

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

**Evaluación del crecimiento de grano austenítico heterogéneo
en un acero ASTM A335 grado P92**

por D.I. Mercedes A. Duran

Directores

Dra. María Inés Luppo

Dr. Claudio Ariel Danón

(*) Tesis para optar al título de *Magister en ciencia y tecnología de materiales*

República Argentina

2018

Dedicatoria

Esta Tesis está dedicada a mis padres, Susana E. Cortizo y José E. Duran, mi hermana Ana L. Duran, mi compañero de vida Gastón A. Rodger y a la memoria de mis abuelos que viven en mi corazón y me recuerdan todos los días quien soy.

***“La sabiduría suprema es tener sueños bastante grandes
para no perderlos de vista mientras se persiguen”***

Antoine de Saint Exupery

Agradecimientos

En primer lugar, a mis directores de tesis Dra. María Inés Luppo y Dr. Claudio Ariel Danón, quienes me brindaron todo su apoyo y conocimiento de la manera más correcta y cálida que puede existir. Ariel y Mil, gracias, por darme su confianza y sobre todo el tiempo y la paciencia.

Al Instituto Sabato por abrirme las puertas hacia el mundo de la Física y la Ciencia, Ricardo y Ana María muchas gracias. A Diego Millone que siempre estuvo en todo, me llevo un gran amigo y consejero. A Anita, por ayudarme siempre con todas las inquietudes administrativas que tuve.

A mis hermanas del corazón, que siempre estuvieron ahí para escucharme y ponerme el hombro más de una vez, Caro Boeme y Cami Jorán, gracias por el aguante.

A toda la Familia Rodger, por brindarme siempre sus palabras de apoyo, preocupación y aliento.

A mis amigos, que esta institución me dio, Diego Kowes, Martín Iofrida, Juan Carricondo y Vanina Dutto, gracias por los momentos compartidos, son personas sumamente generosas y un grupo de estudio increíble.

A Patricia Bozzano y Gonzalo Zbihlei de la División Microscopia Electrónica de la Gerencia Materiales, quienes siempre estuvieron dispuestos a ayudarme durante la observación de las muestras en TEM.

A toda la División Metalografía de la Gerencia Materiales, por estar siempre a disposición y darle una vuelta de alegría al trabajo.

Finalmente, a Pablo Reynoso Peitsch, por instruirme en el dilatómetro y a Carolina Lopez Eckerdt por escucharme siempre. Ustedes son los mejores compañeros de oficina y amigos que me pudieron haber tocado en el trabajo, gracias por estar cuando más lo necesite.

Resumen

En el presente trabajo se informan observaciones sobre dos aspectos seleccionados de comportamiento del acero ASTM A335 grado P92.

En una primera serie de experimentos, se estudió el crecimiento de grano durante el austenizado a 1010 °C por 30 minutos como función de la velocidad de calentamiento a la austenita, para valores fijos de 1, 30, 50 y 100 °C/s. Los ensayos fueron llevados a cabo en un dilatómetro de alta velocidad y alta resolución; se diseñaron ciclos térmicos incluyendo una etapa de transformación completa austenita-ferrita -luego del mantenimiento en austenita- para poner de manifiesto los ex bordes de los granos austeníticos. La distribución de tamaño de los ex granos austeníticos fue observada y analizada mediante microscopía óptica. La austenización tiene por resultado una estructura homogénea o heterogénea en cuanto a tamaño de grano austenítico cuando la velocidad de calentamiento a la austenita es igual a 1 °C/s, o mayor o igual a 30 °C/s, respectivamente. Las curvas dilatométricas de transformación austenita-ferrita fueron ajustadas dentro de la aproximación de Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami. La cinética de transformación austenita-ferrita a 650 °C es sensible a los cambios en la distribución de tamaño de grano de la austenita introducidos por cambios en las condiciones del proceso de austenización.

En una serie posterior de experimentos, se evaluó la estabilidad y evolución de las segundas fases precipitadas presentes en la condición de suministro del material durante ciclos de austenizado simple a 1050 °C, con una velocidad de calentamiento y enfriamiento de 50 °C/s. Los tiempos de mantenimiento utilizados dentro del rango austenítico se establecieron entre 0 y 5 minutos.

Las muestras ensayadas se estudiaron con microscopía electrónica de barrido (SEM) y de transmisión (TEM). Los precipitados identificados en la condición de suministro fueron del tipo $M_{23}C_6$, M_2X y MX . Por otra parte, no se observan carburos del tipo $M_{23}C_6$ a partir del primer minuto de interrupción de austenizado. La forma, tamaño y sitio de nucleación de los precipitados MX ricos en V (VN) cambió significativamente en los primeros 5 minutos de austenizado.

Finalmente, se propuso relacionar la variación observada en la temperatura de inicio de la transformación martensítica -como una función del tiempo de mantenimiento en austenita- con la evolución de las segundas fases precipitadas usando el tamaño medio y la distribución de tamaños medidos en cada caso.

Palabras Clave: Acero ASTM A335 P92, austenizado, crecimiento anormal de grano, aceros 9Cr, caracterización de carburos.

Abstract

The present work reports on observations about two selected aspects of the behavior of an ASTM A335 grade P92 steel.

In a first set of experiments, austenitic grain growth during austenitization at 1010 °C for 30 minutes was studied as a function of the heating rate to austenite using fixed rates of 1, 30, 50 and 100 °C/s. The tests were carried out in a high speed, high-resolution dilatometer and thermal cycles were designed including a full austenite-ferrite transformation step -after austenite holding- in order to highlight the prior austenite grain boundaries by carbide precipitation.

The prior austenite grain size distribution was observed and analyzed by means of optical microscopy. Austenitization results in a homogeneous or heterogeneous grain size structure when the heating rate equals, or is higher than, 1 °C/s respectively. Dilatometric austenite-ferrite transformation curves were fitted within the Kolmogorov-Johnson- Mehl-Avrami approach. The austenite-ferrite transformation kinetics at 650 °C is sensitive to changes in the austenite grain size distribution introduced by changes in the conditions of the austenitization process.

In a further set of experiments, simple austenite holdings at 1050°C using increasing times from 0 to 5 minutes were carried out in order to assess the stability and/or evolution –in the first stages of austenitization- of the second phases present in the as-received condition. The heating and cooling rates were settled to 50 °C/s. The tested samples were studied using scanning and transmission electron microscopy (SEM and TEM) techniques. The identified second-phase precipitates were $M_{23}C_6$, M_2X and MX . $M_{23}C_6$ -type carbides were not observed from the first minute of austenite holding. At the same time, the shape, size and nucleation site of the V-rich MX precipitates changed significantly during the first 5 minutes of austenite holding. Finally, the observed variation of the martensite-start transformation temperature (M_s) as a function of the austenite holding time was proposed to be linked to the evolution of the second-phase particles using the measured mean size and size distribution of those particles.

Key Words: ASTM A335 P92 steel, austenitization, abnormal grain growth, 9Cr steels, characterization of carbides.

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

- Duran, M.A., Luppo, M.I, Danón, C.A; “Evaluación del crecimiento de grano austenítico en un acero ASTM grado P92”; Memorias del 6to Encuentro de Jóvenes Investigadores en Ciencia y Tecnología de Materiales - JIM 2017; INTI, San Martín, (2017) 104.

Proyectos científico-tecnológicos relacionados al trabajo de Tesis.

- “Estudios prospectivos e investigación y desarrollo de tecnologías para Nucleoelectricidad de cuarta generación”, Banco de Proyecto de Inversión N° 46810, CNEA.

Lugar de Realización del Proyecto: CAB-CAC/CNEA

Responsable del Proyecto: Dr. Carlos Gho

Coordinadores Sectoriales del Proyecto: Dr. Hugo Mosca (GyA, CAC); Dr. Osvaldo Azpitarte (GRYCEN, CAC); Ing. Daniel Yorio (GCCN, CAC); Dr. Claudio Ariel Danón (GM, CAC).

Monto del Proyecto: \$ 100.000 (año 2017)

Fecha de inicio: Enero de 2011

Fecha de Finalización: No especificada

- “Estudios de comportamiento en procesos de fabricación y servicio de aleaciones estructurales con aplicaciones en plantas térmicas y reactores nucleares avanzados de fisión”, Proyecto de Investigación Científica y Tecnológica 2170-2014 de la ANPCyT-MINCyT.

Lugar de realización del Proyecto: CAC/CNEA

Investigadora Responsable del Proyecto: Dra. Cinthia Paula Ramos – GyA, GAIyANN/CNEA

Investigadores integrantes del Grupo Responsable del Proyecto: Dra. María Inés Luppo, Dr. Claudio Ariel Danón, Dr. Pablo Bruzzoni

Monto del Proyecto: \$ 472.500 (2 años)

Fecha de Inicio: 22/12/2015

Fecha de Finalización: 22/12/2018

Índice

Capítulo I: Introducción	10
1.1 Reactores Nucleares de Generación IV	10
1.2 Aceros Ferríticos-Martensíticos	12
1.3 Antecedentes, objetivos y organización del trabajo Referencias	13
Referencias	16
Capítulo II: Revisión Bibliográfica	18
2.1 Breve reseña de la metalurgia física de los aceros	18
2.2 Transformación de la austenita	20
2.3 Acero ASTM A335 grado P92	22
2.4 Microestructura	22
$M_{23}C_6$	24
MX	25
M_2X	27
2.5 Teoría Gibbs-Thomson: coalescencia de partículas	27
2.6 Crecimiento de grano austenítico en aceros	30
2.7 Crecimiento anormal de grano austenítico	31
2.8 Velocidad de calentamiento a la austenita	32
2.9 Teoría de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK)	33
Referencias	38
Capítulo III: Parte Experimental	41
3.1 Material y preparación de muestras	41
3.2 Ensayos de dilatometría	41
3.2.1 Equipo utilizado	44
3.2.2 Ciclos térmicos	45

3.2.2.1 Ciclos térmicos de austenizado a 1010 °C y posterior transformación isotérmica a 650 °C durante 12 h	45
3.2.2.2 Ciclos térmicos de austenizado a 1050 °C y posterior templado	47
3.2.2.2.1 Determinación de la temperatura de inicio de la transformación martensítica M_s para los ciclos térmicos de austenizado a 1050 °C	49
3.2.2.2.2 Método gráfico de la recta	49
3.2.2.3 Ciclo térmico de austenizado a 1010 °C y posterior transformación isotérmica a 650 °C durante 3 h	50
3.3 Caracterización microestructural	52
3.3.1 Preparación de muestras para microscopía óptica y electrónica de barrido	52
3.3.2 Microscopía óptica	53
3.3.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	53
3.3.4 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	53
3.4 Cálculos termodinámicos	59
Referencias	62
Capítulo IV: Resultados y Discusiones	64
4.1 Ciclo de austenizado a 1010 °C para un acero P92	64
4.1.1 Meseta isotérmica posterior a 650 °C – 12 horas	64
4.1.1.1 Análisis de las curvas dilatométricas: variación en función de la velocidad de calentamiento (V_c)	64
4.1.1.2 Fracción transformada y análisis JMAK para la meseta isotérmica a 650 °C	69
4.1.1.3 Análisis simultáneo de fracción transformada a 650 °C para las 4 velocidades de calentamiento	75
4.1.2. Meseta isotérmica posterior a 650 °C – 3 horas	78
4.1.2.1 Análisis de las curvas dilatométricas: determinación de temperatura M_s en función de la velocidad de calentamiento (V_c) del ciclo térmico	78
4.2 Ciclo de austenizado a 1050 °C para un acero P92	83

4.2.1 Análisis de las curvas dilatométricas: variación en función del tiempo de permanencia en el campo austenítico	83
4.2.1.1 Variaciones en el campo austenítico	85
4.2.1.2 Transformación austenita → martensita: Determinación de la temperatura M_s en función del tiempo de interrupción del austenizado a 1050 °C	86
4.2.2 Microestructuras	87
4.2.2.1 Caracterización de segundas fases en condición de suministro (M-CS)	87
Fase $M_{23}C_6$	88
Fase M_2X	89
Fase MX	90
4.2.2.2 Caracterización de muestras ensayadas: M0- M5	95
Identificación de carbonitruros complejos	95
Identificación de carbonitruros mixtos	95
4.2.2.3 Análisis termodinámico	111
Fase $M_{23}C_6$	113
Fase MX	113
Fase M_3C	115
4.2.2.4 Relación entre segundas fases precipitadas y temperatura M_s	116
Referencias	118
Capítulo V: Conclusiones	120
5.1 Ciclo de austenizado a 1010 °C para un acero P92	120
5.2 Ciclo de austenizado a 1050 °C para un acero P92	120
Trabajos a futuro	121

Capítulo I: Introducción

1.1 Reactores Nucleares de Generación IV

Durante las últimas décadas, las plantas de potencia han buscado un aumento de la eficiencia energética y la reducción de emisiones de gases efecto invernadero; ello ha conducido al diseño de sistemas que empleen temperaturas y presiones de trabajo cada vez más altas. A su vez, producto del incremento poblacional a nivel mundial y su proyección hacia generaciones futuras, el aumento de la demanda energética representa un importante desafío tecnológico en el área de generación de energía. La preocupación por el calentamiento global y la necesidad de reducir la emisión de dichos gases promueve la búsqueda de fuentes energéticas alternativas a los combustibles fósiles; en este contexto, la energía nuclear tendrá un papel importante como una alternativa posible.

La mayoría de las plantas nucleares que están actualmente en servicio se diseñaron y construyeron en las décadas del '60 y '70 del pasado siglo. La eficiencia limitada de estos reactores nucleares, que utilizan el espectro de neutrones térmico y operan en un ciclo de combustible abierto (quemando cerca del 2% del uranio total disponible en el combustible, con una temperatura de trabajo menor a los 350 °C) sumada a la gran cantidad de desechos radioactivos de elementos pesados y con largos períodos de decaimiento, plantea la necesidad de centrales nucleares de diseño avanzado [1].

En el año 2000 se creó el Foro Internacional de Generación IV o GIF (por sus siglas en inglés) con el fin de asegurar, promover y expandir el rol de la energía nuclear en el siglo XXI. El GIF, al que actualmente adhieren 14 miembros -entre ellos la Argentina en carácter de observador- planteó los objetivos y los pasos a seguir para el diseño y construcción de los llamados Reactores Nucleares de Generación IV, que puedan satisfacer la demanda de energía asociada a los requerimientos de las nuevas generaciones sobre los pilares de la sustentabilidad, competitividad económica, seguridad y control de la proliferación.

Así, durante un proceso de selección en el cual se evaluaron más de cien diseños, el GIF decidió profundizar las acciones de estudio y desarrollo sobre seis de ellos, con el fin de concentrar los esfuerzos. Los diseños elegidos se nombran a continuación:

GFR: reactor rápido enfriado por gas,

LFR: reactor rápido enfriado por plomo líquido,

MSR: reactor enfriado por sales fundidas,

SFR: reactor rápido enfriado por sodio líquido,

SCWR: reactor enfriado por agua supercrítica,

VHTR: reactor térmico refrigerado por helio a muy alta temperatura.

Las centrales nucleares con reactores rápidos se caracterizan por operar con un espectro de neutrones de alta energía. Para reducir significativamente la moderación (o termalización), la refrigeración del reactor no puede ser llevada a cabo por un fluido como el agua (que actúa como moderador en el caso de los reactores térmicos), y sí por metales líquidos, como el sodio o el plomo, que son muy poco moderadores. Por otra parte, en los reactores rápidos un exceso de neutrones “quema” los productos de fisión ya producidos, reduciendo así la cantidad de desechos nucleares radiactivos; este tópico adquiere significativa importancia en virtud del compromiso creciente con el cuidado del medioambiente. Se espera que los primeros reactores comerciales de Generación IV comiencen a funcionar entre 2030 y 2040.

El cambio conceptual en cuanto al diseño y fabricación de reactores nucleares Generación IV conlleva un cambio significativo tanto en las condiciones de servicio como a la hora de la selección de materiales. Los nuevos materiales estarán sometidos a mayores temperaturas de operación, mayores dosis de radiación por neutrones rápidos y ambientes altamente corrosivos. Por ende, los materiales seleccionados para la fabricación de componentes estructurales de estos reactores deberán cumplir una serie de especificaciones, tales como:

- Alta estabilidad frente a la temperatura y la radiación.
- Propiedades mecánicas favorables, tales como resistencia mecánica, ductilidad, resistencia a la fatiga y al creep, entre otras.
- Propiedades tecnológicas, como soldabilidad, trabajabilidad, costos adecuados, entre otras.
- Compatibilidad química y resistencia a la corrosión frente a los distintos medios refrigerantes característicos del tipo de reactor seleccionado [2].

1.2 Aceros Ferrítico-Martensíticos

Los aceros Ferrítico-Martensíticos (F/M) de alto Cr son los principales candidatos para la fabricación de componentes estructurales de Reactores de Generación IV, por su buena resistencia mecánica, alta resistencia al creep y buena estabilidad metalúrgica. Esta familia de aceros fue diseñada en primera instancia para trabajar a altas temperaturas en plantas térmicas convencionales generadoras de energía. La evolución de este tipo de aceros se afirmó en la necesidad de alcanzar temperaturas operativas progresivamente mayores con el objetivo de aumentar su eficiencia térmica y disminuir las emisiones de CO₂, llevando a sucesivas modificaciones en su composición química con el solo fin de mejorar las propiedades frente a mecanismos de degradación limitantes como el creep y la corrosión.

Dentro de este contexto, los aceros 9Cr grado T/P91 y T/P92 han sido propuestos, a nivel mundial, como primeros candidatos para la fabricación de varios componentes estructurales de los reactores de Generación IV, tales como las vainas para barras de combustibles, canales de refrigeración, recipiente de presión, intercambiadores de calor, entre otros. En la Tabla 2.1 se da un resumen cronológico de las modificaciones básicas introducidas en la composición de los aceros F/M para la industria de generación de energía.

Tabla 2.1 Evolución de los aceros (F/M) para la industria de generación de energía [3].

Generación	Años	Observaciones	Tensión de ruptura por creep, 10⁵ h a 600 °C (MPa)	Aceros	T max (°C)
0	1940/ 1960	-	40	T22, T9	520-538
1	1960/ 1970	Adición de Mo, Nb, V a aceros Cr-Mo	60	EM12, HCM9M, HT9, HT91	565
2	1970/ 1985	Optimización de C, Nb, V, N.	100	HCM12, T/P91, HCM2S	593
3	1985/ 1995	Sustitución del Mo por W, adición de Cu y B.	140	E911, HCM12A, T/P92	620
4		Incremento de W y adición de Co.	180	NF12, SAVE12	650

1.3 Antecedentes, objetivos y organización del trabajo

Debido a la presencia de los elementos aleantes W y B, el acero ASTM A335 P92 (9CrMoWNBVNB) presenta mejores propiedades al creep que el grado P91 (9Cr1MoNNbV); uno de los motivos de dicha mejora es la estabilidad que el B le confiere a la dispersión de carburos de tipo $M_{23}C_6$ al disminuir la velocidad de engrosamiento de los mismos. Además, estudios previos [4] - [5] sugieren fuertemente que el rango de estabilidad en temperatura de estos carburos también es mayor en el acero P92, esto es, se ha observado en ciclos térmicos de soldadura que ellos se disuelven a temperaturas más altas (en zonas cercanas a la línea de fusión) que las observadas en el acero P91 (donde se disuelven en regiones intermedias de la zona afectada por el calor de grano fino).

Dentro del grupo de investigación sobre aleaciones de tipo 9%Cr para aplicaciones de alta temperatura conformado en las Gerencias Materiales e Investigación y Aplicaciones de CNEA, se

cuenta con un número significativo de antecedentes en cuanto a trabajos realizados en aceros grado P91 [6] - [8] y, en menor medida, P92 [9] - [10]. El objetivo de la presente tesis es caracterizar aspectos del proceso de austenizado tales como **la evolución del crecimiento de grano austenítico y de las segundas fases precipitadas** en un acero ferrítico-martensítico 9Cr ASTM A335 grado P92 mediante ensayos dilatométricos y observaciones microestructurales con diferentes técnicas de microscopía.

La motivación para el **estudio del crecimiento de grano austenítico en el acero grado P92** proviene de los resultados encontrados en un trabajo previo [11] en el cual se informó sobre el crecimiento de grano austenítico durante el austenizado de un acero grado 91 a 1050 °C por 30 minutos. Los parámetros de austenizado investigados fueron la velocidad de calentamiento a la austenita (1, 30 y 50 °C/s) y el estado metalúrgico inicial (condición de suministro y posteriores revenidos a 780 °C durante distintos tiempos hasta 6 horas). Para la velocidad de calentamiento de 1 °C/s y todos los estados metalúrgicos iniciales solamente se observó crecimiento de grano *homogéneo* (esto es, una matriz de granos austeníticos aproximadamente equiaxiados y de tamaño aproximadamente uniforme), mientras que para 50 °C/s el crecimiento fue solamente *heterogéneo* (a saber, se observaron unos pocos granos con crecimiento anormal, de tamaño mucho mayor que la matriz). En cambio, para la velocidad de calentamiento de 30 °C/s, la aparición de una distribución de tamaño de grano homogénea o heterogénea resultó ser función del estado metalúrgico inicial, es decir, del tiempo de revenido previo. Así, el crecimiento de grano heterogéneo se ve favorecido por velocidades de calentamiento altas y tiempos de revenido previo cortos, mientras que velocidades de calentamiento bajas y tiempos de revenido previo largos conducen a una distribución homogénea de tamaño de grano austenítico.

Por otra parte, en un estudio previo realizado sobre un acero grado P92 -exclusivamente en el estado metalúrgico de recepción [10]- no pudo encontrarse una ventana de valores para los parámetros de austenizado que condujera a la formación de una estructura de granos austeníticos homogénea a 1060 °C, aun para velocidades de calentamiento a la austenita tan bajas como 0,1 °C/s. Así, en la presente Tesis se decidió diseñar ciclos térmicos disminuyendo la temperatura de austenización a 1010 °C con la finalidad de establecer condiciones para el crecimiento anormal de grano, esto es, evaluar la influencia de la velocidad de calentamiento (1, 30, 50 y 100 °C/s) sobre el crecimiento de grano austenítico.

Con respecto al segundo objetivo, **evolución de segundas fases precipitadas durante el mantenimiento en austenita de un acero grado 92**, se repitieron las condiciones de los ensayos realizados en un trabajo previo [12] en el cual se estudió la evolución de las segundas fases

precipitadas presentes en un acero grado P91 durante el mantenimiento en austenita a 1050 °C por tiempos comprendidos entre 0 y 5 minutos, calentado y enfriado a 50 °C/s. En aquel caso, las observaciones arrojaron como resultado la disolución del carburo tipo $M_{23}C_6$ durante el primer minuto de permanencia en austenita, y una evolución compleja en cuanto a tamaño y composición química de las fases de tipo MX ($M = V, Nb$; $X = C, N$).

El trabajo se dividirá en los siguientes capítulos:

Capítulo I: Introducción

Encuadra la importancia del material en el desarrollo de la industria nuclear.

Capítulo II: Revisión bibliográfica

Introduce conocimiento acerca de la metalurgia física del material junto a herramientas teóricas necesarias para el desarrollo de la presente tesis.

Capítulo III: Parte experimental

Desarrolla las técnicas y procedimientos experimentales necesarios para llevar a cabo el presente trabajo.

Capítulo IV: Resultados y Discusiones

Se presentan y discuten los resultados obtenidos luego de aplicadas las técnicas del capítulo anterior. Se caracteriza el material.

Capítulo V: Conclusiones

Se presentan las conclusiones obtenidas a partir de los resultados y discusiones del capítulo anterior.

Referencias

- [1] G. Mendoza, J. Klapp; “Contribución a los reactores rápidos de IV generación al desarrollo sustentable”; Simposio LAS/ANS 2007; Memorias CIC Cancún, Inst. Nac. Investig. Nucl., México, (2007) 520.
- [2] K.L. Murty, I. Charit; “Structural materials for Gen-IV nuclear reactors: challenges and opportunities”; J. Nucl. Mater., 383 (2008) 189.
- [3] R.L. Klueh, A.T. Nelson; “Ferritic/martensitic steels for next-generation reactors”; J. Nucl. Mater., 371 (2007) 37.
- [4] A.L. Marzocca, F. Soldera, M. Zalazar, M.I. Luppó; “Estudio de la microestructura de un cordón de soldadura de un acero P91 mediante microscopía electrónica de transmisión”; Revista Matéria, en prensa.
- [5] A.L. Marzocca, M. Zalazar, M.I. Luppó; “Identificación de los precipitados presentes en una soldadura de pasada simple de un acero 9Cr grado P92”; Memorias del 6to Encuentro de Jóvenes Investigadores en Ciencia y Tecnología de Materiales - JIM 2017; INTI, San Martín, (2017) 104.
- [6] N.E. Zavaleta Gutiérrez; “Estudio del proceso de crecimiento heterogéneo de grano austenítico en aceros martensíticos 9 % Cromo”; Tesis de Doctorado en Ciencia y Tecnología de Materiales, Universidad Nacional de San Martín, Comisión Nacional de Energía Atómica, Instituto de Tecnología “Prof. Jorge A. Sabato”, 2010.
- [7] A.L. Marzocca, M.I. Luppó, and M. Zalazar; “Identification of precipitates in weldments performed in an ASTM A335 Gr P91 steel by the FCAW Process”; Procedia Mater. Sci., 8 (2015) 894.
- [8] C. Hurtado-Noreña, C.A. Danón, M.I. Luppó, P. Bruzzoni; “Evolution of minor phases in a P91 steel normalized and tempered at different temperatures”; Metall. Mater. Trans. A., 46A (2015) 3972.
- [9] M.N. Xaubet; “Comportamiento en transformación y caracterización microestructural de aceros de alta temperatura para reactores nucleares avanzados”; Tesis de Licenciatura en Ciencias Físicas, Facultad de Ciencias Exactas Y Naturales, Universidad de Buenos Aires, 2014.
- [10] A. Hintze Cesaro, “Estudio de la transformación isotérmica austenita→ferrita en un acero 9% Cr grado 92, candidato para la fabricación de componentes estructurales de reactores de cuarta generación”; Tesis de Maestría en Ciencia y Tecnología de Materiales, Universidad de San Martín, Comisión Nacional de Energía Atómica, Instituto de Tecnología “Prof. Jorge A. Sabato”, 2017.

- [11] N. Zavaleta Gutierrez, M.I. Luppo, C.A. Danón, I. Toda-Caraballo, C. Capdevila, G. García de Andrés; “Heterogeneous austenite grain growth in martensitic 9Cr steel: coupled influence of initial metallurgical state and heating rate”; *Mat. Sci. Tech.*, 29 (2013) 1254.
- [12] G.F. Signorelli, M.I. Luppo, C.A. Danón; “Estudio de la evolución microestructural durante el austenizado de un acero ASTM A335 P91”; *Revista Matéria*, en prensa.

Del diagrama se observa que la fase austenítica admite una cantidad mucho mayor de C en solución sólida que la ferrita incluso a altas temperaturas. En el equilibrio, a bajas temperaturas, la ferrita admite muy poca cantidad de C en su estructura (0,02 % en peso), por lo tanto, el agregado de una pequeña cantidad de C en el sistema conduce a la precipitación de carburos del tipo Fe_3C .

Brevemente, con respecto a las temperaturas de transformación dentro del diagrama podemos distinguir tres límites importantes cuyos nombres no solo son utilizados en el mismo diagrama, sino también como referencia dentro de los distintos tratamientos térmicos por los que puede pasar un acero de cualquier tipo. Dichas temperaturas son:

- **A₁**: Es la temperatura eutectoide o primera temperatura de transformación. Para diagramas fuera del equilibrio, suele encontrarse como A_{c1} .
- **A₃**: Es la temperatura del límite del campo $\alpha + \gamma$ con el campo γ . También, para diagramas fuera del equilibrio, se la denomina A_{c3} .
- **A_{cm}**: Es la temperatura que indica la curva de solubilidad del C en γ .

Las temperaturas reales de transformación varían con la velocidad de calentamiento; a mayor velocidad, mayor es la diferencia entre las temperaturas de equilibrio y las que se obtienen fuera de este. Sin embargo, cabe nombrar también, la existencia de la temperatura **A_{c2}**, la cual representa el punto de Curie, donde el acero pasa del estado ferromagnético a uno paramagnético, independientemente de la velocidad de calentamiento; esta temperatura se indica en el diagrama debido a su importancia en el calentamiento rápido por inducción.

Con la adición de otros elementos de aleación, el campo de existencia de las fases cambiará en función a la naturaleza de dicho aleante. Por lo tanto, un diagrama Fe-C-X será capaz de brindar información acerca de las fases en función de la temperatura y la cantidad de aleantes.

Dentro de los temas de discusión, el sistema Fe-C-Cr será de gran interés para el presente trabajo. Es importante destacar que, para estudiar el efecto de un aleante sobre un sistema ternario, es conveniente considerar las aleaciones a partir de un diagrama binario definiendo la cantidad de un aleante - en este caso el C- como fija. El diagrama binario Fe-Cr posee a altas temperaturas un campo austenítico en forma de lazo cuya extensión dependerá de la cantidad de C en el sistema. El C es un elemento gamágeno –esto es, un estabilizador de la fase gamma- que extiende dicho

campo hacia valores más altos de temperatura y contenido de Cr. En la Fig. 2.2 se pueden observar dos cortes del diagrama Fe-C-Cr para 0,05 y 0,1 % en peso de C respectivamente.

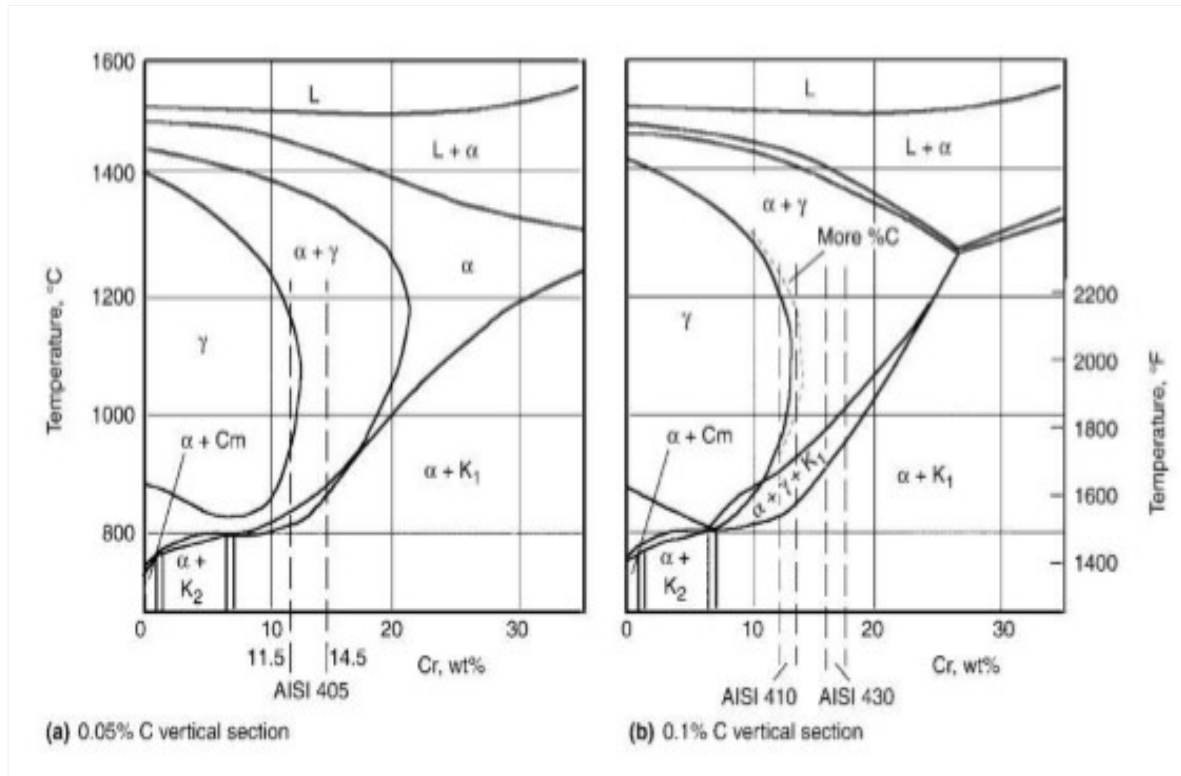


Fig. 2.2 Cortes del diagrama Fe-C-Cr. $K_1 = M_{23}C_6$, $K_2 = M_7C_3$ y $Cm = Fe_3C$ [3].

Para los aceros 9% Cr de bajo contenido de C y N, este campo austenítico en forma de lazo se extiende desde los 850 °C hasta los 1200 °C, aproximadamente. Por debajo de los 800 °C las fases en equilibrio para este tipo de aceros serán α y los carburos $M_{23}C_6$. A pesar de no ser estrictamente representativos de las aleaciones utilizadas en la industria y representar únicamente al sistema en equilibrio, estos diagramas son muy útiles para realizar una primera estimación de la microestructura resultante luego de un tratamiento térmico.

2.2 Transformación de la austenita

La descomposición de la austenita durante un ciclo térmico puede ocurrir debido a varios fenómenos. Si la transformación ocurre a altas temperaturas, la movilidad atómica es suficiente como para que la austenita, de estructura fcc, sufra una transformación “reconstructiva” hacia una

estructura del tipo bcc, ferrita. Dicha transformación precisa de la difusión atómica para llevarse a cabo.

Una transformación de este tipo es un proceso que necesita de dos etapas fundamentales. En primer lugar, la difusión del soluto hacia el frente de transformación y, en segundo lugar, el transporte de átomos a través de la interfase. Si bien estos dos procesos ocurren en serie, la cinética de la transformación se puede describir según cual sea el fenómeno físico que disipe la mayor cantidad de energía libre de Gibbs. Si este exceso de energía es utilizado para la transferencia de los átomos a través de la interfase, entonces el proceso estará gobernado por la velocidad de movimiento de dicha interfase. En cambio, si la mayor parte de la energía es disipada por la difusión del soluto hacia la interfase, se dice que este estará controlado por la difusión. Se dice que el control es mixto cuando las energías disipadas en ambos procesos son de magnitudes comparables.

Es un hecho conocido que los elementos de aleación disueltos en la austenita, exceptuando el Co, retrasan las transformaciones con difusión [4]. Por ello, es importante señalar el efecto sinérgico de los aleantes, es decir, que la adición de distintos elementos en pequeñas cantidades tendrá un efecto mayor que la adición de un aleante solo en mayores proporciones. Por otro lado, el aumento del tamaño de grano austenítico disminuirá la fracción en volumen de sitios favorables para la nucleación (bordes de grano) y, por ende, retrasará la descomposición de gamma a alfa. Finalmente, la presencia de inclusiones u otras fases que puedan funcionar como sitios de nucleación de ferrita, acelerarán la descomposición de la austenita.

Ahora bien, si la fase fcc es enfriada rápidamente y el tiempo y la movilidad atómica no resultan suficientes como para permitir la difusión atómica, la transformación será del tipo displaciva, y la fase producto resultante se denomina comúnmente martensita. La temperatura a la cual comienza a formarse dicha fase se denomina M_s (Martensite Start, Fig. 2.3); el porcentaje de austenita transformada depende de la temperatura final de enfriamiento y no del tiempo transcurrido, lo cual da a esta transformación un carácter atérmico. Durante el enfriamiento se produce un cambio de estructura sin que los aleantes puedan difundir, dando como resultado una fase metaestable de estructura tetragonal centrada en el cuerpo y sobresaturada en C; en otras palabras, la martensita tiene exactamente la misma composición que la austenita [2].

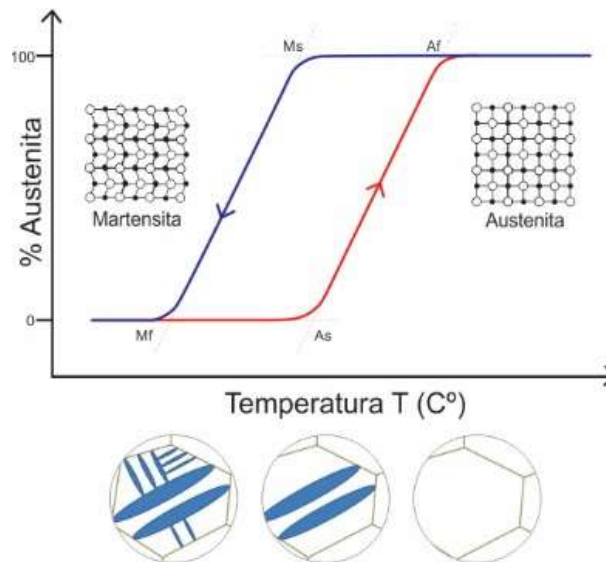


Fig. 2.3 Esquema de la transformación martensítica.

La distorsión en la red del hierro que producen los átomos de C dificulta el movimiento de las dislocaciones y está considerada como la principal causa de la alta resistencia que posee dicha fase. La martensita es dura, pero es también muy frágil, debido a un número de factores que pueden incluir la distorsión de la red causada por los átomos de C atrapados en los sitios octaédricos, la segregación de impurezas en los bordes de grano austeníticos, la formación de carburos durante el templeado y las tensiones residuales durante el mismo.

Como se mencionó anteriormente, la martensita es una fase metaestable debido a que la difusión del C fue suprimida. Si esta es llevada a temperaturas a las que los átomos de C adquieren movilidad, estos últimos difunden formando carburos. Como resultado, disminuye o se elimina la tetragonalidad y la martensita es reemplazada por una mezcla de ferrita y carburos. Dicho tratamiento se denomina revenido y es complementario al temple, mejorando la tenacidad y disminuyendo la fragilidad de la aleación, a cambio de una reducción moderada en la dureza y resistencia de la misma [4].

2.3 Acero ASTM A335 grado P92

Este tipo de acero fue desarrollado como una modificación del acero grado P91 con menor contenido de Mo y agregado de W y B. Hoy en día, es candidato en plantas térmicas para diversas aplicaciones como turbinas, intercambiadores de calor, etc. Es además un material candidato para

ser usado en reactores de potencia de IV Generación debido a su elevada temperatura de servicio (620 °C), su buena resistencia al creep y una mejor soldabilidad que el acero grado P91 [5]- [6].

2.4 Microestructura

El acero P92 suele ser convencionalmente utilizado luego de un proceso termomecánico cuyas etapas finales incluyen un normalizado y un posterior revenido. Este tipo de tratamiento térmico, comúnmente utilizado en la mayoría de los aceros 9Cr, tiene como finalidad obtener una estructura martensítica revenida con una distribución fina de precipitados, que optimiza la resistencia al creep; del mismo modo, con esta secuencia se logra optimizar los mecanismos de endurecimiento por precipitación, la reducción de la densidad de dislocaciones y la formación de sub-granos.

