

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

Caracterización de productos de colada continua de alta aleación (*)

por Iván Federico Wisner Domé

Directores del Trabajo

**Dr. Carlos E. Cicutti
Ing. Constantino J. Capurro**

Tutor del Trabajo: Mariano A. Kappes

(*) Trabajo de Seminario para optar al título de Ingeniero en Materiales

República Argentina

2022

Resumen

En el presente trabajo se caracterizan un acero martensítico 13Cr0.2Ni0.2C (Cr13) y uno 13Cr6Ni2Mo (SCr13). Los mismos provienen de tres plantas industriales diferentes, y con diversos estados metalúrgicos: luego de colado, forjado y revenido, revenido, recocido isotérmico, y calentado en horno giratorio. Los objetivos de este trabajo son estudiar la evolución de la microestructura, así como la presencia y distribución de segundas fases en función de los tratamientos térmicos realizados. Se llevaron a cabo simulaciones térmicas en hornos de laboratorio, las cuales fueron contrastadas con muestras similares de planta. Para llevar a cabo la caracterización de la distribución de segundas fases se puso a punto un procedimiento de medición del porcentaje de área ocupada por dichas fases. Esta distribución se estudió en el radio de las barras.

Las microestructuras halladas se correspondieron con lo esperado para cada tratamiento térmico a los que fueron sometidos los materiales, exceptuando al material SCr13 forjado y revenido, en el cual no se encontró únicamente martensita revenida. Además, se observó la presencia de ferrita δ en todas las muestras analizadas. Esta fase fue caracterizada mediante ataques químicos, mediciones de microdureza y EDS. La máxima fracción de ferrita δ medida fue de 3,8% para el material SCr13 obtenido luego de la colada. El resto de las muestras presentaron una fracción significativamente menor de ferrita δ . En todos los materiales se observó un aumento en el contenido de ferrita δ en la zona central de la barra. Este aumento fue menos marcado en el material SCr13.

Palabras clave: ferrita δ , acero inoxidable martensítico, tubo sin costura, colada continua, microestructura, tratamiento térmico, revenido, recocido isotérmico, horno giratorio

Abstract

13Cr0.2Ni0.2C (Cr13) and 13Cr6Ni2Mo (SCr13) martensitic stainless steels are characterized in this work. These were provided by three different steelshops in diverse metallurgical states: as cast, forged and tempered, tempered, isothermally annealed, and rotary furnace heated. The objectives of this work are the characterization of microstructural evolution and the presence and distribution of second phases as a function of the different heat treatments the steels are subjected to. Thermal simulations were done in laboratory furnaces, which were then compared with plant heat treated material. In order to characterize the second phase distribution, an area measurement procedure was fine tuned. This distribution was measured among the radii of the bars.

The microstructures found were the expected ones for each of the heat treatment analyzed, except for forged and tempered SCr13, where the material resulted being only partly tempered martensite. It was observed that all studied materials with the different heat treatments showed some amount of δ ferrite. This second phase was characterized with chemical attacks, microhardness measurements and EDS. The maximum amount of δ ferrite measured was 3.8% for as cast SCr13. The other materials in their different metallurgical states showed a significantly lower amount of δ ferrite. In all materials, an increase in δ ferrite was observed towards the center of the bars. This increase was less significant in SCr13 material.

Keywords: δ ferrite, martensitic stainless steels, seamless tube, seamless pipe, continuous casting, microstructure, heat treatment, tempering, isothermal annealing, rotary heat furnace

Agradecimientos

Antes de comenzar, me gustaría tomarme un pequeño espacio para agradecer a todas las personas e Instituciones que hicieron posible la realización de este trabajo. A todos, les agradezco de corazón por formar parte de este proceso.

Al Dr. Carlos Cicutti, director del trabajo, por haber sido quien organizó desde un primer momento todos los detalles para que éste pueda ser llevado a cabo.

Al Ing. Constantino Capurro, codirector, por haberme acompañado a lo largo de este camino con mucha dedicación. Gran parte de la calidad de este trabajo se debe a su aporte de conocimiento técnico y a su tutela durante estos últimos meses. Su detallismo siempre me alentó a seguir perfeccionándome en todo lo que fuera posible. Tampoco quiero dejar de destacar todos los buenos tiempos que compartimos juntos en esta travesía.

Al Dr. Mariano Kappes, tutor del trabajo, por haber colaborado siempre en lo que fuera necesario, y por ser una fuente de inspiración.

A Tenaris y toda su gente, por haber sido parte del entorno de trabajo. Todas las personas con las que trabajé mostraron siempre una gran calidez humana. En especial a Franco y Deo que me aconsejaron en el laboratorio de metalografía; sin ellos muchas de las imágenes presentadas no se hubieran llegado a tomar. También a Gonzalo, de quien me llevo muchísimo conocimiento de análisis de microestructuras.

Al Instituto Sabato y a la CNEA por ser Instituciones de excelencia. Me abrieron las puertas para estudiar esta maravillosa carrera. Dentro de ellas, a todos los docentes y personal que lograron con gran dedicación darnos esta sólida formación.

A la fundación Hermanos Rocca por haberme becado durante todo mi ciclo académico dentro del Instituto Sabato, permitiendo que pueda dedicarme con exclusividad a la carrera de Ingeniería en Materiales.

A mis compañeros de curso, con quienes compartimos infinidad de anécdotas; algunas graciosas, otras más trágicas. En especial a Manuel y Xavier, con quienes formamos un lazo muy unido estudiando y trabajando juntos siempre que fuera posible.

A mi mamá, por alentarme siempre a seguir creciendo. A mi hermana, por estar apoyando desde otro país. A mis tíos y mi prima, siempre presentes. A mi novia, compañera infaltable durante toda esta etapa. A todos ellos, espero poder algún día devolver, aunque sea, algo de todo el cariño que me dieron y me siguen dando.

Por último, este trabajo va dedicado a la familia que ya no está, a los que me acompañan todos los días incondicionalmente. A mis abuelos, pero sobre todo a mi papá Horacio y a mi padrino Julio. Ellos fueron quienes despertaron y fomentaron siempre mi espíritu más científico y mis ganas de seguir aprendiendo.

Listado de siglas

- *MSS: Martensitic Stainless Steel (Acero inoxidable martensítico)*
- *SMSS: SuperMartensitic Stainless Steel (Acero inoxidable súpermartensítico)*
- *Ppm: Partes por millón*
- *%wt: Weight fraction (Fracción en peso)*
- *Cr13: Acero inoxidable martensítico con 13% en peso de Cr*
- *SCr13: Acero inoxidable martensítico con 13% en peso de Cr, contenido de Ni y Mo aumentado, y contenido de elementos intersticiales disminuido*
- *HRC: Dureza Rockwell C*
- *HV10: Dureza Vickers con 10kg de carga*
- *HV: Dureza Vickers de microdurómetro.*
- *MO: Microscopio óptico*
- *SEM: Scanning Electron Microscope (Microscopio electrónico de barrido)*
- *EDS: Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy*

Índice

Listado de siglas	4
1. Fundamentos teóricos	7
1.1 Aceros inoxidables martensíticos	7
1.1.1 Generalidades	7
1.1.2 Composición química	7
1.1.3 Presencia de ferrita delta	12
1.2 Proceso de fabricación de tubos sin costura	15
2. Objetivos	18
3. Materiales y métodos	18
3.1 Materiales: Composición química	18
3.2 Equipamiento utilizado	19
3.2.1 Microscopía óptica	19
3.2.2 Microscopía electrónica de barrido	19
3.2.3 Dureza	20
3.3 Preparación de las muestras	20
3.3.1 Ataques	22
3.4 Metodología de cuantificación de segundas fases	23
4. Resultados y discusión	25
4.1 Condiciones térmicas-termomecánicas	26
4.2 Dureza	29
4.3 Material de bajo contenido de Ni (Cr13)	31
4.3.1 Revenido	31
4.3.2 Material recocido isotérmicamente	39
4.3.2.a Recocidos realizados en laboratorio:	39
4.3.2.b Recocidos realizados industrialmente:	44
4.3.3 Material recalentado en horno giratorio	48
4.4 Material de alto contenido de Ni (SCr13)	55
4.4.1 Revenido	55
4.4.2 Tratamientos de laboratorio	60
4.4.3 Material C-S-As cast	63
4.5 Ensayo de simulación a 1250°C	64
4.5.1 Cr13: Plantas A y B	64
4.5.2 SCr13: Planta B	70

5. Conclusiones	72
6. Bibliografía	74

1. Fundamentos teóricos

1.1 Aceros inoxidables martensíticos

1.1.1 Generalidades

Los aceros inoxidables pueden ser catalogados en varias familias, dependiendo de la microestructura que posean. Una manera de clasificar a los aceros inoxidables es por su microestructura y/o mecanismo de endurecimiento, por ejemplo: ferríticos, austeníticos, dúplex (ferrita+austenita), endurecibles por precipitación (Precipitation-Hardening, PH) o martensíticos. En particular, los aceros inoxidables martensíticos, como su nombre lo indica, poseen una alta fracción de martensita. En general, pueden obtener las más elevadas propiedades mecánicas dentro del grupo de los aceros inoxidables. Esto lo logran si poseen un porcentaje de carbono aumentado, endureciendo así la martensita. Sin embargo, su resistencia a la corrosión y su tenacidad no resultan tan altas como en los aceros inoxidables austeníticos o los dúplex, viéndose afectadas por el efecto endurecedor del carbono. Los aceros inoxidables martensíticos encuentran su nicho de mercado cuando se sopesan sus propiedades mecánicas junto con su costo reducido, respecto a otros aceros inoxidables. Pueden hallarse al menos dos razones para justificar su beneficio económico:

1. Su mayor dureza y resistencia a la tracción permite reducir el uso de material, elaborando productos de menor sección con criterios de diseño similares.
2. Su menor contenido de elementos aleantes hace que aún con la misma cantidad de material su precio sea intrínsecamente más barato.

Dentro de sus aplicaciones más comunes, destacan los productos huecos para el transporte de gas y petróleo, aunque también pueden encontrarse en turbinas, propulsores, partes de avión, etc. Esta primera aplicación comenzó a explorarse con fuerza en la década del '90, buscando alternativas más económicas a los inoxidables austeníticos y dúplex, y se expandió en un gran número de sitios, desde Noruega hasta el Medio Oriente [1].

En el presente trabajo, se estudiarán dos series de aceros inoxidables martensíticos (MSS) utilizados para la fabricación de tubos sin costura. Ambas poseen entre 12 y 14% en peso de Cr, aunque cada serie posee una composición química particular. La primera serie es llamada Cr13 simplemente debido a su contenido promedio de Cr, mientras que la segunda serie es llamada SCr13, debido a su contenido de Cr, y su contenido modificado de elementos aleantes. Sus composiciones químicas se resumen en la Tabla 1.

Tabla 1: Rangos de composiciones químicas de ambas series de aceros analizadas.

Acero Elemento (%wt)	Cr	Ni	C	N (ppm)	Mo	Mn
Serie 1 (Cr13)	12-14	0,1-0,2	0,15-0,25	<400	0,04-0,06	0,4-0,6
Serie 2 (SCr13)	12-14	5,5-6,5	<0,03	<150	1,9-2,1	<0,25

1.1.2 Composición química

Todos los aceros inoxidables poseen una mínima cantidad de Cr, típicamente de al menos 11% en peso. La adición de este elemento eleva la resistencia de los aceros a la corrosión, ya que forma una delgada película de óxido pasivante en la superficie. Cuanto mayor sea la fracción de este elemento, se tendrá en general una mayor resistencia a la corrosión, aunque no sea el único elemento que contribuye a esta resistencia. Es común el agregado de otros elementos, como Ni o Mo, para ayudar a aumentar la resistencia a la corrosión bajo medios y/o mecanismos corrosivos específicos.

Dentro del grupo de los MSS, su dureza y resistencia mecánica depende fundamentalmente de las propiedades de la martensita, ya que esta ocupa casi la totalidad de la matriz. Por eso, si lo que se desea es maximizar la resistencia mecánica del acero, se debe aumentar el contenido de carbono del mismo. La desventaja de hacer esto es la pérdida consecuente en tenacidad y ductilidad. Además, un aumento en el contenido de carbono puede llevar a una disminución de la resistencia a la corrosión.

La ventana de composiciones químicas posibles en estos aceros es relativamente acotada. Para obtener una alta fracción de martensita deben cumplirse ciertas condiciones. Por un lado, es necesario que el enfriamiento se complete “lo suficientemente rápido” desde el campo austenítico, de manera de poder transformar esta fase (austenita) en martensita. En estos aceros de alto contenido de aleantes, con un enfriamiento al aire es suficiente para que esta transformación sea prácticamente total. Por otro lado, se requiere que la temperatura de comienzo y de final de transformación a martensita (M_s y M_f) no sean demasiado bajas. Si así lo son, la transformación no ocurrirá o será incompleta, por más que el enfriamiento se complete rápidamente desde el material completamente austenizado. Al poseer temperaturas M_s y M_f bajas, se vuelve más relevante la retención de austenita en la microestructura [2]. Tanto los elementos alfégenos como los gamágenos contribuyen a disminuir estas temperaturas en mayor o menor grado, como se puede ver en la Ecuación (1) [3]. Por lo tanto, su contenido debe ser limitado, ya que esto evita aumentar la fracción de austenita retenida en el acero.

$$M_s(^{\circ}C) = 540 - 497C - 6,3Mn - 36,3Ni - 10,8Cr - 46,6 Mo \text{ wt\%} \quad (1)$$

Las fracciones de Cr y C son interdependientes para cumplir con estas condiciones. El primero de estos elementos es un alfégeno (estabilizador de la fase ferrítica), mientras que el segundo es un gamágeno (estabilizador de la fase austenítica). Por un lado, el contenido de elementos alfégenos como el Cr se oponen a la necesidad de partir de una estructura completamente austenítica, ya que disminuyen la extensión de este campo. Sin embargo, si se desea aumentar el contenido de Cr para aumentar la resistencia a la corrosión, es posible balancearlo agregando elementos gamágenos a la composición. Entonces, el contenido de Cr de estos aceros surge de, 1) la relación de compromiso entre tener un campo austenítico lo suficientemente grande como para transformar a martensita y no disminuir demasiado la M_s lo que se logra al disminuir la fracción de Cr; y 2) aumentar la resistencia a la corrosión en general del acero al aumentar la fracción de Cr [4] [5].

Por otro lado, si se desea aumentar la dureza del material, se debe aumentar la fracción de martensita presente, u obtener una martensita de mayor dureza. Dado que estos aceros están diseñados para ser casi completamente martensíticos, el mecanismo más óptimo de endurecimiento es por solución sólida intersticial. Por lo tanto, para endurecer a estos aceros es factible aumentar el contenido de C. En los inoxidables martensíticos es posible la precipitación de carburos ricos en Cr (del tipo $M_{23}C_6$ y M_7C_3), generalmente en borde de grano [6] [7]. Si se aumenta el contenido de C se favorece esta precipitación, que genera regiones de menor contenido de Cr en las zonas de precipitación, reduciendo la resistencia a la corrosión en general del acero debido al fenómeno conocido como sensibilización. Esta es la razón por la cual, al aumentar el contenido de C se debe aumentar también la fracción de Cr, de manera de evitar este problema. En este aumento de ambos aleantes no se debe perder de vista que la temperatura M_s bajará, y será menos probable la formación de una microestructura completamente martensítica. Por lo tanto, si se aumenta el contenido de Cr con el fin de aumentar la resistencia a la corrosión, se debe adicionar una mayor fracción de elementos estabilizadores de la austenita (C o Ni) para evitar el cierre del campo γ . Si lo que se desea es endurecer al material, se debe aumentar tanto la fracción de C como de Cr, de manera de no aumentar la susceptibilidad del acero a la corrosión localizada por las zonas localmente empobrecidas en Cr (corrosión intergranular, corrosión bajo tensiones).

The diagram is a phase diagram for the Fe-Fe₃C system. The y-axis represents temperature T in °C, ranging from 20 to 1600. The x-axis represents weight percent carbon (wt % C), ranging from 0 to 6. The diagram is divided into several regions by phase boundaries. Key points are labeled with letters A through Z. The regions are labeled as follows:

- liquid (L)
- liquid (L) + austenite(γ)
- liquid + Fe₃C_I
- austenite (γ)
- austenite (γ) + ledeburite I + Fe₃C_{II}
- austenite (γ) + Fe₃C_{III}
- ledeburite I + Fe₃C_I
- α-ferrite + pearlite + Fe₃C_{III}
- pearlite + Fe₃C_{II}
- pearlite + ledeburite II + Fe₃C_{II}
- ledeburite II + Fe₃C_I

The diagram also shows the transformation of iron-carbon alloys as a function of temperature and composition. Key points are labeled with letters A through Z. The diagram is divided into several regions by phase boundaries. Key points are labeled with letters A through Z. The regions are labeled as follows:

9

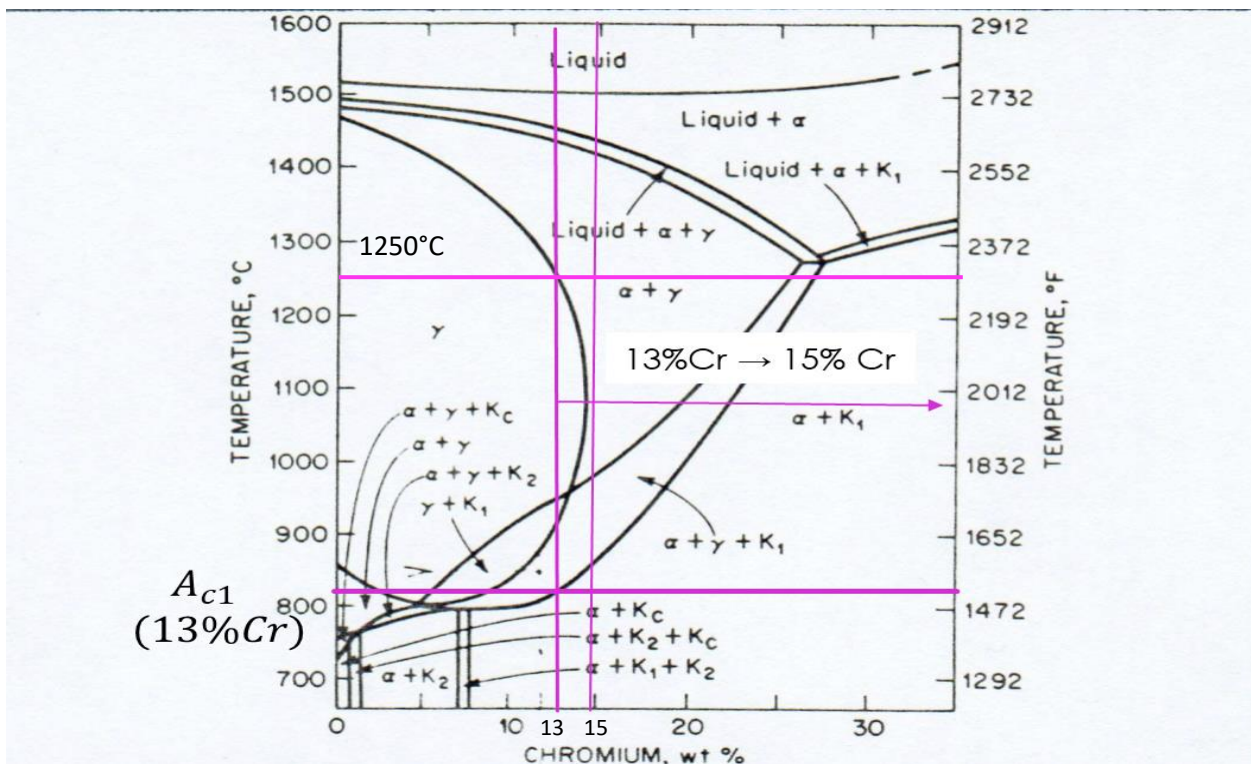


Figura 2: Izquierda: Corte del diagrama ternario Fe-Cr-C para 0,2% C [4].

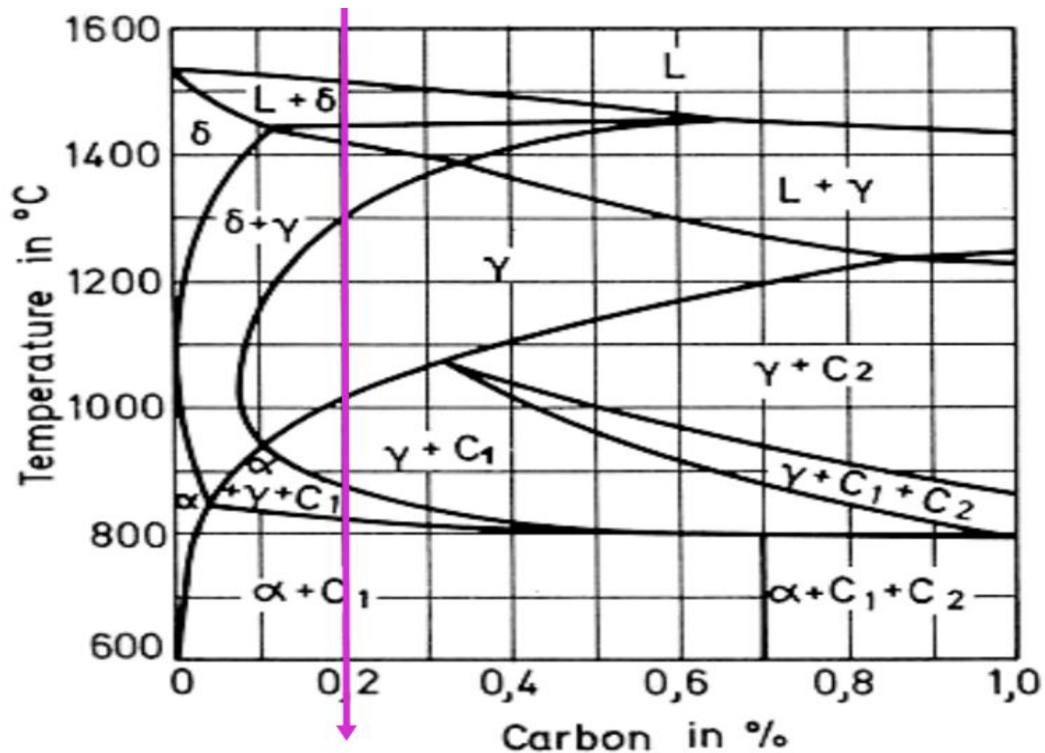


Figura 3: Corte del diagrama ternario Fe-Cr-C para 13% Cr. [10].

A partir de los aceros inoxidables martensíticos, se desarrollaron lo que hoy se denominan aceros inoxidables súpermartensíticos (SMSS, por sus siglas en inglés). Estos poseen una composición química modificada, lo que les permite mejorar su resistencia a la corrosión, y disminuir el posible daño que puedan

tener diversos ciclos térmicos (tanto de fabricación, utilización o soldadura). Para lograrlo, los SMSS reducen su contenido de carbono y nitrógeno, disminuyendo así la tendencia a generar precipitados ricos en estos elementos. Como se mencionó anteriormente, al reducir el contenido de intersticiales (ambos gamágenos fuertes), es necesario modificar también los otros elementos presentes en el acero para seguir consiguiendo una microestructura martensítica. Se abren entonces dos opciones: reducir el contenido de Cr para evitar la ferritización del acero (pero reduciendo también la resistencia a la corrosión generalizada), o aumentar el contenido de otro elemento gamágeno. La segunda opción es la utilizada en estos aceros, ya que el contenido de Ni puede elevarse hasta alcanzar entre 4 y 8% wt (en peso) (Figura 4) [3] [5] [11].

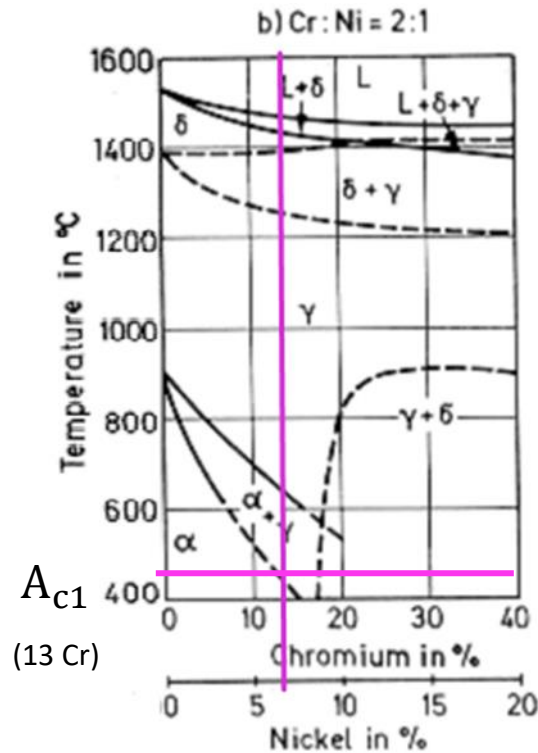


Figura 4: Diagrama Fe-Cr-Ni para relaciones Cr/Ni = 2 [12].

Entonces, se vuelve posible conseguir una estructura martensítica con una cantidad de carbono y nitrógeno bastante reducida (alrededor de 100 ppm). Además, es común la adición de hasta 2% en peso de Mo al acero, con el fin de mejorar la resistencia a la corrosión localizada (en particular corrosión por picado o en rendijas), balancear la adición de Ni como elemento gamágeno y aumentar la temperatura A_{c1} . Reducir el contenido de C y N ayuda notablemente a evitar la precipitación continua de carburos y nitruros ricos en Cr en borde de grano, disminuyendo la susceptibilidad de estos aceros al fenómeno de sensibilización, lo que en última instancia puede llevar a corrosión bajo tensiones y/o corrosión intergranular [6] [7]. Por otro lado, los SMSS presentan algunas ventajas en propiedades mecánicas frente a los MSS. Por ejemplo, los primeros logran obtener una mayor tensión de fluencia a la vez que un mayor límite elástico que los segundos, lo que les permite trabajar bajo mayores solicitaciones mecánicas con una misma sección. Además, pueden alcanzar una mayor relación límite elástico/tensión de fluencia, permitiendo diseños estructurales menos conservativos (Figura 5).

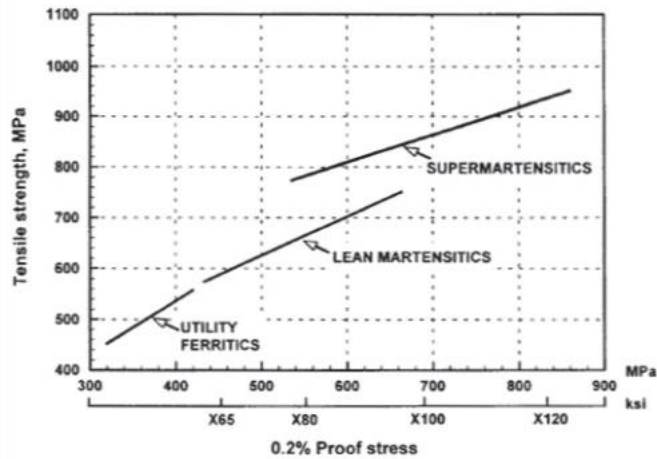


Figura 5: Tensión de fluencia vs límite elástico para aceros ferríticos, martensíticos y súpermartensíticos [13].

Uno de los inconvenientes de los SMSS es que la adición de Ni en los rangos utilizados deprime en gran medida la temperatura M_s , por lo que comienza a ser de mayor relevancia la retención de austenita en la microestructura. Por ejemplo, se encontró que para un acero 13Cr6Ni2Mo, la M_s se encontraba a 230°C [2]. Otro impacto del Ni en estos aceros, y por el cual se limita su contenido, es el de disminuir la temperatura A_{c1} al aumentar el tamaño del campo γ . Esto es un efecto indeseado, ya que al disminuir A_{c1} , disminuye también la máxima temperatura de revenido, y consecuentemente, la máxima tenacidad alcanzable. Para un acero 13Cr6,5Ni esta temperatura se encuentra alrededor de los 450°C (Figura 4), lo cual impide realizar revenidos de alta temperatura. En este aspecto, la adición de Mo resulta útil, ya que aumenta la temperatura A_{c1} compensando parcialmente el efecto del Ni.

1.1.3 Presencia de ferrita delta

En los aceros inoxidables martensíticos la solidificación ocurre de manera similar a lo encontrado para aceros al carbono de baja aleación hipoperitéticos (Figura 1). Se presentan dos caminos de solidificación, dependiendo de la velocidad de enfriamiento:

1. $L \rightarrow L + \delta \rightarrow L + \delta + \gamma$ (transformación peritética) $\rightarrow \delta + \gamma \rightarrow \gamma \rightarrow \alpha + Fe_3C$ (enfriamientos "lentos")
2. $L \rightarrow L + \delta \rightarrow L + \delta + \gamma$ (transformación peritética) $\rightarrow \delta + \gamma \rightarrow \gamma \rightarrow$ Martensita (enfriamientos "rápidos")

Estos caminos de solidificación son válidos tanto para los aceros martensíticos de bajo contenido de Ni (Cr13), como para los que tienen mayor fracción de este elemento (SCr13), como se puede ver en las Figura 2 y Figura 4.

Durante toda esta secuencia de enfriamiento, puede ocurrir también la precipitación de carburos ricos en Cr. En el diagrama ternario Fe-Cr-C, el punto peritético se encuentra desplazado con respecto al del diagrama Fe-C, debido justamente a la presencia del Cr (Figura 3). Este elemento expande el campo ferrítico, desplazando el último punto de presencia de líquido hacia mayores contenidos de C y menores temperaturas. Su alto contenido de Cr permite en parte que los aceros inoxidables martensíticos puedan admitir un mayor contenido de carbono, aumentando su dureza. Distinto es el caso cuando el acero posee una fuerte presencia de Ni, ya que este se adiciona como gamágeno al carbono. Cualitativamente, la adición de Ni a este tipo de aceros permite reducir el contenido de C y N sin perder la capacidad de entrar

en el rango austenítico, permitiendo así la existencia de aceros martensíticos de ultra bajo contenido de intersticiales (Figura 4).

Como se ve en la Figura 3, pequeñas modificaciones en la composición química del acero pueden lograr que el mismo solidifique dentro del rango bifásico $\gamma + \delta$. Si este fuera el caso, como es imposible la transformación de la fase ferrítica de alta temperatura en martensita, esta quedará retenida en la estructura a temperatura ambiente [10]. Los cambios en la composición química pueden deberse a varios factores. El primero y más obvio es un mal diseño de la composición del acero desde la colada, poseyendo éste una fracción incorrecta de aleantes; esto puede ocurrir, por ejemplo, al no tener en cuenta el efecto de elementos de aleación menores, pero presentes en el acero, como pueden ser el Mo, Cu, Si, Mn, V, Ti, etc., sobre el diagrama ternario (Fe-Cr-C o Fe-Cr-Ni). El segundo factor es uno inevitable en el proceso de fabricación de aceros, ya sea por colada continua o por lingotes, y es la microsegregación. La misma ocurre durante la solidificación del acero, al no permitir, debido a las velocidades de enfriamiento, que los elementos difundan de manera ideal en el sólido. Al comenzar la precipitación de sólido, elementos como el Cr son eyectados hacia el líquido, enriqueciéndolo en este elemento. Otros elementos pueden permanecer en el sólido preferencialmente, enriqueciéndolo con respecto al líquido [14]. Esto genera que las últimas regiones en solidificar presenten una composición química diferente a aquellas que lo hicieron primero. Las regiones que presentan mayor segregación son los espaciados interdendríticos, por un lado, y las regiones adyacentes al rechupe de solidificación, por el otro. Si la segregación de Cr es lo suficientemente fuerte, es posible entonces que haya zonas del material que no lleguen a transformar nunca a austenita, y, por lo tanto, a martensita: la ferrita de alta temperatura quedará retenida en la estructura final.

En base a lo que se observa en la Figura 4, no parece que una modificación en la composición química pueda llegar a generar una retención de ferrita en la microestructura. Sin embargo, hay que tener en cuenta que el diagrama que se está analizando posee una relación fija Cr:Ni. Durante la solidificación esta relación varía, ya que estos elementos poseen diferentes coeficientes de partición [15]. El comportamiento de estos elementos es diferente durante la solidificación: el Cr tiende a enriquecer el líquido, mientras que el Ni tiende a permanecer en la fracción solidificada. Es posible entonces que la relación Cr:Ni se modifique a medida que avance la solidificación, alcanzando localmente relaciones incluso mayores a 3. En este caso, el diagrama de equilibrio se modifica, como se muestra en la Figura 6. Al aumentar el contenido de Cr y disminuir el de Ni simultáneamente, la extensión del campo γ se reduce, y se vuelve más probable encontrar zonas con retención de ferrita δ .

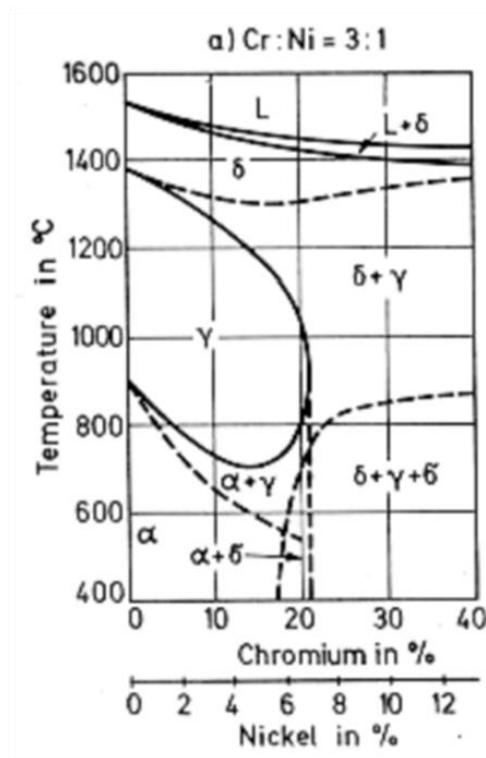


Figura 6: Diagrama Fe-Cr-Ni para relaciones Cr/Ni = 3 [12]

La ferrita δ no es una fase deseada en la microestructura de los aceros martensíticos. En primer lugar, la trabajabilidad en caliente de estos aceros se ve disminuida por la presencia de esta fase, según reportan varios autores [16] [17] [18]. Una posible explicación de este fenómeno es la pobre solubilidad de carbono en la ferrita. Al formarse esta fase en caliente, el carbono es expulsado hacia la matriz austenítica endureciéndola, y disminuyendo así su ductilidad [19]. Tres mecanismos adicionales por los que la ferrita δ puede reducir la trabajabilidad en caliente de este tipo de aceros fueron propuestos en la literatura [20]:

1. Dureza menor respecto a la matriz austenítica. Esto puede inducir a la generación de huecos, que pueden luego crecer durante el conformado, generando fisuras.
2. Disminución de la resistencia de la interfase $\delta - \gamma$, debido a la microsegregación de fósforo y azufre hacia esa interfase.
3. Formación de cavidades debido a cambios en volumen durante la transformación $\gamma \rightarrow \delta$.

Se trata entonces de que el acero se encuentre completamente en el rango austenítico durante el conformado en caliente, de manera de reducir el descarte de productos. Por otro lado, la ferrita δ posee una dureza significativamente menor que la martensita a bajas temperaturas, por lo que su presencia disminuye las propiedades mecánicas del acero. Queda claro entonces que cuanto mayor sea la fracción de ferrita retenida, menor será la dureza máxima obtenible por el acero. Además, la presencia de ferrita δ es capaz de disminuir la resistencia a la corrosión por picado del material, al generar inhomogeneidades microestructurales [5]. Por último, al ser la ferrita δ una fase BCC, esta posee una temperatura de transición dúctil-frágil cercana a la temperatura ambiente. En aplicaciones donde es crítico poseer una alta tenacidad a bajas temperaturas, como por ejemplo en los tubos sin costura para conducción de gas y petróleo, esto se vuelve inaceptable, ya que compromete la integridad estructural de las cañerías.

