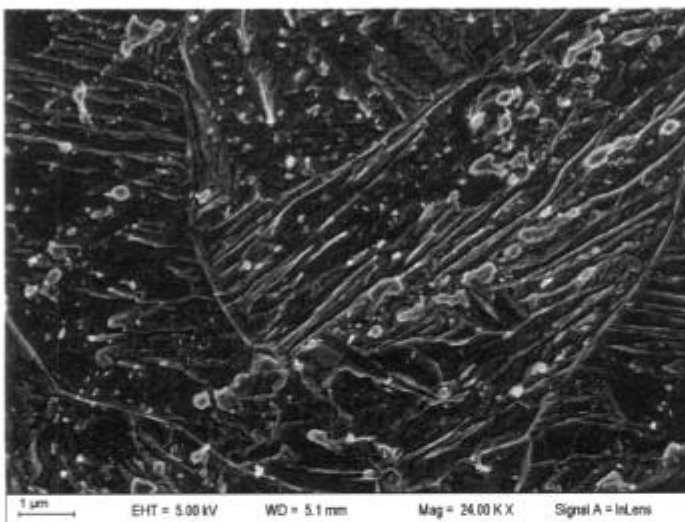


Figura 4.25.b: Micrografía correspondiente a la muestra 190, FEG-SEM.

En el mismo sentido, la presencia mayoritaria de las zonas rugosas se evidencia también en la micrografía SEM. En esta muestra resulta más difícil poder delinear los ex-bordes de grano austenítico debido a la martensita fresca que cubre la microestructura.

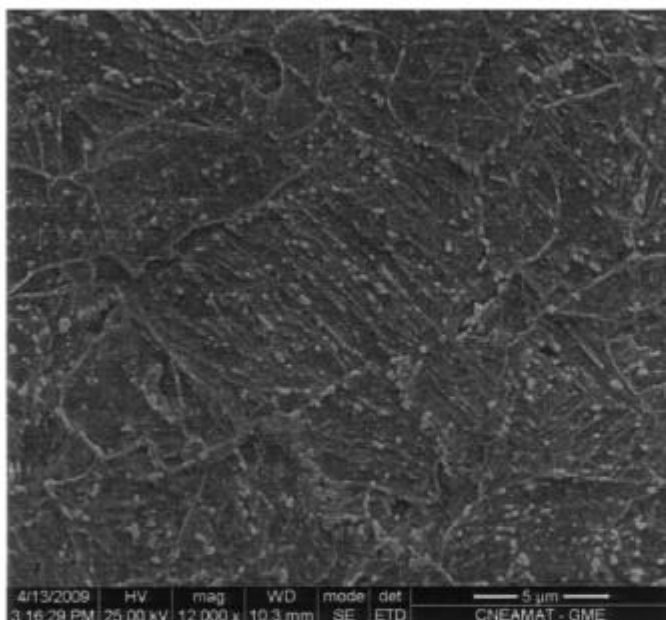


Figura 4.25.c: Micrografía correspondiente a la muestra 190, SEM.

Analizando la misma muestra con microscopía electrónica de transmisión, se observa que la microestructura presenta regiones oscuras debido a las dislocaciones de la martensita. También se aprecian morfologías que recuerdan a los listones martensíticos.

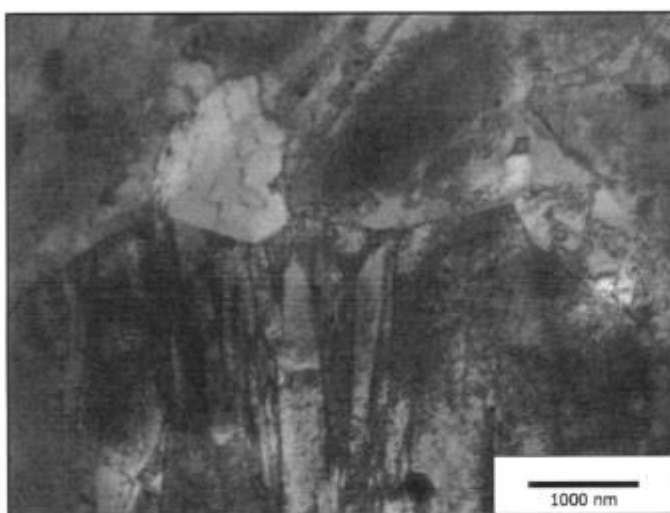


Figura 4.25.d: Micrografía correspondiente a la muestra 190, TEM.

4.1.2.2.2.5 Muestra 19 (Temperatura máxima alcanzada: 970°)

La muestra 19 es la de mayor temperatura de austenizado de la serie (970°C), por lo tanto, resulta lógico esperar una mayor fracción transformada. Esto puede verse reflejado en las imágenes que figuran a continuación, que muestran la morfología

rugosa asignada a los listones de martensita “nueva” cubriendo una gran proporción de la muestra.

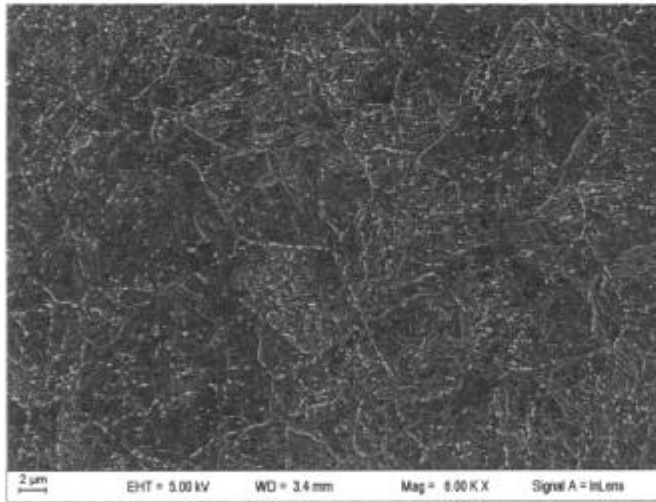


Figura 4.26.a: Micrografía correspondiente a la muestra 19, FEG-SEM.

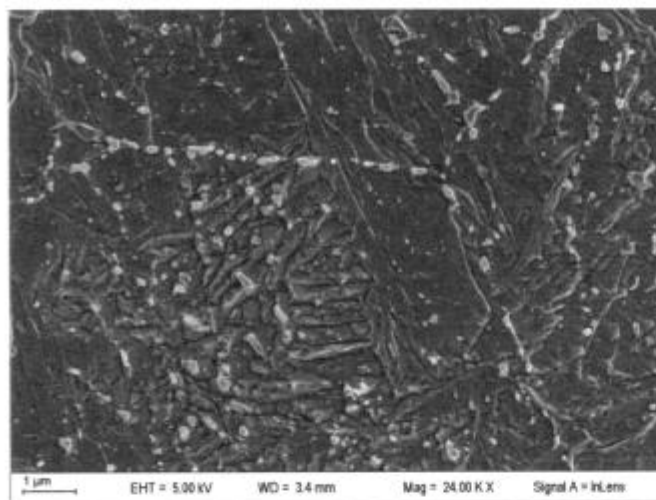


Figura 4.26.b: Micrografía correspondiente a la muestra 19, FEG-SEM.

El aspecto más importante en las imágenes obtenidas en el TEM es la gran cantidad de martensita fresca que se observa. Se pueden individualizar algunos carburos, indicados por flechas, alrededor de los cuales se distingue una zona más clara para los cuales vale el mismo comentario realizado para la muestra 25.

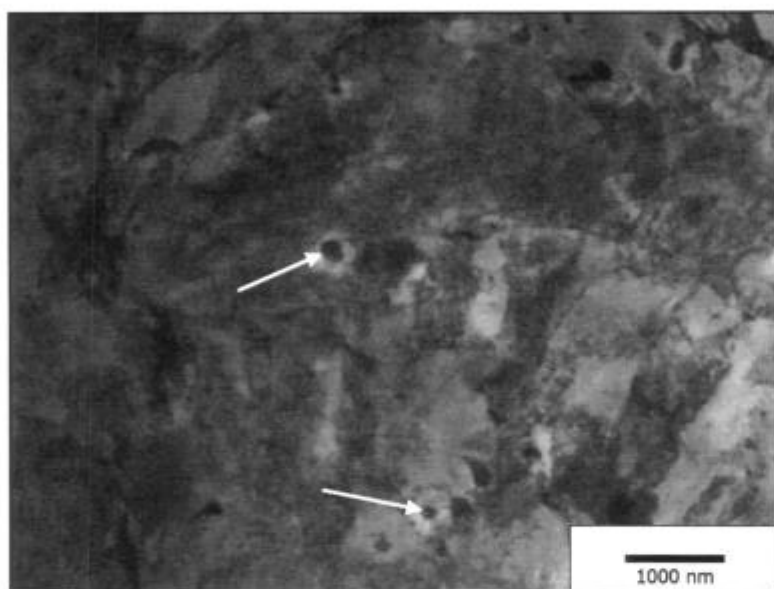


Figura 4.26c: Micrografía correspondiente a la muestra 19, TEM. Las flechas señalan posibles zonas de ferrita rodeando carburos.

4.1.3 Evolución de los precipitados en el acero T9

Los estudios realizados sobre las láminas delgadas permitieron observar cómo se incrementa la fracción de austenita con el aumento de la temperatura en el campo bifásico austenita-ferrita. Sin embargo, estos estudios no permitieron observar variaciones microestructurales que se pudieran asignar al cambio en el régimen de austenizado que sugiere el cambio de pendiente de las curvas dilatométricas. Por lo tanto se decidió realizar un estudio sobre la evolución de los precipitados en el mencionado campo bifásico en la serie correspondiente a las muestras del acero T9 que fueron calentadas a una velocidad de 50 °C/s. El motivo por el cual se eligió esta serie de muestras fue que en el acero T9 aparecen dos tipos de carburos ($M_{23}C_6$ y M_2C) a diferencia del acero T91 en el cual, además de estos carburos, aparecen 4 tipos de carburos MX - caracterizados en la tesis doctoral de Zavaleta [42]- de mucho menor tamaño.

En Figura 4.27.a,b,c se presentan las micrografías correspondientes a réplicas extractivas de las muestras 23, 24 y 25, respectivamente. En algunos casos, se puede apreciar la demarcación del exborde de grano austenítico por parte de los carburos (principalmente del tipo $M_{23}C_6$).

Los precipitados mayoritarios que se encuentran en las réplicas son carburos de tipo $M_{23}C_6$. Por otro lado, en menor cantidad, se observaron los precipitados de tipo M_2X , con morfología de bastón, que suelen aparecer en pequeños grupos en la zona central del exgrano austenítico.