En el normalizado el acero es calentado entre los 1040 y 1080 °C durante un determinado tiempo para lograr una estructura completamente austenítica y luego es enfriado al aire. Debido a la gran cantidad de aleantes en solución sólida, durante el enfriamiento, la austenita puede transformar a una estructura martensítica en forma de listones con una alta densidad de dislocaciones, una gran cantidad de carburos del tipo M_3C ($M = Fe, Cr$) en forma de bastoncillos y, en menor cantidad, carbonitruros de Nb primarios ($NbCN(P)$) que no fueron disueltos durante el austenizado [7].

En el revenido, el acero es calentado hasta una temperatura menor a A_{c1} , entre 700 y 800 °C, durante un determinado tiempo para obtener una combinación estructural que derive en las propiedades mecánicas requeridas. En el revenido ocurren dos fenómenos de gran importancia. El primero consiste en la reducción de la densidad de dislocaciones y la formación de sub-granos dentro de los listones. El segundo fenómeno es la disolución y precipitación de carburos, nitruros y carbonitruros. Durante el revenido los carburos M_3C , provenientes del enfriamiento durante el normalizado, se disolverán y precipitarán segundas fases progresivamente más estables en forma secuencial, hasta llegar al carburo $M_{23}C_6$, preferentemente en ex-bordes de grano, sub-granos y listones. A su vez, precipitarán carburos, nitruros y/o carbonitruros de tipo MX secundarios ($M = Nb, V$) y ($X = C, N$) preferentemente en los bordes de los listones y dislocaciones. A riesgo de redundar, es importante recalcar que las segundas fases precipitadas cumplen un rol significativo en la inmovilización de dichas dislocaciones, siendo de suma importancia para la resistencia al creep a altas temperaturas de servicio (593 °C) [8] - [9] – [10]. En la siguiente figura (Fig. 2.4), se puede observar un esquema ilustrativo de la microestructura resultante luego de un tratamiento de revenido para un acero de este tipo [5].

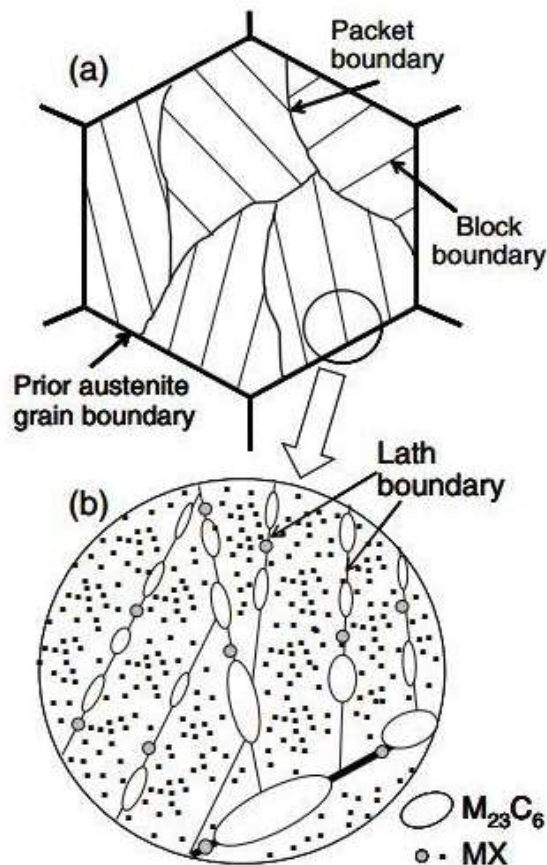


Fig. 2.4 Esquema de la microestructura de un acero grado P92, luego de un tratamiento térmico de normalizado y revenido [5].

En este esquema se puede apreciar la estructura jerárquica conformada por los paquetes y bloques de listones martensíticos dentro de un antiguo grano austenítico y la distribución de los carburos principales. La distinción entre bloques y paquetes queda definida por el grado de desorientación cristalina que poseen dos elementos del mismo tipo contiguos entre sí; la desorientación entre paquetes es mayor que la observada entre bloques, y ésta mayor que la que muestran los listones. En los aceros P92, en el estado normalizado y revenido, se ha informado de manera consistente la presencia de precipitados $M_{23}C_6$ y MX y en menor cantidad, otros tipos de fases como los precipitados del tipo M_2X . En la Tabla 2.2, se listan los precipitados que serán descritos en los párrafos subsiguientes.

Tabla 2.2 Precipitados identificados en la condición de suministro de los aceros tipo P92.

Precipitado	Compuesto	Estructura	Estadio de precipitación	Referencias
$M_{23}C_6$	(Cr, Fe, W, Mo, V) $_{23}C_6$	Cúbica- fcc	Revenido	[5] - [7] - [10] - [11]
MX	(Nb, V, Cr) (C, N)	Cúbica- fcc	Revenido	[5] - [7] - [10] - [12]
M_2X	(Cr) $_2X$	Hexagonal - hcp	Revenido	[13] - [14]

$M_{23}C_6$

El $M_{23}C_6$ es un carburo rico en Cr cuya composición química puede contener cantidades significativas de Fe, W, Mo y V. Tiene una estructura cristalina fcc del tipo NaCl. Este carburo nuclea principalmente en los antiguos bordes de grano austeníticos, en los límites de bloques y entre los listones martensíticos. Su morfología puede ser muy variada, encontrándose precipitados en forma de bloque, esféricos, facetados, listones, entre otras. Si bien estas partículas tienden a crecer rápidamente en tamaño, durante el envejecimiento son fundamentales para promover la resistencia al creep en el material. Además, el aleado de este carburo con B estabiliza el tamaño del mismo mejorando significativamente dicha propiedad [15] - [16].

Hong y colaboradores [14] estudiaron el efecto de la adición de W sobre la estabilidad microestructural y propiedades mecánicas empleando 3 aceros diferentes (9Cr-1Mo, 9Cr-0.5Mo-1.8W y 9Cr-0.1Mo-2.7W) después de un normalizado a 1050 °C durante 1 hora y diferentes revenidos durante 1 hora entre 500 y 800 °C. Para revenidos por encima de los 750 °C, en el acero sin W, el carburo $M_{23}C_6$ crece y se aglomera rápidamente, en cambio, en los aceros con W agregado, la coalescencia de los carburos $M_{23}C_6$ fue restringida.

MX

Este tipo de precipitados comprende esencialmente carburos, nitruros o carbonitruros (C-N), de Nb, V y Cr (algunos tienen Ti) con estructura cristalina fcc del tipo NaCl.

Los precipitados MX representan una fase relevante en los aceros resistentes a altas temperaturas ya que cumplen dos funciones importantes en la llamada estabilización del material. En primer lugar, los carbonitruros más estables, aquellos que no se disuelven durante el austenizado, son denominados primarios, NbCN (P). Por otro lado, los MX que precipitan durante el revenido serán capaces de anclar las interfases y dislocaciones libres de la matriz, beneficiando las propiedades al creep del material. Esto se debe fundamentalmente a la fina distribución de tamaños con la que precipitan y a su alta estabilidad térmica.

En la literatura [7] - [10], los precipitados de tipo MX suelen clasificarse en 3 grupos, a saber:

MX tipo I: Precipitados térmicamente más estables y, por ello, capaces de controlar la estructura de los granos durante el austenizado. Estos carbonitruros, esencialmente ricos en Nb, se presentan en la condición de suministro y se clasifican en dos grupos principales, primarios y secundarios. Con respecto a los primarios, NbCN (P), son aquellos que no se han disuelto durante el austenizado; poseen una morfología esférica y tamaños mucho mayores que los secundarios (NbCN), los cuales también poseen una morfología esférica y precipitan durante el revenido.

MX tipo II: Principalmente son nitruros o carbonitruros de V que precipitan durante el revenido en forma de placas o listones. A su vez, los precipitados MX tipo I actúan como sitios de nucleación posibles para los MX tipo II dando origen a un tercer grupo.

MX tipo III, señalados en la literatura como “Wings”. Este último grupo posee una estructura compleja conformada por carbonitruros de Nb esféricos –que actúan como núcleos- y listones de nitruros de V que crecen en forma de “alas”.

En la Fig. 2.5 (a) se muestra una micrografía TEM de un Wing en un acero grado 91 [17] en el cual se observa un núcleo de NbCN con dos “alas” de VN creciendo desde el núcleo. La Fig. 2.5 (b) muestra los diagramas de difracción de electrones correspondientes al núcleo de NbCN y las alas de VN. Debido a que ambas fases tienen la misma estructura cristalina con parámetros de red muy cercanos ($a_{\text{NbCN}} = 0,44082 \text{ nm}$ y $a_{\text{VN}} = 0,41295 \text{ nm}$) y una relación de orientación cristalográfica cubo sobre cubo, es decir, $(001)_{\text{VN}} // (001)_{\text{NbCN}}$ y $[100]_{\text{VN}} // [100]_{\text{NbCN}}$, los diagramas de difracción son de fácil reconocimiento por presentar puntos dobles levemente separados. En las Figs. 2.5 c y d se presentan los espectros EDS correspondientes a las alas de VN y al núcleo de NbCN, respectivamente. Se puede observar que el espectro EDS del VN presenta la línea K_{α} del V más intensa que la línea L_{α} del Nb y viceversa para el espectro EDS del NbCN.

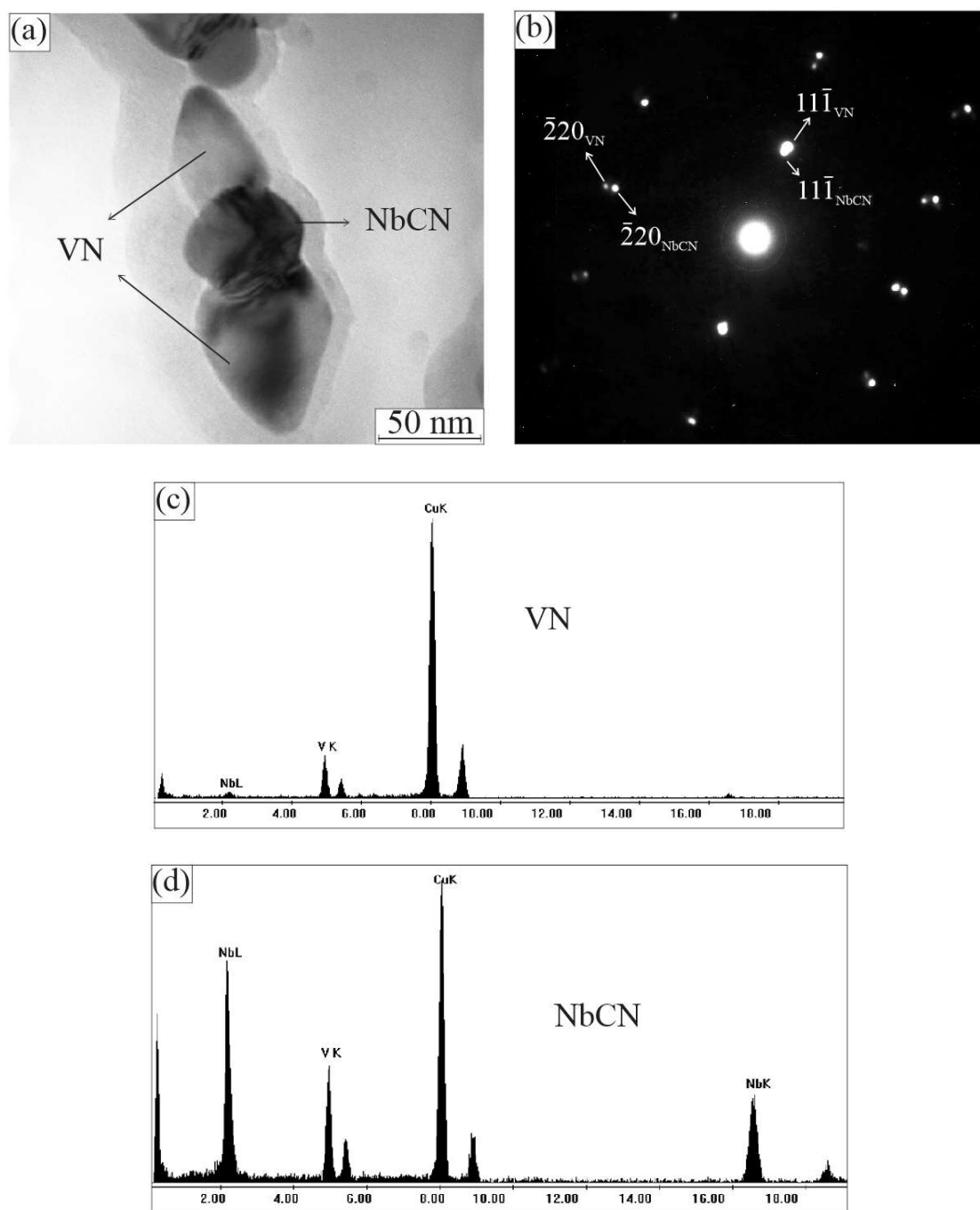


Fig. 2.5 Micrografía de un “Wing” en la condición de suministro de un acero P91 (a) imagen de campo claro; (b) diagrama de difracción donde $z_{VN} = z_{NbC} = [112]$; espectros EDS adquiridos en (c) un ala y (d) en el núcleo [17].

M₂X

Estos precipitados, de estructura hexagonal, son característicos de los aceros aleados al Cr y Mo. Cuando este último es mayoritario se forman carburos Mo₂C, pero cuando el contenido de Cr

aumenta, se favorece otro tipo de precipitación de carbonitruros, ricos en Cr. Esta última característica se ha informado, particularmente en aceros grado P92, en estado normalizado y revenido, identificándose carbonitruros del tipo M_2X con un alto contenido de Cr y bajo en Fe en forma de fibras y agujas [13] - [18].

2.5 Teoría Gibbs-Thomson: coalescencia de partículas

La teoría de Gibbs-Thomson [19] permite comprender fenómenos tales como el engrosamiento y la coalescencia de precipitados desde el punto de vista termodinámico. Este efecto pone de manifiesto la contribución de la energía libre de las interfases a la energía libre total de un sistema, interviniendo dicha contribución de manera significativa en el caso de partículas de una segunda fase -de tamaño pequeño- inmersas en una matriz.

Si se trazan las curvas de energía libre vs. composición para un sistema de dos componentes con dos fases (Fig. 2.5), existe una determinada composición de la fase α (obtenida por el método de construcción de la tangente común) que la lleva al equilibrio con la fase β .

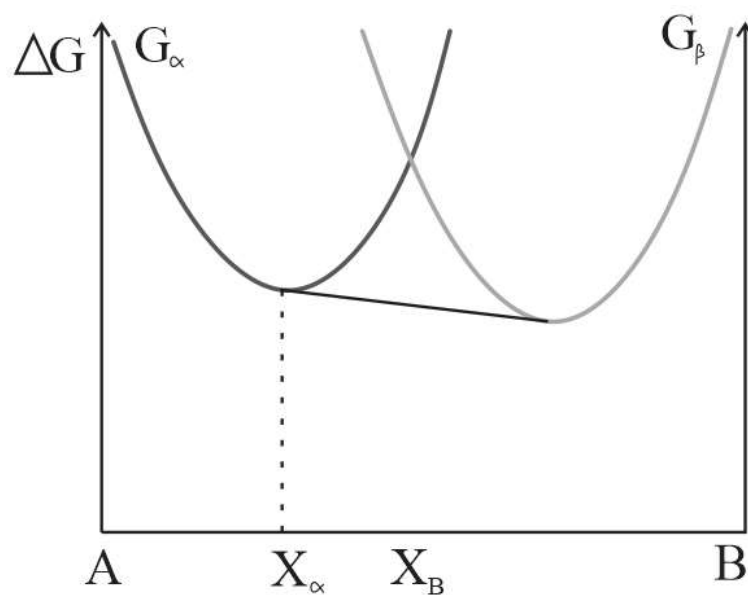


Figura 2.5 Curvas de energía libre para un sistema dos componentes y dos fases en condición inicial. Las composiciones de equilibrio de las fases α y β se obtienen con la construcción de la tangente común.

Sin embargo, cuando la segunda fase β se presenta en la forma de una dispersión de partículas con un radio de curvatura pequeño, se tendrá más interfase por unidad de volumen, por lo que la energía del sistema aumentará. Este exceso de energía desplazará la curva correspondiente a la fase β y de esta manera la composición de la fase α que lleva al equilibrio con β aumentará (Fig. 2.6).

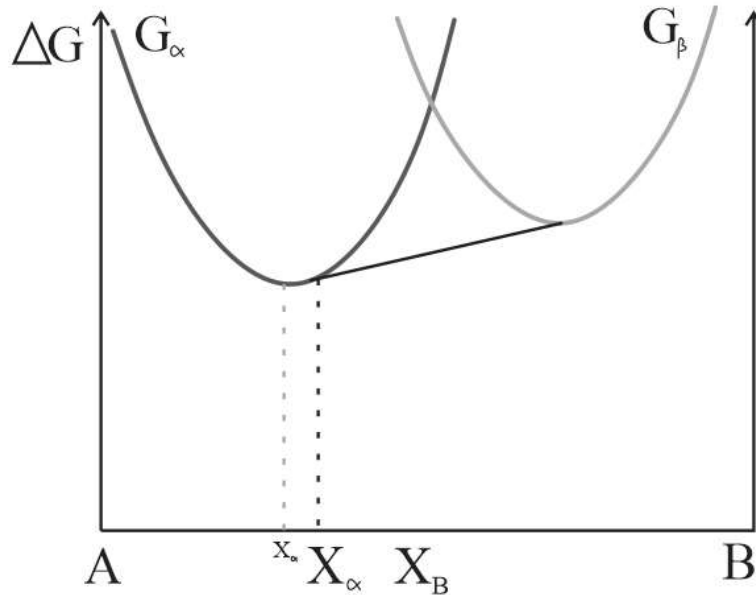


Figura 2.6 Curvas de energía libre para un sistema como el indicado en la Figura 2.5 con fase β de radio de curvatura más pequeño.

Es importante aclarar que si se considera la situación inicial, en la que las partículas de β poseen un radio de curvatura suficientemente grande, el efecto de interfase se hace despreciable.

Ahora bien, puede demostrarse que la diferencia de energía libre entre una partícula esférica β de radio r y una partícula de la misma naturaleza con radio de curvatura tendiendo a infinito estará dada por la siguiente ecuación:

$$\Delta G_\gamma = \frac{2 \gamma V_m}{r}$$

donde γ es la energía de interfase α/β y V_m , el volumen molar de β . Si r crece, la diferencia de energía libre disminuye, de modo que la curva desciende en el diagrama (Fig. 2.7), generando que la solubilidad de B en α disminuya hasta alcanzar un mínimo.

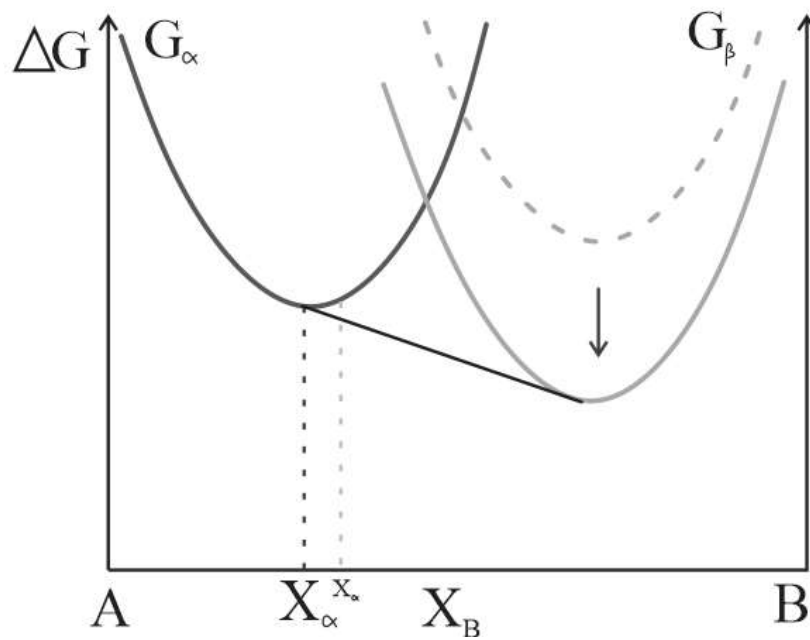


Figura 2.7 Curvas de energía libre para solubilidad decreciente de B en α .

Cuando el material es expuesto a temperaturas altas por tiempos suficientemente prolongados, ciertos precipitados tienden a engrosarse a expensas de otros que disminuyen de tamaño o simplemente desaparecen de la matriz. Este fenómeno está asociado a una disminución de la energía libre total del sistema a través de un mecanismo de difusión, como puede apreciarse en la Fig. 2.8.

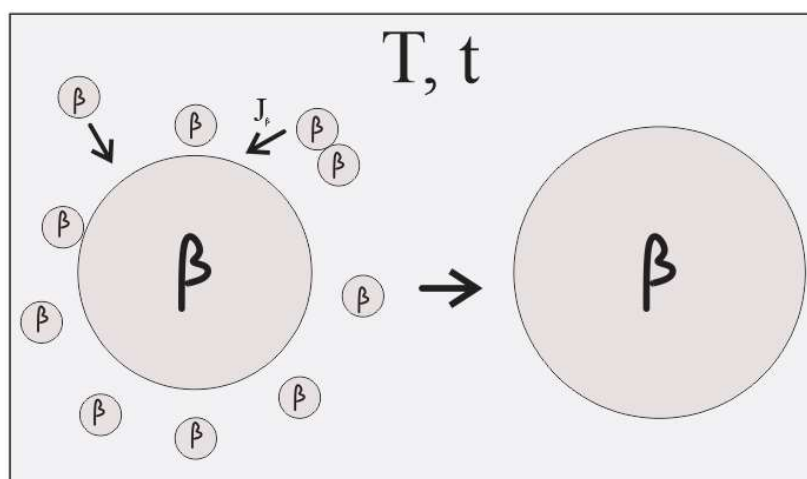


Figura 2.8 Fenómeno de coalescencia de partículas sometidas a un tratamiento (temperatura, tiempo) determinado.

Para explicar más detalladamente la situación supongamos que un precipitado grande de la fase β se encuentra cercano a uno pequeño, de la misma fase, y ambos están inmersos en una matriz α . La observación de las curvas de energía libre de la Fig. 2.7 permite inferir que la partícula pequeña posee mayor energía libre que la partícula grande. Debido a esto, la composición de la fase α en equilibrio con el precipitado pequeño es mayor que la composición de la fase α en equilibrio con el precipitado grande. De esta manera, existe un gradiente de composición en la fase α ($X_{\alpha}^p - X_{\alpha}^g = \Delta X$) que opera como fuerza impulsora para la difusión de los átomos B desde el precipitado pequeño hacia el grande (Fig. 2.8). Ello implica que el precipitado pequeño comienza a disminuir su tamaño, llegando eventualmente al punto de desaparecer. Simultáneamente, el precipitado grande aumenta su volumen a expensas de los precipitados finos que lo rodean.

2.6 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. Dicho proceso puede tomar dos caminos: crecimiento normal del grano o crecimiento anormal [20]. En el crecimiento normal de grano, la distribución de tamaño de grano inicial es relativamente estrecha y evoluciona de manera uniforme. En cambio, en el crecimiento anormal, la distribución de tamaño 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 de la matriz conserva un tamaño de grano relativamente uniforme.

Una de las prácticas más difundidas para el control del tamaño de grano austenítico es el uso de microaleantes tales como el Al, V, Nb, Ti, entre otros, los cuales forman precipitados a la temperatura de austenización que anclan los bordes de grano de la austenita inhibiendo su crecimiento [21]. Como consecuencia de su engrosamiento o disolución, estas partículas pierden efectividad en el anclaje de los bordes de grano austeníticos lo cual puede conducir a un crecimiento anormal de grano [21] - [22]. Las teorías propuestas sobre el crecimiento anormal de grano generalmente asumen la presencia de un grano con alguna clase de “ventaja” para dicho crecimiento dentro de la estructura. Esta ventaja puede ser un tamaño más grande respecto de sus vecinos, una mayor movilidad de sus límites con respecto a sus vecinos o energías de límites mucho menores que el promedio. Por otro lado, también se ha sugerido que existen factores probabilísticos presentes en la microestructura, tales como regiones localizadas de menor fuerza

de anclaje adyacentes a un grano grande, que pueden originar que ciertos granos de mayor tamaño se vuelvan inestables y crezcan de manera anormal [23].

2.7 Crecimiento anormal de grano austenítico

Existe una interdependencia compleja entre las condiciones de austenizado (velocidad de calentamiento a la austenita, temperatura y tiempo de permanencia) y el estado metalúrgico inicial del material, que ejerce una marcada influencia sobre la distribución de tamaño de grano austenítico en los aceros. La distribución de tamaño de grano será uno de los parámetros que controlará el comportamiento del material en una posterior transformación de la austenita, determinando las propiedades mecánicas finales del producto [24] ya que éstas dependen del tamaño de grano alcanzado por la austenita antes de comenzar el enfriamiento.

La influencia de la velocidad de calentamiento a la austenita 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 al carbono [25], micro aleados al Ti [26] y V o Nb [27] y aceros martensíticos 9%Cr [28]. De este modo, variando solamente la velocidad de calentamiento pueden obtenerse, para una misma temperatura de austenización y tiempo de permanencia, microestructuras homogéneas o marcadamente heterogéneas en cuanto al tamaño de grano. Estudios previos han mostrado que existe un valor crítico de la velocidad de calentamiento que dispara el crecimiento de una fracción de granos durante la permanencia en la austenita, dando por resultado una distribución heterogénea de tamaños de grano [28] - [29]. Dicha fracción se incrementa con el incremento de la velocidad de calentamiento hasta alcanzar un valor de saturación. Además, en el intervalo de temperaturas comprendidas entre los 1000 y 1100 °C, la velocidad crítica disminuye con el aumento de la temperatura de austenización [28] - [29].

2.8 Velocidad de calentamiento a la austenita

Dado que la transformación a la austenita es un fenómeno que ocurre por nucleación y crecimiento, es de esperar que las temperaturas de transformación sean sensibles a las velocidades de calentamiento.

En un estudio anterior, Law y Edmonds [22] investigaron la influencia de la velocidad de calentamiento (0,05 – 50 °C/s) sobre las temperaturas A_{c1} y A_{c3} de aceros al carbono, partiendo de estructuras ferrítica, bainítica y martensítica. La temperatura A_{c1} fue menor en el caso de las

probetas con estructura inicial martensítica, incrementándose para las estructuras bainítica y ferrítica, como se observa en la Fig. 2.9. Estos autores compararon este resultado con el comportamiento de la nucleación de la austenita que observaron en estudios isotérmicos y sugirieron que el comportamiento observado en el caso del calentamiento continuo se debe a que la martensita presenta una alta velocidad de nucleación de austenita, seguida por la bainita y ferrita.

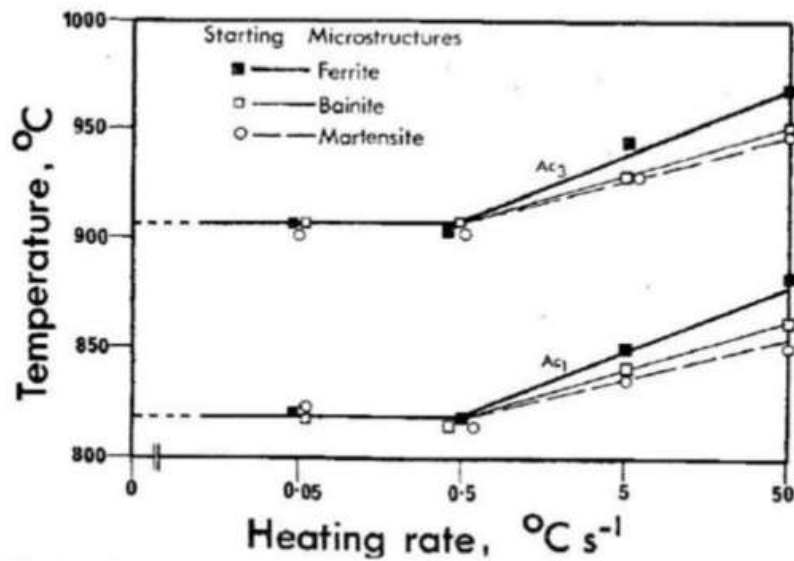


Fig. 2.9 Temperaturas críticas A_{c1} y A_{c3} para un acero 0,2%C con estructura inicial ferrítica, bainítica y martensítica [22].

La Fig. 2.10 muestra un diagrama de transformación en calentamiento continuo de un acero 9Cr aleado con Ta obtenido por Danón y col [28]. En este caso, la estructura inicial fue de martensita revenida con presencia de carburos del tipo $M_{23}C_6$. Se advierte claramente el incremento de las temperaturas A_{c1} y A_{c3} con la velocidad de calentamiento.

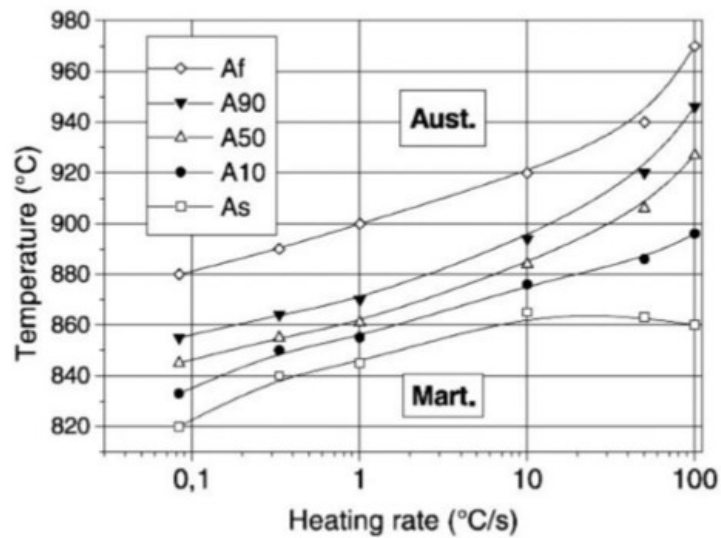


Fig. 2.10 Temperaturas críticas A_{c1} y A_{c3} para un acero 9Cr con contenido de Ta (Eurofer97), con estructura inicial de martensita revenida y precipitados de segunda fase [28].

2.9 Teoría de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK)

La teoría JMAK describe como los materiales se transforman de una fase a otra a una temperatura constante, permitiendo tener una estimación de la cinética de transformación isotérmica. Si se considera una reacción homogénea, la probabilidad de que ocurra dicha transformación en una determinada región en cierto intervalo de tiempo será igual sobre toda la región que aún no transformó. Por ello, el volumen transformado en cierto intervalo de tiempo será proporcional a la fracción que queda sin transformar. Del mismo modo, es importante tener en cuenta las velocidades de nucleación y crecimiento en un determinado volumen, resultando necesario considerar la interacción de las distintas partículas transformadas. Para ello, se utilizará el concepto de volumen extendido desarrollado por Kolgomorov, Johnson, Mehl y Avrami.

En la Fig. 2.11 se puede apreciar una ilustración del concepto de volumen extendido. Dos partículas han nucleado juntas y han crecido hasta un determinado tamaño en un cierto tiempo t . Las regiones nuevas c y d se forman a medida que las partículas originales crecen; sin embargo, a y b son también nuevas partículas, de las cuales b se ha formado en una región que ya está transformada [29].

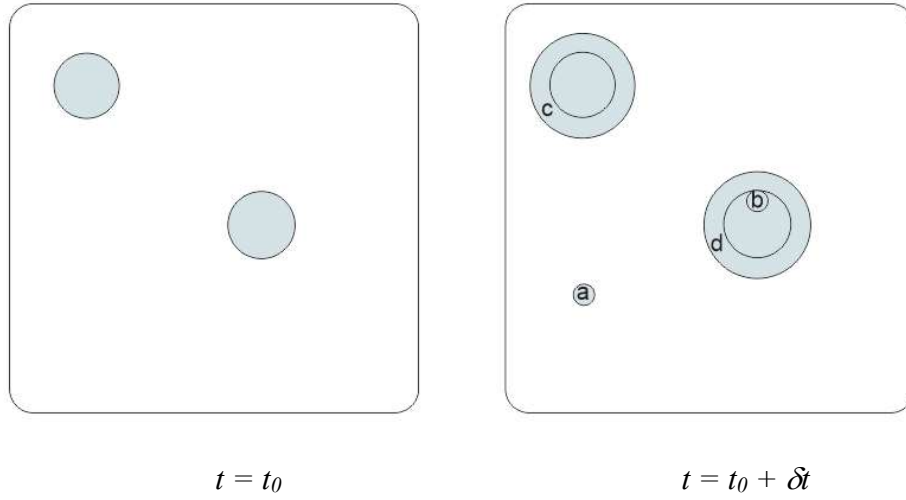


Fig. 2.11 Esquema del concepto de volumen extendido.

En otras palabras, dentro de un intervalo δt se forman nuevas regiones marcadas como a, b, c y d que son capaces de crecer sin restricciones en el espacio extendido sin importar que la región en la que crecen ya se ha transformado. Sin embargo, sólo aquellos componentes de a, b, c y d que se encuentran en la matriz previamente no transformada podrán contribuir a un cambio en el volumen real de la fase producto (α), donde se supone que la microestructura se desarrolla al azar. Luego, la variación en el volumen real de α se puede calcular como:

$$dV^\alpha = \left(1 - \frac{V^\alpha}{V}\right) dV_e^\alpha \quad [\text{Ecuación 2.1}]$$

El subíndice e , se refiere al volumen extendido, V^α es el volumen de α y V es el volumen total. La multiplicación del cambio en el volumen extendido por la probabilidad de encontrar regiones que aún no han transformado tiene como efecto excluir regiones tales como b, las cuales claramente no pueden contribuir a la variación real del volumen del producto. Considerando una distribución aleatoria de las partículas precipitadas, esta ecuación puede integrarse fácilmente para obtener la fracción de volumen real transformado:

$$\frac{V^\alpha}{V} = 1 - \exp\left\{-\frac{V_e^\alpha}{V}\right\} \quad [\text{Ecuación 2.2}]$$

De esta forma, el volumen extendido puede calcularse sencillamente mediante estos modelos de nucleación y crecimiento, descuidando completamente cualquier efecto de superposición entre partículas. Por ejemplo, si se considera el caso simple en el que la fase producto α crece isotrópicamente a una tasa G constante con una velocidad de nucleación por unidad de volumen igual a I_v , el volumen de una partícula dada que nuclea en el tiempo $t = \tau$ (llamado *tiempo de incubación* para la nucleación de la partícula, Fig. 2.12) estará dado por:

$$v_\tau = \frac{4}{3}\pi G^3(t - \tau)^3 \quad [\text{Ecuación 2.3}]$$

El cambio de volumen extendido en el intervalo comprendido entre τ y $\tau + d\tau$ es entonces:

$$dV_e^\alpha = \frac{4}{3}\pi G^3(t - \tau)^3 \times I_v \times V \times d\tau \quad [\text{Ecuación 2.4}]$$

Al sustituir en la ecuación 2.1, obtenemos

$$dV^\alpha = \left(1 - \frac{V^\alpha}{V}\right) \frac{4}{3}\pi G^3(t - \tau)^3 I_v V d\tau \quad [\text{Ecuación 2.5}]$$

Reordenando los términos de la ecuación anterior, reemplazando $\frac{V^\alpha}{V}$ por ξ e integrando τ entre 0 y t se obtiene:

$$-\ln\{1 - \xi\} = \frac{4}{3}\pi G^3 I_v \int_0^t (t - \tau)^3 d\tau \quad [\text{Ecuación 2.6}]$$

O bien:

$$\xi = 1 - \exp\left\{\frac{-\pi G^3 I_v t^4}{3}\right\} \quad [\text{Ecuación 2.7}]$$

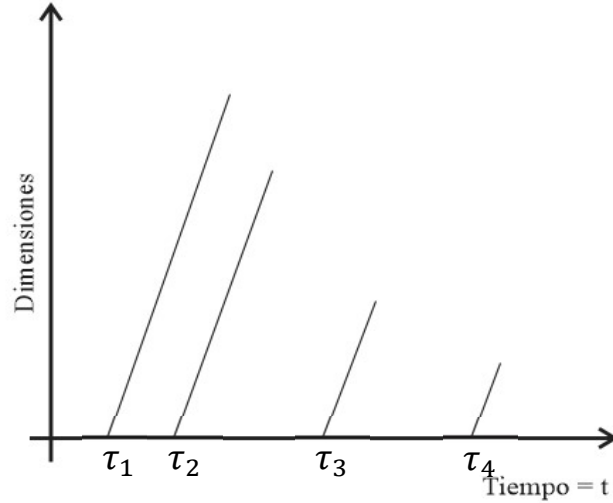


Fig. 2.12 Ilustración del tiempo τ de incubación de cada partícula.

La ecuación 2.7 se obtiene bajo las hipótesis específicas de nucleación aleatoria y velocidades de nucleación y crecimiento constantes. Si bien existen otras posibilidades para la nucleación y el crecimiento, a menudo el desarrollo matemático se reduce a una expresión general:

$$\xi = 1 - \exp\{-k_A t^n\}$$

donde k_A es un término dependiente de la temperatura que contiene las velocidades de nucleación y crecimiento entre otros factores. El exponente n , o exponente de Avrami, puede tomar valores positivos dando cuenta de distintos mecanismos y geometrías de nucleación y crecimiento. En la Fig. 2.13 se puede observar una curva sigmoidea típica de fracción transformada vs. tiempo.

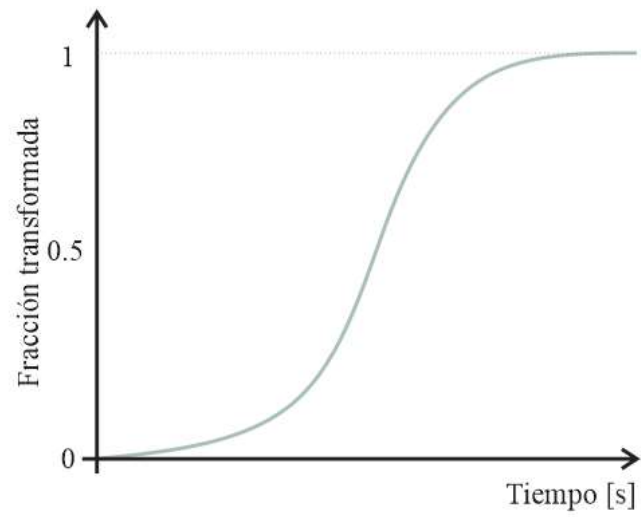


Fig. 2.13 Ilustración de la curva fracción transformada vs tiempo.

