

UNIVERSIDAD NACIONAL DE GENERAL SAN MARTÍN

COMISIÓN NACIONAL DE ENERGÍA ATÓMICA

INSTITUTO DE TECNOLOGÍA

"Prof. Jorge A. Sabato"

**Estudio de la evolución microestructural durante el
austenizado de aceros 9Cr candidatos para la fabricación
de componentes estructurales de reactores Generación**

IV (*)

por Ing. Gisella Fernanda Signorelli

Directores

Dra. María Inés Luppó

Dr. Claudio Ariel Danón

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

República Argentina

2018

Agradecimientos.

En primer lugar quiero agradecer a mis directores, Dr. Claudio Ariel Danón y Dra. María Inés Luppó, por el enorme apoyo que me dieron para poder llevar a cabo esta tesis. Gracias por todo lo que me enseñaron, por la confianza, y especialmente gracias por la paciencia infinita.

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

A Adriana Domínguez, Patricia Bozzano y Gonzalo Zbihlei del equipo de microscopía de la Gerencia de Materiales por su colaboración para la observación de las réplicas.

A Alfredo Tolley del Departamento de Microscopía del Centro Atómico Bariloche por la mano gigante que nos dio, sin su ayuda y su predisposición, una gran parte de esta tesis no hubiera sido posible.

A Pablo Reynoso Peitsch y Sebastián Ferraris del laboratorio de Técnicas Dinámicas por su ayuda para la realización de ensayos dilatométricos.

A María Claudia Marchi y Silvio Ludueña del Centro de Microscopías Avanzadas de la FCEyN – UBA, por su colaboración en la observación de las muestras.

A Andrés Pastor por los consejos y por compartir sus conocimientos.

A los miembros de la División de Hidrógeno en Materiales, por ayudarme a hacer las réplicas, prestarme hornos para la realización de tratamientos térmicos, y estar presentes para todo cuanto precisé.

Al Instituto Sabato por permitirme realizar esta Maestría.

A mi familia, por el apoyo incondicional, siempre.

RESUMEN

En la presente tesis se aborda el estudio de aspectos específicos del austenizado de un acero comercial ASTM A335 grado P91. El objetivo común de los experimentos y simulaciones realizadas fue la caracterización del comportamiento de las segundas fases presentes en el acero que son responsables de limitar el crecimiento de grano, enfocándose especialmente en el estudio de los primeros minutos del mantenimiento en fase austenita.

Para ello, se realizaron ciclos de austenizado a 1050 °C con una velocidad de calentamiento y enfriamiento de 50 °C/s, y mesetas entre 0 y 40 minutos de duración en un dilatómetro de alta velocidad y alta resolución Bähr DIL 805 A. El primer paso propuesto fue el análisis de la evolución de la temperatura M_s en función del tiempo de mantenimiento en austenita, como indicador indirecto del comportamiento de los aleantes presentes en la matriz del acero y, por ende, de las segundas fases durante el tratamiento térmico. Los valores experimentales para las temperaturas M_s se compararon con los arrojados por fórmulas empíricas, alimentadas a su vez con resultados obtenidos a través de los modelos computacionales implementados en el software THERMOCALC. Esta metodología permitió, con hipótesis adecuadas, estimar cuáles fueron los cambios que se produjeron en la composición química de la matriz durante la permanencia en austenita y que derivaron en cambios en la temperatura M_s . Los descensos encontrados se atribuyeron a la disolución de los carburos $M_{23}C_6$ (entre 0 y 1 minuto de tiempo de austenizado) y a la disolución de los precipitados tipo MX(V) (entre 3 y 4 minutos).

En relación a las segundas fases presentes, se realizó una caracterización minuciosa de las mismas para cada tiempo de mantenimiento a través de observaciones por microscopía electrónica de transmisión (TEM). Se llevó a cabo un estudio de la distribución de tamaños y composición química de las partículas de tipo $M_{23}C_6$ y MX para todos los tiempos de permanencia en austenita. Por medio de estos análisis fue posible determinar que en la condición de suministro no existen precipitados secundarios de tipo MX(Nb), que los precipitados tipo $M_{23}C_6$ desaparecen durante el primer minuto de austenizado y que los precipitados tipo MX(V) desaparecen antes de los 4 minutos de austenizado.