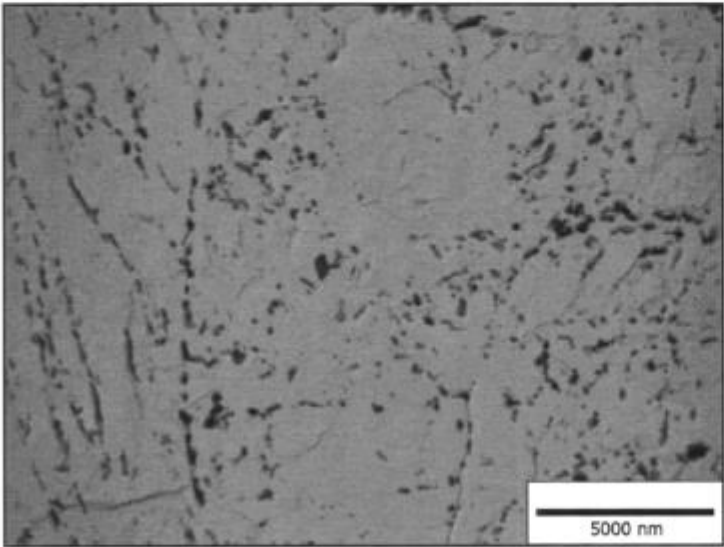


Figura 4.27.a: Micrografía de réplica extractiva obtenida a partir de la muestra 23.

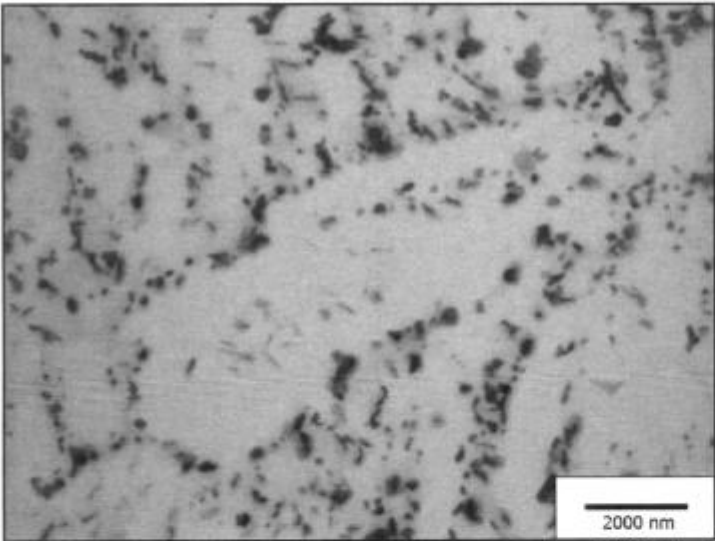


Figura 4.27.b: Micrografía de réplica extractiva obtenida a partir de la muestra 24.

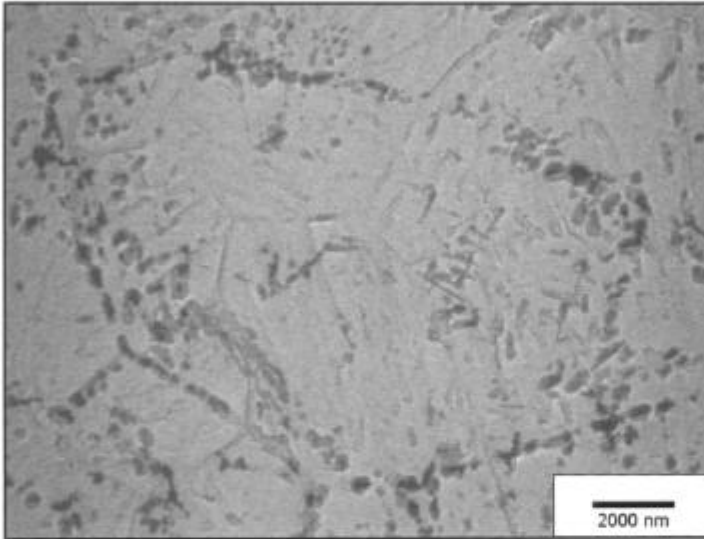


Figura 4.27.c: Micrografía de réplica extractiva obtenida a partir de la muestra 25.

En la Figura 4.28.a, b y c se presentan, respectivamente, la imagen de campo claro, el diagrama de difracción de electrones y la composición química – obtenida por microanálisis de rayos X dispersivo en energía (EDS)- de los carburos $M_{23}C_6$.

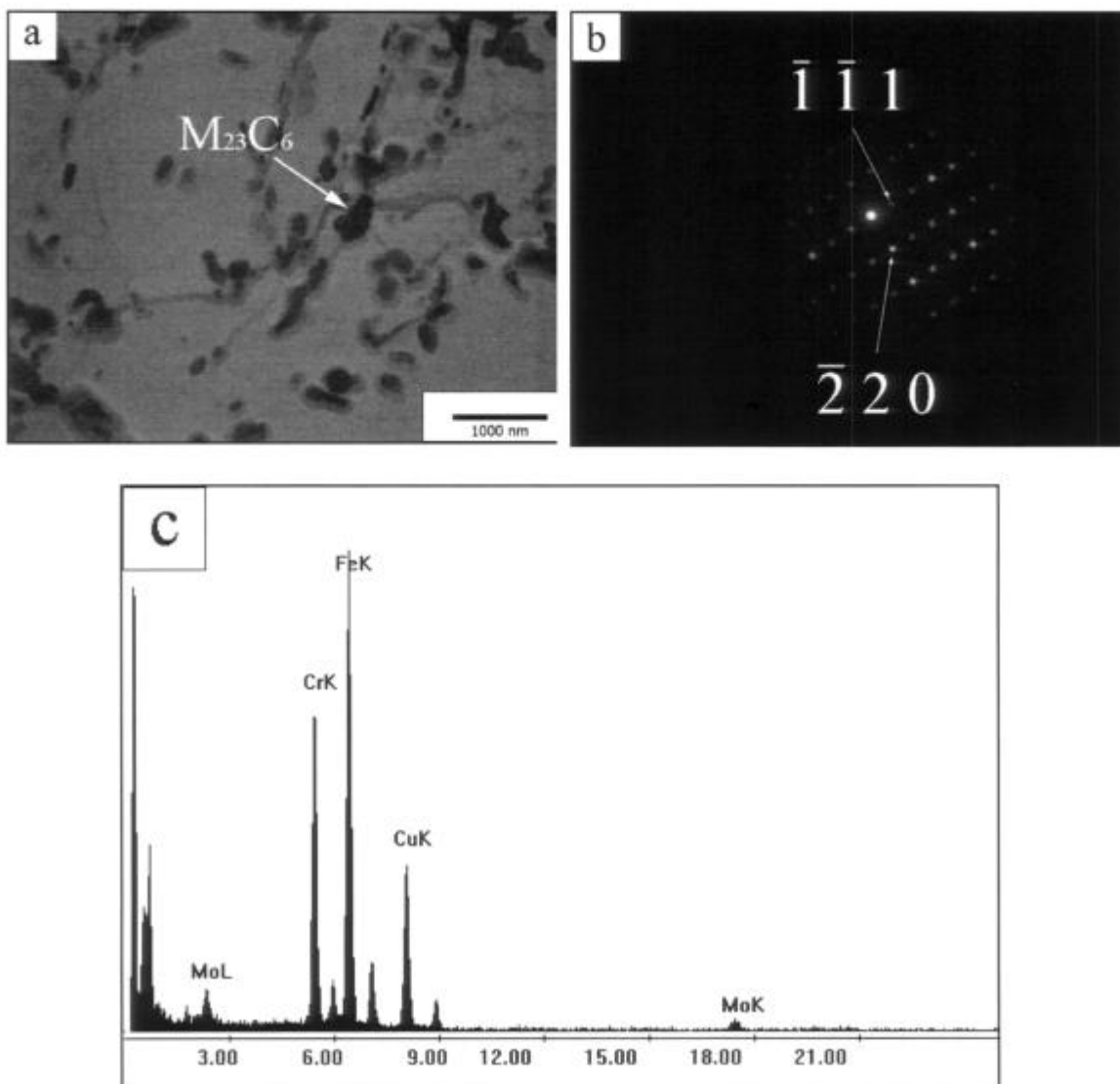


Figura 4.28: Imagen de campo claro del precipitado $M_{23}C_6$ (a), diagrama de difracción de electrones $z = [1 \ 1 \ 2]$ (b) y EDS (c).

En las Figuras 4.29.a, b y c se muestran la imagen de campo claro, el diagrama de difracción de electrones y el espectro EDS del precipitado M_2X .

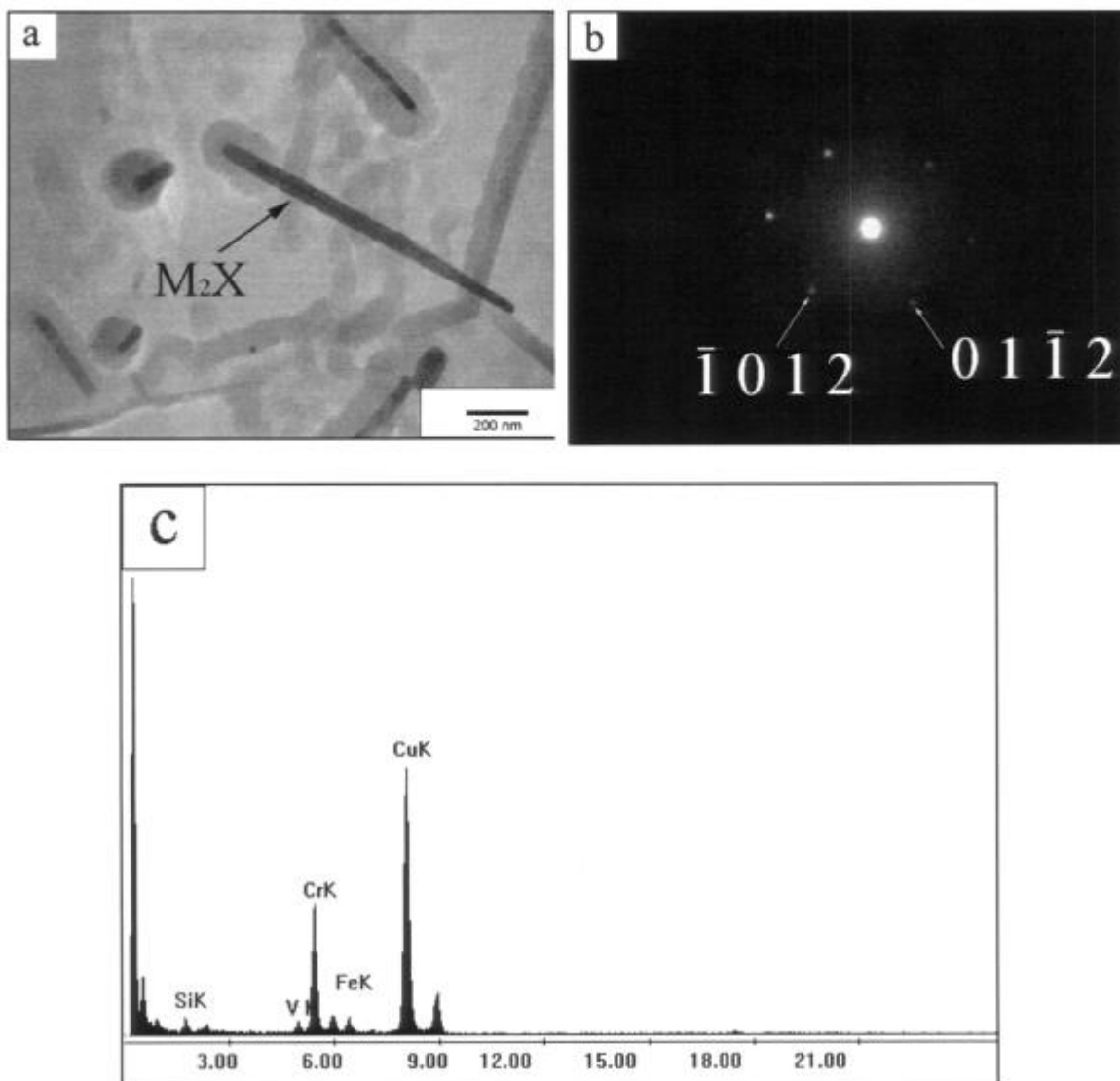


Figura 4.29: Imagen de campo claro del precipitado M_2X (a), diagrama de difracción de electrones $z = [\bar{2} 2 \bar{1}]$ (b) y EDS (c) de los precipitados M_2X .