Referencias

- [1] F. Krauss; “Steels: heat treatment and processing principles”; ASM Int., (1990) 497.
- [2] H.K.D.H. Bhadeshia, S.R. Honeycombe; “Steels: microstructure and properties”; Butterworth – Heinemann., (2006) 39.
- [3] J.D. Verhoeven; “Steel Metallurgy for the Non-Metallurgist”; ASM, (2007).
- [4] V.F. Zackay, H.I. Aaronson; “Decomposition of austenite by diffusional processes”; Proceedings of a symposium held in Philadelphia, Pennsylvania, October 19, 1960, under the sponsorship of the Ferrous Metallurgy Committee of the Institute of Metals Division, the Metallurgical Society, New York: Interscience Publishers, (1962).
- [5] F. Abe; “Precipitate design for creep strengthening of 9% Cr tempered martensitic steel for ultra- supercritical power plants”; Sci. Technol. Adv. Mater., 9 (2008) 13002.
- [6] P.J. Ennis, A. Zielinska-Lipiec, O. Wachter, A. Czyrska-Filemonowicz; “Microstructural stability and creep rupture strength of the martensitic steel P92 for advanced power plant”; Acta Mater., 45 (1997) 4901.
- [7] P.J. Ennis, A. Czyrska-Filemonowicz; “Recent advances in creep resistant steels for power plant applications”; Sadhana, 28 (2003) 709.
- [8] N. Zavaleta Gutierrez, H. de Cicco, J. Marrero, C.A. Danón, M.I. Luppó; “Evolution of precipitated phases during prolonged tempering in a 9%Cr1%MoVNb ferritic-martensitic steel: Influence on creep performance”; Mat. Sci. Eng. A, 528 (2011) 4019. [9] A. Kundu; “Austenite grain boundary during reheating by mixed AlN and Nb (C, N) particles”; The Iron and Steel Inst. of Japan Int., 54 (2014) 677.
- [10] A. Zielińska-Lipiec, A. Czyrska-Filemonowicz, P.J. Ennis, O. Wachter; “The influence of heat treatments on the microstructure of 9% chromium steels containing tungsten”; J. Mater. Process. Technol., 64 (1997) 397.
- [11] M. Santella, E. Specht, J. Shingledecker, F. Abe; “A synchrotron diffraction study of transformation behaviour in 9 Cr steels using simulated weld heat-affected zone conditions”; 7th Int. Charles Parsons Turbine Conference; Glasgow, (2007).
- [12] J. Hald, L. Korcakova; “Precipitate stability in creep resistant ferritic steels-experimental investigations and modelling”; ISIJ Int., 43 (2003) 420.

- [13] Y. Shen, H. Liu, Z. Shang, Z. Xu; “Precipitate phases in normalized and tempered ferritic/martensitic steel P92”; *J. Nucl. Mater.*, 465 (2015) 373.
- [14] S.G. Hong, W.B. Lee, C.G. Park; “The effects of tungsten addition on the microstructural stability of 9Cr - Mo Steels”; *J. Nucl. Mater.*, 288 (2001) 202.
- [15] F. Abe; “Effect of boron on microstructure and creep strength of advanced ferritic power plant steels”; *Procedia Eng.*, 10 (2011) 94.
- [16] M. Hättestrand, H.O. Andrén; “Boron distribution in 9–12% chromium steels”; *Mater. Sci. Eng. A*, 270 (1999) 33.
- [17] N.E. Zavaleta Gutiérrez; “Estudio del proceso de crecimiento heterogéneo de grano austenítico en aceros martensíticos 9 % Cromo”; Tesis de Doctorado en Ciencia y Tecnología de Materiales, Universidad Nacional de San Martín, Comisión Nacional de Energía Atómica, Instituto de Tecnología “Prof. Jorge A. Sabato”, 2010.
- [18] R.L. Klueh; “The microstructure of chromium-tungsten steels”; *Metall. Trans. A*, 20 (1989) 373.
- [19] M.L. Gottstein, L.S. Shvindlerman; “Generalized Gibbs-Thomson equation for nanoparticles at grain boundaries”; *Acta Mat.*, 129 (2017) 361.
- [20] M. Hillert; “On the theory of normal and abnormal grain growth”; *Acta Met.*, 13 (1965) 227.
- [21] T. Gladman; “Grain control in the solid state – with allotropic change”; University of Sussex, Joint Activity, Reprints of Papers, (1969) 57.
- [22] J.M. Cabrera, A.A. Omar, J.M. Prado; “Effect of second phase particles on the grain size of a multi-microalloyed medium carbon steel”; *Zeit. Metall.*, 89 (1998) 47.
- [23] P.R. Rios; “Abnormal grain growth development from uniform grain size distributions”; *Acta Mat.* 45 (1997) 1785.
- [24] H. Matsuda, H.K.D.H. Bhadeshia; “Avrami theory for transformations from non-uniform austenite grain structures”; *Mat. Sci. Tech.*, 19 (2003) 1330.
- [25] G. Sheard, J. Nutting; “Examination of recrystallization and grain growth of austenite with the photoemission electron microscope”; *Met. Sci.*, 13 (1979) 131.

- [26] 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”; J. Mat. Sci., 31 (1996) 3847.
- [27] 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.
- [28] C.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”; Mat. Sci. Eng. A, 348 (2003) 122.
- [29] 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.
- [30] H.K.D.H. Bhadeshia; “Lecture 9: Overall Transformation Kinetics”; Course MP6, Cambridge University, Kinetics and Microstructure Modelling, (1994). Descargado el 28/9/2017, <https://www.phase-trans.msm.cam.ac.uk/mphil/MP6-9.pdf>.

Capítulo III: Parte Experimental

3.1 Material y preparación de muestras

El presente estudio se llevó a cabo en un acero ferrítico-martensítico ASTM A335 grado P92, suministrado por la acería Vallourec & Mannesman, Francia. Se partió de un tubo de 9,5 mm de espesor de pared, provisto con un normalizado a 1060 °C durante 20 min y un revenido a 780 °C durante una hora. La composición química se detalla en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1 Composición química del acero ASTM A335 P92 (% en peso)

C	Cr	Mo	W	Si	V	Nb	N	Mn	Ni	Al	B
0,13	8,72	0,38	1,63	0,24	0,20	0,06	0,05	0,46	0,17	0,010	0,002

Para los ensayos de dilatometría se maquinaron cilindros de 10 mm de largo por 4 mm de diámetro siguiendo la dirección de laminación del tubo. Cada cilindro fue limpiado en ultrasonido con alcohol etílico puro por 10 min y, posteriormente, sometido a una experiencia de dilatometría.

3.2 Ensayos de dilatometría

Los ensayos de dilatometría permiten obtener información sobre las transformaciones de fase que se producen en los materiales registrando la variación dimensional de una muestra en función de la temperatura o del tiempo en un ciclo térmico. En el caso en que el cambio de volumen de las muestras pueda suponerse isotrópico, la relación entre el cambio relativo de volumen y el cambio relativo de longitud puede representarse de la siguiente forma:

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

Donde V y ΔV representan el volumen inicial y el cambio de volumen de las muestras, mientras que l y Δl representan la longitud inicial y el cambio de longitud, respectivamente.

En el presente trabajo se llevaron a cabo dos tipos de ciclos térmicos:

- Austenizados a 1010 °C con distintas velocidades de calentamiento y posterior transformación isotérmica a la ferrita a 650 °C.
- Austenizados a 1050 °C con distintos tiempos de mantenimiento en austenita.

Para el primer caso, el ciclo térmico utilizado consistió en un austenizado, seguido de un temple interrumpido a la temperatura de transformación isotérmica (650 °C) y un enfriamiento final hasta temperatura ambiente. En la Fig. 3.1 se esquematiza el gráfico de cambio de longitud relativa vs. tiempo que se obtiene al someter una muestra a un ciclo térmico correspondiente a los austenizados realizados a 1010 °C.

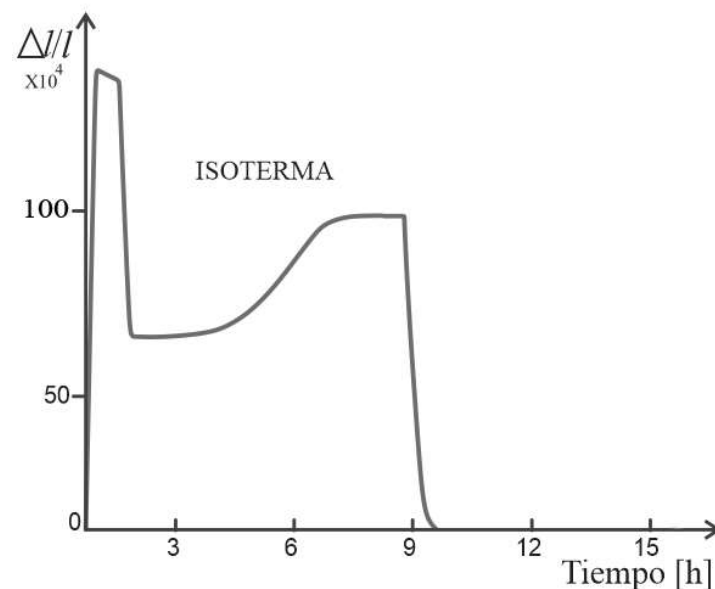


Figura 3.1 Esquema de curva dilatométrica para los ciclos térmicos con austenizado a 1010 °C.

Durante el calentamiento de la muestra ocurre la transformación de martensita revenida a austenita la cual será explicada en el siguiente párrafo. Durante el austenizado a temperatura constante la probeta sufre un ligero cambio en contracción, que puede deberse a un fenómeno metalúrgico, a un aporte instrumental o a una sumatoria de ambas contribuciones; no se estudió el origen de dicho cambio en el transcurso de este trabajo. Luego del austenizado, la muestra comienza a enfriarse y la longitud relativa comienza a cambiar linealmente hasta que se alcanza la temperatura de tratamiento isotérmico. Cuando la probeta se encuentra en la meseta isotérmica, no sufre dilatación debida a los fenómenos de expansión térmica. Luego de transcurrido el tiempo de incubación

necesario para que comience la transformación $\gamma \rightarrow \alpha$, se puede observar una expansión volumétrica debida a que el volumen específico de la ferrita es mayor que el de la austenita; así, a medida que la transformación progresa, incrementándose la fracción de ferrita, se incrementa la longitud de la probeta. De este modo, con asunciones apropiadas, el cambio relativo de longitud de la probeta -convenientemente normalizado- puede considerarse representativo de la evolución de la fracción transformada con el tiempo. Una vez finalizada la transformación, la probeta no sufrirá cambios de longitud en tanto continúe en la meseta isotérmica, Fig. 3.1. Por último, la probeta completamente transformada a ferrita contrae linealmente durante el enfriamiento final.

En la Figura 3.2 se esquematiza el gráfico de cambio relativo de longitud vs. temperatura que se obtiene al someter una muestra al ciclo térmico correspondiente a los ensayos de austenizado realizados a 1050 °C.

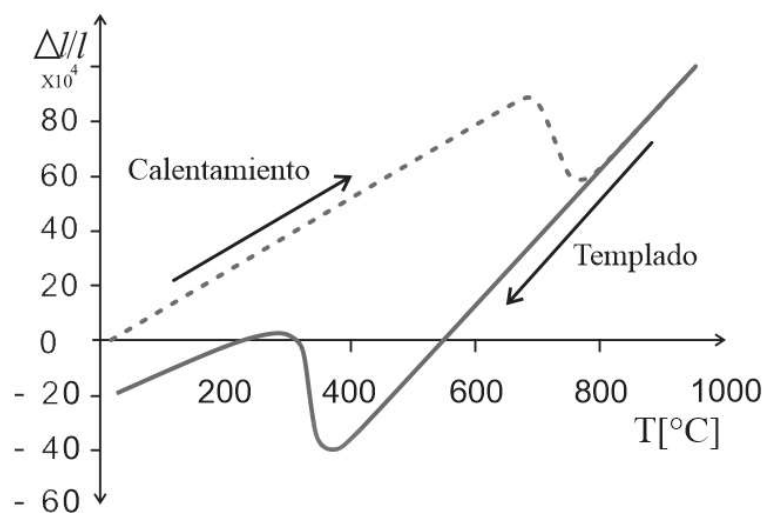


Figura 3.2 Esquema de curva dilatométrica para los ciclos térmicos con austenizado a 1050 °C.

Durante la rampa de calentamiento (línea punteada) el cambio relativo de longitud de la probeta aumenta linealmente debido a la dilatación térmica de la misma hasta la zona en la cual comienza la transformación de martensita revenida a austenita. Durante esta última se produce una disminución en volumen debido a que el volumen específico de la austenita es menor que el de la martensita revenida. Una vez finalizada la transformación, el cambio relativo en longitud sigue aumentando debido a la dilatación de la austenita con la temperatura; posteriormente, comienza el enfriamiento (línea llena). La muestra experimenta una contracción térmica que se ve reflejada en el comportamiento lineal de la curva hasta que se produce la transformación de austenita a

martensita, durante la cual se manifiesta una expansión en volumen debido a la formación de esta última. Finalmente, una vez terminada la transformación martensítica, la curva describe la contracción térmica normal de esta fase durante el enfriamiento.

3.2.1 Equipo utilizado

Los tratamientos térmicos se realizaron en un dilatómetro de alta resolución y alta velocidad Bähr modelo DIL 805 A perteneciente a la Gerencia Materiales, CNEA, Fig. 3.3.



Figura 3.3 Cámara de ensayo y bobina inductora del dilatómetro Bähr modelo DIL 805 A utilizado en este trabajo.

Este equipo permite realizar ciclos térmicos en un amplio rango de velocidades de calentamiento y enfriamiento ya sea en vacío o bajo distintas atmósferas controladas; de este modo, pueden simularse distintos tratamientos térmicos utilizados en la industria o bien estudiar fenómenos asociados a cambios térmicos muy rápidos desde el punto de vista fundamental. El calentamiento se realiza por inducción usando una bobina de cobre hueca refrigerada con agua y un generador de alta frecuencia. Los cambios de dirección del campo magnético en la región encerrada por la bobina inducen corrientes en la probeta, la cual está ubicada en el centro de la bobina. Las corrientes se inducen en la superficie del cilindro y calientan por efecto Joule al resto de la probeta, evitando así cualquier inercia térmica asociada a un horno calefactor. Las variaciones dimensionales de la probeta son transmitidas a través de una barra de vidrio de sílice, cuyo desplazamiento es a su vez censado por un transformador diferencial de variación lineal (LVDT).

La termocupla utilizada es del tipo K, la cual se suelda a la superficie de la probeta y es la encargada de realizar las mediciones de temperatura. La atmósfera de trabajo puede ser controlada. En el presente trabajo se empleó alto vacío, con una presión de 5×10^{-6} bar durante el calentamiento, la exposición a altas temperaturas y el enfriamiento. En esta última etapa, para las

experiencias de austenizado a 1050 °C se recurrió a un flujo de gas (argón) constante de modo de facilitar la transferencia de calor.

3.2.2 Ciclos térmicos

3.2.2.1 Ciclos térmicos de austenizado a 1010 °C y posterior transformación isotérmica a 650 °C durante 12 h

En estos ciclos (Fig. 3.4) se busca evaluar la influencia de la velocidad de calentamiento (V_c) a la austenita sobre el crecimiento de grano austenítico a 1010 °C en un acero grado P92, con la finalidad de establecer condiciones para el crecimiento anormal de grano. Por otra parte, se pretende evaluar la influencia de la distribución de tamaño de grano austenítico obtenida en diferentes condiciones experimentales sobre la transformación $\gamma \rightarrow \alpha$ inmediatamente posterior al austenizado.

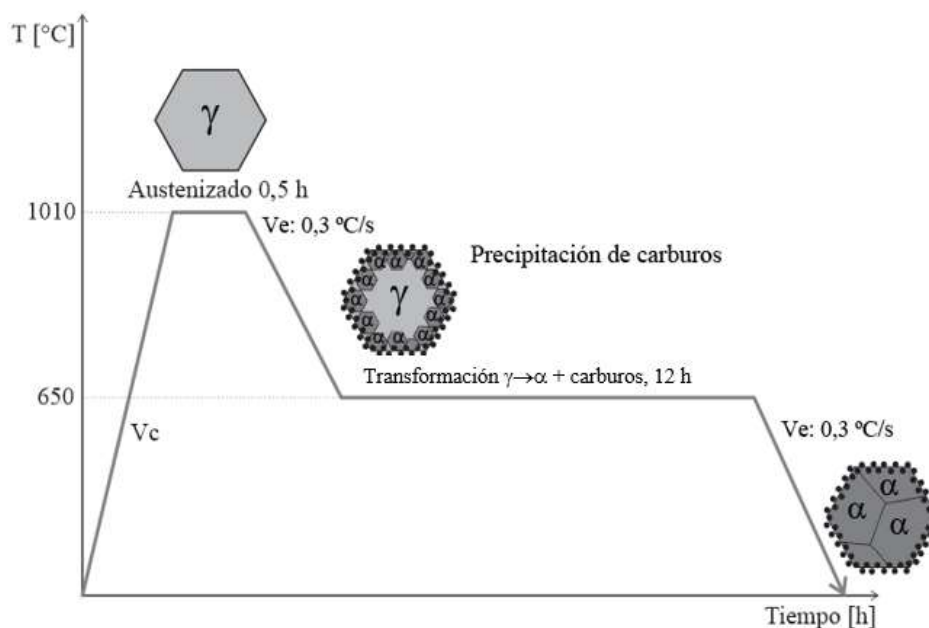


Figura 3.4 Esquema de ciclo térmico de austenizado a 1010 °C. $V_c = 1, 30, 50$ y 100 °C/s, meseta isotérmica a 650 °C, 12 h.

Con respecto a este último punto, esto es, el estudio de la cinética de transformación $\gamma \rightarrow \alpha$, cabe destacar que utilizando la regla de la palanca (método gráfico), se puede determinar la fracción transformada a ferrita en función del cambio de longitud de la probeta para cada instante de tiempo.

Para realizar esto se debe distinguir claramente la longitud de inicio de transformación, l_{min} , y la de final de transformación, l_{max} . Una vez obtenidos estos valores, la fracción transformada será igual al cambio de longitud instantáneo dividido la diferencia entre las longitudes final e inicial, Ecuación 3.1. Este método gráfico, como se muestra esquemáticamente en la Fig. 3.5, es utilizado por varios autores para cuantificar transformaciones de fase en donde el producto es una única fase [1] - [2] - [3]. Si bien en el presente trabajo, los productos de la descomposición de la austenita son ferrita y segundas fases, estas últimas no representan una fracción significativa del volumen transformado. Por ende, para cuantificar la fracción transformada en función del tiempo puede suponerse que la transformación estudiada consiste en austenita a ferrita.

$$\xi = \frac{l - l_{min}}{l_{max} - l_{min}} \quad \text{Ecuación 3.1}$$

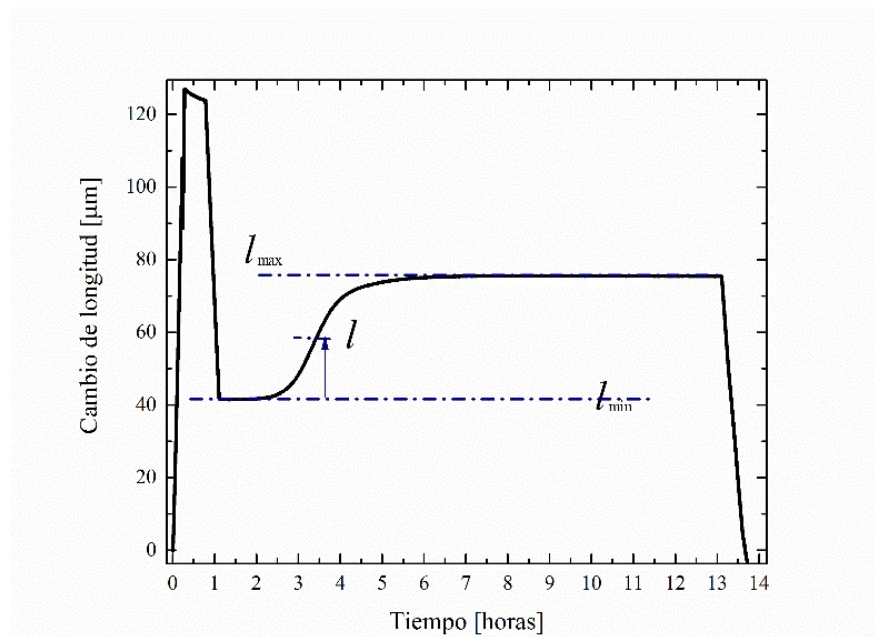


Figura 3.5: Esquema del método gráfico para calcular la fracción transformada a ferrita en función del cambio de longitud.

Como se verá en el próximo capítulo, durante las etapas iniciales de la transformación isotérmica a bajas temperaturas (650 °C), la precipitación de segundas fases decora los bordes de los antiguos granos austeníticos, facilitando su posterior observación y caracterización microestructural. En la Tabla 3.2 se denominan y listan las probetas obtenidas en los distintos

tratamientos térmicos realizados en función de la velocidad de calentamiento para esta serie de ensayos.

Tabla 3.2 Ciclos térmicos en función de la velocidad de calentamiento para tiempos de permanencia de 12 h en la meseta isotérmica.

PROBETA	V_c [°C/s]	T y t de austenizado	T y t de transformación isotérmica
P1	1	1010 °C; 0,5 h	650 °C; 12 h
P30	30		
P50	50		
P100	100		

3.2.2.2 Ciclos térmicos de austenizado a 1050 °C y posterior templado

Como se anticipó en el Capítulo I de esta Tesis, en estos experimentos se decidió repetir los ensayos ya realizados para el acero grado P91 [4] con permanencia en austenita a 1050 °C entre 0 y 5 minutos (Fig. 3.6), con el objetivo de observar el tiempo de disolución de los carburos de tipo $M_{23}C_6$ y la evolución de las fases de tipo MX.

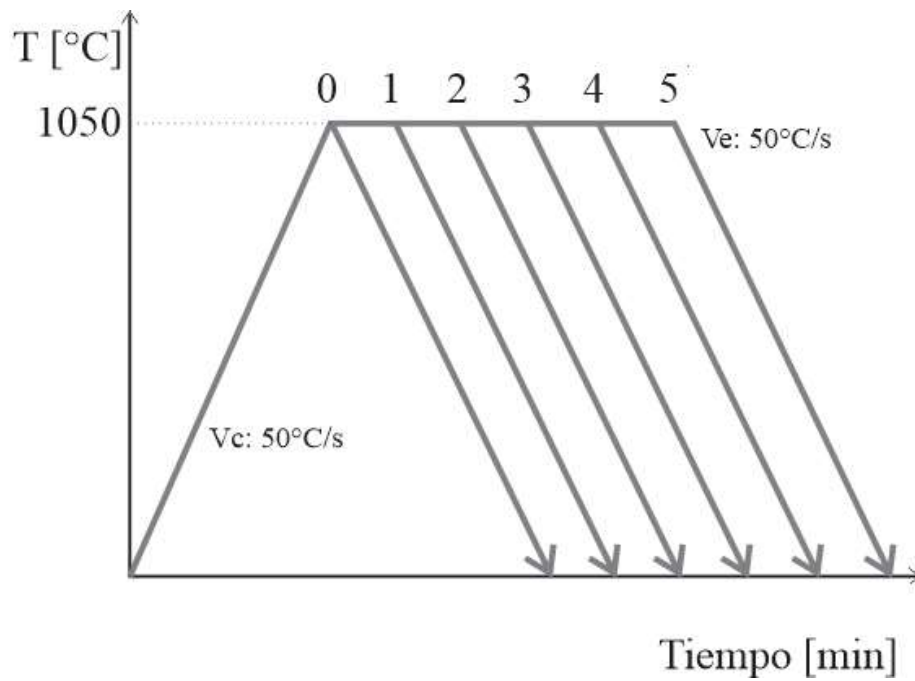


Figura 3.6 Esquema de ciclo térmico de austenizado a 1050 $^{\circ}\text{C}$.

En la Tabla 3.3 se detallan las probetas obtenidas en los tratamientos térmicos realizados a 1050 $^{\circ}\text{C}$ con distintos tiempos de permanencia.

Tabla 3.3 Ciclos térmicos con distintos tiempos de permanencia en austenita a 1050 $^{\circ}\text{C}$, $V_c = V_e = 50$ $^{\circ}\text{C/s}$.

PROBETA	t de permanencia en austenita [min]
M0	0
M1	1
M2	2
M3	3
M4	4
M5	5

3.2.2.2.1 Determinación de la temperatura de inicio de la transformación martensítica M_s para los ciclos térmicos de austenizado a 1050 °C

Uno de los parámetros que se pueden obtener de la curva dilatométrica experimental es el valor de la temperatura de comienzo de la transformación martensítica M_s . Una desviación del comportamiento lineal de la curva ($\Delta l/l$) vs. T esperado durante el enfriamiento -debido a la contracción térmica- es un indicio de la ocurrencia de la transformación. Se conocen distintos procedimientos para obtener el valor de M_s , tales como el método gráfico de la recta, método del desplazamiento, método de diferencias finitas, etc [5]. Debido a su implementación sencilla y rápida, se decidió utilizar para la presente tesis el método gráfico de la recta, pese a la desventaja de ser un procedimiento que presenta un grado de subjetividad, esto es, dependiente del operador.

3.2.2.2.2 Método gráfico de la recta

Este método consiste en trazar una recta que ajuste la zona donde la curva dilatométrica mantiene la linealidad durante el enfriamiento. El valor de la M_s queda determinado como aquel punto donde la recta trazada se aparta de la curva dilatométrica experimental, como se puede observar en las Figs. 3.7 y 3.8.

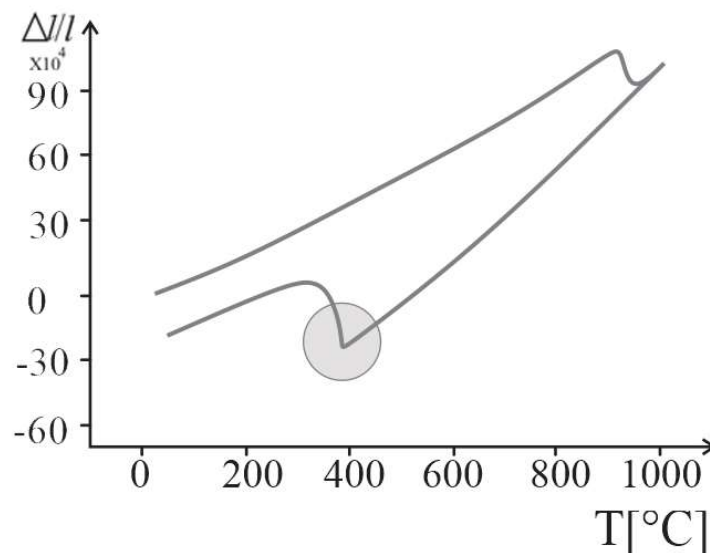


Figura 3.7 Esquema de una curva dilatométrica, ($\Delta l/l$) vs. T .

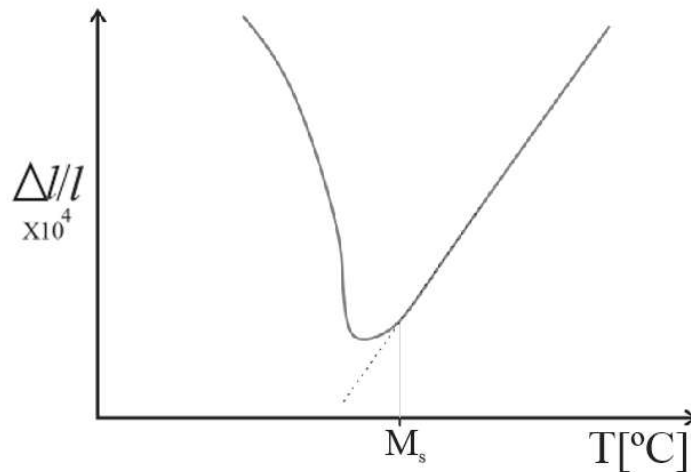


Figura 3.8 Ampliación de la zona de la curva dilatométrica señalada con un círculo en la Fig. 3.6. Esquema de determinación gráfica de la temperatura M_s .

3.2.2.3 Ciclo térmico de austenizado a 1010 °C y posterior transformación isotérmica a 650 °C durante 3 h

Con el objeto de extraer información sobre los primeros estadios de la transformación isotérmica austenita-ferrita se trabajó con ciclos térmicos análogos a los de austenizado a 1010 °C detallados anteriormente, pero con una permanencia de 3 h en la meseta isotérmica de transformación $\gamma \rightarrow \alpha$, como puede observarse en la Fig. 3.9.

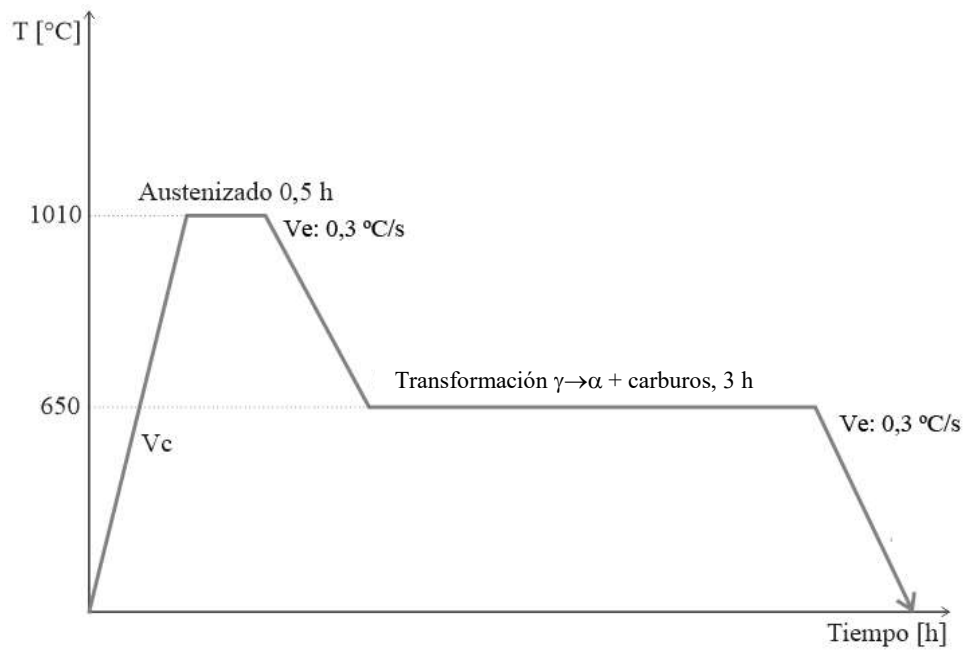


Figura 3.9 Esquema de ciclo térmico de austenizado a 1010°C . $V_c = 1, 30, 50$ y 100°C/s , meseta isotérmica a 650°C , 3 h .

Para los valores seleccionados de temperatura (650°C) y tiempo de permanencia (3 h) en la meseta isotérmica la fracción transformada a ferrita es significativamente baja; así, debido a que no se completó la transformación $\gamma \rightarrow \alpha$ estos ciclos permitieron la determinación de valores de las temperaturas M_s en el enfriamiento final y en cada caso.

En la Tabla 3.4 se detallan los tratamientos térmicos realizados a 1010°C y se listan las probetas resultantes en función de la velocidad de calentamiento, con una permanencia menor en la meseta isotérmica.

Tabla 3.4 Ciclos térmicos en función de la velocidad de calentamiento para tiempos de permanencia de 3 h en la meseta isotérmica.

PROBETA	V_c [°C/s]	T y t de austenizado	T y t de transformación
P1-3h	1	1010 °C; 0,5 h	650 °C; 3 h
P30-3h	30		
P50-3h	50		
P100-3h	100		

3.3 Caracterización microestructural

3.3.1 Preparación de muestras para microscopía óptica y electrónica de barrido

Finalizados los ensayos dilatométricos las probetas fueron incluidas en una resina conductora de modo longitudinal y desbastadas hasta el plano medio, como puede observarse en la Fig. 3.10. El procedimiento consiste en un desbaste gradual con papeles abrasivos cuya granulometría va desde 220 hasta 2500. Finalmente fueron pulidas a espejo con paños impregnados con pasta de diamante de 6 y 1 μm (a). Luego de este procedimiento, las probetas fueron atacadas con el reactivo de Vilella (5 ml de ácido clorhídrico, 1 g de ácido pícrico, 100 ml de alcohol etílico) durante 40 segundos, con el objeto de revelar los antiguos bordes de grano austeníticos los cuales se encuentran decorados con carburos (b).

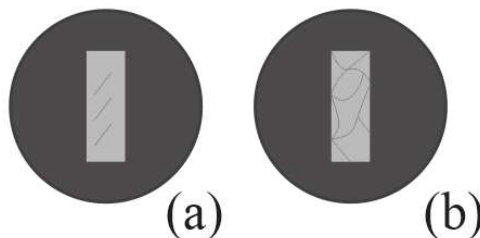


Figura 3.10 (a) Probeta incluida, desbastada y pulida a espejo; (b) probeta atacada con Vilella, superficie opaca.

3.3.2 Microscopía óptica

Se utilizó un microscopio óptico Olympus X51 de la División Metalografía y Tratamientos Térmicos de la Gerencia Materiales, CNEA, con aumentos entre 50 y 1000 X.

El microscopio óptico permite realizar observaciones de índole general y preliminar de la microestructura obtenida a partir de los distintos tratamientos térmicos, tales como ex bordes de grano y fases presentes. Además, esta técnica es admitida para determinar la distribución de tamaño de grano austenítico previo a la transformación a la ferrita. Cabe aclarar que no permite la identificación de los precipitados.

3.3.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Las observaciones fueron realizadas en el microscopio electrónico de barrido con cañón de emisión por campo (FEG-SEM) Carl Zeiss NTS modelo SUPRA 40 perteneciente al Centro de Microscopías Avanzadas de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la Universidad de Buenos Aires, operado a 5 kV. Las observaciones se realizaron con aumentos de 500 X hasta 200.000 X. La microscopía electrónica de barrido permite acceder a una caracterización más detallada de la estructura y segundas fases, constituyendo una significativa mejora en la resolución espacial. Al igual que para las observaciones con microscopio óptico, las muestras fueron atacadas con Villela durante 40 segundos.

3.3.4 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Los precipitados de segunda fase fueron caracterizados mediante réplicas extractivas de carbono en el microscopio electrónico de transmisión Phillips CM 200, operado a 160 kV, el cual se encuentra equipado con un sistema EDAX-DX4 de espectroscopía de rayos X característicos dispersiva en energía y pertenece a la División Microscopía Electrónica de la Gerencia Materiales, CNEA.

Breve descripción de un microscopio electrónico de transmisión y su funcionamiento

La microscopía electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés) es una técnica por medio de la cual se puede visualizar la estructura interna de un material haciendo incidir un haz de electrones sobre una muestra [6]. A grandes rasgos esta técnica proporciona una imagen de la

estructura cristalina de la muestra como consecuencia de la difracción de los electrones incidentes. La Fig. 3.11 muestra esquemáticamente los componentes de un TEM.

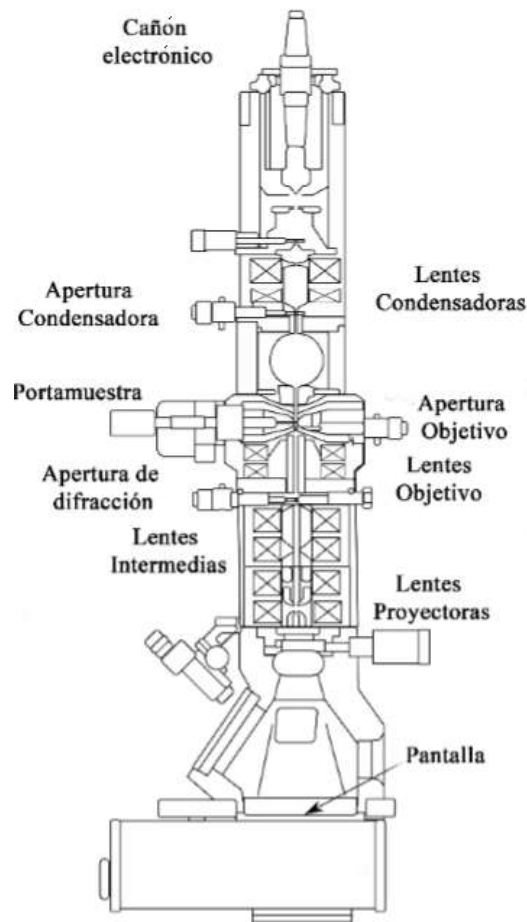


Figura 3.11 Esquema de los componentes de un TEM [7].

Cañón de electrones, produce un haz de electrones monocromático y semi coherente.

Lentes Condensadoras, la función de estas lentes es concentrar un haz paralelo de electrones sobre una zona elegida de la muestra.

Lente objetivo, esta lente generará la primera imagen, la cual luego será amplificada por todo el sistema de lentes subsiguiente. La aberración y cualquier distorsión deben ser reducidas al mínimo posible para evitar la amplificación de estos problemas.

Lente intermedia, esta produce una segunda imagen magnificada de la muestra o de su diagrama de difracción.

Lente proyectora, es la lente que magnifica la segunda imagen sobre la pantalla del microscopio.

En la Fig. 3.12 se muestra el diagrama esquemático de rayos para dos modos de operación, a saber, imagen y difracción. El primer modo (Fig. 3.12 a) involucra la inserción de una apertura en el plano focal imagen del lente objetivo (donde se forma el diagrama de difracción) para seleccionar el haz transmitido (imagen de campo claro) o un haz difractado (imagen de campo oscuro). En esta modalidad, ninguna de las dos imágenes contendrá información acerca la estructura cristalina, dado que dicha información está contenida en el diagrama de difracción. Para lograrlo, se ajusta el sistema óptico de manera tal que focalice el plano focal imagen del lente objetivo y que en la pantalla aparezca el diagrama de difracción magnificado en un cierto factor (Fig. 3.12 b). El microscopio opera, entonces, en el modo difracción. Normalmente la operación de pasaje de imagen a difracción se realiza mediante un solo movimiento (de perilla o botón) que controla la corriente de la lente intermedia [6].

