

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

**Estudio del proceso de crecimiento heterogéneo de grano
austenítico en aceros martensíticos 9 % Cromo (*)**

por Mag. Nilthon Emerson Zavaleta Gutierrez

**Directores
Claudio Ariel Danon
María Inés Luppó**

(*) Tesis para optar al título de *Doctor En Ciencia y Tecnología, mención Materiales*

República Argentina

2010

Dedicatoria

Esta Tesis está dedicada a la memoria de mi padre Heraldo Zavaleta, mi madre Dora Gutierrez y mi hermano Jhon Heraldo Zavaleta Gutierrez. Asimismo a las personas que más quiero mi esposa Rossana, mis hermanos Jhony, Lileth, Francisca y Hammer, y mis sobrinos Gabriel, Paulo, Marcio, Kimberly, Rodrigo y Heraldo.

Agradecimiento

En primer lugar quiero expresar mi agradecimiento a mis directores Dr. Claudio Ariel Danón y Dra. María Inés Luppo, por sus enseñanzas, por su gran apoyo, por su tolerancia y confianza en mí, y por todos lo vivido juntos durante el desarrollo y elaboración de esta Tesis Doctoral. Por todo muchas gracias Ariel y Mil.

Expreso de manera especial mi gratitud a Dr. Hernán De Cicco por su amistad, confianza, y hospitalidad, por estar siempre ahí en los momentos que flaqueaba, por estar dispuesto a escuchar, y por su gran apoyo en la realización de los ensayos de creep. Por todo gracias amigo.

Al Dr. Carlos García de Andrés, Jefe del Grupo Materialia, perteneciente al Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas, CSIC, Madrid, España, por la realización de los ensayos de dilatometría y por su generosidad académica en la discusión de dichos ensayos que constituyen gran parte de este estudio.

A la Ing. Teresa Pérez, Jefa del Dpto. de Materiales y Corrosión del CINI, y al personal de apoyo técnico de la máquina de Gleeble que permitieron la realización de este tipo de ensayo.

A la Siderúrgica Vallourec & Mannesmann de Francia y en particular al Ing. Carine Zakine, por el apoyo con el material de estudio y el soporte financiero para mi tercer año de estudio doctoral.

A la Lic. Julieta Marreros del Dpto. Combustible Nuclear de CNEA, por la realización de los ensayos de espectrometría de emisión con fuente de plasma.

A la Dra. Patricia Bozzano, Adriana Domínguez y Gonzalo Zbihlei, del Grupo de Microscopía Electrónica de CNEA, por las facilidades prestadas en el uso de los equipos de Microscopía Electrónica.

A Ramón Castillo y Ricardo Montero, por todo su apoyo en la preparación de las muestras metalográficas de este estudio.

Al Sr. Oscar Carpineta (†) por su apoyo en la fabricación de las distintas probetas usadas en este estudio. Que Dios lo tenga en su gloria.

Finalmente, un agradecimiento diferenciado para mi esposa Rossana, aliada incondicional, que me permitió robarle su espacio para que yo pudiera desarrollar y culminar esta tesis.

Publicaciones y presentaciones en congresos emanadas de los trabajos realizados para la Tesis

1. 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 Applications of High Strength Steel. Buenos Aires, 2008. The Minerals, Metals & Materials Society, ISBN: 978-0-87339-729-2, p. 319-330.
2. N. Zavaleta Gutiérrez, M. I. Luppo, C. A. Danón, "Heterogeneous austenite grain growth in ASTM A213-T91 steel". The Iron and Steel Institute of Japan International, vol. 47, 2007, pp. 1178-1187.
3. N. Zavaleta Gutiérrez, C. A. Danón, M. I. Luppo. "Evolution of (V,Nb:C,N) complex precipitates during long-term tempering in ASTM A213 T91 steels" 9th Inter-American Congress of Electron Microscopy. Cusco, 2007. Acta Microscopica Vol. 16, No 1-2 (supp. B) 2007.
4. N. Zavaleta Gutiérrez, M. I. Luppo, C. A. Danón "Evolución de los precipitados de niobio y vanadio y precipitados complejos Nb-V durante el revenido a 780°C de acero martensítico-ferrítico T91 (9%Cr-1%Mo-V-Nb). Jornadas SAM-CONAMET, San Nicolás, (2007).
5. N. Zavaleta Gutiérrez, C. A. Danón y M. I. Luppo "Crecimiento heterogéneo de grano austenítico en un acero martensítico-ferrítico T91 (9%Cr-1%Mo-V-Nb). Jornadas SAM-CONAMET, San Nicolás, (2007).
6. N. Zavaleta Gutiérrez y H. De Cicco. "Influencia del tiempo de revenido a 780°C en la resistencia al creep en un acero martensítico-ferrítico T91 (9%Cr-1%Mo-V-Nb). Jornadas SAM-CONAMET, San Nicolás, (2007).
7. N. Zavaleta Gutiérrez, M. I. Luppo, C. García de Andrés, C. A. Danón, "Influencia del estado metalúrgico inicial y las condiciones de austenizado en la distribución de tamaño de grano austenítico del acero martensítico-ferrítico T91 (9%Cr-1%Mo-V-Nb), a ser presentado en las Jornadas SAM-CONAMET, Santiago de Chile, (2006).
8. H. De Cicco, N. Zavaleta Gutiérrez, J. Marrero, M. I. Luppo, C. A. Danón: "Influencia de la evolución microestructural durante el revenido a 780 °C en la resistencia al creep del acero martensítico-ferrítico T91 (9%Cr-1%Mo-V-Nb)", Jornadas SAM-CONAMET, Santiago de Chile, (2006).
9. N. Zavaleta Gutiérrez, J. Marrero, M. I. Luppo, C. A. Danón, "Aspectos del proceso de revenido del acero martensítico T91 (9Cr1Mo)", Jornadas SAM-CONAMET-MEMAT 2005, Mar del Plata, (2005).

Resumen

En la presente Tesis se aborda el estudio de aspectos seleccionados de los procesos de austenizado y revenido en un acero comercial ASTM A213 grado T91. El objetivo común de los experimentos realizados fue la determinación de las condiciones en las que es posible observar un crecimiento heterogéneo de grano austenítico luego del mantenimiento en el campo austenítico. El primer paso propuesto fue el estudio de la influencia acoplada de la velocidad de calentamiento a la austenita y del estado metalúrgico inicial del material en la distribución de tamaño de grano austenítico desarrollada durante el mantenimiento ulterior en austenita, a temperatura y tiempo fijos. A tal efecto se diseñaron ciclos térmicos de dos etapas: revenidos de duración creciente a la temperatura de revenido en fábrica (780 °C) seguidos por un austenizado a 1050 °C por 30 minutos. Los ciclos térmicos se llevaron a cabo en un dilatómetro de alta velocidad y alta resolución, y las velocidades de calentamiento empleadas fueron 1, 30 y 50 °C/s. En el caso de la velocidad de calentamiento de 1 °C/s, sólo se obtuvieron distribuciones de tamaño de grano austenítico homogéneas. Por el contrario, para las velocidades de calentamiento de 30 y 50 °C/s, se observó crecimiento de grano heterogéneo hasta 3 horas y 6 horas de revenido previo respectivamente. Para tiempos mayores de revenido previo se observó crecimiento de grano homogéneo a dichas velocidades.

En relación con la primera etapa de los ciclos térmicos mencionados se llevó a cabo un estudio separado de la evolución del tamaño y la composición química de los precipitados de segunda fase durante el tratamiento a 780 °C, como también del impacto de dicha evolución en las propiedades al creep. En el transcurso del mismo se corroboraron resultados obtenidos previamente para aleaciones experimentales relativos a la evolución de los tenores de Nb y V en solución sólida durante el revenido. Se encontraron picos de contenido de dichos aleantes a 5 y 5.5 horas de tratamiento, respectivamente. Se propuso un mecanismo de explicación del fenómeno basado en el concepto de radio crítico de una distribución de tamaños de partículas. La velocidad de creep, estudiada en función del tiempo de tratamiento previo, alcanzó valores máximos en un intervalo de tiempos coincidente con el de los picos observados de Nb y V en solución sólida.

Finalmente, se propuso un estudio de la evolución del tamaño de grano austenítico durante el austenizado a 1060 °C y 1080 °C, variando ahora el tiempo de mantenimiento en austenita y utilizando dos valores significativamente distintos de velocidad de calentamiento, a saber, 1 y 50 °C/s. Este conjunto de experiencias se llevó a cabo en una máquina de Gleeble,

también munida de un cabezal dilatométrico. La distribución de tamaño de grano austenítico desarrollada al cabo de 30 minutos de permanencia a 1060 y 1080 °C resultó ser heterogénea para los dos valores de velocidad de calentamiento ensayados y el mencionado crecimiento heterogéneo se inició entre 1 y 15 minutos de permanencia en austenita. Se asumió una característica bimodal para las distribuciones de tamaño de partículas de segunda fase obtenidas en todas las condiciones de austenizado y se determinó la evolución de dichas distribuciones con el tiempo de mantenimiento en austenita.

Introducción	1
CAPÍTULO 1	
Revisión bibliográfica	
1.1 Investigación y desarrollo de los aceros ferríticos 9-12% Cr	8
1.2 Metalurgia física de los aceros para plantas de potencia	9
1.2.1 Sistema Fe-Cr-C	9
1.2.2 Transformaciones en calentamiento continuo al campo austenítico	11
1.2.2.1 Consideraciones generales	11
1.2.2.2 Transformación isotérmica a la austenita	12
1.2.2.3 Transformación a la austenita en calentamiento continuo	14
1.2.2.3.1 Influencia de la velocidad de calentamiento a la austenita en las temperaturas de transformación A_{c1} y A_{c3}	15
1.2.2.3.2 Influencia de la velocidad de calentamiento a la austenita en el crecimiento ulterior de grano austenítico	16
1.2.3 Evolución microestructural durante el tratamiento térmico de los aceros ferríticos 9-12% Cr	17
1.2.4 Precipitación de partículas de segunda fase durante el tratamiento térmico de los aceros ferríticos 9-12% Cr	19
1.2.4.1 M_3C	21
1.2.4.2 M_2X	21
1.2.4.3 M_7C_3	22
1.2.4.4 $M_{23}C_6$	22
1.2.4.5 MX	22
1.2.5 Tratamiento térmico comercial de los aceros 9-12% Cr	24
1.2.6 Precipitación de partículas de segunda fase bajo condiciones de creep o de servicio de los aceros ferríticos 9-12%Cr	25
1.2.6.1 Fase de Laves	26
1.2.7 Solubilidad y producto de solubilidad de los precipitados MX	26
1.2.7.1 Producto de solubilidad de precipitados MX en austenita para aceros microaleados y aceros de alto Cr	26
1.3 Crecimiento de grano austenítico en aceros	29
1.3.1 Modelo de Zener sobre el crecimiento de granos en presencia de	

partículas de segunda fase	30
1.3.2 Modelos para el crecimiento normal y anormal de grano	32
1.3.2.1 Modelo de Hillert	32
1.3.2.2 Modelo de Gladman	34
1.3.2.3 Modelo de Ríos	35
1.3.3 Distribución de tamaño de grano austenítico	37
Referencias	39

CAPÍTULO 2

Parte experimental

2.1 Material y maquinado de muestras	45
2.2 Tratamientos y ciclos térmicos efectuados	46
2.2.1 Tratamientos térmicos a 780 °C (temperatura de revenido industrial)	46
2.2.2 Ensayos en la máquina Gleeble 3500	46
2.2.2.1 Descripción general del equipo	46
2.2.2.2 Distribución de temperaturas en la probeta Gleeble	47
2.2.2.3 Ciclos térmicos aplicados a las probetas en la máquina de Gleeble	48
2.2.3 Ensayos en el dilatómetro Adamel DT1000	49
2.2.3.1 Descripción general del equipo	49
2.2.3.2 Ciclos térmicos aplicados a las probetas en el dilatómetro DT1000	50
2.3 Estudio de la influencia del tiempo de revenido a 780 °C sobre la resistencia al creep del acero ASTM A213 Grado T91.	51
2.4 Caracterización por microscopía de las muestras provenientes de tratamientos y ciclos térmicos	52
2.4.1 Microscopía óptica	52
2.4.1.1 Muestras correspondientes a tratamientos térmicos a 780 °C	52
2.4.1.2 Muestras correspondientes a los estudios de tamaño de grano austenítico (ciclos térmicos Gleeble y DT1000)	52
2.4.2 Microscopía electrónica de barrido	53
2.4.3 Microscopía electrónica de transmisión	53
2.4.3.1 Preparación de láminas delgadas	54
2.4.3.2 Preparación de réplicas extractivas	54
2.4.3.3 Determinaciones efectuadas sobre las láminas delgadas	55
2.4.3.4 Determinaciones efectuadas sobre las réplicas extractivas	55
2.5 Estudios de Difracción de rayos X	55

2.5.1	Preparación de muestras	55
2.5.2	Experiencias de difracción	56
2.6	Espectrometría de emisión con fuente de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES)	56
2.6.1	Descripción general de la técnica	56
2.6.2	Determinaciones efectuadas	58
	Referencias	58

CAPÍTULO 3

Estabilidad de las fases precipitadas en el acero Grado T91 durante revenidos prolongados

3.1	Caracterización metalúrgica del acero ASTM A213 Grado T91 en condición de suministro	60
3.1.1	Precipitados en la condición de suministro del acero Grado T91	61
3.1.1.1	Fase $M_{23}C_6$	62
3.1.1.2	Fase MX	64
3.2	Aspectos cualitativos de la evolución de las fases precipitadas durante el tratamiento térmico a 780 °C del acero ASTM A213 Grado T91	72
3.2.1	Análisis del contenido de Nb y V en solución sólida en muestras con diferentes tiempos de tratamiento térmico a 780 °C	72
3.2.2	Evolución de las fases precipitadas en el acero T91 a 780 °C: estudio por microscopía electrónica de transmisión	74
3.2.2.1	Evolución de la microestructura durante el tratamiento a 780 °C	74
3.2.2.2	Evolución de los precipitados durante el tratamiento térmico a 780 °C	75
3.2.2.2.1	$M_{23}C_6$	75
3.2.2.2.2	MX Tipo I	75
3.2.2.2.3	MX Tipo II	77
3.2.2.2.4	MX Tipo III	80
3.2.2.2.4.1	Evolución morfológica	80
3.2.2.2.4.2	Evolución del tamaño	82
3.2.3	Identificación de las fases precipitadas durante el tratamiento térmico a 780 °C mediante difracción de rayos X	84
3.3	Ensayos de creep en muestras con tratamiento térmico previo a 780 °C	87
3.4	Discusión	88
3.4.1	Contenidos de Nb y V en solución sólida: comparación con resultados	

anteriores	89
3.4.2 Evolución de fases precipitadas durante el revenido del acero T91	91
3.4.2.1 Composición de las fases precipitadas y equilibrio termodinámico	91
3.4.2.1.1 Fase $M_{23}C_6$	91
3.4.2.1.2 Fases MX	93
3.4.2.1.2.1 Fase Nb(C,N)	93
3.4.2.1.2.2 Fase V(N,C)	93
3.4.2.1.3 Resumen y comparación con cálculos efectuados con Thermocalc	94
3.4.2.1.4 Consideraciones sobre el estado de equilibrio a 780 °C	95
3.4.2.1.5 Observaciones adicionales sobre los precipitados Tipo III (“wings”)	96
3.4.2.2 Evolución del tamaño de las fases precipitadas durante el revenido	97
3.4.2.2.1 Tamaño promedio de las fases precipitadas en el estado de suministro	97
3.4.2.2.2 Nucleación y crecimiento convencionales de las fases precipitadas durante el revenido	98
3.4.2.2.3 La posibilidad de engrosamiento con nucleación o disolución simultáneas: variación de los contenidos de Nb y V y etapas del proceso de precipitación.	99
3.4.2.2.4 Evolución de los precipitados complejos de Tipo III	102
3.4.3 Consecuencias para el comportamiento al creep	104
Referencias	105

CAPÍTULO 4

Crecimiento de grano austenítico y evolución de los precipitados durante los ensayos de austenizado en el dilatómetro Adamel Lhomargy DT1000

4.1 Distribuciones de tamaño de grano austenítico	108
4.1.1 Introducción	108
4.1.2 Acero ASTM A213 T91	109
4.1.3 Acero ASTM A213 T9	117
4.2 Caracterización de las distribuciones de tamaño de grano austenítico	121
4.2.1 Tamaño de clase y tamaño de clase óptimo de un histograma	121
4.2.2 Uso del tamaño de grano ASTM en los histogramas de tamaño de grano	124
4.3 Composición química de las fases precipitadas luego de los ciclos térmicos	130

4.4	Tamaño de las fases precipitadas luego de los ciclos térmicos	132
4.5	Estudio dilatométrico del ciclo térmico de dos etapas	133
4.5.1	Respuesta dilatométrica durante el mantenimiento isotérmico a 780 °C	133
4.5.2	Respuesta dilatométrica durante el calentamiento a la austenita	135
4.5.2.1	Estado metalúrgico inicial fijo y velocidad de calentamiento variable - Accros T9 y T91	135
4.5.2.2	Velocidad de calentamiento fija y estado metalúrgico inicial variable – Acero T91	135
4.5.2.3	Velocidad de calentamiento fija y estado metalúrgico inicial variable – Acero T9	138
4.6	Discusión	139
4.6.1	Introducción	139
4.6.2	Identidad química de las fases precipitadas al cabo del tratamiento a 1050 °C	140
4.6.3	Efecto de los parámetros de ciclo térmico sobre la distribución de tamaño de grano austenítico	141
4.6.3.1	Generalidades	141
4.6.3.2	Efecto de la velocidad de calentamiento a la austenita y el estado metalúrgico inicial sobre la temperatura de engrosamiento de grano	144
4.6.3.3	Partículas de segunda fase y fuerza de anclaje	145
4.6.3.3.1	Modelo de equilibrio estático de Zener-Gladman: tamaño crítico de las partículas que anclan	145
4.6.3.3.2	Modelos dinámicos de anclaje: posible influencia de la velocidad de calentamiento	146
4.6.4	Efecto de la velocidad de calentamiento a la austenita y el estado metalúrgico inicial sobre el comportamiento en transformación	148
4.6.4.1	Efecto sobre la disolución de carburos $M_{23}C_6$	148
4.6.4.2	Efecto sobre la transformación de fase martensita revenida → austenita	149
	Referencias	153

CAPÍTULO 5

Crecimiento de grano austenítico y evolución de precipitados durante los ensayos de austenizado realizados en la máquina Gleeble 3500

5.1	Crecimiento del grano austenítico y distribución de tamaño de grano austenítico en el acero Grado T91	155
5.2	Precipitados en la condición de austenizado y templado	161

5.2.1	Fases de tipo MX	165
5.2.2	Distribución del tamaño de partícula y composición química de los precipitados MX	166
5.2.3	Fases de tipo M_3C	171
5.3	Cálculo de la fracción en volumen de los precipitados	172
5.4	Curvas dilatométricas	175
5.5	Discusión	177
5.5.1	Evolución de los precipitados durante la austenización	178
5.5.1.1	Precipitados de tipo MX: composición química	178
5.5.1.2	Precipitados de tipo MX: tamaño y fracción en volumen	179
5.5.1.3	Presencia de precipitados de tipo M_3C	180
5.5.2	Tamaño de los precipitados y tamaño de grano de la austenita	180
5.5.2.1	Modelo de Gladman	180
5.5.2.2	Modificación del modelo de Gladman: distribución de tamaños de partículas que anclan	183
5.6	Tamaño de grano de austenita y velocidad de calentamiento: comparación con resultados obtenidos en ensayos con el dilatómetro DT1000	191
5.7	Comportamiento de la temperatura M_s en función del tiempo de austenizado	193
	Referencias	195
	Conclusiones Generales	197
	Líneas futuras de trabajo	202
	Apéndice	203

Introducción

1. Consideraciones generales

La búsqueda del mejoramiento en la eficiencia y la reducción de emisiones en plantas de potencia generadoras de energía ha conducido al diseño de sistemas que utilizan temperaturas de trabajo y presiones de vapor cada vez más altas. Este corrimiento hacia las altas temperaturas requiere el uso de materiales con resistencia, propiedades al creep y estabilidad metalúrgica apropiadas a la temperatura de servicio de la unidad, para prevenir fallas catastróficas por mecanismos de degradación de largo plazo.

Los aceros martensíticos-ferríticos 9% Cr 1% Mo han sido largamente empleados en la fabricación de componentes de centrales térmicas, calderas, intercambiadores de calor, cañerías y tuberías, etc., debido a que poseen una excelente combinación de propiedades como resistencia al creep, tenacidad y resistencia a la oxidación a alta temperatura. El mejoramiento continuo de las propiedades de materiales 9% Cr en las últimas décadas ha permitido un incremento sustancial de sus prestaciones: aumento de las temperaturas de servicio -con el consiguiente aumento de la eficiencia- y obtención de valores cada vez más importantes de resistencia a la ruptura. Desde el punto de vista ambiental, el aumento de la eficiencia implica también una reducción de las emisiones de CO₂.

Entre los aceros más estudiados dentro de esta familia de materiales cabe destacar los grados P91 (norma ASTM A213 para cañerías y cabezales) y T91 (norma ASTM A213 para tubos de sobrecalentadores). Estos grados contienen 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 la República Argentina y otros países de América Latina, 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. Por su parte, 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. Desde el punto de vista de la fabricación, 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

680-780 °C (la elección precisa de la temperatura de revenido depende de la aplicación) y enfriado al aire.

En el ámbito de la generación de energía por medios nucleares, los aceros grado T91 son candidatos firmes para la fabricación de componentes en reactores avanzados de fisión; además, en los últimos 15 años se han desarrollado los así llamados aceros de baja activación (materiales de tipo T91 en los que el Mo ha sido reemplazado por el W y el Nb por el Ta) para aplicaciones en reactores de fusión nuclear. El análisis de falla o la evaluación de aspectos de la vida residual de componentes de estos materiales son, pues, de creciente interés presente y potencial y requieren la obtención de información pormenorizada sobre la base del estudio de la metalurgia física de los mismos.

Uno de los ítems 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].

Asimismo, la determinación de las propiedades de tracción constituye un punto indispensable para caracterizar mecánicamente el material. Aún cuando los aceros 9 % Cr se usen a altas temperaturas y el diseño y cálculo de los componentes que se construyen con ellos se base fundamentalmente en las propiedades de resistencia al creep o ruptura por creep, la comercialización de estos aceros se basa en especificaciones estándar que incluyen propiedades de tracción básicas. Estas propiedades son en general un indicativo de que el material ha sido correctamente tratado durante todas las etapas de su fabricación.

2. Introducción temática a los Capítulos de la presente Tesis

2.1 La estabilidad de fases precipitadas durante el revenido y el envejecimiento

El proceso de revenido de aceros templados 9 % Cr –esto es, aceros de bajo carbono que poseen en general una estructura de martensita en listones- conduce a cambios microestructurales tales como el reordenamiento de las dislocaciones, el crecimiento del ancho de los listones martensíticos y la eliminación gradual de la sobresaturación en carbono, con la consiguiente precipitación de fases de tipo carburo o carbonitruro. Estas fases se forman con los elementos de aleación Cr, Mo, V y Nb y eventuales contenidos de Fe. La secuencia exacta de precipitación es una función de la composición química del material, del tratamiento térmico o termomecánico previo y de las condiciones propias del

revenido, y puede alcanzar una complejidad importante. Luego de un revenido estándar, la fase carburo largamente mayoritaria -precipitada en bordes de listón martensítico y en ex bordes de grano austenítico- es la $M_{23}C_6$, con $M=Cr, Fe, V, Mo$.

En la literatura reciente se ha informado un fenómeno inusual, en el que una fracción de las partículas precipitadas de NbC o VN (a cuya forma, tamaño, distribución y estabilidad se atribuyen las propiedades mecánicas de largo plazo) se *disuelve* durante el revenido a alta temperatura en aceros experimentales 9% Cr que contienen alternativamente Nb, V y C [6] o V y N [7]. Este proceso de disolución no parece estar ligado a fenómenos del tipo “Ostwald ripening” (crecimiento de precipitados grandes a expensas de los más pequeños) sino que se produce para un tiempo específico que depende de la temperatura de revenido; luego el elemento aleante en cuestión reprecipita formando el mismo tipo de fases.

El capítulo 3 de esta Tesis contempla *el estudio de la evolución de las fases precipitadas durante el proceso de revenido en un acero industrial 9Cr1MoNbVN*; en particular, se trató de investigar las variaciones de los contenidos de Nb y V en solución sólida observadas en función del tiempo de revenido en los trabajos mencionados. *Una contribución significativa de los estudios presentados en este capítulo con respecto a sus antecedentes radica en que estos últimos se realizaron, como se menciona arriba, en aleaciones modelo, hecho que permitió aislar cada tipo de fase precipitada; en nuestro caso, por el contrario, se utilizó directamente el material comercial, lo que implicó la presencia de varios tipos de fases precipitadas en forma simultánea*. Los resultados obtenidos pueden aportar positivamente a la comprensión de procesos de revenido prolongados, por ejemplo, en tratamientos térmicos post soldadura.

2.2. El control de la distribución de tamaño de grano austenítico – Primera parte

Es un hecho bien establecido que las condiciones de austenizado (velocidad de calentamiento a la austenita, temperatura y tiempo de austenizado) así como el estado metalúrgico inicial del material previo al mismo 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 transformación isotérmica- determinando dicho comportamiento las propiedades mecánicas finales del

producto. Por ejemplo, una heterogeneidad en el tamaño de grano austenítico afectará marcadamente la cinética de la transformación a la ferrita [8].

La influencia de la velocidad de calentamiento a la austenita en el tamaño y la distribución de tamaño de grano austenítico –en particular, en la formación de una estructura austenítica heterogénea en cuanto a tamaño de grano- ha sido señalada en la literatura referida a familias de ***aceros de distinta composición química***: aceros al carbono [9], aceros microaleados al Ti y V [10] o Nb [11], y aceros martensíticos 9% Cr [12]. Así, variando solamente la velocidad de calentamiento, pueden obtenerse para una temperatura de austenización y tiempo de permanencia en austenita fijos microestructuras homogéneas o marcadamente heterogéneas en cuanto al tamaño de grano. Más aún, algunos de dichos estudios han mostrado que para una temperatura de austenización fija y tiempo de permanencia en austenita fijo, existe un valor crítico de la velocidad de calentamiento que dispara el crecimiento exagerado de *una fracción* de los granos durante la permanencia en austenita, dando por resultado una distribución bimodal de tamaños de grano [12,13]. Dicha fracción se incrementa con el incremento de la velocidad de calentamiento, hasta alcanzar un valor de saturación. A su vez, la velocidad crítica disminuye con el aumento de la temperatura de austenización, en el intervalo de temperaturas comprendido entre 1000 y 1100 °C [12].

Habitualmente, el histograma de tamaño de grano austenítico sigue una distribución lognormal, y los eventuales granos “anormales”, resultado del crecimiento exagerado, quedan integrados en la cola derecha de la distribución. Para separar las dos poblaciones (granos de crecimiento normal y granos de crecimiento exagerado) se han propuesto diversos criterios, por ejemplo, el de considerar “anormales” a los granos de tamaño logarítmico mayor que el promedio más dos veces el desvío estándar de la distribución [14].

Sobre la base de la literatura preexistente, en el Capítulo 4 de esta Tesis se aborda entonces el problema de ***la influencia acoplada del estado metalúrgico inicial y la velocidad de calentamiento a la austenita en la distribución de tamaño de grano austenítico para una temperatura y tiempo de austenizado fijos en un acero martensítico-ferrítico ASTM A213 grado T91***. Para ello, se diseñaron ciclos térmicos de dos etapas, esto es, un recocido de duración variable a la temperatura de revenido industrial (780 °C, destinado precisamente a variar dicho estado metalúrgico inicial) seguido del austenizado (1050 °C, 30 minutos) “in situ”. En particular, se estudió el rol de la velocidad de calentamiento a la austenita, considerándose tres valores diferentes (1, 30 y 50 °C/s).

Estos valores fueron seleccionados por haber sido previamente informados como inferior ($1\text{ }^{\circ}\text{C/s}$) y superiores (30 y $50\text{ }^{\circ}\text{C/s}$), respectivamente, a la velocidad de calentamiento “crítica” necesaria para producir -durante el mantenimiento a $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$ - una distribución de tamaño de grano austenítico heterogénea cuando el estado metalúrgico previo al austenizado es templado y revenido [12]. Con fines comparativos, se decidió efectuar una serie de experiencias aplicando los mismos ciclos térmicos a muestras del acero ASTM A213 T9, cuya composición química, como ya se adelantó, es similar a la del grado T91 con la excepción de un tenor reducido de V y ausencia de Nb y N.

El rango de velocidades explorado en el caso de las velocidades de calentamiento “rápidas” (30 y $50\text{ }^{\circ}\text{C/s}$) es complementario de los rangos utilizados para experiencias de simulación de la Zona Afectada por el Calor (ZAC) en estudios de soldadura; los valores de velocidad de calentamiento a la austenita en ese tipo de experiencias son un orden de magnitud superiores a los aquí propuestos ($\sim 150\text{-}500\text{ }^{\circ}\text{C/s}$) [15,16].

2.3 El control de la distribución de tamaño de grano austenítico – Segunda parte

Tal como se menciona en el párrafo anterior, el desarrollo de una distribución de tamaño de grano austenítico heterogénea o bimodal es una función compleja del estado metalúrgico inicial, la velocidad de calentamiento a la austenita, la composición química del material y las condiciones de mantenimiento en el campo austenítico, esto es, temperatura y tiempo del austenizado.

En la segunda parte del estudio relativo al control del tamaño de grano austenítico - que se expone en el Capítulo 5 de esta Tesis- se decidió explorar la *influencia de la temperatura de austenizado sobre el desarrollo de una distribución de tamaños heterogénea en el acero ASTM A213 T91*. En este punto debe recordarse una vez más que la información previa da cuenta del “efecto inverso” de la temperatura de austenizado con respecto a la velocidad de calentamiento en el desarrollo de una tal distribución, en el rango de temperaturas $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ ~ $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ (es decir, a menor temperatura de austenizado, mayor velocidad de calentamiento necesaria para producir una distribución heterogénea), por lo que la variable velocidad de calentamiento debe ser indefectiblemente tomada en cuenta. En este sentido, se contaba con el antecedente de un valor de temperatura “límite” (a saber, $1090\text{ }^{\circ}\text{C}$) para el cual dicha “dependencia inversa” deja de tener efecto. En otras palabras, un austenizado a $1090\text{ }^{\circ}\text{C}$ produciría *siempre* una distribución de tamaño de grano heterogénea, cualquiera sea la velocidad de calentamiento [12].

Por otra parte, se decidió añadir como variable el *tiempo de austenizado*, cuyo análisis permitió una primera aproximación al *instante de inicio* del crecimiento heterogéneo.

En este conjunto de experiencias se mantuvo entonces sin cambios la condición metalúrgica inicial, utilizándose en todos los casos el estado de recepción del material (esto es, normalizado y revenido). Los ciclos térmicos utilizados incluyeron un calentamiento a velocidades de 1 y 50 °C/s, un mantenimiento en austenita a 1060 °C y 1080 °C por 1, 15 y 30 minutos y un templado a 50 °C/s. Los valores 1 y 50 °C/s para la velocidad de calentamiento fueron seleccionados porque se los supuso inferior y superior, nuevamente, a la velocidad crítica para la obtención de una distribución de tamaños heterogénea de acuerdo con los resultados de la referencia [12].

En aceros estabilizados por adición de elementos aleantes –que refinan los granos austeníticos por precipitación de segundas fases y anclaje subsiguiente de los bordes de grano- se han establecido relaciones empíricas entre el tamaño medio crítico del grano austenítico, D_{crit} , la fracción en volumen de las partículas que anclan, f , y el diámetro crítico de dichas partículas, r , dadas por expresiones del tipo

$$D_{crit} = \phi \frac{r}{f^n}$$

donde ϕ es una constante para un dado acero. Así, la velocidad de calentamiento y la temperatura de austenización jugarían un rol en el crecimiento de grano heterogéneo **a través de su influencia sobre f o r** , lo cual llevaría a su vez a variaciones locales de D_{crit} . En este Capítulo se incluye, en consecuencia, un estudio de la evolución de las segundas fases precipitadas durante el mantenimiento en austenita y una discusión sobre el posible vínculo entre dicha evolución y la del tamaño de grano austenítico.

Referencias

-
- [1] D. Canonico, Proceedings of the 2nd International Conference “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, Proceedings of the 9th International Symposium “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] M. Tamura, K. Ikeda, H. Esaka, K. Shinozuka, "Precipitation behaviour of NbC in 9%Cr 1%Mo 0.2%V Nb Steel", *ISIJ International* 41 (2001) 908-914.
- [7] M. Tamura, T. Iida, H. Kusuyama, K. Shinozuka, H. Esaka, "Re-dissolution of VN during tempering in high chromium heat resistant martensitic steel", *ISIJ International* 44 (2004) 153-161.
- [8] H. Matsuda, H. K. D. H. Bhadeshia, "Avrami theory for transformations from non-uniform austenite grain structures", *Materials Science and Technology* 19 (2003) 1330-1334.
- [9] G. Sheard, J. Nutting, "Examination of recrystallization and grain growth of austenite with the photoemission electron microscope", *Metal Science* 13 (1979) 131-135.
- [10] F. Peñalba, C. García de Andrés, M. Carsi, F. Zapirain, "Austenite grain size evolution and continuous cooling transformation diagrams in vanadium and titanium microalloyed steels", *Journal of Materials Science* 31 (1996) 3847-3852.
- [11] A. Rossi, A. Mascanzoni, G. Crispoldi, F. de Meo, "Development of a Nb-Ti-N steel for production of tractor links by hot forging and direct quenching", G. Kraus and S. K. Banerji (Eds.), *Fundamentals of Microalloying Forging Steels*, The Met. Soc. of AIME, Warrendale, PA. 1987, 351-365.
- [12] A. Danón, 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 A* 348 (2003) 122-132.
- [13] O. P. Morozov, T. A. Popova, «Influence of heating rate on stability of the fine austenite grain formed during $\alpha \rightarrow \gamma$ recrystallization», *The Physics of Metals and Metallography* 61 (1986) 100-108.
- [14] J. M. Cabrera, A. Al Omar, J. M. Prado, "Abnormal grain growth in a medium-carbon microalloyed steel", *Journal of Materials Science* 31 (1996) 1303-1309.
- [15] P. J. Ennis, "The mechanical properties and microstructures of 9% Chromium steel P92 weldments", *OMMI* 1 (2002) 1-14.
- [16] J. D. Puskar, R. C. Dykhuizen, C. V. Robino, M. E. Burnett, J. B. Kelley, "Austenite formation kinetics during rapid heating in a microalloyed steel", Sandia National Laboratories, Report Sand99 2322C, <http://www.osti.gov/energycitations/> (1999).

Capítulo 1

Revisión bibliográfica

1.1. Investigación y desarrollo de los aceros ferríticos 9-12% Cr

La protección del medio ambiente, el desarrollo sostenible y el ahorro energético, plasmados en iniciativas como la Cumbre de Río de Janeiro (1992) y el protocolo de Kyoto (1997), se han constituido en políticas de estado relevantes a nivel mundial. Esto ha originado un cambio sustancial en el campo de la generación de energía eléctrica en los países industrializados, tendiente a incrementar la eficiencia térmica de las plantas generadoras de potencia por quemado de combustibles fósiles, y con ello, contribuir a la conservación del recurso y la protección del medio ambiente. La eficiencia térmica es una función de diferentes factores, entre los cuales juega un papel muy importante la adopción de condiciones de temperatura y presión de vapor cada vez más altas. Por ejemplo, la aplicación de condiciones supercríticas de vapor de 650 °C/30 MPa ofrece un mejoramiento en la eficiencia térmica superior al 8% y una correspondiente reducción de CO₂ comparada a las condiciones subcríticas de vapor de 535 °C/18 MPa [1]. Asimismo, el cambio de ciclo, pasando de centrales de vapor a centrales de ciclo combinado con gas natural permite un incremento aún mayor de la eficiencia térmica llegando a valores cercanos al 60 % contra aproximadamente 45 % de una central térmica de carbón [2].

La construcción de estas modernas plantas de potencia, con parámetros de vapor avanzados, puede sólo concebirse utilizando materiales que muestren una alta resistencia al creep y una apropiada resistencia a la oxidación y a la fatiga de bajos ciclos, así como también ductilidad y tenacidad. Ello ha sido posible gracias a los trabajos coordinados de investigación y desarrollo que fueron abordados por el Japón (The Electric Power Development Company Limited - EPDC), los Estados Unidos (The Electrical Power Research Institute - EPRI), y Europa (Cooperation in Science and Technology - COST). Estos estudios permitieron el desarrollo de los aceros ferríticos 9–12% Cr resistentes a altas temperaturas, y como resultado, en la actualidad se pueden construir plantas de potencia con parámetros de vapor de 610°C/30 MPa y temperaturas de recalentamiento hasta 630 °C [3].

Los aceros ferríticos 9-12% Cr siguen siendo investigados -a pesar del gran avance en su desarrollo- con la finalidad de determinar nuevos mecanismos de degradación de sus propiedades, ya sea durante los procesos involucrados en la manufactura de los componentes o durante su vida en servicio. Cualquier mecanismo que ocasione un eventual deterioro en sus propiedades causará una reducción en el tiempo de vida útil del componente en servicio.

1.2. Metalurgia física de los aceros para plantas de potencia

1.2.1. Sistema Fe-Cr-C

En el hierro puro, las transformaciones $\alpha \rightarrow \gamma$ en el punto A_3 (912 °C) y $\gamma \rightarrow \delta$ en el punto A_4 (1394 °C) ocurren a temperatura constante. Sin embargo, si un elemento entra en solución sólida en el hierro estas transformaciones ocurren en un rango de temperatura. El Cr, al formar solución sólida con el hierro, disminuye el valor de la temperatura A_4 y aumenta el de la temperatura A_3 , restringiendo el campo austenítico (lazo γ) para los aceros 9 Cr, como se observa en el diagrama de fases Fe-Cr (Figura 1.1). Aleaciones binarias Fe-Cr con contenido de Cr mayor a 13,4 % en peso son ferríticas (δ o α) en un amplio rango de temperatura. Existe un rango angosto de composiciones y temperaturas donde pueden coexistir la ferrita y la austenita ($\alpha + \gamma$).

La adición de carbono al sistema binario Fe-Cr amplía el campo bifásico $\alpha + \gamma$, y extiende el campo de γ a contenidos más altos de Cr, como se observa en la Figura 1.2. Entre las fases presentes en el sistema Fe-Cr-C se encuentra un número de diferentes carburos de base Cr, algunos de los cuales tienen una alta solubilidad de hierro. Los carburos presentes en el sistema Fe-Cr-C son el M_3C , M_7C_3 y $M_{23}C_6$. La Figura 1.2 (b) muestra que para composiciones en el rango de Fe-9% Cr-0,1% C a Fe-12% Cr-0,1% C las fases de equilibrio a temperaturas menores a 800 °C son α y $M_{23}C_6$.

La adición de otros elementos aleantes al sistema Fe-Cr-C incrementa aún más su complejidad. Estos elementos aleantes son agregados por diferentes razones; algunos entran en solución sólida en la ferrita, mientras que otros forman carburos (o nitruros y carbonitruros si el nitrógeno está presente) proporcionando endurecimiento por solución sólida y endurecimiento por precipitación, respectivamente. Por lo común estas adiciones estabilizan la ferrita por lo que puede ser necesario balancearlas con elementos

estabilizantes de la austenita tales como el Ni para prevenir una formación excesiva de ferrita δ .

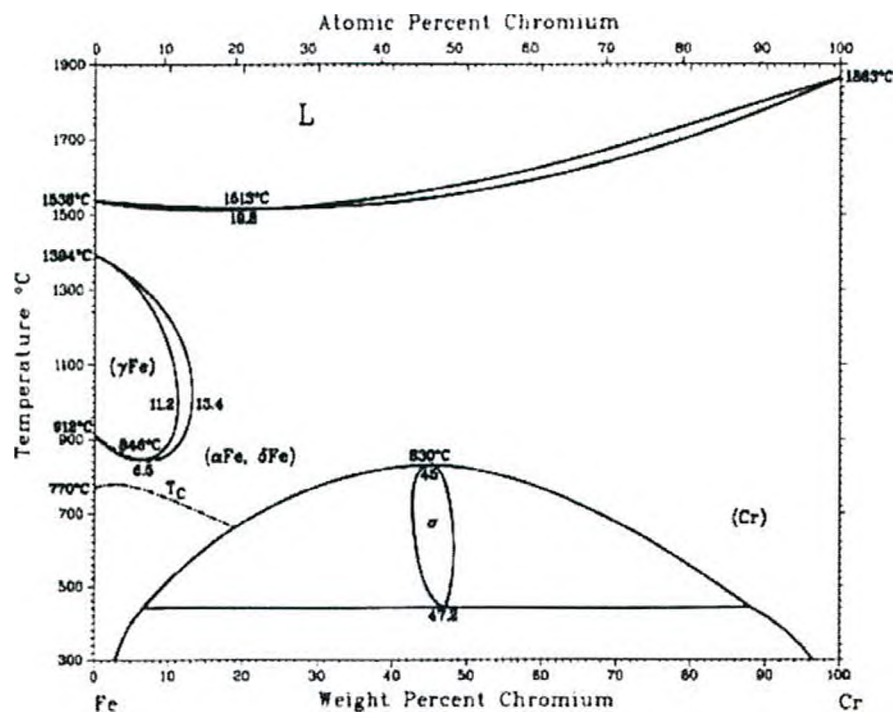


Figura 1.1. Diagrama de fases Fe-Cr [4]

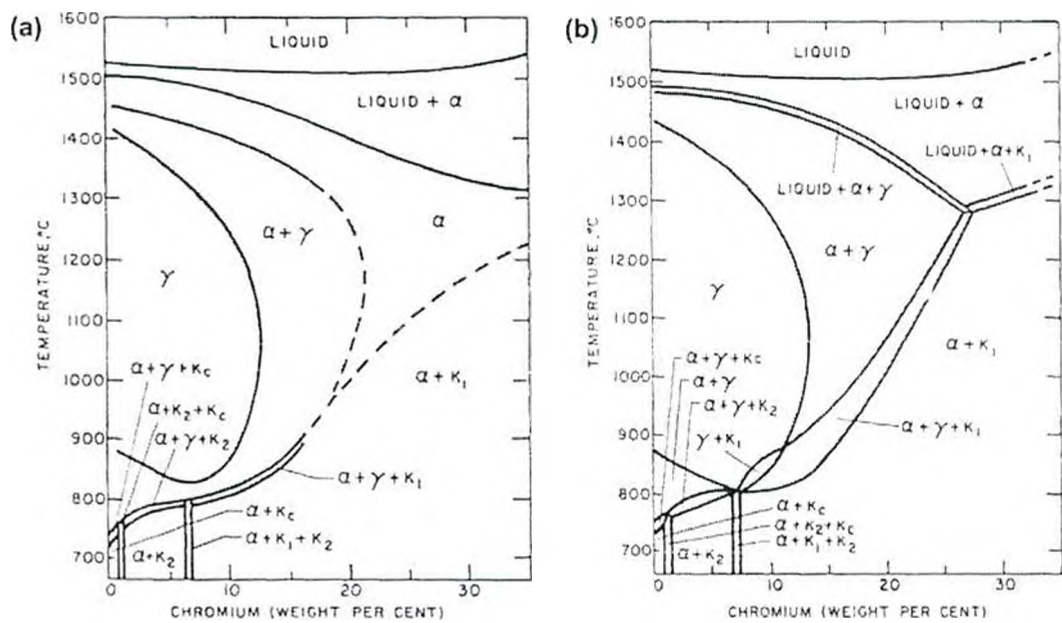


Figura 1.2. Secciones constantes a 0,05% C (a) y a 0,1% C (b) del diagrama de fases Fe-Cr-C. K_c = Fe₃C; K₁ = (FeCr)₂₃C₆; K₂ = (Fe,Cr)₇C₃ [5].

1.2.2. Transformaciones en calentamiento continuo al campo austenítico

1.2.2.1 Consideraciones generales

La formación de la austenita es una etapa importante en la mayoría de los tratamientos térmicos aplicados a los aceros. El calentamiento al campo austenítico también ocurre en los procesos comerciales de manufactura tales como el forjado de componentes o la fabricación de componentes soldados.

Conforme el acero es calentado, se encuentra la primera temperatura crítica Ac_1 donde se inicia la transformación a la austenita; ésta se completa sólo cuando el acero ha superado la temperatura crítica Ac_3 . Sin embargo, la homogenización de la austenita, que incluye la disolución de precipitados, sólo se consigue con un tiempo de permanencia en el campo austenítico. Las correspondientes temperaturas críticas de equilibrio (es decir, aquellas obtenidas con velocidades de calentamiento extremadamente lentas) son Ae_1 y Ae_3 respectivamente, con $Ac_1 \geq Ae_1$ y $Ac_3 \geq Ae_3$.

El mecanismo de transformación a la austenita que ocurre durante el calentamiento difiere en varias maneras del mecanismo de transformación durante el enfriamiento. Para transformaciones en enfriamiento, la cinética de transformación sigue el comportamiento clásico de la curva C, en la que la velocidad pasa por un máximo en función del subenfriamiento debajo de la temperatura de transformación de equilibrio. Esto se debe a la existencia de dos efectos opuestos, a saber, el coeficiente de difusión decrece conforme la temperatura disminuye, pero la fuerza impulsora para la transformación se incrementa. En cambio, durante el calentamiento tanto el coeficiente de difusión como la fuerza impulsora se incrementan conforme la temperatura aumenta. Por lo tanto, la velocidad total de transformación en calentamiento se incrementa continuamente conforme se aumenta la temperatura de transformación, como puede apreciarse en la Figura 1.3.

Existe otra importante diferencia entre la transformación *desde* la austenita y la transformación *hacia* la austenita. En el primer caso, la cinética de transformación puede ser descrita completamente en términos de la composición de la aleación y el tamaño de grano austenítico. En cambio en la transformación hacia la austenita, el número de variables a considerar es mucho más grande. La microestructura de inicio desde la cual ocurre el crecimiento de la austenita puede ser muy variada: ferrita, perlita, bainita, martensita, o una combinación de ellas, y en ciertos casos la presencia de austenita

retenida. Unido a ello también son importantes el tamaño de grano inicial, los elementos sustitucionales en la matriz de inicio, la distribución y química de las fases individuales y la presencia de inclusiones no-metálicas [6].

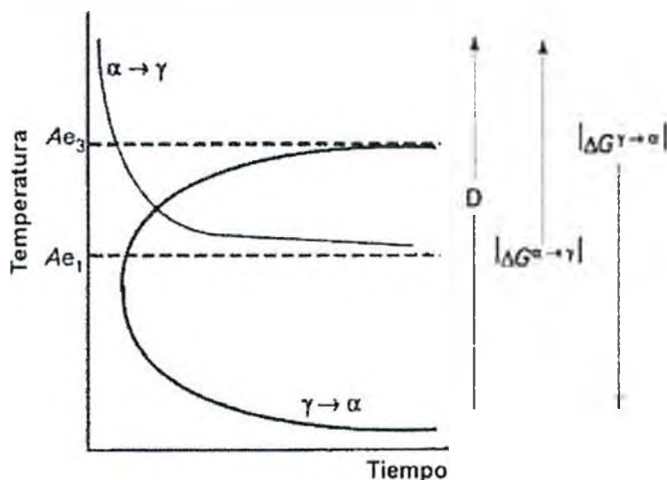


Figura 1.3. Comparación entre la curva de transformación de $\alpha \rightarrow \gamma$ y la curva de transformación de $\gamma \rightarrow \alpha$. ΔG representa la fuerza impulsora para la transformación y D es el coeficiente de difusión. El sentido de la flecha indica incremento de la variable [7].

1.2.2.2 Transformación isotérmica a la austenita

Varios son los estudios realizados para evaluar la transformación a austenita durante tratamientos isotérmicos a partir de una variedad de microestructuras iniciales [8-12]. En este apartado los clasificaremos de acuerdo a la microestructura inicial, previa al austenizado.

Estructura inicial ferrita: Speich y col. [8] estudiaron la transformación de ferrita a austenita en hierro (0,0004% C) y en una aleación Fe-0,013% C en peso, comprobando que la nucleación inicial de la austenita tiene lugar en los límites de grano α/α en ambos casos. Sugirieron también que a muy altas velocidades de calentamiento ($\sim 10^6$ °C/s) el mecanismo de transformación es el de una transformación masiva.

Estructura inicial ferrita-perlita: En un trabajo posterior, Speich y col. [9] estudiaron también la formación isotérmica de austenita en la región del intervalo intercrítico de temperaturas (región de coexistencia de la austenita y ferrita). Usaron aceros con 1,5 % Mn en peso y contenidos en carbono de 0,06, 0,12 y 0,20 % en peso. La formación de la austenita fue separada en tres etapas:

- (i) nucleación de austenita en la intercara ferrita-perlita y crecimiento rápido de la austenita en la perlita hasta la completa disolución de la perlita;
- (ii) crecimiento lento de la austenita en ferrita a una velocidad controlada por la difusión de carbono en la austenita a altas temperaturas (~ 850 °C), y por la difusión de manganeso en ferrita a bajas temperaturas (~ 750 °C), y
- (iii) muy lento equilibrio final de ferrita y austenita a una velocidad controlada por la difusión del manganeso en la austenita.

Un resultado similar fue descrito por C. I. García y A. J. DeArdo [10]. Estos autores, además, estudiaron una microestructura inicial de ferrita-cementita esferoideal, donde observaron la nucleación preferencial de la austenita en los límites de grano ferrita-ferrita.

Estructura inicial completamente perlítica: En este caso, la nucleación de la austenita tiene lugar en la intersección de las colonias de perlita [8] y en la interfase ferrita/cementita dentro de la perlita [11]. El crecimiento de la austenita nucleada en la perlita está controlado por la difusión en volumen de carbono en la austenita o por la difusión de aleantes sustitucionales a lo largo de la intercara. La velocidad de crecimiento de la austenita es más rápida que la velocidad de disolución de los carburos, y algunos carburos pueden estar presentes en la microestructura una vez que la austenización se ha completado; estos carburos residuales se disolverán o esferoidizarán dependiendo del contenido de carbono del acero y de la temperatura de ensayo [8]. El frente de crecimiento de la austenita no es plano.

Estructura inicial martensita y bainita: Law y Edmonds [12] estudiaron la formación de austenita a partir de estructuras iniciales de martensita y bainita, en un acero Fe-1% V-0,2% C. Encontraron que a bajas temperaturas de austenización (en la región intercrítica), la nucleación de la austenita en ambas estructuras se concentraba en los límites de grano de austenita previa, con característica idiomórfica. También observaron alguna nucleación dentro de los granos de austenita previa con una morfología acicular a lo largo de los límites de los listones. Un incremento de la temperatura de austenización ocasionó un cambio en el comportamiento de la nucleación de la austenita. El incremento del sobrecalentamiento provee una mayor fuerza impulsora para la nucleación, originando una mayor nucleación intragranular en ambas estructuras. Los núcleos de austenita acicular

dentro de los granos de austenita previa, para ambas estructuras, coalescen para formar granos de austenita globular. Similares resultados para la transformación de martensita a austenita fueron reportados por Matsuda y col. [13] en un acero Fe-0,12% C-3.5% Ni. Por su parte, Tokizane y col. [14], trabajando en un acero Fe-0,2% C, encontraron que la austenita se forma preferentemente en los límites de grano de austenita previa y luego dentro de ellos, principalmente a lo largo de los límites de los paquetes, bloques y listones.

Estructura inicial ferrita bainítica + austenita residual: Yang y Bhadeshia [15] estudiaron la cinética de austenización de una mezcla de ferrita bainítica (sin la precipitación de carburos) y austenita residual enriquecida en carbono (austenita que permanece sin transformar tras la formación isotérmica de la ferrita bainítica) y encontraron que por un calentamiento suficientemente rápido a una temperatura suficientemente alta, la austenita puede crecer sin que exista una necesidad de nucleación. La nucleación de austenita es necesaria cuando la microestructura original no contiene austenita retenida. En este último caso, la nucleación ocurre preferentemente en los límites de grano de austenita previa en lugar de producirse en los límites entre las placas de ferrita.

1.2.2.3 Transformación a la austenita en calentamiento continuo

Los estudios realizados en este caso son menos numerosos que los realizados en transformación isotérmica. Algunos investigadores han adoptado una aproximación al problema usando el modelo de red neuronal artificial [16,17]; 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 [16]:

- (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. El mecanismo de transformación a la austenita es controlado por

difusión, por lo que 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).

1.2.2.3.1 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 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 velocidad de calentamiento. F. G. Caballero y col. [18,19] 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 el estudio citado en el apartado anterior, Law y Edmonds [12] investigaron también la influencia de la velocidad de calentamiento (0,05 – 50 °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 1.4 (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 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 1.4 (b) muestra el diagrama de transformación en calentamiento continuo de un acero 9% Cr aleado con Ta, obtenido por Danon y col. [20]. 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.

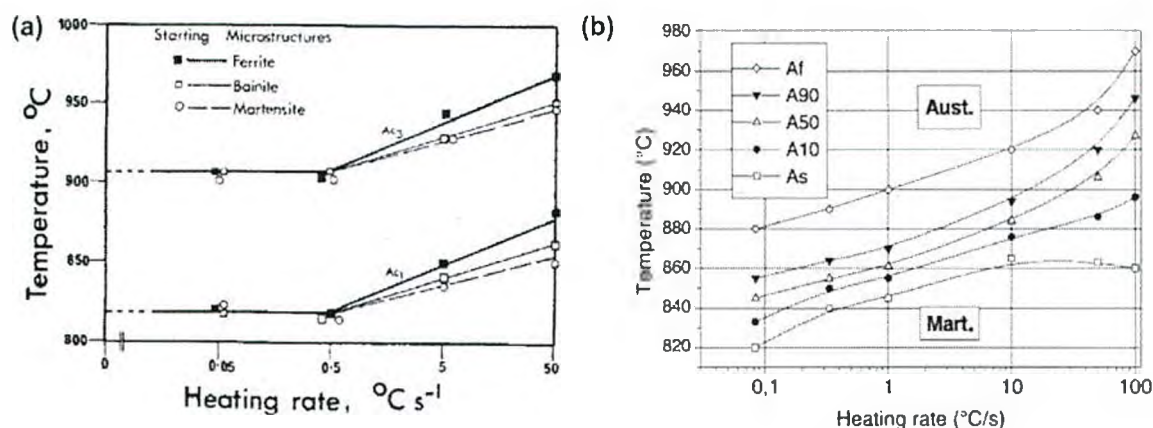


Figura 1.4. Diagrama de transformación en calentamiento continuo para: (a) acero Fe-1% V-0.2% C con estructura inicial de ferrita, bainita y martensita [12]; (b) acero 9% Cr con contenido de Ta (Eurofer97) con una estructura inicial de martensita revenida y precipitados de segunda fase [20].

1.2.2.3.2 Influencia de la velocidad de calentamiento a la austenita en el crecimiento ulterior de grano austenítico

Morozov y Popova [21] estudiaron la formación de austenita a diferentes velocidades de calentamiento (0,5 a 100 °C/s) en el acero 27SGM, con microestructuras iniciales de martensita y martensita revenida, y en el acero 30KhGSA, con una microestructura inicial de martensita. En ambos aceros observaron un crecimiento anormal de grano austenítico cuando la velocidad de calentamiento fue mayor que una cierta velocidad de calentamiento crítica. Esta velocidad de calentamiento crítica disminuyó con el incremento de la temperatura de austenización. Asimismo, refirieron que la velocidad de calentamiento, en el rango evaluado, no tiene efecto en el tamaño de grano de austenita inicial. El efecto de la velocidad de calentamiento sobre el tamaño de grano austenítico-cuando ésta es superior al valor crítico- sí se manifiesta cuando se incrementa el tiempo de mantenimiento en austenita, generando un crecimiento anormal de grano. También refirieron que el crecimiento anormal de grano puede ser evitado si la austenización se realiza en dos etapas. Resultados similares fueron obtenidos por Danon y col. [22] en su investigación sobre la influencia de la velocidad de calentamiento y la temperatura de austenización en el crecimiento de grano austenítico en aceros 9% Cr con una microestructura inicial de martensita revenida. Sus resultados experimentales mostraron un crecimiento anormal de grano austenítico en aceros que contienen Nb o Ta. Este fenómeno fue observado entre 1000 – 1100 °C y para velocidades de calentamiento a la austenita

mayores que un cierto valor crítico, que decreció con el incremento de la temperatura de austenización. El fenómeno de crecimiento anormal de grano no se observó en aceros con un contenido de Cr del 9% sin presencia de Nb o Ta.

1.2.3. Evolución microestructural durante el tratamiento térmico de los aceros ferríticos 9-12% Cr

El normalizado a que se someten los aceros 9-12% Cr produce una estructura martensítica. Esta martensita de bajo carbono está formada por finos listones cuyo plano de hábito específico es próximo al $\{111\}_\gamma$; la relación de orientación entre la austenita y la martensita es próxima a la relación de Kurdjumov y Sachs [7, 23, 24].

$$\begin{array}{ll} \{111\}_\gamma // \{110\}_\alpha & \{111\}_\gamma \text{ plano de hábito} \\ \langle 110 \rangle_\gamma // \langle 111 \rangle_\alpha & (\alpha' = \text{martensita}) \end{array}$$

Para mantener este tipo de relación de orientación durante la transformación martensítica de listones se generan deformaciones inhomogéneas por deslizamiento que contribuyen al proceso de corte invariante en la red [25]. La alta densidad de dislocaciones generalmente observadas dentro de los listones de martensita podrían no estar directamente relacionada con la transformación cristalográfica, sino con las restricciones que un listón experimenta durante su crecimiento, es decir, las dislocaciones internas en los listones probablemente surjan a partir de la acomodación de la distorsión [25]. La densidad de dislocaciones observada en los aceros ferríticos de alto contenido de Cr normalizados está en el orden de 10^{14} a 10^{15} m^{-2} , esto es, similar a las obtenidas en aleaciones fuertemente deformadas en frío [26].

La martensita en listones presenta diferentes niveles estructurales que han sido clasificados según su morfología y cristalografía en paquetes, bloques y listones [23,24,27,28,29]. La Figura 1.5 muestra esquemáticamente estos niveles.

La estructura de los límites de grano de la austenita previa se mantiene preservada, y los listones que se forman dentro del grano se detienen en estos límites debido a que los granos de austenita no presentan ninguna relación de orientación especial entre ellos. Un paquete es una región con listones que presentan el mismo plano de hábito pero diferentes orientaciones cristalográficas, y los bloques son subunidades de los paquetes, en los cuales los listones presentan dos orientaciones diferentes (sub-bloques) [23,24,30,31]. La

combinación del plano de hábito y la orientación se conoce como variante. La desorientación entre paquetes y bloques genera límites de alto ángulo, mientras que la desorientación entre sub-bloques y entre listones genera límites de bajo ángulo. Esta morfología y los rasgos cristalográficos de la martensita en listones son generales para los aceros de bajo carbono, y no son afectados por los elementos aleantes sustitucionales [24]. Las características estructurales de la martensita en listones son importantes desde el punto de vista mecánico debido a que su resistencia y tenacidad están fuertemente relacionadas al tamaño de los paquetes y bloques, que se consideran tamaños de grano efectivos en esta estructura [32,33,34,35,36]. En el caso de los aceros martensíticos de bajo carbono, una disminución en el tamaño de grano de austenita previa genera una reducción en el ancho de los bloques y en el tamaño de los paquetes [29,30,33].

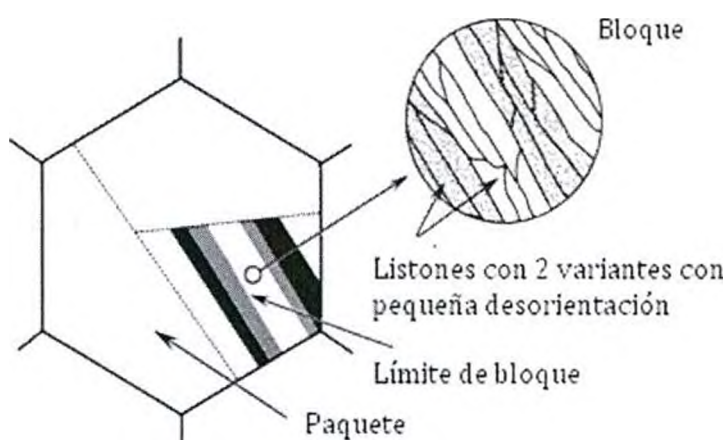


Figura 1.5. Ilustración esquemática mostrando la estructura de la martensita en listones en un acero de bajo carbono (0-0,4%) [23].

La alta densidad de dislocaciones producto de la transformación por corte de la martensita le confiere al acero normalizado una dureza relativamente alta, que disminuye con el posterior revenido. La literatura refiere una apreciable disminución de la dureza en las etapas iniciales del revenido, para posteriormente decaer de manera gradual [26, 37]. Dos procesos principales ocurren durante el revenido [37,38]. Primero, la recuperación causada por la reducción en la densidad de dislocaciones con formación de subgranos y redes de dislocaciones dentro de los subgranos, y segundo la precipitación de carburos y carbonitruros, que se analizará en detalle en la siguiente sección. Con el revenido, la estructura de dislocaciones se recupera, y los listones cambian a subgranos alargados con un ancho promedio entre 0,25 y 0,5 μm [39,40], como se observa en la Figura 1.6.

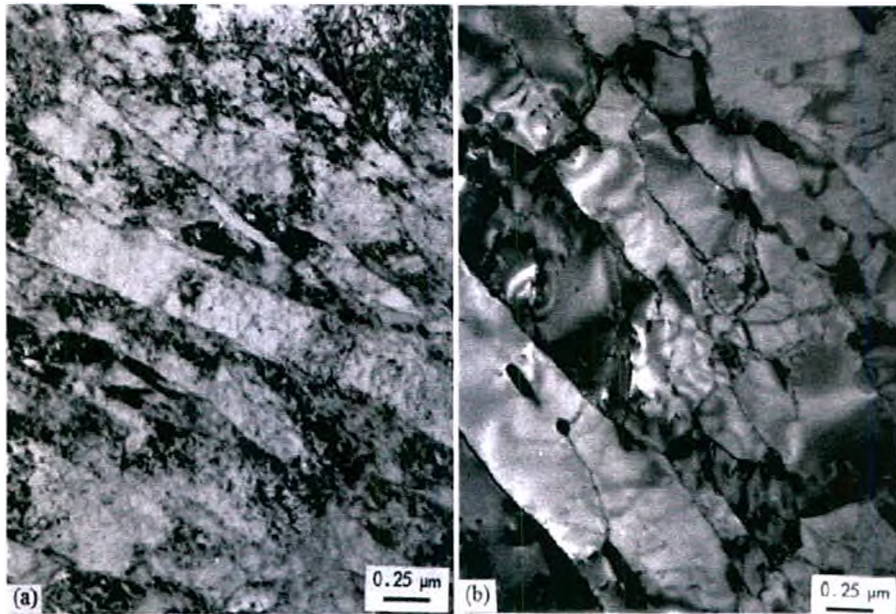


Figura 1.6. Micrografías MET del acero 12Cr1MoWV en (a) condición normalizado y (b) en condición normalizado y revenido [39].

1.2.4. Precipitación de partículas de segunda fase durante el tratamiento térmico de los aceros ferríticos 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.

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 partículas 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 [41]. Asimismo, es también posible que pequeñas

cantidades de fases termodinámicamente estables permanezcan sin disolverse durante la austenización, por ejemplo, Nb (CN).

El revenido de los aceros martensíticos se realiza generalmente a temperaturas mayores a 150 °C y, dependiendo de la temperatura, tiene lugar en cuatro etapas distintas pero solapadas [7]:

Etapas 1: hasta 250 °C, el carbono que se encuentra en solución precipita como carburo de hierro ϵ , con una estructura hexagonal compacta y una composición $\text{Fe}_{2.4}\text{C}$. Existe una pérdida parcial de la tetragonalidad de la martensita.

Etapas 2: entre 200 y 300 °C, la evidencia experimental sugiere que austenita retenida producto del temple se descompone en ferrita bainítica y cementita.

Etapas 3: entre 200 y 350 °C, precipita la cementita y conforme crece, el carburo ϵ desaparece.

Etapas 4: por sobre los 350 °C, precipitan los carburos aleados complejos y hay disolución complementaria de cementita. Estos carburos aleados pueden llegar a disolverse a tiempos mayores conforme comienzan a precipitar carburos más estables.

Las tres primeras etapas sólo requieren la difusión de átomos intersticiales mientras que la etapa final también requiere la difusión de átomos sustitucionales. Estas primeras etapas son por consiguiente más rápidas comparadas con la etapa final.

En el caso de los aceros 9-12% Cr, se han realizado estudios exhaustivos para identificar y caracterizar las partículas de segunda fase observadas después de los tratamientos térmicos de normalizado y revenido, usados habitualmente en fábrica. Normalmente, varios elementos aleantes son solubles en alguna extensión en cada una de estas fases; por lo tanto, los carburos son descriptos con la fórmula general M_xC_y y los carbonitruros como M_xX_y , donde M significa un elemento metálico y X una combinación de carbono y nitrógeno. La Tabla 1.1 resume las características de las fases precipitadas encontradas comúnmente en aceros 9-12% Cr revenidos.

Precipitado	Estructura	Observaciones	Referencia
M_3C	Ortorrónica	Precipita durante el normalizado	[42]
$MX [NbX]$ $[VX]$	cúbica fcc cúbica fcc	No disuelto durante el austenizado Precipita durante el revenido	[43] [44]
M_2X	Hexagonal	Precipita durante el revenido	[45]
$M_{23}C_6$	Cúbica fcc	Precipita durante el revenido	[46]
Fase de Laves	Hexagonal	Precipita durante creep	[47]
Fase Z	Tetragonal	Precipita durante creep	[48]

Tabla 1.1. Datos para precipitados de segunda fase observados en los aceros 9-12% Cr.

En lo que sigue, se describen brevemente cada una de las fases comúnmente observadas en aceros para plantas de potencia.

1.2.4.1. M_3C

M_3C es la fórmula general para carburos con la misma estructura cristalina que la cementita. Su relación de orientación con la matriz es por lo tanto similar a aquella de la cementita. La composición química tiene como elementos principales Fe y Cr.

Zielinska-Lipiec y col. [38,49] observaron en el acero ferrítico P92 que el M_3C se forma durante el normalizado, dentro de los grandes listones de martensita, con una morfología tipo Widmanstätten. El M_3C también ha sido observado en el acero P91 [42,45,50] y en aceros 12% Cr [51,52], ambos en condición de normalizado. Debido a la inestabilidad del precipitado M_3C en el rango austenítico, la precipitación ocurre durante el enfriamiento al aire lo cual, considerando el alto valor de M_s (producto del bajo contenido de carbono de estos aceros) se interpreta como evidencia de un autorevenido. Sin embargo, estos precipitados son inestables durante el revenido y se disuelven para dar lugar a fases más estables como el $M_{23}C_6$ y M_2X [41,49].

1.2.4.2. M_2X

La fase M_2X tiene una estructura hexagonal y precipita frecuentemente en forma de agujas o varillas finas tipo Widmanstätten [7].

En los aceros 9-12% Cr, el M_2X se vuelve inestable a altas temperaturas de revenido. Jones y col. [45] reportaron 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 [53].

Abe y col. [54], evaluando el efecto del W en aceros 9% Cr, observaron un fenómeno de endurecimiento secundario durante el revenido entre 400 y 550 °C, ocasionado por la precipitación de partículas W_2C . A temperaturas mayores, los precipitados W_2C desaparecieron y fueron reemplazados por los carburos $M_{23}C_6$.

Algo similar se observó en aceros 10% Cr-Mo, donde a temperaturas mayores a 500 °C, el M_2X se disuelve para formar $M_{23}C_6$. No obstante, un incremento en el contenido de N del acero mayor a 0.08 % en peso estabiliza las partículas M_2X , aún a temperaturas de revenido de 750 °C [55].

1.2.4.3. M_7C_3

El M_7C_3 es un carburo rico en Cr con una estructura trigonal. Este precipitado ha sido observado en probetas revenidas de aceros Cr-Mo de baja aleación. En el caso de los aceros 9-12% Cr no se ha detectado la precipitación del M_7C_3 durante el revenido.

1.2.4.4. $M_{23}C_6$

El $M_{23}C_6$ es otro carburo rico en Cr, que puede también contener W, Mo, y V [56]. Este precipitado tiene una estructura cristalina fcc y se forma durante el revenido después del M_2X o 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 [49,50,51,57]. 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 [58]. La estabilidad térmica del $M_{23}C_6$ es relativamente alta.

1.2.4.5. MX

Los precipitados MX se forman a partir de elementos sustitucionales (Nb, V y Ti) y elementos intersticiales (C y N). Presentan una estructura cúbica fcc del tipo-NaCl [57]. Se ha observado que precipitan tanto en los límites de los subgranos como dentro de ellos. Estos precipitados son considerados beneficiosos para las propiedades al creep debido a su

alta estabilidad térmica y distribución de tamaños muy fina, que permite fijar las dislocaciones libres [42].

Los precipitados MX son normalmente clasificados por su morfología y composición química en tres tipos [38,39,49,59,60,61], a saber:

- i. El MX tipo I corresponde a precipitados esféricos ricos en niobio. Los precipitados de este tipo son muy estables, y es necesario calentar a temperaturas por sobre las temperaturas normales de austenización para que se disuelvan completamente. Estos precipitados permanecen en la microestructura en condiciones normales de austenización [38,39,51,55,56], y son efectivos para prevenir el crecimiento de grano durante el normalizado, produciendo un refinamiento en el tamaño de grano de austenita con respecto a aquellos aceros sin Nb [49,62]. Además, estos precipitados actúan como sitios de nucleación de los precipitados de VX durante el revenido, dando lugar a los precipitados complejos tipo wing.
- ii. El MX tipo II designa a los precipitados ricos en vanadio, cuya morfología es de tipo placa. Estos precipitados son principalmente nitruros y se forman durante el revenido, tomando el nitrógeno que permanece en solución sólida durante el normalizado [63].
- iii. El MX tipo III muestra una morfología específica conocida en la literatura como “wing”. Se forma por precipitación secundaria de placas de VN adheridas a los precipitados esféricos de NbC. La longitud de las alas se considera dependiente del contenido de nitrógeno en el acero [64] y del tiempo de revenido [65].

Dos mecanismos se han propuesto para explicar la formación de estos precipitados complejos. Tokuno y col. [66] sugieren que el incremento en el contenido de V presente en el carbonitruro Nb(C, N), que precipita durante el normalizado, favorece la posterior precipitación de las partículas VN durante el revenido. Para Tsuchida y col. [44], la similitud de la estructura cristalina de ambos precipitados (N(C,N) y VN) promueve su precipitación conjunta. Se ha referido que los wing actúan como fuerte obstáculo para el deslizamiento y trepado de las dislocaciones durante la deformación a alta temperatura, por lo que mejoran la resistencia al creep de los aceros ferríticos con alto contenido de Cr [65,67]. No se ha informado la presencia de estos precipitados complejos en aceros con alto contenido de Cr tratados termomecánicamente [44,68].

Dos resultados importantes fueron referenciados respecto a la estabilidad de los precipitados MX durante el revenido. Suzuki y col. [69] reportaron la presencia de precipitados ricos en Nb y V en un acero T91 normalizado a 1050 °C - 10 min, que se separan en dos fases -una fase MX rica en V y otra fase MX rica en Nb- durante el posterior revenido a 765 °C. No observaron la formación de precipitados complejos tipo wing durante el revenido. Sin embargo, Foldyna y col. [53] obtuvieron la curva de solubilidad del VN a 1050 °C en un acero 9Cr1Mo y concluyeron que a esta temperatura, similar a la aplicada en el normalizado por Suzuki, el V debería estar en solución sólida, con lo cual no se formarían precipitados de alto V durante el normalizado. Otros investigadores tampoco observaron la presencia de precipitados ricos en V en la condición de normalizado para el acero T91 [45,66,70].

El segundo aspecto importante referido a los precipitados MX es su inestabilidad durante el revenido. Tamura y col. [71,72] reportaron la disolución temporaria de los precipitados de VN durante el revenido de un acero 0,0032% C-0,15% Si-0,51% Mn-0,002% P-0,001% S-7.2% Cr-0,3% Mo-0,41% V-0,091% N y la disolución temporaria de los NbC durante el revenido de un acero 0,136% C-0,3% Si-0,37% Mn-0,011% P-0,0005% S-8.58% Cr-0,95% Mo-0,177% V-0,085% Nb-0,0007% N. En el caso del VN el pico de disolución ocurrió a las 100 horas de revenido a 780 °C y en el caso del NbC fue observado a las 2,5 horas de revenido a 800 °C. En ambos casos un incremento posterior en el tiempo de revenido produjo la reprecipitación de las partículas VN y NbC respectivamente. Sobre la base de mediciones de dureza y ancho integral del pico de difracción {110} de la matriz, Tamura atribuyó este fenómeno a un proceso de recuperación de la martensita en listones, que genera a su vez el desanclaje de las dislocaciones ancladas en los precipitados y la posterior inestabilidad de los mismos.

1.2.5. 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 se disuelven completamente durante la austenización. Sin embargo, estas partículas no crecen rápidamente y permanecen como

una dispersión fina en la matriz anclando los límites de grano de la austenita [39]. 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 [39]. 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 [73] en estudios en un acero 9Cr-1Mo han mostrado que la disolución de los precipitados $M_{23}C_6$ sólo se logra con un calentamiento hasta 1020 °C; entre 1020 °C y ~1200 °C se produce un progresivo y pronunciado crecimiento de grano, mientras que a temperaturas superiores a los 1200 °C se forma ferrita δ .

Los aceros 9-12% Cr son comúnmente normalizados, es decir, enfriados al aire luego de un austenizado. La alta concentración de Cr posibilita la transformación total a martensita durante el enfriamiento al aire, formándose una estructura en listones con una alta densidad de dislocaciones. El acero es posteriormente revenido a una temperatura por debajo de A_{e1} , normalmente entre 650 y 780 °C. Durante el revenido, la estructura de martensita en 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 [70, 74].

1.2.6. Precipitación de partículas de segunda fase bajo condiciones de creep o de servicio de los aceros ferríticos 9-12%Cr

Después de un típico tratamiento de normalizado y revenido aplicado a los aceros 9-12% Cr, su microestructura contiene como precipitados principales $M_{23}C_6$ y MX. Estos precipitados con algunos cambios en su tamaño, morfología y composición química fueron observados después de exposiciones a condiciones de creep. Adicionalmente se ha informado la precipitación de la fase de Laves.

1.2.6.1.Fase de Laves

La fase de Laves es un compuesto intermetálico de estructura cristalina hexagonal y con una fórmula química $(\text{Fe,Cr})_2(\text{Mo,W})$. Se observa frecuentemente en aceros ferríticos 9-12% Cr conteniendo Mo y/o W después de periodos largos de exposición a elevada temperatura (alrededor de 600 °C) donde es una fase de equilibrio. Precipita junto a los carburos M_{23}C_6 , tanto en los límites de grano de austenita previa como en los límites de subgranos formados durante el envejecimiento [38,75,76,77]. La precipitación consume el Mo y W de la matriz reduciendo el endurecimiento por solución sólida. Este compuesto intermetálico puede influir significativamente tanto en la estabilidad microestructural como en las propiedades mecánicas de los aceros 9-12% Cr.

1.2.7. Solubilidad y producto de solubilidad de los precipitados MX

El producto de solubilidad es una cantidad termodinámica básica que proporciona una información cuantitativa acerca de la estabilidad de los precipitados bajo condiciones de equilibrio. En una matriz a una temperatura dada, la diferencia entre la concentración real de soluto y la concentración de soluto en equilibrio, dada por el producto de solubilidad, determina la fuerza impulsora para la disolución o precipitación de partículas. El producto de solubilidad se determina utilizando datos termodinámicos que son generalmente modificados para ajustarlos a los datos experimentales.

1.2.7.1. Producto de solubilidad de precipitados MX en austenita para aceros microaleados y aceros de alto Cr

Los aceros microaleados son tecnológicamente importantes como materiales estructurales. Estos aceros contienen pequeñas cantidades de elementos aleantes, tales como titanio, niobio y vanadio, que incrementan su resistencia a través de la formación de carburos, nitruros o carbonitruros (afinamiento de grano y endurecimiento por precipitación). Por esta razón el producto de solubilidad de estos precipitados en aceros al carbono ha sido sistemáticamente estudiado. La Tabla 1.2 muestra un grupo de ecuaciones de producto de solubilidad en austenita para precipitados en aceros microaleados, graficadas a su vez en la Figura 1.7 (a). En esta figura se puede observar que el producto de solubilidad del nitruro de un elemento es menor a su correspondiente carburo. Asimismo,

el producto de solubilidad del MX se incrementa según el elemento considerado en el siguiente orden: titanio, niobio y vanadio.

Ecuación del producto de solubilidad	Referencia
$\log [Ti][N] = 4.35 - 14890/T$	[78]
$\log [Ti][C] = 2.75 - 7000/T$	[79]
$\log [Nb][N] = 4.04 - 10230/T$	[80]
$\log [Nb][C + 12/14.N] = 2.26 - 6770/T$	[79]
$\log [V][N] = 3.46 - 8330/T$	[79]
$\log [V][C] = 6.72 - 9500/T$	[81]

Tabla 1.2. Ecuaciones del producto de solubilidad en austenita de carburos y nitruros en aceros microaleados.

Similarmente, en los aceros 9-12% Cr, los carburos y nitruros contribuyen al incremento de la resistencia al creep. La presencia de estos precipitados a la temperatura de austenización permite el afinamiento de grano. Sin embargo, el alto contenido de elementos aleantes que presentan estos aceros influye en el producto de solubilidad de estos precipitados. Kubon y Foldyna [63] determinaron que el alto contenido de Cr incrementa fuertemente el producto de solubilidad de VN en austenita; a similar conclusión llegaron Tamura y col. [82].

La Tabla 1.3 muestra un grupo de ecuaciones de producto de solubilidad en austenita para precipitados en aceros de alto Cr; estas ecuaciones se grafican en la Figura 1.7 (b).

Ecuación del producto de solubilidad	Acero ensayado	Referencia
$\log [Nb][C] = 2.54 - 6661/T$	9%Cr-1%Mo-0,2%V-0,1%C	[71]*
$\log [V][N] = 4.38 - 8436/T$	7%Cr-0,4%V-0,09%N	[82]
$\log [V][N] = 5.54 - 7830/T$	9-12% Cr- ≤ 0,35%V- ≤ 0,022%N	[62]*

Tabla 1.3. Ecuaciones del producto de solubilidad en austenita de carburos y nitruros en aceros alto Cr. * Graficados en la Figura 1.7 (b)

Comparando las Figuras 1.7 (a) y (b), es evidente el fuerte incremento en el producto de solubilidad del VN por efecto del Cr. Este incremento es menos acentuado para el producto de solubilidad del NbC.

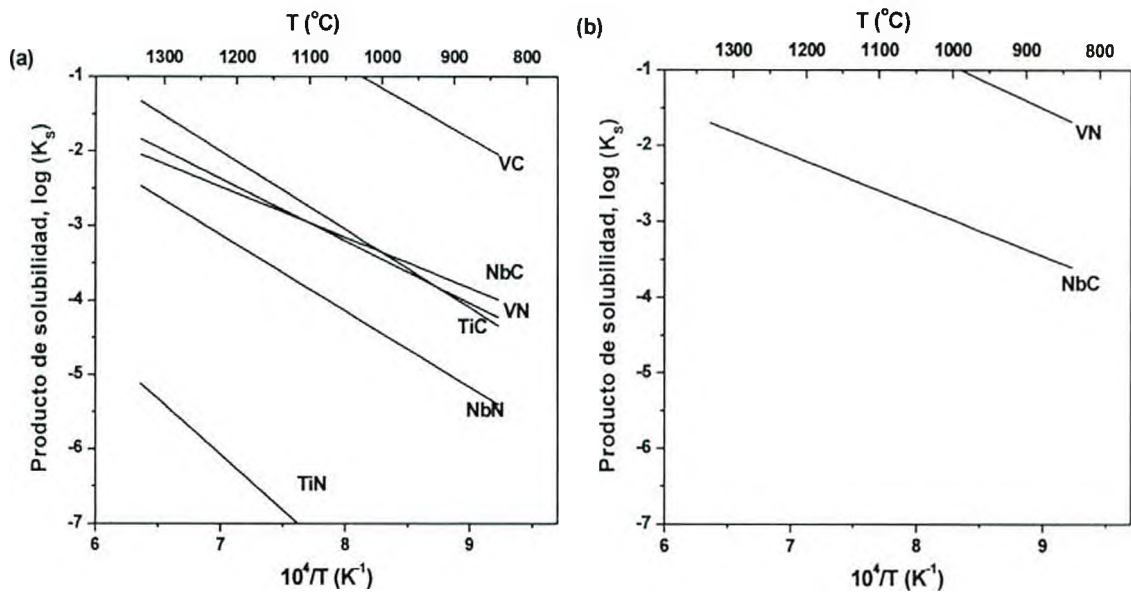


Figura 1.7. Producto de solubilidad de carburos y nitruros en austenita como una función de la temperatura. (a) Aceros microaleados y (b) aceros de alto Cr.

En la Figura 1.8 se presentan las curvas de solubilidad del VN a 1050 °C para 0% Cr y 9% Cr [53]. Según esta figura, en un acero 9%Cr-0,2%V-0,05%N, el VN está completamente disuelto en la austenita a 1050 °C.

