

Universidad Nacional de San Martín
Comisión Nacional de Energía Atómica
Instituto de Tecnología
“Prof. Jorge A. Sabato”

**Estudio de la evolución microestructural de un acero 9Cr
grado P91 candidato para la fabricación de vainas de
reactores comerciales Generación III y componentes
estructurales de reactores Generación IV**

Por Ing. Juan Ignacio Farias

Directores

Dra. María Inés Luppó

Dr. Claudio Ariel Danón

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

República Argentina

2018

AGRADECIMIENTOS

A mis directores Dr. Claudio Ariel Danón y Dra. María Inés Luppo, por el apoyo, paciencia y dedicación que me ofrecieron durante toda la elaboración de la tesis. Infinitas gracias.

A mi familia, por el apoyo incondicional, que siempre están ahí para guiarme y motivarme a conseguir mis metas.

A Nilthon E. Zavaleta Gutiérrez y Jorge Vera Alvarado del laboratorio de Corrosión y Protección de Metales de la Escuela de Ingeniería Metalúrgica de la Universidad Nacional de Trujillo y al personal de la línea XTMS del Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón, Campinas, Brasil; en especial a Leonardo Wu y Guilherme Abreu Faria por la invaluable asistencia en la preparación de los ensayos y la operación de la línea .

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

A Adriana Domínguez, Ana Lucía Marzocca, Patricia Bozzano y Gonzalo Zbihlei de la División Microscopía Electrónica de la Gerencia de Materiales por su colaboración para la observación de las réplicas.

A Andrés Pastor e Ismael Nuñez Pettinari por los consejos y charlas para eliminar dudas que surgieron durante la elaboración de la tesis.

A Caro Hurtado, por estar presente para darme una mano siempre que lo necesité.

A los miembros de la División Transformaciones de Fase de la Gerencia Materiales, por aceptarme rápidamente como uno más del grupo y estar siempre a disposición.

A mis compañeros de maestría, por todo el cariño y anécdotas obtenidas a lo largo de toda la cursada.

Al Instituto Sabato por permitirme realizar esta Maestría.

RESUMEN

En este trabajo se estudió la evolución microestructural del acero ASTM A335 Grado P91 en ciclos térmicos seleccionados, llevándose a cabo dos grupos de ensayos en simuladores termomecánicos Gleeble pertenecientes al Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón (LNLS), Campinas, Brasil.

El primer grupo de ensayos se realizó en la máquina de Gleeble ubicada dentro de la línea XRD1-XTMS del LNLS, equipamiento que permitió estudiar “in situ” el comportamiento en transformación del material a través del uso simultáneo de las técnicas de difracción de rayos X y dilatometría. Se realizaron dos ciclos térmicos: el primero consistió en un normalizado a 1050 °C por 10 minutos (muestra N) y en el segundo ciclo se realizó el mismo normalizado seguido de un revenido a 780 °C durante 9 horas (muestra NR780). Después de procesar los datos adquiridos en cada etapa de los ciclos térmicos, se observó la tendencia del ancho integral aparente y la posición en 2θ de picos seleccionados de difracción con respecto a la temperatura en ambos ensayos.

En los segmentos correspondientes a rampas de calentamiento o enfriamiento se observó un corrimiento a izquierda o a derecha en la posición en 2θ de todos los picos estudiados a medida que aumentaba o disminuía la temperatura respectivamente, como producto del efecto térmico. En cuanto al ancho integral aparente, se observó una tendencia general a disminuir o aumentar con el aumento o descenso de la temperatura respectivamente. Sin embargo, se produjo un aumento del mismo en la fase “hija” durante las transformaciones tanto en calentamiento como en enfriamiento. Asimismo, se observó una disminución del ancho integral aparente con el tiempo de revenido. Por otra parte, se determinaron las temperaturas de inicio y finalización de las transformaciones de fases a partir de los datos de difracción y se compararon los valores obtenidos con los registrados mediante dilatometría.

En el segundo grupo de ensayos, realizados en una máquina de Gleeble instalada fuera del sincrotrón, se simuló tres regiones de la Zona Afectada por el Calor (ZAC), a saber, ZAC grano grueso (muestra denominada GG); ZAC grano fino (muestra denominada GF) y ZAC intercristalina (muestra denominada IC) con el objetivo final de describir la microestructura antes y después de un tratamiento térmico post-soldadura (muestras: GGPW, GFPW e ICPW). Los cambios producidos en la matriz martensítica se observaron mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y la evolución de segundas fases precipitadas se estudió mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) sobre réplicas de carbono. Se caracterizaron los precipitados presentes en todas las regiones de la ZAC de todas las probetas, identificándose sistemáticamente los carburos $M_{23}C_6$ y los precipitados de tipo MX en todos los casos. La única excepción se observó en probeta GG, en cuyo caso y debido a la alta temperatura de pico alcanzada, se produjo la disolución de una fracción significativa de partículas, encontrándose luego del enfriamiento solo precipitados NbCN primarios en una muy baja fracción en volumen y carburos de tipo M_3C debido al autorevenido de ciertos listones de la martensita. Se estudió la morfología de los precipitados en cada región de la ZAC, observándose que en las zonas de grano fino tanto los carburos $M_{23}C_6$ como los precipitados MX mostraban una forma mucho más redondeada en comparación con el resto de las zonas caracterizadas. En cuanto a la distribución espacial de las partículas cabe destacar que en el caso de las probetas GF y GFPW, y minoritariamente en la IC e ICPW, se encontraron algunos ex bordes de grano austeníticos libres de precipitados, lo cual podría causar la degradación por creep de esas zonas por falta de

endurecimiento por precipitación, principal mecanismo de endurecimiento en este tipo de aceros. Los carburos $M_{23}C_6$ no variaron significativamente su composición química, teniendo en cuenta solo los elementos metálicos, en ninguna de las probetas analizadas, presentando ésta un valor promedio de 61,1 % Cr, 30,6 % Fe y 8,3 % Mo. Por su parte, los precipitados MX presentaron anchas distribuciones en composición química en las probetas en la condición inmediatamente posterior al ciclo simulado de soldadura. Sin embargo, luego del tratamiento post-soldadura las distribuciones se volvieron más estrechas en todas las probetas analizadas.

Palabras claves: P91, Luz sincrotrón, Soldadura, Microscopía electrónica.

ABSTRACT

In this work, the microstructural evolution of an ASTM A335 Grade P91 steel was studied by carrying out two groups of tests on Gleeble thermomechanical simulators belonging to the National Synchrotron Light Laboratory (LNSL), Campinas, Brazil.

The first group of tests was performed on the Gleeble machine located within the XRD1-XTMS line of the LNSL, equipment that allowed to study "in situ" the transformation behaviour of the material through the simultaneous use of X-ray diffraction techniques and dilatometry. Two thermal cycles were carried out: the first one consisted of a normalization at 1050 °C for 10 minutes (sample N); in the second cycle the same normalization was carried out followed by tempering at 780 °C for 9 hours (sample NR780). After processing the acquired data in each stage of the thermal cycles, the trend of the apparent integral width and the position in 2θ of selected diffraction peaks with respect to the temperature was observed in both tests.

In the segments corresponding to heating or cooling ramps, a shift to the left or to the right was observed in the position in 2θ of all the peaks studied as the temperature increased or decreased respectively, as a result of the thermal effect. Regarding the apparent integral width, a general tendency to increase or decrease was observed with the decrease or increase in temperature respectively. However, there was an increase in the "daughter" phase during the transformations in both heating and cooling. Likewise, a decrease in the apparent integral width was observed with the tempering time. On the other hand, the start and end temperatures of the phase transformations were determined from the diffraction data and the values obtained were compared with those recorded by dilatometry.

In the second group of tests, performed in a Gleeble machine installed outside the synchrotron ring, three regions of the Heat Affected Zone (HAZ) were simulated (coarse grain HAZ: sample GG, fine grain HAZ: sample GF, and intercritical HAZ: sample IC) with the final objective of describing the microstructure before and after a post-welding heat treatment (samples: GGPW, GFPW and ICPW). The changes produced in the martensitic matrix were observed by scanning electron microscopy (SEM) and the evolution of precipitated second phases was studied by transmission electron microscopy (TEM) on carbon replicas. The precipitates present in all of the regions of the HAZ of all specimens were characterized, identifying systematically $M_{23}C_6$ carbides and MX-type precipitates in all cases. The only exception was observed for the sample GG, in which case and due to the high peak temperature reached, the dissolution of a significant fraction of particles took place. After cooling, only primary NbCN precipitates -in a very low volume fraction- and M_3C -type carbides -due to auto-tempering of certain laths of the martensite- were found. The morphology of the precipitates in each region of the HAZ was

studied, observing that in the fine-grain areas of the HAZ both the $M_{23}C_6$ carbides and the MX precipitates showed a much more rounded shape compared to the rest of the characterized zones. Regarding the spatial distribution of the particles, it should be noticed that in the case of the GF and GFPW specimens, -and, to a lower extent, in the IC and ICPW ones- some former austenitic grain boundaries were found free of precipitates. This fact could cause degradation by creep of those areas due to a lack of precipitation hardening, the main hardening mechanism for this type of steel. The $M_{23}C_6$ carbides did not significantly change their chemical composition in any of the analyzed samples, presenting an average value of 61,1 %Cr, 30.6 %Fe and 8.3% Mo. On the other hand, the MX precipitates displayed wide distributions in chemical compositions in the specimens in the condition immediately after the simulated welding cycle. However, after the post-welding treatment, the distributions became narrower in all of the analyzed specimens.

Key words: P91, Light Synchrotron, Welding, Electron microscopy.

PRESENTACIONES EN CONGRESOS EMANADAS DE LOS TRABAJOS REALIZADOS PARA LA TESIS.

- “Simulación por Gleeble de las distintas regiones de la zona afectada por el calor de un cordón de soldadura de un acero 9Cr grado P91”, J.I. Farias, N.E Zavaleta Gutiérrez, J. Vera Alvarado, M.I. Luppo, C.A. Danón, Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales, 18° SAM/CONAMET, 1 al 5 de Octubre de 2018, Bariloche.
- “Análisis in situ del comportamiento en transformación de un acero ASTM A335 P91 en una máquina de Gleeble”, J.I. Farias, N.E Zavaleta Gutiérrez, J. Vera Alvarado, L. Wu, G. Abreu Faria, M.I. Luppo, C.A. Danón, Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales, 18° SAM/CONAMET, 1 al 5 de Octubre de 2018, Bariloche.
- “Seguimiento in situ mediante luz sincrotrón de ciclos térmicos llevados a cabo en una máquina de Gleeble en un acero 9Cr grado P91”, J.I. Farias, N.E Zavaleta Gutiérrez, J. Vera Alvarado, L. Wu, G. Abreu Faria, M.I. Luppo, C.A. Danón, XIV Reunión Anual de la AACr, del 31 de octubre al 2 de noviembre de 2018, Buenos Aires.

PROYECTOS CIENTÍFICO-TECNOLÓGICOS RELACIONADOS AL TRABAJO DE TESIS.

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

Lugar de Realización del Proyecto: CAB-CAC/CNEA.

Responsable del Proyecto: Dr. Carlos Gho.

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

Monto del Proyecto: \$ 100.000 (año 2018)

Fecha de inicio: Enero de 2011

Fecha de Finalización: No especificada

- “Evolución estructural de aceros martensítico-ferríticos 9% Cr de alta temperatura en tratamientos térmicos relacionados con operaciones de fabricación o servicio”, Proyecto de Investigación Científica y Tecnológica de la ANPCyT-MINCYT, Convocatoria 2014, Número 2170.

Lugar de realización del Proyecto: CAC/CNEA

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

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

Monto Inicial del Proyecto: \$ 472.500

Fecha de Inicio: 22/12/2015

ÍNDICE

Agradecimientos	2
Resumen	3
Abstract	4
Presentaciones en congresos emanadas de los trabajos realizados para la Tesis.	6
Proyectos científico-tecnológicos relacionados al trabajo de Tesis.	6
1. Introducción	10
2. Revisión Bibliográfica.....	12
2.1. Breve reseña histórica sobre materiales estructurales para aplicaciones de alta temperatura en Reactores Nucleares de Generación IV	12
2.1.1. Reactores Nucleares de Generación IV	12
2.1.2. Aceros 9-12 % Cr	13
2.2. Metalurgia física de los aceros	14
2.2.1. Sistema Fe-C-Cr	14
2.2.2. Aplicaciones de los aceros 9Cr1Mo	15
2.2.3. Microestructura de los aceros 9-12 % Cr en la condición de normalizado y revenido	16
2.3. Uniones soldadas de los aceros	20
2.3.1. Influencia de los ciclos térmicos de soldadura sobre la microestructura de los aceros ferríticos resistentes a temperaturas elevadas	21
2.3.2. Características de la zona fundida	23
2.3.3. Zona afectada por el calor (ZAC).....	23
2.3.4. Simulación de la ZAC	25
2.3.5. Comportamiento al creep de las uniones soldadas	25
2.3.5.1. Mecanismos de daño en soldaduras expuestas al creep	26
2.3.5.1.1. Fisuras Tipo IV.....	27
3. Procedimiento Experimental	28
3.1. Material empleado.....	28
3.2. Descripción breve del equipamiento	28
3.2.1. Difracción de rayos X en la línea XRD1.....	29
3.2.2. Instalación XTMS	30
3.2.3. geometría de las muestras utilizadas para los ensayos termomecánicos dentro de la línea xrd1-xtms.....	34
3.3. Preparación de muestras y Ciclos Térmicos realizados	36
3.3.1. Grupo 1: Análisis in situ del comportamiento en transformación del acero P91 en una máquina de Gleeble	37
3.3.1.1. Probeta Normalizada (N)	37

3.3.1.2.	Probeta Normalizada y Revenida a 780 °C (NR780)	38
3.3.1.3.	Difracción de rayos X (XRD)	39
	Procesamiento de los datos obtenidos del simulador gleeble dentro del anillo de luz sincrotrón	40
3.3.2.	Grupo II: Simulación por Gleeble de las distintas regiones de la zona afectada por el calor de un cordón de soldadura.....	41
3.4.	Caracterización Microestructural	43
3.4.1.	microscopía electrónica de barrido.....	43
3.4.1.1.	Preparación de las muestras	43
3.4.2.	Observaciones por Microscopía electrónica de barrido (SEM)	43
3.4.3.	Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	43
3.4.3.1.	Breve descripción de un Microscopio electrónico de transmisión y su principio de funcionamiento.....	44
3.4.3.2.	Preparación de réplicas de carbono	47
4.	Resultados y Discusión	49
4.1.	Análisis in situ del comportamiento en transformación del acero P91 en una máquina de Gleeble.....	49
4.1.1.	Probeta Normalizada (N):	49
4.1.1.1.	Rampa de calentamiento de 25 a 800 °C.....	49
4.1.1.2.	Rampa de calentamiento de 800 a 1050°C.....	51
4.1.1.3.	Meseta de temperatura a 1050 °C.....	55
4.1.1.4.	Rampa de enfriamiento de 1050 a 25 °C.....	57
4.1.2.	Probeta Normalizada y revenida a 780 °C (NR780):	64
4.1.2.1.	Meseta a 1050 °C.....	64
4.1.2.2.	Rampa de enfriamiento de 1050 a 25 °C.....	66
4.1.2.3.	Meseta a 25 °C.....	71
4.1.2.4.	Rampa de calentamiento de 25 a 780 °C.....	72
4.1.2.5.	Meseta a 780 °C.....	74
4.1.2.6.	Rampa de enfriamiento de 780 a 25 °C.....	77
4.1.3.	Evolución de las segundas fases precipitadas	79
4.1.4.	Efecto Térmico.....	81
4.2.	Simulación por Gleeble de las distintas regiones de la zona afectada por el calor de un cordón de soldadura	83
4.2.1.	Condición de Suministro (CS)	83
	Precipitados $M_{23}C_6$	84
	Precipitados MX.....	85
	Precipitados NbCN(P).....	87

4.2.2.	Zona afectada por el calor de grano grueso (GG)	88
4.2.3.	Zona afectada por el calor de Grano Grueso con TTPS (GGPW).....	93
4.2.4.	Zona afectada por el calor de grano fino (GF)	97
4.2.5.	Zona afectada por el calor de Grano Fino con TTPS (GFPW)	101
4.2.6.	Zona afectada por el calor Intercrítica (IC)	104
4.2.7.	Zona afectada por el calor de Intercrítica con TTPS (ICPW)	107
4.2.8.	Microestructura luego del ciclo completo de simulación de soldadura y posible efecto de la soldadura sobre el comportamiento al creep del acero P91	111
4.2.9.	Cambios en la morfología y tamaño de las fases precipitadas	112
4.2.10.	Cambios en la composición química de las fases precipitadas	114
5.	Conclusiones	116
5.1.	Transformaciones de fases y evolución de las segundas fases precipitadas durante los ensayos de austenizado:	116
5.2.	Simulación por Gleeble de las distintas regiones de la zona afectada por el calor de un cordón de soldadura	116
6.	Trabajo a futuro.....	118
6.1.	Transformaciones de fases y evolución de las segundas fases precipitadas durante los ensayos de austenizado.....	118
6.2.	Simulación por Gleeble de las distintas regiones de la zona afectada por el calor de un cordón de soldadura	118
7.	Referencias	119
8.	Apéndice I	124
	Corrección geométrica	124

1. INTRODUCCIÓN

En las últimas décadas, el aumento de la demanda energética -debido principalmente al crecimiento de la población mundial- se ha constituido en un importante y permanente desafío tecnológico en el área de la generación de energía. Simultáneamente, la necesidad de reducir la emisión de gases de efecto invernadero ha promovido la búsqueda de fuentes de energía alternativas a los combustibles fósiles. Dentro del menú de opciones disponibles, la energía nuclear ocupa un lugar destacado en cuanto proveedor de energía “limpia”, con un horizonte de mejoras crecientes en la eficiencia de los sistemas de generación nucleoelectrónica hoy vigentes.

Los aceros 9%Cr han sido ampliamente utilizados en la industria petrolera, química y en centrales termoeléctricas. Las aplicaciones principales se centran en la fabricación de componentes tales como generadores de vapor, intercambiadores de calor, calderas, entre otros. La elección de los aceros 9%Cr para este tipo de aplicaciones se debe a las excelentes propiedades mecánicas que tienen a temperaturas elevadas -en especial, la resistencia al creep- además de presentar una buena resistencia a la oxidación.

Dentro de esta familia de aceros se encuentran los aceros 9%Cr – 1%Mo conocidos comercialmente como T9 (Tube) y P9 (Pipe). Con el fin de mejorar sus propiedades, se ha ido modificando su composición química adicionando pequeñas cantidades de aleantes, tales como Nb y V, dando origen a los aceros denominados aceros T91 y P91. Estos aleantes favorecen la formación de carburos y/o carbonitruros submicrónicos ($< 0,1 \mu\text{m}$) del tipo MX (ricos en Nb y/o V) durante tratamientos de revenido. Estos finos precipitados, junto a los carburos M_{23}C_6 (M = Cr, Fe, Mo) ya presentes en los aceros T/P9, mejoran la resistencia al creep de los aceros T/P91. Sin embargo, a pesar de que la microestructura obtenida es muy estable, el material puede experimentar cambios debido a la exposición prolongada a elevada temperatura o al calentamiento local excesivo del componente durante el servicio o fabricación, ocasionando fallas y defectos en la pieza que llevan a la degradación de las propiedades mecánicas y de la resistencia a la oxidación del acero.

La caracterización de la microestructura y la identificación de las segundas fases precipitadas mencionadas es de suma importancia en estos aceros, debido a la estrecha relación entre la presencia de éstas y las propiedades requeridas por diseño. En la presente Tesis se estudiaron aspectos de la evolución microestructural de un acero 9Cr grado P91 candidato para la fabricación de vainas de los reactores comerciales Generación III y componentes estructurales de reactores Generación IV. Para ello, se analizaron los resultados de dos grupos de ensayos realizados con anterioridad en simuladores termomecánicos Gleeble pertenecientes al Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón (LNLS), Campinas, Brasil:

Grupo 1: se contaba con los datos sin procesar correspondientes a los espectros de difracción de rayos X y a las curvas dilatómetricas medidos en el transcurso de ciclos térmicos llevados a cabo en la máquina de Gleeble ubicada dentro de la línea XRD1-XTMS del LNLS.

Grupo 2: se contaba con 6 muestras ensayadas en una máquina de Gleeble externa al anillo de luz sincrotrón, sobre las cuales se habían realizado ciclos térmicos simulando 3 regiones de la Zona Afectada por el Calor (ZAC) de una soldadura (a saber, de grano grueso, de grano fino, intercrítica) con y sin tratamiento térmico de post soldadura.

El análisis pormenorizado realizado a partir de los espectros de difracción de rayos X de las muestras del Grupo 1 -siguiendo “in situ” las transformaciones de fases- proporcionó una descripción de aspectos de dichas transformaciones durante las etapas de calentamiento y enfriamiento. Asimismo, dado que la fracción en volumen de las segundas fases precipitadas ($M_{23}C_6$, MX y M_3C) es muy baja -lo cual dificulta su observación usando fuentes de rayos X convencionales- se evaluó la posibilidad de estudiar el proceso de disolución y precipitación de las mismas durante el calentamiento y enfriamiento controlado, así como durante el mantenimiento a temperatura, mediante radiación X emitida por una fuente de luz sincrotrón.

Por otro lado, en la presente Tesis se realizó el análisis de la microestructura de las distintas regiones de una ZAC simulada mediante microscopía electrónica de barrido, y la identificación de las segundas fases precipitadas en dichas regiones mediante microscopía electrónica de transmisión en réplicas de carbono, sobre las muestras del Grupo 2.

2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

2.1. BREVE RESEÑA HISTÓRICA SOBRE MATERIALES ESTRUCTURALES PARA APLICACIONES DE ALTA TEMPERATURA EN REACTORES NUCLEARES DE GENERACIÓN IV

2.1.1. REACTORES NUCLEARES DE GENERACIÓN IV

La necesidad de mejorar la eficiencia y reducir las emisiones de CO₂ en las plantas de generación de energía alimentadas por combustibles fósiles -en un contexto de continuo incremento de la demanda- ha llevado a diseñar sistemas que requieren altas temperaturas y altas presiones para su operación. Este requerimiento implica el uso de materiales que posean buena resistencia a la oxidación y a la corrosión, además de considerable resistencia al creep, buenas propiedades físicas y estabilidad metalúrgica a las temperaturas de operación a fin de prevenir fallas catastróficas en las plantas durante su vida en servicio.

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

En el año 2000, el Foro Internacional de Generación IV (GIF) planteó los objetivos que debían cumplir los reactores de Generación IV sobre los pilares de la sustentabilidad, competitividad económica, seguridad y control de la proliferación. Sobre la base de estos criterios se seleccionaron 6 diseños de reactores que satisfacen de distinta forma y en distinto grado los objetivos establecidos por el GIF [2]. Estos reactores son:

- Reactor rápido refrigerado por sodio líquido (SFR Sodium cooled Fast Reactor).
- Reactor rápido refrigerado por plomo líquido (LFR Lead cooled Fast Reactor).
- Reactor rápido refrigerado por gas (GFR Gas cooled Fast Reactor).
- Reactor refrigerado por sales fundidas (MSR Molten Salt Reactor).
- Reactor térmico refrigerado por Helio a muy alta temperatura (VHTR Very High Temperature Reactor).
- Reactor refrigerado por agua en estado supercrítico (SCWR Super Critical Water Reactor).

El cambio conceptual en el diseño y la fabricación de reactores nucleares Generación IV trae aparejado un cambio drástico en las condiciones de servicio y por ende un desafío no menor en la selección de materiales. Si bien dichas condiciones variarán en función del tipo de reactor seleccionado se puede resumir, en forma general, que los materiales estructurales estarán sometidos a mayores temperaturas de operación, mayores dosis de radiación por neutrones rápidos y ambientes altamente corrosivos.

Por ende, los materiales seleccionados para la fabricación de componentes estructurales de estos reactores necesitarán reunir las siguientes propiedades:

- Alta estabilidad dimensional frente a la temperatura y la radiación.
- Propiedades mecánicas favorables como: resistencia mecánica, ductilidad, resistencia a la fatiga y al creep, entre otras.
- Resistencia frente al daño por radiación (fragilización y endurecimiento).
- Compatibilidad química y resistencia a la corrosión frente a los distintos medios refrigerantes característicos del tipo de reactor seleccionado.

Por otra parte, no se debe perder de vista que para la construcción y operación de estos reactores en forma masiva, los materiales seleccionados deben, además de reunir las propiedades mencionadas, cumplir otros requisitos como propiedades tecnológicas (soldabilidad, trabajabilidad, etc) y costo adecuado [3].

En la mayoría de los conceptos de reactores de Generación IV, los aceros ferrítico-martensíticos (F/M) de alto Cr han sido previstos como candidatos principales para la fabricación de componentes estructurales.

2.1.2. ACEROS 9-12 % CR

El desarrollo de los aceros 9 - 12 % Cr fue iniciado en 1912 por el grupo Krupp & Mannesmann con la fabricación de un acero 12 % Cr que contenía un porcentaje de molibdeno entre el 2% y el 5% [4]. Este acero fue fabricado principalmente para aplicaciones que requerían alta resistencia a la corrosión. Con el paso del tiempo las condiciones crecientemente exigentes en las industrias obligaron a desarrollar aceros con las características de los 12 % Cr iniciales pero que a su vez presentaran muy buenas propiedades mecánicas a alta temperatura. Este requerimiento se satisfizo con la adición de elementos formadores de una dispersión fina de fases secundarias en la aleación inicial, como el vanadio, nitrógeno y niobio. Actualmente, la principal aplicación de estos aceros es en plantas de generación de energía por ciclo de vapor.

Hasta mediados del siglo XX el acero por excelencia para uso a alta temperatura en plantas petroquímicas, refinerías de petróleo y centrales de producción de energía fue el acero 2 ¼ % Cr – 1 % Mo, identificado como P22 (cañerías) o T22 (tubos). Este acero presentaba una resistencia a la rotura por creep para 10⁵ horas a 600 °C de 40 MPa. En la década del 60 fue desarrollado el sistema de aleación 9 % Cr – 1 % Mo, con excelentes propiedades mecánicas a alta temperatura [5]. Posteriormente comenzaron a desarrollarse, a partir de los ya existentes, aceros con nuevas composiciones químicas, a fin de obtener aleaciones con propiedades específicas para aplicaciones determinadas. Similarmente a lo ocurrido con las aleaciones 12 % Cr, la composición química de estos aceros se fue modificando con el agregado de pequeñas cantidades de aleantes tales como Nb, V, N que les confieren mejoras notables en cuanto a las propiedades mecánicas si se los compara con el acero 9 % Cr – 1 % Mo inicial [6]. En la Tabla 2.1 se esquematiza el desarrollo de los aceros 9 – 12 % Cr.

Generación	Años	Modificaciones realizadas al acero	Resistencia al creep a las 10 ⁵ h, 600 °C (Mpa)	Aceros	Temperatura de uso máxima (°C)
0	1940-60		40	T22, T9	520-538
1	1960-70	Agregado de Mo, Nb y V a los aceros simples de Cr-Mo	60	EM12, HCM9M, HT9, HT91	565
2	1970-85	Optimización del C, Nb, V, N.	100	HCM12, T91, HCM25	593
3	1985-95	Sustitución parcial del Mo por W y agregado de Cu, N, B.	140	TB12, T92, E911, HCM12A	620
4	Futuro	Incremento del W y agregado de Co.	180	NF12, SAVE12	650

Tabla 2.1. Evolución de los aceros 9-12 % Cr [7].

Las composiciones químicas de algunos de los aceros mencionados en la Tabla 2.1 se presentan en la Tabla 2.2.

Generación	Acero	Composición Química													
		Cr	Mo	V	Nb	Mn	Si	C	Ni	W	N	B	Co	Ta	Nd
1	EM12	9,5	2,000	0,3	0,4	1,1	0,4	0,1	-	-	-	-	-	-	-
	HT9	12,000	1,000	0,25	-	0,6	0,4	0,2	0,5	0,5	-	-	-	-	-
2	P91	9,000	1,000	0,02	0,08	0,4	0,4	0,1	-	-	0,05	-	-	-	-
	HCM12	12,000	1,000	0,25	0,05	0,55	0,3	0,1	-	-	0,03	-	-	-	-
3	T92	9,000	0,5	0,2	0,05	0,5	0,06	0,1	-	1,8	0,06	0,004	-	-	-
	TB12	12,000	0,5	0,2	0,05	0,5	0,06	0,1	1,000	1,8	0,06	0,004	-	-	-
4	SAVE12	11,000	-	0,2	0,07	0,3	0,3	0,1	-	3,000	0,04	-	3,000	0,07	0,04
	NF12	11,000	0,2	0,2	0,07	0,5	0,2	0,08	-	2,6	0,06	0,004	2,5	-	-

Tabla 2.2. Composición química de algunos aceros mencionados en la Tabla 2.1 [8].

Cabe destacar que los reactores de Generación IV están actualmente en desarrollo, con la intención de alcanzar temperaturas de operación de 650 °C. Por su parte, los aceros de la generación más reciente difieren de la anterior por el uso de 3% Co y están proyectados para alcanzar una resistencia a la rotura por creep para 10⁵ horas a 600 °C de 180 MPa [8].

2.2. METALURGIA FÍSICA DE LOS ACEROS

2.2.1. SISTEMA FE-C-CR

El sistema Fe-C-Cr posee un campo austenítico característico en forma de lazo, cuya extensión dependerá de la cantidad de carbono presente en el sistema. El carbono, por ser un elemento estabilizador del campo gama o “gamágeno” (como el Mn, Ni, N y Co) tiende a extender el campo austenítico hacia valores más bajos de temperatura y más altos de contenido de Cr. La Figura 2.1 muestra un corte del diagrama de fases Fe-Cr-C con un porcentaje de carbono de

0,1%, correspondiente a los aceros estudiados en la presente tesis. En esta figura puede observarse que para una composición de 9 % Cr las fases en equilibrio a 600 °C son ferrita (α) + carburos.

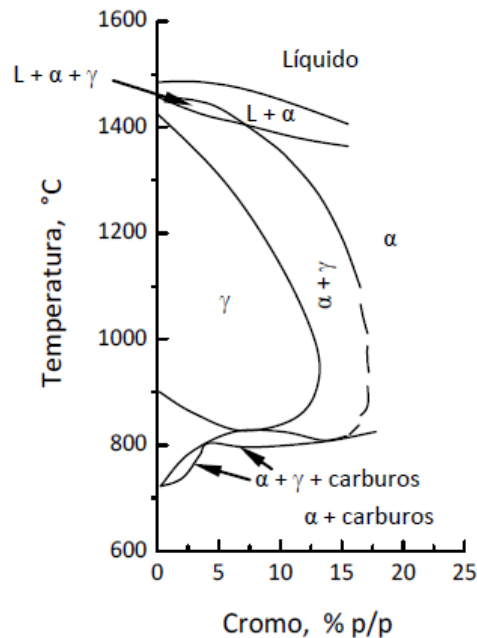


Figura 2.1. Corte del diagrama de fases Fe-C-Cr correspondiente a la composición de 0,1 %C [9].

Para los aceros con alto contenido de Cr, el diagrama Fe-C-Cr permite obtener una primera noción de las fases presentes. No obstante, es vital conocer el efecto de los aleantes tanto en la naturaleza de las fases como en la cinética de las transformaciones industrialmente más importantes. Al adicionar más aleantes al sistema, el diagrama se vuelve más complejo ya que aparecerán nuevas fases y se modificarán los rangos de estabilidad de las mismas. Los elementos de aleación se agregan al sistema para obtener las propiedades mecánicas requeridas para la aplicación del acero. La mayor parte de los aleantes son fuertes formadores de carburos, nitruros o carbonitruros que le confieren al acero endurecimiento por precipitación, o, en menor medida, endurecimiento por solución sólida, mejorando las propiedades mecánicas del material.

2.2.2. APLICACIONES DE LOS ACEROS 9CRIMO

En el ámbito local, los materiales grado P9 se utilizan en los hornos de cracking térmico de la mayor parte de refinерías de petróleo en actividad. Sin embargo, una de las principales aplicaciones de los aceros ferríticos/martensíticos 9 % Cr está relacionada con la generación de energía, en condiciones de servicio de alta temperatura.

Los aceros grado 91 se emplean en la fabricación de componentes de centrales térmicas convencionales, tales como calderas, intercambiadores de calor, cañerías y tuberías, debido a que presentan una excelente resistencia al creep, buena tenacidad y resistencia a la oxidación a alta temperatura [8][10][11]. Como ya se anticipó, estos aceros también se han considerado candidatos firmes para la fabricación de componentes estructurales de reactores de potencia de

la llamada Generación IV debido a su excelente resistencia al “void swelling”[7]. Por otro lado, después del accidente de Fukushima se está estudiando la posibilidad de reemplazar las vainas de elementos combustibles en los actuales reactores nucleares comerciales (fabricadas en aleaciones base zirconio) por vainas de aceros avanzados, dado que bajo condiciones de accidente estos últimos presentan mejoras de varios órdenes de magnitud en la resistencia a la degradación de propiedades por reacción con el vapor sobrecalentado [12]. El acero 9% Cr grado 91 está entre los materiales seleccionados como avanzados para la fabricación de vainas.

En la década de 1970 se introdujo el primer acero ferrítico/martensítico considerado como candidato para aplicaciones estructurales en los futuros reactores de fusión, a saber, la aleación HT9. A mediados de los 80's se formuló el concepto de materiales de baja activación en los programas de fusión y se desarrollaron aceros del tipo P91 en los que el Mo es reemplazado por W y/o V y el Nb por Ta [7].

2.2.3.MICROESTRUCTURA DE LOS ACEROS 9-12 % CR EN LA CONDICIÓN DE NORMALIZADO Y REVENIDO

El tratamiento comercial convencional aplicado a un acero para una planta de potencia es el de normalizado seguido de un revenido. Debido a la alta concentración de Cr, en el normalizado se obtiene la transformación total a martensita durante el enfriamiento en aire, presentando dicha fase una estructura en listones con una alta densidad de dislocaciones. En la Figura 2.2 se muestra el diagrama CCT característico de los aceros grado P91, donde se observa una nariz ferrítica cercana al extremo derecho del gráfico, dando por resultado una estructura final martensítica en la mayoría de los enfriamientos que se utilizan comúnmente en la práctica industrial (~ 1 °C/s). La austenización, en el normalizado, tiene por finalidad disolver precipitados dentro de la fase austenita, manteniendo al mismo tiempo un tamaño de grano fino y sin formar ferrita δ . No obstante, algunos precipitados tales como los de tipo NbCN primario no se disuelven completamente durante la austenización. El intervalo de temperaturas apropiadas para la austenización de los aceros 9-12 % Cr es característico de cada aleación y es frecuentemente angosto [13]. En la Figura 2.2 se señala a modo de ejemplo la curva de enfriamiento utilizada para este tipo de aceros.

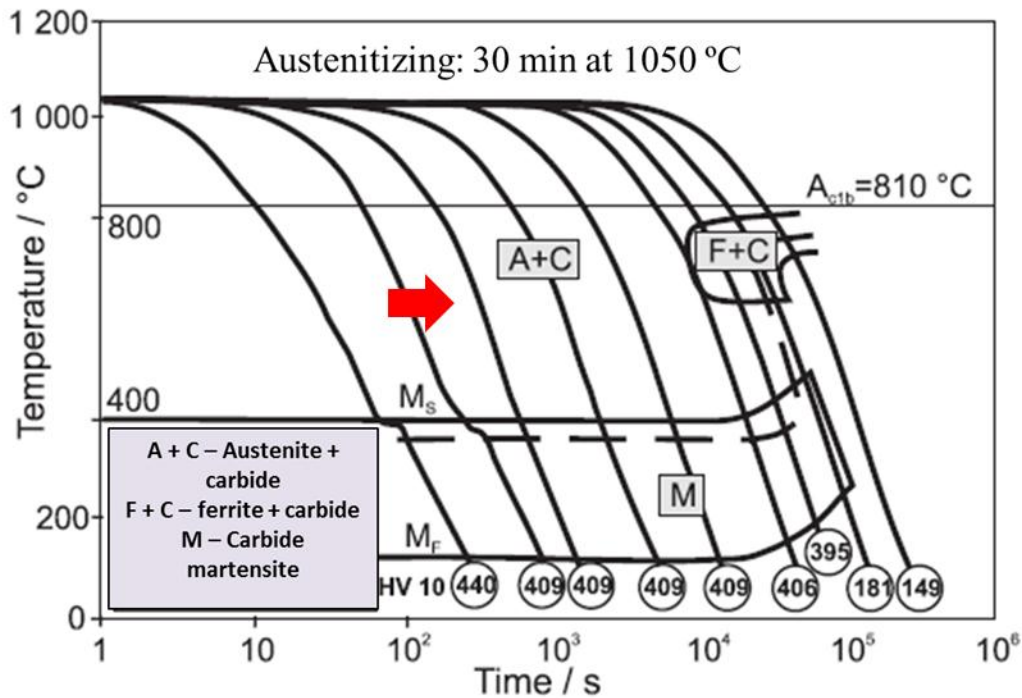


Figura 2.2. Diagrama CCT del acero P91 [14].

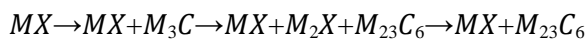
Luego del normalizado, el acero es revenido a una temperatura por debajo de A_{c1} (en la cual se produce la transformación de ferrita a austenita en calentamiento), normalmente entre 650 y 780 °C, para alcanzar una óptima combinación de resistencia y tenacidad. Durante el tratamiento de revenido, las dislocaciones se recuperan parcialmente, y los listones de la martensita cambian a una estructura de subgranos alargados. Los listones se encuentran confinados dentro de los ex bordes de grano austeníticos, y contienen una alta densidad de dislocaciones ($10^{13} - 10^{14} \text{ m}^{-2}$) dependiendo de las condiciones de revenido. Cabe destacar que las temperaturas de normalizado y revenido se eligen en función del tipo de acero y del componente a ser fabricado [8][13].

Junto con los cambios microestructurales que ocurren durante el normalizado y revenido, se produce la precipitación de segundas fases. La nucleación de estas fases ocurre principalmente de manera heterogénea, es decir, sobre la interfase de un precipitado pre-existente, en las dislocaciones libres que se encuentran en el interior de los listones de martensita, en los bordes de los subgranos formados durante la recuperación de las dislocaciones o en los bordes de grano de la fase previa de alta temperatura, en la austenita. Los límites proporcionan caminos de difusión rápida, posibilitando que las partículas crezcan más rápidamente en las interfases que en la matriz [15].

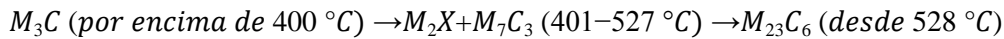
La precipitación de las partículas de segunda fase y su secuencia de formación dependen tanto de la temperatura de revenido como de la composición del acero. Algunas fases son metaestables y su formación no corresponde al estado de menor energía posible; sin embargo, pueden precipitar debido a que nuclean fácilmente. Por lo tanto, las partículas de segunda fase metaestables pueden disolverse con el tiempo de revenido conforme el material se aproxima al equilibrio [16]. Por otra parte, también es posible que pequeñas fracciones de fases termodinámicamente estables permanezcan sin disolverse durante la austenización.

Existen numerosos estudios sobre los cambios microestructurales y la secuencia de precipitación de segundas fases en los aceros 9-12 % Cr causados por los tratamientos térmicos. Así, por ejemplo, Thomson y Bhadeshia [17] informan la presencia de carburos M_7C_3 y $M_{23}C_6$ en un acero 12 % Cr revenido a 700 °C durante 15 minutos. Kaneko y colaboradores [18] caracterizaron los carburos precipitados en un acero 9 % Cr y encontraron la presencia de carburos del tipo MX y del tipo $M_{23}C_6$ luego de un revenido a 750 °C durante 15 minutos. Taneike y colaboradores [19] estudiaron el efecto de la concentración de carbono en la precipitación de MX y $M_{23}C_6$ en aceros 9Cr y observaron que a medida que disminuye el contenido de carbono la fase $M_{23}C_6$ se vuelve menos abundante mientras que los carbonitruros MX persisten. Otros investigadores [20][21] han encontrado para aceros 9% Cr modificados la presencia de carburos del tipo M_2X y $M_{23}C_6$.

Janovec y colaboradores [22] determinaron la secuencia de precipitación durante revenidos de corto tiempo a 780 °C en un acero 12 % Cr. Para el material revenido durante una hora, encontraron la presencia de carbonitruros del tipo MX, carbonitruros del tipo M_2X y carburos del tipo $M_{23}C_6$. Durante el revenido puede también precipitar la fase M_3C cuya estabilidad es limitada, por tanto, fijaron la siguiente secuencia de precipitación (en función del tiempo):



Por otra parte, la presencia de la fase inestable M_7C_3 ha sido informada por Yi y colaboradores [23] para aceros con 11 % Cr dependiendo de la temperatura de revenido, sin embargo, no informan la presencia de precipitados del tipo MX. La secuencia de precipitación propuesta por estos autores es la siguiente (en función de la temperatura):



Los precipitados más comúnmente encontrados en los aceros 9-12 %Cr son del tipo $M_{23}C_6$ y MX, donde M indica a los elementos metálicos y X al C y/o N. Como se observa en la Figura 2.3 los carburos $M_{23}C_6$ se localizan principalmente en los límites de listones y en los ex bordes de grano austeníticos. En cambio, los precipitados MX, además de encontrarse presentes en dichos límites, también se ubican en la matriz en el interior de los listones [24]. El tamaño de los carburos $M_{23}C_6$ luego del revenido es generalmente mayor cerca de los ex bordes de grano austeníticos (100-300 nm) que en el interior de los granos (50-70 nm). Por otro lado, el tamaño de los precipitados MX es considerablemente menor (5-20 nm) que el de los carburos $M_{23}C_6$.

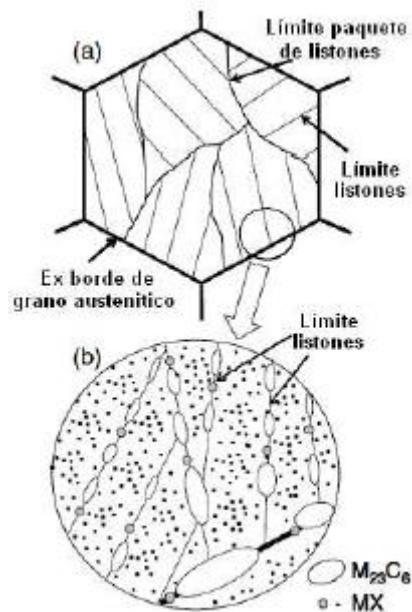


Figura 2.3. Esquema de la martensita revenida en aceros 9-12% Cr [24].

El carburo $M_{23}C_6$ es rico en Cr, además puede contener W, Mo y V [25]. Este precipitado tiene una estructura cristalina FCC y se forma durante el revenido después del M_2X y/o M_7C_3 . En los aceros 9-12 % Cr constituye una fase de equilibrio. A estas partículas se le atribuye la resistencia básica al creep de los aceros altos en Cr, debido a que inhiben el crecimiento de los subgranos. Este efecto cobra mayor importancia si el acero es estabilizado con boro [25]. Además, los carburos $M_{23}C_6$ presentan una relativamente alta estabilidad térmica.

Por otro lado, los precipitados MX se forman a partir de elementos sustitucionales (Nb, V y Ti) y elementos intersticiales (C,N). Estas partículas presentan una estructura cúbica FCC del tipo NaCl [18]. Los MX son fundamentales en la resistencia al creep que presentan los aceros 9-12 % Cr, debido a su alta estabilidad térmica y distribución de tamaños muy finos, que permite anclar a las dislocaciones libres [26].

Los precipitados MX se clasifican por su morfología y composición química en tres tipos [27][28][29][30][31][32]:

- MX tipo I: Precipitados ricos en Nb con morfología esférica. Estas partículas son muy estables, lo cual produce que no se disuelvan completamente a temperaturas normales de austenización [6][27][28][33][34]. Esta característica los hace efectivos para prevenir el crecimiento de grano durante el normalizado, produciendo un refinamiento en el tamaño de grano austenítico con respecto a aquellos aceros sin Nb [29][35]. Además, estos precipitados pueden actuar como sitios de nucleación de los precipitados MX tipo II durante el revenido, dando lugar a los precipitados complejos del tipo “wings”.
- MX tipo II: Precipitados ricos en V, con morfología de tipo placa. Estas partículas son principalmente nitruros y se forman durante el revenido [36].

- MX tipo III: Se forman por precipitación secundaria de placas de MX tipo II adheridas a los precipitados esféricos MX tipo I. Estos precipitados muestran una morfología específica conocida como “wings”. La longitud de las alas se considera dependiente del contenido de nitrógeno en el acero y del tiempo de revenido[37].

Los carburos de elementos de aleación comienzan a formarse a temperaturas del orden de los 450 °C. Esto se debe a que para su crecimiento es necesaria la difusión de elementos metálicos, ubicados en posiciones sustitucionales desde la matriz hasta el precipitado. La difusión de los átomos sustitucionales es significativa a partir de esta temperatura. Entre los elementos de aleación, el que más rápidamente difunde es el Cr; por esta razón, los primeros carburos de elementos aleantes que se forman contienen Cr [38]. La migración de los elementos metálicos hacia el precipitado puede producirse no solo en el interior de la matriz sino también vía dislocaciones. Por ejemplo, se ha demostrado que el engrosamiento de los precipitados MX ricos en V ocurre gracias a un mecanismo de difusión del V a lo largo de las dislocaciones [39].

La Figura 2.4 corresponde a un esquema de las fases en equilibrio para un acero P91. En el gráfico se puede observar que la fase MX es estable en gran parte del campo austenítico. Esto significa que los precipitados pueden no disolverse completamente durante el tratamiento de austenización.