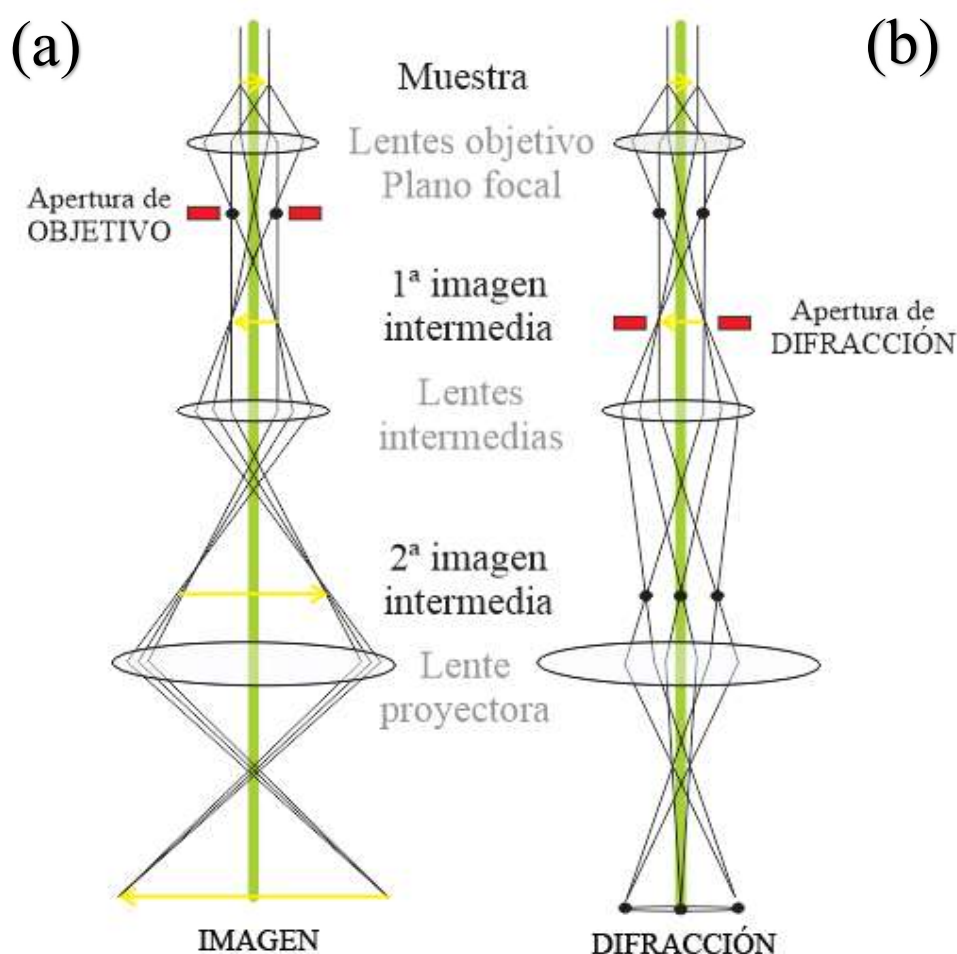


Figura 3.12 Esquema de los haces para observaciones en modo (a) imagen y (b) difracción.

En un microscopio electrónico es posible obtener el diagrama de difracción de una zona bien determinada de la muestra, mediante la técnica conocida como difracción por un área selecta. Para ello, en el plano que se forma la primera imagen dada por la lente objetiva se introduce una apertura de un cierto diámetro D , denominada apertura de difracción o apertura de área selecta (Fig. 3.12 b). Esta operación es equivalente a introducir una apertura de diámetro M veces menor sobre la muestra. Por lo tanto, solo los electrones que han atravesado un área de diámetro D/M llegarán a la pantalla final, tanto para formar la imagen electrónica como el respectivo diagrama de difracción [6].

Para el estudio de precipitados se inclina la muestra de modo tal de obtener diagramas de difracción de los mismos en un eje de zona (z). Un eje de zona es la intersección de un conjunto de planos cristalográficos como se muestra en la Fig. 3.13. Cuando el eje de zona es paralelo al haz de electrones, el diagrama de difracción se observa como en la imagen inferior de la Fig. 3.13.

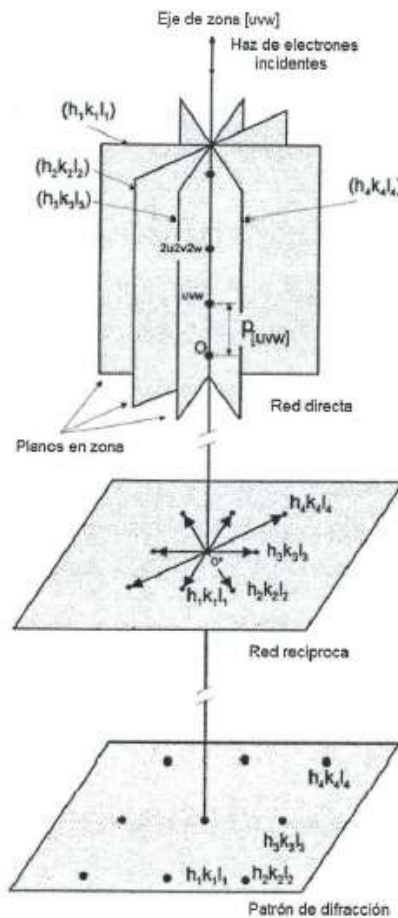


Figura 3.13 Condición de observación en un eje de zona [8].

Para identificar la estructura cristalina de los precipitados mediante el diagrama de difracción (D) de electrones se utilizó el software JEMS ®. Una vez cargada la información cristalográfica de las fases precipitadas que se estima podrían estar presentes en la muestra (a saber, grupo espacial y parámetros de red) se procesa el diagrama de difracción con el software para identificar las soluciones admisibles. Como resultado, se obtiene un posible cristal y el eje de zona correspondiente al diagrama de difracción.

En la Tabla 3.5 se muestran los parámetros de red y el grupo espacial utilizado en cada caso para identificar los diferentes precipitados.

Tabla 3.5 Estructura cristalina de las fases precipitadas observadas en trabajos anteriores [9].

Fase	Estructura Cristalina	Grupo espacial	Parámetro de red (nm)
M₂₃C₆	Cúbica	225 – Fm $\bar{3}$ m	a = 1,06314
MX (NbCN)	Cúbica	225 – Fm $\bar{3}$ m	a = 0,44082
MX (VN)	Cúbica	225 – Fm $\bar{3}$ m	a = 0,4129
Wings (núcleo:NbCN, alas: VN)	Núcleo: cúbica	225 - Fm $\bar{3}$ m	a = 0,44082
	Alas: cúbica	225 - Fm $\bar{3}$ m	a = 0,4129
M₂X	Hexagonal	194-P6 ₃ /mmc	a= 0,279 c= 0,446

La composición química de las partículas fue estudiada a través del microanálisis de rayos X dispersivo en energía (EDS, por sus siglas en inglés). Esta técnica se basa en la detección de los rayos X característicos emitidos cuando una muestra es bombardeada por un haz focalizado de electrones. Cuando los electrones del haz inciden sobre un átomo de un determinado elemento, son capaces de remover un electrón ligado de las capas más internas que rodean al núcleo de dicho átomo. Consecuentemente, un electrón de un estado energético superior decaerá y ocupará el lugar vacante emitiendo un fotón X con una energía característica del salto producido. Los rayos X característicos emitidos por la muestra son detectados por un dispositivo de estado sólido, que produce pulsos electrónicos de altura proporcional a la energía de cada fotón incidente. Estos

pulsos electrónicos son luego procesados por un analizador multicanal, y finalmente visualizados en un espectro que grafica la cantidad de pulsos en función de la energía característica de cada pulso. A partir del análisis de este espectro, es posible calcular la composición química de un precipitado. El tamaño mínimo de precipitado que puede analizarse y la calidad del espectro dependerán del equipo utilizado. Para obtener un buen espectro se busca usar el menor tamaño posible de haz de electrones que genere una abundancia relativa de rayos X suficiente [10].

Como se señaló en el ítem 2.5 del Capítulo II, el espectro EDS de los precipitados tipo VN presenta la línea K_{α} del V más intensa que la línea L_{α} del Nb y viceversa para el espectro EDS de los precipitados tipo NbCN. Esta relación de espectros fue utilizada para la identificación de los precipitados MX.

Preparación de réplicas extractivas de carbono

Para la realización de las réplicas de carbono, las muestras fueron nuevamente desbastadas, pulidas y atacadas con el reactivo de Villela. Sobre la superficie de las mismas se realizó un depósito de una capa delgada de carbono, con un espesor aproximado de 200 Å, por medio de una evaporadora. Una vez realizado el depósito se marcó con una cuchilla y sobre la superficie de las muestras un cuadrículado de aproximadamente 1 mm de lado. (Fig. 3.16) Cada muestra fue luego individualmente sumergida en el reactivo de Villela hasta obtener el desprendimiento de la capa de grafito.

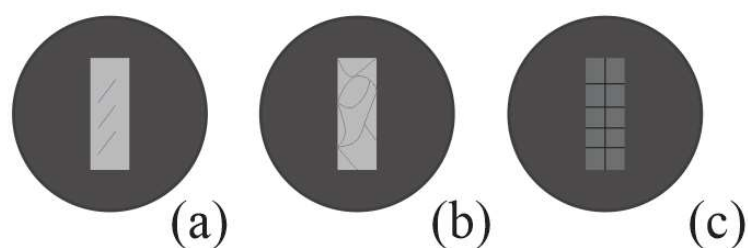


Figura 3.16 (a) Probeta pulida espejo; (b) probeta atacada con reactivo, opaca; (c) probeta con depósito de grafito y marcado de grilla.

Como puede observarse en la Fig. 3.17, la capa de carbono que se deposita en la superficie se adhiere a los precipitados y a la matriz metálica. Cuando la muestra es sumergida en el reactivo,

la matriz metálica se disuelve de manera selectiva, quedando únicamente las partículas adheridas a la capa de carbono. Cuando esta última se separa de la superficie de la probeta, se lava con alcohol y agua destilada. Finalmente, cada fracción de la película es recolectada con grillas de cobre para ser observada en el TEM. Este método permite estudiar las partículas, a través de sus correspondientes diagramas de difracción y composiciones químicas, sin que la matriz metálica influya en dichas observaciones.

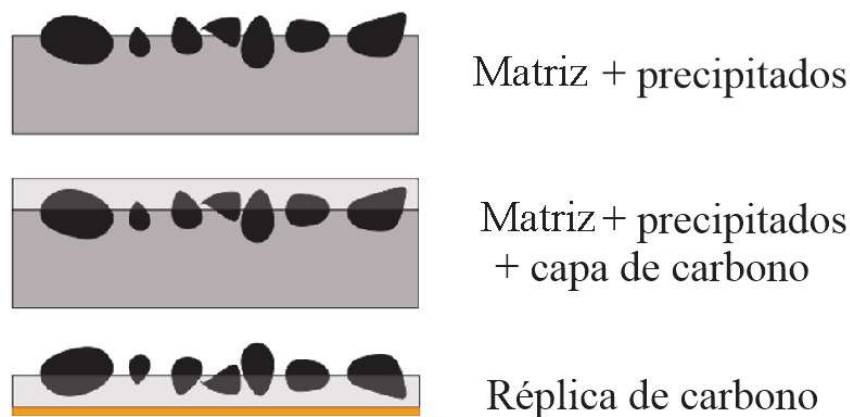


Figura 3.17 Esquema de la obtención de réplicas extractivas de carbono para observaciones TEM.

Obtención de las distribuciones de tamaño de partículas

Para la medición de precipitados se utilizó el software ImageJ ®. Una vez obtenidos los diámetros medios para cada muestra, se calculó la distribución en función de la frecuencia de conteo de cada diámetro medido. El tamaño de “bin” utilizado fue de $5 \mu m$ y fue seleccionado en forma arbitraria. Adicionalmente, a partir de los datos experimentales, se calculó y graficó sobre el histograma la función densidad de la distribución mediante el modelo de Kernel Density Estimation [11].

3.4 Cálculos termodinámicos

Las propiedades mecánicas de los aceros dependen fuertemente de la evolución de las fases estables y metaestables presentes. Los datos experimentales sobre equilibrios de fases en los sistemas de aceros a temperatura de servicio, es decir, a temperaturas menores a los $750 \text{ }^{\circ}C$ aproximadamente, son difíciles de obtener en condiciones de laboratorio. Además, las condiciones de equilibrio termodinámico generalmente no se pueden alcanzar en tiempos de tratamiento

térmico razonable. De esta manera, los modelos predictivos acerca del comportamiento de carburos y fases intermetálicas pueden ser una herramienta útil para estimar, por ejemplo, la vida remanente de componentes en condiciones de servicio.

En el método CALPHAD (CALculation of PHase Diagrams, por su abreviación en inglés), las propiedades de un sistema en equilibrio termodinámico se evalúan modelando la dependencia con la temperatura y la composición de la energía libre de Gibbs de las fases individuales. Los estados de equilibrio del sistema se calculan a través de la minimización de su energía libre total con un algoritmo apropiado, implementado en un software. La existencia de información experimental sobre propiedades termoquímicas y/o diagramas de fase de un sistema en un rango amplio de temperaturas y composiciones es la condición necesaria para obtener un conjunto de parámetros termodinámicos optimizados que permitirán calcular el equilibrio de fases. En el caso de los aceros, los datos experimentales sobre los equilibrios de fases a temperaturas de servicio provienen habitualmente de la práctica industrial [12].

Breve descripción del software termodinámico utilizado

Thermo-calc ® es un software que permite obtener información termodinámica sobre sistemas multicomponentes complejos, sobre la base de información experimental relacionada con sistemas de menor orden, es decir binarios, ternarios, cuaternarios y quinarios. Sin embargo, cabe destacar que la técnica CALPHAD no permite predecir la aparición de una nueva fase; por ello, se desarrollan bases de datos con información y cálculos termodinámicos preestablecidos de complejidad creciente, útiles para diferentes aplicaciones, tales como el caso de los aceros.

Para la realización de los cálculos termodinámicos debe aportarse información de entrada al software, habitualmente incluida en las siguientes condiciones:

- Composición química del sistema multicomponente
- Temperatura de equilibrio inicial, aquella a la cual se espera la presencia de ciertas fases, precipitados y/o intermetálicos.
- Presión del sistema, considerando como valor fijo 1 atm.
- Número de moles del sistema (1 por convención).

Luego, mediante una operación de mapeo (cálculo punto a punto del equilibrio de fases en un diagrama bidimensional composición-temperatura), o bien de barrido (ídem en un diagrama unidimensional, composición o temperatura), se llega a un diagrama de fases estimado, que nos dará una idea de las fases estables o metaestables posibles de encontrar en condiciones experimentales seleccionadas [12] - [13].

Referencias

- [1] M. Gómez, S.F. Medina, G. Caruana; “Modelling of phase transformation kinetics by correction of dilatometry results for a ferritic Nb-microalloyed steel”; ISIJ Int., 43 (2003) 1228.
- [2] M. Tehler; “Modeling phase transformations and volume changes during cooling of case hardening steels”; Licentiate Thesis in Materials Science and Engineering, Royal Institute of Technology, KTH, (2009).
- [3] Y. Yang, J. Fu, R. Zhao, Y. Wu; “Dilatometric analysis of phase fractions during austenite decomposition in pipeline steel”; 3rd International Conference on Material, Mechanical and Manufacturing Engineering (IC3ME 2015), (2015) 1974.
- [4] G.F. Signorelli, M.I. Luppo, C.A. Danón; “Estudio de la evolución microestructural durante el austenizado de un acero ASTM A335 P91”; Revista Materia, en prensa.
- [5] D.F. Lionello; “Comportamiento en calentamiento continuo de aceros ASTM A213 grados T9 y T91”; Tesis de Maestría en Ciencia y Tecnología de Materiales, Universidad de San Martín, Comisión Nacional de Energía Atómica, Instituto de Tecnología “Prof. Jorge A. Sabato”, 2010.
- [6] M. Ipohorski; “Microscopía electrónica de láminas delgadas”, UNSAM, CNEA, Instituto de Tecnología “Prof. J.A. Sabato”; apunte para Maestría en Ciencia y Tecnología de los Materiales, (2016).
- [7] “PW6061; CM200; Transmission Electron Microscopes, operating instructions”; Philips Electronisc N.V., Holanda, (1994/1995).
- [8] M.F. Giordana; “Ablandamiento cíclico de aceros avanzados: base experimental y modelización”; Tesis Doctoral, Universidad Nacional de Rosario, 2012.
- [9] N.E. Zavaleta Gutiérrez; “Estudio del proceso de crecimiento heterogéneo de grano austenítico en aceros martensíticos 9%Cr”; Tesis de Doctorado en Ciencia y Tecnología de Materiales, Universidad Nacional de San Martín, Comisión Nacional de Energía Atómica, Instituto de Tecnología “Prof. J.A. Sabato”, 2010.
- [10] M. Ipohorski, P. Bozzano, R. Versaci; “Microanálisis dispersivo en energía”, UNSAM, CNEA, Instituto de Tecnología “Prof. J.A. Sabato”, apunte para Maestría en Ciencia y Tecnología de los Materiales, 2016.
- [11] P.H. Chang, H. Rubin, P.G. Winchell y G.L. Liedl; “The determination of size distribution of martensite plates by Kernel estimation”; Scr. Metall., 16 (1982) 531.

[12] C. A. Danón, C. Servant; “Thermodynamic modelling in reduced activation steels”, ISIJ Int., 45 (2005) 903.

[13] <http://www.thermocalc.com/products-services/software/thermo-calc/>

Capítulo IV: Resultados y discusiones

4.1 Ciclo de austenizado a 1010 °C para un acero P92

4.1.1 Meseta isotérmica posterior a 650 °C – 12 horas

4.1.1.1 Análisis de las curvas dilatométricas: variación en función de la velocidad de calentamiento (V_c)

En la Fig. 4.1 se presentan las curvas dilatométricas correspondientes a los ciclos de austenizado a 1010 °C con una isoterma posterior de 12 h a 650 °C.

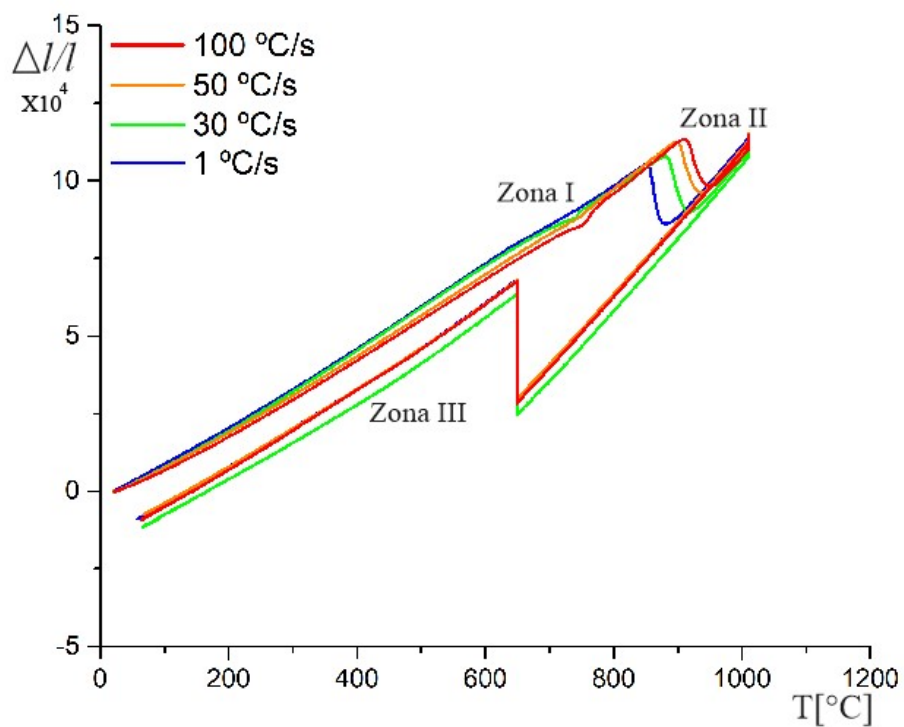


Figura 4.1 Curvas dilatométricas correspondientes a los ciclos de austenizado a 1010 °C, con velocidades de calentamiento de 1, 30, 50 y 100 °C/s y meseta posterior a 650 °C, 12 h.

A continuación, se hará un breve análisis de las distintas zonas pertinentes de las curvas dilatométricas.

Zona I

A lo largo de la rampa de calentamiento se puede observar una pérdida de linealidad alrededor de los 740 °C. La aparición de dichas anomalías fue asociada a la existencia de una transición entre las fases ferrita ferromagnética y ferrita paramagnética, siendo la temperatura de Curie la temperatura de transición entre estas dos fases. Una de las hipótesis propuestas para tratar de explicar la anomalía observada se basa en el llamado efecto magnetovolumétrico, es decir, el fenómeno de interacción entre el magnetismo y el cambio de volumen de los cristales [1]. Así, la aparición de magnetización espontánea resultaría en la expansión en volumen de un cristal, o magnetoestricción. Por el contrario, la pérdida de dicha magnetización espontánea en la fase paramagnética conduciría a una contracción del sólido. En la Fig. 4.2 se muestra en detalle la zona I, asociada al cambio Ferromagnético→Paramagnético.

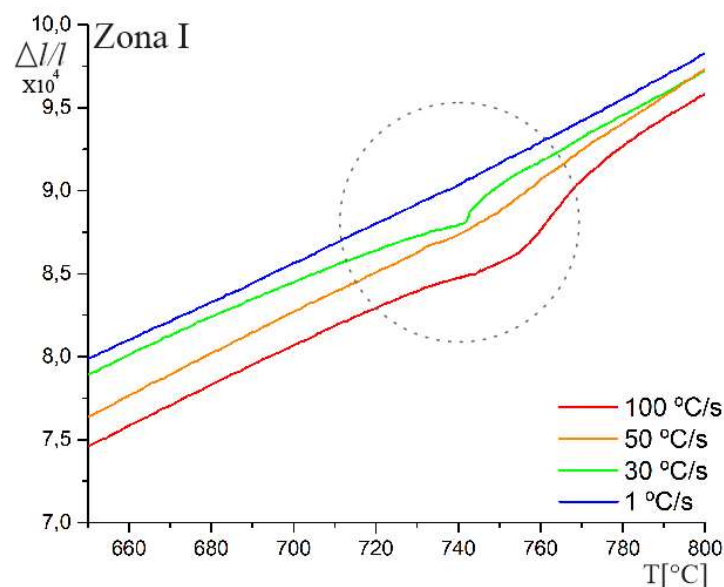


Figura 4.2 Zona I; Transición Ferromagnética→Paramagnética.

Para obtener las temperaturas de Curie a partir de las curvas dilatométricas se realizaron derivadas numéricas de primer y segundo orden sobre dichas curvas. Las derivadas de segundo orden mostraron un máximo, el cual se asoció a la temperatura de Curie para cada velocidad de calentamiento. A continuación, se desarrolla el cálculo para la determinación de la A_{c2} , a modo demostrativo, en una de las curvas dilatométricas obtenidas experimentalmente.

Derivadas de primer y segundo orden en la zona de transición.

En la Fig. 4.3 se muestra de manera aislada, el apartamiento de la linealidad para la curva dilatométrica correspondiente a la probeta P100, calentada por inducción a una velocidad de 100 °C/s.

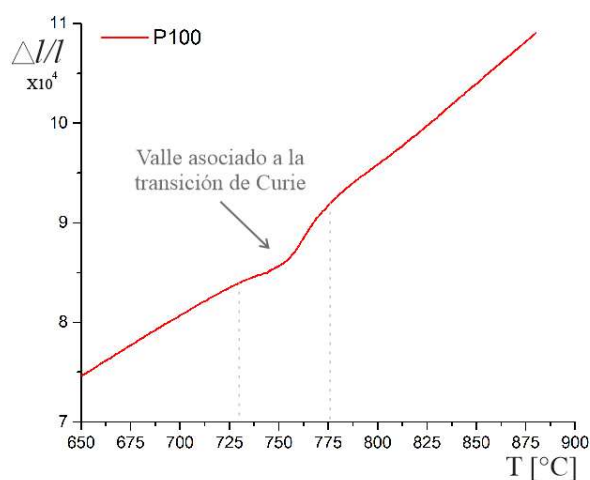


Figura 4.3 Transición Ferromagnética→Paramagnética para la muestra P100.

En la Fig. 4.4 (a), se muestran los resultados obtenidos para la primera derivada, la cual denota la existencia de un cambio de concavidad en la curva. Por otra parte, la segunda derivada (Fig. 4.4 b) permite aproximarse con una mayor exactitud hacia valores de temperatura para los cuales comenzaría el cambio magnetovolumétrico, alcanzando un pico máximo asociado a la temperatura de Curie (Ac_2).

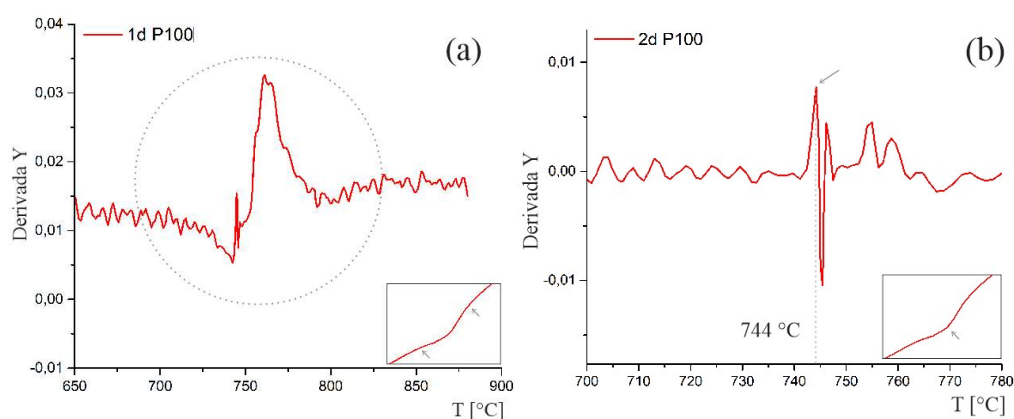


Figura 4.4 (a) 1° derivada y (b) 2° derivada de la curva dilatométrica obtenida para la muestra P100.

En la Tabla 4.1 se especifican los valores determinados para la temperatura de Curie en cada ensayo dilatométrico.

Tabla 4.1 Valores obtenidos para la temperatura de Curie en cada probeta ensayada.

PROBETA	V _c [°C/s]	T Curie [°C]
P1	1	742 ± 5
P30	30	743 ± 5
P50	50	742 ± 5
P100	100	744 ± 5

Zona II

En la Fig. 4.5 se observa una ampliación de la zona II, la cual corresponde a la transformación de martensita revenida a austenita. Se observa que a medida que se incrementa la velocidad de calentamiento (V_c) la transformación de fases mencionada ocurre a temperaturas mayores.

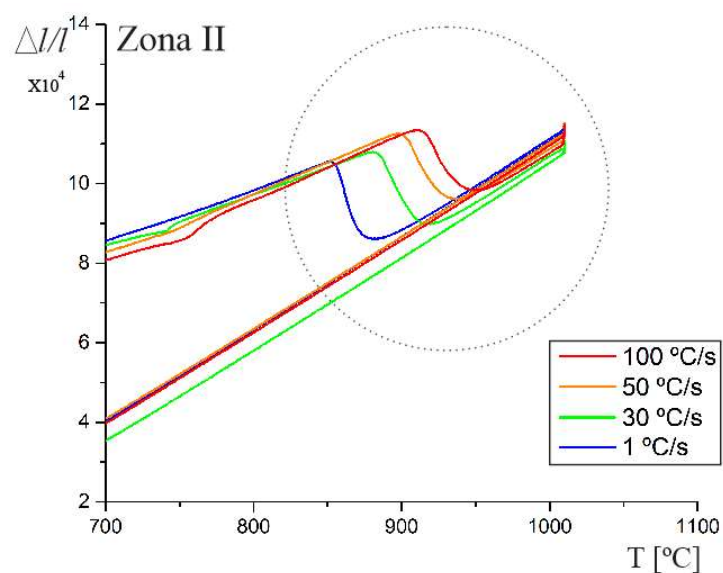


Figura 4.5 Curva dilatométrica en la zona II; transformación estructural de martensita revenida a austenita.

En la Tabla 4.2 se detallan las temperaturas Ac_1 y Ac_3 obtenidas para cada probeta ensayada. Dichas temperaturas fueron determinadas mediante el método gráfico de la recta presentado en el Capítulo III para la obtención de las temperaturas M_s .

Tabla 4.2 Valores obtenidos para Ac_1 y Ac_3 en cada probeta ensayada.

PROBETA	V_c [°C/s]	Ac_1 [°C]	Ac_3 [°C]
P1	1	850 ± 5	910 ± 5
P30	30	875 ± 5	952 ± 5
P50	50	891 ± 5	965 ± 5
P100	100	904 ± 5	976 ± 5

Paralelamente al fenómeno de nucleación y crecimiento de la austenita, ocurre la disolución de los carburos, que depende de la V_c . En condiciones cercanas a las de equilibrio la mayor parte de la disolución se alcanza en el intervalo intercrítico. Consecuentemente, si los calentamientos son relativamente rápidos, los carburos no llegan a disolverse en dicho intervalo, permaneciendo una fracción significativa en el campo austenítico puro [2].

Zona III

En la Fig. 4.6 se observa que luego de la transformación isotérmica a 650 °C durante 12h, hay un apartamiento del comportamiento lineal comenzando aproximadamente a 400 °C.

Si bien estas anomalías dilatómetricas no son significativas, el fenómeno podría estar asociado a:

- Un apartamiento de la rampa de enfriamiento programada debido a una insuficiente disipación del calor remanente en la probeta.
- El crecimiento exagerado de unos pocos granos austeníticos durante la permanencia a alta temperatura. Como se verá en la siguiente sección, la transformación a la ferrita dentro de ellos no se completa, por lo que, una fracción de la austenita es retenida, transformando hacia martensita en la rampa de enfriamiento final. Dicha transformación produce una

contribución en dilatación que eventualmente podría ser detectada, sumándose también el aporte del fenómeno mencionado anteriormente.

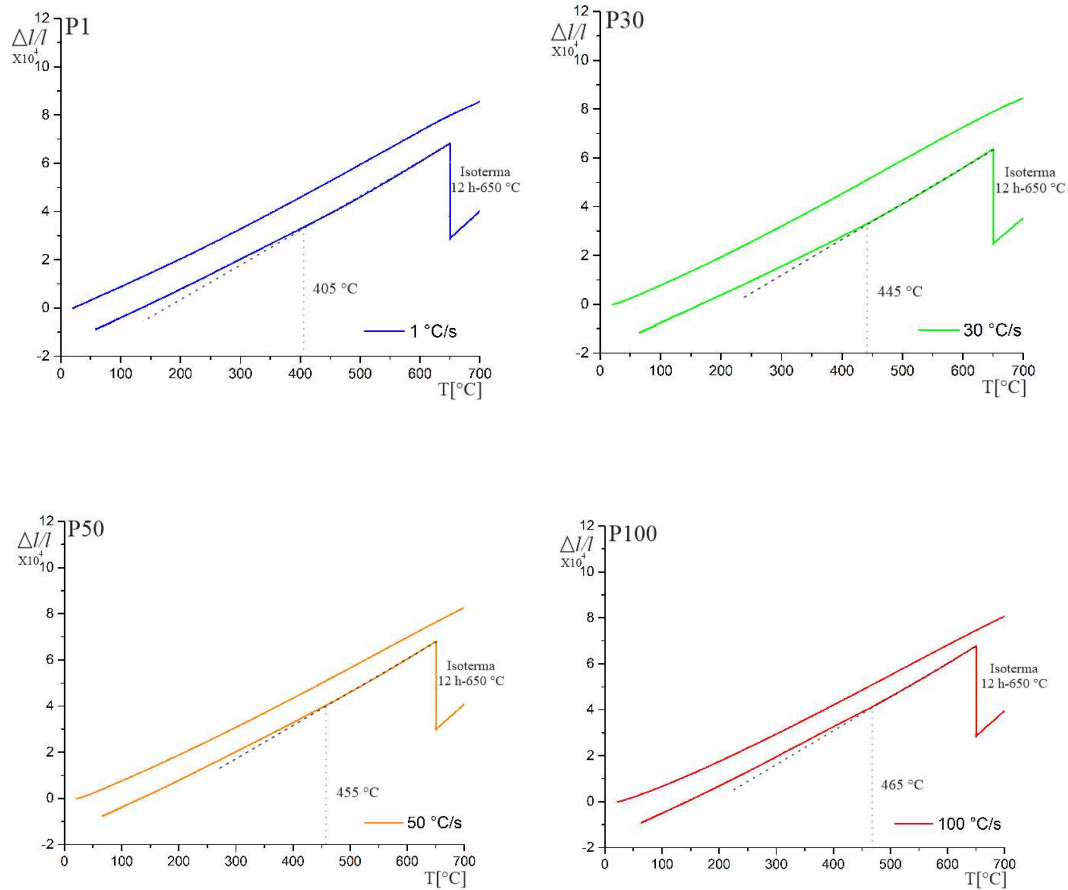


Figura 4.6 Apartamiento de linealidad en rampa de enfriamiento, para P1, P30, P50 y P100.

4.1.1.2 Fracción transformada y análisis JMAK para la meseta isotérmica a 650 °C

A continuación, se analizarán las curvas de fracción transformada en función del tiempo de tratamiento isotérmico para las cuatro velocidades de calentamiento. La fracción transformada fue calculada a partir del método gráfico detallado en Capítulo III.

Además, se mostrará la microestructura presente en cada una de las muestras mediante micrografías ópticas y SEM. Los bordes de los ex-granos austeníticos han sido decorados por la precipitación de segundas fases, lo que permite tener una idea del grado de homogeneidad de la estructura de los mismos en cuanto a tamaño. El término granos “grandes” se referirá a los granos austeníticos que crecieron en forma excesiva superando los 50 μm de diámetro aproximadamente. Por otra parte, se llamará granos “pequeños” a los granos que componen la matriz que rodea a los

granos “grandes”. De esta manera, denominaremos “homogéneas” a las estructuras que no presentan granos “grandes”.

Probeta P1

En la Fig. 4.7 (a) puede observarse que la estructura obtenida para la muestra **P1** es mayoritariamente homogénea. A mayores aumentos (Fig. 4.7 b) se han observado algunos ex granos austeníticos de un tamaño ligeramente mayor, aunque no suficientemente diferenciados como para estimar una estructura heterogénea en cuanto a tamaño.

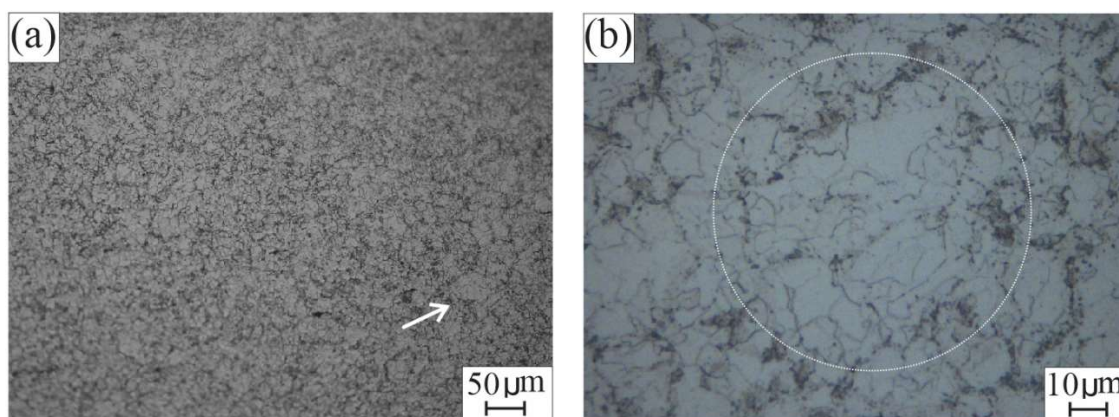


Figura 4.7 Micrografías ópticas de la muestra P1.

En la Fig. 4.8 a y b se muestran micrografías obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) a dos aumentos distintos. En la Fig. 4.8 (b) se muestran los carburos que nuclean y crecen en la zona de los bordes de antiguos granos austeníticos. Se distinguen carburos que precipitan en forma continua a lo largo del antiguo borde de grano austenítico y luego precipitados con morfologías muy variadas (esféricos, bloques y fibrosos) que crecen íntimamente relacionados en zonas adyacentes al límite de grano. Estos precipitados fueron identificados en un trabajo previo como $M_{23}C_6$, M_2X y MX [3].

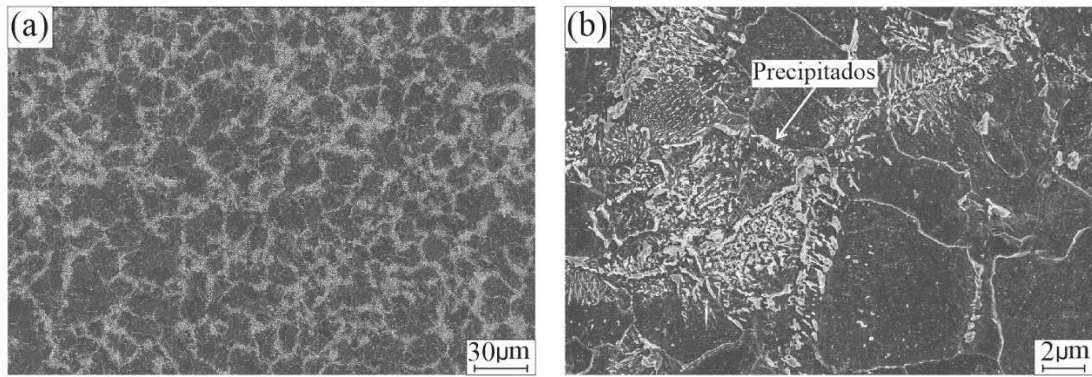


Figura 4.8 Micrografías SEM de la muestra P1: (a) estructura homogénea de tamaño de grano austenítico; (b) precipitados en ex - borde de grano austenítico.

Probeta P30

La observación de las micrografías ópticas (Fig. 4.9) sugiere que una V_c de 30 °C/s es suficiente para dar comienzo al fenómeno de crecimiento anormal de grano austenítico. En el centro de los ex granos austeníticos de mayor tamaño (b) la microestructura no es completamente ferrítica, sino que parte de la austenita es retenida y transforma a martensita en el enfriamiento final.