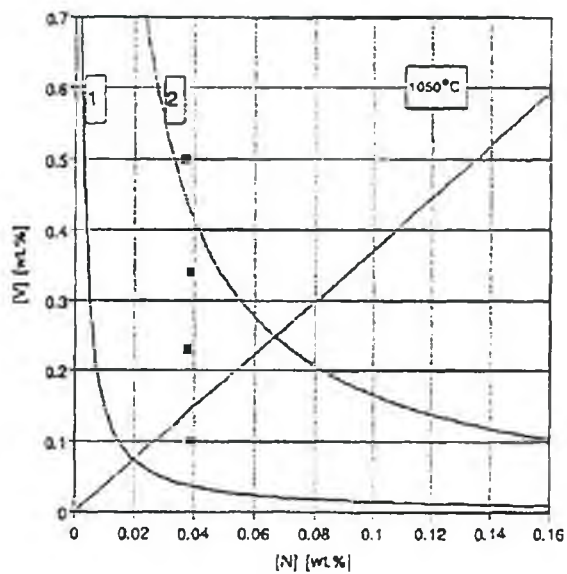


Figura 1.8. Curva de solubilidad del VN en austenita (a) Acero Mn-C (0% Cr), (b) Acero 9% Cr [53].

1.3. Crecimiento de grano austenítico en aceros

El crecimiento de grano es un proceso cuya fuerza impulsora es la disminución de la energía libre del sistema que se produce por la reducción de la superficie de los límites de grano. Durante este proceso los granos grandes crecen a expensas de los más pequeños. El proceso de crecimiento puede tomar dos formas diferentes: crecimiento normal de grano o crecimiento anormal de grano [83]. En el crecimiento normal de grano, la distribución de tamaño de grano inicial es relativamente estrecha y evoluciona de manera uniforme. El crecimiento anormal de grano tiene como característica la presencia de una fracción pequeña de granos de gran tamaño que crecen a expensas de los granos más pequeños que los rodean, mientras que el resto conserva un tamaño de grano relativamente uniforme.

Una práctica muy difundida en el control del tamaño de grano austenítico es el uso de microaleantes tales como aluminio, vanadio, niobio y titanio, que forman carburos, nitruros o carbonitruros a la temperatura de austenización que anclan los límites de grano de austenita inhibiendo su crecimiento [84]. Sin embargo, esta inhibición del crecimiento normal de grano puede conducir a un crecimiento anormal de grano, cuando estas partículas pierden su efectividad en el anclaje de los límites de grano de austenita, como consecuencia de su engrosamiento o disolución [83,85]. La heterogeneidad en la distribución de tamaño de grano condiciona las propiedades finales del acero, debido a que los procesos de transformación que ocurren durante el enfriamiento dependen del tamaño de grano de la austenita inicial.

La aparición del crecimiento anormal de grano ha sido informada y estudiada tanto en materiales monofásicos como en materiales con presencia de partículas de segunda fase [83,86,87,88,89,90]. Las teorías propuestas sobre el crecimiento anormal de grano generalmente asumen la presencia de un grano con alguna clase de “ventaja” para el crecimiento en la estructura de granos. Esta ventaja puede ser un tamaño más grande respecto del de sus vecinos [83,86,87], una mayor movilidad de sus límites con respecto a sus vecinos o energías de límites mucho menores que el promedio [88,89]. Asimismo, también se ha sugerido que factores probabilísticos presentes en la microestructura, tales como regiones localizadas de menor fuerza de anclaje adyacentes a un grano grande, pueden originar que ciertos granos de mayor tamaño se vuelvan inestables y crezcan de manera anormal [90].

1.3.1. Modelo de Zener sobre el crecimiento de granos en presencia de partículas de segunda fase

En 1948, Smith (referenciado en [91]) presentó el primer estudio de interpretación de microestructuras sobre la base del equilibrio entre interfases de granos y de fases. En este trabajo incluyó un párrafo que contenía un tratamiento no publicado de Zener concerniente al crecimiento de grano en materiales que contienen partículas, que ha llegado a ser muy importante desde su aparición.

La Figura 1.9 (a) representa una partícula de radio r situada en un límite de grano representado por un línea vertical.

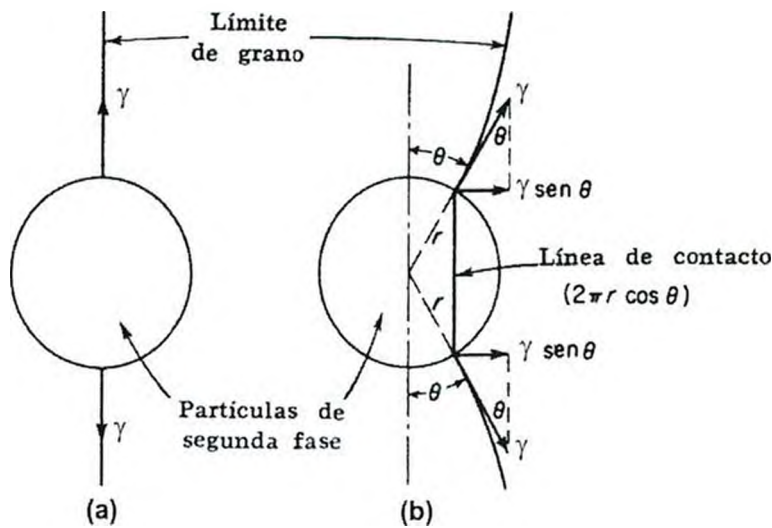


Figura 1.9. Interacción entre un límite de grano y una partícula de segunda fase [92]

Si el límite de grano se moviera hacia la derecha como se indica en la Figura 1.9 (b), este se curvaría y la fuerza de anclaje ejercida por esta partícula sobre el límite de grano sería:

$$F_z = 2\pi r \gamma \sin \theta \cos \theta \quad (1.1)$$

donde γ es la energía de interfase del límite de grano; y es equivalente a la tensión superficial. La fuerza de anclaje máximo ocurre cuando $\theta = 45^\circ$, lo cual da:

$$F_z = \pi r \gamma \quad (1.2)$$

F_z es llamada la fuerza de anclaje de Zener.

La densidad superficial de partículas, n_s , sobre el límite de grano viene dada por:

$$n_s = \left[\frac{\text{Fracción en volumen de las partículas } (f)}{\text{Volumen de una partícula esférica}} \right] r$$

la cual puede ser escrita como:

$$n_s = \frac{3f}{4\pi r^2} \quad (1.3)$$

Considerando las ecuaciones (1.2) y (1.3) obtenemos la fuerza de anclaje máxima debido a todas las partículas, P_z , sobre el límite de grano:

$$P_z = F_z \cdot n_s = \frac{3f\gamma}{4r} \quad (1.4)$$

Esta ecuación puede ser escrita de manera general como $P_z = \gamma z$ donde $z = (3f/4r)$ se denomina el factor de Zener.

Ahora, si consideramos que la fuerza impulsora para el crecimiento de grano (P_g) es suministrada únicamente por la tensión superficial, entonces ésta estará dada por:

$$P_g = \frac{2\gamma}{R} \quad (1.5)$$

donde R es el radio del grano. Conforme el grano crece, R se incrementa y la fuerza impulsora decrece, hasta que es balanceada por la fuerza de anclaje debida a las partículas. Bajo esta condición de equilibrio ($P_z = P_g$) obtenemos el radio límite de grano de Zener:

$$R_c = \frac{4r}{3f} \quad (1.6)$$

El límite de Zener es simplemente el radio de grano crítico que no crece ni se contrae debido al balance de la fuerza impulsora y la fuerza de anclaje. Esta relación se basa en la suposición de partículas esféricas distribuidas de manera uniforme, lo cual no es posible lograr en un metal real. La ecuación (1.6) no proporciona información acerca del proceso real de crecimiento de grano, como tampoco de la velocidad de crecimiento de grano y de la distribución de tamaño de grano. Sin embargo, es de mucha significancia debido a que demostró por primera vez, tanto cualitativamente como cuantitativamente que, para un dado material que contiene partículas, un incremento en la fracción en volumen de partículas, y/o una disminución en el tamaño de partícula resulta en una disminución del tamaño de grano. Además, el modelo de Zener ha jugado un rol muy importante en el subsecuente desarrollo de las teorías concernientes al fenómeno de

crecimiento de grano en materiales que contienen partículas, como veremos a continuación.

1.3.2. Modelos para el crecimiento normal y anormal de grano

1.3.2.1. Modelo de Hillert

Hillert [83] desarrolló su modelo de crecimiento de grano en materiales monofásicos con la asunción, generalmente aceptada, de que la velocidad de migración de un límite de grano v sin presencia de partículas de segunda fase es proporcional a la diferencia de presión ΔP causada por su curvatura:

$$v = M \cdot \Delta P = M\gamma \left[\frac{1}{\rho_1} - \frac{1}{\rho_2} \right] \quad (1.7)$$

donde M es la movilidad del límite de grano y γ es la energía de superficie del límite de grano; ambas se asumen independientes del radio de curvatura. ρ_1 y ρ_2 son los radios de curvatura principales del grano.

Hillert caracterizó el tamaño de cada grano mediante el radio R de un círculo (2-D) o esfera (3-D) equivalente, los cuales tienen la misma área o volumen del grano, respectivamente. Asimismo, consideró que el incremento neto en el tamaño de un grano, dR/dt , estaba relacionado a un valor promedio de v alrededor del grano. Realizando algunas simplificaciones, Hillert obtuvo una expresión para la velocidad de crecimiento promedio de todos los granos de tamaño R :

$$\frac{dR}{dt} = \alpha M\gamma \left[\frac{1}{R_{cr}} - \frac{1}{R} \right] \quad (1.8)$$

donde α es un factor geométrico aproximadamente igual a la unidad para granos tridimensionales y R_{cr} es el tamaño de grano crítico, que varía con el tiempo. Según la ecuación (1.8) si $R > R_{cr}$ el grano crecerá y si $R < R_{cr}$ el grano se contraerá. La expresión se hace cero cuando $R = R_{cr}$, por lo que R_{cr} está relacionado con el tamaño de grano promedio, $\bar{R}$.

Aplicando el modelo de la teoría de Lifshitz-Slyozov-Wagner (LSW) [93] a la ecuación (1.8), Hillert determinó la velocidad de crecimiento normal de grano:

$$\frac{dR_{cr}^2}{dt} = \frac{1}{2} \alpha M\gamma \quad (1.9)$$

Asimismo, Hillert mostró que una vez alcanzada la condición de estado estacionario de crecimiento normal de grano, no deben existir granos con $R > 2R_{cr}$. Si la distribución de tamaño de grano inicial es muy amplia, una fracción de granos grandes crecería de manera anormal hasta que todos los otros granos sean consumidos, estableciéndose posteriormente una distribución de tamaño más angosta, y con el tiempo se podría alcanzar el estado estacionario de crecimiento normal de grano.

Continuando con el procediendo LSW Hillert calculó la distribución de tamaño de grano, resultando en la siguiente función de distribución:

$$P(u) = (2e)^\beta \cdot \frac{\beta u}{(2-u)^{2+\beta}} \cdot \exp \frac{-2\beta}{2-u} \quad (1.10)$$

donde $u = R/R_{cr}$, $\beta = 2$ en un sistema de dos dimensiones, y $\beta = 3$ en un sistema de tres dimensiones. Hillert señaló que para procesos prácticos, el tamaño de grano máximo es alrededor de $1,7R_{cr}$ en un sistema de dos dimensiones, y $1,6R_{cr}$ en un sistema de tres dimensiones. Asimismo, el tamaño de grano promedio $\bar{R}$ es igual a R_{cr} en un sistema de dos dimensiones e igual a $8/9R_{cr}$ en un sistema de tres dimensiones.

En el caso de materiales que contienen partículas de segunda fase, Hillert usó el factor de Zener ($z = 3f/4r$) para analizar el anclaje del límite de grano producido por estas partículas. Realizó las mismas asunciones que Zener y con un procedimiento similar al anterior obtuvo la siguiente expresión para la velocidad de crecimiento de los granos:

$$\frac{dR}{dt} = \alpha M \gamma \left[\frac{1}{R_{cr}} - \frac{1}{R} \pm \frac{z}{\alpha} \right] \quad (1.11)$$

El signo debería ser escogido en cada caso de tal manera que la fuerza de anclaje actúe en contra del movimiento del límite de grano. El signo negativo se mantiene cuando $\frac{1}{R} < \frac{1}{R_{cr}} - \frac{z}{\alpha}$ y el positivo cuando $\frac{1}{R} > \frac{1}{R_{cr}} + \frac{z}{\alpha}$. Continuando con su desarrollo, la velocidad de crecimiento normal de grano en presencia de partículas de segunda fase fue:

$$\frac{dR_{cr}^2}{dt} = \frac{1}{2} \alpha M \gamma \cdot \left(1 - \frac{zR_{cr}}{\alpha} \right)^2 \quad (1.12)$$

Hillert puntualizó que a fin de que la ecuación (1.12) represente un verdadero estado estacionario para el crecimiento normal de grano, es necesario que z varíe simultáneamente con R_{cr} de tal forma que el producto zR_{cr} permanezca constante. Esto podría ocurrir mediante un proceso de coalescencia de las partículas.

1.3.2.2. Modelo de Gladman

En un intento por explicar el crecimiento anormal de grano, Gladman [86] analizó los cambios de energía que acompañan el movimiento de un límite de grano anclado por partículas de segunda fase. Gladman sugirió que cuando un límite de grano se desancla, la energía del sistema se incrementa. Este incremento en la energía tiene que ser balanceado mediante la disminución de la energía debida al crecimiento de grano.

Gladman determinó que el incremento de energía que acompaña la migración del límite de grano durante su desanclaje de una partícula de segunda fase es igual a:

$$E_1 = 4r\gamma \quad (1.13)$$

Este valor es similar al obtenido por Zener, $\pi r\gamma$.

Esta energía tiene que ser proporcionada por el crecimiento del grano. Cuando un grano crece a expensas de los granos vecinos, hay dos principales fuentes de cambio de energía: (1) la energía del sistema se incrementa por la expansión de la interfase del grano que está creciendo; y (2) la energía del sistema disminuye por la eliminación de las interfases de los granos que han sido absorbidos por el crecimiento de grano. El análisis de estas energías realizado por Gladman determinó que la energía liberada por partícula debido al crecimiento de grano es igual a:

$$E_2 = \frac{2\pi r^2 \gamma}{3R_o f} \left[\frac{2}{Z} - \frac{3}{2} \right] \quad (1.14)$$

donde r es el radio del precipitado, γ es la energía de interfase del límite de grano, R_o es el tamaño de grano de la matriz, f es la fracción en volumen de los precipitados, y Z es el factor de heterogeneidad que relaciona el tamaño del grano en crecimiento y el tamaño de grano de la matriz (R/R_o).

Así, el desanclaje de una partícula ocurre cuando el cambio total de energía es cero, $E_T = E_1 + E_2 = 0$, lo cual lleva a la siguiente condición:

$$r_{cr} = \frac{6R_o f}{\pi} \left[\frac{3}{2} - \frac{2}{Z} \right]^{-1} \quad (1.15)$$

donde r_{cr} es el radio crítico de partícula para el desanclaje. Esta ecuación muestra que cuando las partículas incrementan su tamaño hasta r_{cr} , no pueden anclar los límites de grano y, por lo tanto, el crecimiento de grano puede proceder. El valor de r_{cr} aumenta con el incremento del tamaño de grano de la matriz (R_o), con el incremento de la fracción en

volumen de partículas (f) y con la disminución de Z . Así, en el caso de un material con una distribución de tamaño de grano altamente heterogénea (alto Z), aún partículas muy finas son relativamente inefectivas en el anclaje de los límites del grano de mayor tamaño, debido a que r_{cr} disminuye con el incremento de Z ; esto produce el desanclaje de estos granos con un posterior crecimiento anormal de ellos. El valor de Z medido por Gladman al comienzo del proceso de engrosamiento de algunos granos –en términos del cociente entre el diámetro de estos granos y el diámetro medio de la matriz– se ubicó entre $\sqrt{2}$ y 2, este valor es consistente con el valor $Z = 1,6$ obtenido por Hillert para el estado estacionario del crecimiento normal de grano [83].

En estudios posteriores [84] Gladman resalta la importancia que tiene la velocidad de nucleación de la austenita en calentamiento sobre el tamaño de grano de austenita final. Las partículas de segunda fase cumplen su papel de anclaje sólo después que se ha completado la transformación a austenita. Por ejemplo, en aceros microaleados, a temperaturas justo encima de A_{c3} las partículas son extremadamente finas (~ 10 nm de diámetro). Estas partículas son capaces de anclar granos con diámetro de $5 \mu\text{m}$, sin embargo, los granos de austenita son más grandes que este valor, siendo alrededor de $20 - 30 \mu\text{m}$. Por otra parte, Gladman considera al crecimiento de los precipitados por el mecanismo de engrosamiento y disolución (“Ostwald ripening”) como una de las causas para el crecimiento anormal de grano, debido a que dicho mecanismo permite que ciertos granos con mayor Z se desanclen y crezcan con una mayor velocidad que los granos finos de la matriz [94].

1.3.2.3. Modelo de Ríos

En su modelo, Ríos [90] evalúa los factores probabilísticos que pueden promover el crecimiento anormal de grano a partir de una distribución de grano uniforme, en la cual la fuerza de anclaje disminuye. Para ello toma como punto inicial la fórmula deducida por Hillert [83] para el caso de una matriz cuyos granos están anclados por partículas de segunda fase, y cuyo tamaño de grano máximo, R_{max} , evoluciona según la ecuación:

$$\frac{dR_{max}}{dt} = K \left[\frac{1}{R_{cr}} - \frac{1}{R_{max}} - \frac{Z}{\alpha} \right] \leq 0 \quad (1.16)$$

donde K es una constante, cuyo valor es $K = \alpha M \gamma$. El significado de estos parámetros es similar a los dados anteriormente.

Para Ríos, la ecuación (1.16) representa una condición de inestabilidad de naturaleza probabilística para el crecimiento anormal de grano. En otras palabras, las “fluctuaciones microestructurales” introducen un factor “probabilístico” dentro del formalismo de Hillert para el crecimiento anormal de grano. De acuerdo al material, existe la probabilidad de encontrar regiones locales adyacentes a un cierto grano de radio máximo ($R_A = R_{max}$) donde la fuerza de anclaje es menor, $(z - \Delta z)$, respecto a la fuerza de anclaje promedio (z). Así, tendríamos un crecimiento de este grano de radio máximo dado por:

$$\frac{dR_A}{dt} = K \left[\frac{1}{R_{cr}} - \frac{1}{R_{max}} - \frac{z}{\alpha} \right] + K \frac{\Delta z}{\alpha} > 0 \quad (1.17)$$

Después que el grano ha crecido más allá de la región de menor fuerza de anclaje, éste ha ganado una ventaja de tamaño, $R_A = R_{max} + \Delta R_A$. Este grano podría continuar su crecimiento anormal sólo si su ventaja de tamaño es tal que cumple la siguiente condición:

$$\frac{dR_A}{dt} = K \left[\frac{1}{R_{cr}} - \frac{1}{R_{max}} - \frac{z}{\alpha} \right] + \frac{\Delta R_A}{R_{max}^2} > 0 \quad (1.18)$$

Por lo tanto, el crecimiento anormal de grano depende de las condiciones favorables pre existentes en el material. Si estas condiciones permiten que las ecuaciones (1.17) y (1.18) se cumplan y se mantengan, tiene lugar el crecimiento anormal; en caso contrario el crecimiento sería normal y dado por la ecuación (1.16).

En el caso de la disminución de la fuerza de anclaje con el tiempo ($dz/dt < 0$), ocasionado por el “Ostwald ripening”, Ríos considera que el crecimiento normal de grano podría aún cumplirse siempre y cuando los valores de R_{max} y R_{cr} se incrementen conforme progresa el engrosamiento de los precipitados, cumpliendo así con la ecuación (1.16). Sin embargo, si se considera el efecto del crecimiento de cierto grano “candidato a grano anormal”, $R_A = R_{max}$, dentro de una región de menor fuerza de anclaje respecto al promedio, entonces este grano llegará a ser inestable y crecerá anormalmente, si se satisfacen las dos inecuaciones siguientes:

$$\frac{\Delta z}{z} > R_{cr}^3 \frac{n^3}{(n-1)^2} \left[-\frac{d(z/\alpha)}{dt} \right] \frac{1}{M\gamma\alpha} \quad (1.19)$$

$$\frac{\Delta R_A}{R_{max}} \geq \frac{\Delta z}{z} (n-1) \quad (1.20)$$

donde $n = R_{max}/R_{cr}$.

Los factores representados a la derecha de la ecuación (1.19) proporcionan una medida de la susceptibilidad del material para el crecimiento anormal de grano. El radio crítico ($R_{cr} \approx \bar{R}$ [83]) tiene una fuerte influencia (factor R_{cr}^3). Mientras más pequeño sea el radio crítico, menor será el valor de $\Delta z/z$ necesario para el crecimiento anormal de grano. Esto quiere decir que un material con tamaño de grano promedio muy fino anclado mediante partículas muy finas es más susceptible al crecimiento anormal de grano. El factor $n^3/(n-1)^2$ es una medida de la amplitud en la distribución de tamaño de grano. Este factor tiene un mínimo para un valor de $n = 3$, para el cual el material es más susceptible al crecimiento anormal de grano. Este valor está en concordancia con el valor de $Z = 3$, reportado por Elst y col. [95] para el crecimiento anormal de grano. Dado que la ecuación (1.19) da condiciones para el inicio del crecimiento anormal de grano, el valor de n discutido en esta ecuación sólo tiene validez si no ha ocurrido dicho crecimiento. Respecto a la fuerza de anclaje, una disminución lenta de esta fuerza con el tiempo, ocasionado por un lento engrosamiento de los precipitados, hace al material más susceptible al crecimiento anormal de grano. Asimismo, la ecuación (1.20) muestra que la región de menor fuerza de anclaje debe ser tal que la ventaja de tamaño ganada sea suficiente para mantener el crecimiento anormal de grano.

1.3.3. Distribución de tamaño de grano austenítico

La distribución de tamaño de grano normal de austenita generalmente sigue una ley lognormal, como ha sido informado en diferentes estudios [96,97,98,99]. Kurtz y Carpay [100] realizaron un minucioso estudio estadístico del crecimiento normal de grano para ayudar a elucidar el rol de la distribución lognormal en los diferentes casos documentados de crecimiento normal de grano. La distribución lognormal del tamaño de grano (D) tiene como función de densidad de probabilidad:

$$f(D, \mu, \sigma^2) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \frac{1}{D} \exp \left[-\frac{(\ln D - \mu)^2}{2\sigma^2} \right] \quad (1.21)$$

donde μ es el promedio y σ es la desviación estándar de la distribución normal (Gaussiana) de la variable aleatoria $\ln D$. Este promedio viene dado por $\mu = \ln D_{med}$, donde D_{med} es la mediana de la distribución lognormal. La naturaleza sesgada de la distribución lognormal causa que la mediana D_{med} difiera del diámetro promedio denotado por $\bar{D}$, es decir:

$$\bar{D} = D_{med} \exp \left[\frac{\sigma^2}{2} \right] \quad (1.22)$$

La variancia (σ_D^2) y el desvío estándar (σ_D) de la distribución lognormal están dadas por:

$$Var(D) = \sigma_D^2 = D_{med}^2 e^{\sigma^2} (e^{\sigma^2} - 1) \quad (1.23)$$

$$StdDev(D) = \sigma_D = \sqrt{\sigma_D^2} = e^{\mu + \frac{\sigma^2}{2}} \sqrt{(e^{\sigma^2} - 1)} \quad (1.24)$$

siendo el coeficiente de variación (δ) igual a:

$$\delta = \frac{\sigma_D}{\bar{D}} = (e^{\sigma^2} - 1)^{1/2} \quad (1.25)$$

En el caso de crecimiento anormal de grano, la distribución lognormal ajusta bien para tamaños de grano con crecimiento normal, no así para los eventuales granos anormales, que debido a su gran tamaño permanecen integrados en la cola derecha de la distribución [96,101]. Diversos procedimientos han sido propuestos para caracterizar el crecimiento anormal de grano. Antonione y col. [96] consideraron el coeficiente de variación (δ) como un parámetro estadístico capaz de diferenciar entre el crecimiento normal y el crecimiento anormal de grano. Cabrera y col. [101] propusieron desdoblar la distribución de tamaño de grano austenítico en dos poblaciones, una de granos “normales” y otra de granos “anormales”. El criterio adoptado fue considerar “anormales” a los granos cuyo tamaño logarítmico es mayor que el promedio más dos veces la desviación estándar de la distribución. Una vez realizada la separación, se obtiene el tamaño promedio de ambas poblaciones, siendo AGS_{normal} el tamaño promedio de todos los granos sin considerar los granos candidatos al crecimiento anormal, y $AGS_{anormal}$ el tamaño promedio de los granos anormales. La caracterización del crecimiento anormal de grano se lleva a cabo utilizando la *diferencia relativa* RD, que se define como:

$$RD = \frac{AGS_{anormal} - AGS_{normal}}{AGS_{normal}} \quad (1.26)$$

Valores de $RD > 2,5 - 3$ caracterizan el proceso de crecimiento anormal de grano. Este valor es muy parecido al valor de la ventaja de tamaño $Z > 2$ propuesto por Gladman [94] para el inicio del crecimiento anormal de grano, o al valor de $Z > 3$ propuesto por Elst y col. [95] para el crecimiento anormal de grano.

Referencias

- [1] I. V. Hagen and W. Bendick, "Creep resistant ferritic steels for power plants". Mannesmann Forschungsinstitut GmbH.
- [2] S. Sabugal García y F. Gómez Moñux, "Centrales térmicas de ciclo combinado, teoría y proyecto", Ediciones Díaz de Santos (2006) 1-5.
- [3] T. Kern, M. Staubli and B. Scarlin, "The European efforts in materials development for 650°C USC power plant – COST522", ISIJ International 42 (2002) 1515-1519.
- [4] ASM Handbook Vol. 3, "Alloy Phase Diagrams", ASM International Materials Park, OH, 1985.
- [5] K. Bungardt, E. Kunze and E. Horne, "Untersuchungen über den aufbau des systems eisen-chrom-kohlenstoff", Archiv für das eisenhüttenwesen 29 (1958) 193-203.
- [6] H. K. D. H. Bhadeshia, "From Bainite to austenite", Bainite in steels, The Institute of Materials, University of Cambridge, UK, 2001.
- [7] R. Honeycombe and H. K. D. H. Bhadeshia, "Steel: Microstructure and properties", Butterworth Heinemann, 2000.
- [8] G.R. Speich, A. Szirmai, "Formation of austenite from ferrite and ferrite-carbide aggregates" Transactions TMS-AIME 245 (1969) 1063-1074.
- [9] G. R. Speich, V. A. Demarest, and R. L. Miller, "Formation of austenite during intercritical annealing of dual-phase steels", Metallurgical Transactions 12A (1981) 1419.
- [10] C. I. García and A.J. DeArdo, "Formation of austenite in 1.5 Pct Mn steels", Metallurgical Transactions 12A, (1981) 521.
- [11] D. V. Shtansky, K. Nakap and Y. Ohmori, "Pearlite to austenite transformation in an Fe-2.6Cr-1C alloy" Acta Materialia 47 (1999) 2619-2632.
- [12] N. C. Law and D. V. Edmonds, "The formation of austenite in a low-alloy steel", Metallurgical Transactions 11A (1980) 33-46.
- [13] S. Matsuda and Y. Okamura, "Reverse transformation of low-carbon low alloy steel", Transactions ISIJ 14 (1974) 444.
- [14] M. Tokizane, N. Matsumura, K. Tsuzaki and I. Tamura, "Recrystallization and formation of austenite in deformed lath martensitic structure of low carbon steels", Metallurgical Transactions 13A (1982) 1379-1388.
- [15] J. R. Yang and H. K. D. H. Bhadeshia, "Reaustenitization experiments on some high-strength steel weld deposits", Materials Science and Engineering A118 (1989) 155-170.
- [16] 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.
- [17] 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.
- [18] F. G. Caballero, C. Capdevila and C. García de Andrés, "Modelling of kinetic of austenite formation in steels with different initial microstructures", ISIJ International 41 (2001) 1093-1102.
- [19] 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.
- [20] 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.

-
- [21] O. P. Morozov and T. A. Popova, "Influence of heating rate on stability of the fine austenite grain formed during $\alpha \rightarrow \gamma$ recrystallization", *Physics of Metals and Metallography* 61 (1986) 100-108.
 - [22] A. Danon and A. Alamo, "Behavior of Eurofer97 reduced activation martensitic steels upon heating and continuous cooling", *Journal of Nuclear Materials* 307-311 (2002) 479-483.
 - [23] S. Morito, H. Tanaka, R. Konishi, T. Furuhashi and T. Maki, "The morphology and crystallography of lath martensite in Fe-C alloys", *Acta Materialia* 51 (2003) 1789-1799.
 - [24] S. Morito, X. Huang, T. Furuhashi, T. Maki and N. Hansen, "The morphology and crystallography of lath martensite in Alloy steels", *Acta Materialia* 54 (2006) 5323-5331.
 - [25] C. M. Wayman and H. K. D. H. Bhadeshia, "Phase transformations, nondiffusive", Cap. 16. *Physical Metallurgy Vol. II*. Editors R. W. Cahn and P. Haasen, North-Holland, 1996, 1507-1554.
 - [26] J. Pesicka, R. Kuzel, A. Dronhofer and G. Eggeler, "The evolution of dislocation density during heat treatment and creep of tempered martensitic ferritic steels", *Acta Materialia* 51 (2003) 4847-4862.
 - [27] J. M. Marder and A. R. Marder, "The morphology of iron-nickel massive Martensite", *Transactions ASM* 62 (1969) 1-10.
 - [28] G. Krauss and A. R. Marder, "The morphology of Martensite in iron alloys", *Metallurgical Transactions A* (1971) 2343-2357.
 - [29] T. Maki, K. Tsuzaki and I. Tamura, "The morphology of microstructure composed of lath martensite in steels", *Transactions ISIJ* 20 (1980) 207-214.
 - [30] S. Morito, H. Saito, T. Ogawa, T. Furuhashi and T. Maki, "Effect of austenite grain size on the morphology and crystallography of lath martensite in low carbon steels", *ISIJ International* 45 (2005) 91-94.
 - [31] H. Kitahara, R. Ueji, N. Tsuji and Y. Minamino, "Crystallographic feature of lath martensite in low-carbon steel", *Acta Materialia* 54 (2006) 1279-1288.
 - [32] T. Inoue, S. Matsuda, Y. Okamura and K. Aoki, "The fracture of a low carbon tempered martensite" *Transactions JIM* 11 (1970) 36-43.
 - [33] M. J. Roberts, "Effect of transformation substructure on the strength and toughness of Fe-Mn alloys", *Metallurgical Transactions* 1 (1970) 3287-3294.
 - [34] T. Swarr and G. Krauss, "The effect of structure on the deformation of as-quenched and tempered martensite in an Fe-0.2 Pct C alloy", *Metallurgical Transactions A* (1976) 41-48.
 - [35] G. Krauss, "Martensite in steel: strength and structure", *Materials Science and Engineering A* 273-275 (1999) 40-57.
 - [36] 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.
 - [37] G. Eggeler, N. Nilsvang and B. Ilchner, "Microstructural changes in a 12% chromium steel during creep", *Steel research* 58 (1987) 97-103.
 - [38] P. J. Ennis, A. Zielinska-Lipiec, O. Wachter and A. Czyrska-Filemonowicz, "Microstructural stability and creep rupture strength of martensitic P92 for advanced power plant", *Acta Materialia* 45 (1997) 4901-4907.
 - [39] R. L. Klueh, "Elevated-temperature ferritic and martensitic steels and their application to future nuclear reactors", Oak Ridge National Laboratory, 2004.
 - [40] P. J. Ennis and A. Czyrska-Filemonowicz, "Recent advances in creep-resistant steel for power plant applications", *Sadhana* 28 (2003) 709-730.

-
- [41] H. K. D. H. Bhadeshia, "Design of ferritic creep-resistant steels", *ISI International* 41 (2001) 626-640.
 - [42] M. Yoshino, Y. Mishima, Y. Toda, H. Kushima, K. Sawada, and K. Kimura, "Influence of normalizing heat treatment on precipitation behavior in modified 9Cr-1Mo", *Proceedings Creep & Fracture in high temperature components*, London, UK, 2005, 153-164.
 - [43] J. C. Brachet and A. Alamo, "Alliages martensitiques 9Cr-1Mo: effet des éléments mineurs N, V, Nb sur la précipitation et les transformations de phase", *Mémoires et Études Scientifiques Revue de Métallurgie* (1990) 33-46.
 - [44] Y. Tsuchida, K. Okamoto and Y. Tokumaga, "Improvement of creep rupture strength of 9Cr-1Mo-V-Nb-N steel by thermo-mechanical control process", *ISI International* 35 (1995) 309-316.
 - [45] W. B. Jones, C. R. Hills and D. H. Polonis, "Microstructural evolution of modified 9Cr-1Mo steel", *Metallurgical Transactions* 22A (1991) 1049-1058.
 - [46] 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.
 - [47] Q. Li, "Precipitation of Fe₂W Laves phase and modeling of its direct influence on the strength of a 12Cr-2W steel", *Metallurgical and Materials Transactions* 37A (2006) 89-97.
 - [48] A. Strang and V. Vodarek, "Z phase formation in martensite 12CrMoVNb steel", *Materials Science and Technology* 12 (1996) 552-556.
 - [49] 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.
 - [50] 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", *ISI International* 45 (2005) 107-115.
 - [51] H. D. Kim and I. S. Kim, "Effect of austenitizing temperature on microstructure and mechanical properties of 12%Cr steel", *ISI International* 34 (1994) 198-204.
 - [52] J. Janovec, M. Svoboda and J. Blach, "Evolution of secondary phases during quenching and tempering 12% Cr steel", *Materials Science and Engineering* A249 (1998) 184-189.
 - [53] 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.
 - [54] F. Abe, H. Araki and T. Noda, "The effect of tungsten on dislocation recovery and precipitation behavior of low-activation martensitic 9Cr steels", *Metallurgical Transactions* 22A (1991) 2225-2235.
 - [55] S. H. Kim, B. J. Song, W. S. Ryu and J. H. Hong, "Creep rupture properties of nitrogen added 10%Cr ferritic/martensitic steel", *Journal of Nuclear Materials* 329-333 (2004) 299-303.
 - [56] J. Hald, "Metallurgy and creep properties of new 9-12% Cr", *Steel Research* 67 (1996) 369-374.
 - [57] 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* A374 (2004) 82-89.
 - [58] 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* A378 (2004) 299-303.
 - [59] H. Cerjak, P. Hofer and B. Schaffernak, "The influence of microstructural aspects on the service behaviour of advanced power plant steels", *ISI International* 39 (1999) 874-888.

-
- [60] 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.
- [61] P. Fernández, A. M. Lancha, J. Lapeña, M. Serrano and M. Hernández-Mayoral, "Metallurgical properties of reduced activation martensitic steel Eurofer'97 in the as-received condition and after thermal ageing", *Journal of Nuclear Materials* 307-311 (2002) 495-499.
- [62] J. Orr, "Improving the elevated temperature strength of steel 91 (9%CrMoNbVN)", *Materials for advanced power engineering, Part I*, (1994), 263-280.
- [63] Z. Kubon and V. Foldyna, "The effect of Nb, V, N and Al on the creep rupture strength of 9-12% Cr steel", *Materials Technology* (1995).
- [64] K. Hamada, K. Tokuno and T. Takeda, "Dispersion hardening effects of Nb-V precipitates in Mod.9Cr-1Mo steels", *Nuclear Engineering and Design* 139 (1993) 277-281.
- [65] K. Tokuno, K. Hamada and T. Takeda, "Dispersion strengthening high-Cr steels by forming V-wing". *JOM* april (1992) 25-28.
- [66] K. Tokuno, K. Hamada, R. Uemori, T. Takeda and K. Itoh, "A complex carbonitride of niobium in 9%Cr ferritic steels". *Scripta Metallurgica et Materialia* 25 (1991) 871-876.
- [67] K. Hamada, K. Tokuno, Y. Tomita, H. Mabuchi and K. Okamoto, "Effects of precipitate shape on high temperature strength of modified 9Cr-1Mo steels", *ISIJ International* 35 (1995) 88-91.
- [68] R. L. Klueh, N. Hashimoto and P. J. Maziasz, "Development of new nano-particles-strengthened martensitic steels". *Scripta Materialia* 53 (2005) 275-280.
- [69] K. Suzuki, S. Kumai, Y. Toda, H. Kushima and K. Kimura, "Two-phase separation of primary MX carbonitride during tempering in creep resistant 9Cr1MoVNb". *ISIJ International* 43 (2003) 1089-1094.
- [70] J. Hald and L. Korcakova, "Precipitate stability in creep resistant ferritic steels experimental investigation and modeling", *ISIJ International* 43 (2003) 420-427.
- [71] M. Tamura, T. Iida, H. Kusuyama, K. Shinozuka and H. Esaka, "Re-dissolution of VN during tempering in high chromium heat resistant martensitic steel". *ISIJ International* 44 (2004) 153-161.
- [72] M. Tamura, K. Ikeda, H. Esaka and K. Shinozuka, "Precipitation behavior of NbC in 9%Cr1%Mo0.2%VNb steel". *ISIJ International* 41 (2001) 908-914.
- [73] F. B. Pickering and A. D. Vassiliou, "Effect of austenitizing temperature on 9Cr-1Mo steel", *Metal Technology* (1980) 409-413.
- [74] K. Maruyama, K. Sawada and J. Koike, "Strengthening mechanical of creep resistant tempered martensitic steel", *ISIJ International* 41 (2001) 641-653.
- [75] F. Abe, "Effect of fine precipitation and subsequent coarsening of Fe₂W Laves phase on the creep deformation behavior of tempered martensitic 9Cr-W steels", *Metallurgical Materials Transactions* 36A (2005) 321-332.
- [76] G. Dimmler, P. Weinert, E. Kozeschnik and H. Cerjak, "Quantification of the Laves phase in advanced 9-12%Cr steels using a standar SEM", *Materials Characterization* 51 (2003) 341-352.
- [77] Y. Tsuchida, K. Okamoto and Y. Tokunaga, "Improvement of creep rupture strength of high Cr ferritic steel by addition of W". *ISIJ International* 35 (1995) 317-323.
- [78] K. Inoue, I. Ohnuma, H. Ohtani, K. Ishida and T. Nishizawa, "Solubility Product of TiN in Austenite", *ISIJ International* 38 (1998) 991-997.
- [79] K. J. Irvine, F. B. Pickering and T. Gladman, *Journal Iron and Steel Institute* 205 (1967) 161.

-
- [80] D. B. Williams, D. E. Newbury, J. I. Goldstein and C. E. Fiori, *Journal of Microscopy* 136 (1984) 209.
 - [81] K. Narita, "Physical Chemistry of the Groups IVA (Ti,Zr), VA (V,Nb,Ta) and the rare earth elements in steel", *Transactions ISIJ* 15 (1975) 145-152.
 - [82] M. Tamura, H. Iida, H. Esaka and K. Shinozuka, "Solubility Product of VN in Austenite of High Cr Heat Resistant Steel", *ISIJ International* 43 (2003) 1807-1813.
 - [83] M. Hillert, "On the theory of normal and abnormal grain growth", *Acta Metallurgica* 13 (1965) 227-238.
 - [84] T. Gladman, "Grain control in the solid state – with allotropic change" University of Sussex, Joint Activity, Reprints of Papers, 28-30 March 1969, 57-64.
 - [85] J. M. Cabrera, A. A. Omar and J. M. Prado, "Effect of second phase particles on the grain size of a multi-microalloyed medium carbon steel", *Zeitschrift für Metallkunde* 89 (1998) 47-58.
 - [86] T. Gladman, "On the Theory of the effect of precipitate particles on grain growth in metals". *Proceedings of the Royal Society of London. A* 294 (1966) 298-309.
 - [87] I. Andersen, Ø. Grong and N. Ryum, "Analytical modeling of grain growth in metals and alloys in the presence of growing and dissolving precipitates – II Abnormal grain growth", *Acta Metallurgica et Materialia* 43 (1995) 2689-2700.
 - [88] F. J. Humphreys, "A unified theory of recovery, recrystallization and grain growth, based on the stability and growth of cellular microstructure – I. The basic model", *Acta Materialia* 45 (1997) 4231-4240.
 - [89] F. J. Humphreys, "A unified theory of recovery, recrystallization and grain growth, based on the stability and growth of cellular microstructure – II. The effect of second-phase particles". *Acta Materialia* 45 (1997) 5031-5039.
 - [90] P. R. Rios, "Abnormal grain growth development from uniform grain size distributions". *Acta Materialia* 45 (1997) 1785-1789.
 - [91] P. A. Manohar, M. Ferry and T. Chandra, "Five decades of the Zener equation", *ISIJ International* 38 (1998) 913-924.
 - [92] R. E. Reed-Hill, "Principios de metalurgia física", Editorial Continental, México, 1973, 282.
 - [93] I. M. Lifshitz and V.V. Slyozov, "The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions" *Journal of Physical Chemistry of Solids* 19 (1961) 35–50.
 - [94] T. Gladman, "Abnormal grain growth during the heat treatment of steel", *Materials Science Forum*, 94-96 (1992), 113-128.
 - [95] R. Elst, J. Van-Humbeeck and L. Delaey, "Evaluation of grain growth criteria in particle-containing materials", *Acta Metallurgica* 36 (1988) 1723-1729.
 - [96] C. Antonione, L. Battezzati, A. Lucci, G. Riontino and M. C. Tabasso, "A statistical investigation of normal and abnormal grain growth in iron", *Journal of Materials Science* 15 (1980) 1730-1735.
 - [97] J. C. Bruno and P. R. Rios, "The grain size distribution and the detection of abnormal grain growth of austenite in an eutectoid steel containing niobium", *Scripta Metallurgica et Materialia*, 32, (1995). 601-606.
 - [98] A. K. Giumelli, M. Militzer and E. B. Hawbolt, "Analysis of the austenite grain size distribution in plain carbon steels", *ISIJ International* 39 (1999) 271-280.
 - [99] R. Stasko, H. Adrian and A. Adrian, "Effect of nitrogen and vanadium on austenite grain growth kinetic of a low alloy steel", *Materials Characterization* 56 (2006) 340-347.

-
- [100] S. K. Kurtz and F. M. A. Carpay, "Microstructure and normal grain growth in metal and ceramics. Part I. Theory", *Journal of Applied Physics* 51, (1980), 5725-5744.
- [101] J. M. Cabrera, A. Al Omar and J. M. Prado, "Abnormal grain growth in a medium-carbon microalloyed steel", *Journal of Material Science* 31 (1996) 1303-1309.

Capítulo 2

Parte experimental

2.1 Material y maquinado de muestras

En el presente estudio se seleccionaron dos aceros ferríticos-martensíticos correspondientes a la norma ASTM A 213 Grados T9 y T91. El grado T91 se conoce también como 9Cr1Mo-modificado, debido a que es una variante del T9 (9Cr1Mo) obtenida por el agregado de pequeñas cantidades de elementos formadores de carbonitruros tales como Nb, V y N. Ambos aceros fueron suministrados por la empresa Vallourec & Mannesmann de Francia en forma de tubos; su composición química se da en la Tabla 4.1 [1]. El tubo correspondiente al grado T91 (diámetro exterior: 44,5 mm; espesor de pared: 7,5 mm) fue suministrado con un tratamiento térmico de normalizado a 1060 °C por 20 min y revenido a 780 °C por 40 min. El tubo correspondiente al grado T9 (diámetro exterior: 48,3 mm; espesor de pared: 5,08 mm) fue suministrado con un normalizado a 925 °C por 10 min y un revenido a 790 °C por 60 min.

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					

Tabla 2.1. Composición química en porcentaje en peso de los aceros Grado T91 y T9 [1]

Se maquinaron las siguientes series de muestras:

- A. Paralelepípedos de 7x25x5 mm de ambos aceros, con el eje mayor coincidente con la dirección de laminación del tubo en cada caso. Estas muestras fueron tratadas térmicamente a 780 °C en intervalos crecientes de tiempo (ver Introducción y sección 2.2 del presente Capítulo).
- B. Cilindros de 80 mm de longitud –coincidente con la dirección de laminación- y 6 mm de diámetro del acero T91 para ensayos en la máquina de Gleeble.
- C. Cilindros de 12 mm de longitud –coincidente con la dirección de laminación- y 2,5 mm de diámetro de ambos aceros para ensayos en el dilatómetro de alta resolución Adamel Lhomargy DT1000.

D. Cilindros en la dirección de laminado con un diámetro de 7 mm del acero T91, para ensayos de creep. Estas probetas fueron tratadas térmicamente (ver sección 2.3 del presente Capítulo) y sufrieron luego un segundo maquinado para obtener probetas de creep cilíndricas de 3 mm de diámetro por 30 mm de longitud calibrada, roscadas en los extremos (Figura 2.1).

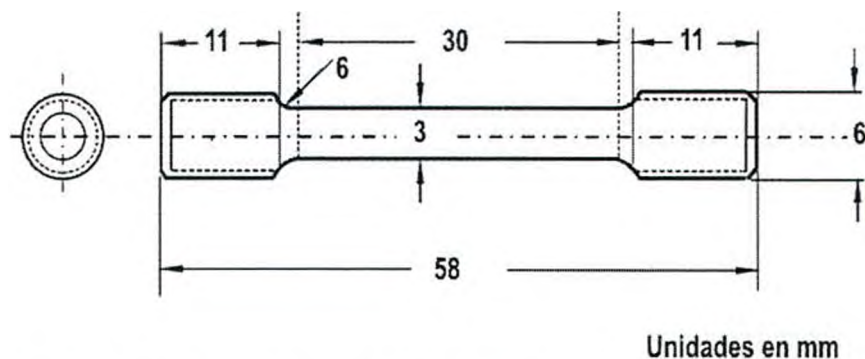


Figura 2.1: Dimensiones de la probeta empleada en los ensayos de creep

2.2 Tratamientos y ciclos térmicos efectuados

2.2.1 Tratamientos térmicos a 780 °C (temperatura de revenido industrial)

Como se anticipó en 2.1, se realizó una serie de tratamientos térmicos a 780 °C en intervalos crecientes de tiempo con el objeto de estudiar la evolución de las segundas fases precipitadas a la temperatura de revenido industrial. Los tiempos de tratamiento se eligieron de tal manera de acumular, entre el revenido previo del material de suministro (40 min) y el tratamiento realizado en el laboratorio, 3, 4 5, 6 y 7 horas respectivamente, por lo que en la práctica se aplicó un doble revenido. Los tratamientos térmicos se realizaron en un horno de tubo perteneciente al Departamento de Materiales de CNEA y en atmósfera de aire.

2.2.2. Ensayos en la máquina Gleeble 3500

2.2.2.1 Descripción general del equipo

La máquina de Gleeble 3500 es un simulador termomecánico en el que las muestras se calientan en forma controlada por pasaje de una corriente eléctrica, permitiendo este mecanismo altas velocidades de calentamiento (hasta 10.000 °C/s). El enfriamiento de las muestras se logra por conducción térmica a través de las mordazas de sujeción, o bien por temple con aire, gas inerte o agua. El ensayo puede ser realizado en vacío, bajo atmósfera inerte o al aire. El control del ciclo térmico es completamente automático; el

comportamiento dilatométrico de las muestras puede registrarse también por medio de un cabezal ad-hoc colocado a la altura de la termocupla de control y regulación. También se puede aplicar simultáneamente deformación en tracción o compresión.

La Figura 2.3 (a) muestra un esquema del montaje de la probeta en la máquina de Gleeble. La temperatura de la muestra se controla usando una termocupla tipo K, soldada en dos puntos de la superficie externa de la probeta a la mitad de la longitud entre las mordazas.

2.2.2.2 Distribución de temperaturas en la probeta Gleeble

La distribución de la temperatura a lo largo de la probeta en la máquina Gleeble no es uniforme, sino que presenta una ley parabólica con un máximo en el centro de la probeta [2]. La distancia entre las mordazas, o intervalo libre, afecta significativamente el gradiente térmico haciendo a éste más pronunciado conforme se acercan las mordazas. No obstante, una menor distancia entre mordazas permite un mejor control del ciclo térmico programado y el registrado por la termocupla en la parte central de la probeta, como se observa en la Figura 2.2 [3]. Utilizando probetas con diferente geometría se puede modificar este gradiente térmico [2]. El material de las mordazas también influye en el gradiente térmico; las mordazas de cobre producen un mayor gradiente mientras que las de acero inoxidable, con menor conductividad térmica, pueden reducirlo considerablemente. Sin embargo, éstas últimas reducen también la capacidad en la velocidad de calentamiento del equipo. Adicionalmente, existe un gradiente térmico radial en la probeta de ensayo Gleeble ocasionado por la pérdida de calor en la superficie de la muestra. Esta pérdida de calor se debe principalmente a la pérdida por radiación. El gradiente de temperatura radial se incrementa conforme la temperatura se eleva. Suzuki y colaboradores [4] han referido la presencia de un gradiente térmico de aproximadamente 100°C entre la superficie y el centro de la probeta para temperaturas superiores a 1400°C.

Los ensayos fueron realizados en la máquina de Gleeble 3500 perteneciente a los laboratorios del Departamento de Materiales y Corrosión, Centro de Investigación Industrial (CINI), Siderca, Campana.

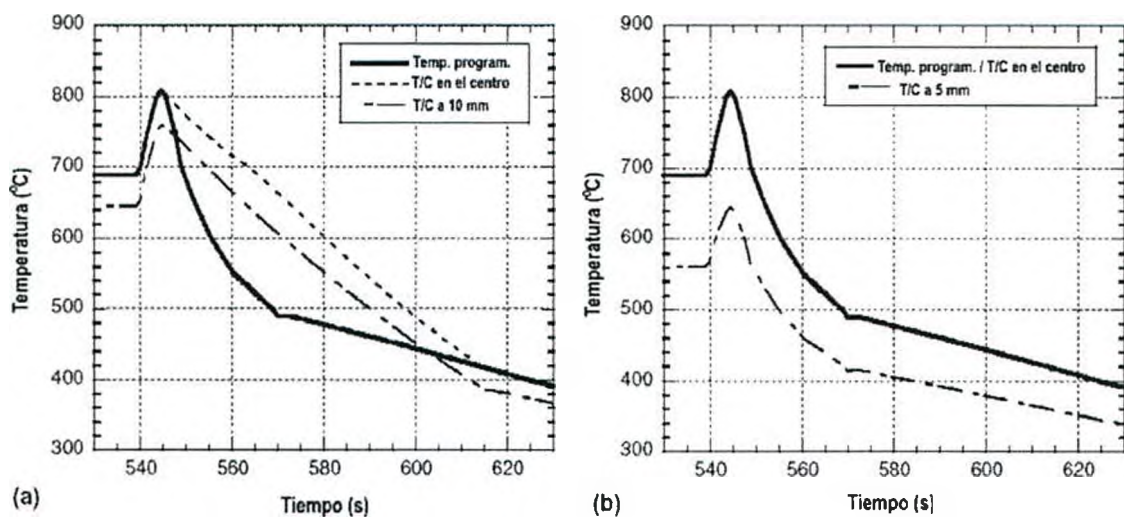


Figura 2.2. Diagrama de la temperatura programada, lectura de la temperatura en la termocupla central (T/C en el centro) y en la termocupla de control (T/C) (a 10 y 5 mm del centro) como función del tiempo para una separación de (a) 50 mm y (b) 12 mm entre las mordazas de cobre en la máquina Gleeble 3500 [3].

2.2.2.3 Ciclos térmicos aplicados a las probetas en la máquina de Gleeble

En la Figura 2.3 (b) se muestra un esquema del ciclo térmico y de las condiciones evaluadas durante los ensayos de austenizado. El calentamiento al rango austenítico se realizó a velocidades de 1, 30 y 50 °C/s, el mantenimiento en austenita a 1060 °C y 1080 °C por 1, 15 y 30 minutos y el posterior templado a 50 °C/s. Las velocidades de calentamiento fueron seleccionadas para obtener condiciones de crecimiento de grano homogéneo y heterogéneo, eligiéndose valores inferiores (1 °C/s) y superiores (30 y 50 °C) a la velocidad crítica para el crecimiento heterogéneo de grano austenítico de acuerdo con los resultados de la referencia [5].

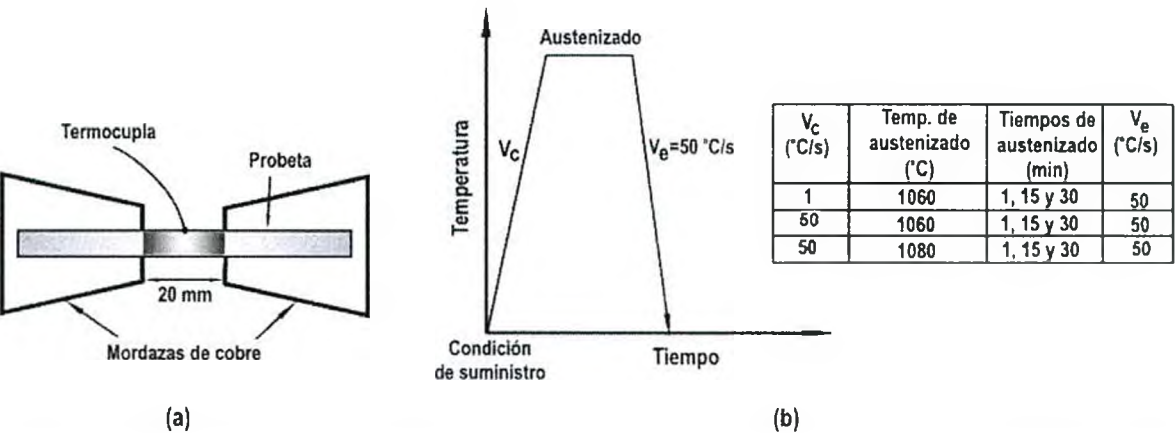


Figura 2.3: (a) Esquema del montaje de la probeta del acero Grado T91 en la máquina Gleeble. (b) Esquema del ciclo térmico y de las condiciones evaluadas durante los ensayos de austenizado.

Bajo estas condiciones de calentamiento de la probeta en la máquina Gleeb 3500 y considerando que las mordazas utilizadas fueron de cobre -con una distancia de separación entre ellas de 20 mm- en el presente estudio sólo se consideró la parte central de la muestra cilíndrica, con un espesor de aproximadamente 1 mm. Así, la rodaja central de cada una de las probetas de ensayo (conteniendo los puntos de soldadura de la termocupla) se cortó con un fino disco de diamante para realizar la caracterización microestructural.

2.2.3 Ensayos en el dilatómetro Adamel DT1000

2.2.3.1 Descripción general del equipo

La Figura 2.4 muestra un esquema del dilatómetro de alta resolución Adamel Lhomargy DT1000 que se usó en los ensayos. La variación dimensional de la probeta se transmite por medio del desplazamiento de una barra de sílice amorfa a un transductor diferencial de respuesta lineal (LVDT), que produce una señal eléctrica proporcional a dicho desplazamiento. El dilatómetro está equipado con un horno de calentamiento por radiación; en éste, el calor irradiado mediante dos lámparas tubulares de cuarzo con filamento de tungsteno se focaliza en la muestra por medio de un reflector bi-elíptico de aluminio pulido. La ventaja de este arreglo es la gran transferencia de energía instantánea a una probeta de pequeña masa y la baja inercia térmica. La temperatura se mide con una termocupla de Chromel-Alumel tipo K de diámetro de 0,1 mm soldada a la probeta. Con objeto de minimizar los problemas de oxidación o descarburación producidos durante los calentamientos a altas temperaturas, las probetas se ensayan en condiciones de vacío de aproximadamente 10^{-3} mm Hg o bajo atmósfera protectora de gas inerte, normalmente helio. El enfriamiento se realiza, de acuerdo a las velocidades requeridas, por inyección de un chorro de He (enfriado por pasaje dentro de una serpentina metálica inmersa en nitrógeno líquido) o aire comprimido que se dirige directamente sobre la probeta. A su vez, un sistema de inyección de aire comprimido permite acelerar el enfriamiento de las lámparas de tungsteno y del exterior del recinto donde se ubica la probeta. La excelente eficiencia de transmisión de calor y la muy baja inercia térmica del sistema permiten producir rampas lineales de calentamiento y enfriamiento en el rango de 0,003 a 500 °C/s en forma reproducible. La curva dilatométrica se monitorea a lo largo del ciclo térmico con la ayuda de un dispositivo electrónico de adquisición y control.

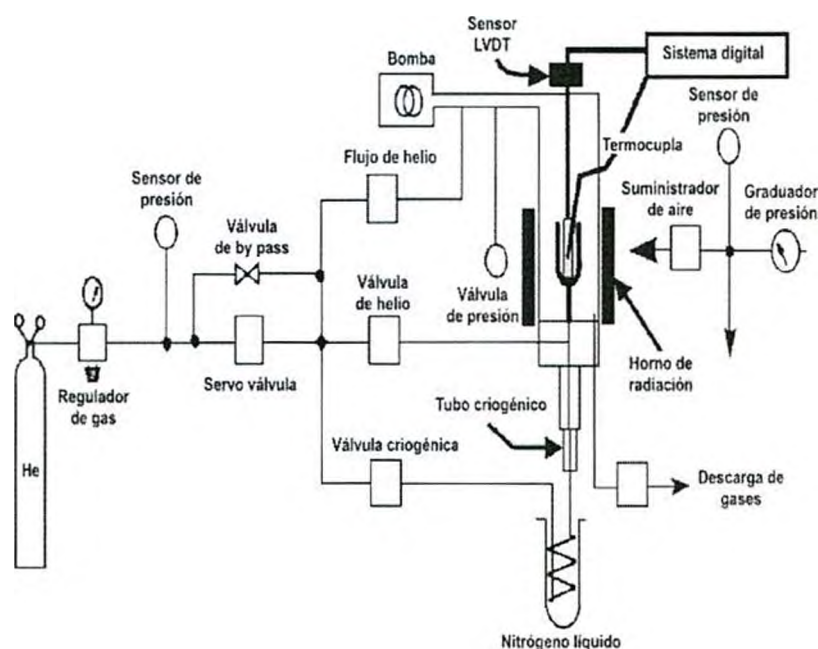


Figura 2.4: Diagrama general del dilatómetro Adamel DT1000 [6]

Los ensayos que se describen en el siguiente párrafo fueron realizados en los laboratorios del Grupo de Investigación Materialia, perteneciente al Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas, Consejo Superior de Investigación Científica, Madrid, España.

2.2.3.2 Ciclos térmicos aplicados a las probetas en el dilatómetro DT1000

La Figura 2.5 muestra un esquema del ciclo térmico y de las condiciones evaluadas durante los ensayos de austenizado realizados con el acero grado T91. El ciclo térmico constó de dos etapas, la primera de tratamiento térmico a la temperatura de revenido (780 °C) y la segunda de austenizado, con un posterior templado. Los diferentes tiempos de recocido a 780 °C impuestos a la probeta, previo al calentamiento en el rango austenítico, fueron seleccionados con la finalidad de estudiar la evolución de las segundas fases precipitadas en intervalos de potencial interés práctico en procesos industriales y en acuerdo con el estudio descrito en la sección 2.2.1. Las velocidades de calentamiento fueron seleccionadas para las condiciones informadas de crecimiento homogéneo (1 °C/s) y heterogéneo (30 y 50 °C/s) de grano austenítico en el material de suministro [5]. De este modo, se estudió el efecto acoplado de ambas variables, velocidad de calentamiento a la austenita y estado metalúrgico inicial –dado este último por el tiempo de tratamiento térmico a 780 °C- sobre el crecimiento de grano austenítico.

El ciclo térmico y las condiciones de ensayo aplicadas al acero grado T9 (Figura 2.6) fueron similares a un grupo de ensayos aplicados al acero grado T91. Esta serie se

realizó para comparar el comportamiento de ambos aceros, T9 (sin Nb y V) y T91 (con Nb y V) con respecto a las mismas variables de ciclo.

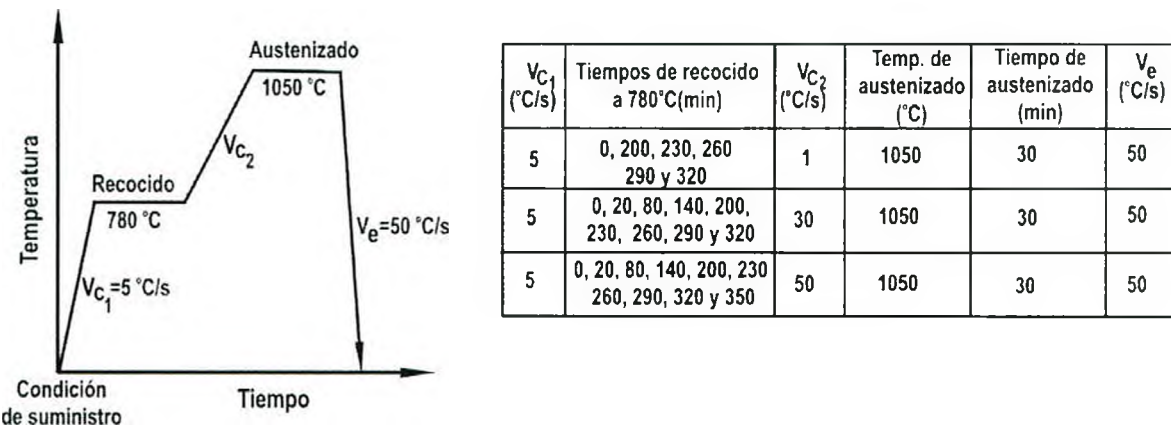


Figura 2.5: Esquema del ciclo térmico y condiciones evaluadas durante los ensayos de austenizado realizados en el dilatómetro DT1000 con el acero Grado T91.

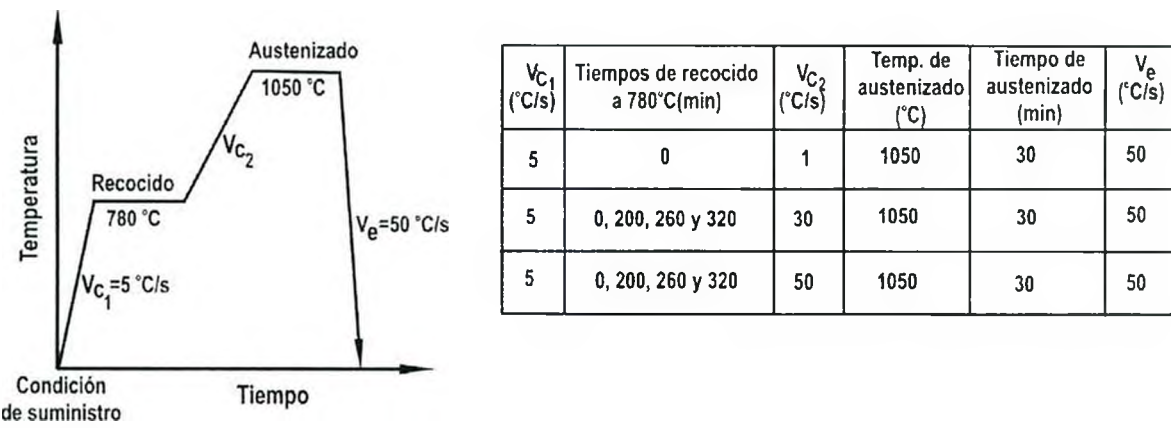


Figura 2.6: Esquema del ciclo térmico y condiciones evaluadas durante los ensayos de austenizado realizados en el dilatómetro DT1000 con el acero Grado T9.

2.3 Estudio de la influencia del tiempo de revenido a 780 °C sobre la resistencia al creep del acero ASTM A213 Grado T91.

Como se anticipó en la Sección 2.1 de este Capítulo, para la realización de este estudio se maquinaron probetas cilíndricas en la dirección de laminado con un diámetro de 7 mm. Estas probetas fueron primero revenidas a 780 °C por 40 min (condición de suministro), 4; 4,5; 5; 5,5; 6 y 7 h., y luego maquinadas a la dimensión definitiva. Los ensayos de creep se realizaron en aire a 600°C bajo una tensión de 190 MPa hasta la rotura. Se realizaron de 2 a 3 repeticiones por ensayo.

2.4 Caracterización por microscopía de las muestras provenientes de tratamientos y ciclos térmicos

2.4.1 Microscopía óptica

2.4.1.1 Muestras correspondientes a tratamientos térmicos a 780 °C

Las observaciones metalográficas se realizaron mediante un microscopio óptico Olympus BX60M. Las muestras correspondientes al estudio de la estabilidad de fases a 780 °C (paralelepípedos de 7x25x5 mm) fueron sometidas al procedimiento habitual de preparación metalográfica, consistente en un desbaste con papeles abrasivos de mallas 220, 320, 400 y 600; un pulido en paños impregnados con pasta de diamante de 6 y 1 μm y un ataque químico con el reactivo Vilella. El tiempo de ataque varió entre 30 y 45 segundos, siendo menor cuanto mayor era el tiempo de tratamiento térmico. De estas muestras se extrajeron réplicas y láminas delgadas para su observación en el TEM (ver Sección 2.4.3).

2.4.1.2 Muestras correspondientes a los estudios de tamaño de grano austenítico (ciclos térmicos Gleeble y DT1000)

Para la determinación del tamaño de grano de austenita previa, las muestras obtenidas en los ensayos Gleeble fueron seccionadas en la parte central, extrayéndose la rodaja de 1 mm de espesor que contenía el punto de soldadura de la termocupla. Las muestras obtenidas en el dilatómetro DT1000 se desbastaron longitudinalmente hasta exponer el plano central.

La visualización de los ex bordes de grano austeníticos resulta muy dificultosa en muestras templadas debido a la microestructura que presentan las mismas. Después de diversos ensayos, los mejores resultados se lograron tras someter las muestras templadas a un revenido a 780 °C por 30 min. Este tratamiento térmico permitió la precipitación de carburos de tipo M_{23}C_6 en los límites de grano de austenita previa que, al ser atacados con un reactivo específico, revelaron de manera eficiente dichos límites de grano.

Todas las muestras fueron incluidas en una resina acrílica y pulidas hasta pasta de diamante de 1 μm . En la Tabla 2.2 se resumen los procedimientos de ataque ensayados en las muestras. Los mejores resultados se lograron con el reactivo denominado Oxálico en la Tabla 2.2. No obstante, para una mejor definición de estos límites se necesitaron al menos dos procesos repetidos de ataque electrolítico seguido con un pulido con pasta de diamante de 1 μm . Con el ataque se revelan los carburos M_{23}C_6 y con el pulido se disminuye el

contraste de la microestructura en el interior de los granos, resaltando de esta manera los bordes de grano.

Reactivo químico	Composición	Referencia
Nital	2 ml de HNO ₃ y 98 ml de alcohol etílico	[7]
Picral	4 g de ácido pícrico y 100 ml de alcohol etílico	[7]
Picral/nital	50 ml de nital y 50 ml de picral	[7]
Vilella	5 ml de HCl, 1g de ácido pícrico y 100 ml de alcohol etílico	[7]
Picral saturado	Solución de ácido pícrico saturado y sulfonato de sodio tridecibenceno. Temperatura de la solución de 20 a 80 °C	[8]
Crómico	10 g de CrO ₃ , 50 g de NaOH, 1.5 g de ácido pícrico y 100 ml de agua destilada. Temperatura de la solución 120 °C	[9]
Oxálico	10 g de ácido oxálico en 100 ml de agua destilada. Ataque electrolítico (a 6V entre 30 y 40 segundos) + pulido (pasta de diamante de 1 μm)	[10]

Tabla 2.2. Ataques metalográficos para revelar los límites de grano de austenita previa en aceros ASTM A213 grados T9 y T91.

Una vez revelados los límites de grano austenítico se obtuvieron micrografías de diferentes regiones de la probeta con la finalidad de contar entre 600 y 3000 granos, dependiendo este número de la distribución de tamaño de grano revelada: en las muestras que presentaron tamaño de grano heterogéneo el número de granos evaluados fue mayor. Los límites de grano fueron primero dibujados en filminas; el esquema o “esqueleto” resultante fue posteriormente sometido a un sistema de medición automático con un software de análisis de imágenes. Se obtuvo un diámetro de grano equivalente promediando los radios de los granos tomados desde el centroide de cada grano a intervalos de 2 grados. También se realizaron las mediciones de las áreas de los granos y se obtuvo el tamaño de grano ASTM.

2.4.2. Microscopía electrónica de barrido

Las observaciones se realizaron en el microscopio electrónico de barrido (SEM) Phillips SEM 515 operado entre 15 y 25 kV.

2.4.3. Microscopía electrónica de transmisión

El análisis por microscopía electrónica de transmisión (TEM) de las muestras se realizó en un microscopio electrónico Phillips CM200, operado a 200 kV y equipado con

un sistema EDAX-DX4, mediante el cual se estudió la composición química de las fases precipitadas por microanálisis de rayos X dispersivo en energía (EDS). Se examinaron dos tipos de muestras: láminas delgadas y réplicas extractivas de grafito.

2.4.3.1 Preparación de láminas delgadas

Para la preparación de las láminas delgadas se cortaron discos de 3 mm de diámetro y aproximadamente 0,3 mm de espesor usando un equipo de electroerosión. Posteriormente, las probetas fueron desbastadas con papeles abrasivos de malla 600 hasta un espesor de alrededor de 100 μm . El pulido electroquímico se realizó en un aparato de doble jet Fischione 120. La solución utilizada fue de 90 % metanol-10 % ácido perclórico y el pulido se realizó con una corriente de 38 mA a temperaturas inferiores a -35 °C.

2.4.3.2 Preparación de réplicas extractivas

Para la identificación de las fases precipitadas se prepararon réplicas directas de grafito de una etapa. El ataque químico de las muestras sobre las cuales se extrajeron las réplicas se realizó con el reactivo Vilella (tiempo de ataque: 40 a 60 s) [11]. Posteriormente se utilizó una evaporadora Edwards para depositar una película de grafito de alrededor de 100 nm, trabajando bajo vacío de 10^{-5} torr. Sobre la superficie recubierta se realizó un cuadrulado con una cuchilla (área aproximada de cada cuadrado: alrededor de 4 mm²) y posteriormente se sumergió la muestra en el reactivo Vilella. La etapa final del procedimiento para la obtención de las réplicas puede describirse de la siguiente manera:

- i. Después de un tiempo de inmersión en el reactivo de Vilella comienzan a desprenderse de la superficie de la muestra las réplicas, enrollándose sobre sí mismas.
- ii. Las réplicas enrolladas se capturan con una grilla de cobre y se sumergen en alcohol etílico.
- iii. Luego se vuelven a tomar con una grilla de cobre y se las coloca en agua destilada, donde se abren (en el caso que las réplicas no se abran, se repite el paso de colocarlas en alcohol y luego en agua destilada).
- iv. Antes de secarlas sobre un papel de filtro, se vuelven a sumergir en un segundo recipiente con agua destilada.

De este modo, se obtuvieron aproximadamente 5 réplicas cuadradas de la película de carbono para cada muestra.

2.4.3.3 Determinaciones efectuadas sobre las láminas delgadas

Sólo se prepararon láminas delgadas de las muestras correspondientes a la serie tratada térmicamente a 780 °C con tiempos crecientes de tratamiento. Se realizaron observaciones cualitativas de la evolución microestructural del material a dicha temperatura.

2.4.3.4 Determinaciones efectuadas sobre las réplicas extractivas

Se obtuvieron réplicas de las muestras provenientes de las 3 series de ciclos y tratamientos térmicos efectuados, esto es, tratamientos en horno a 780 °C, ciclos térmicos en la máquina de Gleeble y ciclos térmicos en el dilatómetro Adamel Lhomargy DT1000.

El tamaño de los precipitados se midió directamente en el TEM o a partir de micrografías. Para determinar la distribución de tamaño de cada tipo de precipitado se midieron del orden de 500 partículas. La composición química promedio de cada tipo de precipitado fue determinada a partir de análisis EDS de 30 a 60 precipitados.

Los diagramas de difracción de electrones de los precipitados fueron indexados usando el programa EMS (Electron Microscopy Image Simulation) [<http://cimewww.epfl.ch>].

2.5. Estudios de Difracción de rayos X

2.5.1 Preparación de muestras

Se estudiaron por difracción de rayos X los residuos extraídos selectivamente -conteniendo las fases precipitadas- desde las muestras *masivas* provenientes de los tratamientos térmicos efectuados a 780 °C (muestras de tipo A., ver 2.1). Esto permitió la identificación de las fases precipitadas que se encuentran en baja fracción en volumen. Para ello se utilizaron técnicas de extracción electroquímica usando 10 g de muestra como ánodo y alcohol al 10% HCl como electrolito. Para la disolución selectiva de la matriz se aplicó un potencial de 1,5 V con respecto al cátodo de platino. Los precipitados extraídos fueron lavados en alcohol y secados.

2.5.2 Experiencias de difracción

Los experimentos de difracción fueron realizados usando un difractómetro Phillips PW 3710, utilizando radiación de Cu y un monocromador de grafito. El ángulo máximo en 2θ fue de 115° . Los difractogramas obtenidos fueron tratados por el método de Rietveld, implementado en los paquetes de software LS1 [12] y MAUD [13].

2.6 Espectrometría de emisión con fuente de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES)

2.6.1 Descripción general de la técnica

La espectrometría de emisión con fuente de plasma (ICP-OES) es una técnica multielemental ampliamente usada para la determinación de elementos mayoritarios y minoritarios de una muestra. La muestra cuya composición elemental se desea conocer se lleva al estado gaseoso (plasma) y allí se somete a una temperatura suficientemente alta para causar no sólo la disociación en átomos sino también una significativa cantidad de ionizaciones y excitaciones. Los diferentes átomos y/o iones que alcanzan los estados excitados en el plasma emiten al decaer radiación electromagnética con energías características, lo que permite medir la emisión de varios elementos diferentes simultáneamente. La intensidad de luz emitida en una determinada longitud de onda característica, convenientemente contrastada con un patrón, permite la determinación de la concentración del elemento de interés en cada caso. La Figura 2.7 muestra un esquema general de un equipo de ICP-OES.

La muestra se transporta como una corriente líquida por una bomba peristáltica al nebulizador, donde se convierte en un aerosol mediante el proceso llamado *nebulización*. La muestra en aerosol se transporta a su vez dentro del plasma donde es desolvatada, vaporizada, atomizada y/o ionizada y excitada (Figura 2.8). Los átomos y/o iones emiten radiación característica dentro del espectro UV/visible/radiación X; una parte de la cual es detectada de acuerdo a su longitud de onda y convertida en una señal eléctrica que debe ser relacionada con una concentración por el analista. El rango espectral de detección es entre 160 y 800 nm. La linealidad en la relación (intensidad detectada-concentración) abarca un orden de magnitud de 10^6 . Entre los tubos intermedio y exterior circula argón cuya función es mantener fría la pared de la antorcha. Entre el inyector y el tubo intermedio también

circula argón que alimenta la sustentación del plasma; la temperatura del mismo es de 8500 °C.

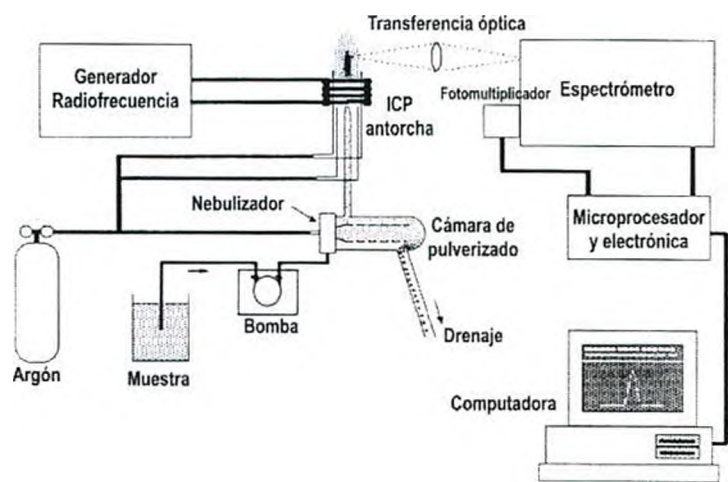


Figura 2.7: Esquema equipo de ICP-OES [14]

La eficacia de la nebulización es del 1 al 5%; el resto de muestra, conteniendo las partículas de diámetro superior a 10 µm, es drenada en la cámara de nebulización.

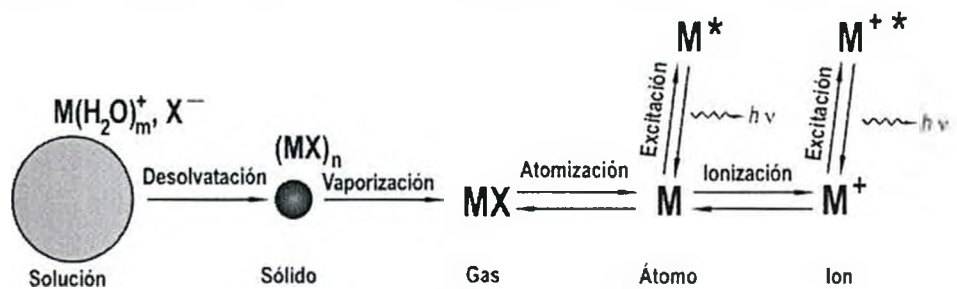


Figura 2.8: Procesos que ocurren cuando la muestra en forma de gotas es introducida en el plasma [14].

En la Figura 2.9 se representa la generación del plasma. El argón se introduce en la antorcha entre los tubos exterior e intermedio (Figura 2.9, A). Se aplica energía de radiofrecuencia (600-1800 watts) a la bobina de inducción y se produce una corriente alterna que oscila a la frecuencia del generador, originando un campo eléctrico y uno magnético en la parte superior de la antorcha (Figura 2.9, B). Una chispa ioniza átomos de argón que producen electrones libres (Figura 2.9, C). Los electrones libres son atrapados en el campo magnético y acelerados, causando más ionización y formando un plasma que se mantiene mediante una ionización en cadena (Figura 2.9, D). La muestra en forma de aerosol se introduce en la zona central del plasma (Figura 2.9, E).

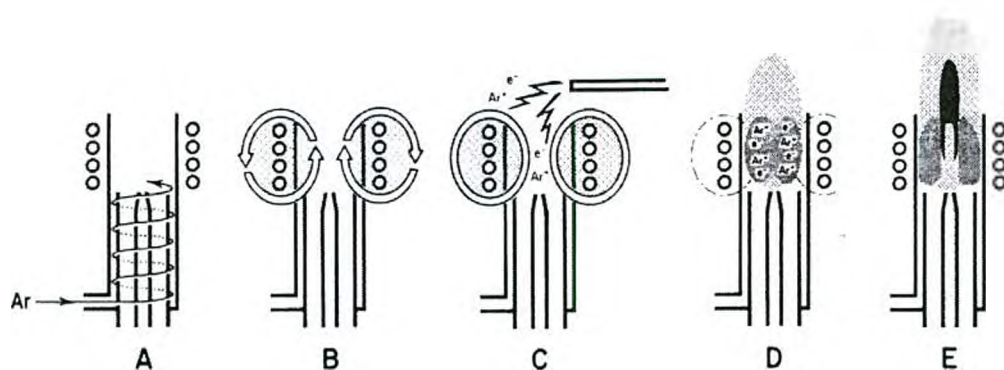


Figura 2.9: Generación del plasma en un equipo ICP-OES

2.6.2 Determinaciones efectuadas

Mediante la técnica ICP-OES se determinó el contenido de niobio, vanadio y titanio en solución sólida en cada una de las muestras que fueron tratadas térmicamente a 780 °C. Para ello, se realizó una extracción de fases precipitadas de cada muestra por disolución selectiva de la matriz con HCl 6 N a la temperatura de 60 °C; la masa utilizada en cada caso fue de 4 a 5 gramos [14]. Con fines de comparación, se realizó el mismo procedimiento usando HF como agente de disolución. La muestra disuelta fue filtrada con una membrana porosa (tamaño de poro: 1 μm) y el líquido sobrenadante fue analizado en un equipo ICP-OES Optima 3100 XL de Perkin Elmer por el grupo del Laboratorio de Compuestos de Uranio del Departamento de Combustibles Nucleares de CNEA.

Referencias

- [1] Certificado de los aceros suministrado por la empresa Vallourec & Mannesman
- [2] S. D. Norris and I. Wilson, "Application of 3D numerical modeling for thermal profile optimization on the Gleeble thermomechanical simulator", *Modeling and Simulation in Materials Science and Engineering* 7 (1999) 297-309.
- [3] T. C. Totemeier and D. E. Clark, "Effect of transient thermal cycles in a supercritical water-cooled reactor on the microstructure and properties of ferritic-martensitic steels", *Journal of Nuclear Materials* 355 (2006) 104-113.
- [4] H. Suzuki, S. Nishimura and S. Yamaguchi, "Characteristic of hot ductility in steels subjected to melting and solidifications", *Transactions ISIJ*, 22 (1982) 48-56.
- [5] A. Danon, C. Servant, A. Alamo and J. C. Brachet, "Heterogeneous austenite grain growth in 9Cr martensitic steels: influence of the heating rate and the austenitization temperature", *Materials Science and Engineering A* 348 (2003) 122-132.
- [6] 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.
- [7] G. Petzow, "Metallographic Etching", ASM (American Society for Metals), 1978.