Si bien la condición de equilibrio a 1050 °C determinada para el sistema sobre la base de los cálculos con THERMOCALC incluye la presencia de segundas fases de tipo MX(V), las mismas no fueron encontradas, aún para los austenizados prolongados. Utilizando el software mencionado se determinó que la fracción de segundas fases presentes es muy sensible a la concentración de nitrógeno y que una variación de la concentración de dicho elemento puede promover la presencia en el equilibrio de las fases que se observaron experimentalmente.

Finalmente se realizaron austenizados en las mismas condiciones de velocidad y temperatura para determinar la ocurrencia de crecimiento de grano anormal o heterogéneo

en esta aleación, pero no se observó dicho fenómeno para ninguno de los tiempos ensayados.

Palabras clave: Acero P91, tratamientos térmicos, caracterización microestructural, segundas fases, modelado.

ABSTRACT

In this thesis specific aspects of the austenitizing of a commercial steel ASTM A335 grade P91 are studied. The common objective of the experiments and simulations carried out was the behaviour's characterization of the second phases that limit the austenite grain growth. The thesis focused especially on the study of the first minutes of holding in the austenite phase field.

Austenitizing cycles were carried out at 1050 °C with a heating and cooling rate of 50 °C/sec., with plateaus between 0 and 40 minutes in a high-speed, high-resolution dilatometer Bähr DIL 805 A. The first step was the indirect analysis of the second phase's behaviour and, therefore, of the alloying elements present in the steel matrix during the thermal treatment using the evolution of the M_s temperature as a function of the austenite holding time. The experimental values for the M_s temperatures were compared with those obtained through empirical formulas and computational models implemented in the THERMOCALC software. This methodology allowed, under adequate hypotheses, to estimate the changes occurred in the chemical composition of the matrix that, in turn, resulted in changes in the M_s temperature. The drops found in the M_s temperature were attributed to the dissolution of the $M_{23}C_6$ carbides (between 0 and 1 minute of austenite holding time) and the dissolution of the MX(V) precipitates (between 3 and 4 minutes of austenite holding time).

A detailed characterization of second phases was carried out for each holding time by transmission electron microscopy (TEM). A study of $M_{23}C_6$ and MX's distribution of sizes and chemical composition was carried out for all austenitizing times. It was possible to determine that in the as-received condition there are no secondary MX(Nb) precipitates, that the $M_{23}C_6$ carbides disappear within the first minute of austenitization and that the MX(V) precipitated phase disappears before 4 minutes of austenite holding.

The MX(V) phase was not found for prolonged treatments although the equilibrium condition determined for the system at 1050 °C on the basis of calculations with THERMOCALC includes the presence of it. Using the mentioned software it was determined that the second phases present are very sensitive to the concentration of nitrogen and a variation of the concentration of nitrogen can promote the presence of the phases that were observed experimentally.

Finally the occurrence of abnormal or heterogeneous grain growth in this alloy was studied, but no such phenomenon was observed for any of the tested austenite holding times.

Keywords: P91 steel, thermal treatments, microstructural characterization, second phases, modelling

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

- Signorelli G. F., Luppo M. I., Danón C. A., “*Estudio de la evolución microestructural durante el inicio del austenizado de un acero ASTM A335 P91*”, trabajo presentado en el Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales 16° SAM – CONAMET, 22 - 25 noviembre 2016, Córdoba, aprobado para publicación en la Revista *Matéria*.
- Signorelli G. F., Luppo M. I., Danón C. A., “*Estudio del proceso de austenizado en un acero ASTM A335 P91 a tiempos mayores*”, trabajo publicado en las jornadas JIM 2017.
- Signorelli G. F., Luppo M. I., Danón C. A., “*Study of the Austenitization Process in a P91 Steel*”, trabajo presentado en la International Conference on Fast Reactors and Related Fuel Cycles: Next Generation Nuclear Systems for Sustainable Development (FR17), Ekaterimburgo, Rusia, 26-29 junio de 2017

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

- “Estudios de comportamiento en procesos de fabricación y servicio de aleaciones estructurales con aplicaciones en plantas térmicas y reactores nucleares avanzados

de fisión”, Proyecto de Investigación Científica y Tecnológica 2170-2014 de la ANPCyT-MINCYT.