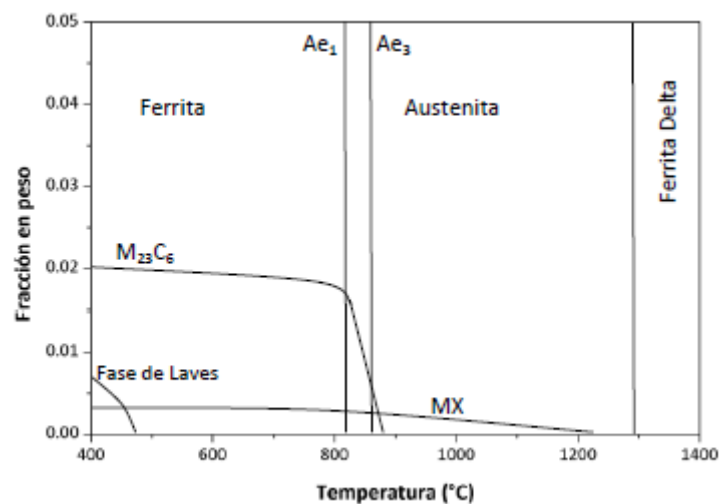


Figura 2.4. Fracción de fases precipitadas en función de la temperatura para un acero P91 [6].

2.3. UNIONES SOLDADAS DE LOS ACEROS

La principal tecnología utilizada para unir o reparar componentes en una planta de potencia es la soldadura, en todas sus variedades. Este proceso altera y modifica la microestructura de los materiales soldados en una región localizada y, por lo tanto, afecta sus propiedades mecánicas [40].

A lo largo del tiempo, la experiencia demuestra que la zona afectada por el calor (ZAC), una pequeña zona del material base adyacente a la línea de fusión, es la zona más débil de las soldaduras en lo que respecta a la resistencia al creep. Esto se debe a los cambios microestructurales de la ZAC debido al gradiente térmico impuesto durante la soldadura [40].

2.3.1. INFLUENCIA DE LOS CICLOS TÉRMICOS DE SOLDADURA SOBRE LA MICROESTRUCTURA DE LOS ACEROS FERRÍTICOS RESISTENTES A TEMPERATURAS ELEVADAS

El proceso de soldadura por fusión consiste en aprovechar la energía de una fuente de calor en movimiento que produce la fusión parcial del metal base y del metal de aporte. La disipación del calor remanente se realiza por conducción a través del metal base. En el caso de los aceros P91, su baja conductividad térmica genera una ZAC más angosta, comparada con los aceros al carbono, en la cual se alcanzan elevadas temperaturas. Al realizar una soldadura con material de aporte, no solo aparece un nuevo tipo de material depositado entre las partes a unir, sino también se altera el material base por el tratamiento térmico localizado y heterogéneo que resulta del severo gradiente térmico. Como resultado, la microestructura y las propiedades del material base se modifican dentro de la ZAC [40].

La influencia del proceso de soldadura sobre la microestructura de la ZAC, en una pasada simple se muestra en la Figura 2.5, comparándose con el diagrama de equilibrio de un acero P91. Los cambios microestructurales dependerán del proceso de soldadura seleccionado. La microestructura de la ZAC puede modificarse por las temperaturas máximas alcanzadas, el tiempo de permanencia a dicha temperatura, la velocidad de enfriamiento posterior, la secuencia de las distintas pasadas de soldadura y, finalmente, por la temperatura y tiempo de los tratamientos térmicos post-soldadura (TTPS) [40].

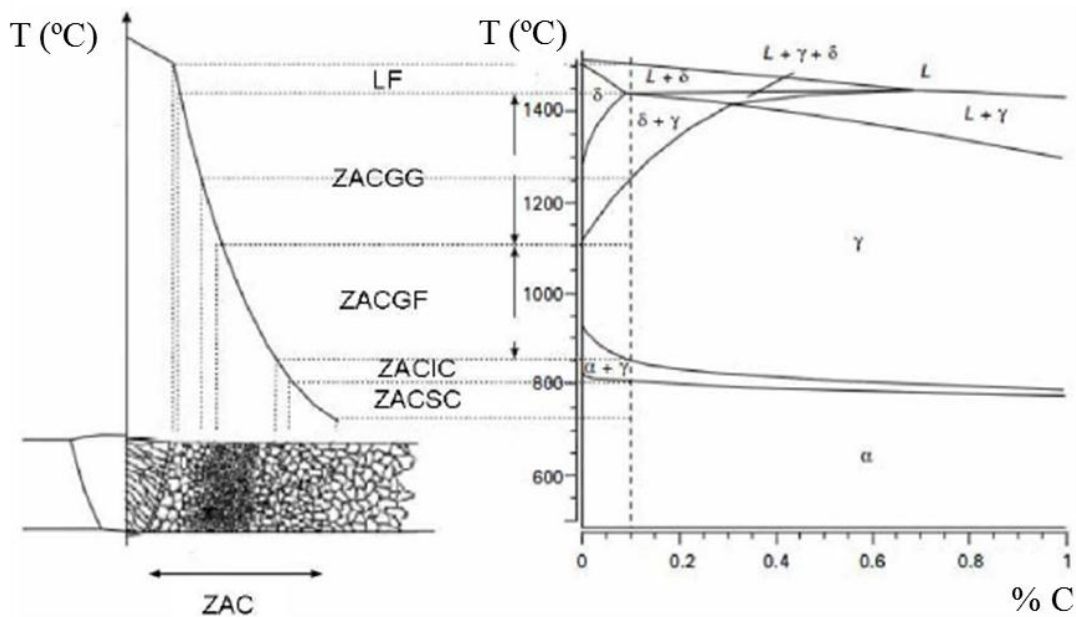


Figura 2.5. Representación esquemática de la microestructura desarrollada en la ZAC, en función de la temperatura máxima alcanzada durante la soldadura [40].

Las velocidades de calentamiento en un proceso de soldadura por arco pueden alcanzar valores de 100 – 300 °C/s. Debido a esto, las temperaturas de transformación son desplazadas a valores mayores que los aceptados en el diagrama de equilibrio. A modo de ejemplo de este fenómeno,

la transformación de ferrita a austenita para una velocidad de calentamiento de 100 °C/s puede comenzar a una temperatura 100 °C más alta que la calculada en el equilibrio, lo cual conduce a un considerable sobrecalentamiento de la ferrita antes de la transformación. Otros parámetros que se ven afectados por la velocidad de calentamiento son la temperatura de recrystalización, la velocidad de engrosamiento de los precipitados, la temperatura de disolución de los carburos y nitruros, y el crecimiento de grano [40].

El control de la estabilidad de los precipitados en los aceros ferríticos resistentes al creep -tanto en el metal base como en la ZAC de un cordón soldado- es de gran importancia, debido a que la precipitación provee uno de los mecanismos más efectivos de endurecimiento. Por otra parte, a mayores velocidades de calentamiento, las temperaturas de disolución de precipitados se desplazan a valores más altos. Así, en la mayoría de los ciclos de soldadura no es posible alcanzar el equilibrio termodinámico y, como consecuencia, queda afectada la evolución microestructural, especialmente el comportamiento del crecimiento de grano, el cual es fuertemente influenciado por el anclaje del borde de grano. Al soldar aceros ferríticos resistentes a altas temperaturas se pueden presentar tres escenarios posibles con respecto a los precipitados [40]:

1. La temperatura máxima es demasiado baja para tener un efecto notable sobre los precipitados.
2. Las partículas solamente se disuelven parcialmente durante el ciclo térmico de la soldadura, pero ocurre el engrosamiento de algunas partículas.
3. Las partículas se disuelven completamente durante el ciclo térmico y la falta de anclaje de los bordes de grano causa un excesivo crecimiento de los granos.

Otro factor importante que influye en las propiedades mecánicas del acero es el tamaño de grano. Mientras que para la tenacidad y resistencia mecánica se requiere disminución en el tamaño de grano; para mejorar la resistencia al creep se necesita un mayor tamaño de grano. En ambos casos la evolución de los precipitados tiene un rol fundamental [40].

En las regiones donde los precipitados fueron disueltos por el ciclo térmico de la soldadura se produce un crecimiento excesivo de grano luego de completarse la transformación α - γ , cuando la estructura de los nuevos granos formados está lejos del equilibrio. Cuánto más alta es la temperatura alcanzada, mayor es el crecimiento de los granos cristalográficamente favorecidos a expensas de los más pequeños [40].

De acuerdo al diagrama de equilibrio de los aceros 9-12 % Cr, a temperaturas pico (T_p) altas la austenita comienza su transformación a ferrita δ , cuya nucleación se produce en los bordes de grano de la austenita. Este fenómeno causa una disminución en el tamaño de grano. Además, los granos de austenita se enriquecen en elementos gamágenos (C, Mn, etc.) y los de la ferrita, en alfégenos (Cr, V, etc.), provocando la aparición de regiones segregadas que difieren localmente en su composición química. Por ello, la transformación a la austenita durante el enfriamiento puede ser incompleta, quedando ferrita delta retenida [40].

Por otra parte, en procesos de soldadura con bajo aporte térmico tales como soldadura láser o por arco eléctrico con electrodo de tungsteno (GTAW), al soldar componentes con paredes gruesas se alcanzan altas velocidades de enfriamiento. Esto también puede conducir a una reacción incompleta de ferrita δ a austenita, donde pequeñas cantidades de aquella fase quedan retenidas a temperatura ambiente. Esta fracción de ferrita δ perjudica notablemente a las

propiedades mecánicas como la tenacidad al impacto y la resistencia al creep, por lo que no es deseable en este tipo de aceros [40].

2.3.2. CARACTERÍSTICAS DE LA ZONA FUNDIDA (ZF)

La primera fase que se forma durante la solidificación del metal de aporte es la ferrita δ . A medida que el metal fundido se va enfriando ocurre la transformación de ferrita a austenita y, por debajo de la temperatura de inicio de la transformación martensítica M_s , la austenita transforma a martensita. Como se dijo anteriormente, debido a las altas velocidades de enfriamiento comúnmente se retiene ferrita δ a temperatura ambiente. Por sus efectos perjudiciales sobre la resistencia a la tracción y la tenacidad, la fracción de esta fase debe ser menor al 3%. En este sentido, los aceros 7-9 % Cr están favorecidos por sobre aquellos que contienen 12 % Cr debido a la dificultad de estos últimos para eliminar la ferrita δ [41]. La obtención de una fracción de ferrita adecuada para la zona fundida se logra balanceando la concentración de los elementos en el metal base y en el metal de aporte. Se ha determinado que la formación de ferrita δ en aceros martensíticos de alto Cr se suprime mediante el mantenimiento de un contenido de Cr equivalente $\leq 9\%$ en peso [41]; para estimar dicho contenido se propone la utilización de la ecuación (1):

$$C_{\text{equivalente}} (\%) = (\% \text{Cr}) + 6 (\% \text{Si}) + 4 (\% \text{Mo}) + 11 (\% \text{V}) + 5 (\% \text{Nb}) + 1,5 (\% \text{W}) + 8 (\% \text{Ti}) + 12 (\% \text{Al}) - 4 (\% \text{Ni}) - 2 (\% \text{Co}) - 2 (\% \text{Mn}) - (\% \text{Cu}) - 40 (\% \text{C}) - 30 (\% \text{N}) \quad (1)$$

2.3.3. ZONA AFECTADA POR EL CALOR (ZAC)

El proceso de soldadura afecta la microestructura y propiedades del metal base. Debido al severo gradiente térmico, la microestructura original se altera, formando la zona afectada por el calor (ZAC).

La ZAC se puede dividir en regiones. No hay un límite marcado entre las diferentes sub-zonas, sino que se genera un gradiente microestructural continuo desde la línea de fusión en el cordón de soldadura hasta llegar al metal base. Cada región se diferencia por su microestructura característica y sus propiedades [40].

Zona de grano grueso (ZACGG)

Esta región se encuentra ubicada adyacente a la línea de fusión. Es la zona que experimenta temperaturas pico muy por encima de la temperatura de transformación A_{C3} , que para el caso de los aceros P91 se encuentra entre 890 y 940 °C. Por ello, en esta región se produce la austenización completa de la microestructura. Esta zona es la que experimenta las mayores velocidades de calentamiento, como así de enfriamiento. En cuanto a las segundas fases, los precipitados $M_{23}C_6$ y gran parte de los MX se disuelven o disminuyen su tamaño, produciendo

un aumento de tamaño en los granos austeníticos formados durante el ciclo térmico. Los granos de ferrita δ pueden nuclear debido a las temperaturas pico alcanzadas ($T_P > 1250$ °C) provocando que el tamaño total de los granos disminuya. Al enfriarse, la austenita transforma a martensita. Esta región presenta la mayor dureza de la ZAC y generalmente bajo valores de tenacidad, siendo susceptible a la fisuración por recalentamiento durante el servicio en condiciones de creep.

Zona de grano fino (ZACGF)

En esta zona de la ZAC las temperaturas pico alcanzadas se posicionan justo por encima de A_{C3} . La T_P no es lo suficientemente alta como para disolver los precipitados completamente, lo cual limita el crecimiento de los granos austeníticos por anclaje de los bordes de grano. Durante el enfriamiento la austenita transforma a martensita. La región de grano fino de la ZAC es considerada el eslabón más débil de las soldaduras sometidas a creep durante el servicio. A mayores tiempos en servicio y menores niveles de tensión la mayoría de las soldaduras de los aceros ferríticos resistentes al creep fallan dentro de esta región por el mecanismo llamado Tipo IV.

Zona Inter-crítica (ZACIC)

Las temperaturas máximas alcanzadas en esta región de la ZAC se encuentran entre las temperaturas de transformación A_{C1} y A_{C3} , obteniéndose una transformación parcial de α a γ . Los nuevos granos de austenita nuclean en los antiguos bordes de grano austeníticos, como así también en los bordes de listones martensíticos. A su vez, la martensita revenida que no transformó es revenida nuevamente durante el ciclo térmico. En la ZACIC se produce una disolución parcial de los precipitados, de manera que los que no se disolvieron pueden aumentar de tamaño durante el TTPS. Esta zona es susceptible al mecanismo de fisuración Tipo IV, al igual que la ZACGF.

Zona sub-crítica (ZACSC)

En la región de la ZAC más alejada de la línea de fusión, las temperaturas experimentadas son inferiores a A_{C1} , por lo que no se producen transformaciones de fases. Sin embargo, la microestructura es localmente revenida a temperaturas mayores que la temperatura de revenido original del material base. Se produce un aumento de tamaño de los precipitados debido a los altos coeficientes de difusión, a estas temperaturas, de los elementos aleantes que los conforman.

2.3.4. SIMULACIÓN DE LA ZAC

Uno de los problemas encontrados a la hora de realizar investigaciones básicas en la ZAC en soldaduras reales es la presencia de sub-zonas extremadamente pequeñas y heterogéneas. Para realizar una simulación de la ZAC es necesario analizar el perfil temperatura-tiempo local en cada punto de la misma, el cual se puede medir sobre soldaduras reales o bien modelar a partir de la resolución analítica de la ecuación de conducción del calor o utilizando modelos numéricos más sofisticados. La ventaja de las simulaciones experimentales de la ZAC es que ellas permiten obtener volúmenes significativos de material con una microestructura uniforme y propiedades que representan un punto específico dentro de la ZAC. Las probetas generadas mediante simulaciones presentan una microestructura homogénea, que facilita su investigación metalográfica y la caracterización mediante ensayos mecánicos tales como tracción, creep, fatiga, impacto, entre otros [40].

Los principales procedimientos que usualmente se aplican para simular la ZAC son:

- Calentamiento en un baño de sales hasta alcanzar la temperatura pico, seguido inmediatamente por un enfriamiento en otro baño de sales a la temperatura de temple.
- Calentamiento por inducción con un posterior temple en aceite.
- Calentamiento en horno hasta la temperatura pico seguido por un enfriamiento al aire o en aceite.
- Mediante un simulador termomecánico Gleeble.

2.3.5. COMPORTAMIENTO AL CREEP DE LAS UNIONES SOLDADAS

Numerosos estudios muestran que a bajas temperaturas el metal base (MB) y la soldadura presentan el mismo comportamiento al creep. Las diferencias aparecen, y se vuelven más importantes, a medida que se incrementa la temperatura y se baja el nivel de tensiones aplicados. En la Figura 2.6 se compara la resistencia a la rotura por creep entre el MB y la soldadura transversal de un acero 9%Cr grado E911. A niveles de tensiones altos y temperaturas de ensayo bajas la ubicación de la falla se distribuye de manera aleatoria entre el MB, ZF y ZAC. En cambio, a bajas tensiones y altas temperaturas de ensayo la ZAC es la zona más susceptible a fallar, disminuyendo la resistencia al creep en un 50% [40].

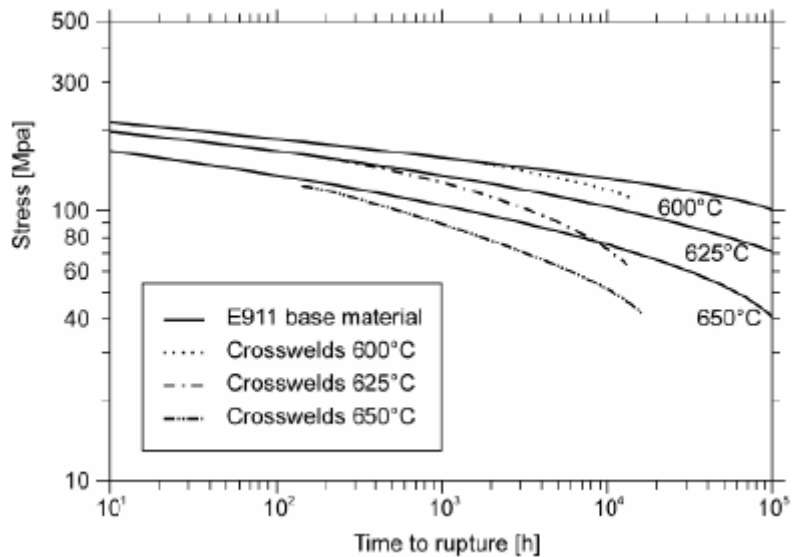


Figura 2.6. Comparación entre el MB y la soldadura transversal, para la tensión de rotura y el tiempo a la rotura bajo creep de un acero E911 a diferentes temperaturas [40].

2.3.5.1. MECANISMOS DE DAÑO EN SOLDADURAS EXPUESTAS AL CREEP

En 1974, Schuller y colaboradores clasificaron los distintos tipos de fisuras observadas en soldaduras de aceros resistentes a altas temperaturas, los cuales se muestran en la Figura 2.7 [40].

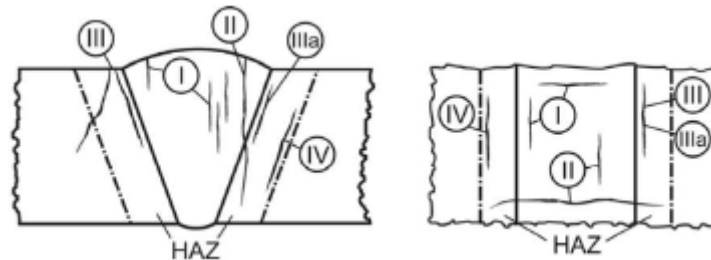


Figura 2.7. Esquema de los modos de fisura en las soldaduras de aceros resistentes a altas temperaturas [40].

- Fisuras tipo I y tipo II: se forman en la ZF y se desarrollan tanto en dirección longitudinal como transversal. Las tipo I se detienen en la ZF y las tipo II se pueden propagar hacia la ZAC o incluso dentro del MB.
- Fisuras tipo III: se forman en la ZACGG cerca de la línea de fusión y se pueden propagar tanto en esta zona como hacia el MB.
- Fisuras tipo IV: se encuentran solo en la ZACGF y ZACIC. Estas zonas son muy difíciles de distinguir entre sí debido a las similares características microestructurales entre ambas regiones.

2.3.5.1.1. FISURAS TIPO IV

En los aceros ferríticos resistentes al creep, la fisuración Tipo IV se considera como el mayor mecanismo de falla de las soldaduras [40].

Hirata y colaboradores [41][42] mostraron en sus trabajos el efecto de los ciclos térmicos sobre la distribución de los precipitados, y su relación con la resistencia al creep en un acero 10% Cr-3% W-3% CoVNb. Estos autores simularon diferentes zonas de la ZAC y observaron que en la ZACGF, con T_p de 1000 °C, los precipitados ricos en Cr o V se disolvían parcialmente.

Estos carburos vuelven a precipitar y engrosarse durante el TTPS y el ensayo de creep, con una cinética mucho más rápida que la observada en el resto de las regiones de la ZAC. A su vez, la disolución parcial de los $M_{23}C_6$ en la ZACGF cambia las estabildades relativas de las segundas fases y promueve la formación, durante la exposición a alta temperatura en servicio, de la fase Z, Cr(V,Nb)N, a expensas de la desestabilización de los precipitados del tipo MX. De este modo se deteriora la resistencia al creep en esa región, haciéndola susceptible a la fisuración de Tipo IV[41][42].

También es importante considerar otros aspectos microestructurales de la ZACGF y ZACIC con respecto a las demás zonas de la ZAC. La microestructura de ambas sub-zonas se compone de pequeños granos y, en este sentido, difiere de la estructura típica de listones que aparece en las otras regiones de la soldadura. Mediante técnicas de microscopía electrónica de transmisión (TEM) se reveló una disminución importante en la densidad de dislocaciones en estas regiones comparada con las otras zonas del cordón de soldadura. Durante el creep, se produce el fenómeno de recuperación de las dislocaciones en exceso y la microestructura de subgranos tiende a aumentar de tamaño significativamente; estos cambios ocurren con una cinética más rápida en la ZACGF y ZACIC, contribuyendo a una disminución en la resistencia a la rotura por creep [40].

Asimismo, se observó que a altas tensiones la ZACIC es la que presenta la mínima resistencia al creep, coincidiendo con la zona que tiene la más baja microdureza. Sin embargo, a bajas tensiones similares a las condiciones de servicio, la ZACGF es la de menor resistencia. Por ello, la dureza no puede ser utilizada como un indicador de la susceptibilidad a la fisuración Tipo IV [44].

Finalmente, evidencias experimentales muestran que la falla Tipo IV se puede suprimir adicionando B en los aceros 9-12% Cr. Aunque los mecanismos involucrados no están del todo claros, se supone que el B estabiliza a los carburos del tipo $M_{23}C_6$, por sustitución parcial de los átomos de C [44]. Otro mecanismo propuesto para dar cuenta del efecto del B es el llamado “resistencia al creep latente”, en el cual se establece que el B promueve la precipitación y disolución continuas de los precipitados tipo MX durante el creep. Los precipitados se forman sobre las dislocaciones, anclándolas; cuando las dislocaciones se separan de los MX, estos se disuelven, repitiéndose luego este proceso [8].

3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1. MATERIAL EMPLEADO

El material utilizado en este trabajo fue un acero ASTM A335 grado P91 (pipe) proveniente de la empresa italiana Dalmine. La composición química del acero se muestra en la Tabla 3.1.

C	Mn	Si	Cr	Mo	N	V	Cu	Sn	Al	Nb	Ni	Ti
0,110	0,360	0,260	8,21	0,900	0,061	0,213	0,150	0,009	0,011	0,085	0,150	0,004

Tabla 3.1. Composición química en porcentaje en peso del acero P91.

El material fue recibido en forma de tubería sin costura, de 219 mm de diámetro externo y 31,75 mm de espesor de pared. La misma fue suministrada con un tratamiento térmico de normalizado a 1060 °C durante 20 min, y un posterior revenido a 780 °C por 40 min.

3.2. DESCRIPCIÓN BREVE DEL EQUIPAMIENTO

La máquina de Gleeble es un simulador termomecánico en el que las muestras se calientan en forma controlada por pasaje de una corriente eléctrica, permitiendo este mecanismo altas velocidades de calentamiento. El enfriamiento de las muestras se logra por conducción térmica a través de las mordazas de sujeción, o bien por temple con aire, gas inerte o agua. El ensayo puede ser realizado en vacío, bajo atmósfera inerte o en aire. El control del ciclo térmico es completamente automático; el comportamiento dilatométrico de las muestras puede registrarse también por medio de un cabezal ad-hoc colocado a la altura de la termocupla de control y regulación. Asimismo, es posible mediante las mordazas de sujeción solicitar a las muestras en tracción o compresión.

Los ciclos térmicos se realizaron en el Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón (LNLS) de Campinas, Brasil, empleando los siguientes simuladores termomecánicos:

- Gleeble 3S50, que forma parte de la instalación XTMS (X-Ray Diffraction and Thermo-Mechanical Simulation) ubicado en la línea XRD1 del sincrotrón. En la facilidad es posible realizar experiencias de difracción de rayos X “in-situ” con seguimiento simultáneo del comportamiento en dilatación o contracción.
- Gleeble 3800, externa al anillo de luz sincrotrón.

3.2.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X EN LA LÍNEA XRD1

Los rayos X son una radiación electromagnética cuyo rango de energía se encuentra entre la correspondiente a los rayos ultravioleta y los rayos γ . El rango utilizable para la difracción por cristales se encuentra entre 4,0 y 60,0 keV. Al igual que toda radiación electromagnética, los rayos X tienen naturaleza dual, lo que significa que pueden ser interpretados como ondas o como fotones. En la difracción se manifiesta su naturaleza ondulatoria, mientras que la producción del espectro característico solo puede ser interpretada en función de su carácter de fotones [45].

La generación convencional de rayos X se produce al hacer circular corriente por un filamento (cátodo) y acelerar hacia un ánodo los electrones emitidos por aquél, con un potencial V (kV). El potencial y la corriente tienen controles independientes, pero la corriente medida no es la que circula por el filamento sino la corriente electrónica de emisión i (mA). El haz de electrones generado de esta manera impacta sobre el material del ánodo y produce, a su vez, la excitación de los electrones ligados en las capas de energía más internas de los átomos del mismo. El decaimiento de los electrones anódicos que se excitaron al estado de energía en que se encontraban inicialmente se lleva a cabo con la emisión de rayos X con una frecuencia que corresponde exactamente al salto de energía definido (cuántico) que necesitan esos electrones para volver a su estado inicial. Estos rayos X tienen por tanto una longitud de onda exactamente definida y se conocen con el nombre de radiación característica [45].

En un sincrotrón la generación de rayos X se produce en un anillo por el que se hacen circular electrones a muy alta velocidad en el interior de canales rectilíneos donde se les hace cambiar de dirección al pasar de un canal a otro, adaptándose a la curvatura del anillo. Para desviar a los electrones se usan campos magnéticos de gran intensidad; a causa de la aceleración impartida en este cambio de dirección los electrones emiten una radiación muy energética denominada radiación sincrotrónica. Esta radiación está compuesta por un continuo de longitudes de onda que abarcan desde las microondas hasta los rayos X. Los rayos X obtenidos en un sincrotrón presentan como ventaja frente a la radiación X convencional el hecho de que la longitud de onda se puede modular de acuerdo a las necesidades del usuario. Por otra parte la intensidad de la radiación es mucho más alta, permitiendo mejorar la relación señal-ruido e incrementar el límite de detección para fases minoritarias; además esta radiación es monocromática, por lo que no se observan los pares de picos $K_{\alpha 1}$ y $K_{\alpha 2}$ propios de las fuentes de rayos X convencionales [45].

En la Figura 3.1 se muestran una vista de la instalación XTMS dentro de la línea XRD1 del LNLS y la cámara de la máquina de Gleeble donde se coloca la probeta a ensayar. Esta línea cuenta con un goniómetro Huber montado en una mesa de posicionamiento, que permite movimientos en las direcciones x, y, z y posee además dos detectores Mythen-1K, de alta velocidad de adquisición y alta eficiencia de detección.

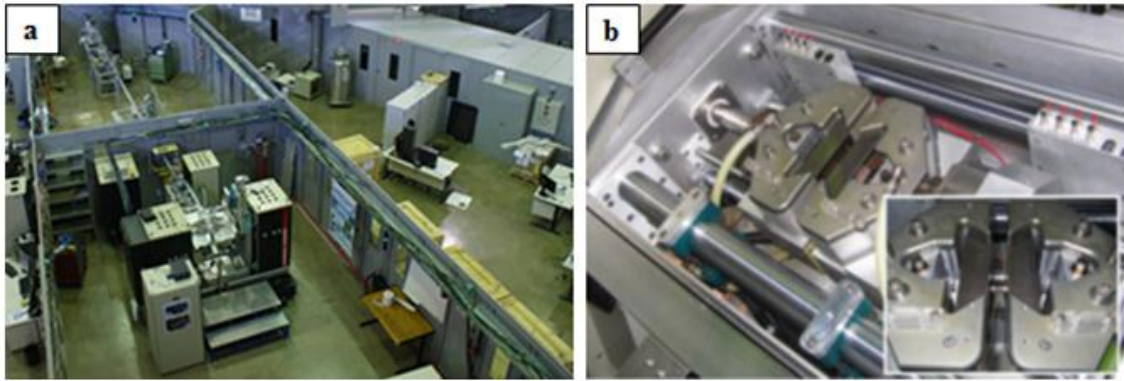


Figura 3.1.a. Instalación XTMS del LNLS. **b.** Interior del módulo donde se coloca la probeta a ensayar [45].

3.2.2. *INSTALACIÓN XTMS*

La instalación XTMS consiste en un simulador termomecánico avanzado, diseñado y construido específicamente para realizar experimentos de difracción de rayos X “in situ”. El simulador, llamado Gleeble 3S50 tiene como propósito realizar ensayos termomecánicos sobre muestras de dimensiones macroscópicas, mientras simultáneamente se realizan experimentos de difracción de rayos X y mediciones de dilatometría láser con el objetivo de seguir en tiempo real transformaciones de fase y otros fenómenos de interés.

El simulador permite la aplicación de una carga, tanto en compresión como en tracción, y el ajuste de la temperatura de la muestra en una atmósfera controlada, pudiendo realizar procesos dinámicos complejos. Posee un sistema de paso unidireccional simétrico para asegurar que la posición de la probeta iluminada por el haz de rayos X no varíe en la dirección de la carga aplicada debido a la deformación de la muestra. Además, la cámara del simulador está diseñada de manera que el haz incidente alcance a la muestra y los haces difractados puedan ser captados por los detectores. Las especificaciones técnicas del simulador se muestran en la Tabla 3.2.

Tasa de muestro máxima	20 Hz
Capacidades de las pruebas térmicas	
Velocidad máxima de calentamiento	500 °C/s
Temperatura máxima	Punto de fusión de la muestra
Termocuplas compatibles	K, J, R, S, T
Máxima velocidad de enfriamiento	Normal: 70 °C/s
Muestra T > 300 (°C)	LN ₂ : 120 °C/s
Resolución de Temperatura	Tipo K TC: 0,2 °C/s
	Tipo S TC: 1,5 °C/s
Capacidades de las pruebas mecánicas	
Fuerza máxima	44 KN
Resolución de la fuerza	0,2 KN
Distancia del recorrido	200 mm
Resolución del recorrido	0,01 mm
Rango del laser	Diámetro inicial ± 1 mm
Resolución del laser	0,002 mm

Tabla 3.2. Especificaciones del simulador XTMS [45].

Un goniómetro de alta resolución Huber está instalado rodeando la cámara del simulador. El goniómetro está montado sobre una mesa de alineamiento con movimiento en los ejes x, y, z, lo que permite la alineación correcta entre el eje de rotación del goniómetro y el “spot” iluminado de la muestra. En la Figura 3.2.a se muestra el goniómetro y la cámara de la probeta a ensayar, y en la Figura 3.2.b se muestra un corte lateral del simulador con el goniómetro instalado.

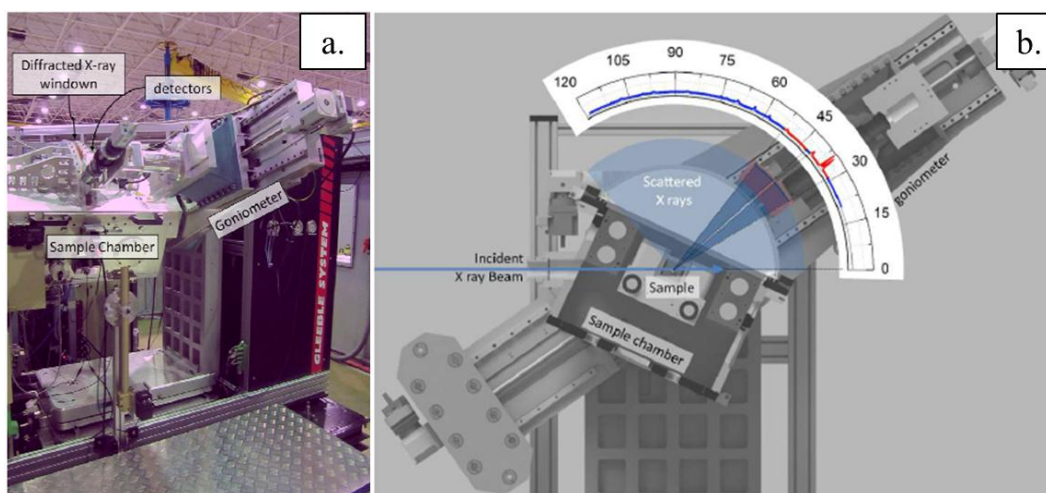


Figura 3.2 a. Arreglo del goniómetro y la cámara de la muestra; **b.** Corte transversal del arreglo [45].

Los detectores están colocados sobre la línea roja que se muestra en la Figura 3.2.b y el goniómetro permite el posicionamiento en el ángulo deseado en una región angular que va de 0° a 150° con respecto al haz incidente. También es posible ajustar la distancia del detector a la muestra, garantizándose así la mejor relación de compromiso entre el arco de circunferencia en donde se produce el registro del haz difractado y la resolución angular. En este trabajo, las mediciones de difracción fueron realizadas utilizando los dos detectores Mythen 1K. Estos detectores lineales -del tipo de estado sólido en base Si- presentan una gran rapidez y alta eficiencia, con 1280 pixeles que poseen un tamaño unitario de $50 \mu\text{m} \times 8 \text{mm}$. Los detectores Mythen se encuentran a una distancia de 361 mm de la muestra, el cual es el mínimo valor posible. Cada detector permite realizar mediciones simultáneamente en una región angular de 10° .

Por otro lado, se pueden realizar mediciones de difracción mediante el detector en modo “scan”, o barrido, con el fin de adquirir información en un rango angular más amplio del haz difractado. Este tipo de mediciones no pueden ser realizadas durante rampas de calentamiento o enfriamiento debido a que, en las diferentes regiones del rango angular de difracción los espectros serían tomados a diferentes temperaturas y tiempos, ya que la adquisición no es inmediata. Sin embargo este modo de adquisición se puede utilizar en situaciones cercanas a un equilibrio termodinámico o de cinética suficientemente lenta, tales como mesetas de temperatura constante, asegurando la observación del patrón de difracción completo de la muestra. Ambos tipos de mediciones se esquematizan en la Figura 3.3.

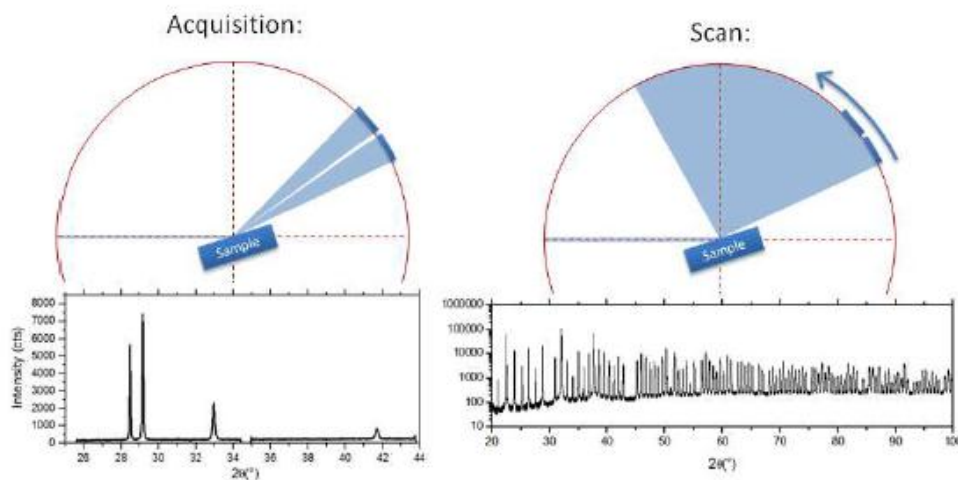


Figura 3.3. Esquema del posicionamiento de los detectores Mythen en las mediciones con adquisición inmediatas (izquierda) y las mediciones tipo “scan” (derecha) [45].

Las características del simulador permiten realizar una medición controlada y con aplicación simultánea de tensión/deformación y temperatura sobre la muestra, como así también controlar otras variables como el vacío en la cámara.

El control del experimento se basa en dos computadoras, una para el simulador termomecánico y la otra para los detectores de rayos X, el goniómetro, el acondicionamiento del haz incidente y el posicionamiento general del equipo. Esta última cuenta con un software denominado Spec; la integración de los controles entre las dos computadoras se realiza por un software denominado SyncSim.

El experimento se programa en pasos (Steps), mediante los cuales el usuario determina la evolución de tres variables: la temperatura de la muestra, la variable mecánica (la cual puede ser el paso o distancia entre mordazas, la deformación o la carga), y el procedimiento de recolección de la información de difracción. En la Figura 3.4 se muestra el esquema de un experimento a modo de ejemplo.

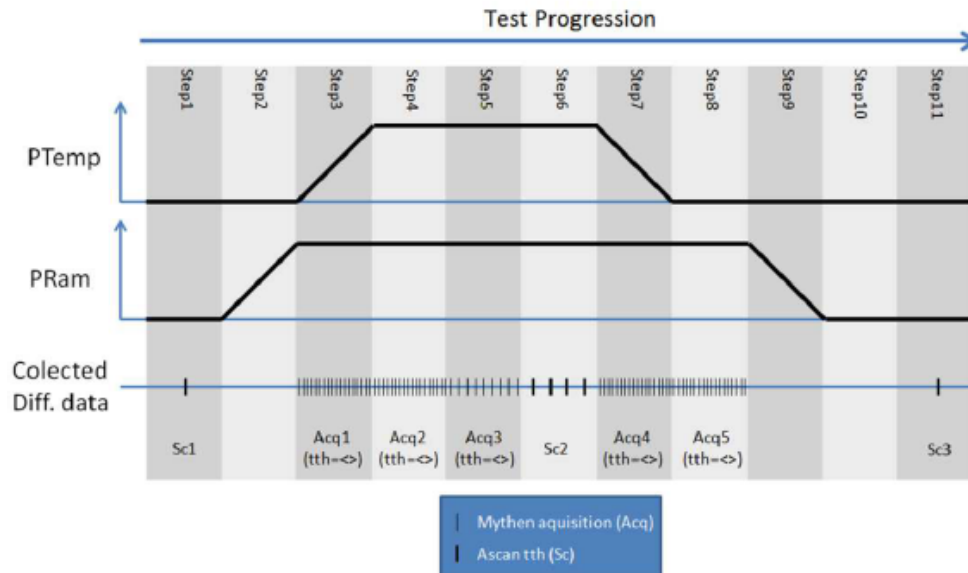


Figura 3.4. Esquema de la evolución de un experimento de DRX y termomecánico en simultáneo [44]. PTemp corresponde a la temperatura de la muestra y PRam, a la variable mecánica.

El experimento se programa por intermedio del software SyncSim. Este programa crea una serie de comandos independientes para los controles de cada computadora con instrucciones específicas que se deben realizar en cada Step. Una vez que las computadoras reciben las instrucciones, el experimento comienza, y la recolección de la información se hace en función del tiempo. Cada computadora contiene un reloj independiente y, por ello, una vez terminado el experimento la información debe ser sincronizada. Cuando las instrucciones de un determinado Step se completan por una de las computadoras, se envía un mensaje hacia la otra computadora. Cuando ambas computadoras reciben los mensajes, ambas continúan al Step siguiente. Este proceso se ilustra en un diagrama de flujo en la Figura 3.5.

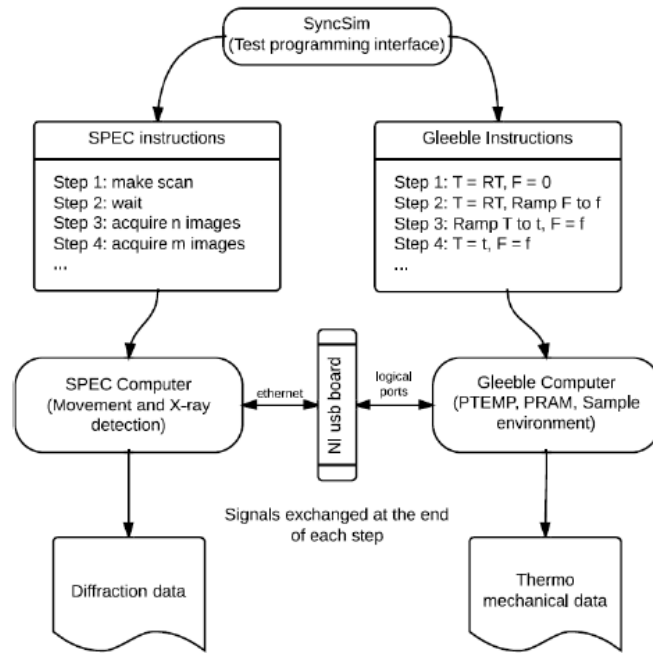


Figura 3.5. Diagrama de flujo de adquisición de la información del simulador termomecánico y el experimento de DRX [44].

La información recolectada por el programa Spec se organiza en una estructura de tres dimensiones, a saber, el ángulo de difracción, la intensidad difractada y el tiempo. La información adquirida por el simulador termomecánico se organiza en varias estructuras de dos dimensiones determinándose la evolución con el tiempo de distintas variables, tales como distancia entre mordazas, deformación, carga, tensión, temperatura, etc. Una vez recopilada toda la información del experimento por ambas computadoras, es organizada mediante los relojes independientes de cada computadora; si se conoce la diferencia temporal entre ambos relojes, se puede correlacionar y sincronizar la información de difracción y del simulador termomecánico [45].

3.2.3. GEOMETRÍA DE LAS MUESTRAS UTILIZADAS PARA LOS ENSAYOS TERMOMECÁNICOS DENTRO DE LA LÍNEA XRD \bar{I} -XTMS

La mayoría de los diseños de muestra estandarizados para aplicaciones en una máquina de Gleeble tienen una sección transversal circular o rectangular [46]. Ambas secciones transversales tienen desventajas con respecto a los requisitos de mediciones fiables de tensión y difracción en simultáneo. La sección transversal circular es muy limitante en términos de difracción. En una medición tomada en una muestra de este tipo, el ángulo mínimo medible se define por el ángulo en el que la región completa de la muestra irradiada contribuye a un pico de difracción. Para ángulos más pequeños, todavía habría intensidad, pero los haces originados en algunas regiones irradiadas tendrían que recorrer una gran distancia *a través* de la muestra, siendo altamente absorbidos, y no contribuirían a la intensidad medida. El ángulo mínimo de adquisición está determinado por la tangente a la superficie de la muestra en el punto en que el borde inferior del haz incidente alcanza la muestra. Si la muestra tiene un radio r , el haz

incidente tiene un espesor vertical e y el eje central del haz incidente está a una distancia h de la superficie de la muestra a lo largo de la dirección vertical como se muestra en la Figura 3.6, este ángulo puede calcularse usando la siguiente ecuación:

$$2\theta_{min} = \frac{\pi}{2} - \sin^{-1} \frac{r-h-\frac{e}{2}}{r} \quad \text{Ec. 1}$$

Teniendo en cuenta un conjunto de valores experimentales razonables para estas tres variables, como $h = 0,75$ mm, $e = 1$ mm y $r = 3$ mm, el ángulo de difracción mínimo sería 54° , que es más alto que las posiciones de pico más intensas para las estructuras cristalinas metálicas típicas FCC, BCC y HCP si se usa una energía de haz incidente de 8 keV. Además, surgen otras complicaciones, como las asimetrías en el haz difractado y la diferente absorción del haz incidente para cada posición de muestra irradiada en cada ángulo de difracción [45].

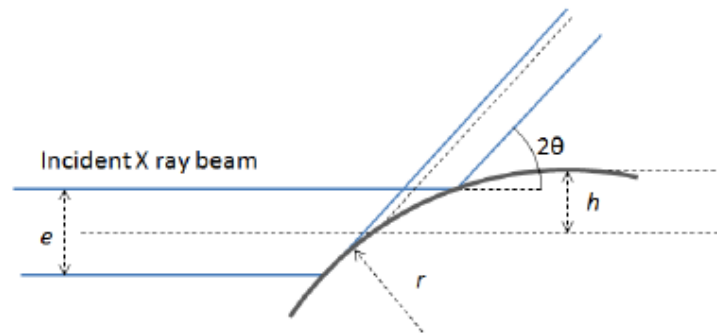


Figura 3.6. Representación esquemática de un haz difractado en una muestra con sección circular [44].

Por otro lado, las muestras de sección transversal rectangular representan un desafío para la medición de la tensión. Dentro de la instalación XTMS, la deformación y tensión se calculan en función de la medición de un dilatómetro láser. Tal sistema mide la proyección de muestra normal a la dirección de propagación del láser. La Figura 3.7 exhibe una representación esquemática de una muestra de sección cuadrada con haces de rayos X y láser incidentes.

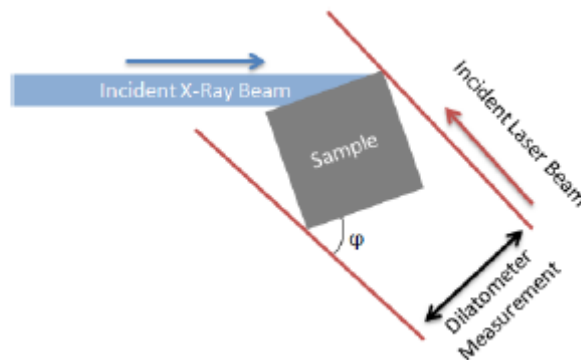


Figura 3.7. Representación esquemática de una muestra de sección cuadrada irradiada con un haz de rayos x incidente y medición por dilatometría con láser simultáneamente [44].