-
- [8] ASTM E 112-96, "Standard Test Methods for Determining Average Grain Size", ASTM International.
 - [9] L. Zhang and D. C. Guo, "A general etchant for revealing prior-austenite grain boundaries in steels", *Materials Characterization* 30 (1993) 299-305.
 - [10] ASM Handbook Vol. 9, "Metallography and Microstructures", ASM International Materials Park, OH, 44073, 1985.
 - [11] D. R. G. Mitchell and S. Sulaiman, "Advanced TEM specimen preparation methods for replication of P91 steel", *Materials Characterization* 56 (2006) 49-58.
 - [12] L. Lutterotti, P. Scardi and P. Maistrelli, "LSI - A computer program for simultaneous refinement of material structure and microstructure". *J. Appl. Cryst.*, 25 (1992), 459-462.
 - [13] L. Lutterotti, S. Matthies and H. R. Wenk, "MAUD (Material Analysis Using Diffraction): a user friendly Java program for Rietveld Texture Analysis and more", *Proceedings of the XII International Conference on Textures of Materials (ICOTOM-12)*, Vol. 1 (1999), 1599.
 - [14] C. B. Boss and K. J. Fredeen, "Concepts, instrumentation, and techniques in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry", The Perkin Elmer Corporation (1989).

Capítulo 3.

Estabilidad de las fases precipitadas en el acero Grado T91 durante revenidos prolongados

3.1. Caracterización metalúrgica del acero ASTM A213 Grado T91 en condición de suministro

El acero Grado T91 fue suministrado con un tratamiento térmico de normalizado a 1060 °C por 20 minutos y revenido a 780 °C por 40 minutos. La Figura 3.1 muestra una micrografía óptica donde se observa que el ataque metalográfico delineó los límites de grano de austenita previa, revelando una estructura de grano homogéneo. El tamaño promedio del grano de austenita previa fue de 14,3 μm (ASTM 9.5).



Figura 3.1: (a) Micrografía óptica del acero grado T91 en condición de suministro.

La Figura 3.2 muestra imágenes obtenidas con el microscopio electrónico de barrido (SEM) donde se observa a mayores aumentos la microestructura del acero T91 en la condición de suministro. Los límites de grano de austenita previa están decorados con precipitados de diferentes tamaños y morfologías (Figura 3.2 (a)), adicionalmente la precipitación de las partículas de segunda fase también ocurre en el interior de los granos de austenita previa (Figura 3.2 (b)), presumiblemente en límites de paquetes o bloques.

En la Figura 3.3 se observa la microestructura de la muestra en la condición de suministro obtenida mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) a partir de una lámina delgada, donde se observan paquetes de listones de martensita con redes de dislocaciones en su interior. Si bien no se realizaron estudios microestructurales detallados

(caracterización y densidad de dislocaciones, mediciones de relaciones de orientación, etc.) las micrografías sugieren una morfología heterogénea de martensita revenida. Esta heterogeneidad observada concuerda con lo referido por otros investigadores en aceros ferríticos martensíticos revenidos [1,2]. La precipitación de partículas de segunda fase se observó tanto en los límites de listón como dentro de ellos.

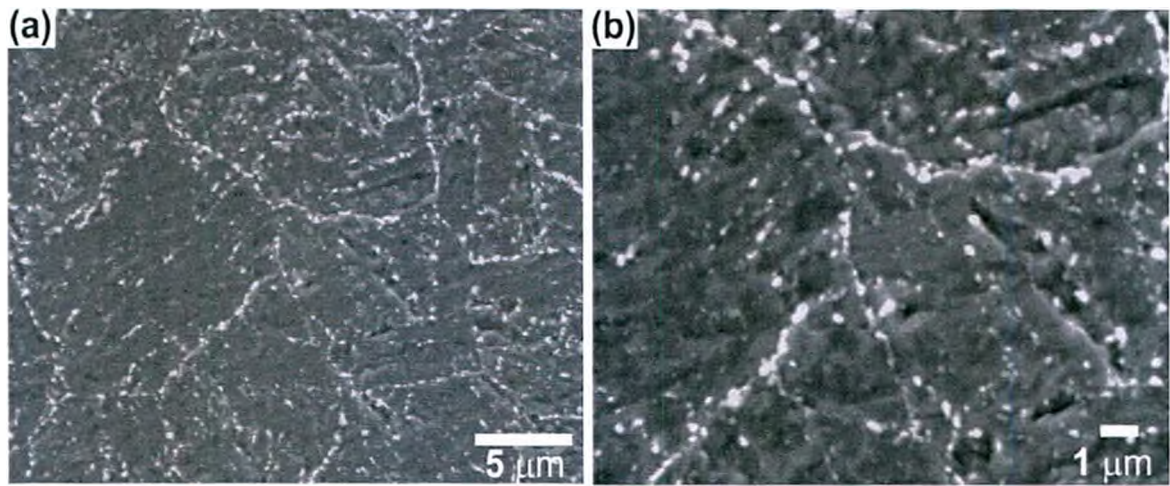


Figura 3.2: Micrografías SEM del acero grado T91 en la condición de suministro: (b) Imagen ampliada del área indicada por el recuadro en (a).



Figura 3.3: Micrografía TEM de una lámina delgada del acero grado T91 en la condición de suministro.

La Figura 3.4 muestra micrografías obtenidas por TEM de réplicas extractivas del acero T91 en la condición de suministro. Los estudios realizados sobre estas réplicas permitieron la caracterización de cada una de las fases precipitadas.

3.1.1. Precipitados en la condición de suministro del acero Grado T91

El estudio de las fases precipitadas se realizó mediante el análisis de los diagramas de difracción de electrones y de su composición química, obtenida por microanálisis de

rayos X dispersivo en energía (EDS), en réplicas extractivas. En la Tabla 3.1 se muestra la estructura cristalina de las fases observadas. El grupo espacial de cada precipitado fue tomado de la literatura y los parámetros de red fueron obtenidos por análisis del espectro de difracción de rayos X en muestras obtenidas por disolución selectiva (ver sección 3.2.3).

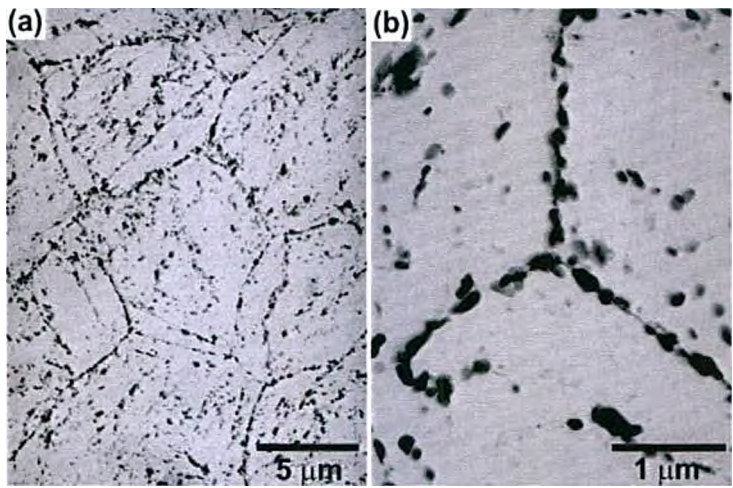


Figura 3.4: Micrografías TEM de réplicas de carbono del acero grado T91 en la condición de suministro.

Fase	Estructura cristalina	Grupo espacial (número – símbolo)	Parámetros de red (nm)
$M_{23}C_6$ ($Cr_{23}C_6$)	Cúbica	225 – $Fm\bar{3}m$	$a = 1,06314$
MX (NbC)	Cúbica	225 – $Fm\bar{3}m$	$a = 0,44082$
MX (VN)	Cúbica	225 – $Fm\bar{3}m$	$a = 0,41295$

Tabla 3.1: Estructura cristalina de las fases precipitadas observadas. Se indica entre paréntesis la composición química más frecuentemente encontrada en la literatura para este tipo de acero y la obtenida en las mediciones realizadas.

A continuación, se describen en detalle los precipitados observados en el acero T91 en la condición de suministro:

3.1.1.1 Fase $M_{23}C_6$

La fase precipitada mayoritaria presente en el material de suministro corresponde a los carburos de tipo $M_{23}C_6$. Estos carburos se observaron principalmente en los límites de grano de austenita previa y en los límites de los listones de martensita (Figuras 3.3 y 3.4). La morfología de estos precipitados fue variada. La Figura 3.5 (a) muestra una micrografía de una réplica obtenida de la muestra en la condición de suministro. En ella se señala un carburo $M_{23}C_6$ cuyo diagrama de difracción se exhibe en la Figura 3.5 (b) (z: eje de zona). En la Tabla 3.2 se muestra la composición química promedio (en peso) de los carburos

$M_{23}C_6$, considerando sólo los elementos metálicos y obtenidos a partir del análisis EDS de 35 precipitados en réplicas extractivas. La Figura 3.5 (c) muestra los resultados de los análisis EDS graficados en un diagrama ternario de sus elementos principales Fe-Mo-Cr. Por su parte, la Figura 3.5 (d) muestra el ajuste de una función lognormal –una de las funciones propuestas para caracterizar la distribución del tamaño de los precipitados de segunda fase presentes en los aceros [3,4]- a la distribución del tamaño de los precipitados $M_{23}C_6$, observándose una buena concordancia. El tamaño promedio de los carburos $M_{23}C_6$ fue de 141 ± 3 nm.

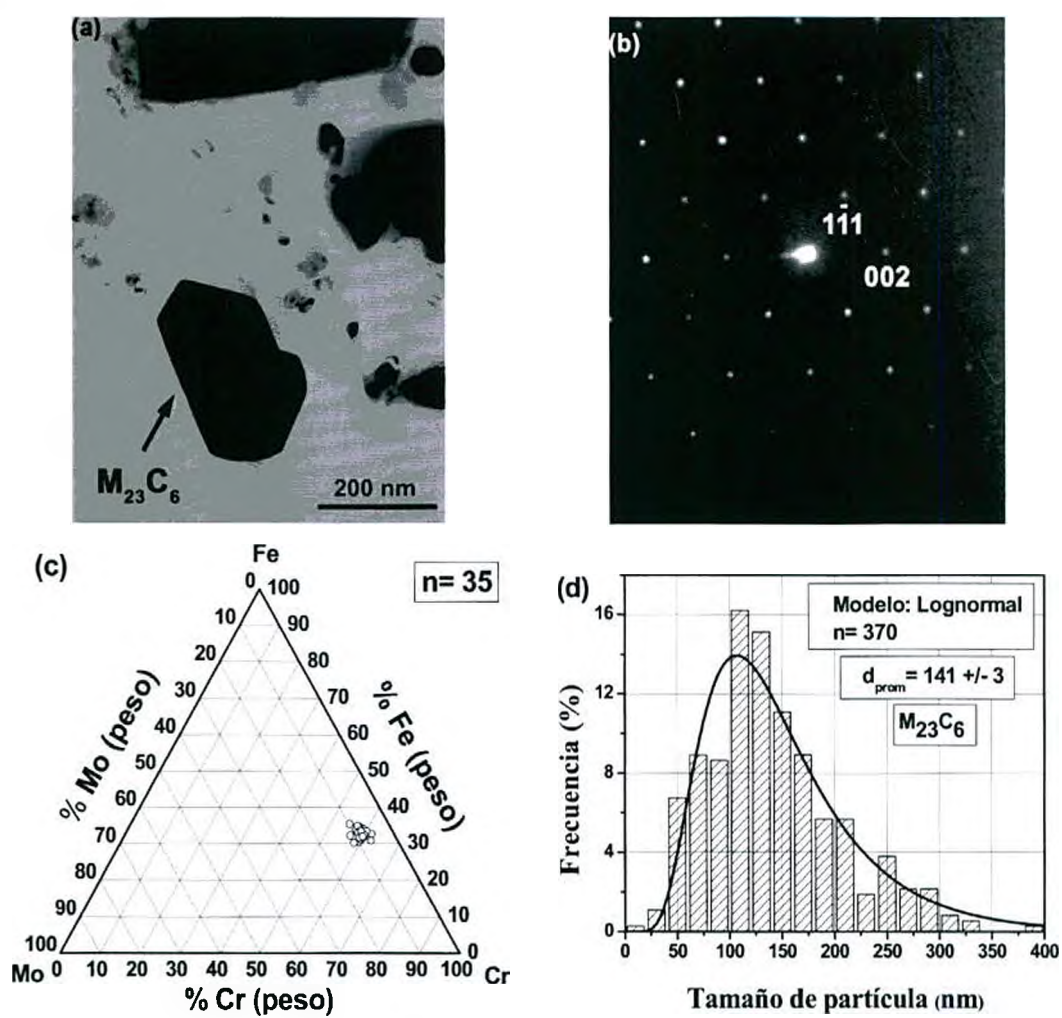


Figura 3.5: Micrografía TEM de una réplica del acero grado T91 en condición de suministro. (a) Campo claro de un carburo $M_{23}C_6$; (b) diagrama de difracción del carburo señalado en (a), $z = [110]$; (c) diagrama de composición Fe-Mo-Cr para los precipitados $M_{23}C_6$ y (d) distribución del tamaño de los precipitados $M_{23}C_6$.

Cr	Fe	Mo	V
$58,0 \pm 0,3$	$32,2 \pm 0,3$	$8,4 \pm 0,2$	$1,4 \pm 0,1$

Tabla 3.2: Composición química de los carburos $M_{23}C_6$ en la condición de suministro (% en peso).

3.1.1.2 Fase MX

Los precipitados MX ($M = \text{Nb, V, Ti}$; $X = \text{C, N}$) corresponden a la siguiente fase precipitada en cuanto a fracción en volumen estimada en el acero grado T91 suministrado. Estos precipitados presentan tamaños más pequeños que los precipitados M_{23}C_6 y estuvieron distribuidos principalmente en los límites de listones y en su interior

De acuerdo a su composición química y morfología los precipitados MX pueden ser clasificados en tres tipos. Los MX **Tipo I** corresponden a precipitados ricos en niobio con morfología esférica (Figura 3.6 (a)) y con la estructura cristalina de los precipitados NbC indicada en la Tabla 3.1. En la Figura 3.6 (b) se muestra el diagrama de difracción del precipitado señalado en la Figura 3.6 (a). El análisis EDS realizado en 23 precipitados MX del Tipo I mostró una composición química en peso promedio de $81,5 \pm 1,2 \%$ Nb, $12,7 \pm 1,1 \%$ V y $5,8 \pm 0,4 \%$ Cr; las composiciones individuales de los precipitados se han graficado en un diagrama ternario Cr-Nb-V en la Figura. 3.6 (c). El tamaño promedio de estos precipitados fue de 34 ± 4 nm; el ajuste de su distribución con una función lognormal se muestra en la Figura 3.6 (d).

Los precipitados designados como MX **Tipo II** se caracterizan por presentar un alto contenido de vanadio y fueron subdivididos en **Tipo II-A** y **Tipo II-B** de acuerdo a su composición química (relación Nb/V) y a su distribución (formando agrupamientos o repartidos en el material). En la Figura 3.7 se muestra la imagen de campo claro de un conjunto de precipitados Tipo II-A (a) y el diagrama de difracción (b) correspondiente a ese conjunto. Estos precipitados se encuentran preferentemente formando agrupamientos cerca de los precipitados M_{23}C_6 (Figura 3.7.a). La composición química de los MX Tipo II-A presentó una relación Nb/V $< 0,2$. El análisis EDS realizado en 30 precipitados MX Tipo II-A arrojó una composición química en peso promedio de $67,1 \pm 0,4 \%$ V, $11,8 \pm 0,3 \%$ Nb y $21,1 \pm 0,4 \%$ Cr. La Figura 3.7 (c) muestra los resultados de los análisis EDS graficados en un diagrama ternario de sus elementos principales Cr-Nb-V. La distribución de tamaño de los precipitados MX Tipo II-A fue ajustada mediante una función lognormal, determinándose además un tamaño promedio de 51 ± 2 nm. La Figura 3.7 (d) muestra los resultados del ajuste.

Los precipitados del **Tipo II-B** (Figura 3.8 (a) -(b)) se encuentran repartidos en todo el material. La composición química de estos precipitados fue más variada, con una relación Nb/V en el rango de 0,2 a 0,6. La Figura 3.8 (c) muestra los resultados de los análisis EDS correspondientes a 68 precipitados MX del Tipo II-B, graficados en un

diagrama ternario de sus elementos principales Cr-Nb-V. En la Tabla 3.3 se muestran las composiciones químicas de los precipitados del Tipo II-B señalados en la Figura 3.8 (b), donde se observa el alto contenido de Nb respecto a los del Tipo II-A.

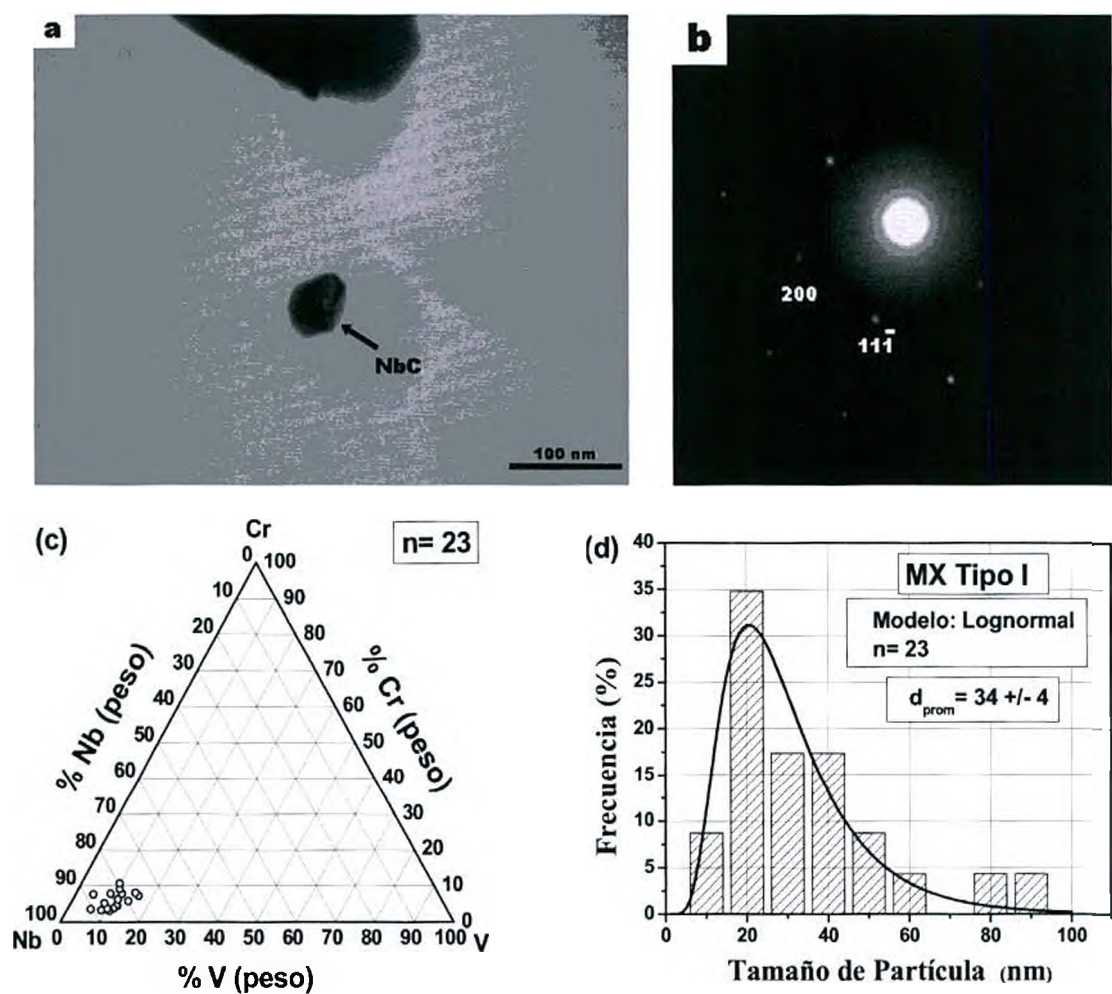


Figura 3.6: Micrografía TEM de una réplica del acero grado T91 en condición de suministro. (a) Campo claro del carburo MX Tipo I; (b) diagrama de difracción del carburo señalado en (a), $z = [011]$; (c) diagrama de composición Cr-Nb-V y (d) distribución de tamaño de los precipitados MX Tipo I.

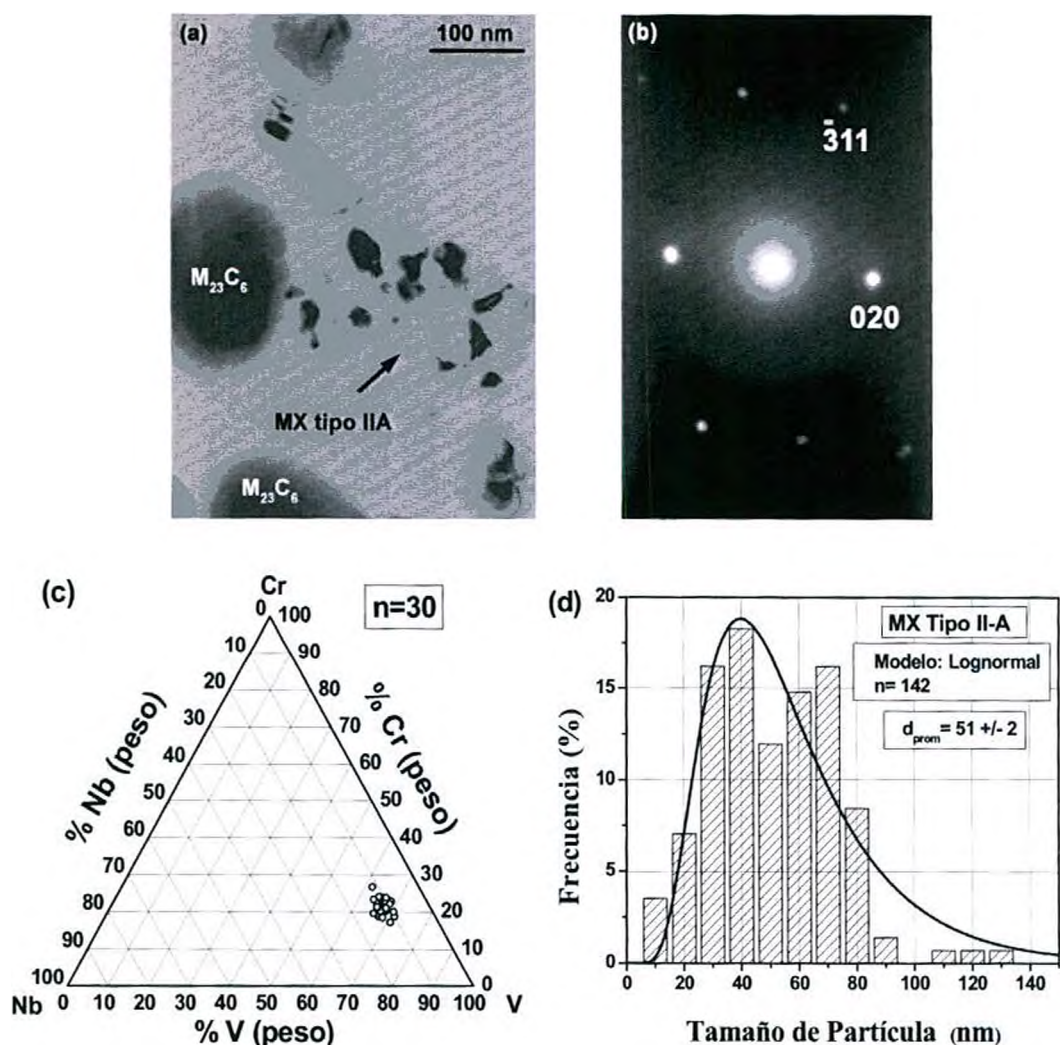


Figura 3.7: Micrografías TEM de una réplica del acero grado T91 en la condición de suministro donde se observan los precipitados MX Tipo II-A: (a) campo claro; (b) diagrama de difracción del conjunto de precipitados señalados en la micrografía (a), $z = [103]$; (c) diagrama de composición Cr-Nb-V para los precipitados MX Tipo II-A y (d) distribución del tamaño de los precipitados MX Tipo II-A.

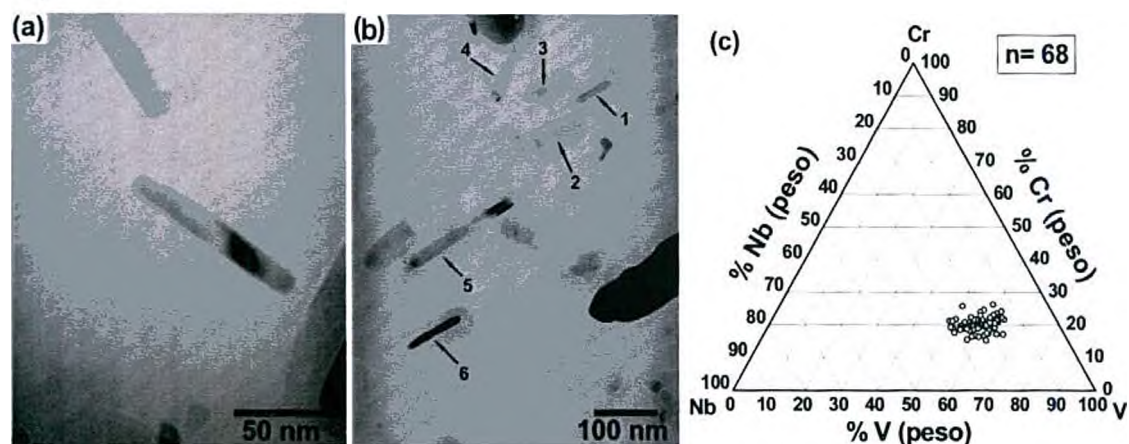


Figura 3.8: Micrografías TEM de replicas extractivas del acero grado T91 en la condición de suministro donde se observan precipitados MX Tipo II-B (a) y (b); y diagrama de composición Cr-Nb-V (c).

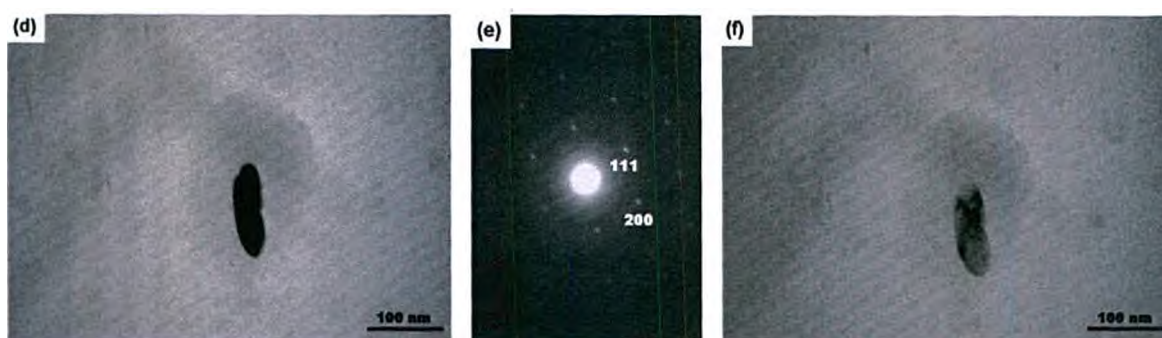


Figura 3.8 (continuación):(d) Campo claro del precipitado MX Tipo II-B y (e) su correspondiente diagrama de difracción ($z = [0\bar{1}1]$). (f) Campo claro del precipitado de la micrografía (d) en otra orientación.

La Figura 3.8 (d) muestra una imagen de campo claro de un precipitado MX Tipo II-B, y la Figura 3.8 (e) su correspondiente diagrama de difracción de electrones, indexado teniendo en cuenta los parámetros de red de la fase VN de la Tabla 3.1. Nuestras mediciones de composición química en este tipo de precipitados concuerdan con lo informado por Yamada y colaboradores [5] en cuanto a la presencia mayoritaria de V; estos autores mencionan además que, debido a que existe un fuerte contraste por deformación, es difícil definir si el Nb -presente en forma minoritaria- aparece en carácter de soluto o bien si estos MX incluyen un núcleo muy fino de Nb(C,N), tal como se observa en las micrografías de las Figuras 3.8 (a), (b) y (f). Esta última micrografía TEM es un campo claro del carburo mostrado la Figura 3.8 (d) pero en una orientación diferente, en la que se ponen en evidencia zonas más oscuras, tal como señalan Yamada y colaboradores.

El diagrama de difracción obtenido para el precipitado (Figura 3.8 (e)) puede ser indexado con la sola consideración de la fase VN, es decir, no es necesario considerar *dos* diagramas (como ocurriría si estuviera presente un núcleo de Nb(C,N)). Este último caso se mostrará a continuación al presentar los precipitados denominados “wings”. Así, se considera que el precipitado de la Figura 3.8 es de tipo VN, con Nb como soluto, y se lo diferencia del Tipo II A por su composición química.

Precipitado	Composición (% peso)			Relación Nb/V
	V	Cr	Nb	
1	59,8	19,5	20,7	0,4
2	50,7	21,7	27,6	0,5
3	57,6	18,4	24,0	0,4
4	50,2	21,1	28,7	0,6
5	60,9	19,6	19,5	0,3
6	57,7	23,8	18,5	0,3

Tabla 3.3: Composición química en porcentaje en peso y relación Nb/V de los precipitados Tipo II-B marcados en la Figura 3.8 (b).

El precipitado MX Tipo III presenta una estructura compleja que se forma por la nucleación y crecimiento secundario de una partícula rica en V, (VX) sobre un “núcleo” de precipitado rico en Nb (NbX); esta estructura se conoce en la literatura como “wing” [6,7,8,9]. Este precipitado complejo presentó tres tipos de morfologías en el material de suministro. Las Figuras 3.9 (a-b) muestran imágenes TEM de los precipitados Tipo III con dos alas de VX creciendo desde el núcleo de NbX. La Figura 3.9 (c) muestra un precipitado Tipo III con una sola ala de VX unida al núcleo de NbX. La Figura 3.9 (d) muestra el núcleo de NbX que está siendo parcialmente cubierto por el precipitado VX. Morfologías similares han sido también observadas en aceros microaleados al Nb-Ti [10,11].

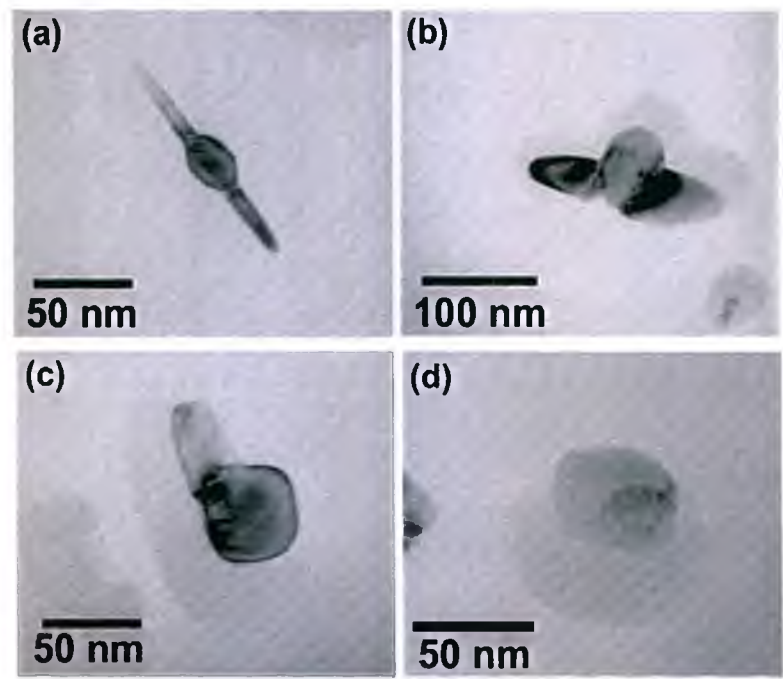


Figura 3.9: Micrografías TEM de réplicas extractivas obtenidas del acero grado T91 en la condición de suministro donde se observan las diferentes morfologías del los precipitados MX Tipo III.

La Figura 3.10 (b) muestra los diagramas de difracción de electrones correspondientes al núcleo de NbX y las alas de VX – indexados utilizando los parámetros de red de las fases NbC y VN de la Tabla 3.1, respectivamente- que forman el “wing” señalado en la Figura 3.10 (a). Los espectros EDS correspondientes al núcleo y a las alas se presentan en la Figura 3.10 (c) y (d).

Los “wings” aparecen “libres”, esto es, repartidos en forma aislada en la microestructura, tal como el que se presenta en la Figura 3.9 o “alineados”-probablemente en un límite de listón- como se muestra en la Figura 3.11.

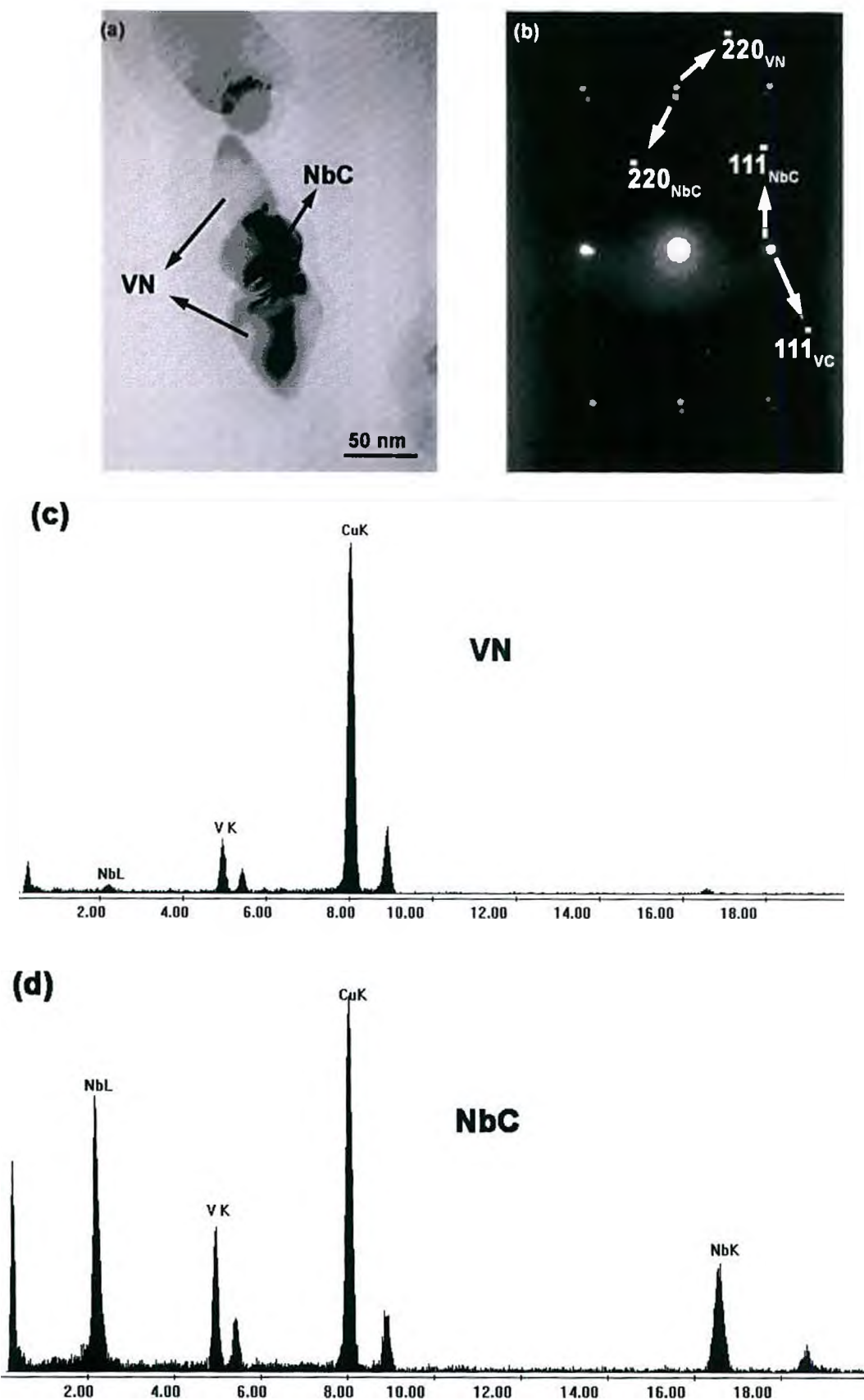


Figura 3.10: Micrografía de un “wing”: (a) imagen de campo claro, (b) diagrama de difracción de electrones donde $z_{VN} = z_{NbC} = [112]$; espectros EDS adquiridos en (c) un ala y (d) el núcleo.



Figura 3.11: Micrografías TEM de “wings” alineados.

La Figura 3.12 (a) muestra los resultados de un total de 83 análisis EDS realizados en el núcleo y alas de los precipitados MX del Tipo III, graficados en un diagrama ternario de sus elementos principales Cr-Nb-V. La composición química del núcleo del precipitado Tipo III fue similar a la encontrada para el precipitado Tipo I y la de las alas similar a la de los precipitados Tipo II. Los valores promedio de dichas composiciones fueron $81,7 \pm 1,0$ % Nb, $13,6 \pm 0,8$ % V y $4,7 \pm 0,3$ % Cr para el núcleo y $61,3 \pm 0,7$ % V, $21,2 \pm 0,6$ % Cr y $17,5 \pm 0,7$ % Nb para las alas. Estos valores, sin embargo, deben ser tomados con cautela debido a la dificultad experimental ocasionada por el tamaño pequeño y la proximidad de las fases en cuestión. Para la evaluación del tamaño de los precipitados MX Tipo III, se consideraron como tales aquellos precipitados que por su morfología fueron fácilmente identificados, y las mediciones se realizaron tanto para el núcleo como para la distancia total entre las alas. Las Figuras 3.12 (b y c) muestran las distribuciones de tamaños del núcleo y de la distancia entre las alas de los precipitados Tipo III, en la condición de suministro del material. Ambas gráficas muestran una buena correlación con una distribución lognormal; el tamaño promedio obtenido fue de 32 ± 2 nm para el núcleo y de 94 ± 3 nm para la distancia entre las alas.

También se detectaron precipitados **MX complejos** cuya composición química incluye como elementos principales Nb, V y Ti. La cantidad de estos precipitados fue minoritaria y adoptaron morfologías similares a los precipitados MX del Tipo III, con tamaños mayores a 40 nm. La Figura 3.13 (a) muestra un precipitado complejo (Nb-V-Ti) con los respectivos espectros EDS de la parte central y periférica, donde se puede observar que el mayor contenido de Ti estuvo localizado principalmente en el núcleo. En la Figura

3.13 (b) se muestra el diagrama de difracción de electrones del precipitado, el cual fue indexado asumiendo la estructura de la fase VN de la Tabla 3.1. La Figura 3.13 (c) presenta algunas morfologías de estos precipitados donde se observa su semejanza con los precipitados MX Tipo III.

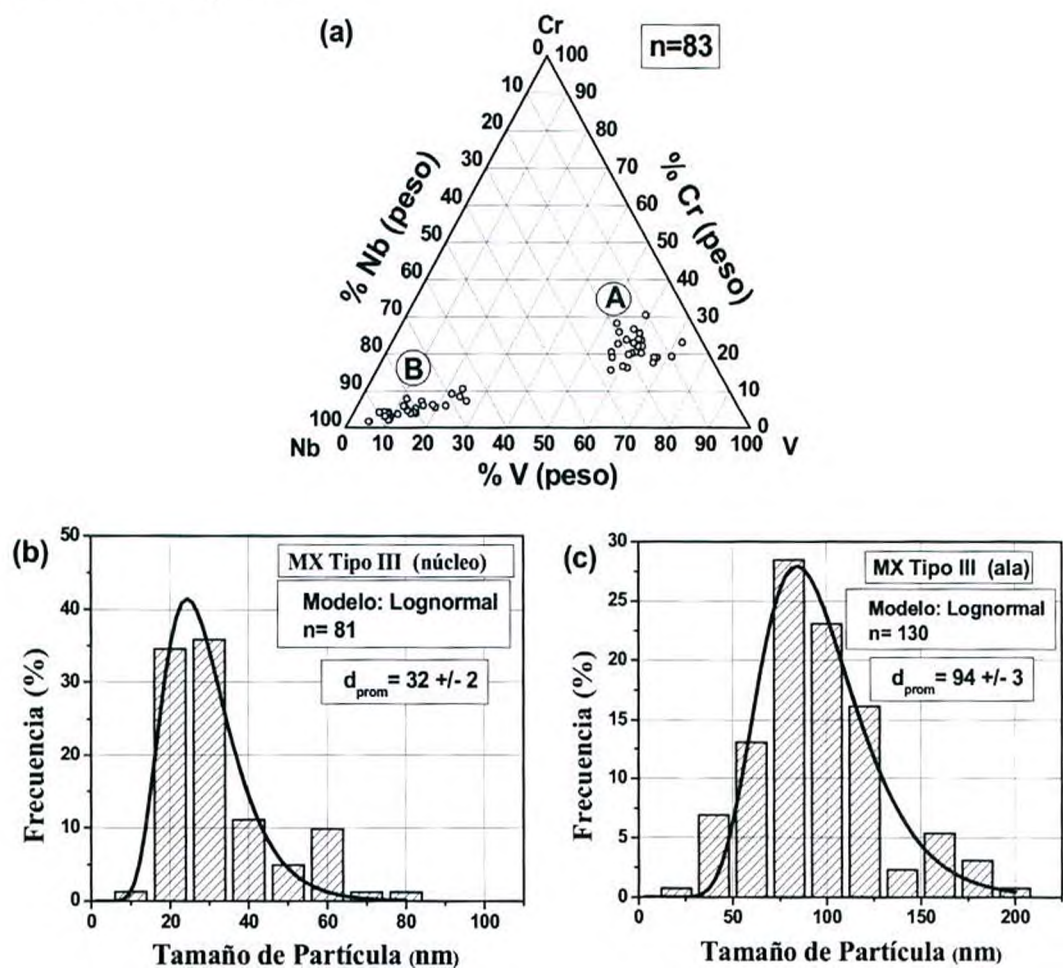


Figura 3.12: Diagrama de composición Cr-Nb-V de los precipitados MX Tipo III A: alas, B: núcleo (a); distribución del tamaño de los precipitados correspondiente al núcleo (b) y distancia entre las alas (c) de los precipitados MX Tipo III en la condición de suministro.

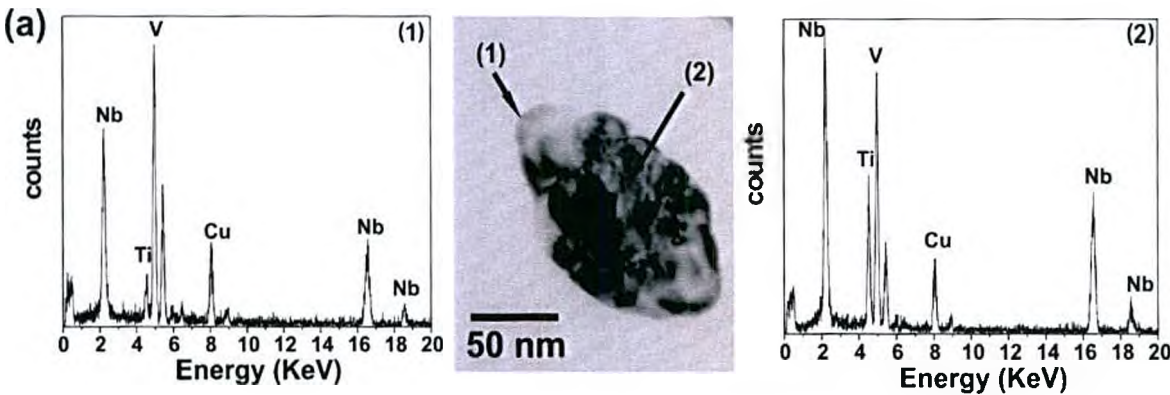


Figura 3.13: (a) Micrografía TEM de un precipitado MX complejo (Nb-Ti-V) y espectros EDS tomados en la región mostrada por la flecha en cada caso.

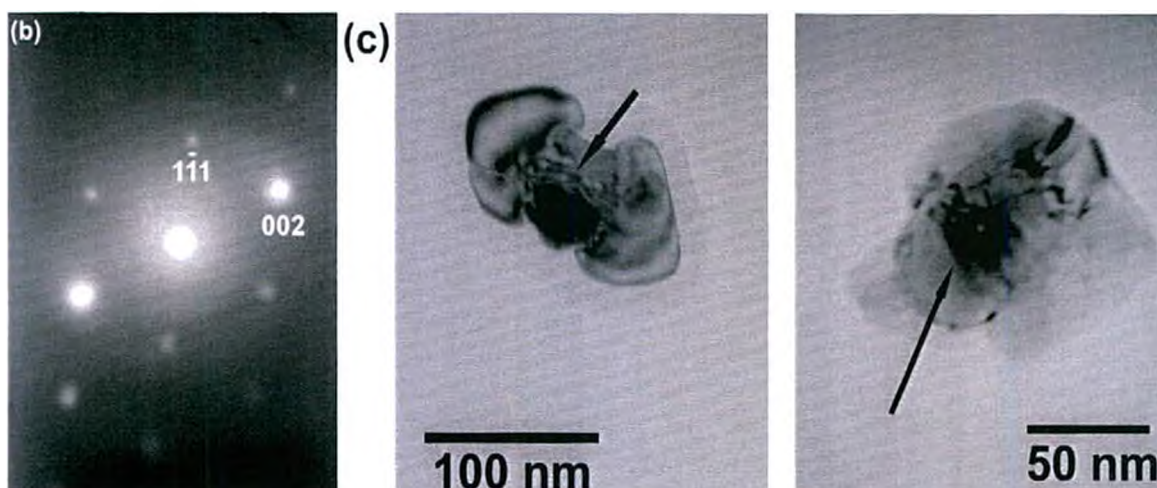


Figura 3.13 (continuación): (b) diagrama de difracción de electrones, $z = [110]$, (c) otras morfologías de los precipitados complejos (Nb-Ti-V) con las flechas indicando la región donde se observó el mayor contenido de Ti.

La clasificación realizada de los precipitados MX es similar a la establecida por otros autores para los aceros martensíticos revenidos de alto contenido de cromo [5,12,13, 14,15,16]. A partir de las observaciones realizadas, la proporción estimada para los precipitados MX presenta el siguiente orden: Tipo II, Tipo III, Tipo I y MX complejos (Nb-Ti-V).

3.2 Aspectos cualitativos de la evolución de las fases precipitadas durante el tratamiento térmico a 780 °C del acero ASTM A213 Grado T91.

En esta investigación se aplicaron tratamientos térmicos adicionales a 780 °C -esto es, a la temperatura de revenido industrial- sobre el material de suministro. Se evaluaron tiempos de tratamiento de duraciones crecientes (en intervalos de 1 h): 2h 20 min, 3h 20 min, 4h 20 min, 5h 20 min y 6h 20 min. Considerando que el material de inicio fue suministrado con un revenido de 40 min a 780 °C, estos tiempos corresponderían a un total de 3, 4, 5, 6 y 7 h de tratamiento térmico a 780 °C. En lo que sigue se hace referencia a estos últimos valores para la presentación de los resultados.

3.2.1. Análisis del contenido de Nb y V en solución sólida en muestras con diferentes tiempos de tratamiento térmico a 780 °C

Los resultados del análisis de los elementos metálicos Nb y V en solución sólida para los diferentes tiempos de tratamiento térmico a 780 °C, realizados mediante el método ICP-OES, se muestran en la Figura 3.14. El contenido de Nb y V en solución sólida

disminuye conforme se incrementa el tiempo de tratamiento térmico hasta las 4 horas. Esta disminución correspondería a la precipitación de fases ricas en niobio y vanadio. A partir de ese instante, los gráficos muestran un incremento en el contenido de Nb y V en solución sólida alcanzándose un valor pico a las 5 horas para el Nb y 5,5 horas para el V, respectivamente. Luego de alcanzar estos valores, el tenor de dichos aleantes en solución sólida empieza a decrecer nuevamente. Como se anticipó en el Capítulo introductorio, estas observaciones coinciden con las ya informadas en la literatura e interpretadas sobre la base de un proceso de disolución de precipitados ricos en Nb y ricos en V, para un tiempo de tratamiento térmico específico [17,18]. No obstante, en nuestro estudio, los resultados muestran una diferencia en el comportamiento de disolución de los precipitados ricos en Nb y los precipitados ricos en V, respecto a su cantidad total de cada una de ellas en el acero, Figura 3.16.

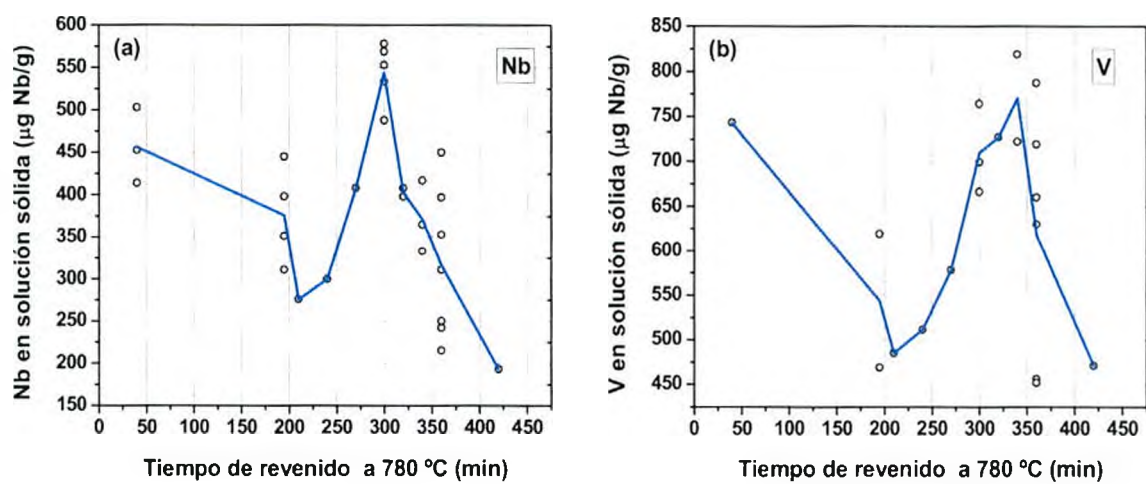


Figura 3.14: Contenido de Nb (a) y V (b) en solución sólida en función del tiempo de tratamiento térmico a 780 °C.

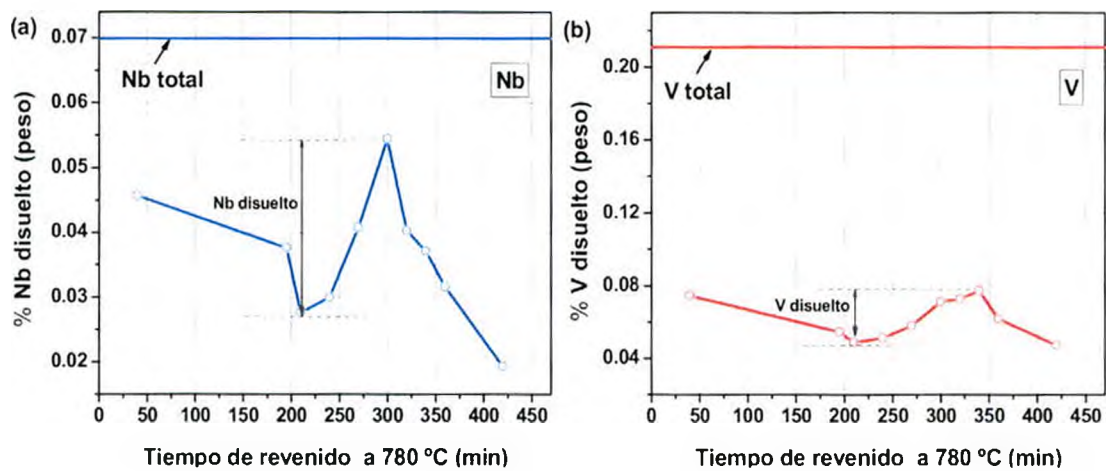


Figura 3.15. Relación entre el contenido de Nb (a) y V (b) disuelto y el tiempo de revenido

3.2.2. Evolución de las fases precipitadas en el acero T91 a 780 °C: estudio por microscopía electrónica de transmisión

3.2.2.1. Evolución de la microestructura durante el tratamiento a 780 °C

Las observaciones realizadas en láminas delgadas mostraron que el material de suministro se caracteriza por poseer una morfología de listón alargada y fina y zonas con arreglos densos de dislocaciones, éstas últimas con una distribución heterogénea. Según crece el tiempo de tratamiento térmico, las observaciones sugieren una disminución en la densidad de dichos arreglos, el crecimiento del ancho de listón y el comienzo de un proceso de poligonización con formación de subgranos de ferrita, tal como se observa en la Figura 3.16.

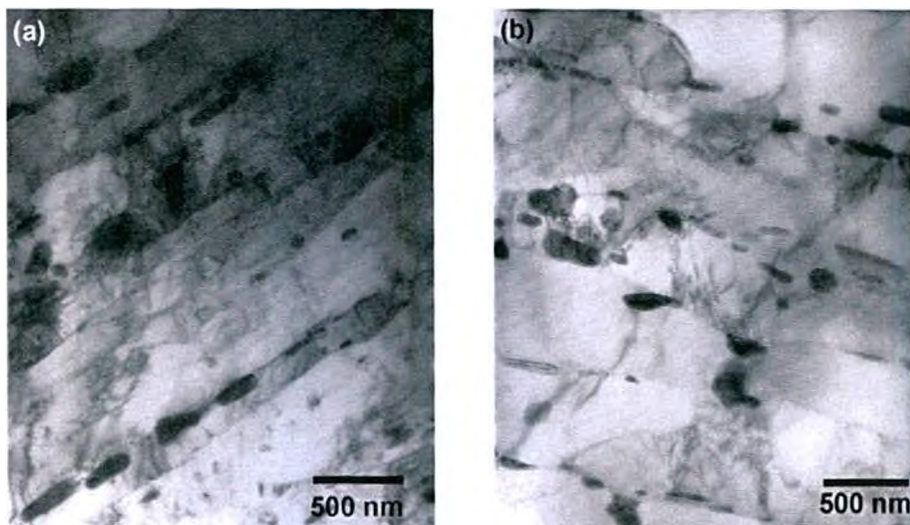


Figura 3.16: Micrografías TEM de láminas delgadas: (a) condición de suministro, (b) 6 horas de tratamiento térmico a 780 °C.

Las observaciones realizadas en réplicas extraídas de muestras tratadas (Figura 3.17) mostraron que hasta las 4 horas de tratamiento térmico, la característica distintiva es la presencia de precipitados alineados, fundamentalmente del tipo $M_{23}C_6$, posiblemente en bordes de listón o de paquete. En la muestra tratada 4 horas se observan muy pocos precipitados esféricos del tipo caracterizado como MX Tipo I en el estado de partida.

A las 5 horas de tratamiento térmico se advierte claramente un alineamiento de precipitados MX, mayoritariamente “wings”. No se observan las líneas densamente pobladas de precipitados de mayor tamaño características de la muestra anterior. Casi no se observan precipitados esféricos del tipo caracterizado como MX Tipo I en el estado de partida.

El alineamiento observado en la muestra tratada 5 horas deja de observarse -o existe en una fracción mucho menor- en la muestra tratada 6 horas. Aparentemente hay una menor cantidad de “wings” y se observan algunos “wings” crecidos. Hay una mayor cantidad de precipitados del tipo caracterizado como MX Tipo I en el estado de partida, además de precipitados MX Tipo II.

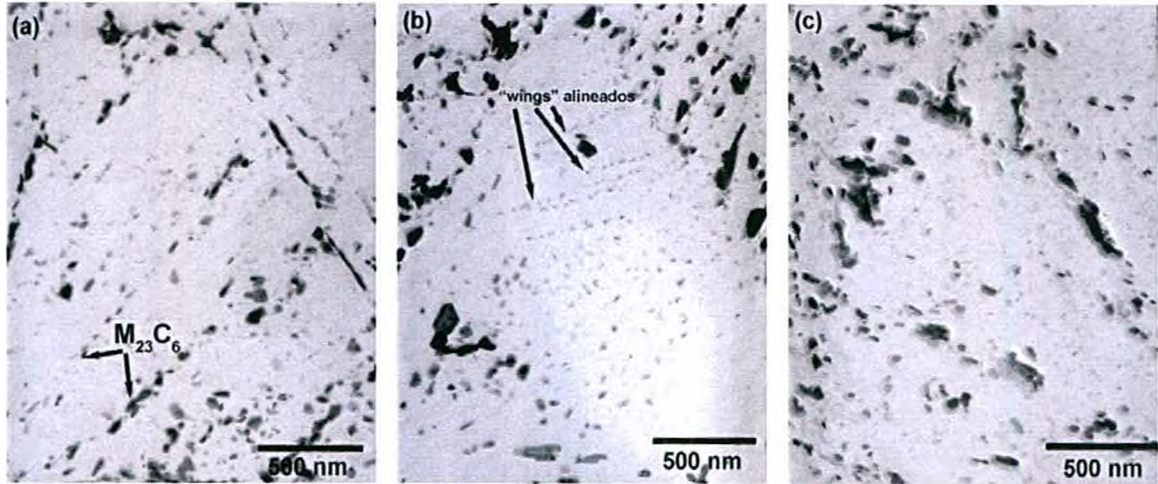


Figura 3.17: Micrografías TEM de réplicas de muestras tratadas a 780 °C durante: (a) 4 horas, (b) 5 horas y (c) 6 horas.

3.2.2.2. Evolución de los precipitados durante el tratamiento térmico a 780 °C

3.2.2.2.1 $M_{23}C_6$

Con el incremento del tiempo de tratamiento térmico, la composición química de los carburos $M_{23}C_6$ prácticamente no varió, como se observa en la Tabla 3.4 y en la Figura 3.18 (a) (expresada por medio de la relación Cr/Fe, en peso). Aunque no se midió el tamaño de los precipitados $M_{23}C_6$ para tiempos intermedios, se observó un incremento respecto a la condición de suministro en la muestra tratada 7 horas, determinándose un valor promedio de 175 ± 4 nm (Figura 3.18 (b)). La morfología observada para estos carburos fue variada.

3.2.2.2.2. MX Tipo I

Los precipitados MX Tipo I, con alto contenido de Nb disminuyeron su cantidad conforme se incrementó el tiempo de tratamiento térmico y fue difícil detectarlos para 4 y 5 horas de tratamiento térmico. Sin embargo, estos precipitados reaparecieron a partir de las 6 horas de tratamiento térmico. En la Figura 3.19 se observan los carburos MX Tipo I

en una réplica extraída de la muestra tratada 7 horas y el diagrama de difracción correspondiente a uno de ellos.

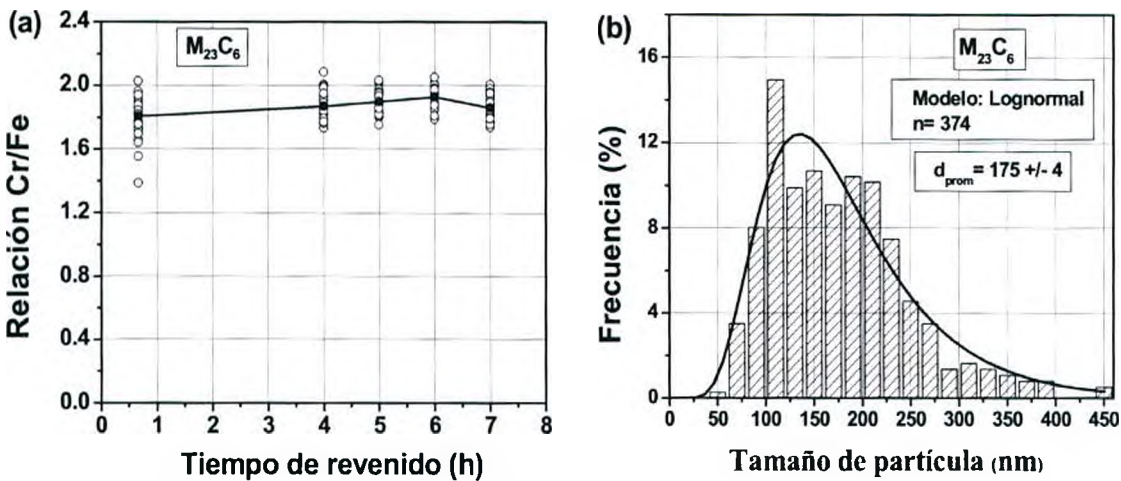


Figura 3.18: Relación Cr/Fe en los precipitados $M_{23}C_6$ para diferentes tiempos de tratamiento térmico a 780 °C (a), y distribución del tamaño de los precipitados $M_{23}C_6$ para un tiempo de tratamiento térmico de 7 horas (b).

Tiempo de tratamiento térmico	Número de precipitados	Composición (% peso)				Relación Cr/Fe
		Cr	Fe	Mo	V	
40 min	35	58,2 ± 0,3	32,1 ± 0,3	8,3 ± 0,2	1,4 ± 0,1	1,82 ± 0,02
4 h	30	58,4 ± 0,2	31,4 ± 0,1	9,1 ± 0,1	1,1 ± 0,08	1,86 ± 0,01
5 h	28	59,2 ± 0,2	31,2 ± 0,2	8,3 ± 0,2	1,3 ± 0,1	1,90 ± 0,01
6 h	60	60,1 ± 0,1	31,2 ± 0,1	7,7 ± 0,1	0,9 ± 0,03	1,92 ± 0,01
7 h	37	58,8 ± 0,2	31,6 ± 0,1	8,5 ± 0,2	1,0 ± 0,06	1,86 ± 0,01

Tabla 3.4: Composición química promedio en porcentaje en peso y relación Cr/Fe de los precipitados $M_{23}C_6$ para los diferentes tiempos de tratamiento térmico a 780 °C evaluados.

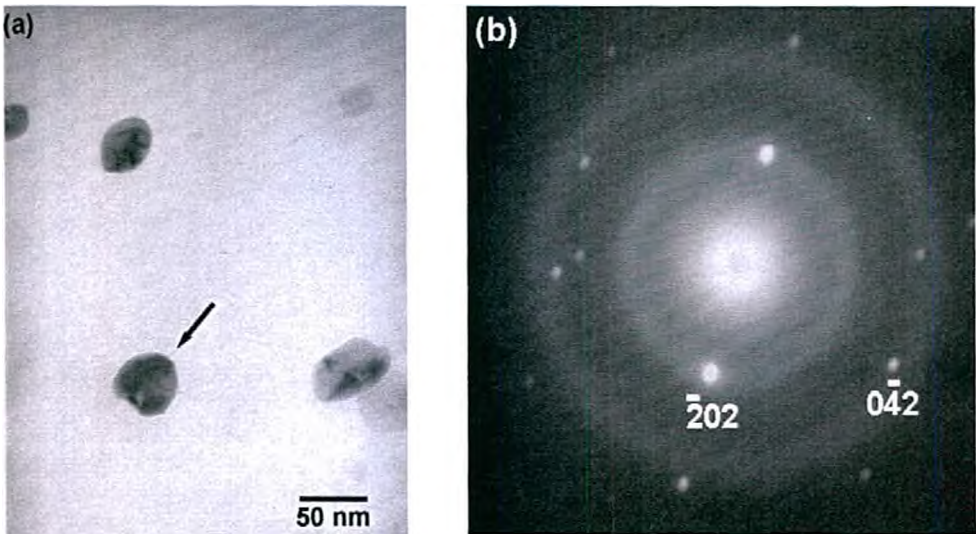


Figura 3.19: Micrografía TEM de una réplica de una muestra tratada 7 horas. (a) campo claro en donde se observan los MX Tipo I, (b) diagrama de difracción del carburo señalado en (a), $z = [212]$.

3.2.2.2.3. MX Tipo II

Los precipitados MX Tipo II conservaron la morfología y forma de precipitación respecto a lo observado en el material de suministro, es decir, los precipitados del Tipo II-A se encontraron principalmente formando agrupamientos (Figura 3.20), mientras que los precipitados del Tipo II-B se distribuyeron en todo el material (Figura 3.21). Análogamente a lo encontrado en el material de suministro, la composición química de los precipitados MX Tipo II-A, para cada tiempo de tratamiento térmico, fue acotada en un rango estrecho. Los precipitados de Tipo II-B presentaron mayor dispersión, como se observa en la Figura 3.22 y Figura 3.23 (expresada por medio de la relación Nb/V, en peso). La Tabla 3.5 resume la composición química promedio de los precipitados MX Tipo II, con sus respectivas desviaciones estándar. Asimismo, la Figura 3.22 muestra las distribuciones de tamaño de los precipitados MX Tipo II-A, ajustadas mediante una curva lognormal, para los diferentes tiempos de tratamiento térmico evaluados. El tamaño promedio de este precipitado se incrementó respecto al del material de suministro, alcanzando un valor de 67 ± 3 nm a las 4 horas de tratamiento térmico. A las 5 horas de tratamiento térmico la distribución observada sugiere un comportamiento bimodal, probablemente asociado a un proceso de inestabilidad que daría por resultado la disolución de una fracción de estos precipitados.

Tiempo de tratamiento térmico	Número de precipitados	Composición (% peso)				Relación Nb/V
		Nb	V	Cr	Ti	
MX Tipo II-A						
40 min	30	11,7 ± 0,3	66,4 ± 0,4	20,9 ± 0,4	0,9 ± 0,1	0,18 ± 0,004
4 h	56	13,1 ± 0,1	65,4 ± 0,3	20,6 ± 0,2	0,8 ± 0,04	0,20 ± 0,003
5 h	34	12,6 ± 0,4	65,4 ± 0,4	21,0 ± 0,5	1,0 ± 0,1	0,19 ± 0,006
6 h	36	12,9 ± 0,2	66,1 ± 0,3	20,2 ± 0,3	0,8 ± 0,1	0,20 ± 0,004
7 h	34	13,6 ± 0,2	66,4 ± 0,4	19,2 ± 0,4	0,8 ± 0,1	0,20 ± 0,04
MX Tipo II-B						
40 min	68	21,7 ± 0,5	57,1 ± 0,5	19,9 ± 0,3	1,4 ± 0,1	0,39 ± 0,01
4 h	86	20,7 ± 0,5	59,2 ± 0,4	18,9 ± 0,3	1,2 ± 0,1	0,36 ± 0,01
5 h	35	21,0 ± 0,7	59,1 ± 0,6	18,9 ± 0,4	1,0 ± 0,1	0,36 ± 0,01
6 h	57	21,8 ± 0,5	58,9 ± 0,5	17,6 ± 0,3	1,7 ± 0,3	0,38 ± 0,01
7 h	77	21,8 ± 0,5	59,2 ± 0,6	17,5 ± 0,2	1,6 ± 0,2	0,38 ± 0,01

Tabla 3.5: Composición química promedio en porcentaje en peso y relación Nb/V de los precipitados MX Tipo II-A y Tipo II-B para los diferentes tiempos de tratamiento térmico a 780 °C evaluados.

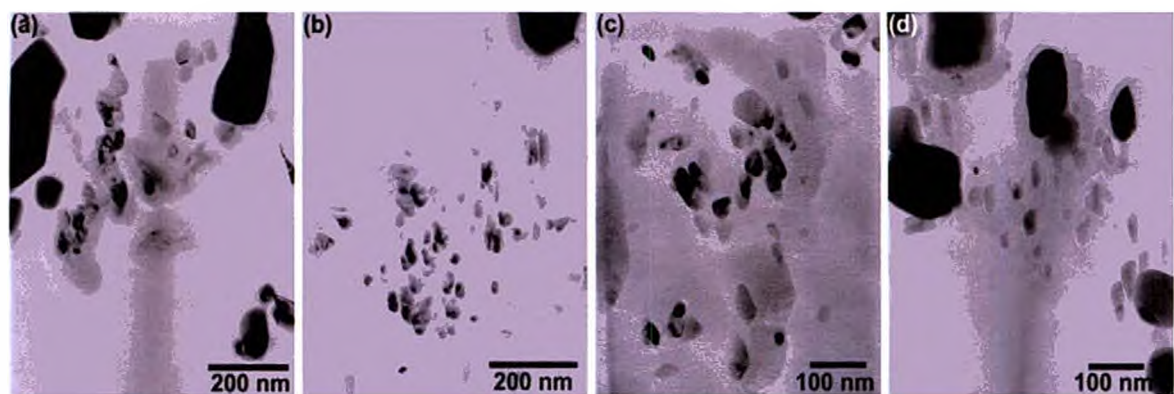


Figura 3.20: Micrografías TEM de réplicas extractivas mostrando precipitados MX Tipo II-A para los diferentes tiempos de tratamiento térmico: (a) 4 h, (b) 5 h, (c) 6 h y (d) 7 h de tratamiento térmico.

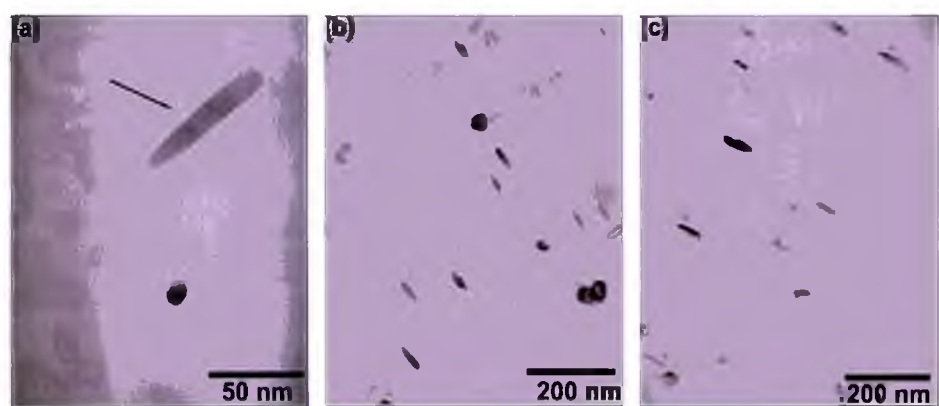


Figura 3.21: Micrografías MET de réplicas extractivas mostrando precipitados Tipo MX II-B para los diferentes tiempos de tratamiento térmico: (a) 5 h, (b) 6 h y (c) 7 h de tratamiento térmico.

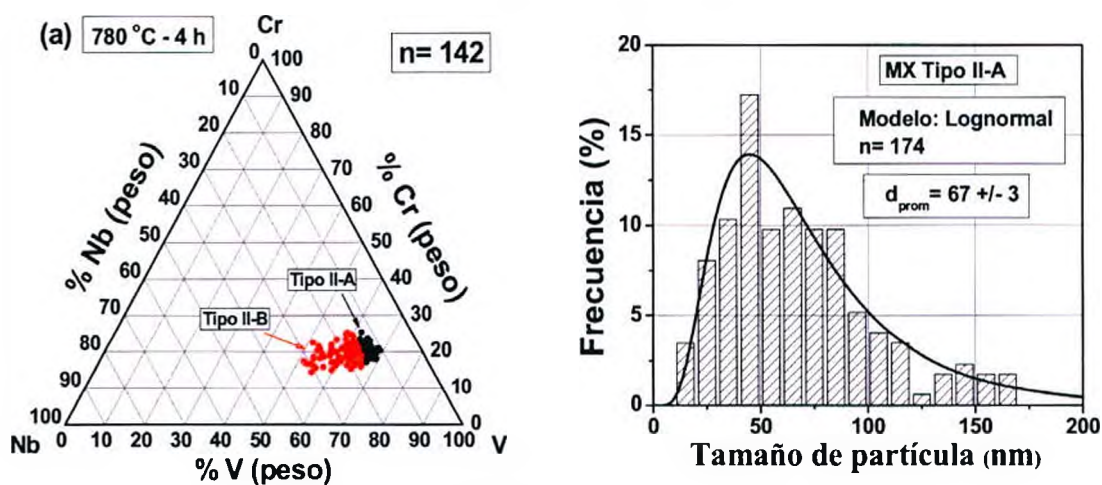


Figura 3.22: Composición química de los precipitados MX Tipo II expresada en un diagrama de composición Cr-Nb-V y tamaño de los precipitados MX Tipo II-A, para los tiempos de tratamiento térmico evaluados.

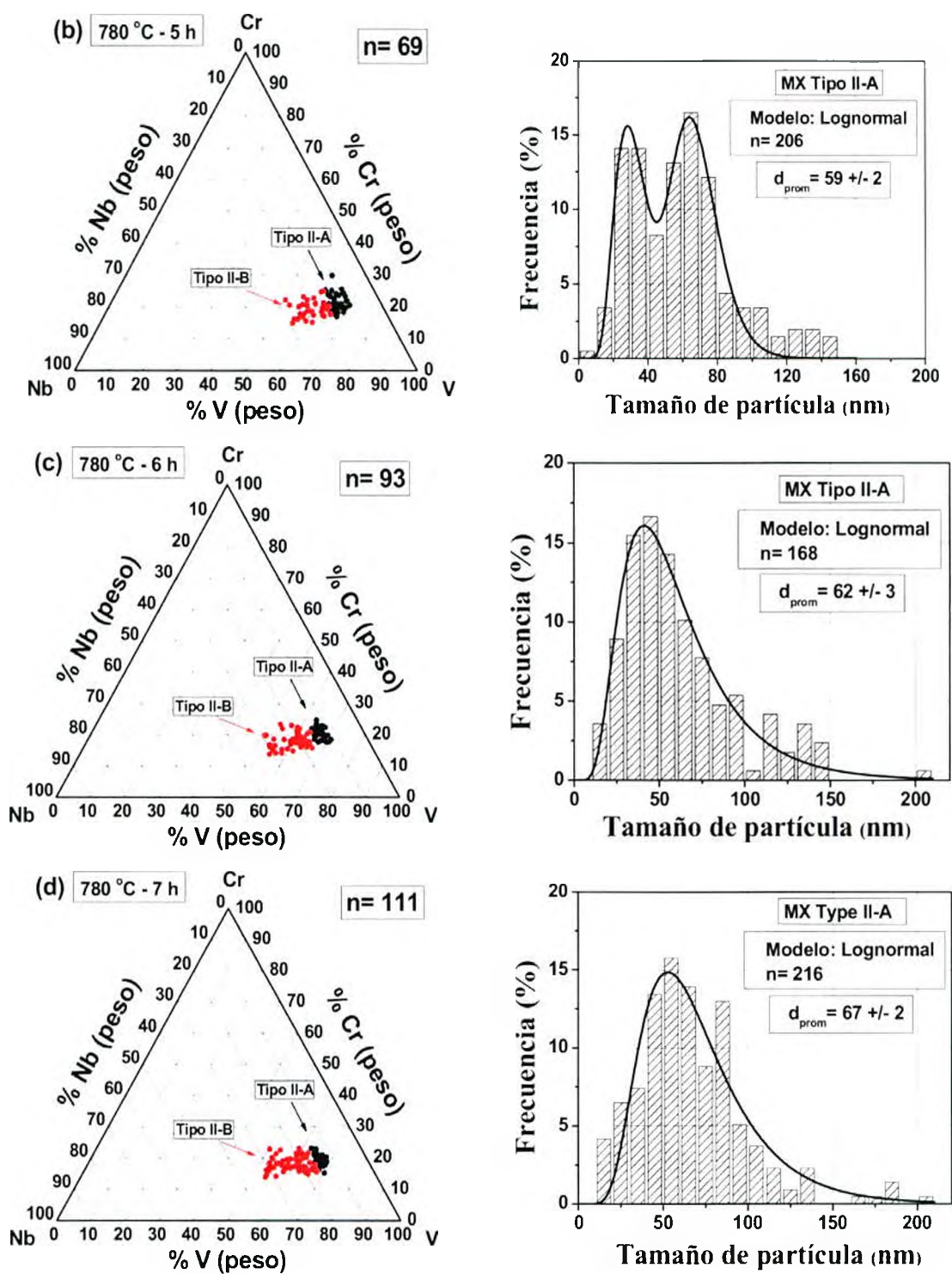


Figura 3.22 (continuación): Composición química de los precipitados MX Tipo II expresada en un diagrama de composición Cr-Nb-V y tamaño de los precipitados MX Tipo II-A, para los tiempos de tratamiento térmico evaluados.

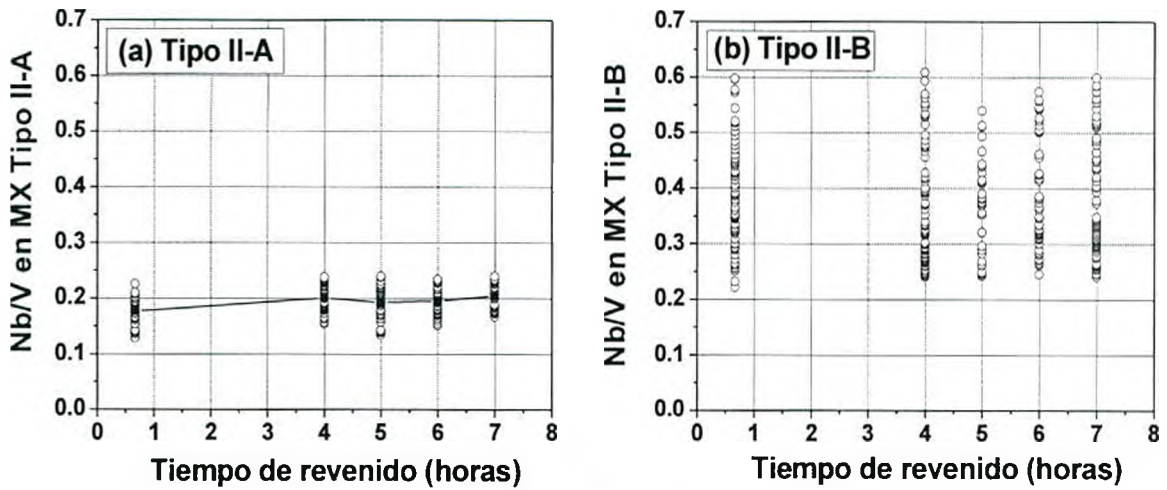


Figura 3.23: Relación Nb/V (en peso) de los MX Tipo II en función del tiempo de tratamiento térmico a 780 °C.

3.2.2.2.4 MX Tipo III

3.2.2.2.4.1 Evolución morfológica

El tiempo de tratamiento térmico a 780 °C presenta un marcado efecto en la morfología de los precipitados MX Tipo III. El precipitado Tipo III se mantiene morfológicamente estable hasta las 4 horas de tratamiento térmico: la Figura 3.24 muestra precipitados MX Tipo III que se encuentran probablemente tanto en el interior de los listones (Figura 3.24 (a)) como ordenados en los límites de listón (Figura 3.24 (b)), en la muestra que fue tratada por 4 horas a 780° C.

A las 5 horas de tratamiento térmico algunos de estos precipitados modifican su morfología (Figura 3.25) cambiando el tamaño relativo del núcleo con respecto a las alas. Otros precipitados mantienen la morfología de partida (Figura 3.26)

Las Figuras 3.27 y 3.28 muestran imágenes donde se observan las diferentes morfologías del precipitado Tipo III para tiempos de tratamiento térmico de 6 y 7 horas, respectivamente. En la mayoría de ellos, las alas crecieron en mayor proporción de manera transversal que longitudinal, dando lugar a una morfología de “H”. Para estos tiempos de tratamiento térmico, la cantidad de precipitados MX Tipo III se reduce considerablemente.

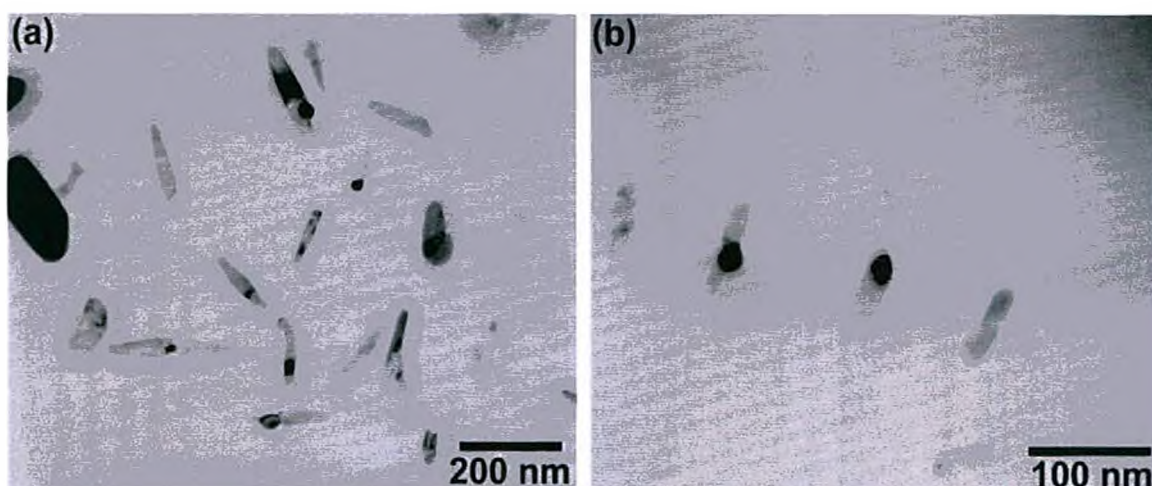


Figura 3.24: Micrografías TEM de réplicas del acero T91 tratamiento térmico a 780 °C por 4 horas mostrando a los precipitados MX Tipo III.