Lugar de realización del Proyecto: CAC/CNEA

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

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

Monto del Proyecto: \$ 472.500 (3 años)

Fecha de Inicio: 22/12/2015

Fecha de Finalización: 22/12/2018

ÍNDICE

Resumen	3
Abstract.....	4
1. Introducción	11
2. Revisión Bibliográfica.....	13
2.1. Metalurgia física de los aceros para plantas de potencia	13
2.1.1. Sistema Fe-Cr-C	13
2.2. Composición del acero P91	14
2.3. Tratamientos térmicos en aceros.....	16
2.3.1. Transformaciones al campo austenítico, consideraciones generales.....	16
2.3.2. Transformación a la austenita en calentamiento continuo.....	16
2.4. Tratamiento térmico comercial de los aceros 9-12% cromo	17
2.4.1. Transformación martensítica durante el enfriamiento.....	18
2.5. Precipitación de partículas de segundas fases durante el tratamiento térmico de los aceros ferríticos 9-12%Cr	22
2.5.1. M_3C	23
2.5.2. M_2X	24
2.5.3. $M_{23}C_6$	24
2.5.4. MX	24
2.6. Crecimiento de grano austenítico.	27
3. Procedimiento experimental y cálculo termodinámico	29
3.1. Materiales y preparación de las muestras	29
3.2. Ensayos de dilatometría	30
3.2.1. Equipo utilizado.....	31
3.2.2. Ensayos realizados.....	34
3.3. Determinación experimental de la temperatura de inicio de la transformación martensítica (M_s) a partir de las curvas dilatométricas	35
3.3.1. Método gráfico de la recta	36
3.3.2. Método del desplazamiento.....	37

3.4.	Estimación de la temperatura M_s a través de cálculos termodinámicos y modelos empíricos.....	40
3.4.1.	Estimación de la temperatura M_s por medio de fórmulas empíricas.....	40
3.4.2.	Estimación de la temperatura M_s por medio de un modelo predictivo	41
3.4.3.	Cálculos termodinámicos: predicción de la composición de la matriz austenítica a alta temperatura	41
3.4.3.1.	Modelo CALPHAD	42
3.5.	Microscopía óptica y electrónica	42
3.5.1.	Preparación de muestras	42
3.6.	Microscopio electrónico de transmisión (TEM):.....	43
3.6.1.	Breve descripción de un microscopio de transmisión y su principio de funcionamiento.....	43
3.6.2.	Caracterización de muestras mediante TEM.....	47
3.6.3.	Preparación de réplicas de carbono	47
3.7.	Identificación de los precipitados	49
3.8.	Distribución de tamaño de precipitados.....	49
3.8.2.	Histogramas y estimación de densidad por funciones núcleo	49
3.8.3.	Estimadores a través de funciones núcleo [69]	51
3.9.	Crecimiento anormal de grano.....	53
4.	Resultados	54
4.6.	Análisis de las curvas dilatométricas: variaciones debido a diferencias en los tiempos de austenizado.	54
4.7.	Caracterización de los precipitados de segunda fase mediante microscopía electrónica.....	57
4.7.2.	Condición de suministro (MCs)	58
4.7.3.	Muestras austenizadas	61
4.7.4.	Variación de la composición de las partículas tipo MX a lo largo del proceso de austenizado	70
4.8.	Variación de la composición de las partículas tipo $M_{23}C_6$ a lo largo del proceso de austenizado.....	79
4.9.	Análisis del tamaño de precipitados	79

4.10.	Estimación de la temperatura m_s con el auxilio de cálculos termodinámicos y modelos empíricos: comparación con observaciones experimentales.....	84
4.10.2.	Procedimiento de cálculo termodinámico: utilización de la composición nominal del acero P91	84
4.10.3.	Estimación de fases en equilibrio	84
4.10.5.	Resultados obtenidos: utilización de la composición nominal del acero P91	88
4.10.5.1.	Influencia de la disolución de carburos $M_{23}C_6$ sobre la temperatura M_s	88
4.10.5.2.	Influencia de los carbonitruros MX sobre la temperatura M_s	89
4.10.6.	Procedimiento de cálculo termodinámico: variaciones en la composición nominal del acero P91	90
4.10.7.	Resultados obtenidos: variaciones en la composición nominal del acero P91	90
4.11.	Crecimiento anormal de grano	93
4.12.	Discusión de resultados	93
4.12.2.	Consideraciones metodológicas.....	93
4.12.3.	Precipitación de cementita durante el enfriamiento.....	94
4.12.4.	Análisis conjunto de la variación de M_s y el tamaño promedio de partícula	94
4.12.4.1.	Tiempos de austenizado de hasta 5 minutos	94
4.12.4.2.	Tiempos de austenizado entre 10 y 40 minutos	98
4.12.5.	Rol del tenor de nitrógeno en la identidad y fracción en volumen de las fases precipitadas de tipo MX.....	100
4.12.6.	Discusión sobre el crecimiento de grano austenítico en el acero ASTM A335 P91	101
5.	Conclusiones	103
6.	Trabajo a futuro.....	104
7.	Bibliografía.....	105
8.	Anexo I.....	111
8.1.	Interpretación de un mapa de significancia	111
8.2.	Diagramas de SiZer para cada tiempo de austenizado.....	113
8.2.1.	Condición de suministro:.....	113