La medición con láser se puede correlacionar con el área de la sección transversal de la muestra si se conoce el ángulo φ entre la muestra y el haz incidente, pero pequeñas variaciones en el mismo (Figura 3.7) pueden provocar cambios significativos en el área calculada. Si se supone que la distribución de la deformación en la muestra es homogénea, la determinación de la deformación es independiente del área de la muestra y puede calcularse únicamente mediante la variación de la medición del láser. La determinación de la tensión, por otro lado, requiere el conocimiento del área de muestra. Usando los sistemas de montaje y ajuste de la muestra presentados anteriormente, un cambio en el ángulo de incidencia del haz de rayos X también cambia φ . La resolución en la determinación de este ángulo es limitada y, por lo tanto, la resolución calculada para los esfuerzos también es limitada [45].

Para superar las limitaciones con secciones transversales cuadradas y circulares, el grupo de trabajo de la instalación XTMS desarrolló un diseño híbrido. Básicamente se trata de un cuerpo cilíndrico con superficies planas paralelas y simétricas. Una ilustración de una probeta híbrida se muestra en la Figura 3.8. Los lados de la probeta son compatibles con accesorios de soporte cónicos, pero también se pueden usar diseños compatibles con un sistema de montaje y ajuste cilíndrico, siempre que la sección transversal de la probeta en su centro se mantenga igual.

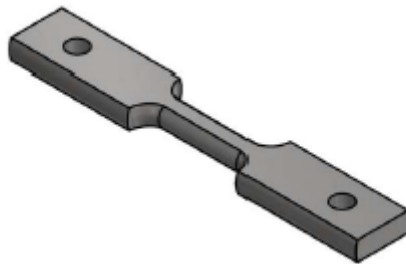


Figura 3.8. Probeta híbrida diseñada para la línea de XMTS [44].

La idea principal detrás de este diseño es que el haz de rayos X incida sobre la muestra en una superficie plana mientras el láser lo haga sobre sus lados cilíndricos. Esto permite que el cálculo de la tensión sea independiente del ángulo φ , pero dado que el ángulo entre el haz X y el haz láser es fijo, esta independencia solo se cumple para ángulos de incidencia de rayos X por encima de cierto valor. Para ángulos por debajo de este valor, la medición del láser se haría desde los bordes de las superficies planas, y la dependencia existiría de nuevo. Para una sección transversal de muestra con un radio circular de 3 mm y un espesor de 5 mm entre las superficies planas, el ángulo de incidencia mínimo sería $\sim 8,5^\circ$ [45].

3.3. PREPARACIÓN DE MUESTRAS Y CICLOS TÉRMICOS REALIZADOS

Las probetas fueron maquinadas con el eje mayor coincidente con la dirección de laminación del tubo. La geometría de las probetas se muestra en la Figura 3.8. Las probetas fueron desbastadas con papeles abrasivos utilizando la secuencia de 80, 120, 220, 320, 400 y 600 μm de granulometría. Luego, las probetas a las cuales se les realizó difracción de rayos X se pulieron electroquímicamente. El pulido electrolítico se realizó mediante una solución de 10% de ácido perclórico – 90% butil cellosolve, con un voltaje de 26-28 V, y un tiempo de 2 minutos

manteniendo una distancia de separación aproximadamente constante de 3 mm entre el cabezal de pulido y la probeta.

Como se dijo anteriormente, los ensayos realizados pueden clasificarse en dos grupos: el primer grupo se llevó a cabo en el simulador termomecánico Gleeble ubicado en la instalación XTMS dentro de la línea XRD1, mientras que el segundo se efectuó en un simulador termomecánico ubicado en el exterior del anillo del sincrotrón. La descripción de los ensayos es la siguiente:

- Grupo 1: Análisis in situ del comportamiento en transformación del acero P91 en una máquina Gleeble.
- Grupo 2: Simulación por Gleeble de las distintas regiones de la zona afectada por el calor de un cordón de soldadura del acero P91.

3.3.1. GRUPO 1: ANÁLISIS IN SITU DEL COMPORTAMIENTO EN TRANSFORMACIÓN DEL ACERO P91 EN UNA MÁQUINA DE GLEEBLE

En el primer grupo de ensayos se realizaron dos ciclos térmicos diferentes. El primer ciclo térmico fue un normalizado sin revenido posterior. El segundo experimento consistió en un normalizado seguido de un revenido.

A continuación se detallan los ciclos térmicos de las probetas pertenecientes al Grupo 1; dichos ciclos fueron diseñados con el objetivo de:

- seguir “in situ” las transformaciones martensita-austenita y austenita-martensita en los segmentos de calentamiento y enfriamiento respectivamente.
- seguir lo más cercanamente posible el proceso de disolución y precipitación de las fases secundarias ($M_{23}C_6$, M_3C y MX) durante un calentamiento y enfriamiento controlado, así como durante el mantenimiento a la temperatura de austenización.

3.3.1.1. PROBETA NORMALIZADA (N)

El ciclo térmico que sufrió la probeta N se muestra en la Figura 3.9. El tratamiento térmico se dividió en 4 etapas para su estudio:

- Rampa de calentamiento de 25 a 800 °C a una velocidad de 10 °C/s.
- Rampa de calentamiento de 800 a 1050 °C a una velocidad de 0,5 °C/s.
- Meseta de temperatura a 1050 °C durante 10 minutos.
- Rampa de enfriamiento de 1050 a 25 °C a una velocidad de 0,5 °C/s.

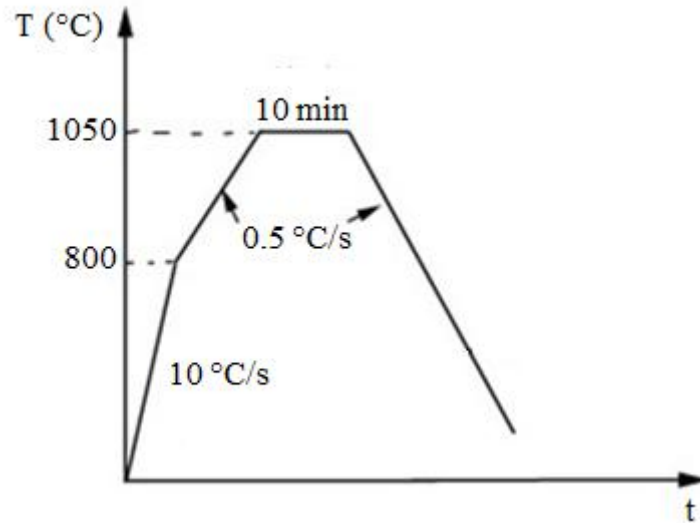


Figura 3.9. Tratamiento térmico de la probeta normalizada (N).

Para el análisis de los diagramas de difracción de rayos X de la probeta N se eligió un rango de 2θ de 35 a 55°. Este rango angular fue seleccionado con el objetivo de seguir in-situ la evolución de los picos principales de precipitados del tipo $M_{23}C_6$, MX y M_3C durante cada etapa del ciclo térmico. Igualmente, a través del seguimiento de los picos principales (110) y (111) de la martensita/ferrita y austenita, respectivamente –presentes en el mismo rango- se logró estimar las temperaturas A_{c1} y A_{c3} en calentamiento y enfriamiento, y la temperatura M_s en la rampa final del ciclo térmico. Finalmente, el estudio de parámetros seleccionados de estos últimos picos dio lugar al análisis cualitativo de aspectos de la evolución microestructural de la matriz durante el ciclo térmico.

3.3.1.2. PROBETA NORMALIZADA Y REVENIDA A 780 °C (NR780)

La segunda muestra a analizar es la probeta normalizada y revenida a 780 °C (NR780). El ciclo térmico que sufrió la misma se muestra en la Figura 3.10. El ciclo térmico se dividió en 8 etapas para su estudio:

- Rampa de calentamiento de 25 a 800 °C a una velocidad de 10 °C/s.
- Rampa de calentamiento de 800 a 1050 °C a una velocidad de 0,5 °C/s.
- Meseta a 1050 °C durante 10 minutos.
- Rampa de enfriamiento de 1050 a 25 °C a una velocidad de 0,5 °C/s.
- Meseta a 25 °C durante 20 segundos.
- Rampa de calentamiento de 25 a 780 °C a una velocidad de 1 °C/s.
- Meseta a 780 °C durante 9 horas.
- Rampa de enfriamiento de 780 a 25 °C a una velocidad de 1 °C/s.

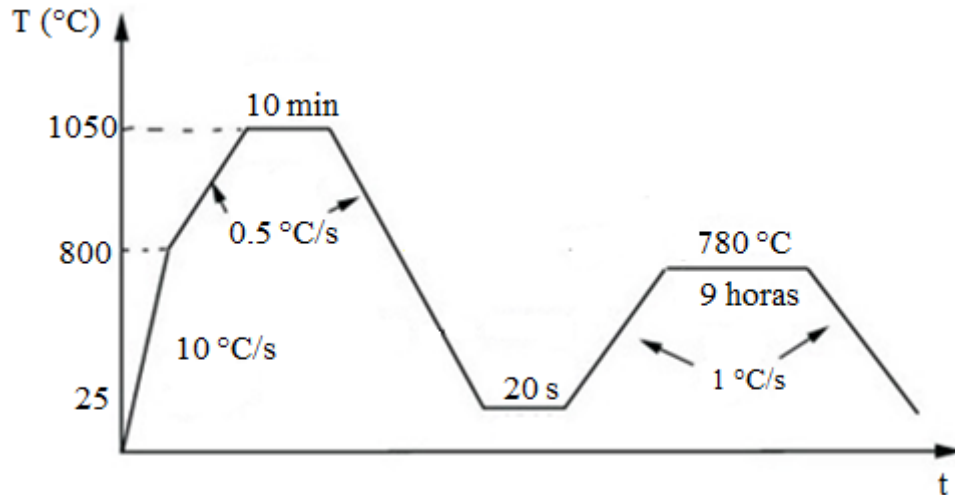


Figura 3.10. Ciclo térmico de la probeta NR780.

Para el análisis de los diagramas de difracción de rayos X de la probeta NR780 se fijó un rango de 2θ de 45 a 62°. Este rango angular fue elegido con el objetivo de estudiar la estabilidad de la austenita retenida y la evolución de los precipitados durante el revenido. Del mismo modo que en el caso anterior, se buscó también seguir in-situ las transformaciones de fase que sufre la matriz y determinar las temperaturas críticas de las mismas.

En las primeras dos etapas -correspondientes a las rampas de calentamiento iniciales- no se pudieron adquirir los espectros de DRX debido a que inadvertidamente se dejaron los atenuadores de radiación X activos, impidiendo la recolección de información durante el experimento. Por ello, el análisis comienza en la meseta a 1050 °C.

3.3.1.3. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD)

Para analizar la evolución microestructural y de segundas fases en cada una de las condiciones metalúrgicas de las probetas del Grupo 1, se realizaron ensayos de difracción de rayos X (XRD) in-situ, empleando el método de difracción de rayos X con luz sincrotrón. Las condiciones de irradiación empleadas para obtener los difractogramas fueron: $E = 7,0 \text{ keV}$, $\lambda = 1,771 \text{ \AA}$ con analizador de grafito.

Debido a que la intensidad del haz de rayos X del sincrotrón decae levemente con el tiempo, el barrido angular se realizó en pasos de diferente duración, de manera tal de obtener una cantidad de fotones incidentes constante en cada posición 2θ . Esta cantidad de fotones incidentes fue diferente para cada uno de los barridos realizados.

Para obtener el difractograma general las mediciones se realizaron partiendo de la posición $2\theta = 30^\circ$ hasta la posición $2\theta = 140^\circ$. Además, se realizaron barridos en intervalos de 2θ más estrechos y con mayor cantidad de fotones incidentes por paso, con el fin de obtener información de fases que pudieran estar presentes en baja fracción en volumen. Estos intervalos de 2θ fueron seleccionados de acuerdo a lo observado en el difractograma general y a las

posiciones teóricas de los picos de las fases que podrían estar presentes en cada una de las muestras analizadas [45].

PROCESAMIENTO DE LOS DATOS OBTENIDOS DEL SIMULADOR GLEEBLE DENTRO DEL ANILLO DE LUZ SINCROTRÓN

Como se dijo anteriormente, en cada experimento se utilizaron dos detectores Mythen con 1280 pixeles cada uno. Ambos detectores colectaron los datos de las intensidades medidas en una región acotada de 2θ en cada uno de los experimentos; cada adquisición de cada Mythen resulta en un archivo .DAT. Así, en cada adquisición se obtuvieron dos archivos -uno para cada detector- que fueron procesados mediante el programa UNSPEC para su correcto análisis.

Posteriormente, se integraron las mediciones correspondientes a ambos detectores en un solo archivo -que corresponde a la misma adquisición- para obtener el espectro total de la región completa de 2θ . Sin embargo, hay que tener en cuenta que existe una región estrecha de 2θ entre ambos detectores en la que no se obtuvieron mediciones.

Luego se graficó la intensidad en función de 2θ para cada una de las adquisiciones en cada etapa del tratamiento térmico de cada probeta. Finalmente, utilizando el módulo WinPlotr del software FullProf se obtuvieron, ajustando convenientemente los picos, las posiciones en 2θ , la intensidad máxima y el área bajo el pico en cuestión para cada una de las fases de la matriz. Cabe aclarar que no se empleó el método de refinamiento Rietveld, sino un ajuste de pico único en el que se tuvieron en cuenta sólo los parámetros de pico, y no los microestructurales.

En la Figura 3.11 se ejemplifica el ajuste efectuado para cada pico de difracción analizado.

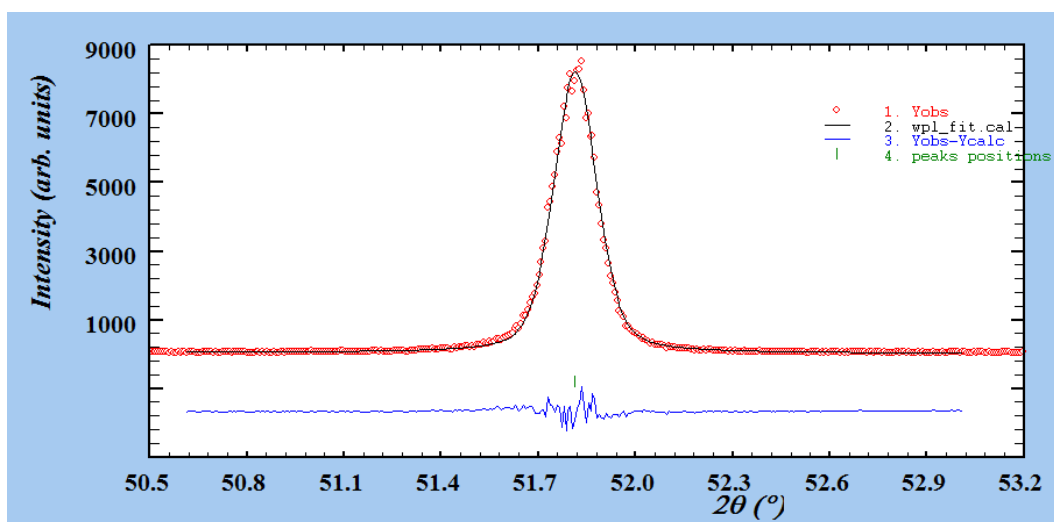


Figura 3.11. Ejemplo de ajuste del pico (1 1 0) de la martensita de la probeta N en la primera adquisición en la rampa de calentamiento de 25 a 800 °C.

3.3.2. GRUPO II: SIMULACIÓN POR GLEEBLE DE LAS DISTINTAS REGIONES DE LA ZONA AFECTADA POR EL CALOR DE UN CORDÓN DE SOLDADURA

En la Figura 3.12 se muestran los ciclos térmicos realizados en una máquina Gleeble para simular tres regiones de la ZAC en una soldadura. Los mismos fueron formulados siguiendo el trabajo realizado por Albert y colaboradores [47] quienes estimaron las condiciones de simulación (velocidad de calentamiento/enfriamiento, temperatura pico alcanzada) para obtener cada región de la ZAC a partir de ciclos térmicos de soldaduras reales realizadas por el proceso GTAW.

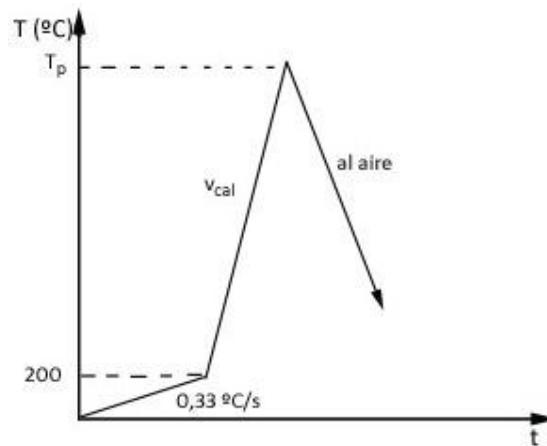


Figura 3.12. Simulación de las distintas regiones de la ZAC. T_p : temperatura pico; V_{cal} : velocidad de calentamiento.

Los valores de las velocidades de calentamiento (v_c) y temperaturas pico (T_p) utilizadas para simular cada zona se muestran en la Tabla 3.3.

Zona	v_c (°C/s)	T_p (°C)
ZACGG	80	1300
ZACGF	70	1000
ZACIC	60	850

Tabla 3.3. Velocidades de calentamiento y temperaturas pico de las probetas del Grupo 2. GG: simulación de la zona de grano grueso, GF: ídem grano fino, IC: ídem intercrítica.

Debe recordarse que la región estrictamente afectada por el ciclo térmico que registra la termocupla soldada se reduce a una sección transversal estrecha en la zona central de la muestra; es precisamente esta región la que se caracterizó posteriormente.

También se realizó un tratamiento térmico postsoldadura (TTPS) a 760 °C por 2 horas en las condiciones mostradas en la Figura 3.13.

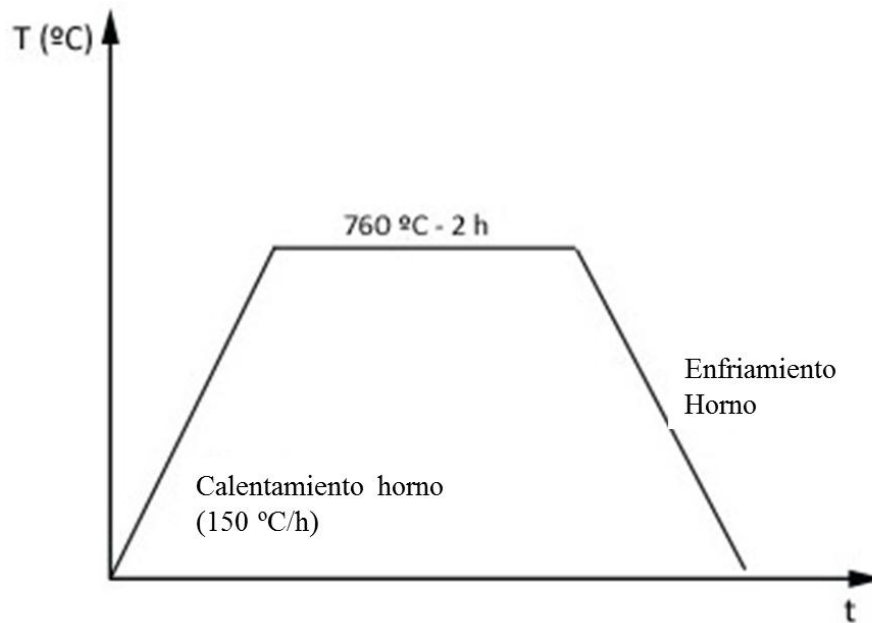


Figura 3.13. Tratamiento térmico de post soldadura de las distintas regiones de la ZAC.

Como resultado de los ciclos y tratamientos térmicos propuestos, se obtuvieron seis muestras que representan cada región de la zona afectada por el calor en una soldadura real, tanto con tratamiento térmico post soldadura, como sin él.

En la Tabla 3.4 se resumen los parámetros de los ciclos térmicos realizados y la nomenclatura adoptada para cada probeta del Grupo 2.

Probeta	Región ZAC	V_c ($^{\circ}\text{C/s}$)	T_p ($^{\circ}\text{C}$)	TTPS
GG	ZACGG	80	1300	No
GF	ZACGF	70	1000	
IC	ZACIC	60	850	
GGPW	ZACGG	80	1300	Si
GFPW	ZACGF	70	1000	
ICPW	ZACIC	60	850	

Tabla 3.4. Parámetros de los ciclos térmicos para las probetas del Grupo 2.

3.4. CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL

3.4.1. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

3.4.1.1. PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS

Luego del respectivo ensayo, se realizó a cada probeta un corte transversal en la zona donde estaba soldada la termocupla. A continuación, se las incluyó en resina conductora de modo tal que la cara del corte transversal quedara expuesta para su posterior desbaste y pulido (Figura 3.14). El procedimiento general consistió en desbastar las probetas incluidas usando papeles abrasivos con un aumento gradual en la granulometría de 220, 320, 400 y 600, para luego realizar un pulido con paños impregnados con pasta de diamante de 6 y 1 μm .

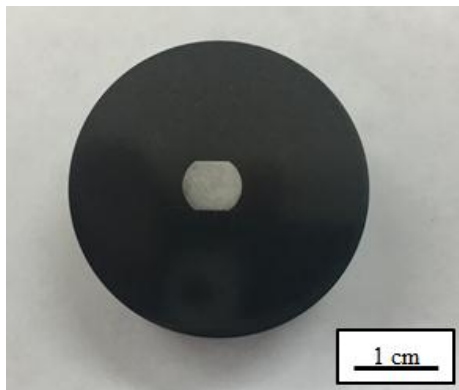


Figura 3.14. Probeta incluida en resina conductora con grafito.

Para revelar la microestructura y segundas fases precipitadas, las probetas pulidas se atacaron químicamente con el reactivo de Villela (1 g de ácido pícrico, 5 ml de ácido clorhídrico y 100 ml de alcohol etílico) durante 40 segundos.

3.4.2. OBSERVACIONES POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

Para analizar la microestructura y segundas fases se realizaron observaciones en un microscopio electrónico de barrido (SEM). El equipo utilizado fue un FEG-SEM modelo SUPRA 40 fabricado por Carl Zeiss NTS, perteneciente al Centro de Microscopías Avanzadas de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la Universidad de Buenos Aires (CMA), operado a 5 kV.

3.4.3. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM)

La caracterización de los precipitados de las probetas del Grupo 2 fue realizada a partir de la observación de réplicas de carbono en el microscopio electrónico de transmisión Philips CM

200 perteneciente a la División Microscopía Electrónica de la Gerencia Materiales, CAC-CNEA, operado a 160 kV y equipado con un sistema EDAX-DX4.

3.4.3.1. BREVE DESCRIPCIÓN DE UN MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE TRANSMISIÓN Y SU PRINCIPIO DE FUNCIONAMIENTO

La microscopía electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés) es una técnica por medio de la cual se puede visualizar la estructura interna de un material haciendo incidir un haz de electrones sobre una muestra [48]. A grandes rasgos esta técnica proporciona una imagen de la estructura cristalina de la muestra como consecuencia de la difracción de los electrones incidentes. La Figura 3.15 muestra esquemáticamente las partes componentes de un TEM.

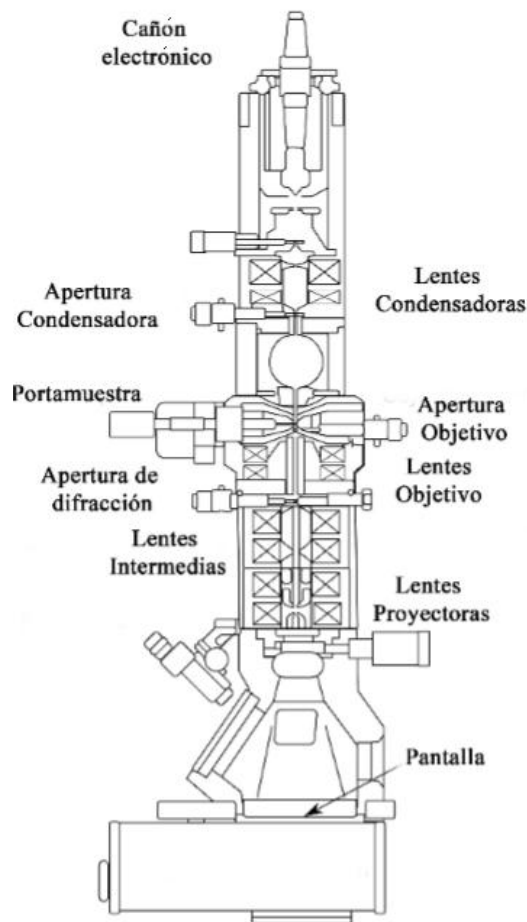


Figura 3.15. Esquema de los componentes de un TEM [49].

Cañón de electrones: Produce un haz de electrones monocromático y semicoherente.

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

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

Lente intermedia: Esta produce una segunda imagen magnificada de la muestra o de su diagrama de difracción.

Lente proyectora: Es la lente que magnifica la segunda imagen sobre la pantalla del microscopio.

En la Figura 3.16 se muestra la marcha esquemática de rayos para dos modos de operación, a saber, imagen y difracción. El primer modo involucra la inserción de una apertura en el plano focal imagen del lente objetivo (donde se forma el diagrama de difracción) para seleccionar el haz transmitido (imagen de campo claro) o un haz difractado (imagen de campo oscuro). En esta modalidad, ninguna de las dos imágenes contendrá información acerca de la estructura cristalina, dado que dicha información está contenida en el diagrama de difracción. Para lograr este último, se ajusta el sistema de lentes de manera tal que focalice el plano focal imagen de la lente objetivo y que en la pantalla aparezca el diagrama de difracción magnificado en un cierto factor. El microscopio opera, entonces, en el modo difracción. Normalmente la operación de pasaje de imagen a difracción se realiza mediante un solo movimiento (de perilla o botón) que controla la corriente de la lente intermedia [48].

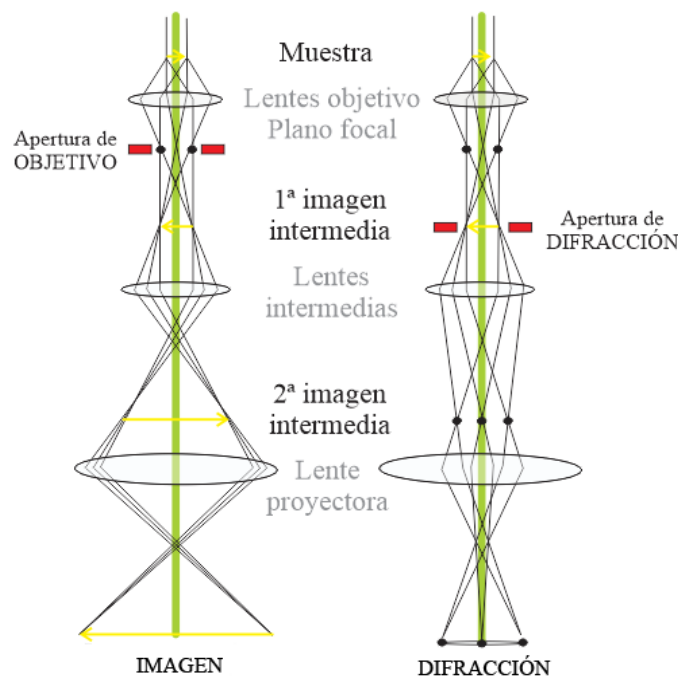


Figura 3.16. Esquema de los haces para observaciones en modo imagen y difracción.

En un microscopio electrónico es posible obtener el diagrama de difracción de una zona bien determinada de la muestra, mediante la técnica conocida como difracción por un área selecta. Para ello, en el plano en que se forma la primera imagen dada por la lente objetivo se introduce una apertura de un cierto diámetro D , denominada apertura de difracción o apertura de área selecta. Esta operación es equivalente a introducir una apertura de diámetro M veces menor

sobre la muestra. Por lo tanto, solo los electrones que han atravesado un área de diámetro D/M llegarán a la pantalla final, tanto para formar la imagen electrónica como el respectivo diagrama de difracción [48].

Para el estudio de precipitados se inclina la muestra de modo tal de obtener diagramas de difracción de los mismos en un eje de zona (z). Un eje de zona es la intersección de un conjunto de planos cristalográficos como se muestra en la Figura 3.17. Cuando el eje de zona es paralelo al haz de electrones, el diagrama de difracción se observa como en la imagen inferior de la Figura 3.17.

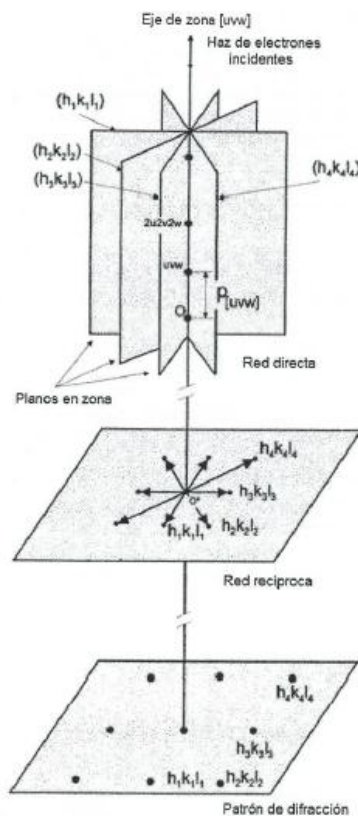


Figura 3.17. Condición de observación en un eje de zona [50].

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

La composición química de las partículas fue estudiada a través del microanálisis de rayos X dispersivo en energía (EDS por sus siglas en inglés). Esta técnica se basa en la detección de los rayos X característicos emitidos cuando una muestra es bombardeada por un haz focalizado de electrones. Cuando los electrones del haz inciden sobre un átomo de un determinado elemento,

son capaces de remover un electrón ligado de las capas más internas que rodean al núcleo de dicho átomo. Consecuentemente, un electrón de un estado energético superior decaerá y ocupará el lugar vacante emitiendo un fotón con una energía característica del salto producido. Los rayos X característicos emitidos por la muestra son detectados por un dispositivo de estado sólido, que produce pulsos electrónicos de altura proporcional a la energía de cada fotón incidente. Estos pulsos electrónicos son luego procesados por un analizador multicanal, y finalmente visualizados en un espectro que grafica la cantidad de pulsos en función de la energía característica de cada pulso. A partir del análisis de este espectro, es posible calcular la composición química de un precipitado. El tamaño mínimo del precipitado y la calidad del espectro dependerá de cada equipo utilizado. Para obtener un buen espectro se busca usar el menor tamaño de haz de electrones compatible con una abundancia relativa de rayos X suficiente [51].

Con respecto a las determinaciones realizadas en este trabajo, cabe acotar que en las condiciones experimentales disponibles no es posible la medición de líneas de los elementos livianos C y N, por lo que las composiciones químicas informadas se referirán exclusivamente a las obtenidas teniendo sólo en cuenta las líneas correspondientes a los elementos metálicos y usando el método de cuantificación sin patrones de las intensidades experimentales (“standarless”). En las condiciones de operación del microscopio Phillips CM200 en el momento de realizar las mediciones del presente trabajo no se pudieron cuantificar espectros EDS de partículas con un diámetro menor a 15 nm.

3.4.3.2. PREPARACIÓN DE RÉPLICAS DE CARBONO

Para realizar las réplicas de carbono, las muestras fueron nuevamente desbastadas, pulidas y atacadas con el reactivo Villela durante 40 segundos. Luego se depositó en la superficie una delgada capa de carbono, de espesor aproximado 200 Å, con una metalizadora Quorum Tech, perteneciente al Laboratorio de Microscopía Electrónica de la Gerencia Materiales, CAC-CNEA. Una vez realizado el depósito se marcó, con una cuchilla, una grilla cuadrada de aproximadamente 1 mm de lado sobre la superficie de cada muestra; luego éstas fueron sumergidas por separado en el reactivo Villela. Como se puede observar en el esquema de la Figura 3.18, la película de carbono que se deposita en la superficie se adhiere a los precipitados y a la matriz metálica. Sin embargo, cuando la muestra es sumergida en el reactivo químico, la matriz metálica se disuelve selectivamente, quedando únicamente las partículas adheridas a la película de carbono. Cuando esta última se separa de la superficie de la probeta, se lava con alcohol y agua destilada y finalmente se recolecta con grillas de cobre para ser observada en el TEM. Una de las grandes ventajas de utilizar réplicas de carbono es la posibilidad de estudiar los patrones de difracción de electrones y la composición química de partículas pequeñas a través de los espectros EDS sin que la matriz metálica influya en dichas determinaciones.

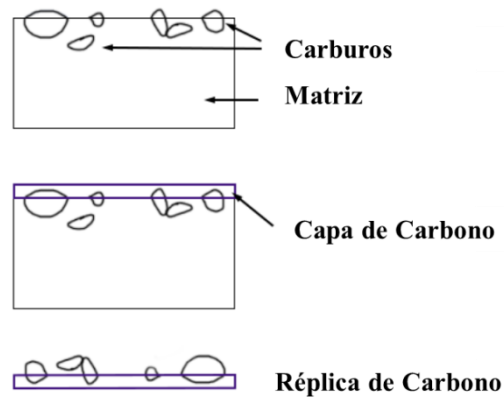


Figura 3.18. Esquema de la obtención de las réplicas de carbono utilizadas en este trabajo.

Los precipitados encontrados en las réplicas se identificaron a través de su diagrama de difracción y/o composición química, teniendo en cuenta estudios previos realizados sobre aceros similares [7]. En la Tabla 3.5 se muestran los parámetros de red y el grupo espacial utilizados en cada caso para identificar los diferentes precipitados.

Fase	Estructura Cristalina	Grupo Espacial	Parámetro de Red (nm)
$M_{23}C_6$	Cúbica	255 - $Fm\bar{3}m$	$a=1,0644$
MX ricos en Nb	Cúbica	255 - $Fm\bar{3}m$	$a=0,4381$
MX ricos en V	Cúbica	255 - $Fm\bar{3}m$	$a=0,4171$
M_3C	Ortorrómbica	62 - $Pnma$	$a=0,5090$; $b=0,6748$; $c=0,4523$

Tabla 3.5. Estructura cristalina de las fases precipitadas observadas [53].

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. ANÁLISIS IN SITU DEL COMPORTAMIENTO EN TRANSFORMACIÓN DEL ACERO P91 EN UNA MÁQUINA DE GLEEBLE

4.1.1. PROBETA NORMALIZADA (N):

4.1.1.1. RAMPA DE CALENTAMIENTO DE 25 A 800 °C

La rampa de calentamiento de 25 a 800 °C de la probeta N se realizó a una velocidad de 10 °C/s. En la misma se tomaron 19 espectros de DRX (Figura 4.1) en el rango angular de 2θ de 35 a 55° adquiridos cada 4,1 segundos, es decir, se tardó en realizar la rampa 77,9 segundos. Para la velocidad de calentamiento mencionada, hay una diferencia de temperatura de 41 °C entre dos adquisiciones sucesivas.

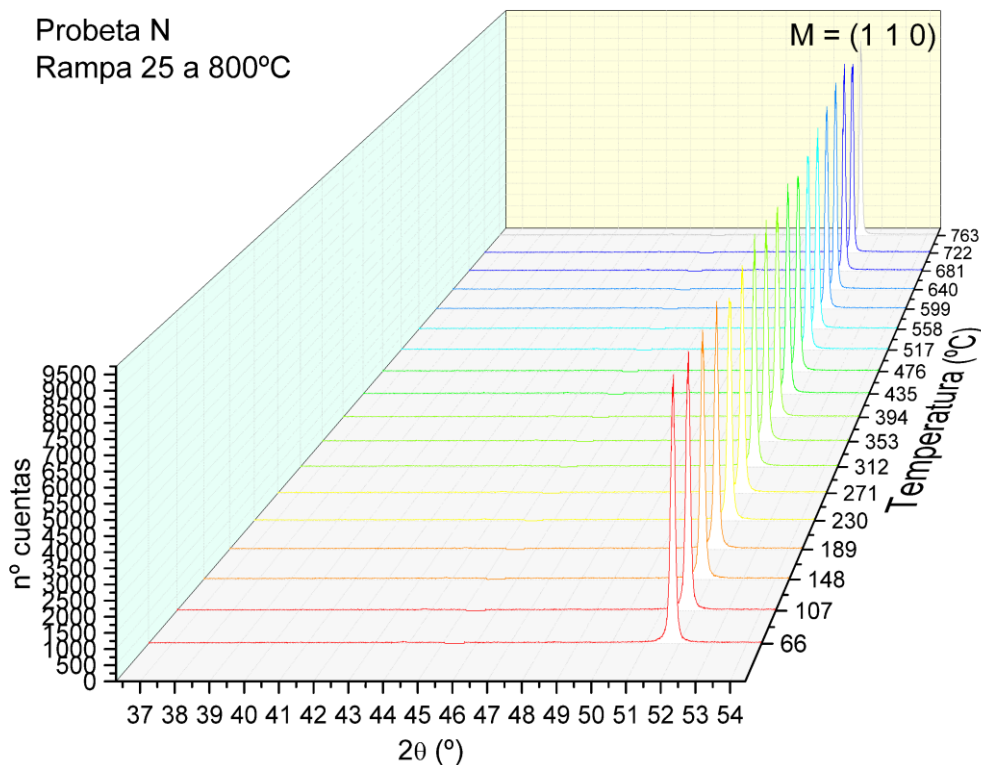


Figura 4.1. Espectros de DRX para la rampa de calentamiento de 25 a 800 °C de la probeta N.

Se ensayó el acero grado P91 en la condición de suministro, es decir, se partió de una microestructura martensítica revenida con precipitados (sección 2.2.3). Las adquisiciones elegidas para el análisis del pico (1 1 0) de la martensita (M) fueron las numeradas como 1, 5, 10, 15, 17 y 18 de manera de representar las variaciones del pico de la martensita (M) durante esta etapa del ciclo térmico.

En la Tabla 4.1 se muestran los parámetros obtenidos por ajuste a partir de los espectros DRX de las tres adquisiciones mencionadas. En dicha Tabla se pueden observar la temperatura y tiempo correspondientes a cada adquisición (Adqs); además, se especifica la fase a la cual corresponde el pico analizado, en este caso es la fase martensita. Por último, se determinaron la posición en 2θ , la intensidad máxima (I_{max}) y el área del pico. A su vez se calculó el ancho integral, dividiendo el área por la I_{max} . Cabe destacar que los valores de área, I_{max} y ancho integral son aparentes, ya que contienen la contribución experimental del equipo además de la contribución puramente “física”. Esto es así en todos los experimentos realizados.

Etapa	Adqs	Temperatura (°C)	Tiempo (s)	Fase	2θ (°)	I_{max} (cuentas)	Área	Ancho integral aparente (°)
Rampa 25 a 800 °C	1	66	4,1	M	51,814	8275,96	1625,79	0,1965
	5	230	20,5	M	51,693	7950,84	1562,29	0,2042
	10	435	41	M	51,528	7767,17	1489,8	0,1918
	15	640	61,5	M	51,356	8579,63	1303,88	0,1520
	17	722	69,7	M	51,285	8431,92	1223,15	0,1451
	18	763	73,8	M	51,274	8555,29	1206,41	0,1410

Tabla 4.1. Parámetros ajustados correspondientes al pico (110) de la martensita para la rampa de calentamiento de 25 a 800 °C de la probeta N.

Con los datos obtenidos se realizó el gráfico de posición en 2θ y ancho integral en función de la temperatura (Figura 4.2) y se observó que ambos disminuyen con el aumento de la temperatura.

El ancho integral está relacionado, por una parte, con las microtensiones de la fase analizada. Si la fase presenta un nivel de deformación significativo, el ancho integral del pico es grande (martensita), y viceversa para una fase que presente un bajo nivel de deformación (ferrita). Otro factor que influye en el ancho integral del pico es el tamaño de dominio de difracción. Cuanto mayor sea el tamaño de dominio, menor será el ancho integral del pico. En el caso de la martensita, el tamaño de dominio de difracción está asociado al tamaño del listón, y en la ferrita al tamaño de grano de la misma [53]. El fenómeno observado en este segmento del calentamiento está asociado a la relajación de tensiones en la martensita a medida que aumenta la temperatura, disminuyendo su grado de deformación. Además, se suma la contribución del aumento del tamaño del listón a medida que la temperatura se eleva, lo que también produce una disminución en el ancho integral del pico.

El corrimiento a valores menores en la posición angular en 2θ con la temperatura se debe a un aumento leve en los parámetros de red de la fase debido a la dilatación térmica. Llamaremos “efecto térmico” al fenómeno de dilatación o contracción que sufren las fases durante las rampas de temperatura.

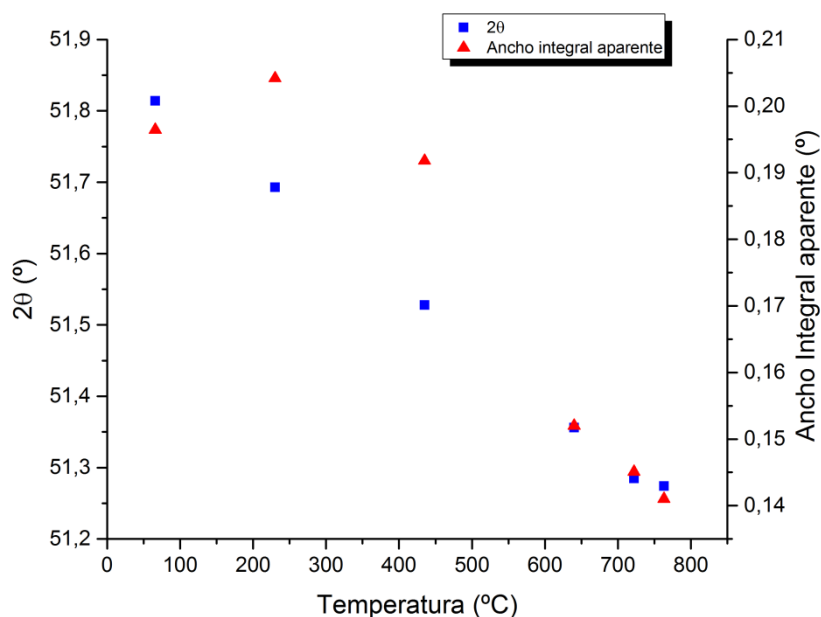


Figura 4.2. Posición 2θ y ancho integral aparente en función de la temperatura del pico (1 1 0) de martensita durante la rampa 25 a 800 °C de la probeta N.

4.1.1.2. RAMPA DE CALENTAMIENTO DE 800 A 1050°C

La rampa de calentamiento de 800 a 1050 °C se realizó, para el mismo rango angular, con una velocidad de 0,5 °C/s tomándose 24 espectros de DRX (Figura 4.3) adquiridos cada 20,8 segundos. Se tardó 500 segundos en completar la rampa, con una diferencia de temperatura de 10,4 °C entre adquisiciones sucesivas.

Durante esta etapa del calentamiento se observó la transformación de fase martensita-austenita. La Figura 4.3 exhibe claramente la desaparición del pico (1 1 0) de la martensita simultáneamente con la aparición del pico (1 1 1) de austenita (γ). Ambos picos coexisten en un rango de temperaturas en la rampa de calentamiento.

Además de los picos mencionados anteriormente, se observa un pico en la posición $2\theta \sim 41^\circ$ aproximadamente, que crece a medida que se aumenta la temperatura. Este pico podría corresponder por su posición angular a un óxido de hierro producto del avance de la oxidación superficial de la probeta a medida que aumenta la temperatura: pico (1 1 0) de la Hematita (Fe_2O_3), y/o pico (1 1 1) del FeO. Otra posibilidad es que este pico pertenezca al (1 1 1) de los NbCN (P) presentes en esta clase de aceros. Sin embargo, en las condiciones experimentales utilizadas, la intensidad del pico no sería consistente con la fracción en volumen de estos precipitados, ya que son minoritarios en este acero. Por lo tanto, quedaría descartado asociar este pico a estas partículas solamente y no se lo analizará en el presente trabajo.

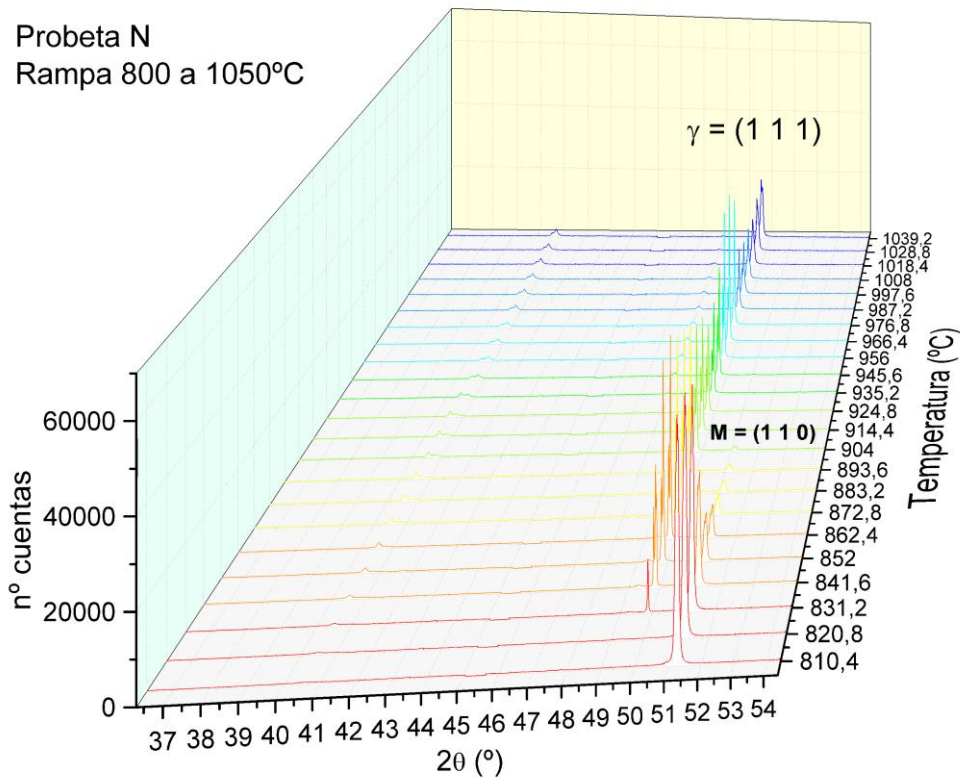


Figura 4.3. Espectros de DRX para la rampa de calentamiento de 800 a 1050 °C de la probeta N.