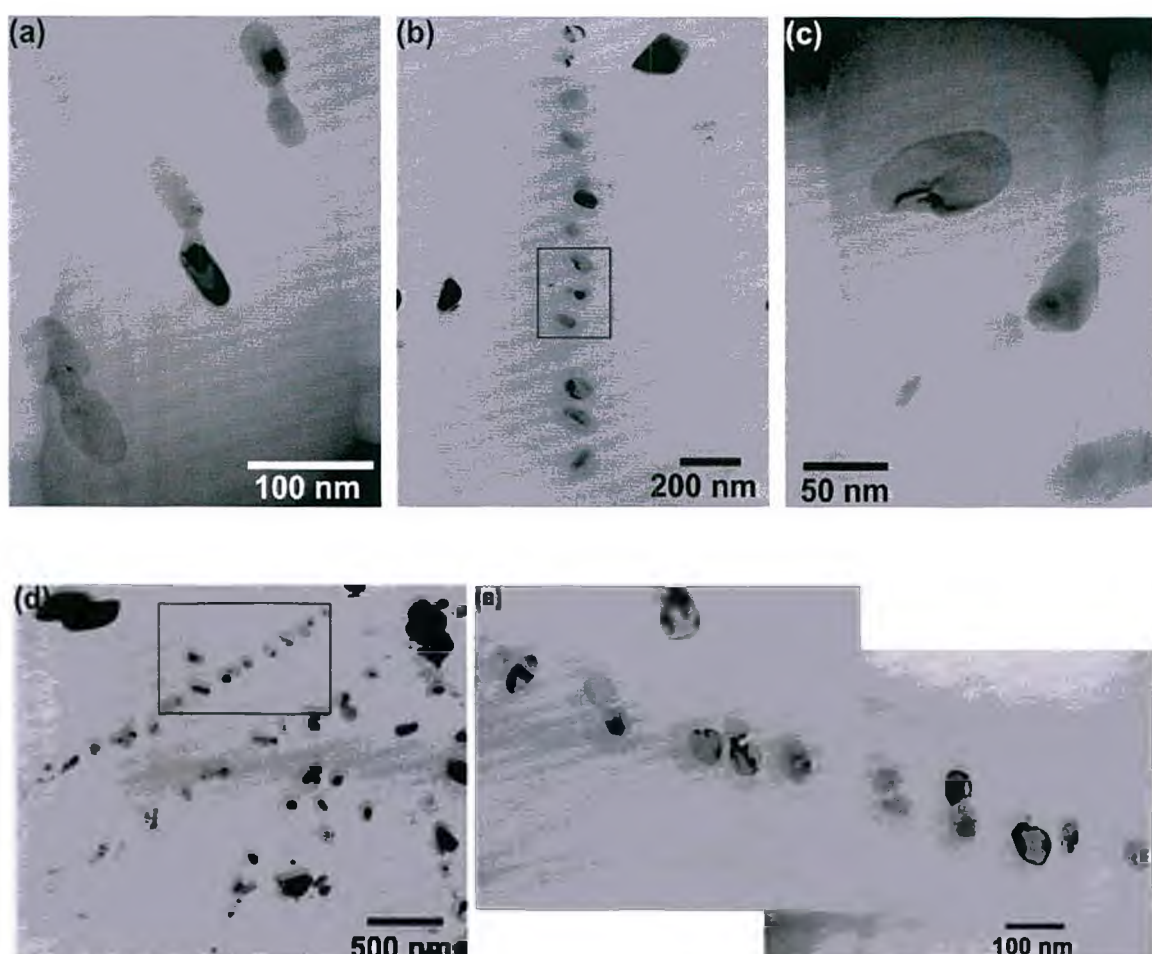


Figura 3.25: Micrografías MET de réplicas del acero T91. Tratamiento térmico a 780 °C por 5 horas mostrando la evolución morfológica de los precipitados MX Tipo III; (c) y (e) son imágenes con mayor aumento del área enmarcada en (b) y (d) respectivamente.

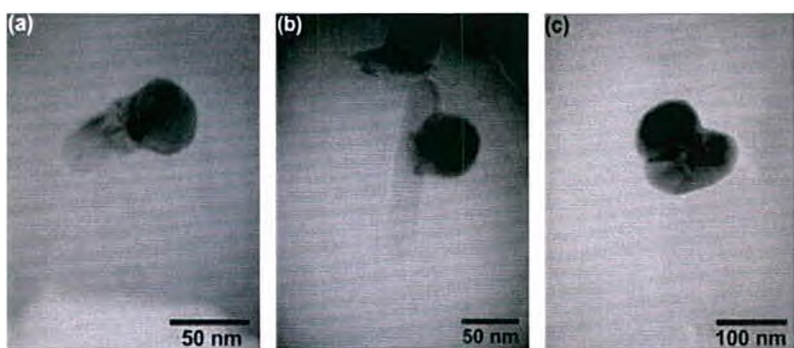


Figura 3.26: Micrografías TEM de réplicas del acero T91. Tratamiento térmico a 780 °C por 5 horas mostrando a los precipitados MX Tipo III que quedaron sin disolver.

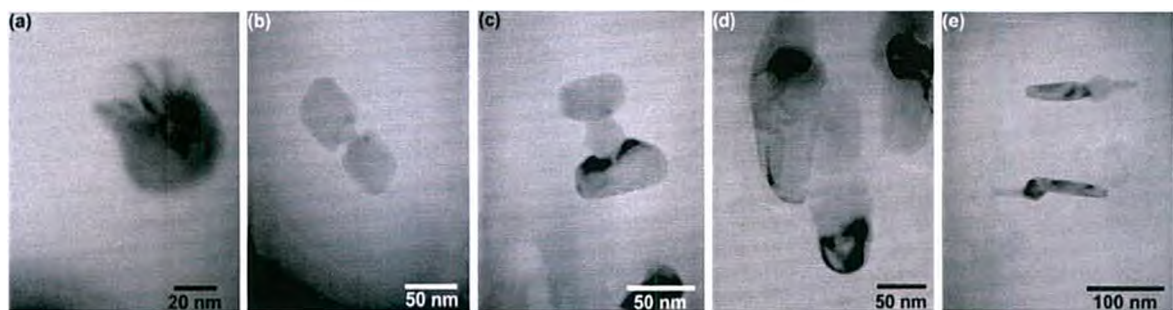


Figura 3.27: Micrografías MET de réplicas del acero T91. Tratamiento térmico a 780 °C por 6 horas mostrando las diferentes morfologías de los precipitados MX Tipo III.

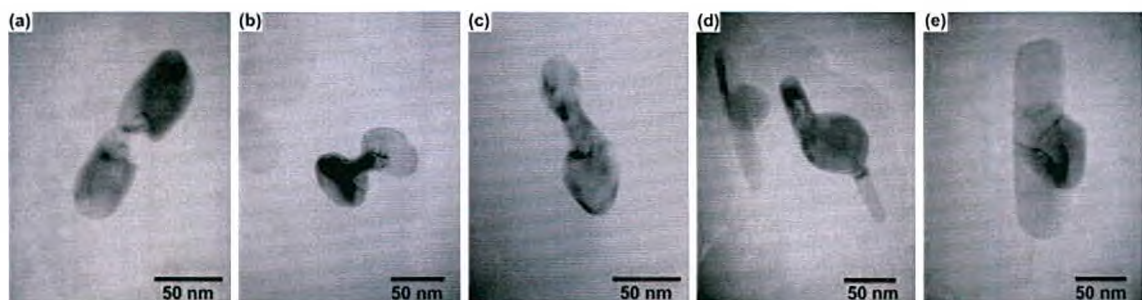


Figura 3.28: Micrografías TEM de réplicas del acero T91. Tratamiento térmico a 780 °C por 7 horas, mostrando las diferentes morfologías de los precipitados MX Tipo III.

3.2.2.2.4.2 Evolución del tamaño

La Figura 3.29 muestra los histogramas de la distribución de tamaño, tanto del núcleo como de la distancia entre las alas, de los precipitados Tipo III para los diferentes tiempos de tratamiento térmico evaluados. La morfología elegida para hacer estas mediciones fue la mostrada en la Fig. 3.9 (a). Estos histogramas fueron ajustados con una función lognormal.

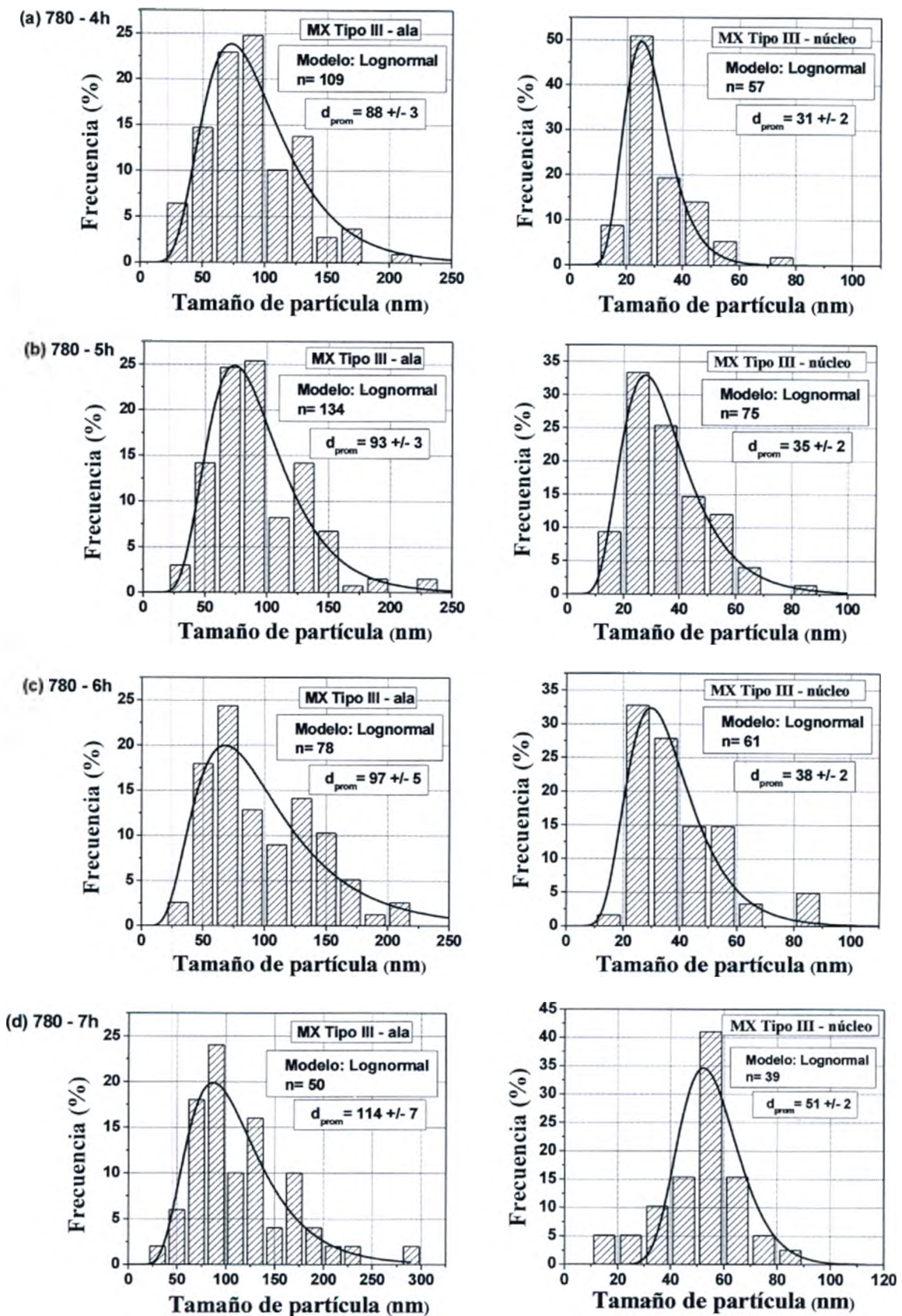


Figura 3.29: Distribución del tamaño de los precipitados MX Tipo III correspondiente al núcleo y a la distancia entre las alas, para los tiempos de tratamiento térmico evaluados.

3.2.3. Identificación de las fases precipitadas durante el tratamiento térmico a 780 °C mediante difracción de rayos X

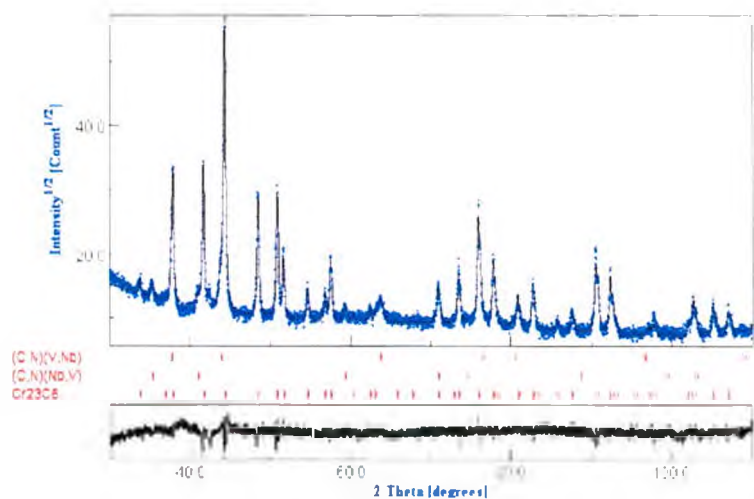
La Figura 3.30 muestra los espectros de difracción de rayos X de los residuos extraídos electrolíticamente de las muestras tratadas con tiempos de 40 min, 4 h, 5 h, 5 h 20 min, 6 h y 7 h. Los datos experimentales han sido ajustados por el método de refinamiento de Rietveld.

Para todos los tiempos de tratamiento térmico evaluados, se identificó un conjunto de picos de difracción correspondientes a una fase con estructura cristalina $M_{23}C_6$ y dos conjuntos de picos correspondientes a fases con estructura cristalina de Tipo MX, estas últimas con parámetros de red claramente diferentes. De acuerdo a la información obtenida de la literatura, se asume que la composición química para estas dos estructuras MX se corresponde con la de las fases NbC y VN respectivamente. La Tabla 3.6 muestra los resultados del ajuste para los parámetros de red de las diferentes fases precipitadas en los tiempos de tratamiento térmico evaluados.

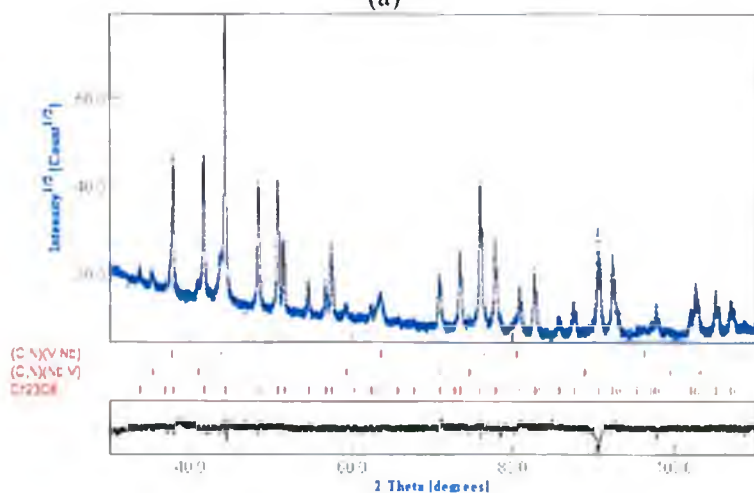
Tiempo de tratamiento térmico	Parámetro de red de las fases (Å)		
	$Cr_{23}C_6$	MX Tipo I (Nb, V: C, N)	MX Tipo II (V, Nb: C, N)
40 min	10,6314	4,4082	4,1295
4 h	10,6364	4,4107	4,1429
5 h	10,6348	4,4099	4,1431
5 h 20 min	10,6332	4,4095	4,1400
6 h	10,6316	4,4073	4,1421
7 h	10,6337	4,4082	4,1395

Tabla 3.6: Parámetros de red de las fases identificadas mediante difracción de rayos X de los residuos extraídos electrolíticamente en muestras con diferentes tiempos de tratamiento térmico a 780 °C.

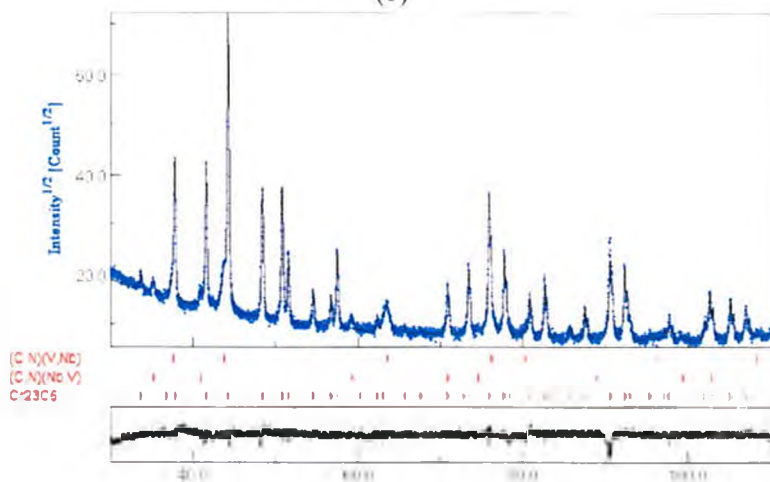
Estos resultados muestran que el tiempo de tratamiento térmico no afectó el parámetro de red de cada una de las fases precipitadas; la fracción en volumen de dichas fases no fue evaluada.



(a)

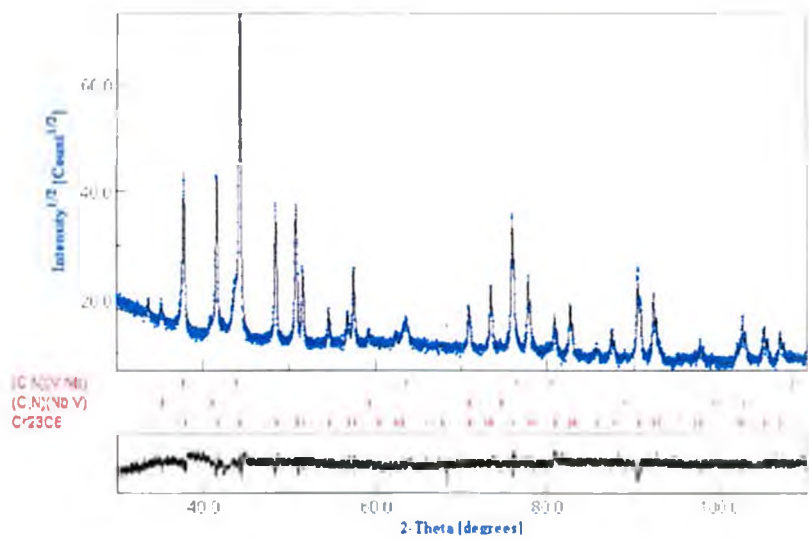


(b)

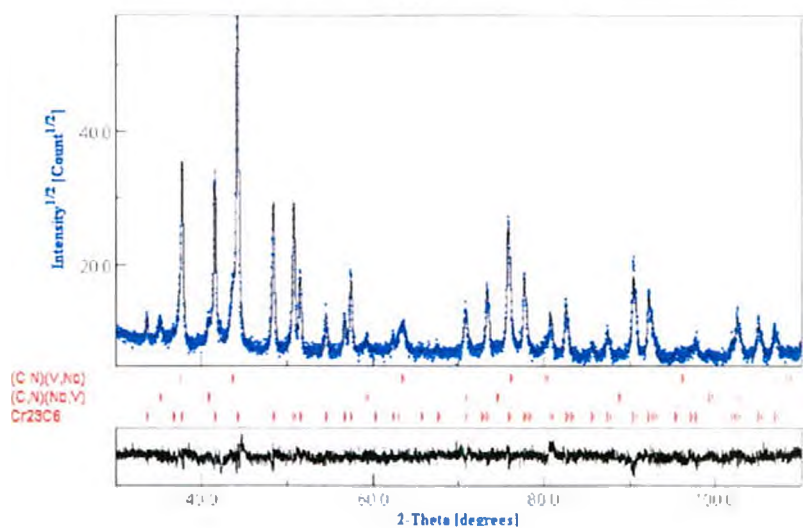


(c)

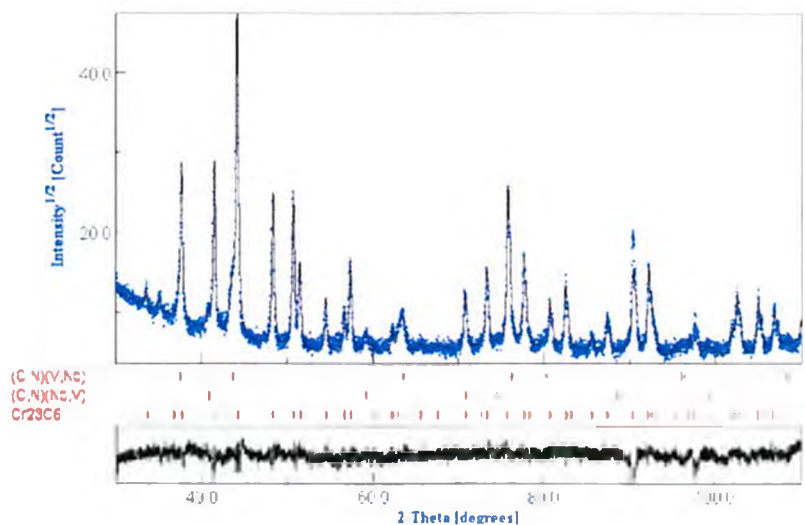
Figura 3.30: Diagrama de difracción de rayos X y ajuste por el método de Rietveld correspondientes a residuos extraídos electrolíticamente de muestras tratadas a 780 °C: (a) en la condición de suministro, (b) 4 horas, y (c) 5 horas.



(d)



(e)



(f)

Figura 3.30 (continuación): Diagrama de difracción de rayos X y ajuste por el método de Rietveld correspondientes a residuos extraídos electrolíticamente de muestras tratadas a 780 °C (d) 5 horas 20 min, (e) 6 horas, y (f) 7 horas.

3.3. Ensayos de creep en muestras con tratamiento térmico previo a 780 °C

La Figura 3.31 muestra las curvas de creep de ensayos a rotura realizados en las muestras previamente tratadas a 780 °C a diferentes tiempos. Las curvas obtenidas sugieren una correspondencia notoria entre el comportamiento al creep y el contenido de Nb y V en solución sólida (o, complementariamente, los tenores de Nb y V ligados en las fases precipitadas de tipo MX) resultante del tratamiento térmico a 780 °C. El decaimiento en la resistencia al creep ocurre a partir de las 4 horas de tratamiento térmico previo, en donde se iniciaría el proceso de disolución de los precipitados MX (M=Nb, V, y X= C, N).

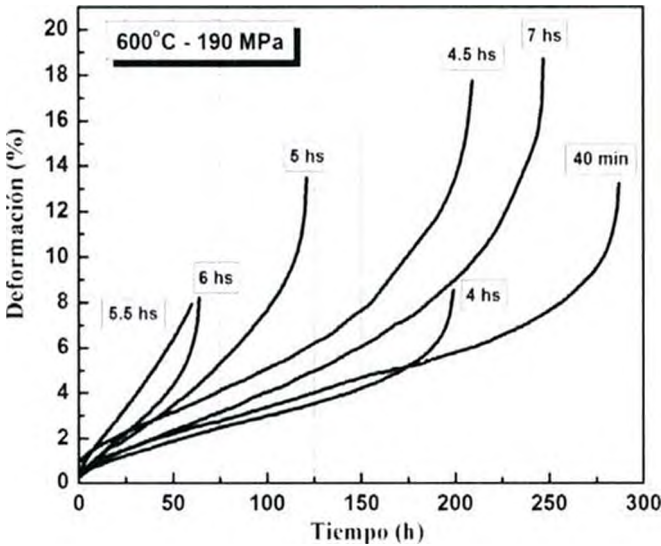


Figura 3.31: Curvas de creep obtenidas para muestras de acero T91 sometidas, previamente al ensayo, a diferentes tiempos de tratamiento térmico a 780 °C.

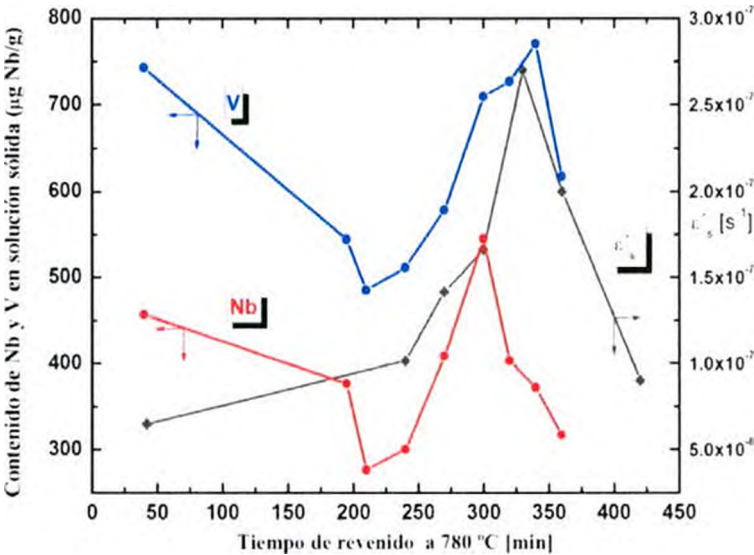


Figura 3.32: Relación entre la resistencia al creep, contenido de V y Nb en solución sólida y el tiempo de tratamiento térmico previo al ensayo, a 780 °C.

A partir de las curvas de creep, la velocidad de creep secundario se deriva tomando la pendiente de la porción recta de cada curva, como también considerando el gráfico $\dot{\epsilon}'$ vs. ϵ . La Figura 3.32 muestra la resistencia al creep -para diferentes tiempos de tratamiento térmico previo a 780 °C- relacionada con el contenido de Nb y V en solución sólida. Incrementando el tiempo de tratamiento térmico a 780 °C hasta 5,5 horas la resistencia al creep cae.

3.4 Discusión

Los datos experimentales consignados en las secciones precedentes dan cuenta de varios aspectos de la evolución de las segundas fases precipitadas durante el revenido a 780 °C. Dichos datos comprenden la evolución de la composición química y del tamaño de dichas fases e incluyen además el relevamiento de los contenidos de Nb y V en solución sólida como una función del tiempo de revenido.

La Figura 3.33 presenta un cuadro sinóptico que resume, en forma simplificada, las relaciones entre los procesos que pueden ocurrir durante dicha evolución y los parámetros metalúrgicos f_v (fracción en volumen de las fases precipitadas) Nb_{ss} y V_{ss} (contenidos de Nb y V en solución sólida).

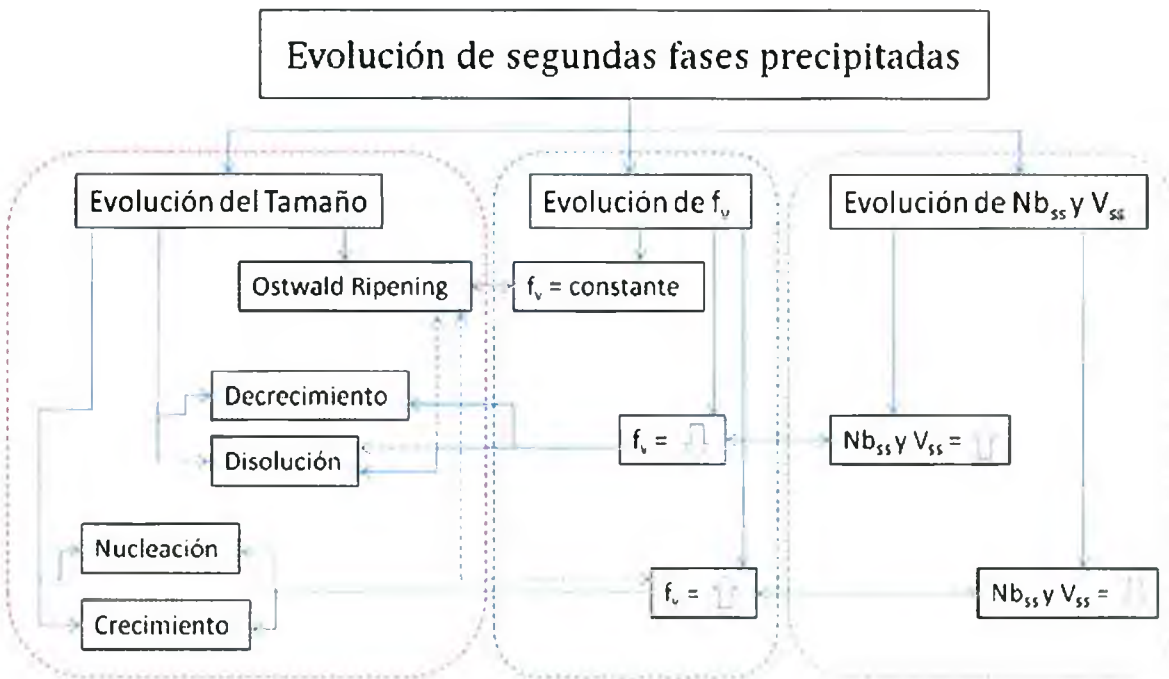


Figura 3.33: Relaciones entre parámetros metalúrgicos y procesos de evolución de las fases precipitadas durante el revenido a 780 °C.

Algunas de las relaciones mostradas en la Figura 3.33 poseen un carácter elemental (por ejemplo, a mayor fracción en volumen de fases MX precipitada, menor contenido de Nb y/o V en solución sólida); otras han sido propuestas en la literatura previa como resultados de análisis no triviales, como por ejemplo, la posibilidad de observar engrosamiento de Ostwald simultáneamente con procesos de nucleación o disolución, que se marcan con líneas conectoras de puntos. Estas relaciones serán descriptas con mayor detalle en las secciones que siguen.

3.4.1. Contenidos de Nb y V en solución sólida: comparación con resultados anteriores

La única investigación global acerca del comportamiento de los aceros 9Cr modificados durante el revenido prolongado -en cuanto a la evolución de las fases ricas en Nb y V- es la serie de trabajos de Tamura *y col.* ya mencionados anteriormente. Los dos primeros trabajos fueron realizados con aceros experimentales: de esta manera, Tamura *y col.* pudieron asegurar la presencia de un solo tipo de precipitado MX en cada aleación. En el caso de la aleación con muy bajo C, libre de Nb y con contenidos de V y N la fase MX mayoritariamente formada obviamente fue del Tipo II, rica en V; en el caso de la aleación NbVC, libre de N, la composición incluyó ambos aleantes (Nb y V) y la fase formada fue NbC (Tipo I).

Tamura *y col.* encontraron un comportamiento cualitativamente similar para la evolución de los contenidos de Nb y V en solución sólida en función del tiempo de revenido, que asociaron directamente al comportamiento de las fases MX ricas en Nb y V respectivamente. De acuerdo a su propuesta, existiría un proceso de disolución de los precipitados MX para un tiempo específico -que depende de la temperatura de revenido- seguido de una reprecipitación. Este proceso de disolución-reprecipitación sería responsable de los picos observados en los contenidos de Nb y V en solución sólida (como funciones del tiempo) en cada caso, respectivamente.

En este trabajo se ha observado el comportamiento informado por Tamura *y col.* en cuanto a los contenidos de Nb y V en solución sólida, trabajando con un acero comercial que contiene **los 4** elementos aleantes N, C, V y Nb, y **los tres** tipos de fases MX. Sin embargo, la ocurrencia de todos los tipos de precipitados MX en la condición metalúrgica inicial del acero comercial dificulta la interpretación de nuestros resultados, dado que, en primer lugar, hay un tipo de precipitado que es rico en Nb y en V (precipitado Tipo III) y,

en segundo lugar, las fases de tipo MX ricas en Nb y V de la forma Nb(C,N) y V(N,C) contienen también tenores no despreciables de V y Nb respectivamente, como se desprende claramente de los resultados en la Tabla 3.5. De este modo, un aumento del tenor de Nb en solución sólida podría atribuirse no sólo a un eventual proceso de disolución de carburos de Tipo I ricos en Nb, sino también a la posible disolución de precipitados Tipo II, ricos en V, o aún a la disolución de núcleos de precipitados Tipo III o “wings”.

Los resultados de Tamura y *col.* indican que el contenido de Nb en solución sólida alcanza un pico a las 2.5 horas de tiempo de tratamiento para el revenido a 800 °C y a las 5 horas para el revenido a 740 °C en la aleación experimental NbVC libre de N. La evolución del contenido de Nb en solución sólida medido en el acero comercial T91 es consistente con estos valores, habiéndose observado el pico a las 5 horas de tiempo total de revenido (fábrica + laboratorio) a 780 °C (Figura 3.15). Por otra parte, hay una diferencia significativa en cuanto a la evolución del contenido de V, dado que el pico en el acero comercial se encontró a las 5.5 horas de tiempo total de revenido a 780 °C, contra un valor de 100 horas para la aleación experimental libre de Nb y con muy bajo C de Tamura y *col.*, a la misma temperatura.

Dos argumentos de plausibilidad pueden sugerirse para explicar la diferencia observada entre nuestros resultados y los de Tamura y *col.*:

- i. El incremento del contenido de C en aproximadamente dos órdenes de magnitud en la aleación comercial con respecto a la experimental podría acelerar el eventual proceso de disolución de los precipitados de Tipo II (VN) propuesto por Tamura y *col.* para el acero experimental. En este sentido, cabe mencionar algunos trabajos presentados en la literatura previa y referidos al modelado computacional de la precipitación de carbonitruros de Nb o V en aleaciones experimentales de tipo Fe-C-N-Nb y Fe-C-N-V [19,20]. En dichos trabajos se calcula, en base a un modelo termodinámico, la composición del núcleo crítico para precipitados de tipo VC_yN_{1-y} o NbC_yN_{1-y} en función de un parámetro estequiométrico y . El valor del parámetro asociado a la composición del núcleo crítico resulta ser:

$$y_g = \left[1 + \frac{X_N^{SS}}{X_C^{SS}} \frac{K_{iC}}{K_{iN}} \right]^{-1} \quad i = \text{Nb, V} \quad (1)$$

Esta ecuación muestra que la composición del núcleo crítico no depende de la concentración de Nb o V en solución sólida, sino de la temperatura (a través del cociente de los productos de solubilidad K_{ij}) y de la composición en C y N de la solución sólida, vía el cociente de las fracciones molares X_i en dicha solución sólida. Dada la composición del núcleo crítico, su radio puede calcularse como

$$R^* = \frac{-2\gamma}{\Delta g (y_g)} \quad (2)$$

donde Δg es el cambio de energía libre de volumen necesario para la nucleación, por unidad de volumen.

La combinación de las ecuaciones (1) y (2) sugiere que la alteración del cociente de fracciones molares de C y N en solución sólida puede cambiar significativamente el tamaño para el cual un precipitado que está disminuyendo su radio alcanza el radio crítico y se disuelve.

- ii. Además de la diferencia en la composición química entre las aleaciones experimental y comercial, debe tenerse en cuenta que Tamura *y col.* llevaron a cabo sus tratamientos de revenido después de normalizar a 1200 °C, mientras que en este trabajo se ha retenido la temperatura de normalizado correspondiente al estado de recepción (1050 °C). Esta diferencia en la temperatura de normalizado también podría inducir un comportamiento diferente durante el revenido, porque muy probablemente resultará en un cambio en la distribución de tamaños y/o la composición de las fases precipitadas en el estado revenido [21].

3.4.2 Evolución de fases precipitadas durante el revenido del acero T91

3.4.2.1 Composición de las fases precipitadas y equilibrio termodinámico

3.4.2.1.1 Fase $M_{23}C_6$

En estudios previos de envejecimiento de materiales 9% Cr, se han informado cambios en la composición de la fase $M_{23}C_6$ tanto en función de la temperatura como del tiempo de tratamiento. Así, la tendencia indicada por las mediciones en un acero T9 estudiado por Saroja *y col.* fue una **disminución** del contenido de Fe del carburo $M_{23}C_6$ (o bien un incremento de la razón Cr/Fe) a medida que se incrementa la temperatura de

envejecimiento. Por otra parte, el incremento del tiempo de envejecimiento desde 1 a 1000 horas a 750 °C también produjo un aumento de la razón Cr/Fe [22].

Exactamente el mismo comportamiento fue recientemente informado por el mismo equipo de trabajo para un acero modificado 9Cr1MoNbVN; vale la pena mencionar particularmente que la razón Cr/Fe se incrementó desde ~1.9 hasta ~2.75 con el tiempo de tratamiento a 600 °C [23]. Otros autores, sin embargo, han sugerido un **incremento** del contenido de equilibrio de Fe para temperaturas de envejecimiento crecientes en la fase M₂₃C₆ de un acero P92 revenido y envejecido, sobre la base de mediciones por Microscopía de Campo Iónica por Sonda Atómica (APFIM) [24].

Es interesante comparar las medidas de composición por EDS obtenidas para la fase M₂₃C₆ en este estudio con los resultados informados en los trabajos citados arriba y con cálculos termodinámicos de equilibrio de fases a 780 °C, que se realizaron usando el software Thermocalc (TC); la Tabla 3.7 contiene dicha información.

Acero	Tratamiento		Referencia	Fe	Cr	Mo	V	Cr/Fe
	T (°C)	t (h)						
T9	750	1	[22]	26.8 ± 0.8	57.1 ± 1.3	15.5 ± 1.7		2.13
T9	750	1000	[22]	24.7 ± 0.5	64.5 ± 0.5	10.1 ± 0.6		2.61
T91	780	0.66	Este trabajo	32,1 ± 1,3	58.2 ± 1.4	8.3 ± 1.2	1.4±0.9	1.81
T91	780	TC	Este trabajo	27.1	58.0	14.5	0.01	2.14

Tabla 3.7: Composición experimental y calculada (TC) de la fase M₂₃C₆ para los aceros T91 y T9.

Como puede verse de inmediato, nuestras mediciones de composición con EDS para el material en estado de recepción están lejos de los valores obtenidos por envejecido a 750 °C del acero T9. Por otra parte, los cálculos con Thermocalc para el acero T91 (normalizados al 100 % sin tener en cuenta el contenido de C) predicen, para el carburo M₂₃C₆ en situación de equilibrio, un contenido de Cr similar al medido por EDS pero un contenido más bajo de Fe y un contenido más alto de Mo. A su vez, la razón promedio Cr/Fe obtenida en nuestras determinaciones es sistemáticamente más baja que la obtenida en los trabajos de las referencias [23] y que la calculada por Thermocalc, aunque está en buen acuerdo con la reportada por Jones y col. [25] para un acero 9Cr-1Mo modificado. Como se menciona más arriba, la tendencia experimental encontrada en dichos trabajos es un **aumento** de dicha razón en función del tiempo y de la temperatura de tratamiento térmico. Este conjunto de observaciones sugiere que la composición de la fase M₂₃C₆ en el estado de recepción de nuestro acero T91 podría no corresponder al estado de equilibrio.

3.4.2.1.2 Fases MX

3.4.2.1.2.1 Fase Nb(C,N)

Los análisis EDS efectuados por Tamura *y col.* mostraron una fracción muy baja de V presente en la fase NbC precipitada en el acero experimental NbVC libre de N, a saber, ~ 3.3 wt. % para la muestra tratada a 950 °C por 1 hora y luego revenida a 800 °C por 2 horas y ~ **0,4 wt. % para la muestra revenida a 800 °C por 1000 horas**; estos valores sugieren además que la tendencia conforme se incrementa el tiempo de tratamiento es a la disminución de dicho tenor. De esta manera, sólo la eventual partición del Nb entre la matriz y los precipitados resultó de interés y sólo el comportamiento del Nb se informó en su trabajo. Hemos comparado los resultados de Tamura *y col.* para la fase NbC con las composiciones de equilibrio calculadas por Thermocalc para su aleación experimental; Thermocalc efectivamente predice que el V permanecerá en solución sólida y no entrará en los carburos de Tipo I NbC ni formará carburos de tipo VC.

Por su parte, los contenidos de V medidos en este trabajo para los precipitados MX de Tipo I y para el núcleo de los precipitados Tipo III (“wings”) **en el estado de suministro de nuestro material T91** fueron considerablemente mayores (12.7 % y 13.6 % respectivamente) que los medidos por Tamura *y col.* [17]. Sin embargo, los cálculos de equilibrio con Thermocalc predicen que el V tampoco entrará en los carburos de tipo Nb(C,N) en el caso del acero T91, es decir, cuando el N está presente con un tenor de 450 ppm.

3.4.2.1.2.2 Fase V(N,C)

En cuanto a los precipitados de Tipo II-A (VN), debemos enfatizar los altos contenidos de Cr y Nb medidos en el estado de recepción de nuestro material T91 (Tabla 3.5). Estos contenidos fluctuaron ligeramente con el incremento de tiempo de revenido - dentro del rango de tiempos explorado- observándose sólo una pequeña disminución en el tenor de Cr presente en esta fase después de la ocurrencia del pico de V (~21 % a ~19 % desde el estado de 5 horas de revenido hasta el de 7 horas de revenido, ver Tabla 3.5). La misma tendencia –esto es, ligera disminución del contenido de Cr durante las primeras 7 horas de revenido- se evidenció para los precipitados de Tipo II-B (Tabla 3.5). Una disminución mucho mayor midieron Tamura *y col.* en su aleación experimental libre de Nb [18] a partir del estado normalizado a 1050 °C (~15 % Cr), entre tiempos de revenido de 45 horas (~13% Cr) y 200 horas (~2% Cr), lo que sugiere que estas partículas deben alcanzar

la composición de equilibrio a la temperatura de revenido reduciendo dicho contenido de Cr.

Los cálculos con Thermocalc predicen que los contenidos de equilibrio de Cr en los precipitados tipo VN a 780 °C son muy bajos tanto para la aleación experimental con V de Tamura y *col.* como para el acero T91 (ver Tabla 3.9 abajo); en cuanto a los contenidos de Nb en dichos precipitados (cuya consideración tiene sentido sólo en nuestro caso puesto que la aleación de Tamura se diseñó libre de Nb) nuestros valores experimentales son nuevamente algo mayores que los predichos por Thermocalc, aunque debe notarse que en este caso se ha medido un ligero *incremento* en el tenor de Nb (desde ~11.7% hasta ~13.6%, ver Tabla 3.5) a medida que avanza el revenido.

3.4.2.1.3 Resumen y comparación con cálculos efectuados con Thermocalc

La Tabla 3.9 resume las composiciones químicas medidas para las fases de tipo MX ricas en Nb y V en el presente trabajo (*en el estado de suministro*) y en los previamente referenciados (*en estados revenidos de larga duración*), junto con las composiciones calculadas para la situación de equilibrio con Thermocalc. Para mayor claridad, en la Tabla 3.8 se presenta nuevamente la composición química del acero comercial T91 junto con la correspondiente a las aleaciones experimentales de Tamura y *col.*

Aleación	C	Cr	Mo	Si	Ni	Nb	V	N	Mn	Referencia
T91	0,11	8,28	0,93	0,28	0,11	0,07	0,21	0,045	0,48	Este trabajo
NbVC	0,136	8,58	0,95	0,30		0,085	0,177	0,0007	0,37	[17]
VN	0,0032	7,20	0,30	0,15		<0,0005	0,41	0,091	0,51	[18]

Tabla 3.8: Composición química de las aleaciones experimentales (NbVC y VN) y comercial (T91) sobre las que se efectuaron los cálculos con Thermocalc.

Debe tenerse en cuenta que i) los valores experimentalmente determinados para el acero T91 fueron normalizados al 100 % sobre la base de los elementos metálicos, sin considerar los elementos livianos C y N (que no fueron medidos); ii) el mismo criterio se aplicó a los valores calculados por Thermocalc, esto es, se normalizó al 100 % sin tener en cuenta los contenidos calculados de C y N; iii) para las fases ricas en V del acero T91, sólo se consideraron los precipitados de Tipo II-A.

Aleación	Exp./ /TC	t (h)	MX rico en V				MX rico en Nb				Ref.
			Nb	V	Cr	Mo	Nb	V	Cr	Mo	
T91	Exp.	0.66	11,7	66,4	20,9	-	81,5	12,7	5,8	-	Este trabajo.
	TC		6,24	92,9	0,4		92,8	0,26	5,9	1,1	
VNbC	Exp.	1000	-	-	-	-	>95	< 1	< 1		[17]
	TC						93,4	0,86	4,6	1,1	
VN	Exp.	200		~85	~2	~5	-	-	-	-	[18]
	TC		6,3	92,9	0,4	-					

Tabla 3.9: Composición química promedio (tomando solo los elementos metálicos) de las fases de tipo MX ricas en Nb y V. Las composiciones experimentales incluidas corresponden al estado de suministro en nuestro caso, y al estado revenido de larga duración en los casos referenciados.

3.4.2.1.4 Consideraciones sobre el estado de equilibrio a 780 °C

Una indicación adicional con respecto al “camino al equilibrio” de las fases precipitadas MX Tipo I y Tipo II durante el revenido o envejecimiento a 780 °C puede obtenerse de los cálculos con Thermocalc eligiendo el estado “suspendido” para la fase $M_{23}C_6$. Este procedimiento tiene por objeto simular el estadio temprano del proceso de precipitación, donde se espera –sobre la base de cálculos de la fuerza impulsora para la nucleación [13]- que las fases de tipo MX precipiten *antes* que la fase $M_{23}C_6$. Los resultados muestran que el contenido de V y Cr de una de las dos estructuras MX predichas por Thermocalc (la estructura rica en Nb) aumenta notablemente cuando las fases $M_{23}C_6$ y M_7C_3 están ausentes. La Tabla 3.10 resume las composiciones calculadas con este procedimiento para el acero T91. Las composiciones “estándar” (sin introducir condiciones para ninguna fase) difieren de las mostradas en la Tabla 3.9 debido a la inclusión del C y el N. El procedimiento de considerar la fase estable $M_{23}C_6$ (y otras fases intermedias) en el estado “suspendido” ya ha sido propuesto en la literatura previa [13].

Condición	Estructura	Nb	C	Cr	Mo	N	V
Estándar	Nb(C,N)	0,82	0,107	0,052	0,0094	0,0076	0,0023
$M_{23}C_6$ sus		0,76	0,107	0,093	0,017	0,013	0,0044
$M_{23}C_6$ y M_7C_3 sus		0,18	0,106	0,395	0,068	0,056	0,19
		V	N	Nb	C	Cr	Fe
Standard	V(N,C)	0,744	0,19	0,0506	0,0063	0,00338	0,0032
$M_{23}C_6$ sus		0,75	0,19	0,046	0,0068	0,0044	0,0035
$M_{23}C_6$ y M_7C_3 sus		0,77	0,186	0,0179	0,014	0,0052	0,0037

Tabla 3.10: Composiciones (en fracción en peso) de los carbonitruros de Nb y V calculadas con Thermocalc en los estados “estándar” (sin condiciones para ninguna de las fases intervinientes) y “sus” (suspendiendo las fase carbídicas $M_{23}C_6$ y M_7C_3).

La comparación de las composiciones de las fases precipitadas en el estado de suministro del acero T91 con las informadas para las aleaciones experimentales sometidas a revenido prolongado -mostradas en la Tabla 3.9- y con las calculadas en las distintas condiciones de precipitación—mostradas en la Tabla 3.10- sugieren que el alto contenido de V en la fase MX rica en Nb y los altos contenidos de Cr y Nb en la fase MX rica en V en el estado de recepción del acero T91 podrían ser “trazas” del estadio temprano de precipitación, que se desarrollaría durante el revenido en fábrica. En otras palabras, los valores promedio medidos para los precipitados MX Tipo I (rico en Nb) y Tipo II (rico en V) en el estado de suministro del material indicarían —al igual que los determinados para la fase $M_{23}C_6$ - que la composición de las fases precipitadas después de un revenido de 40 minutos a 780 °C no corresponde al estado de equilibrio.

En conclusión, *si bien la variación en las composiciones químicas medidas en las primeras 7 horas de revenido para las fases $M_{23}C_6$ (Tabla 3.4) y MX-Tipo II (Tabla 3.5) fue menor, puede asumirse como hipótesis que dichas composiciones no corresponden al estado de equilibrio y evolucionarán luego de las 7 horas de tratamiento. Al mismo tiempo, la disminución observada en el contenido de Nb y V en solución sólida durante las primeras 4 horas de revenido sugiere que la matriz todavía está reduciendo su sobresaturación durante esa etapa.* Teniendo en cuenta estos dos hechos, es razonable esperar cambios ulteriores en la composición química de la matriz a medida que se desarrolla el revenido.

3.4.2.1.5 Observaciones adicionales sobre los precipitados Tipo III (“wings”)

Si bien la evolución de la composición química de los precipitados Tipo III (wings) no fue estudiada, cabe consignar algunos comentarios sobre la caracterización de los mismos. En primer lugar, la composición química promedio de los núcleos y las alas en el estado de suministro (Figura 3.12 (a)) fue similar a la determinada para los precipitados del Tipo I y II en dicho estado respectivamente (sección 3.1.1.2).

Dos mecanismos han sido propuestos para la formación de los precipitados MX Tipo III. Tokuno y col. [6] sugirieron que una zona rica en V, localizada en el carbonitrúro Nb(C, N) que precipita durante el normalizado, actúa como “germen” para el posterior crecimiento de una partícula VN durante el revenido. Para Tsuchida y col. [26], en cambio, la similitud en las estructuras cristalinas de estas fases favorece su precipitación conjunta. La identidad de estructuras cristalinas y similitud en los correspondientes parámetros de

red también ha sido invocada como condición para la formación de precipitados complejos en aceros de tipo HSLA (High Strength Low Alloy) [27, 28], dado que el incremento en la energía de deformación ocasionado por el desajuste en la red entre uno y otro precipitado es despreciable comparado con la disminución de energía libre interfacial entre ambos.

3.4.2.2 Evolución del tamaño de las fases precipitadas durante el revenido

3.4.2.2.1 Tamaño promedio de las fases precipitadas en el estado de suministro

Como un paso previo en la discusión sobre el crecimiento de las fases precipitadas dentro del intervalo de tiempos explorado en esta tesis, en la Tabla 3.11 se comparan los valores promedio medidos en el estado de suministro del acero T91 con resultados previos en éste y otros aceros 9-12 % Cr:

Acero	Tratamiento Térmico	Fase	Tamaño medio (nm)	Referencia
G-X12CrMoWVNbN-10-1-1	1100 °C (12h)+550 °C (20h) + 730 °C (12h) + 720 °C (9h)	M ₂₃ C ₆	101	[29]
		VN	59	
T91	Normalizado y revenido	M ₂₃ C ₆	~140	[30]
		MX	~40	
ASME SA 182 F91	1050 °C (1h) + 760 °C (2h)	M ₂₃ C ₆ + MX	120	[31]
P92	1070 °C (2h) + 770 °C (2h)	M ₂₃ C ₆	89	[16]
		MX	16	
ASME Grade 91	1065 °C + 790 °C	M ₂₃ C ₆ + MX	101	[32]
ASME Grade 122	1050 °C + 770 °C	M ₂₃ C ₆ + MX	138	[32]

Tabla 3.11: Valores de tamaño promedio informados en la literatura previa para aceros 9-12 % Cr para las fases M₂₃C₆ y MX.

El valor encontrado para el tamaño promedio de los M₂₃C₆ (~140 nm, ver Figura 3.5) es consistente con el medido en el grado T91 de Tenaris [30]; aproximadamente las mismas condiciones de normalizado y revenido produjeron un tamaño promedio similar para los carburos M₂₃C₆ en el acero grado ASME 122 (12Cr0.4Mo2WVNbN). Por su parte, el tamaño promedio de los precipitados de Tipo II-A (51 nm, Figura 3.7) es mayor que el tamaño de los precipitados MX informado en [30] (~40 nm).

3.4.2.2.2 Nucleación y crecimiento convencionales de las fases precipitadas durante el revenido

Tal como se desprende de los datos consignados en la Figura 3.22, se detectaron variaciones en el tamaño promedio de los precipitados de Tipo II-A (ricos en V, que fueron estimados como la clase más poblada entre los precipitados MX) no sólo desde el estado de recepción hasta el estado revenido por 4 horas (el tamaño promedio creció desde 51 hasta 67 nm) sino también al comparar tamaños antes y después del pico de contenido de V en solución sólida. Más aún, las distribuciones de tamaño de partícula de estos precipitados justo antes de la ocurrencia del pico de V sugieren una característica bimodal (Figura 3.22 b)). Esto podría indicar que la distribución de tamaño de partícula de los precipitados de Tipo II no es estacionaria, sino que evoluciona como función del tiempo de revenido.

Por otra parte, la Figura 3.29 muestra que el tamaño promedio de los precipitados Tipo III o “wings” crece muy ligeramente durante las primeras 6 horas de tratamiento y observa un incremento mayor entre las 6 y 7 horas de tratamiento.

El mecanismo de evolución de tamaño de las fases MX no resulta claro dado que en la presente Tesis no fue posible medir la fracción en volumen de las diferentes fases precipitadas como una función del tiempo de revenido: así, no puede determinarse si dicha fracción en volumen permanece constante o no durante el mismo. Sin embargo, la disminución de los contenidos de Nb y V en solución sólida durante las primeras 4 horas de tratamiento térmico podría constituir una indicación de un *incremento* en la fracción en volumen de las fases precipitadas ricas en Nb y V. En este sentido, es de interés mencionar que Tamura y col. midieron un aumento del tenor de Nb precipitado en su aleación experimental NbVC (ver Tabla 3.8) desde el estado inicial (~0.04 wt. % Nb) hasta las 1000 horas de revenido a 800 °C, alcanzándose un valor para dicho tiempo de tratamiento (~0.08 wt. % Nb) cercano al calculado por Thermocalc para el equilibrio.

En nuestro caso, el incremento de la fracción en volumen de las fases tipo MX podría producirse por nucleación y crecimiento de nuevos precipitados, por el crecimiento de precipitados ya existentes en el estado de recepción, o por una combinación de ambos procesos. La primera posibilidad –nucleación y crecimiento de nuevos precipitados– aparece como dudosa, porque el tamaño promedio de los precipitados MX –en el caso de la clase más poblada, esto es, los Tipo II– se incrementa en dicho intervalo de tiempo, mientras que la nucleación “pura” debería redundar en un incremento de la fracción de

precipitados pequeños, lo que disminuiría el promedio (o, al menos, tornaría más pobladas las clases de tamaños pequeños en el histograma de la Figura 3.22a).

Por el contrario, si el incremento de la fracción en volumen precipitada se produce por el crecimiento “puro” de precipitados ya existentes en el estado inicial, y si se mantiene la hipótesis de no equilibrio para la composición inicial de las fases precipitadas, los resultados de la Tabla 3.5 sugieren que el cambio de composición de las fases MX precipitadas a lo largo del revenido ocurriría posteriormente al cambio de la fracción en volumen precipitada. En otras palabras, *se tendría en primer lugar una etapa de crecimiento manteniendo una composición fuera del equilibrio (es decir, con tenores altos de Cr y Nb en los precipitados de Tipo II y tenores altos de V en los precipitados de Tipo I) y luego un “ajuste” de composición (no evidenciado en el rango de tiempos explorado en esta Tesis) hacia valores de equilibrio.*

Las consideraciones anteriores se basan implícitamente en una descripción del proceso de precipitación en términos de tres etapas separadas y sucesivas: nucleación, crecimiento y engrosamiento. Sin embargo, existen otras posibilidades para explicar cambios de contenido de soluto en la matriz durante el revenido, que se relacionan con modelos en los que la nucleación, el crecimiento y el engrosamiento de los precipitados no están separados por límites precisos. En la siguiente sección se examinan cualitativamente estos escenarios alternativos en nuestro caso particular.

3.4.2.2.3 La posibilidad de engrosamiento con nucleación o disolución simultáneas: variación de los contenidos de Nb y V y etapas del proceso de precipitación.

Usualmente, las etapas de nucleación, crecimiento y engrosamiento se presentan como separadas por límites definidos: el engrosamiento sólo puede tener lugar después que la nucleación ha finalizado. Sin embargo, Robson [33], inspirado en el trabajo pionero de Kampmann y Kahlweit [34], ha mostrado teóricamente que, bajo ciertas condiciones, la nucleación puede seguir operando aun cuando el engrosamiento haya comenzado: en este caso, se produciría una *disminución* del contenido de soluto de la matriz *simultáneamente* con el engrosamiento. En el tratamiento de Robson, la ocurrencia de una superposición entre la nucleación y el engrosamiento depende de los valores de la sobresaturación de soluto en la matriz y de la energía interfacial entre la matriz y los precipitados: esencialmente, cuando la energía interfacial excede un cierto valor, no habrá superposición, y lo mismo ocurrirá para bajas sobresaturaciones de soluto. Con el mismo

espíritu, se han propuesto modelos que consideran la posibilidad de simultaneidad entre el engrosamiento y la disolución de precipitados en aceros microaleados, para tratamientos a más altas temperaturas (austenizado) [35,36]. Estos modelos descansan en el concepto de **radio crítico** de una distribución de tamaños de partícula, esto es, un valor del radio por sobre el cual las partículas crecen y por debajo del cual las partículas se disuelven.

La idea clave del tratamiento de Kampmann y Kahlweit (y de los tratamientos posteriores basados en él) es que la nucleación, el crecimiento y el engrosamiento no pueden ser separados sino que proceden de un modo continuo. En el caso particular de un enfriamiento continuo, el radio crítico cambia continuamente con el tiempo durante la precipitación: de un modo general, el radio crítico decrece a medida que la sobresaturación se incrementa durante la etapa de nucleación, y se comporta de manera opuesta durante la etapa de engrosamiento. Esto es una consecuencia directa del comportamiento de la sobresaturación como función del tiempo, que alcanza un máximo después de un período inicial de crecimiento y luego cae. Un esquema tomado de la referencia [34] puede ser útil para delinear el proceso completo. La Figura 3.33 a) muestra la sobresaturación de la fase

“madre” $\Pi = \frac{\bar{c}(t)}{c_s(r = \infty)}$ en función del tiempo durante la precipitación. Aquí $\bar{c}(t)$ denota

la concentración promedio del soluto que precipita, y $c_s(r = \infty)$ la concentración de saturación en equilibrio con una interfase plana de la nueva fase. La Figura 3.33 b) muestra

el correspondiente tamaño crítico $r_c = \frac{2\sigma\bar{V}}{RT \ln \Pi}$ donde σ denota la tensión interfacial, $\bar{V}$ el

volumen molar, R la constante de los gases y T la temperatura absoluta. En palabras de los autores, “cuando se cruza el equilibrio ($\pi = 1$), r_c decrece rápidamente desde infinito a valores pequeños, alcanzándose el mínimo para el máximo de π . En esta región las partículas de la nueva fase se forman y comienzan a crecer; esto está representado por las primeras intersecciones entre las curvas r y r_c . A medida que la sobresaturación decrece, r_c crece hacia infinito nuevamente.

El curso de las curvas $r(t)$ de las partículas que precipitan está determinado por su velocidad de crecimiento $\dot{r} = dr/dt$, que depende de alguna manera de la diferencia de concentraciones $[\bar{c} - c_s(r)]$, donde $c_s(r)$ denota la solubilidad de las partículas individuales, que es a su vez una función de su radio r . $\bar{c}$ y $c_s(r)$ disminuyen con el tiempo, pero como la disminución de $\bar{c}$ está determinada por el crecimiento de todas las partículas, ésta ocurrirá más rápido que la de una de las partículas pequeñas de la fase precipitada. En

consecuencia, esta partícula crecerá más y más lentamente hasta que su tamaño r sea superado por r_c , lo que causará su disolución (segunda intersección entre las curvas r y r_c). En el largo plazo, esto debe ocurrir a todas las partículas excepto una; en consecuencia, todas las curvas en la Figura 3.33 b) -excepto una- deben intersectar la curva r_c tarde o temprano, alcanzando allí su máximo para decrecer nuevamente”.

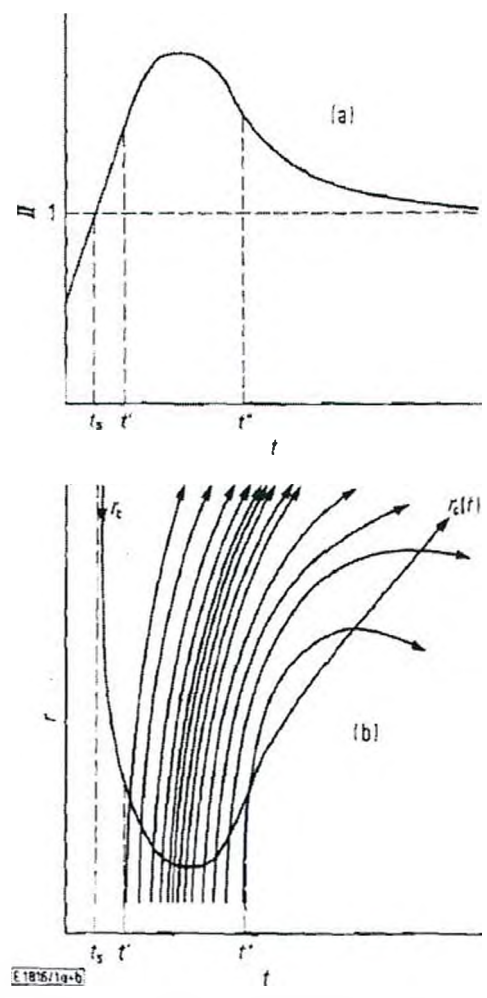


Figura 3.33: a) Sobresaturación Π versus tiempo durante la precipitación. b) radio crítico r_c y radios r de las partículas que precipitan versus tiempo (esquemáticamente) [34].

En nuestro caso, el proceso de precipitación no ocurre en enfriamiento continuo sino a temperatura constante (780 °C) y la “traza” experimental que se tiene del mismo es la variación en los contenidos de soluto en solución sólida mostrados en la Figura 3.15. Asumiendo que el máximo en la sobresaturación que se muestra en la Figura 3.33 ya ha sido alcanzado y sobrepasado durante el enfriamiento luego del revenido en fábrica, el resultado en la disminución de los contenidos de Nb y V en la matriz durante las primeras 4 horas de revenido será un incremento del radio crítico hasta un nuevo valor. En cada instante, un incremento del radio crítico debería implicar la disolución de las partículas con

radios menores que el nuevo radio crítico y una barrera creciente para la nucleación de nuevas partículas. Sin embargo, las curvas de contenido de Nb y V en solución sólida en función del tiempo de revenido sugieren que la disolución de una fracción significativa de las partículas con radios menores que el crítico no comienza sino cuando éste alcanza un cierto valor, esto es, cuando el radio crítico alcanza el valor del radio de una clase “poblada” de la distribución. Esto ocurriría en el intervalo de tiempo comprendido entre $t = 4$ horas y $t = 5$ horas aproximadamente (Figura 3.14). En el siguiente paso, la disolución de esta fracción de partículas incrementa nuevamente la sobresaturación de la matriz (porción de la curva correspondiente al incremento de los valores de Nb y V en solución sólida, Figura 3.14), lo que disminuye el radio crítico, promoviendo a su vez la nucleación y crecimiento de nuevos precipitados. La bimodalidad exhibida por la distribución de tamaño de partícula de los precipitados de Tipo II-A para un tiempo de revenido de 5 horas podría ser un resultado de este proceso, pues sólo en este momento se observa un ligero incremento de la fracción de precipitados pequeños. Finalmente, el nuevo paso de nucleación y crecimiento reduce nuevamente el contenido de soluto de la matriz (porción de la curva correspondiente a la disminución de los valores de Nb y V en solución sólida, Figura 3.14).

Por último, cabe recordar que otra posibilidad para explicar la disminución del contenido de V de la matriz durante las primeras 4 horas de tratamiento térmico deviene del hecho de que las observaciones por TEM han mostrado sistemáticamente la formación de cúmulos de partículas de Tipo II-A (Figura 3.20); bajo estas circunstancias, puede pensarse en un proceso en el cual la hipótesis de fracción en volumen precipitada infinitesimal para un mecanismo de engrosamiento de Ostwald no es satisfecha. En otras palabras, podemos pensar en una fracción en volumen de precipitados de Tipo II **localmente finita**. En este caso, el engrosamiento de Ostwald podría proceder con un *incremento* de la fracción de fase precipitada, lo que implicaría a su vez una *disminución* en el contenido de soluto de la matriz [37,38].

3.4.2.2.4 Evolución de los precipitados complejos de Tipo III

La evolución -tanto en tamaño como en forma- de los precipitados Tipo III es relativamente complicada y muy pocos trabajos previos han informado resultados sistemáticos en este aspecto. Así, la longitud total promedio de los precipitados tipo “wing” se midió para dos aceros grado 91 normalizados a 1060 °C y revenidos a 760 °C

con dos tenores diferentes de N [39]. Se encontró un incremento significativo en longitud (118 nm a 180 nm) al incrementarse el contenido de N desde 312 a 593 ppm. Sin embargo, un incremento ulterior del tenor de N hasta 620 ppm no produjo ningún incremento significativo en la longitud de los precipitados “wing”, para las mismas condiciones de normalizado y revenido.

Por otra parte, se ha informado en la literatura previa que la longitud total de los precipitados tipo “wing” no varió en tratamientos de envejecimiento a 600 °C para el mismo acero grado 91 con 593 ppm de N, manteniendo un valor estacionario de aproximadamente 150 nm para tiempos de tratamiento de hasta 10000 horas [7].

Sin embargo, sí se ha observado un incremento claramente definido en la longitud de los “wings” (aproximadamente de 15 a 95 nm) en ensayos de extensión de creep hasta rotura realizados a 600 °C en muestras tomadas luego de finalizada la vida en servicio del material en un acero ASME SA213 T92, 9CrWVNbN envejecido bajo vapor a 569 °C con presión de vapor de 19.3 MPa. El tiempo máximo monitoreado fue aproximadamente 115000 horas [40]. En cuanto a la dependencia de la longitud de los “wings” de la temperatura, sólo conocemos un informe, correspondiente a un acero P92 con 400 ppm de N, normalizado a 1070 °C y subsecuentemente revenido a 715, 775 y 835 °C; en todos los casos por 2 horas. La longitud promedio de los “wings” (esto es, el eje mayor) en este caso fue de 43, 78 y 104 nm respectivamente [41].

En principio, el conjunto de las observaciones por TEM mostradas en las Figuras 3.9 y 3.24 a 3.28 muestra una considerable dispersión en la forma y tamaño de este tipo de partículas. No hay un patrón único de cambio morfológico como función del tiempo y varios procesos podrían operar para producir tales cambios. De esta manera, establecer una relación entre dichos cambios morfológicos y las características de las curvas que dan los contenidos de V y Nb en solución sólida es relativamente difícil, y sólo podemos dejar planteadas sugerencias generales en un intento de explicar la evolución de forma y tamaño. En principio, podemos pensar en dos vías alternativas, aunque no excluyentes, de razonamiento:

- i. La evolución en forma y tamaño del núcleo puede ser tratada separadamente de la de las “alas” considerando que el núcleo pertenece a la clase de precipitados de tipo I y las alas pertenecen a la clase de precipitados tipo II. De este modo, podrían considerarse los mecanismos de evolución de tamaño sugeridos en las secciones precedentes, en forma separada para el núcleo rico en Nb y para las alas ricas en V.

Bajo esta aproximación, la evolución de tamaño de las partículas ricas en Nb y ricas en V es un fenómeno colectivo para cada una de estas dos clases; el núcleo y las alas deben ser incluidos en cada una de esas clases.

- ii. La evolución en forma y tamaño del núcleo y las alas de cada partícula individual precipitada puede ser tratada de una forma unificada considerando a dicha partícula (esto es, núcleo más alas) como una única entidad. La evolución de cada una de estas entidades se produciría bajo condiciones de contorno específicas dadas por su entorno químico y mecánico. En este caso, podría intentarse explicar el comportamiento observado en términos de modelos que den cuenta de la inestabilidad en forma y tamaño de formas geométricas convencionales.

3.4.3 Consecuencias para el comportamiento al creep

Los resultados experimentales expuestos en las secciones previas sugieren que el tratamiento térmico a temperaturas próximas a la de revenido podría tener una influencia significativa en el comportamiento mecánico durante la vida en servicio del material. El tratamiento térmico post-revenido (PWHT) es un ejemplo de dicha situación, puesto que la zona afectada por el calor (ZAC) podría ser expuesta a temperaturas cercanas a los 780 °C durante tiempos mayores a dos horas para relevar tensiones, especialmente, en el caso de grandes componentes. Por ejemplo, las temperaturas y tiempos convencionales recomendados para el PWHT de soldaduras de ductos de aceros 9Cr1Mo están en el rango de 704 a 760 °C y una hora por pulgada de espesor de placa, con un valor mínimo de dos horas, respectivamente [42]. Algunos fabricantes, sin embargo, extienden el límite superior del intervalo de temperaturas recomendado hasta los 780 °C [43]. Así, de acuerdo a los resultados expuestos en las secciones precedentes sobre evolución de segundas fases precipitadas, un tratamiento de estas características podría afectar la resistencia al creep del material y esto es efectivamente lo que hemos observado.

No es inmediato atribuir la disminución en la resistencia al creep observada en el presente trabajo a una disminución de la densidad de dislocaciones inicial, puesto que a tiempos de revenido mayores que 5 horas dicha densidad debería continuar disminuyendo, incrementándose correspondientemente la velocidad de creep secundario, lo que no se ha observado en este trabajo. De este modo, el comportamiento al creep podría estar relacionado con la evolución de las fases precipitadas, en particular, las fases de tipo MX.

Más aún, la Figura muestra que los valores máximos de contenidos de V y Nb en solución sólida y los valores máximos de velocidad de creep ocurren en el mismo rango de tiempos.

Referencias

-
- [1] G. Eggeler, N. Nilsvang and B. Ilshner, "Microstructural changes in a 12% Chromium steel during creep", *Steel Research* 50 (1987) 97-103.
 - [2] J. Pesicka, R. Kuzel, A. Dronhofer and G. Eggeler, "The evolution of dislocation density during heat treatment and creep of tempered Martensite ferritic steels", *Acta Materialia* 51 (2003) 4847-4862.
 - [3] K. Suzuki, S. Kumai, Y. Toda, H. Kushima and K. Kimura, "Two-phase separation of primary MX carbonitride during tempering in creep resistant 9Cr1MoVNb steel", *ISIJ International*, 43 (2003) 1089-1094.
 - [4] J. Moon, C. Lee, S. Uhm and J. Lee, "Coarsening kinetics of TiN particles in a low alloyed steel in weld HAZ: considering critical particles size", *Acta Materialia* 54 (2006) 1053-1061.
 - [5] 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.
 - [6] K. Tokuno, K. Hamada, R. Uemori, T. Takeda and K. Itoh, "A complex carbonitride of niobium and vanadium in 9 % Cr ferritic steels", *Scripta Metallurgica et Materialia*, 25 (1991), 871-876.
 - [7] K. Tokuno, K. Hamada and T. Takeda, "Dispersion strengthening high-Cr steels by forming "V-Wings"", *JOM*, April 1992, 25-28
 - [8] K. Hamada, K. Tokuno and T. Takeda, "Dispersion hardening effects of Nb-V precipitates in Mod. 9Cr-1Mo steels", *Nuclear Engineering and Design* 139 (1993), 277-281
 - [9] K. Hamada, K. Tokuno, Y. Tomita, H. Mabuchi and K. Okamoto, "Effects of precipitate shape on high temperature strength of modified 9Cr-1Mo steels", *ISIJ Int.*, 35 (1995), No. 1, 86-91.
 - [10] A. J. Craven, K. He, L. A. J. Garvies and T. N. Baker, "Complex heterogeneous precipitation in Titanium-Niobium microalloyed Al-Killed HSLA Steels I (Ti,Nb)(C,N) particles", *Acta Materialia* 48 (2000) 3857-3868.
 - [11] S. G. Hong, K. B. Kang and C. G. Park. "Strain-induced precipitation of NbC in Nb and Nb-Ti microalloyed HSLA steels", *Scripta Materialia* 46 (2002), 163-168.
 - [12] 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), 397-403.
 - [13] H. Cerjak, P. Hofer and B. Schaffernak, "The influence microstructural aspects on the service behaviour of advanced power plant steels", *ISIJ International* 39 (1999), 874-888.
 - [14] K. Maruyama, K. Sawada and J. Koike, "Strengthening mechanisms of creep resistant tempered martensitic steel", *ISIJ International* 41 (2001), 641-653.
 - [15] P. Fernández, A. Lancha, J. Lapeña, M. Serrano and M. Hernández-Mayoral, "Metallurgical properties of reduced activation martensitic steel Eurofer97 in the as received condition and after thermal ageing", *Journal of Nuclear Materials*, 307-311 (2002), 495-499.
 - [16] P. J. Ennis and A. Czyrska-Filemonowicz, "Recent advances in creep-resistant steel for power plant applications", *Sadhana* 28 (2003) 709-730.
 - [17] M. Tamura, K. Ikeda, H. Esaka and K. Shinozuka. "Precipitation behavior of NbC in 9%Cr1%Mo0,2%VNb steel", *ISIJ International*, 41 (2001), 908-914.
 - [18] M. Tamura, T. Iida, H. Kusuyama, K. Shinozuka and H. Esaka "Re-dissolution of VN during tempering in high chromium heat resistant martensitic steel", *ISIJ International* 44 (2004) 153-161.

-
- [19] P. Maugis, M. Gouné, "Kinetics of vanadium carbonitride precipitation in steel: a computer model", *Acta Materialia*, 53 (2005), 3359-3367.
- [20] P. Maugis, M. Gouné, P. Barges, D. Dougnac, D. Ravaine, M. Lamberigts, T. Siwecki and Y. Bi, «A model for niobium carbonitride precipitation in ferrite », *Materials Science Forum Volumes 426 – 432* (2003), 1313-1318.
- [21] S. Obara, T. Onizawa, T. Wakai and T. Asayama, "Influence of normalizing temperature on MX precipitation behavior in high Chromium steel", *OECD/NEA Workshop on Structural Materials for Innovative Nuclear Systems (SMINS)*, Karlsruhe, Germany, 4-6 June 2007.
- [22] 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.
- [23] V. Thomas Paul, S. Saroja and M. Vijayalakshmi, "Microstructural stability of modified 9Cr-1Mo steel during long term exposures at elevated temperatures", *Journal of Nuclear Materials* 378 (2008), 273-281.
- [24] M. Hattestrand, M. Schwind, H. O. Andrén, "Microanalysis of two creep resistant 9-12 % chromium steels", *Materials Science and Engineering A* 250 (1998) 27-36.
- [25] W. Jones, C. Hills and D. Polonis, "Microstructural evolution of modified 9Cr-1Mo steel", *Metallurgical Transactions*, 22A (1991), 1049-1058.
- [26] Y. Tsuchida, K. Okamoto and Y. Tokumaga. "Improvement of creep rupture strength of 9Cr-1Mo-V-Nb-N steel by thermo-mechanical control process", *ISIJ International*, 35 (1995) 309-316.
- [27] A. J. Craven, K. He, L. A. J. Garvies and T. N. Baker, "Complex heterogeneous precipitation in Titanium-Niobium microalloyed Al-Killed HSLA Steels I (Ti,Nb)(C,N) particles", *Acta Materialia* 48 (2000), 3857-3868.
- [28] S. G. Hong, K. B. Kang and C. G. Park, "Strain-induced precipitation of NbC in Nb and Nb-Ti microalloyed HSLA steels". *Scripta Materialia*, 46 (2002), 163-168.
- [29] P. Hofer, H. Cerjak and P. Warbichler, "Quantification of precipitates in a 10% Cr steel using TEM and EFTEM", *Materials Science and Technology*, 16 (2000), 1221-1225.
- [30] A. Di Gianfrancesco, L. Cipolla, F. Cirilli, G. Cumino, S. Caminada, "Microstructural stability and creep data assessment of Tenaris grades 91 and 911", *Proceedings of the First International Conference on Super-High Strength Steels*, AIM, Rome (2005), <http://www.insm.cam.ac.uk/phasetrans/2005/LINK/147.pdf>.
- [31] T. C. Totemeier, H. Tian and J. A. Simpson, "Effect of normalization temperature on the creep strength of modified 9Cr1Mo steel", *Metallurgical and Materials Transactions*, 37A (2006), 1519-1525.
- [32] T. C. Totemeier, D. E. Clark, "Effect of transient thermal cycles in a supercritical water-cooled reactor on the microstructure and properties of ferritic-martensitic steels", *Journal of Nuclear Materials*, 355 (2006), 104-113.
- [33] J. D. Robson, "Modelling the overlap of nucleation, growth and coarsening during precipitation", *Acta Materialia*, 52 (2004), 4669-4676.
- [34] L. Kampmann, L. Kahlweit, "On the theory of precipitations II", *Berichte der Bunsen-Gesellschaft*, 74 (1970), 456-462.
- [35] J. Moon, Ch. Lee, S. Uhm and J. Lee, "Coarsening kinetics of TiN particles in a low alloyed steel in weld HAZ: considering critical particle size", *Acta Materialia*, 54 (2006), 1053-1061.
- [36] H. R. Wang and W. Wang, "Coupled model for particle dissolution and coarsening in microalloyed steels", *Materials Science and Technology*, 23 (2007), 1305-1308.
- [37] A. Kalogeridis, J. Pesicka and E. Nembach, "On the increase of the precipitated volume fraction during Ostwald ripening, exemplified for aluminium-lithium alloys", *Materials Science and Engineering*, A268 (1999), 197-201.

-
- [38] A. J. Ardell, "Temporal behaviour of the number density of particles during Ostwald ripening", *Materials Science and Engineering*, A238 (1997), 108–120.
- [39] K. Tokuno, K. Hamada, R. Uemori, T. Takeda and K. Itoh. "Role of a complex carbonitride of niobium and vanadium in creep strength of 9% Cr ferritic steels" *Scripta Metallurgica et Materialia*, 25 (1991), 1763-1768.
- [40] T. Muraki, Y. Hasegawa and M. Ohgami, "A microstructure degradation assessment of 9%Cr 1.8% W ferritic creep resistant steel exposed for 64363 or 15,395 hours in plant trial application", *Proceedings of the 11th. International Conference on Fracture*, Turin, Italy (2005), <http://www.icf11.com/proceeding/>.
- [41] A. Zielinska-Lipiec, A. Czyrska-Filemonowicz, P. J. Ennis and O. Wachter, "The influence of heat treatment on the microstructure of 9% chromium steels containing tungsten", *Journal of Materials Processing Technology*, Vol. 64 (1997), p. 397-405.
- [42] "Effect of Normalization and Temper Heat Treatment on P91 Weldment Properties", EPRI, Palo Alto, CA: 2003. 1004915.
- [43] Kobelco Welding Today, Vol. 5, Number 3 (2002), 3-7.

Capítulo 4

Crecimiento de grano austenítico y evolución de los precipitados durante los ensayos de austenizado en el dilatómetro Adamel Lhomargy DT1000

En el presente Capítulo se expondrán los resultados obtenidos al aplicar los ciclos térmicos presentados en la sección 2.2.3.2 del Capítulo 2, Parte Experimental, a los aceros T91 y T9. Dichos resultados abarcan el estudio de las distribuciones de tamaño de grano austenítico producidas en cada uno de dichos ciclos térmicos, de las curvas dilatométricas que los caracterizaron y de las composiciones químicas y distribuciones de tamaño de los precipitados de segunda fase resultantes de los mismos. En lo que sigue, se denominará *“material de suministro”* al material proveniente de fábrica, en el estado metalúrgico normalizado y revenido, y *“material de inicio”* al material en el estado metalúrgico inmediatamente anterior al inicio de la rampa de calentamiento a la austenita.

4.1 Distribuciones de tamaño de grano austenítico

4.1.1 Introducción

Clasificaremos preliminarmente las distribuciones de tamaño de grano definiendo **distribuciones homogéneas** como aquéllas en que la imagen de un plano de pulido obtenida por metalografía óptica exhibe una microestructura con granos de austenita previa aproximadamente equiaxiados y de tamaño pequeño y uniforme. Por su parte, diremos que una distribución de tamaño de grano es **heterogénea** cuando la simple inspección permite advertir un conjunto de granos de tamaño significativamente mayor en una “matriz” de granos pequeños. Estas definiciones se precisarán en forma más rigurosa en las secciones siguientes.

También de modo introductorio, presentaremos las distribuciones de tamaño de grano austenítico en forma de histogramas. En una primera aproximación, los histogramas de diámetro de grano de austenita previa experimentalmente determinados fueron contruidos considerando la *frecuencia numérica* de cada clase de tamaños, y ajustados con una expresión lognormal en cada caso. Se utilizó un tamaño de clase o “bin” de 2.5 μm para el acero T91 y de 5 μm para el acero T9, elegido en forma arbitraria y mantenido para todas las distribuciones estudiadas. En las secciones siguientes se revisará críticamente este

conjunto de elecciones y sus consecuencias, puesto que las mismas influyen en la forma que adopta el histograma y con ello, en la caracterización de la distribución subyacente.

4.1.2 Acero ASTM A213 T91

Las micrografías ópticas que dan cuenta de la microestructura de la martensita luego de los ciclos térmicos enumerados en la sección 2.2.3.2 del Capítulo 2 y los resultados correspondientes en cuanto a distribución de tamaño de grano de la austenita previa se muestran en las Figuras 4.1, 4.2 y 4.3 para las velocidades de calentamiento a la austenita de 1, 30 y 50 °C/s respectivamente. En el caso de la velocidad de calentamiento de 1 °C/s, sólo se obtuvieron distribuciones de tamaño de grano austenítico homogéneas. En el caso de las velocidades de calentamiento a la austenita de 30 y 50 °C/s, se observó crecimiento de grano homogéneo o heterogéneo dependiendo del tiempo transcurrido en la etapa de revenido previo. Los resultados obtenidos se resumen cualitativamente en la Tabla 4.1; en la Tabla 4.2 se exhiben los tamaños medios de grano y desvíos estándar de cada muestra de granos, considerando sólo los granos “normales”. Para ello, se estableció un “diámetro de corte” de 65 µm, cuya explicación se dará en las secciones que siguen. En las Figuras 4.2 y 4.3 debe observarse, en los casos que corresponda, la “cola” derecha de la distribución (en el inserto ampliado), que da cuenta del conjunto de granos “grandes” en cada caso. Es claro que cuando se construye el histograma considerando la frecuencia numérica de los granos, dichas “colas” son prácticamente indiscernibles.