8.2.2.	M0.....	113
8.2.3.	M1.....	114
8.2.4.	M2.....	114
8.2.5.	M3.....	115
8.2.6.	M4.....	115
8.2.7.	M5.....	116
8.2.8.	M10.....	116
8.2.9.	M20.....	117
8.2.10.	M30.....	117
8.2.11.	M40.....	118

1. INTRODUCCIÓN

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

Los aceros ferrítico-martensíticos 9 %Cr-1 %Mo han sido largamente empleados en la fabricación de componentes de centrales térmicas, calderas, intercambiadores de calor, cañerías y tuberías, etc., debido a que poseen una excelente combinación de propiedades como tenacidad y resistencia al creep y a la oxidación a alta temperatura. 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”.

Entre los aceros más estudiados dentro de esta familia de materiales cabe destacar los grados P91 (norma ASTM A213 para cañerías y cabezales) y T91 (norma ASTM A213 para tubos de sobrecalentadores). Estos grados contienen 9 %Cr, 1 %Mo y cantidades menores de Nb, V y N.

Uno de los ítems críticos para evaluar la aplicabilidad industrial de los aceros aleados es la estabilidad de la microestructura en condiciones de servicio. En particular, el estudio de la estabilidad de las fases precipitadas es uno de los temas que ha merecido mayor atención en la evaluación de las relaciones microestructura-propiedades de los aceros 9 %Cr. Asimismo, el control del tamaño de grano austenítico es de importancia capital en procesos de fabricación.

En el caso del acero P91 templado y revenido, la matriz martensítica presenta una alta densidad de dislocaciones, carburos del tipo $M_{23}C_6$ ($M = Cr, Fe$) y precipitados muy finos denominados MX ($M = Nb, V; X = C, N$) [1]. Durante los tratamientos térmicos y termomecánicos los precipitados presentes en la matriz anclan tanto a los bordes de grano austeníticos (en etapas de procesamiento a alta temperatura) como a las dislocaciones o interfases diversas (en etapas de revenido) inhibiendo su movimiento. La fuerza de anclaje está gobernada por el tamaño, la distribución de tamaños y la fracción en volumen de las segundas fases precipitadas en la austenita, parámetros que dependen a su vez de la estabilidad termodinámica de dichas fases. Cuando a una determinada temperatura la fuerza de anclaje es superada por la fuerza impulsora para el crecimiento de grano, comienza a aparecer el crecimiento anormal de algunos de ellos produciendo una microestructura de

granos heterogénea en cuanto a tamaño, la cual degrada las propiedades mecánicas del material [2] [3].

Los estudios realizados en estos y otros aceros han permitido establecer que existe una dependencia compleja de la distribución de tamaño de grano austenítico con respecto a las condiciones de austenización (temperatura de austenización, tiempo de tratamiento y velocidad de calentamiento) y al estado metalúrgico inicial del material. Así, variando alguno de estos parámetros pueden obtenerse -sin modificar los demás- microestructuras o bien homogéneas o bien marcadamente heterogéneas en cuanto al tamaño de grano austenítico.

En trabajos previos del grupo [4] [5] se estudió el crecimiento de grano austenítico durante el austenizado a 1050 °C de un acero grado T91, como función de la velocidad de calentamiento y del estado metalúrgico inicial. Los resultados obtenidos llevaron a concluir que el crecimiento heterogéneo de grano comienza entre los 20 y 30 minutos de iniciado el mantenimiento en austenita, que al inicio de dicho mantenimiento están presentes todas las partículas de segunda fase del material que existían en la condición de suministro y que en los primeros 5 minutos de mantenimiento se produce la disolución de los carburos del tipo $M_{23}C_6$ y un cambio en la identidad química de los precipitados MX. Teniendo en cuenta estos antecedentes y conociendo la importancia de las segundas fases en el crecimiento anormal de grano, en el presente trabajo se decidió investigar la evolución de dichos precipitados durante los primeros minutos del mantenimiento en austenita a 1050 °C de un acero grado P91, luego de un calentamiento lineal a velocidad controlada llevado a cabo en un dilatómetro de alta velocidad y alta resolución, para posteriormente extender dicho estudio a tiempos mayores de mantenimiento. Además se buscó confirmar o descartar, en las condiciones ya estudiadas para el acero grado T91 mencionado anteriormente, la posible ocurrencia del fenómeno de crecimiento anormal de grano.