Los diagramas de difracción de los precipitados se indexaron empleando los datos que se muestran en la Tabla 4.5.

Tabla 4.5: Estructura cristalina de las fases precipitadas observadas [42]

Fase	Estructura cristalina	Grupo espacial (número – símbolo)	Parámetros de red (nm)
$M_{23}C_6$	Cúbica	225 – $Fm\bar{3}m$	$a = 1,06314$
M_2X	Hexagonal	$P6_3/mmc$	$a = 0,2748$ $c = 0,4438$

Mediante el software Matrox Inspector se midieron, sobre micrografías obtenidas de las réplicas, los tamaños de los precipitados y se obtuvieron las distribuciones presentadas en las Figuras 4.30 a, b y c, para las muestras 23, 24 y 25, respectivamente.

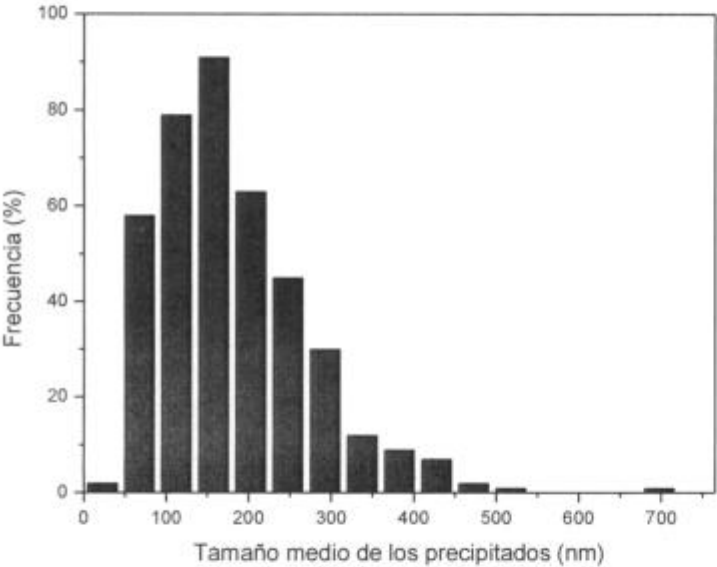


Figura 4.30.a: Distribución de tamaño de precipitados para la muestra 23 (austenizado interrumpido a 865°C).

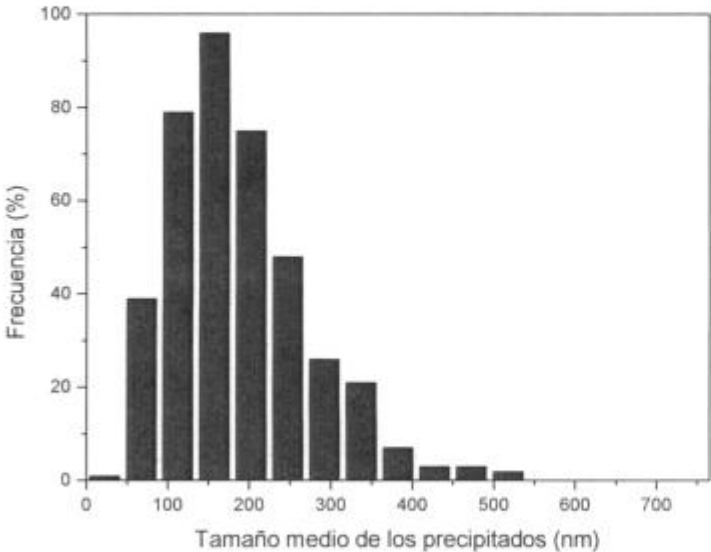


Figura 4.30.b: Distribución de tamaño de precipitados para la muestra 24 (austenizado interrumpido a 895°C).

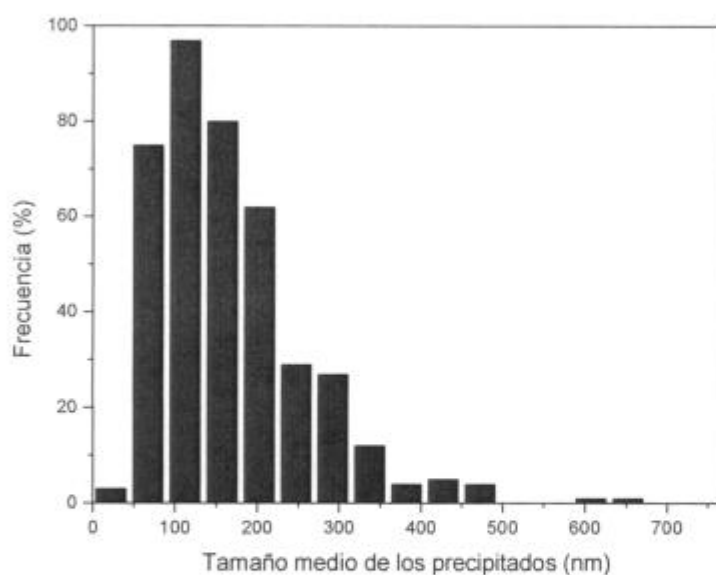


Figura 4.30.c: Distribución de tamaño de precipitados para la muestra 25 (austenizado interrumpido a 940°C).

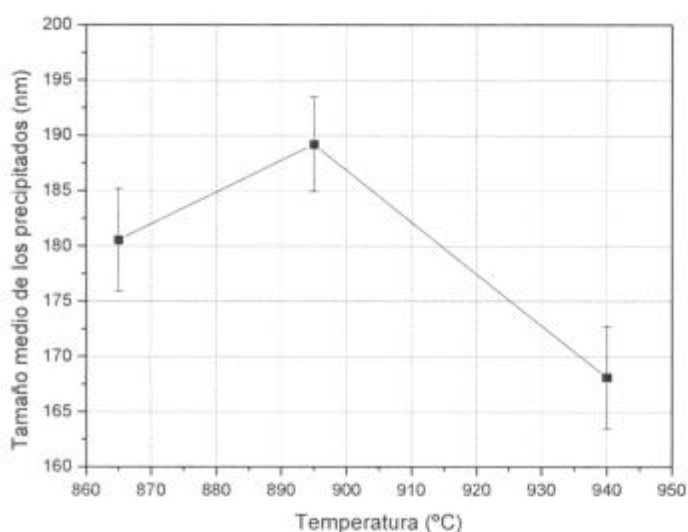


Figura 4.30.d: Tamaño medio de precipitado en función de la temperatura máxima alcanzada (d).

En la Figura 4.30.d se graficó el tamaño medio de los precipitados versus la temperatura máxima alcanzada en el ensayo de dilatometría (muestras 23, 24 y 25). Se observa un ligero aumento de tamaño entre la muestra 23 y la 24 – de (181 ± 5) nm a (189 ± 4) nm – y una disminución entre el tamaño medio de la muestra 24 y el de la muestra 25 (168 ± 5) nm. La misma tendencia se observó en los valores de la temperatura M_s : 432, 441 y 427 °C para las muestras 23, 24 y 25, respectivamente (Tabla 4.1 y Figura 4.4.b).

4.3 Cálculos termodinámicos

4.3.1 Cortes isotérmicos para las temperaturas de interrupción de austenizado ensayadas.

Mediante el uso del software Thermo-calc se realizaron mapeos de equilibrios de fase isotérmicos para las distintas temperaturas de interrupción de austenizado, utilizando como variables las composiciones de C y Cr. La composición fija introducida en los cálculos para el resto de los elementos aleantes es la del acero T91. Los resultados corroboran la estabilidad de la austenita ante pequeñas variaciones en la composición nominal del acero para las temperaturas utilizadas; el conjunto de diagramas se presenta en el Apéndice 1.

4.3.2 Disolución de los carburos $M_{23}C_6$ en la austenita

En la Figura 4.31 se muestran los gráficos de contenido de C en la austenita y fracción de la fase $M_{23}C_6$ (esta última normalizada a 1 mol de aleación) en función de la temperatura, calculados por medio del software Thermo-calc; se indican también (con líneas verticales) las temperaturas de inicio y fin de transformación a la austenita en condiciones de equilibrio. Las curvas muestran que, en dichas condiciones, el enriquecimiento en C de la austenita formada se corresponde con la disolución de los carburos $M_{23}C_6$.

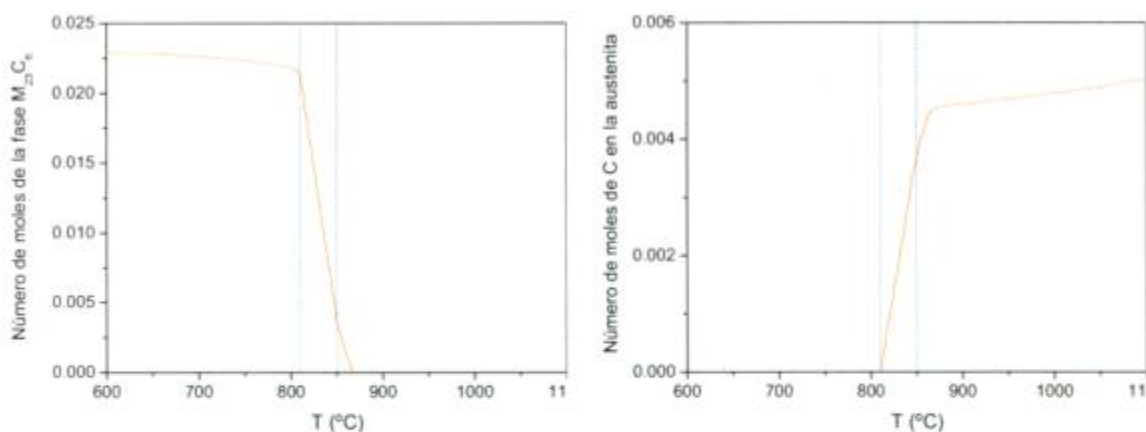


Figura 4.31 Fracción de la fase $M_{23}C_6$ (normalizada a 1 mol de aleación) y contenido de carbono de la fase austenita, en función de la temperatura.