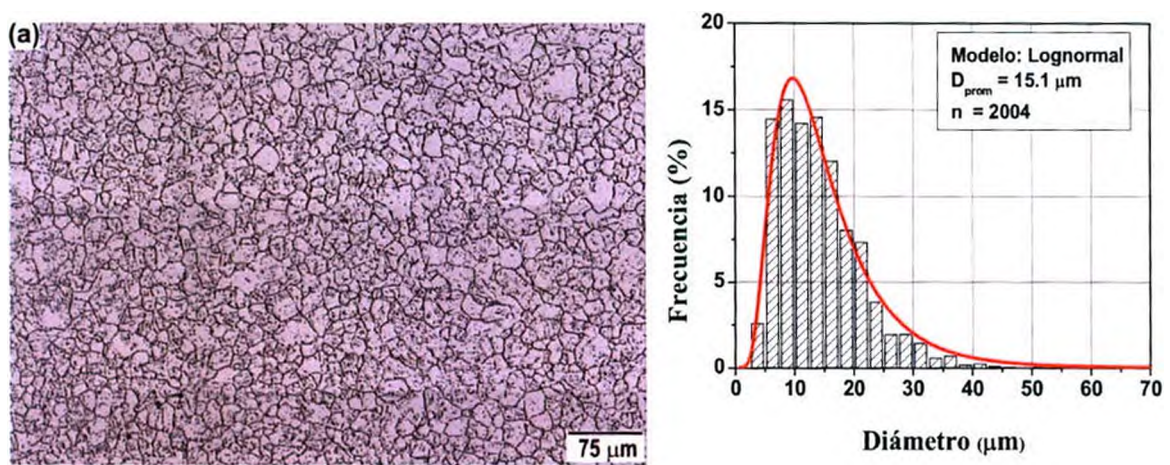


Figura 4.1: Micrografías ópticas y distribuciones de tamaño de grano de austenita previa correspondientes a las muestras de acero T91 que fueron calentadas al campo austenítico con una velocidad de 1 °C/s y un tiempo de permanencia de 30 min a 1050 °C. El material de inicio fue martensita revenida a 780 °C con tiempos de 40 min. (a).

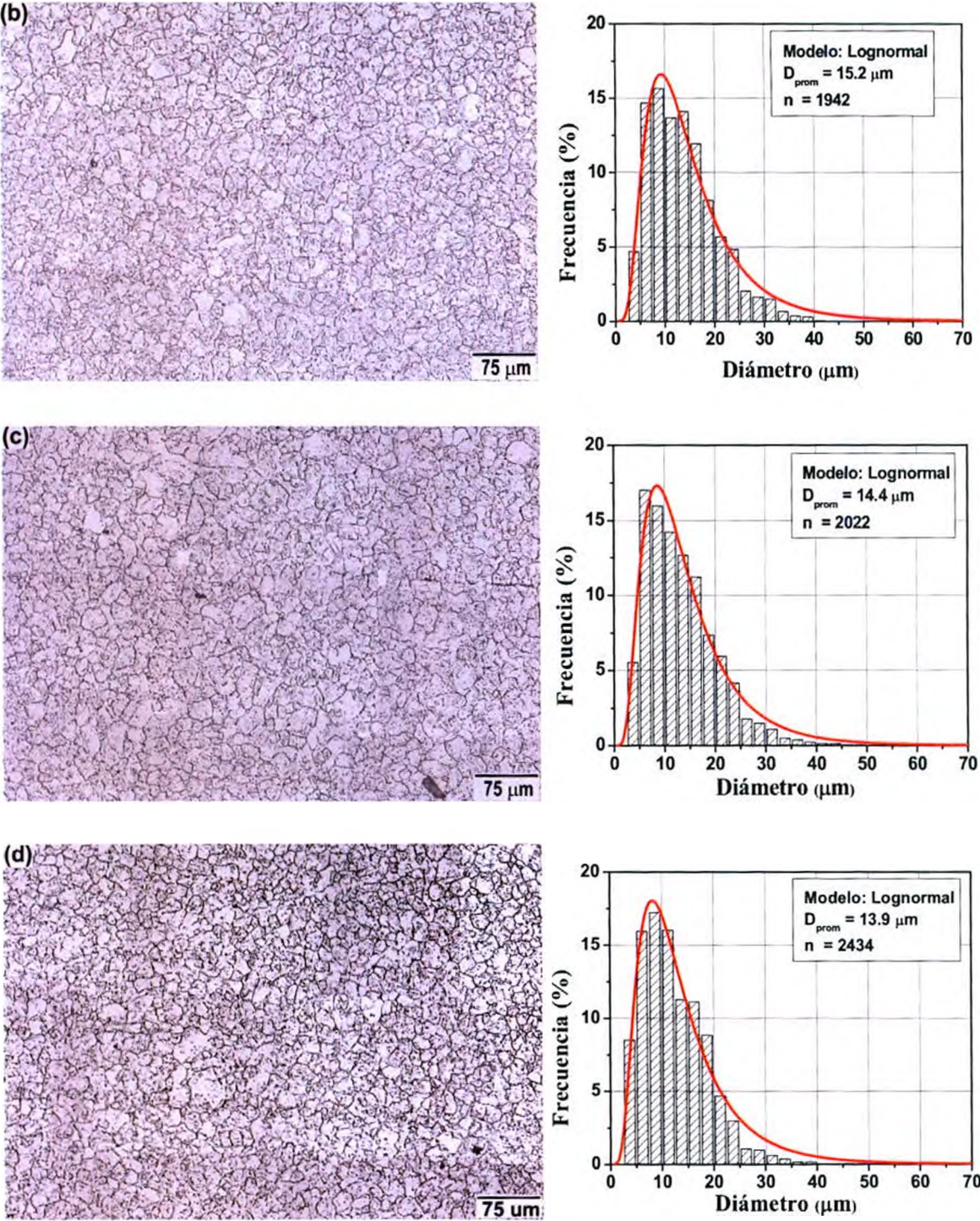


Figura 4.1 (continuación): Micrografías ópticas y distribuciones de tamaño de grano de austenita previa correspondientes a las muestras de acero T91 que fueron calentadas al campo austenítico con una velocidad de 1 °C/s y un tiempo de permanencia de 30 min a 1050 °C. El material de inicio fue martensita revenida a 780 °C con tiempos de 4 h. (b), 5 h. (c) y 6 h. (d).

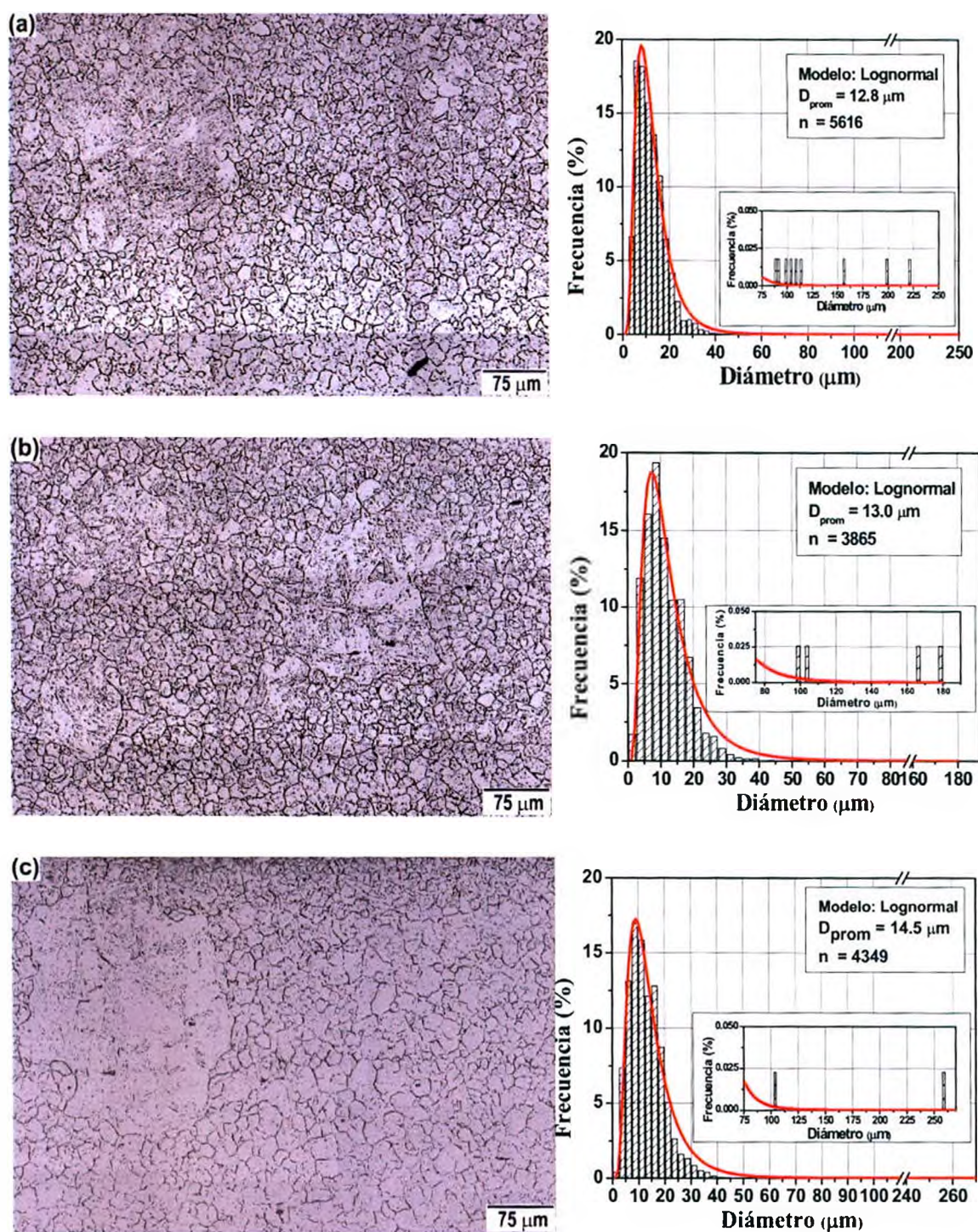


Figura 4.2: Micrografías ópticas y distribuciones de tamaño de grano de austenita previa correspondientes a las muestras de acero T91 que fueron calentadas al campo austenítico con una velocidad de 30 $^{\circ}\text{C/s}$ y un tiempo de permanencia de 30 min a 1050 $^{\circ}\text{C}$. El material de inicio fue martensita revenida a 780 $^{\circ}\text{C}$ con tiempos de 40 min. (a), 1 h. (b) y 2 h. (c).

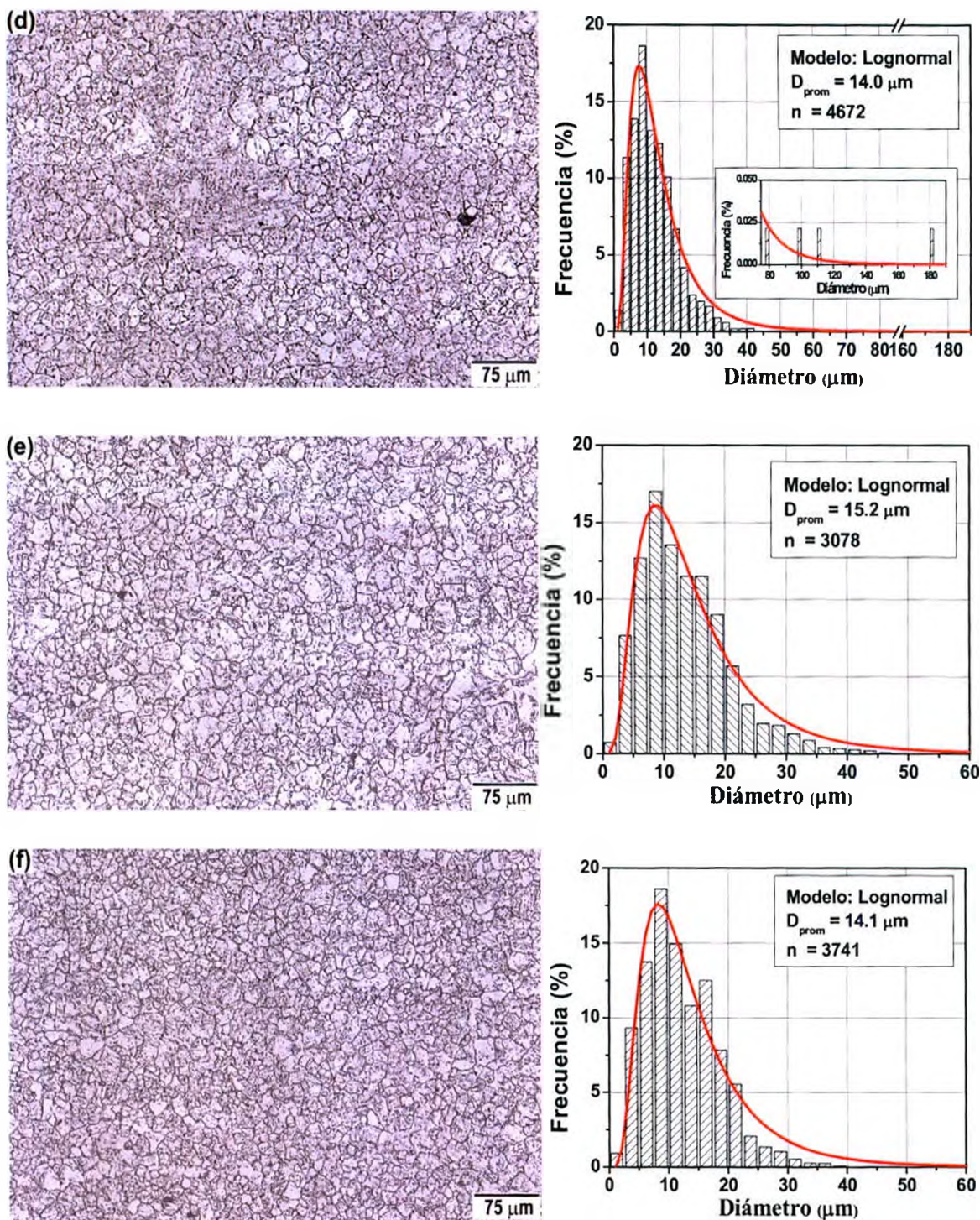


Figura 4.2 (continuación): Micrografías ópticas y distribuciones de tamaño de grano de austenita previa correspondientes a las muestras de acero T91 que fueron calentadas al campo austenítico con una velocidad de 30 °C/s y un tiempo de permanencia de 30 min a 1050 °C. El material de inicio fue martensita revenida a 780 °C con tiempos de 3 h (d), 4 h. (e), 5 h. (f).

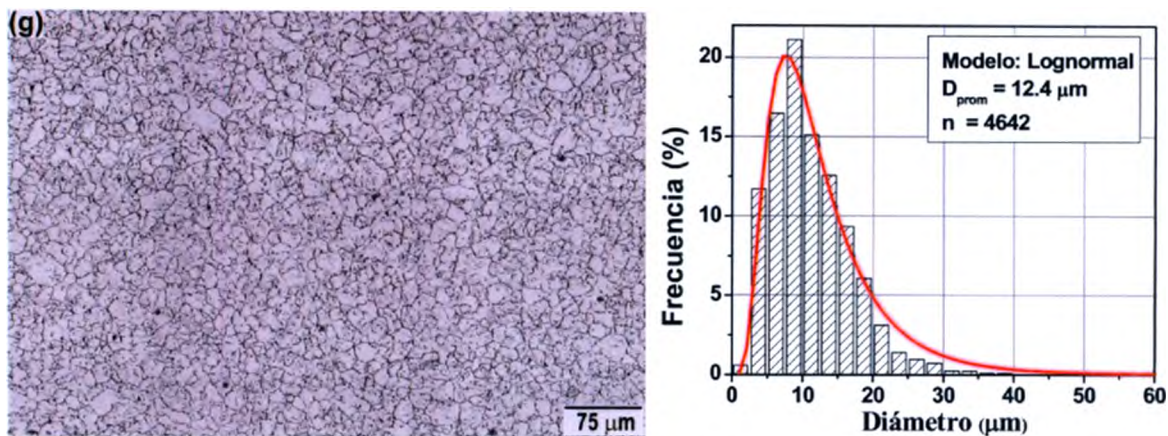


Figura 4.2 (continuación): Micrografías ópticas y distribuciones de tamaño de grano de austenita previa correspondientes a las muestras de acero T91 que fueron calentadas al campo austenítico con una velocidad de 30 $^{\circ}\text{C/s}$ y un tiempo de permanencia de 30 min a 1050 $^{\circ}\text{C}$. El material de inicio fue martensita revenida a 780 $^{\circ}\text{C}$ con tiempos de 6 h. (g).

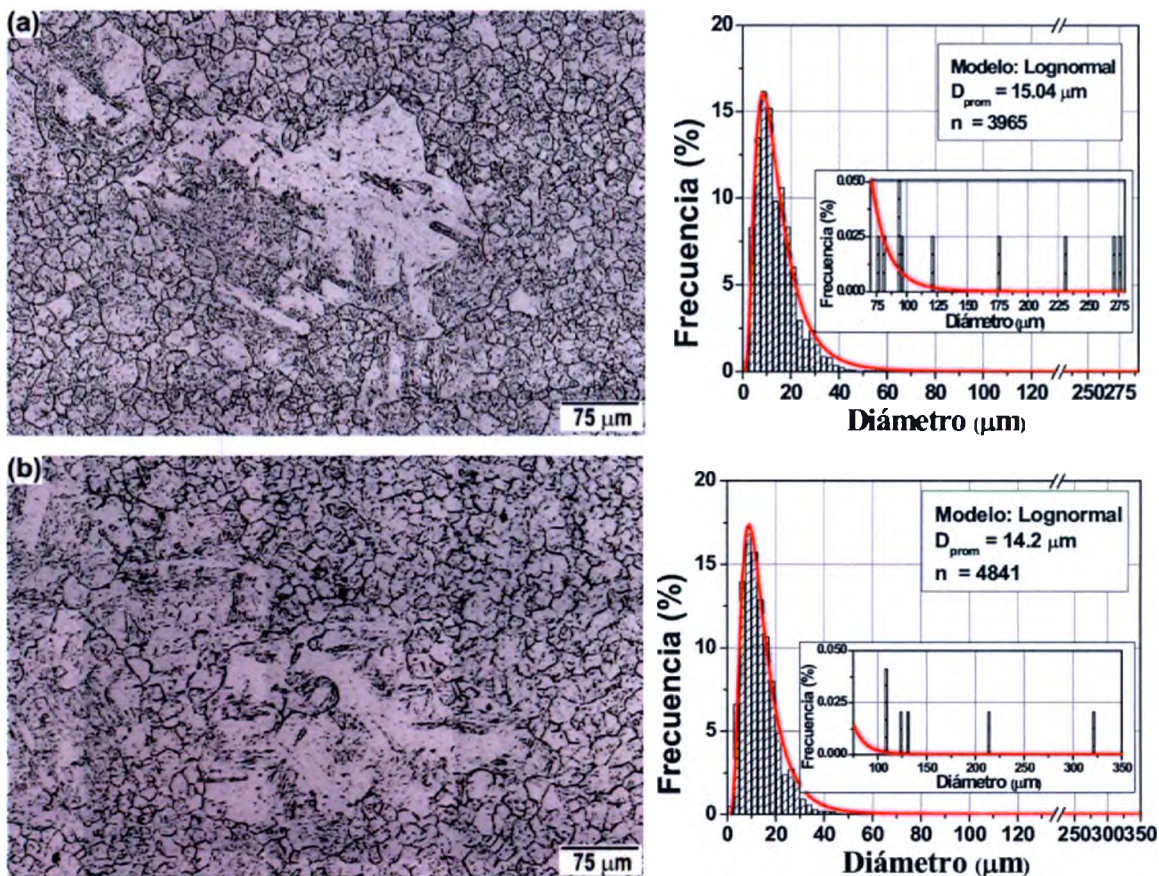


Figura 4.3: Micrografías ópticas y distribuciones de tamaño de grano de austenita previa correspondientes a las muestras de acero T91 que fueron calentadas al campo austenítico con una velocidad de 50 $^{\circ}\text{C/s}$ y un tiempo de permanencia de 30 min a 1050 $^{\circ}\text{C}$. El material de inicio fue martensita revenida a 780 $^{\circ}\text{C}$ con tiempos de 40 min. (a), 1 h. (b).

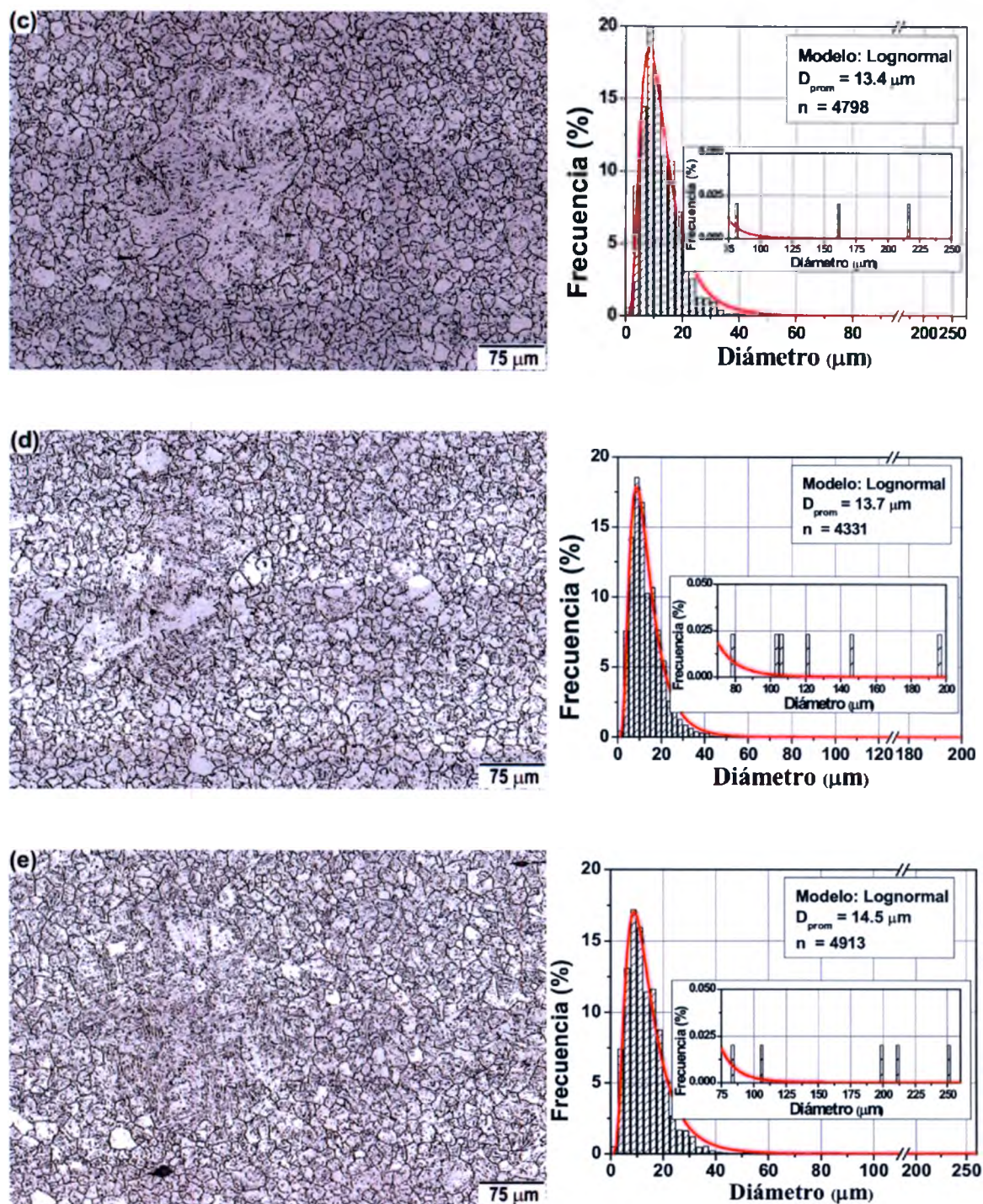


Figura 4.3 (continuación): Micrografías ópticas y distribuciones de tamaño de grano de austenita previa correspondientes a las muestras de acero T91 que fueron calentadas al campo austenítico con una velocidad de 50 °C/s y un tiempo de permanencia de 30 min a 1050 °C. El material de inicio fue martensita revenida a 780 °C con tiempos de 2 h. (c), 3 h (d), 4 h. (e).

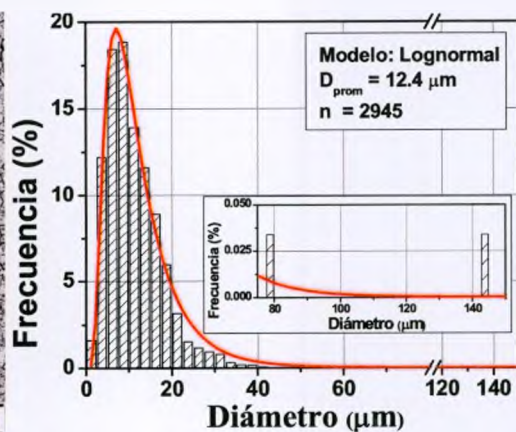
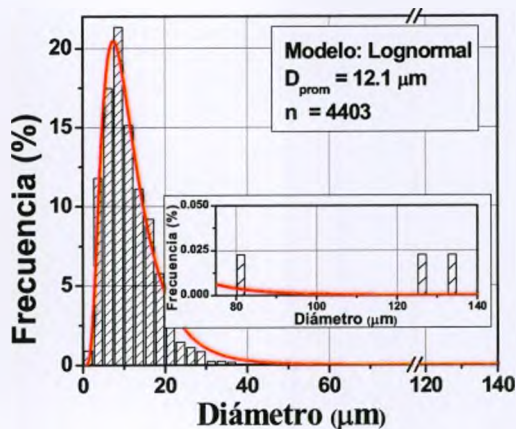
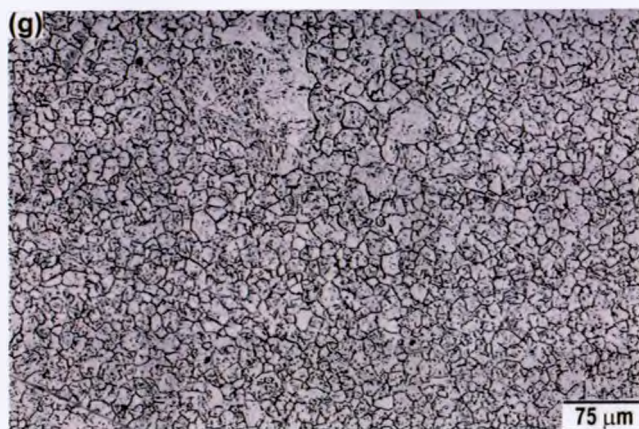
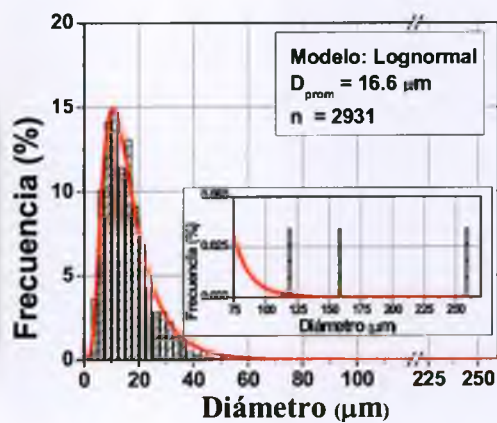


Figura 4.3 (continuación): Micrografías ópticas y distribuciones de tamaño de grano de austenita previa correspondientes a las muestras de acero T91 que fueron calentadas al campo austenítico con una velocidad de 50 °C/s y un tiempo de permanencia de 30 min a 1050 °C. El material de inicio fue martensita revenida a 780 °C con tiempos de 5 h. (f), 6 h. (g) y 6.5 h. (h).

	Velocidad de Calentamiento		
Tiempo de revenido	1 °C/s	30 °C/s	50 °C/s
Estado de suministro	*	⊗	⊗
1 hora		⊗	⊗
2 horas		⊗	⊗
3 horas		⊗	⊗
4 horas	*	*	⊗
5 horas	*	*	⊗
6 horas	*	*	⊗

Tabla 4.1: Estructura de los granos austeníticos del acero T91 resultante de los ciclos térmicos en las condiciones especificadas. Los símbolos * y ⊗ corresponden a homogéneo y heterogéneo respectivamente.

	Velocidad de Calentamiento					
	1 °C/s		30 °C/s		50 °C/s	
Tiempo de revenido	$\bar{D}$ (μm)	σ	$\bar{D}$ (μm)	σ	$\bar{D}$ (μm)	σ
Estado de suministro	14.2	7.1	12.1	6.1	13.6	7.8
1 hora			11.5	6.3	13.2	7.1
2 horas			12.9	6.5	12.2	6.3
3 horas			12.2	6.9	12.8	6.9
4 horas	13.7	6.8	13.5	7.4	13.2	7
5 horas	13.3	6.9	12.3	6.2	15.5	8.2
6 horas	12.4	6.3	11.1	5.7	11	5.8

Tabla 4.2: Diámetros medios y desvíos estándar para las distribuciones de tamaño de grano mostradas en las Figuras 4.1, 4.2 y 4.3, en cada caso para la matriz de granos con diámetros menores que 65 μm.

De la observación de las Figuras 4.1, 4.2 y 4.3 y la Tabla 4.1, resulta claro que existe una “ventana” de condiciones específicas en cuanto a estado metalúrgico inicial – dado por el tiempo de revenido previo- y velocidad de calentamiento a la austenita que producen un crecimiento importante de un conjunto discreto de granos austeníticos en una “matriz” de granos pequeños y de tamaño uniforme. La observación del plano de pulido correspondiente a la totalidad de la probeta en cada caso sugiere también que el número de granos “grandes” o “anormales” es una función decreciente del tiempo de revenido previo al austenizado. Para corroborar esta tendencia en forma cuantitativa, en la Figura 4.4 se muestra el porcentaje de área cubierta por granos “anormales”, (definidos como aquéllos que tienen diámetros mayores que 65 μm).

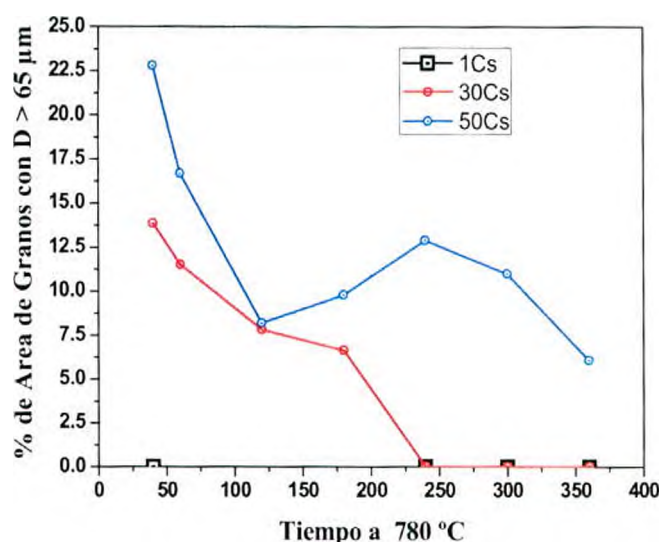


Figura 4.4: Porcentaje de área cubierta por granos de tamaño mayor que 65 μm .

La observación de esta Figura sugiere que el “grado de heterogeneidad” aumenta con la velocidad de calentamiento a la austenita y que, para la velocidad de calentamiento de 30 $^{\circ}\text{C/s}$, disminuye con el tiempo del tratamiento previo. Esta última tendencia es menos evidente para la velocidad de calentamiento a la austenita de 50 $^{\circ}\text{C/s}$ dentro del rango de tiempos explorado.

4.1.3 Acero ASTM A213 T9

La distribución de tamaño de grano austenítico del acero T9 no presentó las mismas características que la del acero T91. El tamaño de grano promedio del acero T9 resultó, de acuerdo con lo esperado, mayor que el correspondiente al acero T91. Las micrografías que dan cuenta de la microestructura del acero T9 en el estado de martensita revenida y los correspondientes histogramas de diámetro de grano de la austenita previa se muestran en las Figuras 4.5, 4.6 y 4.7. El tamaño de clase seleccionado fue de 5 μm .

La comparación del comportamiento de las dos aleaciones indicaría que el origen del crecimiento heterogéneo de grano debe ser buscado no sólo en el estado microestructural de la martensita revenida inmediatamente antes del austenizado –que podría controlar la nucleación y el crecimiento de la austenita- sino también en la química del material, puesto que el acero T9 prácticamente no contiene los elementos estabilizantes Nb y V.

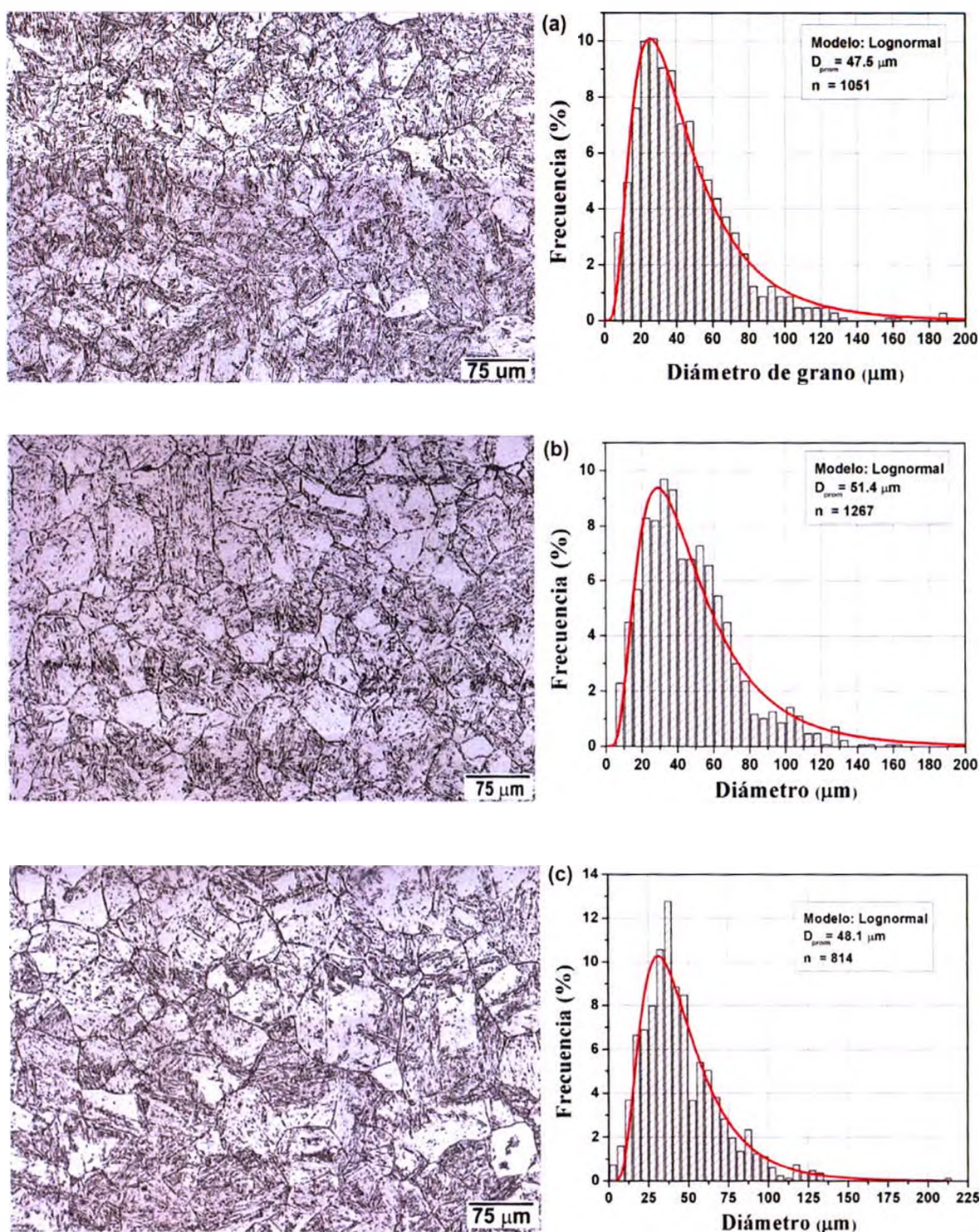


Figura 4.5 Micrografías ópticas y distribuciones de tamaño de grano de austenita previa correspondientes a las muestras de acero T9 que fueron calentadas al campo austenítico con una velocidad de 1 °C/s (a), 30 °C/s (b) y 50 °C/s (c), con un tiempo de permanencia de 30 min a 1050 °C. El material de inicio fue martensita revenida a 790 °C con un tiempo de 60 min.

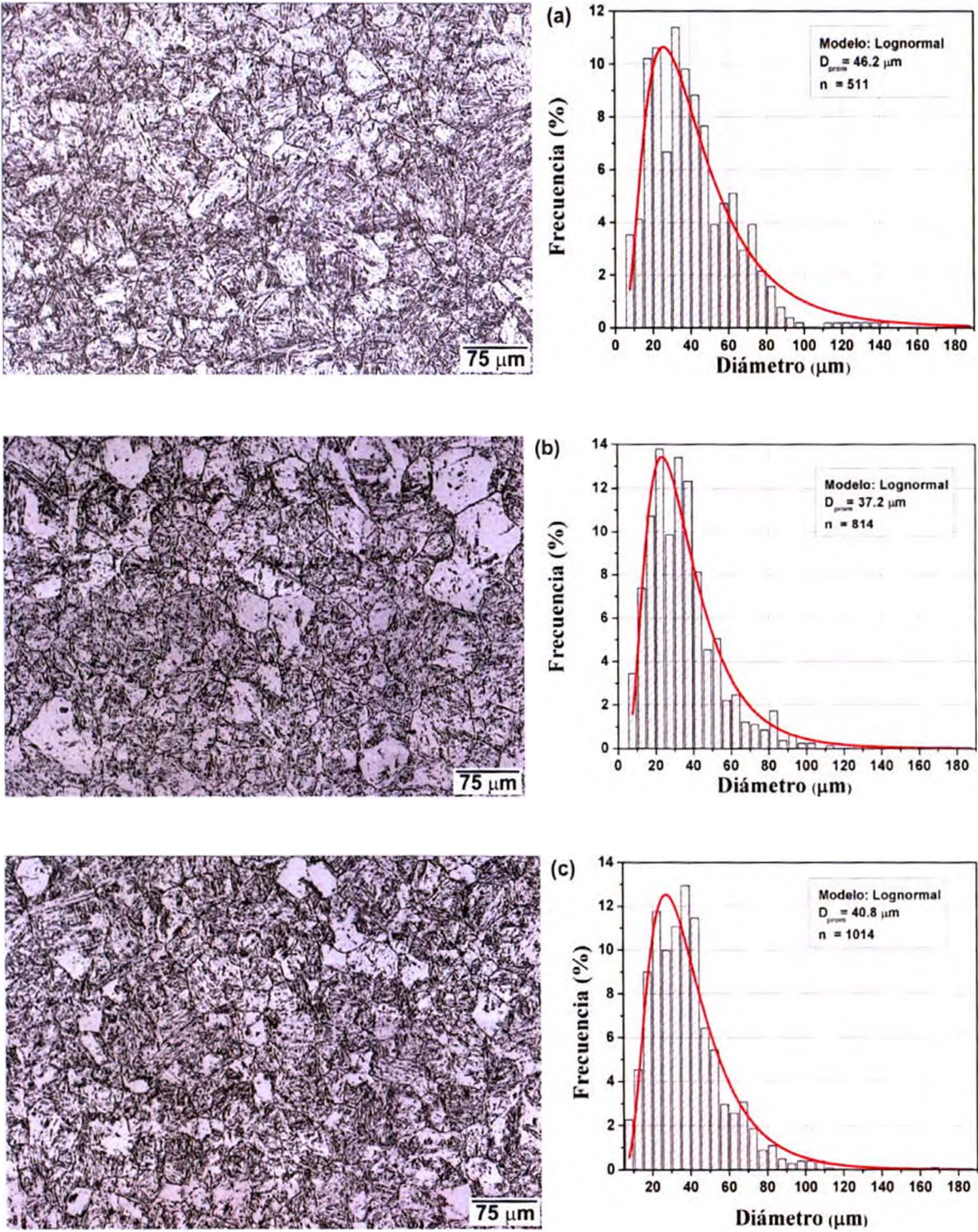


Figura 4.6: Micrografías ópticas y distribuciones de tamaño de grano de austenita previa correspondientes a las muestras de acero T9 que fueron calentadas al campo austenítico con una velocidad de 30 °C/s y un tiempo de permanencia de 30 min a 1050 °C. El material de inicio correspondió al material de suministro sometido a un revenido adicional a 780 °C con tiempos de 3 h 20 min (a), 4 h 20 min (b) y 5 h 20 min (c).

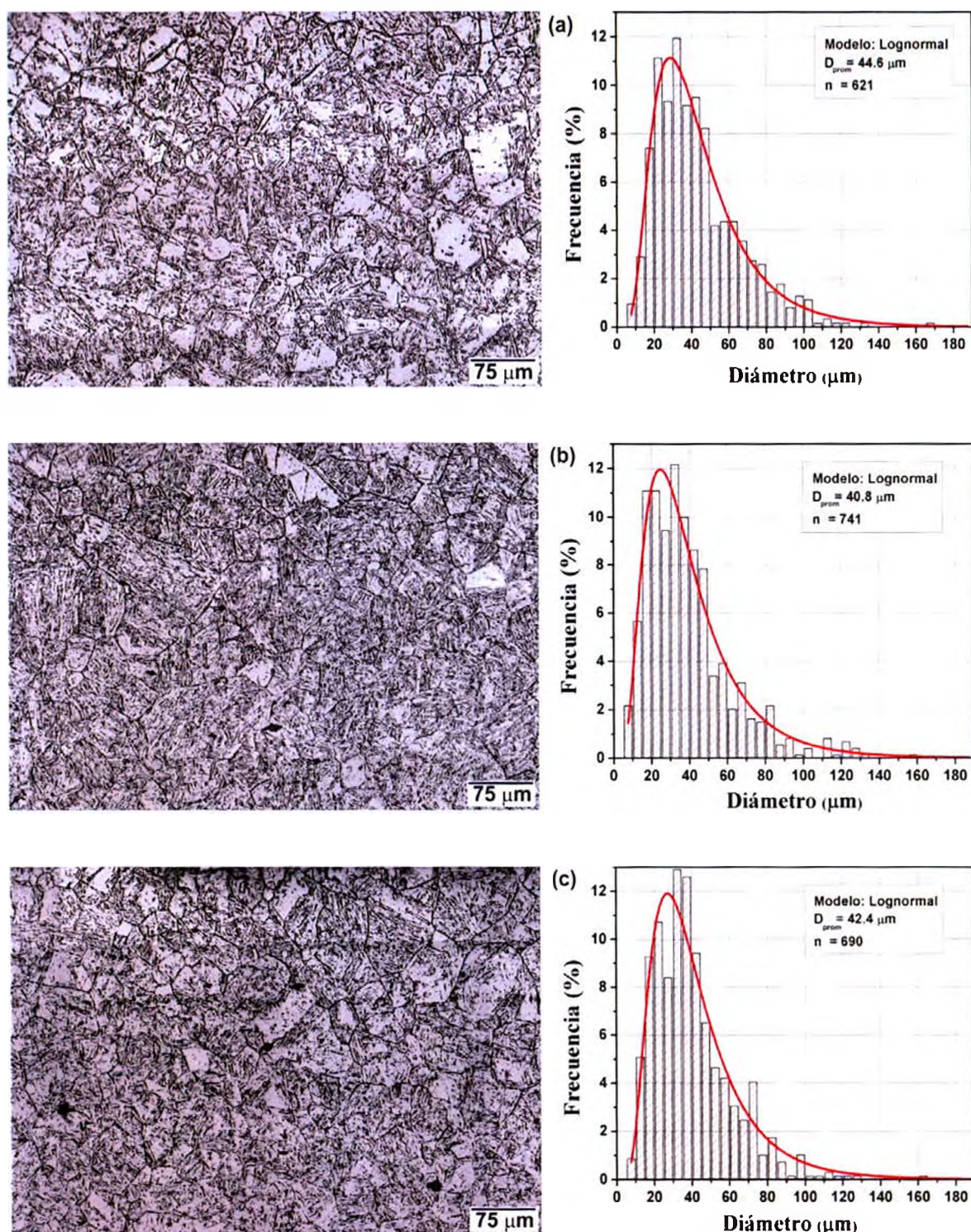


Figura 4.7: Micrografías ópticas y distribuciones de tamaño de grano de austenita previa correspondientes a las muestras de acero T9 que fueron calentadas al campo austenítico con una velocidad de 50 °C/s y un tiempo de permanencia de 30 min a 1050 °C. El material de inicio correspondió al material de suministro sometido a un revenido adicional a 780 °C con tiempos de 3 h 20 min (a), 4 h 20 min (b) y 5 h 20 min (c).

4.2 Caracterización de las distribuciones de tamaño de grano austenítico

4.2.1 Tamaño de clase y tamaño de clase óptimo de un histograma

Como se indicó en la sección anterior, la elección del tamaño de clase influye decisivamente en la construcción de un histograma. La razón para ello es que el histograma constituye una representación discreta de una función de distribución continua, que subyace al conjunto de datos seleccionados como muestra. Así, un tamaño de clase muy pequeño puede introducir información “distorsionada” en cuanto a dicha distribución, produciendo detalles de “ruido” en el histograma que se deben a simples fluctuaciones estadísticas y no a características “reales” de la misma. Por otra parte, un tamaño de clase muy grande puede “suavizar” indebidamente el histograma, enmascarando detalles de la distribución efectivamente presentes, con la consiguiente pérdida de información valiosa [1]. Un ejemplo del cambio de forma de un histograma por cambio del tamaño de clase usado se presenta en la Figura 4.8 para el acero T91, en donde se disminuye el tamaño de clase desde 3.5 hasta 1.8 μm (se consideran sólo los granos de hasta 50 μm de diámetro). La forma del histograma luego de reducir el tamaño de clase sugiere la presencia de dos “picos” de frecuencia, situados aproximadamente en 15 y 27 μm .

El problema de la elección del tamaño de clase ha sido objeto de un extenso cuerpo de investigación en estadística, cuya revisión está fuera del alcance y los objetivos de la presente Tesis. Sí cabe mencionar, en forma abreviada, que desde el planteo del mismo se han formulado varios criterios dirigidos a calcular un **tamaño de clase óptimo** en base a la muestra de datos con que se cuenta. Algunos ejemplos del trabajo realizado en cuanto a la elección del tamaño de clase óptimo (o el número de clases óptimo) son las contribuciones de Sturges [2], Doane [3], Scott [4], Marron y Wand [5], etc. En nuestro caso, la elección de un criterio para calcular el tamaño de clase óptimo es particularmente delicada en el caso de las distribuciones heterogéneas, en las que se cuenta con un conjunto numeroso de datos de diámetro provenientes de la “matriz” de granos pequeños y un conjunto pequeño de datos de diámetro provenientes de los granos “grandes”. El límite a partir del cual un grano es considerado “grande” está dado por un “diámetro de corte” cuyo valor debe también ser definido. Así, para algunos de estos criterios (Sturges, Doane) el tamaño de clase óptimo *aumenta* significativamente -cambiando con ello la forma del histograma- si se incluye en el cálculo el conjunto de granos “grandes”, mientras que en otros casos (Scott, Wand) este efecto no es importante, es decir, el cálculo del tamaño de clase óptimo

presenta una sensibilidad baja con respecto a la inclusión del conjunto de granos “grandes”.

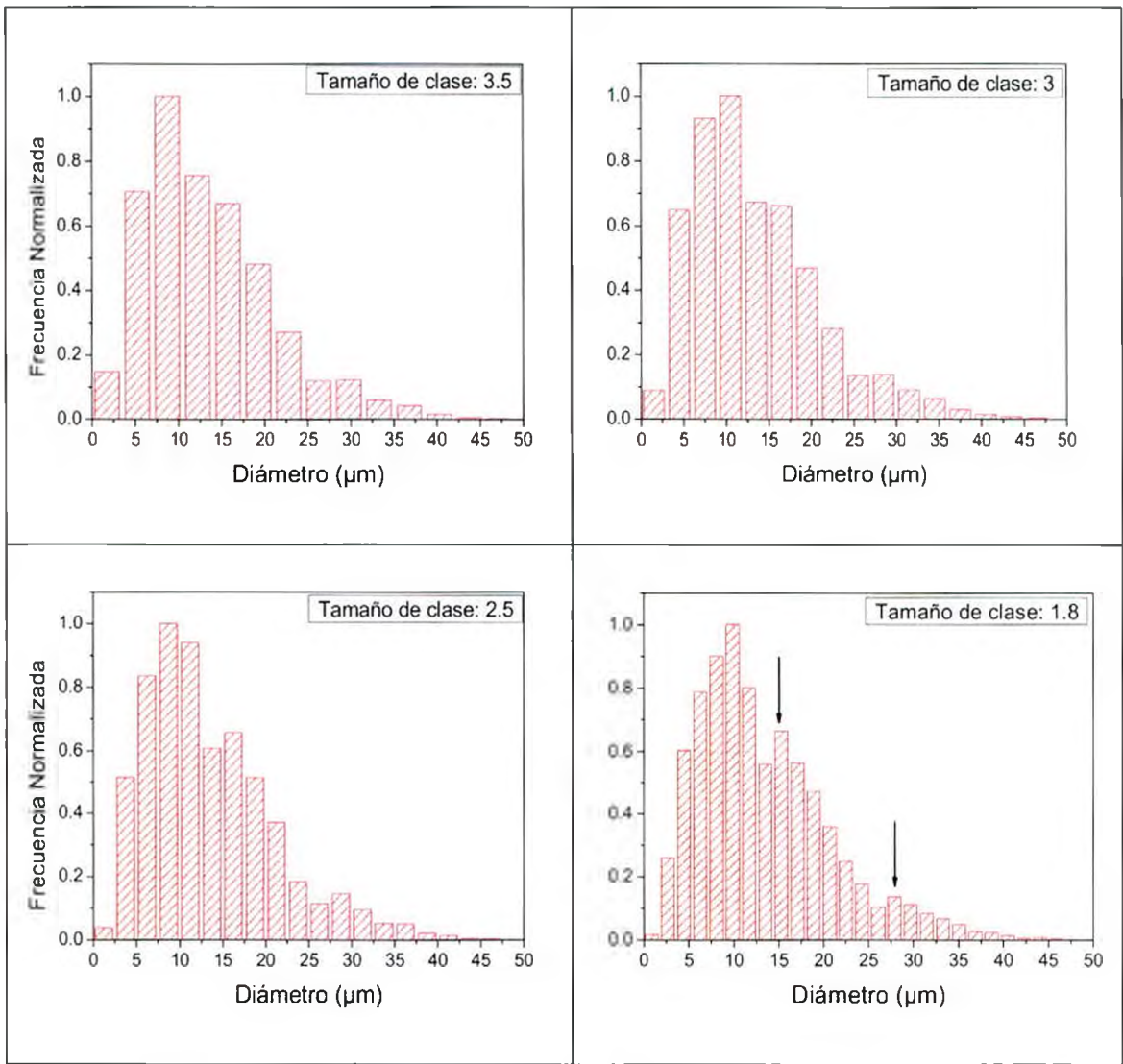


Figura 4.8: Cambios en la forma del histograma de frecuencias de tamaño de granos austeníticos (hasta un tamaño de 50 μm) para la muestra austenizada a 50 $^{\circ}\text{C/s}$ partiendo del estado metalúrgico de suministro (Figura 4.3.a). Acero ASTM A213 T91.

La Tabla 4.3 da cuenta de los valores de tamaño de clase óptimo calculados para el acero T91, con 5 criterios estadísticos diferentes y *eliminando los granos “grandes” del conjunto de diámetros*. El valor de tamaño de clase usado en la sección 4.1 para el acero T91 (2.5 μm) es arbitrario y aproximadamente intermedio entre los que se obtienen a partir de los criterios mencionados.

Muestra	Tamaño de clase óptimo (μm)				
	Sturges [2]	Doane [3]	Scott [4]	Freedman-Diaconis [6]	Birgé-Rozenholc [7]
1h – 30 °C/s	3.67	3.52	1.38	1.38	1.77
1h – 50 °C/s	3.46	3.32	1.42	1.33	1.34
2h – 30 °C/s	3.17	3.06	1.38	1.37	1.18
2h – 50 °C/s	3.6	3.46	1.31	1.26	1.13
3h – 30 °C/s	3.26	3.13	1.44	1.35	1.19
3h – 50 °C/s	3.85	3.68	1.48	1.4	0.95
4h – 1 °C/s	3.19	3.07	1.91	1.89	1.81
4h – 30 °C/s	4.31	4.13	1.77	1.67	1.64
4h – 50 °C/s	4.35	4.16	1.45	1.34	0.96
5h – 1 °C/s	3.89	3.72	1.91	1.90	1.86
5h – 30 °C/s	3.31	3.20	1.4	1.4	1.7
5h – 50 °C/s	4.54	4.34	2.01	1.82	2.7
6h – 1 °C/s	3.78	3.62	1.63	1.63	1.71
6h – 30 °C/s	3.04	2.92	1.19	1.15	1.21
6h – 50 °C/s	3.4	3.25	1.25	1.2	1.06
AR – 1 °C/s	4.37	4.17	1.95	1.92	1.54
AR – 30 °C/s	3.22	3.09	1.2	1.17	0.8
AR – 50 °C/s	4.34	4.15	1.71	1.59	1.08

Tabla 4.3: Tamaño de clase óptimo calculado de acuerdo con 5 criterios diferentes. Acero ASTM A213 T91.

Como puede verse de inmediato, al adoptar cualquiera de estos criterios el tamaño de clase óptimo ya no es constante para todas las muestras -como se consideró en las Figuras 4.1, 4.2 y 4.3- sino una función de la muestra que se considere. Los criterios de Sturges y Doane tienden a producir tamaños de clase mayores y por lo tanto histogramas “suavizados”, en los cuales probablemente se perderá cualquier información relativa a la eventual aparición de máximos y mínimos como los que se muestran en la Figura 4.8. El criterio de Birgé-Rozenholc produce anchos de clase que se acercan, en algunos casos, al límite de resolución de la técnica empleada para obtener las imágenes, esto es, la metalografía óptica. Por su parte, el criterio de Scott sólo es válido cuando la *población* de granos (de la cual el conjunto de granos medidos constituye una *muestra*) posee una distribución de tamaños gaussiana. En el Apéndice I se presenta un método estadístico para detectar la posible presencia de máximos y mínimos –esto es, de modas- en la distribución de tamaños de granos “normales”.

4.2.2 Uso del tamaño de grano ASTM en los histogramas de tamaño de grano

Un método habitual de análisis cuantitativo de imágenes metalográficas es el procedimiento de obtención de tamaños y distribuciones de tamaño de grano a partir del **tamaño de grano ASTM**, denominado G . La definición de G viene dada por la ecuación

$$n = 2^{G-1}$$

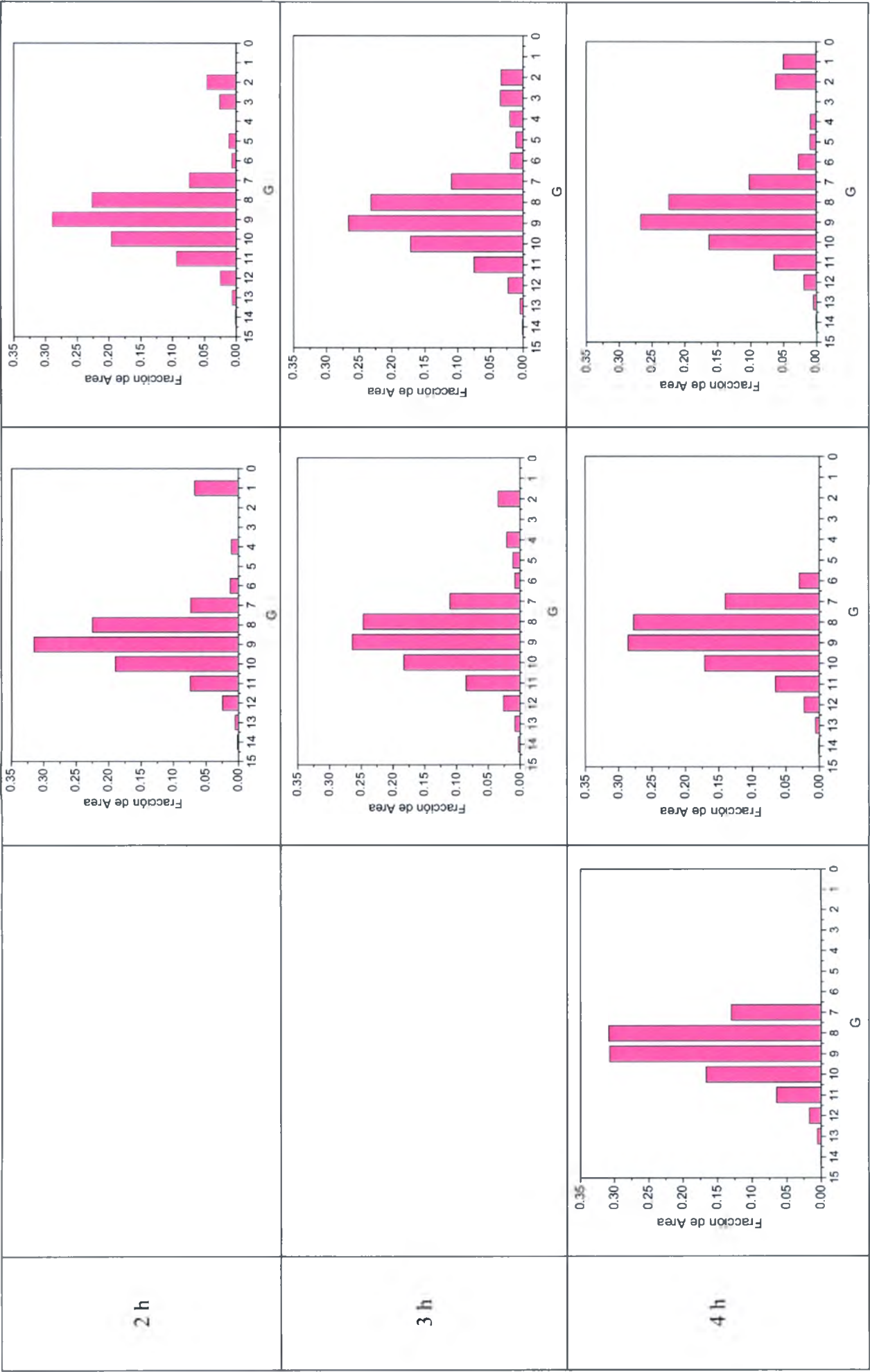
donde n es el número de granos por pulgada cuadrada cuando se utiliza una magnificación de 100 X. La introducción del parámetro microestructural G tiene como consecuencia inmediata el establecimiento de un conjunto fijo y predeterminado de clases de tamaños (que pueden ser especificadas en términos de los diámetros o las áreas de los granos). El “ancho” de cada una de estas clases, por otra parte, no es uniforme sino que varía a lo largo del intervalo de tamaños.

En la Figuras 4.9a y 4.9b se muestran los histogramas de distribución de tamaño de grano austenítico obtenidos en función del número G para los aceros T91 y T9 respectivamente. *Los histogramas se expresan en términos de fracción de área ocupada por cada clase de tamaño con respecto al área total medida, lo que constituye un segundo cambio con respecto a la forma de presentación elegida para las Figuras 4.1, 4.2 y 4.3.*

La observación de la Figura 4.9a pone de manifiesto que todas las distribuciones definidas como “homogéneas” en la Tabla 4.1 poseen un número G mínimo igual a 6. Este hecho sugiere una definición del “tamaño de corte” como el ASTM 5, y de los granos “grandes”, como aquéllos con índice $G < 5$. Así, el procedimiento mostrado en dicha Figura resalta más nítidamente la existencia de una característica bimodal en las distribuciones de tamaño de grano austenítico obtenidas dentro de la “ventana” de condiciones experimentales ilustrada en la Tabla 4.1; a su vez, provee una herramienta para definir más rigurosamente el carácter homogéneo o heterogéneo de una distribución. Sin embargo, esta forma de presentación no revela cualquier posible estructura “fina” de las distribuciones de tamaños de los granos “normales” o pequeños.

Por su parte, la Figura 4.9b revela claramente que la distribución de tamaños ASTM se corre a tamaños mayores en el caso del acero T9, tal como se espera y ha sido ya informado. Este corrimiento se debe principalmente a la significativa reducción del tenor de V y la ausencia de Nb en su composición química; esto dos elementos son los que posibilitan el anclaje de los bordes de grano austeníticos por la vía de la precipitación de segundas fases (nitruros, carburos o carbonitruros).

1050 °C				
t (780 °C)	1 °C/s	30 °C/s	50 °C/s	
40'	Bar chart showing the percentage of area for different grades (G) at 1 °C/s and 40' dwell time. The distribution is centered around G 8-9.	Bar chart showing the fraction of area for different grades (G) at 30 °C/s and 40' dwell time. The distribution is centered around G 8-9.	Bar chart showing the fraction of area for different grades (G) at 50 °C/s and 40' dwell time. The distribution is centered around G 8-9.	
1 h		Bar chart showing the fraction of area for different grades (G) at 30 °C/s and 1 h dwell time. The distribution is centered around G 8-9.	Bar chart showing the fraction of area for different grades (G) at 50 °C/s and 1 h dwell time. The distribution is centered around G 8-9.	



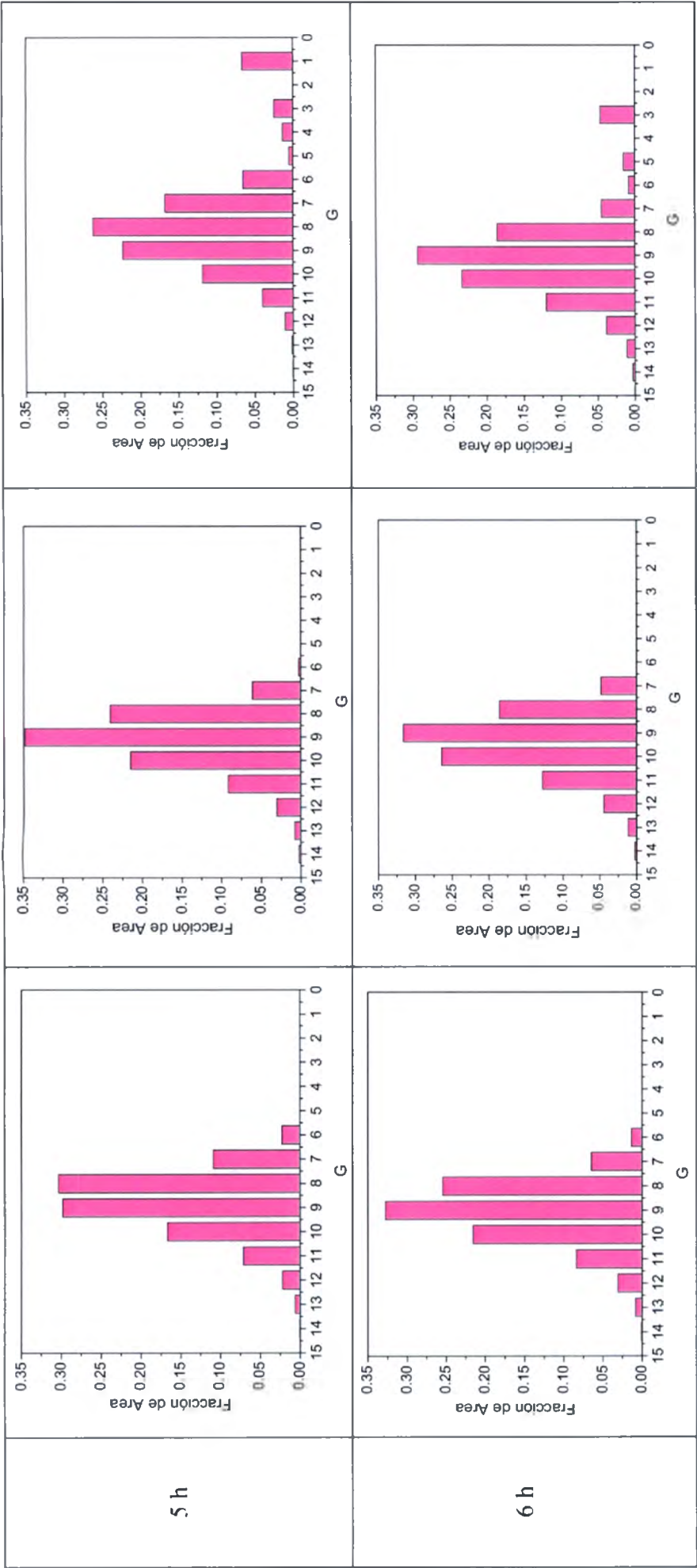


Figura 4.9a: Histogramas de distribución de tamaño de grano austenítico sobre la base del tamaño de grano G (en fracción de área ocupada). Acero ASTM A213 T91.

1050 °C				
t (780 °C)	1 °C/s	30 °C/s	50 °C/s	
40°				
4 h				

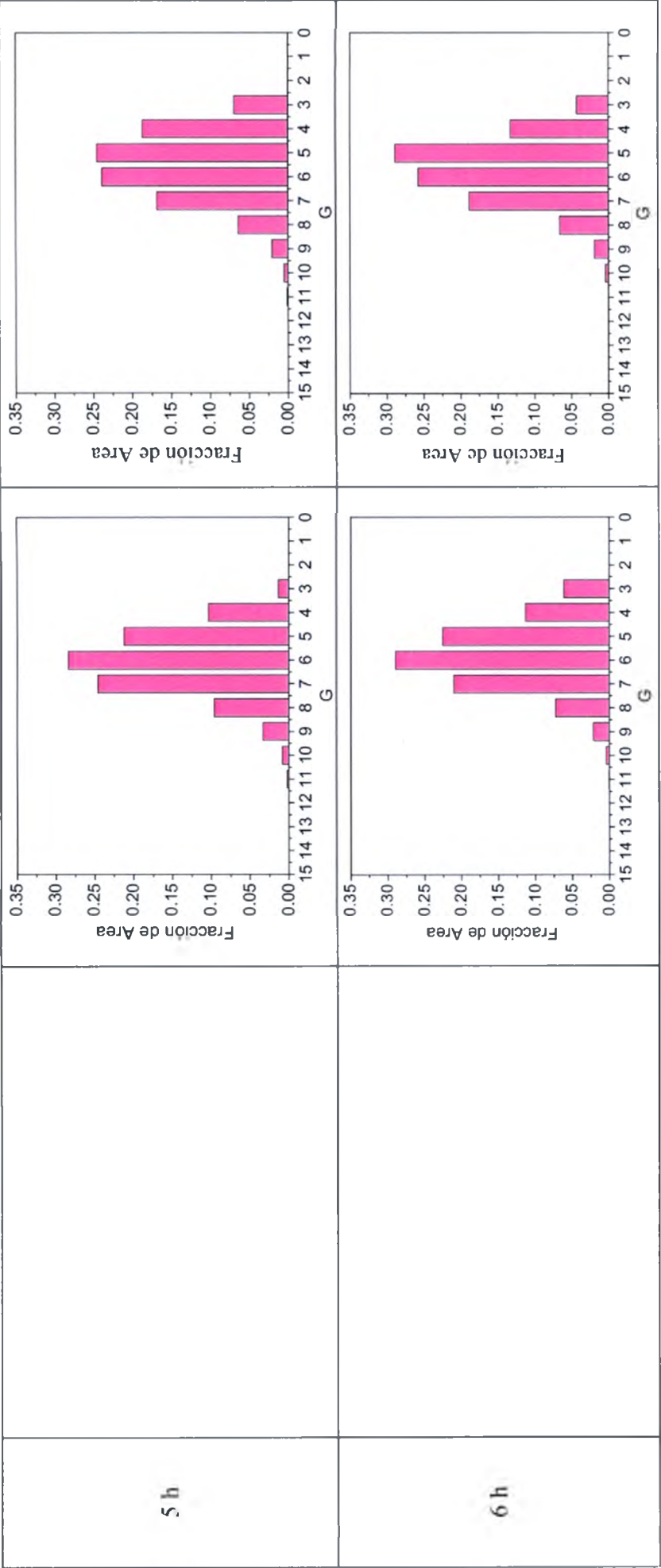


Figura 4.9b: Histogramas de distribución de tamaño de grano austenítico sobre la base del tamaño de grano G (en fracción de área ocupada). Acero ASTM A213 T9.

4.3 Composición química de las fases precipitadas luego de los ciclos térmicos

Para exponer los resultados relativos al estado de precipitación de segundas fases obtenido luego del templado final en los ciclos térmicos que se presentan en este Capítulo, debe discutirse en primer lugar el grado de correspondencia entre dicho estado y el existente a la temperatura de mantenimiento en austenita, esto es, 1050 °C. Asumiremos que, entre las fases precipitadas posibles de observar en el estado templado, la única proveniente del mantenimiento isotérmico a 1050 °C está constituida por carbonitruros de la forma MX (M = Nb, V, Ti; X = C, N); esta asunción deriva del hecho de que los carburos de la forma $M_{23}C_6$ y otros carburos posiblemente existentes en el estado inicial se disuelven durante el mantenimiento en austenita y no precipitarán durante el templado. Adicionalmente, sí podrían observarse fases que se formen por el mecanismo de autorevenido en la etapa final del templado, como por ejemplo, la fase M_3C [8,9,10,11,12]. En la Figura 4.10 se muestra un ejemplo de una imagen de campo claro obtenida a partir de una réplica extractiva en microscopía MET del estado templado.

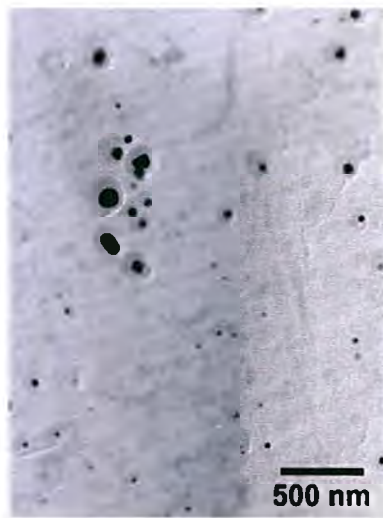


Figura 4.10: Réplica extractiva de carbono de la microestructura del acero T91 después de un austenizado a 1050 °C durante 30 minutos. Velocidad de calentamiento a la austenita: 30 °C/s, tiempo de revenido: 6 horas.

La Figura 4.11 muestra la composición química –sólo para los elementos metálicos V-Nb-Ti-Cr– de las fases precipitadas de tipo MX luego del ciclo térmico completo. Los resultados corresponden a la serie de muestras austenizadas a una velocidad de calentamiento de 30 °C/s. Se eligió dicha serie experimental en razón de ser la que exhibió la transición entre los modos de crecimiento de grano homogéneo y heterogéneo.

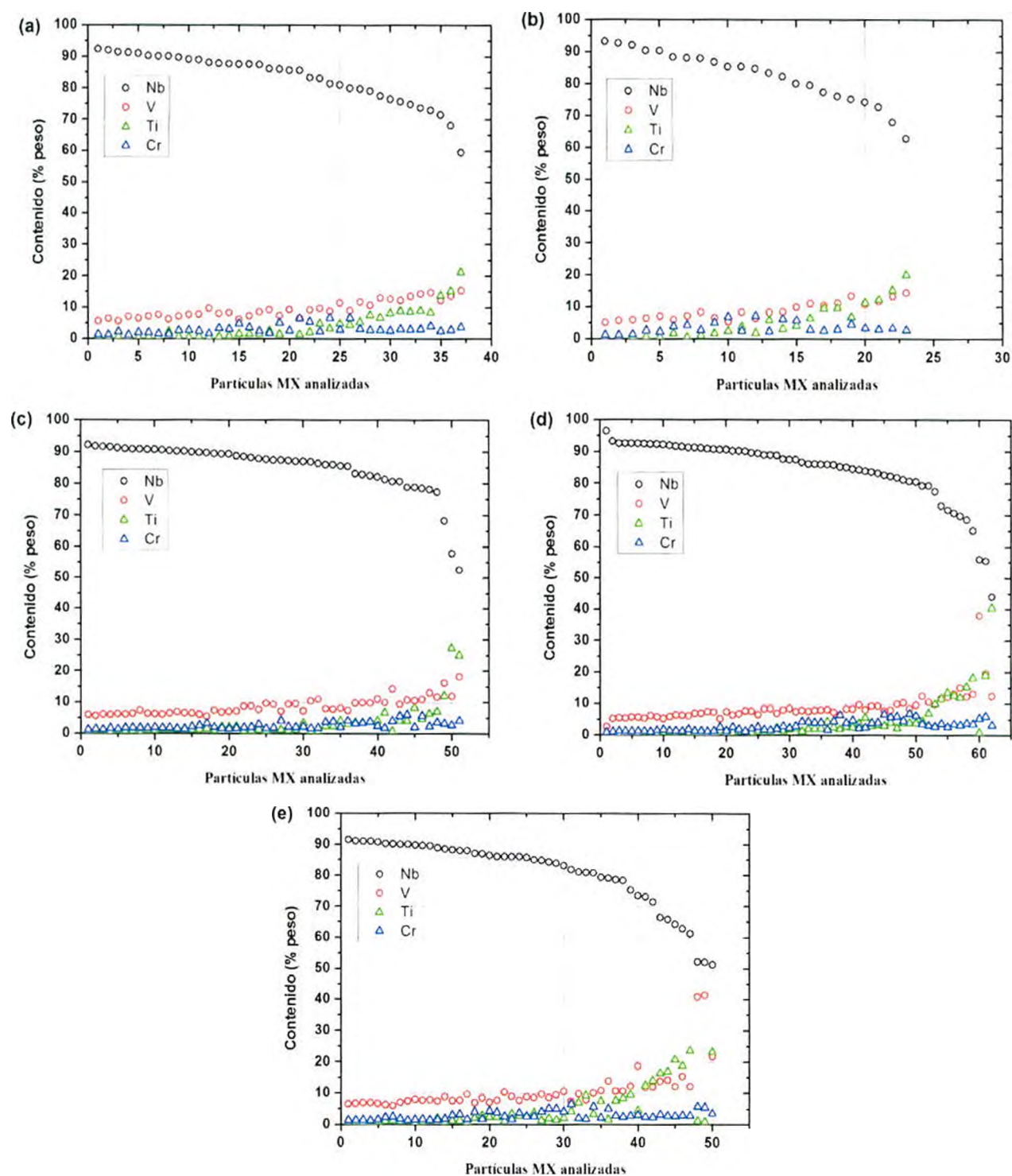


Figura 4.11: Composición química de las fases de tipo MX luego del ciclo térmico completo, expresada sólo para los elementos metálicos V-Nb-Ti-Cr y correspondiente a muestras del acero T91. Velocidad de calentamiento a la austenita: 30 °C/s, estado metalúrgico inicial: martensita revenida a 780 °C durante 1 hora (a), 2 horas (b), 4 horas (c), 5 horas (d) y 6 horas (e).

Las mediciones de composición muestran claramente valores ricos en Nb, en coincidencia con los resultados que se expondrán en el Capítulo 5; dichos resultados indicarían que las fases de tipo MX ricas en Nb son las únicas estables después de un mantenimiento en austenita de 30 minutos a 1060 °C, para una velocidad de calentamiento de 50 °C/s a partir del estado metalúrgico de suministro [13].

4.4 Tamaño de las fases precipitadas luego de los ciclos térmicos

Las hipótesis enunciadas al comienzo del párrafo anterior son igualmente consideradas en el presente párrafo. Se eligió, por igual razón, la serie experimental realizada con una velocidad de calentamiento de 30 °C/s. El siguiente conjunto de histogramas, obtenidos experimentalmente en el microscopio electrónico de transmisión a partir de réplicas extractivas de C, da cuenta, por lo tanto, de la distribución de tamaños de las segundas fases precipitadas durante el austenizado para las condiciones y los estados metalúrgicos iniciales ya especificados. En cada caso se agrega el ajuste del histograma experimental con una función de distribución lognormal.

En todos los casos se utilizó un tamaño de clase de 10 nm; en cada caso se dan t_{780} (tiempo de revenido previo) y n (número de partículas contadas). En la Tabla 4.4 se dan los diámetros medios y desvíos estándar de las distribuciones de tamaño de partícula mostradas en las Figuras 4.12-4.17.

Dado que los valores de diámetro medio se usarán exclusivamente en las estimaciones de radio crítico de las partículas que anclan, y el anclaje sólo es efectivo para partículas pequeñas, se decidió incluir en los cálculos sólo a los precipitados de diámetros de hasta 150 nm. En la práctica esto significó excluir unos pocos precipitados aislados de tamaños considerablemente mayores.

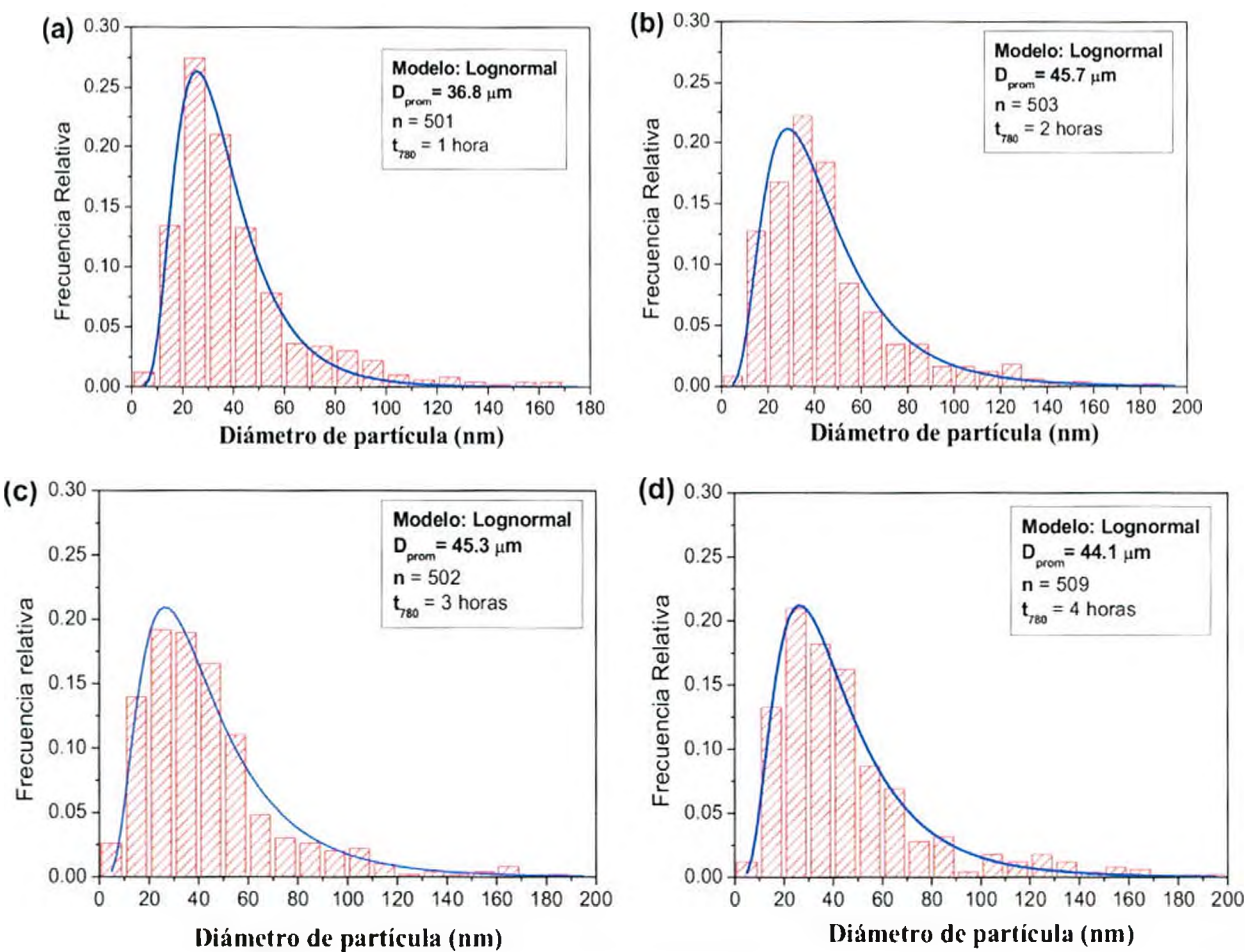


Figura 4.12: Histograma de distribución de tamaño de precipitado para la muestra austenizada 30 minutos a 1050 °C. Velocidad de calentamiento a la austenita: 30 °C/s, estado metalúrgico inicial: revenido a 780 °C, 1 h (a), 2 h (b), 3 h (c) y 4 h (d).