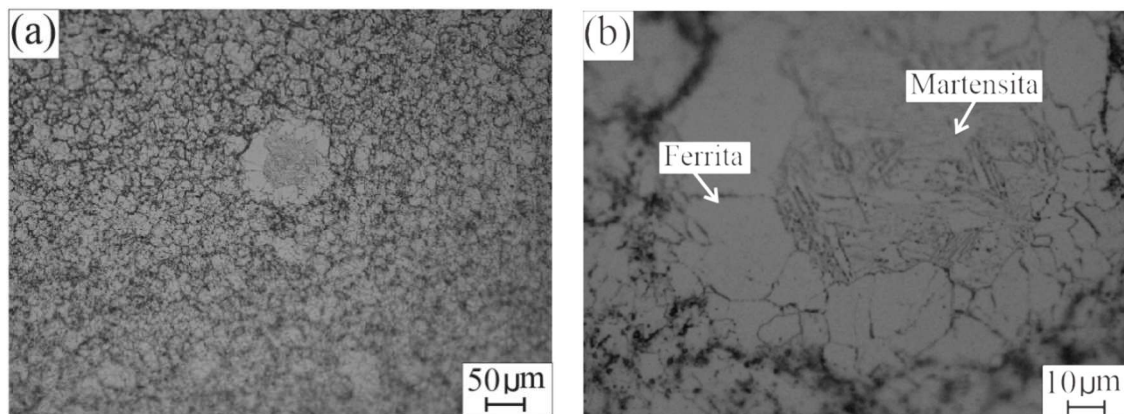


Figura 4.9 Micrografías ópticas de la muestra P30.

En la Fig. 4.10 se muestran micrografías SEM, donde pueden observarse granos ferríticos acompañados de una fracción remanente de martensita en el interior de un ex grano austenítico grande; dichos granos ferríticos poseen un tamaño menor que los granos ferríticos correspondientes a la matriz.

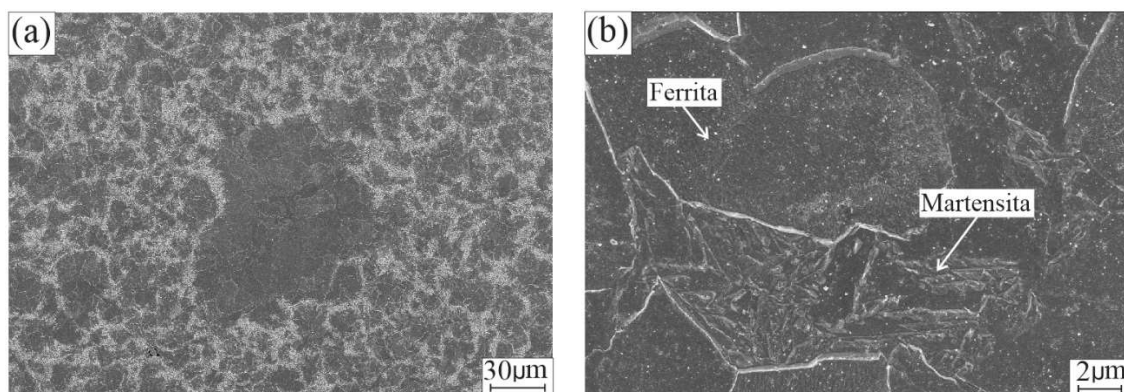


Figura 4.10 Micrografías SEM de la muestra P30: (a) estructura heterogénea de ex –granos austeníticos; (b) presencia de martensita en el interior del grano aumentado.

Probeta P50

La muestra P50 (Fig. 4.11 a y b) presenta una fracción estimada de granos anormales menor, pero dichos granos son de mayor tamaño que los observados en la muestra P30. Por otra parte, se observan aglomerados de granos ferríticos, apenas aumentados en tamaño en relación al resto de la matriz.

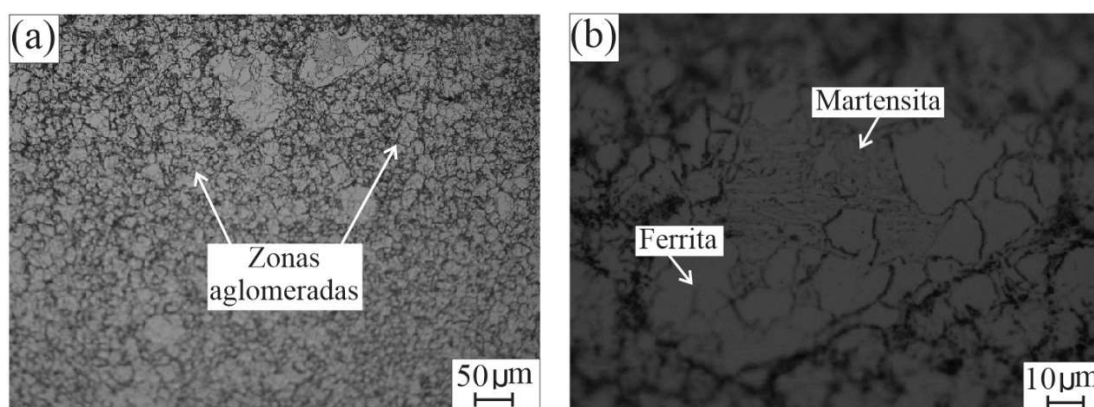


Figura 4.11 Micrografías ópticas para la muestra P50

En la Fig. 4.12 a y b se muestran micrografías SEM, donde pueden observarse algunos ex granos austeníticos ligeramente aumentados en tamaño. En la Fig. 4.12 (c) se muestra una micrografía SEM a mayor aumento en la cual se aprecia la fase martensita y ferrita del grano aumentado. Dicho fenómeno se presenta de igual manera para las muestras P30 y P100, siendo mostrado por única vez en la presente muestra.

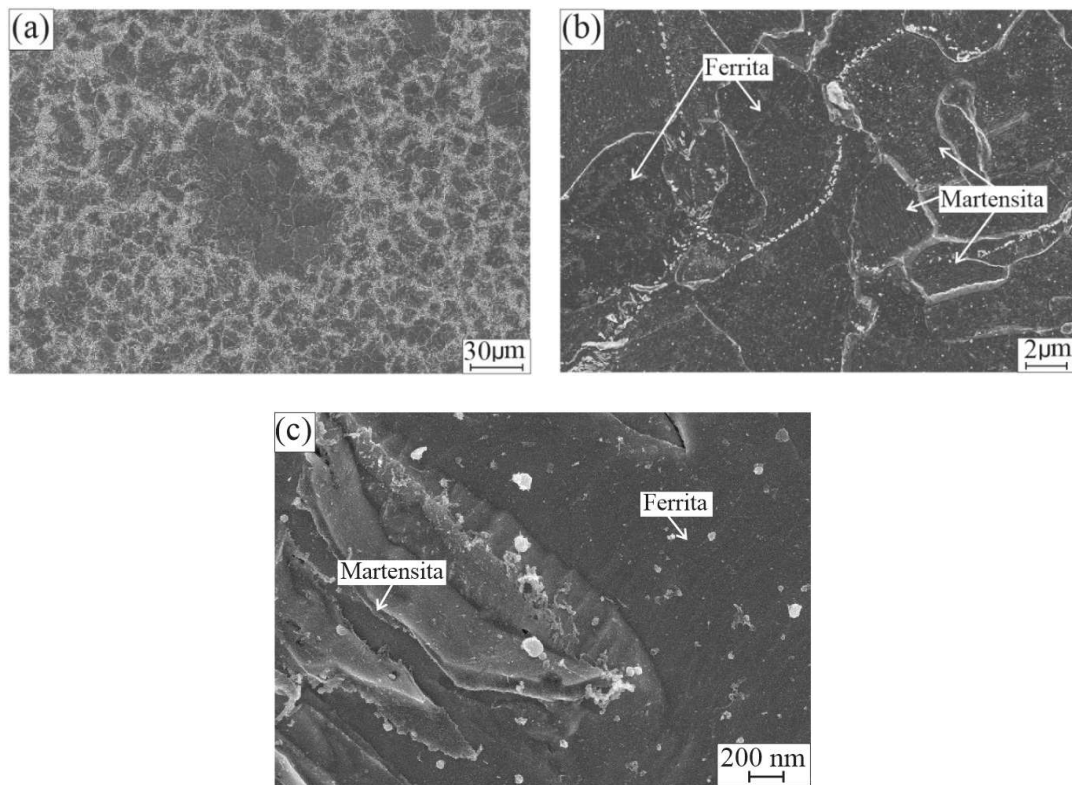


Figura 4.12 Micrografías SEM de la muestra P50: (a) estructura heterogénea; (b) interior del grano aumentado; (c) Micrografías SEM de la muestra P50 interior del grano aumentado, fase Martensita y Ferrita.

Probeta P100

En la muestra P100 (Figs. 4.13 a y b) se aprecia un crecimiento mayor que el observado en el caso anterior (P50), no solo en la fracción de granos anormales sino también en el tamaño de los mismos. Podría sugerirse que la estructura es similar a la observada para la probeta P30.

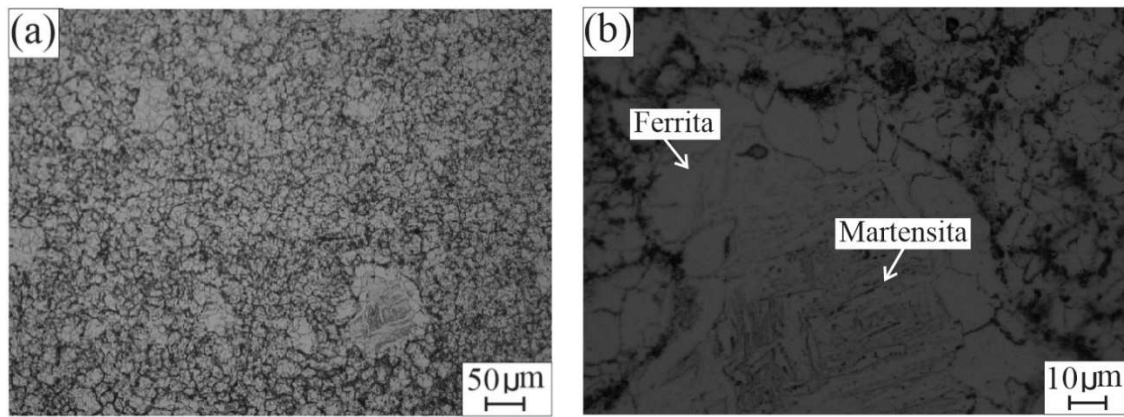


Figura 4.13 Micrografías ópticas para la muestra P100.

En la Fig. 4.14 se muestran micrografías SEM, donde puede observarse uno de los ex –granos austeníticos aumentado en tamaño (a) y en su interior, no solo granos ferríticos de menor tamaño que la matriz, sino también, la presencia de la fase martensítica (b).

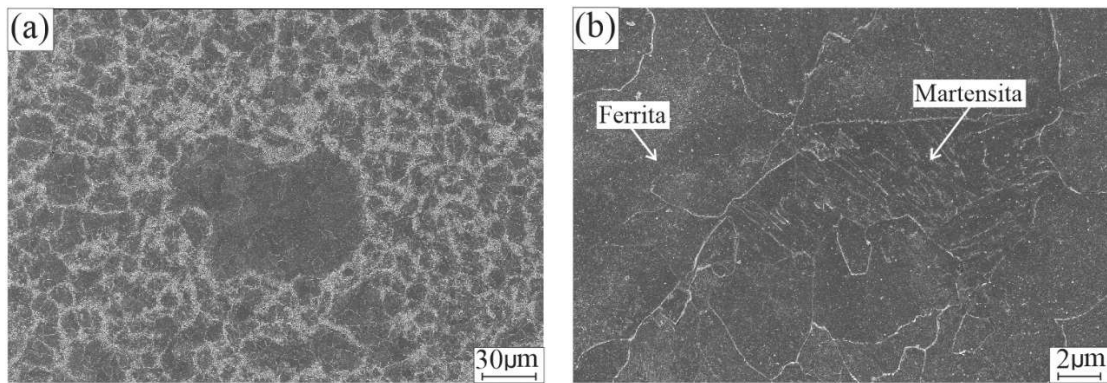


Figura 4.14 Micrografías SEM de la muestra P100: (a) estructura heterogénea; (b) interior del grano señalado

A continuación, se presentan las curvas experimentales obtenidas para la fracción transformada dentro de la meseta isotérmica a 650 °C para las cuatro muestras ensayadas con su correspondiente análisis JMAK (Fig. 4.15)

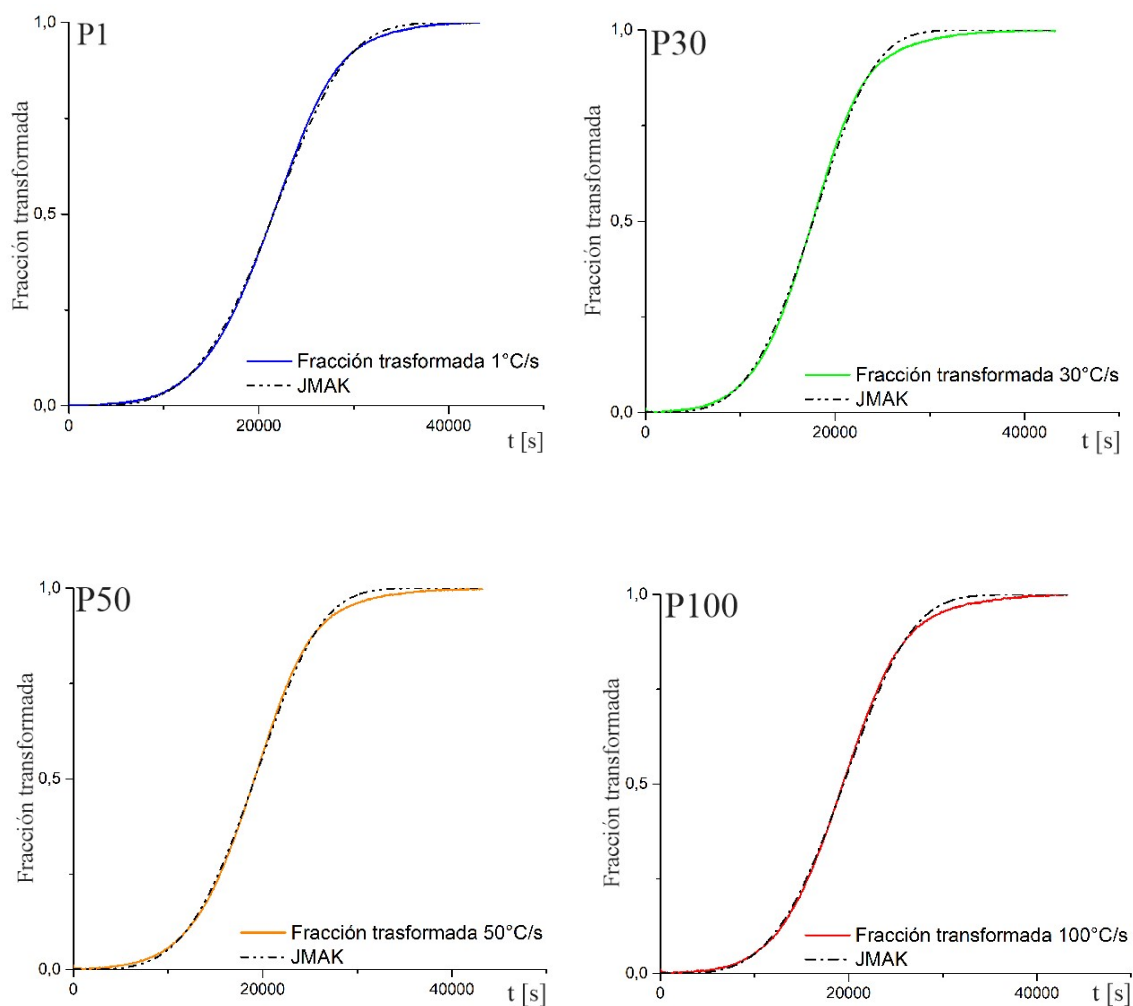


Figura 4.15 Ajuste para las curvas experimentales obtenidas para las muestras P1, P30, P50 y P100 con la expresión JMAK.

Con respecto al ajuste de las curvas de fracción transformada correspondiente a las muestras P1 a P100, se podrían distinguir dos tendencias:

- Para la muestra **P1**, se observa que el ajuste de la curva sigue prácticamente el curso de la curva experimental. Podría asociarse el pequeño desacuerdo en la parte final a la fracción marginal de granos de austenita ligeramente mayores, señalados anteriormente (Fig. 4.7), los cuales se presume que retrasan la cinética de transformación.
- Para las muestras **P30**, **P50** y **P100** se observa que el ajuste de las curvas presenta un desacuerdo ligeramente mayor que el observado para la probeta anterior, lo que denota que

la transformación se ha retrasado aún más. Dichos desacoples, son asociados a los granos de mayor tamaño señalados anteriormente.

4.1.1.3 Análisis simultáneo de fracción transformada a 650 °C para las 4 velocidades de calentamiento

En la Fig. 4.16 se presentan las curvas experimentales de fracción transformada en función del tiempo de tratamiento isotérmico obtenidas para las 4 velocidades de calentamiento.

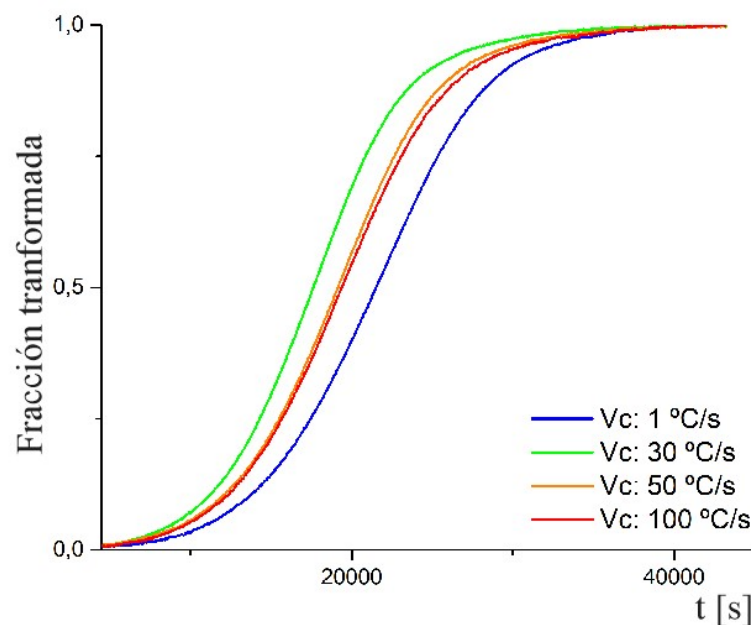


Figura 4.16 Fracción transformada vs. tiempo; meseta a 650 °C por 12 h.

En las muestras P30, P50 y P100 se puede apreciar el desplazamiento de las curvas de transformación isotérmica austenita→ferrita a mayores tiempos a medida que la velocidad de calentamiento a la austenita es más alta. Dicho desplazamiento denota un retraso en la cinética de transformación, por el hecho de partir de una matriz heterogénea en cuanto a tamaño de grano, con tiempos característicos de transformación mayores debido a la presencia de una fracción de granos anormales. Sin embargo, la probeta que presentó una matriz homogénea (P1) mostró tener el mayor retraso, cuando se preveía que debía presentar la transformación más rápida. Para explicar dicho resultado puede sugerirse que **el tamaño de grano promedio de la matriz austenítica quedará fijado en la etapa de calentamiento**: a V_c bajas, como en el caso de la probeta P1 (1

°C/s), la densidad de núcleos de austenita formados sería relativamente baja, con tasas de crecimiento de dichos núcleos significativas, mientras que a V_c mayores en uno o dos órdenes de magnitud (30, 50 y 100 °C/s) la densidad de núcleos formados sería mayor, con una tasa de crecimiento menor. La permanencia a la temperatura de austenizado no alteraría significativamente esta condición inicial y, por lo tanto, la transformación posterior a la ferrita en la probeta P1 partiría de una matriz austenítica de grano ligeramente mayor con respecto a la matriz en el grupo de probetas P30, P50 y P100. A modo de ejemplo de a esta situación, en la Fig. 4.17 se muestran las curvas de transformación en calentamiento continuo de un acero 34CrMo4 [2].

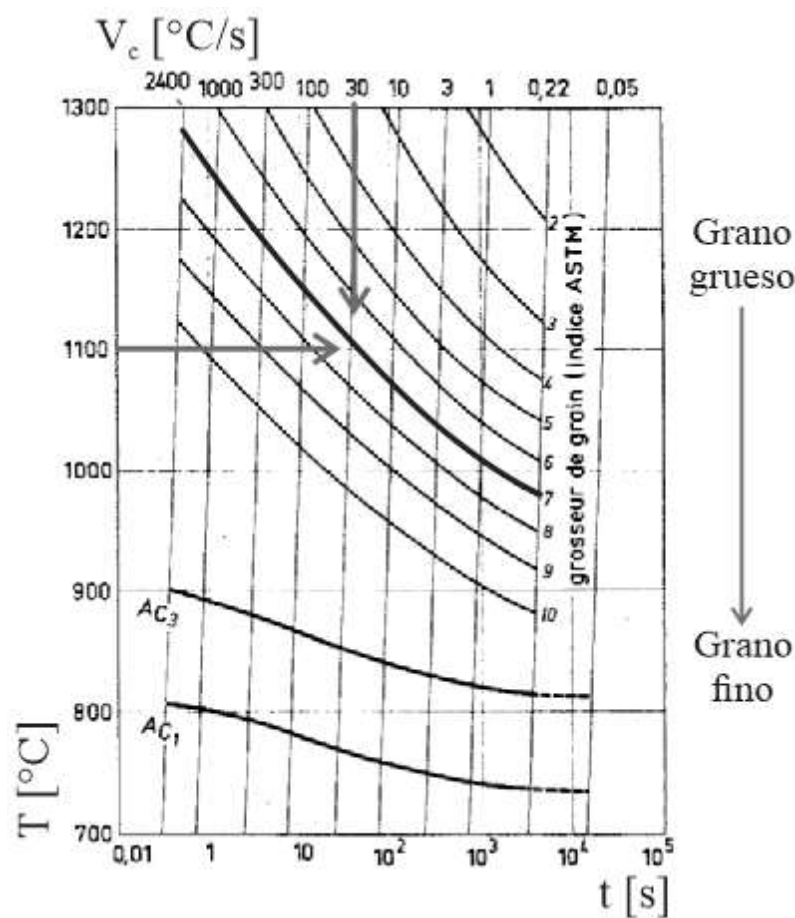


Figura 4.17 Diagrama de transformación y tamaño de grano austenítico en calentamiento continuo para un acero 34CrMo4 [2].

Ingresando al gráfico mediante la temperatura de austenizado y la V_c a la cual se llega a dicha temperatura, se puede estimar el tamaño de grano austenítico ASTM a obtener; a mayor V_c menor

es el tamaño de grano austenítico obtenido. Este tipo de gráficos es sumamente dependiente de la composición, por lo que es importante contar con el correspondiente a la aleación de trabajo.

Continuando con el análisis, en las probetas P30, P50 y P100, en cambio, el efecto del tamaño de grano promedio de la matriz austenítica sobre la cinética de transformación a la ferrita sería aproximadamente similar para las tres V_c ensayadas y el retraso creciente observado en la transformación austenita→ferrita con el aumento de la V_c a la austenita estaría dado por la presencia de una fracción creciente de granos austeníticos de tamaño anormal. Ambas hipótesis deben ser aún corroboradas con mediciones de la distribución de tamaño de los ex – granos austeníticos.

4.1.2. Meseta isotérmica posterior a 650 °C – 3 horas

4.1.2.1 Análisis de las curvas dilatométricas: determinación de temperatura M_s en función de la velocidad de calentamiento (V_c) del ciclo térmico

En relación a los ciclos térmicos desarrollados en la sección anterior se puede decir que este es un grupo de ensayos radicalmente distinto, debido a que la transformación ferrítica apenas se ha iniciado luego de transcurridas las 3 h de permanencia a 650 °C. Por esta razón, la austenita que aún no transformó, es retenida y transforma hacia la martensita. En la Fig. 4.18 puede observarse, a modo de ejemplo, la microestructura final para la probeta P50, a saber, no solo el crecimiento anormal de grano austenítico sino también una matriz predominantemente martensítica con una muy pequeña fracción de ferrita.

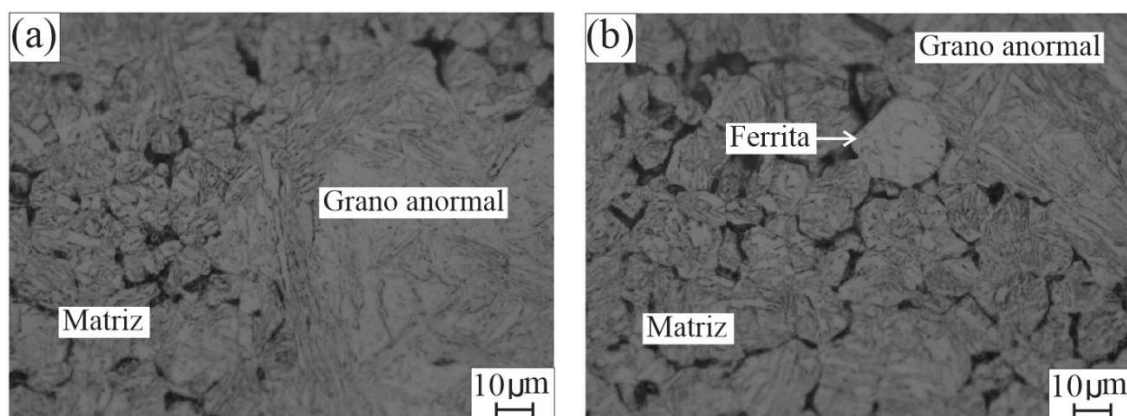


Figura 4.18 (a) Matriz y ex – grano austenítico anormal transformado a martensita en la muestra P50; (b) matriz en la que se señala un grano con ferrita en su interior y ex – grano austenítico anormal en fase martensítica.

En la Fig. 4.19, se presentan las curvas dilatométricas correspondientes a los ciclos de austenizado a 1010 °C con una isoterma posterior de 3 h a 650 °C.

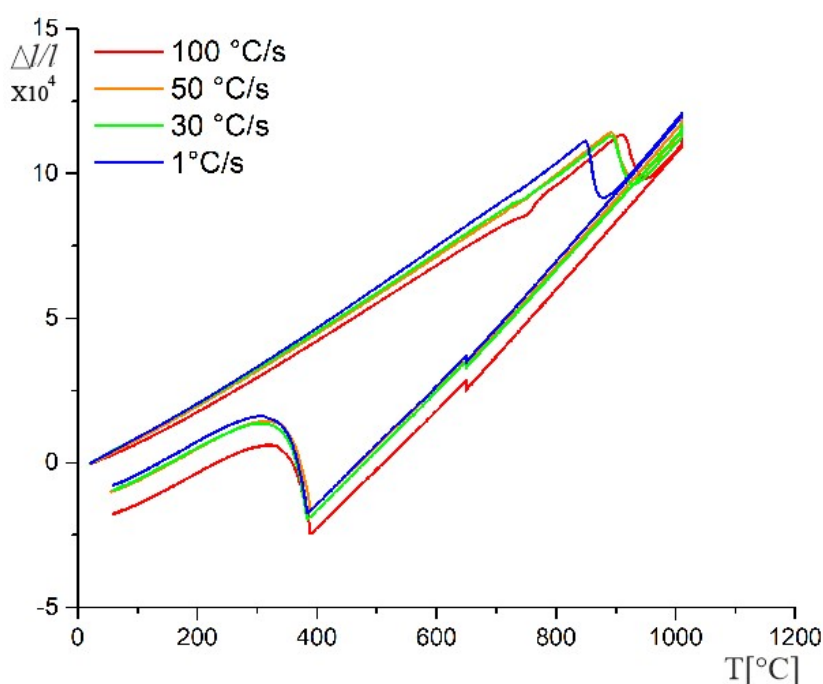


Figura 4.19 Curvas dilatométricas correspondientes a los ciclos de austenizado a 1010 °C, con V_c de 1, 30, 50 y 100 °C/s y meseta posterior a 650 °C, 3 h.

Las curvas dilatométricas presentan las mismas anomalías e interpretaciones correspondientes a las zonas I y II de los ensayos con meseta posterior de 12 h y ya han sido descritas en la sección anterior. Sin embargo, a diferencia de aquellas curvas, puede notarse que en la parte final del enfriamiento la transformación de la austenita remanente a martensita se manifiesta con una dilatación primero y una contracción después.

En el Fig. 4.20 se muestra una ampliación de las curvas dilatométricas en la zona de transformación austenita → martensita durante el enfriamiento, para ciclos con diferentes V_c .

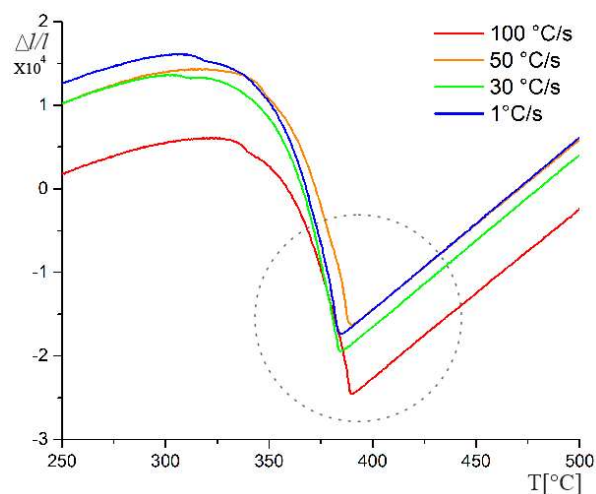


Figura 4.20 Ampliación de las curvas dilatométricas; M_s para diferentes V_c .

En la Tabla 4.3 se muestran las temperaturas M_s obtenidas para cada V_c y calculadas mediante el método de la recta desarrollado en el Capítulo III; en la Fig. 4.21 se grafican dichas temperaturas obtenidas en función de la V_c para cada muestra.

Tabla 4.3 Valores obtenidos para la temperatura de transformación martensítica [M_s].

Muestra	V_c [°C/s]	M_s [°C]
P1-3	1	386 ± 5
P30-3	30	386 ± 5
P50-3	50	390 ± 5
P100-3	100	391 ± 5

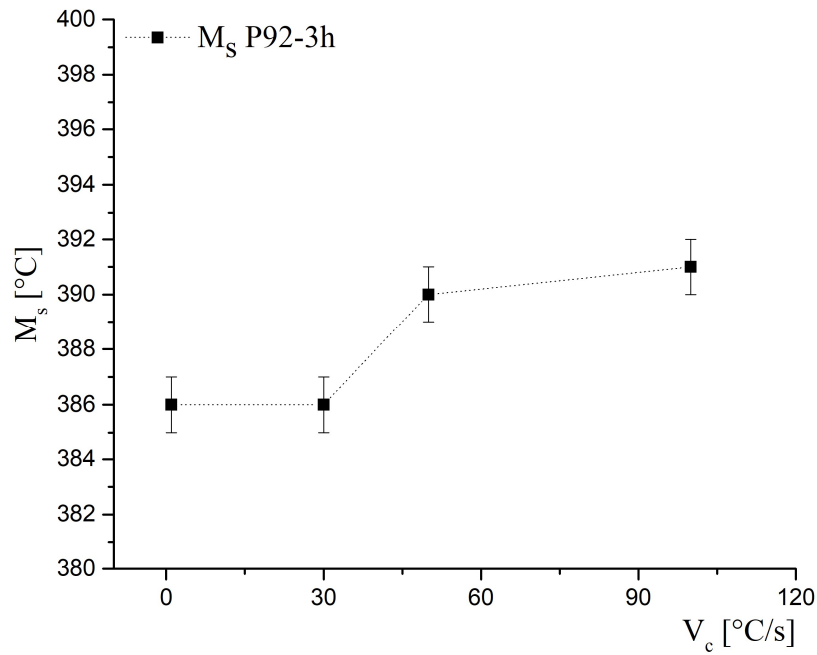
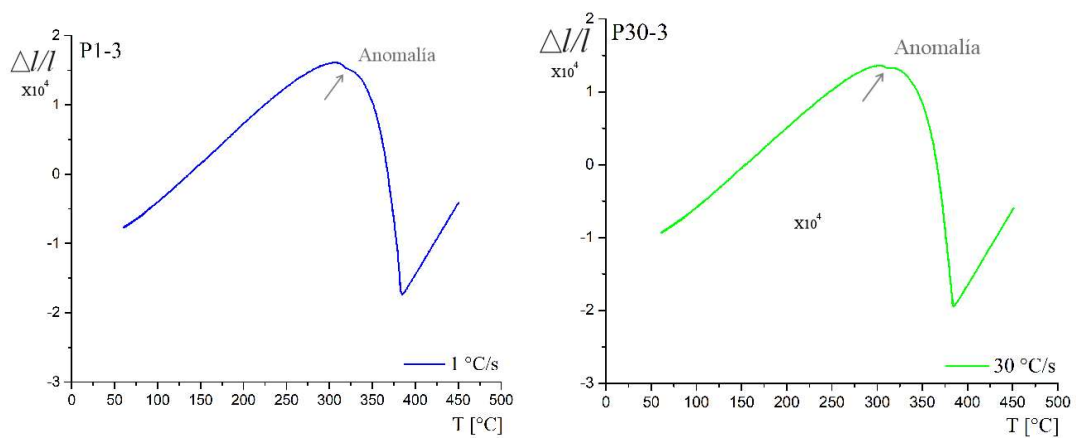


Figura 4.21 Temperatura M_s para V_c 1, 30, 50 y 100 °C/s, austenizado a 1010 °C con meseta posterior a 650 °C, 3h.

En relación a este último gráfico se sugiere un ligero aumento en M_s para valores crecientes de la velocidad de calentamiento.

En la Fig. 4.22 se observa para las distintas V_c una anomalía en las curvas dilatométricas durante la transformación martensítica, que podría interpretarse preliminarmente en términos de un posible desdoblamiento de la transformación.



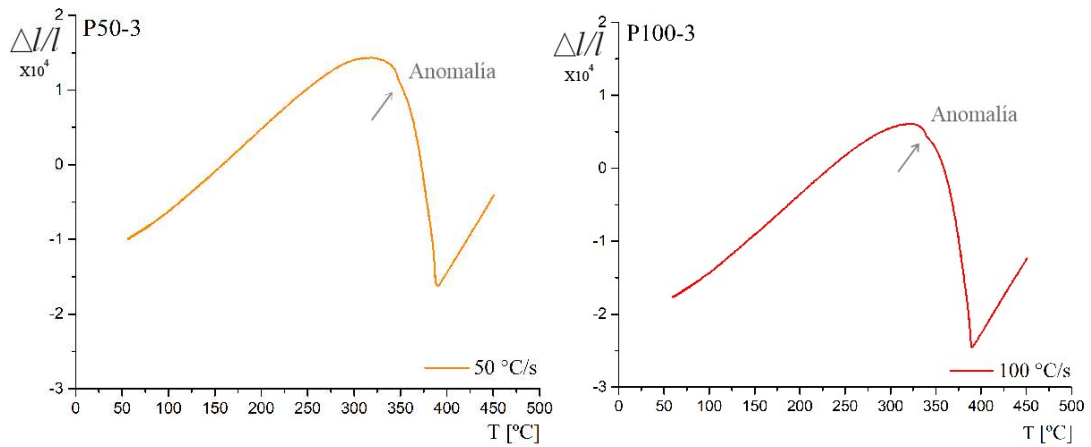


Figura 4.22 Anomalia en la curva dilatométrica durante la transformación martensítica para V_c 1, 30, 50 y 100 °C/s.

Mediante el cálculo de la primera derivada de la curva dilatométrica en función de la temperatura se puede establecer de manera aproximada la temperatura a la cual ocurriría dicho desdoblamiento. En la Fig. 4.23 se ilustra, a modo de ejemplo, el procedimiento para la obtención de los valores singulares de temperatura, relacionando el primer mínimo en la curva derivada con la anomalía y el segundo con el comienzo de la transformación austenita→martensita.

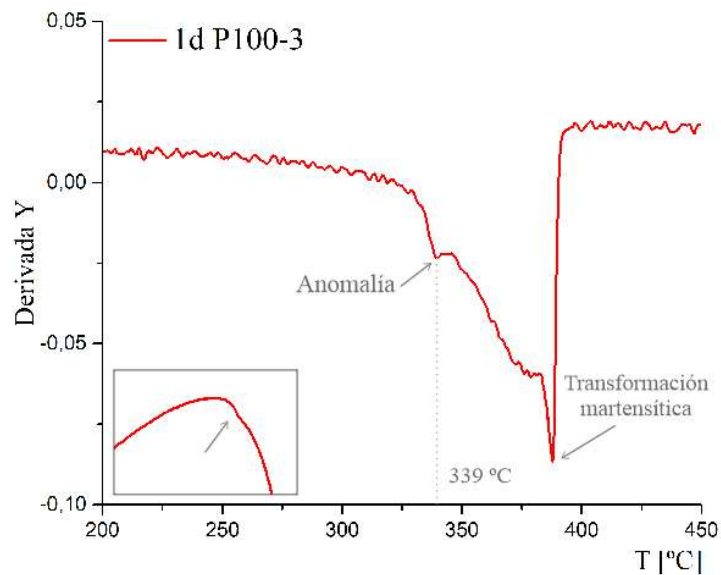


Figura 4.23 1° derivada de la curva dilatométrica en la zona de transformación martensítica para P100-3.

En la Tabla 4.4 se detallan las temperaturas obtenidas para el resto de las probetas. Si bien estas varían con la V_c , los valores obtenidos parecen no indicar una tendencia al respecto, correspondiendo la temperatura más baja a la muestra P30-3 y la más alta a la P50-3.

Tabla 4.4 Temperatura de desdoblamiento de la transformación martensítica.

Muestra	T de desdoblamiento [°C]
P1-3	315 ± 5
P30-3	311 ± 5
P50-3	346 ± 5
P100-3	339 ± 5

Una hipótesis para explicar la aparición de esta anomalía podría formularse sobre la base de la inhomogeneidad química en la austenita que comienza a transformarse a ferrita a 650 °C. El posible desdoblamiento sería un indicador de la existencia de dicha inhomogeneidad, originada en la presencia de regiones con mayor concentración de C y elementos formadores de carburos dentro de la austenita, que favorecen la precipitación de segundas fases [4] [5].

4.2 Ciclo de austenizado a 1050 °C para un acero P92

4.2.1 Análisis de las curvas dilatométricas: variación en función del tiempo de permanencia en el campo austenítico

Se presentan las curvas dilatométricas correspondientes a los ciclos de austenizado a 1050 °C con tiempos de permanencia entre 0 y 5 minutos y velocidades de calentamiento (V_c) y enfriamiento (V_e) de 50 °C/s. Para una mejor interpretación, los gráficos serán separados en dos grupos (Fig. 4.24 y 4.25).