1.2 Proceso de fabricación de tubos sin costura

La fabricación de tubos sin costura representa una industria de alto impacto a nivel mundial, dado que ellos son clave en la extracción de recursos naturales como el gas y el petróleo. Su geometría permite realizar las mismas tareas que los tubos tradicionales con costura, sin la necesidad de implementar soldaduras. Esto elimina de raíz todos los inconvenientes asociados a esta etapa de conformado de las piezas, que se sabe son de los más variados y a veces complejos de solucionar. Mientras que en la fabricación de tubos con costura se suele partir de una chapa, plegarla, y luego generar un cordón de soldadura longitudinal, los tubos sin costura poseen otro punto de partida. Aprovechando la forma redonda que pueden poseer las barras (ya sea coladas con esa sección o coladas con otra geometría y luego forjadas), se procede a perforarlas y laminarlas, generando un cilindro de sección hueca. Controlando adecuadamente las tolerancias dimensionales de diámetros y espesor de pared, lo cual tampoco resulta una tarea trivial, es posible obtener entonces un tubo, evitando la práctica de soldadura. Este tubo puede ser luego roscado, revestido, y/o recubierto con el fin de aumentar su ventana operativa. El material a partir del cual pueden ser fabricados los tubos sin costura dista de ser único. Más bien, existe una amplia gama de materiales utilizables para este fin. Dentro de las aleaciones ferrosas, típicamente se utilizan aceros al carbono de baja aleación, aunque no es raro encontrar aceros de media aleación. Estos aceros poseen una buena combinación de propiedades mecánicas en general (siendo bastante versátiles en este aspecto), y una resistencia a la corrosión aceptable en medios poco agresivos. Cuando, debido a los requerimientos del medio de trabajo, se requiere una mayor resistencia a la corrosión, es posible emplear aceros ya de mucho mayor grado de aleación, pasando el punto de ser considerados aceros inoxidables. La desventaja de este mayor contenido de elementos aleantes es el aumento del costo del material, y por lo tanto del producto final, aún sin tener en cuenta que elementos estratégicos como el níquel pueden tener fuertes variaciones de precio y disponibilidad, dependiendo del contexto económico y geopolítico mundial.

En la Figura 7 se esquematiza el proceso de fabricación de tubos sin costura. En el recuadro (a) se muestran los primeros pasos. El mismo comienza en el mineral de hierro y la chatarra, que deben ser fundidos y tratados para lograr la composición química deseada en el producto final. El afino de composición química se realiza en el horno cuchara, donde además de agregar los elementos de aleación, se desoxida y se desulfura al acero. Luego de una etapa intermedia de desgasificación mediante VOD (Vacuum Oxygen Degassing), se procede al colado continuo del acero. A partir de este punto es que el acero comienza su camino de solidificación, para luego ir modificando su forma hasta llegar a ser un tubo sin costura.

Los pasos siguientes, detallados en el recuadro (b), se pueden definir de la siguiente manera:

- a. Colada continua: Provee varias ventajas respecto a la tradicional colada del material en lingotes. Entre ellas, se destaca el mayor rendimiento metálico, debido a la reducción en la generación de rechupe, que aparece solamente al finalizar cada serie de coladas en vez de aparecer en cada lingote. Además, la máquina de colada continua permite que el acero solidifique con una geometría controlada, facilitando así su posterior procesamiento. Por ejemplo, al colar barras de sección redonda se simplifica el procesamiento de las mismas para la fabricación de los tubos sin costura. Si la colada se realiza con otra geometría (como en el caso de un lingote o de una barra rectangular), será necesario adicionar una etapa de forja entre la colada y la perforación de la barra. Ambos factores contribuyen además a hacer de la colada continua un proceso más eficiente en materia energética [21].

Este proceso es en sí mismo un tratamiento térmico (y hasta termomecánico si se tiene en cuenta el efecto de la gravedad en la distribución de líquido, y el curvado del producto durante la

solidificación). Es en este momento en el que se define la microestructura de partida, ya que es aquí donde ocurre la solidificación, por lo que es un paso del proceso relevante a analizar. Como ya se mencionó anteriormente, este grado de aceros tiene una ventana relativamente estrecha de composición química en la cual se obtiene una estructura completamente martensítica. Por otro lado, es conocido que durante la solidificación del acero se genera macro y microsegregación, lo que modifica localmente la composición [14] [22]. La primera se encuentra más relacionada a la influencia de la contracción líquido-sólido durante el enfriamiento y al flujo en el líquido inducido por gravedad o por gradientes térmicos. Ésta afecta al material a gran escala. La segunda actúa en escalas microscópicas y es generada por la eyección de soluto desde el acero sólido hacia el líquido durante todo el proceso de solidificación, además de la falta de difusión completa de elementos en el sólido y/o líquido. Si bien ninguno de estos dos efectos de segregación puede ser eliminado modificando parámetros de la colada continua, es importante tenerlos en cuenta para entender la estructura resultante de la solidificación. La microsegregación durante la colada continua puede ser lo suficientemente fuerte en algunos elementos, como el Cr, como para evitar en estos aceros que la solidificación ocurra enteramente en el rango austenítico, promoviendo la retención de una cierta fracción de ferrita a temperatura ambiente. Esta fracción de segunda fase retenida dependerá en gran medida de la microsegregación presente [10].

Una vez solidificado completamente el acero, se procede al corte del producto (cuando este aún posee temperaturas elevadas) mediante soplete de oxigás para poder manejar las barras macizas obtenidas y llevarlas al próximo paso del proceso.

- b. No necesariamente el producto obtenido por colada continua tiene la misma forma y sección en todas las plantas de producción. En general, para la fabricación de tubos sin costura suelen utilizarse barras macizas de dos geometrías: redondos y rectangulares.
 - i. Las barras redondas tienen la ventaja de tener una forma similar a la que tendrá el tubo terminado por lo que, una vez obtenidas, pueden llevarse a perforar y laminar sin necesidad de alterar su forma previamente.
 - ii. Es posible obtener tubos sin costura también partiendo de otras secciones. En estos casos, lo que se practica es el forjado de las barras hasta llevarlas a la sección deseada, lo que genera un nuevo tratamiento termomecánico intermedio. Dicho paso intermedio conllevará ventajas e inconvenientes sobre el producto en pasos posteriores del proceso.
- c. Una vez llevadas las barras a una geometría de sección circular (tanto desde la colada continua como mediante un forjado), se procede a enfriarlas al aire. El horno giratorio (que es el próximo paso del proceso) no admite barras de la longitud que se obtienen durante el proceso de oxicorte. La adecuación de la longitud se realiza tradicionalmente con una sierra, lo cual no trae muchos inconvenientes para aceros de bajo grado de aleación.

Sin embargo, al utilizar como material aceros que promueven la presencia de martensita en su estructura aún con enfriamientos relativamente lentos, es necesario agregar un paso intermedio al proceso, entre el enfriamiento y el corte de las barras. Como es bien sabido, la martensita fresca posee una dureza muy elevada. Si bien es cierto que esta propiedad no sólo depende de la fracción de martensita, sino también de su contenido de carbono (a mayor contenido de carbono, mayor dureza), es común hallar durezas mayores a 50 HRC (Dureza Rockwell C) para aceros con 0,2% en peso de C. La martensita se encuentra luego de cualquier proceso que enfríe lo suficientemente lento al material desde el campo austenítico, lo cual es justamente lo que ocurre en el lecho de enfriamiento, ya sea luego de la colada continua o del forjado. Si bien es posible cortar materiales de alta dureza con sierra, no es conveniente realizarlo debido al alto tiempo y desgaste del herramental necesario para llevarlo a cabo. Es por eso que es necesario evaluar el agregado de un

ciclo térmico de ablandamiento entre el enfriamiento y el corte de las barras, como se muestra en el recuadro (c) de la Figura 7.

Estos tratamientos de ablandamiento tampoco son ni sencillos ni rápidos de realizar, pero terminan acortando los tiempos del proceso. Se debe tener un buen control de las rampas de calentamiento y de enfriamiento, ya que, al modificar su temperatura las barras son propensas a distorsionarse, lo cual no es compatible con la posterior laminación. Además, el enfriamiento de las barras no debe ser lo suficientemente agresivo como para aumentar las tensiones residuales del material ni su dureza. Actualmente, se utilizan dos tratamientos térmicos que son capaces de ablandar al acero: revenido o recocido isotérmico. Más adelante se profundizará en los detalles de estos ciclos térmicos y sus efectos sobre el acero

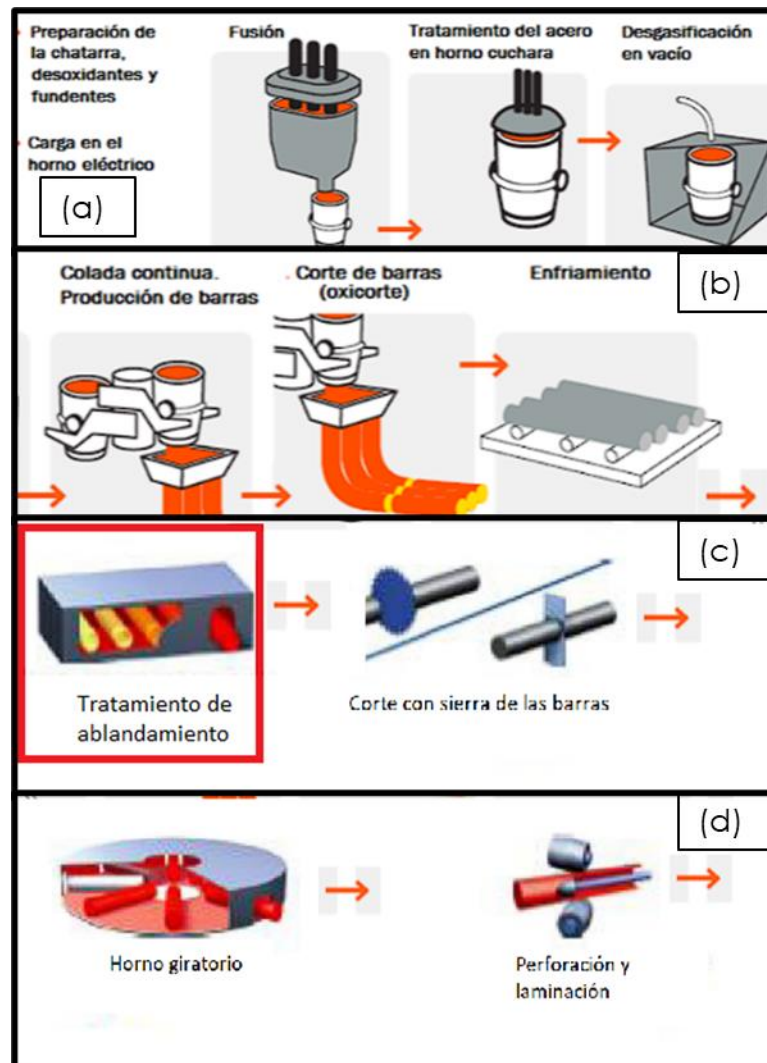


Figura 7: Proceso de fabricación de tubos sin costura de material inoxidable martensítico

En los recuadros (c) y (d) se encuentran los pasos restantes del proceso productivo, incluyendo la perforación de las barras:

- a. Una vez tratadas las barras térmicamente para reducir su dureza, se procede a realizar el corte de las mismas con sierra. El corte se realiza de manera que las barras resultantes puedan caber dentro del horno giratorio para su recalentamiento.
- b. Una vez cortadas las barras se procede a prepararlas para la perforación. Para ello, son recalentadas en un horno giratorio, de manera de reducir la resistencia del material a la fluencia. Por un lado, una temperatura baja generará una mayor dificultad en la perforación, requiriendo mayor potencia y fuerza en la maquinaria, y un mayor desgaste del herramental. También hará que el acero sea más propenso a presentar defectos de laminación. Por el otro, si la temperatura es excesivamente alta se corre el riesgo de comenzar a fomentar la formación de ferrita δ en el acero. Por lo tanto, la temperatura elegida para este fin también debe ser controlada cuidadosamente. Por ejemplo, según el diagrama de la Figura 2, la máxima temperatura utilizable bajo este criterio para un acero de 13%Cr y 0,2%C sería aproximadamente 1250°C.

Una vez calentadas, las barras se perforan mediante un punzón o mandril. En este paso es que las barras se convierten en tubos. Estos son posteriormente laminados para obtener las dimensiones finales con las tolerancias requeridas. Por último, se realizan los tratamientos térmicos de ajuste de propiedades mecánicas y los ensayos no destructivos para comprobar la calidad del producto final.

2. Objetivos

En el presente trabajo se espera caracterizar dos familias de aceros inoxidables martensíticos con 13% en peso de Cr; una con bajo contenido de Ni (Cr13) y otra con contenido de Ni y Mo aumentado, y de intersticiales (C y N) reducido (SCr13). Dicha caracterización se llevará a cabo para los diversos ciclos térmicos que se utilizan industrialmente en el proceso previo a la perforación de las barras. Con el objetivo de definir las estrategias para obtener las propiedades mecánicas deseadas en el material previo a la laminación, se analizará la microestructura de estas familias de aceros con diferentes tratamientos térmicos. Además, se desea cuantificar la presencia y evaluar la distribución de segundas fases, en particular de la ferrita δ , a lo largo del radio de las barras. Con este fin se utilizarán técnicas de microscopía óptica y electrónica de barrido, y mediciones de microdureza. Se desarrollará un procedimiento para sistematizar la cuantificación de segundas fases.

3. Materiales y métodos

3.1 Materiales: Composición química

En el presente trabajo se analizaron aceros de tres plantas distintas: “A”, “B” y “C”. De estas plantas consiguieron cinco, dos y una colada, respectivamente. A su vez, se estudiaron dos series de aceros diferentes, Cr13 y SCr13. A la segunda serie de materiales (SCr13) se le agregará en la denominación un sufijo “-S” para identificarla de la primera.

Con el fin de ordenar los materiales utilizados para este trabajo, se presenta la Tabla 2. En ella se muestra la composición química de las diversas coladas examinadas, junto con su planta de procedencia, su método de obtención y su calibre. El material de las coladas B-S y C-S pertenece a la segunda serie de aceros analizados (SCr13), debido a su composición química modificada para proveer mejor resistencia a la corrosión y propiedades mecánicas. El material del resto de las coladas se denomina inoxidable martensítico (Cr13).

Tabla 2: Composiciones químicas (expresadas en % en peso), secciones de colada y calibres de los aceros estudiados

Planta	Sección	Calibre (mm)	Colada	C	Mn	S (ppm)	P (ppm)	Si	Ni	Cr	Mo	Cu	N (ppm)
A		180	A-1	0,15 - 0,25	0,4 - 0,6	< 25	< 15	0,2 - 0,3	0,1 - 0,2	12 - 14	0,04 - 0,06	0,13 - 0,17	300 - 450
			A-2										
			A-3										
			A-4										
			A-5										
B		215	B-1	<0,03	<0,25	<10	<10	0,2 - 0,3	5,5 - 6,5	12 - 14	1,8 - 2,2	0,04 - 0,06	< 150
			B-S (SCr13)										
C		180	C-S (SCr13)										

(*) Colado con sección rectangular, forjado a redondo con un diámetro de 215 mm.

3.2 Equipamiento utilizado

3.2.1 Microscopía óptica

En este trabajo se utilizó un microscopio óptico HIROX KH-7700, y distintos objetivos, variando entre 70 y 700 aumentos (Figura 8 (a)). Se utilizaron además objetivos de campo oscuro con magnificaciones de entre 50 y 250 aumentos. Este microscopio permite, entre muchas de sus funciones, superponer una grilla a la imagen que se está analizando en vivo en la pantalla, lo cual resultó de utilidad al cuantificar las segundas fases.

3.2.2 Microscopía electrónica de barrido

El microscopio electrónico de barrido (SEM) Carl Zeiss EVO 10 VP (Figura 8 (b)) se utilizó para obtener imágenes e información sobre las muestras. Este microscopio tiene además una unidad EDS (espectroscopía dispersiva en energía de rayos X, por sus siglas en inglés), de manera que fue posible realizar análisis lineales semicuantitativos de composición química, como así también mapeos bidimensionales. La información fue luego analizada para complementar los resultados obtenidos.

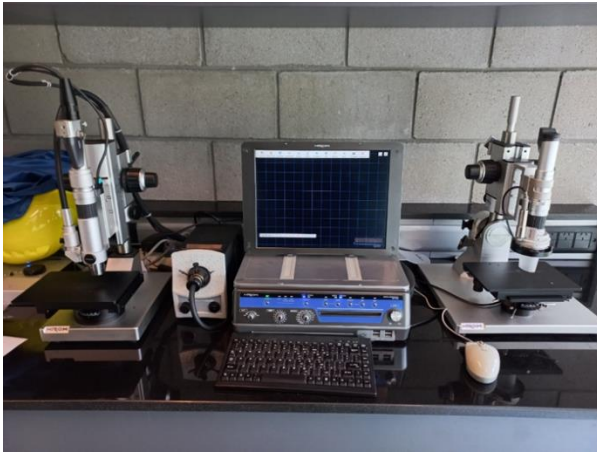


Figura 8: (a) Microscopio óptico HIROX KH-7700. (b) Microscopio electrónico de barrido Carl Zeiss EVO 10 VP

3.2.3 Dureza

Se efectuaron mediciones de microdureza con el microdurómetro LECO LM 247 AT (Figura 9). El mismo posee un indentador automático con cargas que varían entre 10g y 1kg. Además, permite realizar los cálculos de microdureza en el mismo momento de la medición.

Por otro lado, se utilizó un durómetro Vickers para medir la dureza HV10 (con carga de 10kg) a las muestras. Las indentaciones se realizaron espaciadas aproximadamente cada 1 mm.



Figura 9: Microdurómetro Vickers LECO LM 247 AT

3.3 Preparación de las muestras

Todas las muestras se prepararon a partir de barras redondas. Sin embargo, el proceso de obtención de las mismas varió según la planta donde se fabricaron. Aquellas producidas en las plantas A y C fueron coladas con una sección redonda de 180 mm de diámetro. En cambio, las que fueron producidas en B (tanto B-1 como B-S) fueron coladas con sección rectangular y luego forjadas hasta llegar a un diámetro de 215 mm. Cabe resaltar en este punto que las barras a analizar poseían, dependiendo de la planta donde se fabricaron, un diferente procesamiento termomecánico.

Ya poseyendo las barras una sección redonda se procedió a la preparación de las muestras, resumida en la Figura 10.

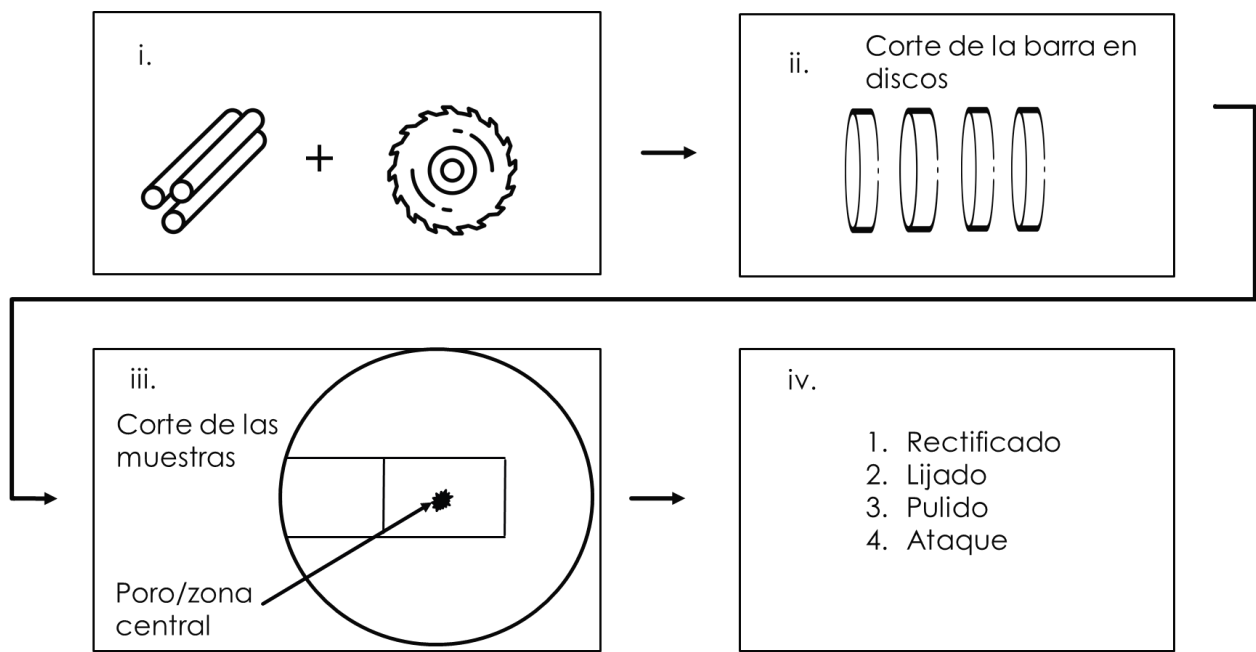


Figura 10: Esquema de preparación de muestras

A partir de cada barra se cortaron rodajas de entre 10 y 15 mm de espesor con una sierra de corte (Figura 10 (ii)), y posteriormente, con la misma sierra de corte y una sierra sensitiva se recortaron las secciones a analizar como se muestra en la Figura 10 (iii).

Una vez cortadas las probetas, se procedió a rectificarlas y prepararlas metalográficamente de manera de poder analizarlas. Para poder lijar y pulir la superficie, se utilizó papel de lija de carburo de silicio de tamaño de grano 100, 320, 600 y 1200, seguido de un pulido en paño con pasta de diamantes de 3 μm hasta obtener una superficie especular. En la Figura 11 se muestran imágenes de los materiales en los diversos pasos del proceso de preparación de muestras.

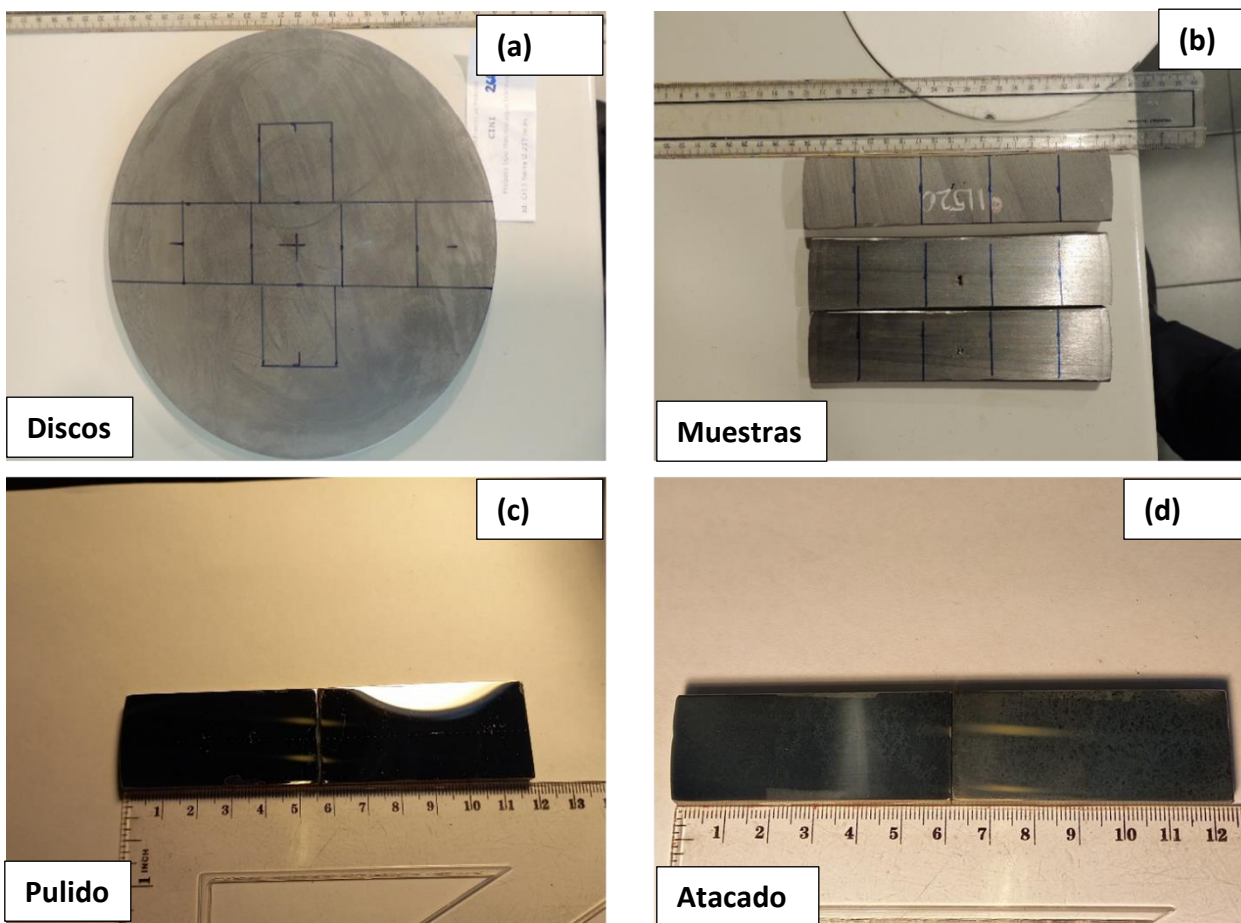


Figura 11: Materiales durante la preparación de las muestras

3.3.1 Ataques

A las muestras se les realizaron diversos ataques con el objetivo de revelar la microestructura, estructura dendrítica, segregación y presencia de ferrita delta. Además, se buscó optimizar las condiciones de ataque, modificando los tiempos del mismo y la concentración, en caso de que fuera necesario. Aquellas condiciones que logran revelar la característica del material deseada en el menor tiempo posible se describen a continuación, junto con su forma de preparación, en la Tabla 3.

Tabla 3: Parámetros utilizados en los ataques químicos

Nombre de reactivo	Composición	Tiempo de ataque	Observaciones	Modo de ataque
Vilella	100ml etanol + 5ml HCl + 1g ácido pícrico	15s-1min	Revela microestructura + ferrita δ	Inmersión
Oberhoffer	100ml agua destilada + 100ml etanol + 5ml HCl + 3g FeCl3 + 0.1g CuCl2 + 0.05g SnCl2	20s – 1min	Revela segregación + estructura dendrítica + microestructura	Inmersión
NaOH electrolítico 10%	NaOH 10g (*) + 100ml agua destilada	2,5min-10min	3V CC. Revela ferrita δ	Ataque electrolítico con corriente continua

(*) La concentración óptima puede variar dependiendo de la historia térmica del material

Tanto los ataques con reactivo Vilella, como con Oberhoffer se realizan por inmersión de la pieza en la solución. Para realizar el ataque electrolítico con NaOH, se fabricó un dispositivo, con la finalidad de simplificar la metodología del ataque. El mismo consiste en una chapa de acero inoxidable adherida a un

soporte, que se conecta al positivo de la fuente, y una pieza base de otro acero inoxidable para conectar al negativo. La pieza a atacar queda en contacto eléctrico con la chapa, y aislada de la pieza base mediante separadores dieléctricos. La cara a ser atacada debe estar expuesta a la solución; la cara en contacto con la chapa no se atacará. En la Figura 12 se muestra la disposición experimental utilizada.

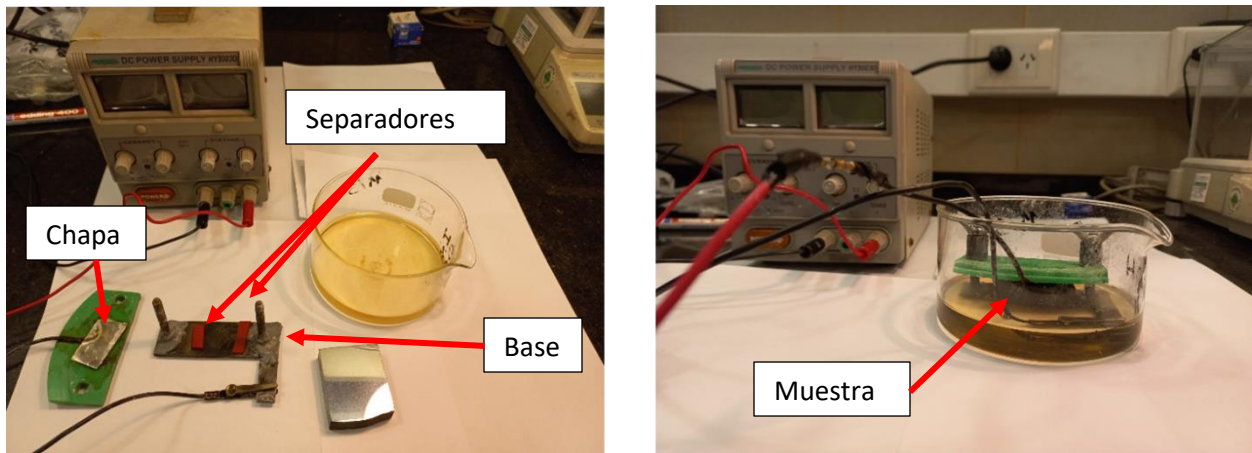


Figura 12: Arreglo experimental ataque electrolítico con NaOH

El ataque con Vilella fue utilizado mayoritariamente para revelar la microestructura del material, junto con el reactivo Oberhoffer. Cuando se utilizó ataque electrolítico con NaOH, lo que se buscó fue revelar de la mejor manera únicamente la ferrita delta. Dado que en general las probetas tenían una historia termomecánica diferente, el tiempo de ataque y la concentración de reactivo debió ser ajustada para cada caso particular. También influye en gran medida si el material a atacar es de la serie Cr13 o SCr13. Este último en general requiere de un mayor tiempo de ataque, rondando los 10 minutos, mientras que la ferrita δ puede ser claramente identificada con 2,5 minutos de ataque en el Cr13. Algo similar ocurre con el reactivo Vilella y Oberhoffer, tendiendo las muestras de SCr13 a requerir un tiempo de ataque mayor.

3.4 Metodología de cuantificación de segundas fases

Uno de los objetivos principales de este trabajo fue el de caracterizar la distribución radial de ferrita δ en las barras de los distintos materiales. Para ello se hizo uso principalmente del microscopio óptico, aunque también se utilizó el SEM y el microdurómetro.

La metodología utilizada en este trabajo fue adaptada de la norma ASTM E562-19 de determinación de fracción en volumen por conteo manual de puntos [23]. La misma consiste en:

1. Determinar la(s) zona(s) a analizar.
2. Estimar visualmente la fracción de constituyente.
3. Superponer una grilla (rectangular o circular), con una cantidad de intersecciones dependiente del estimado en el punto 2. Dependiendo además del tamaño de la(s) fase(s) a cuantificar, elegir una magnificación adecuada, de manera que el tamaño de los constituyentes ocupe, en promedio, aproximadamente la mitad del espaciado entre los puntos de la grilla.
4. Tomar una cierta cantidad de imágenes dependiendo de la precisión estadística deseada. Cuanto mayor sea la cantidad de imágenes, mayor será la precisión. Estas imágenes deben tomarse de manera sistemática dentro de un área predeterminada sin superponerse. Además, esta sistematización debe sostenerse durante el movimiento entre campos visuales, de manera que el operador no pueda generar un sesgo en la posición de la imagen con respecto a la grilla. Repetir las veces que sea necesario para analizar una cierta área del material.

5. Al tener superpuesta la grilla sobre la imagen, se debe contar la cantidad de intersecciones que caen dentro del constituyente de interés. El fuerte de esta metodología reside en tener una considerable cantidad de imágenes y zonas de medición. Si se toma una considerable cantidad de capturas de manera sistemática, reduciendo lo más posible el sesgo del operador, la estimación de la fracción en volumen será apropiada dentro de la dispersión de resultados.
6. Realizar un análisis estadístico de los resultados obtenidos.

Tomando en cuenta esta norma como referencia, se procedió a desarrollar un procedimiento particular para las muestras analizadas en este trabajo.

1. Las zonas a analizar se determinaron como se muestra en la Figura 13.

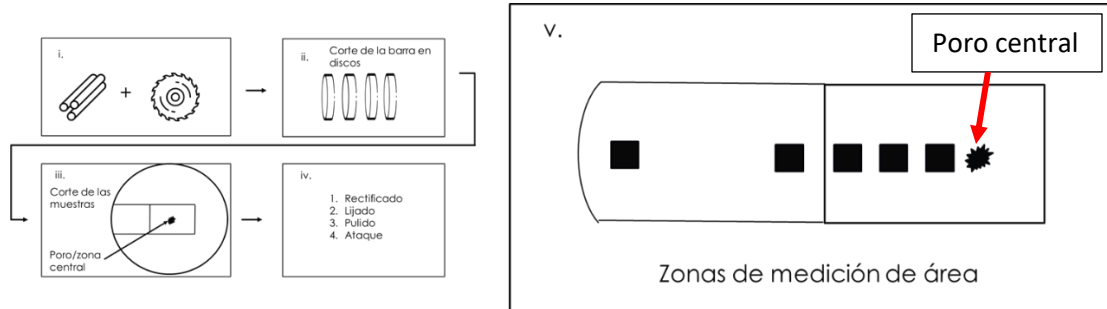


Figura 13: Zonas de medición de área

Se trató de tomar la mayor cantidad de imágenes en las zonas más cercanas al centro de la barra, ya que, se vio que en esta región una mayor concentración de segundas fases. En las zonas más externas se optó por analizar menos regiones.

Se eligió utilizar el ataque con NaOH para realizar las mediciones, debido a que revela únicamente la ferrita δ en la mayoría de los casos. Los otros ataques, si bien pueden revelar esta fase también revelan la microestructura de fondo, lo que termina perjudicando la visualización de la fase objetivo, y generando mayor incertidumbre en la medición.

2. Dado que no se encuentra de manera continua ferrita δ en la matriz de los aceros, sino que ésta se halla concentrada en *islas*, la estimación visual de la fracción de área varía dependiendo de la zona que se esté examinando. Estas islas no poseen un tamaño ni una forma única en la mayoría de los casos, dificultando aún más la rápida estimación visual.

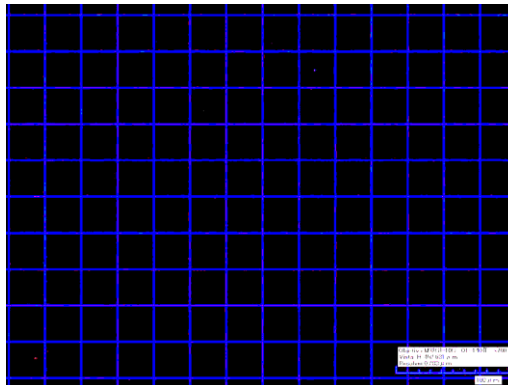


Figura 14: Grilla proporcionada por el software del microscopio óptico

3. Dependiendo del material examinado se utilizaron distintos aumentos. Dada la diferencia de morfologías entre las muestras de material Cr13 y SCr13, se debió elegir una magnificación distinta para cada serie de aceros. Para la primera (Cr13), se eligió utilizar 420 aumentos en cada imagen,

mientras que para la segunda se utilizaron 700 aumentos. La grilla utilizada fue proporcionada por el mismo *software* del microscopio óptico, que permite generar una grilla rectangular de tamaño regulable.