Para definir las temperaturas y tiempos de inicio y fin de las transformaciones de fase se tomó el criterio de asignar el comienzo de la transformación a la adquisición en la que aparece por primera vez el pico de la fase “hija”, con una relación pico-fondo razonable (3 a 1). La finalización de la transformación queda determinada en el momento en que desaparece el pico de la fase “madre”, si la transformación es completa. Si la transformación es parcial se adopta como fin de la misma el momento en que el pico de dicha fase deja de evolucionar.

En el caso de la rampa de calentamiento de 800 a 1050 °C de la probeta N, se tomó como el inicio de la transformación de la martensita a la austenita la adquisición 3, que corresponde a una temperatura de 831,2 °C (Figura 4.3). La desaparición del pico (1 1 0) de la martensita, que determina el fin de la transformación se registra en la adquisición 13, con una temperatura de 935,2 °C. Por lo cual, para esta velocidad de calentamiento, quedan definidas las temperaturas A_{C1} y A_{C3} con valores de 831,2 y 935,2 °C, respectivamente. Estas temperaturas se destacan en la Tabla 4.2, donde se muestran los parámetros, obtenidos por ajuste, que caracterizan a los picos (1 1 1) y (1 1 0) de austenita (γ) y martensita (M), respectivamente, en esta etapa del tratamiento térmico.

Etapa	Adqs	Temperatura (°C)	Tiempo (s)	Fase	2θ (°)	I _{max} (cuentas)	Área	Ancho integral aparente (°)
Rampa 800 a 1050 °C	1	810,4	20,8	M	51,273	55963	7847	0,1402
	3	831,2 **	62,4	M	51,256	49811	6841	0,1374
	3	831,2	62,4	Υ	49,881	12444	515	0,0414
	6	862,4	124,8	M	51,219	8522	981	0,1152
	6	862,4	124,8	Υ	49,842	50943	3228	0,0634
	10	904	208	M	51,157	1502	137	0,0915
	10	904	208	Υ	49,789	34054	2340	0,0687
	13	935,2 **	270,4	Υ	49,741	25923	1806	0,0697
	18	987,2	374,4	Υ	49,666	17715	1614	0,09114
	20	1008	520	Υ	49,643	15809	1930	0,12210
	23	1039,2	478,4	Υ	49,639	17956	2666	0,1485

Tabla 4.2. Parámetros ajustados de los picos (1 1 0) (M) y (1 1 1) (Υ) para la rampa de calentamiento de 800 a 1050 °C de la probeta N.

En primer lugar, se analizó el pico (1 1 0) de la martensita hasta su desaparición a la temperatura de 935,2 °C, correspondiente a la adquisición 13 (Figura 4.4).

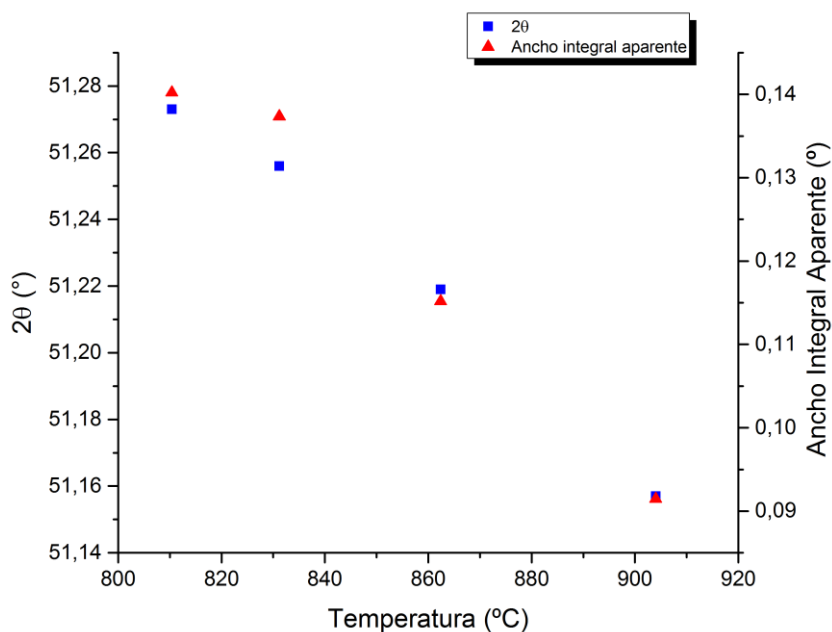


Figura 4.4. Posición 2θ y ancho integral aparente en función de la temperatura del pico (1 1 0) de la fase martensita para la rampa 800 a 1050 °C de la probeta N.

Se observa que tanto la posición 2θ como el ancho integral del pico (1 1 0) de la martensita disminuyen hasta que se alcanza la temperatura de finalización de la transformación de fase martensita-austenita. Esta tendencia es esperable, ya que la martensita se dilata y disminuye su grado de deformación con el aumento de la temperatura.

Por otro lado, se estudió la transformación martensita-austenita mediante el análisis de las variaciones de los parámetros del pico (1 1 1) de la austenita, a partir de la aparición del mismo a los 831,2 °C (Figura 4.5).

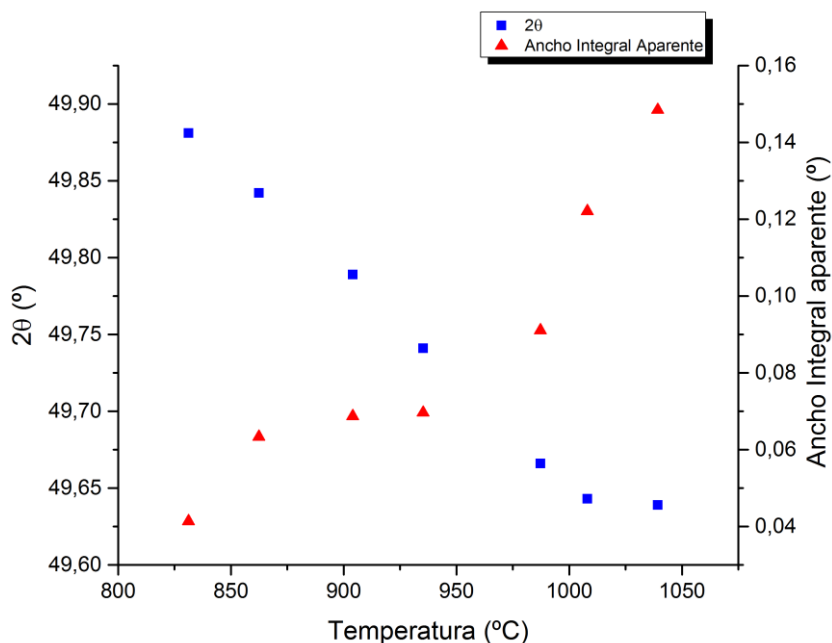


Figura 4.5. Posición 2θ y ancho integral aparente en función de la temperatura del pico (1 1 1) de la fase austenita para la rampa 800 a 1050 °C de la probeta N.

Se observa en el gráfico la disminución de la posición en 2θ del pico a medida que la temperatura aumenta. Esto se debe a la dilatación de la red cristalina de la fase austenítica a mayores temperaturas. En cuanto al ancho integral aparente, mostró una tendencia al aumento con la temperatura en esta etapa del ciclo térmico. La causa del crecimiento del ancho integral podría estar relacionada con tensiones asociadas a la transformación de fase. En este sentido, se ha registrado en distintos estudios que durante la transformación de fase martensita-austenita aparecen tensiones en la fase austenítica [54][55].

En la Figura 4.6 se muestra la curva dilatométrica en el calentamiento de 25 a 1050 °C de la probeta N. A partir de la misma se pueden medir las temperaturas de inicio y finalización de la transformación martensita revenida-austenita utilizando el método gráfico de la recta. En dicho método se ajusta el segmento donde la curva dilatométrica experimental mantiene la linealidad durante el calentamiento por una recta. Esta recta se prolonga hacia el sector donde la curva se aparta de la linealidad. El valor de A_{C1} es aquel donde la recta trazada se aparta de la curva dilatométrica durante el tramo previo a la contracción de la probeta. Por otro lado, el valor de A_{C3} se obtiene de la misma manera, como aquel donde la recta trazada se aparta de la curva dilatométrica en el tramo final de la curva dilatométrica (ver Figura 4.6).

Las temperaturas A_{C1} y A_{C3} obtenidas a partir de la curva dilatométrica fueron 822 y 853 °C respectivamente. Al comparar las temperaturas de transformación medidas mediante difracción de rayos X con estas últimas se observa una diferencia de 10 °C aproximadamente en A_{C1} y de 80 °C en A_{C3} . En efecto, mediante difracción de rayos X se observa el pico (1 1 0) de la

martensita permaneciendo hasta una temperatura de 935,2 °C. En las condiciones experimentales (velocidad de calentamiento) utilizadas en esta etapa este valor es significativamente alto y no consistente con anteriores mediciones. Una posible razón para el comportamiento observado es el comienzo de la descarburación superficial de la probeta a estas temperaturas, que podría incrementar la extensión del campo donde la fase de baja temperatura es estable. Los fenómenos de descarburación y oxidación superficial se discutirán en detalle al presentar el segmento de enfriamiento.

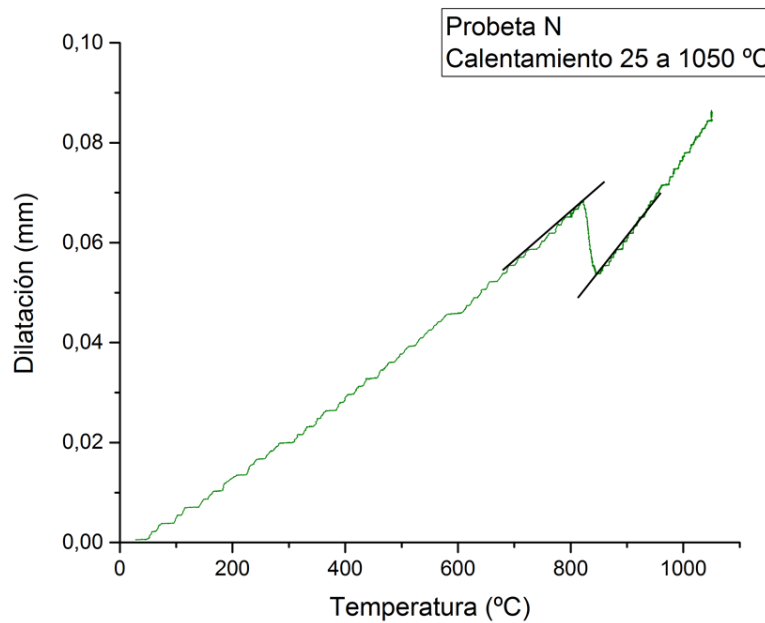


Figura 4.6. Curva dilatométrica del calentamiento de 25 a 1050 °C de la probeta N.

4.1.1.3. MESETA DE TEMPERATURA A 1050 °C

La meseta de temperatura a 1050 °C de la probeta N duró 10 minutos. Se tomaron 29 espectros de DRX, a razón de una adquisición cada 20,7 segundos (Figura 4.7).

De las 29 adquisiciones registradas durante esta etapa, se eligieron 5 para realizar el análisis de la evolución del pico (1 1 1) de austenita.

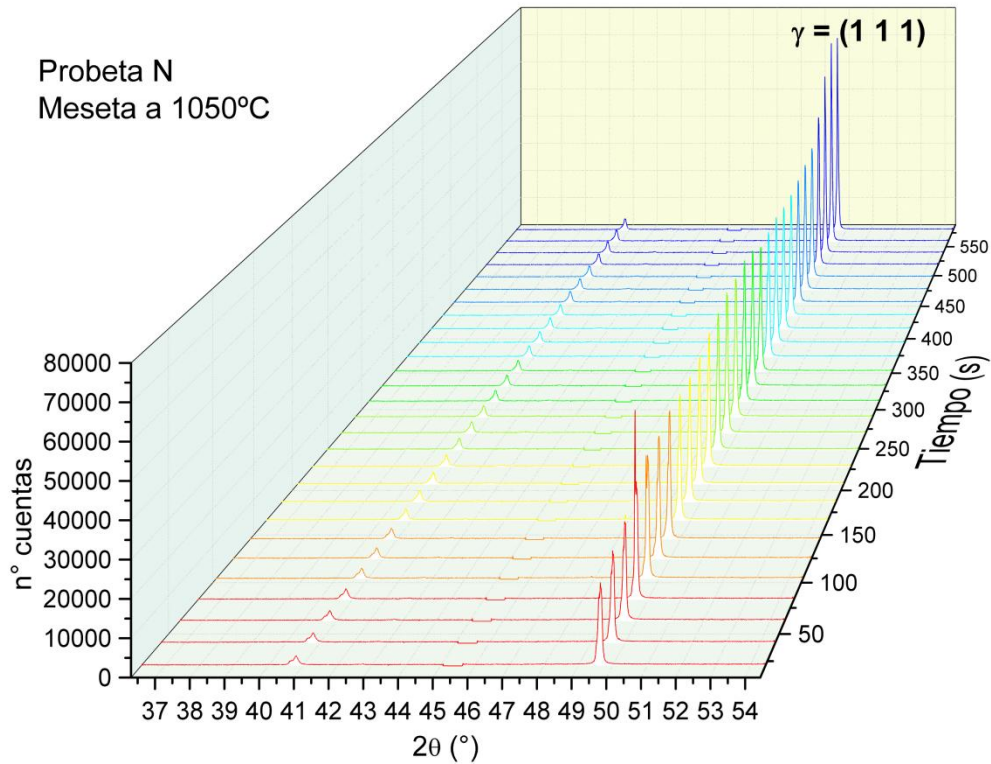


Figura 4.7. Espectros de DRX de la meseta a 1050 °C de la probeta N.

La Tabla 4.3 muestra los parámetros ajustados del pico (1 1 1) de austenita a partir de los espectros DRX de las cinco adquisiciones seleccionadas para la meseta a 1050 °C.

Etapa	Adqs	Temperatura (°C)	Tiempo (s)	Fase	2θ (°)	I _{max} (cuentas)	Área	Ancho integral aparente (°)
Meseta a 1050 °C	1	1050	20,7	γ	49,369	20823	3079	0,1479
	10	1050	207	γ	49,655	37299	4401	0,1180
	14	1050	289,8	γ	49,653	43241	4966	0,1148
	20	1050	414	γ	49,652	39394	4341	0,1102
	29	1050	579,6	γ	49,648	61721	5827	0,0944

Tabla 4.3. Parámetros ajustados correspondientes al pico (1 1 1) de austenita para la meseta de temperatura a 1050 °C de la probeta N.

A partir de la Tabla 4.3 se graficó (Figura 4.8) la posición del pico y el ancho integral aparente en función de la temperatura del pico (1 1 1) de la austenita.

El ancho integral durante la meseta a 1050 °C disminuyó al aumentar el tiempo de mantenimiento. Este hecho puede haber sido causado por la disminución en las microtensiones y microdeformaciones de la fase austenítica introducidas durante la transformación martensita-austenita.

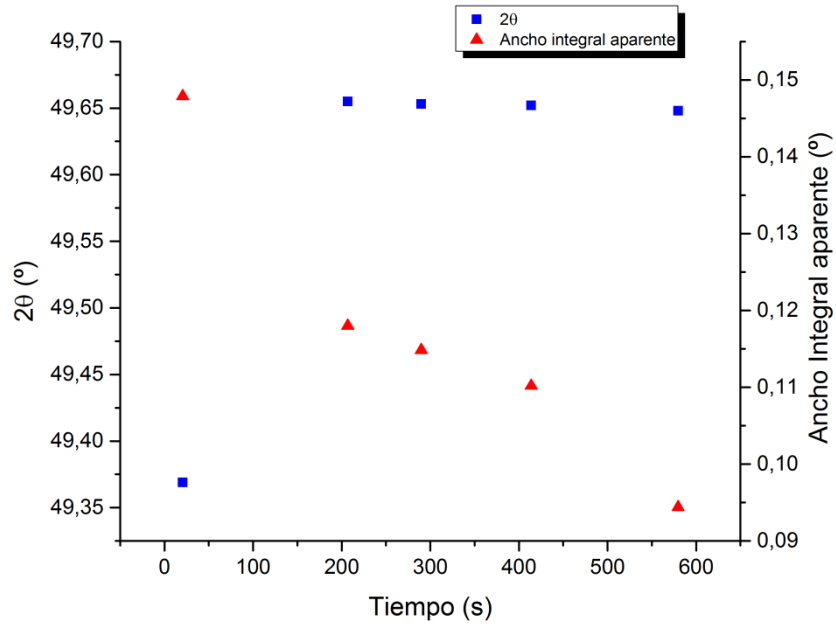


Figura 4.8. Posición 2θ y ancho integral aparente del pico (1 1 1) de la austenita en función del tiempo para la meseta a $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$ de la probeta N.

En cuanto a la posición del pico (1 1 1) de austenita, se observa un aumento con el tiempo de mantenimiento en la meseta a $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$, hasta alcanzar un valor de constante cercano a $49,65\text{ }^{\circ}$ en 2θ .

4.1.1.4. RAMPA DE ENFRIAMIENTO DE $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$ A $25\text{ }^{\circ}\text{C}$

La rampa de enfriamiento se realizó a una velocidad de $0,5\text{ }^{\circ}\text{C/s}$, donde se tomaron 98 espectros de DRX, con adquisiciones realizadas cada 20,9 segundos y siempre en el mismo rango angular (Figura 4.9). Entre adquisiciones sucesivas hubo una diferencia de $10,45\text{ }^{\circ}\text{C}$.

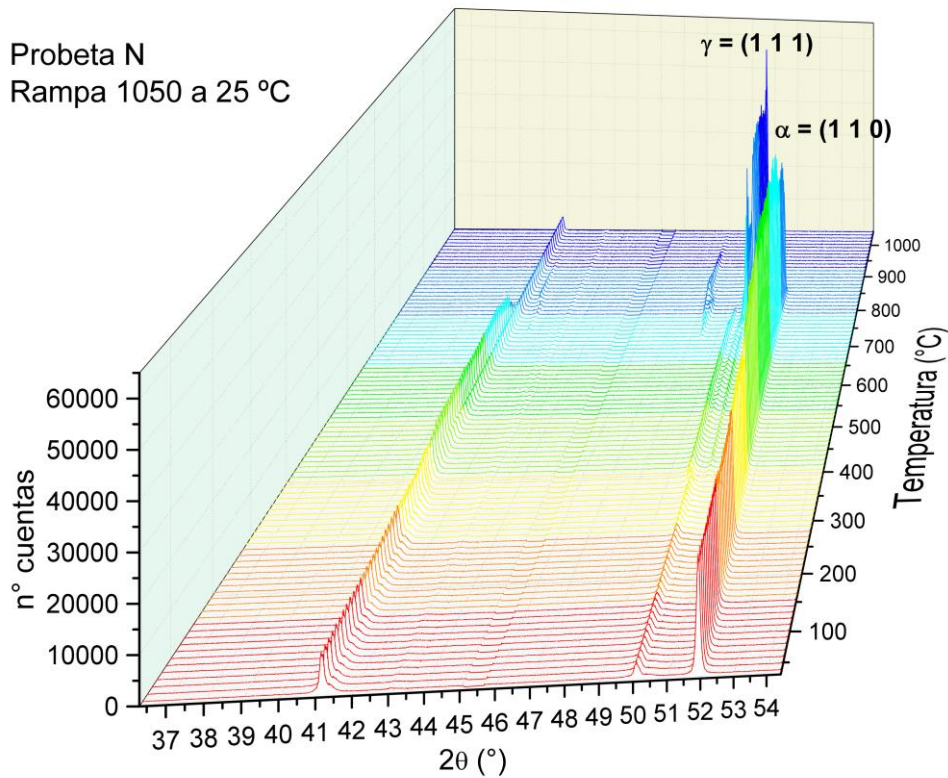


Figura 4.9. Espectros de DRX para la rampa de enfriamiento de 1050 a 25 °C de la probeta N.

Durante el enfriamiento se registró una transformación de fase entre los 861,9 y 799,2 °C, que corresponde en principio a la transición austenita-ferrita. Esta observación no es consistente con lo esperado de acuerdo a la velocidad de enfriamiento del ciclo térmico; por otra parte, la curva dilatométrica de enfriamiento continuo del acero presentada en la Figura 4.10 no sugiere la presencia de una transformación en este rango de temperaturas.

Además de la transformación austenita-ferrita, durante el enfriamiento se observó un pico alrededor de la posición en 2θ de 48°, que aparece a partir de los 940 °C y desaparece a los 720 °C. La aparición de este pico es inesperada, y hasta el momento no se lo ha podido atribuir a ningún fenómeno entre los previamente estudiados.

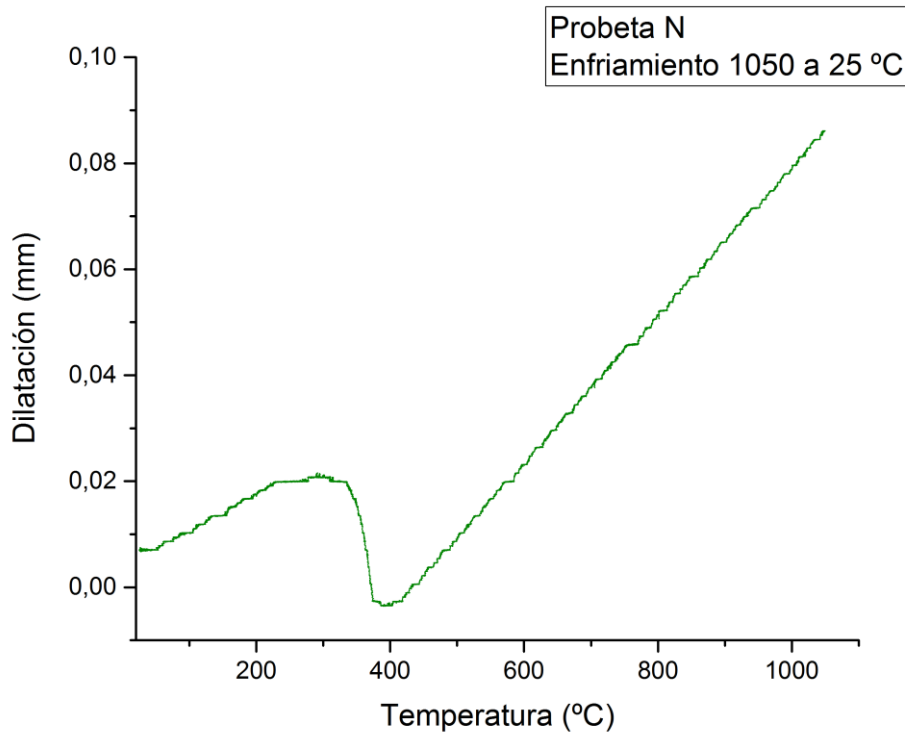


Figura 4.10. Curva dilatométrica del enfriamiento de 1050 a 25 °C de la probeta N.

De la curva dilatométrica perteneciente al enfriamiento de la probeta N se pudo medir la temperatura de inicio de transformación martensítica (M_s) mediante el método de la recta, dando un valor de 416 °C.

Debido a los resultados inesperados durante el enfriamiento, se realizó un análisis microestructural de la probeta N mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). Durante dicho análisis (Figura 4.11) se detectó una fina capa de óxido sobre la superficie de la probeta seguida de una capa no homogénea de ferrita antes de alcanzar la matriz martensítica de la misma. La capa de ferrita se pudo haber generado debido a la descarburación superficial del acero durante el tratamiento térmico, descarburación que fue, muy probablemente, consecuencia de que el vacío no fue óptimo durante los experimentos.

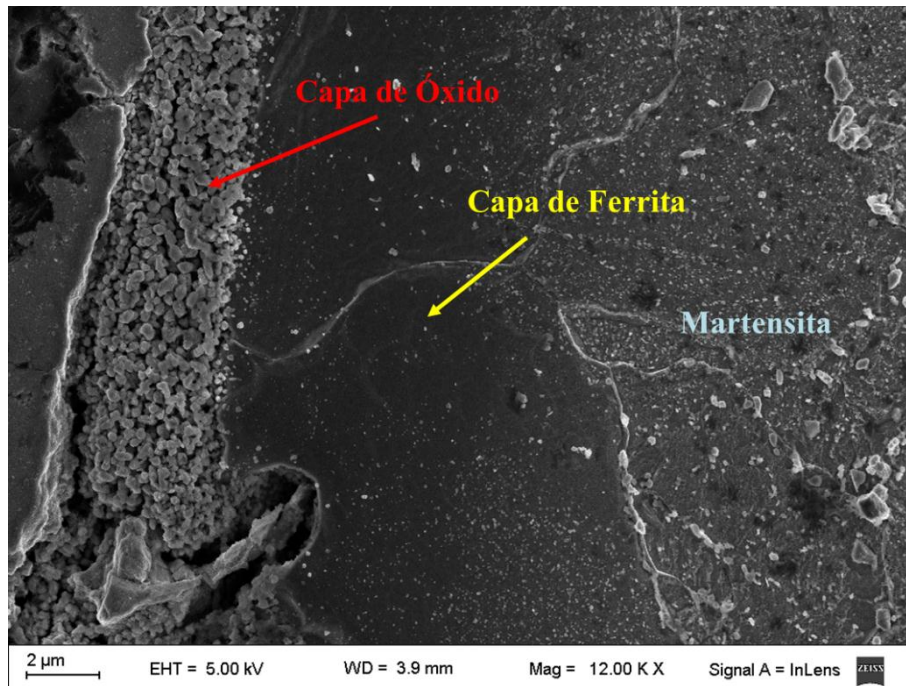


Figura 4.11. Micrografía SEM de la capa de óxido y ferrita superficial encontrada en la probeta N.

Para examinar la consistencia de esta hipótesis se calculó la profundidad máxima de penetración efectiva de los rayos X utilizando la siguiente ecuación [56]:

$$\frac{2\mu x}{\sin \theta} = \ln \left(\frac{1}{1 - G_x} \right) = K_x \quad (\text{Ec. 1})$$

Siendo x la profundidad máxima de penetración efectiva, μ el coeficiente de absorción lineal, 2θ la posición del pico de difracción de la fase en cuestión y G_x la fracción de la intensidad difractada de una capa delgada a la profundidad x . Despejando la profundidad de penetración efectiva máxima se llega a la siguiente ecuación:

$$x = \frac{K_x \sin \theta}{2\mu} \quad (\text{Ec. 2})$$

Para tener una noción aproximada de la penetración efectiva máxima en los experimentos realizados en este trabajo, se utilizaron los valores $K_x = 3$, que corresponde a $G_x = 0,95$ [56]. Se utilizó un $\mu = 418,8 \text{ cm}^{-1}$, que corresponde al coeficiente de absorción lineal en Fe puro [45]; y $2\theta \approx 50^\circ$, posición aproximada del pico de ferrita en los experimentos realizados. La utilización de estos valores en la Ec. 2 da como resultado una penetración efectiva máxima de $\approx 15 \mu\text{m}$. Cabe destacar que este valor es aproximado, ya que se tendría que calcular el μ del acero P91 utilizado en este trabajo.

De acuerdo con lo anterior, en los espectros de DRX tomados durante los experimentos se encuentra superpuesta información proveniente de las sucesivas capas de óxido, ferrita y martensita presentes en la probeta N. Esto se debe a que la capa de óxido observada tiene espesor 3 a 4 μm aproximadamente, mientras que la capa de ferrita presentó valores máximos de espesor de 7 a 10 μm , con la salvedad de que ninguna de las dos son uniformes a lo largo de la superficie de la probeta.

Una forma de corroborar si la penetración de los rayos X sobrepasa las capas de óxido y ferrita es determinar el ancho integral aparente del pico (1 1 0) de ferrita y/o martensita durante todo el enfriamiento, ya que ambos picos se superponen casi completamente. Este parámetro puede determinar si se logró capturar la transformación a martensita en el seno de la probeta, que se tendría que producir alrededor de los 400 °C, ya que la martensita al ser una fase con alta cantidad de microdeformaciones provocaría un aumento en el ancho integral aparente. Sobre esta base se realizó el gráfico de la Figura 4.12 que muestra el ancho integral aparente del pico (1 1 0) de la ferrita/martensita en función de la temperatura.

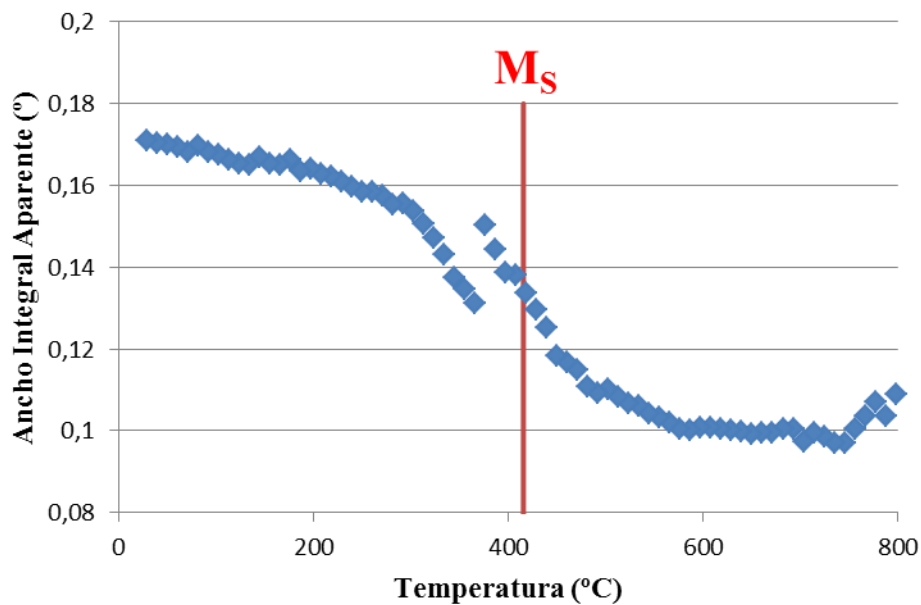


Figura 4.12. Ancho integral aparente en función de la temperatura del pico (110) de ferrita/martensita durante el enfriamiento de la probeta N. El valor de temperatura M_s señalado corresponde al registrado por dilatometría.

Se puede observar que a medida que la temperatura disminuye el ancho integral aparente aumenta. La posible explicación para esta tendencia, a su vez, puede desdoblarse en dos rangos aproximados de temperatura.

En primer lugar, se observa una tendencia ligeramente creciente para el ancho integral a partir de un valor de temperatura levemente inferior a los 600 °C. Este fenómeno podría originarse en diferencias existentes en los coeficientes de dilatación (o contracción) térmica de ambas fases, ferrita y austenita metaestable, que coexisten durante esta porción del enfriamiento.

En segundo lugar, se sugiere que la transformación martensítica efectivamente fue registrada mediante el experimento, teniendo en cuenta que la M_s medida por dilatometría fue de 416 °C. En efecto, la fase martensita presenta una alta densidad de dislocaciones al transformarse, aumentando el estado de microdeformaciones y microtensiones de la red y con ello el ancho integral aparente del pico [55]. Por ello, se puede concluir que el aumento -con una tendencia

clara- del ancho integral con la disminución de la temperatura a partir de los 400 °C resulta una evidencia de la transformación martensítica, aunque el pico (1 1 0) correspondiente está superpuesto con el pico (1 1 0) de la ferrita superficial de la probeta N.

En la Tabla 4.4 se muestran los parámetros ajustados sobre la base de los espectros de DRX para la rampa de enfriamiento de la probeta N, donde se analizaron los dos picos principales (1 1 1) y (1 1 0) de las fases austenita y ferrita, respectivamente.

Etapa	Adqs	Temperatura (°C)	Tiempo (s)	Fase	2θ (°)	I _{max} (cuentas)	Área	Ancho integral aparente (°)
Rampa de 1050 a 25 °C	1	1039,55	20,9	γ	49,672	44910	4873	0,1085
	7	976,85	146,3	γ	49,736	39756	4888	0,1230
	11	935,05	1609,3	γ	49,794	42999	5100	0,1186
	18	861,9 **	376,2	γ	49,879	43334	5550	0,1281
	18	861,9	376,2	α	51,165	2287	112	0,0490
	21	861,9	438,9	γ	49,899	22145	2033	0,0918
	21	830,55	438,9	α	51,23	33746	3433	0,1018
	24	830,55	501,6	γ	49,931	33457	1394	0,0417
	24	799,2 **	501,6	α	51,26	35367	3846	0,1088
	27	799,2	564,3	γ	49,954	21292	973	0,0457
	27	767,85	564,3	α	51,27	38073	3945	0,1036
	31	726,05	647,9	α	51,31	46061	4543	0,0986
	47	569,3	982,3	α	51,44	45442	4684	0,1031
	63	402,1	1316,7	α	51,61	28330	4084	0,1442
	80	224,45	1672	α	51,8	25988	4228	0,1627
97	36,35	2027,3	α	51,91	25048	4282	0,1710	

Tabla 4.4. Parámetros de los picos (1 1 1) de γ y (1 1 0) de α ajustados a partir de los espectros de DRX para la rampa de enfriamiento de la probeta N.

En primer lugar, se analizaron los parámetros del pico (1 1 1) de la austenita. En la Figura 4.13 se muestra un gráfico de la posición en 2θ y el ancho integral aparente en función de la temperatura del pico en cuestión.

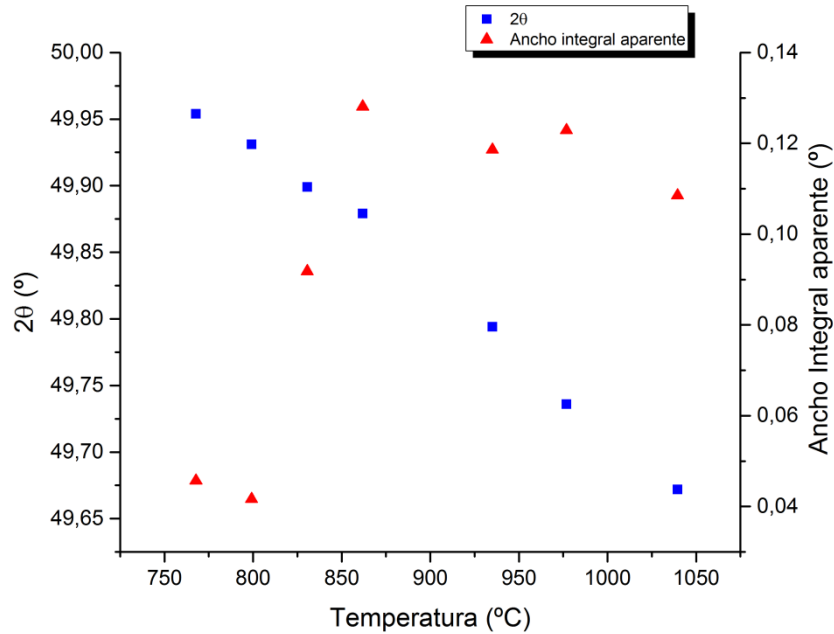


Figura 4.13. Posición 2θ y ancho integral aparente en función de la temperatura del pico (1 1 1) de la fase austenita para la rampa 1050 a 25 °C de la probeta N.

En la Figura 4.13 se puede observar un incremento en la posición angular del pico a medida que la temperatura disminuye. Esta tendencia podría explicarse por la contracción del parámetro de red de la fase austenítica a medida que la temperatura disminuye (efecto térmico).

En cuanto al ancho integral aparente, sólo se observa una tendencia clara a partir de los 860,9 °C, temperatura a partir de la cual se ve una disminución progresiva con respecto a la temperatura hasta que se completa la transformación austenita-ferrita. Este comportamiento podría constituir el inverso del observado y previamente analizado en el segmento de calentamiento, para el rango de temperaturas de transformación (Figura 4.5).

En la Figura 4.14 se muestra el gráfico de la posición del pico (1 1 0) de ferrita y el ancho integral aparente en función de la temperatura. Se puede observar que ambos parámetros tienden a aumentar a medida que disminuye la temperatura. El corrimiento a derecha en la posición del pico está relacionado con la contracción del parámetro de red por el descenso de la temperatura. En cuanto al ancho integral luego de finalizar la transformación de fase austenita-ferrita, presenta una clara tendencia a incrementarse a medida que la temperatura disminuye. Este fenómeno puede deberse tanto a un aumento en el estado de microtensiones de la fase ferrítica como a la contribución dada por la transformación de la austenita sub-superficial a martensita, que fue registrada por dilatometría a una temperatura de 416 °C durante el ensayo.

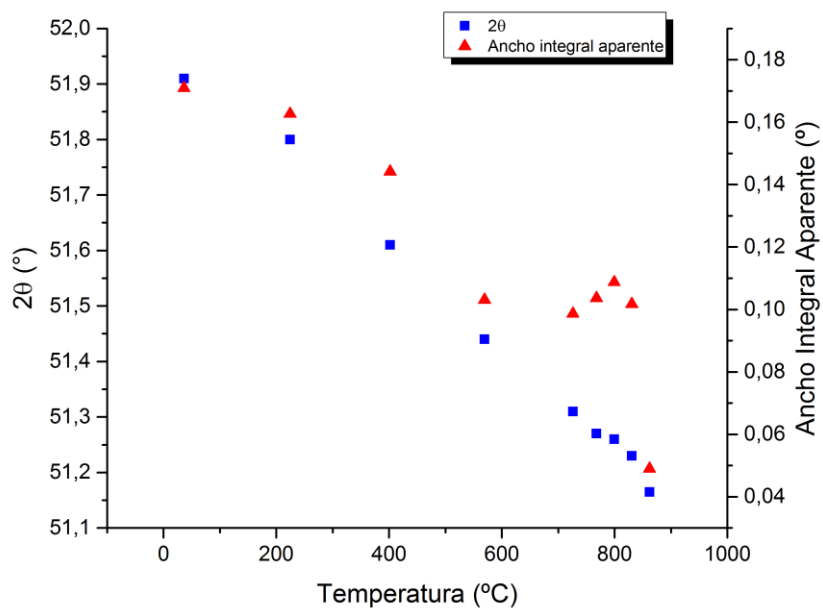


Figura 4.14. Posición 2θ y ancho integral aparente en función de la temperatura del pico (110) de la fase ferrita para la rampa 1050 a 25 °C de la probeta N.

4.1.2. PROBETA NORMALIZADA Y REVENIDA A 780 °C (NR780):

Como se comentó en la Parte Experimental, en las etapas correspondientes a las dos rampas de calentamiento iniciales no se pudieron adquirir los espectros de DRX debido a que se dejaron los atenuadores activos impidiendo la recopilación de información durante el experimento. Por ello, el análisis comienza en la meseta a 1050 °C.

4.1.2.1. MESETA A 1050 °C

En la meseta a 1050 °C se tomaron 29 espectros de DRX, adquiridos cada 20,7 segundos (Figura 4.15).

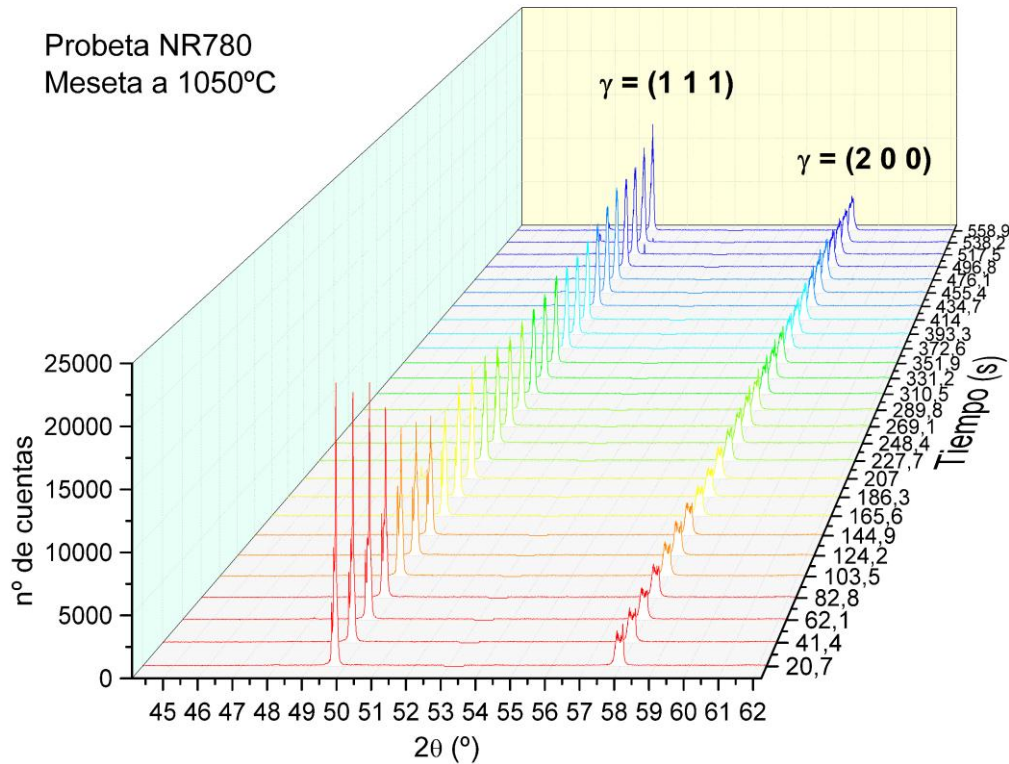


Figura 4.15. Espectros DRX para la meseta a 1050 °C de la probeta NR780.

En la Tabla 4.5 se muestran los parámetros obtenidos por ajuste para la meseta a 1050 °C de la probeta NR780; se eligieron las adquisiciones 1, 7, 10, 17, 20 y 28 para realizar el estudio representativo del pico (1 1 1) de la fase austenita. Además del pico en cuestión, en la Figura 4.15 se observa el pico (2 0 0) perteneciente a la fase austenita, sin embargo el análisis se centrará en el pico principal (1 1 1) de la austenita.

Etapa	Adqs	Temperatura (°C)	Tiempo (s)	Fase	2θ (°)	I _{max} (cuentas)	Área	Ancho integral aparente (°)
Meseta a 1050 °C	1	1050	20,7	γ	49,725	22796	1894	0,0831
	7	1050	144,9	γ	49,727	15283	1692	0,1108
	10	1050	207	γ	49,723	10416	1350	0,1297
	17	1050	351,9	γ	49,727	10053	1430	0,1423
	20	1050	414	γ	49,729	8052	1195	0,1484
	28	1050	579,6	γ	49,728	9936	1442	0,1451

Tabla 4.5. Parámetros del pico (1 1 1) de la austenita ajustados en la meseta a 1050 °C de la probeta NR780.

A partir de la Tabla 4.5 se realizó el gráfico de la Figura 4.16 de la posición 2θ y el ancho integral aparente del pico en estudio en función del tiempo.

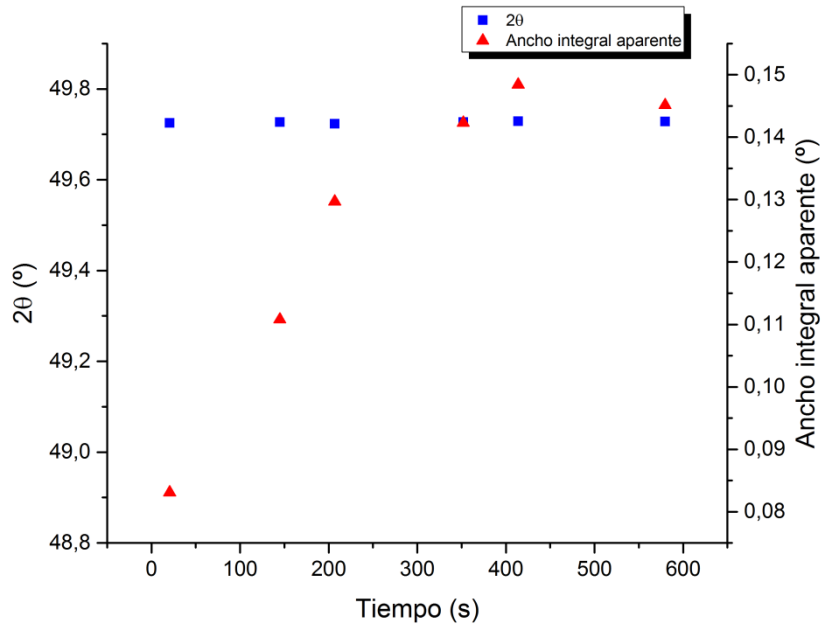


Figura 4.16. Posición 2θ y ancho integral aparente en función del tiempo para el pico (1,1,1) de la austenita en la meseta a 1050 °C de la probeta NR780.

La posición en 2θ del pico (1 1 1) de la austenita registra sólo cambios ligeros durante la meseta a 1050 °C, siendo consistente con lo observado en la meseta de la probeta analizada anteriormente.

Por otro lado, el ancho integral aparente tuvo una tendencia a aumentar durante el austenizado. Esto no concuerda con lo esperado, ni con lo registrado durante la meseta en la probeta anterior, donde el ancho integral aparente mostró una tendencia a disminuir con el tiempo de mantenimiento a alta temperatura. Hasta el momento, no se ha encontrado una explicación satisfactoria para este comportamiento.

4.1.2.2. RAMPA DE ENFRIAMIENTO DE 1050 A 25 °C

En la etapa de enfriamiento de 1050 a 25 °C de la probeta NR780 se tomaron 98 espectros de DRX, adquiridos cada 20,9 segundos. Dada la velocidad de enfriamiento utilizada (0,5 °C/s), el intervalo en temperatura entre adquisiciones sucesivas es de 10,45 °C. En la Figura 4.17 se muestran los espectros de DRX adquiridos en esta etapa.