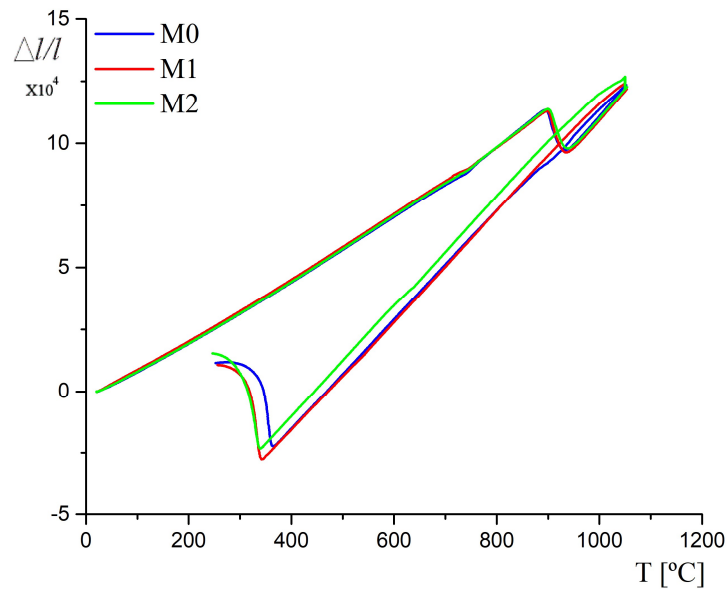


Figura 4.24 Curvas dilatométricas correspondientes a los ciclos de austenizado a 1050 °C, $V_c=V_e= 50\text{ }^{\circ}\text{C/s}$; tiempos de austenizado de 0 a 2 minutos.

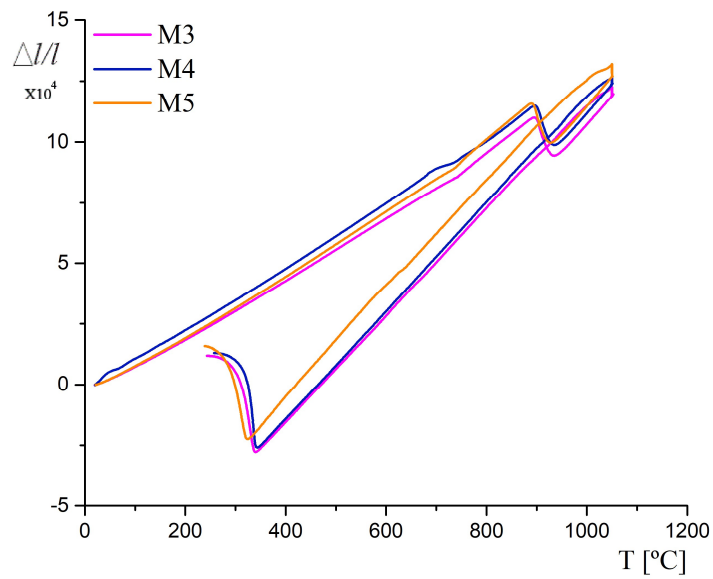


Figura 4.25 Curvas dilatométricas correspondientes a los ciclos de austenizado a 1050 °C, $V_c=V_e= 50\text{ }^{\circ}\text{C/s}$; tiempos de austenizado de 3 a 5 minutos.

En una breve comparación con el análisis de las curvas dilatométricas desarrollado en las secciones anteriores, se establecen las siguientes generalidades:

- El valle presente en la rampa de calentamiento sigue siendo asociado a la temperatura de transición de Curie (Ac_2).
- La transformación a la martensita también presenta variaciones en cuanto a la temperatura de comienzo (M_s).

4.2.1.1 Variaciones en el campo austenítico

En la Fig. 4.26 se observa una ampliación de las curvas dilatométricas correspondientes a la transformación martensita revenida $\rightarrow$ austenita.

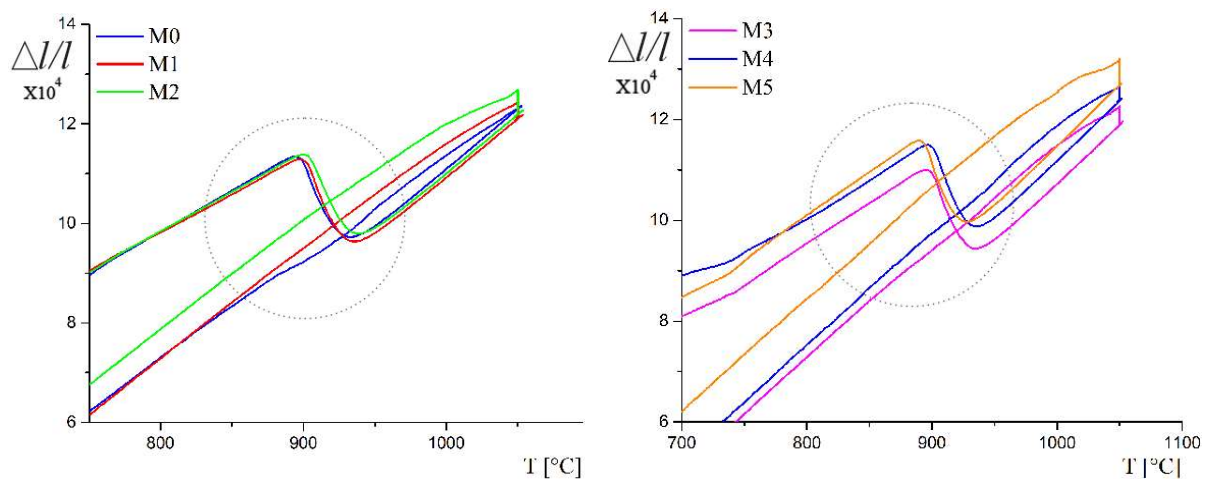


Figura 4.26 Ampliación mostrando la transformación martensita revenida $\rightarrow$ austenita.

En esta serie de ensayos, V_c permanece invariante. Esto se ve reflejado en el gráfico, ya que las curvas de transformación martensita revenida $\rightarrow$ austenita no sufren un desplazamiento significativo, interpretándose que las temperaturas de inicio y fin de la transformación no cambian apreciablemente.

En la Tabla 4.5 se detallan las temperaturas Ac_1 y Ac_3 para cada probeta ensayada, las cuales dan una medida cuantitativa de este fenómeno y de la reproducibilidad del ensayo en la rampa de calentamiento.

Tabla 4.5 Valores obtenidos para Ac_1 y Ac_3 en cada probeta ensayada.

PROBETA	$V_c = V_e$ [°C/s]	Ac_1 [°C]	Ac_3 [°C]
M0	50	848 ± 5	910 ± 5
M1		850 ± 5	908 ± 5
M2		849 ± 5	910 ± 5
M3		852 ± 5	909 ± 5
M4		850 ± 5	909 ± 5
M5		849 ± 5	909 ± 5

4.2.1.2 Transformación austenita → martensita: Determinación de la temperatura M_s en función del tiempo de interrupción del austenizado a 1050 °C

En la Tabla 4.6 se muestran las temperaturas M_s obtenidas para cada tiempo de interrupción, calculadas nuevamente mediante el método de la recta.

Tabla 4.6 Valores obtenidos para la temperatura de transformación martensítica M_s .

Muestra	Tiempo de interrupción [min]	M_s [°C]
M0	0	369 ± 5
M1	1	345 ± 5
M2	2	343 ± 5
M3	3	340 ± 5
M4	4	349 ± 5
M5	5	330 ± 5

En la Fig. 4.27 se muestra la variación de la temperatura M_s en función del tiempo de austenizado.

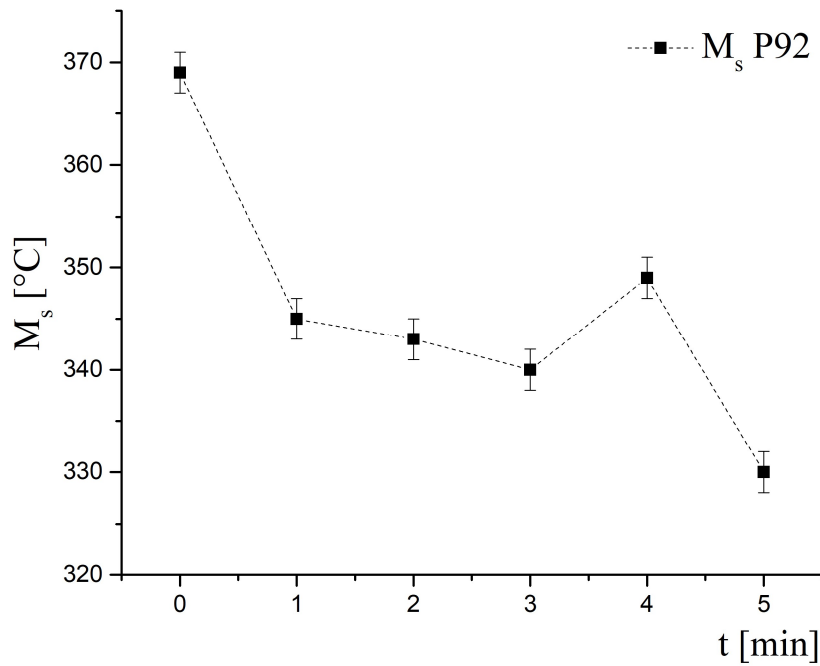


Figura 4.27 M_s para un acero P92 austenizado a 1050 °C con tiempos de permanencia entre 0 y 5 min.

4.2.2 Microestructuras

4.2.2.1 Caracterización de segundas fases en condición de suministro (M-CS)

En las Figs. 4.28 a y b se observan dos micrografías SEM de la microestructura del material en el estado de recepción. Luego del tratamiento térmico comercial, dicha microestructura consiste en listones martensíticos con una gran cantidad de precipitados tanto en la matriz como en los ex-bordes de grano y bordes de listón.

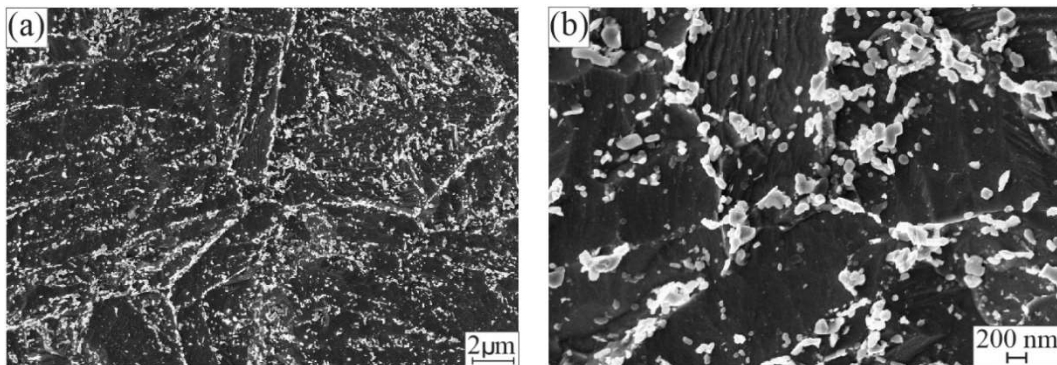


Figura 4.28 Micrografías SEM de la microestructura del acero P92 en la condición de suministro

A continuación, se especificarán los precipitados identificados en la condición de suministro mediante TEM, junto a sus respectivos diagramas de difracción de electrones y/o análisis químico de las partículas estudiadas a través de la técnica EDS.

Fase $M_{23}C_6$

En la Fig. 4.29 se muestra una micrografía de un carburo $M_{23}C_6$ (a) con su correspondiente diagrama de difracción (b) (eje de zona, $Z = [112]$) y espectro EDS (c) (composición química: 51,9Cr- 26,2Fe- 18,7W- 3,2Mo).

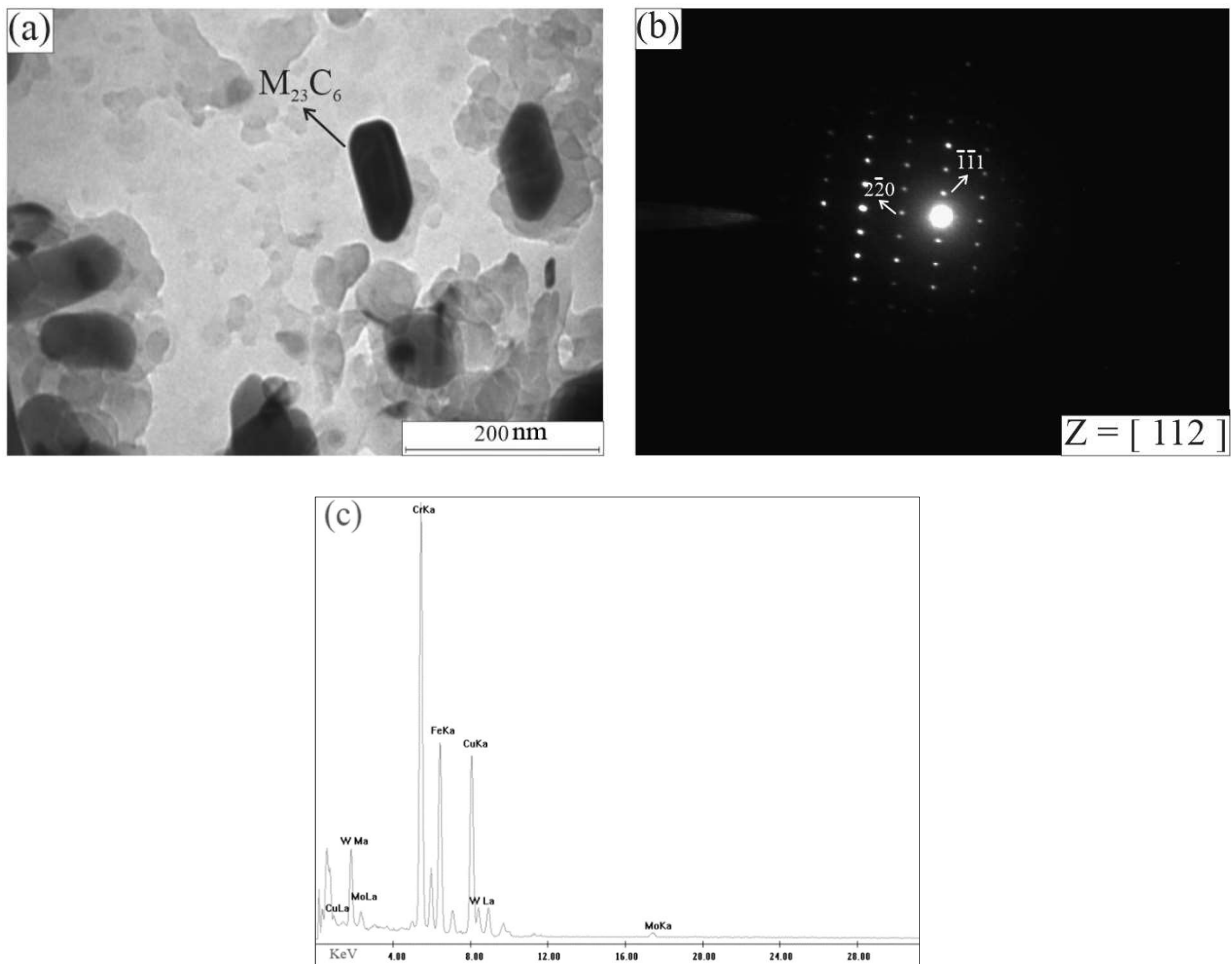


Figura 4.29 (a) Micrografía TEM de un carburo $M_{23}C_6$ presente en la condición de suministro, (b) diagrama de difracción y (c) espectro EDS.

En la Fig. 4.30 se muestra el diagrama de composición ternario Cr-Fe-(W+Mo) construido sobre la base de mediciones EDS para los carburos $M_{23}C_6$ identificados en la condición de suministro.

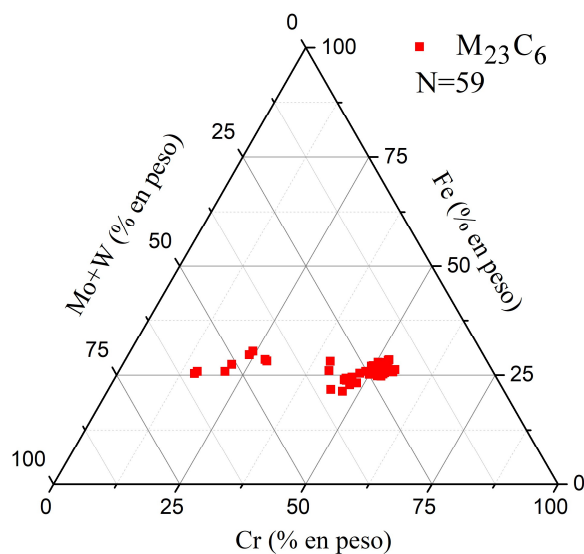


Figura 4.30 Diagrama de composición ternario para los carburos $M_{23}C_6$ presentes en la condición de suministro. N representa el número de partículas medidas.

Cabe aclarar que, como en esta aleación el W reemplaza parte del Mo y, debido a los efectos similares sobre el material de ambos elementos, las sumas del porcentaje en peso de estos elementos constituyen un único eje.

Fase M_2X

Se identificaron muy pocos precipitados del tipo M_2X . En la Fig. 4.31 se puede apreciar una micrografía TEM (a) junto a su diagrama de difracción (b) (eje de zona: $Z = [0001]$) y espectro EDS (c) (composición química: 67,1Cr-12,1V-3,8Fe-13W-3,9Mo).

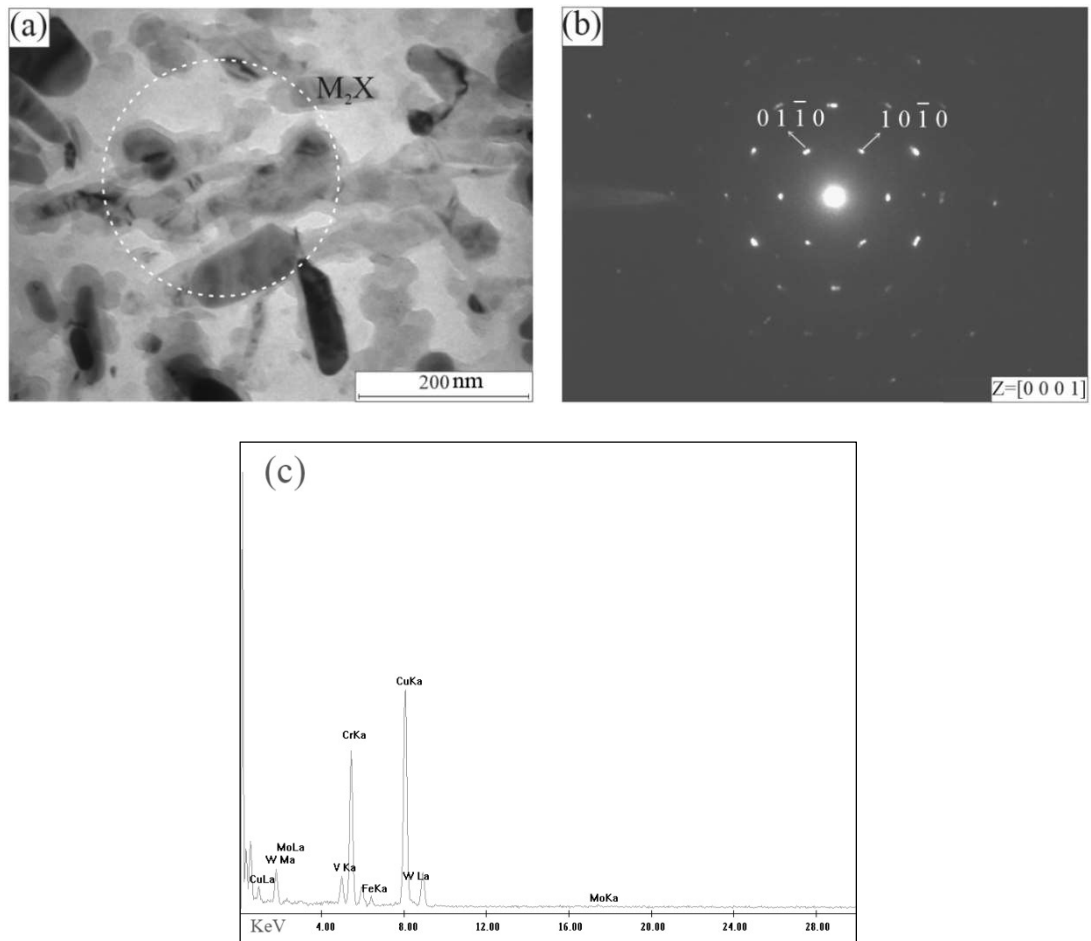


Figura 4.31 (a) Micrografía TEM de precipitados M_2X presentes en la condición de suministro; (b) diagrama de difracción de las partículas señaladas; (c) espectro EDS.

Fases MX

NbCN

En la Fig. 4.32 se muestra una micrografía de un NbCN (a) con su correspondiente diagrama de difracción (eje de zona: $[011]$) y espectro EDS (c) (composición química: 90Nb- 2,3Cr- 7,2V).

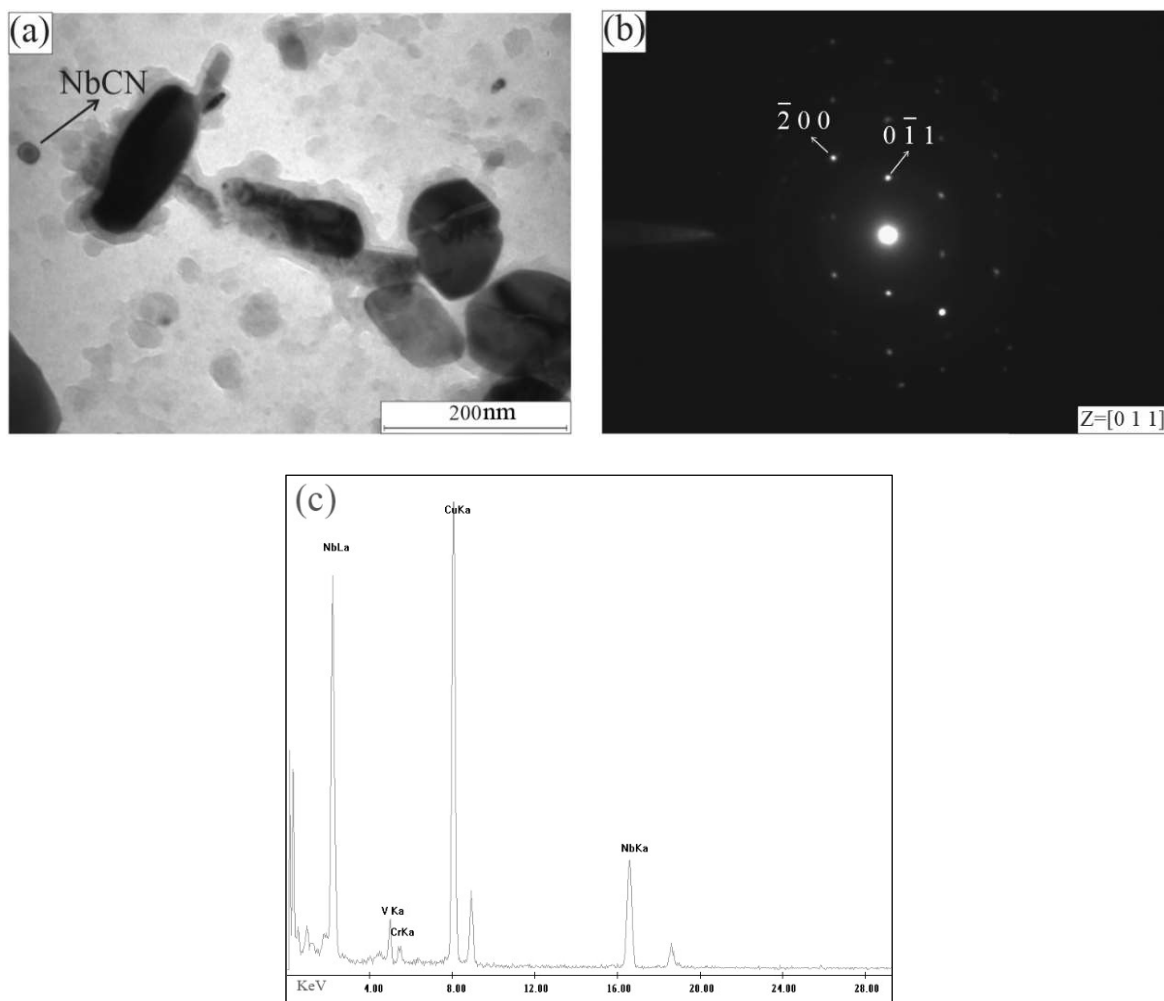


Figura 4.32 (a) Micrografía TEM de un precipitado NbCN en la condición de suministro, indicado con una flecha; (b) diagrama de difracción de la partícula señalada; (c) espectro EDS.

En la Fig. 4.33 se muestra una micrografía de un NbCN primario, NbCN(P), (a) con su correspondiente diagrama de difracción (eje de zona: $Z = [110]$) y espectro EDS (c) (composición química: 13,1Ti- 12,3V- 4,9Cr- 69,8Nb).

Es importante aclarar que, este tipo de carbonitruro fue observado en todas las muestras estudiadas.

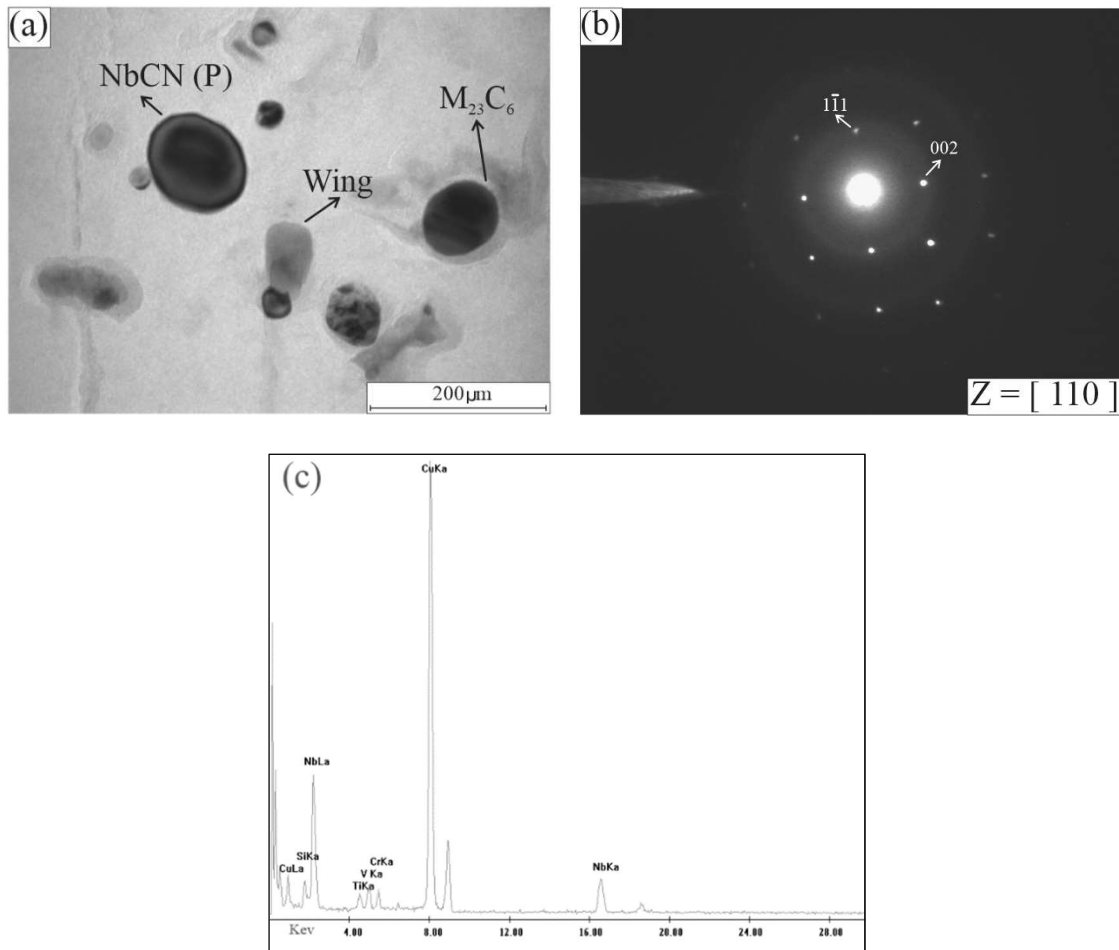
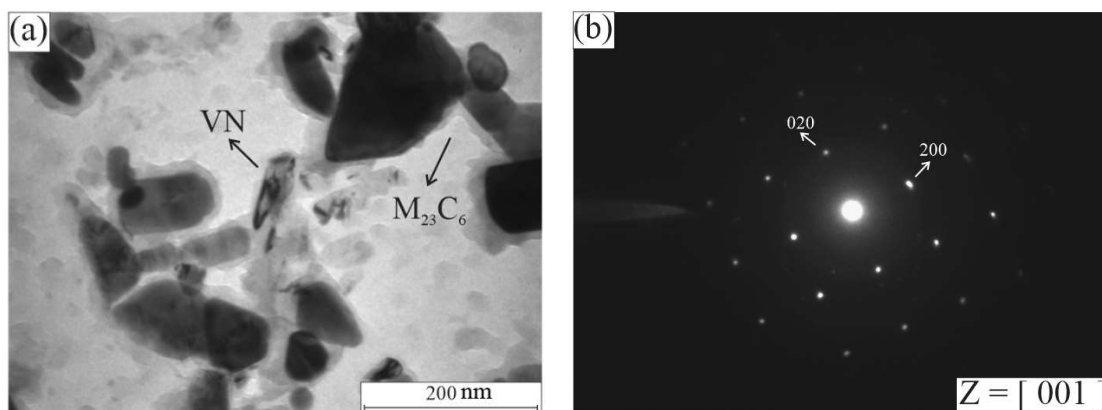


Figura 4.33(a) Micrografía TEM; (b) diagrama de difracción del precipitado NbCN primario señalado en (a).

VN

En la Fig. 4.34 se muestra una micrografía TEM de un VN con su diagrama de difracción (eje de zona: $Z = [001]$) y espectro EDS. (c) (composición química: 66,6V-22,5Cr-10,9Nb).



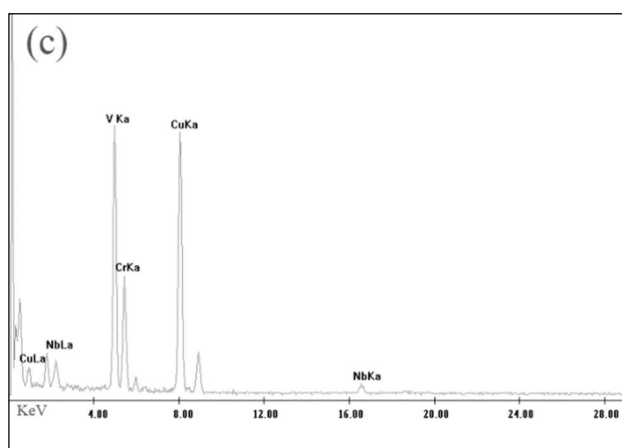
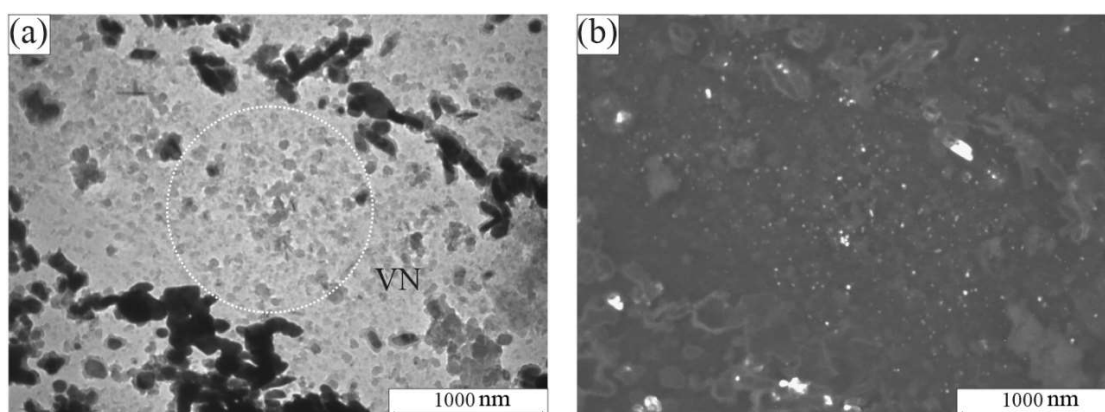


Figura 4.34 (a) Micrografía TEM y (b) espectro EDS de un precipitado VN presente en la condición de suministro.

La Fig. 4.35 (a) muestra una micrografía TEM de la zona en la que se observaron partículas muy pequeñas de VN (VN_P), cuyo diagrama de difracción da como resultado una serie de anillos producto de tomar con la apertura de difracción diversas partículas de la misma estructura cristalina, pero con distinta orientación. El campo oscuro (DF) de un conjunto de haces difractados (que se obtiene colocando la apertura de objetivo en un arco de un anillo), permite resolver en forma mucho más clara las pequeñas partículas ricas en V (Fig. 4.35 (b)).



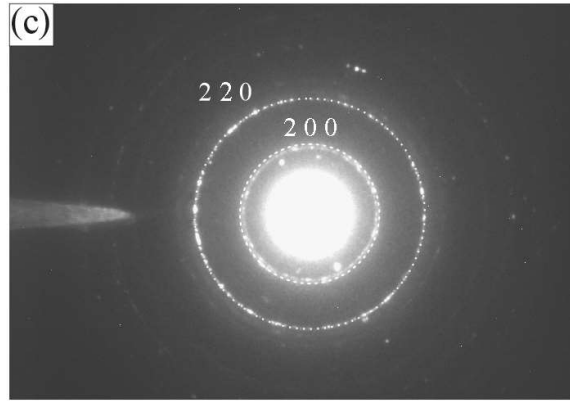


Figura 4.35 Micrografía TEM: (a) campo claro, (b) campo oscuro y (c) diagrama de difracción de una zona de precipitados de VN en la condición de suministro.

Si bien no se estudió la distribución en tamaño de este tipo de partículas, sí pudo estimarse que poseen un tamaño menor a los 10 nm; por otra parte, están homogéneamente distribuidas en todo el material y no han sido observadas en el acero grado P91.

En la Fig. 4.36 se muestra el diagrama ternario de composición, construido sobre la base de mediciones EDS y utilizado para estudiar los precipitados tipo MX en la condición de suministro: NbCN y VN.

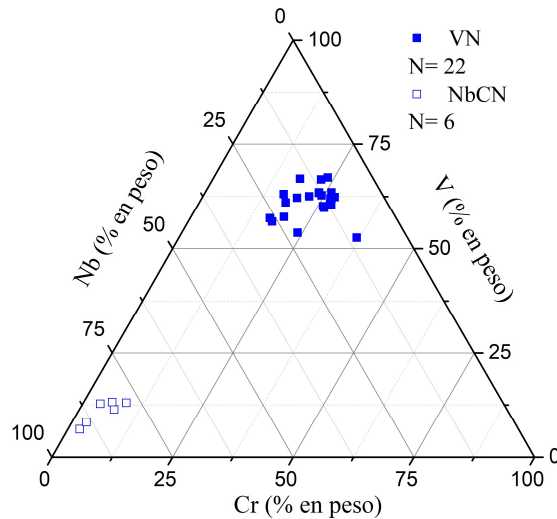


Figura 4.36 Diagrama de composición ternario de precipitados NbCN y VN en la condición de suministro. N representa la cantidad de partículas medidas.

Wings

En la Fig. 4.37 (a) se muestra una micrografía de un “Wing” identificado en la condición de suministro. Como se expuso en el Capítulo II, este precipitado presenta un “núcleo” esférico de NbCN sobre el cual crecen precipitados de VN (“alas”). La Fig. 4.37 (b) muestra los diagramas de difracción correspondientes al núcleo NbCN y a las “alas” de VN (eje de zona: $Z = [114]$).

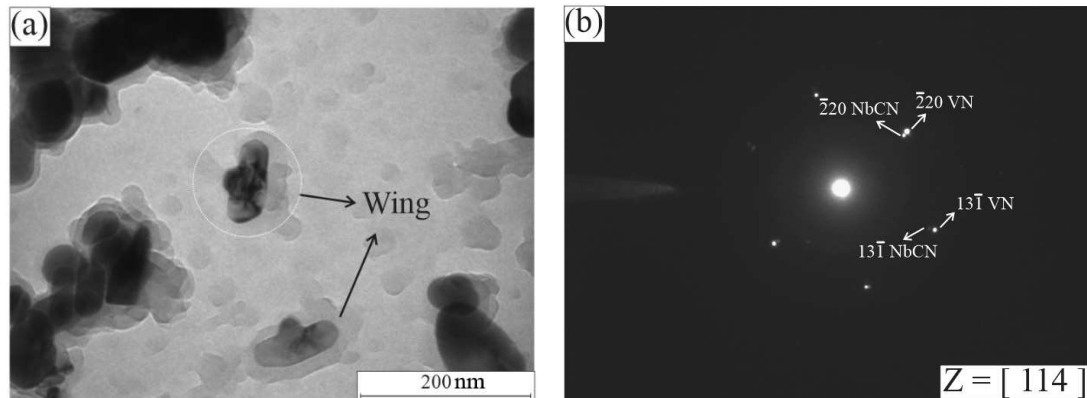


Figura 4.37 (a) Micrografía TEM y (b) diagrama de difracción de una partícula tipo “wing” ($Z_{\text{NbCN}} = Z_{\text{VN}} = [114]$).

4.2.2.2 Caracterización de muestras ensayadas: M0- M5

En las muestras austenizadas a 1050 °C entre 0 y 5 minutos se identificaron precipitados del tipo carbonitruros los cuales fueron denominados como *complejos* y *mixtos*. Ambos están compuestos por dos fases, una rica en V (VN) y otra rica en Nb (NbCN). La identificación de este tipo de precipitados se realizó mediante diagramas de difracción ya que ambos presentan puntos “dobles” correspondientes a las fases anteriormente nombradas. A continuación, se detallan las características de dichas partículas.

Identificación de carbonitruros complejos

En la Fig. 4.38 se muestra un carbonitruido complejo observado en la muestra M2 (a) y su correspondiente diagrama de difracción (b) (eje de zona: $Z = [112]$). Debido a la poca frecuencia con los que fueron observados, este tipo de precipitados no serán desarrollados en el presente trabajo.