4.4 Discusión general de los resultados obtenidos

Es un hecho admitido que la formación de austenita a partir de una microestructura de martensita o martensita revenida, en presencia de carburos, no es un fenómeno metalúrgico simple. Es claro que al alcanzarse la temperatura crítica A_{c1} pueden iniciarse tanto la transformación a la austenita como la disolución de carburos; ambos procesos pueden ocurrir de manera simultánea pero con velocidades significativamente diferentes, especialmente cuando la velocidad de calentamiento se incrementa a valores del orden de las decenas de grados por segundo.

Tal como se explica en forma general en el capítulo de revisión bibliográfica y se muestra en particular en la Figura 1.1 de la Introducción, el efecto más inmediatamente visible de aplicar un calentamiento a una velocidad moderadamente alta a los aceros grados T9 y T91 es el desplazamiento de las temperaturas críticas de transformación y del intervalo de transformación a valores más altos que los correspondientes al equilibrio. En este aspecto, cabe mencionar que, aunque este hecho ha sido experimentalmente observado y documentado con amplitud en la literatura previa, existe alguna información en conflicto con dichas observaciones. Así, Gavard y col. [8] utilizaron un esquema bayesiano de redes neuronales (similar al descrito en la Sección 3.5.1) para estimar las temperaturas críticas de transformación a la austenita, usando para el “entrenamiento” una base de datos experimentales de

entrada constituida por las composiciones de los aceros evaluados, las velocidades de calentamiento a la austenita (en el rango 0.03-50 °C/s) y las temperaturas A_{c1} y A_{c3} medidas en cada caso. La aplicación de esta técnica al caso del acero T91 en el rango de velocidades de calentamiento comprendido entre 0 y 30 °C/s dio por resultado una ligera *disminución* de la temperatura calculada A_{c1} en función de la velocidad de calentamiento. Al mismo tiempo, la red neuronal sobrestimó la temperatura calculada con respecto a los valores experimentales obtenidos por los autores partiendo de una microestructura de martensita “fresca”, no revenida; dichos valores experimentales no presentaron aumento en función de la velocidad de calentamiento.

Como se ha puesto de manifiesto a lo largo de este trabajo, además del corrimiento de las temperaturas de transformación, otros efectos derivados de la aplicación de ciclos con altas velocidades de calentamiento pueden observarse en

- las variaciones de la temperatura M_s en función de la temperatura de interrupción del austenizado
- la evolución del tamaño de los carburos de tipo $M_{23}C_6$: se observa en primer lugar un ligero aumento del tamaño medio y luego una disminución a temperaturas más altas.

4.4.1 La temperatura M_s como indicador de la composición de la austenita

Los cálculos termodinámicos efectuados con Thermocalc proveyeron una referencia (dentro de los límites de los modelos utilizados en la aproximación CALPHAD y los que derivan de la utilización de las bases de datos termodinámicos) para los valores de las temperaturas de transformación y el intervalo intercrítico en la situación de calentamiento en equilibrio. Al mismo tiempo, dieron una idea del proceso de disolución de los carburos de tipo $M_{23}C_6$ en dicha situación, en función de la temperatura de calentamiento.

En la Figura 4.31 se advierte claramente que el proceso de disolución de los carburos $M_{23}C_6$ no está completado cuando termina la transformación ferrita $\rightarrow$ austenita en equilibrio; el enriquecimiento en C de la austenita refleja, cualitativamente, esta situación: el aumento del tenor de C en la austenita continúa luego de alcanzarse la temperatura A_{c3} . Sin embargo, en la situación de equilibrio, la concentración de C en la austenita formada es alta desde el inicio de la transformación, aún a temperaturas moderadamente “bajas” dentro del rango intercrítico. Ello explica la escasa variación de la temperatura M_s calculada con las expresiones de Andrews ($\approx 4^\circ\text{C}$) y en base a redes neuronales ($\approx 6^\circ\text{C}$) cuando se utiliza como dato de entrada la composición de la austenita a distintas temperaturas de “interrupción” dentro del rango intercrítico de equilibrio (Tabla 4.2), puesto que el coeficiente de variación de M_s asociado al C es el dominante.

Por el contrario, las curvas exhibidas en la Figura 4.4 (correspondiente a los calentamientos fuera del equilibrio) sugieren variaciones más importantes de la temperatura M_s con la temperatura de interrupción del austenizado. En las Figuras 4.4a, b y d la temperatura M_s muestra una tendencia ascendente en un primer intervalo de temperatura de austenizado y luego disminuye con el ulterior aumento de la misma. En el caso particular de la Figura 4.4e se advierte una clara disminución de la temperatura M_s ($\sim 30^\circ\text{C}$) con el aumento de la temperatura de interrupción del austenizado en todo el rango explorado de temperaturas. Estos comportamientos podrían estar relacionados, en principio, con la variación del contenido de C en solución sólida —proveniente de la disolución de los carburos mayoritarios de tipo $M_{23}C_6$ — a medida que se incrementa la temperatura del ensayo. Si se asume esta hipótesis, el comportamiento de la temperatura M_s sugeriría nuevamente un intercambio de carbono entre la fase precipitada y la austenita notoriamente distinto al del caso de equilibrio.

4.4.2 Evolución del tamaño medio de los carburos $M_{23}C_6$

Si bien el seguimiento de la distribución de tamaño de partículas de tipo $M_{23}C_6$ en función de la temperatura de austenizado se realizó para una sola serie experimental (acero T9 calentado a 50 °C/s), las tendencias observadas en la evolución del tamaño medio de los carburos parecerían corresponderse con las descritas para la temperatura M_s (primero aumento y luego disminución) y guardar también una relación con la forma de la curva dilatométrica correspondiente a dicha velocidad (Figura 1.1 en la Introducción). Esta última relación se expresaría en los siguientes términos: el aumento ligero del tamaño medio correspondería al primer “tramo” del intervalo intercrítico (aproximadamente hasta 890 °C) y la disminución al segundo “tramo”, es decir, ocurriría a partir del cambio de pendiente de la curva dilatométrica, que señala el límite entre ambos “tramos”.

En principio, el resultado esperable para la evolución del tamaño medio de los carburos precipitados es una disminución monótona con el incremento de la temperatura de austenizado dentro del rango intercrítico. Dicha disminución del tamaño medio correspondería a la disolución paulatina de los carburos. La observación conjunta de las distribuciones de tamaño de partículas –que se exhiben en la Figura 4.30- sugiere que el aumento del tamaño medio en el primer “tramo” del intervalo intercrítico podría deberse a una disolución preferencial de los precipitados de tamaño más pequeño. En el segundo tramo del intervalo la disminución del tamaño medio de los precipitados reflejaría la disolución aumentada de todas las clases de tamaños.

Una posible explicación para el cambio de pendiente observado en la zona bifásica de las curvas dilatométricas presentadas en la Introducción de esta Tesis para las velocidades de calentamiento de 30 y 50 °C/s podría sugerirse sobre la base de un cambio en los procesos o en los mecanismos de transformación correspondientes a cada porción. En la primera parte, la disminución en la longitud relativa está asociada a la transformación $\alpha \rightarrow \gamma$. La nucleación inicial de la austenita se verá probablemente favorecida por la alta densidad de sitios localizados en las distintas interfases que contiene la estructura de la martensita revenida, en especial, en aquellos que coincidan con o estén próximos a interfases ferrita-carburo. Las curvas dilatométricas,

expresadas ahora como variación relativa de longitud en función del tiempo, dan una idea aproximada del tiempo requerido para completar la transformación martensita revenida → austenita a las velocidades de calentamiento ensayadas (~3 segundos). Sin embargo, a esas velocidades de calentamiento la fracción de carburos disuelta en el intervalo intercrítico disminuirá notoriamente con respecto a la calculada en equilibrio, requiriéndose temperaturas más elevadas para llegar a la disolución total. Más aún, como se observó en la sección 4.4.2, la disolución en este intervalo de temperaturas afectaría sólo a los precipitados más pequeños.

La disolución diferida de los carburos $M_{23}C_6$ ha sido ya informada en la literatura previa. Así, en experiencias de calentamiento continuo de aceros inoxidables martensíticos 13Cr0.45C; se observó un aumento en 100 °C de la temperatura de disolución total de esos carburos cuando la velocidad de calentamiento a la austenita se incrementó de 0.05 °C/s (disolución en condiciones cercanas al equilibrio) a 10 °C/s [66]. Este último valor es inferior a los usados en esta Tesis, por lo que cabe esperar un efecto aún más pronunciado, con respecto a una disolución en equilibrio, en nuestro caso. Por otra parte, en experiencias de simulación de ciclos térmicos de soldadura en un acero T91, con temperaturas de pico comprendidas entre 860 y 1200 °C, y velocidades de calentamiento comprendidas entre 121 y 218 °C/s respectivamente (esto es, en condiciones experimentales más severas en cuanto a velocidad de calentamiento) se concluyó que probablemente, la disolución significativa de los carburos $M_{23}C_6$ sólo comienza para temperaturas de pico mayores a 1000 °C y que los carburos primarios MX no se disuelven para temperaturas de pico menores a 1100 °C [67].

Finalmente, la disolución isotérmica *en equilibrio* de los carburos $M_{23}C_6$ en aceros tipo T91 ha sido simulada computacionalmente con la herramienta DICTRA. El resultado obtenido arrojó un tiempo de aproximadamente 1000 segundos para una disolución completa a 950 °C [68].

Así, en el primer “tramo” del intervalo intercrítico, la austenita crecería manteniendo un tenor de C relativamente bajo, y esto se vería reflejado en el ligero aumento de la temperatura M_s .

El aumento de la pendiente en la segunda parte de la curva podría deberse a que, a la contracción que se produce en la muestra debida a la transformación $\alpha \rightarrow \gamma$, se sumarían las expansiones debidas a la disolución incrementada de los precipitados $M_{23}C_6$ (que se pone en evidencia por la disminución del tamaño promedio) y al enriquecimiento en C de la austenita (que se manifestaría en la disminución de la temperatura M_s) [69]. Al mismo tiempo, la cinética de la transformación $\alpha \rightarrow \gamma$ podría hacerse más lenta (y por lo tanto, la velocidad de cambio de longitud de la muestra más baja) debido a un cambio en el mecanismo de control de la transformación si el paso controlante pasa de ser la difusión de C en la austenita a la difusión de Cr en la misma. En el caso de transformación isotérmica a la austenita de una microestructura de ferrita con carburos aleados esferoidizados (de tipo $M_{23}C_6$ o M_7C_3) dentro del intervalo intercrítico de una aleación Fe8.2Cr0.2C, dicho cambio en el mecanismo de control ha sido postulado sobre la base de la termodinámica de equilibrio metaestable del sistema Fe-Cr-C, y se han presentado algunas evidencias microscópicas del mismo [65].