Las segundas fases precipitadas se estudiaron mediante técnicas de microscopía electrónica y se realizó un análisis detallado de la evolución del tamaño y distribución de tamaño de partícula en función del tiempo de austenizado. Además, determinando la temperatura de inicio de la transformación martensítica M_s y estudiando su variación como una función del tiempo de mantenimiento en austenita, se buscó información indirecta acerca del comportamiento de los aleantes presentes en la matriz. Por último, se realizaron cálculos termodinámicos mediante el software THERMOCALC con el objeto de predecir las fracciones y composiciones de las fases presentes a las temperaturas de trabajo significativas para el diseño experimental planteado en la presente Tesis, cuando se consideran condiciones de equilibrio. Los resultados de dichos cálculos pudieron utilizarse, en determinados casos y bajo hipótesis adecuadas, para alimentar fórmulas empíricas de predicción de la temperatura M_s . Los valores encontrados de este modo fueron comparados con los obtenidos experimentalmente.

2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

2.1. METALURGIA FÍSICA DE LOS ACEROS PARA PLANTAS DE POTENCIA

2.1.1. SISTEMA FE-CR-C

En el hierro puro, las transformaciones $\alpha \rightarrow \gamma$ (ferrita bcc a austenita fcc, a 912 °C, llamada temperatura A_3) y $\gamma \rightarrow \delta$ (austenita a ferrita delta bcc a 1394 °C, llamada temperatura A_4) ocurren a temperatura constante. Sin embargo, si un elemento entra en solución sólida en el hierro, estas transformaciones ocurren en un rango de temperatura. Esto es lo que sucede con el agregado de carbono y cromo a la matriz. El cromo hace descender la temperatura A_4 y aumenta la temperatura A_3 restringiendo el campo austenítico y formando lo que se denomina lazo γ para el caso de los aceros 9Cr como se observa en la Figura 2-1.

Aleaciones binarias Fe-Cr con contenido de Cr mayor a 13,4 % en peso son ferríticas (δ o α) en un amplio rango de temperatura. Existe un rango angosto de composiciones y temperaturas donde pueden coexistir la ferrita y la austenita ($\alpha + \gamma$). Cuando se agrega carbono en el sistema, este se ubica en sitios intersticiales de las distintas estructuras alotrópicas del hierro formando soluciones sólidas intersticiales en la medida en que la estructura del hierro lo admite. Esto amplía el campo bifásico $\alpha + \gamma$, y extiende el campo de γ a contenidos más altos de Cr, como se observa en la Figura 2-2. Entre las fases presentes en el sistema Fe-Cr-C se encuentra un número de diferentes carburos de base Cr, algunos de los cuales tienen una alta solubilidad de hierro [6].

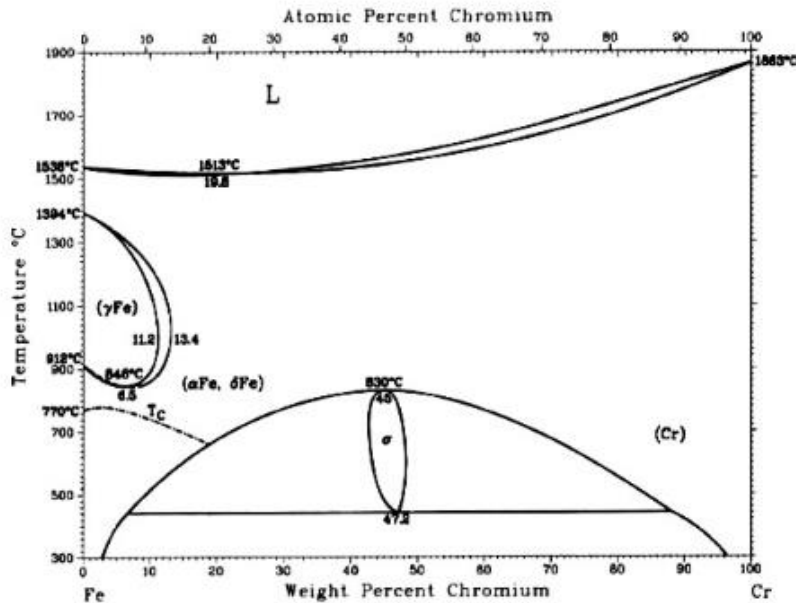


Figura 2-1: Diagrama de fases Fe-Cr [7].