4. En cuanto a la cantidad de imágenes tomadas, se realizaron entre 50 y 100 capturas en cada una de las regiones con mayor contenido de ferrita δ , y 25 capturas en las regiones donde ya prácticamente no podía observarse esta fase.
5. El conteo de puntos se hizo de manera manual, visualizando imagen por imagen y contando la cantidad de intersecciones que caían dentro de las islas de ferrita δ .

Al comienzo de la toma de imágenes y de la realización de mediciones, se partió con la incertidumbre de si realmente el conteo de puntos que se estaba llevando a cabo era significativo de lo que en realidad se veía en la imagen. Se utilizó *software* de medición de área, con la finalidad de automatizar el proceso y reducir el error de medición. Sin embargo, lo que se encontró con los distintos programas es que era necesario que el área a medir tuviera un color, contraste, saturación o intensidad lumínica significativamente distintos a la matriz. Esto no se pudo conseguir con los ataques químicos utilizados, por lo que se continuó realizando el ataque electrolítico de NaOH y el conteo manual.

A pesar de todo, el *software JMicroVision v1.2.3.1* tuvo un aporte significativo a la medición de área. Aunque no pudo ser utilizado para realizar una medición automática del área de segundas fases debido al parecido entre la matriz y la ferrita δ , sí pudo ser usado manualmente para estimar el área en ciertas imágenes representativas de las variadas morfologías presentes. Este programa permite dibujar un polígono de la forma deseada, y luego calcular el área del mismo con respecto al área total de la imagen. Este procedimiento se repitió en varias fotos tomadas con mayor y menor fracción de ferrita δ comparando así los resultados obtenidos con la metodología desarrollada en este trabajo. Teniendo esto en consideración, en ciertos materiales se redefinió nuevamente el tamaño de la grilla aumentando el número de intersecciones. De esta manera se fueron corrigiendo las mediciones realizadas hasta que el área calculada con *software* por dibujo de polígonos coincidiera (en promedio) con las mediciones hechas por conteo de intersecciones. Se terminó eligiendo utilizar el método de cuantificación por conteo de intersecciones, ya que, aunque un poco más impreciso, puede ser retroalimentado por la de dibujo de polígonos, y es mucho más práctico que el trazado manual de área. Además, se cuenta con una gran cantidad de imágenes, lo que aumenta la precisión de las mediciones por su peso estadístico.

En promedio entonces, se analizaron mediante el conteo de intersecciones al menos cuatro regiones de cada material, constando las mismas de entre 25 a 100 imágenes, y a partir de esto se realizó un análisis estadístico.

4. Resultados y discusión

Como ya se mencionó anteriormente, los aceros inoxidables martensíticos son muy sensibles a los tratamientos térmicos o termomecánicos a los que se sometan. Todos los aceros son sometidos a diversos ciclos térmicos desde su fabricación, desde el enfriamiento del acero líquido durante la colada, hasta los tratamientos térmicos de ajuste de propiedades mecánicas. Cada uno de estos pasos es capaz de alterar la microestructura del material y por lo tanto sus propiedades mecánicas. Es necesario tener un control estricto del proceso de manera de obtener un producto de alta calidad.

4.1 Condiciones térmicas-termomecánicas

En la Tabla 4 se detallan, en base al material estudiado, los tratamientos térmicos en los que se encontraban las muestras caracterizadas. La denominación de las muestras con sus respectivos tratamientos térmicos se indica de la siguiente manera: Planta de procedencia (A/B/C) – Número de colada – Tratamiento térmico. Las barras de la planta A y C fueron coladas en sección redonda, mientras que la planta B coló el material con sección rectangular, y fue posteriormente forjado a redondo.

Tabla 4: Muestras de material con sus diferentes tratamientos térmicos

Tipo	Industrial				Laboratorio			
	As cast	Revenido (-R)	Recocido isotérmico (-Iso-Ind)	Horno giratorio (-HG)	Recocido isotérmico (-Iso-Lab)	Simulación colada continua (-MCC)	Simulación revenido (-Sub)	Tratamiento 1250°C (-1250)
A-1		✓		✓	680°C 720°C			✓
A-2		✓						
A-3			✓					
A-4			✓					
A-5			✓					
B-1		✓		✓				✓
B-S		✓				✓	✓	✓
C-S	✓							

Material As Cast

El material en el estado *as cast* se obtiene cuando el acero se enfría luego de salir de la máquina de colada continua. Como se mencionó anteriormente, este enfriamiento es lo suficientemente rápido como para temprar a los materiales analizados y generar una microestructura casi completamente martensítica, por lo que la dureza resultante es muy alta. Se contó con una muestra de material en este estado (C-S).

Revenido

Un tratamiento térmico de ablandamiento posible es el de revenido, que consiste en calentar el material hasta una temperatura inferior a la A_{c1} . Se debe tener un buen control de la máxima temperatura alcanzada, de manera de revenir la martensita sin austenizar al material, previniendo la formación de martensita fresca. Este es un tratamiento costoso en términos de tiempo. Por un lado, se debe utilizar una velocidad de calentamiento muy lenta, ya que estos aceros son muy propensos a distorsionarse. Por otro lado, el enfriamiento también debe hacerse de manera controlada dentro del horno, para prevenir la generación de tensiones residuales y reducir el riesgo de fisuración del material. El tiempo de mantenimiento a alta temperatura no es tan relevante para el tiempo total de tratamiento; con algunas horas resulta suficiente para ablandar al material. En la Figura 16 se muestra un típico ciclo térmico de revenido para los aceros de la serie Cr13.

Recocido isotérmico

Un tratamiento de ablandamiento alternativo es el de recocido isotérmico. El mismo consiste en el austenizado completo del material, seguido de un enfriamiento relativamente rápido hasta una

temperatura inferior a la A_{c1} . Esta temperatura se mantiene luego durante un tiempo suficiente como para permitir un alto grado de perlitización del acero. Las curvas TTT indican que la nariz de transformación perlítica se encuentra alrededor de los 700°C, y se necesita sólo una hora para transformar más del 50%, como se ve en la Figura 15 para un acero tipo AISI 410. Teniendo en cuenta la inercia térmica de una barra de varios centímetros de diámetro, mantener la temperatura de tratamiento durante al menos cuatro horas termina siendo necesario para asegurarse que todo el material alcance la temperatura deseada. Luego del mantenimiento isotérmico, la barra puede ser enfriada rápidamente, dado que la microestructura ya no es martensítica, sino perlítica. En la industria, este enfriamiento se realiza forzando un flujo de aire alrededor de las barras, lo que permite acortar significativamente el tratamiento con respecto al revenido, ahorrando casi la mitad del tiempo requerido (Figura 15). Desde el punto de vista productivo, implementar un recocido isotérmico como tratamiento de ablandamiento podría reducir los cuellos de botella que se generan en el proceso, ya que reduce el tiempo de tratamiento y el tiempo de corte de las barras en simultáneo.

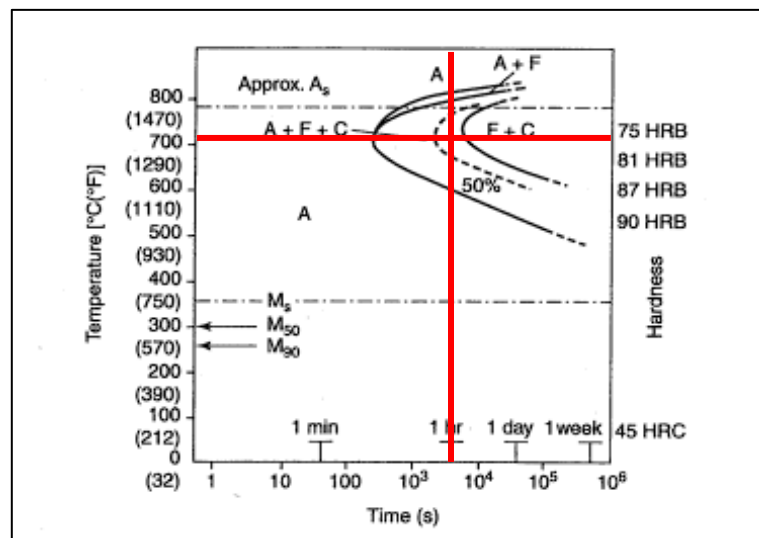


Figura 15: Curva TTT para un acero martensítico tipo AISI 410. [24]

Con el objetivo de optimizar los tiempos y resultados de los tratamientos isotérmicos llevados a cabo industrialmente, se simulaban dos recocidos isotérmicos en laboratorio. Los mismos constaron de un calentamiento rápido hasta 900°C, seguidas de un mantenimiento a diversas temperaturas durante un tiempo corto (por la menor inercia térmica de las muestras). Se simulaban dos temperaturas de tratamiento: 680°C y 720°C, con el fin de determinar con mayor precisión la posición de la nariz de transformación.

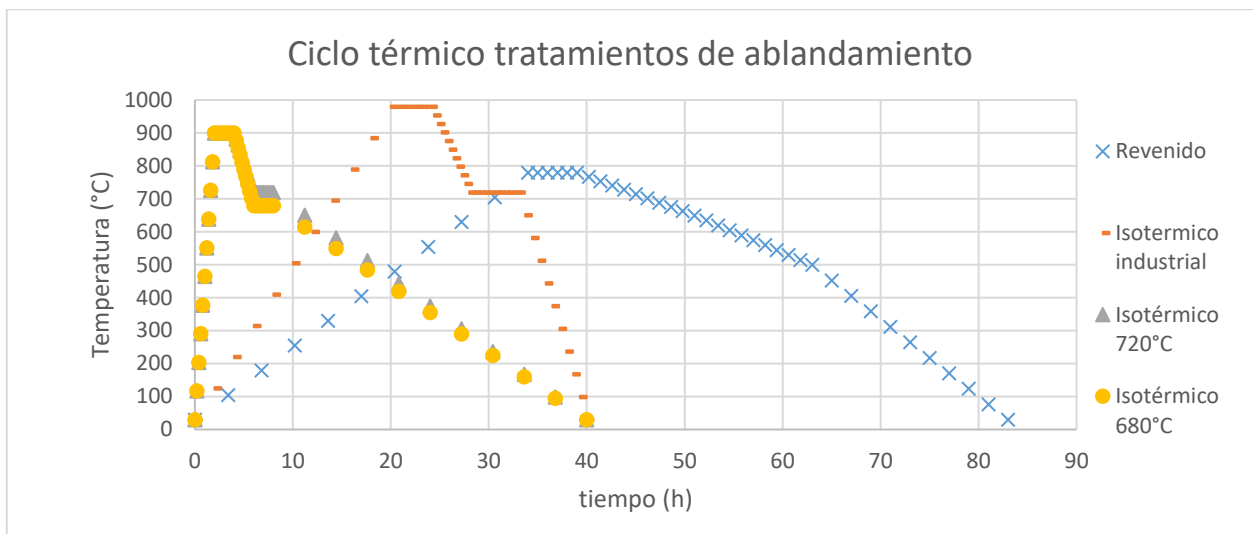


Figura 16: Distintos ciclos térmicos de ablandamiento

En la Figura 16 se comparan los ciclos térmicos de los tratamientos de ablandamiento (revenido, recocidos isotérmicos de laboratorio e industriales). Se puede apreciar con claridad cuánto tiempo se puede acortar realizando un recocido isotérmico en lugar de un revenido.

Horno giratorio

El horno giratorio pretende calentar al material, preparándolo para la perforación y la laminación de la barra. Como se mencionó anteriormente, en el horno giratorio existe la relación de compromiso entre mantener una temperatura “baja” para mantener al acero en el campo completamente austenítico y elevar la temperatura para ablandar lo más posible al material. De esta relación de compromiso, se elige utilizar una temperatura aproximada en las barras de 1250°C. Las mismas se calientan hasta esta temperatura en el tiempo que tarda el horno en dar una vuelta -casi- completa, aproximadamente una hora. Las barras no se enfrían en este punto, sino que son transportadas mediante un sistema de viga galopante hasta el perforador.

Las muestras analizadas en este trabajo son barras que fueron sometidas al calentamiento del horno giratorio, pero que se removieron del circuito antes de la perforación. Se permitió que las mismas se enfríen al aire, desde la temperatura de 1250°C.

Simulación colada continua y revenido

Se prepararon muestras adicionales a partir del material B-S-R para tratarlo térmicamente. En primera instancia, se calentó este material hasta 1200°C, de manera de austenizarlo y luego se simuló el enfriamiento al que se someten las barras durante la colada continua. Con esto, se buscó reproducir la microestructura que se obtendría en estos aceros luego de este enfriamiento, para poder caracterizar la dureza del material B-S en estado “as cast”. Una vez enfriado el material (B-S-MCC), se separaron muestras adicionales para realizarles un nuevo tratamiento térmico. El mismo consiste en revenir las muestras a una temperatura de 595°C (subcrítica) durante una hora. Con esto se buscó optimizar el tratamiento de revenido llevado a cabo en el material SCr13.

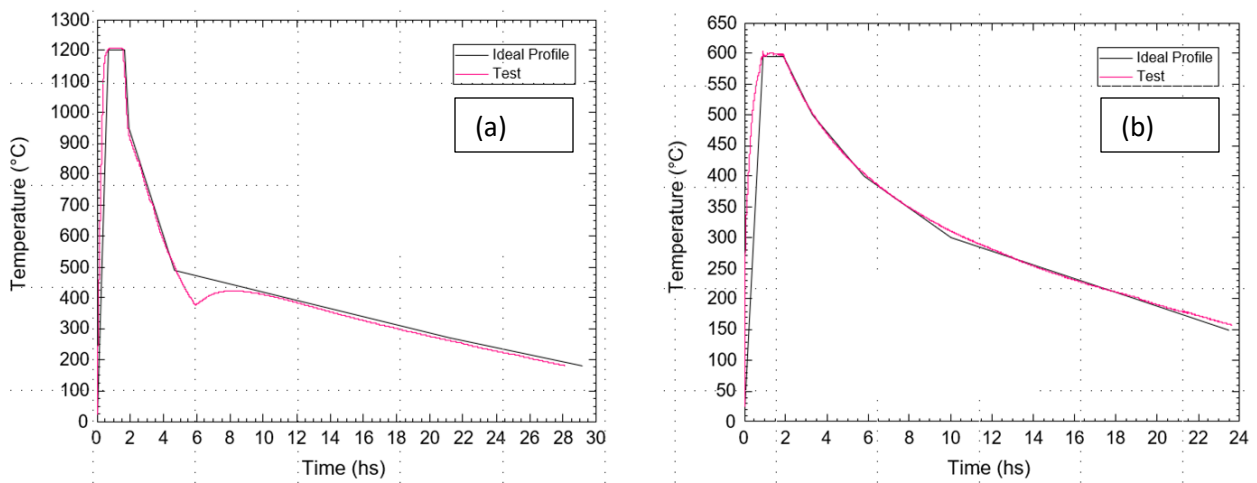


Figura 17: Ciclos térmicos aplicados a las muestras B-S-R. (a): Simulación colada continua (B-S-MCC). (b): Tratamiento subcrítico (B-S-Sub)

Tratamiento 1250°C

En los laboratorios del IAS (Instituto Argentino de Siderurgia), se realizó un ensayo en donde se calentaron muestras a 1250°C durante una hora. Los materiales analizados partieron de muestras de A-1-R, B-1-R y B-S-R. El horno de tratamientos térmicos utilizado permite inyectar un flujo constante de argón, lo cual se realizó con el objetivo de evitar la oxidación y decarburización de las muestras a alta temperatura. Se utilizó un flujo constante durante toda la etapa a alta temperatura de 10 L/min de Ar. Una vez finalizada esta etapa de calentamiento y mantenimiento a alta temperatura, se permitió que las muestras se enfríen un poco dentro del horno, aún con el mismo flujo de argón constante. Al reducirse la temperatura, se abrió la puerta del horno y se permitió que las muestras se enfríen al aire. En la Figura 18 se muestra el ciclo térmico elegido para este tratamiento.

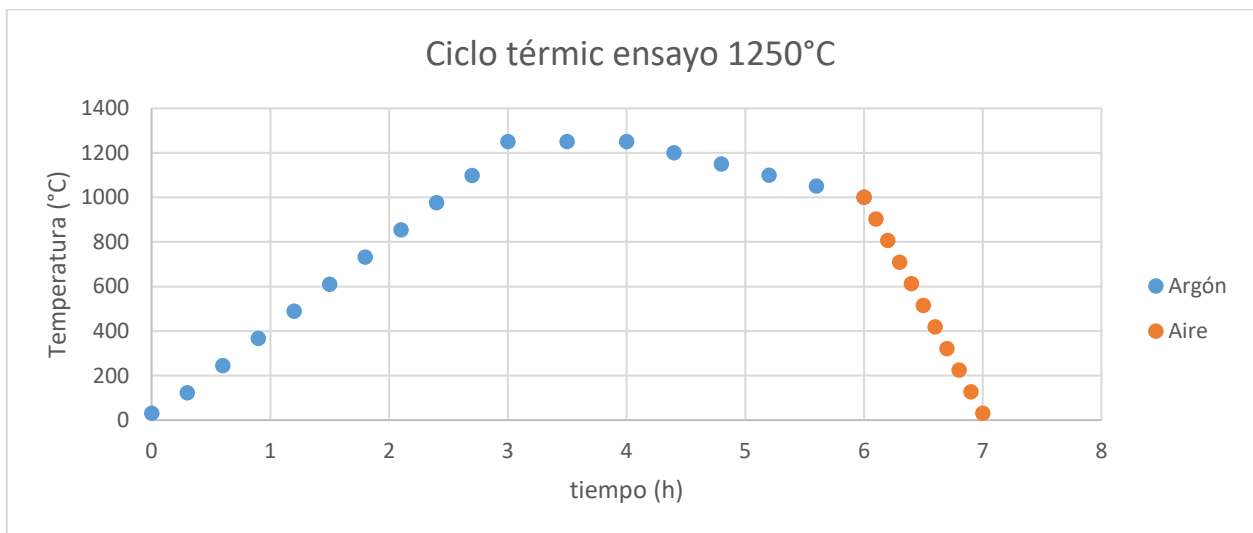


Figura 18: Ciclo térmico del ensayo a 1250°C

4.2 Dureza

Con el fin de evaluar el impacto macroscópico de los tratamientos térmicos en los diversos materiales, se les realizaron mediciones de dureza. Las mismas corresponden a dureza HV10 (Vickers, 10kgf), que se realizaron a lo largo del radio de la barra, y se presentan en las Figura 18 y Figura 19.

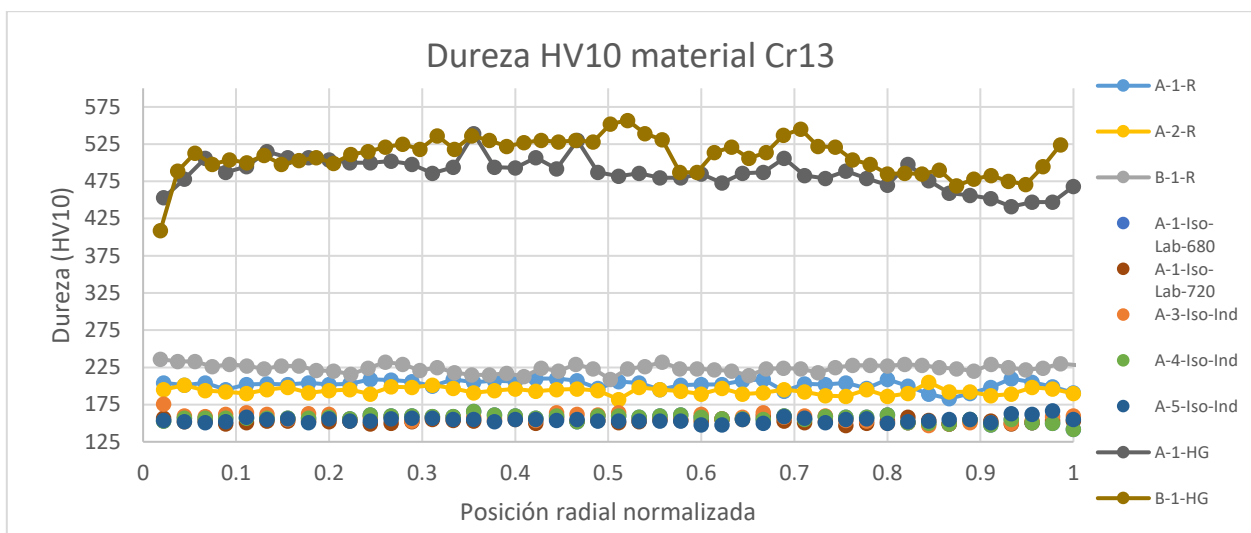


Figura 19: Durezas HV10 de la serie de materiales Cr13 para sus diversos tratamientos térmicos

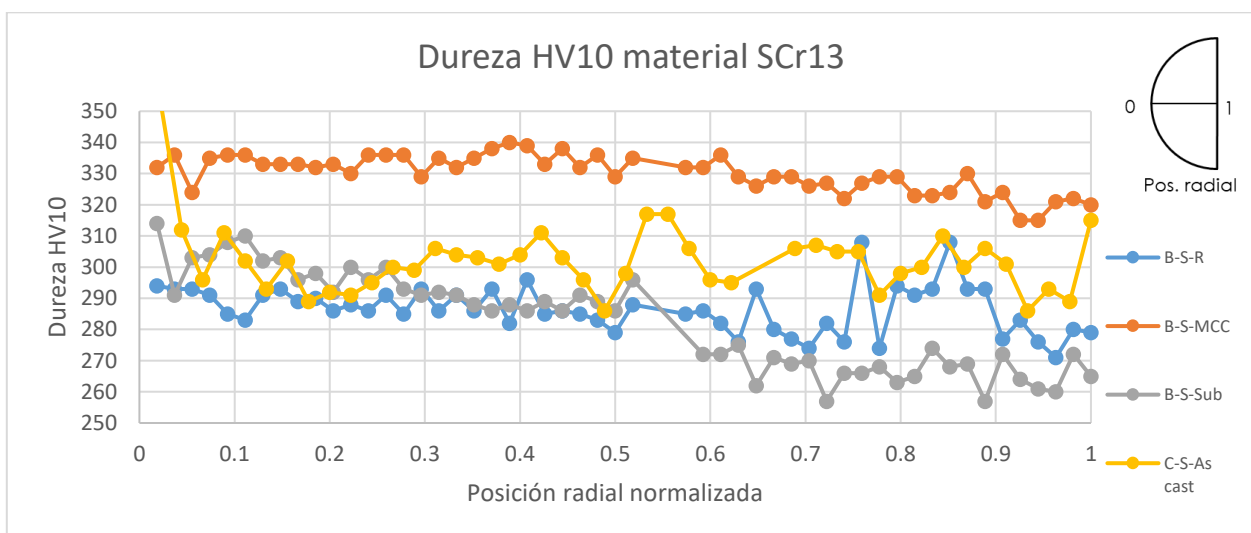


Figura 20: Durezas HV10 de la serie de materiales SCr13 para sus diversos tratamientos térmicos

Lo primero que se observa en la Figura 19 es que hay 4 bandas de dureza definidas. La más alta corresponde a las muestras calentadas en horno giratorio y templadas, con valores entre 475 y 525 HV10. Le sigue la dureza correspondiente al material forjado y revenido (B-1-R), que se encuentra en aproximadamente en 225 HV10. Luego, continúan las coladas de material revenido de la planta A, A-1-R y A-2-R, con aproximadamente 195 HV10. Esta diferencia de dureza entre el material revenido de ambas acerías es atribuible al paso adicional de forjado al que fue sometido el material de la planta B. La cuarta banda de materiales corresponde al material recocido isotérmicamente, tanto de laboratorio como industrial. Estos recocidos lograron disminuir la dureza hasta 145-165 HV, significativamente menor a lo obtenible con el tratamiento de revenido. Un resultado importante de este gráfico es que los tratamientos realizados en laboratorio a 680°C y a 720°C obtuvieron resultados similares entre sí. Esto demuestra que las combinaciones de tiempo y temperatura utilizadas son suficientes como para atravesar la nariz de transformación perlítica de la respectiva curva TTT del acero, al menos en una alta fracción, como sugería la Figura 15. Por otro lado, los tratamientos realizados en planta lograron replicar los resultados obtenidos en laboratorio, logrando reducir la dureza hasta esta misma franja. Se puede afirmar entonces que el

tratamiento de recocido isotérmico fue eficaz en disminuir la dureza del material, y es a su vez reproducible a escalas industriales, reduciendo además los tiempos de tratamiento. Por lo tanto, resulta recomendable realizar este tratamiento térmico en reemplazo del revenido.

En la Figura 20 se encuentran dos bandas de durezas entre la serie de materiales SCr13. La banda superior corresponde al material de simulación de enfriamiento de máquina de colada continua. La dureza estuvo alrededor de los 330HV, por lo que parece que el ciclo térmico logró reaustenizar al material, para luego generar martensita fresca durante el enfriamiento. La martensita obtenida presentó esos valores de dureza debido a su bajo contenido de C ($<0,03\%$ wt.). La banda inferior de durezas corresponde al material forjado y revenido, y al material recocido subcríticamente a 595°C durante 1h. Esta banda arrojó valores de dureza con cierta dispersión en los datos, entre 260 y 310 HV. El material en estado *as cast* (Muestras C-S) presentó durezas algo superiores a las medidas en las muestras B-S-R y B-S-MCC.

Las durezas medidas para los diferentes materiales dan entonces una visión general de lo que ocurre con la microestructura de estos aceros al someterlos a los diversos tratamientos térmicos. En los próximos capítulos se presentará una caracterización con mayor detalle de la microestructura y de las segundas fases presentes. Los mismos están organizados por tipo de acero y por tratamiento térmico. Los análisis que se presentarán están fundamentados en diversos procedimientos: imágenes de microscopio óptico (para caracterizar la microestructura y cuantificar la distribución de segundas fases) y electrónico, mediciones de microdureza y mediciones de EDS.

4.3 Material de bajo contenido de Ni (Cr13)

4.3.1 Revenido

4.3.1.1 Caracterización del material: Microestructura

El tratamiento térmico de revenido para un acero inoxidable martensítico pretende lograr una microestructura que sea en su completitud de martensita revenida. Sin embargo, dada la composición química de los MSS, esto es rara vez alcanzable. A continuación, se muestran micrografías detallando la microestructura típica encontrada en las muestras revenidas de la planta A.

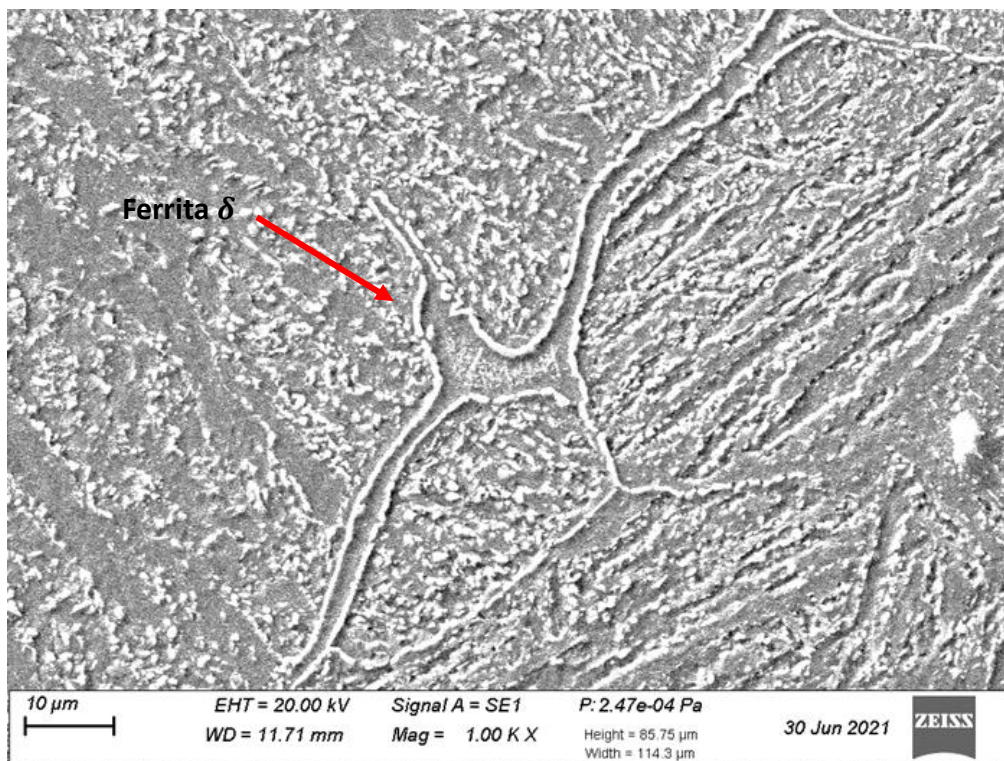


Figura 21: Micrografía SEM muestra A-R con isla de ferrita δ . Vilella.

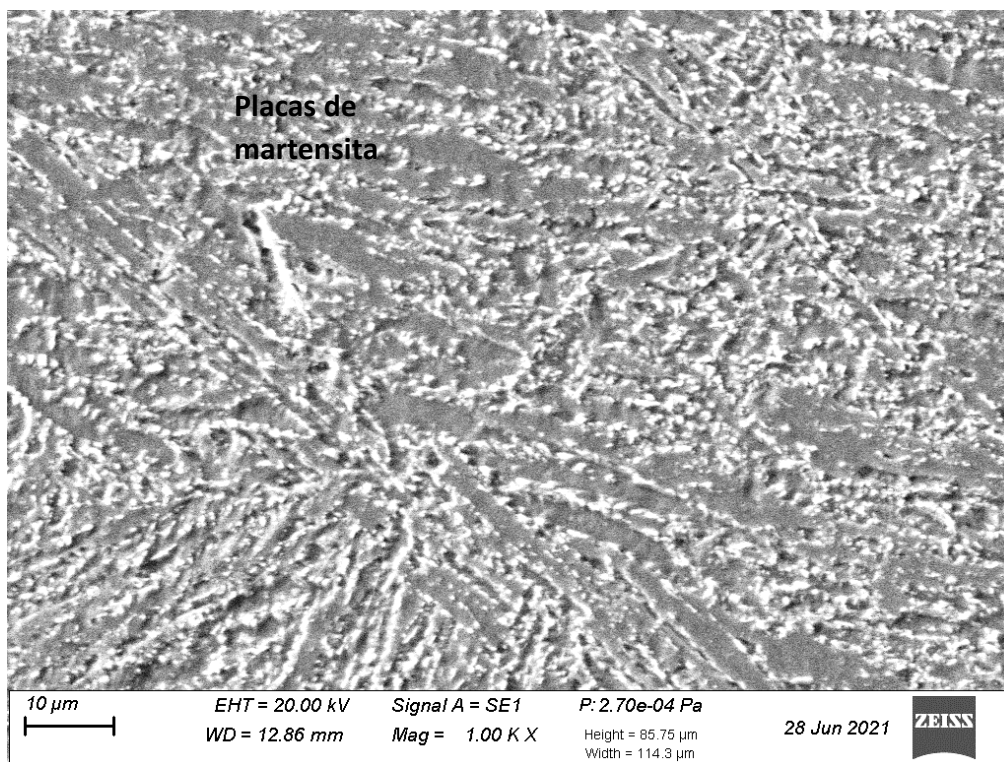


Figura 22: Micrografía SEM muestral A-R. Se detallan las placas de martensita. Vilella.

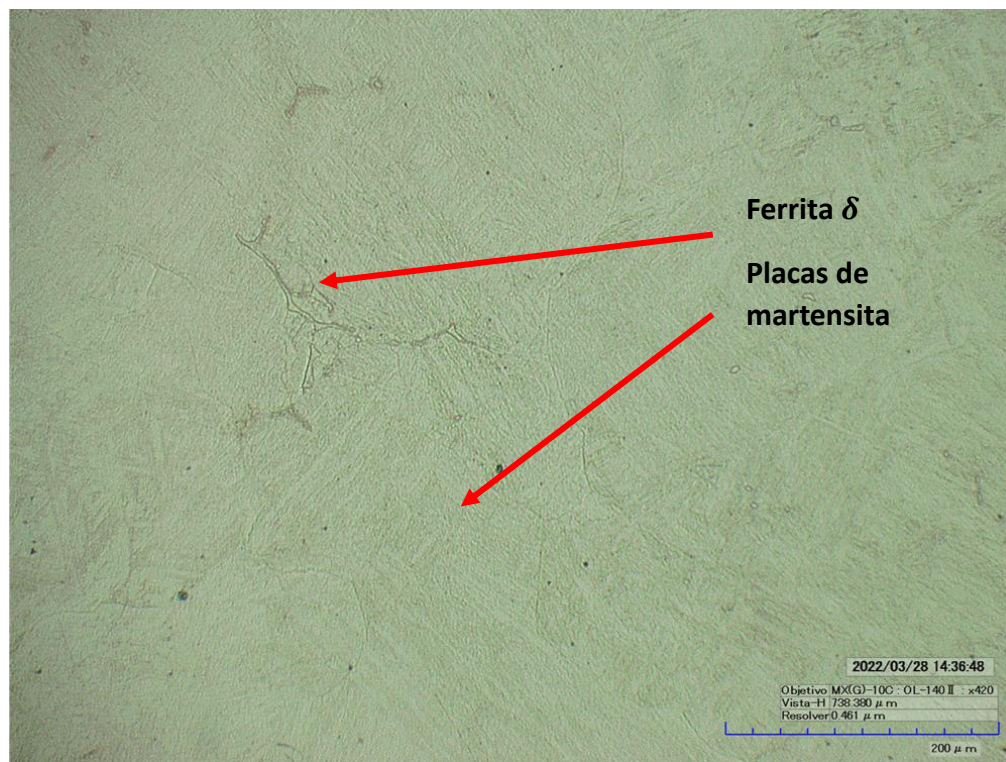


Figura 23: Micrografía microscopio óptico (MO). Microestructura muestra A-R. Vilella

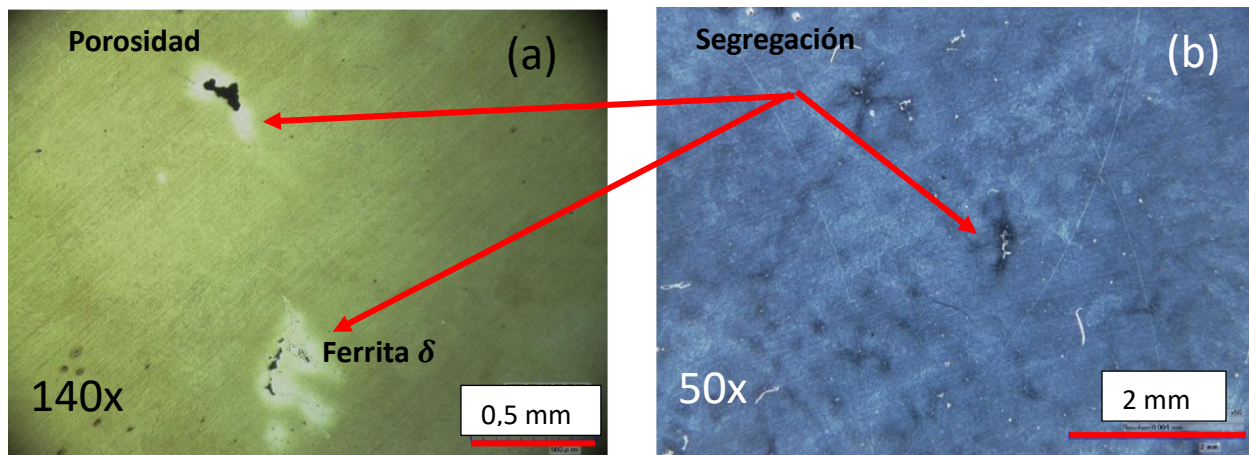


Figura 24: Micrografía MO. Microestructura muestra A-R. Oberhoffer.