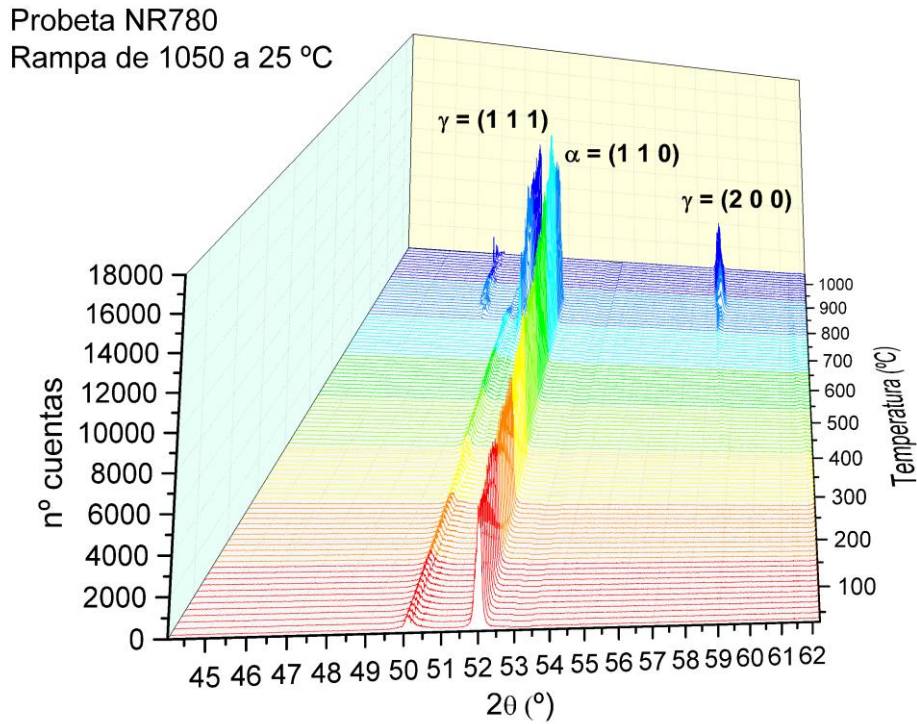


Figura 4.17. Espectros DRX para la rampa de enfriamiento de 1050 a 25 °C de la probeta NR780.

Al igual que en la probeta N, se registró una transformación austenita-ferrita durante esta etapa por la descarburación superficial de la muestra, la cual se muestra en la Figura 4.18. La capa de ferrita superficial se presenta nuevamente de manera no uniforme. De igual manera, existe también una capa de óxido superficial en este caso.

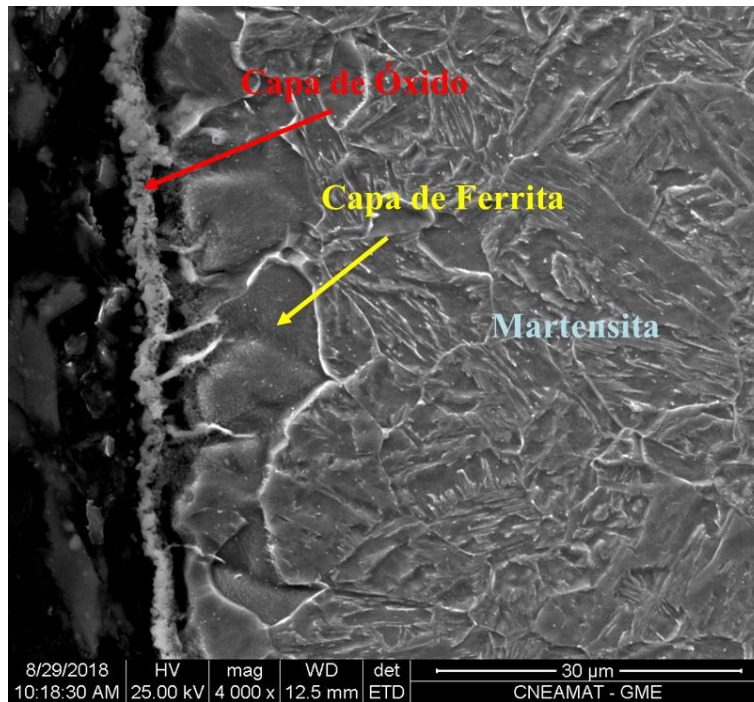


Figura 4.18. Micrografía SEM de la capa de óxido y ferrita superficial encontradas en la probeta NR780.

En la Tabla 4.6 se muestran los parámetros calculados por ajuste de los picos (1 1 1) y (1 1 0) de la austenita (γ) y ferrita (α) respectivamente. Se registraron las temperaturas de inicio y finalización de la transformación A_{r3} y A_{r1} , siendo 872 °C y 726 °C respectivamente. Si se comparan estas temperaturas de transformación con las medidas para la probeta anterior, se observa que tanto A_{r3} como A_{r1} variaron su valor, siendo 10 °C mayor aproximadamente la primera y 70 °C menor la segunda.

Etapa	Adqs	Temperatura (°C)	Tiempo (s)	Fase	2 θ (°)	I _{max} (cuentas)	Área	Ancho integral aparente (°)
Rampa 1050 a 25 °C	1	1039,55	20,9	γ	49,743	8689	1307	0,1504
	7	976,85	146,3	γ	49,797	7709	1228	0,1593
	14	903,7	2048,2	γ	49,883	7302	1198	0,1641
	17	872,35 **	355,3	γ	49,909	9039	1073	0,1188
	17	872,35	355,3	α	51,329	1419	160	0,1133
	20	841	418	γ	49,912	6968	294	0,0423
	20	841	418	α	51,303	9920	1293	0,1304
	23	809,65	480,7	γ	49,94	4573	215	0,0471
	23	809,65	480,7	α	51,328	10851	1427	0,1316
	26	778,3	543,4	γ	49,968	4279	176	0,0412
	26	778,3	543,4	α	51,352	11363	1421	0,1251
	29	746,95	606,1	γ	50,005	956	48	0,0510
	29	746,95	606,1	α	51,373	13047	1586	0,1216
	31	726,05 **	647,9	α	51,394	13144	1624	0,1236
	50	527,5	1045	α	51,552	8056	1275	0,1583
	70	318,5	1463	α	51,784	7431	1346	0,1812
	90	109,5	1881	α	51,936	6786	1432	0,2111
97	36,35	2027,3	α	51,976	6333	1350	0,2132	

Tabla 4.6. Parámetros ajustados en la rampa de enfriamiento de 1050 a 25 °C para la probeta NR780.

Para el análisis del pico correspondiente a la fase austenita se realizó el gráfico de la posición en 2θ y el ancho integral aparente en función de la temperatura que se muestra en la Figura 4.19. Se observa un aumento en la posición en 2θ a medida que la temperatura disminuye. Esta tendencia corresponde a la contracción del parámetro de red. Por otro lado, el ancho integral aparente disminuye a medida que la temperatura decrece.

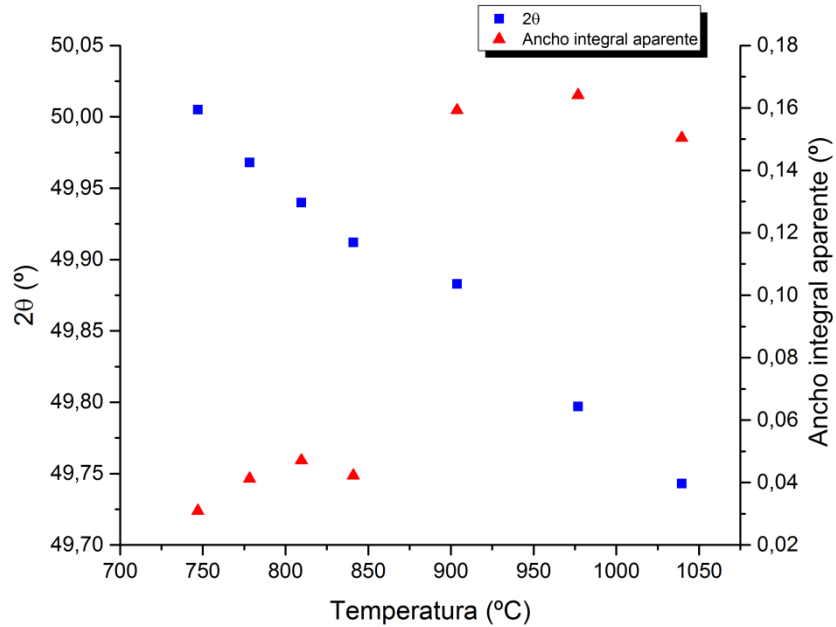


Figura 4.19. Posición en 2θ y ancho integral aparente en función de la temperatura calculados para el pico (1 1 1) de austenita en la rampa de enfriamiento de 1050 a 25 °C de la probeta NR780.

En la Figura 4.20 se muestra el mismo análisis, efectuado ahora sobre el pico (1 1 0) de ferrita. Tanto el ancho integral como la posición en 2θ exhiben una tendencia a aumentar a medida que la temperatura disminuye. El crecimiento en la posición 2θ del pico está relacionado con el efecto térmico, es decir, con la contracción del parámetro de red a medida que la temperatura desciende. Por otro lado, el ancho integral aparente aumenta por los dos factores ya invocados previamente, a saber, la disminución del tamaño de dominio de difracción en la fase martensítica (y/o ferrítica) y el aumento de las microtensiones como consecuencia de la transformación martensítica con el descenso de la temperatura.

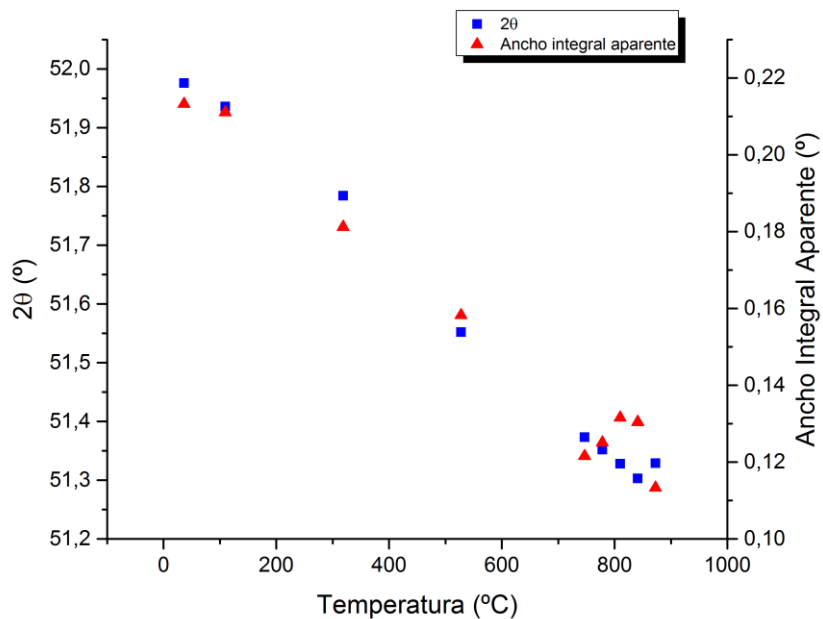


Figura 4.20. Posición en 2θ y ancho integral aparente del pico (1 1 0) de ferrita en función de la temperatura en la rampa de enfriamiento de 1050 a 25 °C de la probeta NR780.

Las tendencias tanto en la posición en 2θ como en el ancho integral aparente de los picos (1 1 1) de la austenita y (1 1 0) de la ferrita concuerdan con las observadas para la rampa de enfriamiento de la probeta N.

4.1.2.3. MESETA A 25 °C

Durante la meseta a 25 °C se adquirió un solo espectro de DRX (Figura 4.21), con un tiempo de mantenimiento de 20 segundos. En él se observan el pico (1 1 0) de la fase ferrita/martensita y un pico muy probablemente asociado a un óxido alrededor de la posición $2\theta \sim 51^\circ$. Los valores de los parámetros calculados por ajuste del pico (1 1 0) de ferrita/martensita se muestran en la Tabla 4.7.

Etapa	Adqs	Temperatura (°C)	Tiempo (s)	Fase	2θ (°)	I _{max} (cuentas)	Área	Ancho integral aparente (°)
Meseta 25 °C	1	25	20	α	51,976	6333	1350	0,2132

Tabla 4.7. Parámetros del pico (110) calculados en la meseta a 25 °C de la probeta NR780.

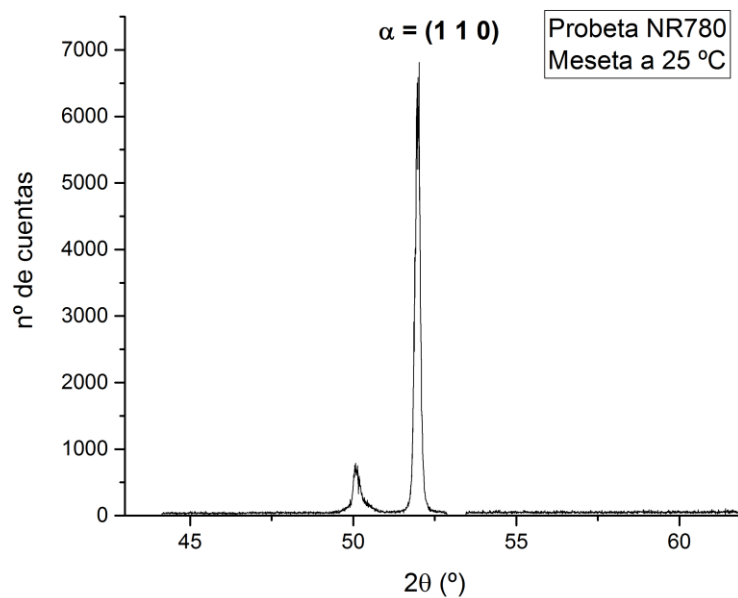


Figura 4.21. Espectro de DRX tomado durante la meseta a 25 °C de la probeta NR780.

4.1.2.4. RAMPA DE CALENTAMIENTO DE 25 A 780 °C

En esta etapa del ciclo térmico se tomaron 24 espectros de DRX adquiridos cada 30,2 segundos. Dada la velocidad de calentamiento de 0,5 °C/s, cada adquisición difiere con la siguiente en 55,2 °C.

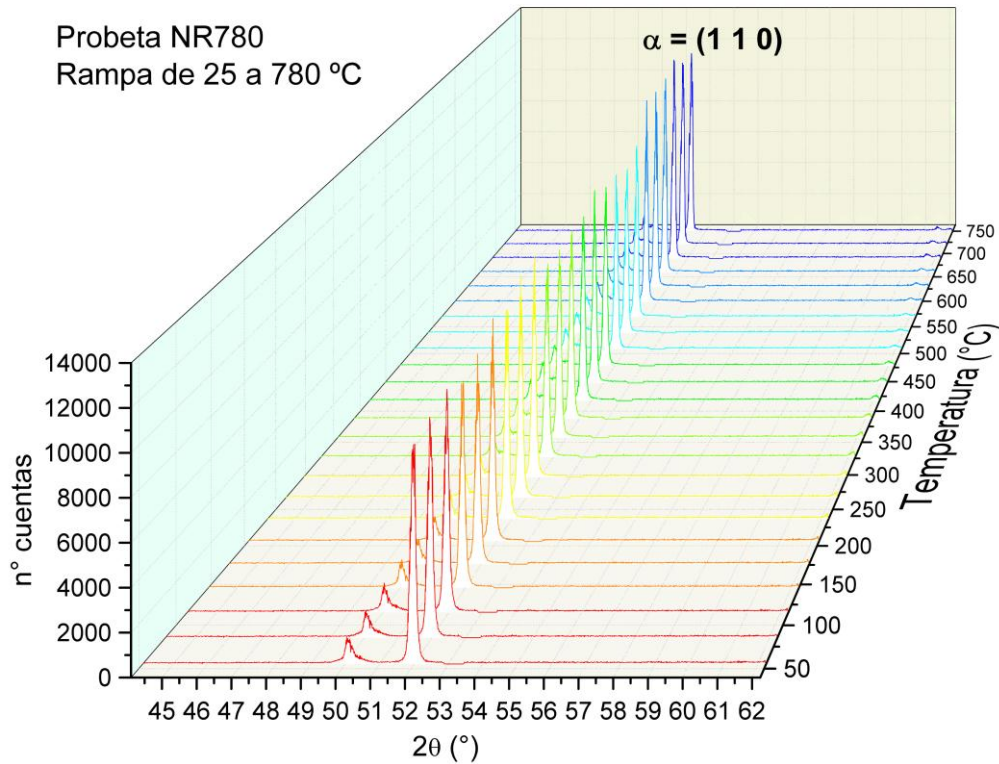


Figura 4.22. Espectros DRX tomados durante la rampa de 25 a 780 °C para la probeta NR780.

En la Tabla 4.8 se muestran los parámetros del pico (1 1 0) de la ferrita y/o martensita calculados por ajuste de los espectros tomados durante la rampa de calentamiento.

Etapa	Adqs	Temperatura (°C)	Tiempo (s)	Fase	2θ (°)	Imax (cuentas)	Área	Ancho integral aparente (°)
Rampa 25 a 780 °C	1	55,2	30,2	α	51,95	9407	2016	0,2143
	7	236,4	211,4	α	51,84	9344	1863	0,1994
	13	417,6	392,6	α	51,70	9387	1735	0,1848
	19	598,8	573,8	α	51,55	10276	1731	0,1685
	24	749,8	724,8	α	51,40	11409	1597	0,1400

Tabla 4.8. Parámetros calculados en la rampa de calentamiento de 25 a 780 °C para la probeta NR780.

A partir de la Tabla 4.8 se realizó el gráfico de la Figura 4.23 en donde se observa que la posición en 2θ y el ancho integral aparente disminuyen a medida que aumenta la temperatura. La tendencia al corrimiento de la posición del pico (1 1 0) de ferrita y/o martensita con la temperatura se debe al efecto térmico, es decir, a la dilatación de la red cristalina de la matriz a medida que aumenta la temperatura.

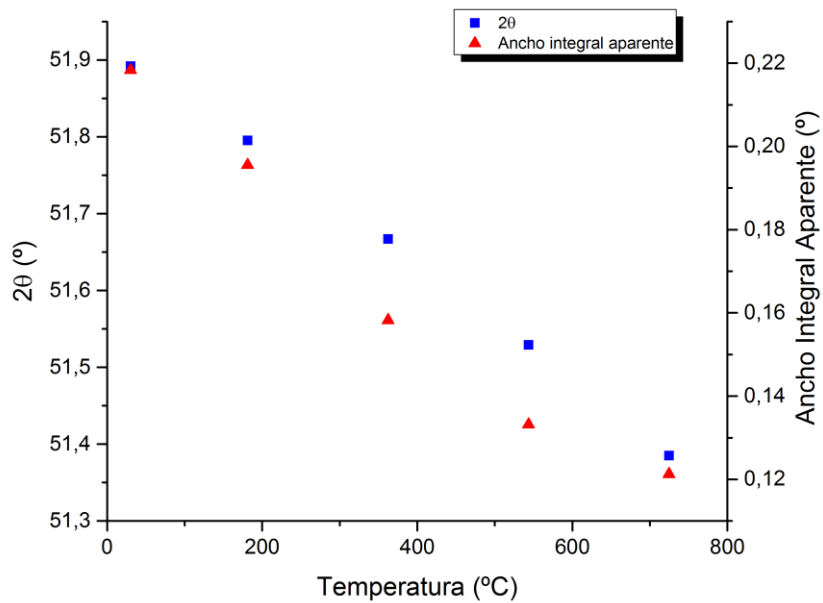


Figura 4.23. Posición en 2θ y ancho integral aparente en función de la temperatura del pico (1 1 0) de ferrita en la rampa de calentamiento 25 a 780 °C de la probeta NR780.

La ligera disminución del ancho integral podría atribuirse, en principio, al descenso en el nivel de microtensiones de las fases ferrita y martensita y al aumento de tamaño de los dominios de difracción de ambas durante la rampa de calentamiento.

4.1.2.5. MESETA A 780 °C

En esta etapa del tratamiento térmico se tomaron 30 cascadas de espectros DRX; cada cascada constó de 40 adquisiciones medidas cada 60 segundos. La duración total de esta etapa del ciclo térmico fue de 9 horas. De las 13 cascadas de espectros DRX se eligieron para el análisis la inicial, una intermedia (cascada 7) y la final (cascada 13). En la Figura 4.24 se muestran los espectros DRX tomados en las cascadas inicial, intermedia y final en la meseta a 780 °C.

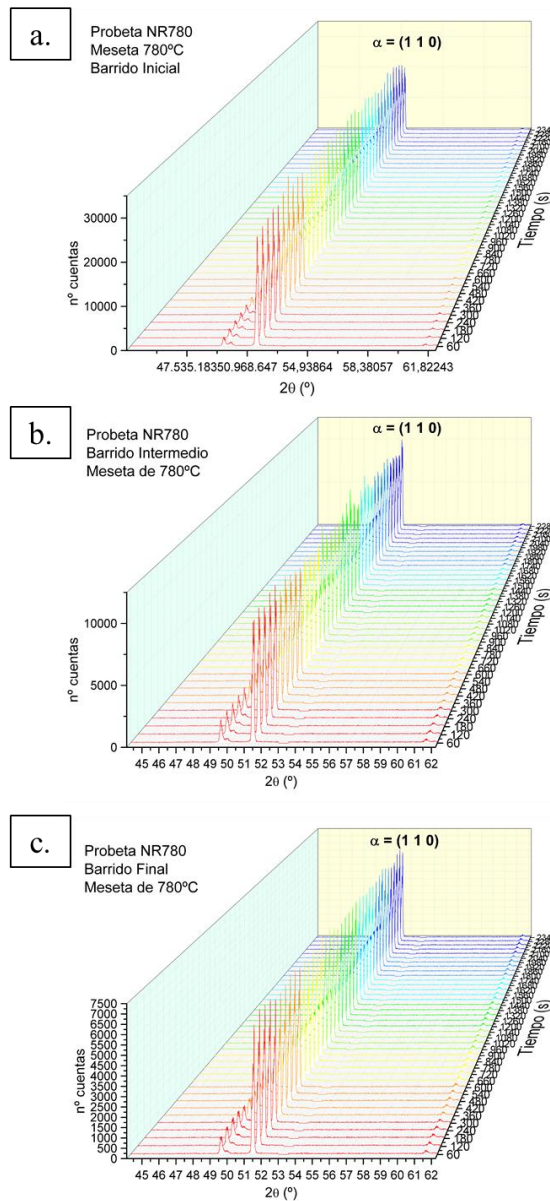


Figura 4.24. Espectros DRX medidos en la meseta a 780 °C de la probeta NR780; **a.** Cascada inicial; **b.** Cascada intermedia; **c.** Cascada final.

En la Figura 4.24 se puede observar como la intensidad del pico (1 1 0) de ferrita y/o martensita revenida disminuye significativamente conforme se incrementa el tiempo de permanencia a 780 °C, siendo las intensidades máximas inicial y final cercanas a 30000 y 6500 cuentas respectivamente. En la Tabla 4.9 se muestran los parámetros calculados por ajuste del pico en cuestión, donde se observa con mayor detalle la disminución tanto de la intensidad máxima como del área del pico a medida que aumenta el tiempo de permanencia.

Etapa	Adqs	Temperatura (°C)	Tiempo (s)	Fase	2 θ (°)	I _{max} (cuentas)	Área	Ancho integral aparente (°)
Meseta 780 °C	1	780	60	α	51,369	21999	3281	0,1491
	10	780	600	α	51,369	26917	3187	0,1184
	20	780	1200	α	51,361	24767	3633	0,1467
	30	780	1800	α	51,364	22801	2704	0,1186
	39	780	2340	α	51,365	20348	2544	0,1250
	1	780	60	α	51,366	9906	1429	0,1443
	10	780	600	α	51,366	9473	1320	0,1394
	20	780	1200	α	51,366	9712	1337	0,1377
	30	780	1800	α	51,362	9770	1710	0,1751
	39	780	2340	α	51,362	10088	1769	0,1754
	1	780	60	α	51,374	6347	790	0,1245
	10	780	600	α	51,374	6319	748	0,1185
	20	780	1200	α	51,37	6573	833	0,1267
	30	780	1800	α	51,371	6489	816	0,1258
	39	780	2340	α	51,371	5997	752	0,1255

Tabla 4.9. Parámetros calculados del pico (1 1 0) de ferrita y/o martensita revenida en la meseta a 780 °C de la probeta NR780.

En la Figura 4.25 se muestran los gráficos de la posición en 2θ y el ancho integral aparente en función del tiempo para las cascadas inicial, intermedia y final en la meseta a 780 °C. En acuerdo con lo esperado, no se observa una variación apreciable en la posición del pico. En cuanto al ancho integral aparente, no se observa una tendencia clara en función del tiempo, presentando valores máximos y mínimos próximos a 0,175 ° y 0,118 ° respectivamente. En principio, podría esperarse una ligera disminución en este parámetro con el tiempo, debido al revenido de la fracción de martensita detectada por los rayos X.

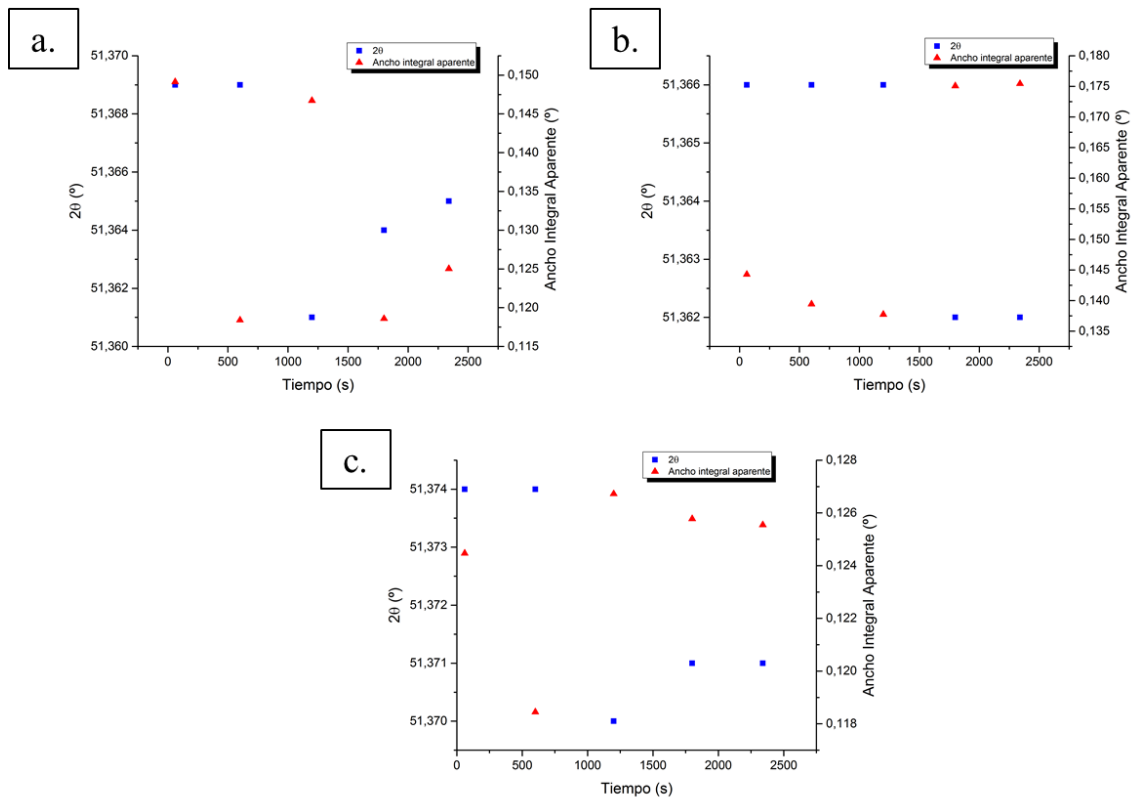


Figura 4.25. Posición en 2θ y ancho integral aparente en función del tiempo para el pico (1 1 0) de ferrita y/o martensita revenida en la meseta a $780\text{ }^{\circ}\text{C}$ de la probeta NR780; **a.** Cascada Inicial; **b.** Cascada intermedia; **c.** Cascada final.

4.1.2.6. RAMPA DE ENFRIAMIENTO DE $780\text{ }^{\circ}\text{C}$ A $25\text{ }^{\circ}\text{C}$

Durante la rampa de enfriamiento de $780\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ se tomaron 25 espectros de DRX adquiridos cada 30,2 segundos. Con una velocidad de enfriamiento de $1\text{ }^{\circ}\text{C/s}$, hay un diferencia de temperatura de $30,2\text{ }^{\circ}\text{C}$ entre adquisiciones sucesivas. En la Figura 4.26 se muestran los espectros tomados en esta última etapa del ciclo térmico, que se completó en 755 s.

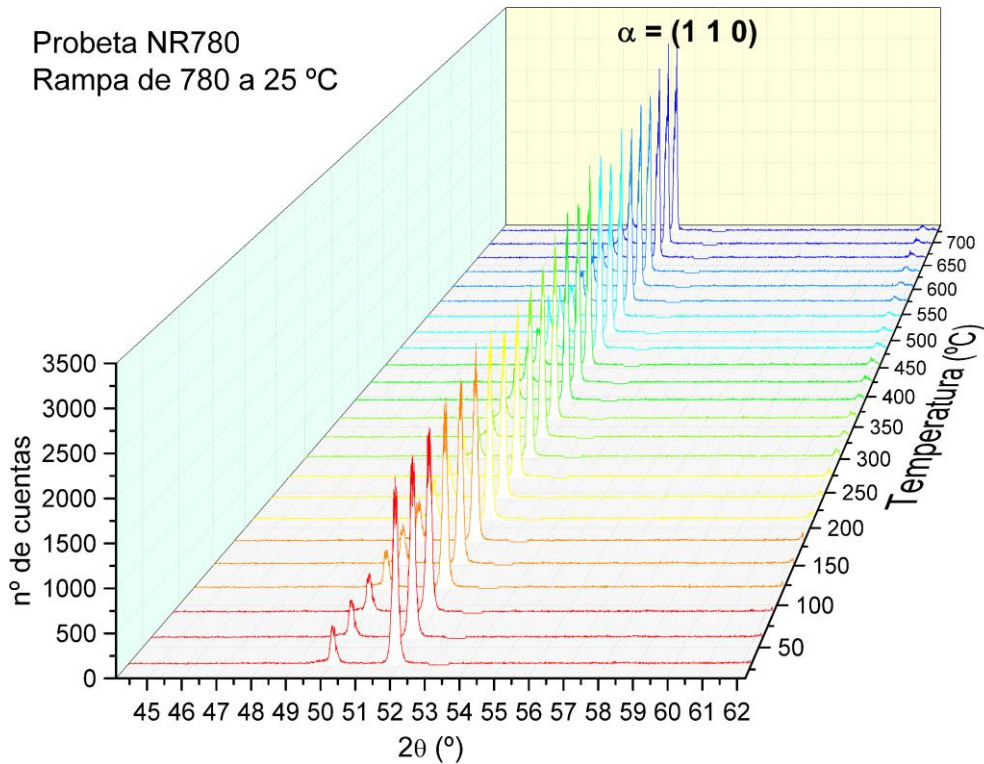


Figura 4.26. Espectros DRX medidos en la rampa de enfriamiento de 780 a 25 °C para la probeta NR780.

En la Tabla 4.10 se muestran los parámetros calculados por ajuste en las cinco adquisiciones elegidas para el análisis del pico (1 1 0) de la ferrita y/o martensita revenida durante la rampa de enfriamiento.

Etapa	Adqs	Temperatura (°C)	Tiempo (s)	Fase	2θ (°)	I _{max} (cuentas)	Área	Ancho integral aparente (°)
Rampa 780 a 25 °C	1	724,8	30,2	α	51,385	3198	387	0,1212
	7	568,6	211,4	α	51,529	2812	374	0,1332
	13	387,4	392,6	α	51,667	2515	398	0,1582
	19	206,2	573,8	α	51,795	2115	413	0,1955
	24	55,2	724,8	α	51,892	1888	412	0,2183

Tabla 4.10. Parámetros medidos del pico (1 1 0) de ferrita y/o martensita revenida en la rampa de enfriamiento de 780 a 25 °C de la probeta NR780.

A partir de la Tabla 4.10 se realizó el gráfico de la posición en 2θ y el ancho integral aparente del pico (1 1 0) de la ferrita y/o martensita revenida en función de la temperatura, que se muestra en la Figura 4.27. Se puede observar que tanto la posición en 2θ como el ancho integral aparente aumentan a medida que la temperatura disminuye. En cuanto a la posición del pico,

ésta crece debido al efecto térmico del enfriamiento, es decir, a la contracción de la red cristalina debido a la disminución de la temperatura. Por otro lado, el ancho integral aparente aumenta debido al aumento de las microtensiones y microdeformaciones en el enfriamiento.

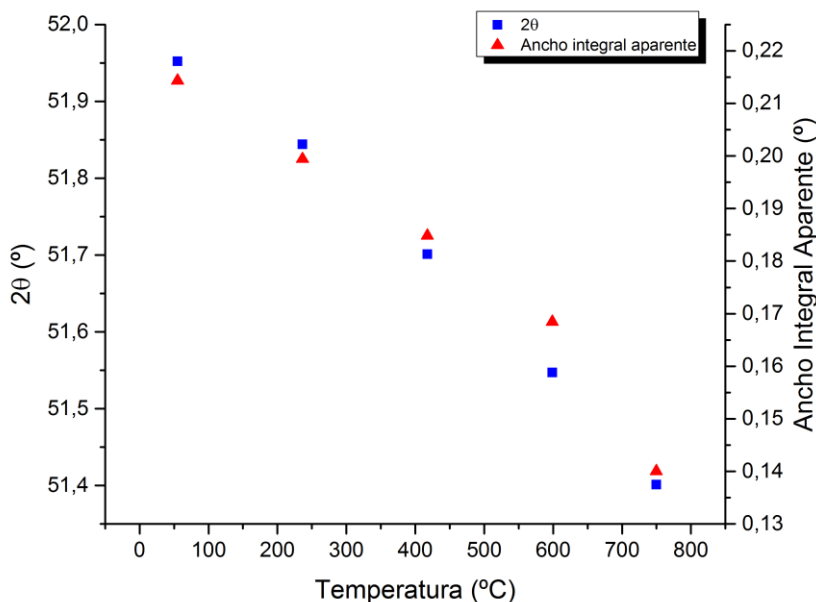


Figura 4.27. Posición en 2θ y ancho integral aparente del pico (1 1 0) de ferrita y/o martensita revenida en función de la temperatura, para la rampa de enfriamiento de 780 a 25 °C de la probeta NR780.

4.1.3. EVOLUCIÓN DE LAS SEGUNDAS FASES PRECIPITADAS

Entre los objetivos de los ensayos de las probetas N y NR780 se encontraba no sólo realizar el análisis de las transformaciones de la matriz del acero P91 en las distintas etapas de los ciclos térmicos, sino también realizar el seguimiento de la evolución de las segundas fases esperables en dichas etapas para cada caso. Desafortunadamente, debido a la oxidación superficial de las muestras no se pudo realizar este estudio, ya que los picos de los óxidos se superponen con los picos de las segundas fases esperadas.

Las segundas fases esperadas en la probeta N luego del enfriamiento son la cementita aleada M_3C y precipitados del tipo NbCN primario. En la probeta NR780, en cambio, las segundas fases esperadas luego del tratamiento térmico prolongado a 780 °C son carburos $M_{23}C_6$, y precipitados del tipo MX [53].

En la Figura 4.28 se muestra la superposición de picos de las segundas fases esperadas y los óxidos más comunes de hierro, tales como FeO, Fe_2O_3 y Fe_3O_4 , obtenidos a partir de espectros simulados con el programa Powder Cell. La superposición enmascara la información de los picos que se quieren analizar, donde los parámetros como área, I_{max} y ancho integral se ven afectados por la contribución del óxido presente. Por ello, no se puede realizar el análisis de las segundas fases como se había previsto en un principio.

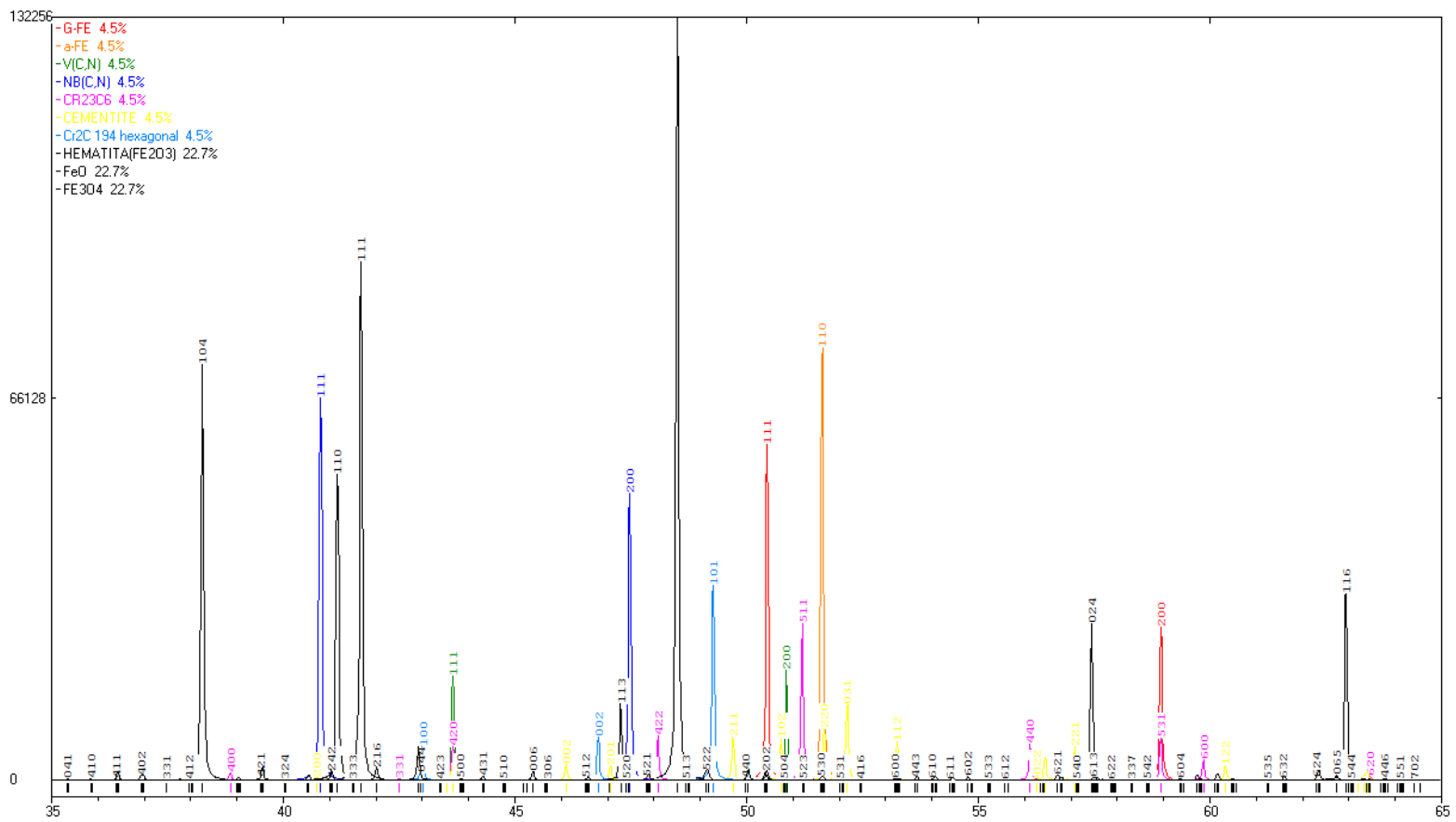


Figura 4.28. Picos de DRX de los óxidos de Fe y segundas fases esperadas.

4.1.4. EFECTO TÉRMICO

Los corrimientos observados en las posiciones angulares de los picos (110) de la martensita revenida/ferrita y (111) de la austenita pueden ser correlacionados con variaciones en los correspondientes parámetros de red de dichas fases. Así, combinando la expresión para los espaciados interplanares en redes cristalinas con simetría cúbica

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

con la ley de Bragg

$$2d \operatorname{sen} \theta = \lambda$$

se tiene

$$d_{hkl} = \frac{\lambda}{2 \operatorname{sen} \theta_{hkl}}$$

y

$$\frac{\sqrt{2} \lambda}{2 \operatorname{sen} \theta_{110}} = a$$

$$\frac{\sqrt{3} \lambda}{2 \operatorname{sen} \theta_{111}} = a$$

para el caso de los picos (110) de la martensita revenida/ferrita y (111) de la austenita respectivamente.

Por ejemplo, la variación experimental encontrada en la posición en 2θ para el pico (110) de la ferrita/martensita -desde $51,165^\circ$ hasta $51,91^\circ$ - al disminuir la temperatura desde 862°C hasta 36°C es consistente con variaciones en el parámetro de red de la ferrita entre los valores 2.90 \AA y 2.86 \AA aproximadamente. Del mismo modo, al calentar la estructura de martensita revenida desde 66°C hasta 763°C se mide un corrimiento desde $51,814^\circ$ hasta $51,274^\circ$ en 2θ consistente -si se aproxima su estructura cristalina por una bcc- con una variación en el parámetro de red desde 2.866 \AA hasta 2.8943 \AA .

Estas variaciones son similares, en valor absoluto, a la encontrada por Elmer y col. [57] en observaciones directas de la formación de austenita, bainita y martensita durante la soldadura por arco de un acero forjado AISI 1045 usando difracción de rayos X resuelta en tiempo. La misma configuración experimental de ensayo y seguimiento "in situ" arrojó resultados cualitativamente similares aplicada a un acero AISI 1005 [58]. Por otra parte, el rango de valores encontrado para la variación del parámetro de red de la ferrita en calentamiento (2.866 \AA hasta 2.8943 \AA) está en

buen acuerdo con el informado en la literatura previa para el caso de Fe puro y aleaciones Fe-C entre 0.28 y 0.8 % en peso de C [59].

En este punto, cabe destacar que es razonable atribuir la contribución más significativa a la variación en el parámetro de red de la ferrita al efecto térmico, tanto en calentamiento como en enfriamiento. En efecto, otras contribuciones que podrían considerarse, provenientes de cambios composicionales durante la rampa, pueden ser descartadas: en el caso del calentamiento, la disolución de los carburos mayoritarios $M_{23}C_6$ –presentes en el estado inicial del material y portadores de la mayor fracción de C- no es significativa hasta la temperatura máxima mencionada (763°C), mientras que en enfriamiento, la precipitación de este tipo carburos no tiene lugar en las condiciones utilizadas en este trabajo.

4.2. SIMULACIÓN POR GLEELE DE LAS DISTINTAS REGIONES DE LA ZONA AFECTADA POR EL CALOR DE UN CORDÓN DE SOLDADURA

4.2.1. CONDICIÓN DE SUMINISTRO (CS)

En la Figura 4.29 se pueden observar micrografías SEM, a distintos aumentos, de la condición de suministro del acero ASTM A335 grado P91 empleado en el presente trabajo. La microestructura presentó una matriz de martensita revenida en listones con una alta densidad de partículas. Los precipitados de mayor tamaño resultaron ser carburos del tipo $M_{23}C_6$. Estos carburos se observaron ubicados preferentemente en los bordes de listón martensíticos, como así también en los ex bordes de grano austeníticos.

Además de los carburos $M_{23}C_6$ también se observaron precipitados del tipo MX ubicados a lo largo de toda la matriz martensítica. Estos carbonitruros presentan tamaños menores que los carburos $M_{23}C_6$.

Por último, se encontraron carbonitruros de Nb primarios NbCN (P). La fracción en volumen de estos precipitados fue minoritaria, adoptando morfologías y tamaños similares a los carburos $M_{23}C_6$.

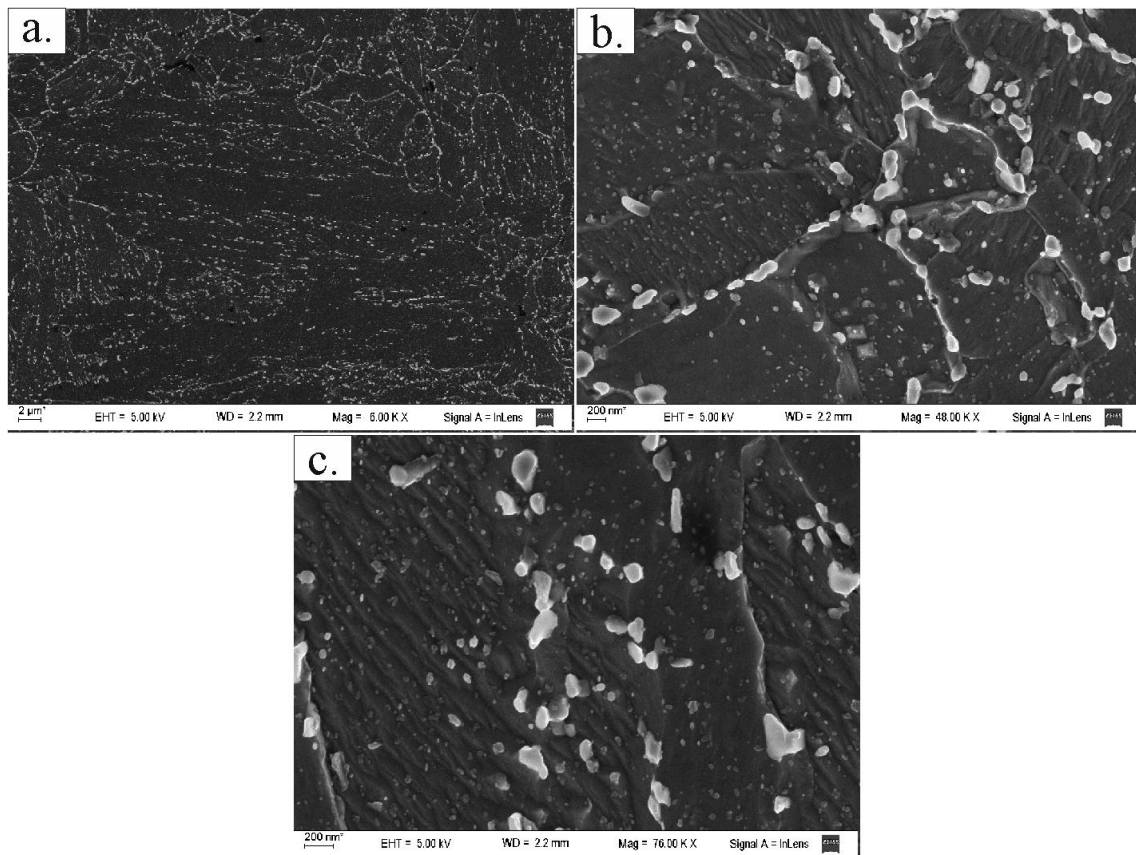


Figura 4.29. Micrografías SEM de la condición de suministro del acero P91.