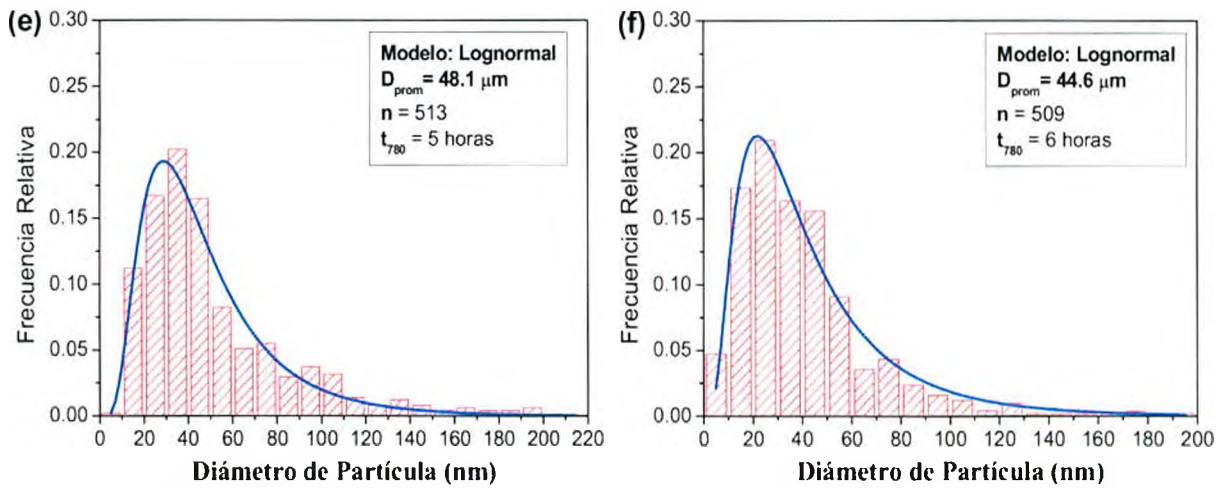


Figura 4.12 (continuación): Histograma de distribución de tamaño de precipitado para la muestra austenizada 30 minutos a 1050 °C. Velocidad de calentamiento a la austenita: 30 °C/s, estado metalúrgico inicial: revenido a 780 °C, 5 h (e) y 6 h (f).

	$V_C=30\text{ }^{\circ}\text{C/s}$	
Tiempo de revenido	$\bar{d}$	σ
1 hora	37.3	19.9
2 horas	40.2	19.6
3 horas	38.4	19.8
4 horas	38	18.7
5 horas	42.6	21.1
6 horas	36.4	20.4

Tabla 4.4: Tamaños medios y desvíos estándar para las distribuciones de tamaño de partícula de la Figura 4.12.

4.5 Estudio dilatométrico del ciclo térmico de dos etapas

4.5.1 Respuesta dilatométrica durante el mantenimiento isotérmico a 780 °C

La Figura 4.13 muestra un ejemplo de la respuesta dilatométrica durante un ciclo térmico completo, de dos etapas, como los implementados en el presente capítulo. La Figura 4.14 muestra el conjunto de curvas correspondientes al mantenimiento isotérmico a 780 °C para todos los tiempos de tratamiento previo ensayados, en el caso del acero T91 posteriormente austenizado a 1 °C/s. Las curvas muestran claramente una expansión en el sentido axial de la probeta en todos los casos. La expansión parece desarrollarse en dos regímenes de tiempo distintos, esto es, una expansión rápida hasta aproximadamente dos horas de tratamiento térmico y un crecimiento lento aproximadamente lineal con el tiempo, a partir de ese momento. El incremento relativo de la longitud de la muestra no puede adscribirse a un efecto instrumental, tal como se confirmó realizando exactamente el mismo ciclo térmico con una muestra de hierro puro Armco. Por otra parte, la magnitud de esta expansión es significativa, como se aprecia al inspeccionar la curva dilatométrica completa de cada ciclo

térmico (Figura 4.13); en particular, al comparar dicha expansión con la contracción experimentada por la probeta durante la transformación a la austenita.

El mismo comportamiento en expansión se observó para el acero T9 con aproximadamente las mismas características para todos los ciclos térmicos efectuados. El conjunto de curvas mostradas en la Figura 4.14 da también una idea de la dispersión en el cambio de longitud observado.

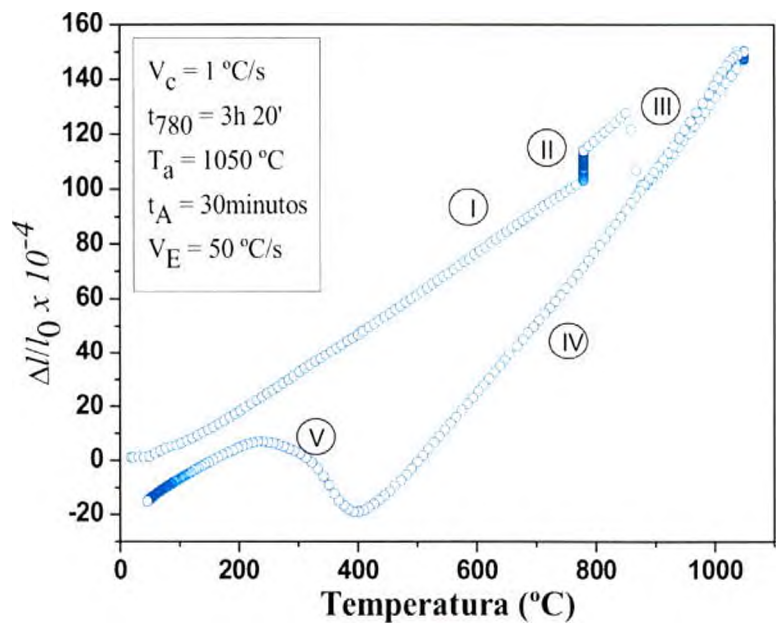


Figura 4.13: Registro dilatométrico de un ciclo térmico completo de dos etapas (isotérmico a 780 °C + austenizado). I: calentamiento hasta 780 °C. II: isotérmico a 780 °C (segmento vertical), III: transformación a la austenita, IV: enfriamiento, V: transformación a martensita. El mantenimiento en austenita no produce una expansión o contracción significativa.

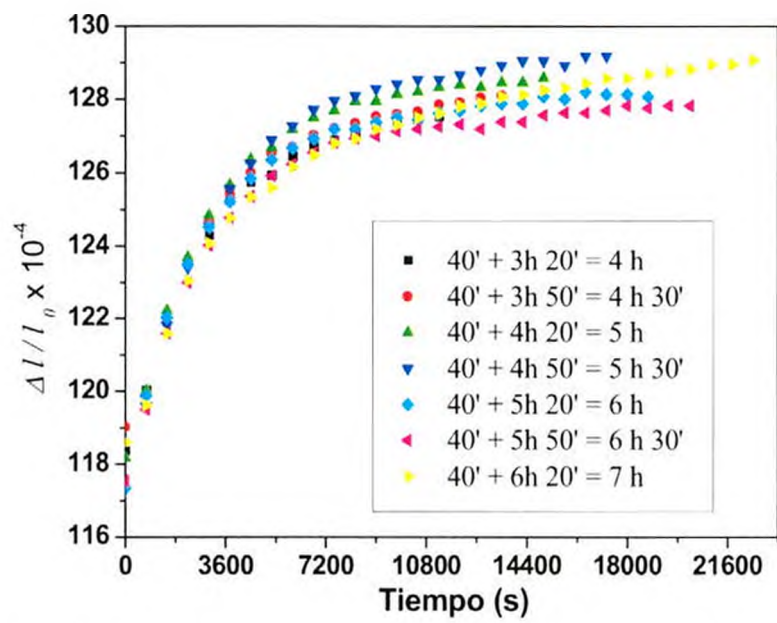


Figura 4.14: Registro dilatométrico durante el isotérmico a 780 °C.

4.5.2 Respuesta dilatométrica durante el calentamiento a la austenita

4.5.2.1 Estado metalúrgico inicial fijo y velocidad de calentamiento variable - Aceros T9 y T91

La Figura 4.15 muestra las curvas dilatométricas que dan cuenta de la transformación a la austenita durante el calentamiento de los aceros T9 y T91 cuando la velocidad de calentamiento se establece en 1, 30 y 50 °C/s y el estado metalúrgico inicial es el de suministro. Tal como se esperaba, las temperaturas A_{c1} y A_{c3} se desplazan a valores más altos con el incremento de la velocidad de calentamiento. Al mismo tiempo, para los valores de 30 y 50 °C/s, hay un cambio de pendiente en la porción descendente de la curva dilatométrica (esto es, en la contracción durante la transformación a la austenita) en la región de temperaturas comprendidas entre 900 y 925 °C. Dicho cambio de pendiente sugiere que la transformación se realiza con dos regímenes distintos. Estos dos regímenes no se observan en la curva dilatométrica cuando la velocidad de calentamiento es de 1 °C/s.

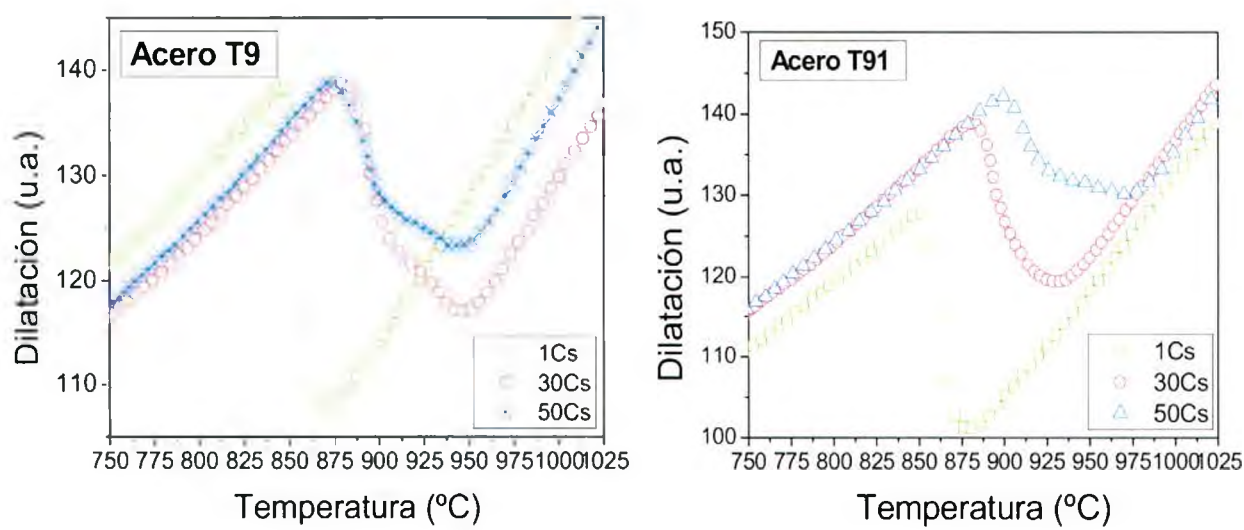


Figura 4.15: Curvas dilatométricas correspondientes a la transformación martensita revenida-austenita en función de la velocidad de calentamiento. Acero T9 (izquierda) y T91 (derecha). Condición inicial: estado de suministro.

4.5.2.2 Velocidad de calentamiento fija y estado metalúrgico inicial variable – Acero T91

La comparación de las curvas dilatométricas para la transformación a la austenita a las velocidades de calentamiento fijas de 1, 30 y 50 °C/s –que se muestra en las Figuras 4.16, 4.17 y 4.18 respectivamente, para el acero T91- no muestra una tendencia clara de la dependencia del comportamiento en transformación con respecto al tiempo de tratamiento previo a 780 °C. Para una apreciación con mayor claridad, en cada caso se muestra una figura adjunta con un conjunto reducido de curvas normalizadas, en el cual se evidencia una tendencia más definida. El comportamiento en transformación no parece ser afectado por el tiempo de tratamiento a 780 °C cuando el calentamiento se efectúa a 1 °C/s (Figura 4.16). Por otro lado, es claro a partir de la

Figura 4.18 que el tiempo de tratamiento isotérmico previo afecta marcadamente la forma de la curva de transformación a la austenita cuando el calentamiento se efectúa a 50 °C/s; un comportamiento intermedio, incipiente, se evidencia a 30 °C/s (Figura 4.17). Las temperaturas de transformación A_{c1} y A_{c3} se muestran en las Figuras 4.19 y 4.20.

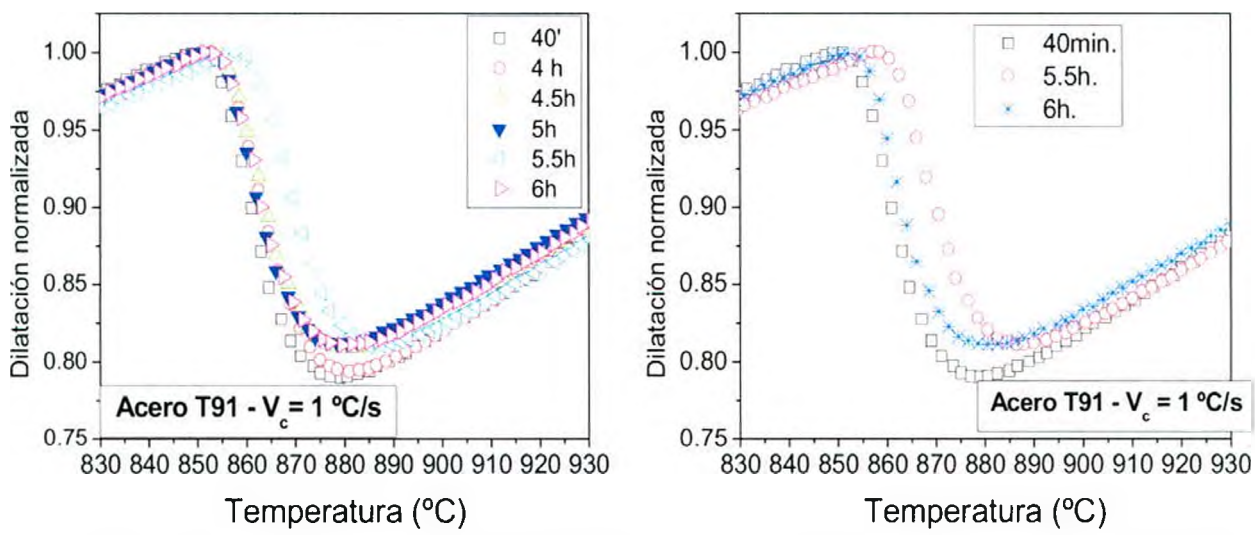


Figura 4.16: Curvas dilatométricas normalizadas para la transformación martensita revenida- austenita del acero T91 para distintos tiempos de revenido a 780 °C. Velocidad de calentamiento a la austenita: 1 °C/s.

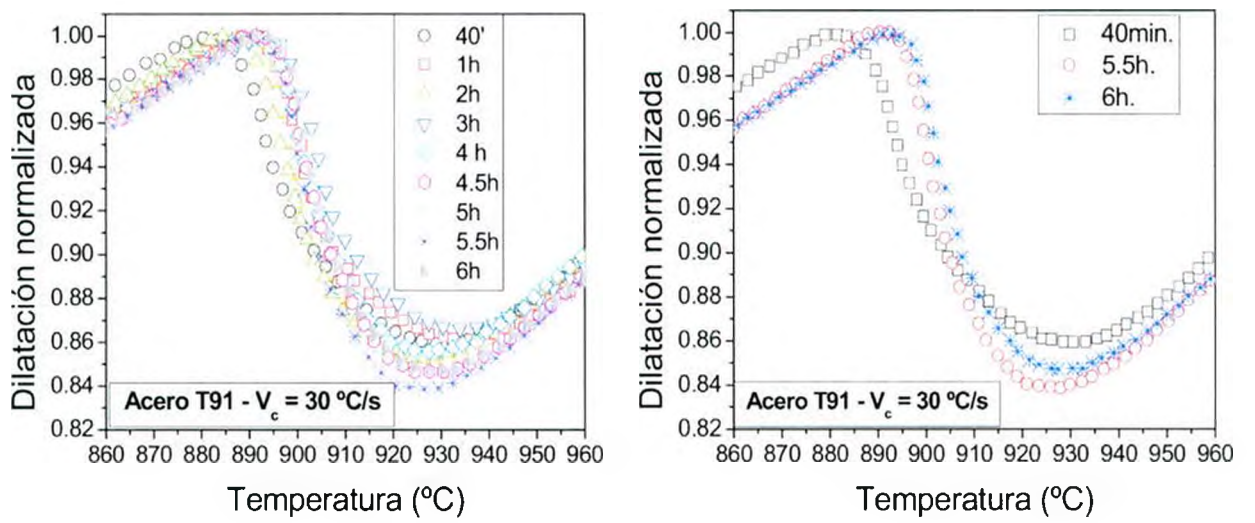


Figura 4.17: Curvas dilatométricas normalizadas para la transformación martensita revenida- austenita del acero T91 para distintos tiempos de revenido a 780 °C. Velocidad de calentamiento a la austenita: 30 °C/s.

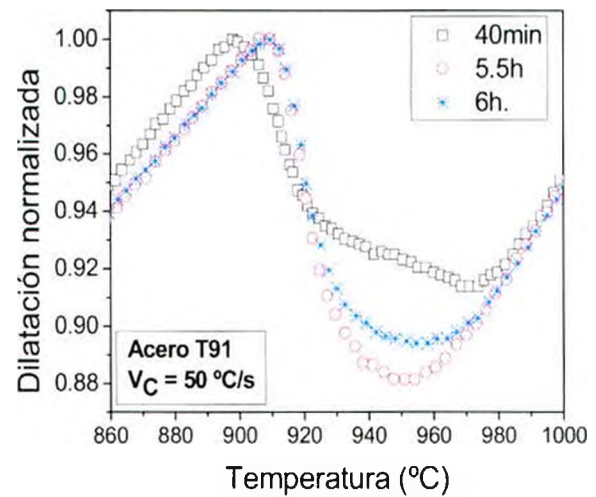
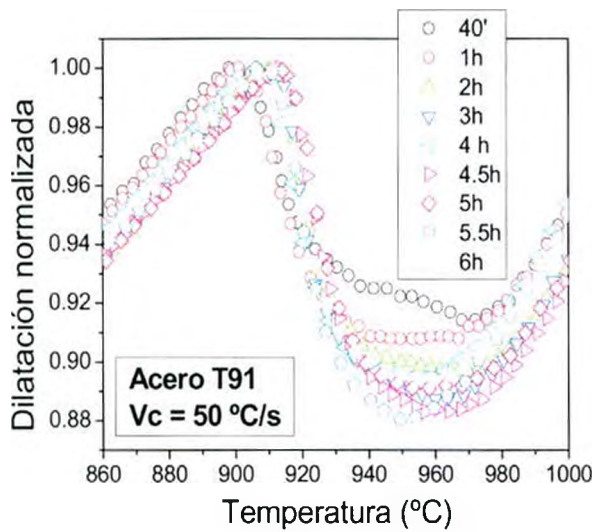


Figura 4.18: Curvas dilatométricas normalizadas para la transformación martensita revenida-austenita del acero T91 para distintos tiempos de revenido a 780 °C. Velocidad de calentamiento a la austenita: 50 °C/s.

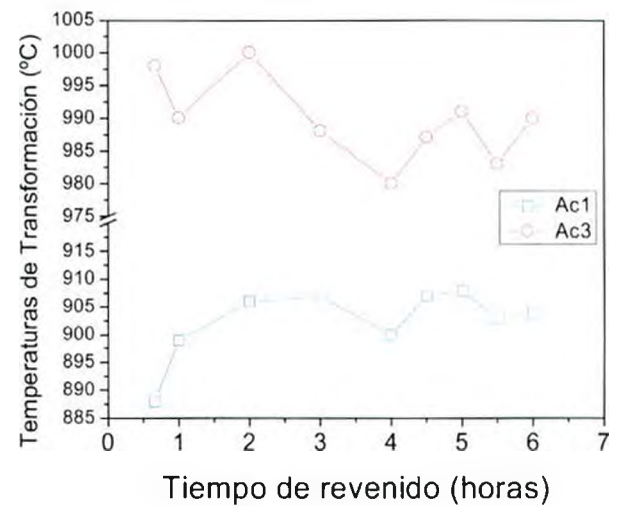
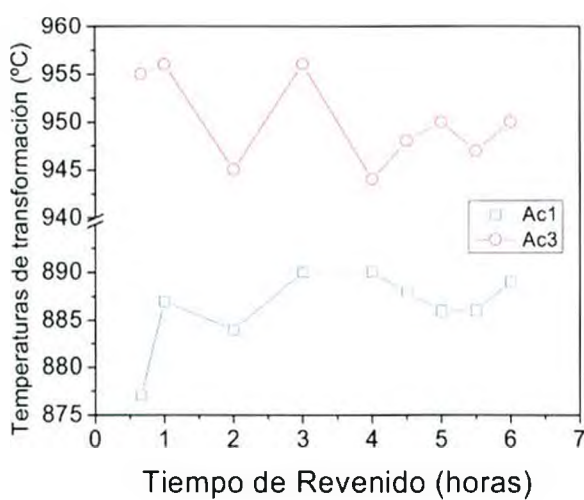


Figura 4.19: Temperaturas de transformación como función del tiempo de revenido previo para el acero T91 transformado a austenita a velocidades de calentamiento de 30 °C/s (izquierda) y 50 °C/s (derecha).

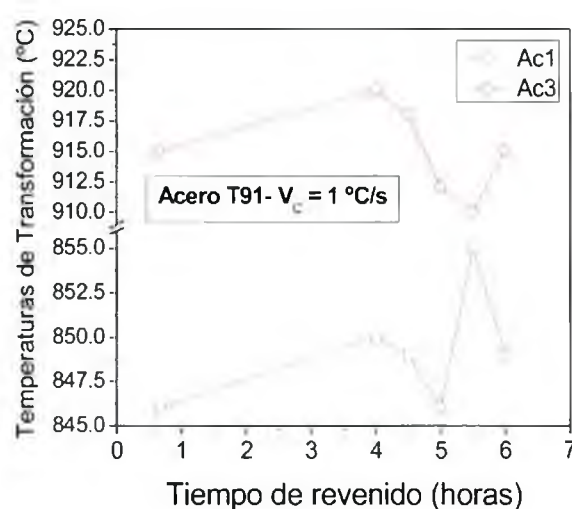


Figura 4.20: Temperaturas de transformación como una función del tiempo de revenido previo para el acero T91 transformado a la austenita a una velocidad de calentamiento de 1 °C/s.

4.5.2.3 Velocidad de calentamiento fija y estado metalúrgico inicial variable – Acero T9

En el caso del acero T9 se evidenció un comportamiento similar al descrito en las secciones precedentes; las correspondientes curvas de transformación a la austenita se muestran en la Figura 4.21 para las velocidades de calentamiento de 30 y 50 °C/s respectivamente. Por otra parte, la Figura 4.22 muestra las temperaturas de transformación obtenidas en cada caso.

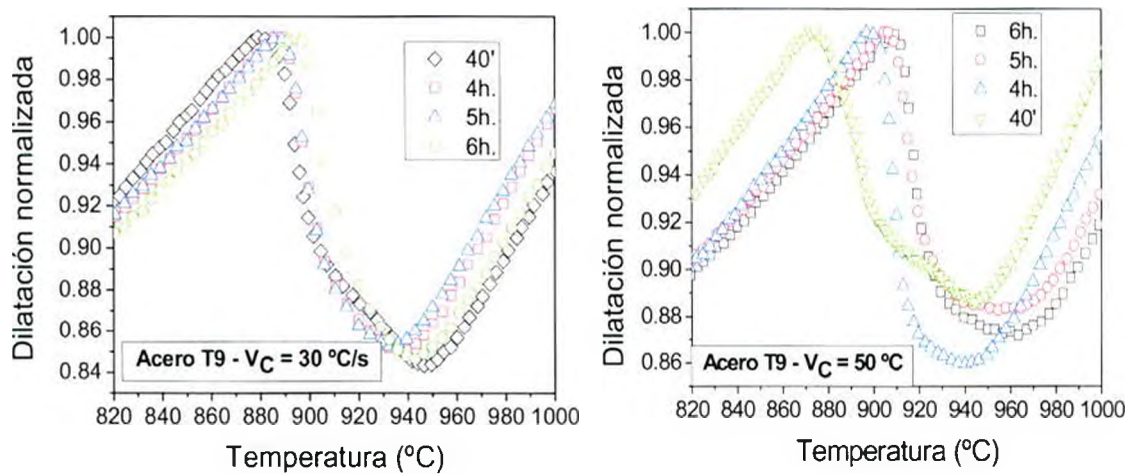


Figura 4.21: Curvas dilatométricas normalizadas para la transformación martensita revenida - austenita del acero T9 para distintos tiempos de tratamiento a 780 °C; velocidad de calentamiento a la austenita: 30 °C/s (izquierda) y 50 °C/s (derecha).

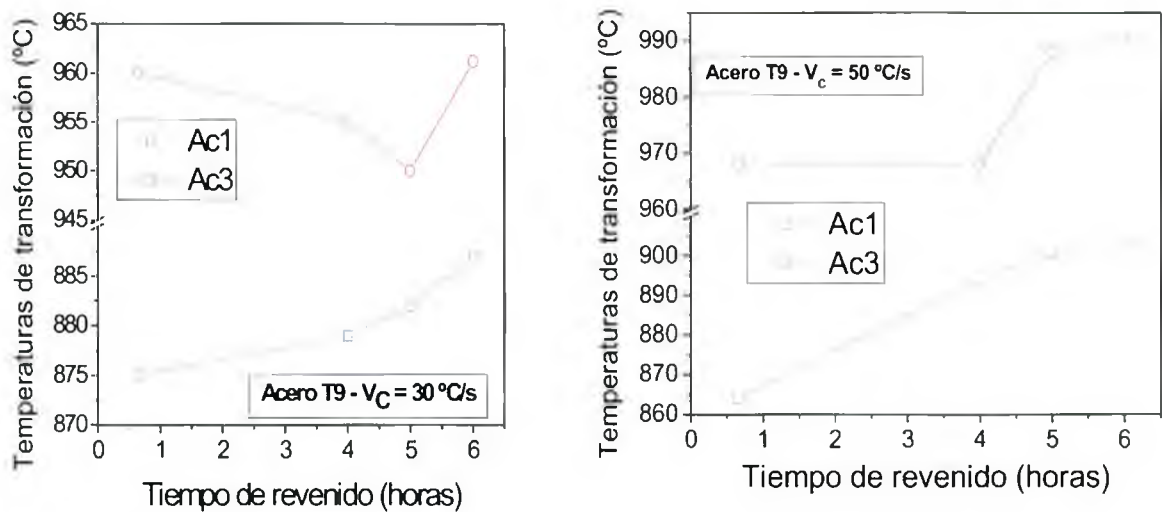


Figura 4.22: Temperaturas de transformación como función del tiempo de revenido para el acero T9 transformado a la austenita a 30 °C/s (izquierda) y 50 °C/s (derecha).

Para el acero T9I austenizado a una velocidad de 50 °C/s, los valores de la temperatura A_{c1} muestran un incremento en los materiales tratados térmicamente a 780 °C con respecto al material en el estado de suministro (Figura 4.19); esta tendencia se torna más evidente para la aleación T9 (Figura 4.22). En ambos casos, el incremento en la temperatura A_{c1} puede ser atribuido a un efecto

metalúrgico y no al error experimental; una similar tendencia -creciente con el tiempo de revenido a 780 °C- parece sugerirse por las curvas obtenidas para una velocidad de calentamiento de 30 °C/s, dentro de la dispersión de los valores obtenidos por el método dilatométrico (Figuras 4.19 y 4.22).

4.6 Discusión

4.6.1 Introducción

Los resultados expuestos en las secciones precedentes ponen claramente de manifiesto efectos significativos del parámetro *velocidad de calentamiento a la austenita* y del *estado metalúrgico inicial* sobre el comportamiento en transformación y sobre el crecimiento de grano austenítico en el acero ASTM A213 T91, para un austenizado a temperatura y tiempo fijos.

Una explicación pormenorizada de dichos efectos debe necesariamente realizarse en el marco de un modelo metalúrgico que contemple todos los fenómenos que tienen lugar durante el ciclo térmico completo, esto es

- i. que se producen durante el revenido previo (y que definen el estado microestructural del material inmediatamente antes de comenzar el calentamiento a la austenita).
- ii. que ocurren durante el calentamiento (transformación martensita revenida - austenita y comportamiento de las segundas fases precipitadas).
- iii. que ocurren durante el mantenimiento en austenita (crecimiento de grano y comportamiento de segundas fases precipitadas).

Dado que el modelado del ciclo térmico completo posee una complejidad que excede los objetivos de esta Tesis, se discutirá el crecimiento heterogéneo de grano austenítico sobre la base de la información existente en la literatura previa para situaciones comparables. En la revisión bibliográfica presentada en el Capítulo 1, Sección 1.2.2.3, se han mencionado ya algunos de los efectos informados de la velocidad de calentamiento; en la Sección 1.3, por otra parte, se incluyen algunos de los modelos propuestos para explicar el crecimiento anormal de grano en presencia de partículas de segunda fase. En las secciones que siguen se utilizará esta información como soporte para la discusión.

Por su parte, el acero ASTM A213 T9 exhibe un comportamiento marcadamente diferente, dado que no presenta crecimiento heterogéneo de grano dentro de la “ventana” de condiciones experimentales ensayadas. Por último, ambos aceros presentan un cambio sustancial en el comportamiento en transformación cuando la velocidad de calentamiento a la austenita se incrementa desde 1 a 50 °C/s.

4.6.2 Identidad química de las fases precipitadas al cabo del tratamiento a 1050 °C

Antes de discutir los resultados relativos al crecimiento de grano austenítico en presencia de partículas que anclan en el acero T91, se dará un breve resumen sobre la posible identidad química de las partículas estables en las condiciones de austenizado seleccionadas. Diferentes grupos de investigadores han referido como único precipitado MX, después del normalizado, al MX rico en Nb [10,14,15,16,17]; sin embargo, investigaciones realizadas por Suzuki y col. [18] y Yoshino y col. [11] han informado la presencia de precipitados MX ricos en Nb y MX ricos en V. La presencia de precipitados MX ricos en V, referida en estas dos investigaciones, probablemente está relacionada con el material de inicio y el tiempo de normalizado aplicados (10 min a 1050 °C). Suzuki obtuvo precipitados MX con una amplia distribución de composiciones en peso de Nb y V (25-95 % Nb y 5-65 %V); por su parte, Yoshino obtuvo una alta proporción de precipitados ricos en Nb (80-95 %Nb) y en menor proporción precipitados MX ricos en V.

La diferencia entre ambas investigaciones estuvo en el material de inicio: Suzuki partió de una martensita revenida con precipitados $M_{23}C_6$, MX ricos en Nb y MX ricos en V, mientras que Yoshino partió de una martensita con precipitados MX ricos en Nb (50-90% Nb) y precipitados de tipo M_3C ; puede considerarse, entonces, que el corto tiempo de normalizado probablemente influyó en sus resultados. Como se expuso en la Sección 4.4 del presente Capítulo, en la serie experimental realizada con el dilatómetro Adhamel DT1000 se obtuvo una alta proporción de precipitados MX ricos en Nb y una pequeña cantidad de precipitados con contenido de V menores al 40 en peso. Por otra parte, en el Capítulo 5 de esta Tesis se expondrán detalladamente los resultados obtenidos utilizando una máquina Gleeble, con la que se realizaron ciclos térmicos que incluyeron mantenimientos a 1060 °C por tiempos de 1, 15 y 30 min, con un posterior templado a 50 °C/s. Para un tiempo de 1 min de tratamiento nuestros resultados fueron muy similares a los obtenidos por Suzuki [18], mientras que para tiempos mayores a 15 minutos el único precipitado MX presente fue el rico en Nb.

Por otra parte, Foldyna y col. [19] publicaron una curva de solubilidad del precipitado VN a 1050 °C en un acero 9Cr-1Mo, que se muestra en la Figura 4.23. Como se puede observar en esta Figura, el tratamiento térmico a 1050 °C aplicado a nuestro acero debería mantener el V en solución sólida.

Teniendo en cuenta las consideraciones precedentes, se asumirá que el único precipitado de tipo MX presente al cabo de un mantenimiento a 1050 °C por 30 minutos es el MX Tipo I rico en Nb y que los precipitados de tipo M_3C se forman durante el enfriamiento.

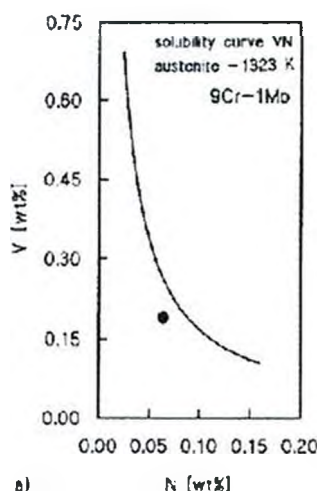


Figura 4.23: Curva de solubilidad del VN a 1050 °C para el acero 9Cr-1Mo (el punto corresponde al acero suministrado [19]).

4.6.3 Efecto de los parámetros de ciclo térmico sobre la distribución de tamaño de grano austenítico

4.6.3.1 Generalidades

Los histogramas presentados en la Figura 4.9a, junto con las micrografías exhibidas en las Figuras 4.1, 4.2 y 4.3 y los resultados condensados en la Tabla 4.1 muestran que las distribuciones de tamaño de grano que se obtienen por austenizado del acero T91 a 1050 °C durante 30 minutos presentan una bimodalidad en el sentido definido en la sección 4.1.1, es decir, presentan un conjunto discreto de granos de gran tamaño inmersos en una matriz de granos pequeños de tamaño aproximadamente uniforme, **cuando el austenizado se hace en una determinada “ventana” de condiciones experimentales**. Dicha “ventana” parece estar definida

- a estado metalúrgico inicial fijo (es decir, a tiempo de revenido inicial fijo), por un valor crítico de velocidad de calentamiento, superado el cual la distribución se vuelve bimodal
- a velocidad de calentamiento fija y superior a la crítica, por un valor crítico de tiempo de revenido previo, más allá del cual la tendencia a la bimodalidad disminuye notoriamente dentro del rango de tiempos de revenido previo explorado.

Las consideraciones precedentes quedan claramente ilustradas en los esquemas tomados directamente de las imágenes metalográficas que se muestran en las Figuras 4.24 y 4.25. Los resultados obtenidos sugieren así una dependencia directa entre la velocidad de calentamiento crítica y el tiempo de revenido previo al austenizado: a mayor tiempo de revenido previo, mayor es la velocidad de calentamiento necesaria para observar una distribución bimodal.

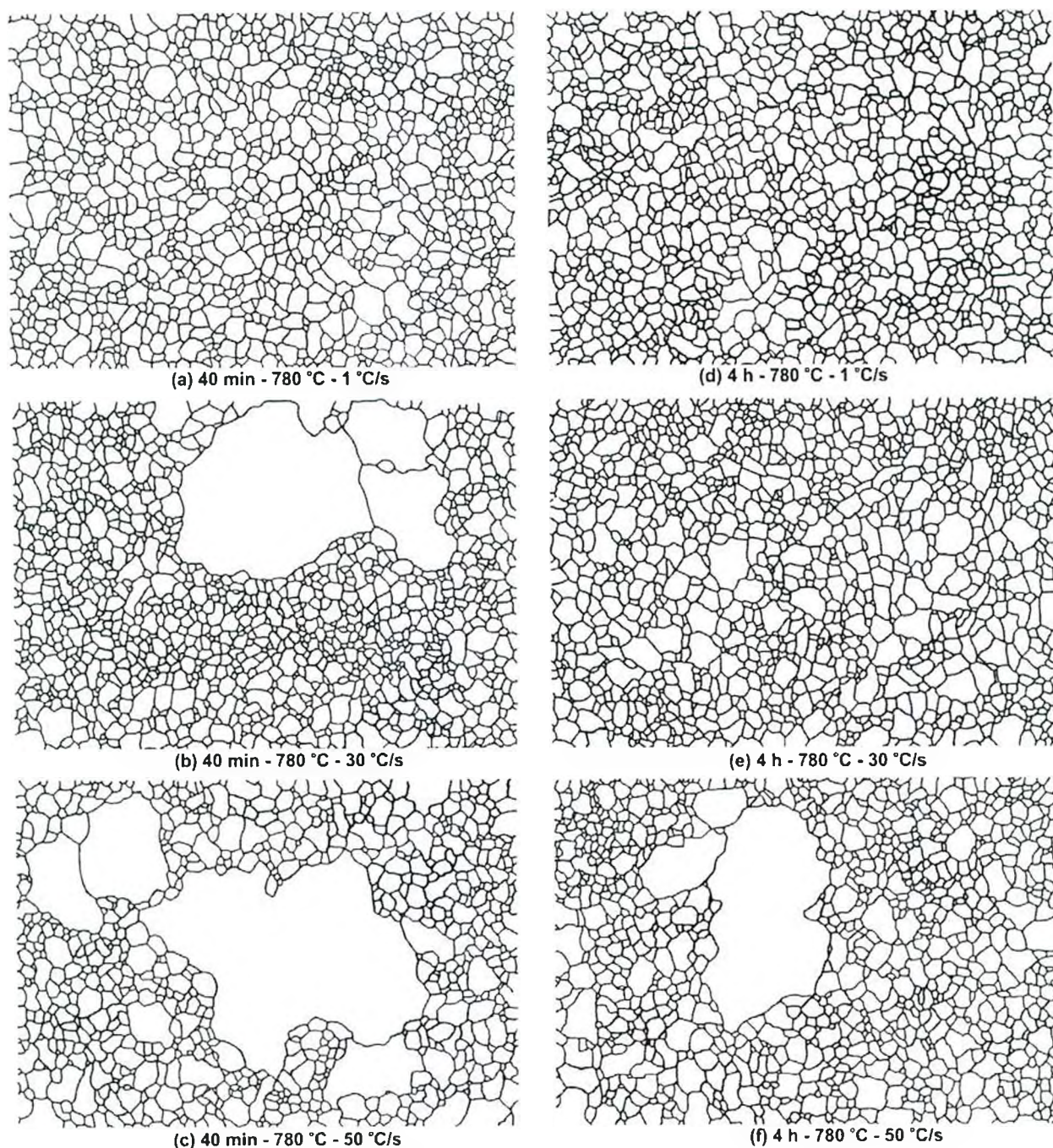


Figura 4.24. Esquemas del crecimiento de grano de austenita correspondientes a las muestras del acero T91 que fueron calentadas al campo austenítico con velocidades de 1 °C/s, 30 °C/s y 50 °C/s y un tiempo de permanencia de 30 min a 1050 °C. El material de inicio fue martensita revenida a 780 °C con tiempos de 40 min. (a), (b) y (c), y de 4 h. (d), (e) y (f).

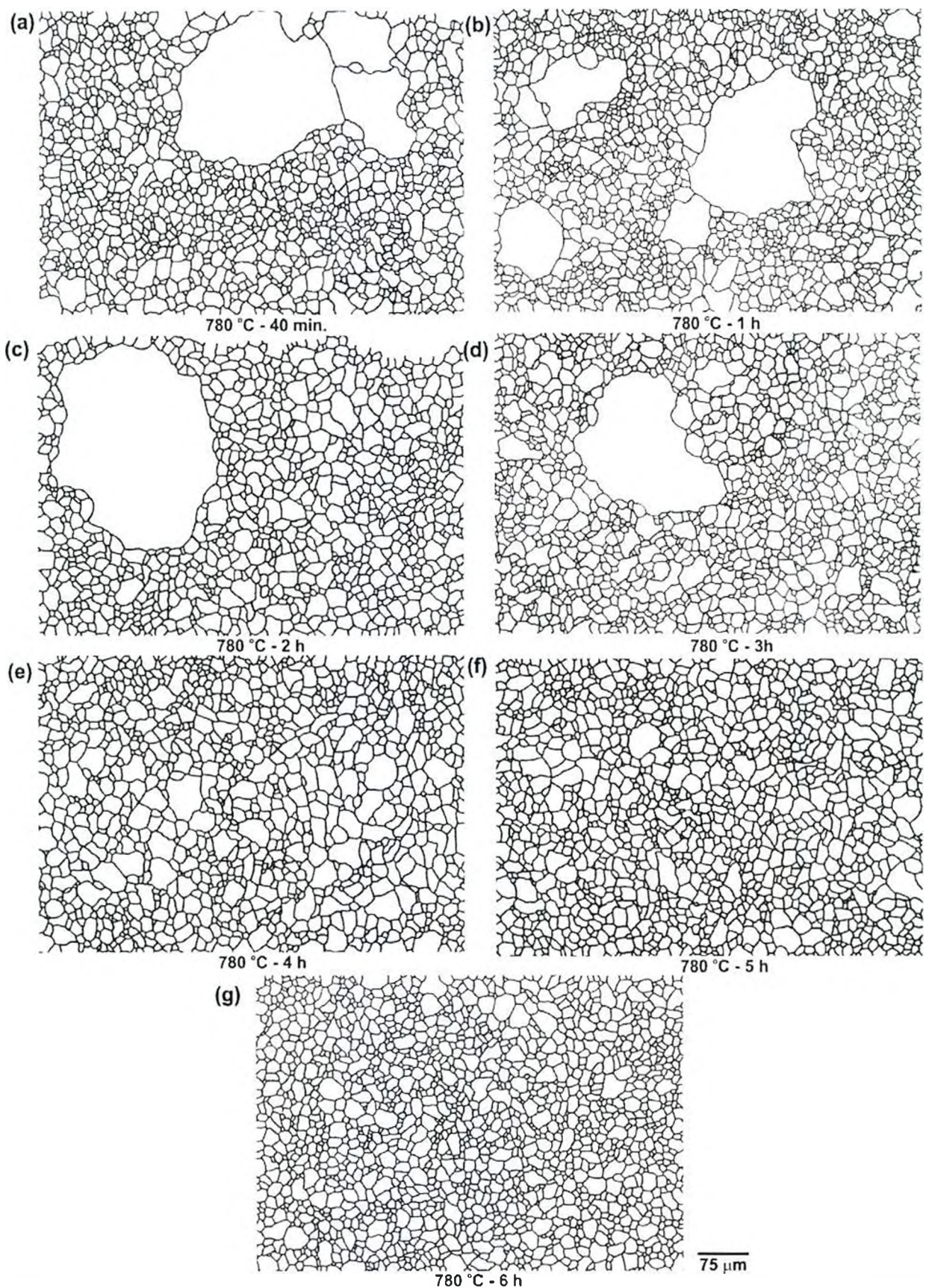


Figura 4.25. Esquemas del crecimiento de grano de austenita correspondientes a las muestras del acero T91 que fueron calentadas al campo austenítico con una velocidad de 30 °C/s y un tiempo de permanencia de 30 min a 1050 °C. El material de inicio fue martensita revenida a 780 °C con tiempos de 40 min. (a), 1 h. (b), 2 h. (c), 3 h. (d), 4 h (e), 5 h (f) y 6 h. (g).

4.6.3.2 Efecto de la velocidad de calentamiento a la austenita y el estado metalúrgico inicial sobre la temperatura de engrosamiento de grano

Las observaciones precedentes pueden reelaborarse en un marco ligeramente diferente recordando el concepto de *temperatura de engrosamiento de grano (TEG)* (grain coarsening temperature o GCT). Dicha temperatura ha sido definida, en aceros estabilizados por el agregado de microaleantes, como la temperatura a la que comienza el crecimiento anormal o discontinuo de grano [20] y relacionada con la temperatura de disolución de las fases precipitadas que anclan los bordes de grano. La relación encontrada es que la TEG es menor que, pero se incrementa con, la temperatura de disolución del carburo o nitruro presente [21].

A pesar de que los resultados expuestos en este Capítulo no incluyen una variación en la temperatura de austenizado, permiten confirmar una observación adicional, esto es, *la TEG es también una función de la velocidad de calentamiento y del estado metalúrgico inicial* del material. Por ejemplo, el valor de 1050 °C puede o no operar como temperatura de engrosamiento de grano en el caso del acero ASTM A213 T91: si se calienta un material en la condición de suministro a 1 °C/s no se observará engrosamiento luego de un austenizado por 30 minutos, pero el engrosamiento sí ocurrirá si el calentamiento se produce a 30 °C/s. Análogamente, si dicho material de suministro es revenido antes del austenizado por un tiempo suplementario suficientemente prolongado, la distribución bimodal no se desarrollará por calentamiento a 30 °C/s. De este modo, la TEG debe ser considerada *en condiciones dinámicas* y no solamente atendiendo a la estabilidad termodinámica de las fases secundarias involucradas. Más aún, tal como se menciona en la Introducción, una dependencia “inversa” entre la velocidad de calentamiento a la austenita y la temperatura de austenización en relación a la aparición de una distribución bimodal de tamaño de grano ha sido ya encontrada para el acero ASTM A213 T91 (a saber, cuanto menor es la temperatura de austenizado, mayor es el valor de la velocidad crítica necesaria para observar bimodalidad [22]). En otras palabras, en el caso de dicho acero *la TEG es una función decreciente de la velocidad de calentamiento a la austenita*. El mismo tipo de dependencia se ha descrito en experiencias de austenizado rápido de aceros microaleados al Nb-Ti-N, en el intervalo de temperaturas 1100-1200 °C, con mantenimiento de 30 segundos en el campo austenítico [23] y para algunos tipos de aceros de medio carbono y baja aleación en el intervalo 910-1025 °C [24]. Sin embargo, debe mencionarse que en ciertos casos también se ha observado una dependencia “directa” entre la velocidad de calentamiento a la austenita y la TEG en aceros microaleados al Nb y sometidos a calentamiento continuo (sin mantenimiento ulterior) a la austenita: en dichas experiencias, cuanto mayor es la velocidad de calentamiento, mayor es la TEG observada, aunque

cabe aclarar que, además de la diferencia en composición química de los aceros considerados, el intervalo de velocidades de calentamiento utilizadas en este caso fue diferente (0.05 a 5 °K/s) [25].

4.6.3.3 Partículas de segunda fase y fuerza de anclaje

4.6.3.3.1 Modelo de equilibrio estático de Zener-Gladman: tamaño crítico de las partículas que anclan

Tal como se expuso en el Capítulo 1 de esta Tesis, la ecuación propuesta por Gladman para la inhibición del crecimiento de grano en presencia de partículas de segunda fase viene dada por:

$$r_{cr} = \frac{6R_o f}{\pi} \left[\frac{3}{2} - \frac{2}{Z} \right]^{-1} \tag{1}$$

donde r_{cr} es el radio crítico del precipitado para el desanclaje del grano, R_o es el tamaño de grano de la matriz, f es la fracción en volumen de los precipitados y Z es la “ventaja de tamaño” (R_{an}/R_o ; R_{an} es el radio del grano “candidato” a crecer anormalmente). En lo que sigue, se analizará el tamaño crítico de partícula que ancla en función del factor de heterogeneidad Z para la serie experimental austenizada con una velocidad de calentamiento de 30 °C/s, con el fin de comparar dichos valores de tamaño crítico con los valores medios de tamaño de partícula experimentalmente determinados. *El análisis es válido para las distribuciones de tamaño de grano y tamaño de partícula de segunda fase observadas al cabo de 30 minutos de austenizado a 1050 °C, y no tiene en cuenta a los granos que ya han crecido anormalmente luego de ese tiempo de permanencia (es decir, se refiere al conjunto de granos “normales” en ese instante de tiempo).*

En la Figura 4.26 se exhibe el gráfico correspondiente a la muestra con un tiempo de revenido previo de 1 hora, que exhibió crecimiento heterogéneo de grano austenítico. En el cálculo se ha considerado el valor medio de tamaño de grano de la matriz para los granos de hasta 65 µm de diámetro (11.5 µm, Tabla 4.2) y el radio medio de la muestra de precipitados experimentalmente analizada (18.7 nm, Tabla 4.4). Por otra parte, asumiremos aquí que la fracción en volumen *en equilibrio* para partículas precipitadas NbC a la temperatura de austenizado ensayada (1050 °C) es $f = 4.432 \times 10^{-4}$ (el cálculo completo se dará en el Capítulo 5), mientras que los valores de Z podrían situarse, en una primera aproximación, entre 1.4 y 2 (ver sección 1.3.2.2).

La comparación del valor experimental de radio medio de partículas precipitadas con la curva calculada según la expresión de Gladman muestra que, para ser anclados por partículas de 20 nm, los granos austeníticos deben tener un factor de heterogeneidad menor o igual que 1.6

(aproximadamente), puesto que el radio crítico en ese caso resulta ser mayor que el valor experimental. Por el contrario, granos con un factor de heterogeneidad mayor que 1.6 (es decir, con radios mayores que 9.2 μm) serán candidatos a crecer anormalmente por sobre el tamaño medio de la matriz, ya que en ese caso el radio experimental supera el valor crítico.

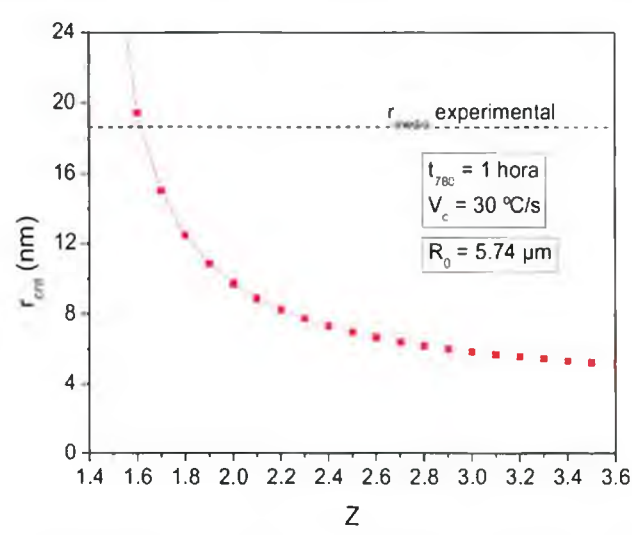


Figura 4.26: Radio crítico de las partículas que anclan calculado según la expresión de Gladman para la muestra austenizada a 30 °C/s con un tiempo de permanencia previa a 780 °C de 1 hora.

Para los restantes casos (tiempos de tratamiento previo a 780 °C entre 2 y 6 horas) se obtuvieron resultados muy similares, no observándose diferencias significativas en los tamaños medios de la matriz de granos “normales” y los tamaños medios de los precipitados de segunda fase entre los casos de crecimiento homogéneo y heterogéneo de grano. Más aún, en los casos en que la distribución de tamaño de grano austenítico resultó ser homogénea, se obtuvieron valores máximos de Z del orden o superiores a 3. En otras palabras, la utilización del modelo estático de Zener-Gladman con las hipótesis asumidas y en las condiciones en que aquí se aplica (es decir, luego de 30 minutos de mantenimiento en austenita) no proporciona un criterio explicativo que distinga los casos de crecimiento de grano homogéneo y heterogéneo.

4.6.3.3.2 Modelos dinámicos de anclaje: posible influencia de la velocidad de calentamiento

Los modelos de inhibición del crecimiento de grano propuestos por Hillert y Gladman predicen resultados cualitativos similares: para lograr anclar una matriz de granos austeníticos pequeños se requiere una fracción considerable de partículas muy finas. Los parámetros f (fracción en volumen de las partículas) y r (radio de las partículas) están inicialmente fijos por el nivel de adición de elementos aleantes y el tratamiento de revenido previo al austenizado. Sin embargo, los cambios que ocurren durante el calentamiento a la austenita, dependen enteramente de la velocidad

de disolución de las partículas, que está determinada a su vez por el tipo de elemento aleante involucrado. La disolución de las partículas que proveen la fuerza de anclaje puede tener dos efectos: uno directo, a través de la reducción de f , y otro indirecto, a través del aumento del tenor de aleante en solución sólida, que incrementa a su vez la velocidad de “ripening” o engrosamiento de las partículas. Dicho engrosamiento repercute directamente en la acción de anclaje: cuanto mayor es el tamaño de las partículas, más ineficaz se vuelve el anclaje. Así, la velocidad de calentamiento podría influir en el desanclaje de ciertos granos a través de variaciones locales en f o r . En términos cuantitativos, uno de los modelos que incluyen explícitamente el ciclo térmico en la evaluación de las cantidades f y r (y por lo tanto, en la predicción del tamaño de grano austenítico resultante) es el propuesto por Andersen y Grong [26]. Estos autores incorporaron la consideración de un ciclo térmico especificado (es decir, de un programa de temperatura $T-t$) a las ecuaciones que describen el engrosamiento, la disolución y la fracción en volumen de partículas de segunda fase. Si se conoce el ciclo térmico (es decir, si se conoce la curva $T-t$), dichas ecuaciones son

$$r^3 - r_0^3 = \frac{c_1 t}{T} \exp\left(-\frac{Q_s}{RT}\right) \quad (1)$$

$$r^3 - r_0^3 = c_1 \int_{t_1}^{t_2} dt \left(\frac{1}{T} \exp\left(-\frac{Q_s}{RT}\right) \right) = I_2 \quad (2)$$

$$r^2 = r_0^2 - 2\alpha D_m t \quad (3)$$

$$r^2 = r_0^2 - 2 \int_{t_1}^{t_2} dt \alpha D_m \quad (4)$$

$$f = f_0 \left(\frac{r}{r_0}\right)^3 = f_0 \left(1 - \frac{2\alpha D_m t}{r_0^2}\right)^{3/2} \quad (5)$$

$$f = f_0 \left(1 - \frac{2}{r_0^2} \int_{t_1}^{t_2} \alpha D_m dt\right)^{3/2} \quad (6)$$

donde r_0 y f_0 son el radio y la fracción en volumen iniciales de las partículas que anclan, Q_s en la ecuación (3) es la energía de activación para el proceso de engrosamiento de partículas, y α y D_m en la ecuación (5) son la sobresaturación adimensional y la difusividad, respectivamente, del elemento que difunde, tomadas del modelo de disolución de precipitados esféricos en una matriz infinita a temperatura constante debido a Whelan [27].

Las ecuaciones (4), (6) y (8) se obtienen integrando las ecuaciones (3), (5) y (7) respectivamente, entre instantes de tiempo definidos t_1 y t_2 . La integral I_2 da cuenta de la *resistencia cinética del ciclo térmico frente al engrosamiento de las partículas*.

Este conjunto de ecuaciones permitiría, en principio, modificar convenientemente la relación de Zener-Gladman introduciendo valores corregidos de f y r para calcular el tamaño límite de grano austenítico que se alcanza en un dado programa térmico. Con ello se incorporaría la consideración del parámetro velocidad de calentamiento en forma cuantitativa; sin embargo, aún restaría tener en cuenta la modificación microestructural producida en el revenido previo, que influye significativamente en el desarrollo del crecimiento de grano.

4.6.4 Efecto de la velocidad de calentamiento a la austenita y el estado metalúrgico inicial sobre el comportamiento en transformación

4.6.4.1 Efecto sobre la disolución de carburos $M_{23}C_6$

Como se expuso detalladamente en el Capítulo 3 de esta Tesis, en el estado de suministro (normalizado y revenido) de nuestro material T91 no existe una única familia de partículas precipitadas de segunda fase, sino dos o más. Restringiendo el análisis a las fases precipitadas caracterizadas como más densamente distribuidas a 780 °C en el Capítulo 3, esto es, los carburos $M_{23}C_6$ y los precipitados de tipo MX, debe observarse en primer lugar que la temperatura a la que se disuelven completamente los carburos $M_{23}C_6$ durante el calentamiento *en equilibrio* será significativamente menor que la correspondiente a los carburos, nitruros y/o carbonitruros de Nb y V, dependiendo del carburo o nitruro de que se trate. La Tabla 4.5 da cuenta de las temperaturas de disolución de los carburos de tipo $M_{23}C_6$ y carbonitruros de tipo (Nb,V)(C,N) calculadas por Thermocalc para el acero T91.

Fase	Temperatura de disolución (°C)
$M_{23}C_6$	865
(Nb,V)(C,N)	1047
(Nb,V)(N,C)	1190

Tabla 4.5: Temperaturas de disolución de carburos $M_{23}C_6$ y MX calculadas por Thermocalc para el caso de equilibrio en el acero T91.

Sin embargo, a mayor velocidad de calentamiento, mayor será el apartamiento del equilibrio del sistema y mayor la probabilidad de “retener” transitoriamente una fracción importante de C ligado en los carburos $M_{23}C_6$ después de la transformación completa a la austenita (o, en otras palabras, mayor la probabilidad de diferir transitoriamente la disolución total de los carburos $M_{23}C_6$ durante el calentamiento y una vez que se alcanza la temperatura de mantenimiento, esto es, 1050 °C).

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 [28]. Este último valor es inferior a los usados en las experiencias de calentamiento “rápido” 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 [29].

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 [30]; por su parte, Pickering y Vassiliou informaron la presencia de carburos $M_{23}C_6$ luego de un mantenimiento de 30 minutos a 1000 °C en un acero 9Cr1Mo [31].

Así, puede pensarse que la fase $M_{23}C_6$ operará como “limitadora” del tenor de C en solución sólida disponible durante el calentamiento y el transitorio inicial del mantenimiento en austenita. La reducción (con respecto a la situación de equilibrio) del tenor de C disponible en solución sólida a temperaturas dentro del rango intercrítico o a temperaturas aún mayores podría influir, transitoriamente, sobre la fracción de fases de tipo MX presentes a esas temperaturas; dicha fracción de fases controlará, a su vez, la fuerza de anclaje sobre los bordes de grano austeníticos. En otras palabras, el conjunto de ecuaciones (3)-(8) debe aún completarse sobre la base de la presente discusión, pues la disponibilidad de C durante la rampa de calentamiento y en estadios tempranos del mantenimiento en austenita no depende sólo del comportamiento de las fases de tipo MX, sino también de la fase $M_{23}C_6$.

4.6.4.2 Efecto sobre la transformación de fase martensita revenida → austenita

Las curvas presentadas en la Figura 4.15 (comportamiento dilatométrico de las aleaciones T9 y T91 en experiencias de calentamiento a la austenita a partir del estado metalúrgico de suministro y variando la velocidad de calentamiento) permiten calcular de manera aproximada la

evolución de la fracción transformada en función de la temperatura, para cada velocidad de calentamiento ensayada. Para realizar el cálculo se aplicó el procedimiento denominado “regla de la palanca”, que se ilustra en la Figura 4.27; las curvas de evolución de la fracción transformada se muestran en las Figuras 4.28 y 4.29. Finalmente, en la Figura 4.30 se han reunido todas las curvas obtenidas para permitir una mejor comparación entre los aceros T9 y T91.

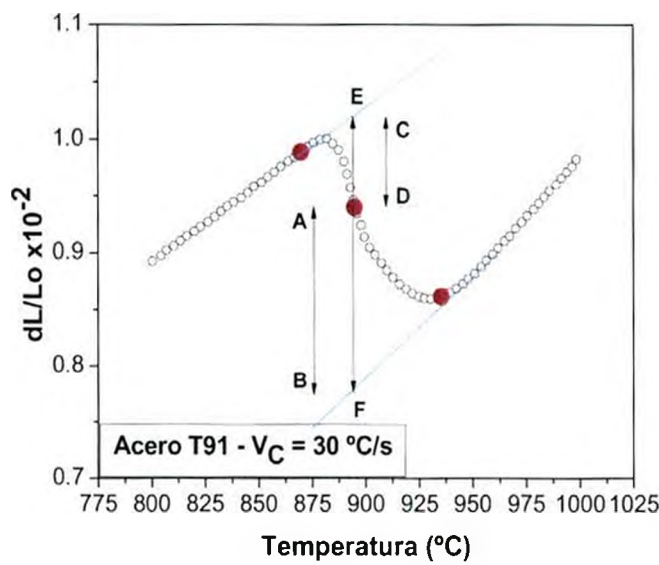


Figura 4.27: Construcción gráfica de la regla de la palanca para estimar la fracción transformada a la austenita para cada temperatura en el intervalo intercrítico durante el calentamiento continuo.

En la Figura 4.27 se han dibujado las extrapolaciones de las porciones lineales de la curva dilatométrica inmediatamente antes y después del comienzo y el fin de la transformación a la austenita respectivamente. Dichas extrapolaciones permiten estimar la fracción transformada a cada temperatura T como el cociente de las longitudes de los segmentos CD y EF , mientras que la fracción aún no transformada a la misma temperatura se estima por el cociente de longitudes de los segmentos AB y EF . La implementación del cálculo se realizó mediante una rutina ejecutable de tipo “macro”, dentro del paquete de software Excel.

El procedimiento delineado en la Figura 4.27 debe ser evaluado con precaución y sólo tiene valor cualitativo, puesto que, como se ha indicado en las secciones precedentes, la transformación a la austenita se superpone (en una medida que depende de la velocidad de calentamiento) con la disolución de los carburos $M_{23}C_6$. Así, la asunción básica de la regla de la palanca –esto es, en nuestro caso, que la contracción en el sentido axial de la muestra sigue una relación lineal con la fracción transformada a la austenita- podría no satisfacerse, puesto que dicha contracción es el resultado global de contribuciones debidas no sólo a la transformación martensita $\rightarrow$ austenita (contribución en contracción), sino también a la mencionada disolución de carburos $M_{23}C_6$ (contribución en expansión) y al eventual enriquecimiento progresivo en C de la austenita

(contribución en expansión). A velocidades de calentamiento altas, las dos últimas contribuciones mencionadas se verán probablemente reducidas. Las observaciones anotadas con respecto al uso de la regla de la palanca ya han sido mencionadas en la literatura previa [32,33].

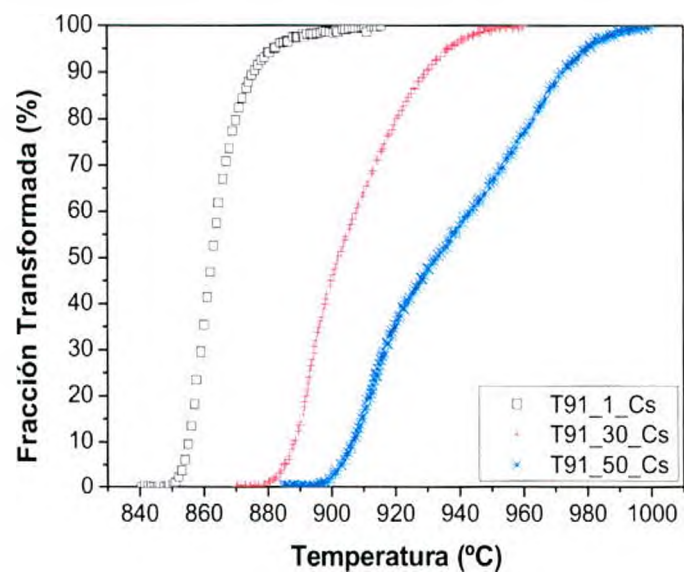


Figura 4.28: Acero ASTM A213 T91 - Fracción transformada vs. temperatura.

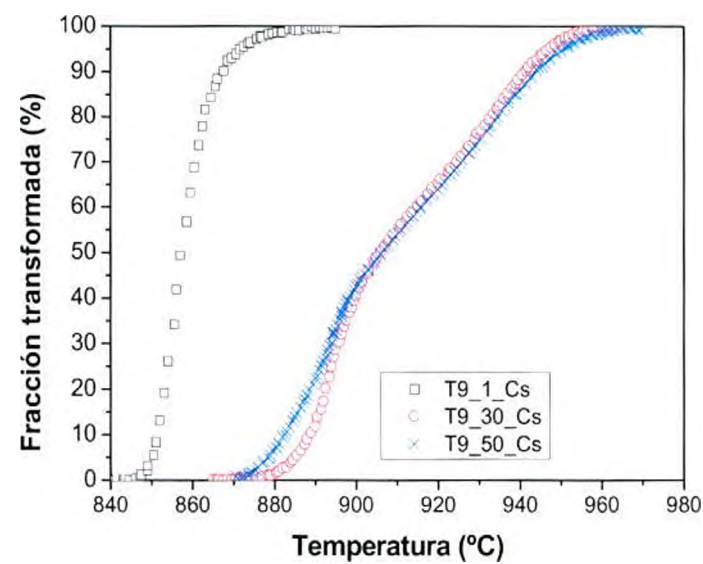


Figura 4.29: Acero T9 - Fracción transformada vs. temperatura.

Para la velocidad de calentamiento más baja ensayada (1 °C/s), las curvas de fracción transformada en función de la temperatura tienen una forma aproximadamente sigmoidea en ambos aceros (T9 y T91). En el caso de las muestras calentadas a 50 °C/s -tal como se anticipó en la sección 4.5.2.1- las mismas curvas sugieren claramente un cambio en la cinética anisotérmica de austenización. Dicho cambio ocurriría aproximadamente a 900 °C en el acero T9 y 920 °C en el acero T91. A partir de esas temperaturas el comportamiento de la fracción transformada con la

temperatura podría ser aproximadamente lineal, para retomar una forma similar a una sigmoidea en la porción final del intervalo de transformación.

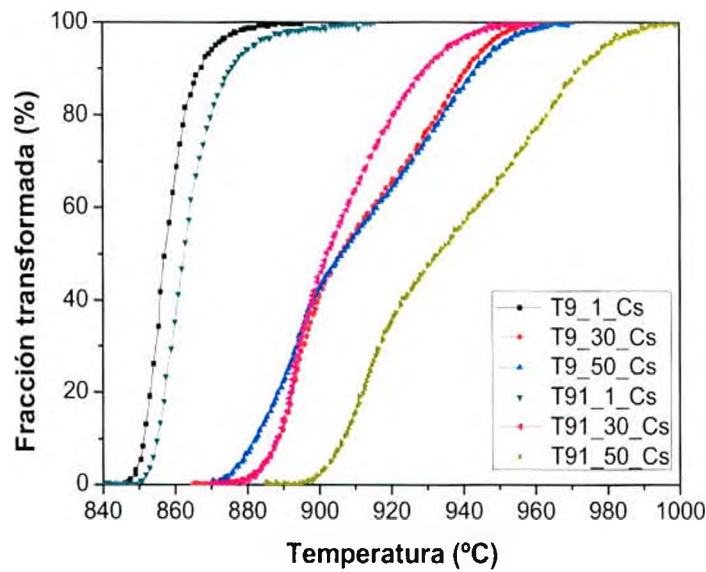


Figura 4.30: Aceros T9 y T91 - Fracción transformada vs. temperatura.

En el acero T9, el comportamiento de la fracción transformada a una velocidad de calentamiento de 30 °C/s observa un ligero “retraso” con respecto al evidenciado a 50 °C/s en la “porción sigmoidea” de la curva, pero ambas curvas están prácticamente superpuestas en la “porción lineal” de las mismas. Por el contrario, las curvas de transformación obtenidas para las velocidades de calentamiento de 30 y 50 °C/s en el caso del acero T91 difieren marcadamente en cuanto al ámbito de temperaturas en que se desarrolla la transformación y en cuanto al carácter evidenciado: la curva obtenida para la velocidad de 30 °C/s se muestra como un caso intermedio entre el “comportamiento tipo sigmoideo” y el régimen lineal. Finalmente, es interesante observar que:

- i. a la velocidad de calentamiento de 30 °C/s, la curva correspondiente al acero T91 es prácticamente indistinguible de la correspondiente al acero T9 en la “porción sigmoidea” de la transformación (esto es, hasta un 40 %), pero luego la transformación en el acero T9 se “retrasa” considerablemente con respecto a la transformación en el T91.
- ii. a la velocidad de calentamiento de 50 °C/s, los intervalos de temperatura en que ocurre la transformación en ambos aceros se separan completamente, tanto en la “porción sigmoidea” como en la “porción lineal” de la transformación. Sin embargo, la forma de la curva de transformación es muy similar, con la posible excepción de una “porción sigmoidea” limitada a un porcentaje de transformación algo menor en el caso del acero T91.

4.7. Referencias

- [1] Silverman, B. W.: Density estimation for statistics and data analysis, London, Chapman & Hall (1986).
- [2] H. A. Sturges, "The choice of a class-interval", Journal of the American Statistical Association. 21 (1926), 65-66.
- [3] D. P. Doane, "Aesthetic frequency classifications", The American Statistician, 30 (1976), 181-183.
- [4] D. W. Scott, "On optimal and data-based histograms", Biometrika, 66 (1979), 605-610.
- [5] J. S. Marron and M. P. Wand, "Exact mean integrated squared error", The Annals of Statistics, 20 (1992), 712-736.
- [6] D. Freedman and P. Diaconis, "On the histogram as a density estimator: L2 theory", Zeitschrift für Wahrscheinlichkeitstheorie und Verwandte Gebiete 57 (1981), 453-476.
- [7] L. Birgé and Y. Rozenholc, "How many bins should be put in a regular histogram", ESAIM – Probability and Statistics, 10 (2006), 24-45.
- [8] 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.
- [9] P. J. Ennis, A. Zielinska-Lipiec, O. Wachter and A. Czyrska-Filemonowicz, "Microstructural stability and creep rupture strength of the martensitic steel P92 for advanced power plant", Acta Materialia 45 (1997), 4901-4907.
- [10] W. Jones, C. Hills and D. Polonis, "Microstructural evolution of modified 9Cr-1Mo steel", Metallurgical Transactions 22A (1991), 1049-1058.
- [11] M. Yoshino, Y. Mishima, Y. Toda, H. Kushima, K. Sawada and K. Kimura, "Phase equilibrium between asutemite and MX carbonitride in a 9Cr-1Mo-V-Nb steel", ISIJ International, 45 (2005), 107-115.
- [12] 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.
- [13] N. Zavaleta Gutiérrez, M. I. Luppó and C. A. Danón, "Heterogeneous Austenite Grain Growth in ASTM – A 213 T91 steel", ISIJ International, 47 (2007), 1178.
- [14] P. J. Ennis and A. Czyrska-Filemonowicz, "Recent advances in creep-resistant steel for power plant applications", Sadhana 28 (2003), 709-730.
- [15] K. Tokuno, K. Hamada, R. Uemori, T. Takeda and K. Itoh, "A complex carbonitride of niobium and vanadium in 9% Cr ferritic steels", Scripta Metallurgica et Materialia, 25 (1991), 871-876.
- [16] K. Tokuno, K. Hamada and T. Takeda, "Dispersion strengthening high-Cr steels by forming "V-Wings", JOM April 1992, 25-28.
- [17] J. Hald and L. Korcakova, "Precipitate stability in creep resistant ferritic steels experimental investigations and modelling", ISIJ International 43 (2003), 420-427.
- [18] K. Suzuki, S. Kumai, Y. Toda, H. Kushima and K. Kimura. "Two-phase separation of primary MX carbonitride during tempering in creep resistant 9Cr1MoVNb steel", ISIJ International 43 (2003), 1089-1094.
- [19] V. Foldyna, A. Jakobova, V. Vodarek and Z. Kubon, "Materials for Advanced Power Engineering", Kluwer Academic, Netherlands (1994), 453.
- [20] T. Gladman and F. B. Pickering, "Grain Coarsening of Austenite", Journal of the Iron and Steel Institute (1967), 653-664.
- [21] L. J. Cuddy and J. C. Raley, "Austenite Grain Coarsening in Microalloyed Steels", Metallurgical Transactions, 14 A (1983), 1989-1995.
- [22] A. Danón, C. Servant, A. Alamo and J. C. Brachet, "Heterogeneous austenite grain growth in 9Cr martensitic steels: influence of the heating rate and the austenitization temperature", Materials Science and Engineering A 348 (2003), 122-132.
- [23] A. Rossi, A. Mascanzoni, G. Crispoldi and F. de Meo, "Development of a Nb-Ti-N steel for production of tractor links by hot forging and direct quenching", G. Kraus and S. K. Banerji (Eds.), Fundamentals of

Microalloying Forging Steels, The Metallurgical Society of AIME, Warrendale, PA, 1987, 351-365.

- [24] O. P. Morozov and T. A. Popova, «Influence of heating rate on stability of the fine austenite grain formed during $\alpha \rightarrow \gamma$ recrystallization», *The Physics of Metals and Metallography* 61 (1986), 100-108.
- [25] D. San Martín, F. G. Caballero, C. Capdevila and C. García de Andrés, "Austenite grain coarsening under the influence of Nb carbonitrides", *Materials Transactions JIM*, 45 (2004), 2797- 2804.
- [26] I. Andersen and Ø. Grong, "Analytical modeling of grain growth in metals and alloys in the presence of growing and dissolving precipitates - I. Normal grain growth", *Acta Metallurgica et Materialia* 43 (1995) 2673-2688.
- [27] M. J. Whelan, "On the kinetics of precipitate dissolution", *Metal Science* 3 (1969), 95-97.
- [28] C. García de Andrés, G. Caruana and L. F. Alvarez, "Control of $M_{23}C_6$ carbides in 0.45C-13Cr martensitic stainless steel by means of three representative heat treatment parameters", *Materials Science and Engineering A241* (1998) 211-215.
- [29] 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.
- [30] 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.
- [31] F. B. Pickering and A. D Vassiliou, "Effect of austenitizing temperature on constitution, transformation and tempering of 9Cr-1Mo steel", *Metals Technology* (October 1980), 409-413.
- [32] M. Gómez, S. F. Medina and G. Caruana, "Modelling of Phase Transformation Kinetics by Correction of Dilatometry: results for a Ferritic Nb-microalloyed Steel", *ISIJ International*, 43 (2003), 1228-1237.
- [33] J. Z. Zhao, C. Mesplont and B. C. De Cooman, "Kinetics of Phase Transformations in Steels: a New Method for Analysing Dilatometric Results", *ISIJ International*, Vol. 41 (2001), 492-497.

Capítulo 5

Crecimiento de grano austenítico y evolución de precipitados durante los ensayos de austenizado realizados en la máquina Gleeble 3500

5.1. Crecimiento del grano austenítico y distribución de tamaño de grano austenítico en el acero Grado T91

Las Figuras 5.1, 5.2 y 5.3 muestran el aspecto metalográfico de las muestras tratadas en el campo austenítico a 1060 y 1080 °C para diferentes tiempos y velocidades de calentamiento a la austenita. En estas mismas figuras se presentan las distribuciones de tamaño de grano austenítico obtenidas experimentalmente y ajustadas a una función lognormal. Se utilizó un tamaño de clase de 2.5 μm y fue mantenido para todas las distribuciones estudiadas. La distribución lognormal del tamaño de grano ha sido repetidamente propuesta para dar cuenta de la distribución resultante del crecimiento normal de grano austenítico [1,2,3]. De acuerdo a las observaciones metalográficas, es evidente que el crecimiento de grano anormal –en el que algunos granos desarrollan un tamaño notoriamente mayor que el tamaño medio de la matriz- se ha producido entre 1 y 15 minutos de tiempo de mantenimiento en austenita. El histograma de tamaños de grano se aproxima efectivamente a una distribución lognormal, y los eventuales granos “anormales”, resultado del crecimiento exagerado, aparecen representados en la cola derecha de la distribución. Diversos procedimientos han sido propuestos para desdoblar la distribución de tamaño de grano austenítico en dos poblaciones, una de granos “normales” y otra de granos “anormales” [4,5]. En la Ref. [4] el criterio adoptado es considerar “anormales” a los granos cuyo tamaño logarítmico es mayor que el promedio más dos veces la desviación estándar de la distribución. En este Capítulo, el criterio usado fue considerar “anormales” a los granos con tamaño ASTM menor que 5, esto es, con un diámetro equivalente mayor que 65 μm . Este valor fue seleccionado consistentemente con lo propuesto en el Capítulo 4, Sección 4.2.2 y permitió establecer una cota segura que definiera los granos “anormales” en concordancia con las observaciones microestructurales, considerando el tamaño de grano promedio calculado a partir de las distribuciones. Aunque este criterio restrictivo sólo permite incluir unos pocos granos “grandes”, resulta cualitativamente indicativo de la separación de poblaciones, puesto que los granos “grandes” así seleccionados cubren un porcentaje de área considerable. Por

ejemplo, de los 3182 granos evaluados para la muestra llevada a la austenita a 1 °C/s y mantenida 30 minutos a 1060 °C, sólo 19 granos resultaron tener un tamaño ASTM igual o menor que 5, pero el porcentaje de área cubierta por ellos fue de 25,6 %. La Figura 5.4 muestra el porcentaje de área de granos “anormales” en las condiciones de austenizado ensayadas y de acuerdo con la definición dada anteriormente.

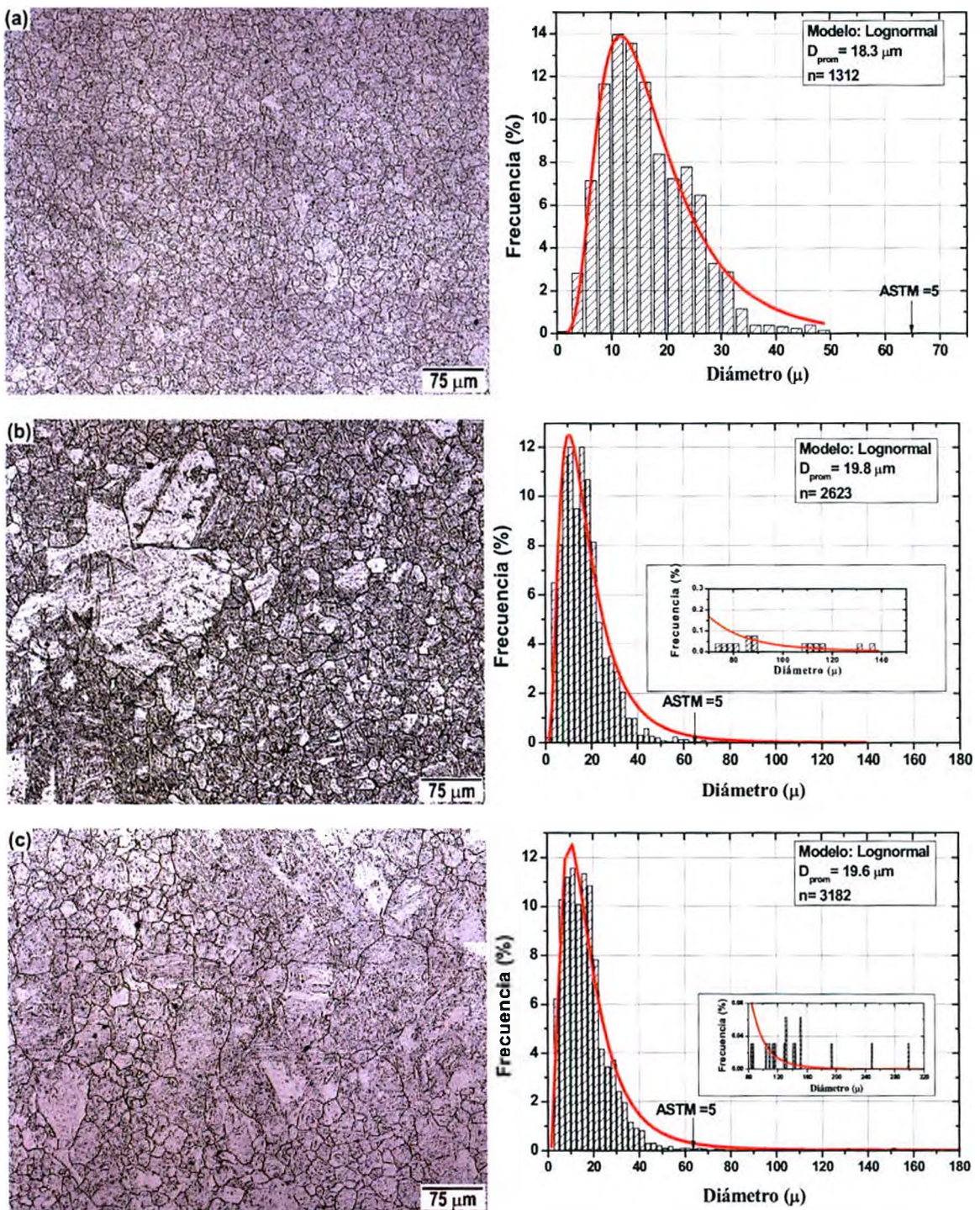


Figura 5.1: Micrografías ópticas y distribuciones de tamaño de grano de austenita previa correspondientes a las muestras que fueron austenizadas a 1060 °C con una velocidad de calentamiento de 1 °C/s y tiempo de permanencia en austenita de 1 min. (a), 15 min. (b) y 30 min. (c).