4.4.3 Comentarios sobre la evolución microestructural observada en función de la temperatura de austenizado

Como se explicó en la Sección 4.1.2, la interpretación de las observaciones microscópicas efectuadas en las muestras provenientes de los ciclos de austenizado interrumpido presentó dificultades derivadas de la particular configuración microestructural obtenida (una mezcla de martensita con distintos grados de revenido con martensita templada o “fresca”). En el presente trabajo se realizó una clasificación de las morfologías dominantes observadas por microscopía electrónica de barrido y se decidió asignar las morfologías denominadas de tetraedros truncados y ondulada a la martensita revenida y la morfología denominada rugosa a la martensita fresca. A su

vez, estas morfologías fueron relacionadas con las martensitas revenida y fresca tal como se las observa en el microscopio electrónico de transmisión. Es interesante notar que las interfases martensita revenida-martensita fresca observadas por TEM exhiben un contorno continuo y curvado cuyo aspecto coincide con el de los contornos que limitan las zonas de morfología rugosa, asignadas a la martensita fresca en las observaciones FEG-SEM.

Dada la característica “global” de las observaciones con SEM o FEG-SEM, la identificación de los dos tipos de martensita permitió un estudio preliminar de los sitios de nucleación de la austenita con esta técnica. Este estudio debe completarse en el siguiente nivel de resolución, es decir, con microscopía electrónica de transmisión, que permitiría observar los estadios iniciales de la nucleación de la austenita y las relaciones de orientación de los núcleos de austenita con los subgranos o listones de la microestructura inicial.

5. CONCLUSIONES GENERALES

Los resultados experimentales sobre el estudio del comportamiento de los aceros ASTM A213 grados T9 y T91 en ciclos de austenizado interrumpido, a velocidades de calentamiento de 30 y 50 °C/s, permitieron formular las siguientes conclusiones:

- Se determinó la temperatura M_s a través de tres métodos distintos: el método gráfico de la recta, el método del desplazamiento y el método de diferencias finitas. Salvo excepciones, se observó que los valores de M_s determinados no difieren significativamente, por lo tanto, se adopta el método gráfico de la recta como el más adecuado dada su facilidad de implementación.
- Para el acero T9 se observa un ligero aumento de M_s y luego una disminución, en función de la temperatura de interrupción de austenizado, para ambas velocidades de calentamiento. Este mismo comportamiento se observa para las experiencias realizadas en el acero T91 a 30 °C/s; cuando la velocidad de calentamiento aumenta a 50 °C/s sólo se observa una disminución de M_s con el aumento de la temperatura de interrupción del austenizado.
- Se propuso el uso de la expresión de Andrews y el uso de redes neuronales para estimar el valor de M_s introduciendo como datos de entrada, en lugar de la composición nominal del acero, la de la austenita en equilibrio a temperaturas dentro del rango intercrítico. La poca variación de la M_s obtenida en función de la temperatura de “austenizado” reflejó las condiciones de equilibrio o cercanas al equilibrio en que se trabajó.
- Mediante microscopía electrónica se reconocieron dos microestructuras: martensita revenida y martensita fresca. Con el incremento de la temperatura de austenizado la proporción de esta última aumentó con respecto a la primera. El criterio empleado para la diferenciación de los dos tipos de martensita mediante microscopía electrónica de barrido fue el siguiente:

1. La martensita revenida se caracterizó por presentar una morfología de tetraedros truncados o una morfología de apariencia ondulada.
2. La martensita fresca presenta una morfología rugosa que sugiere la presencia de listones o paquetes de listones.

A su vez, estos dos tipos de martensita fueron individualizados mediante el TEM.

- La evolución del tamaño medio de los precipitados de las muestras del acero T9 calentadas a 50 °C/s muestra el mismo comportamiento que la temperatura M_s : un incremento entre 865 y 895 °C y un decrecimiento entre esta última temperatura y 940 °C. Estos resultados podrían asociarse al cambio de pendiente observado en la zona bifásica de la curva dilatométrica

Futuras líneas de trabajo

A partir de los resultados obtenidos en las experiencias realizadas y de las discusiones de los mismos, se sugieren las siguientes líneas de trabajo:

- Investigar detalladamente los mecanismos de formación de la austenita a través de microscopía electrónica de transmisión, especialmente en lo referido a las etapas iniciales de nucleación de la austenita.
- Estudiar la evolución de la distribución de tamaño de precipitados para todas las velocidades de calentamiento y relacionarlas con los valores obtenidos para la temperatura M_s .
- Contrastar los resultados ya obtenidos en cuanto a localización de martensita fresca y martensita revenida con la técnica EBSD (Electron Back Scattered Diffraction); dicha técnica permitiría además ampliar los estudios sobre las relaciones de orientación entre ambas.
- Reevaluar los resultados obtenidos en el marco de modelos de transformación martensita revenida-austenita.

6. REFERENCIAS

-
- [1] D. Canonico, Proc. 2nd Int. Conference on "Interaction of steels with hydrogen in petroleum industry pressure vessel and pipeline service", Vienna, Austria, October 1994, The Materials Properties Council, Vol. 2, 607-618.
 - [2] J. Orr, D. Burton, Proc. "ECSC Information Day: Manufacture and properties of steel P91 for the power plant and process industries" (J. Orr Ed.) Düsseldorf, Germany, November 1992, Verein Deutscher Eisenheittenleute.
 - [3] V. Foldyna, Z. Kubon, A. Jakovoba, V. Vodarek, Proc. 9th Int. Symp. on "Creep resistant metallic materials" Hradecnad Moravici, Czech Republic, September 1996, Vitkovice, 203-216.
 - [4] K. Kaneko, S. Matsumura, A. Sadakata, K. Fujita, W. J. Moon, S. Osaki, N. Nishimura, Y. Tomokiyo, "Characterization of carbides at different boundaries of 9Cr-Steel", Materials Science and Engineering A 374 (2004) 82-89.
 - [5] F. Abe, T. Horiuchi, M. Taneke, K. Sawada, "Stabilization of martensitic microstructure in advanced 9 Cr steel during creep at high temperature", Materials Science and Engineering A 378 (1994) 299-303.
 - [6] N. Zavaleta Gutiérrez, M. I. Luppo, C. García de Andrés and C. A. Danón, "Heterogeneous austenite grain growth in an ASTM A213 T91 steel: coupled influence of the initial metallurgical state and the heating rate to austenite", New Developments on Metallurgy and Application of High Strength Steels, Buenos Aires, (2008).
 - [7] ASM Metals Handbook, Volume 1, "Properties and Selection: Iron and Steels and High Performance Alloys", (1990), ASM International.
 - [8] L. Gavard, H. K. D. H. Bhadeshia, D. J. C. Mackay and S. Suzuki, "Bayesian neural network model for austenite formation in steels", Materials Science and Technology 12 (1996) 453-463.
 - [9] C. A. L. Bailer-Jones, H. K. D. H. Bhadeshia and D. J. C. Mackay, "Gaussian process modelling of austenite formation in steel", Material Science and Technology 15 (1999) 287-294.
 - [10] F. G. Caballero, C. Capdevila and C. García de Andrés, "Modelling of kinetics of austenite formation in steels with different initial microstructures" ISIJ International 41 (2001) 1093-1102.

-
- [11] F. G. Caballero, C. Capdevila and C. García de Andrés, "An attempt to establish the variables that most directly influence the austenite formation process in steels", *ISIJ International* 43 (2003) 726-735.
- [12] N. C. Law and D. V. Edmonds, "The formation of austenite in a low-alloy steel", *Metallurgical Transactions* 11A (1980) 33-46
- [13] A. Danon, C. Servant, A. Alamo, J. C. Brachet, "Heterogeneous austenite grain growth in 9Cr martensitic steels: influence of the heating rate and the austenitization temperature", *Materials Science and Engineering A348* (2003) 122-132.
- [14] G. Krauss, "Principles of Heat Treatment of Steel", ASM, Metals Park, EEUU (1980).
- [15] K. W. Andrews, "Empirical formulae for the calculation of some transformation temperatures", *JISI* 183 (1965) 721-727.
- [16] P. G. McDougall, "Martensite", editado por G. B. Olson y W. S. Owen, ASM USA (1992) p. 74
- [17] G. R. Speich, "Tempering of low carbon martensite", *Transactions AIME* 245 (1969) 2553-2564.
- [18] G. R. Speich and W. C. Leslie, "Tempering of steel", *Metallurgical Transactions*, 3 (1972) 1043-1054.
- [19] R. H. Aborn, "Low carbon martensites", *Transactions ASM* 48 (1955) 51-85.
- [20] A. Kulmburg and F. Korntheuer, *Hartereitechnische Mitteilungen HTM* (1976), 31:195.
- [21] J. Maratray and A. Poulaton, "Contribution à l'étude du Contrôle des Structures et de Leur Dureté Dans les Alliages Ferreux à Hautes Teneurs en Carbone et en Chrome" Paris: Climax Molybdenum (1977). p. 1.
- [22] P. Vaugeois, "Caractérisation du Comportement Structural d'un Acier Rapide a Fortes Teneurs en Cobalt et en Vanadium du Type Z125WKVD9.9.3.3", Thèse 3^{ème} Cycle, Université Paris-Sud, Orsay (1984) p. 20.
- [23] M. T. Freire Vieira Tratermat 86, Tomo II, Actas II Congreso Nacional de Tratamientos Térmicos, San Sebastian, Inasmet (1986) p. 48.
- [24] C. García de Andrés, J. A. Jiménez and L. F. Alvarez, "Splitting phenomena occurring in the martensitic transformation of Cr13 and CrMoV14 stainless steels in the absence of carbide precipitation", *Metallurgical Materials Transactions A* 27 (1996), 1799.
- [25] F. G. Caballero, L. F. Alvarez, C. Capdevila and C. García de Andrés, "The origin of splitting phenomena in the martensitic transformation of stainless steels", *Scripta Materialia* 49 (2003) 315-320.