Los precipitados nombrados anteriormente fueron identificados mediante microscopía electrónica de transmisión en réplicas de carbono. A continuación, se muestra la morfología característica de los precipitados identificados en la condición de suministro, así como sus correspondientes diagramas de difracción y espectros EDS.

PRECIPITADOS $M_{23}C_6$

Como se mencionó anteriormente, en la condición de suministro se encontró una fracción en volumen apreciable de carburos $M_{23}C_6$, presentando tamaños que varían entre los 300 y 400 nm. En la Figura 4.30.a se muestra una micrografía TEM de campo claro de una réplica de carbono, en la cual se señala un carburo del tipo $M_{23}C_6$. En la Figura 4.30.b se presenta su correspondiente diagrama de difracción y en la Figura 4.30.c su espectro EDS. La composición química en porcentaje en peso del carburo elegido a modo representativo es 61,8% Cr, 29,8% Fe y 8,4% Mo.

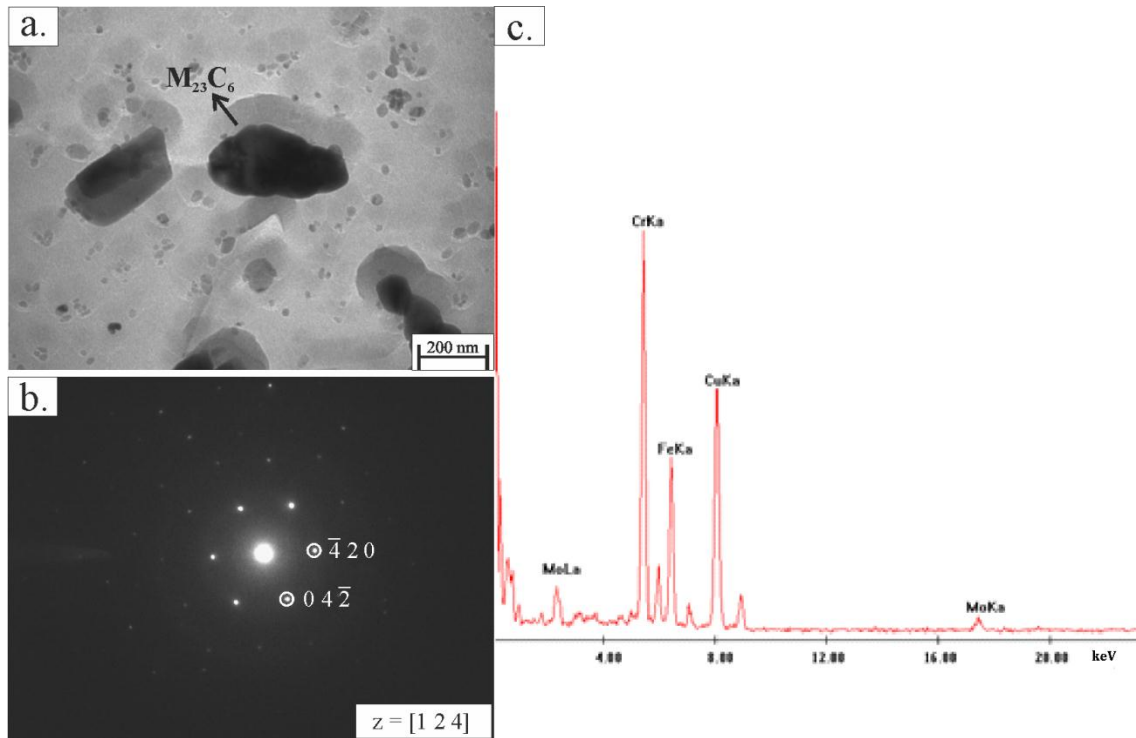


Figura 4.30. a. Micrografía TEM de un carburo $M_{23}C_6$; b. diagrama de difracción; c. espectro EDS.

En la Figura 4.31 se observa el diagrama de composición ternario construido sobre la base de mediciones EDS para los carburos $M_{23}C_6$ identificados en la condición de suministro.

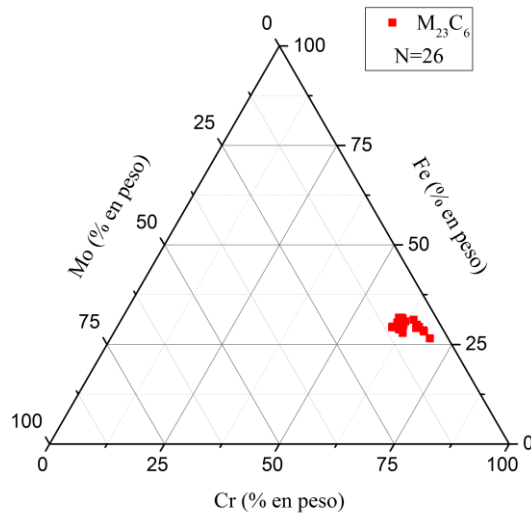


Figura 4.31. Diagrama de composición ternario de los carburos $M_{23}C_6$ medidos en la condición de suministro.

Las composiciones químicas medidas para los carburos $M_{23}C_6$ en la condición de suministro no mostraron grandes variaciones, presentando una dispersión pequeña en el diagrama ternario.

PRECIPITADOS MX

Los precipitados del tipo MX encontrados en la condición de suministro fueron mayoritariamente ricos en V y mostraron morfologías de dos tipos, lenticular y esférica. Estas partículas presentaron tamaños que alcanzan los 80 nm.

En la Figura 4.32.a se muestra la micrografía TEM de campo claro de un precipitado MX rico en V, con su correspondiente diagrama de difracción (Figura 4.32.b) y espectro EDS (Figura 4.32.c). La composición química en porcentaje en peso del precipitado señalado en la Figura 4.32.a es 46% V, 22% Cr y 32% Nb.

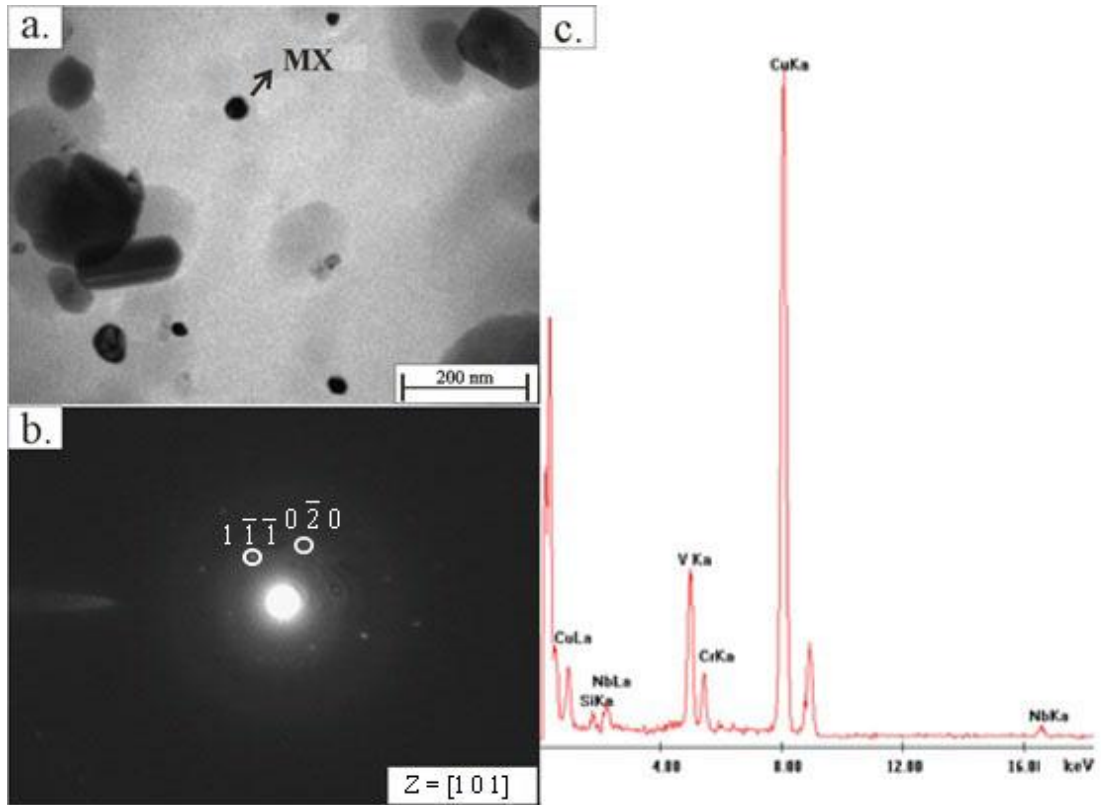


Figura 4.32. a. Micrografía TEM de campo claro de un precipitado MX rico en V de la condición de suministro; b. diagrama de difracción; c. espectro EDS.

En la Figura 4.33 se muestra el diagrama de composición ternario construido sobre la base de mediciones EDS para los precipitados MX identificados en la condición de suministro.

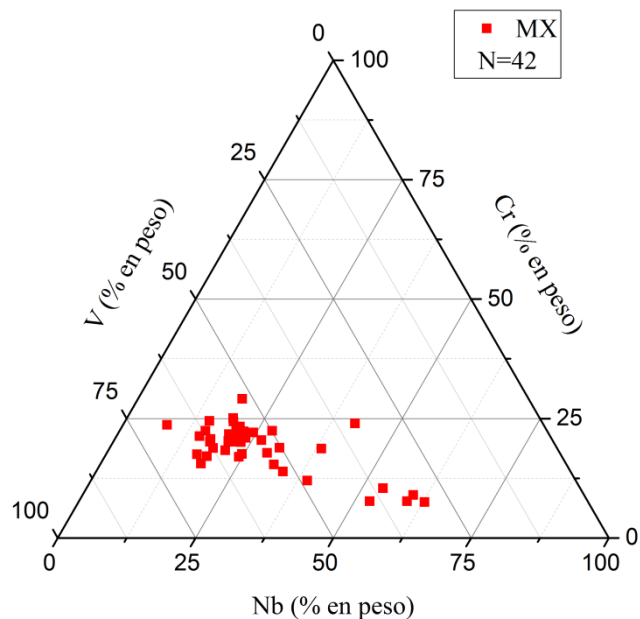


Figura 4.33. Diagrama de composición ternario de los precipitados MX medidos en la condición de suministro.

Del diagrama ternario de la figura anterior se puede notar una amplia distribución en la composición química medida en los precipitados MX de la condición de suministro del acero P91. La mayoría de estos precipitados son ricos en V. Por otro lado, en menor cantidad se midieron composiciones químicas de MX con alto % Nb (mayor que 50 %) y bajo % V (cercano a 30%).

PRECIPITADOS NBCN(P)

Los carbonitruros de Nb primarios encontrados en la condición de suministro presentan una morfología y tamaños similares a los carburos $M_{23}C_6$ que alcanzan los 300 nm. En la Figura 4.34.a se muestra una micrografía TEM de campo claro, en la cual se puede observar un carbonitruro de Nb primario. En la Figura 4.34.b se presenta su correspondiente diagrama de difracción y en la Figura 4.34.c su espectro EDS. La composición química en porcentaje en peso del precipitado elegido a modo representativo de la condición de suministro es 52,6% Nb, 39,8% V y 7,6% Cr.

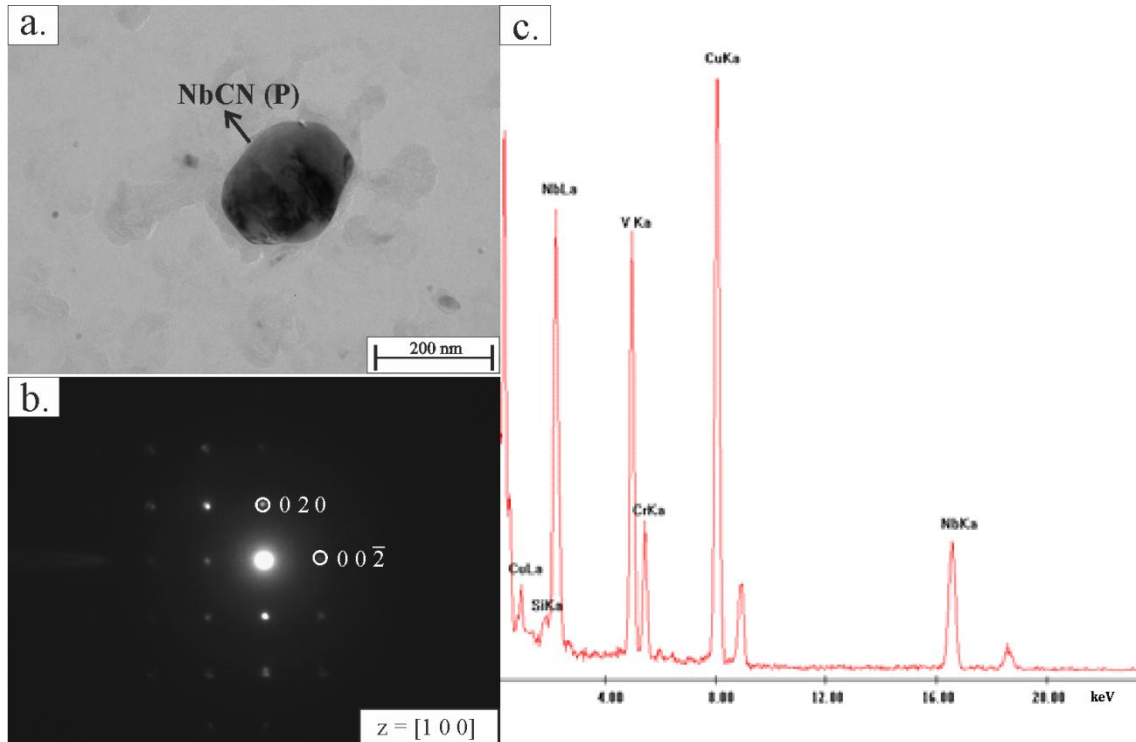


Figura 4.34. a. Micrografía TEM de un precipitado NbCN primario; b. diagrama de difracción; c. espectro EDS.

La fracción en volumen de los precipitados NbCN(P) es muy pequeña comparada con la correspondiente a los otros dos tipos de precipitados encontrados. Debido a que tienen morfologías similares a los carburos del tipo $M_{23}C_6$, se identificaron muy pocos precipitados de este tipo como para realizar un diagrama de composición ternario.

4.2.2. ZONA AFECTADA POR EL CALOR DE GRANO GRUESO (GG)

En la Figura 4.35 se muestra la microestructura de la zona afectada por el calor de grano grueso. La misma se compone de una matriz martensítica en listones confinados en los ex bordes de grano austeníticos gruesos. Además, se observa la presencia de precipitados tipo M_3C en algunos de los listones.

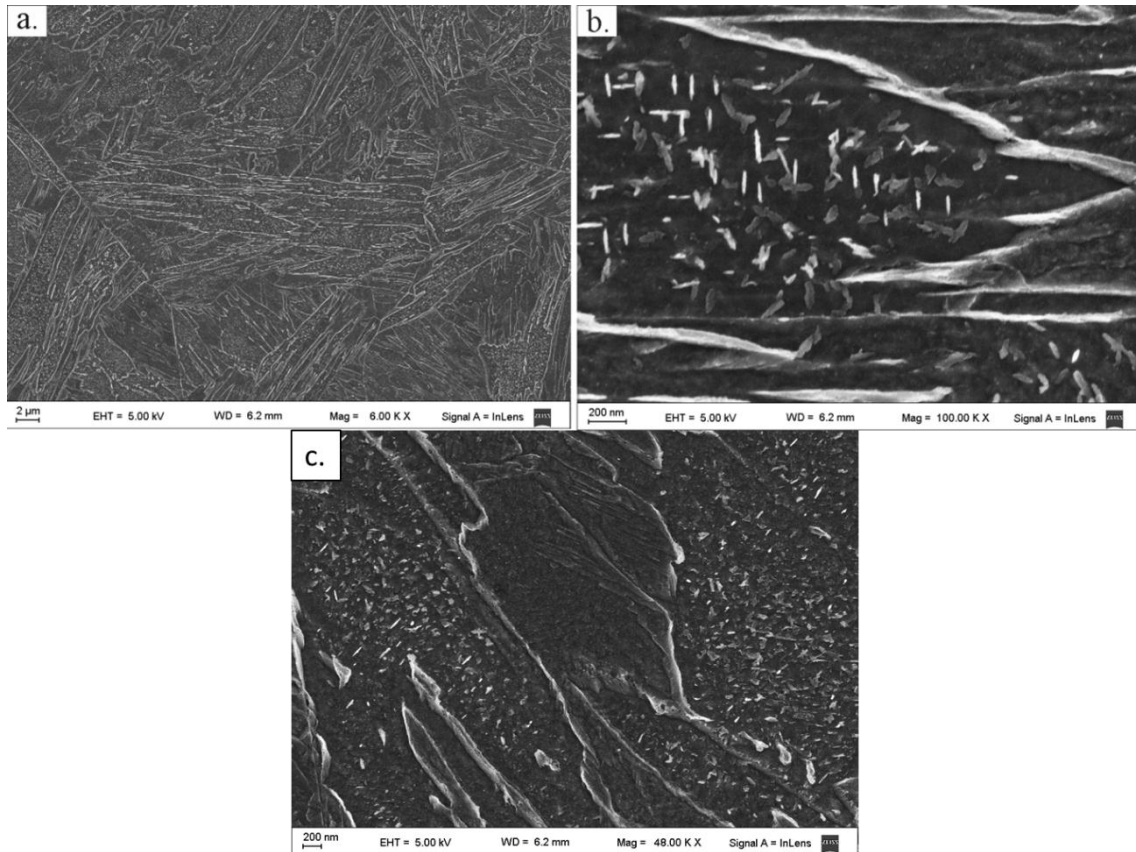


Figura 4.35. Micrografías SEM de la probeta GG.

La microestructura de granos gruesos encontrada en esta región se debe principalmente al crecimiento de los nuevos granos de austenita, producto de la alta temperatura pico alcanzada en esta zona. Estos granos austeníticos crecieron libremente debido a que los precipitados que podrían frenar su crecimiento se disolvieron a temperaturas menores a la temperatura pico alcanzada en esta región (1300 °C).

En la Figura 4.36 se observa la fracción en peso de los precipitados presentes en la condición de suministro del acero P91 estudiado en la presente tesis en función de la temperatura. Estos resultados fueron obtenidos mediante cálculos termodinámicos en condición de equilibrio con el programa THERMO-CALC [60]. Se puede observar que, para un calentamiento en equilibrio, todos los precipitados presentes en la condición de suministro se disuelven antes de llegar a los 1300 °C. Sin embargo, la alta velocidad de calentamiento que sufrió esta región de la ZAC (80 °C/s) desplaza las temperaturas de disolución de los precipitados a valores mayores.

Las únicas partículas que no se disolvieron durante el ciclo térmico fueron los carbonitruros NbCN primarios [26].

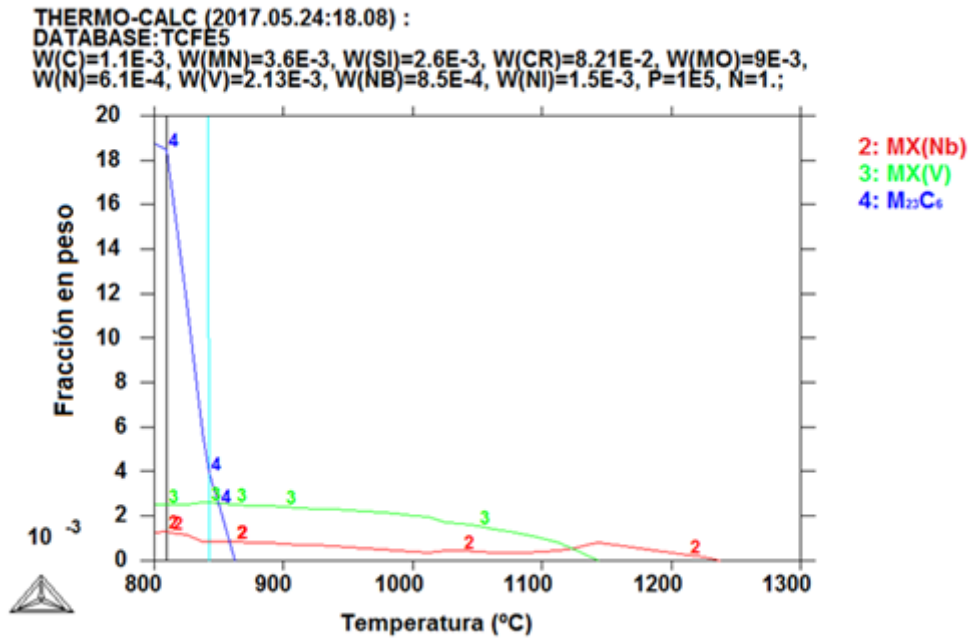


Figura 4.36. Fracción en peso de los precipitados del acero P91 en función de la temperatura [60].

Dentro de los precipitados NbCN primarios encontrados en la subzona GG se pueden diferenciar dos tipos de partículas. El primer grupo son los NbCN primarios ricos en Ti, que resultaron ser mayoritarios y presentaron una morfología de tipo cuboidal con tamaños que alcanzan los 120 nm de lado. La Figura 4.37 muestra, a modo de ejemplo, una micrografía TEM de un precipitado NbCN rico en Ti, con su respectivo diagrama de difracción indexado y su espectro EDS. La composición química en porcentaje en peso de la partícula de la Figura 4.37 es 46,8 % Ti, 11,4 % V, 5,1 % Cr y 36,7 % Nb.

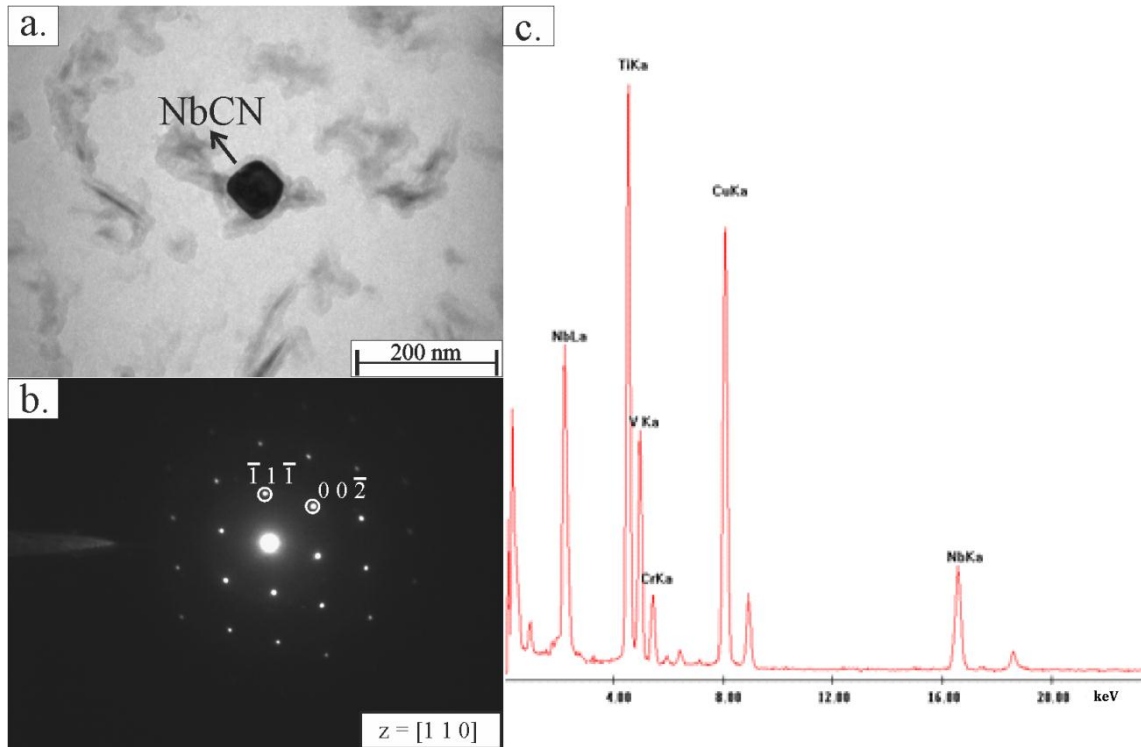


Figura 4.37. a. Micrografía TEM de un precipitado NbCN rico en Ti presente en la probeta GG; b. diagrama de difracción correspondiente; c. espectro EDS.

El segundo grupo de precipitados tipo NbCN primarios que se encontraron en la ZACGG –con una fracción minoritaria- comprende partículas ricas en Nb. Estos carbonitruros presentan una morfología redondeada y tamaños similares al primer grupo. En la Figura 4.38 se muestra una micrografía TEM de un carbonitruro NbCN primario rico en Nb con su respectivo espectro EDS. La composición química en porcentaje en peso de la partícula de la Figura 4.38 es 75,2 % Nb, 11 % Ti, 9,4 % V y 4,4 % Cr.

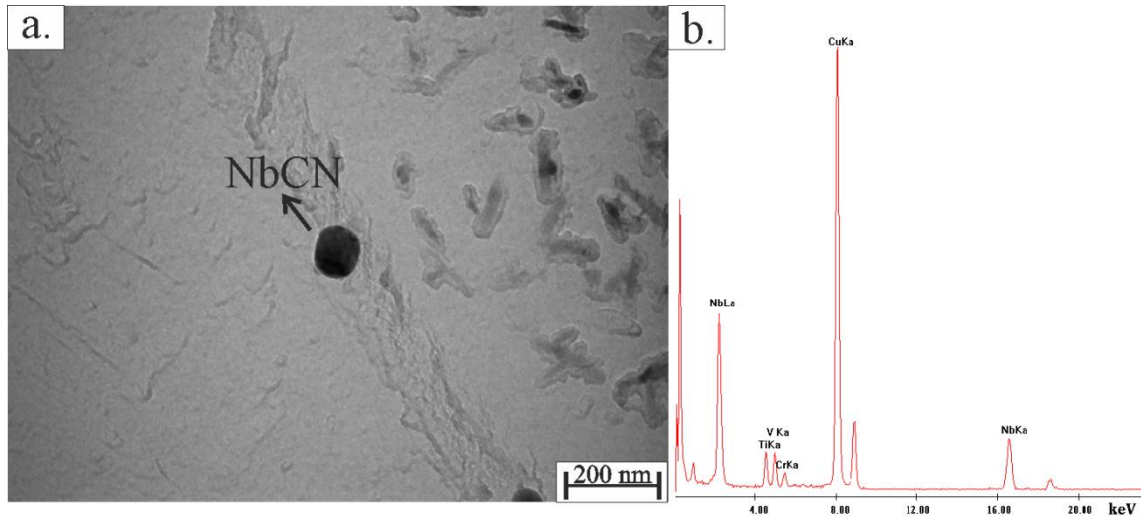


Figura 4.38. a. Micrografía TEM de un precipitado NbCN de bajo Ti presente en la probeta GG; **b.** espectro EDS.

En la Figura 4.39 se muestra el diagrama de composición ternario construido sobre la base de mediciones EDS para los NbCN primarios identificados en la muestra GG. En el diagrama se diferencian dos grupos de mediciones correspondientes a los dos grupos de precipitados primarios mencionados anteriormente. Se puede observar que en los dos grupos el porcentaje de V (~12%) se mantiene constante, mientras que los porcentajes de Nb y Ti varían.

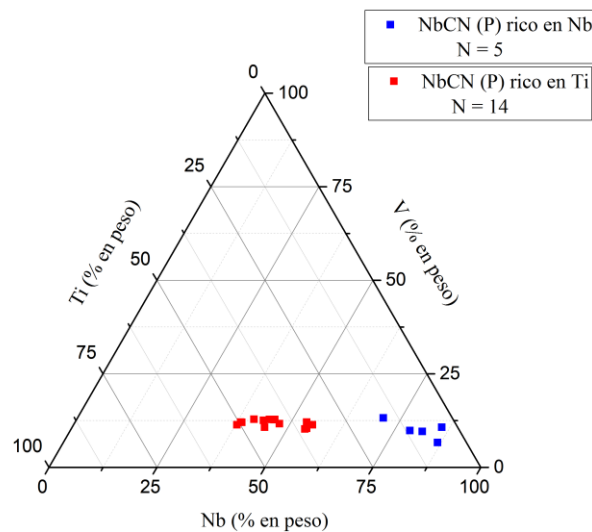


Figura 4.39. Diagrama de composición ternario de los NbCN primarios identificados en la probeta GG.

Durante el enfriamiento, se produce la transformación austenita-martensita, presentando una microestructura de listones enmarcados en los ex bordes de grano austeníticos. Además, se produce el fenómeno de autorevenido de ciertos listones de la martensita, los cuales presentan cementita aleada M_3C en su interior. Este fenómeno sucede ya que dependiendo de la orientación cristalográfica con la cual crece el listón de martensita, va a presentar una M_s diferente. Si esta temperatura de comienzo de la transformación martensítica es alta, se

producirá el fenómeno de autorevenido [61]. Por ello, en la Figura 4.35.c se observan listones con precipitación de M_3C en su interior, y otros libres de ella. En la Figura 4.40 se muestra una micrografía TEM de partículas M_3C encontradas en la probeta GG con su correspondiente diagrama de difracción y su espectro EDS. La composición química promedio -en porcentaje en peso- de la cementita aleada medida en esta región de la ZAC fue 15,4 % Cr y 84,6 % Fe.

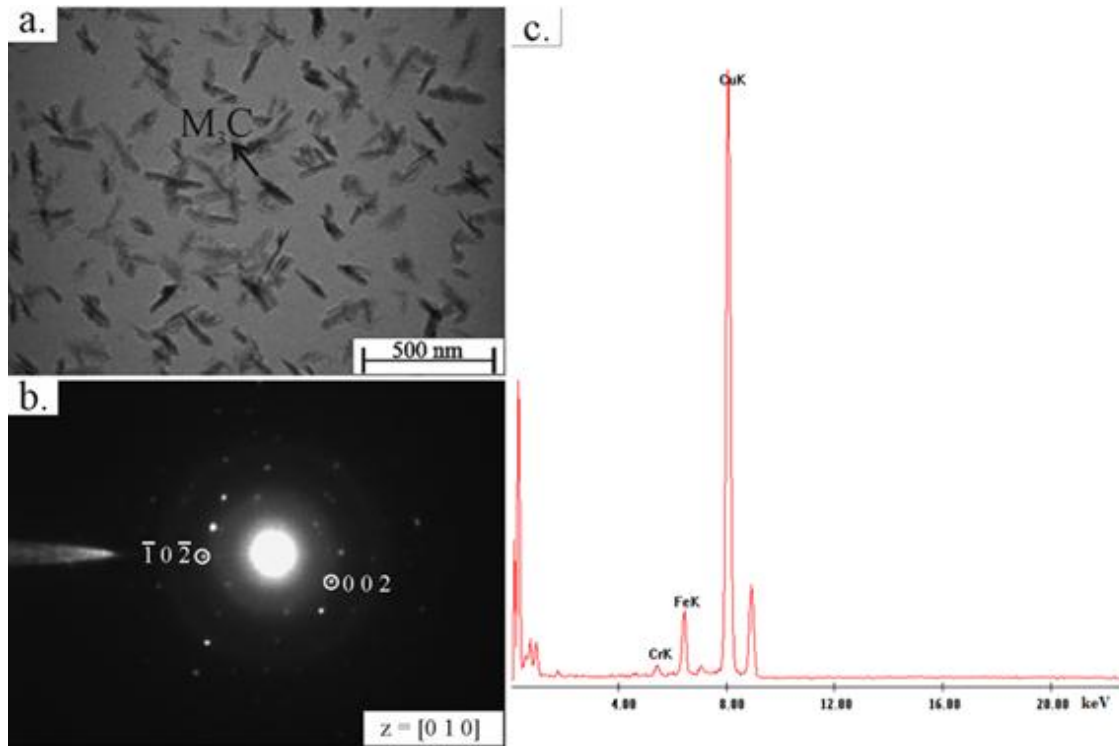


Figura 4.40. a. Micrografía TEM de la fase M_3C presente en la probeta GG; b. diagrama de difracción.

4.2.3. ZONA AFECTADA POR EL CALOR DE GRANO GRUESO CON TTPS (GGPW)

Luego del TTPS la microestructura de la probeta GG se modificó, produciéndose el revenido de la martensita. Además, la cementita presente en la muestra GG se descompuso, dando paso a la precipitación del carburo $M_{23}C_6$. Además, durante el TTPS precipitan partículas de tipo MX. En cambio, los NbCN primarios no se vieron afectados por el TTPS. En la Figura 4.41 se muestra la microestructura de la probeta GGPW, en la cual se puede observar una matriz martensítica revenida, con gran presencia de precipitados tanto en los ex bordes de grano austeníticos como en los bordes de listón de la martensita revenida.

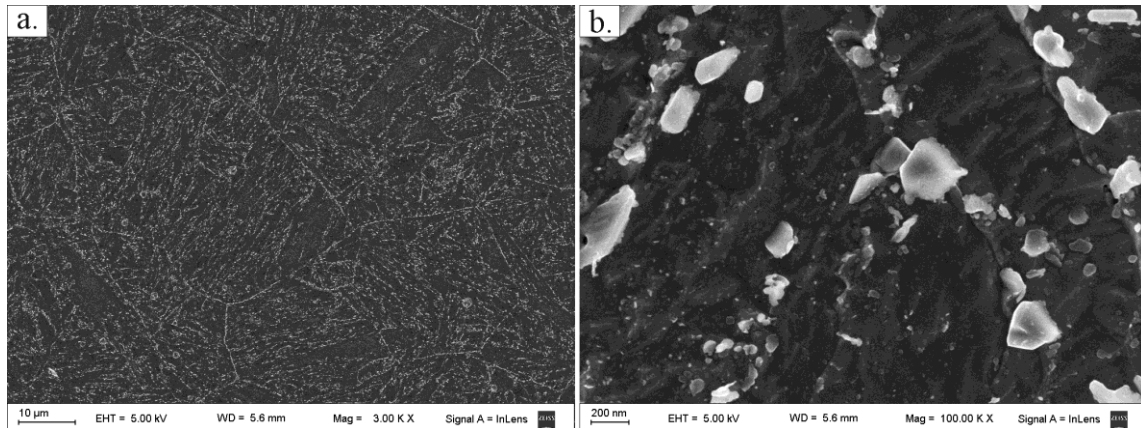


Figura 4.41. Micrografías SEM de la probeta GGPW.

En la Figura 4.42 se muestra una micrografía TEM de un carburo del tipo $M_{23}C_6$ con su respectivo espectro EDS. La composición química del precipitado en porcentaje en peso es 48,5 % Cr, 37 % Fe y 14,5 % Mo.

Al igual que la condición de suministro, estos carburos presentan una morfología irregular, con tamaños que alcanzan los 300 nm para partículas aisladas.

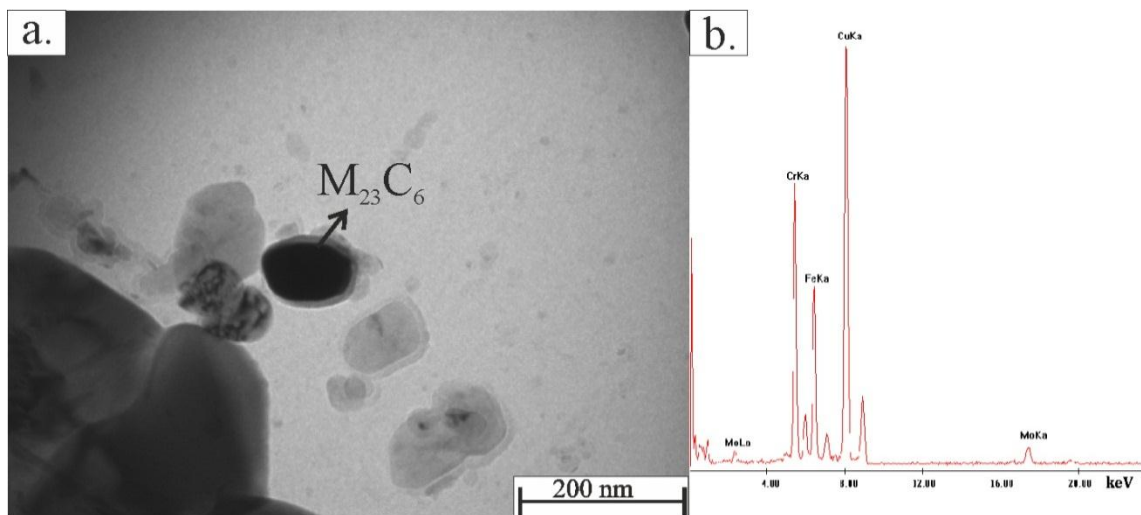


Figura 4.42. a. Micrografía TEM de un carburo $M_{23}C_6$ de la probeta GGPW; **b.** espectro EDS.

Si se comparan las composiciones químicas medidas para los carburos $M_{23}C_6$ en la condición de suministro (Figura 4.31), y en la probeta GGPW, se puede observar que los rangos de composición de estas partículas no se modificaron significativamente (Figura 4.43).

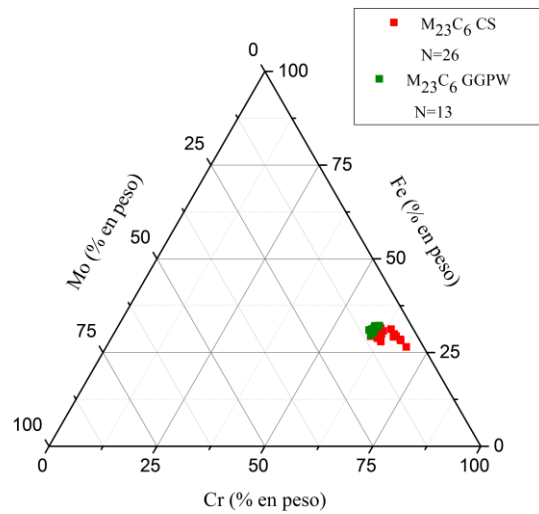


Figura 4.43. Diagrama ternario de composición de los carburos $M_{23}C_6$ presentes en la probeta GGPW y en la condición de suministro.

Además de los precipitados $M_{23}C_6$, se encontraron en la probeta GGPW principalmente precipitados del tipo MX ricos en V distribuidos en el interior de los listones de la martensita revenida. Estos precipitados, de morfología esférica o lenticular, son de menor tamaño que los carburos $M_{23}C_6$, alcanzando tamaños de hasta 50 nm. En la Figura 4.44 se muestra una partícula tipo MX rica en V de la probeta GGPW con su respectivo espectro EDS. La composición química en porcentaje en peso de la partícula de la Figura 4.44 es 45,4 % V, 21,7 % Cr y 32,9 % Nb.

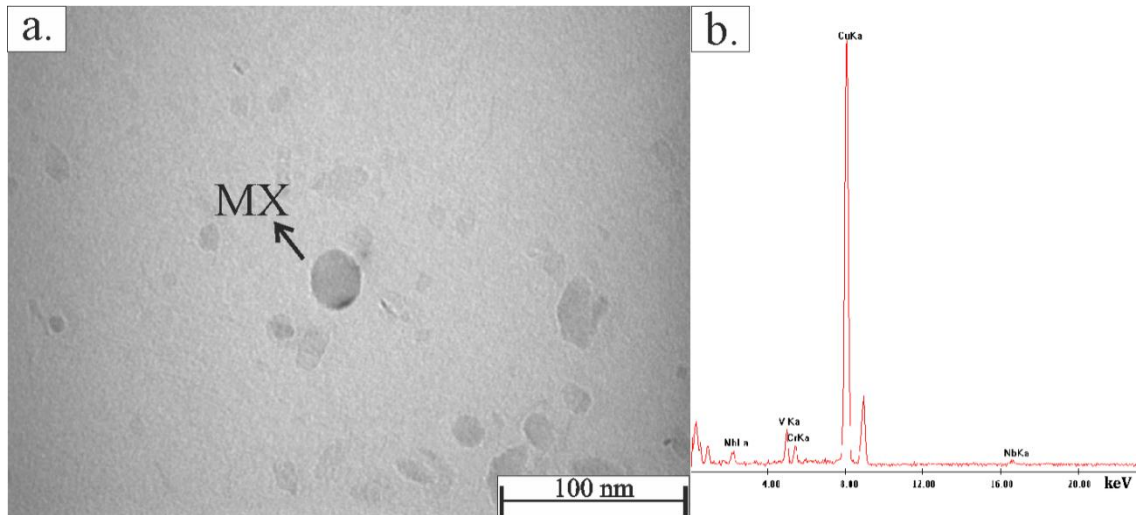


Figura 4.44. a. Micrografía TEM de un precipitado tipo MX rico en V de la probeta GGPW; b. espectro EDS.

En la Figura 4.45 se muestra el diagrama de composición ternario de los precipitados MX en la probeta GGPW. Si se lo compara con el diagrama ternario de los precipitados MX encontrados en la condición de suministro se observa que la distribución de composición está más localizada en la muestra con tratamiento térmico post-soldadura.

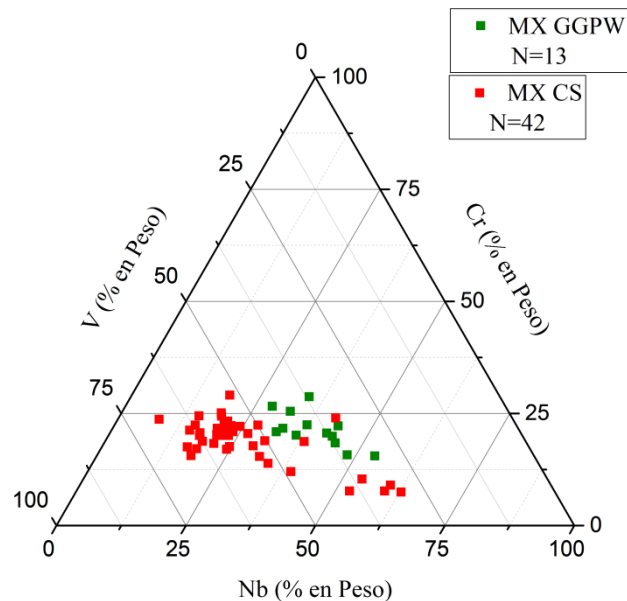


Figura 4.45. Diagrama de composición ternario de los MX de la GGPW y de la condición de suministro.

Además se observó una fina distribución de precipitados MX ricos en V, como se muestra en la micrografía TEM de campo claro de la Figura 4.46.a. y en la micrografía TEM de campo oscuro de la Figura 4.46.b. Esta última micrografía se obtuvo de un conjunto de haces difractados seleccionados con la apertura de objetivo del microscopio en un arco de uno de los anillos del diagrama de difracción mostrado en la Figura 4.46.c. Debido a que estos precipitados presentan

un tamaño menor a 15 nm, no fue posible obtener su composición química, por lo tanto su presencia no está tenida en cuenta en el diagrama ternario de la Figura 4.45 .

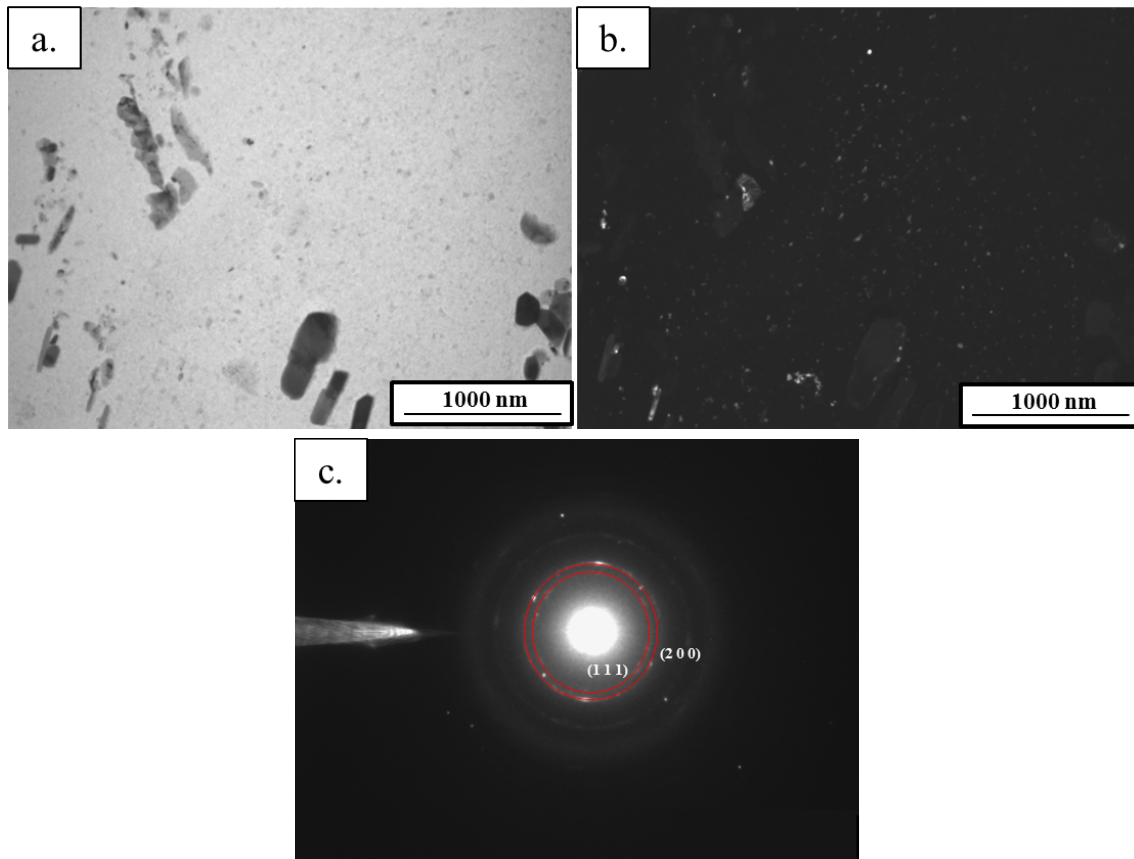


Figura 4.46.a. Micrografía TEM de campo claro de los precipitados finos del tipo MX ricos en V; **b.** Micrografía TEM de campo oscuro; **c.** diagrama de difracción.