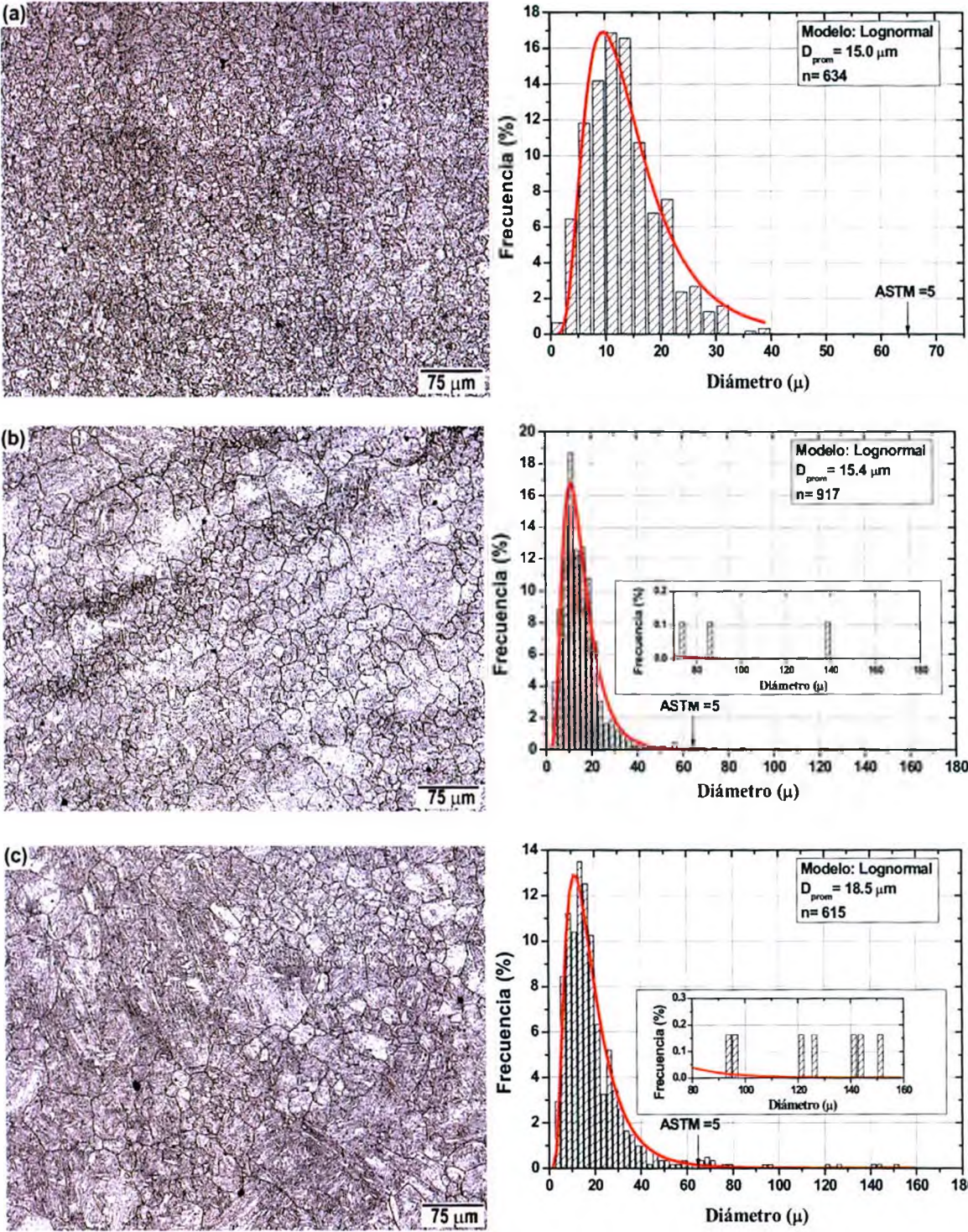


Figura 5.2. Micrografías ópticas y distribuciones de tamaño de grano de austenita previa correspondientes a las muestras que fueron austenizadas a 1060 °C con una velocidad de calentamiento de 50 °C/s y tiempo de permanencia en austenita de 1 min. (a), 15 min. (b) y 30 min. (c).

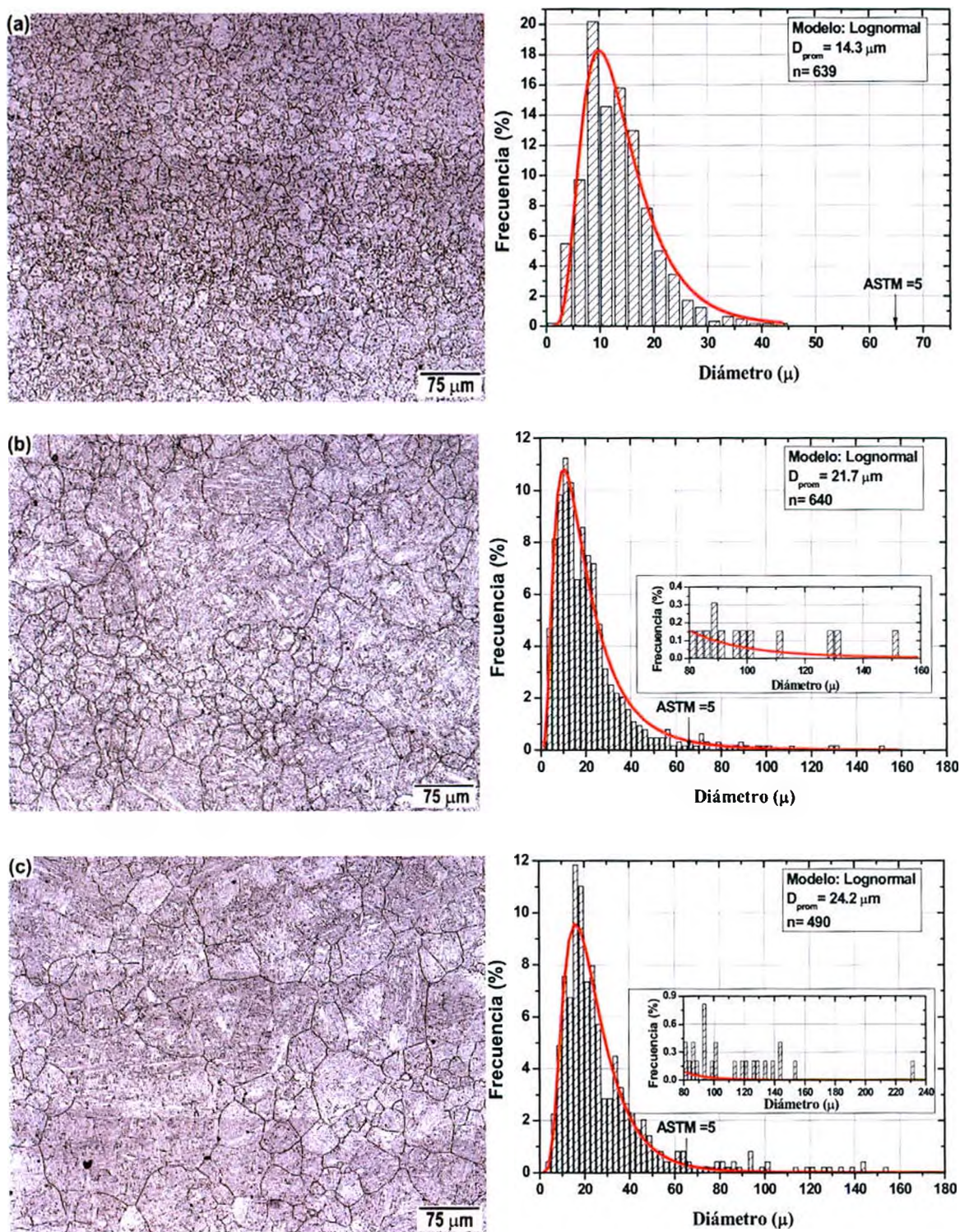


Figura 5.3. Micrografías ópticas y distribuciones de tamaño de grano de austenita previa correspondientes a las muestras que fueron austenizadas a 1080 °C con una velocidad de calentamiento de 50 °C/s y tiempo de permanencia en austenita de 1 min. (a), 15 min. (b) y 30 min. (c).

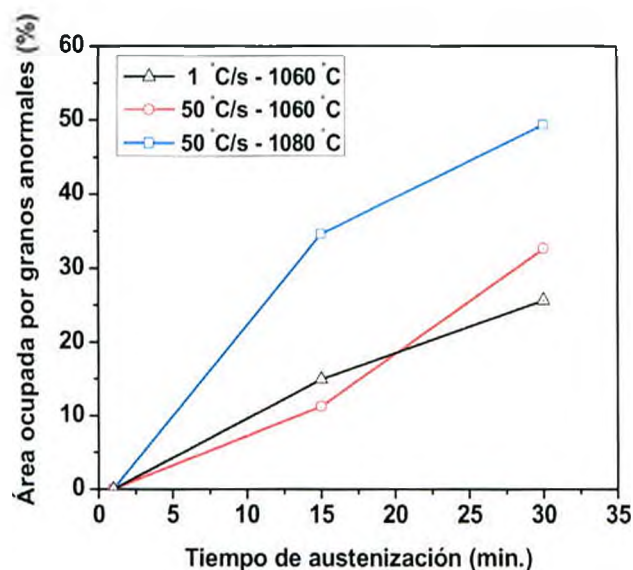


Figura 5.4. Porcentaje en área ocupada por granos anormales de austenita para las condiciones de austenización evaluadas.

Un aspecto destacable de la Figura 5.4 es que el aumento de la temperatura redonda en un aumento de la heterogeneidad en el tamaño de grano, mientras que el incremento de la velocidad de calentamiento parece no afectar marcadamente el comportamiento de la distribución de tamaño de grano.

La información provista por la Figura 5.4 puede generalizarse construyendo, análogamente a lo expuesto en la sección 4.2.2 del Capítulo 4, los histogramas de distribución de tamaño de grano austenítico obtenidos en función del número ASTM *G* para el acero T91, que se muestran en la Figura 5.5. Los histogramas se expresan en términos de fracción de área ocupada por cada clase de tamaño con respecto al área total medida. Es claro que para un tiempo de permanencia de 1 minuto, la distribución de tamaño de grano aún no evidencia granos con crecimiento exagerado en ningún caso. A 1060 °C, las distribuciones para 15 y 30 minutos de tiempo de permanencia confirman la presencia de un área significativa cubierta por granos “grandes” (tamaño ASTM menor que 5); a 1080 °C los histogramas para 15 y 30 minutos de permanencia indican un corrimiento de la distribución de tamaños completa hacia tamaños mayores.

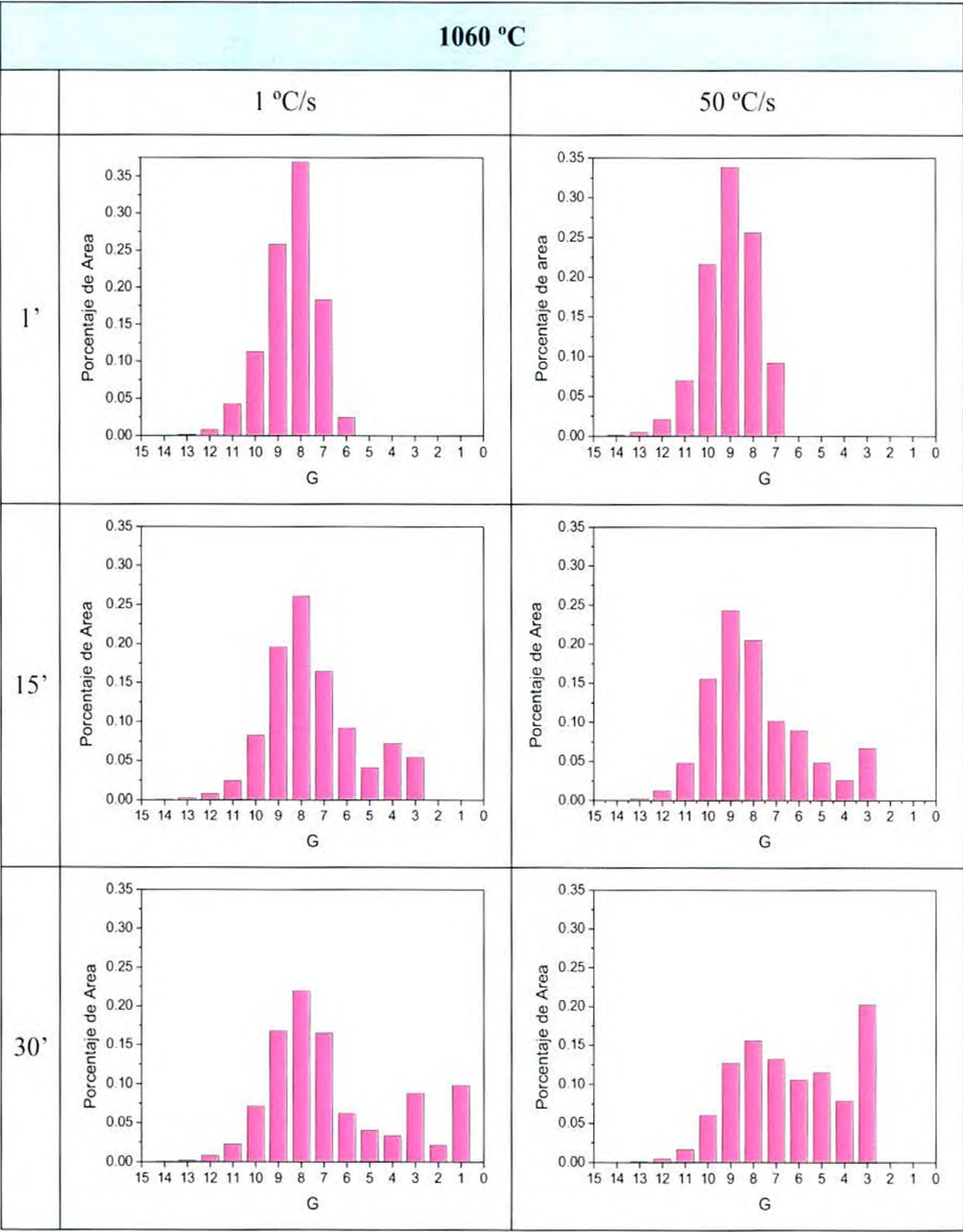


Figura 5.5: Histogramas de distribución de tamaño de grano austenítico sobre la base del tamaño de grano *G* (en fracción de área ocupada). Acero ASTM A213 T91.

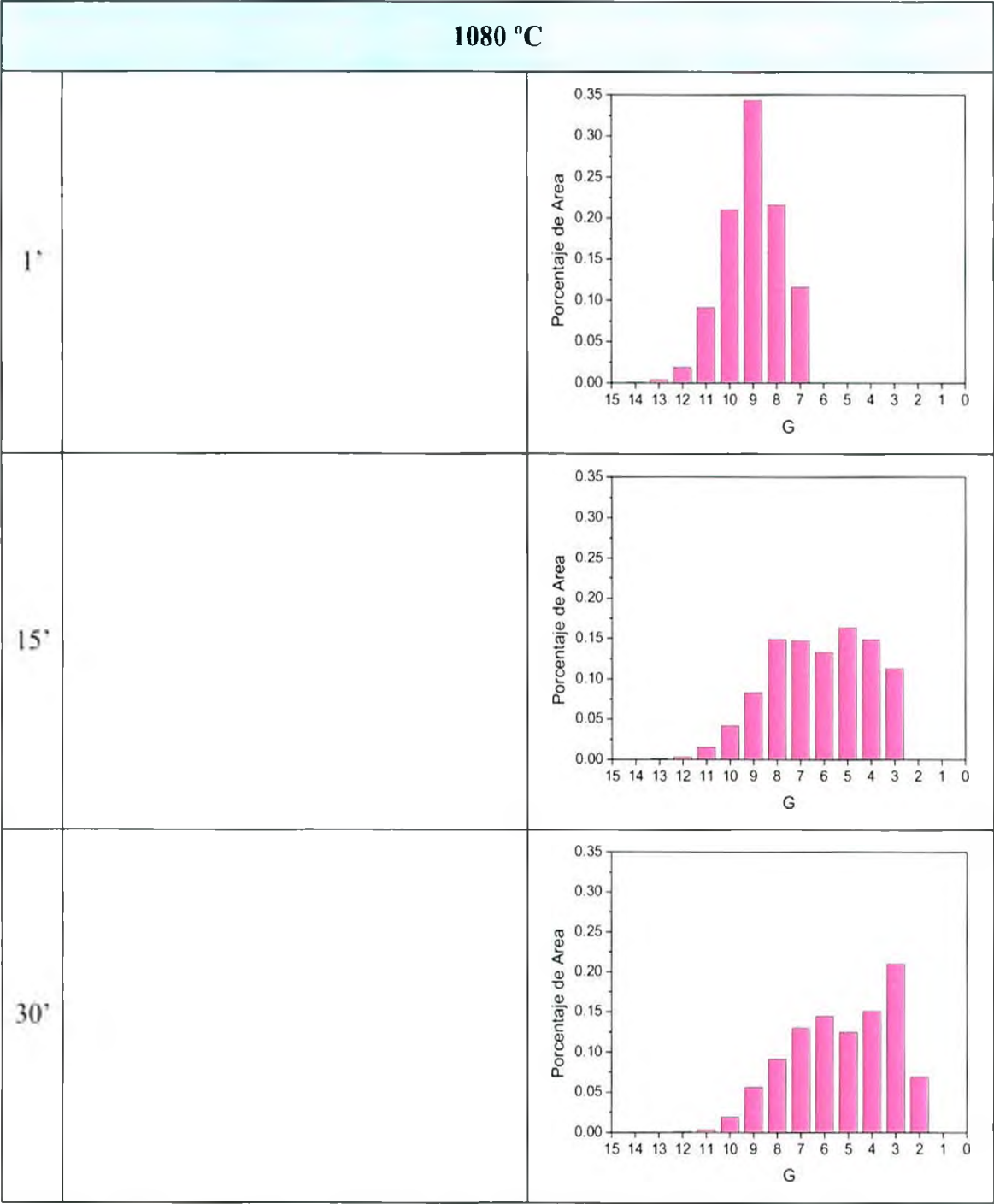


Figura 5.5 (continuación): Histogramas de distribución de tamaño de grano austenítico sobre la base del tamaño de grano G (en fracción de área ocupada). Acero ASTM A213 T91.

5.2. Precipitados en la condición de austenizado y templado

El análisis de los precipitados en la condición de austenizado y templado se realizó mediante microscopía electrónica de barrido y transmisión de réplicas extractivas. Las Figuras 5.6, 5.7 y 5.8 muestran micrografías MET de réplicas extractivas de carbono que fueron obtenidas a partir de las muestras austenizadas a 1060 y 1080 °C para diferentes tiempos y velocidades de calentamiento a la austenita. En dichas micrografías se observan

precipitados con esencialmente dos tipos de morfologías, a saber, tipo esférica y tipo aguja. Las composiciones promedio de los precipitados esféricos se resumen en la Tabla 5.1.

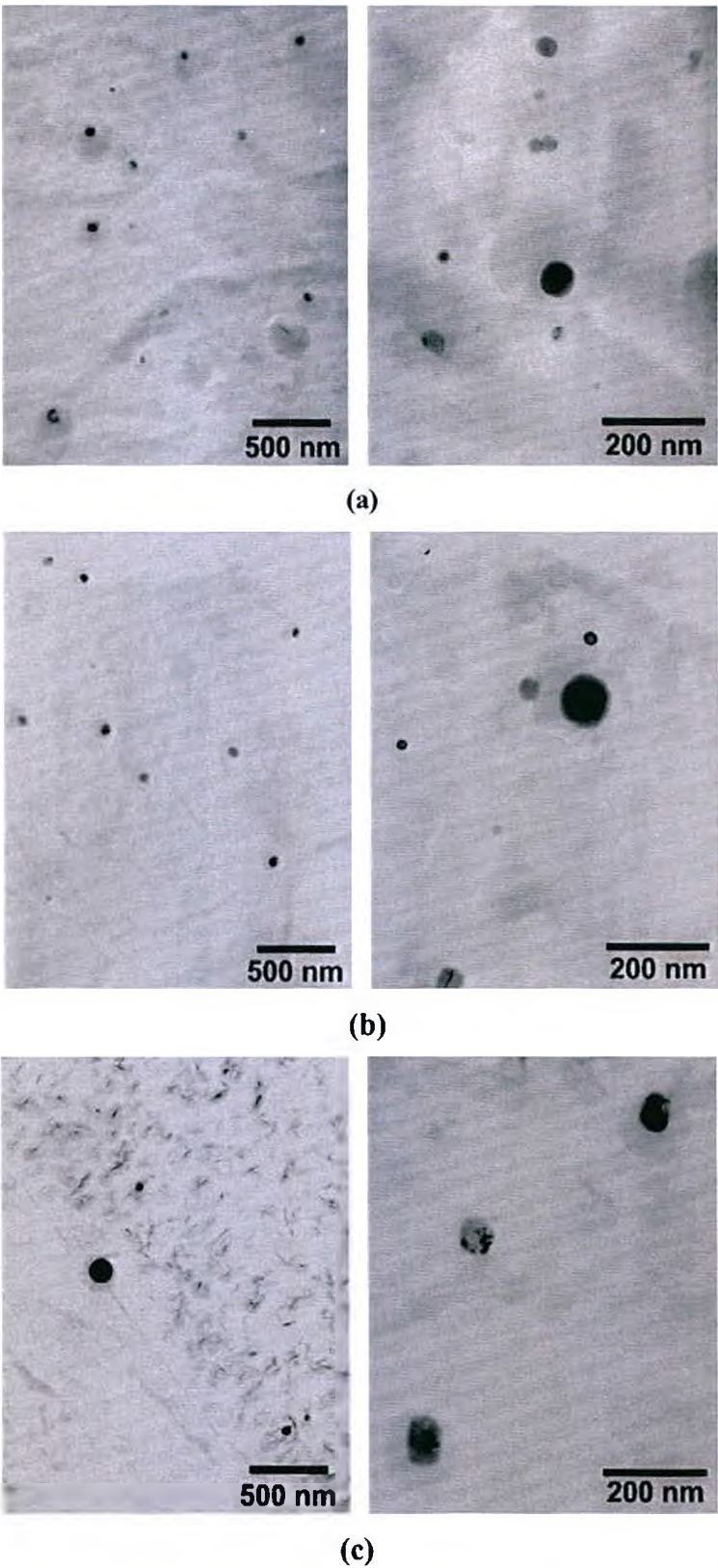
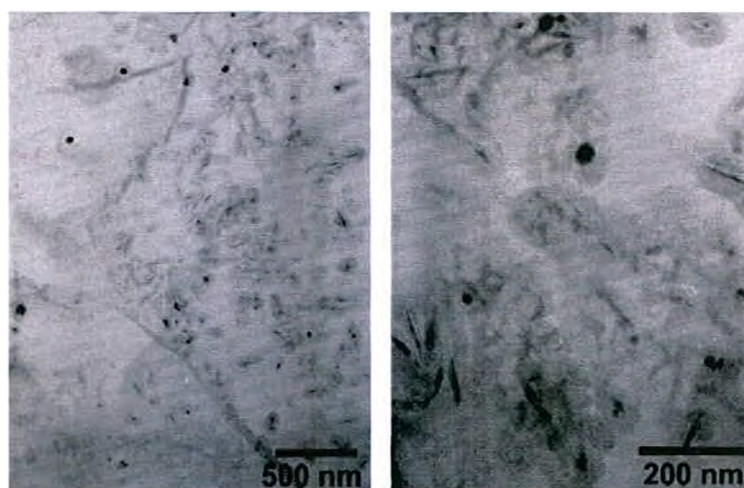
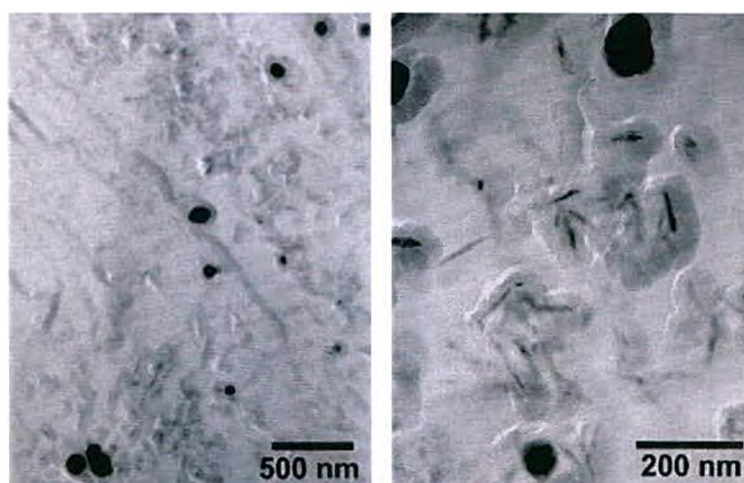


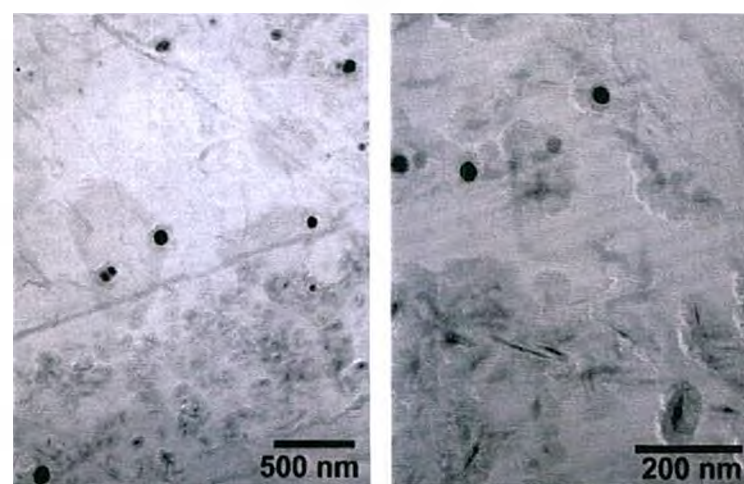
Figura 5.6. Micrografías MET de réplicas extractivas de los precipitados correspondientes a las muestras que fueron austenizadas a 1060 °C con una velocidad de calentamiento de 1 °C/s y tiempo de permanencia en austenita de 1 min. (a), 15 min. (b) y 30 min. (c).



(a)

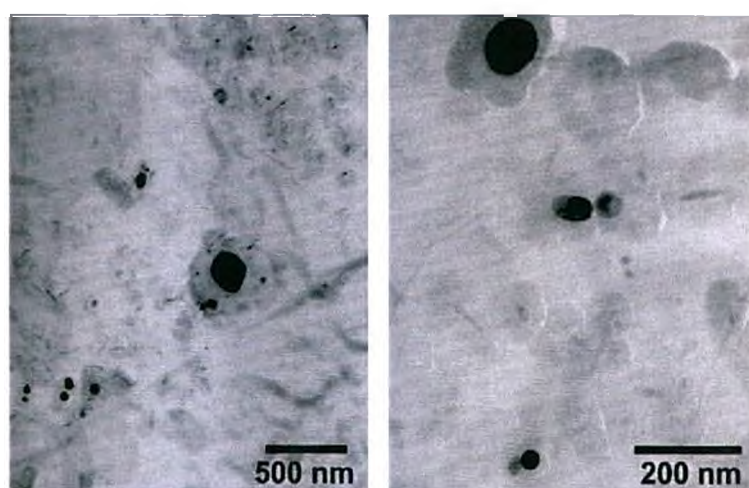


(b)

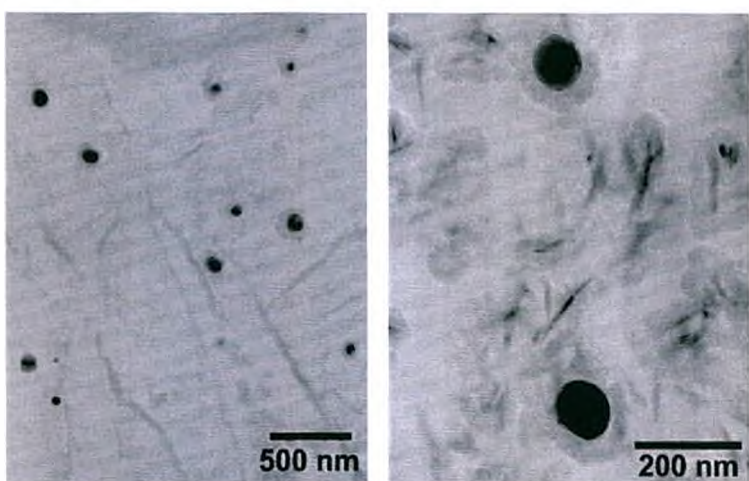


(c)

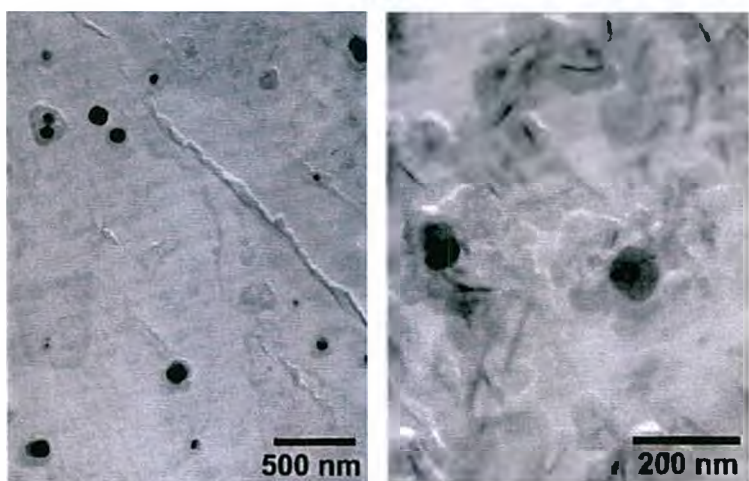
Figura 5.7. Micrografías MET de réplicas extractivas de los precipitados correspondientes a las muestras que fueron austenizadas a 1060 °C con una velocidad de calentamiento de 50 °C/s y tiempo de permanencia en austenita de 1 min. (a), 15 min. (b) y 30 min. (c).



(a)



(b)



(c)

Figura 5.8. Micrografías MET de réplicas extractivas de los precipitados correspondientes a las muestras que fueron austenizadas a 1080 °C con una velocidad de calentamiento de 50 °C/s y tiempo de permanencia en austenita de 1 min. (a), 15 min. (b) y 30 min. (c).

5.2.1 Fases de tipo MX

Si bien no se realizó un estudio de la evolución de las distintas clases de precipitados presentes en el estado de recepción durante la rampa de calentamiento y el posterior mantenimiento en austenita -trabajo que excedería largamente los objetivos de esta Tesis- se analizó mediante EDS la composición química de un conjunto de partículas en cada muestra y se analizaron los diagramas de difracción de electrones de un número reducido de las mismas. La Figura 5.9 muestra la composición química –sólo para los elementos metálicos- de las fases precipitadas de tipo MX luego de los ciclos térmicos efectuados a 1060 °C. Las mediciones de composición química indicarían que los precipitados ricos en Nb son largamente mayoritarios después de un mantenimiento en austenita de 1 minuto a 1060 °C para velocidades de calentamiento de 1 °C/s y 50 °C/s, a partir del estado metalúrgico de suministro. A su vez, existe un reducido grupo de precipitados ricos en V y otro de precipitados con contenidos de V y Ti moderadamente altos. Un comportamiento similar fue observado para las muestras calentadas a 1080 °C con una velocidad de calentamiento de 50 °C/s.

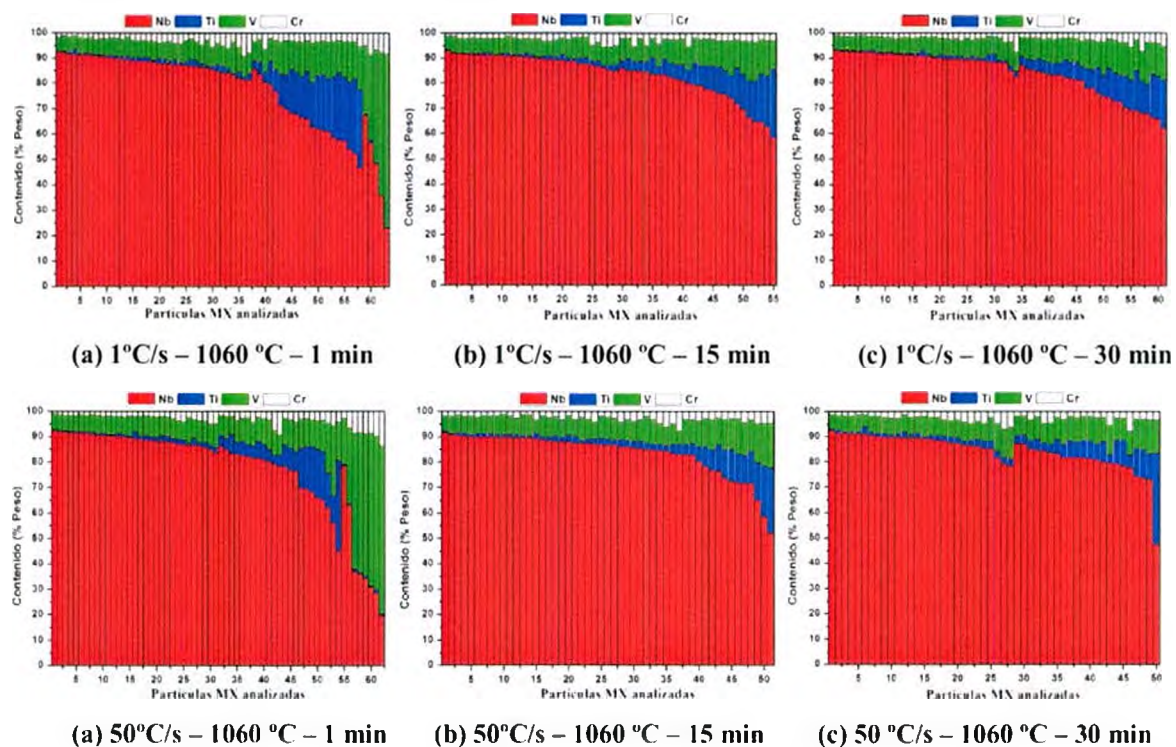


Figura 5.9: Composición química de las fases de tipo MX, expresada sólo para los elementos metálicos Nb-Ti-V-Cr y correspondientes a muestras del acero T91. Velocidad de calentamiento a la austenita: 1 °C/s y 50 °C/s, tiempo de mantenimiento en austenita a 1060 °C: 1 min, 15 min y 30 min, a partir del estado metalúrgico de suministro.

Después de un mantenimiento en austenita de 15 minutos, el elemento mayoritario presente en estas partículas fue el Nb en todos los casos, no detectándose la presencia de los otros dos grupos de precipitados observados para 1 minuto de tiempo de austenizado. Sobre la base de esta información se indexaron los diagramas de difracción de electrones teniendo en cuenta la estructura cristalina de los precipitados MX ricos en Nb (definidos en el Capítulo 3 como MX Tipo I). En la Figura 5.9 se muestra la imagen de campo claro de un precipitado esférico con su correspondiente diagrama de difracción de electrones.

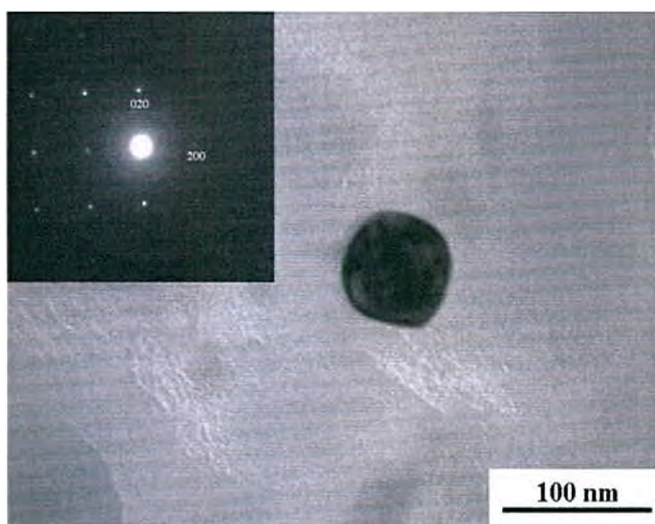


Figura 5.10: Imagen de campo claro de un precipitado MX rico en Nb con su correspondiente diagrama de difracción ($z = [001]$).

En la muestra austenizada a 1060 °C y 1080 °C con una velocidad de calentamiento de 50 °C/s y tiempo de permanencia en austenita de 1 min., se detectó la presencia de algunas partículas de carburos tipo $M_{23}C_6$, que no llegaron a disolverse por el corto tiempo de austenizado.

5.2.2 Distribución del tamaño de partícula y composición química de los precipitados MX

Las Figuras 5.11, 5.12 y 5.13 muestran los histogramas de la distribución de tamaño de los precipitados MX y la relación de su tamaño con la composición química de los elementos Nb-V-Ti-Cr, para las diferentes condiciones de austenización evaluadas. En la distribución de tamaño de los precipitados MX, el número de cuentas de partículas en cada clase ha sido normalizado dividiendo por el número de cuentas máximo. En algunos casos, la distribución de tamaños sugiere marcadamente un comportamiento bimodal, en vista de lo cual, se ajustaron *todos* los histogramas de distribuciones usando *dos* ecuaciones

lognormales. Bajo esta asunción, la tendencia observada indica que conforme se incrementa el tiempo de mantenimiento en austenita se produce una disminución de la frecuencia de cuentas de los precipitados pequeños (descrita por la primera curva lognormal), y un aumento de la frecuencia de cuentas de los precipitados grandes (descrita por la segunda curva lognormal) especialmente desde los 15 a 30 minutos de mantenimiento en austenita. A su vez, los tamaños medios de ambas poblaciones aumentan con el tiempo de austenizado. Esta tendencia parece ser más severa para la velocidad de calentamiento de 1 °C/s (Figura 5.11). Para un 1 minuto de mantenimiento en el campo austenítico, se observa la presencia de unos pocos precipitados con tenores significativos de V y tamaños mayores de 40 nm. que no están presentes para tiempos de mantenimiento mayores.

En la Tablas 5.1 (a) y (b) se muestran la composición química promedio –sólo para los elementos metálicos- de los precipitados MX ricos en Nb (con contenido mayor al 80 % Nb) y de los precipitados MX ricos en Nb con contenido de Ti mayor al 3 %, respectivamente. En esta última tabla no se pone de manifiesto la variabilidad de los tenores de Ti. que resultaron ser moderadamente altos en partículas mayores que 40 nm, como se muestra en las Figuras 5.11, 5.12 y 5.13.

La composición química de los precipitados MX ricos en Nb se empobreció en V durante el mantenimiento en austenita, con respecto al contenido de V determinado para los MX tipo I del material de suministro (Tabla 5.1 (a)).

	MX ricos en Nb				
Condición	% Nb	% V	% Ti	% Cr	Nb/V
Suministro (MX Tipo I)	81,5 ± 1,2	12,7 ± 1,1		5,8 ± 0,4	7,7 ± 0,8
Austenizado 1 °C/s – 1060 °C					
1 minuto	88,0 ± 0,5	7,2 ± 0,2	1,4 ± 0,1	3,4 ± 0,3	12,7 ± 0,4
15 minutos	89,7 ± 0,4	6,6 ± 0,2	1,2 ± 0,1	2,6 ± 0,2	13,9 ± 0,4
30 minutos	90,3 ± 0,4	6,5 ± 0,2	1,1 ± 0,1	2,1 ± 0,2	14,2 ± 0,4
Austenizado 50 °C/s – 1060 °C					
1 minuto	89,0 ± 0,4	7,2 ± 0,2	1,3 ± 0,1	2,4 ± 0,2	12,5 ± 0,3
15 minutos	88,1 ± 0,3	7,6 ± 0,2	1,7 ± 0,1	2,6 ± 0,2	11,8 ± 0,3
30 minutos	88,1 ± 0,7	7,3 ± 0,3	1,8 ± 0,1	2,9 ± 0,3	12,7 ± 0,5
Austenizado 50 °C/s – 1080 °C					
1 minuto	88,2 ± 0,4	7,3 ± 0,4	1,5 ± 0,1	3,0 ± 0,2	12,9 ± 0,7
15 minutos	89,1 ± 0,4	7,2 ± 0,2	1,4 ± 0,1	2,3 ± 0,2	12,9 ± 0,5
30 minutos	89,1 ± 0,5	6,9 ± 0,3	1,5 ± 0,1	2,5 ± 0,2	13,8 ± 0,6

Tabla 5.1. (a). Composición química de los precipitados MX ricos en Nb, con contenido mayor al 80 % Nb, en el material de suministro y en las condiciones de austenizado evaluadas.

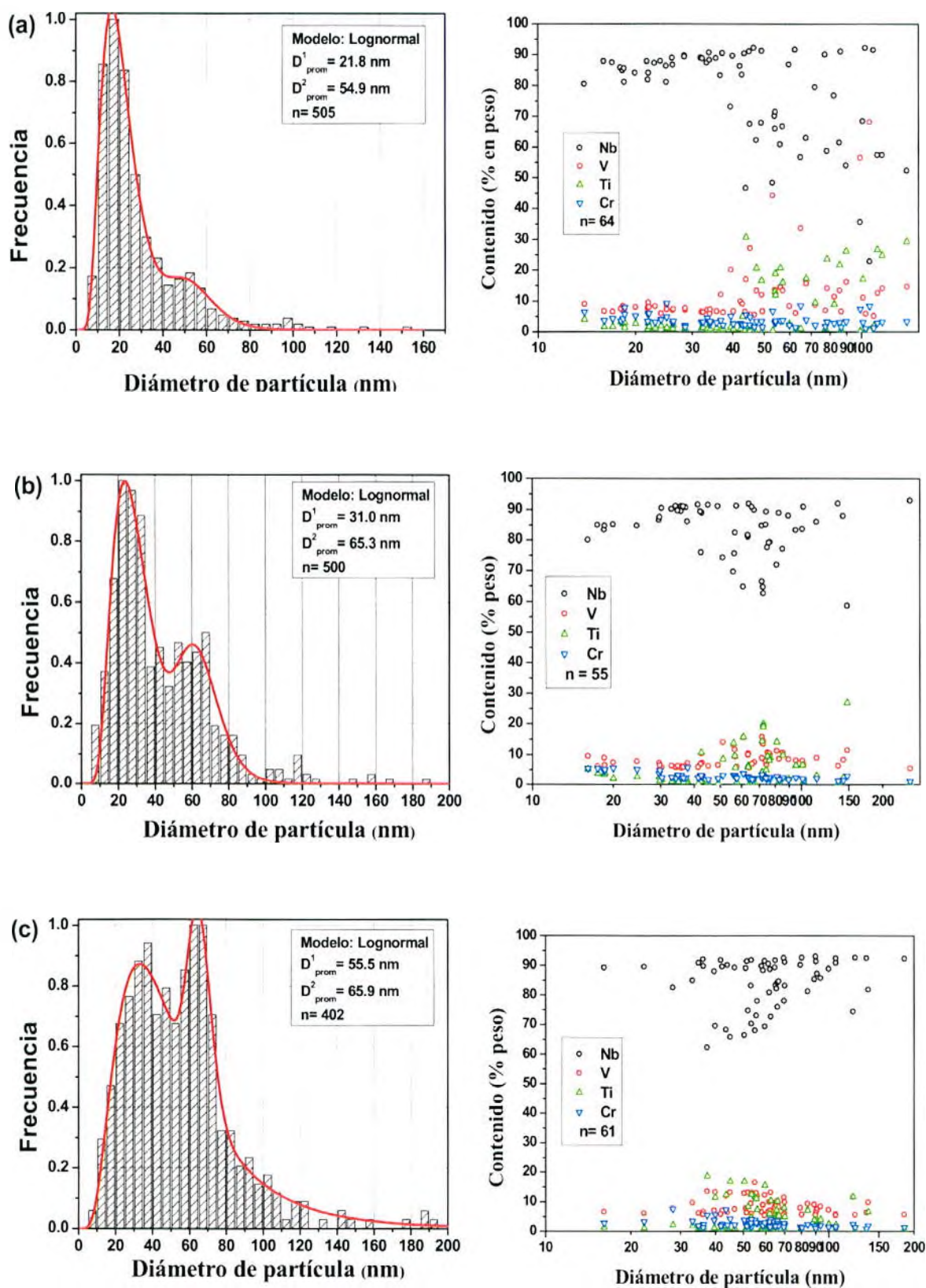


Figura 5.11. Distribuciones de tamaño de los precipitados MX y relaciones entre el tamaño de los precipitados y el contenido de Nb, V, Ti y Cr correspondientes a las muestras que fueron austenizadas a 1060 °C con una velocidad de calentamiento de 1 °C/s y tiempo de permanencia en austenita de 1 min. (a), 15 min. (b) y 30 min. (c).

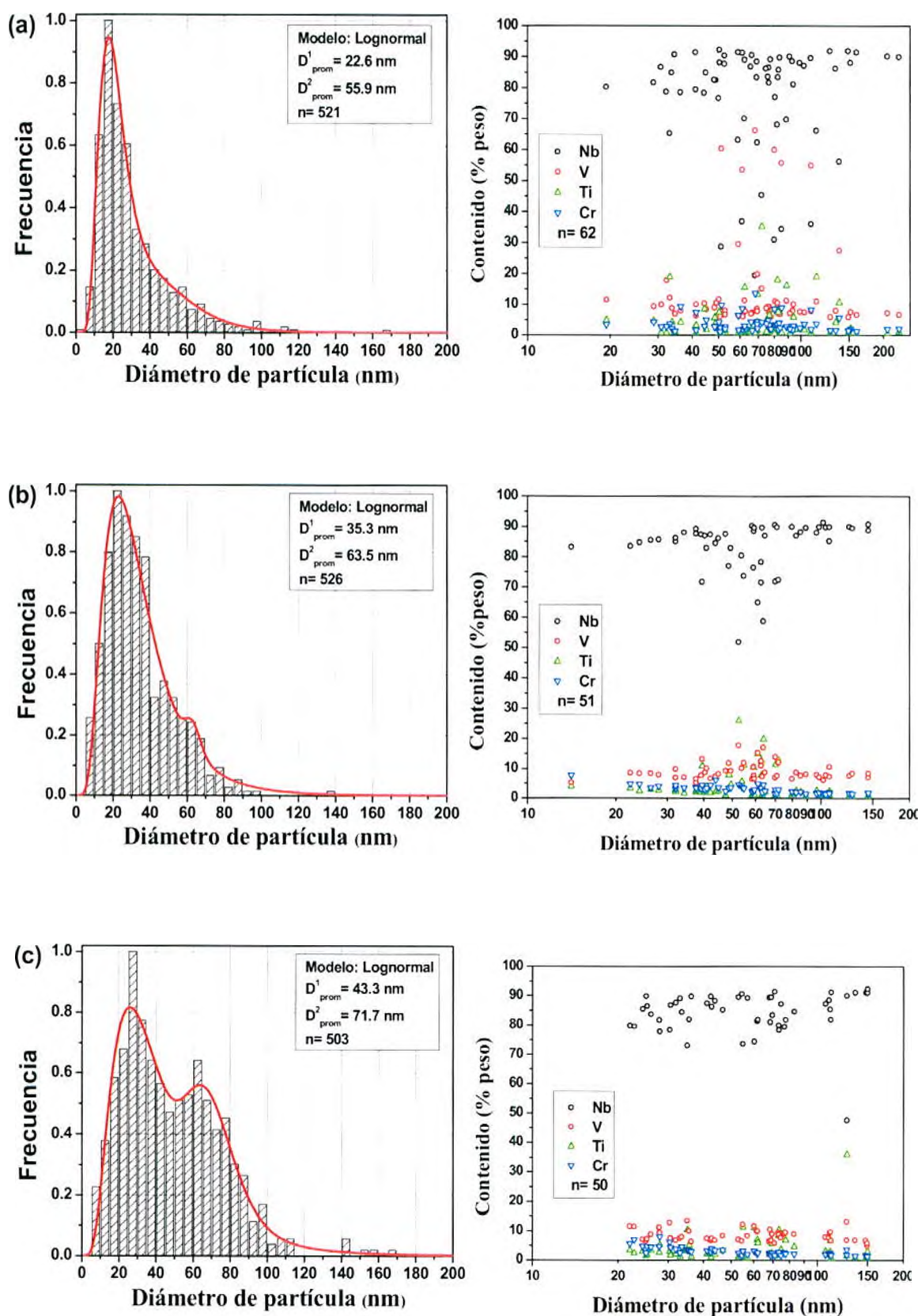
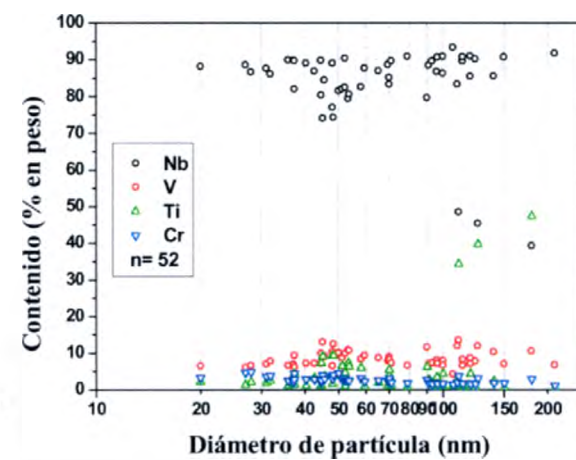
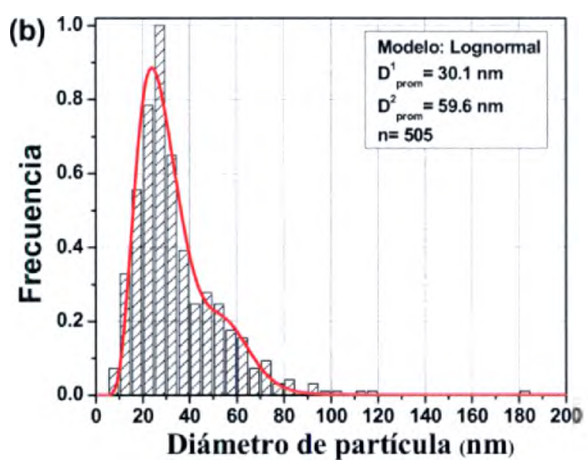
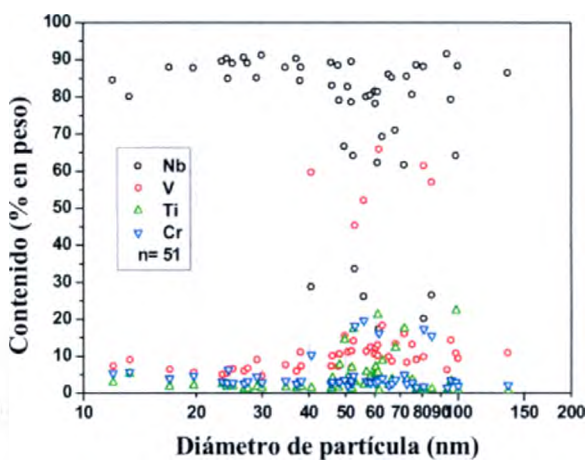
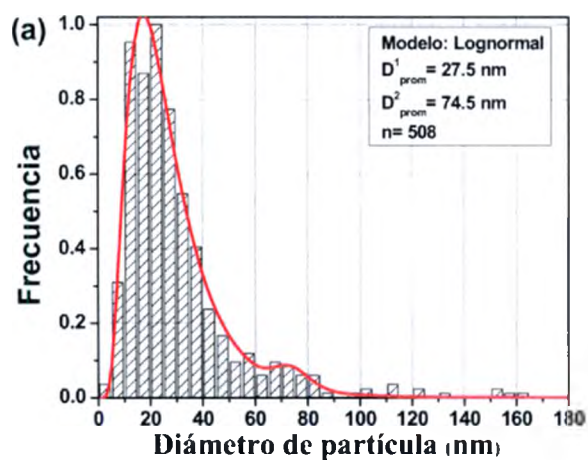


Figura 5.12. Distribuciones de tamaño de los precipitados MX y relaciones entre el tamaño de los precipitados y el contenido de Nb, V, Ti y Cr correspondientes a las muestras que fueron austenizadas a 1060 °C con una velocidad de calentamiento de 50 °C/s y tiempo de permanencia en austenita de 1 min. (a), 15 min. (b) y 30 min. (c).



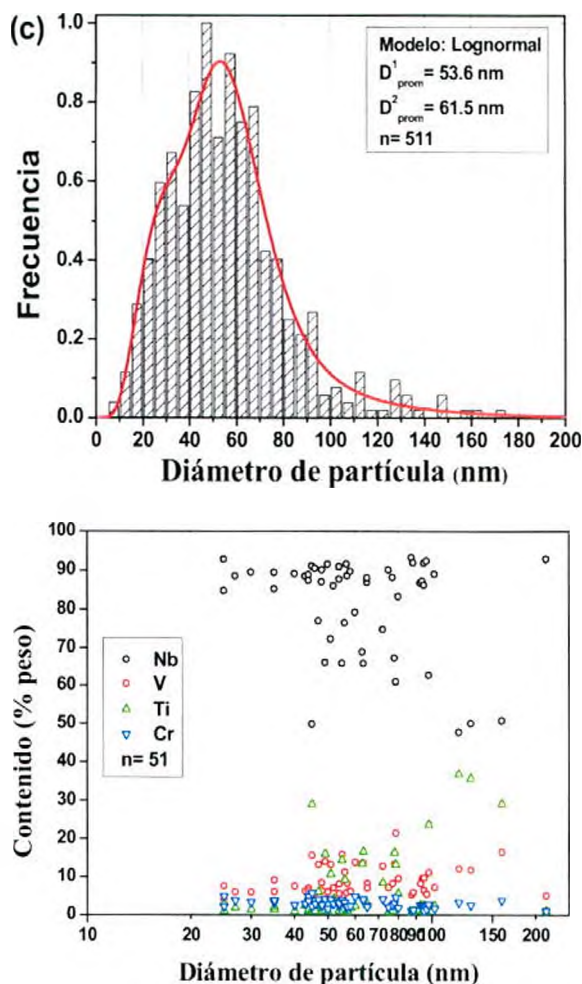


Figura 5.13. Distribuciones de tamaño de los precipitados MX y relaciones entre el tamaño de los precipitados y el contenido de Nb, V, Ti y Cr correspondientes a las muestras que fueron austenizadas a 1080 °C con una velocidad de calentamiento de 50 °C/s y tiempo de permanencia en austenita de 1 min. (a), 15 min. (b) y 30 min. (c).

	MX ricos en Nb+Ti				
Condición	% Nb	% V	% Ti	% Cr	Nb/V
Austenizado 1 °C/s – 1060 °C					
1 minuto	67,2 ± 2,2	12,5 ± 0,5	16,8 ± 1,7	3,4 ± 0,2	5,8 ± 0,5
15 minutos	78,8 ± 1,3	10,2 ± 0,5	8,0 ± 0,8	3,0 ± 0,2	8,3 ± 0,5
30 minutos	76,6 ± 1,4	11,0 ± 0,4	9,1 ± 0,8	3,2 ± 0,2	7,4 ± 0,4
Austenizado 50 °C/s – 1060 °C					
1 minuto	76,3 ± 2,1	10,1 ± 0,4	9,9 ± 1,7	3,6 ± 0,4	7,8 ± 0,4
15 minutos	77,3 ± 1,3	10,7 ± 0,6	8,2 ± 1,0	3,7 ± 0,4	7,8 ± 0,8
30 minutos	79,5 ± 1,7	9,7 ± 0,3	7,7 ± 1,5	3,2 ± 0,3	8,5 ± 0,4
Austenizado 50 °C/s – 1080 °C					
1 minuto	77,0 ± 1,7	11,4 ± 0,4	8,3 ± 1,4	3,2 ± 0,2	7,0 ± 0,4
15 minutos	76,7 ± 2,9	9,8 ± 0,4	10,4 ± 2,7	3,0 ± 0,2	8,1 ± 0,5
30 minutos	69,9 ± 2,9	11,9 ± 0,6	14,7 ± 2,7	3,5 ± 0,2	6,3 ± 0,7

Tabla 5.1. (b). Composición química de los precipitados MX ricos en Nb, con contenido de Ti mayor al 3 %, para las condiciones de austenizado evaluadas.

5.2.3 Fases de tipo M_3C

Otra fase precipitada que fue observada sistemáticamente mediante MEB y MET-EDS en todas las réplicas de carbono examinadas fue la anteriormente asociada a una morfología de tipo aguja y con una composición química similar a la de las fases de tipo M_3C . En las condiciones experimentales accesibles durante la realización de este trabajo, no fue posible identificar la estructura cristalina de estos precipitados, por lo que se asume que muy probablemente se trate de carburos M_3C . De acuerdo a la literatura sobre aceros 9% Cr, este carburo no es estable a las temperaturas de austenización ensayadas, lo cual significa que su precipitación probablemente ocurra durante el enfriamiento mediante un proceso de autorevenido, aún a la alta velocidad de enfriamiento usada en este trabajo (50 °C/s). La Figura 5.14 muestra micrografías y el espectro EDS de los precipitados de esta fase. No se observó una relación entre la precipitación de las partículas MX y la precipitación de los carburos M_3C , como ha sido propuesto en la referencia [6]. Por el contrario, se observaron zonas con presencia de precipitados MX y ausencia de precipitados M_3C (ver Figura 5.6). En cambio, se observó que estos precipitados se encuentran principalmente en listones gruesos (o paquetes de listones gruesos) de martensita (Figura 5.14 (a)); una observación similar ha sido informada en la referencia [7] para un acero P92.

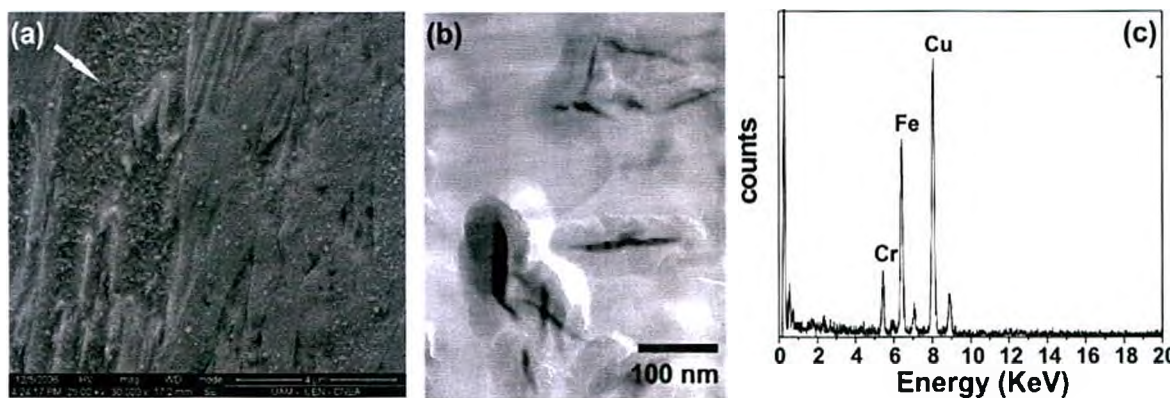


Figura 5.14. Micrografía MEB (a), micrografía MET (b) y espectro EDS (c) del precipitado M_3C . La precipitación de estas partículas se observa dentro de los listones gruesos (o paquetes de listones gruesos) de martensita (a).

5.3. Cálculo de la fracción en volumen de los precipitados.

Tal como se discutirá más adelante, los precipitados MX ricos en Nb son los que cumplen el papel de anclaje de los límites de grano de austenita durante el mantenimiento en el campo austenítico, por lo tanto, la distribución de tamaño y la fracción en volumen de dichos precipitados son parámetros importantes en el análisis del crecimiento de grano austenítico. La estimación de la fracción en volumen del precipitado rico en Nb se realizó de manera teórica, asumiendo una estequiometría 1:1 y despreciando la posible solubilidad del N en la fase NbX, esto es, se asumió una fórmula de tipo NbC. La ecuación para la fracción en volumen es:

$$f_{NbC}^V = \frac{V_{NbC}}{V_T} \quad (1)$$

donde V_{NbC} y V_T son los volúmenes del NbC y total. A su vez, el volumen “V” de una determinada masa “m” de un material puede ser calculado como:

$$V = \frac{m \cdot N_a \cdot V_u}{N_u \cdot A_u}$$

donde, N_a es el número de Avogadro ($6,023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$), V_u es el volumen de una celda unitaria ($4,4082 \text{ Å})^3 \text{ cm}^3$ para el NbC (ver Capítulo 3), N_u es el número de átomos por celda unitaria del material (4 “moléculas” de NbC por celda unitaria para el NbC)y A_u es el peso atómico o “molecular”, según corresponda, del material (104,8174 para el NbC). Sustituyendo los valores numéricos apropiados en la ecuación anterior, obtenemos:

$$V_{NbC} = 0,123 m_{NbC} \frac{\text{cm}^3}{\text{g}} \quad (2)$$

Por otro lado

$$m_{NbC} = m_{Nb}^p + m_C^p = 1.1293 m_{Nb}^p$$

Dividiendo por la masa total de la aleación (m_T)

$$\frac{m_{NbC}}{m_T} = 1.1293 \frac{m_{Nb}^p}{m_T}$$

Multiplicando y dividiendo el segundo término por m_{NbC}

$$\frac{m_{NbC}}{m_T} = 1.1293 \frac{m_{Nb}^p}{m_{NbC}} \frac{m_{NbC}}{m_T}$$

Como $\frac{m_{NbC}}{m_T} = f_{NbC}$ y $\frac{m_{Nb}^p}{m_{NbC}} = f_{Nb}^p$ donde esta última es la fracción de Nb en el precipitado resulta

$$f_{NbC} = 1.1293 f_{Nb}^p f_{NbC}$$

Luego,

$$0.8855 = f_{Nb}^p$$

Por otro lado, la masa total de Nb es la suma de la masa de Nb en los precipitados más el Nb presente en la austenita

$$m_{Nb}^T = m_{Nb}^p + m_{Nb}^{austenita}$$

Dividiendo por la masa total

$$\begin{aligned} \frac{m_{Nb}^T}{m_T} &= \frac{m_{Nb}^p}{m_T} + \frac{m_{Nb}^{austenita}}{m_T} \\ \Rightarrow \frac{m_{Nb}^T}{m_T} &= \frac{m_{Nb}^p}{m_{NbC}} \frac{m_{NbC}}{m_T} + \frac{m_{Nb}^{austenita}}{m_T} \\ \Rightarrow f_{Nb}^T &= f_{Nb}^p f_{NbC} + f_{Nb}^{austenita} \end{aligned} \quad (3)$$

Para calcular la fracción de Nb en la austenita se seleccionó la ecuación del producto de solubilidad del NbC en la austenita dada por Tamura y col. [8] para aceros ferríticos con alto contenido de Cr:

$$\log([Nb][C]) = -\frac{6661}{T} + 2,54$$

donde, [Nb] y [C] corresponden respectivamente al Nb y C disuelto en la austenita en % en peso, y T es la temperatura absoluta en K. Esta ecuación es válida en el rango de temperaturas desde 950 a 1200 °C. En este cálculo, se supone que el carbono disuelto coincide con el contenido total de C de la aleación [8]. Los valores que se obtienen son:

$$[Nb] (1060 \text{ } ^\circ\text{C}) = 0.03174 \Rightarrow f_{Nb}^{austenita}(1060 \text{ } ^\circ\text{C}) = 0.0003174$$

$$[Nb] (1080 \text{ } ^\circ\text{C}) = 0.03762 \Rightarrow f_{Nb}^{austenita}(1080 \text{ } ^\circ\text{C}) = 0.0003762$$

De la ecuación 3 se obtiene

$$\frac{f_{Nb}^T - f_{Nb}^{austenita}}{f_{Nb}^p} = f_{NbC}$$

Como la fracción de Nb total es 0,0007 y la fracción de Nb en los precipitados es 0,8855, los valores que se obtienen para la fracción másica de precipitados en la matriz son:

$$f_{NbC} (1060 \text{ } ^\circ\text{C}) = 4,32 \times 10^{-4}$$

$$f_{NbC} (1080 \text{ } ^\circ\text{C}) = 3,66 \times 10^{-4}$$

Reemplazando con la (cc. 2) en la (cc. 1)

$$f_{NbC}^V = \frac{0.123 \, m_{NbC} \, \text{cm}^3}{V_T \, \text{g}}$$

Multiplicando y dividiendo por la masa total de la aleación

$$\Rightarrow f_{NbC}^V = 0.123 \, \frac{m_{NbC}}{m_T} \, \frac{m_T \, \text{cm}^3}{V_T \, \text{g}}$$

$$\Rightarrow f_{NbC}^V = 0.123 \, f_{NbC} \, \delta$$

donde δ es la densidad de la aleación (que se consideró igual a $7,8 \, \text{g/cm}^3$). Los valores que se obtienen para la fracción en volumen de los precipitados son:

$$f_{NbC}^V (1060 \, ^\circ\text{C}) = 4.14 \times 10^{-4}$$

$$f_{NbC}^V (1080 \, ^\circ\text{C}) = 3.51 \times 10^{-4}$$

Los resultados de estos cálculos se resumen en la Tabla 5.2. Debe entenderse que el cálculo de estas fracciones se refiere a la situación de equilibrio termodinámico.

Temperatura (°C)	Fracción de Nb en solución en austenita,	Fracción másica del NbC,	Fracción en volumen del NbC
1060	0.03174	0.000432	4.14×10^{-4}
1080	0.03762	0.00366	3.51×10^{-4}

Tabla 5.2. Resultados del cálculo del contenido de Nb en solución, contenido de Nb como precipitado, y fracción en volumen de NbC para las temperaturas de 1060 y 1080 °C.

5.4. Curvas dilatométricas

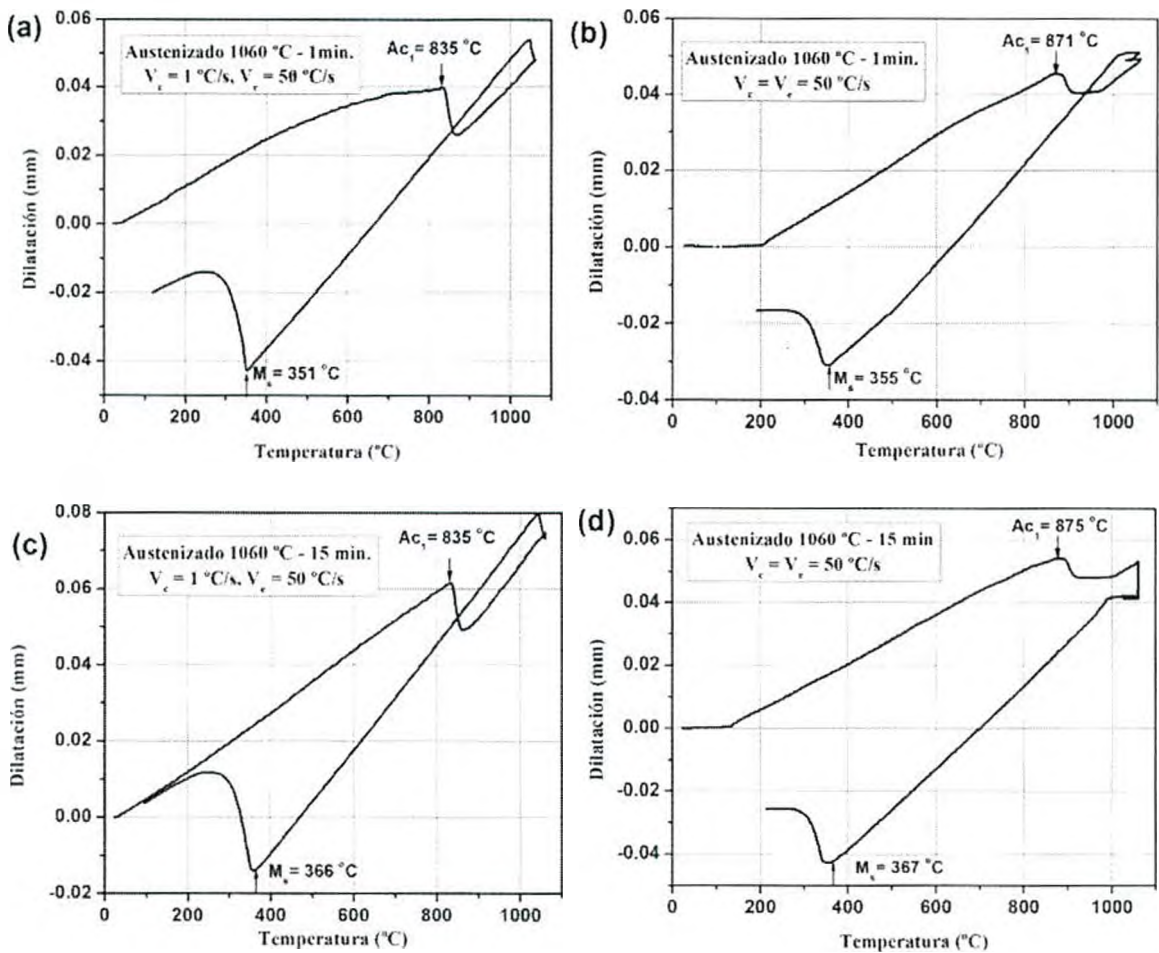
La Figuras 5.15 y 5.16 muestran los cambios en el diámetro de las probetas registrados por el cabezal dilatométrico durante los diferentes ciclos de austenizado evaluados. Los valores de la temperatura de inicio de la transformación a austenita (A_s) durante el calentamiento y de inicio de la transformación a martensita durante el enfriamiento (M_s) (ambas magnitudes fueron medidas en los puntos en que la curva dilatométrica comienza a apartarse de la porción lineal que antecede a la transformación en uno y otro caso respectivamente) se muestran también en estas figuras y se resumen en la Tabla 5.3.

V_C (°C/s)	T_A (°C)	t_A (min)	A_s (°C)	M_s (°C)
1	1060	1	835	351
		15	835	366
		30	835	399
50	1060	1	871	355

		15	875	367
		30	876	400
50	1080	1	885	360
		15	878	385
		30	871	400

Tabla 5.3. Valores de la temperatura de inicio de la transformación a austenita (A_s) y de inicio de la transformación a martensita (M_s) para los diferentes ciclos térmicos evaluados. (V_c , velocidad de calentamiento al campo austenítico; T_A , temperatura de austenización; y t_A , tiempo de mantenimiento en austenita).

Durante el calentamiento hasta 1060 °C, el comienzo de la contracción producto de la transformación a austenita se observó alrededor de 835 °C para una velocidad de calentamiento de 1 °C/s. En el caso de las muestras que fueron calentadas a 50 °C/s, se observó una variación en esta temperatura de transformación; un valor promedio de estas mediciones fue de 874 °C. En las muestras calentadas a 50 °C/s hasta una temperatura de 1080 °C, la temperatura A_s promedio fue de 878 °C: a mayor velocidad de calentamiento, mayor valor de A_s .



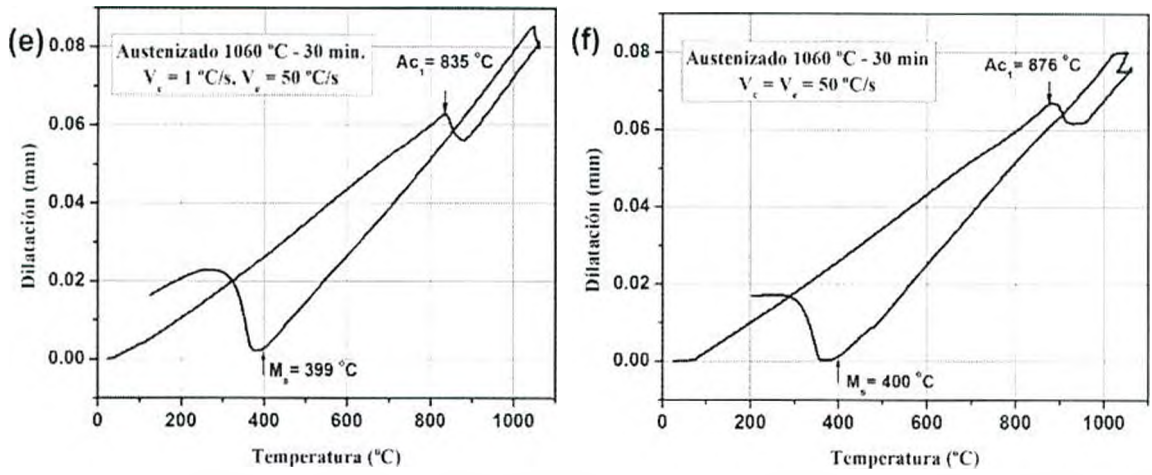
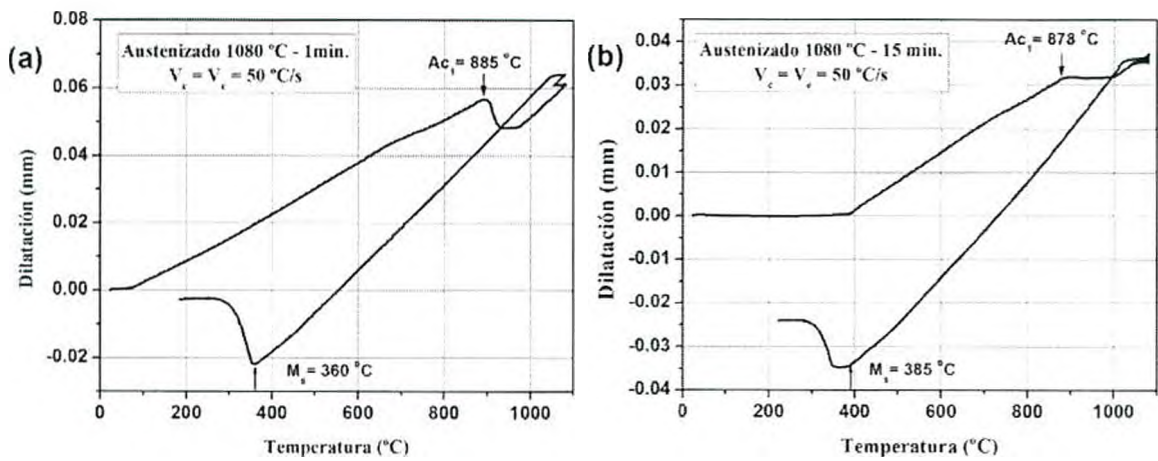


Figura 5.15. Mediciones de cambio de diámetro registradas durante los diferentes ciclos térmicos evaluados: 1°C/s – 1060 °C, (a) 1 min., (c) 15 min., y (e) 30 min.; 50°C/s – 1060 °C, (b) 1 min., (d) 15 min., y (f) 30 min.



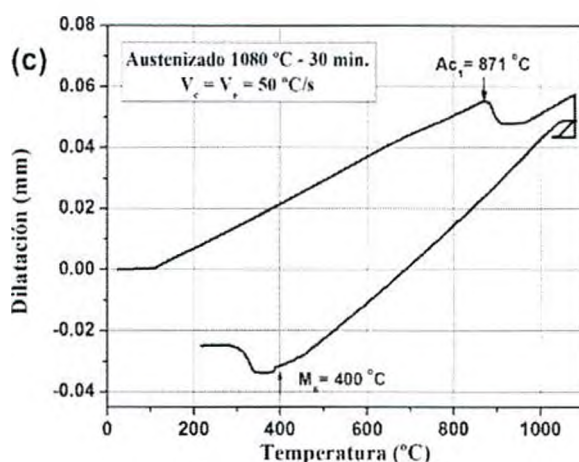


Figura 5.16. Mediciones de cambio de diámetro registradas durante los diferentes ciclos térmicos evaluados: 50 °C/s – 1080 °C, (a) 1 min., (b) 15 min., y (c) 30 min.

5.5 Discusión

Las consideraciones anotadas en la Sección 1.2.3 del Capítulo 1 (revisión bibliográfica) apuntan a remarcar la importancia del control del tamaño de grano austenítico durante el proceso de austenización de los aceros martensíticos; dicho control tiene un impacto directo sobre las propiedades mecánicas finales del material.

El crecimiento de grano austenítico en presencia de partículas de segunda fase, que ejercen una fuerza de anclaje sobre los límites de grano y limitan por lo tanto el crecimiento, es un fenómeno complejo que ha derivado en múltiples investigaciones (por ejemplo, [3,4,9,10]). Así, un desequilibrio en la composición química del acero o en el tratamiento térmico impartido durante el austenizado pueden ocasionar resultados contrarios a los esperados en cuanto a la distribución de tamaño de grano austenítico, con el consiguiente deterioro drástico en las propiedades mecánicas.

En los ensayos realizados en la máquina de Gleeble se muestran condiciones de austenización de laboratorio bajo las cuales se desarrolló un crecimiento de grano anormal a temperaturas tan bajas como 1060 °C – usual en la práctica industrial – en el acero ASTM A213 grado T91. Este crecimiento de grano anormal está probablemente relacionado con la evolución de los precipitados MX durante el tratamiento de austenización. Para su discusión usaremos el modelo desarrollado por Gladman [11] y modificado por Elst y col. [12]. Además, asumiremos que la velocidad de enfriamiento aplicada (50 °C/s) es suficientemente alta como para prevenir la precipitación de partículas MX durante el templeado, es decir, el estado de precipitación observado a temperatura

ambiente para los precipitados MX corresponde al producido a alta temperatura en todos los casos.

5.5.1 Evolución de los precipitados durante la austenización

5.5.1.1 Precipitados de tipo MX: composición química

Los resultados mostrados hasta aquí indicarían que la población mayoritaria de precipitados de segunda fase encontrados en el material austenizado y templado corresponde a partículas de tipo MX ricas en Nb. También se observaron algunos precipitados $M_{23}C_6$ que no terminaron de disolverse. Una comparación de estos resultados con el material de inicio mostraría que los precipitados $M_{23}C_6$ y MX tipo II se disuelven durante el austenizado, con una velocidad suficientemente rápida para no ser observados a los 15 minutos de mantenimiento en austenita. Además, los mismos resultados sugieren que los precipitados MX tipo III no son estables a las temperaturas de austenización evaluadas, dado que no fueron observados en ningún caso. Es también importante notar que:

- i. el promedio de la razón Nb/V en los precipitados MX ricos en Nb, para 1 minuto de tiempo de permanencia en el campo austenítico, se incrementó considerablemente con respecto al determinado para los MX tipo I del material de suministro; asimismo, esta relación varió ligeramente durante la permanencia a las temperaturas de 1060 °C y 1080 °C (Tabla 5.1.(a)).
- ii. los precipitados MX ricos en Nb, pero con contenidos considerables de Ti (mayor al 3 % Ti) presentan en su composición química un mayor contenido de V respecto a los precipitados MX ricos en Nb con cantidades mínimas de Ti (Tabla 5.1. (a) y (b)).

La presencia de precipitados MX ricos en Nb como única fase estable en austenita a las temperaturas evaluadas, está en acuerdo con lo referido por diferentes investigadores [13,14,15,16,17], aunque, como se mencionó en la sección 4.7 del Capítulo 4, existen algunos resultados controversiales al respecto cuando se aplican tiempos cortos de permanencia en tratamientos de normalizado.

5.5.1.2 Precipitados de tipo MX: tamaño y fracción en volumen

Tamura y *col.* han estudiado el comportamiento de la precipitación de las fases NbC, VN y TaC durante la austenización en diferentes aceros martensíticos, partiendo del estado martensítico (enfriado al aire) después de un tratamiento de solubilización. Estos autores concluyeron que la precipitación de las partículas de segunda fase se completa después de alrededor de 30 minutos de mantenimiento en austenita [18,19]. La precipitación sería promovida por una transformación rápida $\alpha \rightarrow \gamma$, debido a que la transformación proporciona sitios de nucleación heredados de la martensita [18]. En nuestro caso, estas observaciones operarían a favor de la obtención de una alta fracción en volumen de partículas MX ricas en Nb (con respecto a la fracción de equilibrio) en un corto tiempo, especialmente a la velocidad de calentamiento de 50 °C/s. Además, existen precipitados MX ricos en Nb en el material de inicio, que podrían actuar como centros de nucleación.

Sin embargo, la cinética de precipitación de las partículas MX ricas en Nb podría también depender de la disponibilidad de Nb y de C (y/o N) en solución sólida; que a su vez está controlada por la disolución de los carburos $M_{23}C_6$ y por la liberación hacia la matriz del Nb que se encuentra en los precipitados MX tipo II y MX tipo III. La disponibilidad Nb, C y N sería entonces un factor limitante para la obtención rápida de una fracción importante de precipitados de tipo NbC en austenita, tanto más si se considera que la alta velocidad de calentamiento producirá un fenómeno de disolución diferida de los carburos presentes en la condición de suministro, que ya se ha mencionado para el caso de los carburos $M_{23}C_6$ en el Capítulo 4 de esta Tesis. Así, debe preverse un estudio detallado de la evolución de la fracción en volumen de cada familia de precipitados de segunda fase durante la rampa de calentamiento y estadios iniciales del mantenimiento en austenita.

Las Figuras 5.11, 5.12 y 5.13 muestran las distribuciones de tamaño de los precipitados MX ajustadas mediante dos funciones lognormales. Este ajuste permite proponer la existencia de dos poblaciones, esto es, precipitados “finos” y “gruesos”. Tal como se analizará en detalle en la siguiente sección, esta clasificación (o, en otras palabras, la existencia de una distribución de tamaño de partículas precipitadas, gruesamente expresada en dos clases) modifica las fuerzas de anclaje que operan para inhibir el crecimiento del grano austenítico. La modificación de la forma del histograma de distribución de tamaño de partícula en función del tiempo, que se advierte claramente en las Figuras mencionadas, implica el cambio de la frecuencia relativa de cada clase de

tamaños: dicho cambio puede deberse a la “transferencia” de precipitados entre clases (por disolución parcial o crecimiento), a la nucleación de nuevos precipitados o a la disolución total de los mismos. La determinación precisa de los mecanismos responsables de la evolución de la distribución de tamaño de partícula a alta temperatura excede los objetivos de la presente Tesis y queda propuesta como línea de trabajo futuro.

5.5.1.3 Presencia de precipitados de tipo M_3C

Además de los precipitados MX ricos en Nb, en todas las muestras evaluadas se observó la presencia de precipitados ricos en Fe con una composición química que puede asignarse a la fase M_3C . Según Aborn [20] la alta temperatura M_s que presentan los aceros martensíticos de bajo carbono hace inevitable un revenido durante el temple. Esta forma de revenido es denominada autorevenido. Similarmente a nuestras observaciones, Aborn refirió la presencia de estos precipitados en ciertas placas de martensita dando una apariencia moteada (ver Figura 5.14). Otros investigadores también informaron su presencia en aceros martensíticos de alto Cr [6,16,21].