-
- [26] R. L. Klueh and D. R. Harries, "High-chromium ferritic and martensitic steels for nuclear applications" ASTM International (2001).
- [27] I. V. Hagen and W. Bendick, "Creep resistant ferritic steels for power plants", Mannesmann Forschungsinstitut GmbH.
- [28] S. Morito, H. Yoshida, T. Maki and X. Huang, "Effect of block size on the strength of lath martensite in low carbon steels", *Materials Science and Engineering A* 438-440 (2006) 237-240.
- [29] R. L. Klueh, "Elevated-temperature ferritic and martensitic steels and their application to future nuclear reactors", Oak Ridge National Laboratory (2004).
- [30] F. B. Pickering and A. D. Vassiliou, "Effect of austenitizing temperature on 9Cr-1Mo steel", *Metal Technology* (1980) 409-413.
- [31] K. Maruyama, K. Sawada and J. Koike, "Strengthening mechanism of creep resistant tempered martensitic steel", *ISIJ International* 41 (2001) 641-653.
- [32] J. Hald and L. Korcakova, "Precipitate stability in creep resistant ferritic steels: experimental investigation and modeling", *ISIJ International* 43 (2003) 420-427.
- [33] H. K. D. H. Bhadeshia, "Design of ferritic creep-resistant steels", *ISIJ International* 41 (2001) 626-640.
- [34] J. Hald, "Metallurgy and creep properties of new 9-12% Cr", *Steel Research* 67 (1996) 369-374.
- [35] A. Zielinska-Lipiec, A. Czyrska-Filemonowicz, P. J. Ennis and O. Wachter, "The influence of heat treatments on the microstructure of 9% chromium steels containing tungsten", *Journal of Materials Processing Technology* 64 (1997) 397-405.
- [36] M. Yoshino, Y. Mishima, Y. Toda, H. Kushima and K. Sawada, "Phase equilibrium between austenite and MX carbonitride in a 9Cr-1Mo-V-Nb steel", *ISIJ International* 45 (2005) 107-115.
- [37] H. D. Kim and I. S. Kim, "Effect of austenitizing temperature on microstructure and mechanical properties of 12%Cr steel", *ISIJ International* 34 (1994) 198-204.
- [38] K. Kaneko, S. Matsumura, A. Sadakata, K. Fujita, W. J. Moon, S. Ozaki, N. Nishimura and Y. Tomokiyo, "Characterization of carbides at different boundaries of 9Cr-steel", *Materials Science and Engineering A* 374 (2004) 82-89.
- [39] F. Abe, T. Horiuchi, M. Taneike and K. Sawada, "Stabilization of martensitic microstructure in advanced 9Cr steel during creep at high temperature", *Materials Science and Engineering A* 378 (2004) 299-303.

-
- [40] H. Cerjak, P. Hofer and B. Schaeffernak, "The influence of microstructural aspects on the service behavior of advanced power plant steel", *ISIJ International* 39 (1999) 874-888.
- [41] K. Yamada, M. Igarashi, S. Muneki and F. Abe, "Creep properties affected by morphology of MX in high-Cr ferritic steels", *ISIJ International* 41 (2001) S116-S120.
- [42] N. Zavaleta Gutiérrez, Tesis doctoral, Instituto Sábato, UNSAM, en prensa.
- [43] S. Saroja, P. Parameswaran, M. Vijayalakshmi and V. S. Raghunathan, "Prediction of microstructural states in Cr-Mo steels using phase evolution diagrams", *Acta Metallurgica et Materialia* 43 (1995) 2985-3000.
- [44] S. Saroja, M. Vijayalakshmi and V.S. Raghunathan, "Effect of prolonged exposures of 9Cr-1Mo-0.07C steel to elevated temperatures", *Materials Transactions JIM* 34 (1993) 901-906.
- [45] R. Honeycombe and H. K. D. H. Bhadeshia, "Steel: Microstructure and properties", Butterworth Heinemann, 2000.
- [46] W. B. Jones, C. R. Hills and D. H. Polonis, "Microstructural evolution of modified 9Cr-1Mo steel", *Metallurgical Transactions 22A* (1991) 1049-1058.
- [47] V. Foldyna, A. Jakobova, V. Vodarek, and Z. Kubon, "Chromium modified steels: metallurgical understanding", *Materials for advanced power engineering, part I*, Kluwer Academic Publishers, Netherlands (1994) 453-464.
- [48] C. García de Andrés, F. G. Caballero, C. Capdevila and L. F. Álvarez, "Application of dilatometric analysis to the study of solid-solid phase transformations in steels", *Materials Characterization* 48 (2002) 101-111.
- [49] B. Ning, Y. Liu, Q. Shi, Z. Gao and L. Yang, "Effects of Austenite Stabilization on the Onset of Martensite Transformation in T91 Steel", *Materials Science and Technology* 24 (2008) 202-206 .
- [50] Hong-Seok Yang, "Low Carbon, Low-Temperature Bainite", Master Thesis, Cambridge University (2008).
- [51] N. Zavaleta Gutiérrez, M. I. Luppó, C. García de Andrés y C. A. Danón, "Influencia del estado metalúrgico inicial y las condiciones de austenizado en la distribución del tamaño de grano austenítico del acero martensítico-ferrítico T91 (9%Cr1%MoVNb)", *Anales SAM-CONAMET* (2006).
- [52] H. S. Yang and H.K.D.H. Bhadeshia, "Uncertainties in dilatometric determination of martensite start temperature", *Materials Science and Technology* 23 (2007) 556-560.
- [53] C. A. Danón and C. Servant, "Thermodynamic modelling in reduced activation steels", *ISIJ International* 45 (2005) 903-912.

-
- [54] P. Payson and C. H. Savage, "Martensite Reactions in Alloy Steels", Transactions ASM, 33 (1944) 261-275.
- [55] L. A. Carapella, "Computing A or M_s Transformation temperature on quenching from Analysis", Metal Progress 46 (1944) 108.
- [56] E. S. Rowland and S. R. Lyle, "The Application of M_s Points to Case Depth Measurement", Transactions ASM, 37 (1946) 27-47.
- [57] R. A. Grange and H. M. Stewart, "The Temperature Range of Martensite Formation", Transactions AIME, (1946) 467-490.
- [58] A. E. Nehrenberg, Discussion of Reference 18, Transactions AIME, 167 (1956) 494-498.
- [59] W. Steven and A. G. Haynes, "The Temperature of Formation of Martensite and Bainite in Low-alloy Steel", J.I.S.I., 1983 (1965) 349-359.
- [60] K. W. Andrews, "Empirical formulae for the calculation of some transformation temperatures", J.I.S.I., 203 (1965) 721-727.
- [61] Mathew Peet MAP_STEEL_MS_EMPIRICAL,
<http://www.msm.cam.ac.uk/map/steel/programs/ms-empirical.html>
- [62] A. García-Junceda, C. Capdevila, F. G. Caballero and C. García de Andrés, "Analysis of the Effect of Alloying Elements on the Martensite-start Temperature of the Steels", Scripta Materialia 58 (2008) 134-137.
- [63] C. Capdevila, F. G. Caballero, C. Garcia de Andres and David MacKay
 MAP_STEEL_MS_TEMPERATURE
<http://www.msm.cam.ac.uk/map/steel/programs/MS.neural.htm>.
- [64] M. Yoshino, Y. Mishima, Y. Toda, H. Kushima, K. Sawada and K. Kimura, "Phase Equilibrium between austenite and MX carbonitride in a 9Cr-1Mo-V-Nb Steel", ISIJ International, Vol. 45 (2005), p. 107-115.
- [65] D. V. Shtansky, K. Nakai and Y. Ohmori, "Formation of austenite and dissolution of carbides in Fe-8.2Cr-C alloys", Z. Metallkd. 90 (1999) 25-37.
- [66] C. García de Andrés, G. Caruana and L. F. Alvarez, "Control of M₂₃C₆ carbides in 0.45C–13Cr martensitic stainless steel by means of three representative heat treatment parameters", Materials Science and Engineering A241 (1998) 211–215.
- [67] V. Gaffard, A. F. Gourgues-Lorenzon and J. Besson, "High temperatura creep flow and damage properties of the weakest area of 9Cr1Mo-NbV martensitic steel weldments", ISIJ International, 45 (2005), 1915-1924.

-
- [68] Y. Saito, A. Matsuzaki and C. Shiga, "Computer Simulation of Microstructural Evolution in Cr-Mo Steels during Heat Treatment", Proceedings of the 8th International Conference on Heat Treatment of Materials (1992), p.573-576, Kyoto, Japan.
- [69] P. Malecki and E. W. Langer, "Dissolution of cementite with alloying elements in austenite", Scandinavian Journal of Metallurgy 19 (1990) 182-186.

Apéndice 1: Cortes isotérmicos para las temperaturas de interrupción de austenizado ensayadas (acero T91)

A.1.1 Temperatura de interrupción del austenizado: 860°C

Para la temperatura de interrupción de 860 °C, los cálculos termodinámicos indican la presencia de los campos de fases que se ven en la Figura A1.a. Se observa que para bajas concentraciones de carbono una de las fases termodinámicamente estables es la ferrita. A su vez en el extremo derecho superior se puede apreciar que una de las fases estables es el carburo de tipo $M_{23}C_6$. La cruz indica la composición del acero T91.

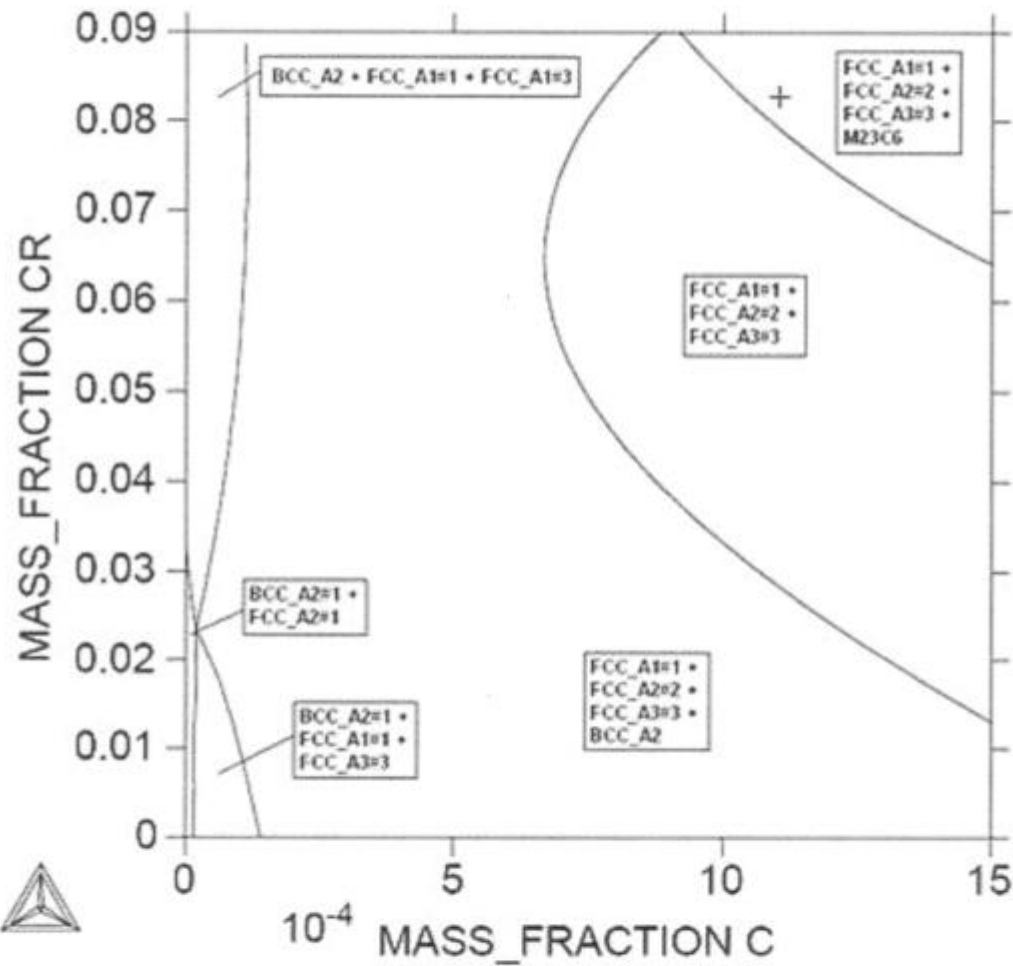


Figura A1.a Corte isotérmico para la temperatura 860°C.