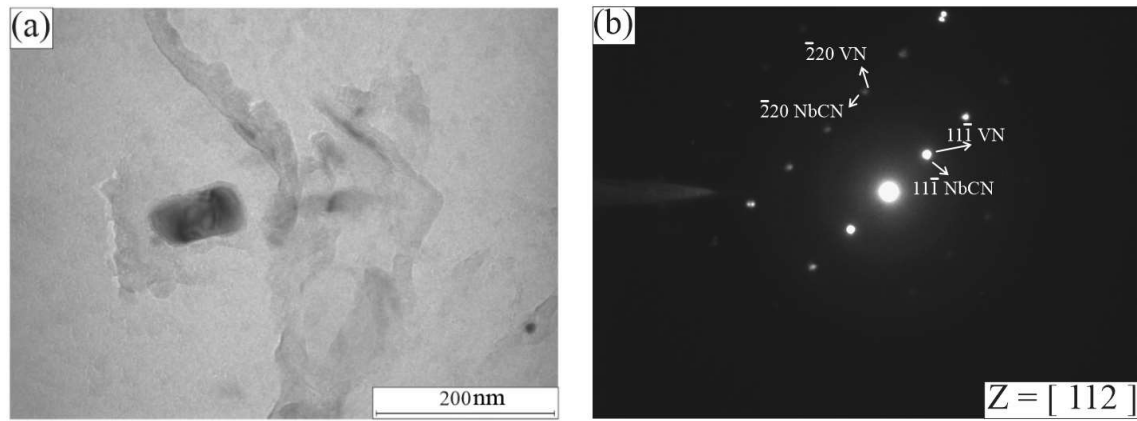


Figura 4.38 (a) Micrografía TEM y (b) diagrama de difracción de carbonitruro complejo ($Z_{\text{NbCN}} = Z_{\text{VN}} = [112]$).

En la Fig. 4.39 se muestran las imágenes de campo oscuro obtenidas a partir de puntos de los diagramas de difracción correspondientes a los precipitados de NbCN (a) y VN (b).

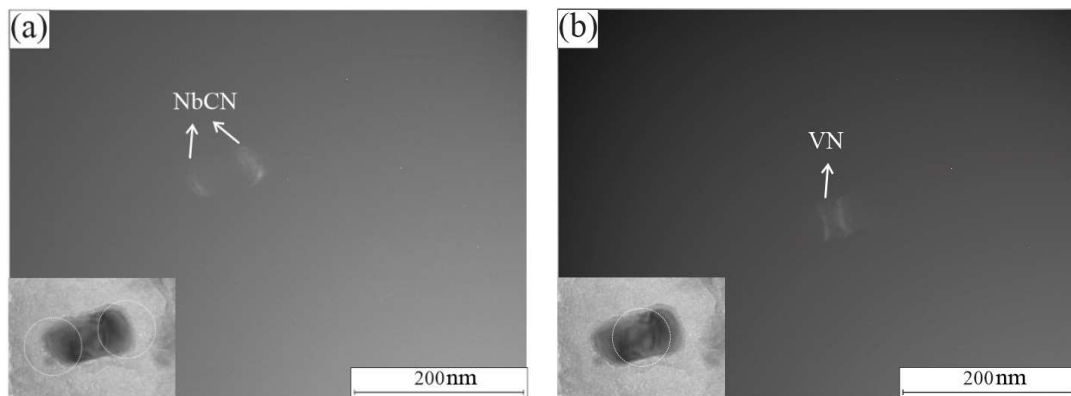


Figura 4.39 Imágenes de campo oscuro de la partícula de la Fig. 4.38 (a) obtenida tomando un punto del diagrama de difracción del NbCN; (b) obtenida tomando un punto del diagrama de difracción del VN.

Identificación de carbonitruros mixtos

En la Fig. 4.40 se muestra un carbonitruro mixto observado en la muestra M0 (a) y su correspondiente diagrama de difracción (b) (eje de zona: $Z = [011]$).

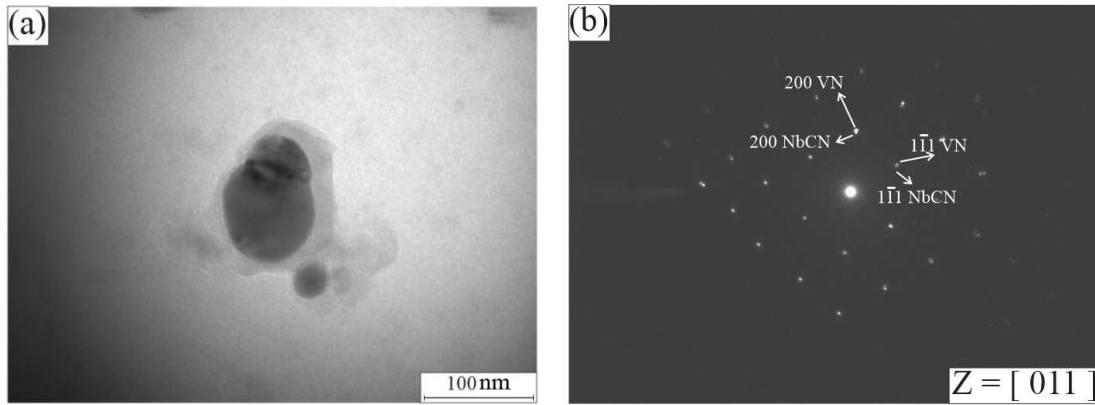


Figura 4.40 (a) Micrografía TEM de una partícula mixta correspondiente a la muestra M0; (b) diagrama de difracción de la partícula mixta ($Z_{\text{NbCN}} = Z_{\text{VN}} = [011]$).

En la Fig. 4.41 a y b se muestran las imágenes de campo oscuro obtenidas a partir de puntos de los diagramas de difracción (Fig. 4.40 b) correspondientes a los precipitados de NbCN (a) y VN (b).

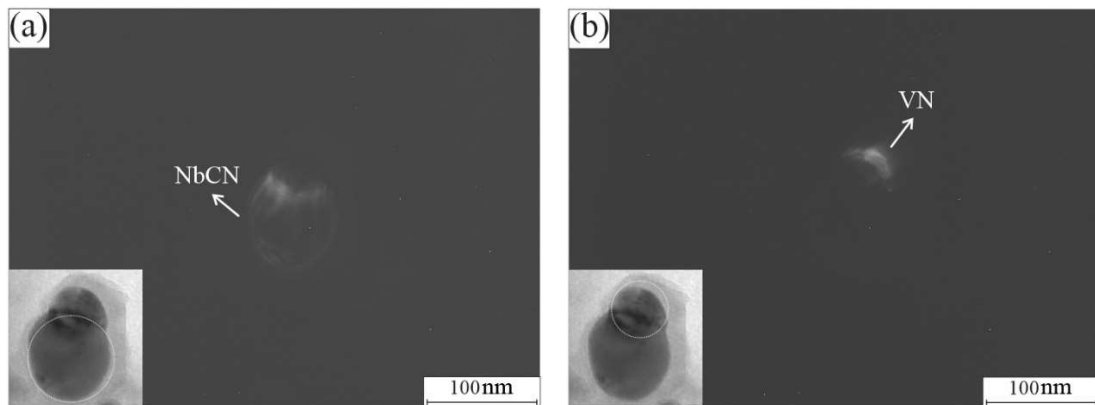


Figura 4.41 Imágenes de campo oscuro de la partícula de la Fig. 4.40 (a) obtenida tomando un punto del diagrama de difracción del NbCN; (b) obtenida tomando un punto del diagrama de difracción del VN.

A continuación, se detalla el análisis de las segundas fases precipitadas correspondientes a las muestras austenizadas a distintos tiempos a 1050 °C.

M0

En la Fig. 4.42 se muestran dos micrografías SEM de la microestructura obtenida para la muestra ensayada luego de 0 minutos de permanencia en austenita a 1050 °C.

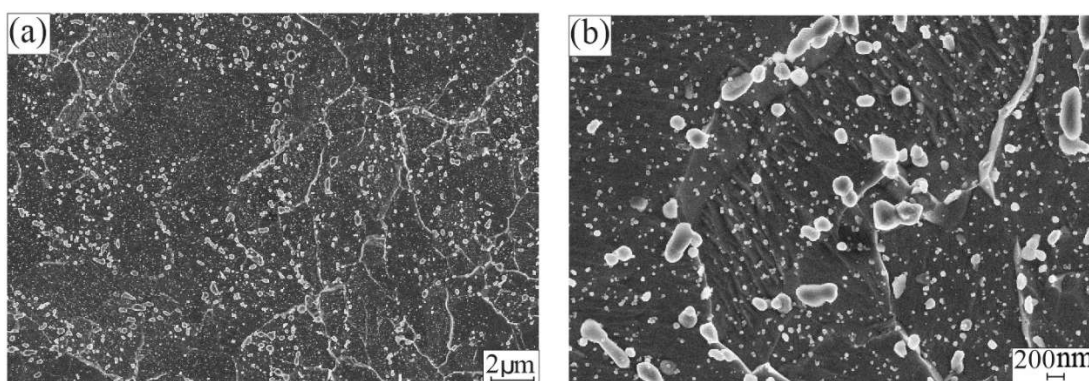


Figura 4.42 Micrografías SEM de la microestructura obtenida para la muestra M0.

En la Fig. 4.43 se muestran dos micrografías TEM de precipitados tipo $M_{23}C_6$ identificados.

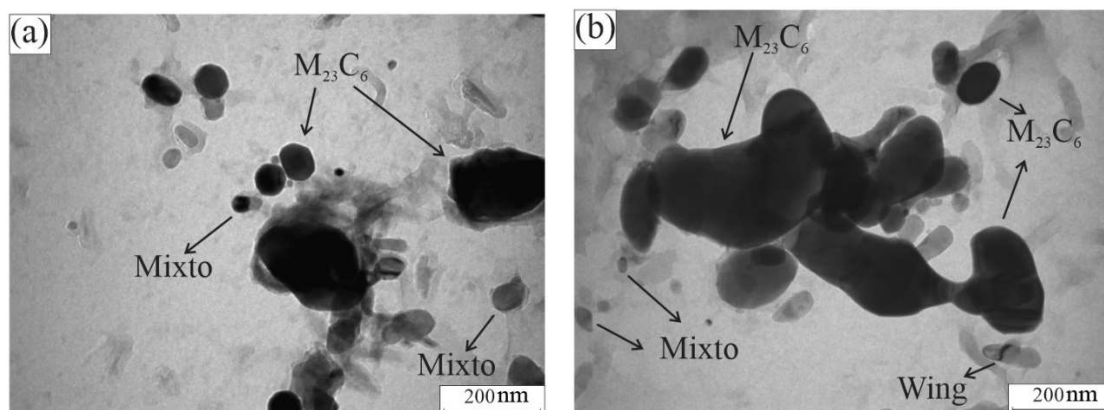


Figura 4.43 Micrografías TEM de un carburo tipo $M_{23}C_6$ en la muestra M0.

En comparación con la condición de suministro, estos carburos toman una morfología más esferoidal, dando a entender esto último que dichos precipitados están en proceso de disolución. En la Fig. 4.44 se comparan los diagramas de composición ternarios obtenidos para M-CS y M0. En esta última no se han identificado $M_{23}C_6$ de alto W, mientras que el resto no presenta cambios considerables en cuanto a composición.

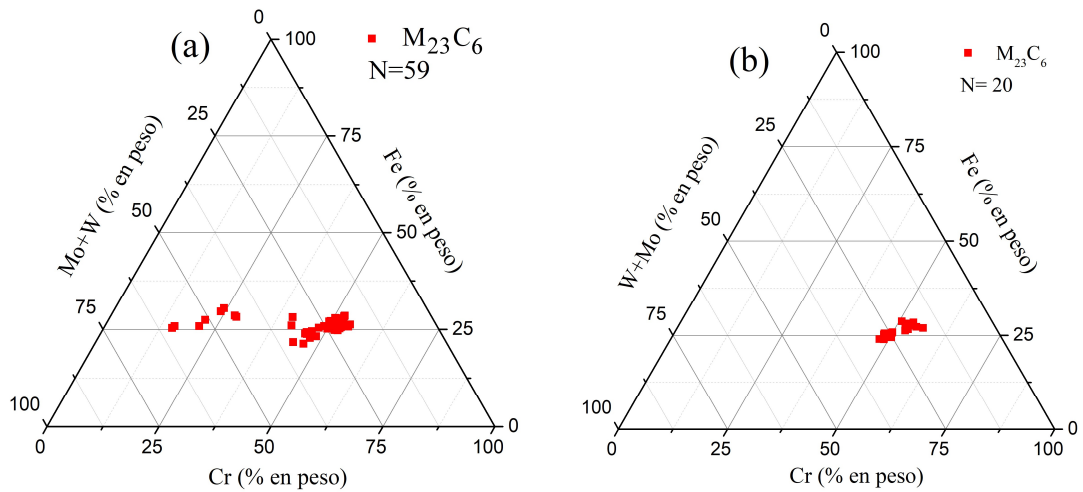


Figura 4.44 Diagrama de composición ternario para las partículas $M_{23}C_6$ (a) en la condición de suministro; (b) en la muestra M0.

En la Fig. 4.45 se muestra la presencia de precipitados mixtos para dos aumentos diferentes.

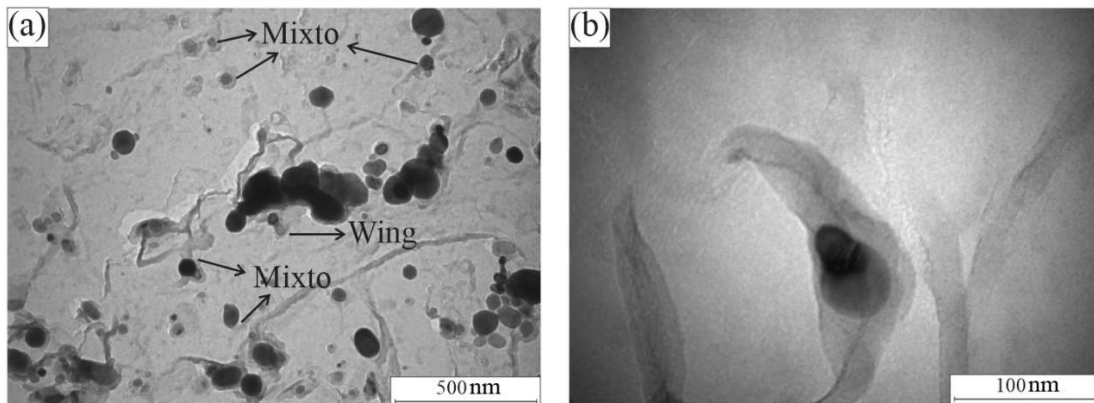


Figura 4.45 Micrografía TEM (a) carbonitruros mixtos junto a otros precipitados en la muestra M0; (b) carbonitruto mixto a mayor aumento.

En la Fig. 4.46 se muestran dos micrografías TEM de precipitados tipo “Wing” de iguales características que en la condición de suministro. Paralelamente, se comenzaron a identificar precipitados M_3C (cementita) con $M = Fe$ y Cr (Fig. 4.46 a), (composición química promedio: 70 Fe- 30 Cr).

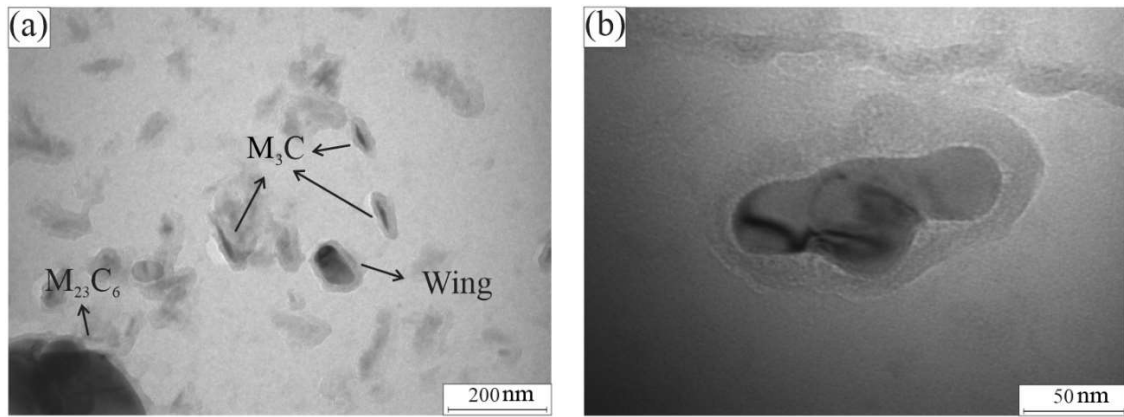


Figura 4.46 Micrografía TEM (a) Wing junto a otros precipitados en la muestra M0; (b) Wing a mayor aumento.

En la Fig. 4.47 (a) se muestra una micrografía TEM de un precipitado tipo NbCN(P) junto a un carbonitruro complejo. Como puede observarse, los precipitados NbCN(P) son de tamaño mucho mayor que los NbCN que precipitan durante los tratamientos térmicos (Fig. 4.47 b).

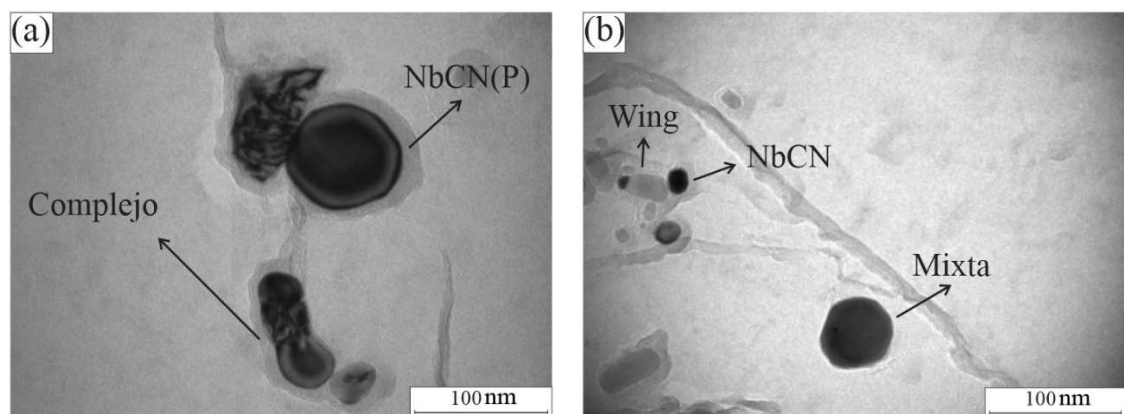


Figura 4.47 Micrografía TEM (a) NbCN(P) junto a un carbonitruro complejo; (b) NbCN secundario.

En la Fig. 4.48 se muestran dos micrografías TEM de precipitados tipo VN y NbCN secundarios de iguales características morfológicas que las observadas en la condición de suministro.

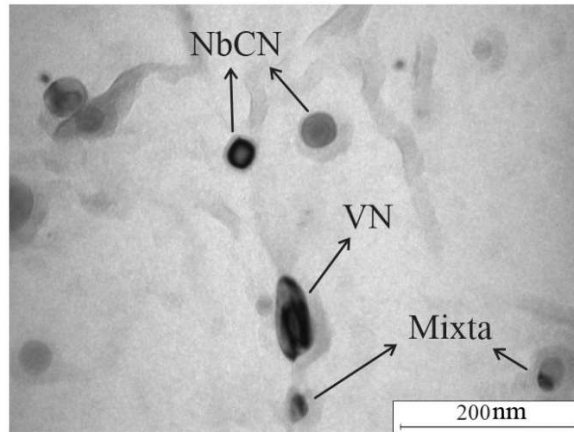


Figura 4.48 Micrografía TEM de precipitados tipo NbCN y VN junto a partículas mixtas.

Como comentario final, cabe destacar que se observó la desaparición completa de las partículas tipo VN_p detectadas en la condición de suministro y señaladas en la Fig. 4.35.

M1

En la Fig. 4.49 a y b se muestran micrografías SEM del acero luego de ser ensayado a 1050 °C por 1 minuto.

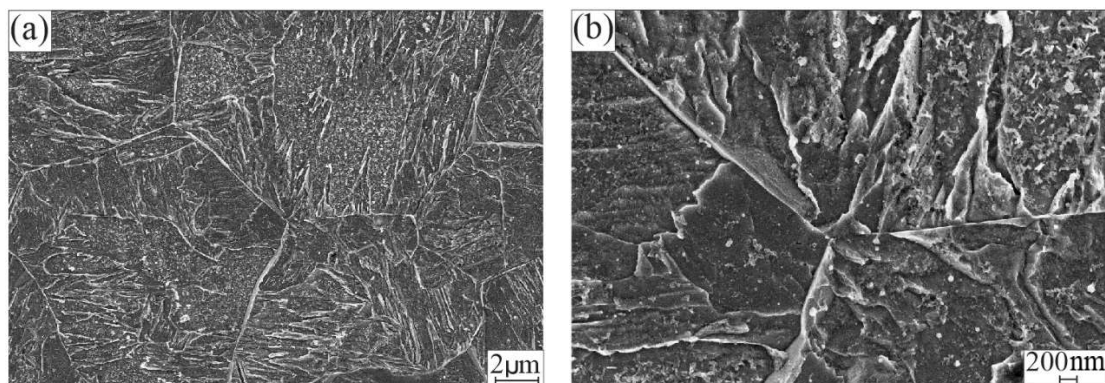


Figura 4.49 Micrografías SEM de la microestructura obtenida para la muestra M1.

A partir de este tiempo de austenizado no se observaron más precipitados $M_{23}C_6$. Se identificaron precipitados del tipo VN como el mostrado en la Fig. 4.50, cuya apariencia comienza a ser más esferoidal en relación a los observados y citados en las muestras M-CS y M0.

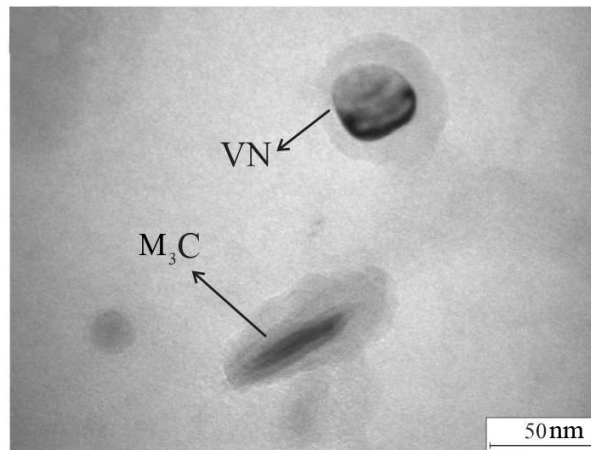


Figura 4.50 Micrografía TEM (a) precipitado VN junto a un precipitado M_3C ; (b) partícula de VN identificada para la muestra M1.

En la Fig. 4.51 se muestran una micrografía TEM de carbonitruros mixtos junto a un NbCN(P).

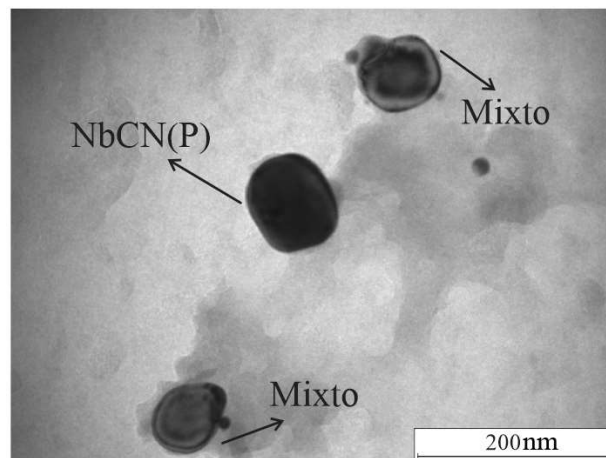


Figura 4.51 Micrografía TEM de carbonitruros mixtos y un precipitado tipo NbCN(P).

En la Fig. 4.52 (a) se muestran una micrografía TEM de carbonitruros mixtos y NbCN. En la Fig. 4.52 (b) se muestra un Wing junto a un carbonitruro mixto.

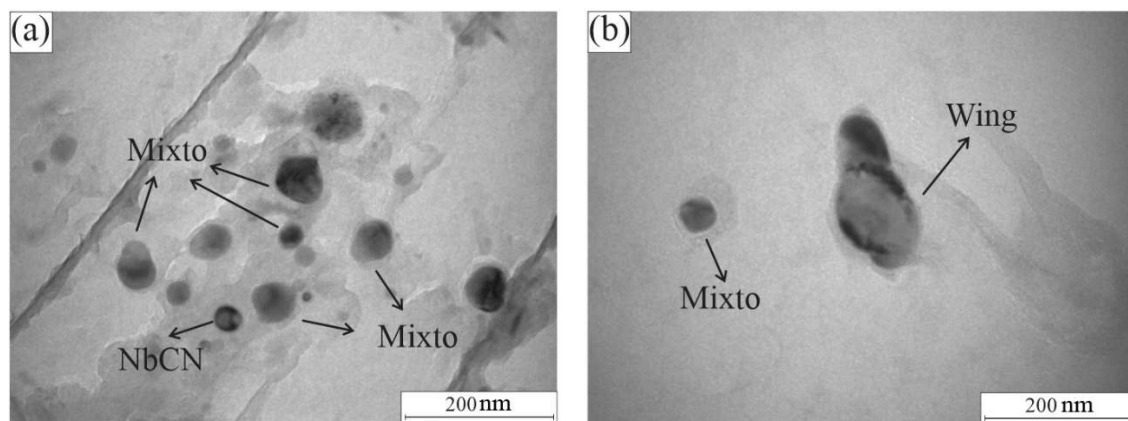


Figura 4.52 Micrografía TEM (a) de carbonitruros mixtos y un precipitado tipo NbCN; (b) Carbonitruro mixto junto a un Wing.

M2

En la Fig. 4.53 a y b se muestran micrografías SEM del acero luego de una permanencia en austenita de 2 minutos a 1050 °C.

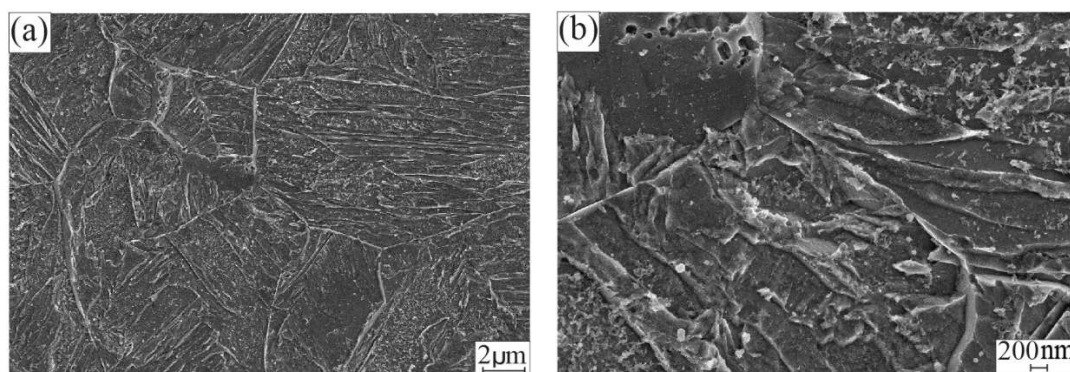


Figura 4.53 Micrografías SEM de la microestructura obtenida para la muestra M2.

En la Fig. 4.54 (a) se muestran una micrografía TEM de un carbonitruro mixto y en la Fig. 4.54 (b) se muestra un Wing observado para el minuto 2 de austenizado.

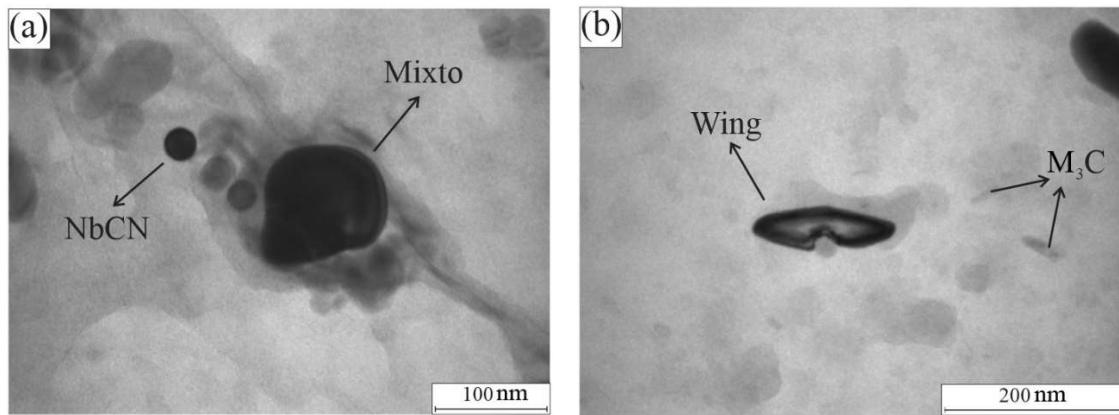


Figura 4.54 Micrografía TEM (a) de carbonitruros mixtos y un precipitado tipo NbCN; (b) Wing y precipitados M_3C .

En la Fig. 4.55 (a) se muestra un precipitado VN cuya morfología sigue siendo del tipo esferoidal. En la Fig. 4.55 (b) se muestran un precipitado NbCN del tipo secundario.

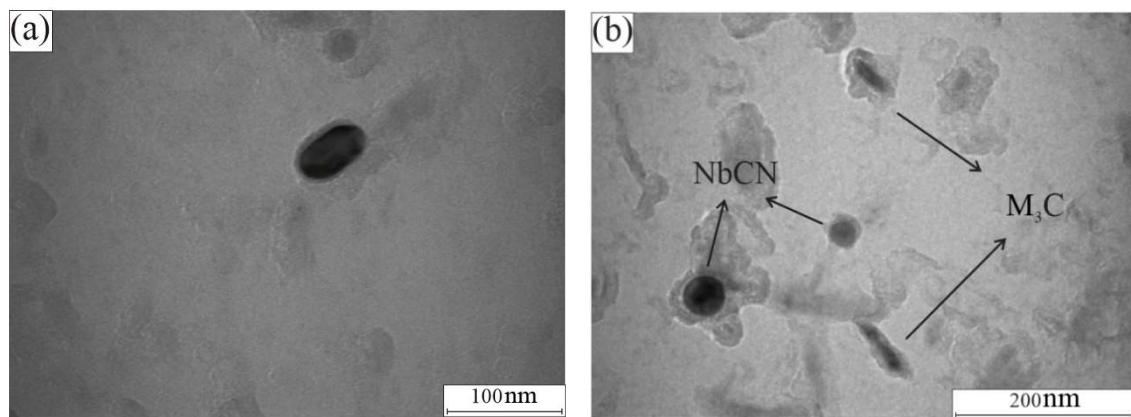


Figura 4.55 Micrografías TEM (a) de precipitado VN; (b) precipitados NbCN secundarios junto a precipitados M_3C .

M3

En la Fig. 4.56 se muestran micrografías SEM del acero luego de una permanencia en austenita de 3 minutos a 1050 °C. A partir de este tiempo de permanencia no se han identificado VN de manera aislada.

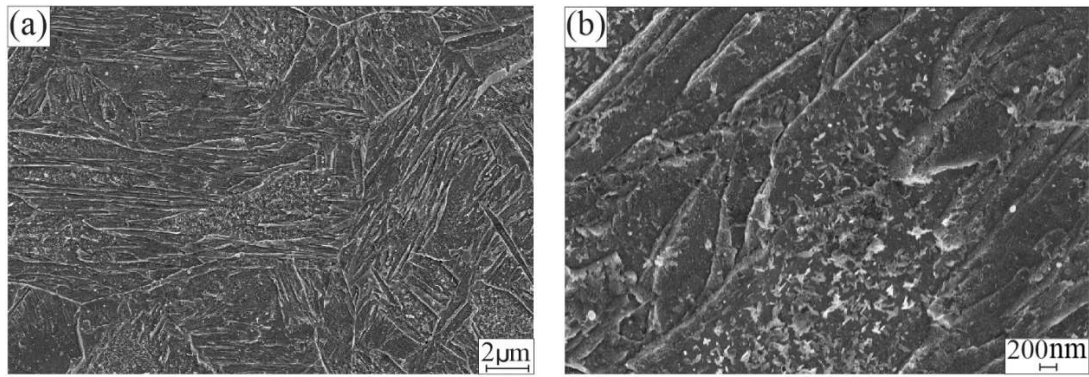


Figura 4.56 Micrografías SEM de la microestructura obtenida para la muestra M3.

En la Fig. 4.57 (a) se muestran carbonitruros mixtos junto a un precipitado NbCN y (b) NbCN dispersos en la matriz.

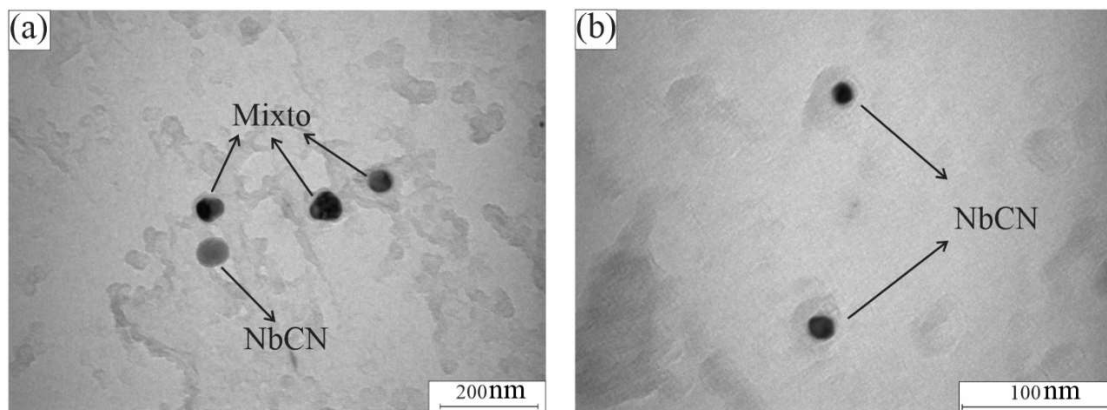


Figura 4.57 Micrografía TEM (a) carbonitruros mixtos junto a NbCN; (b) NbCN secundarios.

En la Fig. 4.58 se muestra micrografías TEM (a) de un carbonitruro mixto y (b) de un carbonitruro complejo.

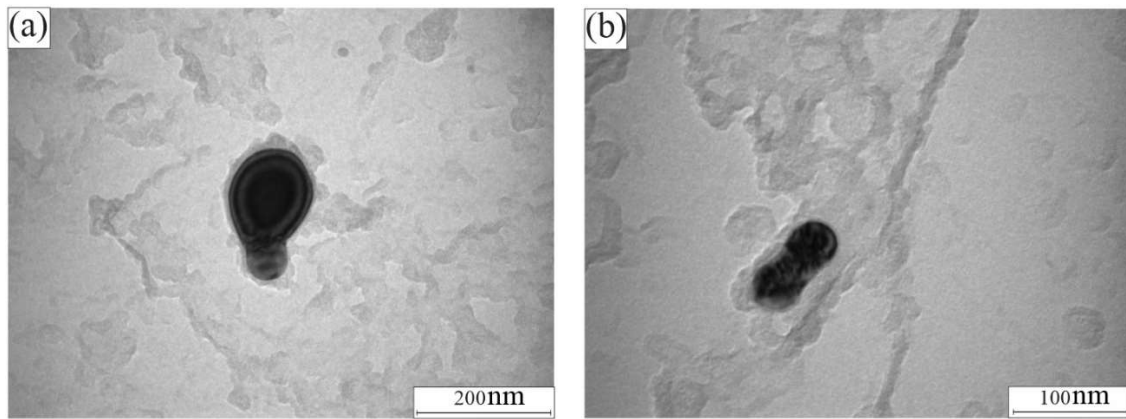


Figura 4.58 Micrografía TEM (a) carbonitruro mixto; (b) carbonitruro complejo.

M4

En la Fig. 4.59 se muestran micrografías SEM del acero luego de una permanencia en austenita de 4 minutos a 1050 °C.

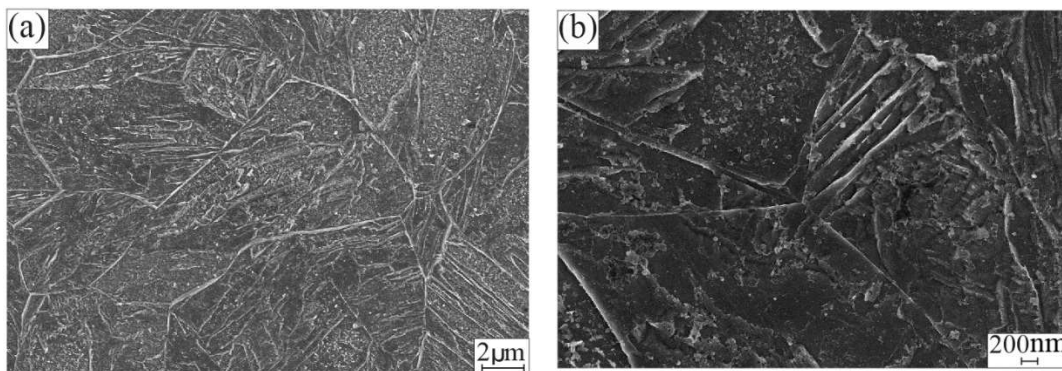


Figura 4.59 Micrografías SEM de la microestructura obtenida para la muestra M4.

En la Fig. 4.60 se muestra micrografías TEM (a) de una distribución de NbCN junto a un carbonitruro complejo y (b) de un NbCN a mayores aumentos junto a la fase M_3C .

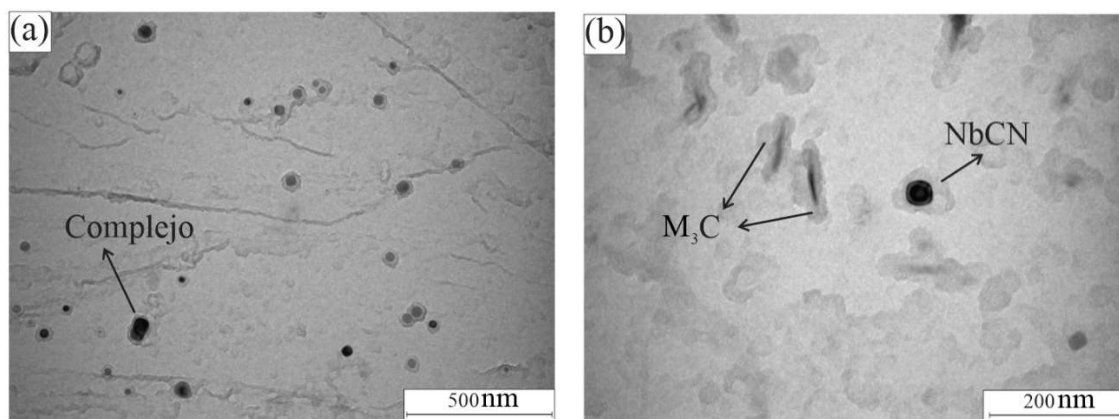


Figura 4.60 Micrografía TEM (a) distribución de precipitados NbCN junto a un carbonitruro complejo; (b) NbCN secundario junto a Fe_3C .