En las muestras A-R se puede observar una matriz martensítica (Figura 21 a Figura 23) que por sus valores de dureza debe estar revenida (aproximadamente 200 HV10). La forma de la martensita difiere un poco de lo encontrado típicamente para esta microestructura en aceros al carbono de baja aleación atacados con Nital [25], probablemente debido a que en los MSS se encuentre cierta fracción de austenita retenida entre las placas de martensita. Es común encontrar en estos aceros austenita retenida, ya que, debido al alto contenido de elementos aleantes que poseen, sus temperaturas M_s y M_f son muy bajas, promoviendo la retención de fase γ . Al estar tan finamente distribuida es sin embargo difícil de cuantificar y caracterizar. Diversos autores lograron identificar la presencia de austenita retenida mediante microscopía electrónica

de transmisión, dilatometría o mediciones magnéticas, y encontraron que su fracción es bastante dependiente de los tratamientos térmicos que puedan ser llevados a cabo [2] [26] [27]. Además de la matriz martensítica con cierta fracción de austenita retenida, se encontraron también islas de ferrita δ esparcidas por la matriz (Figura 22). Las mismas se pueden diferenciar de la matriz por tener en la interfase una línea continua de precipitados, como se puede observar en la Figura 21. Por otro lado, el reactivo Oberhoffer se utilizó para marcar las zonas segregadas en estos aceros. Las mismas se evidencian con un color más claro cuando se observan en el microscopio óptico con campo claro (Figura 24(a)), y más oscuras cuando se utiliza campo oscuro (Figura 24 (b)). En la Figura 24 (a) se observa además de la segregación la presencia de porosidad, rodeada típicamente por una zona segregada. Esto indica que la porosidad se formó al ser la última región en solidificar, explicando también la presencia de segregación en sus alrededores. La ferrita δ se encontró siempre dentro de las zonas segregadas, fortaleciendo la hipótesis de que esta se forma solamente cuando hay desviaciones de la composición química nominal. Sin embargo, no en todas las zonas segregadas se encontró presencia de ferrita δ .

En las muestras de la planta B, forjadas y luego revenidas, se encontró una microestructura muy similar, como se muestra en la Figura 25: una matriz martensítica con cierta fracción de austenita retenida entre las placas, e islas de ferrita δ esparcidas en esta matriz.



Figura 25: Micrografía MO. Microestructura muestra B-1-R. Vilella

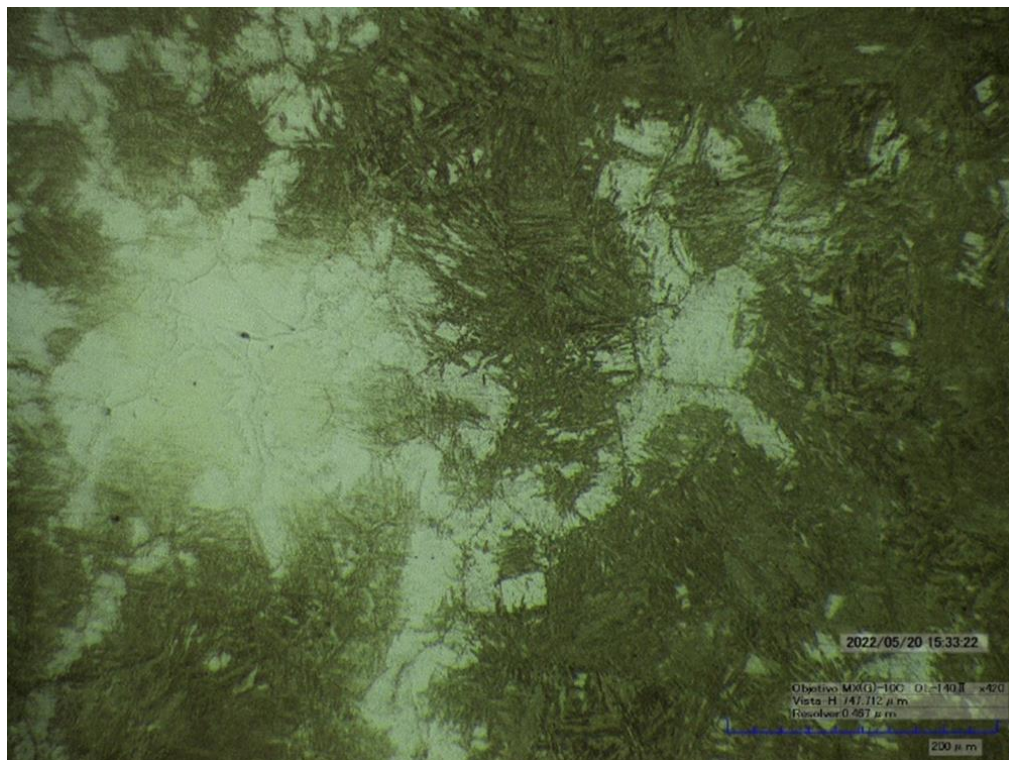


Figura 26: Micrografía MO. Microestructura muestra B-1-R. Oberhoffer

En la Figura 26 se puede observar una diferencia que se encontró en el material B-1-R con respecto al material A-R, y es que se hallaron zonas segregadas de mayor espesor. Nuevamente, la ferrita δ apareció dentro de las zonas segregadas, aunque no todas estas zonas presentaron ferrita. La porosidad de estas muestras se encontró bastante reducida por el efecto del forjado, al punto que el poro central de la barra se encontró cerrado por completo; sólo se encontraron fisuras alargadas en la zona central de la barra.

4.3.1.2 Caracterización de segundas fases: Microdureza

Con el fin de confirmar la presencia de ferrita δ , se realizaron mediciones de microdureza dentro y fuera de las islas, de manera de contrastar los resultados. Si bien existió una diferencia, esta fue poco marcada, dada la poca dureza encontrada en la matriz por efecto del revenido. Debido al espesor de las islas de ferrita δ , las improntas debieron realizarse con una carga de 10g.

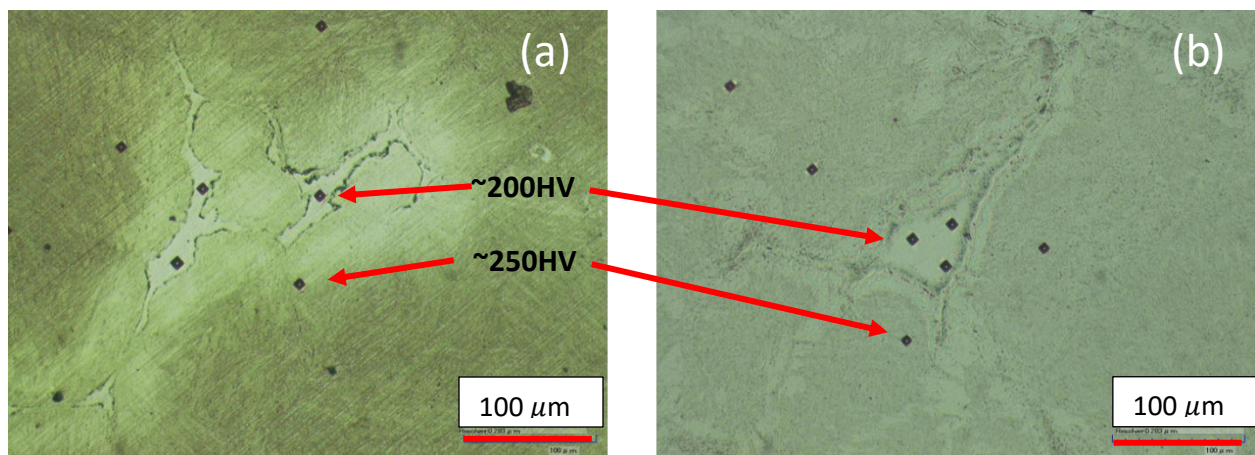


Figura 27: Micrografía MO. Mediciones de microdureza. (a): A-R. (b): B-1-R. Vilella. 700x.

En la Figura 27 se muestran las mediciones de microdureza realizadas a las muestras A-R y B-1-R. Comparativamente, se halla que las islas de ferrita δ poseen una dureza ligeramente menor a la medida en la matriz. Estas mediciones confirman entonces que la ferrita δ es una fase más blanda que la martensita revenida.

4.3.1.3 Caracterización de segundas fases: EDS

Por otro lado, se caracterizaron las islas de ferrita δ de las muestras Cr13 revenidas con EDS. A continuación, se muestran los resultados de barridos lineales y mapeos. Los barridos lineales representan la fracción en peso de elementos analizados sobre la línea de medición. En la Figura 28 se observa que dentro de la isla de ferrita δ hay un leve incremento en la composición de Cr. Es notable también la presencia de picos de Cr en la interfase, probablemente atribuibles a la precipitación continua de carburos ricos en este elemento. En el mapeo (Figura 29 (b)) se puede ver mejor este aumento del contenido de Cr dentro de la isla de ferrita δ , y la alta concentración de este elemento en la interfase. Además, se observa un gradiente de Cr hacia el exterior de la isla, similar a la zona segregada vista con el reactivo Oberhoffer (comparar con lo que se observa en la Figura 24 (a)). Este aumento de Cr dentro de las islas de ferrita δ respecto de la matriz martensítica era esperado al ser la ferrita una fase que se enriquece en elementos alfégenos, mientras que la matriz (austenítica a alta temperatura y luego martensítica) no lo hace.

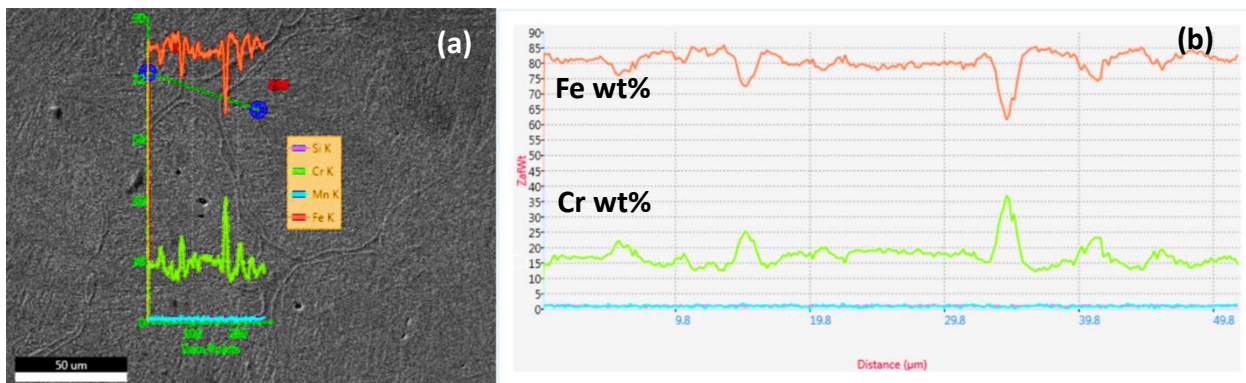


Figura 28: Micrografía SEM. Barrido lineal isla ferrita δ . Muestra A-R

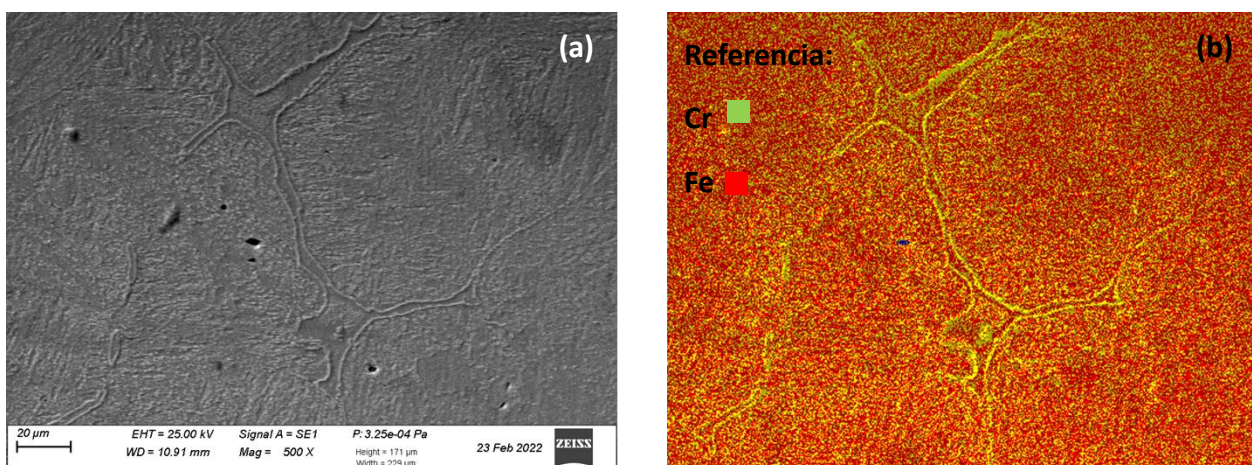


Figura 29: Micrografía SEM. Mapeo isla ferrita δ . Muestra A-R

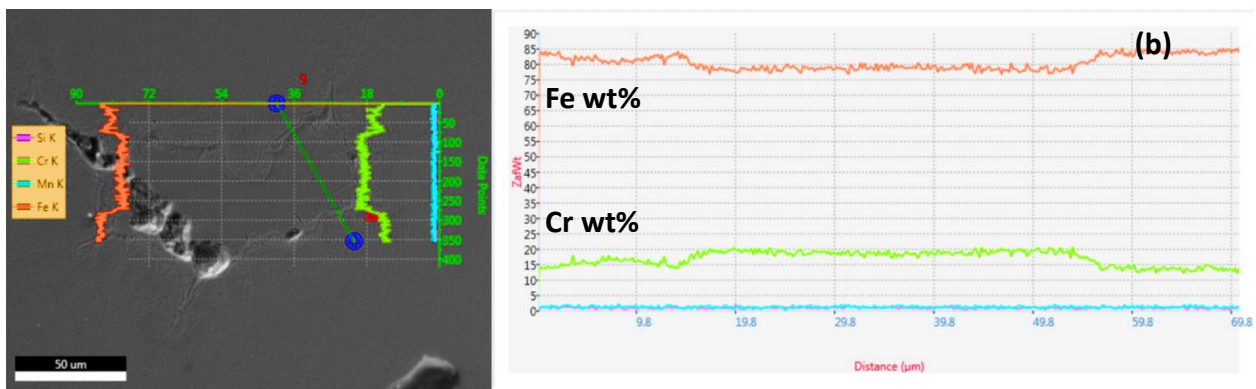


Figura 30: Micrografía SEM. Barrido lineal isla ferrita δ . Muestra B-1-R

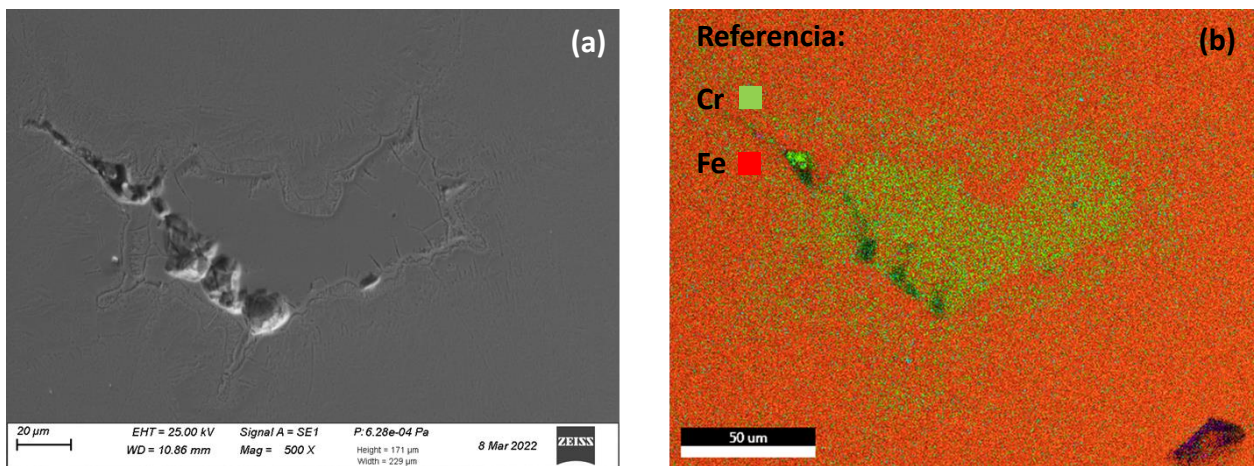


Figura 31: Micrografía SEM. Mapeo isla ferrita δ . Muestra B-1-R

En las muestras B-1-R (Figura 30 y Figura 31), se observa claramente como el Cr se concentra dentro de la isla de ferrita δ , tanto en el mapeo como en el barrido lineal. Además, se puede ver un cierto gradiente de Cr saliendo de la isla ferrítica hacia la matriz. En este caso no se encontró una precipitación de fases ricas en Cr en el borde de grano.

4.3.1.4 Caracterización de segundas fases: Distribución radial de ferrita δ

A continuación, se presentan los resultados de medición de fracción de ferrita δ en función del radio de la barra, para el material revenido de la planta A.

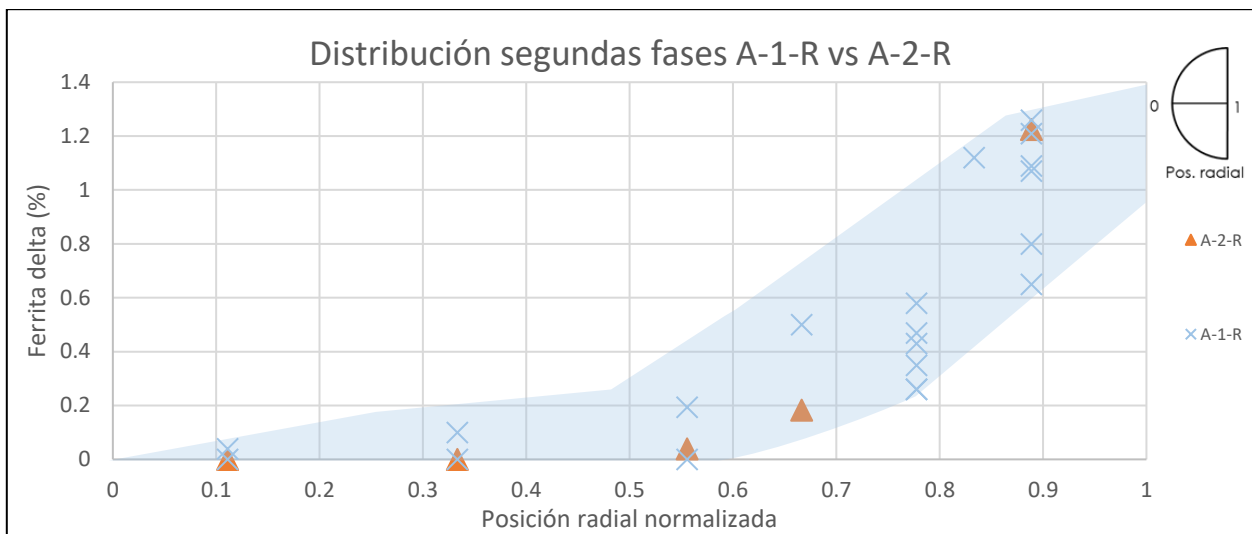


Figura 32: Distribución radial de ferrita δ . Muestra A-R

En la Figura 32 se observa un máximo en la sección central de la barra, y a medida que se analizan zonas más externas, hay una tendencia de disminución en la fracción de ferrita δ ; los valores medidos varían entre 0% y 1,3%. Los resultados de ambas coladas (A-1-R y A-2-R) fueron coincidentes. Las islas aparecen aisladas en la matriz, es decir, no forman un continuo ni dentro de los granos, ni en sus bordes. Tampoco se observa un crecimiento desde el borde hacia el interior del grano (

Figura 23 a Figura 24). Durante la medición, fue recurrente encontrar muchos campos de medición con un contenido nulo de ferrita, seguidos de una región donde esta fracción podía llegar hasta el 10% de la imagen, dando cuenta de lo esporádico de su presencia.

Dado que ambas coladas de la planta A en estado revenido arrojaron resultados similares en la distribución de ferrita, a partir de ahora se presentarán los datos de las mismas resumidos como material revenido de la planta A (A-R). Para continuar el análisis, se tomará como referencia de material Cr13 a las muestras A-R para comparar el efecto de los diversos tratamientos térmicos sobre los materiales.

A continuación, se compara el material revenido de la planta A con el de la planta B (Figura 33). El material de esta última planta fue forjado para obtener la sección redonda de la barra a partir de una rectangular, y luego revenido. Por lo tanto, su historia termomecánica es diferente, y es esperable obtener alguna variación en los resultados.

En primer lugar, en el material de la planta B no se observa un máximo en la zona central de la barra, sino que este se halla ligeramente corrido. Esto puede deberse al efecto de forjado, que puede haber movido el centro geométrico de la barra recién colada de lugar. De hecho, las muestras de la planta B no presentan un poro central abierto en ningún caso, mientras que el material de planta A sí lo hace. Por otra parte, la máxima fracción de ferrita encontrada en las muestras B-1-R no supera el 0,6%, un valor menor que el medido en el material de la planta A. En las zonas más externas de la barra, pasando el máximo de ferrita δ , tanto el material de las muestras A-R como el B-1-R parecen comportarse de manera bastante similar, es decir, presentan una fracción prácticamente nula de esta fase.

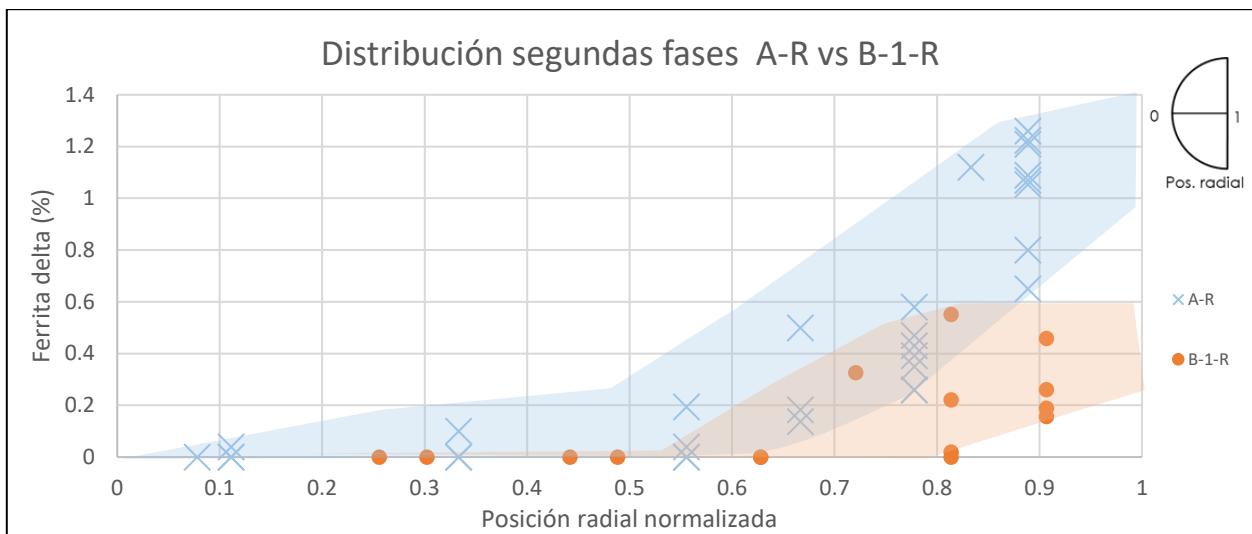


Figura 33: Distribución radial de ferrita δ . Muestras A-R vs B-1-R

4.3.2 Material recocido isotérmicamente

En esta sección se presentarán primero los resultados obtenidos en las muestras tratadas en laboratorio, ya que a partir de estos resultados fue que se optimizó este tratamiento térmico en planta.

4.3.2.a Recocidos realizados en laboratorio:

4.3.2.a.1 Caracterización del material: Microestructura

Las muestras tratadas en laboratorio fueron recocidas isotérmicamente a dos temperaturas diferentes luego del austenizado: 680°C y 720°C. Esto se realizó con el objetivo de determinar la temperatura óptima de tratamiento, es decir, a la cual comience más rápidamente la transformación perlítica del material. Según lo observado en ambas muestras, el tiempo de tratamiento fue lo suficientemente largo en ambos casos como para que las muestras presenten una microestructura perlítica. Por lo tanto, tanto en la muestra A-Iso-Lab-680 como en la A-Iso-Lab-720 se encuentran microestructuras similares.

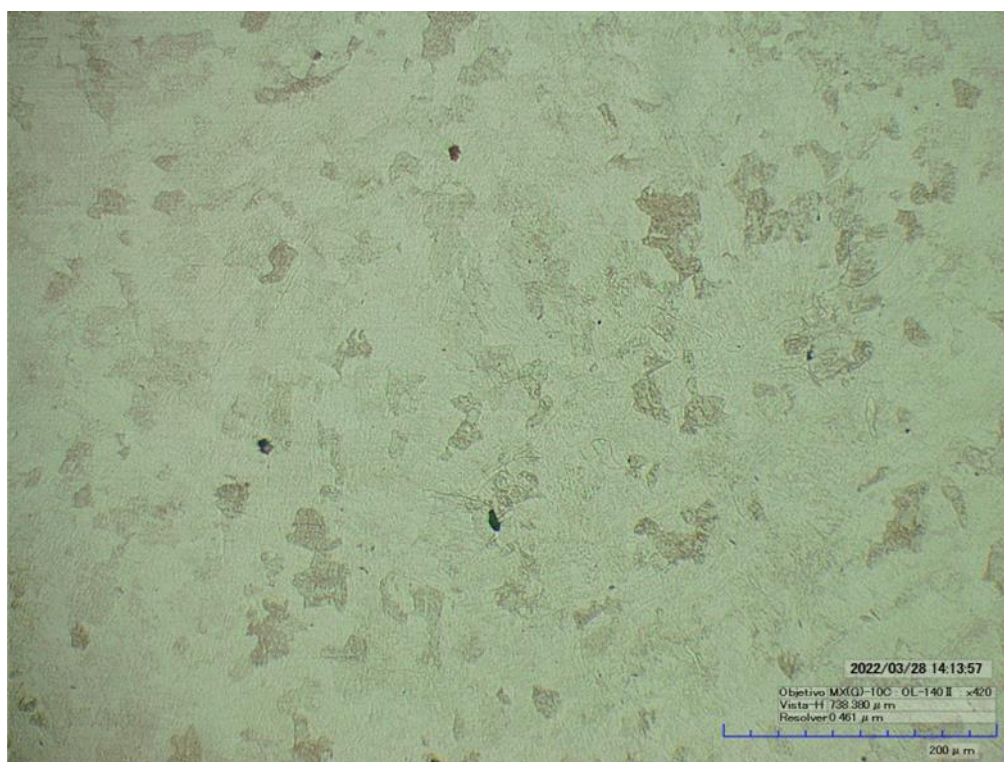


Figura 34: Micrografía MO. Microestructura muestra A-1-Iso-Lab-680. Vilella

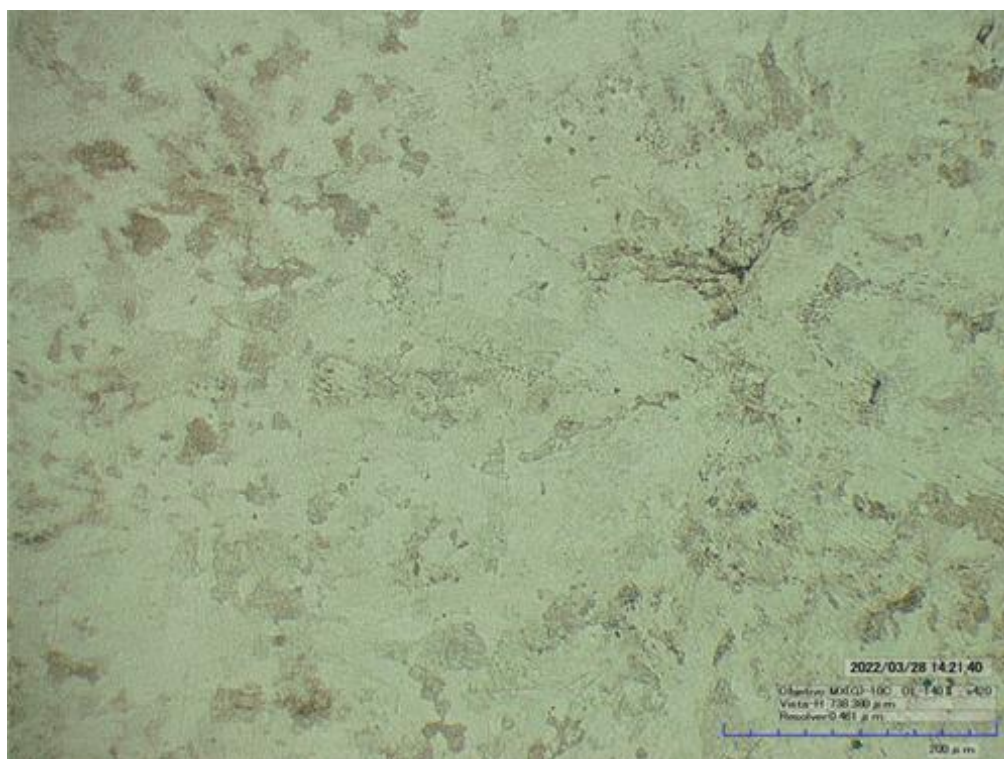


Figura 35: Micrografía MO. Microestructura muestra A-1-Iso-Lab-720. Vilella.

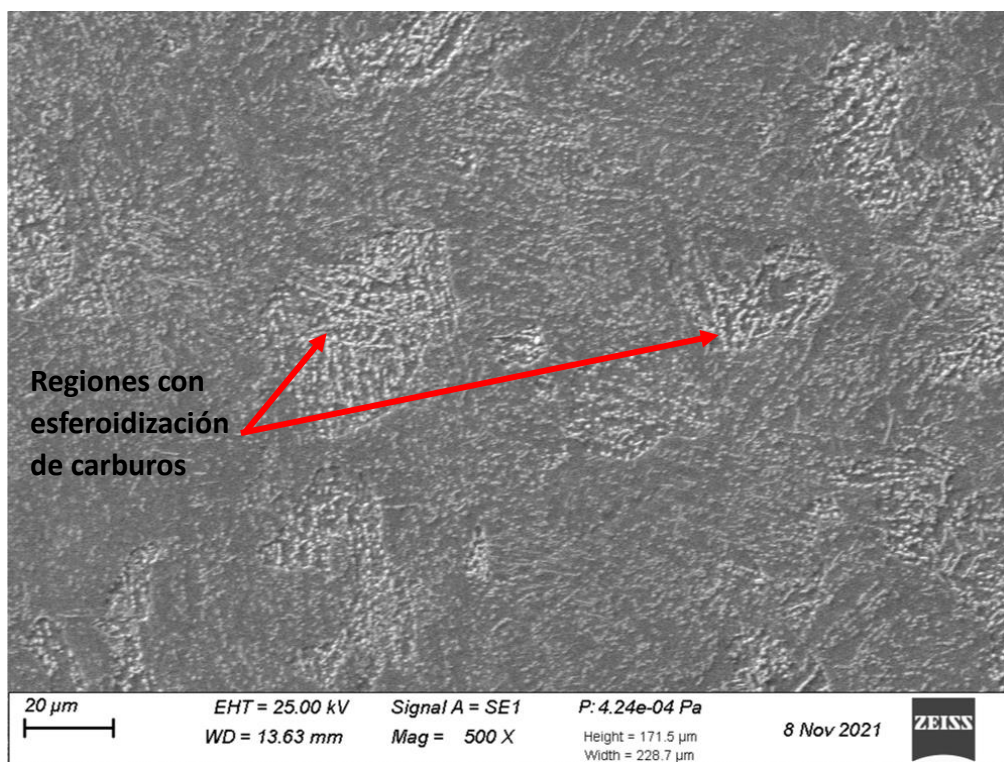


Figura 36: Micrografía SEM. Microestructura muestra A-1-Iso-Lab-680. Regiones perlíticas con esferoidización de carburos. Vilella.

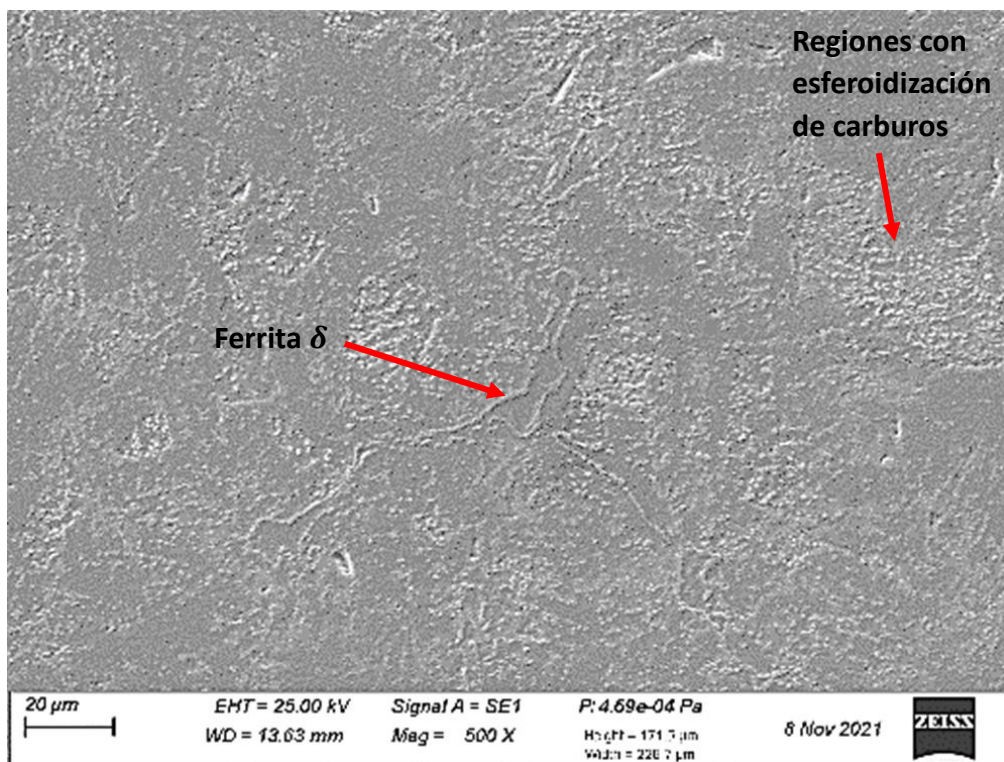


Figura 37: Micrografía SEM. Microestructura muestra A-1-Iso-Lab-720. Isla de ferrita δ , junto a regiones perlíticas con esferoidización de carburos. Vilella

En las Figura 36 y Figura 37 se observa con mayor claridad la microestructura perlítica presente en estos tratamientos térmicos. Además, se puede ver cómo hubo un alto grado de esferoidización de los carburos dentro de las colonias perlíticas. En la Figura 37 se puede observar además una isla de ferrita δ delimitada por precipitados en la interfase.