5.5.2 Tamaño de los precipitados y tamaño de grano de la austenita

5.5.2.1 Modelo de Gladman

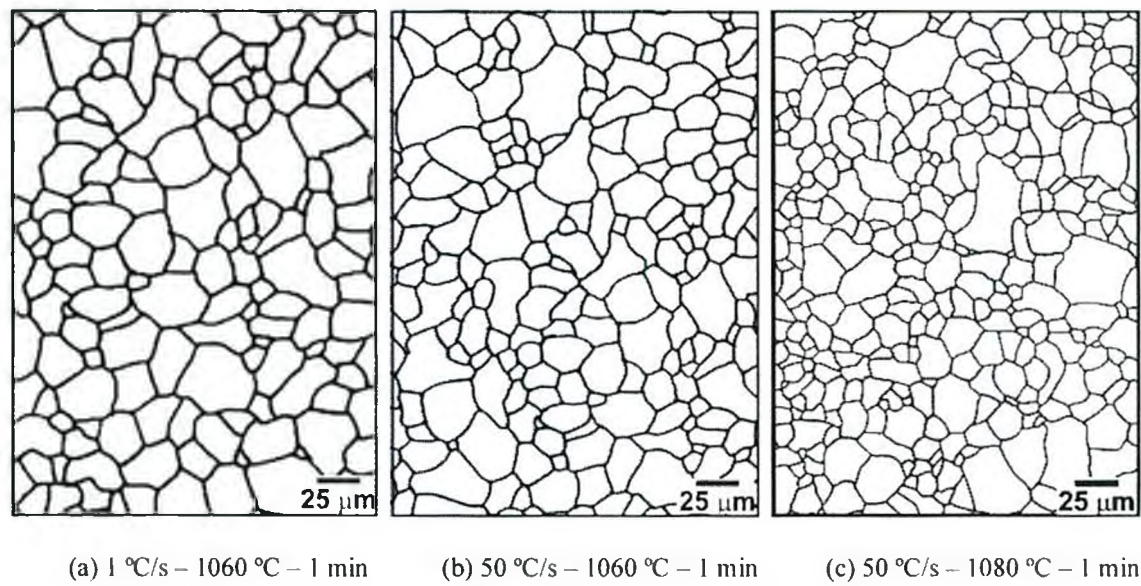
Tal como se presentó en la revisión bibliográfica (Capítulo 1, Sección 1.3) un modelo clásico, que asume como condición para el crecimiento de grano anormal la existencia de una “ventaja” de tamaño, es el propuesto por Gladman [11]. Este modelo ha sido usado en diversos trabajos de investigación en donde se observó crecimiento de grano anormal (por ejemplo, [9], [22]), como también ha servido de base para nuevos modelos [12]. La ecuación de Gladman para la inhibición del crecimiento de grano en presencia de partículas de segunda fase viene dada por [5]:

$$r_{cr} = \frac{6R_0f}{\pi} \left[\frac{3}{2} - \frac{2}{Z} \right]^{-1} \tag{4}$$

donde r_{cr} es el radio crítico del precipitado para el desanclaje del grano, R_0 es el tamaño de grano de la matriz, f es la fracción en volumen de los precipitados y Z es la “ventaja de tamaño” (R_{an}/R_0 ; R_{an} es el radio del grano “candidato” a crecer anormalmente).

La Figura 5.17 muestra la evolución del tamaño de grano de austenita previa con el tiempo de permanencia en austenita, para las diferentes condiciones evaluadas. Los esquemas mostrados en esta figura corresponden a los elaborados para la evaluación de la distribución de tamaño de grano austenítico y fueron delineados a partir de las fotomicrografías de las distintas muestra evaluadas.

La Tabla 5.4 muestra los valores de radio crítico deducidos a partir de la ecuación de Gladman (4) poniendo $Z=2$ y considerando una fracción en volumen de precipitados en equilibrio desde el inicio de la austenización, es decir, obtenida a partir del cálculo presentado en la sección 5.4. La misma Tabla muestra los radios promedio de los precipitados “finos” y “gruesos” obtenidos a partir de las distribuciones de tamaño de los precipitados, para las diferentes condiciones evaluadas. En vista de las asunciones realizadas, se trata de una primera aproximación al radio crítico, que puede compararse con los valores medios experimentales obtenidos para los precipitados “finos” y “gruesos” en cada caso. En esta aproximación, los precipitados que ejercerían efectivamente la acción de anclaje pertenecen, mayoritariamente, a la población descrita por la primer curva lognormal, esto es, a la población de precipitados “finos”, pues sólo éstos tienen tamaños iguales o menores que el radio crítico en cada condición de austenización evaluada.



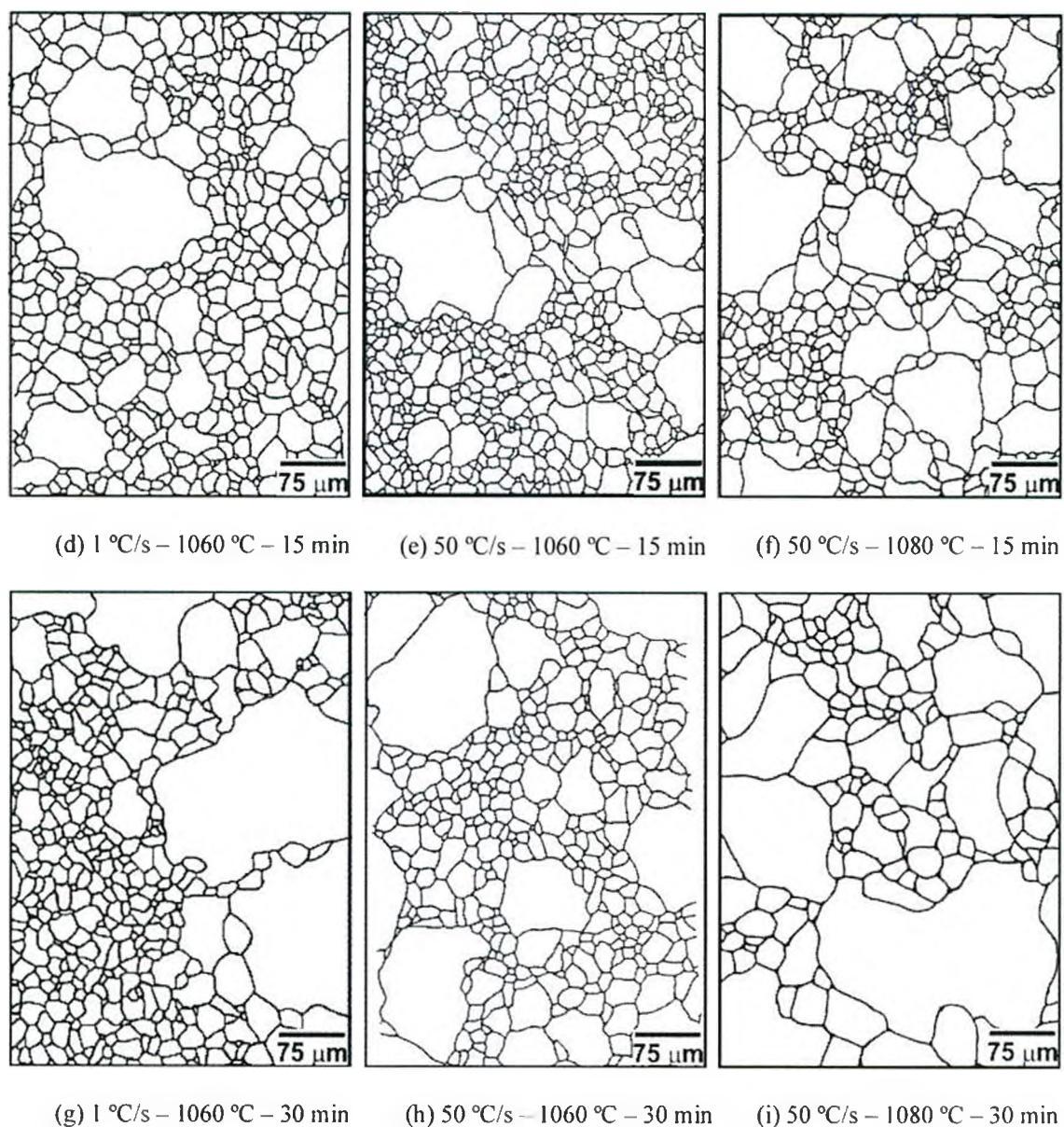


Figura 5.17. Crecimiento de grano de austenita previa con el tiempo de permanencia en austenita, para las diferentes condiciones evaluadas.

V_C (°C/s)	T_A (°C)	t_A (min.)	R_o (μm)	$r_{\text{“finas”}}$ (nm)	$r_{\text{“gruesas”}}$ (nm)	r_{cr} (nm)
1	1060	1	9.1	10.9	27.4	14.2
		15	9.9	15.5	32.6	15.3
		30	9.8	27.8	32.9	15.3
50	1060	1	5.7	11.3	28.0	11.6
		15	7.4	17.7	31.7	12.1
		30	8.7	21.7	35.9	14.2
50	1080	1	5.6	13.7	37.2	9.1
		15	9.5	15.0	29.8	14.0
		30	12.1	26.8	30.8	15.3

Tabla 5.4. Valores del tamaño de grano de austenita previa “homogénea” (R_o), tamaño de partículas “finas” (r_{finas}) y partículas “gruesas” (r_{gruesas}), y radio crítico calculado de acuerdo a la fórmula de Gladman, para las diferentes condiciones de austenizado.

Sin embargo, debe tenerse en cuenta que

- i. la ecuación de Gladman supone una distribución homogénea de partículas que poseen todas el mismo tamaño, en consecuencia, la comparación del radio crítico con el radio medio de las partículas “finas” asume que dicho radio medio es el radio de *todas* las partículas presentes e ignora la distribución de tamaños *real*.
- ii. la fracción en volumen calculada en la sección 5.4 es la *total* y abarca tanto a las partículas “finas” como a las “gruesas”. Esto significa que, al compararse el radio crítico con el radio experimental de las partículas “finas”, se está sobreestimando la fracción en volumen, y por lo tanto el valor del radio crítico

Por estos motivos, en la sección que sigue se presenta un modelo de Gladman modificado para tener en cuenta, al menos de manera aproximada, la modificación de la fuerza de anclaje debida a la existencia de una distribución de tamaños en las partículas que anclan.

5.5.2.2 Modificación del modelo de Gladman: distribución de tamaños de partículas que anclan

La ecuación de Gladman expresada en la forma (4) asume que las partículas que anclan poseen una distribución monodispersa, es decir, poseen todas el mismo tamaño. Sin embargo, es claro que esta asunción no es realística: habitualmente las partículas de segunda fase formadas por el agregado de elementos aleantes poseen una distribución de tamaños y ello modifica la fuerza de anclaje. Además de este hecho, la distribución de tamaños puede desarrollar características particulares. En algunas de las distribuciones de tamaño de partículas presentadas en este Capítulo (Figuras 5.11, 5.12 y 5.13) se observó claramente una característica bimodal; por razones de consistencia en la descripción se asumió que la bimodalidad existe en todos los casos y se obtuvieron entonces los parámetros característicos de dos poblaciones de precipitados en cada caso, a saber, “finos” y “gruesos”.

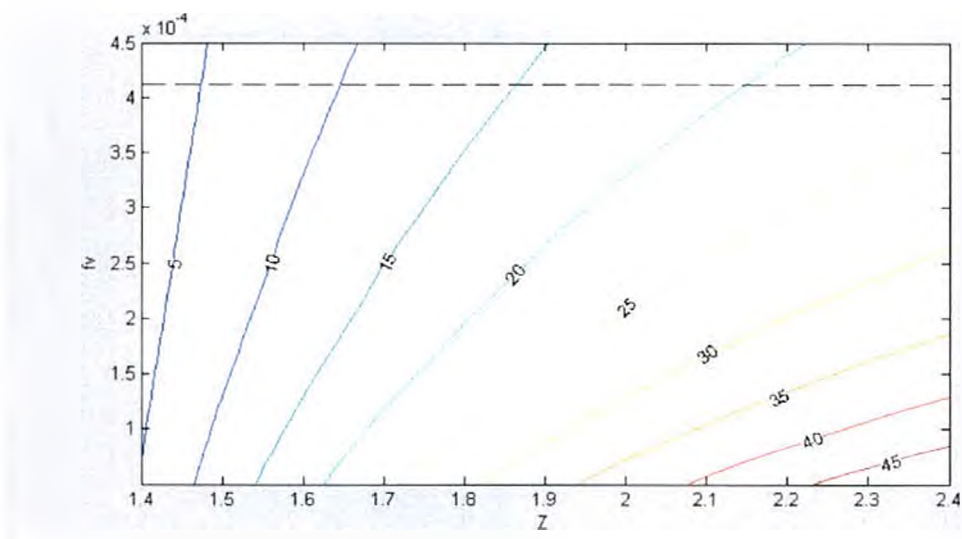
Para una distribución bimodal de tamaño de partículas que anclan, la expresión de Gladman (ahora en términos del diámetro del grano crítico) puede modificarse de acuerdo con la propuesta de Elst y col. según [12]

$$D_{crit} = \frac{4}{3} \left(\frac{3}{2} - \frac{2}{Z} \right) \left(\frac{f_V^1}{d_1} \beta_1 + \frac{f_V^2}{d_2} \beta_2 \right)^{-1} \quad (5)$$

donde f_V^1 y d_1 son las fracciones en volumen y diámetros medios de precipitados finos (1) y gruesos (2) respectivamente. Los factores β_i son funciones crecientes de D/d y dan cuenta de la forma de los precipitados. En una primera aproximación, dichos factores pueden considerarse iguales a la unidad; de esta manera, poniendo la fracción de precipitados gruesos f_V^2 como $f_V^2 = f_V^T - f_V^1$ (donde f_V^T es la fracción en volumen total de precipitados), se tiene que

$$D_{crit} = \frac{4}{3} \left(\frac{3}{2} - \frac{2}{Z} \right) \left(f_V^1 \left(\frac{1}{d_1} - \frac{1}{d_2} \right) + \frac{f_V^T}{d_2} \right)^{-1} \tag{6}$$

La ecuación (6) puede considerarse la forma más simplificada de tener en cuenta la modificación de la fuerza de anclaje debida a la existencia de una distribución de tamaño en las partículas que anclan. La ecuación (6) puede graficarse en dos dimensiones considerando d_1 y d_2 constantes e iguales, respectivamente, a los tamaños medios determinados en cada caso para las poblaciones de precipitados “finos” y “gruesos”. Los gráficos tienen la forma de “curvas de nivel” para el diámetro crítico en función de Z y f_V^1 ; el resultado se muestra en las Figuras 5.18 a 5.20. Los diámetros críticos vienen dados por las curvas de nivel, en μm .



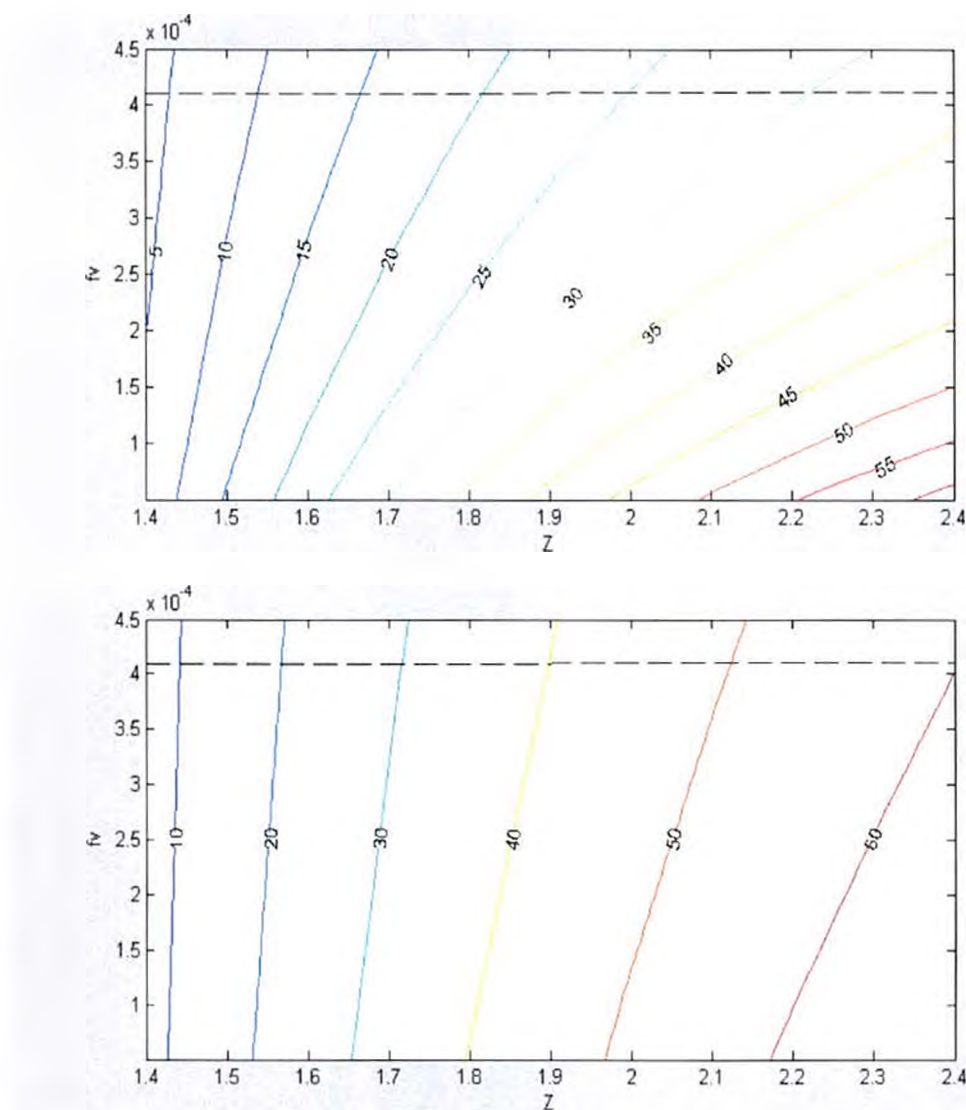


Figura 5.18: Curvas de nivel para el diámetro crítico (expresado en μm) de los granos en función de la fracción en volumen de precipitados finos y la ventaja de tamaño. Temperatura de austenizado: $1060\text{ }^{\circ}\text{C}$, velocidad de calentamiento: $1\text{ }^{\circ}\text{C/s}$, tiempo de mantenimiento en austenita: 1 minuto (a), 15 minutos (b), 30 minutos (c).

En la Figura precedente, se ha acotado el rango de valores de Z al intervalo probable para las primeras etapas del crecimiento anormal de grano, y se ha señalado con una línea punteada horizontal la fracción máxima teórica para los precipitados “finos”, esto es, la fracción de equilibrio calculada (Sección 5.3). Las curvas de nivel así definidas permiten obtener una descripción cualitativa del proceso de crecimiento de grano cuando el acceso a la información sobre la fracción en volumen f_v (la cantidad más difícil de determinar experimentalmente, especialmente si debe computarse la fracción en volumen de cada clase de tamaños) se torna dificultosa. Así, dado el valor de tamaño medio de grano experimentalmente medido para la matriz de granos “normales”, pueden asumirse como hipótesis de partida diferentes “ventajas de tamaño” para un grano “candidato” al

crecimiento anormal y contrastar la consistencia de dichas hipótesis por medio de las curvas de nivel.

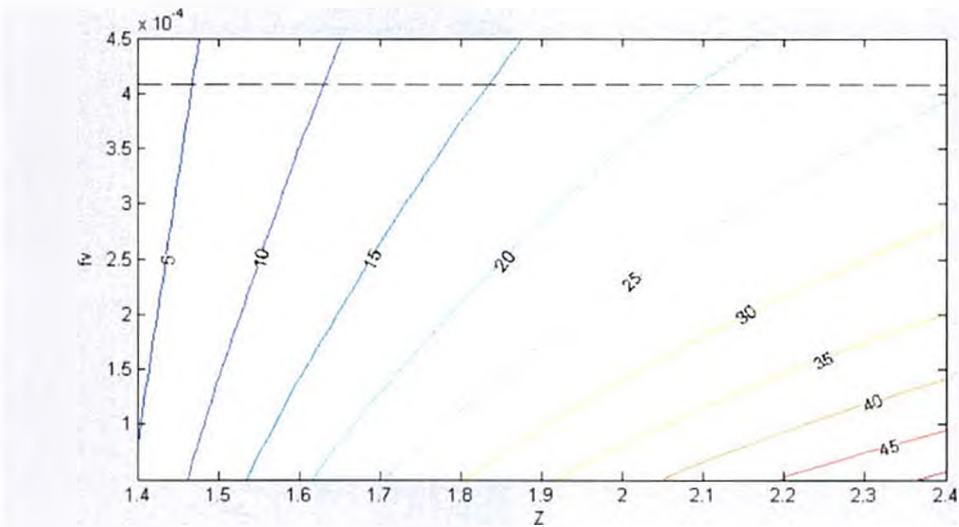
Para el caso ilustrado en la Figura 5.18 (a) (mantenimiento en austenita a 1060 °C durante 1 minuto luego de un calentamiento a 1 °C/s), el diámetro medio de la matriz es de 18.2 μm (Tabla 5.4) y aún no se detectan granos “anormales” en la distribución; en otras palabras, es posible suponer que o bien ningún grano ha alcanzado la condición crítica, o bien el crecimiento del grano de tamaño crítico todavía no produce una heterogeneidad detectable (Figura 5.17 (a)). Si se asume una ventaja mínima de tamaño para comenzar el crecimiento anormal de alrededor de 1.6, un grano “candidato” a crecer anormalmente (es decir, un grano cercano a, o que ha adquirido ya, la condición crítica) debe tener un diámetro aproximado de 29 μm . Sin embargo, de acuerdo con el mapa en dicha Figura, los granos de ese tamaño se tornarían críticos sólo para ventajas de tamaño superiores a 1.8, y ello en condiciones de anclaje extremadamente favorables para el crecimiento (es decir, con una fracción de precipitados “finos” prácticamente nula). Si la fracción en volumen de precipitados “finos” es mayor, la ventaja de tamaño requerida es aún mayor y no es consistente con la hipótesis inicialmente asumida. El mismo procedimiento pero asumiendo ahora una ventaja de tamaño inicial de 2.1 arroja un diámetro aproximado de 38 μm para el grano “candidato”, que podría ser crítico para muy bajas fracciones en volumen de precipitados “finos”. Si en cambio dicha fracción en volumen aumenta, la consistencia con la hipótesis de partida se pierde nuevamente (es decir, la ventaja de tamaño requerida es en realidad mayor).

Para un tiempo de mantenimiento en austenita de 15 minutos, el diámetro medio de la matriz de granos “normales” fue de 19.8 μm y se observó la presencia de granos de gran tamaño inmersos en dicha matriz (Figura 5.17 (d)). En este caso, la Figura 5.18 (b) sugiere que una ventaja de tamaño de 2.1 puede tornar crítico a un grano “candidato” con un tamaño aproximado de 42 μm y una fracción en volumen de precipitados finos mayor que la permitida en el caso anterior. La ventaja mínima de tamaño necesaria para alcanzar la condición crítica (a muy bajas fracciones en volumen de precipitados finos) es aproximadamente 1.8. ***Debe enfatizarse que en este caso, por haberse ya iniciado el crecimiento anormal de grano, el razonamiento que se acaba de exponer sólo tiene validez local, es decir, sólo es aplicable a regiones de la matriz que no exhiban un grano de tamaño “anormal” en su interior, y caracteriza las condiciones de criticidad que dan lugar a la aparición de nuevos granos “anormales”.*** Finalmente, para un tiempo de mantenimiento en austenita de 30', el diámetro medio de la matriz es de 19.6 μm , lo que

significa, de acuerdo a la Figura 5.18 (c), que granos con ventaja de tamaño de aproximadamente 1.7 podrán alcanzar la condición de criticidad para muy bajas fracciones en volumen de precipitados finos. La condición de localidad recién mencionada es aún más restrictiva en este caso.

El caso ilustrado en la Figura 5.18 resulta de particular interés dado que el tamaño de grano medio de la matriz de granos “normales” prácticamente no cambia con el tiempo de mantenimiento en austenita; por el contrario, el tamaño medio de los precipitados de segunda fase “finos” y “gruesos” exhibe un incremento que resulta consistente con la observación del crecimiento anormal de grano dentro del marco conceptual dado por la ecuación (6). Los resultados sugieren que la ventaja de tamaño necesaria para iniciar el crecimiento de nuevos granos anormales disminuye con el tiempo de mantenimiento en austenita.

La Figura 5.18 da cuenta del conjunto de curvas de nivel para el diámetro crítico de grano austenítico obtenidas en los casos de mantenimientos de 1, 15 y 30 minutos a 1060 °C luego de calentar con una velocidad de 50 °C/s. El análisis de las relaciones entre condiciones de criticidad y tamaño medio de la matriz de granos “normales” es conceptualmente similar al desarrollado arriba, pero los tamaños medios observados para dicha matriz disminuyeron con respecto al caso anterior debido al incremento de la velocidad de calentamiento.



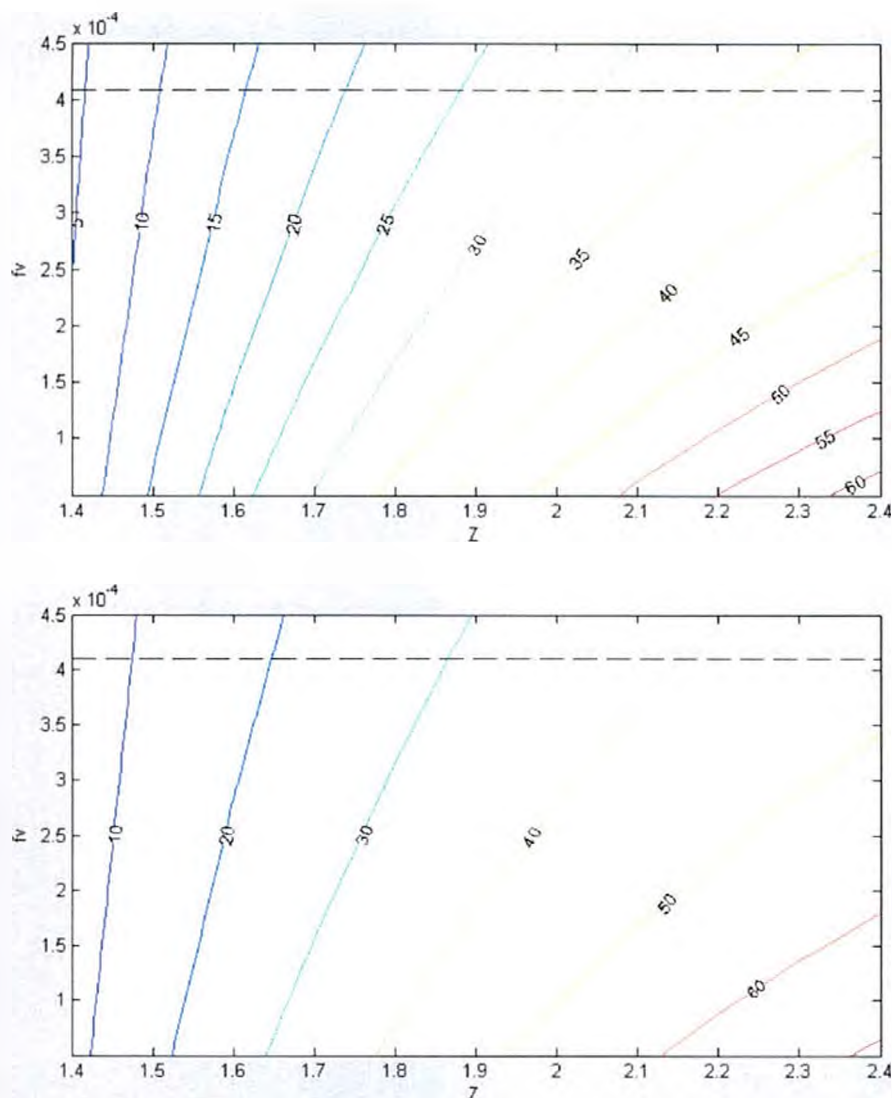


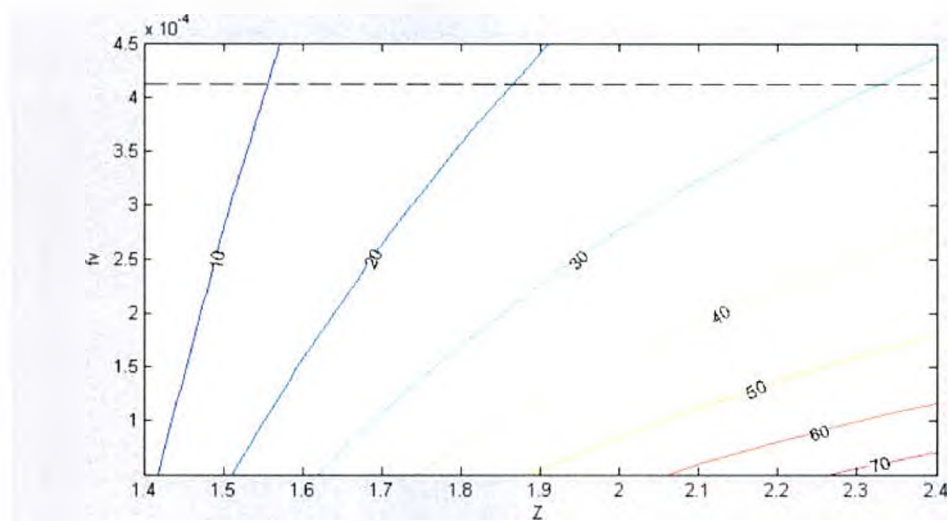
Figura 5.19: Curvas de nivel para el diámetro crítico (expresado en μm) de los granos en función de la fracción en volumen de precipitados finos y la ventaja de tamaño. Temperatura de austenizado: 1060 °C, velocidad de calentamiento: 50 °C/s, tiempo de mantenimiento en austenita: 1 minuto (a), 15 minutos (b), 30 minutos (c).

El diámetro medio determinado para la matriz de granos “normales”, con un tiempo de mantenimiento en austenita de 1 minuto, fue de 11.4 μm . Considerando este valor, la Figura 5.19 (a) muestra claramente que la ventaja de tamaño mínima para iniciar el crecimiento anormal de grano (siempre considerando el caso más extremadamente favorable en cuanto a anclaje, esto es, una fracción en volumen de precipitados “finos” prácticamente nula) es 1.6, que produce un valor para el diámetro crítico de aproximadamente 18 μm . Para una ventaja de tamaño de 1.5, en cambio, el diámetro crítico resultante es de aproximadamente 17 μm , que no resulta consistente con lo predicho por las curvas de nivel en dicha Figura. El valor 1.6 se mantiene, en forma aproximada, para los tiempos de permanencia en austenita de 15 minutos (Figura 5.19 (b)) y 30 minutos

(Figura 5.19 (c)), es decir, contrariamente a lo expresado en el caso anterior, la ventaja de tamaño necesaria para la aparición de nuevos granos anormales se mantendría aproximadamente constante durante el mantenimiento en austenita.

Si se comparan ahora las distribuciones de tamaño de grano obtenidas por austenizado a 1060 °C por 1 minuto luego de calentar a 1 y 50 °C/s respectivamente, se advierte que la disminución del tamaño medio de grano obtenido en el último caso redunda en que **la ventaja de tamaño necesaria para iniciar el crecimiento anormal de grano es menor cuando se calienta a 50 °C/s (1.6 contra 1.9 respectivamente).**

Por último, la Figura 5.20 exhibe las curvas de nivel obtenidas para el diámetro crítico de grano en el caso de austenizado a 1080 °C luego de un calentamiento a 50 °C/s. El examen de la Figura 5.20 (a) permite concluir que la ventaja mínima de tamaño para lograr la criticidad en condiciones de anclaje extremadamente favorables (fracción en volumen de precipitados “finos” tendiente a nula) es algo menor que 1.5 para un tiempo de austenizado de 1 minuto y un diámetro medio de la matriz “normal” igual a 11.2 μm . La ventaja de tamaño mínima crece a un valor ligeramente mayor que 1.7 para un tiempo de permanencia de 15 minutos y un diámetro medio de 19 μm (con idénticas prevenciones en cuanto a la validez local del cálculo) y alcanza finalmente un valor cercano a 1.76 para 30 minutos y 24.1 μm respectivamente.



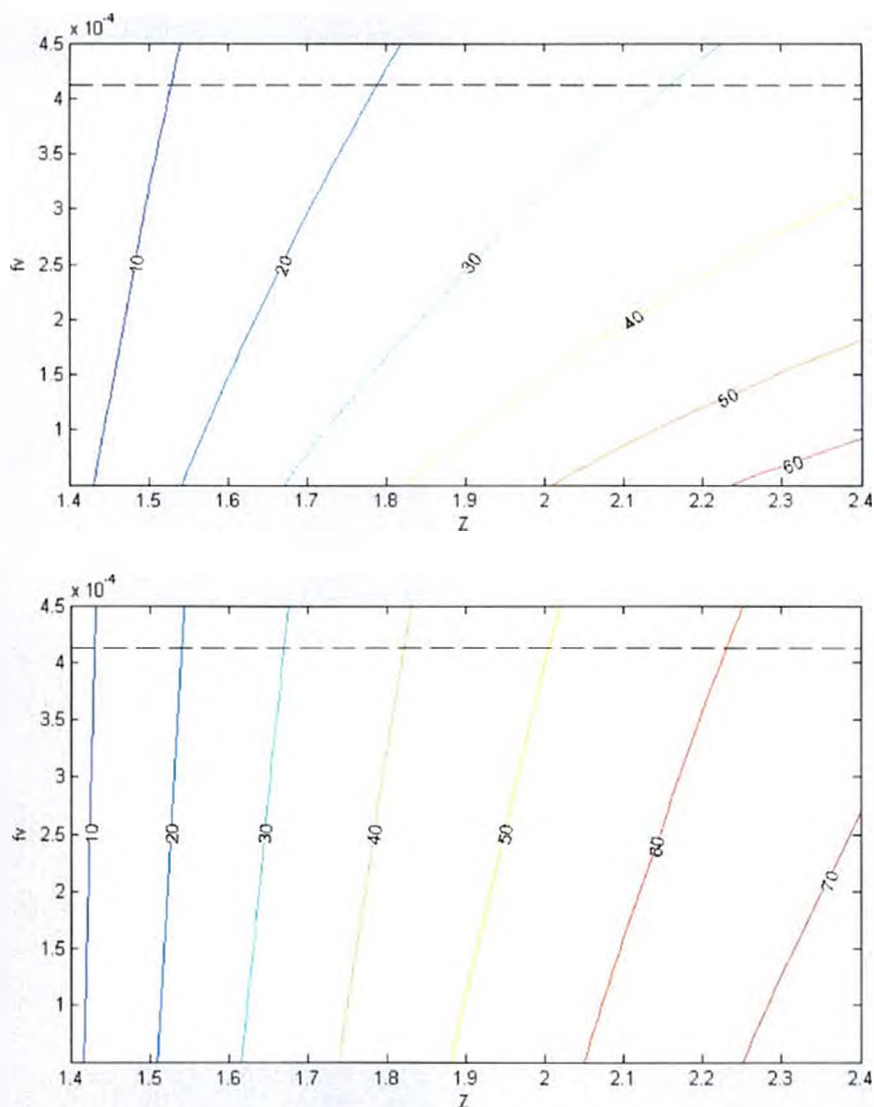


Figura 5.20: Curvas de nivel para el diámetro crítico (expresado en μm) de los granos en función de la fracción en volumen de precipitados finos y la ventaja de tamaño. Temperatura de austenizado: 1080°C , velocidad de calentamiento: 50°C/s , tiempo de mantenimiento en austenita: 1 minuto (a), 15 minutos (b), 30 minutos (c).

En este caso, los resultados sugieren una tendencia creciente para la ventaja de tamaño en función del tiempo de mantenimiento en austenita, aunque los mismos dependen fuertemente del ajuste de la distribución de tamaño de partículas por medio de dos expresiones lognormales que se presentó en la Sección 5.2.

Es interesante destacar, en relación con los párrafos precedentes, que el modelo de Hillert de crecimiento de grano –sumarizado en el Capítulo 2 de esta Tesis– predice, para el caso de crecimiento normal de grano, el establecimiento de una distribución estacionaria de tamaño de grano en la que el **tamaño máximo** alcanza exactamente el doble del **tamaño crítico** de grano R_{cr} (definido este último por la propiedad de que granos con tamaños

mayores que el crítico crecen y granos con tamaños menores que el crítico se contraen durante el crecimiento normal). En otras palabras, los granos más grandes de la distribución estacionaria originada en el crecimiento normal de grano (sin tener en cuenta el efecto de partículas de segunda fase) observan una ventaja de tamaño teórica de 2 con respecto a los granos de tamaño crítico. El tamaño crítico, a su vez, es *aproximadamente* igual al tamaño promedio. Hillert advierte, sin embargo, que a los fines prácticos puede considerarse que la frecuencia de granos en la distribución presenta valores extremadamente bajos a partir de una razón de 1.6 entre el tamaño de los granos “grandes” y el tamaño crítico.

En presencia de una dispersión de partículas de segunda fase, Hillert asume que no puede esperarse una solución estacionaria para la distribución de tamaño de grano, porque el tamaño de las partículas crece al mismo tiempo que lo hace el tamaño de grano crítico. De este modo, el tamaño máximo de grano dentro de la distribución se incrementará más allá de $2 R_{cr}$, aproximándose a un límite dado por $R_l = \alpha/z$, donde z está asociado al factor de Zener, que en el caso más simple vale $z = 3f/4r$, y α es una constante adimensional. La consecuencia práctica de este hecho es la probable presencia de granos con una ventaja de tamaño mayor que 2 dentro de la distribución. Sin embargo, debe enfatizarse que en el modelo de Hillert este último hecho no implica automáticamente el comienzo del crecimiento anormal de grano y es necesario introducir la expresión de Gladman para obtener dicho resultado.

5.6 Tamaño de grano de austenita y velocidad de calentamiento: comparación con resultados obtenidos en ensayos con el dilatómetro DT1000

En el Capítulo 4 de esta Tesis se han detallado los resultados de estudios de crecimiento de grano austenítico en diferentes condiciones de austenización, que han mostrado que la velocidad de calentamiento al campo austenítico tiene una influencia crítica en el desarrollo de un crecimiento de grano anormal. Similares hallazgos fueron previamente informados por Danon y col. [23] en el acero T91 trabajando con el mismo equipamiento, es decir, un dilatómetro Adamel DT1000, de alta velocidad y resolución. En dicho trabajo se informó un crecimiento de grano homogéneo para una velocidad de calentamiento de 1 °C/s y temperatura de austenización de 1070 °C, y crecimiento heterogéneo para una velocidad de calentamiento de 30 °C/s y temperatura de austenización de 1050 °C, en ambos casos con un tiempo de mantenimiento en austenita de

30 minutos. Sobre la base de estos estudios [23], en el presente trabajo se esperaba obtener un crecimiento de grano homogéneo para la temperatura de austenización de 1060 °C y la velocidad de calentamiento de 1 °C/s y crecimiento de grano heterogéneo a la misma temperatura para una velocidad de calentamiento de 50 °C/s. Sin embargo, en ambos casos se obtuvo crecimiento heterogéneo, como se mostró anteriormente. La razón del desacuerdo entre los resultados expuestos en el presente Capítulo y los informados en la referencia [23] no es clara, pero es muy probable que se deba a que los equipos empleados en cada caso utilizan diferentes métodos de calentamiento y tamaños de probeta, tal como se detalla en el Capítulo 2 de esta Tesis. En el caso del dilatómetro DT1000 una probeta pequeña y un calentamiento por radiación permiten una mejor homogenización de la temperatura en toda la probeta (ver sección 2.2.2.2). Por el contrario, en la máquina de Gleeble, se calientan probetas más grandes por resistencia eléctrica generando un gradiente térmico tanto a lo largo de la probeta [24] como de manera radial [25]. Considerando que las muestras evaluadas fueron obtenidas de la parte central de la probeta Gleeble (donde estuvo soldada la termocupla), el efecto principal que podría haber generado este desacuerdo sería el gradiente de temperatura radial. Suzuki y col. [25] determinaron este gradiente térmico como se muestra en la Figura 5.21.

Según esta Figura, se produce un gradiente térmico de alrededor de 60 °C entre la superficie y el centro de una probeta de 10 mm de diámetro cuando ésta es calentada hasta 1060 °C. Si bien nuestra probeta fue de 6 mm de diámetro, un gradiente de temperatura de 20 °C en la probeta que fue calentada a 1060°C con una velocidad de 1 °C/s sería suficiente para generar un crecimiento de grano anormal [23]. Sin embargo, no encontramos evidencias metalográficas de algún crecimiento de grano anormal selectivo en la parte central de la probeta.

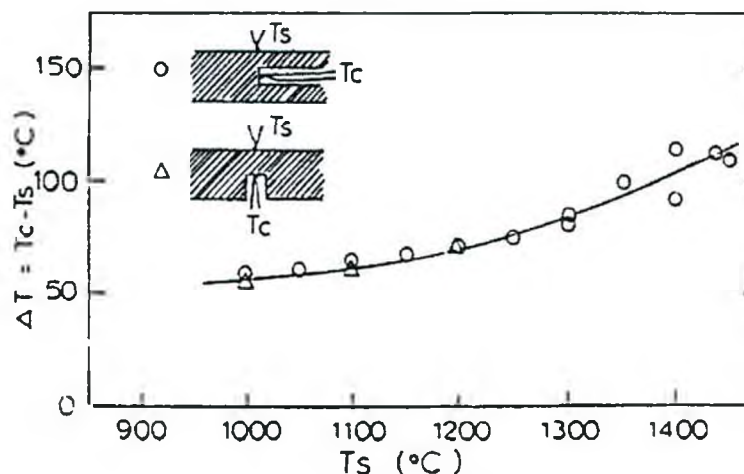


Figura 5.21. Diferencia de temperatura entre la parte central y periférica de una probeta de 10 mm de diámetro calentada en una máquina de Gleeble [25].

5.7 Comportamiento de la temperatura M_s en función del tiempo de austenizado.

Las Figuras 5.15 y 5.16 muestran los registros dilatométricos de todos los ciclos térmicos ejecutados, donde se puede observar una variación en la *temperatura* de inicio y la *forma* del inicio de la transición martensítica para diferentes tiempos de mantenimiento en austenita, a velocidad de enfriamiento constante (ver además la Tabla 5.3). En la Figura 5.22 (a), (b) y (c) se muestra en detalle la región correspondiente a la transformación a martensita de las muestras que fueron calentadas con una velocidad de 1 °C/s hasta 1060°C y mantenidas por diferentes tiempos en el campo austenítico. Se observa claramente que la temperatura M_s crece con el tiempo de mantenimiento en austenita. Las series efectuadas en otras condiciones de austenizado arrojaron un resultado similar. Asimismo, si se comparan los tiempos de mantenimiento en el campo austenítico de 15' y 30', se observa que la transformación martensítica “retrasa” - en términos de fracción transformada en función de la temperatura- en el primer caso con respecto al segundo, tal como se muestra en la Figura 5.22 (d), obtenida usando la regla de la palanca. Por otra parte, en todos los casos la temperatura de finalización de la transformación martensítica (M_f) estuvo alrededor de los 200 °C, lo cual concuerda con lo informado por otros autores [26].

Una hipótesis a considerar para explicar el “retraso” en la transformación a la martensita es que éste sea producto de heterogeneidades químicas en el seno de la austenita. En nuestro estudio, dadas las condiciones de ciclo térmico ya mencionadas, eventualmente podrían originarse microsegregaciones en regiones en donde se están disolviendo los carburos de tipo $M_{23}C_6$; sin embargo, debe advertirse que la fracción en

volumen de dichos carburos es muy baja, lo que produciría algún efecto observable sólo a escala local. Así, debe asumirse como hipótesis la existencia de razones adicionales para explicar el comportamiento observado de la temperatura M_s . Entre ellas, cabe mencionar una posible dependencia de la temperatura M_s con el tamaño de grano austenítico. Varios autores han informado que la temperatura M_s crece con el tamaño de grano, especialmente para valores pequeños del mismo (aproximadamente hasta 20-25 μm) [27,28,29]. El tópico requiere, en todo caso, el planeamiento de estudios a futuro.

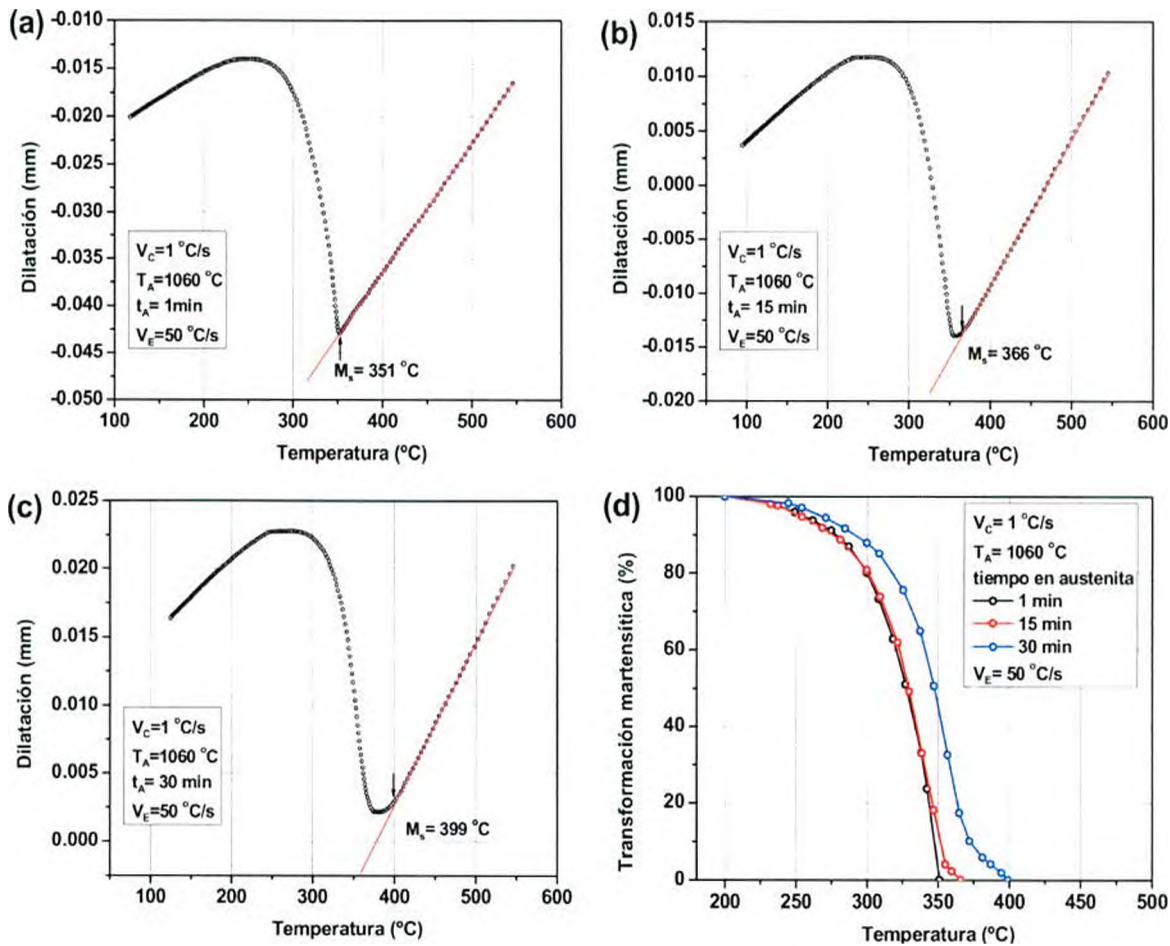


Figura 5.22: Registro dilatométrico de la porción correspondiente a la transformación martensítica de las muestras que fueron calentadas con una velocidad de 1 °C/s hasta 1060 °C y mantenidas en el campo de austenita por 1 min (a), 15 min (b) y 30 min (c). Fracción transformada a martensita en función de la temperatura (d), para los ensayos (a), (b) y (c).

El valor de M_s calculado a partir de los ensayos con un tiempo de 30 min en el campo austenítico fue alrededor de 400 °C (ver Tabla 5.3). Este valor es cercano a 393 °C - informado en la Ref. [26] y a 396 °C - estimado mediante la fórmula de Capdevila y col. [30]. Sin embargo, la aplicación de la fórmula empírica de Andrews [31] resultó en un valor relativamente bajo, 369 °C.

Referencias

- [1] C. S. Pande: "On a stochastic theory of grain growth". *Acta Metallurgica*, 35 (1987), 2671-2678.
- [2] K. Kurtz and F. M. A. Carpay: "Microstructure and normal grain growth in metals and ceramics. Part I: Theory". *Journal of Applied Physics*, 51 (1980), 5725.
- [3] R. Stasko, H. Adrian and A. Adrian: "Effect of nitrogen and vanadium on austenite grain growth kinetics of a low alloy steel". *Materials Characterization* 56 (2006), 340-347.
- [4] J. M. Cabrera, A. Al Omar and J. M. Prado: "Abnormal grain growth in a medium-carbon microalloyed steel". *Journal of Material Science*, 31 (1996), 1303-1309.
- [5] T. Gladman: "Abnormal grain growth during the heat treatment of steel". *Materials Science Forum*, 94-96 (1992), 113-128.
- [6] 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*, 45 (2005), 107-115.
- [7] 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.
- [8] M. Tamura, K. Ikeda, H. Esaka and K. Shinozuka: "Precipitation behavior of NbC in 9%Cr1%Mo0,2%VNb steel". *ISIJ International*, 41 (2001), 908-914.
- [9] T. Murakami, H. Hatano and H. Yaguchi: "Effects of conditions of Nb Carbo-nitride precipitate on abnormal grain growth in Nb added case hardening steels". *Tetsu-to-Hagane*, 92 (2006), 38.
- [10] A. Rossi, A. Mascanzoni, G. Crispoldi and F. De Meo : "Fundamentals of microalloying forming steels", Ed. by G. Krauss and S. K. Barneji, The Metallurgy Society of AIME, Warrendale, PA, (1987), 351-365.
- [11] T. Gladman. "Grain control in the solid state – with allotropic change" University of Sussex, Joint Activity, Reprints of Papers, 28-30 March 1969, 57-64.
- [12] R. Elst, J. Van-Humbeeck and L. Delaey, "Evaluation of grain growth criteria in particle-containing materials", *Acta Metallurgica* 36 (1988) 1723-1729.
- [13] K. Tokuno, K. Hamada, R. Uemori, T. Takeda and K. Itoh: "A complex carbonitride of niobium and vanadium". *Scripta Metallurgica et Materialia*, 25 (1991), 871-876.
- [14] K. Tokuno, K. Hamada and T. Takeda: "Dispersion strengthening high-Cr steels by forming "V-Wings". *JOM*, April 1992, 25-28.
- [15] P J. Ennis and A. Czyrska-Filemonowicz: "Recent advances in creep-resistant steel for power plant applications". *Sadhana*, 28 (2003), 709-730.
- [16] W. Jones, C. Hills and D. Polonis. "Microstructural evolution of modified 9Cr-1Mo steel". *Metallurgical Transactions A* 22A (1991) 1049-1058.
- [17] 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.
- [18] M. Tamura, K. Shinozuka, K. Masamura, K. Ishizawa and S. Sugimoto: "Solubility product and precipitation of TaC in Fe-8Cr-2W steel". *Journal of Nuclear Materials*, 258-263 (1998), 1158-1162.
- [19] M. Tamura, H. Iida, H. Esaka and K. Shinozuka: "Solubility product of VN in austenite of high Cr heat resistant steel". *ISIJ International*, 43 (2003), 1807-1813.
- [20] R. H. Aborn: "Low carbon martensites" *Transactions of American Society for Metals* 48 (1956), 51-57.

-
- [21] P. J. Ennis A. A. Zielinska-Lipiec, O. Wachter and A. Czyrska-Filemonowicz: "Microstructural stability and creep rupture strength of the martensitic steel P92 for advanced power plant" *Acta Materialia*, 45 (1997), 4901-4907.
- [22] N. Gao and T. N. Baker: "Austenite grain growth behaviour of microalloyed Al-V-N and Al-V-Ti-N steels". *ISIJ International*, 38 (1998), 744-751.
- [23] A. Danon, C. Servant, A. Alamo and J. C. Brachet: "Heterogeneous austenite grain growth in 9Cr martensitic steel: influence of the heating rate and the austenitization temperature". *Materials Science and Engineering*, A348 (2003), 122-132.
- [24] S. D. Norris and I. Wilson: "Application of 3D numerical modelling for thermal profile optimization on the Gleeble thermomechanical simulator". *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 7 (1999), 297-309.
- [25] H. Suzuki, S. Nishimura and S. Yamaguchi: "Characteristic of hot ductility in steels subjected to melting and solidifications". *Transactions ISIJ*, 22 (1982), 48-56.
- [26] S. S. Babu, S. A. David, M. L. Santella, J. M. Vitek, E. D. Spetch and J. W. Elmer. "Modeling and Characterization of nonequilibrium weld microstructure evolution". 7th International Conference on "Numerical Analysis of Weldability" (2003).
- [27] A. García-Junceda, C. Capdevila, F.G. Caballero and C. García de Andrés, "Dependence of martensite start temperature on fine austenite grain size", *Scripta Materialia* 58 (2008) 134–137.
- [28] E. Jimenez-Melero, N. H. van Dijk, L. Zhao, J. Sietsma, S. E. Offerman, J. P. Wright and S. van der Zwaag, "Martensitic transformation of individual grains in low-alloyed TRIP steels" *Scripta Materialia* 56 (2007) 421–424.
- [29] Hong-Seok Yang and H. K. D. H. Bhadeshia, "Austenite grain size and the martensite-start temperature", *Scripta Materialia* 60 (2009) 493-495.
- [30] C. Capdevila, F. G. Caballero and C. García de Andrés: "Determination of M_s temperature in steels: A Bayesian neural network model". *ISIJ International*, 42 (2002), 894-902.
- [31] K. W. Andrews: "Empirical formulae for the calculation of some transformation temperatures". *Journal of the Iron and Steel Institute*, 203 (1965), 721-727.

Conclusiones generales

Con esta Tesis se inició en el Departamento de Materiales de CNEA el estudio de aspectos fundamentales de la metalurgia física de aceros 9%Cr1%Mo, de marcado interés en aplicaciones de alta temperatura. Los Capítulos precedentes sehan centrado en la evolución de precipitados de segunda fase durante el tratamiento térmico a una temperatura de revenido usual en fábrica (con un ulterior impacto en el comportamiento al creep) y en el control de la distribución de tamaño de grano austenítico de un acero comercial ASTM A213 T91. Desde el punto de vista del revenido y propiedades al creep, se concluye que:

1. Se realizó una caracterización minuciosa de los precipitados de segunda fase presentes a 780 °C desde los puntos de vista de tamaño, morfología, estructura cristalina y composición química, determinándose la evolución de dichos parámetros en el intervalo de tiempos comprendido entre 40 minutos y 7 horas de tratamiento. La caracterización se resumió en una clasificación de las principales familias de precipitados encontradas:
i. $M_{23}C_6$ ii. MX (M=Cr,Nb,V; X= C,N) tipos I, II y III, estos últimos ricos en Nb, V y (Nb,V) respectivamente.
2. El tamaño medio de los carburos $M_{23}C_6$ se incrementó desde 141 hasta 175 nm al incrementarse el tiempo de tratamiento desde 40 minutos hasta 7 horas. Se determinó la existencia de dos subtipos de precipitados MX tipo II -ricos en V- con significativas diferencias composicionales y morfológicas y se evidenció una compleja evolución morfológica de los precipitados de tipo “wing”, no informada en la literatura previa. El tamaño medio de los precipitados de tipo MX-II A se incrementó desde 51 hasta 67 nm en el mismo intervalo de tiempo; por su parte, el tamaño medio de los núcleos de los precipitados tipo “wing” creció desde 31 hasta 51 nm y la distancia entre las “alas” de los mismos desde 88 hasta 114 nm. No se observaron cambios significativos en los parámetros de red de las fases $M_{23}C_6$, MX tipo I y MX tipo II en función del tiempo de tratamiento térmico a 780 °C y tampoco en las relaciones Cr/Fe y Nb/V, respectivamente, de las mismas.

3. Se analizó la evolución de los contenidos de Nb y V en solución sólida a 780 °C en el rango de tiempos entre 40 minutos y 7 horas de tratamiento térmico. Se encontraron picos de contenido de dichos aleantes a 5 y 5.5 horas de tratamiento respectivamente y se propuso un mecanismo de explicación del fenómeno basado en el concepto de radio crítico de una distribución de tamaños de partículas.
4. Los resultados mencionados en el punto 3. reconocen antecedentes en aleaciones experimentales con composición diseñada a los efectos de presentar *un solo tipo* de precipitado MX. En la presente Tesis dichos resultados corresponden a una aleación comercial, con presencia de *tres tipos* posibles de precipitados MX.
5. El comportamiento al creep de la aleación T91 se vio marcadamente influido por el tratamiento térmico prolongado a la temperatura de 780 °C, previo al ensayo. La velocidad de creep, estudiada en función del tiempo de tratamiento previo, alcanzó valores máximos en un intervalo de tiempos coincidente con el de los picos observados de Nb y V en solución sólida. Las temperaturas y tiempos convencionales recomendados para tratamientos térmicos post- soldaduras de ductos de aceros 9Cr1Mo están en el rango de los empleados en la presente tesis.

En lo relativo al control del tamaño de grano austenítico, de los estudios realizados en ciclos térmicos de dos etapas (revenido previo + austenizado “in situ”) en el dilatómetro de alta velocidad, se concluye que:

6. La velocidad de calentamiento a la austenita y el estado metalúrgico previo al calentamiento influyen marcadamente en el comportamiento en transformación de los materiales T9 y T91. La temperatura de transformación A_{c1} de ambos materiales en estado de suministro se incrementó desde aproximadamente 850 °C hasta aproximadamente 875 °C al cambiar la velocidad de calentamiento desde 1 a 30 °C/s; la misma temperatura manifestó una tendencia creciente con el tiempo de revenido previo. Por su parte, la cinética anisotérmica de transformación de los materiales en estado de suministro (descrita cualitativamente como fracción transformada en función de la

temperatura) se modificó sustancialmente al cambiar la velocidad de calentamiento de 1 °C/s a 30 °C/s.

7. La misma influencia crítica de la velocidad de calentamiento se observó sobre la distribución de tamaño de grano austenítico, *luego de un mantenimiento de 30 minutos en el campo austenítico*. En el caso de la velocidad de calentamiento de 1 °C/s, sólo se obtuvieron distribuciones de tamaño de grano austenítico homogéneas. Por el contrario, se observó crecimiento de grano heterogéneo hasta 3 horas y 6 horas de revenido previo para las velocidades de calentamiento de 30 y 50 °C/s, respectivamente. Para tiempos mayores de revenido previo se observó crecimiento de grano homogéneo a dichas velocidades.

Resumiendo estos resultados, las distribuciones de tamaño de grano que se obtuvieron por austenizado del acero ASTM A213 T91 a 1050 °C durante 30 minutos presentaron un conjunto discreto de granos de gran tamaño inmersos en una matriz de granos pequeños de tamaño aproximadamente uniforme (esto es, presentaron crecimiento heterogéneo de grano austenítico) cuando el austenizado se hizo en una determinada “ventana” de condiciones experimentales. Dicha “ventana” estuvo definida

- a estado metalúrgico inicial fijo (es decir, a tiempo de revenido inicial fijo), por un valor crítico de velocidad de calentamiento, superado el cual la distribución se vuelve bimodal
- a velocidad de calentamiento fija y superior a la crítica, por un valor crítico de tiempo de revenido previo, más allá del cual la tendencia a la bimodalidad disminuye notoriamente dentro del rango de tiempos de revenido previo explorado.

Fuera de la “ventana” específica, el crecimiento de grano y las distribuciones de tamaño resultantes resultaron ser homogéneos.

8. El análisis de las condiciones de criticidad para el desanclaje de bordes de grano y ulterior crecimiento anormal de grano en términos de la ecuación de Gladman a una velocidad fija de calentamiento de 30 °C/s no arrojó diferencias significativas al comparar los casos de crecimiento homogéneo y heterogéneo de grano. Se concluye que dicho análisis debe ser realizado en forma local y específica en un entorno de los granos de gran tamaño, para intentar detectar diferencias en el estado de precipitación de las segundas fases que anclan (tamaño y fracción en volumen).
9. La temperatura de engrosamiento de grano (TEG) no sólo se incrementa con la temperatura de disolución de las fases precipitadas que anclan los bordes de grano sino es, también, una función de la velocidad de calentamiento y del estado metalúrgico inicial del material. Por lo tanto, la TEG debe ser considerada en condiciones dinámicas y no solamente atendiendo a la estabilidad termodinámica de las fases secundarias involucradas.
10. La comparación entre el comportamiento de las aleaciones T91 y T9 (con y sin presencia, respectivamente, de los elementos aleantes Nb y V) muestra que, para un estado metalúrgico inicial fijo, el calentamiento lineal a una velocidad suficientemente alta es una condición necesaria pero no suficiente para la ocurrencia del crecimiento de grano heterogéneo. La química del material juega un rol crítico vía la precipitación/disolución de partículas capaces de anclar los bordes de grano austeníticos.
11. En los ciclos térmicos de dos etapas realizados en el dilatómetro de alta resolución y partiendo del material en estado de suministro, se observa un cambio de pendiente en la porción descendente de la curva dilatométrica para las velocidades de calentamiento de 30 y 50 °C/s a temperaturas en la región de 900-925 °C, sugiriendo dicho cambio 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.

Por otra parte, los ensayos realizados en la máquina de Gleeble a partir del estado de suministro del material con velocidades de calentamiento de 1 y 50 °C/s a temperaturas usuales en la práctica industrial en el acero ASTM A213 grado T91 permitieron concluir que:

12. El crecimiento de grano austenítico produce una distribución heterogénea de tamaño de grano al cabo de 30 minutos de permanencia en austenita para ambas velocidades de calentamiento; dicho crecimiento heterogéneo se inicia dentro del intervalo de tiempo comprendido entre 1 y 15 minutos de permanencia en austenita.
13. El aumento de la temperatura de austenización –de 1060 a 1080 °C- redonda en un aumento de la heterogeneidad en el tamaño de grano, medida en términos de área ocupada por los granos “anormales” en una sección pulida, mientras que el incremento de la velocidad de calentamiento no afecta significativamente el comportamiento de la distribución de tamaño de grano en dichos términos.
14. Las determinaciones de composición química de los precipitados de segunda fase estudiados sugieren que la fase estable a alta temperatura es la MX rica en Nb con contenidos variables de Ti y V. Por otra parte, se observó sistemáticamente que contenidos mayores de Ti se acompañaron con tenores también mayores de V.
15. Se asumió una característica bimodal para las distribuciones de tamaño de partículas de segunda fase obtenidas en todas las condiciones de austenizado y se determinó la evolución de dichas distribuciones con el tiempo de mantenimiento en austenita. Sobre esta base, se determinaron tamaños medios de partículas “finas” y “gruesas” y se usaron dichos tamaños para evaluar los factores de heterogeneidad necesarios para el crecimiento anormal de grano en términos del modelo de Gladman modificado por Elst. Sobre la base de dicho modelo y de los datos experimentales obtenidos, se determinó que *la ventaja de tamaño (factor de heterogeneidad) necesaria para iniciar el crecimiento anormal o heterogéneo de grano es menor para un calentamiento a 50 °C/s con respecto a un calentamiento a 1 °C/s (1.6 contra 1.9 respectivamente).*

16. Para las velocidades y temperaturas de austenizado ensayadas, los valores de la temperatura M_s *crecen con el tiempo de mantenimiento en austenita*, encontrándose diferencias de hasta 50 °C entre los valores mínimo (correspondiente a 1 minuto de mantenimiento) y máximo (correspondiente a 30 minutos de mantenimiento), mientras que la temperatura M_f se mantiene alrededor de los 200 °C.

Líneas futuras de trabajo

Sobre la base de los resultados obtenidos en la presente Tesis, las discusiones de los mismos y las conclusiones derivadas, se sugieren las siguientes líneas de trabajo a futuro:

- Caracterizar la evolución de la matriz martensítica durante el tratamiento térmico a 780 °C por la técnica de difracción de electrones retrodifundidos (EBSD).
- Realizar la caracterización microestructural detallada de las muestras sometidas a ensayos de creep por técnicas de microscopía electrónica.
- Explorar la posibilidad de modelar la evolución de las segundas fases precipitadas con métodos que contemplen distribuciones de tamaño de partículas y sistemas con difusión multicomponente y multifase.
- Realizar ensayos de simulación de la zona afectada por el calor en la máquina de Gleeble en las condiciones de obtención de una microestructura heterogénea en cuanto a tamaño de grano, adicionando luego un tratamiento térmico post soldadura para evaluar, en dicha condición, las propiedades de tenacidad y creep.
- Evaluar el crecimiento de grano heterogéneo variando el tiempo de mantenimiento en austenita en el caso de ciclos térmicos a efectuar en el dilatómetro de alta resolución.
- Caracterizar las muestras en las que se observó crecimiento heterogéneo de grano por microscopía electrónica de barrido con cañón de emisión de campo (FEG-SEM) para estudiar el estado de precipitación de segundas fases en un entorno de los granos anormales.

Apéndice: Análisis ulterior de las distribuciones de tamaño de grano austenítico

A1.1 Estimadores de la densidad de probabilidad basados en núcleos

Una vez precisada la definición de distribuciones homogéneas y heterogéneas, una posibilidad de refinamiento ulterior en el estudio de las distribuciones de tamaño de grano austenítico proviene de considerar la **función de densidad de probabilidad** subyacente al conjunto de datos medidos. Si se asume que dicho conjunto es una muestra independiente de una variable aleatoria, uno de los procedimientos para estimar dicha función es el denominado **estimación de densidad basada en núcleos** y ha sido desarrollado ampliamente en la literatura referida al análisis estadístico de datos. Dado un conjunto de n observaciones aleatorias X_i , el *estimador basado en núcleos* con núcleo K está definido por

$$f(x) = \frac{1}{nh} \sum_{i=1}^n K\left(\frac{x - X_i}{h}\right) \quad (\text{A1.1})$$

donde h es el *ancho de banda*, también llamado *parámetro de suavizado*. El estimador basado en núcleos puede ser considerado como una suma de “crestas” o “protuberancias” localizadas en las observaciones; la función núcleo K determina la forma de las “crestas” mientras que el parámetro h determina su ancho. La función núcleo debe también satisfacer la condición de normalización

$$\int_{-\infty}^{\infty} K(x) dx = 1 \quad (\text{A1.2})$$

Sólo se encontró un ejemplo de aplicación de la técnica KDE (*kernel density estimation*) a un problema metalúrgico, a saber, la determinación de la distribución de tamaños de placas de martensita en un acero de alto carbono. [1]. Por otra parte, la técnica KDE es un recurso conocido en disciplinas como sedimentología, petrología, etc.

Similarmente a lo discutido para el ancho de clase en el caso de los histogramas, se tiene el problema de la elección del ancho de banda h y nuevamente, varios criterios son posibles, incluyendo anchos de banda variables que se incrementan en regiones de baja densidad de datos y que disminuyen en regiones de alta densidad de datos. En el presente capítulo se realizaron los cálculos de estimación de densidad basada en núcleos usando una rutina del software Matlab con un núcleo Gaussiano y eligiendo un ancho de banda óptimo sobre la base de criterios estadísticos. Se descartaron ambas

“colas” de la distribución, esto es, los granos “grandes” (cuando correspondiera) y los granos cuyo diámetro característico—determinado por el software de análisis de imágenes- fue menor a 2 μm .

A1.2 Aproximación por una “familia de suavizados” con ancho de banda variable: análisis de la derivada de la función de estimación

Una aproximación general al problema de la elección del “mejor” ancho de banda es la consideración de una familia completa (o intervalo) de anchos de banda y la superposición de toda la información resultante. De este modo, es posible visualizar y evaluar simultáneamente las curvas estimadoras de la función de densidad, que presentan un grado creciente de complejidad en cuanto a “accidentes” a medida que disminuye el ancho de banda. Un ejemplo de un conjunto de curvas estimadoras (cada curva corresponde a un ancho de banda) puede verse la Figura A1.1, para la muestra de acero ASTM A213 T91 tratada a 780 °C por una hora y calentada luego a la austenita a 30 °C/s. El eje de abscisas se refiere al *logaritmo* de los diámetros de los granos austeníticos (tomando los diámetros de hasta 50 μm) y el eje de ordenadas a la función normalizada de estimación de densidad. A medida que el ancho de banda elegido se reduce, la curva suavizada tiende a mostrar más “accidentes”, sugiriendo la existencia de tres máximos, cada uno de los cuales podría corresponder a una **moda** en la distribución de los logaritmos de los diámetros.

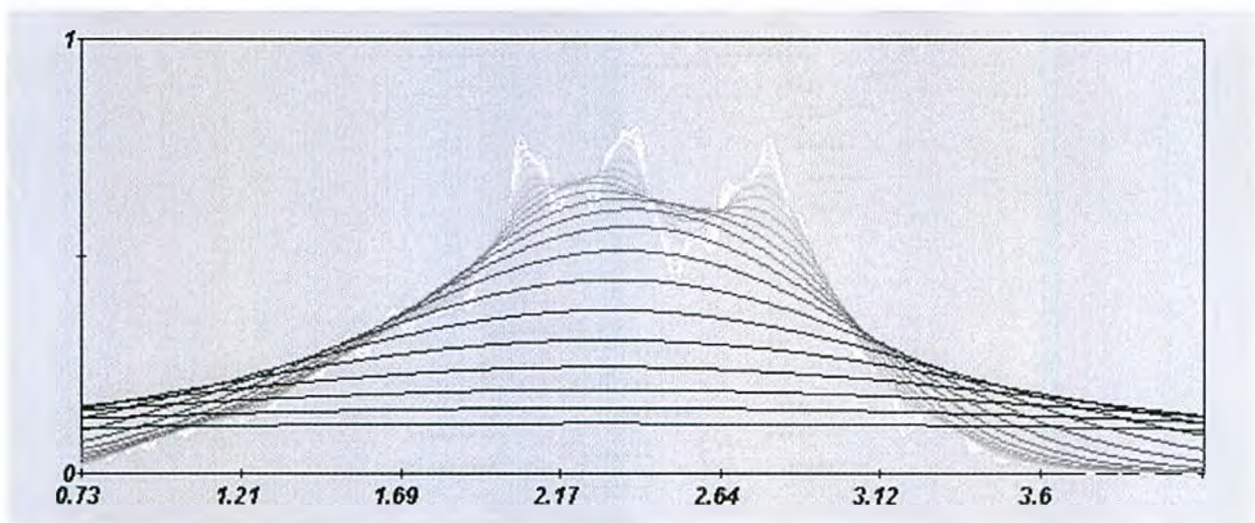


Figura A1.1: Conjunto de curvas estimadoras de la función de densidad de probabilidad para los datos de logaritmo de los diámetros de los granos austeníticos. El eje de abscisas se refiere al *logaritmo* de los diámetros de los granos austeníticos (tomando los diámetros de hasta 50 μm) y el eje de ordenadas a la función normalizada de estimación de densidad. Acero ASTM A213 T91 revenido 1 h a 780 °C y calentado a la austenita a 30 °C/s.

Una vez seleccionada una función de estimación (por ejemplo, la remarcada en blanco en la Figura A1.1) el problema esencial del análisis es determinar cuáles de sus “accidentes” o características corresponden a rasgos “reales” de la función de densidad de probabilidad de los datos, y cuáles son fluctuaciones debidas a defectos de muestreo. En el caso mostrado en la Figura A1.1, se trata entonces de proponer un criterio para decidir cuáles de los tres máximos observados son estadísticamente significativos, y cuáles son simples fluctuaciones.

Un tratamiento del problema ha sido propuesto por Marron [2] a través del ***análisis de la derivada de la función de estimación***. Cuando el gráfico de la función de estimación de densidad presenta un máximo, la derivada de dicha función toma el valor 0. El análisis de significancia estadística del máximo es entonces equivalente al análisis de la significancia estadística de la anulación de la derivada. Dicho análisis puede realizarse por medio del software libre SiZer (Significance of Zero Crossings of the Derivative, o Significancia de los Puntos de Anulación de la Derivada). El programa produce una salida en la forma de un mapa de colores, que indican las regiones en donde la anulación de la derivada de la función de estimación de densidad es estadísticamente significativa, para un intervalo de valores de ancho de banda. La Figura A1.2 exhibe el mapa de significancia de los puntos de anulación de la derivada para la muestra revenida 1 hora a 780 °C, y calentada a la austenita a 30 °C/s. En la próxima sección se define “significancia estadística” y se dan las claves de lectura de un mapa de estas características.

A1.3 Interpretación de un mapa de significancia

La gráfica superior de la Figura A1.2 simplemente reproduce la Figura A1.1. Las curvas en azul corresponden entonces a la función de estimación de la densidad de probabilidad, cada una de ellas para un ancho de banda diferente. Se destaca en negro la curva correspondiente a un ancho de banda seleccionado; para este ancho de banda son visibles tres posibles máximos en la función. La siguiente inferencia estadística se hace sobre la derivada de la función suavizada, y el resultado se muestra en el segundo gráfico de la Figura A1.2. Para cada valor en el eje de abscisas y para cada ancho de banda, se construye un intervalo de confianza para la derivada. Cuando *todos* los valores en el intervalo de confianza son positivos, hay un incremento estadísticamente significativo de la derivada, y el punto en cuestión (correspondiente a un cierto valor del logaritmo del diámetro y del ancho de banda) se colora en azul. Una región azul denota entonces un incremento de la densidad estimada.

Cuando *todos* los valores en el intervalo de confianza son negativos, hay una disminución estadísticamente significativa de la derivada, y se usa el color rojo. Una región en rojo denota una disminución en la densidad estimada. Cuando el intervalo de confianza contiene el valor 0, se usa un color intermedio (violeta claro en este caso). Este esquema de coloreo permite encontrar los “máximos significativos” como aquéllos que presenten una región azul en el lado izquierdo (donde se incrementa la curva de densidad) y una región roja en el lado derecho (a medida que la curva decrece). Por otro lado, los máximos que sean espurios (producto de defectos o fluctuaciones estadísticas) quedarán coloreados en violeta pero no satisfarán la condición anterior.

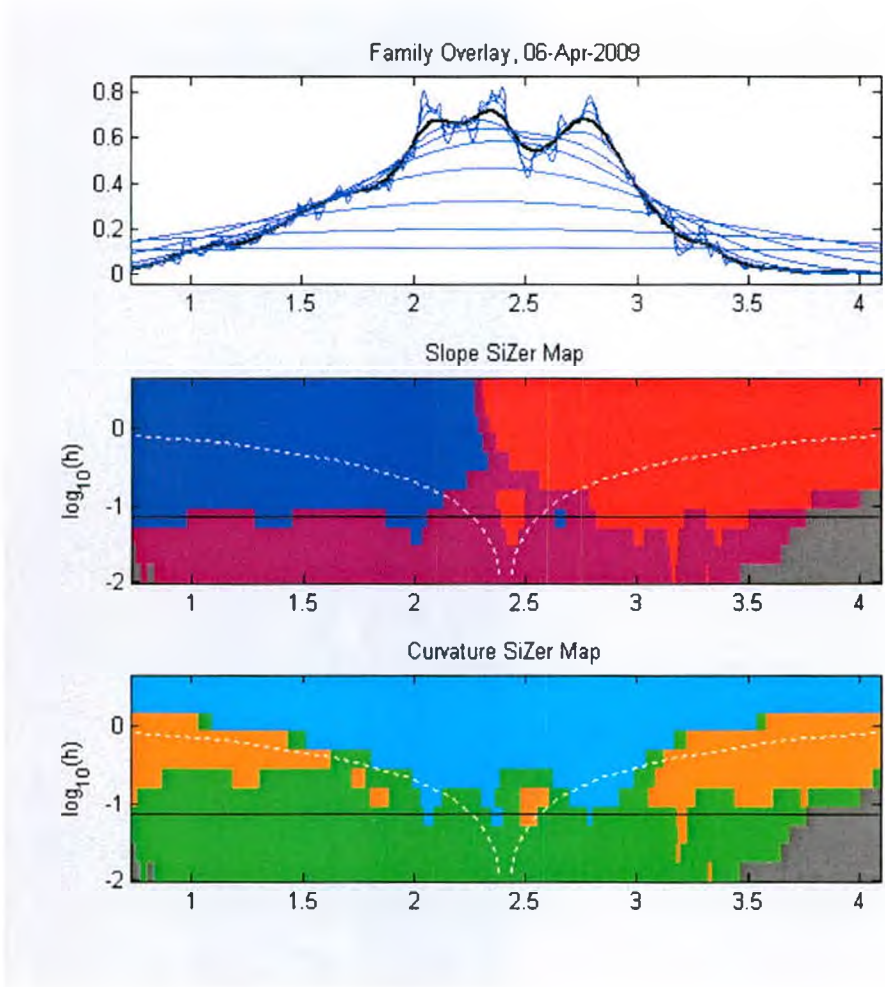


Figura A1.2: Mapa de significancia de los puntos de anulación de la derivada y mapa de significancia de convexidad. Acero ASTM A213 T91 revenido 1 h a 780 °C y calentado a la austenita a 30 °C/s.

En el segundo gráfico en la Figura A1.2 se indica, con una línea negra, el valor del logaritmo del ancho de banda que define a la curva suavizada y resaltada en negro en el primer gráfico. Para este nivel de “suavizado” (o bien, para este valor de ancho de banda) SiZer sugiere que sólo *dos* de los tres posibles máximos son estadísticamente significativos, puesto que existen dos regiones coloreadas en violeta que poseen una región azul a la izquierda y una región roja a la derecha. En otras palabras, la aplicación de la técnica SiZer sugiere que la estructura de los datos de logaritmo de tamaño de grano puede describirse en este caso con **dos modas**.

El tercer gráfico que se muestra en la Figura A1.2 es un mapa de significancia de convexidad (SiCon map). Se trata de una variación de los mapas de tipo SiZer, en donde la inferencia estadística se hace sobre la segunda derivada de la función de estimación y no sobre la primera. Así, las regiones de *pendiente* estadísticamente significativa son reemplazadas por regiones de *curvatura* estadísticamente significativa. Dichas regiones se muestran en celeste (regiones significativamente cóncavas), anaranjado (regiones significativamente convexas) y verde (regiones sin curvatura significativa). Debe notarse que la curvatura aparece como significativa a mayores niveles de resolución (mayores anchos de banda); esto ocurre porque la derivada segunda es más sensible que la derivada primera con respecto al ruido muestral, de manera tal que se necesita más suavizado para obtener significancia estadística.

A1.4 Resultados del análisis de los mapas de significancia

En la Tabla A1.1 se muestran los resultados del análisis de mapas de significancia correspondientes a las distribuciones de los logaritmos de tamaño de grano austenítico obtenidas en cada condición de ensayo. Se indica, en cada caso, el número de modas estadísticamente significativas a partir del análisis de la derivada primera (Pendiente) y segunda (Curvatura). Debe notarse que en algunos casos, el nivel de suavizado necesario para poner de manifiesto dos modas mediante el análisis de la derivada primera de la función de estimación es ligeramente diferente del que se deduce del mismo análisis realizado con la derivada segunda.

	AR		1 hora		2 horas		3 horas		4 horas		5 horas		6 horas	
V _C (°C/s)	P	C	P	C	P.	C	P	C	P	C	P	C	P	C
1	1	1							1	1	1	1	1	1
30	2	2	2	2	1	2	2	2	1	2	2	2	2	2
50	2	2	1	2	2	2	2	2	2	2	1	1	2	2

Tabla A1.1: Análisis de mapas de significancia de las derivadas primera (Pendiente) y segunda (Curvatura) de las funciones de estimación de densidad, para el acero ASTM A213 T91.

La observación de los resultados resumidos en la Tabla A1.1 sugiere una tendencia general para los datos de tamaño de grano austenítico (recordando siempre que dichos resultados se han obtenido para los diámetros característicos de hasta 50 μm): las distribuciones de tamaño de grano provenientes de muestras calentadas a 1 $^{\circ}\text{C/s}$ pueden describirse en términos de una curva monomodal, mientras que las distribuciones provenientes de muestras calentadas a 30 y 50 $^{\circ}\text{C/s}$ podrían presentar una *condición de bimodalidad en la población de granos “pequeños”*. La única excepción a esta regla estaría constituida por la muestra revenida 5 horas y calentada a la austenita a 50 $^{\circ}\text{C/s}$. Por otra parte, los casos 1 hora, 50 $^{\circ}\text{C/s}$ y 2 horas, 30 $^{\circ}\text{C/s}$ se presentarían como dudosos, porque el análisis de la derivada primera no detecta bimodalidad, pero el análisis de la derivada segunda sí lo hace.

En el caso del acero T9 los resultados del análisis de mapas de significancia se muestran en la Tabla A1.2; los procedimientos SiZer y Sicon no detectan bimodalidad en la distribución de tamaño de grano austenítico en ninguno de los casos analizados.

V_c ($^{\circ}\text{C/s}$)	AR		4 horas		5 horas		6 horas	
	P	C	P	C	P	C	P	C
1	1	1						
30	1	1	1	1	1	1	1	1
50	1	1						

Tabla A1.2: Análisis de mapas de significancia de las derivadas primera (Pendiente) y segunda (Curvatura) de las funciones de estimación de densidad, para el acero ASTM A213 T9.

Referencias

[1] P. H. Chang, H. Rubin, P. G. Winchell and G. L. Liedl, “The determination of size distribution of martensite plates by Kernel estimation” Scripta Metallurgica, 16 (1982), 531-536.

[2] F. Godtliobsen, J. S. Marron and P. Chaudhuri, “Significance in Scale Space for density estimation”, Journal of Computational and Graphical Statistics, 11 (2002), Special Invited Article, 1-21.

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
CENTRO DE INFORMACION CAC