En la Fig. 4.61 (a) se detalla la presencia de precipitados mixtos junto a precipitados NbCN(P) y secundarios. También se denota la presencia de precipitados M_3C junto al resto de los precipitados. En la Fig. 4.61 (b) se muestra un carbonitruro mixto a mayor aumento.

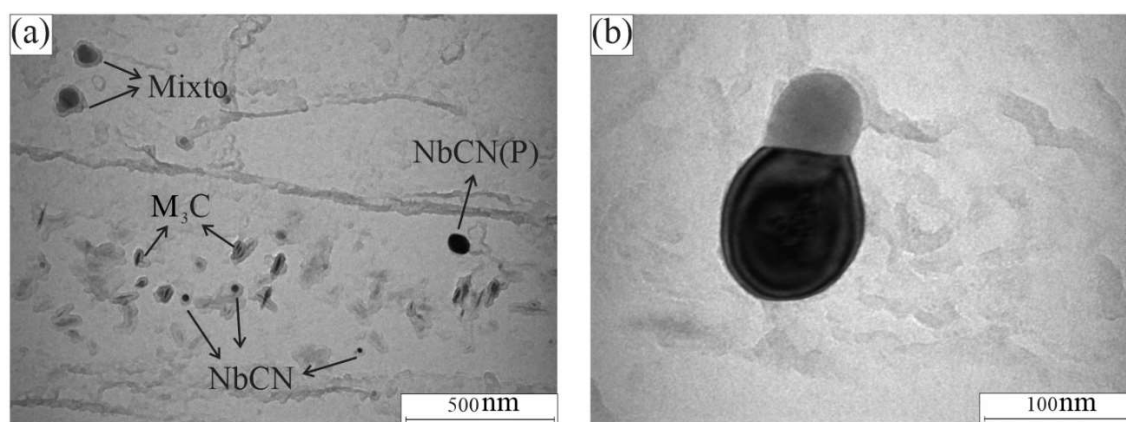


Figura 4.61 Micrografía TEM (a) distribución de precipitados NbCN junto a carbonitruros mixtos y M_3C ; (b) carbonitruro mixto.

M5

En la Fig. 4.62 se muestran micrografías SEM del acero luego de una permanencia en austenita de 5 minutos a 1050 °C.

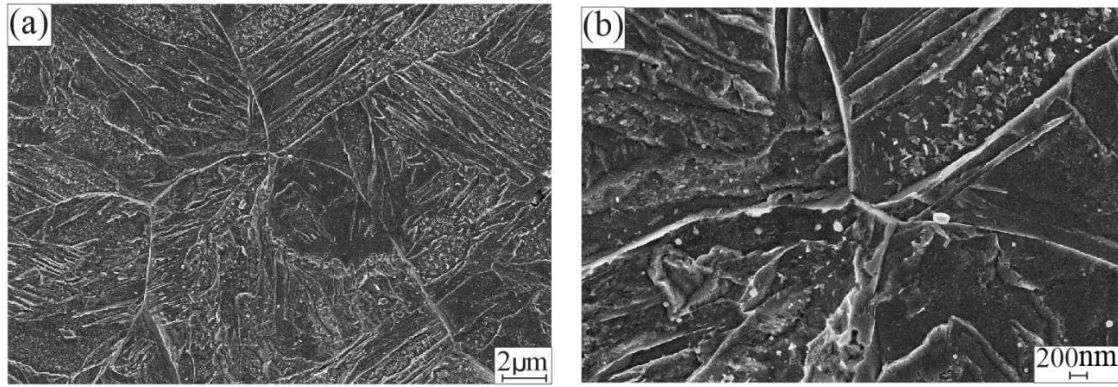


Figura 4.62 Micrografías SEM de la microestructura obtenida para la muestra M5.

En la Fig. 4.63 se muestra una micrografía TEM de carbonitruros mixtos junto a un precipitado NbCN primario, NbCN secundarios y M_3C .

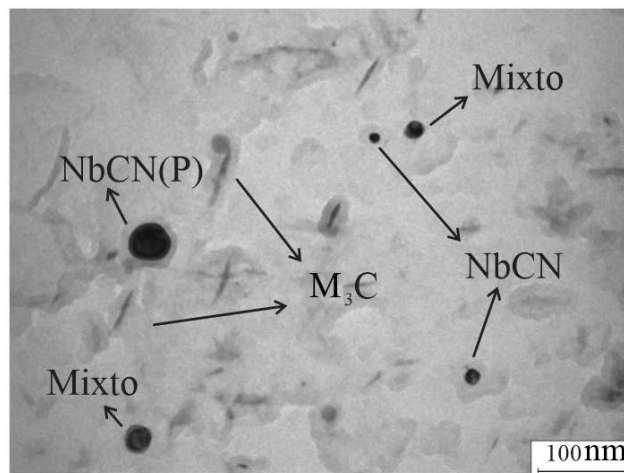


Figura 4.63 Micrografía TEM de carbonitruros mixtos, junto a precipitados NbCN y M_3C .

En la micrografía de la Fig. 4.64 (a) se muestran carbonitruros mixtos a mayores aumentos junto a M_3C y en (b) carbonitruros mixtos junto a un precipitado complejo.

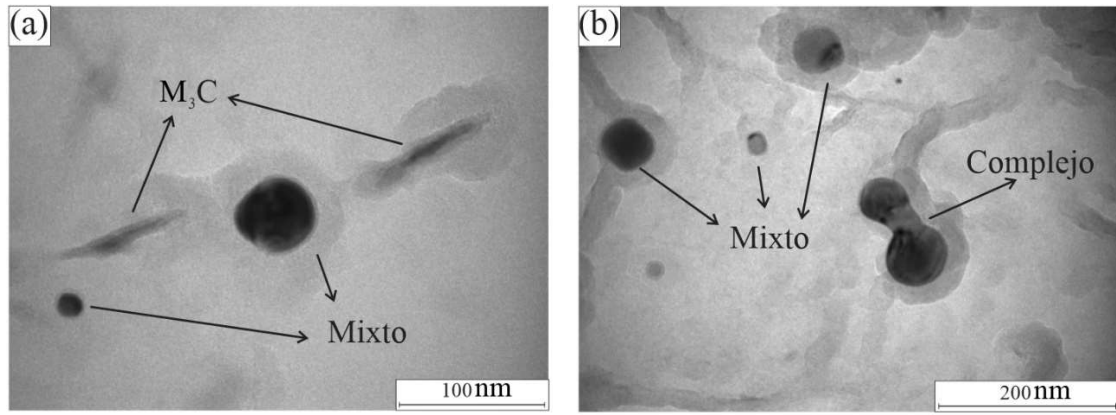


Figura 4.64 Micrografía TEM (a) carbonitruros mixtos junto a M₃C; (b) carbonitruros mixtos junto a uno complejo.

En la Tabla 4.7 se detallan los precipitados identificados para cada muestra ensayada y para la muestra en condición de suministro (M-CS).

Tabla 4.7 Precipitados identificados para cada muestra ensayada.

Muestra/precipitado	M ₂₃ C ₆	NbCN(P)	NbCN	VN	VN _p	Wings	M ₂ X	M ₃ C	Mixto	Complejo
M-CS	X	X	X	X	X	X	X	-	-	-
M0	X	X	X	X	-	X	-	X	X	X
M1	-	X	X	X	-	X	-	X	X	X
M2	-	X	X	X	-	X	-	X	X	X
M3	-	X	X	-	-	-	-	X	X	X
M4	-	X	X	-	-	-	-	X	X	X
M5	-	X	X	-	-	-	-	X	X	X

Distribución de tamaño de precipitados

En la Fig. 4.65 se presentan los histogramas de frecuencia numérica y las curvas de densidad de probabilidad para los diámetros de los precipitados (D_p) medidos en las muestras austenizadas entre 1 y 5 minutos junto al valor de la media obtenida para los mismos (D_m).

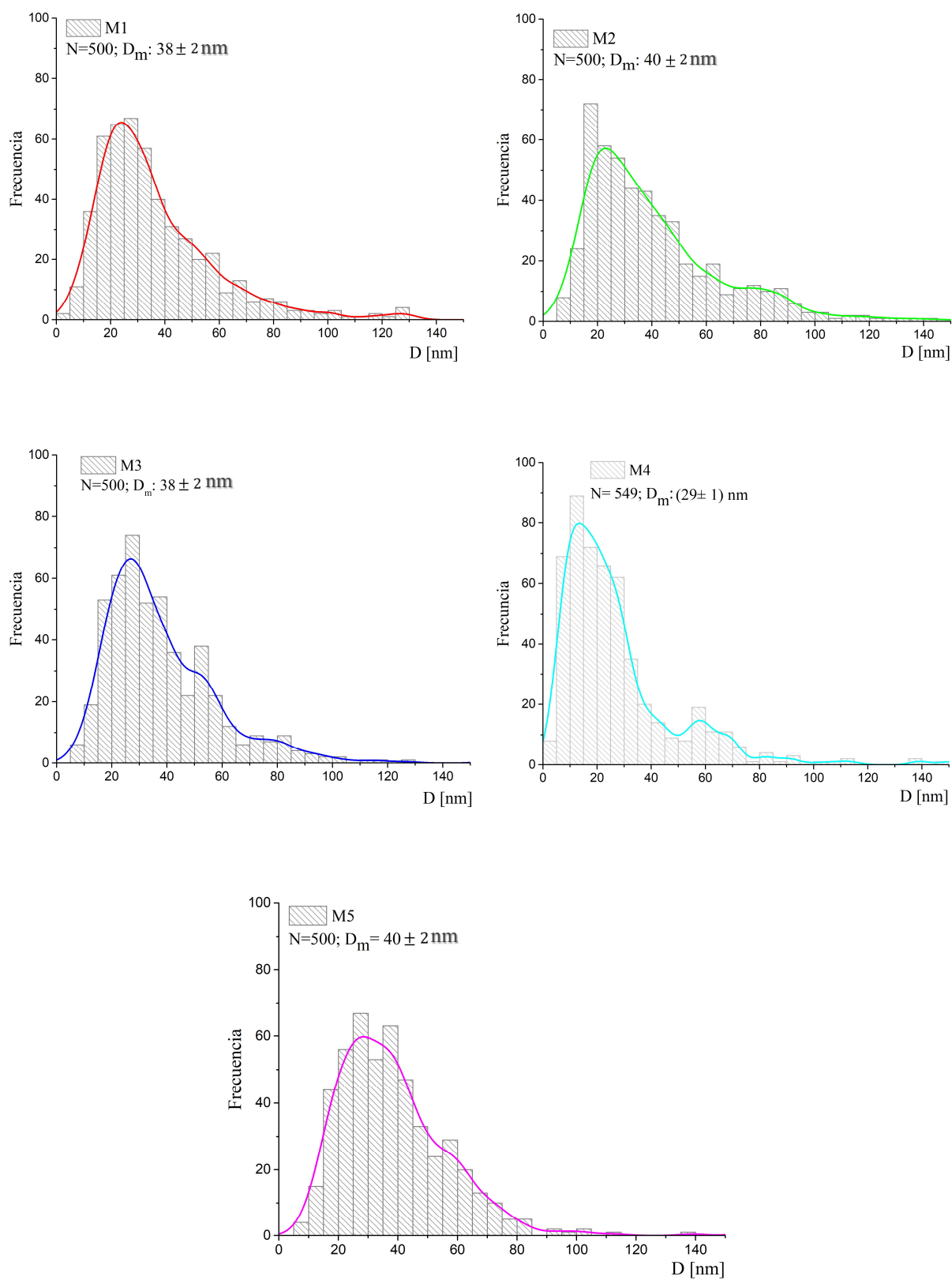


Figura 4.65 Histogramas de frecuencia numérica y curvas de densidad de probabilidad para los D_p de las muestras M1 a M5.

Las curvas de densidad de probabilidad se han reunido en la Fig. 4.66. La forma de las mismas sugiere la posibilidad de existencia de modas en la distribución de tamaño de partícula. El análisis de dicha posibilidad queda formulado como trabajo a futuro.

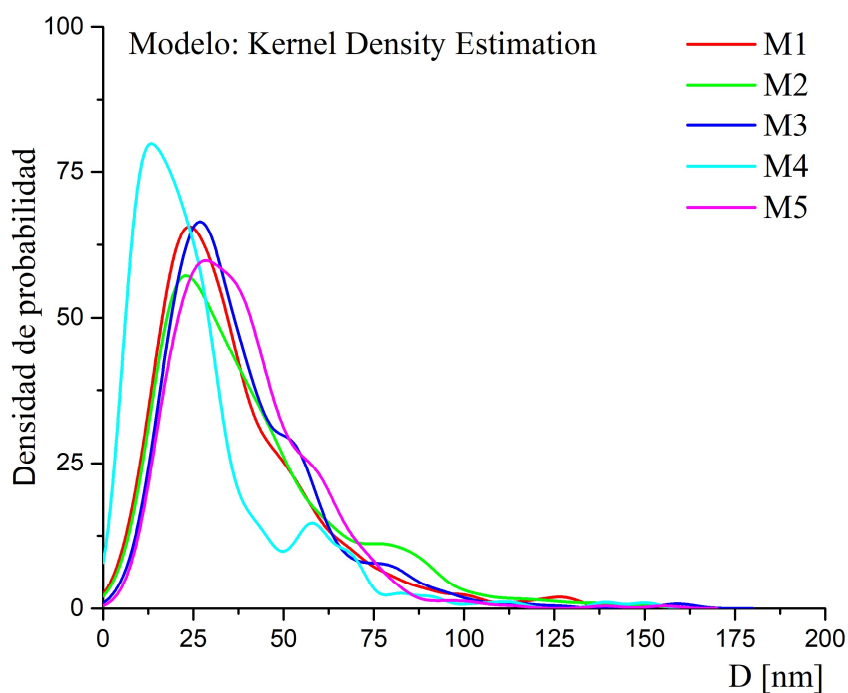


Figura 4.66 Densidad de probabilidad mediante el modelo de Kernel Density Estimation para cada muestra.

4.2.2.3 Análisis termodinámico

Mediante el software Thermo-Calc[®], se llevó a cabo el análisis termodinámico del material; la composición establecida fue la correspondiente a la condición de suministro. En la Fig. 4.67 se muestra el gráfico obtenido, en el cual se señala la temperatura de mantenimiento en austenita entre 0 y 5 minutos.

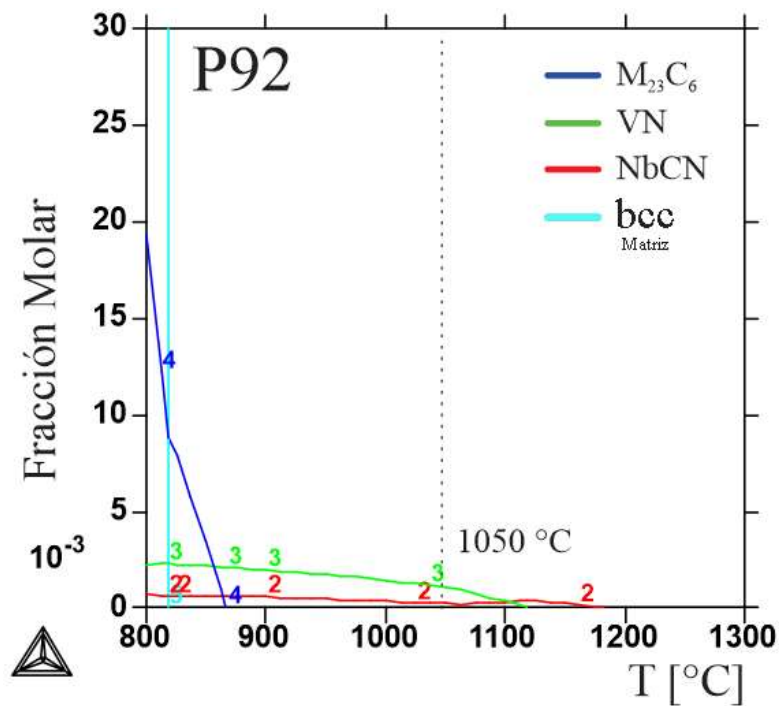


Figura 4.67 Diagrama de estabilidad de fases para un acero ASTM A335 grado P92.

En una primera aproximación, a la temperatura de ensayo, el diagrama reproduce correctamente el gap de miscibilidad entre las fases VN y NbCN ya observado en forma experimental (Fig. 4.68).

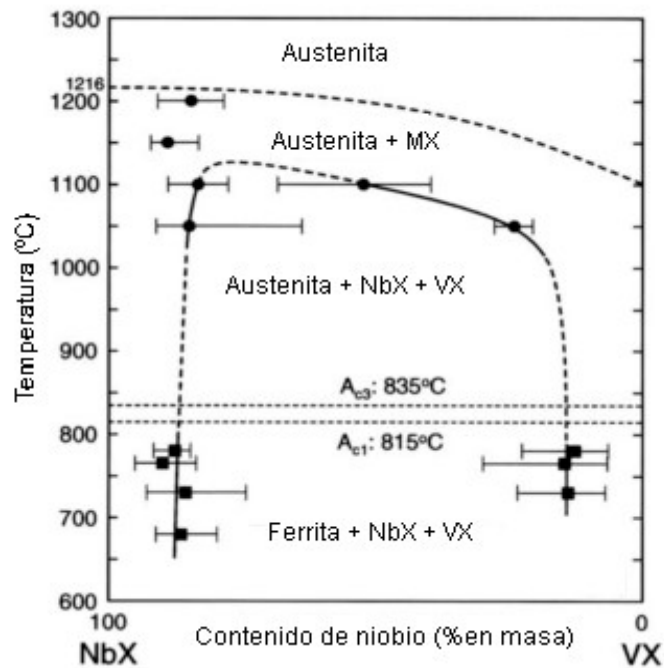


Figura 4.68 Diagrama de fases experimental para el sistema cuasi binario NbX-VX [6].

Síntesis y comentarios a las observaciones realizadas sobre las segundas fases precipitadas para los ciclos térmicos con austenizado a 1050 °C

Fase $M_{23}C_6$

Se ha encontrado que la introducción de B y el W en la composición química de la aleación mejora el comportamiento a la fluencia del acero P92, ya que estos aleantes reducen la velocidad de engrosamiento de los carburos $M_{23}C_6$, lo que a su vez disminuye la recuperación debida a la formación y engrosamiento de sub-granos. Por otra parte, y tal como se anticipó en el Capítulo I, estudios previos [7] – [8] sugieren fuertemente que el rango de estabilidad en temperatura de los carburos $M_{23}C_6$ es mayor en el acero P92 que en el acero P91. En efecto, se ha observado en ciclos térmicos de soldadura que dichos precipitados se disuelven en zonas cercanas a la línea de fusión en el grado P92, y en regiones intermedias de la zona afectada por el calor de grano fino en el acero P91, esto es, a temperaturas más altas en el primer caso que en el segundo. Al mismo tiempo, la velocidad de difusión del B es aproximadamente igual que la del C en la austenita; este efecto es más notorio en aceros de baja aleación [9].

A pesar de la presencia de W y B en la composición química del carburo $M_{23}C_6$, los resultados de la presente tesis muestran que la disolución de dichos carburos ocurre antes del primer minuto de mantenimiento a 1050 °C, es decir, en el mismo intervalo observado, en estudios previos [10], para un acero grado P91.

Por otra parte, al comparar la composición de los carburos $M_{23}C_6$ en las muestras M-CS y M0 (Fig. 4.51) se advierte que en la primera (M-CS) estos precipitados presentan composiciones químicas que van desde ricos en Cr hasta ricos en (W+Mo), mientras que en la segunda (M0) solo se identificaron carburos $M_{23}C_6$ ricos en Cr. Este hecho tampoco es consistente con lo observado en un ciclo de soldadura del mismo acero P92 [11], donde se detectó un aumento de la fracción de carburos $M_{23}C_6$ ricos en (W+Mo) con el incremento de la temperatura pico alcanzada.

Fase MX

Tokuno y colaboradores [12] encontraron precipitados de tipo NbCN esféricos (con un diámetro promedio de 52 nm) y cementita en un acero grado 91 normalizado a 1060 °C durante 1 hora (Fig. 4.69 a). En la Fig. 4.69 (b) se muestra un pequeño “casquete” observado sobre el precipitado NbCN recuadrado en la Fig. 4.69 (a). Según estos autores, se trataría de un embrión de un precipitado rico

en V que eventualmente crecería como carbonitruro de V dando lugar a un precipitado tipo “wing” durante el revenido subsecuente; dicho crecimiento fue efectivamente confirmado luego de un revenido a 760 °C por 2 horas. Por otra parte, el largo de alas se incrementó significativamente con el aumento de la temperatura de revenido cuando éste tuvo lugar por sobre los 500 °C.

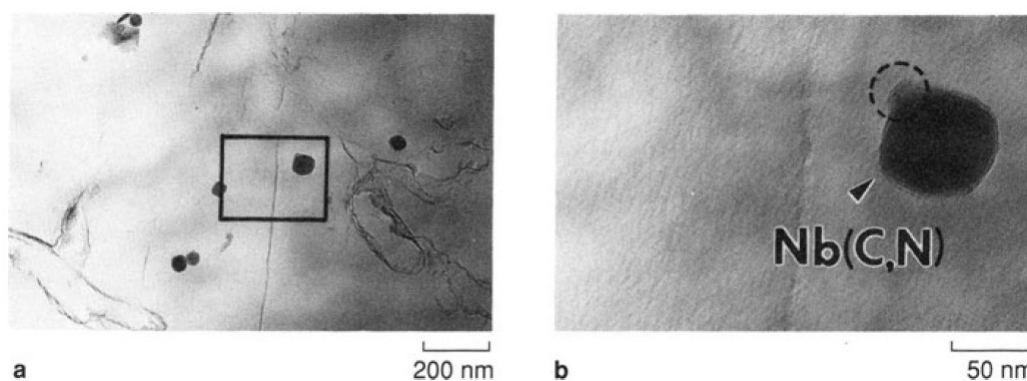


Figura 4.69 Micrografías TEM de una réplica extraída de un acero grado 91 normalizado 1 hora a 1060 °C con 600 ppm de N (a) vista general, (b) aumentada la zona indicada en (a) [12].

En la condición de suministro del acero P92 estudiado en la presente tesis se encontró el precipitado NbCN(P), que se distingue del resto de los precipitados de tipo MX por su tamaño y morfología, y los 3 tipos de precipitados MX secundarios normalmente identificados en los aceros ferrítico-martensíticos de alto Cr: NbCN, VN y “Wings”. Además, se identificaron precipitados que fueron denominados “VN pequeños” (esto es, menores a 10 nm, VN_P), distribuidos uniformemente en la matriz. Cabe destacar, particularmente, que estos últimos no fueron observados en el acero P91 estudiado con anterioridad [10] – [13], ni tampoco informados en la literatura consultada. Los precipitados VN_P no fueron detectados a partir de la muestra M0.

Por otra parte, el precipitado mostrado en la Fig. 4.69 (b) tiene las mismas características que los precipitados identificados como carbonitruros mixtos en el presente trabajo; estos precipitados fueron observados para todos los tiempos de austenizado.

A medida que se incrementó el tiempo de austenizado, aumentó la cantidad de precipitados NbCN identificados. En cambio, la fracción de precipitados VN originalmente presentes en la condición de suministro disminuyó paulatinamente, hasta llegar a no detectarse a partir de los 3 minutos de austenizado. Tampoco se identificaron “Wings” a partir de la muestra M3. Ambos hechos

indicarían la disolución de los precipitados tipo VN presentes en la condición de suministro con el tiempo de mantenimiento en austenita a 1050 °C.

Fase M_3C

Esta fase se observa a partir de la muestra M0 debido a la disolución, durante el mantenimiento en austenita, de los precipitados presentes en el material, fundamentalmente $M_{23}C_6$ y una fracción de los de tipo VN. Dichas fases aportan el C necesario para la formación de la cementita, muy probablemente por un proceso de autorevenido.

Durante el enfriamiento del material, la migración de átomos de C hacia zonas con alta densidad de defectos puede producir la precipitación de carburos. Este fenómeno es más severo a mayor M_s del acero [14].

Como se observa en la Fig. 4.70, existen zonas de la matriz en las cuales precipitan densamente las partículas de tipo M_3C y zonas sin este tipo de precipitados.

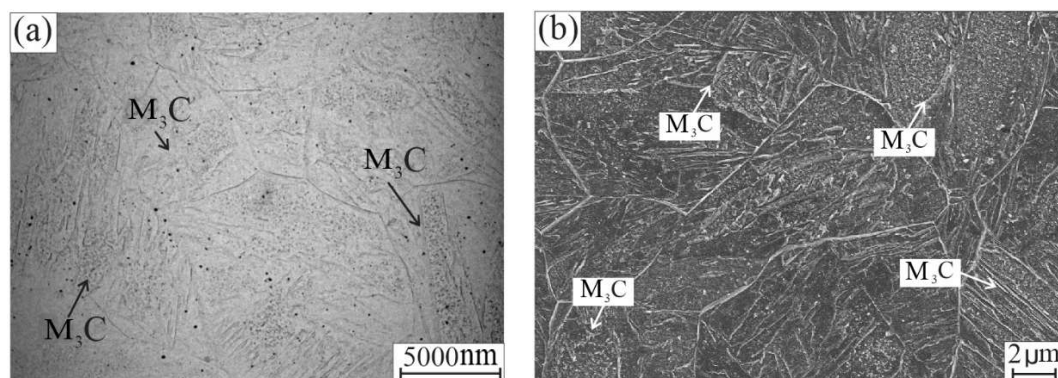


Figura 4.70 Micrografías de la muestra M0 en las que señalan zonas pobladas con precipitados tipo M_3C (a) TEM (b) SEM.

Bhadeshia [15] revisa la existencia, en un mismo acero, de *variantes* de martensita, que dan cuenta de las relaciones de orientación cristalográfica austenita-martensita (24 posibles orientaciones de martensita para cada grano austenítico) y a las que propone asignar diferentes temperaturas M_s . En otras palabras, la existencia de estas variantes puede reinterpretarse asumiendo que la austenita se descompone en diferentes tipos de martensita, con la misma estructura cristalina pero con diferentes estabilidades termodinámicas. Una vez que comienza la transformación martensítica, el incremento de la fracción transformada como función del sobreenfriamiento es idéntico para todas las variantes. De esta manera, la diferencia en la fracción en volumen de cada variante puede ser

atribuida totalmente a las variaciones de la temperatura M_s . Aquellas variantes de martensita con temperatura M_s alta, tendrán la oportunidad de autorevenirse durante el enfriamiento restante y corresponderían a las zonas de la matriz en las cuales hay precipitados M_3C . Los listones de martensita libres de carburos serían aquellos formados a más bajas temperaturas M_s .

4.2.2.4 Relación entre segundas fases precipitadas y temperatura M_s

La Tabla 4.6 y la Fig. 4.27 dan cuenta de un pronunciado descenso en la temperatura M_s (desde aproximadamente 370 °C hasta 345 °C) al considerar las muestras M-CS y M0. Dicho descenso se atribuye a la disolución completa de los carburos mayoritarios $M_{23}C_6$ y, probablemente, a la disolución de una fracción de las partículas de tipo VN.

En la Fig. 4.71 se grafican simultáneamente los diámetros medios y las temperaturas M_s en función de los tiempos de permanencia en austenita para cada muestra a partir de M1.

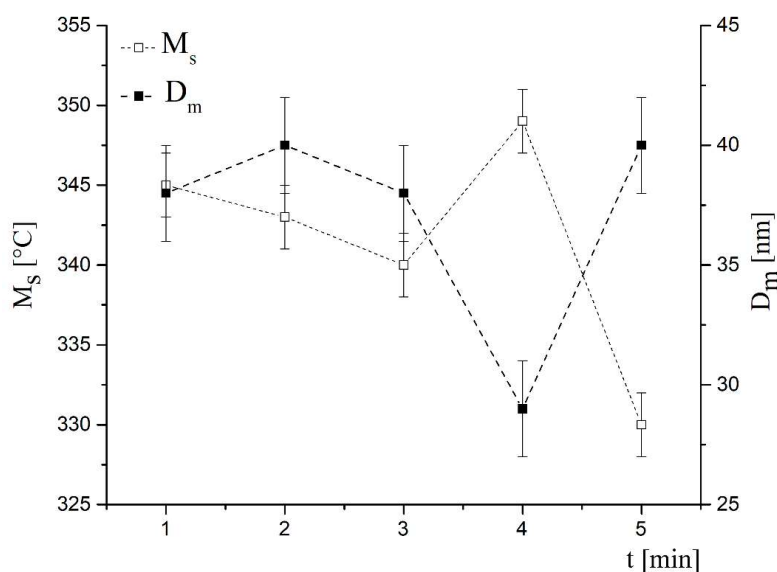


Figura 4.71 Gráfico D_m y M_s vs. tiempo de permanencia en austenita (t) para las muestras ensayadas entre M1 y M5.

La temperatura M_s presenta una tendencia general al descenso con el tiempo de permanencia en austenita, exceptuando la muestra M4, para la cual se observa un aumento considerable. Coincidentemente con esto, el diámetro medio de las partículas sufre una caída significativa desde un valor que es aproximadamente constante para el resto de las muestras ensayadas. El

comportamiento de las distribuciones suavizadas por el método KDE de la Fig. 4.66 es consistente con esta última observación.

Para encontrar un vínculo entre estos dos resultados (aumento en M_s y disminución en D_m para la muestra M4), se propone acudir a las expresiones que dan la temperatura M_s en función de la composición química de la matriz. Existen muchas expresiones empíricas en ese sentido; la más conocida es la fórmula de Andrews [16], quien propone una expresión sobre la base de valores obtenidos experimentalmente en aceros con un contenido de elementos de aleación $> 7\%$. Desde que se publicó, se han desarrollado modificaciones a la ecuación original; entre ellas se cuenta la fórmula propuesta por Naumenko [17], que incluye en particular un coeficiente para el N (los porcentajes están expresados en peso):

$$M_s = 502 - 810(\%C) - 1230(\%N) - 13(\%Mn) - 30(\%Ni) - 12(\%Cr) - 54(\%Cu)$$

Si se tiene en cuenta la ecuación precedente, el aumento en M_s podría atribuirse al empobrecimiento en aleantes de la matriz como consecuencia de un proceso de precipitación. Este proceso de precipitación tendría por resultado la aparición de una población de partículas pequeñas, tal como se observa en la curva KDE correspondiente a la muestra M4. Sin embargo, debe también tenerse presente que la misma curva muestra una disminución en la frecuencia numérica de partículas alrededor de los 50 nm, esto es, un probable proceso de disolución en ese rango de tamaños. En tal caso, la contribución en empobrecimiento de aleantes por precipitación sería superior a la contribución en enriquecimiento por disolución.

Finalmente, entre M4 y M5 se observa una disminución, igualmente pronunciada, en M_s , que daría cuenta, de igual modo, de un proceso de disolución; este proceso debería afectar a las partículas pequeñas precipitadas en el paso anterior, puesto que el diámetro promedio de la distribución muestra un aumento significativo.

Referencias

- [1] S. Ferraris, C.A. Danón, P. Reynosos Peitsch; “Determinación de la temperatura de Curie en aleaciones F82H y P92 mediante dilatometría de alta resolución”; Memorias del 6to Encuentro de Jóvenes Investigadores en Ciencia y Tecnología de Materiales - JIM 2017; INTI, San Martín, (2017) 112.
- [2] D.F. Lionello; “Comportamiento en calentamiento continuo de aceros ASTM A213 grados T9 y T91”; Tesis de Doctorado en Ciencia y Tecnología de Materiales, Universidad Nacional de San Martín, Comisión Nacional de Energía Atómica, Instituto de Tecnología “Prof. Jorge A. Sabato”, 2010.
- [3] A. Hintze Cesaro, “Estudio de la transformación isotérmica austenita→ferrita en un acero 9% Cr grado 92, candidato para la fabricación de componentes estructurales de reactores de cuarta generación”; Tesis de Maestría en Ciencia y Tecnología de Materiales, Universidad de San Martín, Comisión Nacional de Energía Atómica, Instituto de Tecnología “Prof. Jorge A. Sabato”, 2017.
- [4] C. García de Andrés, J.A. Jiménez y L.F. Alvarez; “Splitting phenomena occurring in the martensitic transformation of Cr13 and CrMoV14 stainless steels in the absence of carbide precipitation”; Metallurgical Materials Transactions A, (1996), 1799.
- [5] F.G. Caballero, L.F. Alvarez, C. Capdevila y C. García de Andrés; “The origin of splitting phenomena in the martensitic transformation of stainless steels”; Scripta Materialia 49 (2003) 315.
- [6] M. Yoshino, Y. Mishima, Y. Toda y H. Kushima; “Influence of normalizing heat treatment on precipitation behaviour in modified 9Cr – 1Mo steel,” Mater. high Temp., 25 (2008) 3.
- [7] K.W. Andrews; “Empirical formulae for the calculation of some transformation temperatures”; JISI, 183 (1956) 349.
- [8] V.V. Naumenko, A.P. Shlyamnev, G.A. Filippov y B.S. Ivanov; “Phase composition of nitrogen containing low-alloy stainless steels of the system Fe- Cr- Ni- Si”; Metallurgist, 55 (2012) 685.
- [9] P.E. Busby, M.E. Wurga, C. Wells; “Diffusion and solubility of Boron in Iron and Steel”; JOM, 5 (1953) 1463.
- [10] G.F. Signorelli, M.I. Luppó, C.A. Danón; “Estudio de la evolución microestructural durante el austenizado de un acero ASTM A335 P91”; Revista Matéria, en prensa.

- [11] A.L. Marzocca, M. Zalazar, M.I. Luppó; “Identificación de los precipitados presentes en una soldadura de pasada simple de un acero 9Cr grado P92”; Memorias del 6to Encuentro de Jóvenes Investigadores en Ciencia y Tecnología de Materiales - JIM 2017; INTI, San Martín, (2017) 104.
- [12] K. Tokuno, K. Hamada, T. Takeda; “Dispersion strengthening high-Cr steels by forming V-Wings”; JOM, 4 (1992) 25.
- [13] N.E. Zavaleta Gutiérrez; “Estudio del proceso de crecimiento heterogéneo de grano austenítico en aceros martensíticos 9 % Cromo”; Tesis de Doctorado en Ciencia y Tecnología de Materiales, Universidad Nacional de San Martín, Comisión Nacional de Energía Atómica, Instituto de Tecnología “Prof. Jorge A. Sabato”, 2010.
- [14] G. Anteri; “Módulo aceros: Tratamientos térmicos en aceros”; UNSAM, CNEA, Instituto de Tecnología “Prof. J.A. Sabato”, apunte para Maestría en Ciencia y Tecnología de los Materiales, 2016.
- [15] H.K.D.H. Bhadeshia; “Multiple, simultaneous, martensitic transformations: implications on transformation texture intensities”; Mat. Sci. For., 762 (2013) 9.
- [16] K.W. Andrews; “Empirical formulae for the calculation of some transformation temperatures”; JISI, 183 (1956) 349.
- [17] V.V. Naumenko, A.P. Shlyamnev, G.A. Filippov y B.S. Ivanov; “Phase composition of nitrogen containing low-alloy stainless steels of the system Fe- Cr- Ni- Si”; Metallurgist, 55 (2012) 685.

Capítulo V: Conclusiones

A partir de los ciclos de austenizado a 1010 °C y 1050 °C, sumado a la caracterización microestructural realizada sobre el acero ASTM A335 grado P92, se obtuvieron las siguientes conclusiones:

5.1 Ciclo de austenizado a 1010 °C para un acero P92

- La austenización a 1010 °C por 30 minutos tiene por resultado una estructura homogénea o heterogénea en cuanto a tamaño de grano austenítico cuando la velocidad de calentamiento a la austenita es igual a 1 °C/s o mayor o igual a 30 °C/s, respectivamente.
- El valor del tiempo necesario para completar la transformación austenita-ferrita a 650 °C excede las 12 h. en el caso de partir de una fase austenita heterogénea en cuanto a tamaño de grano.
- La cinética de transformación austenita-ferrita a 650 °C es sensible a los cambios en la distribución de tamaño de grano de la fase inicial (austenita) introducidos por cambios en las condiciones del proceso de austenización.
- El retraso en las curvas de transformación a la ferrita como una función de la velocidad de calentamiento a la austenita podría tener dos orígenes diferenciados, a saber, la variación en el tamaño de grano promedio de la matriz austenítica (dado por la competencia entre nucleación y crecimiento durante el calentamiento) o la presencia de una fracción de granos austeníticos de tamaño anormal.

5.2 Ciclo de austenizado a 1050 °C para un acero P92

- No se observan carburos del tipo $M_{23}C_6$ a partir del primer minuto de interrupción de austenizado. En relación a la condición de suministro, se aprecian cambios en cuanto a composición química, junto con una reducción de la fracción observada al minuto 0 de permanencia en austenita.
- La forma, tamaño y sitio de nucleación de los precipitados MX ricos en V (VN) cambia significativamente con respecto a la condición de suministro del acero en los primeros 5 minutos de austenizado. La fuerza impulsora para estos cambios debería buscarse en la disminución de la energía libre asociada a variaciones en la composición química, fracción, forma y estado de precipitación de dichas partículas.

- Las variaciones de la temperatura M_s pueden vincularse con los cambios observados en las distintas poblaciones de segundas fases precipitadas. El primer descenso significativo (entre las muestras M0 y M1) se atribuye fundamentalmente a la disolución completa de los carburos de tipo $M_{23}C_6$. Por otra parte, las variaciones a partir de la muestra M1 (esto es, cuando solo restan fases precipitadas de tipo MX) pueden interpretarse sobre la base de las variaciones en el D_m y en la distribución de tamaño de las partículas medidos en función del tiempo de permanencia en austenita.

Trabajos a futuro

En relación a los resultados y discusiones desarrolladas en el presente trabajo, se consideran como temas posibles a desarrollar en un futuro, las siguientes líneas de trabajo:

- Explorar la posibilidad de utilizar modelos alternativos a la descripción KJMA para estudiar la evolución de la fracción transformada en función del tiempo durante las transformaciones isotérmicas a 1010 °C.
- Profundizar la caracterización microestructural -a través de la microscopía electrónica- de las muestras ensayadas en el presente trabajo. En particular, estudiar el origen y el rol de los precipitados denominados mixtos y complejos en este tipo de aceros con mayores resoluciones.
- Ampliar el tiempo de mantenimiento para los austenizados a 1050 °C con el fin de establecer una posible evolución de las segundas fases precipitadas.