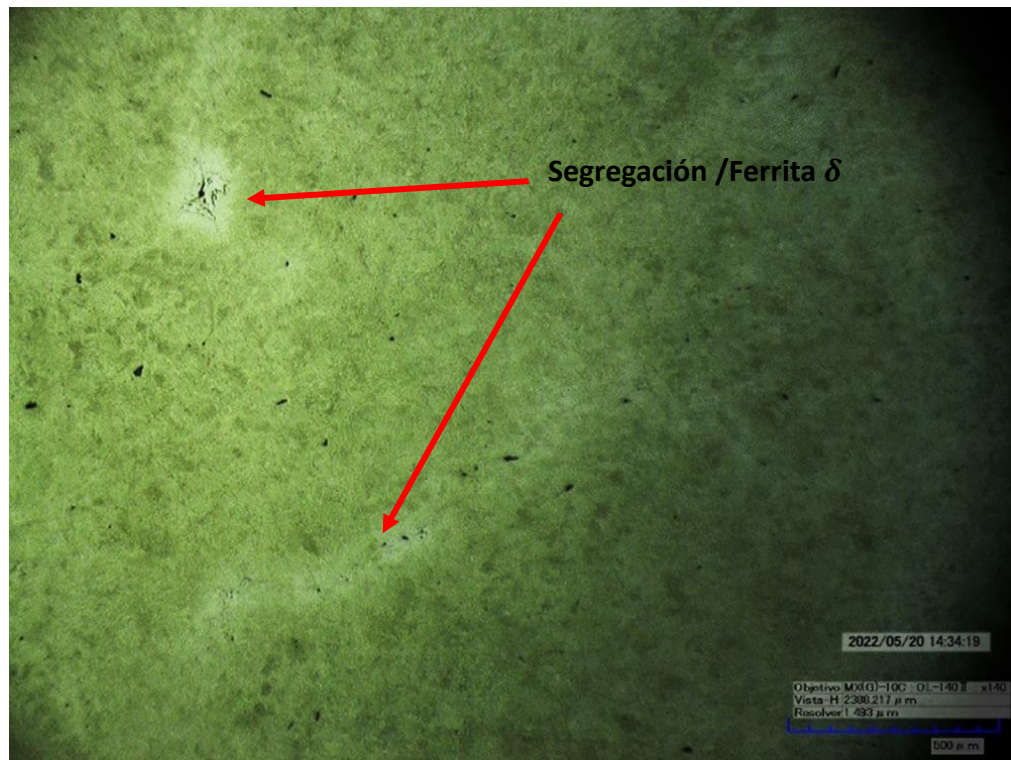


Figura 38: Micrografía MO. Islas de ferrita δ presentes dentro de zonas segregadas. Muestra A-1-Iso-Lab-680. Oberhoffer.

En la Figura 38 se muestra que este tratamiento térmico no logró homogeneizar la segregación presente en el material, encontrándose además islas de ferrita δ dentro de las zonas segregadas. La caracterización de las islas con reactivo Vilella se vuelve más dificultosa en el material recocido isotérmicamente, ya que la microestructura perlítica logra “camuflar” estas islas de ferrita δ . Sin embargo, el reactivo Oberhoffer es útil para encontrarlas, ya que marca claramente la segregación, lugar donde se hallan estas islas.

4.3.2.a.2 Caracterización de segundas fases: Microdureza

La microdureza medida tanto en la matriz como en la ferrita δ arrojó valores similares, rondando los 200 HV (Figura 39). Los resultados se encuentran dentro de lo esperado: el tratamiento de recocido isotérmico logró disminuir la dureza de la matriz. Las indentaciones se realizaron con una carga de 10 g, debido al tamaño de las islas. Por esta razón, no es posible distinguir segunda fase de matriz con el material en este estado metalúrgico mediante mediciones de microdureza; se debe recurrir a otros métodos de identificación.

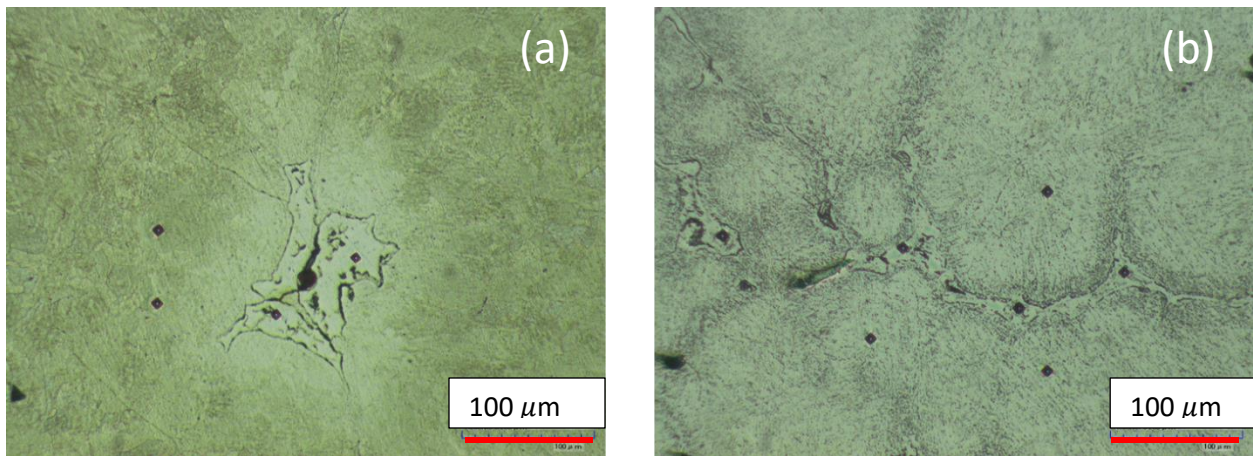


Figura 39: Micrografía MO. Mediciones de microdureza. (a): A-Iso-Lab-680. (b): A-Iso-Lab-720. 700x

4.3.2.a.3 Caracterización de segundas fases: Distribución radial de ferrita δ

En cuanto al contenido de ferrita δ , los tratamientos de laboratorio a ambas temperaturas presentan una tendencia similar, que es la de reducir el contenido de esta fase en la zona central de la barra, como se observa en la Figura 40. En las zonas externas esta tendencia no se encuentra marcada tan claramente, ya que las fracciones medidas tanto en las muestras revenidas como en las recocidas isotérmicamente son prácticamente nulas. En particular, el tratamiento a 720°C resultó ligeramente más efectivo en la reducción de la fracción máxima de ferrita encontrada, hallándose un 0,35% como máximo.

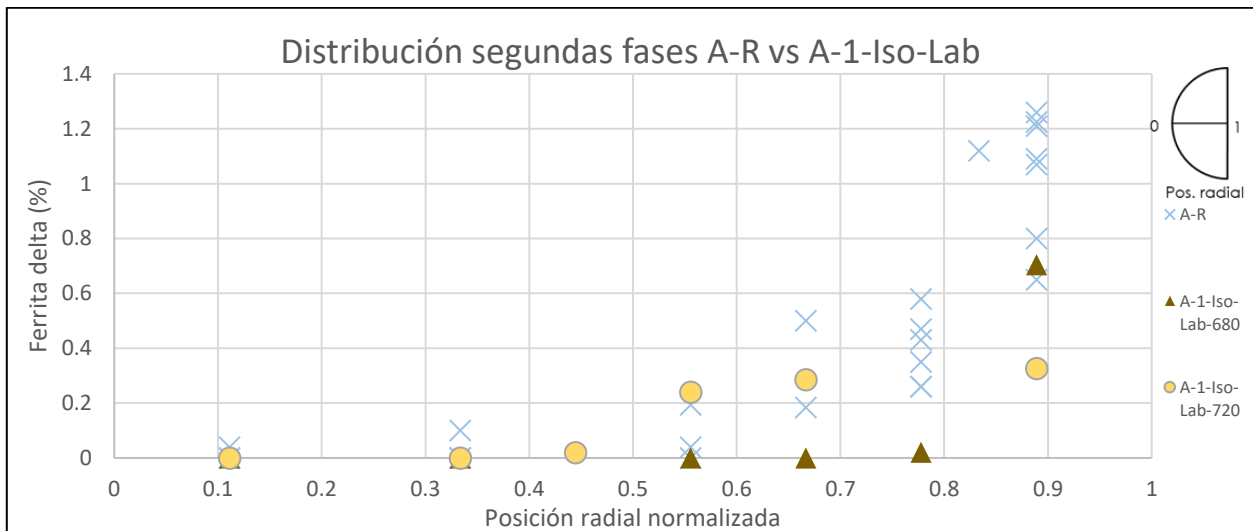


Figura 40: Distribución radial de ferrita δ . Material A-R vs A-1-Iso-Lab

Por otro lado, en el material tratado a 680°C la fracción de ferrita δ no fue nula únicamente en el centro de la barra, tendencia que no se observa en el material tratado a 720°C, donde se observa una cierta fracción de ferrita δ hasta aproximadamente la mitad del radio. Sin embargo, que el material tratado a 720°C reduzca en mayor medida la fracción de ferrita δ que aquél tratado a 680°C puede bien deberse al plano metalográfico examinado y a la dispersión de valores, y no a una diferencia real en el efecto del tratamiento.

4.3.2.b Recocidos realizados industrialmente:

4.3.2.b.1 Caracterización del material: Microestructura

Los recocidos isotérmicos de planta generaron un efecto similar a los de laboratorio en cuanto a la microestructura y dureza. Se puede apreciar la microestructura hallada en estas muestras, correspondiente también a una matriz perlítica con ciertas regiones de carburos esferoidizados en la Figura 41. También pueden encontrarse regiones segregadas con islas de ferrita δ dentro, en la Figura 43.

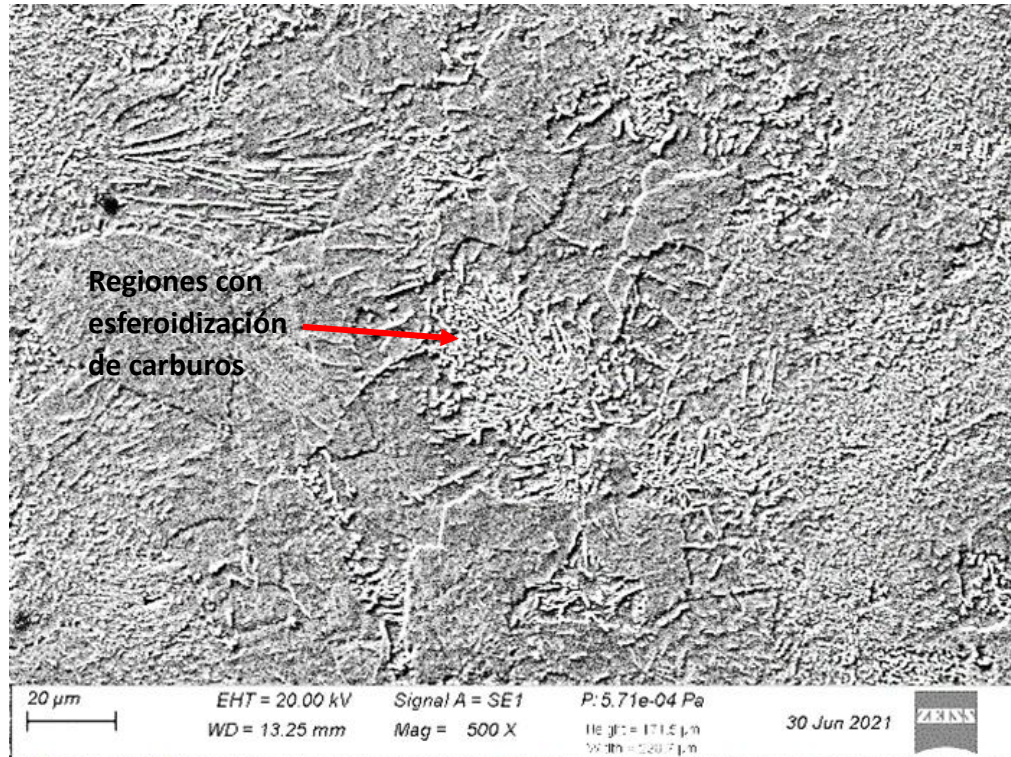


Figura 41: Micrografía SEM. Microestructura muestra A-3-Iso-Ind. Regiones con esferoidización de carburos. Vilella.

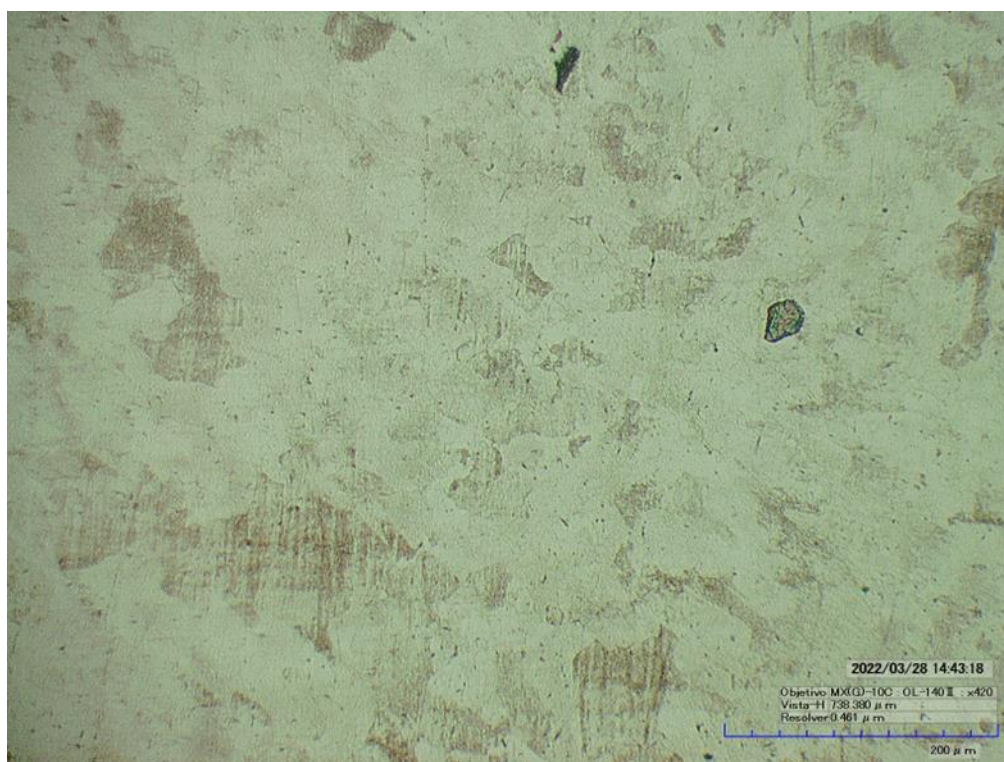


Figura 42: Micrografía MO. Microestructura muestra A-4-Iso-Ind. Vilella.

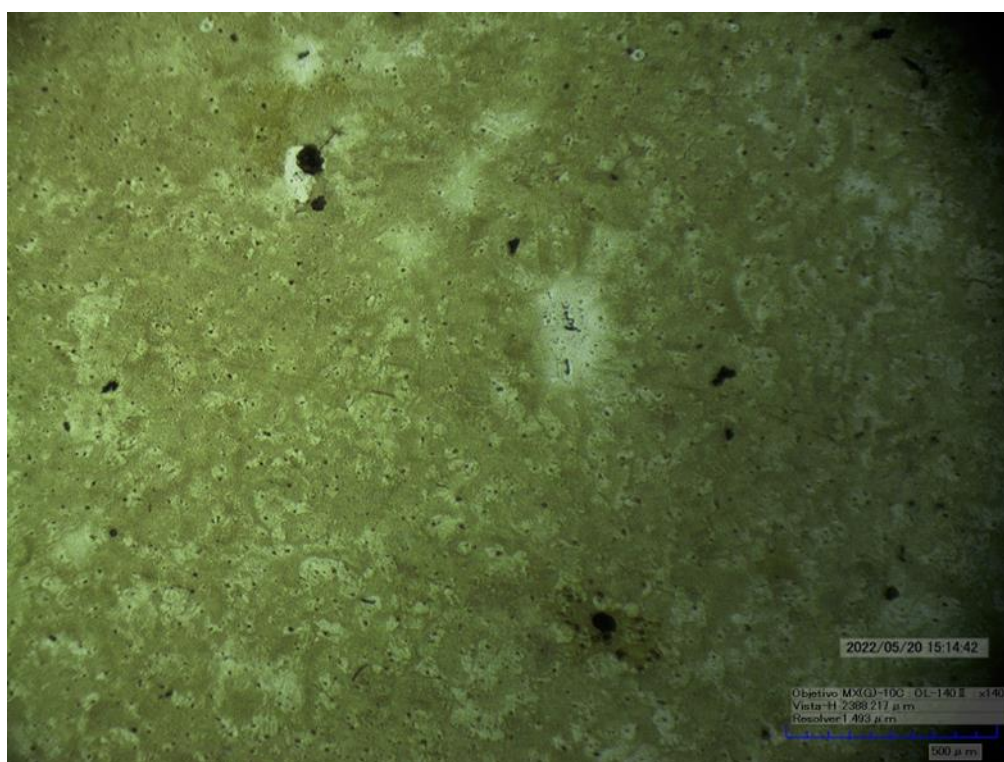


Figura 43: Micrografía MO. Zonas segregadas e islas de ferrita δ . Muestra A-4-Iso-Ind. Oberhoffer.

En la muestra A-4-Iso-Ind se encontró una pequeña región, donde la microestructura no se corresponde con lo descrito anteriormente. La Figura 44 presenta una micrografía donde la microestructura observada no se corresponde con lo deseado en estas muestras.

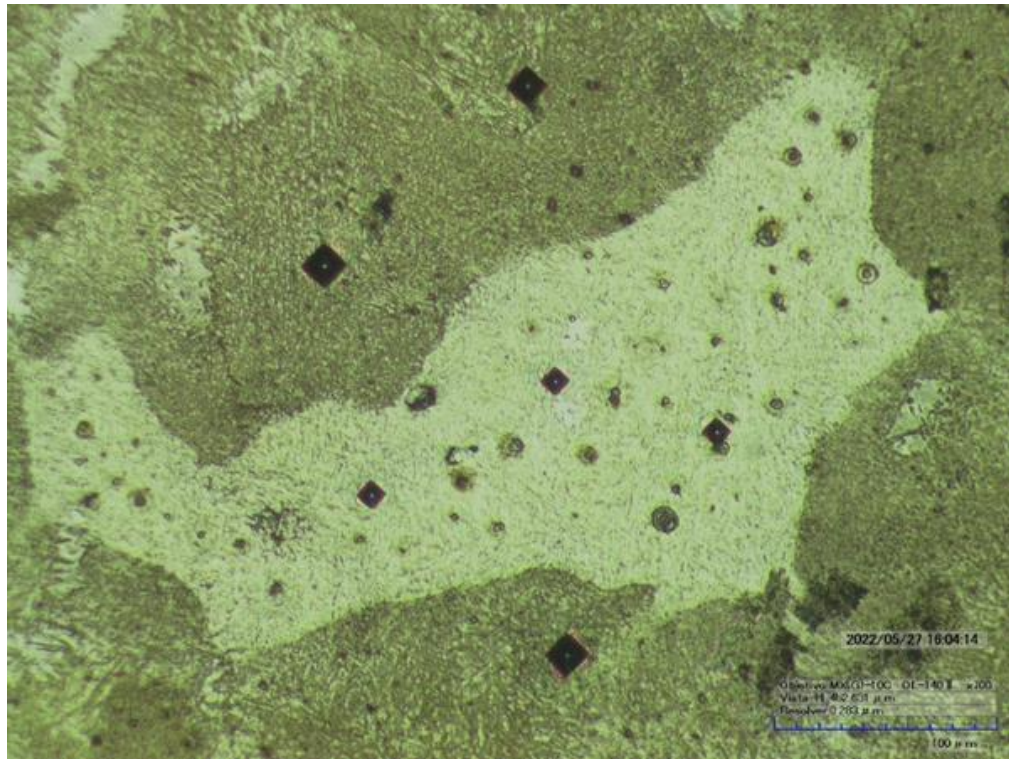


Figura 44: Micrografía MO. Región de muestra A-4-Iso-Ind con una microestructura diferente a la típicamente observada. Oberhoffer.

En un principio se pensó que podía ser una región segregada, ya que el reactivo Oberhoffer la revelaba con un color más claro, así que se procedió a realizar indentaciones de microdureza para confirmarlo. Los resultados fueron contundentes, y se pueden observar en la Figura 44. Esta zona que se atacó diferente al resto de la matriz presentó una dureza mucho más elevada, de más de 550HV (medidos con 10gf), mientras que la matriz presentó durezas de alrededor de 200HV. La conclusión es entonces que se trata de una región de martensita fresca. La misma proviene del austenizado que no logró transformar a perlita durante el mantenimiento subcrítico y, al enfriarse rápidamente transformó a martensita fresca. Esta microestructura entonces muestra que el tiempo de tratamiento realizado en la industria puede estar en el límite del necesario de transformación y que, pequeñas variaciones en los parámetros del proceso pueden resultar en una microestructura indeseada. Si bien sólo se encontró esta pequeña región de martensita fresca que no afectó a la dureza macroscópica del material (medida en HV10), es necesario evitar la formación de estas zonas, ya que diferencias tan marcadas en dureza dentro de la microestructura pueden inducir a la generación de defectos durante los procesos de conformado [20].

4.3.2.b.2 Caracterización de segundas fases: Microdureza

Las comparaciones de microdureza entre la matriz y la ferrita δ arrojaron los mismos resultados encontrados en las muestras tratadas isotérmicamente en laboratorio.

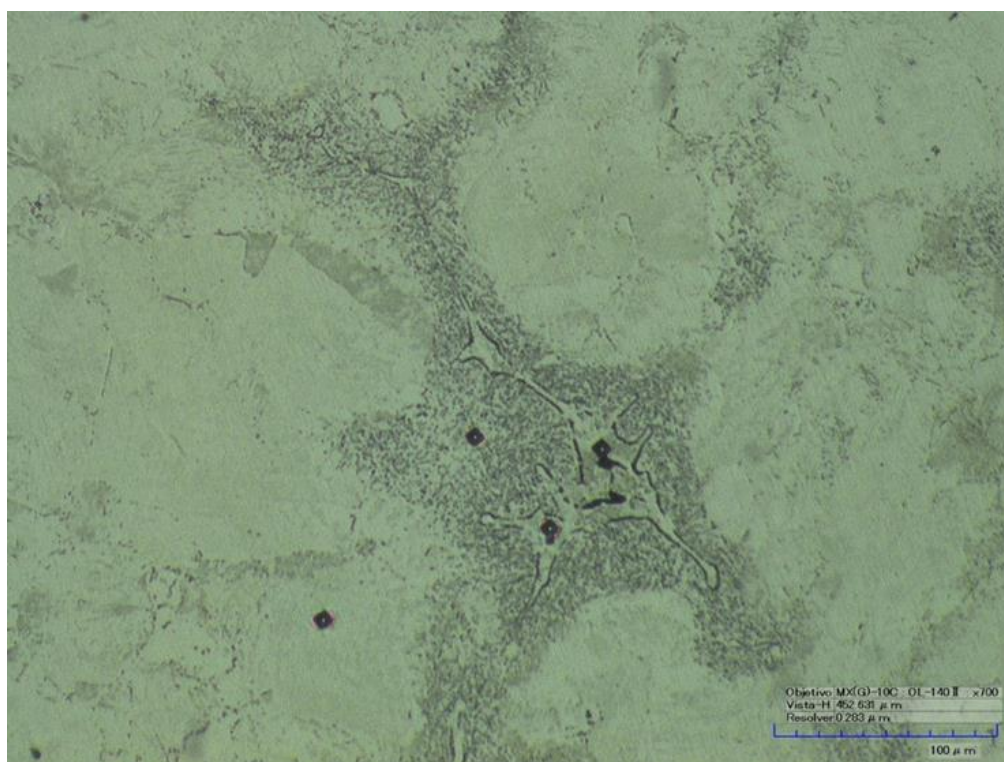


Figura 45: Micrografía MO. Medición de microdureza. Muestra A-5-Iso-Ind.

En la Figura 45 se muestra una micrografía realizada a una muestra tratada con un recocido isotérmico realizado industrialmente con indentaciones de 10 g de carga. Las mediciones tanto en la matriz como la isla de ferrita δ de microdureza resultaron similares, por lo que se confirma lo observado para las muestras de recocido isotérmico de laboratorio en Figura 39: ambas fases poseen durezas similares en este estado metalúrgico.

4.3.2.b.3 Caracterización de segundas fases: Distribución radial de ferrita δ

En cuanto a la fracción de ferrita δ hallada, la tendencia entre las diversas coladas de las muestras recocidas isotérmicamente (A-3, A-4 y A-5), es similar (Figura 46). En promedio, la máxima fracción de ferrita δ es del 0,4%, un contenido significativamente menor al máximo hallado en las muestras revenidas. La máxima fracción de ferrita δ del material A-Iso-Ind se encuentra también en la sección central de la barra.

Hacia las zonas más externas se encuentra una disminución en la fracción de esta segunda fase, volviéndose coincidente la tendencia con lo observado en el material A-R.

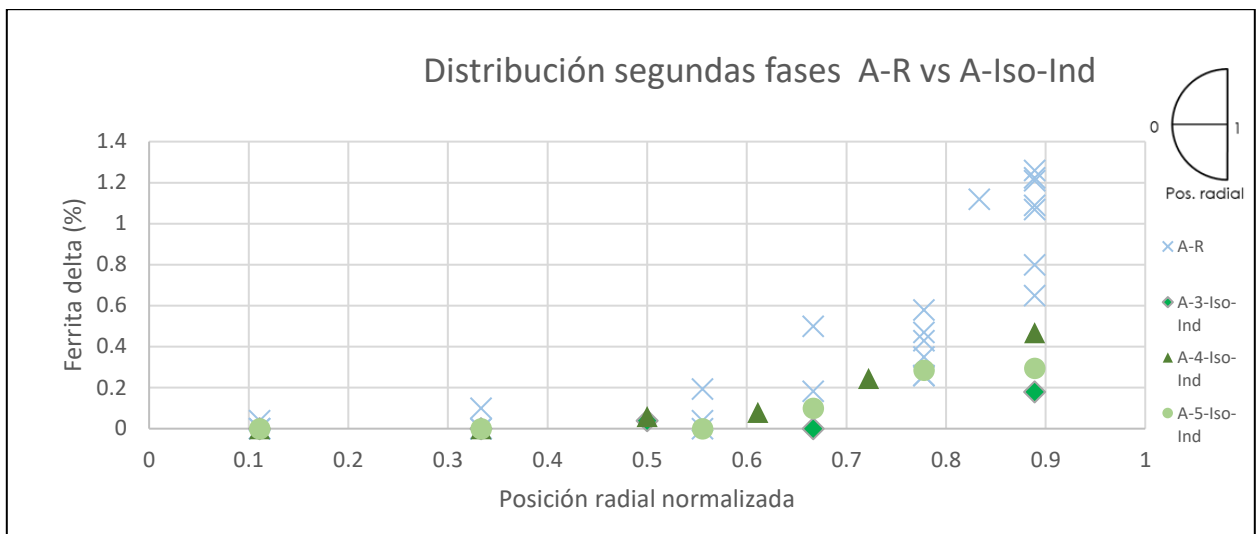


Figura 46: Distribución radial de ferrita δ . Muestras A-R vs A-Iso-Ind.

Para finalizar esta sección, en la Figura 47 se resumen las tendencias observadas para todas las muestras tratadas isotérmicamente, tanto de laboratorio como industrialmente, frente a las muestras revenidas.

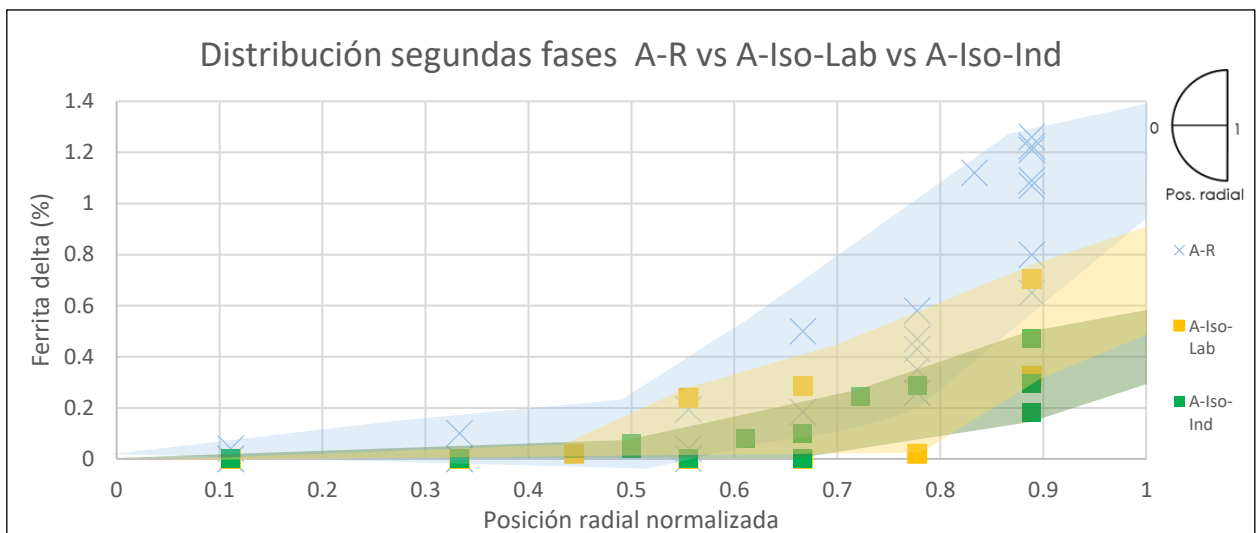


Figura 47: Distribución radial de ferrita δ . Muestras A-R vs Recocidos isotérmicos de laboratorio e industriales

Se observa que los recocidos isotérmicos reducen el contenido de ferrita δ en el centro de las barras con respecto al estado revenido, pasando de una fracción de área máxima de 1,3% a una menor a 0,7%. Este efecto fue inesperado, ya que las temperaturas y tiempos del tratamiento (tanto el austenizado como el mantenimiento subcrítico) no debieran ser suficientes como para disolver a la ferrita δ . Sin embargo, esto es beneficioso, ya que, además de reducir la dureza del material y el tiempo de tratamiento, este ciclo térmico logra reducir en cierta medida la fracción de esta segunda fase indeseada en el centro de las barras.

4.3.3 Material recalentado en horno giratorio

4.3.3.1 Caracterización del material: Microestructura

Como se mencionó anteriormente, este material se obtuvo al introducir las barras en el horno giratorio industrial, calentarlas a aproximadamente 1250°C durante 1 hora, y retirarlas antes de la laminación permitiendo que se enfríen al aire. La microestructura encontrada fue casi completamente martensítica,

a excepción de las regiones de ferrita δ y de porosidad encontradas en las cercanías al centro de la barra (Figura 48). La martensita hallada corresponde a martensita fresca, dado su alto nivel de dureza, formada durante el enfriamiento al aire de las barras. Las islas ferríticas se encontraron un poco más dispersas que en las muestras revenidas, aunque de mayor tamaño. Muchas veces se observó que las mismas crecen hacia el interior del grano.

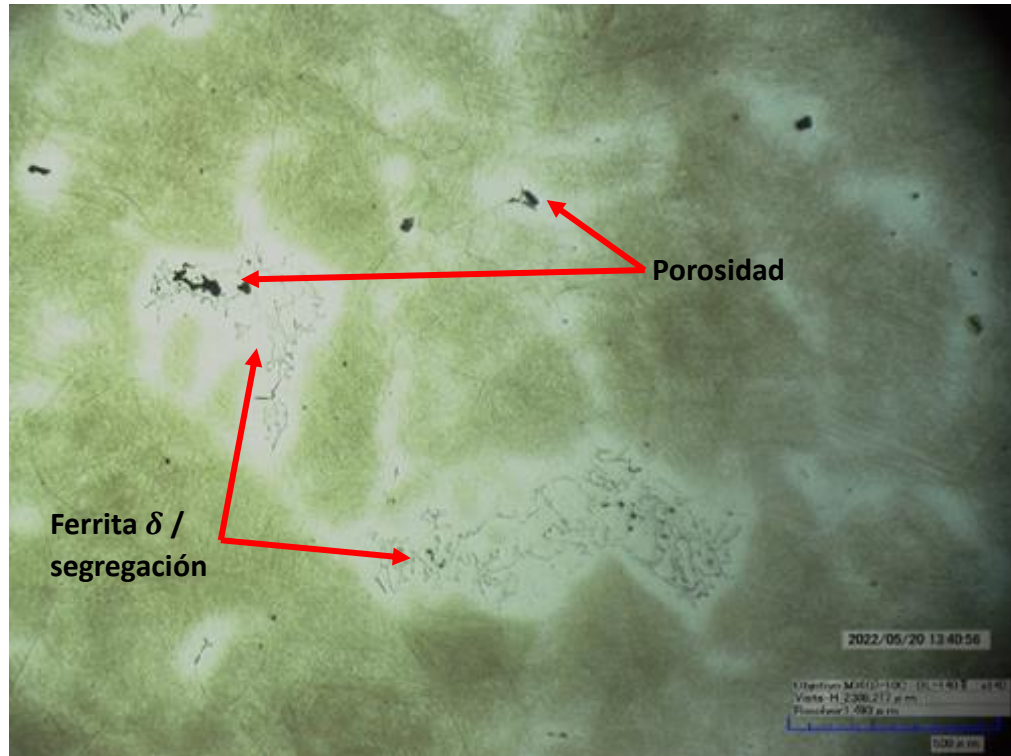


Figura 48: Micrografía MO. Microestructura muestra A-1-HG. Zonas segregadas, islas de ferrita δ , porosidad y matriz martensítica. Oberhoffer.

En la Figura 49 se presenta una micrografía mostrando únicamente la matriz martensítica, donde se pueden apreciar orientaciones diferentes de crecimiento para las placas, separadas por un antiguo borde de grano austenítico. Por otro lado, en la Figura 50 se observan algunas islas de ferrita δ sobre la matriz martensítica del material en una imagen de SEM.

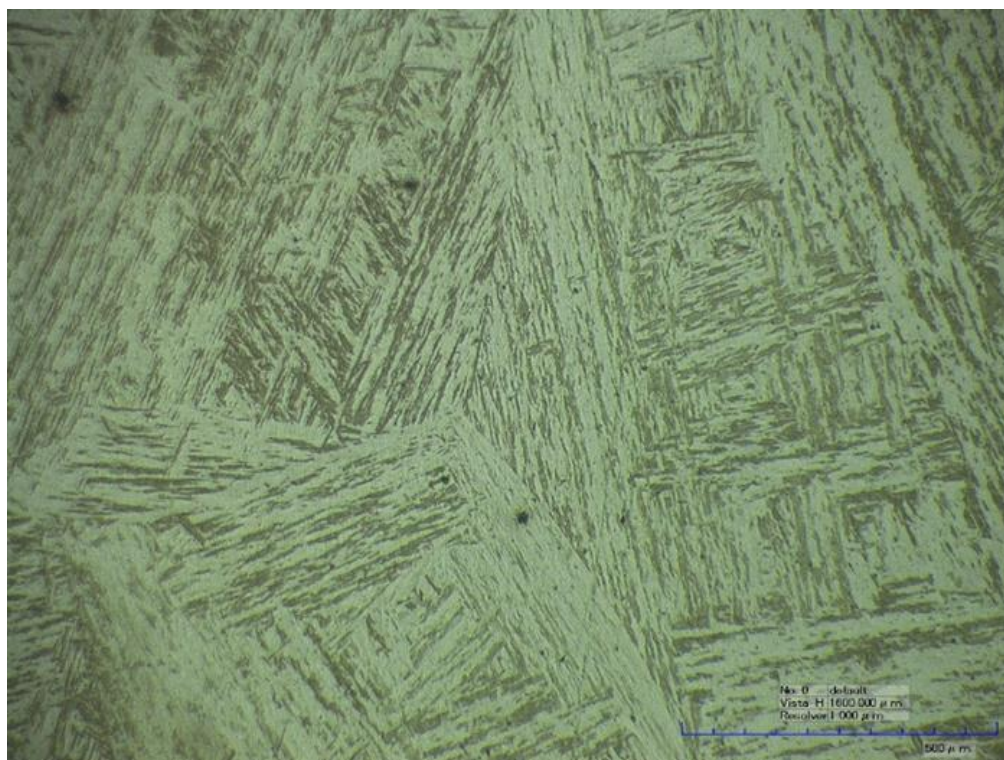


Figura 49: Micrografía MO. Microestructura muestra A-1-HG, matriz martensítica. Vilella. 420x.