A.1.2 Temperatura de interrupción del austenizado: 870°C

Cuando aumentamos la temperatura de interrupción del austenizado a 870 °C podemos observar que los cálculos indican un corrimiento del campo que contiene a la fase $M_{23}C_6$ hacia la derecha (mayores concentraciones en C y Cr). A su vez el campo que contiene las tres fases FCC aumenta su rango de composiciones. Los campos de fases que se ubican sobre la izquierda del diagrama no presentan mayores modificaciones.

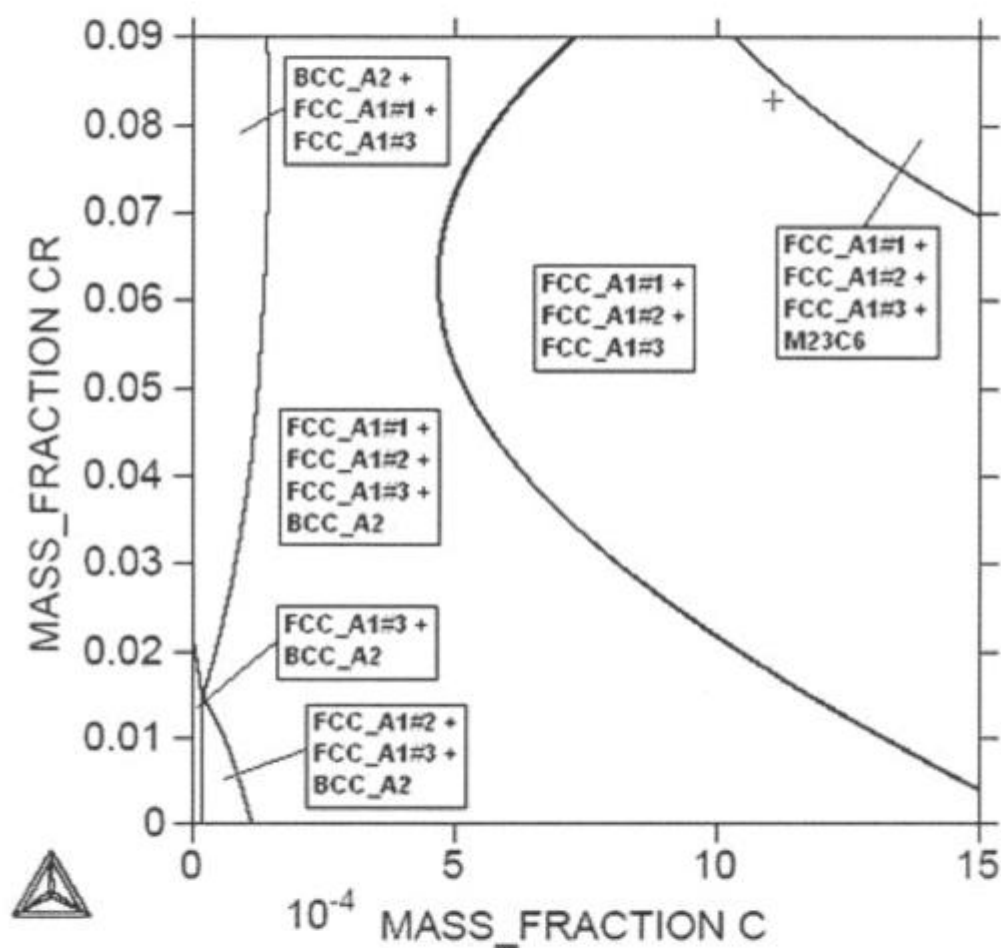


Figura A1.b Corte isotérmico para la temperatura 870°C.

A.1.3 Temperatura de interrupción del austenizado: 890°C

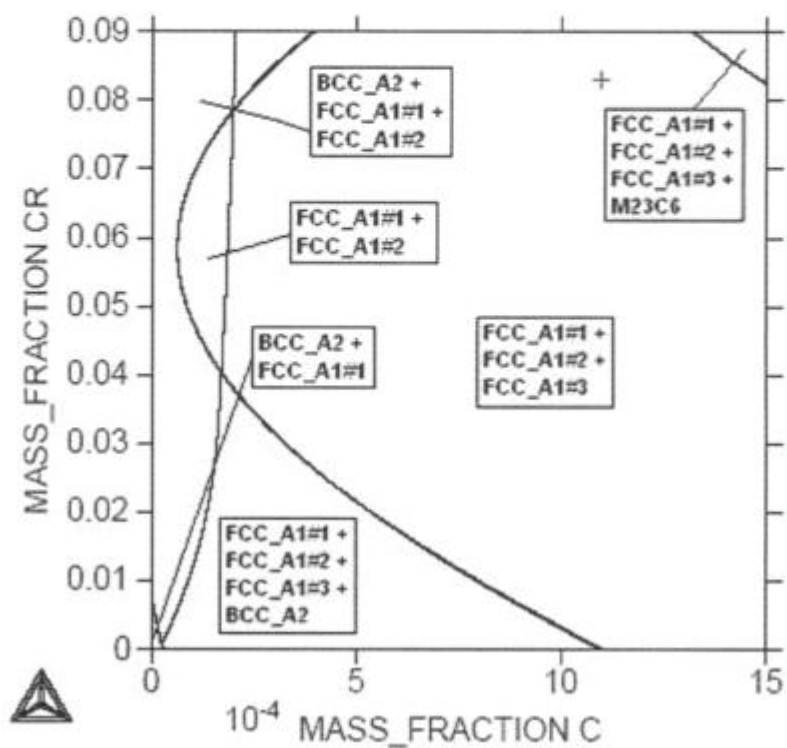


Figura A1.c Corte isotérmico para la temperatura 890°C.

A.1.4 Temperatura de interrupción del austenizado: 915°C

A partir de esta temperatura de interrupción y en los rangos de composiciones considerados, los cálculos termodinámicos indican la presencia de cuatro campos de fases (Figura A1.d).

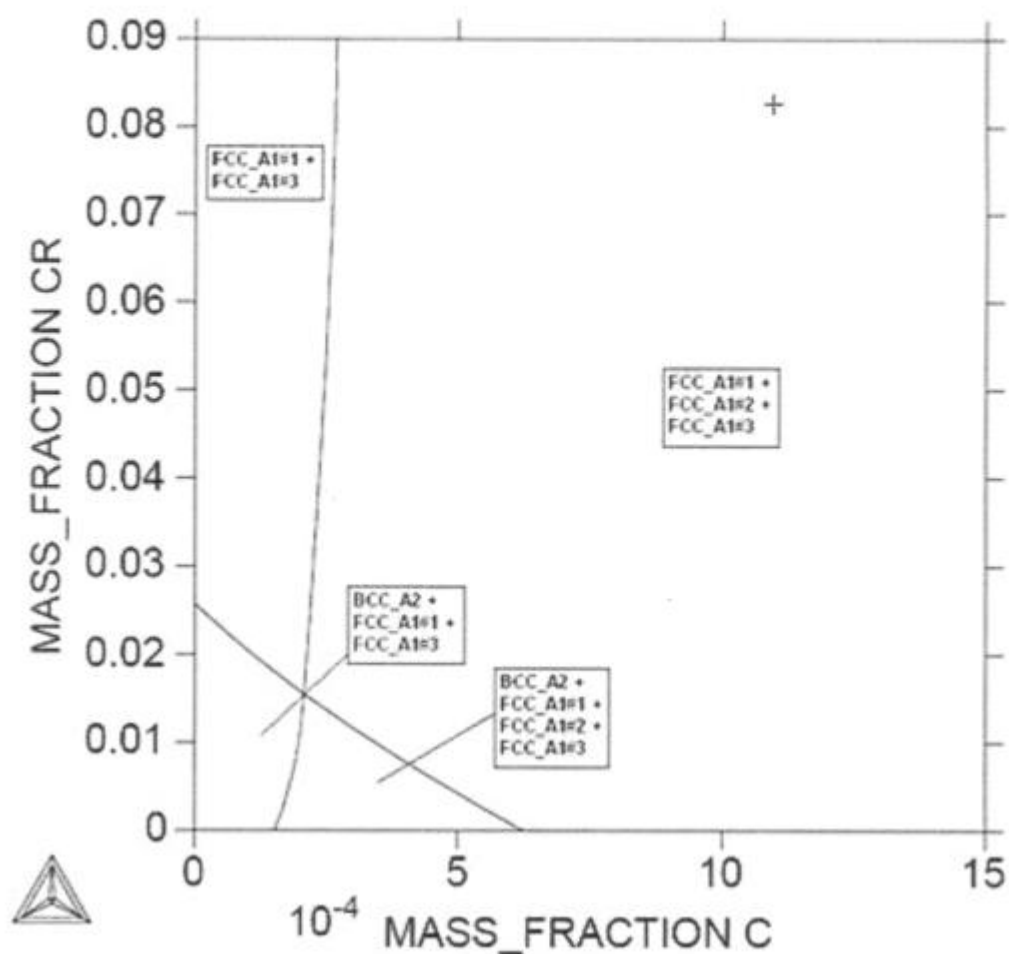


Figura A1.d Corte isotérmico para la temperatura 915°C.

A.1.5 Temperatura de interrupción del austenizado: 935°C

A medida que aumenta la temperatura de interrupción del austenizado hasta 935°C, se observa que va disminuyendo el campo que contiene las tres fases FCC presentes más la ferrita. Si seguimos aumentando la temperatura de interrupción del ciclo térmico, los campos que contiene a la ferrita (BCC) irán disminuyendo su área.