4.2.4. ZONA AFECTADA POR EL CALOR DE GRANO FINO (GF)

La probeta GF presentó una microestructura fina de martensita en listones, ubicada dentro de los ex granos austeníticos. Estos últimos alcanzaron un menor tamaño que los correspondientes a la muestra GG, debido a la menor temperatura pico alcanzada (1000 °C). Además, gran parte de los precipitados presente en la CS sobrevivieron al tratamiento térmico. En la Figura 4.47 se muestran micrografías SEM a distintos aumentos de la muestra GF. En las mismas se puede observar la fina microestructura martensítica con presencia de precipitados, ubicados preferentemente en el interior de los listones de la matriz martensítica.

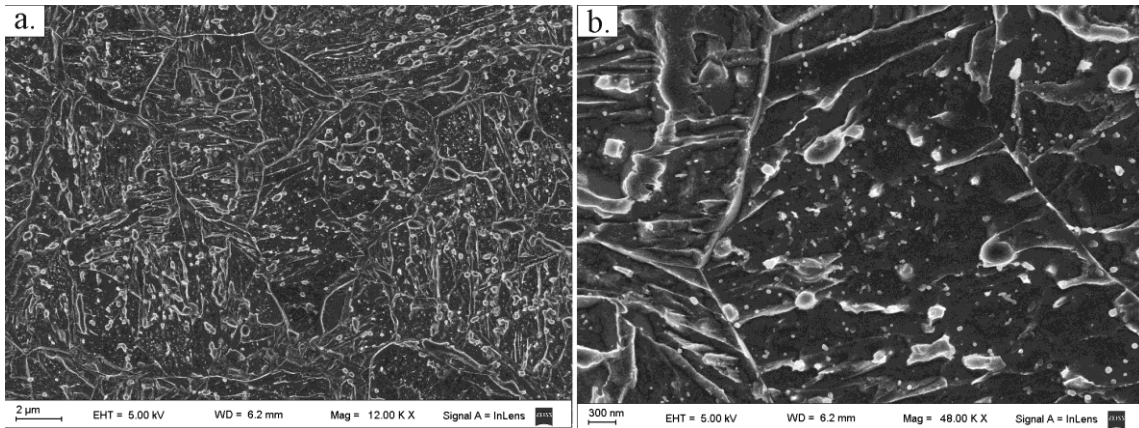


Figura 4.47. Micrografías SEM de la probeta GF.

Dentro de las partículas observadas en esta región de la ZAC se identificaron precipitados del tipo $M_{23}C_6$, como así también del tipo MX, de menor tamaño que los $M_{23}C_6$, con una morfología más redondeada en comparación a la región de la ZAC analizada anteriormente.

En la Figura 4.48 se muestra una micrografía TEM de campo claro correspondiente a una partícula del tipo MX rica en V de la probeta GF, con su respectivo diagrama de difracción y espectro EDS. La composición química en porcentaje en peso es 57,7 % V, 12,7 % Cr y 29,6 % Nb. Estos precipitados se encontraron distribuidos en el interior de los ex granos austeníticos, con tamaños promedio que alcanzan los 50 nm de diámetro.

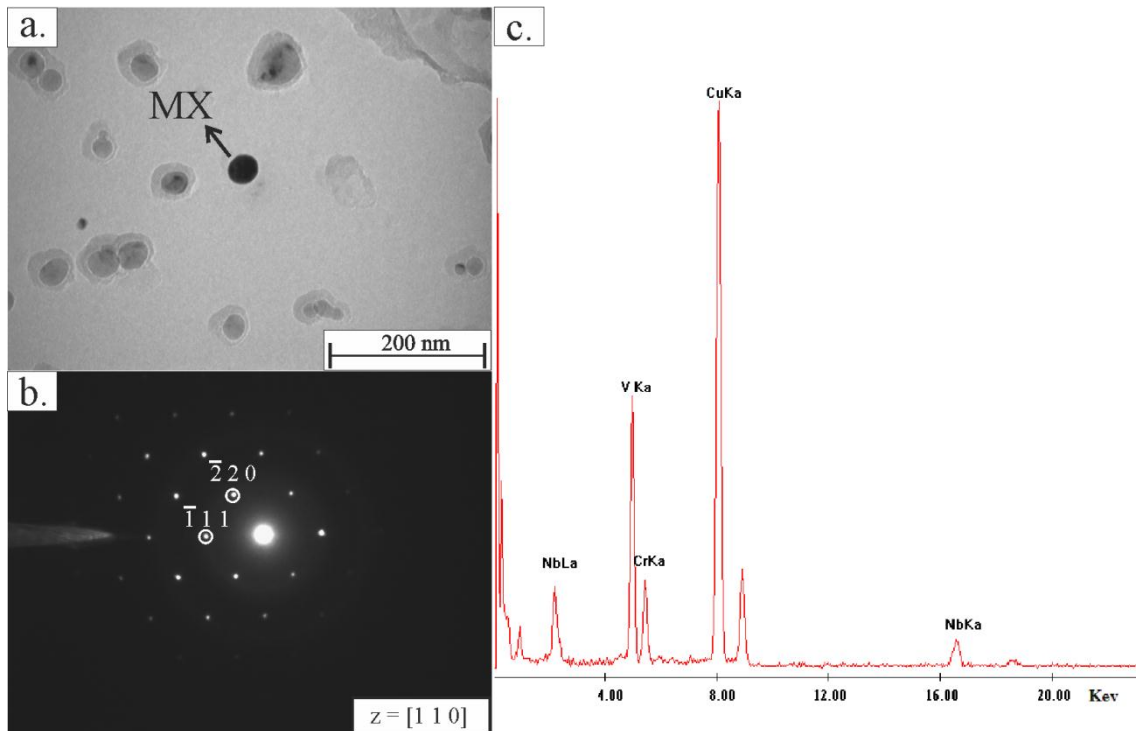


Figura 4.48. a. Micrografía TEM de un precipitado del tipo MX de la probeta GF; b. diagrama de difracción; c. espectro EDS.

En la Figura 4.49 se muestra el diagrama de composición ternario de los precipitados MX presentes en las muestras GF y CS. En el mismo se puede observar una distribución amplia en composición química, similar a la medida en la condición de suministro

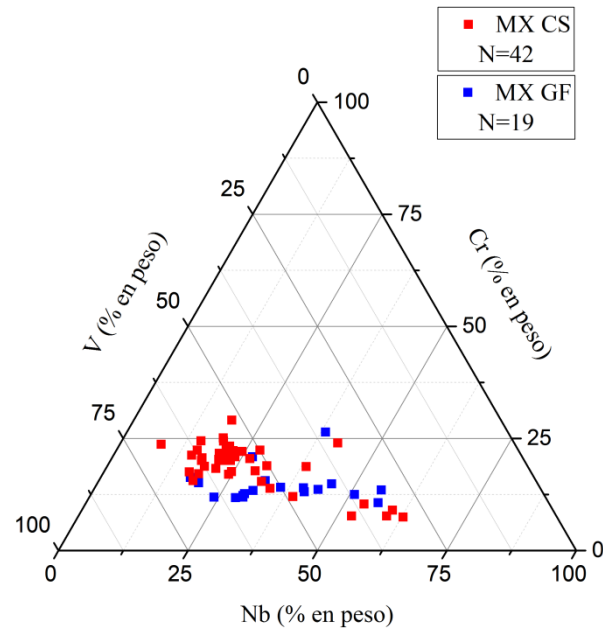


Figura 4.49. Diagrama de composición ternario de los precipitados MX correspondientes a las probetas GF y CS.

Por otro lado, se encontraron precipitados $M_{23}C_6$ que presentaron tamaños que alcanzan los 120 nm y se localizaron a lo largo de toda la microestructura de la probeta GF. En la Figura 4.50 se muestra una micrografía TEM de campo claro correspondiente a un carburo $M_{23}C_6$ con su respectivo diagrama de difracción y espectro EDS, presentando una composición química en porcentaje en peso de 62 % Cr, 29,8 % Fe y 8,2 % Mo.

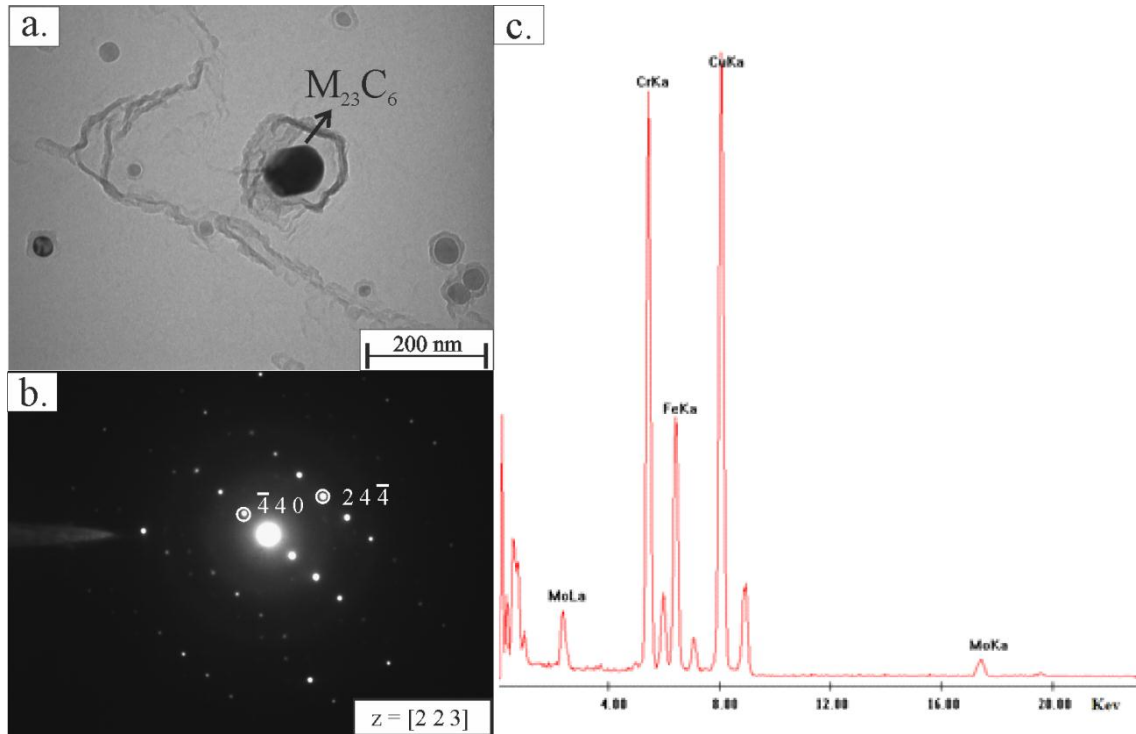


Figura 4.50. a. Micrografía TEM de un precipitado $M_{23}C_6$ de la muestra GF; b. diagrama de difracción; c. espectro EDS.

En la Figura 4.51 se muestra el diagrama ternario de composición química de los carburos $M_{23}C_6$ en las probetas GF y CS. El mismo presenta una distribución de los puntos medidos similar para ambas condiciones.

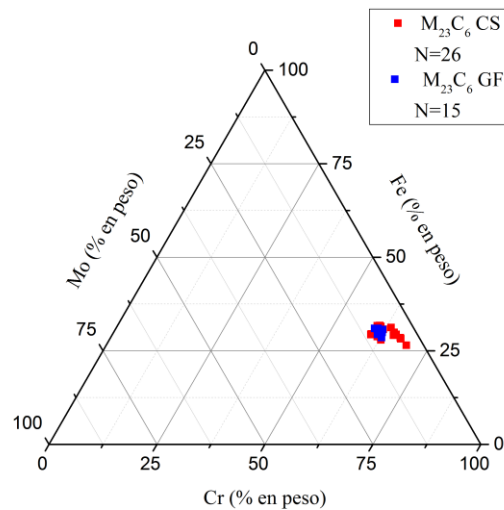


Figura 4.51. Diagrama ternario de composición química de los carburos $M_{23}C_6$ en las probetas GF y CS.

4.2.5. ZONA AFECTADA POR EL CALOR DE GRANO FINO CON TTPS (GFPW)

En la Figura 4.52 se muestran micrografías SEM de la probeta GFPW, donde se puede observar una microestructura de martensita revenida más gruesa que la correspondiente a la probeta GF. Esto se debe al tratamiento postsoldadura, donde la martensita se reviene, y los listones de la misma se ensanchan. Además, se observa una alta densidad de precipitados, distribuidos por toda la matriz. Sin embargo, se encontraron muchos bordes de listón de la martensita y ex bordes de grano austeníticos libres de precipitados.

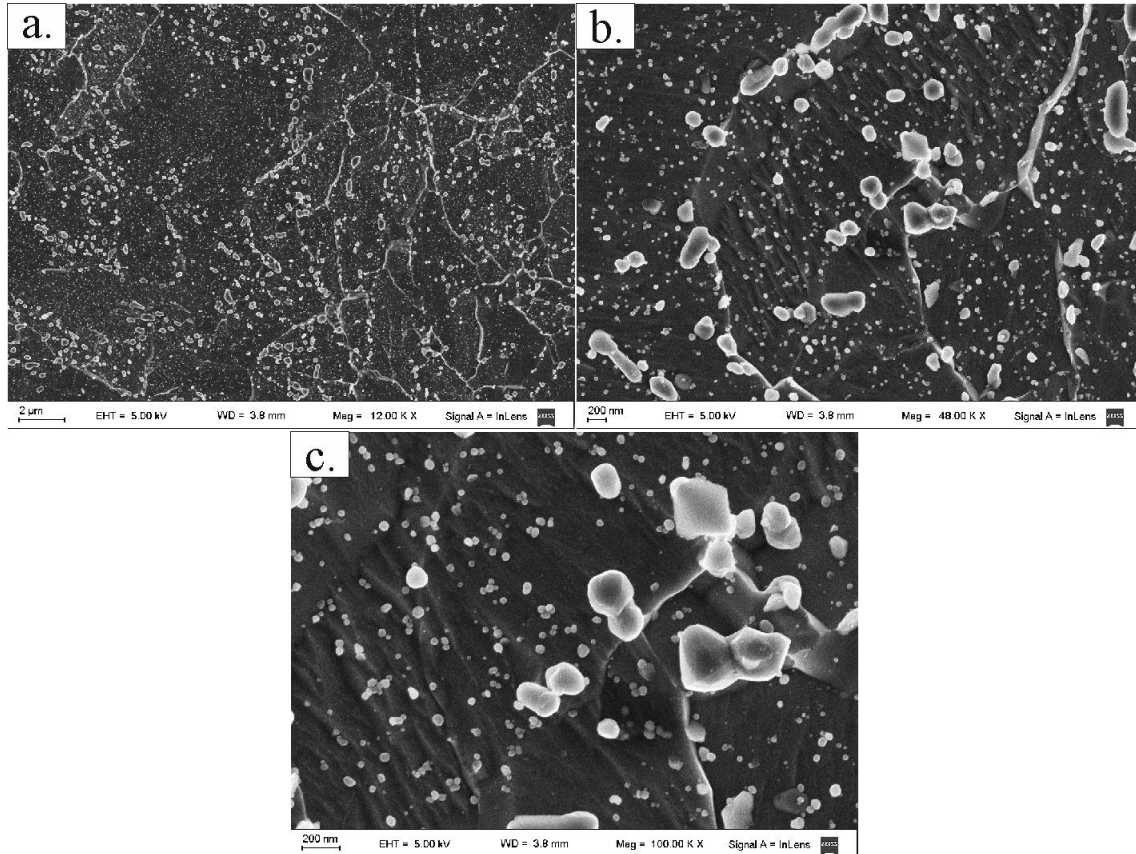


Figura 4.52. Micrografías SEM a distintos aumentos de la probeta GFPW.

De las partículas presentes en la probeta GFPW se identificaron precipitados del tipo $M_{23}C_6$ y MX ricos en V. En la Figura 4.53 se muestra una micrografía TEM de campo claro de un $M_{23}C_6$ con su respectivo diagrama de difracción y espectro EDS, con una composición química en porcentaje en peso de 61,1 % Cr, 32 % Fe y 6,9 % Mo. La morfología de los carburos $M_{23}C_6$ varió con respecto a la condición de suministro, presentando una forma más redondeada; los tamaños medidos alcanzaron los 400 nm.

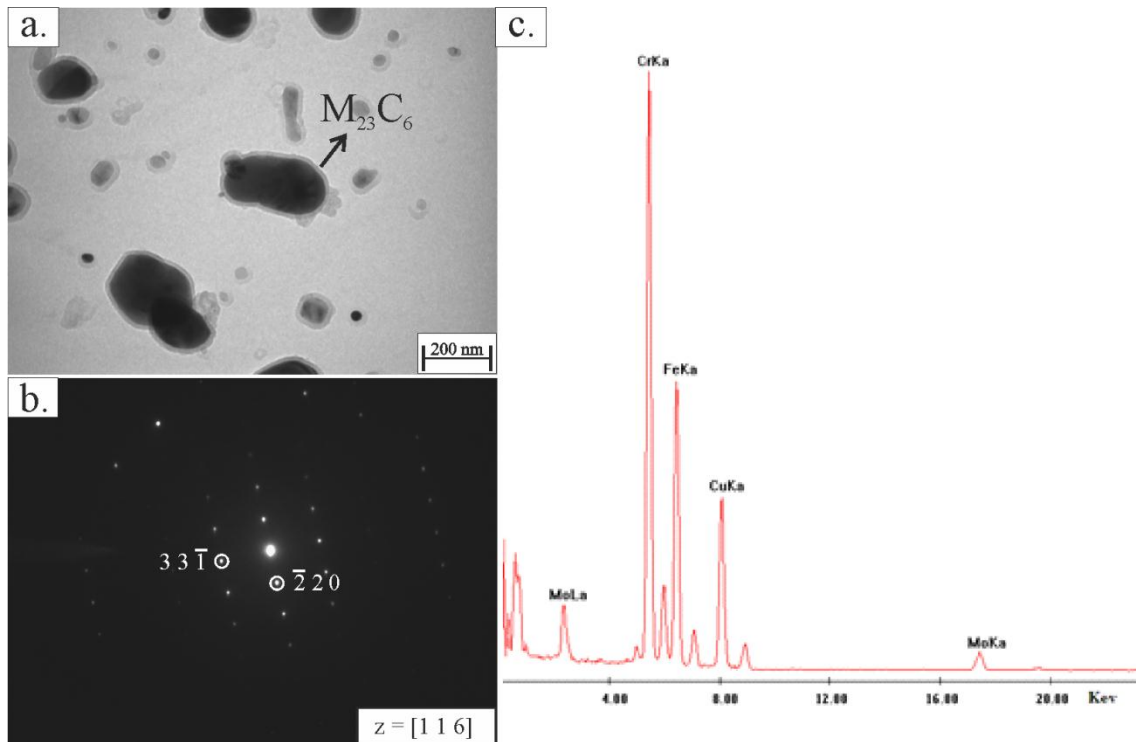


Figura 4.53. a. Micrografía TEM de un precipitado $M_{23}C_6$ de la probeta GFPW; b. diagrama de difracción; c. espectro EDS.

En la Figura 4.54 se muestra el diagrama ternario de composición química de los carburos $M_{23}C_6$ encontrados en las probetas GFPW y GF. En el mismo se observa que la distribución de las composiciones medidas no varió con el TTPS.

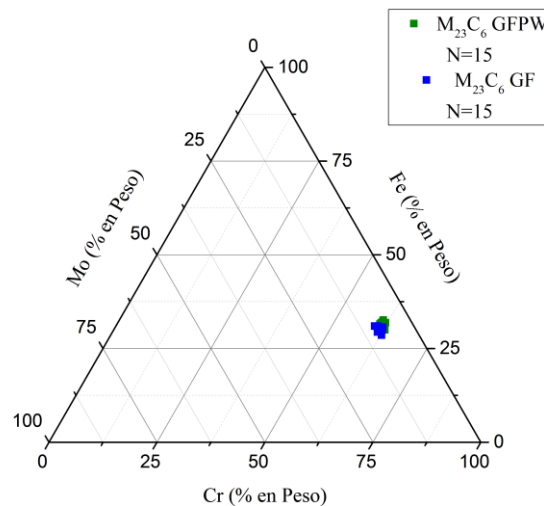


Figura 4.54. Diagrama ternario de composición química de los carburos $M_{23}C_6$ en las probetas GFPW y GF.

Además de los $M_{23}C_6$, se encontraron precipitados del tipo MX ricos en V, con tamaños que alcanzaron los 80 nm y con morfologías esférica o lenticular. En la Figura 4.55 se muestra la micrografía TEM de campo claro de un precipitado MX rico en V de la probeta GFPW con su

respectivo diagrama de difracción y espectro EDS. La composición química del precipitado en porcentaje en peso es 61,8 % V, 13,2 % Cr y 25 % Nb.

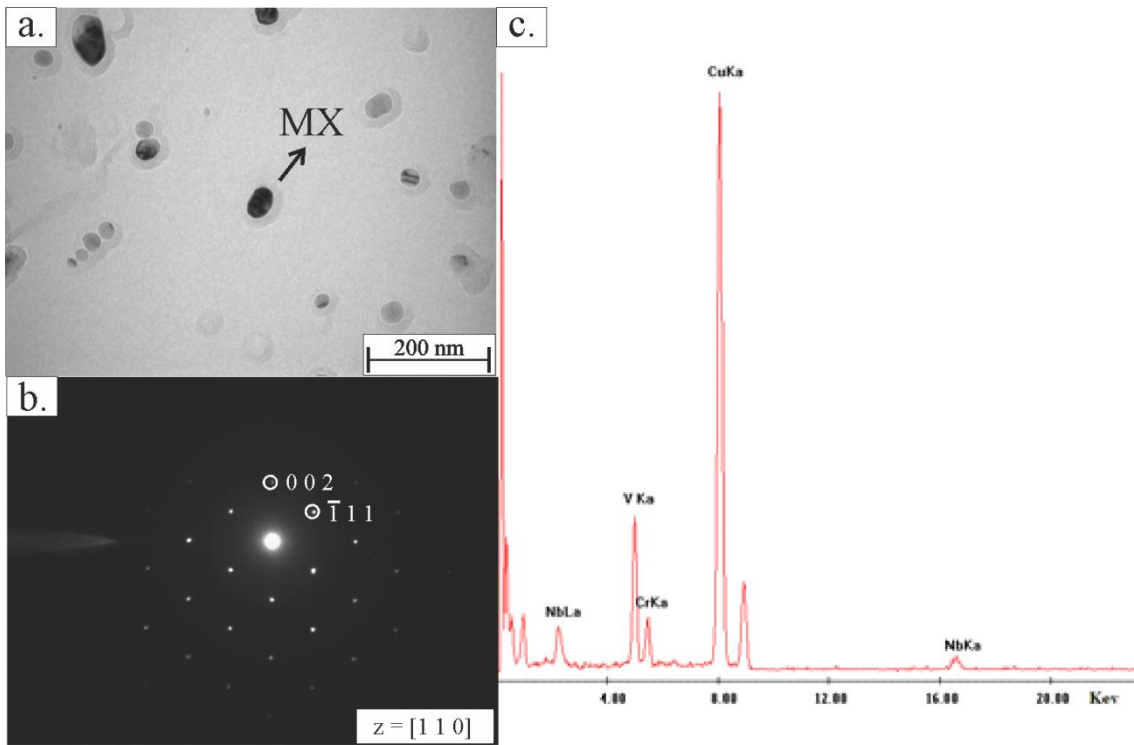


Figura 4.55. a. Micrografía TEM de campo claro de un nitruro MX rico en V de la probeta GFPW; b. diagrama de difracción; c. espectro EDS.

Se realizó el diagrama ternario de composición química de los precipitados MX encontrados en las muestras GF y GFPW (Figura 4.56). En el mismo se puede observar una distribución más estrecha en composición en la probeta GFPW (se encontraron sólo precipitados con un alto porcentaje de vanadio) y más dispersa en las mediciones realizadas en la GF.

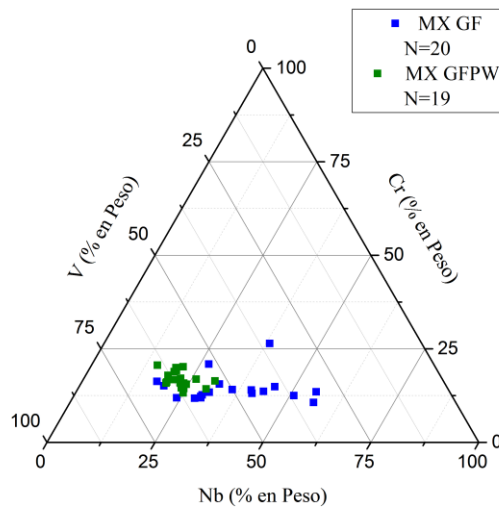


Figura 4.56. Diagrama ternario de composición química de los precipitados MX de las probetas GFPW y GF.

4.2.6. ZONA AFECTADA POR EL CALOR INTERCRÍTICA (IC)

La probeta IC es la región de la zona afectada por el calor de mayor complejidad. Esto se debe a que la transformación martensita - austenita fue parcial en razón de la temperatura pico alcanzada de 850 °C. Como consecuencia, una fracción de la martensita no transformó a austenita durante el tratamiento térmico, sufriendo sólo un revenido. Así, la microestructura final será una mezcla entre martensita “fresca” y revenida. En la Figura 4.57 se muestran micrografías SEM donde se puede observar la microestructura particular de la probeta IC. Se puede observar que la martensita fresca presenta una morfología fina en comparación a la fracción de martensita que no transformó durante el ciclo térmico.

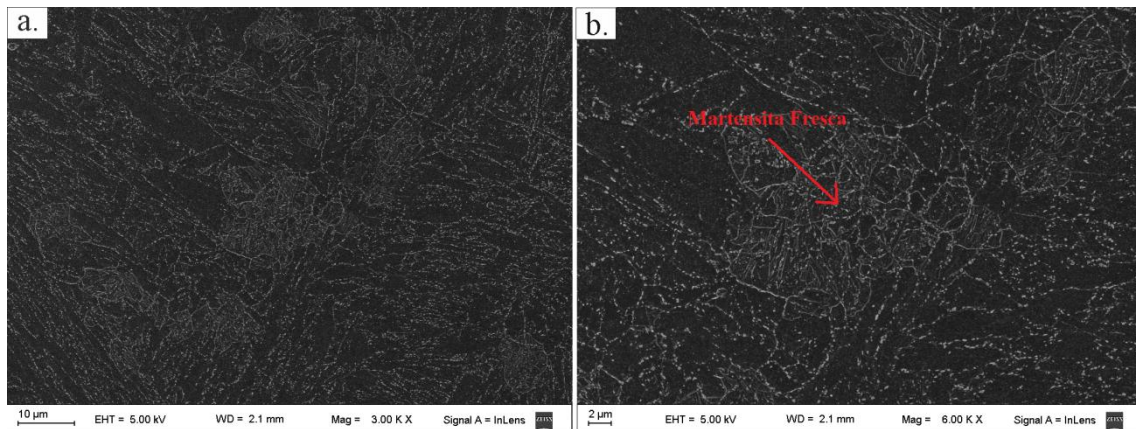


Figura 4.57. Micrografías SEM de la probeta IC.

En esta región de la ZAC se identificaron precipitados del tipo $M_{23}C_6$. Los tamaños de los carburos encontrados alcanzan los 250 nm con morfologías irregulares. En la Figura 4.58 se muestra una micrografía TEM de campo claro de un precipitado $M_{23}C_6$ con su respectivo espectro EDS. La composición química de la partícula en porcentaje en peso es 61 % Cr, 31,8 % Fe y 7,2 % Mo.

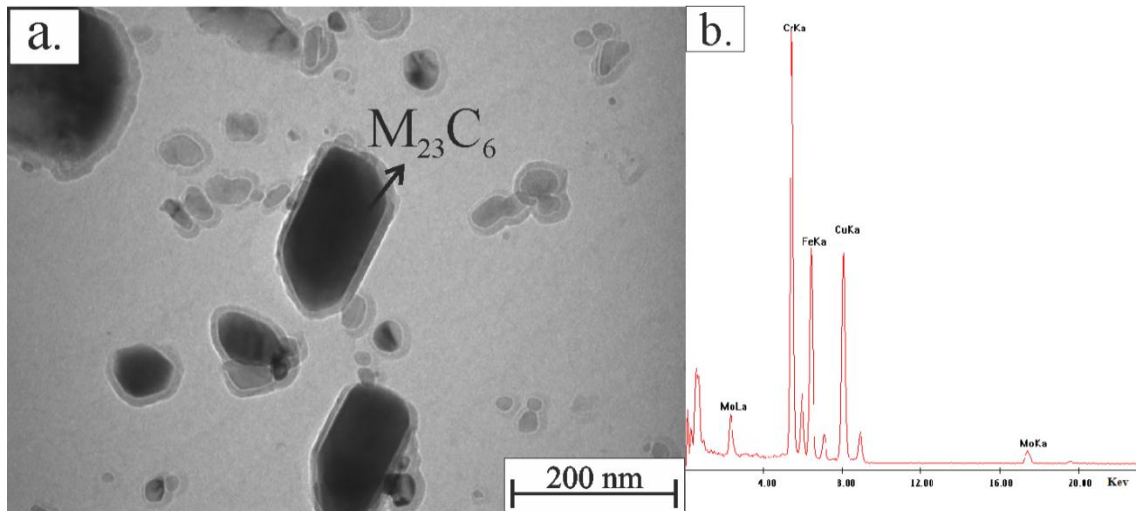


Figura 4.58. a. Micrografía TEM de campo claro de un precipitado $M_{23}C_6$ de la probeta IC; b. espectro EDS.

En la Figura 4.59 se muestra el diagrama ternario de composición química de los carburos $M_{23}C_6$ medidos en la probeta IC, similar al diagrama ternario obtenido en la condición de suministro.

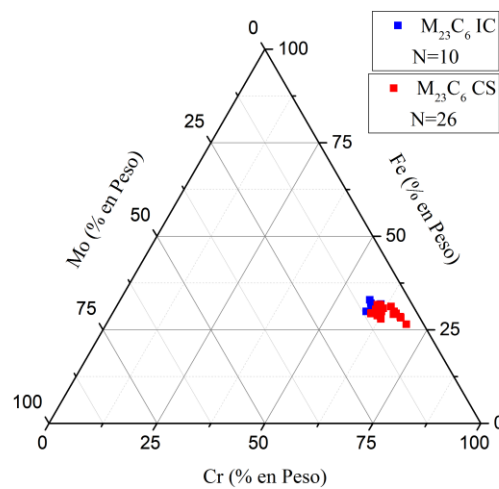


Figura 4.59. Diagrama ternario de composición química de los carburos $M_{23}C_6$ medido en las probetas IC y CS.

Además de los carburos de tipo $M_{23}C_6$ se encontraron los precipitados de tipo MX, distribuidos a lo largo de los bordes de listón de la martensita, como en el interior de los listones. Estos precipitados presentaron tamaños que alcanzan los 40 nm, con morfologías redondeadas o lenticulares. En la Figura 4.60 se muestra una micrografía TEM de campo claro de un MX rico en V de la probeta IC, con su diagrama de difracción indexado y espectro EDS. La composición química del precipitado en porcentaje en peso es 53,5 % V, 20,9 % Cr y 22,6 % Nb.

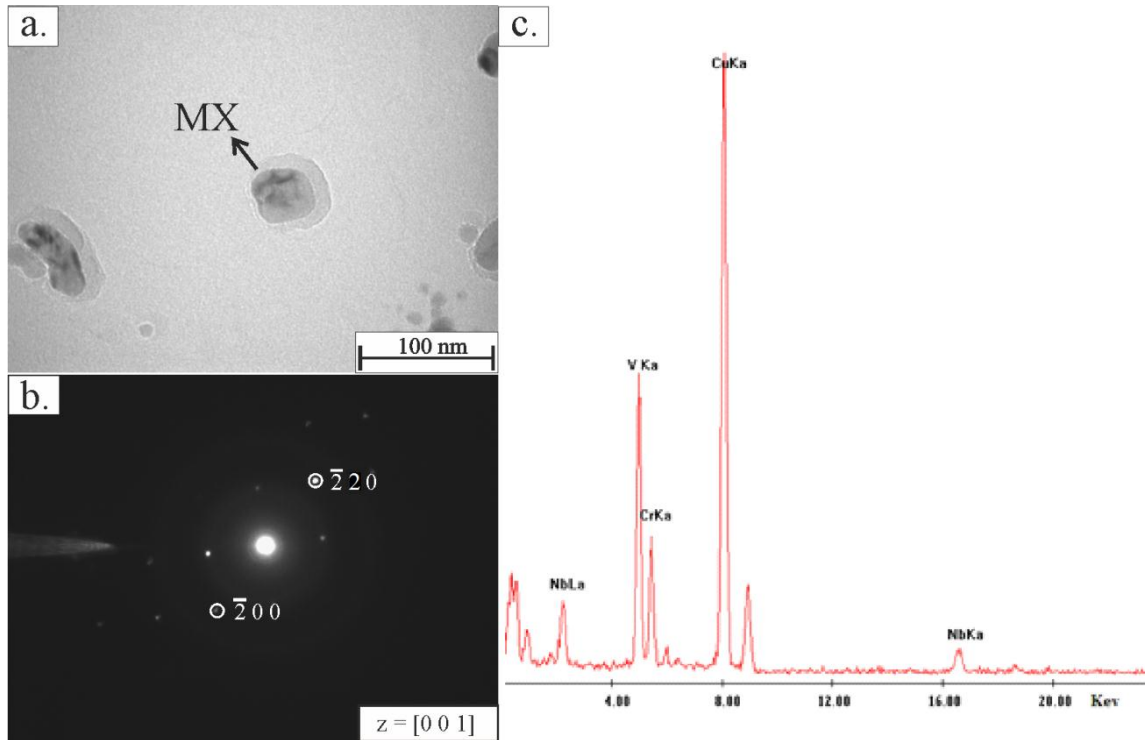


Figura 4.60. a. Micrografía TEM de un precipitado MX rico en V de la probeta IC; b. diagrama de difracción; c. espectro EDS.

En la Figura 4.61 se muestra el diagrama ternario de composición química de los precipitados MX de las probetas IC y CS. En el diagrama se observa que esta región de la ZAC no presentó MX con alto contenido de Nb en las mediciones realizadas, siendo todos los puntos medidos MX con altos porcentajes de vanadio que varían entre 65 y 75 %V.

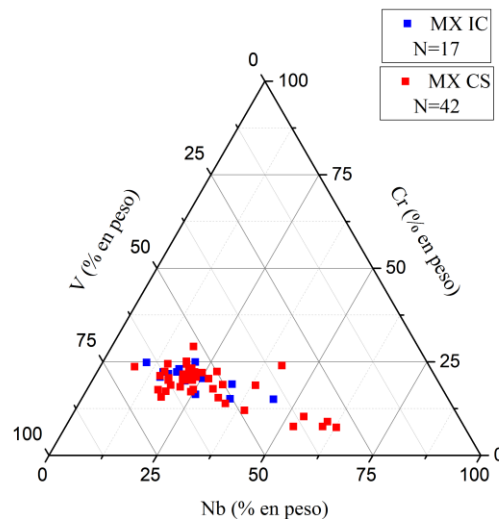


Figura 4.61. Diagrama ternario de composición química de los precipitados MX de las probetas IC y CS.

Además de los precipitados $M_{23}C_6$ y los MX ricos en V, se observaron en forma marginal y sólo en esta región de la ZAC aglomerados de partículas. En la Figura 4.62.a se muestra una micrografía TEM de campo claro de un aglomerado de la región en cuestión. Estos aglomerados

se identificaron como conjuntos de partículas de tipo MX ricas en V y Nb. La Figura 4.62.b muestra el diagrama de difracción del conjunto de partículas, el cual está compuesto por el diagrama de difracción correspondiente a un precipitado MX rico en Nb (el más interno dado que tiene un parámetro de red $a = 0,4381$ nm) y a un precipitado MX rico en V (el más externo dado que tiene un parámetro de red $a = 0,4171$ nm). Luego de la indexación correspondiente, se identificó, observando en campo oscuro, que el centro del aglomerado es rico en Nb (Figura 4.62.d). Sin embargo, los precipitados localizados en la periferia del aglomerado, que se muestran mediante una micrografía de campo oscuro en la Figura 4.62.c, son ricos en V. Se formuló entonces la hipótesis de que los precipitados ricos en V nuclearon a partir de la partícula rica en Nb, dando como resultado estos aglomerados de partículas, tal como sucede con la formación de los precipitados ;S tipo III (ver sección 2.2.3).

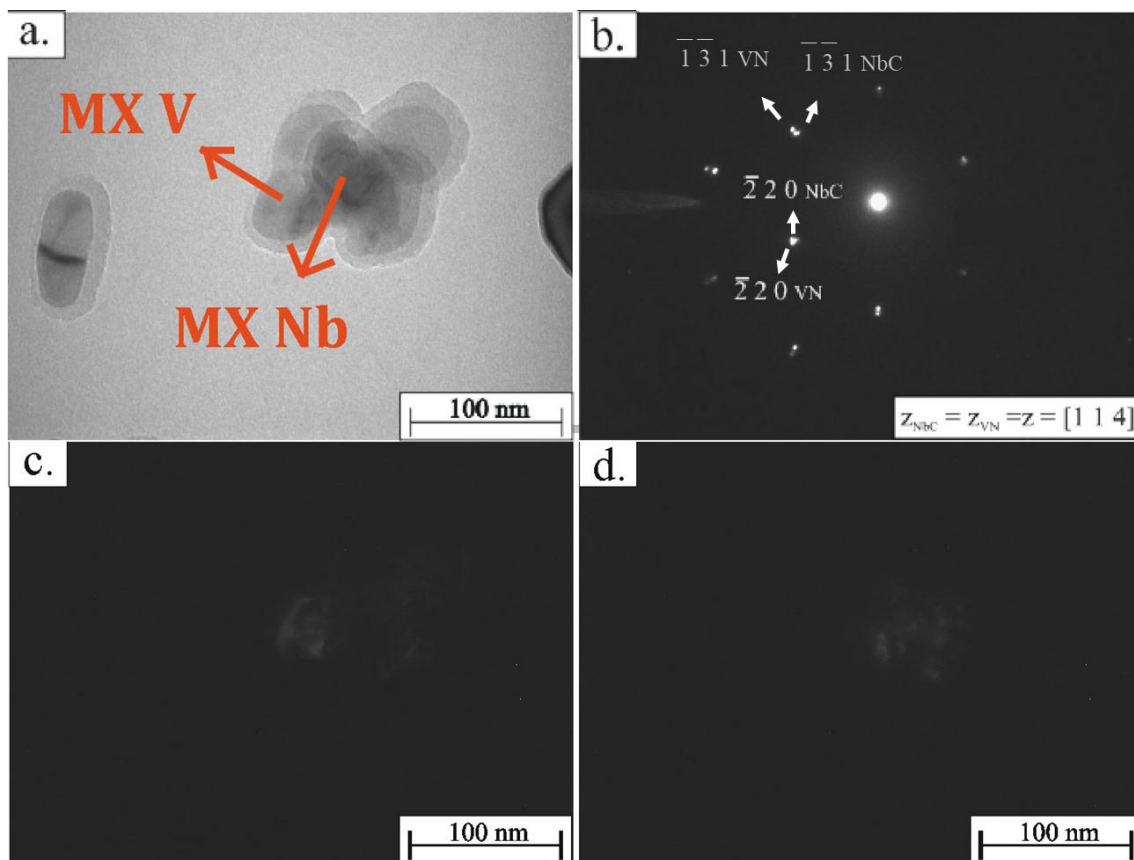


Figura 4.62. a. Micrografía TEM de campo claro de un aglomerado de partículas de la probeta IC; b. diagrama de difracción; c. Campo oscuro de la región del aglomerado rica en Nb; d. Campo oscuro de la región del aglomerado rica en V.

4.2.7. ZONA AFECTADA POR EL CALOR DE INTERCRÍTICA CON TTPS (ICPW)

Luego del tratamiento post-soldadura, la probeta IC exhibió una microestructura de martensita revenida, con tamaños de ex granos austeníticos no uniformes, encontrándose dos distribuciones de tamaño de grano: uno mayor correspondiente a la martensita doblemente revenida, y otro menor asociado a la martensita fresca que se revino durante el TTPS. En la Figura 4.63 se

muestran micrografías SEM de la microestructura de la probeta ICPW a distintos aumentos. En la misma se observa una gran cantidad de partículas de diversos tamaños; los precipitados más gruesos se localizaron decorando los bordes de listón y los ex bordes de grano austeníticos, mientras que los más finos se ubicaron preferencialmente en el interior de los listones.

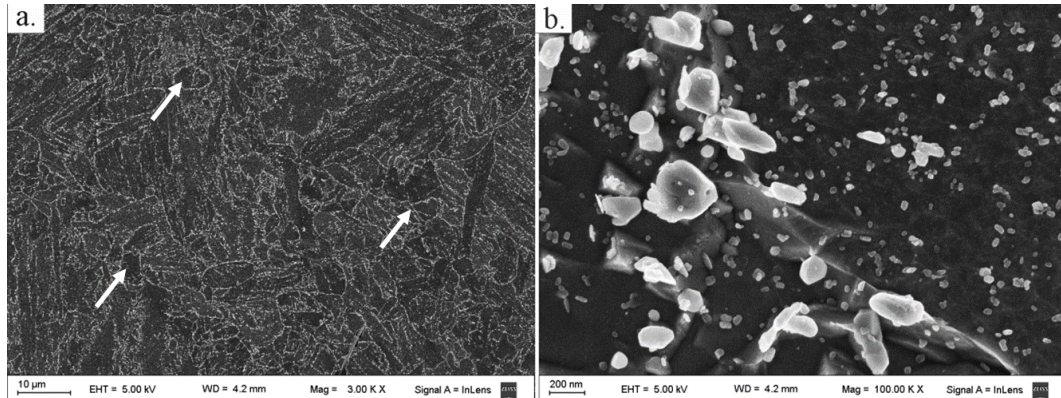


Figura 4.63. Micrografías SEM de la microestructura de la probeta ICPW.

Durante el estudio de la probeta ICPW se identificó a los precipitados más gruesos como carburos del tipo $M_{23}C_6$, con tamaños que alcanzan los 300 nm y morfología irregular, similarmente a lo registrado en las otras regiones de la ZAC. En la Figura 4.64 se muestra una micrografía TEM de campo claro de una partícula $M_{23}C_6$ con su respectivo diagrama de difracción indexado y espectro EDS. La composición química en porcentaje en peso es 63,2 % Cr, 29,2 % Fe y 7,6 % Mo.

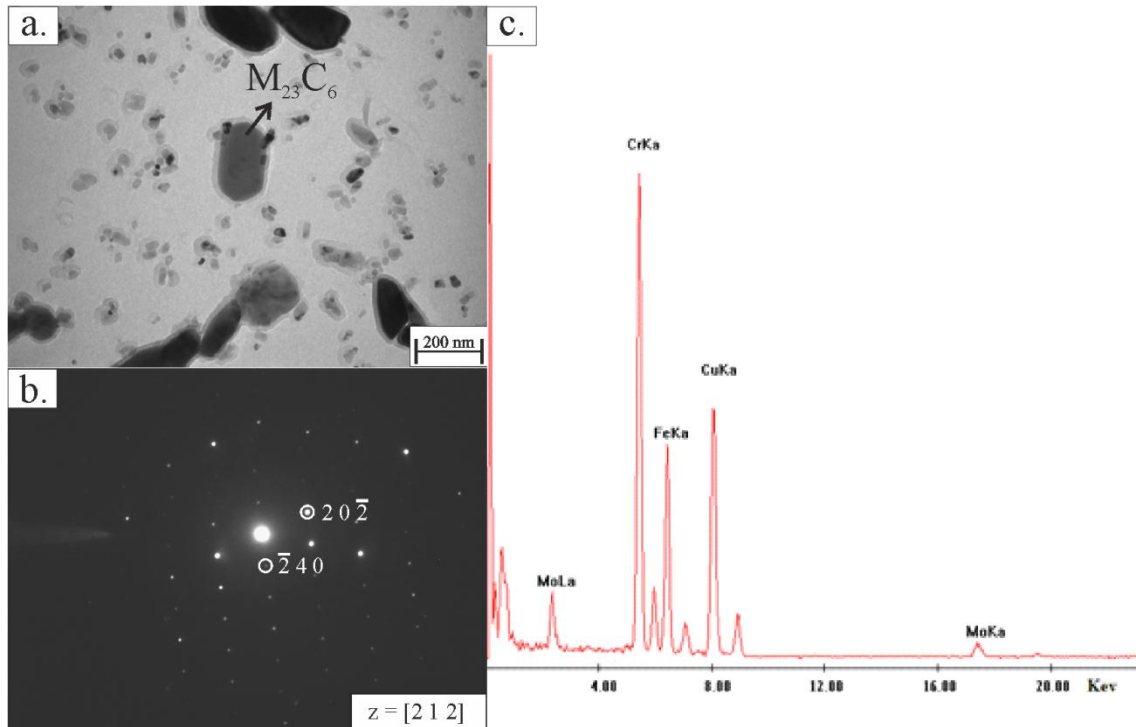


Figura 4.64.a. Micrografía TEM de un precipitado $M_{23}C_6$ de la probeta ICPW; **b.** diagrama de difracción; **c.** espectro EDS.

Se midió la composición química de los carburos $M_{23}C_6$ en la región intercrítica con tratamiento post-soldadura de la ZAC. En la Figura 4.65 se muestra el diagrama ternario de composición química de los precipitados realizado a partir de las probetas IC e ICPW. Los resultados sugieren que el tratamiento post-soldadura no modificó la composición de estos precipitados en esta región de la zona afectada por el calor.

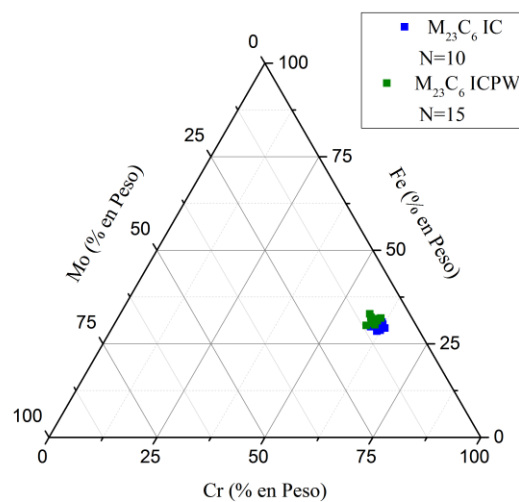


Figura 4.65. Diagrama ternario de composición química de los precipitados $M_{23}C_6$ de las probetas ICPW e IC.