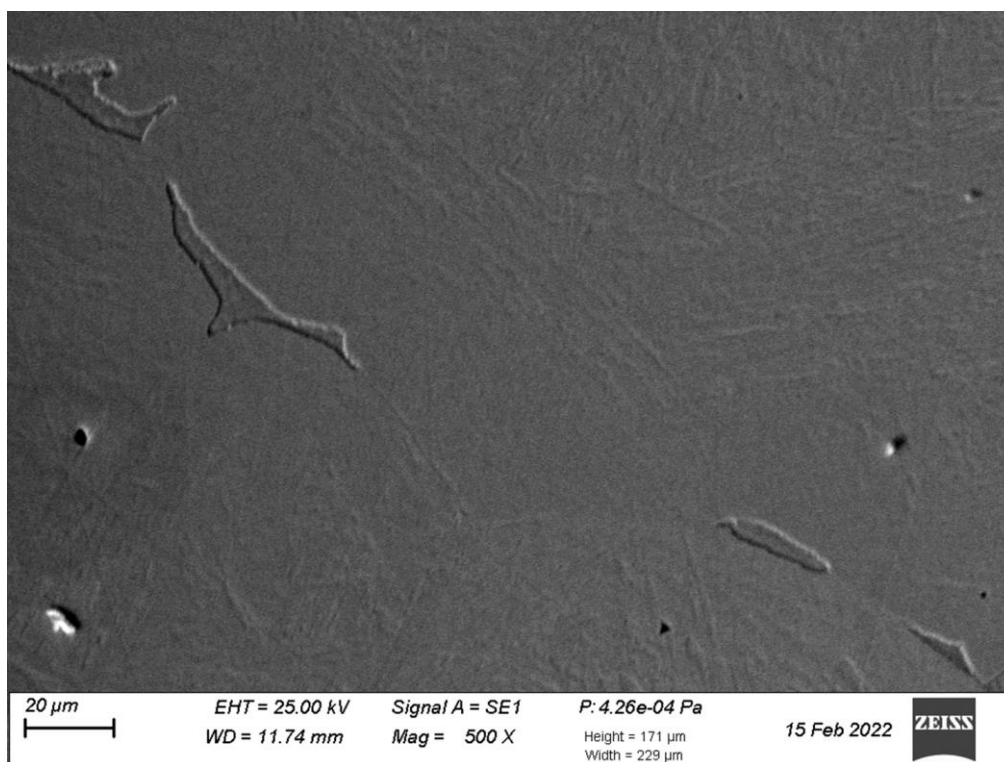


Figura 50: Micrografía SEM. Microestructura muestra A-1-HG. Matriz e isla de ferrita δ . Vilella

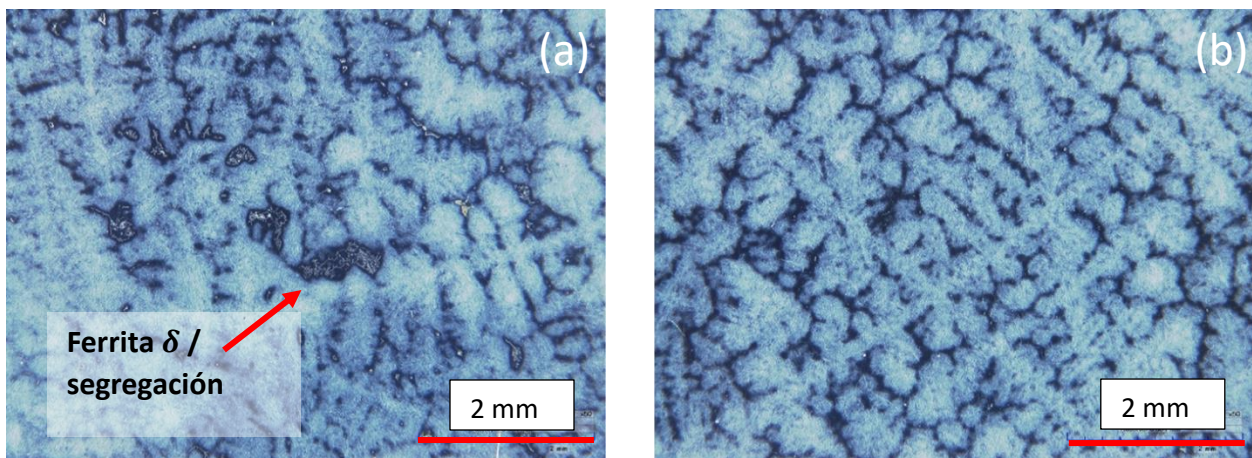


Figura 51: Micrografía MO. Estructura dendrítica material A-1-HG. Zona central. Oberhoffer. 50x.

En estas muestras pasadas por horno giratorio se pudo apreciar claramente una estructura de solidificación dendrítica prácticamente en todo el radio de la barra (a excepción de la parte circundante al poro central). En la Figura 51 (a) se ve como las islas de ferrita δ aparecen en las zonas más segregadas, correspondientes al espaciado interdendrítico. En la Figura 51 (b) se aprecia que no en todos los espaciados interdendríticos se forman las islas de ferrita, confirmando que la segregación es condición necesaria pero no suficiente para la precipitación de esta segunda fase.

La microestructura se repite para las muestras B-1-HG. La única diferencia encontrada en este material es que la estructura dendrítica, si bien está presente, no se encuentra tan claramente marcada. En la siguiente imagen se compara la estructura dendrítica hallada en el material B-1-HG (Figura 52), contra la encontrada en A-1-HG (Figura 52 (b)) en la zona externa de las barras, donde los espaciados interdendríticos parecen tener un espesor menor.

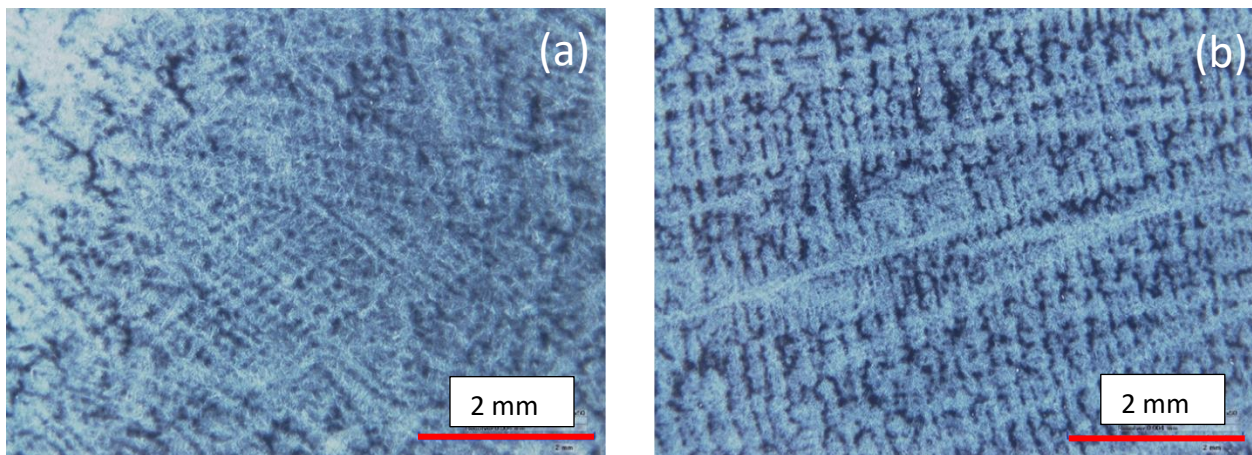


Figura 52: Micrografía MO. Microestructura zona externa de la barra, materiales HG. Oberhoffer. (a): B-1-HG. (b): A-1-HG. 50x.

4.3.3.2 Caracterización de segundas fases: Microdureza

Las muestras recalentadas en el horno giratorio de ambas plantas presentan una diferencia significativa en el tamaño de las improntas realizadas dentro y fuera de las islas de ferrita δ , debido a que la matriz resultó ser de martensita fresca. En las Figura 53 y Figura 54 se puede observar esta diferencia de dureza entre la matriz y la segunda fase.

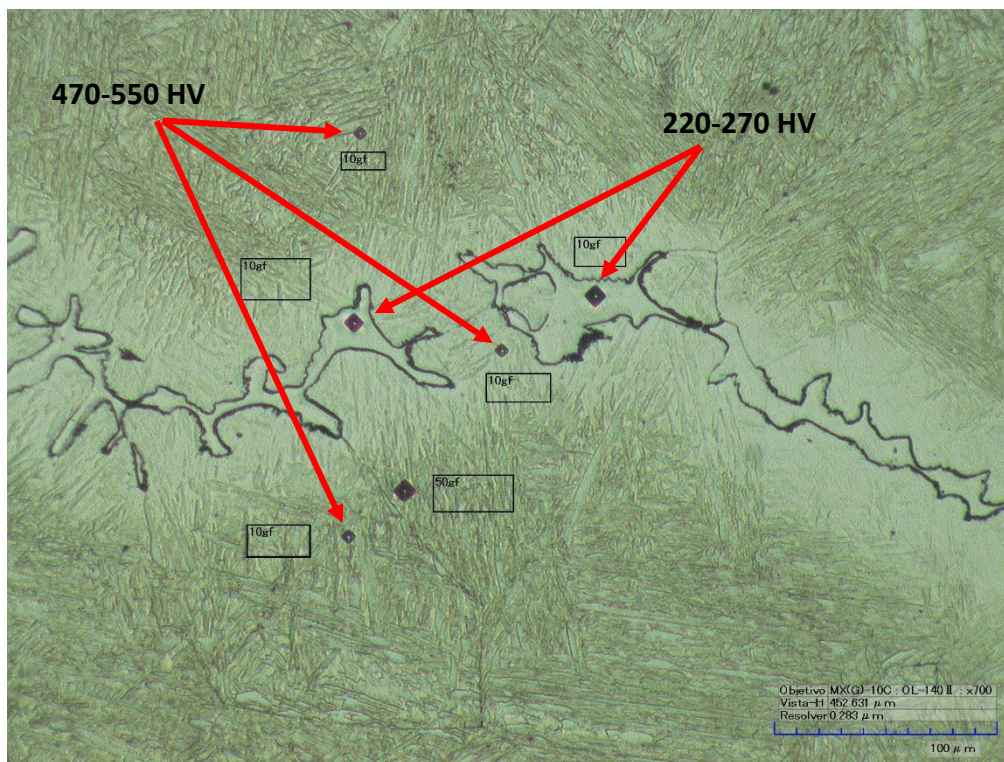


Figura 53: Micrografía MO. Medición de microdureza material A-1-HG. Matriz e isla de ferrita δ .

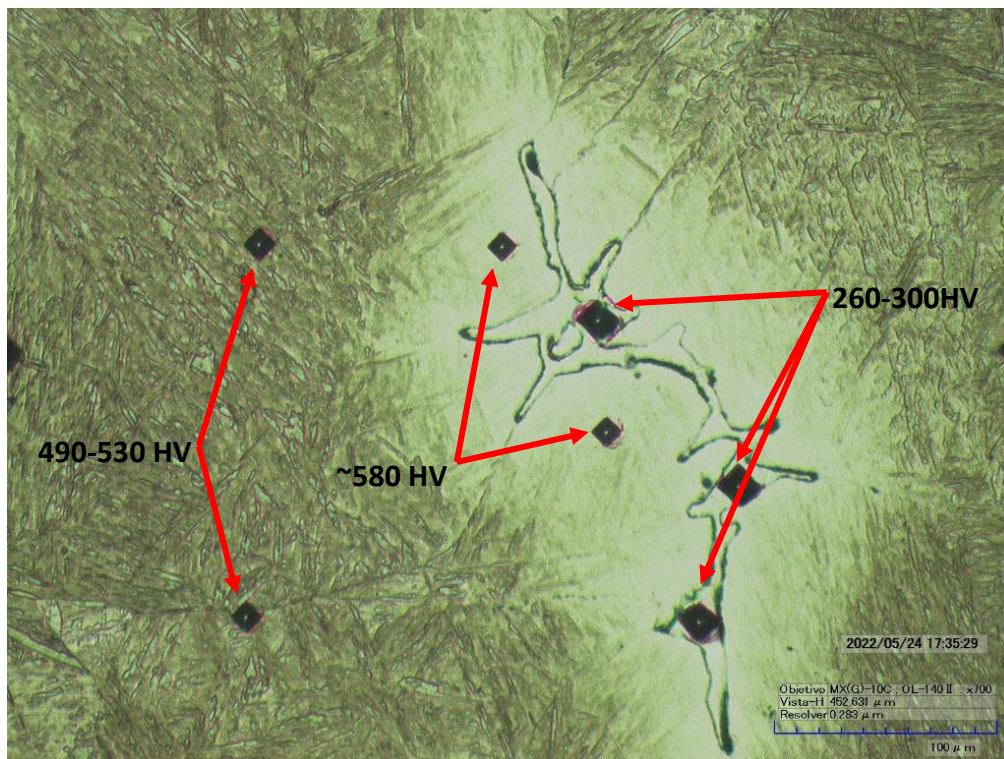


Figura 54: Micrografía MO. Medición de microdureza material B-1-HG. Matriz e isla de ferrita δ .

Otra característica medida es que la dureza de la matriz aumenta incluso más cuando las improntas se realizan en las zonas segregadas, en este caso alrededor de las islas de ferrita δ . Las mediciones de microdureza dentro de las islas resultaron para este tratamiento térmico mayores que para las muestras

A-R, A-Iso-Lab o A-Iso-Ind. Esto probablemente se deba al efecto de interferencia de la matriz con la ferrita δ , al ser de bajo espesor las islas donde se realizaron las mediciones. En la Figura 54 puede observarse cómo las indentaciones se deforman cuando caen en parte dentro y en parte fuera de las islas ferríticas.

4.3.3.3 Caracterización de segundas fases: Distribución radial de ferrita δ

En esta sección se presentan en primer lugar los resultados del material A-1-HG, comparado con el material revenido de la misma planta en la Figura 55.

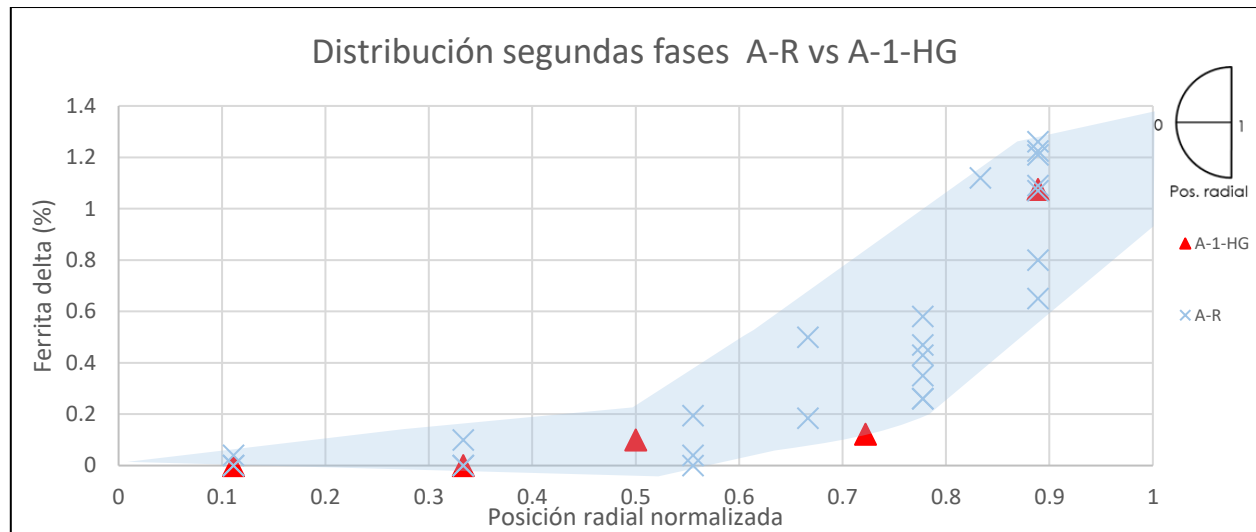


Figura 55: Distribución radial de ferrita δ . Material A-R vs A-1-HG

Las muestras calentadas en el horno giratorio muestran el mismo comportamiento observado en las muestras A-R. Es decir, se halla un contenido máximo de ferrita δ algo superior al 1% en la región central de la barra, pero al realizar las mediciones en la zona externa, esta fracción decae a prácticamente 0%. Analizando las imágenes tomadas para realizar la cuantificación, se encuentran ciertas diferencias en la morfología de las islas de ferrita δ . En las muestras revenidas, las islas suelen ser bastante alargadas, corriendo por el borde de grano y encontrándose relativamente aisladas. En cambio, como se mostró en la Figura 48, en las muestras de horno giratorio se encuentran muchos casos en los que las islas de ferrita poseen un tamaño bastante mayor, creciendo hacia el interior del grano. Con el fin de ilustrar esta nueva disposición de las islas, se presentan los siguientes gráficos de caja-bigote (Figura 56), elaborados a partir de las fracciones de área medidas en cada campo visual examinado en estas muestras (A-R y A-1-HG) a 1cm de distancia del centro geométrico de la barra.

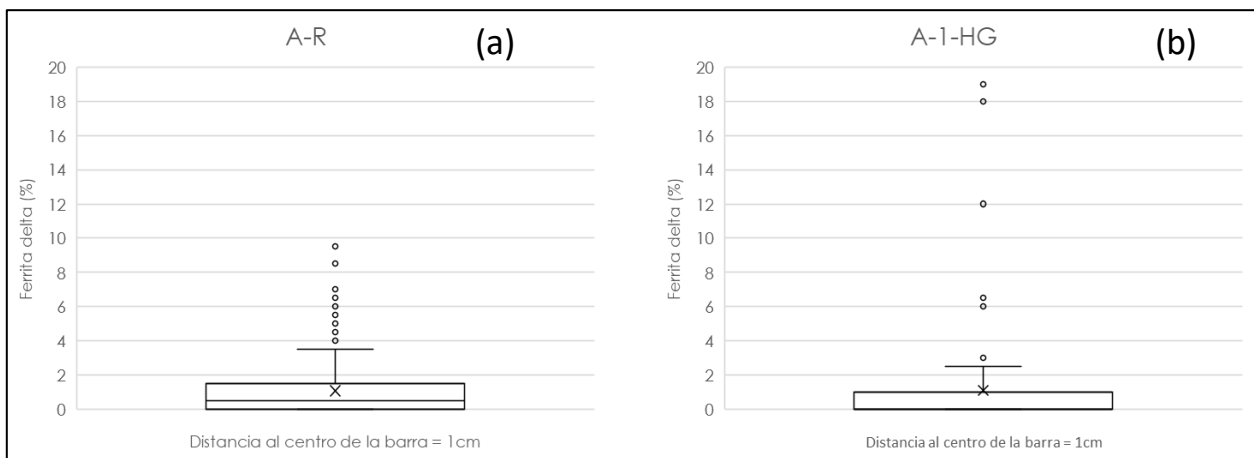


Figura 56: Fracción de área medida en los campos visuales examinados a 1cm del centro geométrico de las barras para los materiales (a): A-R, y (b): A-1-HG

Comparando los gráficos de la Figura 56 se pueden sacar diversas conclusiones. Por un lado, los *outliers* del gráfico (b) poseen un valor mayor (hasta 19%) que los de las muestras revenidas, aunque son menos en cantidad. Por otro lado, los cuartiles de la muestra de horno giratorio presentan valores bajos, siendo el tercero 1%; mientras que el tercer cuartil de las muestras revenidas es cercano al 2%. Esto quiere decir que la mayoría de los campos observados presentaron una baja fracción de ferrita δ . Sin embargo, la media de ambas series arrojó valores similares: 1,04%, muestra A-R, y 1,07% para la muestra de horno giratorio. Entonces, en el horno giratorio las islas de ferrita δ parecen reacomodarse, apareciendo de manera más espaciada en la matriz, pero poseyendo un tamaño mayor.

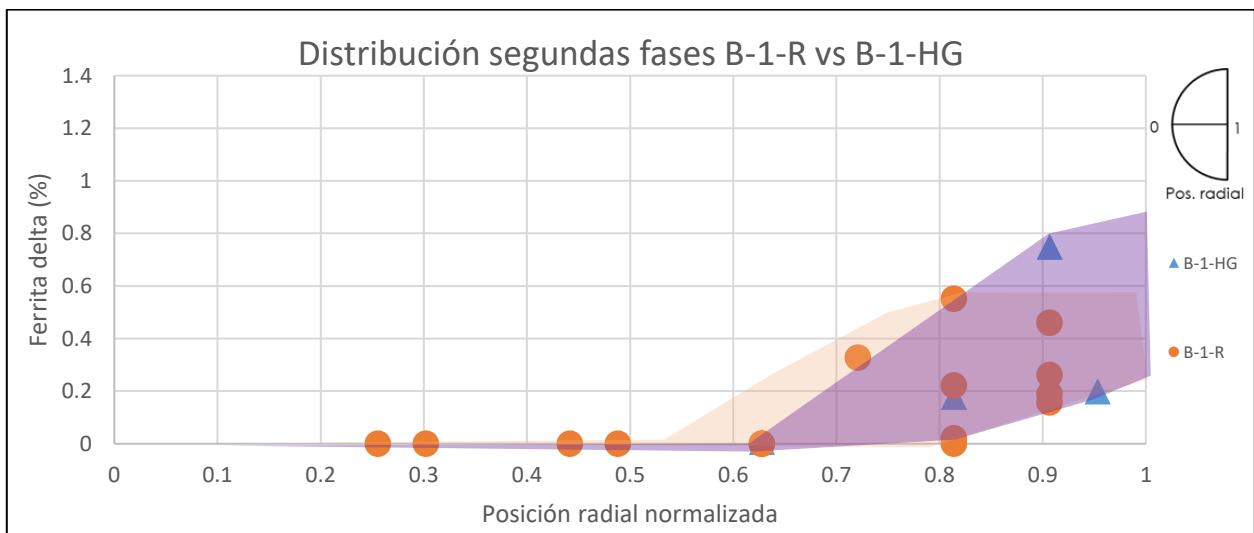


Figura 57: Distribución radial de ferrita δ . Material B-1-R vs B-1-HG

Algo similar a lo ocurrido con las muestras de horno giratorio de la planta A, ocurre con las de horno giratorio de la planta B. Su comportamiento se retrata en la Figura 57, y se compara frente a las muestras B-1-R. Ambas muestras presentan su máximo contenido de ferrita δ ligeramente desplazados del centro geométrico de la barra, en posiciones similares. Además, presentan una fracción similar de ferrita δ , entre 0,6 y 0,8%.

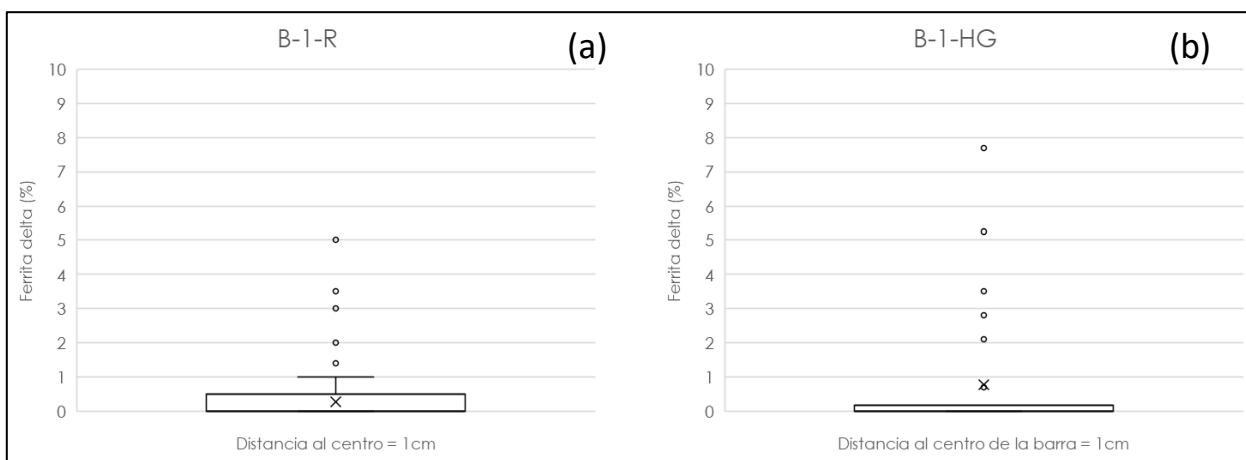


Figura 58: Fracción de área medida en los campos visuales examinados a 1cm del centro geométrico de las barras para los materiales (a): B-1-R, y (b) B-1-HG.

En la Figura 58 se grafican en diagramas de caja bigote las fracciones de área medidas a 1 cm del centro geométrico de la barra para los campos visuales de las muestras B-1-R (Figura 58(a)), y B-1-HG (Figura 58(b)). De manera similar a lo hallado para los materiales de la planta A, se encuentran en material de horno giratorio algunos *outliers* de mayor valor (hasta 8%), a la vez que la mayoría de los campos visuales presentan una baja fracción de ferrita δ . Los promedios de las series de datos del material revenido y del horno giratorio de la planta B son 0,27% y 0,77% respectivamente. En este caso, en las muestras B-1-HG se midió un promedio de ferrita δ cerca del centro mayor que el medido en B-1-R. Otro detalle interesante a notar es que, en comparación al material de la planta A, éste presenta islas de menor tamaño máximo, tanto en estado revenido como calentado en horno giratorio. Esto podría explicarse con el forjado presente en el material de planta B, que podría romper las islas de ferrita, retrasando su crecimiento en el horno giratorio.

4.4 Material de alto contenido de Ni (SCr13)

4.4.1 Revenido

4.4.1.1 Caracterización del material: Microestructura

En cuanto a las muestras de SCr13, lo que se observa en estado revenido pareciera ser diferente en el centro que en la zona externa. En todo el radio de la barra se observa que coexisten dos regiones atacadas de manera diferente por el reactivo: una región “clara” (inalterada por el ataque), y una región oscurecida en lo que pareciera una estructura acicular. En las muestras externas, estas regiones (clara y acicular) se encuentran con un espaciado menor, y parecen alinearse en forma de bandeo. En la Figura 60 se presentan micrografías tomadas en la zona central, mientras que la zona externa de la barra se muestra en la Figura 61. Se realizaron indentaciones Vickers con 1kgf en las ambas regiones y se encontró que las zonas claras poseen una dureza superior a las zonas de agujas, como se muestra en la Figura 59. Si bien la microestructura esperada era de martensita revenida, estas mediciones sugieren que la estructura acicular puede corresponder a una bainita, mientras que la zona clara, a una martensita revenida, según las microdurezas medidas. Por otro lado, las zonas claras aparecieron marcadas también por el reactivo Oberhoffer, indicando que éstas podrían tener una mayor segregación (Figura 60). Esto podría explicar de otra manera las diferencias de durezas observadas, ya que al tener un mayor contenido de elementos aleantes, esta región se puede endurecer por solución sólida sustitucional.

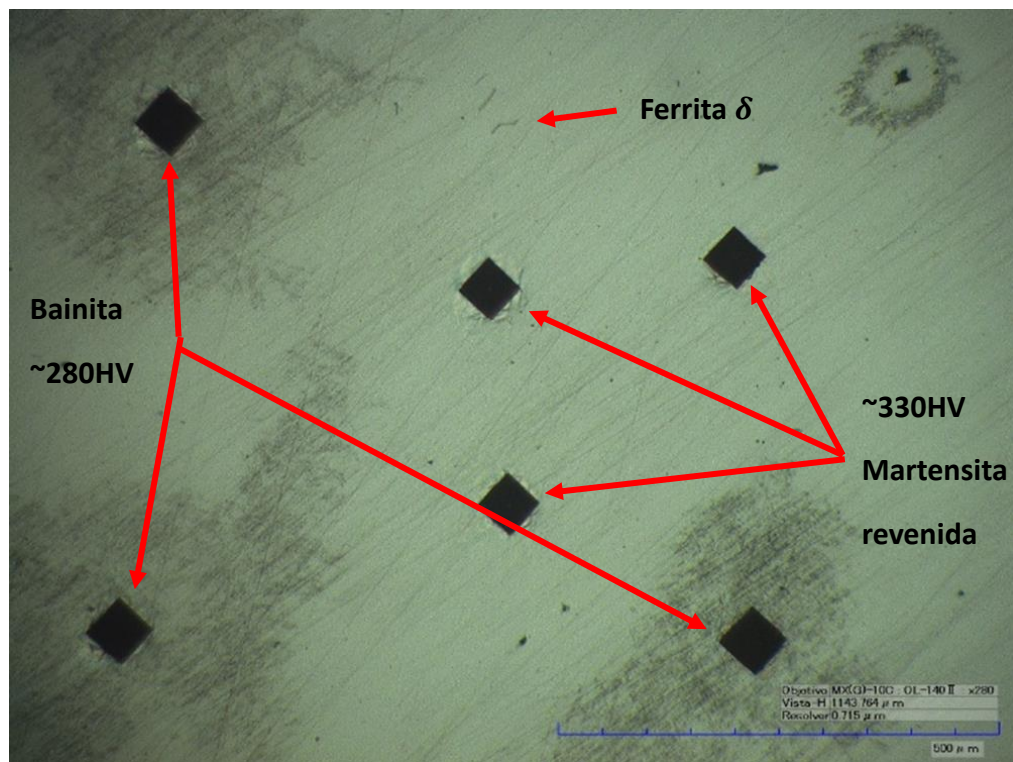


Figura 59: Micrografía MO. Microestructura muestra B-S-R, zona central. Las mediciones de microdureza muestran diferencias entre las microestructuras halladas. Vilella

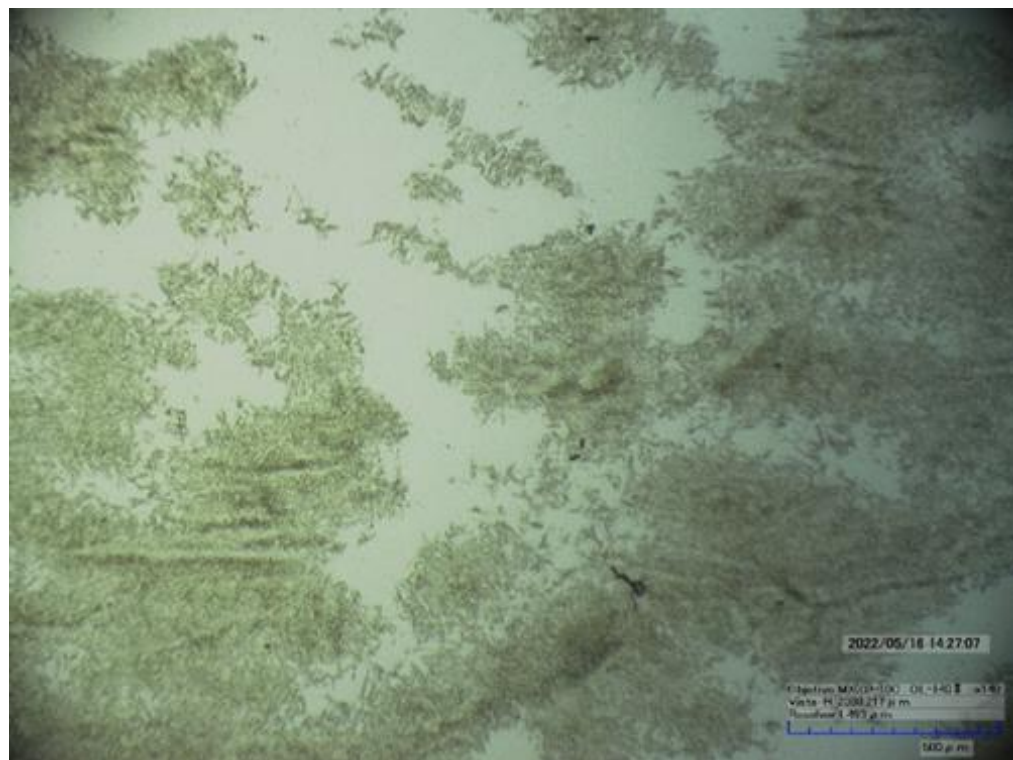


Figura 60: Micrografía MO. Microestructura muestra B-S-R, zona central. Se identifica una zona no atacada (clara), y una zona de estructura acicular. Oberhoffer

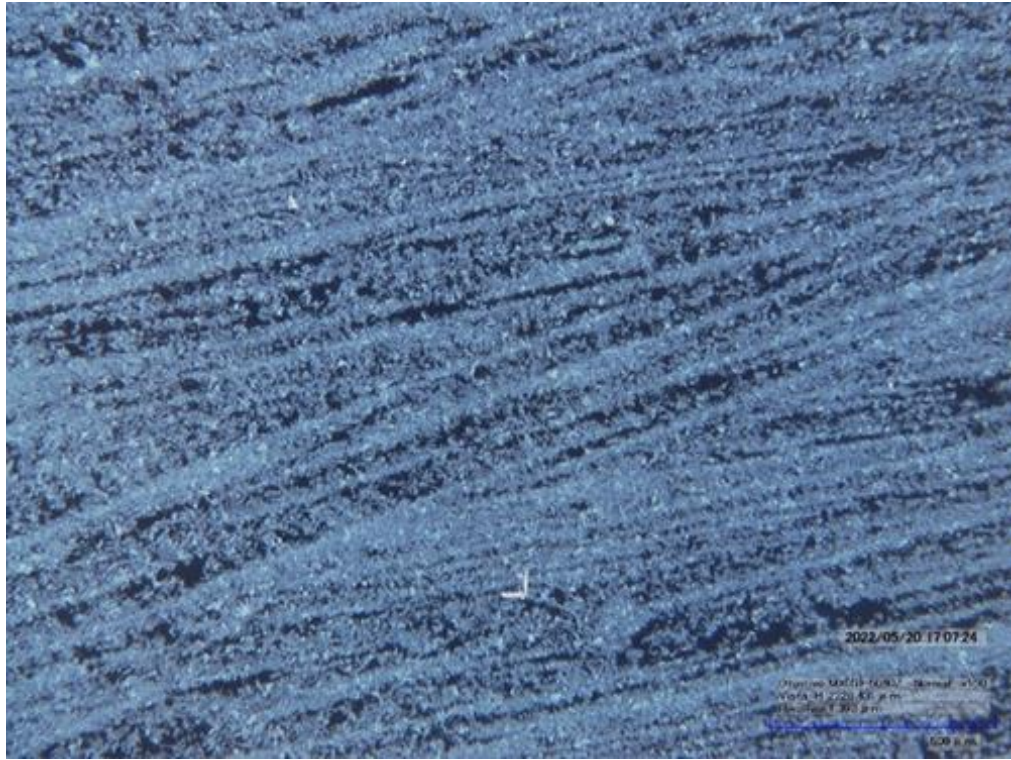


Figura 61: Micrografía MO. Muestra B-S-R, zona externa. Coexistencia de microestructuras diferentes. Oberhoffer.