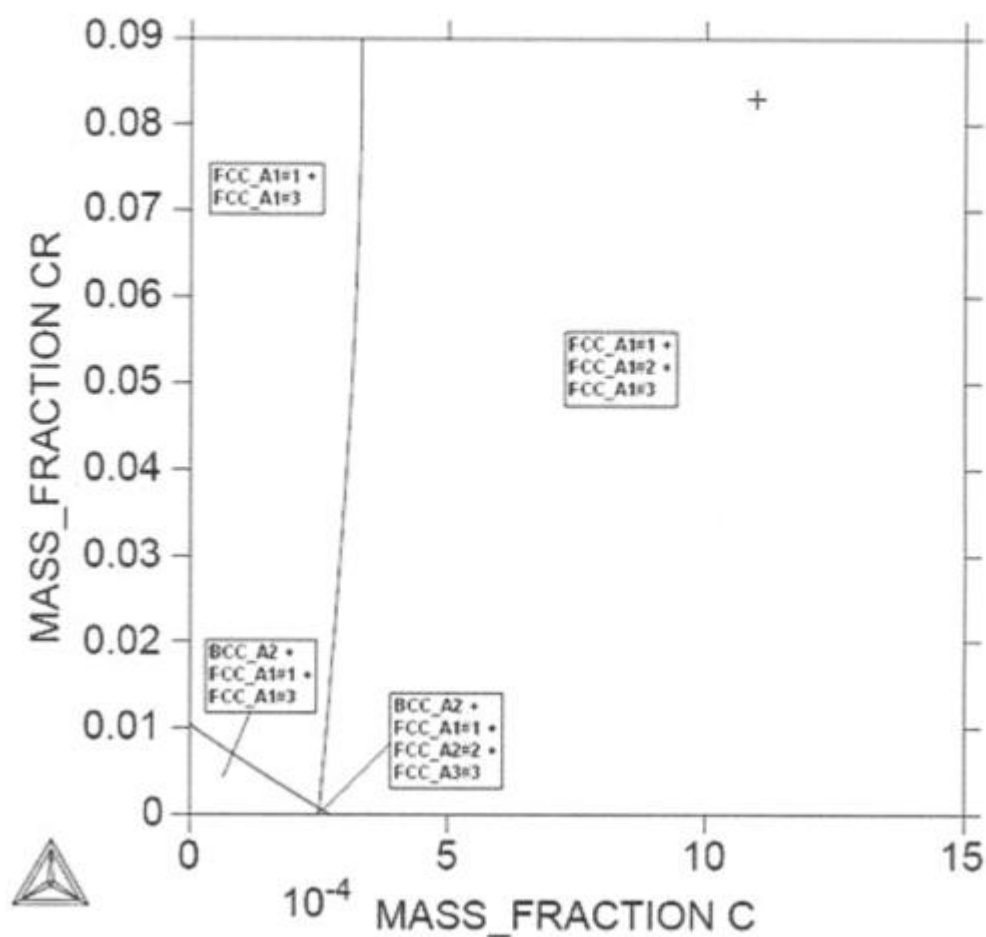


Figura A1.e Corte isotérmico para la temperatura 935°C.

A.1.6 Temperatura de interrupción del austenizado: 970°C

Al alcanzarse una temperatura de interrupción suficientemente alta, toda la ferrita o la martensita revenida transformarán a austenita más carburos o carbonitruros.

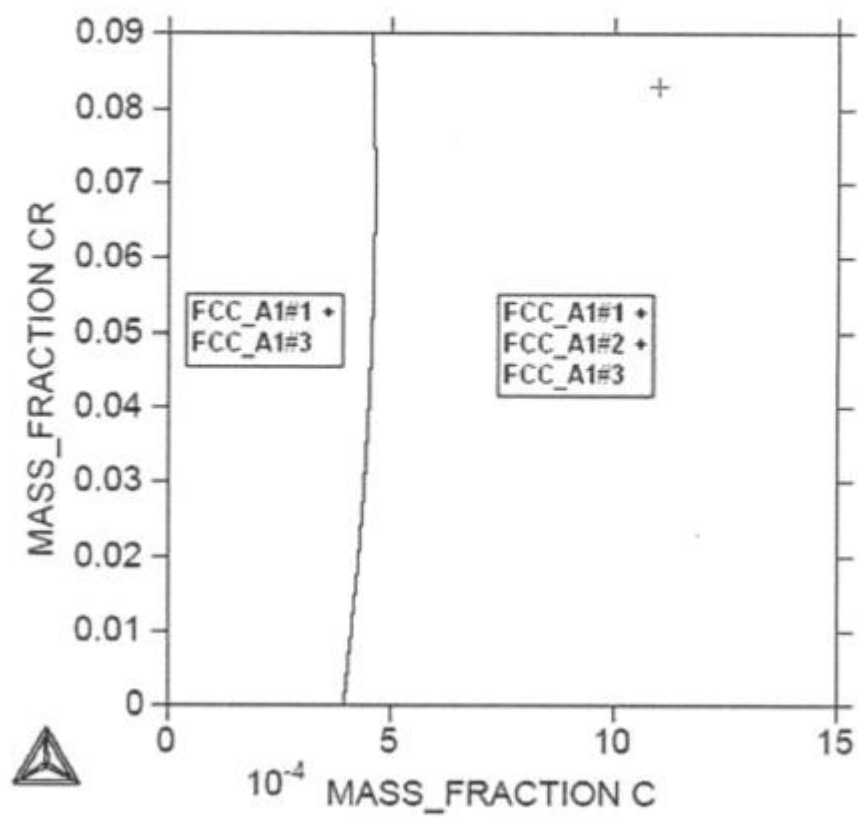


Figura A1.f Corte isotérmico para la temperatura 970°C.

Apéndice 2: Traducción del programa de cálculo empírico de la temperatura Ms al lenguaje Matlab

```
function MsEmpirical

    Msf=32;
    MsC=0;

    fprintf('Enter Composition in weight percent to predict Martensite
    start temperature\n\n');

    Cwt=getComposition('Carbon');
    Siwt=getComposition('Silicon');
    Mnwt=getComposition('Manganese');
    Niwt=getComposition('Nickel');
    Mowt=getComposition('Molybdenum');
    Crwt=getComposition('Chromium');
    Cowt=getComposition('Cobalt');
    Wwt=getComposition('Tungsten');

    fprintf('\n\n');

    Msf=PaysonSavagel944(Cwt, Mnwt, Crwt, Niwt, Siwt, Mowt, Wwt);
    fprintf('Payson and Savage 1944 \t\t %f F %f
    C\n',Msf,convtemp(Msf,'F','C'));

    Msf=Carapella1944(Cwt, Mnwt, Siwt, Niwt, Crwt, Mowt, Wwt, Cowt);
    fprintf('Carapella 1944\t\t\t %f F %f
    C\n',Msf,convtemp(Msf,'F','C'));

    Msf=RowlandLyle1946(Cwt, Mnwt, Crwt, Niwt, Siwt, Mowt, Wwt);
    fprintf('Rowland and Lyle 1946\t\t %f F %f
    C\n',Msf,convtemp(Msf,'F','C'));

    Msf=GrangeStewart1946(Cwt, Mnwt, Crwt, Niwt, Mowt);
    fprintf('Grange and Stewart 1946\t\t %f F %f
    C\n',Msf,convtemp(Msf,'F','C'));

    Msf=Nehrenberg1946(Cwt, Mnwt, Crwt, Niwt, Siwt, Mowt);
    fprintf('Nehrenberg 1946\t\t\t %f F %f
    C\n',Msf,convtemp(Msf,'F','C'));

    MsC=StevenHaynes1956(Cwt, Mnwt, Crwt, Niwt, Mowt);
    fprintf('Steven and Haynes 1956\t\t %f F %f
    C\n',convtemp(MsC,'C','F'),MsC);

    MsC=Andrews1965a(Cwt, Mnwt, Crwt, Niwt, Mowt);
    fprintf('Andrews 1965(a)\t\t\t %f F %f
    C\n',convtemp(MsC,'C','F'),MsC);

    MsC=Andrews1965b(Cwt, Mnwt, Crwt, Niwt, Mowt);
    fprintf('Andrews 1965(b)\t\t\t %f F %f
    C\n\n',convtemp(MsC,'C','F'),MsC);

end
```

```
function out = PaysonSavagel944(Cwt, Mnwt, Crwt, Niwt, Siwt, Mowt, Wwt)
```

```
    MSF=930.0-570.0*Cwt-60.0*Mnwt-50.0*Crwt-30.0*Niwt-20.0*Siwt-20.0*Mowt-20.0*Wwt;
    out = MSF;
```

```
end
```

```
function out = Carapella1944(Cwt, Mnwt, Siwt, Niwt, Crwt, Mowt, Wwt, Cowt)
```

```
    MSF=925.0*(1-0.62*Cwt)*(1-0.092*Mnwt)*(1-0.033*Siwt)*(1-0.045*Niwt)*(1-0.07*Crwt)*(1-0.029*Mowt)*(1-0.018*Wwt)*(1+0.12*Cwt);
    out = MSF;
```

```
end
```

```
function out = RowlandLyle1946(Cwt, Mnwt, Crwt, Niwt, Siwt, Mowt, Wwt)
```

```
    MSF=930-600.0*Cwt-60.0*Mnwt-50.0*Crwt-30.0*Niwt-20.0*Siwt-20.0*Mowt-20.0*Wwt;
    out = MSF;
```

```
end
```

```
function out = GrangeStewart1946(Cwt, Mnwt, Crwt, Niwt, Mowt)
```

```
    MSF=1000-650.0*Cwt-70.0*Mnwt-70.0*Crwt-35.0*Niwt-50.0*Mowt;
    out = MSF;
```

```
end
```

```
function out = Nehrenberg1946(Cwt, Mnwt, Crwt, Niwt, Siwt, Mowt)
```

```
    MSF=930.0-540.0*Cwt-60.0*Mnwt-40.0*Crwt-30.0*Niwt-20.0*Siwt-20.0*Mowt;
    out = MSF;
```

```
end
```

```
function out = StevenHaynes1956(Cwt, Mnwt, Crwt, Niwt, Mowt)
```

```
    MSC=561-474.0*Cwt-33.0*Mnwt-17.0*Crwt-17.0*Niwt-21.0*Mowt;
    out = MSC;
```

```
end
```

```
function out = Andrews1965a(Cwt, Mnwt, Crwt, Niwt, Mowt)
```

```
    MSC=539.0-423.0*Cwt-30.4*Mnwt-12.1*Crwt-17.7*Niwt-7.5*Mowt;
    out = MSC;
```

```
end
```

```

function out = Andrews1965b(Cwt, Niwt, Crwt, Mowt, Mnwt)

    MSC=512.0 -453.0*Cwt -16.9*Niwt+15.0*Crwt-9.50*Mowt+217*Cwt*Cwt
    -71.5*Cwt*Mnwt-67.6*Cwt*Crwt;
    out = MSC;

end

function out = getComposition(str)

    out = input(strcat(str, ' content: '));

end

```