Los precipitados más finos fueron identificados como MX, con tamaños que alcanzan los 80 nm. La morfología de estas partículas (redondeada o lenticular) es similar a la registrada en las zonas anteriores de la ZAC. En la Figura 4.66 se muestra una micrografía TEM de campo claro de un MX rico en V de la probeta ICPW con su espectro EDS. La composición química del nitruro de vanadio en porcentaje en peso es 59,1 % V, 19,6 % Cr y 21,3 % Nb.

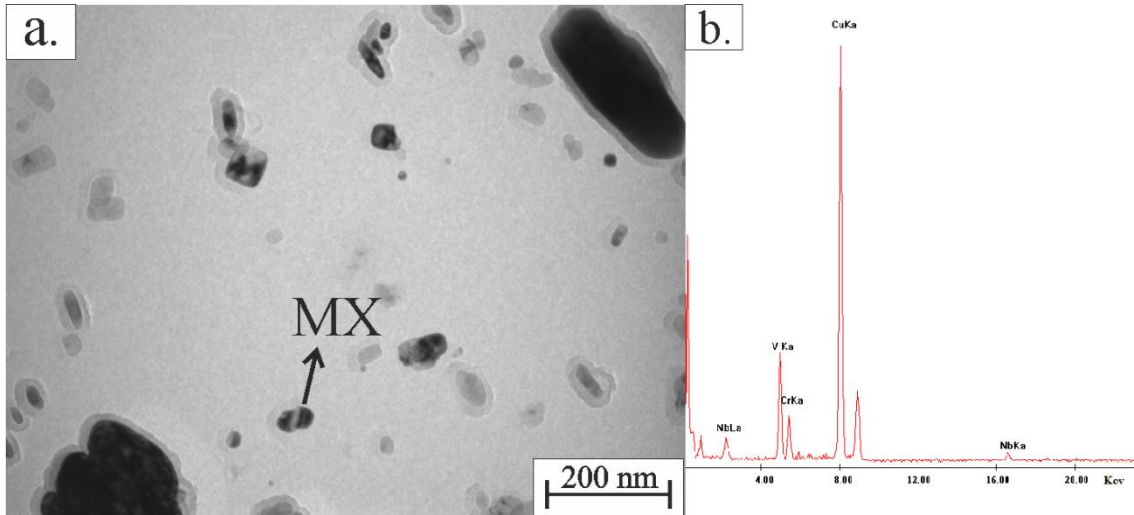


Figura 4.66. a. Micrografía TEM de campo claro de un precipitado MX rico en V de la probeta ICPW; b. espectro EDS.

En la Figura 4.67 se muestra el diagrama ternario de composición química de los MX medidos en las probetas ICPW e IC. Al igual que en el caso de los carburos $M_{23}C_6$, los precipitados MX ricos en vanadio no variaron significativamente su composición luego del tratamiento post-soldadura.

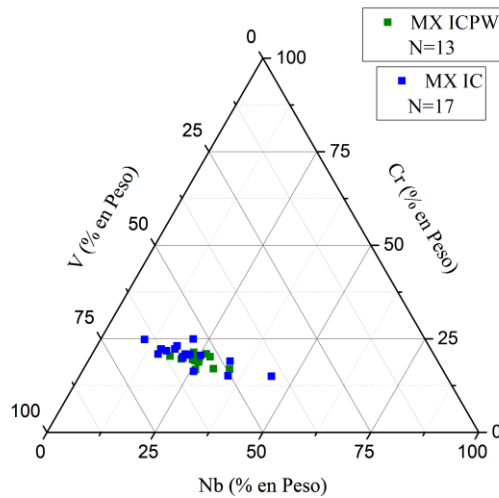


Figura 4.67. Diagrama ternario de composición química de los MX ricos en V encontrados en las probetas ICPW e IC.

4.2.8. MICROESTRUCTURA LUEGO DEL CICLO COMPLETO DE SIMULACIÓN DE SOLDADURA Y POSIBLE EFECTO DE LA SOLDADURA SOBRE EL COMPORTAMIENTO AL CREEP DEL ACERO P91

Después del TTPS, el material soldado no recupera la microestructura de la condición de suministro. En primer lugar, las distintas regiones de la ZAC presentan un tamaño de grano distinto al del metal base. Si bien el tamaño de grano es un factor importante para obtener buenas propiedades mecánicas, tales como la resistencia a la tracción, tenacidad, etc, no es el factor determinante en la resistencia al creep de los aceros F/M: el mecanismo más efectivo en este sentido es el endurecimiento por precipitación.

De lo antedicho se desprende que la estabilidad de los precipitados es un factor clave en la resistencia al creep tanto para el material base como para la ZAC en las soldaduras [40]. En este sentido, Albert y colaboradores [47] sugirieron, en particular, que la estructura inicial de la ZAC de grano fino parece acelerar los cambios microestructurales que ocurren durante el creep e Hirata y colaboradores [43] observaron efectivamente que el crecimiento de los precipitados MX es más rápido en las zona de grano fino que en el resto del cordón de soldadura. Del mismo modo, Tabuchi y col. [47] informaron que las mayores diferencias en la microestructura de la ZAC de grano fino con respecto al material base después de los ensayos de creep son el engrosamiento de los precipitados, la rápida recuperación de las dislocaciones y la formación de grandes sub-granos.

En la Figura 4.68.a se muestra que los nuevos ex granos austeníticos de la muestra GFPW presentan una fracción de bordes libres de precipitación. Este hecho también se observó en los bordes de granos finos presentes en la muestra ICPW (Figura 4.68.b).

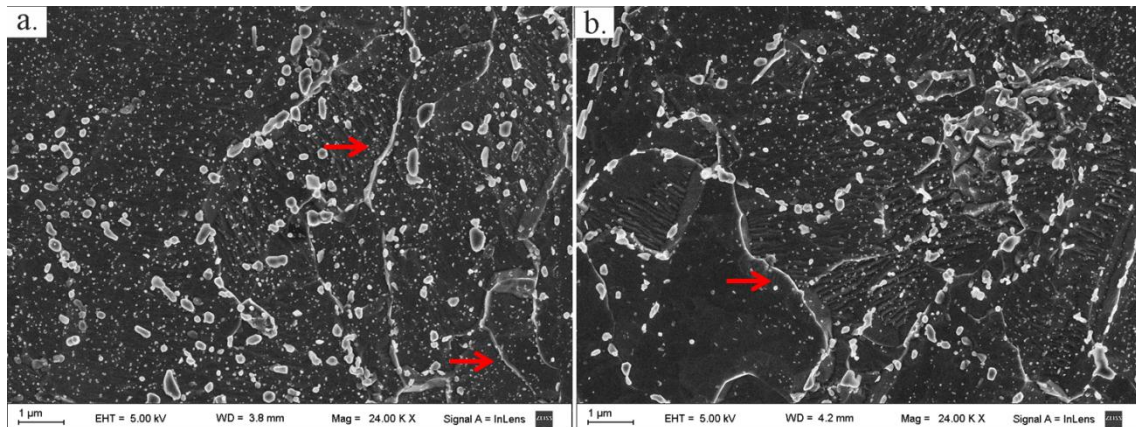


Figura 4.68. Ex bordes de granos austeníticos libres de precipitados **a.** GFPW; **b.** ICPW.

Por su parte, Tsukamoto y colaboradores [62] simularon la ZAC de grano fino con TTPS en un acero P92 y observaron que, a temperaturas apenas por encima de A_{c3} , los carburos $M_{23}C_6$ no se disuelven completamente en los antiguos ex bordes de grano austeníticos. Estos autores propusieron que durante el TTPS y, debido a la existencia de esos carburos, el C sobresaturado en solución difundiría sobre los carburos preexistentes en lugar de promover la nucleación de

nuevos carburos sobre los nuevos ex bordes de grano austeníticos. En consecuencia, la falta de carburos en estos nuevos ex bordes de grano y bordes de listones causa la disminución de la resistencia al creep de la ZAC de grano fino.

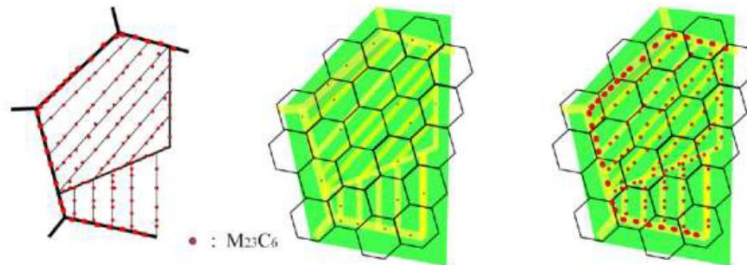


Figura 4.69. Esquema de la evolución de la microestructura en la ZAC simulada de un acero Grado P92 a una temperatura apenas por encima de A_{c3} [62].

En la misma línea de observaciones, los ya mencionados Albert y colaboradores [47] propusieron que la presencia de precipitados sin disolver en las zonas de grano fino e intercrítica de una muestra soldada previa al TTPS facilita el revenido de esas zonas mucho más rápidamente que en el resto de la junta soldada; concluyeron que los cambios microestructurales que conducen a la fisuración Tipo IV en la ZAC en un acero F/M 11% Cr comienzan durante la soldadura.

4.2.9. CAMBIOS EN LA MORFOLOGÍA Y TAMAÑO DE LAS FASES PRECIPITADAS

En la Figura 4.70 se muestran micrografías SEM de cada región de la ZAC con TTPS con el objeto de analizar los cambios en la localización, morfología y tamaño de las segundas fases precipitadas con respecto a la microestructura del material en la condición de suministro.

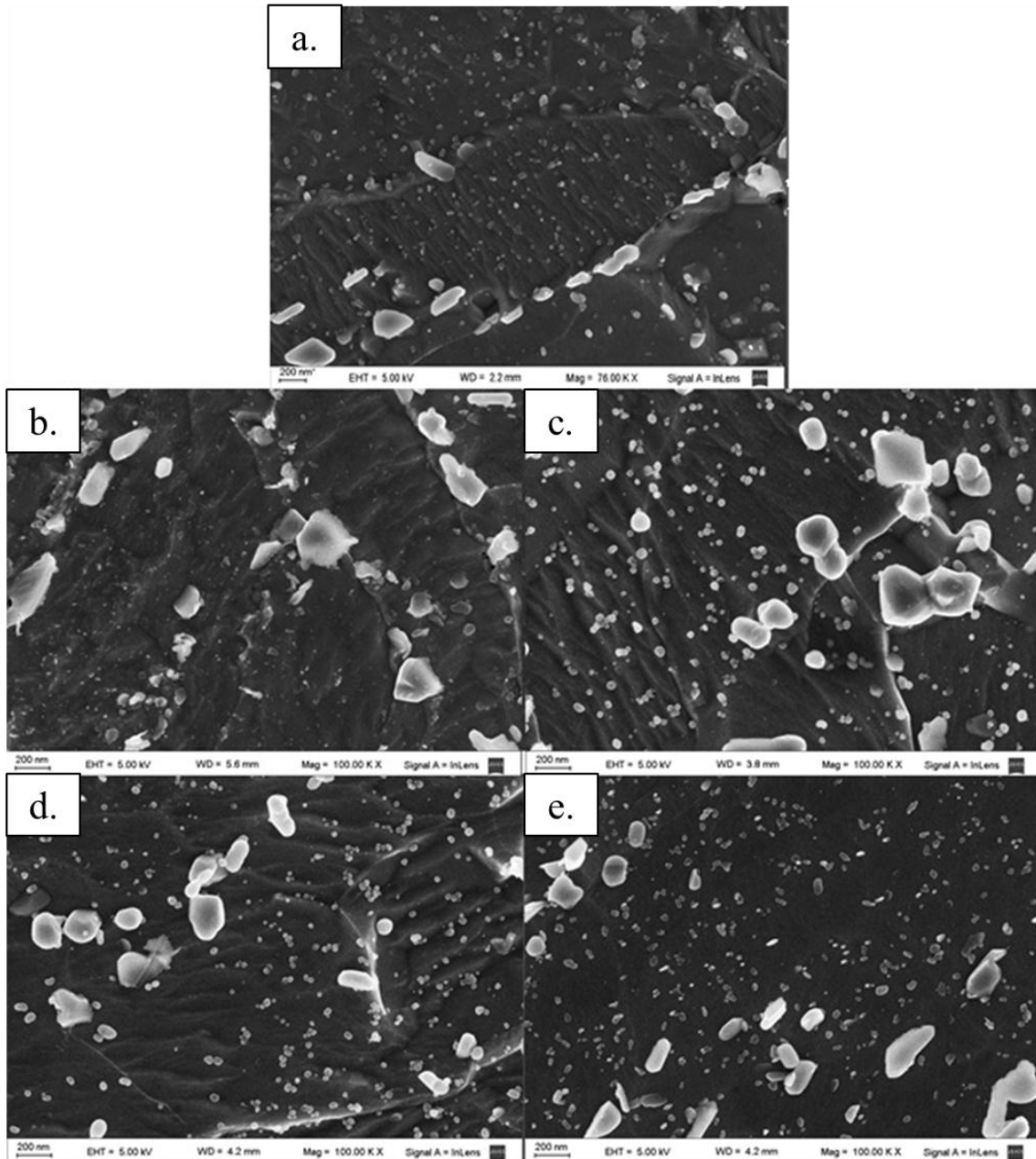


Figura 4.70. Micrografías SEM de las muestras **a.** CS; **b.** GGPW; **c.** GFPW; **d.** ICPW zona de granos finos; **e.** ICPW zona de granos gruesos.

Si bien no se realizaron mediciones del tamaño de partículas suficientes como para obtener una distribución de tamaño de precipitado, la Figura 4.70.b muestra que los precipitados del tipo MX encontrados en la muestra GGPW tienen un tamaño mucho menor que los presentes en la CS. Cabe recordar que estas partículas, finamente distribuidas en el interior de los listones de martensita revenida como en los bordes de los mismos, son la razón principal de la buena resistencia al creep de esta región de la ZAC. En la Figura 4.68.a se muestran los nuevos ex granos austeníticos de la muestra GFPW presentan una fracción de bordes libres de

precipitación. Este hecho también se observó en los granos finos presentes en la muestra ICPW (Figura 4.68.b).

Finalmente, en la muestra GFPW (Figura 4.70.c) y en las zonas de grano fino de la muestra ICPW (Figura 4.70.d y Figura 4.70.e) se observó un cambio en la forma de los precipitados MX que evolucionaron desde una morfología tipo lenticular a una tipo esferas. Estudios previos [31] informaron que los precipitados VN semicoherentes tipo lenticular son más estables que los otros tipos de MX -con características isotrópicas- para largos tiempos de exposición al creep.

4.2.10. CAMBIOS EN LA COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LAS FASES PRECIPITADAS

En todas las regiones de la ZAC luego del TTPS se identificaron los mismos tipos de precipitados que en la CS, esto es, carburos $M_{23}C_6$ y precipitados del tipo MX. Los carburos $M_{23}C_6$ mantienen su composición química siendo el valor promedio 61,1 % Cr, 30,6 % Fe y 8,3% Mo. En cuanto a las partículas MX, en la muestra GGPW (Figura 4.71.b) se observan contenidos de Nb mayores que los medidos para los precipitados de las muestras GFPW e ICPW. Sin embargo, debe señalarse que en razón de limitaciones experimentales (no fue posible tomar espectros EDS de precipitados de tamaño menor a 15 nm) y dado que los diagramas de difracción de estas partículas resultaron ser anillos que se pudieron indexar teniendo en cuenta la cristalografía de los precipitados MX ricos en V, probablemente el diagrama ternario de esta muestra (Figura 4.71.b) sea incompleto.

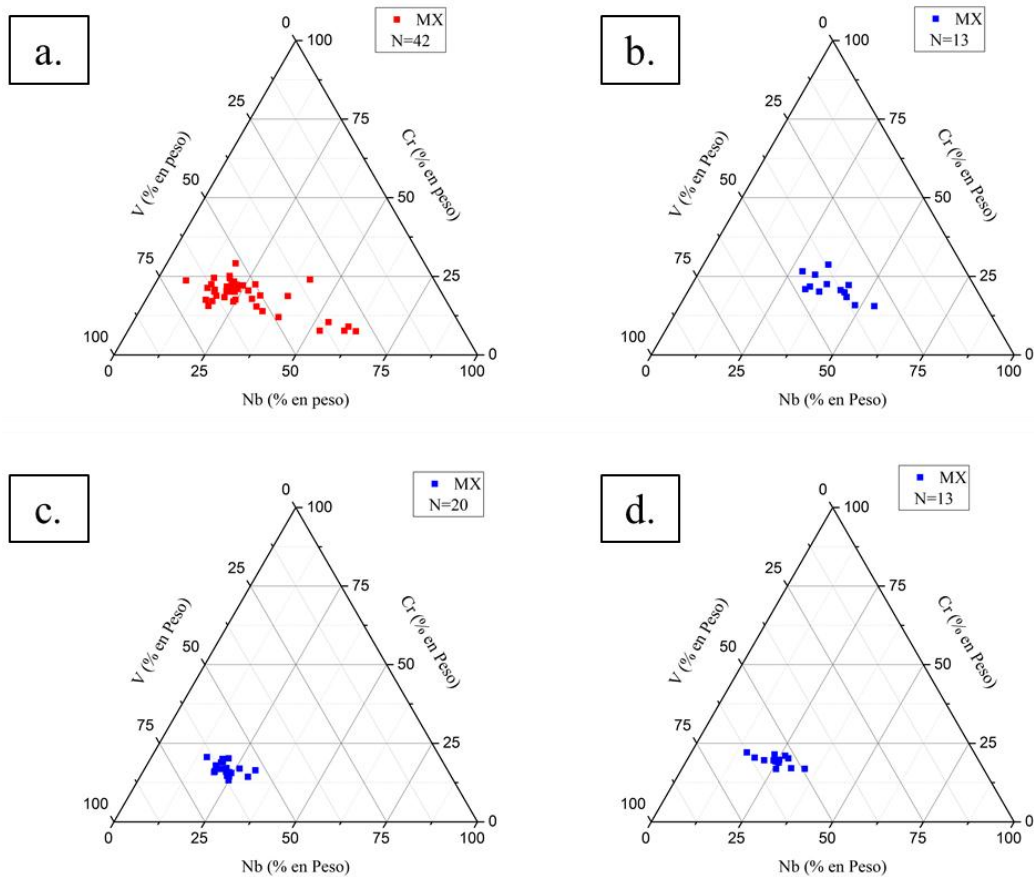


Figura 4.71. Diagramas ternarios de composición química de los precipitados MX encontrados en las muestras **a.** CS; **b.** GGPW; **c.** GFPW; **d.** ICPW.

La composición química de los precipitados MX en las muestras GFPW (Figura 4.71.c) e ICPW (Figura 4.71.d) se vuelve rica en V, lo cual podría indicar una disolución de las partículas MX con mayor contenido de Nb y/o un cambio en la composición de los precipitados MX por difusión de este elemento desde los precipitados hacia la matriz.

5. CONCLUSIONES

5.1. TRANSFORMACIONES DE FASES Y EVOLUCIÓN DE LAS SEGUNDAS FASES PRECIPITADAS DURANTE LOS ENSAYOS DE AUSTENIZADO:

Se realizó el análisis por DRX de un conjunto seleccionado de etapas de los ciclos térmicos de las probetas estudiadas en el presente trabajo.

- ✓ Se observó la tendencia del ancho integral aparente y la posición en 2θ con respecto a la temperatura en ambas probetas.
 - En general, en todos los picos estudiados se observó un corrimiento a izquierda o a derecha en la posición en 2θ del mismo a medida que aumentaba o disminuía la temperatura respectivamente, producto del efecto térmico.
 - En cuanto al ancho integral aparente, se observó una tendencia a aumentar o disminuir con el descenso o aumento de la temperatura respectivamente. Sin embargo, se produjo un aumento del mismo en la “fase hija” durante las transformaciones tanto en calentamiento como en enfriamiento. Por otro lado, se observó una disminución del ancho integral aparente con el tiempo de revenido.
- ✓ Se determinaron las temperaturas de transformación martensita-austenita de la probeta N mediante difracción de rayos X resultando A_{C3} : 935 °C y A_{C1} : 831 °C. Se las comparó con las medidas mediante dilatometría, las cuales fueron A_{C3} : 853 °C y A_{C1} : 822 °C. La significativa diferencia encontrada en el caso de la temperatura A_{C3} se atribuyó a un probable comienzo del fenómeno de descarburación superficial durante la rampa de calentamiento.
- ✓ Por otro lado se determinaron las temperaturas de transformación de austenita-ferrita durante el enfriamiento en ambas probetas, donde A_{F3} y A_{F1} tuvieron valores de 862 y 799 °C para la probeta N; y de 872 y 726 °C para la probeta NR780.
- ✓ Se detectó el fenómeno de descarburación y oxidación superficial durante ambos experimentos, debido a problemas de vacío.

5.2. SIMULACIÓN POR GLEEBLE DE LAS DISTINTAS REGIONES DE LA ZONA AFECTADA POR EL CALOR DE UN CORDÓN DE SOLDADURA

Se realizó el análisis completo de todas las regiones de la ZAC, con y sin tratamiento post-soldadura.

- ✓ Se caracterizaron los precipitados presentes en todas las regiones de la ZAC de todas las probetas, identificándose sistemáticamente los carburos $M_{23}C_6$ y los precipitados de tipo MX en todos los casos. La única excepción se observó en probeta GG, en cuyo caso y debido a la alta temperatura pico alcanzada, se produjo la disolución de una fracción significativa de partículas, encontrándose luego del enfriamiento solo precipitados NbCN

(P) en una muy baja fracción en volumen y carburos M_3C debido al autorevenido de ciertos listones de la martensita.

- ✓ Se observó la morfología de los precipitados en cada región de la ZAC; los carburos $M_{23}C_6$ mostraron su forma irregular característica, excepto en las probetas GF y GFPW donde se observaron mucho más redondeados en comparación con el resto de las zonas caracterizadas.
- ✓ En cuanto a la distribución espacial de las partículas cabe destacar que en el caso de las probetas GF y GFPW, y minoritariamente en la IC y ICPW, se encontraron algunos ex bordes de grano austeníticos libres de precipitados, lo cual podría causar la degradación por creep de esas zonas por falta de endurecimiento por precipitación, principal mecanismo de endurecimiento de este tipo de aceros.
- ✓ Los carburos $M_{23}C_6$ no variaron significativamente su composición química en ninguna de las probetas analizadas, presentando ésta un valor promedio de 61,1 %Cr, 30,6 %Fe y 8,3 %Mo. Por su parte, los precipitados MX presentaron anchas distribuciones en composición química en las probetas en la condición inmediatamente posterior al ciclo simulado de soldadura. Sin embargo, luego del tratamiento post-soldadura las distribuciones se volvieron más estrechas en todas las probetas analizadas.

6. TRABAJO A FUTURO

6.1. TRANSFORMACIONES DE FASES Y EVOLUCIÓN DE LAS SEGUNDAS FASES PRECIPITADAS DURANTE LOS ENSAYOS DE AUSTENIZADO

- Realizar nuevamente los experimentos tomando los recaudos correspondientes para evitar la oxidación y descarburación superficial. Es decir, verificar que el vacío sea óptimo durante los experimentos. Por otro lado, aumentar levemente las velocidades de calentamiento y enfriamiento para disminuir el tiempo de exposición a alta temperatura de la muestra, sin perjudicar la capacidad de la adquisición de datos.
- Utilizar luz sincrotrón de mayor flujo para los experimentos futuros, con la intención de mejorar la relación pico fondo de los picos correspondientes a las segundas fases presentes durante los ciclos térmicos.
- Realizar mediciones sobre una sustancia patrón en las mismas condiciones experimentales, para poder evaluar la contribución instrumental al ancho integral de los picos de difracción.
- Optimizar la lectura y ordenamiento de la gran cantidad de información y archivos obtenidos en cada experimento.

6.2. SIMULACIÓN POR GLEEBLE DE LAS DISTINTAS REGIONES DE LA ZONA AFECTADA POR EL CALOR DE UN CORDÓN DE SOLDADURA

- Medir la distribución de tamaños de los distintos precipitados caracterizados en todas las regiones de la ZAC, antes y después del TTPS. Comparar con la distribución de tamaños correspondiente a la condición de suministro del acero.
- Utilizar un microscopio electrónico de transmisión con una resolución espacial para estudios microanalíticos inferior a 15 nm. Esto permitiría completar los diagramas ternarios de composición química con los precipitados que no pudieron ser analizados con el microscopio utilizado en el presente trabajo.
- Realizar láminas delgadas en todas las regiones de la ZAC estudiadas para profundizar el análisis de la matriz en cada zona.

7. REFERENCIAS

- [1] G. Mendoza, J. Klapp, "Contribución a los reactores rápidos de IV generación al desarrollo sustentable.," Memorias Simposio LAS/ANS 2007 , pp. 520–537, 2007.
- [2] www.gen-4.org/gif/jcms/c_59461/generation-iv-systems, fecha de acceso: 15 de noviembre de 2018.
- [3] K. L. Murty, I. Charit, "Structural materials for Gen-IV nuclear reactors: Challenges and opportunities," *J. Nucl. Mater.*, vol. 383, pp. 189–195, 2008.
- [4] R. L. Klueh, D. R. Harries, *High-Chromium Ferritic and Martensitic Steels for Nuclear Applications*. ASTM Int, West Conshohocken, 2001.
- [5] D. R. Bush, "An introduction to the 9Cr-1Mo-V Alloys," *Valve Magazine*, vol. 13, pp. 1–8, 2001.
- [6] J. Hald, "Metallurgy and creep properties of new 9-12 % Cr steels," *Steel Res.*, vol. 67, pp. 369–374, 1996.
- [7] R. L. Klueh, A. T. Nelson, "Ferritic/martensitic steels for next-generation reactors," *J. Nucl. Mater.*, vol. 371, pp. 37–52, 2007.
- [8] R. L. Klueh, "Elevated temperature ferritic and martensitic steels and their application to future nuclear reactors," *Int. Mater. Rev.*, vol. 50, pp. 287–310, 2005.
- [9] J. D. Verhoeven, "Metallurgy for the Non-Metallurgist," ASM International, Ohio, 2007.
- [10] T. Fujita, "Current Progress in Advanced High Cr Ferritic Steels for High-temperature Applications.," *ISIJ Int.*, vol. 32, pp. 175–181, 1992.
- [11] F. Masuyama, "Advances in Physical Metallurgy and Processing of Steels. History of Power Plants and Progress in Heat Resistant Steels.," *ISIJ Int.*, vol. 41, pp. 612–625, 2001.
- [12] R. Fawcett *et al.*, "Ferritic Alloys as Accident Tolerant Fuel Cladding Material for Light Water Reactors," *Res. Circ.*, December, pp. 1–74, 2014.
- [13] N. Zavaleta Gutiérrez, M. I. Luppo, C. A. Danón, "Heterogeneous Austenite Grain Growth in ASTM A213–T91 Steel," *ISIJ Int.*, vol. 47, pp. 1178–1187, 2007.
- [14] M. Dunder, I. Samardžić, T. Vuherer, "Weldability investigation of steel P 91 by weld thermal cycle simulation," *Metalurgija*, vol. 54, pp. 539–542, 2015.
- [15] D. F. Lionello, "Comportamiento en calentamiento continuo de aceros ASTM A213 grados T9 y T91," Tesis de Maestría en Ciencia y Tecnología, Instituto Sabato, Universidad de San Martín, 2010.

- [16] R. W. Honeycombe, H. K. D. H. Bhadeshia, "Design of Ferritic Creep - Resistant Steels," *ISIJ Int.*, vol. 41, pp. 626–640, 2001.
- [17] R. C. Thomson, H. K. D. H. Bhadeshia, "Carbide precipitation in 12Cr1MoV power plant steel," *Metall. Trans. A*, vol. 23A, pp. 1171–1179, 1992.
- [18] K. Kaneko *et al.*, "Characterization of carbides at different boundaries of 9Cr-steel," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 374, pp. 82–89, 2004.
- [19] M. Taneike, K. Sawada, F. Abe, "Effect of carbon concentration on precipitation behavior of $M_{23}C_6$ carbides and MX carbonitrides in martensitic 9Cr steel during heat treatment," *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 35A, pp. 1255–1262, 2004.
- [20] S. Saroja, M. Vijayalakshmi, V. S. Raghunathan, "Effect of prolonged exposures of 9Cr-1Mo-0.07C steel to elevated temperatures," *Mater. Trans. JIM*, vol. 34, pp. 902–906, 1993.
- [21] W. B. Jones, C. R. Hills, D. H. Polonis, "Microstructural evolution of modified 9Cr-1Mo steel," *Metall. Trans. A*, vol. 22A, pp. 1049–1058, 1991.
- [22] J. Janovec, B. Richarz, H. J. Grabke, "Phase transformations and microstructure changes in a 12%Cr-steel during tempering at 1053 K," *Steel Res.*, vol. 65, pp. 438–443, 1994.
- [23] H. C. Yi, B. W. Kim, J. K. Lee, "Micromagnetic Nondestructive Evaluation of Isochronally Tempered 12% CrMoV Steel," *Scripta Metall. Mater.*, vol. 30, pp. 313–318, 1994.
- [24] F. Abe, "Precipitate design for creep strengthening of 9% Cr tempered martensitic steel for ultra-supercritical power plants," *Sci. Technol. Adv. Mater.*, vol. 9, pp. 1–15, 2008.
- [25] F. Abe, T. Horiuchi, M. Taneike, K. Sawada, "Stabilization of martensitic microstructure in advanced 9Cr steel during creep at high temperature," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 378, pp. 299–303, 2004.
- [26] M. Yoshino, Y. Mishima, Y. Toda, H. Kushima, K. Sawada, K. Kimura, "Influence of normalizing heat treatment on precipitation behaviour in modified 9Cr-1Mo steel," *Mater. High Temp.*, vol. 25, pp. 149–158, 2008.
- [27] P. J. Ennis, A. Zielinska-Lipiec, O. Wachter, A. Czyrska-Filemonowicz, "Microstructural stability and creep rupture strength of the martensitic steel P92 for advanced power plant," *Acta Mater.*, vol. 45, pp. 4901–4907, 1997.
- [28] R. L. Klueh, *Elevated-Temperature Ferritic and Martensitic Steels and Their Application To Future Nuclear Reactor*. ORNL/TM-2004/176, Oak Ridge, 2004.
- [29] A. Zielińska-Lipiec, A. Czyrska-Filemonowicz, P. J. Ennis, O. Wachter, "The influence of heat treatments on the microstructure of 9% chromium steels containing

- tungsten," *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 64, pp. 397–405, 1997.
- [30] H. Cerjak, P. Hofer, B. Schaffernak, "Influence of microstructural aspects on the service behaviour of advanced power plant steels," *ISIJ Int.*, vol. 39, pp. 874–888, 1999.
- [31] K. Yamada, M. Igarashi, S. Muneki, F. Abe, "Creep Properties affected by morphology of MX in high-Cr Ferritic Steels," *ISIJ Int.*, vol. 41, pp. 116–120, 2001.
- [32] P. Fernández, A. M. Lancha, J. Lapeña, M. Serrano, M. Hernández-Mayoral, "Metallurgical properties of reduced activation martensitic steel Eurofer'97 in the as-received condition and after thermal ageing," *J. Nucl. Mater.*, vol. 307–311, pp. 495–499, 2002.
- [33] H. D. Kim, I. S. Kim, "Effect of Austenitizing Temperature on Microstructure and Mechanical Properties of 12%Cr Steel," *ISIJ Int.*, vol. 34, pp. 198–204, 1994.
- [34] S. H. Kim, B. J. Song, W. S. Ryu, J. H. Hong, "Creep rupture properties of nitrogen added 10Cr ferritic/martensitic steels," *J. Nucl. Mater.*, vol. 329–333, pp. 299–303, 2004.
- [35] J. Orr, D. Burton, "Improving the elevated temperature strength of steel 91 (9%CrMoNbVN)," *Mater. Adv. Power Eng.*, Proceedings of a conference held in Liege, Bélgica, pp. 263–280, 1994.
- [36] Z. Kubon, V. Foldyna, "The Effect of Nb, V, N and Al on the creep rupture strength of 9-12% Cr steel," *Steel Res.*, vol. 9, pp. 389–393, 1995.
- [37] K. Tokuno, K. Hamada, T. Takeda, "Dispersion Strengthening High-Cr Steels by Forming 'V-Wings,'" *JOM*, vol. 44, pp. 25–28, 1992.
- [38] R. W. H. Honeycombe, H. K. D. H. Bhadeshia, *Steels: Microstructure and Properties*. Butterworth-Heinemann, London, 1995.
- [39] N. K. Ballinger, R. W. K. Honeycombe, "Coarsening of vanadium carbide, carbonitride and nitride in low-alloy steel," *Met. Sci.*, vol. 14, pp. 121–133, 1980.
- [40] H. Cerjak, P. Mayr, *Creep strength of welded joints of ferritic steels*. en *Creep Resistant Steels*, Woodhead Publishing in Materials, 2008.
- [41] F. M. A. Iseda, Y. Sawaragi, S. Kato, Proceedings 5th Int. Conf. on Creep of Materials, *ASM Int., Mater. Park. OH*, Florida, p. 389, 1992.
- [42] H. Hirata, K. Ogawa, "Effect of chromium content on loss of creep rupture strength in the heat affected zone of heat-resistant ferritic steel," *Weld. Int.*, vol. 19, pp. 118–124, 2005.
- [43] H. Hirata, K. Ogawa, "Relationship between loss of creep rupture strength and microstructure in the heat affected zone of heat-resistant ferritic steel," *Weld. Int.*,

vol. 19, pp. 109–117, 2005.

- [44] J. A. Francis, W. Mazur, H. K. D. H. Bhadeshia, “Type IV cracking in ferritic power plant steels,” *Mater. Sci. Technol.*, vol. 22, pp. 1387–1395, 2006.
- [45] G. A. Faria, “Exploring Metallic Materials Behavior Through In Situ Crystallographic Studies by Synchrotron Radiation,” Tesis de Maestría, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, Brasil, 2014.
- [46] ASTM E8M, “Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials.” ASTM International, pp. 1–28, 2013.
- [47] S. K. Albert, M. Matsui, T. Watanabe, H. Hongo, K. Kubo, M. Tabuchi, “Microstructural Investigations on Type IV Cracking in a High Cr Steel,” *ISIJ Int.*, vol. 42, pp. 1497–1504, 2002.
- [48] M. Ipohorski, “Microscopía electrónica de láminas delgadas,” Buenos Aires, Argentina: Instituto de Tecnología “Prof. J. A. Sabato”, Apunte para Maestría en Ciencia y Tecnología de los Materiales, UNSAM, CNEA, 2016.
- [49] N. V. Philips Electronics, “Transmission Electron Microscopes, operating instructions,” Holanda, 1994.
- [50] M. F. Giordana, “Ablandamiento cíclico de aceros avanzados: base experimental y modelización,” Tesis Doctoral, Universidad de Rosario, Rosario, Argentina, 2012.
- [51] M. Ipohorski, P. Bozzano, “Microanálisis dispersivo en energía,” Buenos Aires, Argentina: Instituto de Tecnología “Prof. J. A. Sabato”, Apunte para maestría en Ciencia y Tecnología de los Materiales, UNSAM, CNEA, 2010.
- [52] A. L. Marzocca, M. I. Luppo, M. Zalazar, “Identification of Precipitates in Weldments Performed in an ASTM A335 Gr P91 Steel by the FCAW Process,” *Procedia Mater. Sci.*, vol. 8, pp. 894–903, 2015.
- [53] C. Hurtado-Noreña, C. A. Danón, M. I. Luppo, P. Bruzzoni, “Evolution of Minor Phases in a 9PctCr Steel: Effect of Tempering Temperature and Relation with Hydrogen Trapping,” *Metall. Mater. Trans. A.*, vol. 46A, pp. 3972–3988, 2015.
- [54] P. G. Xu, Y. Tomota, S. C. Vogel, T. Suzuki, M. Yonemura, T. Kamiyama, “Transformation strain and texture evolution during diffusional phase transformation of low alloy steels studied by neutron diffraction,” *Reviews on advanced materials science*, vol. 33, pp. 389–395, 2013.
- [55] M. Villa, F. Niessen, M. A. J. Somers, “In Situ Investigation of the Evolution of Lattice Strain and Stresses in Austenite and Martensite During Quenching and Tempering of Steel,” *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 49A, pp 28-40, 2017.
- [56] B. D. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction*. Addison-Wesley Publishing Company, Inc., USA, 1956.

- [57] J. W. Elmer, T. A. Palmer, S. S. Babu, W. Zhang, T. DebRoy, "Direct Observations of Austenite, Bainite, and Martensite Formation during Arc Welding of 1045 Steel Using Time-Resolved X-ray Diffraction," *Weld. J.*, p. 244S–253S, 2004.
- [58] J. Wong, T. Ressler, J. W. Elmer, "Dynamics of phase transformations and microstructure evolution in carbon–manganese steel arc welds using time-resolved synchrotron X-ray diffraction," *J. Synchrotron Rad.*, vol. 10, pp. 154–167, 2003.
- [59] M. Onink, C. M. Brakman, F. D. Tichelaar, E. J. Mittemeijer, S. Van der Zwaag, "The lattice parameters of austenite and ferrite in Fe-C alloys as functions of carbon concentration and temperature," *Scr. Met. Mater.*, vol. 29, pp. 1011–1016, 1993.
- [60] G. F. Signorelli, "Estudio de la evolución microestructural durante el austenizado de aceros 9Cr candidatos para la fabricación de componentes estructurales de reactores Generación," Tesis de Maestría en Ciencia y tecnología, Instituto Sabato, Universidad de San Martín, Buenos Aires, Argentina, 2018.
- [61] H. K. D. Honeycombe, H. K. D. H. Bhadeshia, "Multiple, Simultaneous, Martensitic Transformations: Implications on Transformation Texture Intensities," *Mater. Sci. Forum*, vol. 792, pp. 9–13, 2013.
- [62] S. Tsukamoto, Y. Liu, T. Shirane, M. Tabuchi, F. Abe, "Improvement of Microstructure Stability During Creep in High Cr Ferritic Heat Resistant Steel HAZ," en *ASM Proceedings of the International Conference: Trends in Welding Research*, ASM international, Illinois, USA, pp 1-11, 2012.
- [63] X. Yu, S. S. Babu, H. Terasaki, Y. Komizo, Y. Yamamoto, M. L. Santella, "Correlation of precipitate stability to increased creep resistance of Cr-Mo steel welds," *Acta Mater.*, vol. 61, pp. 2194–2206, 2013.

8. APÉNDICE I

CORRECCIÓN GEOMÉTRICA

Una vez alineada la probeta dentro del simulador termomecánico Gleebe dentro del anillo del sincrotrón de la línea XTMS, la determinación de la posición en 2θ de cada pico de difracción durante el experimento es confiable. Sin embargo, los experimentos realizados traen aparejados cambios en la dimensión de la probeta debido a variaciones de temperatura, sollicitación mecánica de la probeta durante el ensayo, o ambos simultáneamente. Asumiendo que el cambio de la geometría de la probeta es homogéneo a través de la sección transversal de la misma, si se aumenta o disminuye el área, la superficie plana donde ocurre el fenómeno de difracción se moverá en dirección perpendicular a ella misma. El ángulo de incidencia será el mismo, y la posición Y del goniómetro permanecerá alineada con el haz incidente; sin embargo, las posiciones relativas de Y y Z se desalinearan con respecto a la condición inicial de la probeta. Esto causará un desplazamiento $\Delta 2\theta$, de modo que el valor medido de $2\theta_{obs}$ será igual al valor real de $2\theta_{real}$ más el desplazamiento $\Delta 2\theta$. Tal desplazamiento se puede calcular utilizando la siguiente ecuación:

$$\Delta 2\theta = \tan^{-1} \left(\frac{\phi - \phi_0}{\phi_0} \cdot \frac{P}{d \cdot t} \cdot \frac{\sin 2\theta_{obs}}{\sin \omega} \right) \quad \text{Ec. 3}$$

donde ϕ y ϕ_0 son los diámetros instantáneo e inicial de la probeta respectivamente y P el espesor inicial de la misma. El valor de ϕ se mide constantemente mediante el láser del dilatómetro durante el experimento, de modo que puede ser utilizado para corregir el valor de $2\theta_{obs}$ una vez que se obtienen los resultados. En la Figura 8.1 se muestra una representación esquemática de la variación en la medición del ángulo 2θ con los cambios de la sección de la probeta durante el ensayo.

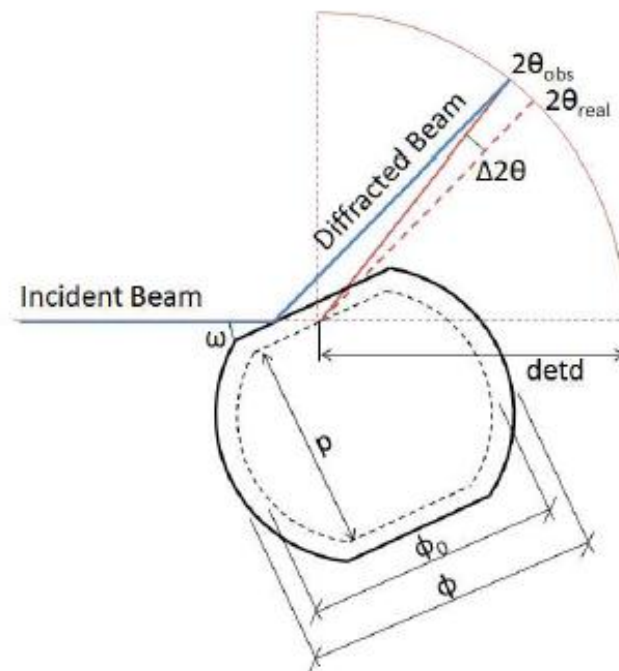


Figura 8.1. Representación esquemática de como los cambios en la sección en la probeta afectan a la medición de la posición en 2θ .

En la Figura 8.2 se muestran las mediciones y correcciones en la posición del pico (1 1 0) de una fase BCC a modo de ejemplo, durante un ensayo. Las posiciones de los picos se graficaron en función de la variación del diámetro de la probeta. La fuerza aplicada sobre la probeta se muestra también en el gráfico.

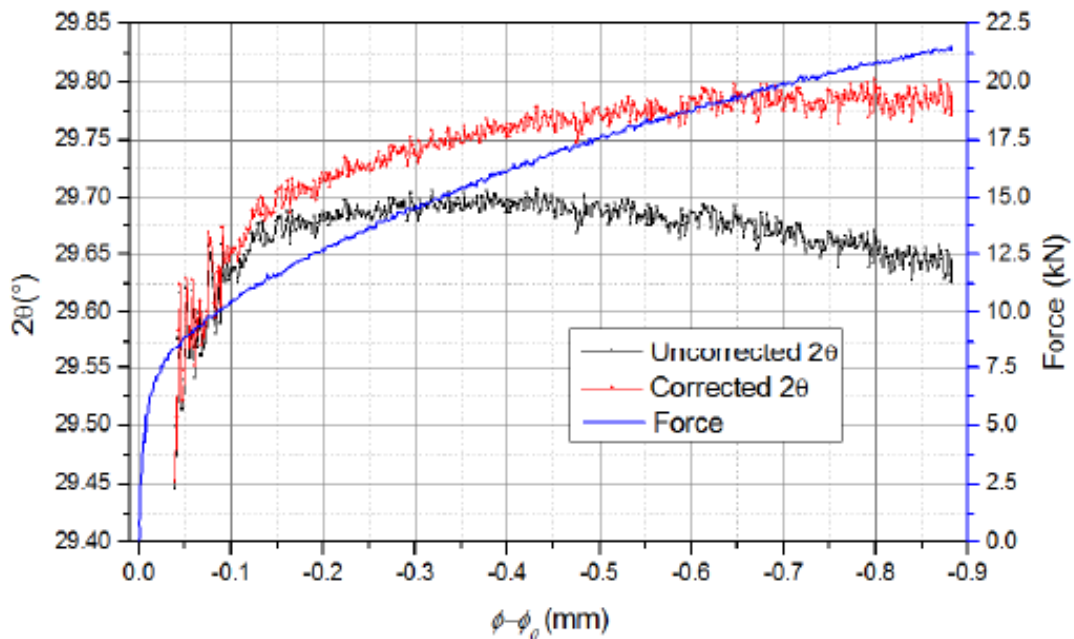


Figura 8.2. Fuerza, posición del pico corregida y posición no corregida en función de la variación del diámetro de la probeta durante un ensayo de deformación.

Observando específicamente la posición del pico no corregida, se aprecia que luego de la reducción del diámetro más allá de 0,4 mm el ángulo 2θ comienza a decrecer. De acuerdo con la Ec. 3, esto significaría que el espaciado de la celda unidad aumentara con la fuerza, lo cual no es razonable dado que el espaciado está siendo medido de manera perpendicular a la dirección de la fuerza aplicada. La corrección de los valores provee entonces resultados con mayor precisión. Para pequeñas deformaciones y/o variaciones dimensionales debidas a la aplicación de ciclos térmicos, el cambio en ϕ será lo suficientemente pequeño para que la corrección en la posición del pico ronde alrededor de los $0,001^\circ$; este error tiene el mismo orden de magnitud que la resolución de la instalación para los valores de la posición en 2θ medidos. Sin embargo, en algunos casos donde la muestra se deforma en mayor medida, esta corrección es esencial para alcanzar conclusiones acertadas.

En los ensayos realizados en el presente trabajo, la corrección de la posición en 2θ de los picos no fue necesaria debido a que las deformaciones de la probeta durante los ensayos fueron suficientemente pequeñas, es decir, el error en la posición en 2θ fue, aproximadamente, de igual orden de magnitud que la resolución angular de la instalación en las condiciones experimentales utilizadas.