Las islas de ferrita δ adoptan una morfología diferente a la encontrada en el material Cr13. Para observarlas con claridad, se debe aumentar la magnificación, y elegir un reactivo que no ataque la matriz. Aunque en la Figura 59 se pueden observar algunas islas pequeñas de ferrita δ , estas se distinguen sólo en las regiones no atacadas por el reactivo; aquellas que se encuentran dentro de la estructura acicular resultan muy difíciles de hallar. En la Figura 62 se exhibe una micrografía típica del material B-S-R atacado con NaOH mostrando su morfología típica de ferrita δ .



Figura 62: Micrografía MO. Muestra B-S-R. Islas de ferrita δ dispersas en la matriz. Ataque con NaOH.

4.4.1.2 Caracterización de segundas fases: Microdureza

No se pudo realizar mediciones de microdureza sobre las islas de ferrita δ , ya que estas resultaron ser demasiado pequeñas como para que la indentación con la mínima carga del durómetro (10gf) caiga enteramente dentro de la isla.

4.4.1.3 Caracterización de segundas fases: EDS

La Figura 63 corresponde a un barrido lineal realizado a una isla de ferrita δ del material B-S-R. En la Figura 64 se presenta además un mapeo realizado a esta misma isla. En ambas figuras se observa cómo el contenido de Cr aumenta dentro de la isla de ferrita δ , mientras que el de Ni hace lo contrario. El contenido de Fe se mantiene aproximadamente constante, al compensarse la redistribución de Cr y Ni entre sí. Es decir, ambos elementos se mueven, según la medición del equipo, entre 2 y 3 puntos porcentuales.

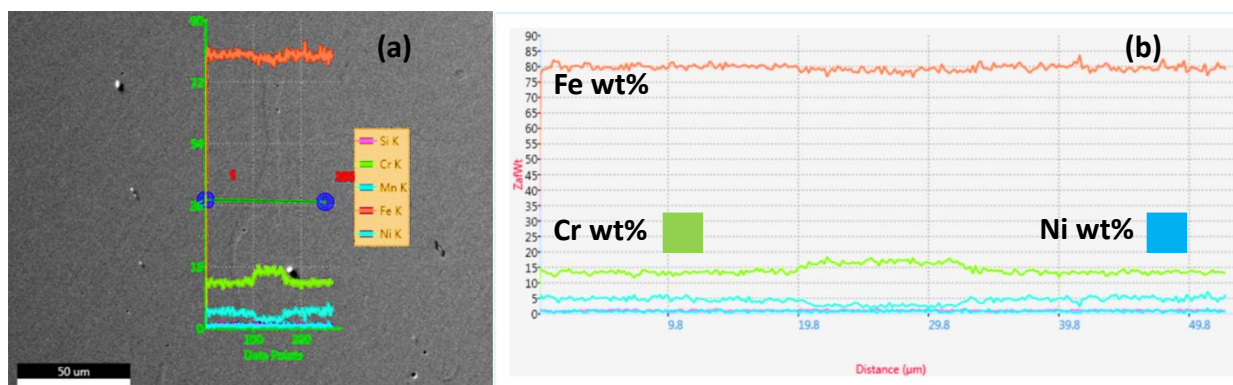


Figura 63: Micrografía SEM. Barrido lineal isla ferrita δ muestra B-S-R.

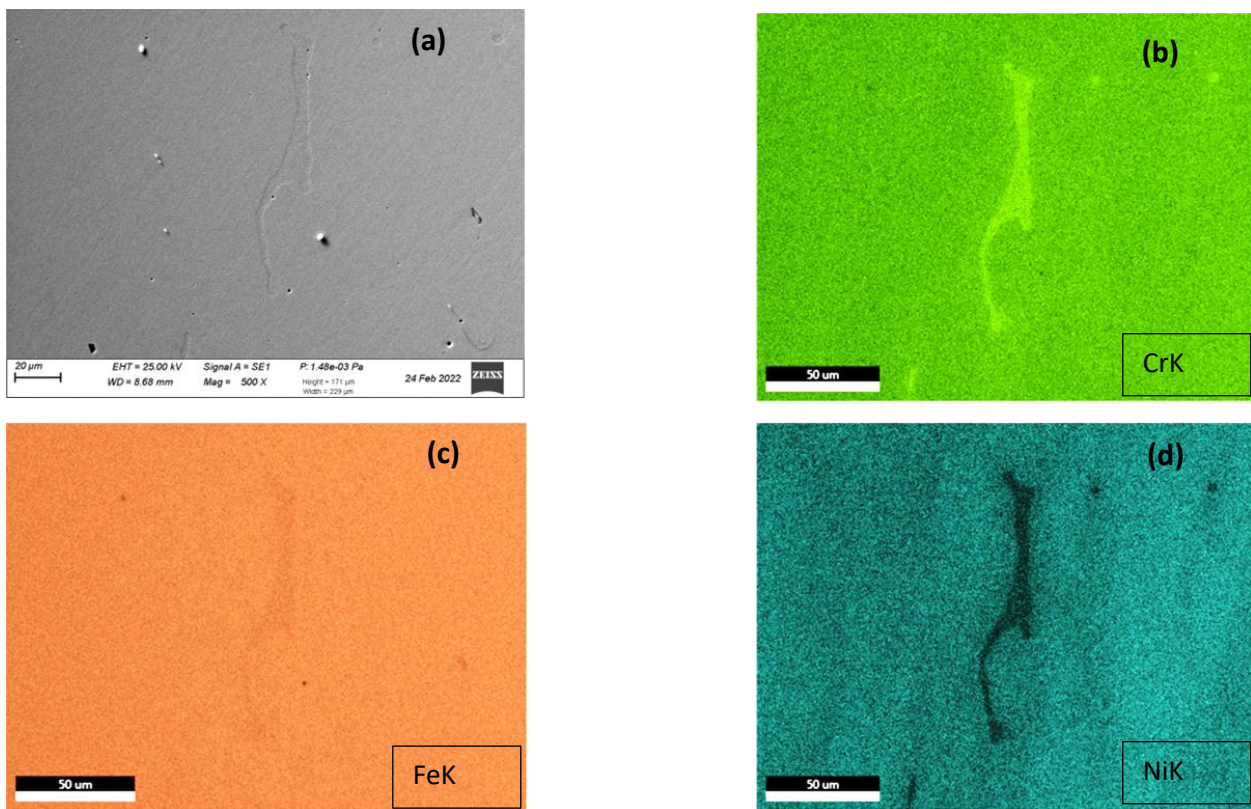


Figura 64: Micrografía SEM. Mapeo isla ferrita δ material B-S-R

En el caso del Ni, la segregación representa casi la mitad de la fracción nominal de Ni presente en el acero (6% wt en la matriz contra 3% dentro de la ferrita δ). Esto da cuenta de lo importante que puede llegar a ser la segregación de elementos en este material, y cuánto se puede modificar localmente la relación Cr/Ni. En los mapeos no se observa el gradiente de elementos de aleación observado en las muestras revenidas de material Cr13 (Figura 29 y Figura 31). Por último, no se observaron precipitados ricos en Cr en la interfase matriz-ferrita. Hay que tener en cuenta que en estos aceros el contenido de elementos intersticiales como el C y el N se encuentra muy limitado, lo cual reduce la capacidad de formación de estos precipitados ricos en elementos intersticiales.

4.4.1.3 Caracterización de segundas fases: Distribución radial de ferrita δ

El material SCr13 presentó una distribución de ferrita δ más pareja en todo su radio, como se muestra en la Figura 65; no se aprecia que haya un máximo claro. Hay que recordar que en este material las islas de ferrita δ resultan más pequeñas que en el material Cr13, pero distribuidas de manera mucho más continua en la matriz, tal como se mencionó y mostró en la Figura 62. Esto se condice con la distribución más pareja medida a lo largo del radio. La máxima fracción de ferrita δ medida se encontró entre 0,6 y 0,7%, en una posición bastante alejada del centro de la barra. De todas maneras, en las zonas externas de la barra se puede observar una disminución en el contenido de ferrita δ .

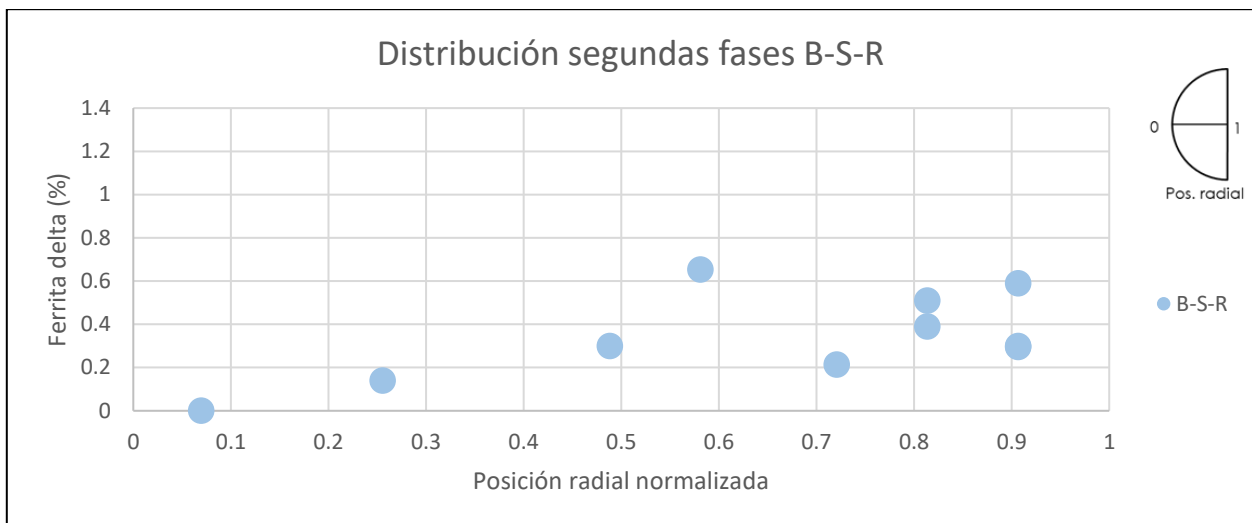


Figura 65: Distribución radial de ferrita δ . Material B-S-R

4.4.2 Tratamientos de laboratorio

4.4.2.1 Caracterización del material: Microestructura

Se trataron las muestras de material B-S-R (forjado y revenido) en laboratorio. La muestra B-S-MCC fue austenizada a 1200°C y enfriada a una velocidad típica de la Máquina de Colada Continua para esas velocidades. Luego, al material enfriado se lo sometió a un recocido subcrítico a 595°C durante 1h (B-S-Sub) para reducir su dureza, con el objetivo de optimizar la temperatura de revenido a realizarle al material SCr13.

En la Figura 66 se muestran la microestructura observada en las muestras B-S-MCC y B-S-Sub en el MO. Lo que se encontró en la muestra B-S-MCC fue una microestructura completamente martensítica (Figura 67). No volvieron a hallarse regiones claras y de agujas como se había visto anteriormente en las muestras B-S-R. Las durezas medidas se correspondieron a las de una martensita fresca de muy bajo carbono (Figura 20). Las muestras B-S-Sub presentan un equivalente a las muestras B-S-R, ya que fueron revenidas luego de ser enfriadas rápidamente. En este material también se observa una microestructura completamente martensítica (Figura 68), aunque su dureza se corresponde con una martensita revenida. Esto refuerza la idea de que la muestra B-S-R presenta una microestructura en la que conviven martensita revenida y bainita. La formación de bainita puede deberse a un enfriamiento lento luego del forjado. Al volver a austenizar y enfriar rápidamente esta estructura desapareció, y no volvió a encontrarse al revenir finalmente la muestra.

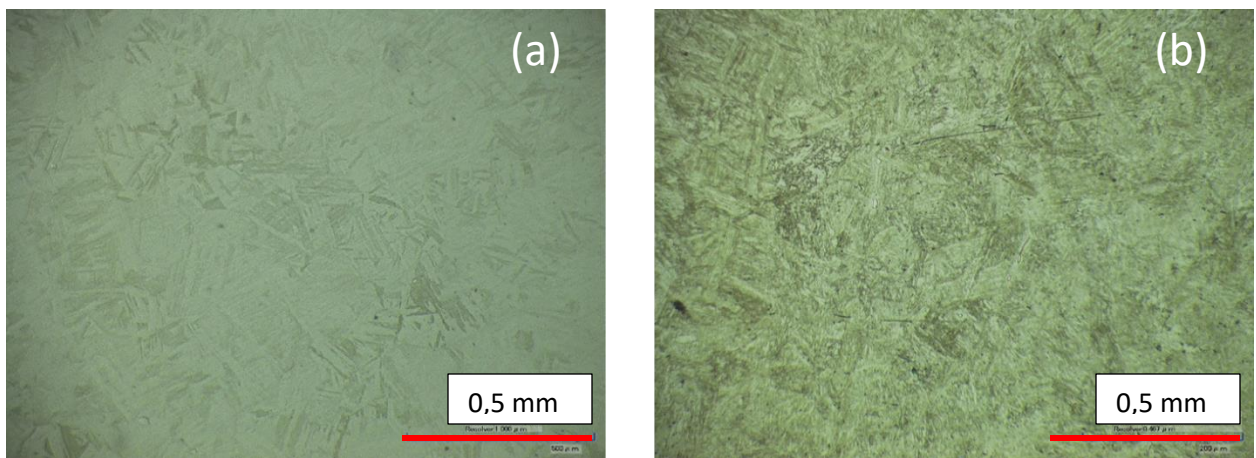


Figura 66: Micrografías MO. Microestructuras de materiales (a): B-S-MCC, y (b): B-S-Sub. Vilella. 420x.

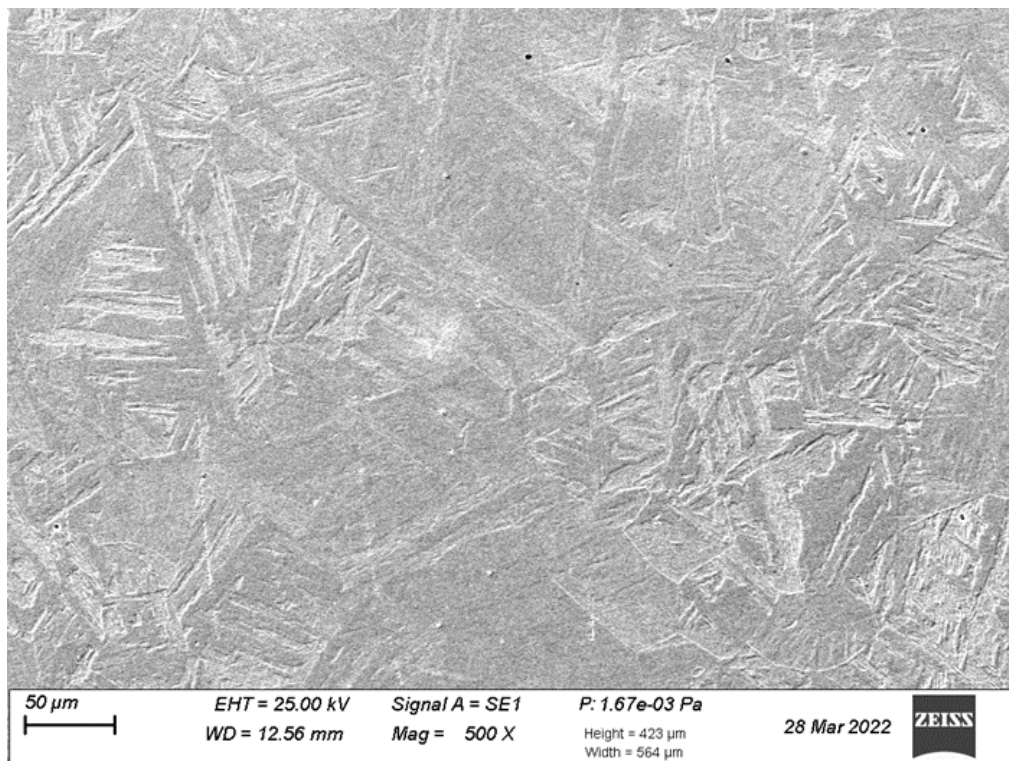


Figura 67: Imágenes SEM. Microestructura muestra B-S-MCC, matriz martensítica. Vilella.

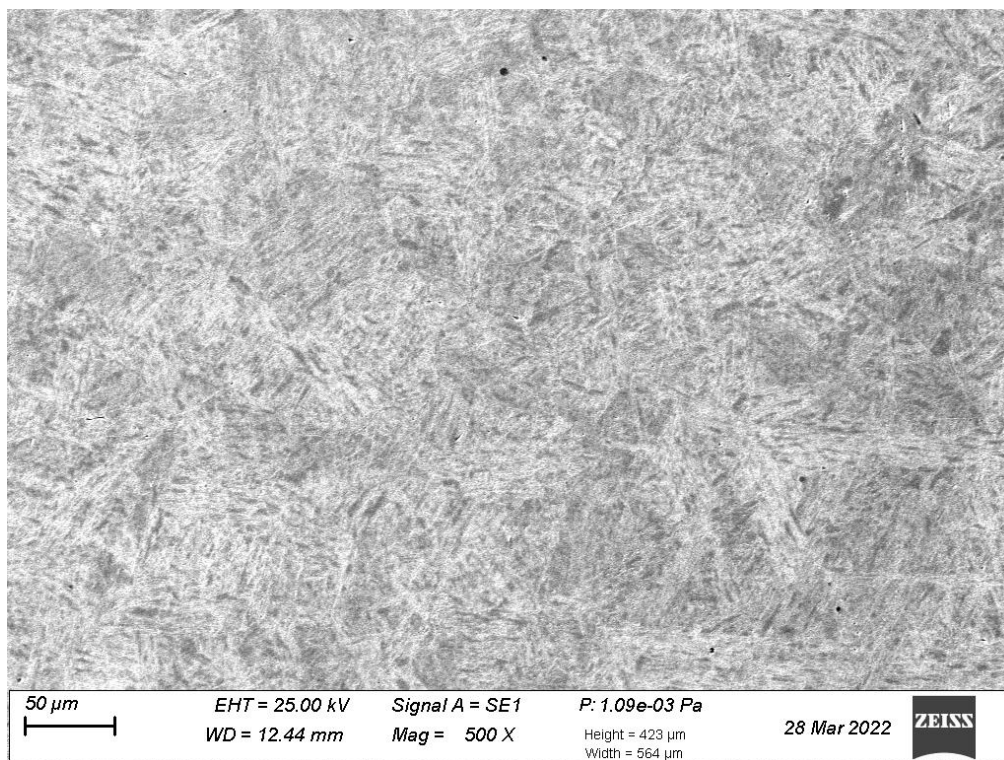


Figura 68: Micrografía SEM. Microestructura muestra B-S-Sub, matriz martensítica. Vilella.

4.4.2.2 Caracterización de segundas fases: Distribución radial de ferrita δ

Dado que las muestras de material B-S-MCC y B-S-Sub se fabricaron a partir del material B-S-R, se presenta a continuación un gráfico comparando la distribución de ferrita δ de todos estos materiales (Figura 69).

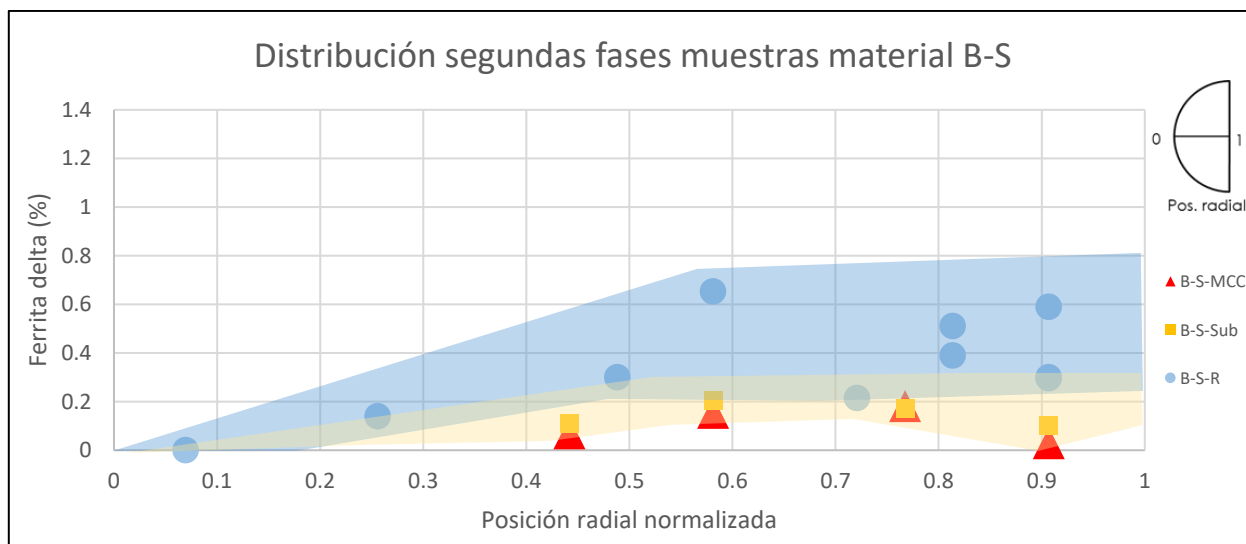


Figura 69: Distribución radial de ferrita δ . Comparación material B-S.

Los tratamientos térmicos posteriores parecen haber disminuido la fracción de ferrita δ del material B-S-R. Esto no fue un resultado esperado, aunque puede haber ocurrido que durante el austenizado a 1200°C de la muestra B-S-MCC haya habido disolución de islas de ferrita δ , que luego no se volvieron a formar durante el enfriamiento ni en el recocido subcrítico posterior. El contenido máximo de ferrita δ luego de

los tratamientos térmicos no superó el 0,2%. Además, las mediciones de fracción de segundas fases resultaron muy similares para ambas muestras tratadas térmicamente en laboratorio.

4.4.3 Material C-S-As *cast*

4.4.3.1 Caracterización del material: Microestructura

Este material se obtuvo de la planta C, y fue cortado luego del enfriamiento de las barras recién coladas, en estado *as cast*. La microestructura hallada fue diferente a la encontrada en todos los materiales analizados previamente.

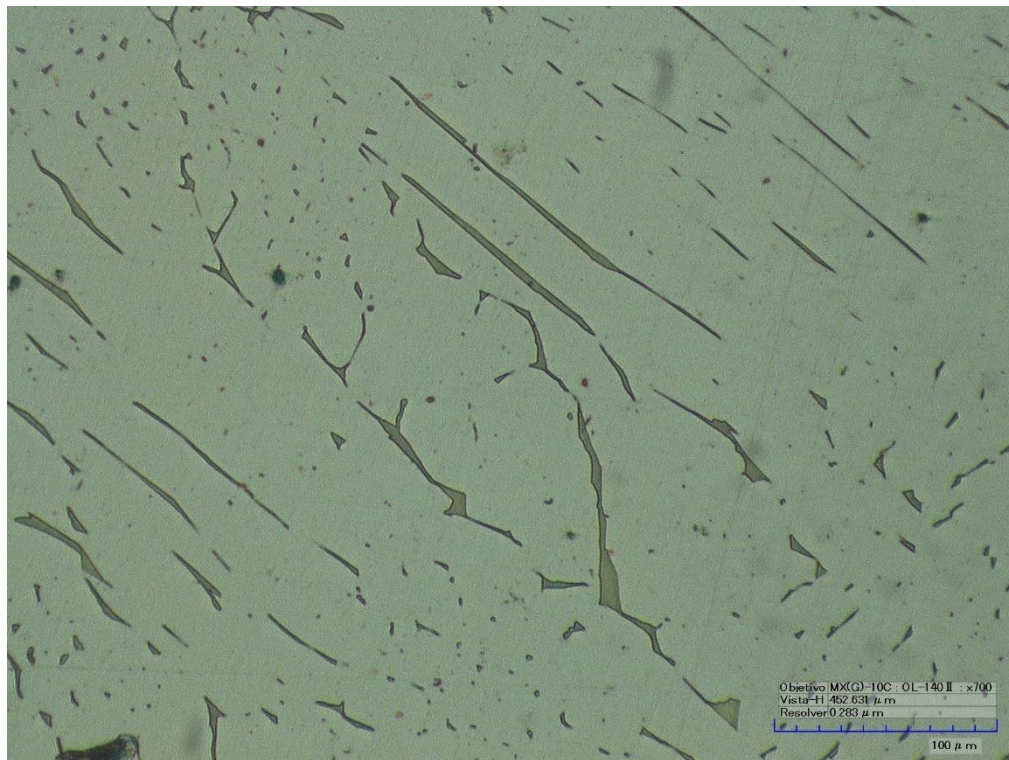


Figura 70: Microestructura muestra C-S-As *cast*. NaOH.

En la Figura 70 se observa la microestructura hallada en la muestra C-S-As *cast* en prácticamente todo el radio de la barra. Las islas encontradas tienen una morfología similar a las halladas en las muestras B-S-R, aunque en el material C-S-As *cast* se encuentran de manera mucho más continua en la matriz. A su vez, parecen tener una cierta alineación entre sí y ser más alargadas que en las muestras forjadas y revenidas.

4.4.3.2 Caracterización de segundas fases: Distribución radial de ferrita δ

En la Figura 71 se comparan los resultados de los materiales de ambas plantas (B-S y C-S). El material C-S-As *cast* presentó una fracción de ferrita δ mayor a la encontrada en todas las muestras previamente examinadas. Este contenido se mantuvo parejo a lo largo de todo el radio de la barra, oscilando entre el 3 y 4%. En la Figura 71 se trazó una línea de tendencia sobre esta distribución. Las razones de esta diferencia en el contenido de segundas fases no están claras, aunque es necesario recordar que el material C-S no pasó por ningún tratamiento térmico ni termomecánico luego de la obtención de la barra.

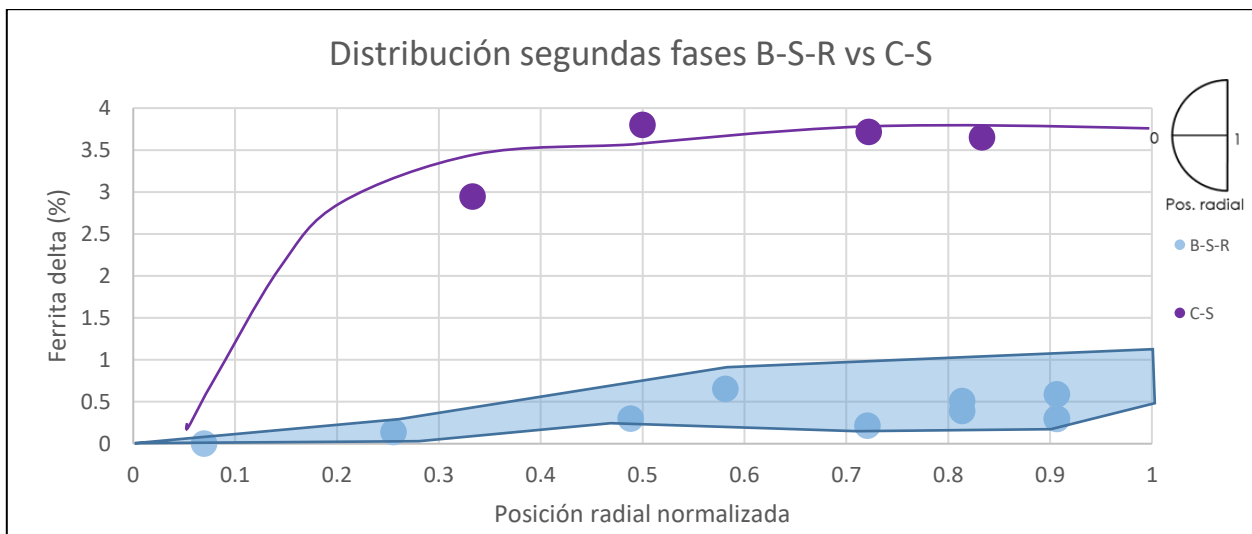


Figura 71: Distribución radial de ferrita δ . Comparación material B-S-R vs C-S

Entonces, podría ser que el forjado realizado en la planta B sea el responsable de disminuir la fracción observada de ferrita δ , por efecto de la deformación y/o por efecto de la temperatura.

4.5 Ensayo de simulación a 1250°C

En esta sección se presentarán los resultados de los materiales ensayados a 1250°C. Las muestras A-1250, B-1250 y B-S-1250 se produjeron a partir de material A-R, B-1-R y B-S-R respectivamente.

4.5.1 Cr13: Plantas A y B

4.5.1.1 Caracterización del material: Microestructura

La microestructura hallada en estas muestras, A-1250 y B-1250, fue similar a la encontrada en A-1-HG y B-1-HG, lo cual era esperable, ya que el material fue austenizado completamente y luego enfriado al aire. Es decir, se observa una matriz de martensita fresca de alta dureza, con islas de ferrita δ que aparecen esporádicamente creciendo desde los bordes de grano. Un ejemplo de esto se presenta en la Figura 72. Se pudo observar cierto crecimiento en el tamaño de algunas islas de ferrita δ , al igual que en las muestras pasadas por horno giratorio (A-1-HG y B-1-HG).

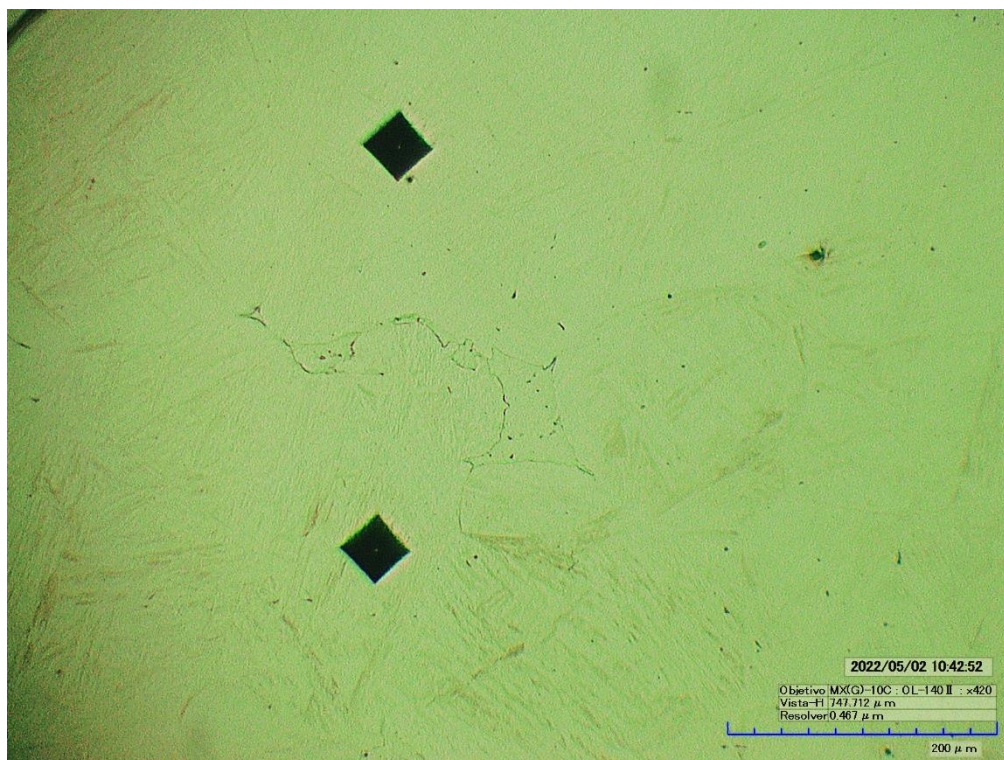


Figura 72: Micrografía MO. Microestructura muestra A-1250, isla de ferrita δ en matriz martensítica. Vilella

Al atacar las muestras con reactivo Oberhoffer se pudo observar también con claridad una estructura dendrítica.

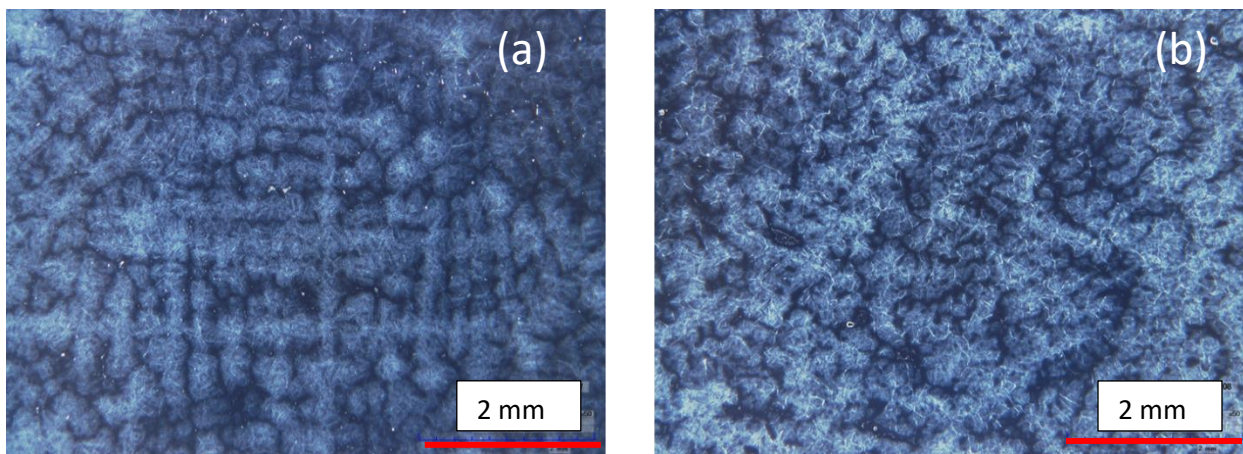


Figura 73: (a): Muestra A-1250. (b): Muestra B-1250. Zona central. Oberhoffer. 50x.

Sin embargo, como se puede ver en la Figura 73 (b), esta estructura dendrítica se encontró deformada en las muestras B-1250, mientras que en las muestras A-1250 se observan con mayor nitidez los brazos primarios y secundarios de las dendritas. Es probable que el forjado sea el responsable de lo ocurrido con la muestra B-1250.

4.5.1.2 Caracterización de segundas fases: EDS

Al realizar los análisis de EDS, se ve nuevamente que las islas de ferrita δ se encuentran más concentradas en Cr que el resto de la matriz. También se puede observar un gradiente de concentración de Cr alrededor de estas islas.

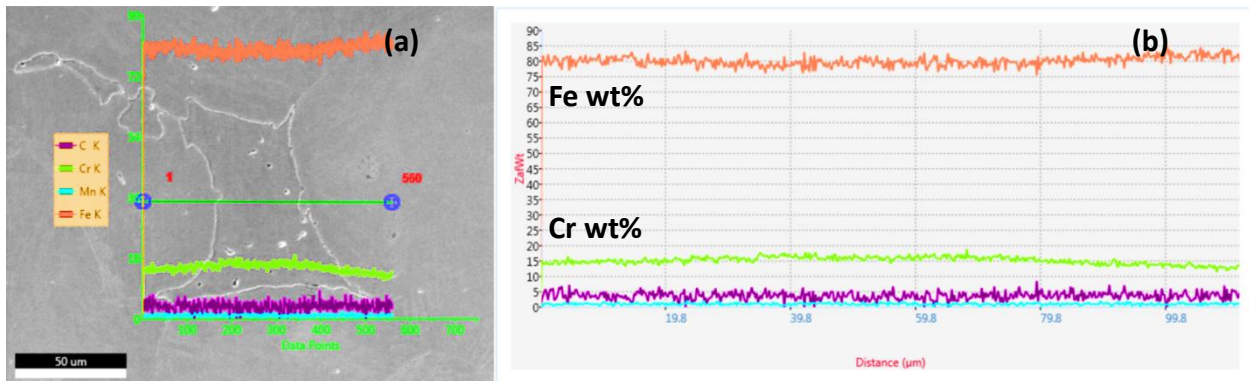


Figura 74: Micrografía SEM. Barrido lineal sobre isla de ferrita δ , material A-1250.

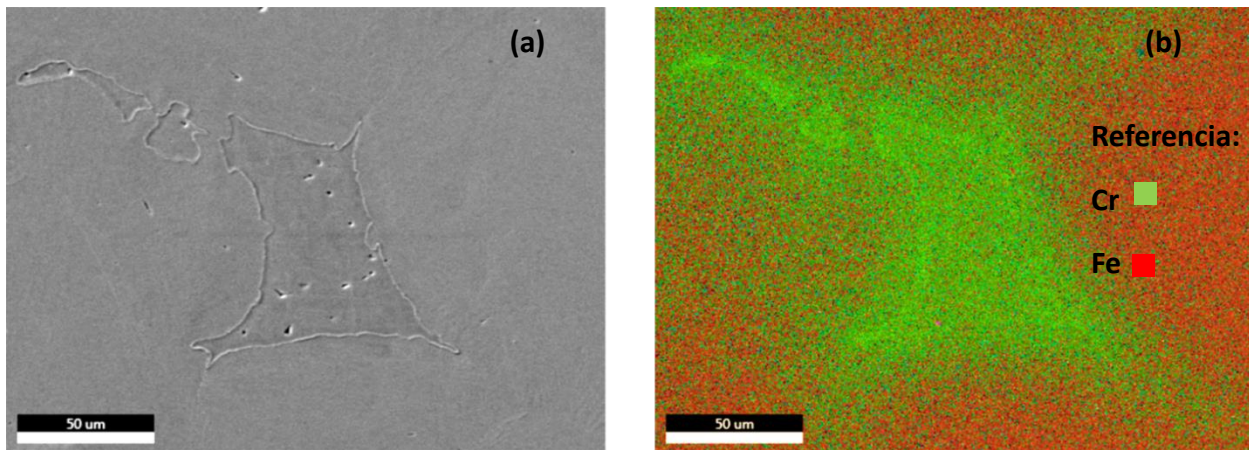


Figura 75: Micrografía SEM. Mapeo sobre isla de ferrita δ , material A-1250

Un detalle a notar de las Figura 74 y Figura 75, es que no se halló un pico de Cr en la interfase matriz-segunda fase, sino que la concentración de este elemento alcanzó una meseta máxima dentro de la isla y luego disminuye continuamente hacia la matriz.

En la Figura 76 se presenta un mapeo de EDS realizado a la muestra B-1250. Se observa una tendencia similar a la descrita anteriormente para la muestra A-1250, pero con un detalle que no había sido evidenciado en mapeos anteriores. Dentro de la isla de ferrita delta se encuentran puntos negros en la imagen de SEM (Figura 76 (a)). Al analizar los elementos presentes, se encontró que esos puntos negros pertenecen a una fase rica en Mn (Figura 76 (b) y (d)).

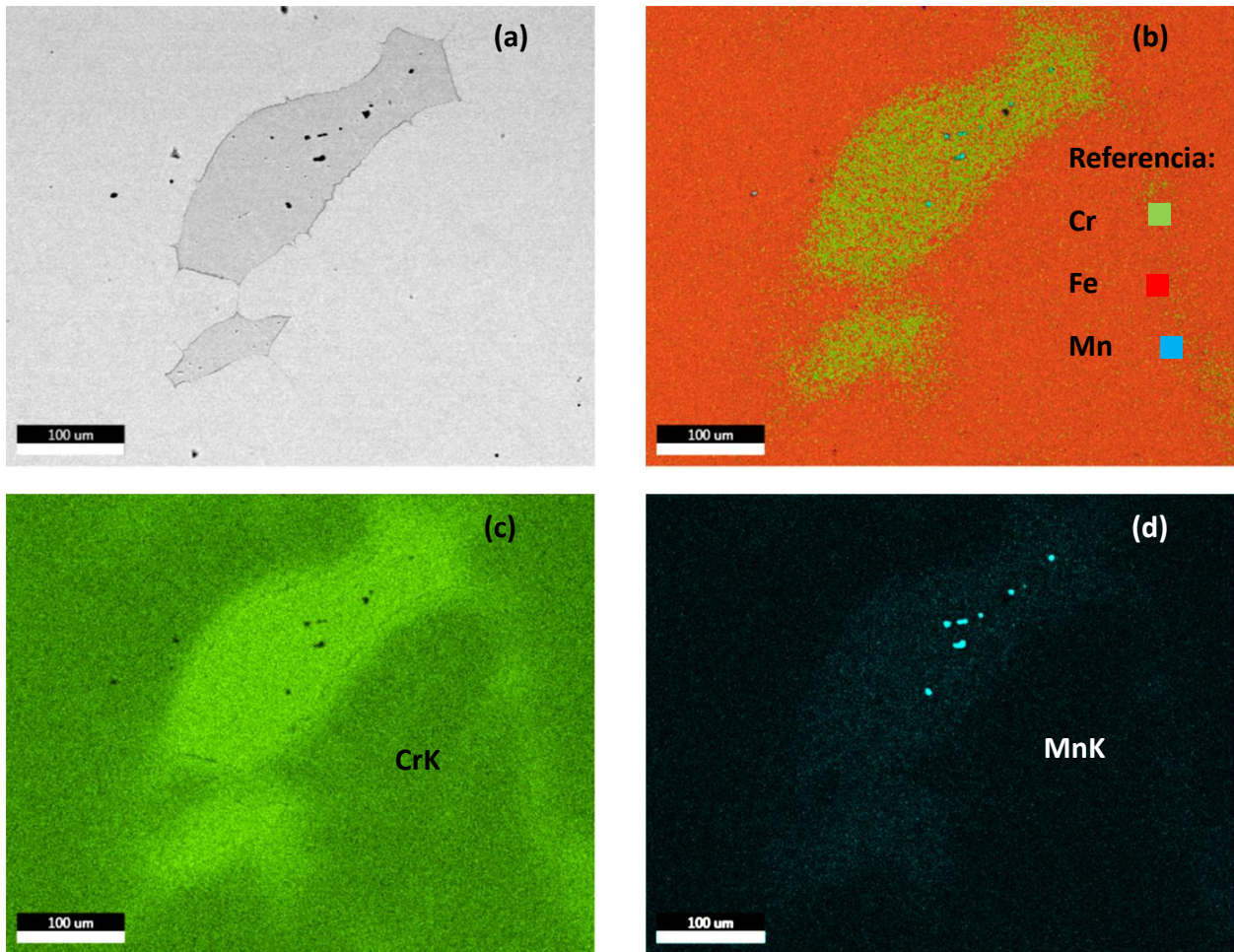


Figura 76: Mapeo material B-1250

Esta fase probablemente corresponda a inclusiones del tipo MnS provenientes de la colada del acero. Su presencia dentro de la isla de ferrita δ puede ser casual ya que no se realizaron mapeos a la matriz para confirmar si estas inclusiones aparecen preferencialmente en alguna región.

4.5.1.3 Caracterización de segundas fases: Microdureza

Las mediciones de microdureza confirman que la microestructura de la matriz corresponde a una martensita fresca, dada su alta dureza (superior a los 500 HV), tanto para el material A-1250 (Figura 77) como para B-1250 (Figura 78). Esto se corresponde con lo esperado, al haber enfriado al acero al aire luego de un austenizado completo. Los valores de microdureza medidos dentro de las islas de ferrita δ fueron de alrededor de 200 HV.

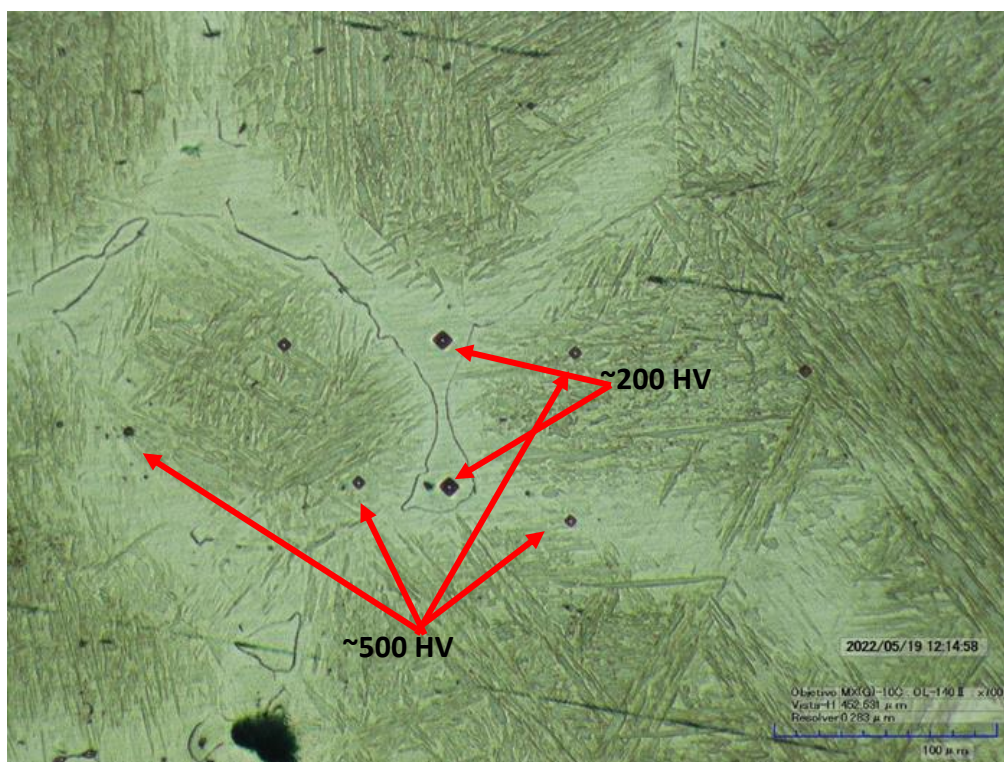


Figura 77: Micrografía MO. Medición de microdureza en matriz y ferrita δ . Material A-1250.

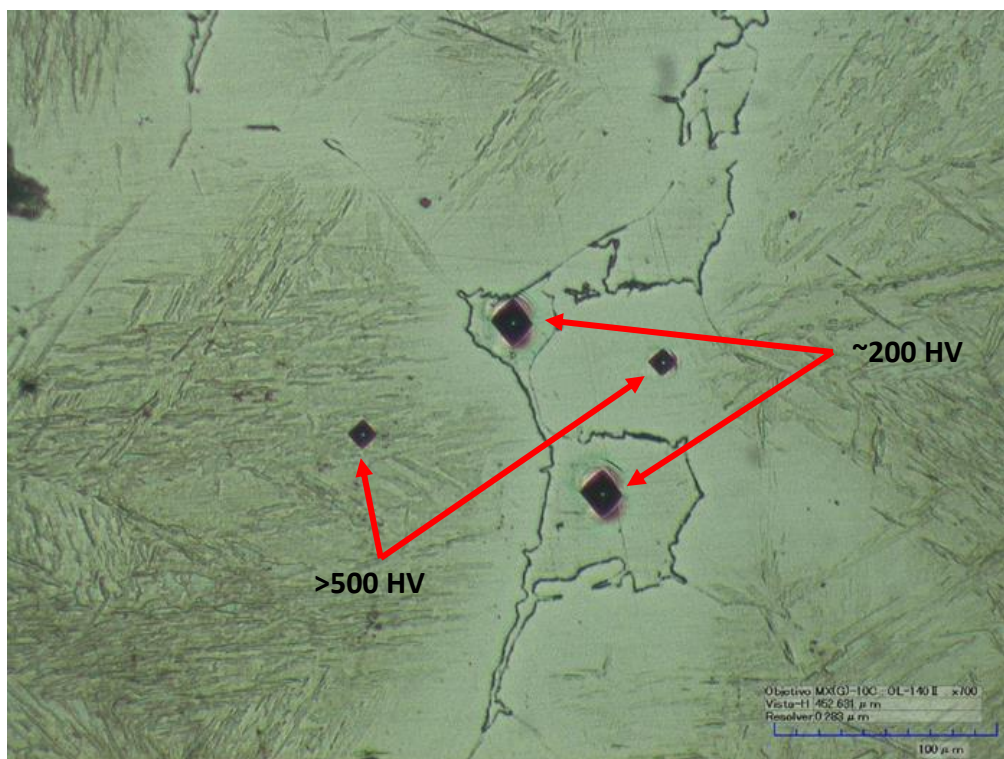


Figura 78: Micrografía MO. Medición de microdureza en matriz y ferrita δ . Material A-1250.

4.5.1.4 Caracterización de segundas fases: Distribución radial de ferrita δ

En la Figura 79 se presenta la distribución radial de ferrita δ medida en las muestras A-1250, y comparadas con el material A-R y A-1-HG.

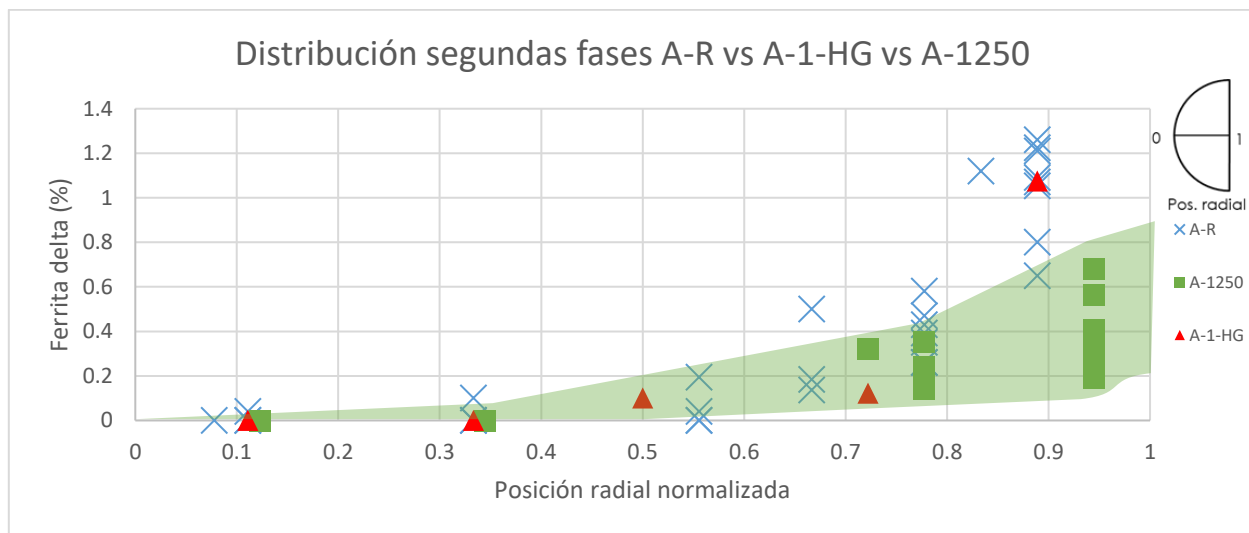


Figura 79: Distribución radial de ferrita δ . Material A-R, A-1-HG y A-1250.

Esta distribución muestra que la fracción de ferrita δ tiende a aumentar hacia el centro de la barra. Sin embargo, este tratamiento pareciera haber disminuido la fracción máxima alcanzable de ferrita δ en esta región, siendo cercana al 0,7%.

En la Figura 80 se presenta el análogo del gráfico anterior para el material de la planta B.

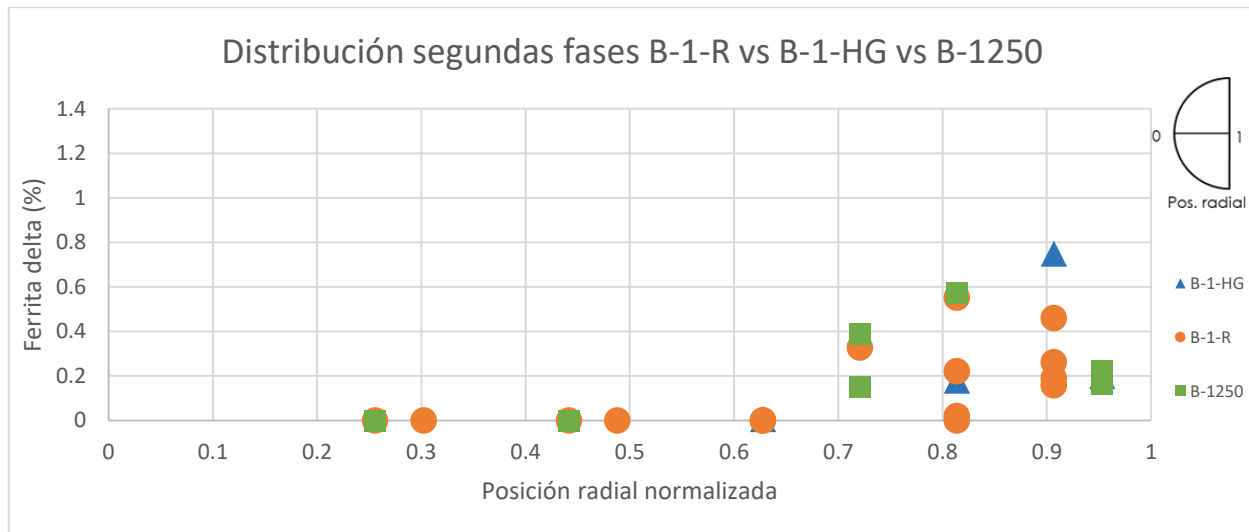


Figura 80: Distribución radial de ferrita δ . Material B-1-R, B-1-HG y B-1250.

En este caso, las mediciones de B-1250 sí se corresponden con las muestras B-1-R y B-1-HG. La fracción máxima medida se encuentra también ligeramente desplazada del centro geométrico de la barra, y su valor se corresponde con el hallado en otras muestras, siendo cercano al 0,6%.

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos para el material A-1250 y B-1250, no es posible afirmar exactamente qué es lo que ocurre con este material durante el tratamiento térmico. Los resultados no

concluyen si a la ferrita δ le ocurre algo similar a lo observado en las muestras de horno giratorio, o si con estas condiciones es posible que haya una cierta redisolución de ferrita δ durante el austenizado.

4.5.2 SCr13: Planta B

4.5.2.1 Caracterización del material: Microestructura

La microestructura hallada en este material es similar a la hallada en las muestras B-S-MCC (Figura 66 y Figura 67Figura 66). El ciclo térmico de austenizado y enfriado al aire generó una microestructura de martensita fresca, sin eliminar las islas de ferrita δ esparcidas por la matriz. La microestructura resultante se ejemplifica en la Figura 81.

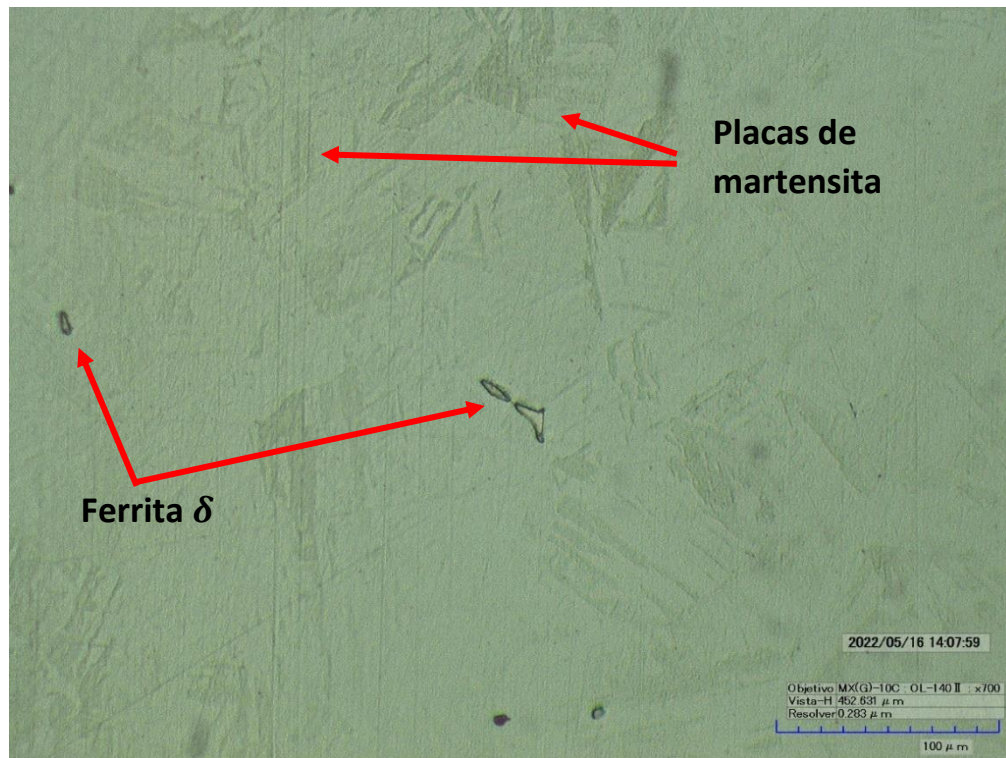


Figura 81: Micrografía MO. Microestructura muestra B-S-1250, matriz martensítica con pequeñas islas de ferrita δ .

4.5.2.2 Caracterización de segundas fases: EDS

Como se observa en la Figura 82, la tendencia en la distribución de Cr y Ni dentro y fuera de las islas de ferrita δ es similar a lo que se encontró en el material B-S-R: al medir dentro de la ferrita se observa un aumento de Cr y una disminución en el contenido de Ni de manera abrupta. Por otro lado, en la interfase se puede observar un incremento en el contenido de C. Sin embargo, no se observan picos de Cr en la misma posición de aparición de estos picos de C, por lo que no se puede afirmar que se deban a una precipitación de carburos ricos en Cr debida al tratamiento térmico.

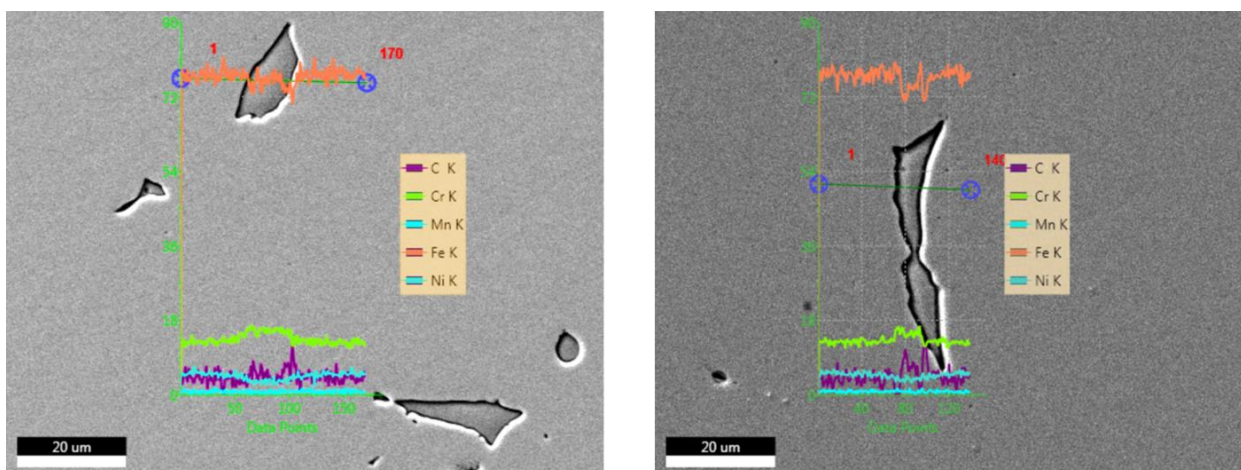


Figura 82: Micrografía SEM. Barridos lineales sobre islas de ferrita δ , material B-S-1250.

4.5.2.3 Caracterización de segundas fases: Distribución radial de ferrita δ

A continuación, se grafican en la Figura 83 las distribuciones radiales de ferrita δ de los materiales B-S-R, B-S-MCC y B-S-1250. Este último material presentó una fracción de ferrita δ muy pareja a lo largo de todo su radio medido, entre 0,1 y 0,2%.

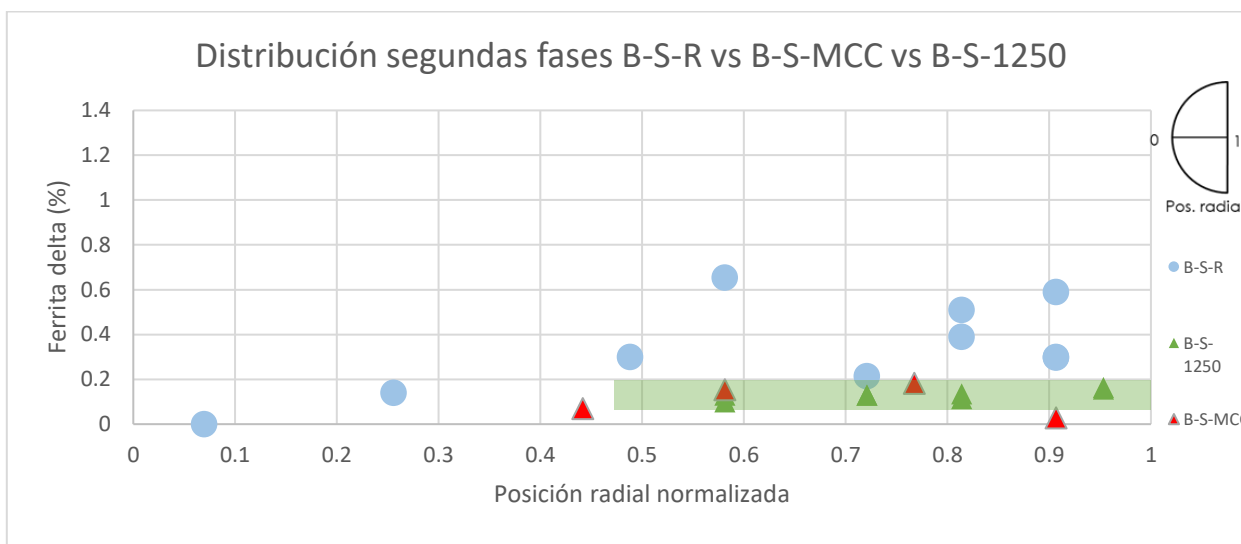


Figura 83: Distribución radial de ferrita δ . Material B-S-R vs B-S-1250

Estos valores resultaron algo menores a los hallados en el material B-S-R, y similares a la muestra B-S-MCC, por lo que se podría pensar que para este material el tratamiento consiguió que durante el austenizado haya una fracción de segundas fases que logren disolverse, al igual que lo que parece suceder en el material B-S-MCC. Dos características son diferentes en la serie de aceros SCr13 con respecto al material Cr13, que podrían explicar esta disminución en la fracción de ferrita δ al realizar un austenizado: la primera es la composición química. Poseyendo un mayor contenido de Ni (aunque menor contenido de C y N) estos aceros logran un campo austenítico de mayor tamaño, como se mostró en las Figura 4. Al austenizar a 1200 o 1250°C, como se hizo en B-S-MCC y B-S-1250 respectivamente, el acero se vuelve completamente austenítico, y en el diagrama de fases, con la composición estándar, está lejos de llegar al campo bifásico ($\delta + \gamma$). En segundo lugar, el tamaño de las islas de ferrita δ resultó ser menor en el material SCr13 que en el Cr13, lo que podría sugerir una mayor facilidad de estas islas de menor tamaño para disolverse. Si

bien no se poseen muestras B-S pasadas por horno giratorio, este tratamiento térmico podría dar algún indicio de lo que ocurre industrialmente con este material.

5. Conclusiones

En el presente trabajo se analizó la evolución microestructural y la presencia y distribución de segundas fases en barras obtenidas por colada continua para dos tipos de aceros inoxidables martensíticos de 13% en peso de Cr (Cr13 y SCr13), provenientes de tres plantas diferentes (A, B y C). Se evaluó el impacto de los diversos estados metalúrgicos y tratamientos térmicos posibles previos a la perforación y laminación de las barras para la fabricación de tubos sin costura. Se analizaron muestras en estado “as cast”, revenidas, recocidas isotérmicamente y calentadas en el horno giratorio. Además, se analizaron muestras tratadas térmicamente en laboratorio para optimizar la temperatura del recocido isotérmico (Cr13) y del revenido (SCr13). Por último, se ensayaron muestras a 1250°C en horno de laboratorio.

Los resultados encontrados en la caracterización microestructural son:

La microestructura hallada en las diferentes muestras analizadas se corresponde con el objetivo de cada tratamiento térmico.

Además, en el material SCr13 forjado y revenido de la planta B, se encontró una coexistencia de martensita revenida con bainita, siendo esta última una fase no deseable.

En todos los materiales se halló una cierta fracción de ferrita δ , independientemente de su historia termomecánica. Esta segunda fase se encuentra repartida en islas aisladas en la matriz del material. Se logró caracterizar esta segunda fase mediante ataques químicos, mediciones de microdureza y análisis de EDS.

También se logró cuantificar la distribución de segundas fases (ferrita δ) a lo largo del radio de las barras, poniendo a punto un procedimiento para tal fin. De esta cuantificación se obtuvieron las siguientes conclusiones para los diferentes materiales:

1. Material planta A (Cr13):

- Se observa un aumento constante en la fracción de ferrita δ hacia el centro de las barras.
- La máxima fracción medida de segunda fase fue de 1,3%, en el material revenido.
- Los recocidos isotérmicos disminuyeron la fracción máxima de ferrita δ , a un máximo de 0,7%.
- En los recocidos efectuados industrialmente, se obtuvieron similares resultados a los observados en las muestras de laboratorio.
- La distribución de ferrita δ no se ve alterada al calentar al material en el horno giratorio, aunque sí se observa una modificación en el tamaño y la frecuencia de aparición de las islas.

2. Material planta B (Cr13 forjado):

- La fracción máxima de ferrita δ no se halla en el centro geométrico de la barra, sino que se encuentra ligeramente desplazada, posiblemente debido a la deformación a la que es sometida la barra luego del colado.
- La máxima fracción medida de segunda fase no superó el 0,7%.

- La distribución de ferrita δ no se ve alterada al calentar al material en el horno giratorio, aunque sí se observan islas de mayor tamaño.
3. Material planta B (SCr13 forjado):
- La distribución de ferrita δ en el radio de las barras fue pareja, no encontrándose un máximo.
 - La máxima fracción medida se encontró desplazada del centro geométrico de la barra, y fue cercana al 0,7%.
 - En los tratamientos térmicos posteriores (Austenizado + temple y revenido) se encontró una disminución en la fracción de ferrita δ , siendo el valor máximo menor a 0,2%.
4. Material SCr13 de la planta C:
- La distribución de ferrita δ fue pareja en todo el radio medido de la barra.
 - La fracción de segunda fase medida fue muy superior a lo hallado anteriormente, oscilando entre 3 y 4%.

6. Bibliografía

- [1] Akselsen et. al. Microstructure-property relationships in HAZ of new 13% Cr martensitic stainless steels. *Welding Journal*. 2004. vol. 83, pp. 83. 160-S.
- [2] A. Bojack et. al. In-situ determination of austenite and martensite formation in 13Cr6Ni2Mo supermartensitic stainless steel. *Materials Characterization*, 2012, vol. 71, pp. 77-86.
- [3] H. K. D. H. Bhadeshia, P. Woolin and D. Carrouge. Microstructural change in high temperature heat-affected zone of low carbon weldable 13 %Cr martensitic stainless steels. *Proceedings of the Stainless Steel World conference*, 2002, pp. 61-67.
- [4] P. Woolin. and D. Carrouge. Heat-affected zone microstructures in supermartensitic stainless steels. En: *Proceedings of the Supermartensitic Stainless Steels conference*, 2002, pp. 199-204.
- [5] J. Enerhaug. Factors affecting initiation of pitting corrosion in super martensitic stainless steel weldments. *Science and Technology of Welding and Joining*, 2001, pp. 330-338.
- [6] J.M. Aquino. Intergranular corrosion susceptibility in supermartensitic stainless steel weldments. *Corrosion Science*. 2009, vol. 51, no. 10, pp. 2316-2323.
- [7] P. Woollin. Postweld Heat Treatment to Avoid Intergranular Stress Corrosion Cracking of Supermartensitic Stainless Steels. *Weld World*, 2007, vol. 51, p. 31–40.
- [8] N. S. Zappa Maidana, H. G. Svoboda and E. S. Surian. Effect of Post-weld Heat Treatment on the Mechanical Properties of Supermartensitic Stainless Steel Deposit. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2016, pp. 514-521.
- [9] J. K. S. Karl Gunnar Solheim. Hydrogen induced stress cracking in supermartensitic stainless steels – Stress threshold for coarse grained HAZ. *Engineering Failure Analysis*, 2013, vol. 32, pp. 348-359.
- [10] J. Lippold and D. Kotecki. *Welding metallurgy and weldability of stainless steels*. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc; 2005.
- [11] Emel Taban et. al. Properties, weldability and corrosion behavior of supermartensitic stainless steels for on- and offshore applications. *Materials Testing*, 2016, pp. 501-518.
- [12] E. Folkard. *Welding metallurgy of stainless steels*. Vienna: Springer-Verlag; 1988.
- [13] A. Marshall and J. Farrar. Welding of ferritic and martensitic 11-14%Cr steels. *Welding in the World*, 2001, vol. 45, pp. 32-55.
- [14] D. Porter and K. Easterling. *Phase transformations in metals and alloys*. London: Chapman & Hall; 1992.
- [15] Ferrandini et. al. Solute segregation and microstructure of directionally solidified austenitic stainless steel. *Materials Science and Engineering A*, 2006., vol. 435, p. 139–144

- [16] Rong-Sheng Qi et. al. Hot-Deformation Behavior and Hot-Processing Maps of AISI 410 Martensitic Stainless Steel. *Journal of Manufacturing Processes*, 2018, vol. 31, pp. 640-649.
- [17] Cardoso et. al. The influence of delta ferrite in the AISI 416 stainless steel hot workability. *Materials Science and Engineering: A*, 2003, vol. 351, no. 1-2, pp. 1-8.
- [18] H. A. a. M. U. Akira KAWAKAMI. Metallurgical Conditions Required for Superior Hot-workability of 13 % Chromium Steels in a Seamless Rolling Process. *ISIJ International*, 2007, vol. 47, no. 8, pp. 1159-1167.
- [19] T. S. d. Oliveira, E. S. Silva, S. F. Rodrigues, C. C. F. Nascimento, V. S. Leal and G. S. Reis. Softening Mechanisms of the AISI 410 Martensitic Stainless Steel Under Hot Torsion Simulation. *Materials Research: Iberoamerican Journal of Materials*, 2017.
- [20] M. I. ,. Y. I. Makoto Saito. Delta phase containing Austenitic Stainless Steel SUS309S hot workability. *J-Stage*, 1982, vol. 53, pp. 179-188.
- [21] W. R. IRVING. Continuous Casting of Steel. London, UK. : The Institute of Materials; 1993.
- [22] Constantino Capurro et. al. CHARACTERIZATION OF SOLIDIFICATION STRUCTURE OF A HIGH-CHROMIUM STEEL. En: *18th Rolling Conference* , Rosario, 2010.
- [23] ASTM International. Standard Test Method for Determining Volume Fraction by Systematic Manual Point Count. West Conshohocken, PA; 2020.
- [24] H. McGannon. The making, shaping and treating of steel. Pittsburgh, PA; 1971.
- [25] ASM International. ASM Handbook Volume 9: Metallography and Microstructures; 1992.
- [26] Yonggang Zhao et. al. Influence of microstructure on the corrosion behavior of super 13Cr martensitic stainless steel under heat treatment. *Materials Characterization*, 2021.
- [27] Shenghua Zhang et. al. Investigation of the evolution of retained austenite in Fe–13%Cr–4%Ni martensitic stainless steel during intercritical tempering. *Materials & Design*, 2015, pp. 385-394.