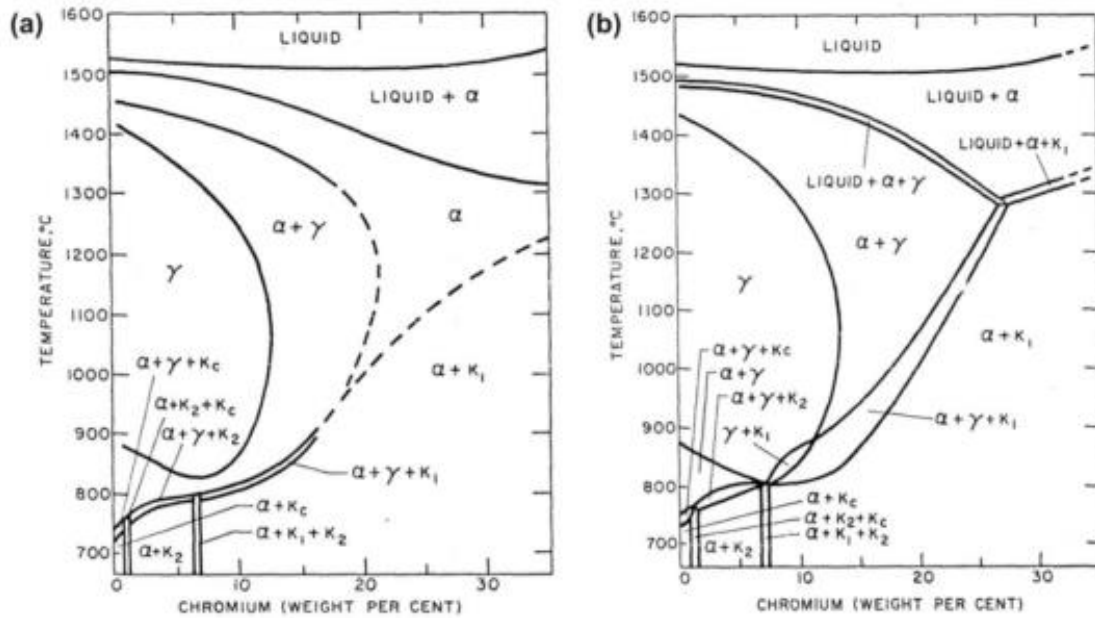


Figura 2-2: Secciones de composición constante a 0,05% C (a) y a 0,1% C (b) del diagrama de fases Fe-Cr-C. $K_c=Fe_3C$; $K_1=(FeCr)_{23}C_6$; $K_2=(Fe,Cr)_7C_3$ [8].

Si se adicionan más aleantes al sistema, el diagrama de fases sufrirá modificaciones complejas en las que aparecerán nuevas fases y se modificarán los rangos de estabilidad de estas últimas. Las aleaciones utilizadas en la industria no siempre responden a un diagrama de fases como los mencionados, pues muchas veces se utilizan fases metaestables, dados los tiempos extremadamente prolongados necesarios para su descomposición. A pesar de no ser estrictamente representativos de las aleaciones utilizadas en la industria y además representar únicamente al sistema en equilibrio, los diagramas Fe-C y Fe-C-X son muy útiles para realizar una primera y general estimación de la microestructura resultante luego de un tratamiento térmico. No obstante, es muy importante conocer el efecto de los aleantes sobre el material [6].

2.2.COMPOSICIÓN DEL ACERO P91

Teniendo en cuenta el efecto que causan sobre las propiedades del acero P91, los elementos que lo componen se pueden clasificar en los siguientes grupos: 1) Cr, 2) Mo, 3) V y Nb, 4) C y N, 5) Si y Mn, 6) Ni, Cu y Co.

- 1) El Cr es el aleante base para los aceros resistentes a la alta temperatura y un alto contenido de cromo mejora la resistencia a la oxidación y a la corrosión. Este

elemento reacciona con el C para formar carburos; los carburos ricos en Cr normalmente encontrados en el acero P91 son el $M_{23}C_6$ y el M_2X [9].

- 2) El Mo es un elemento estabilizador de la ferrita, por lo que dependiendo de otros estabilizadores de la ferrita y de la austenita presentes en el acero, la cantidad debe ser limitada para evitar la formación de ferrita δ (por ejemplo, Cr, V, Si, Nb estabilizadores de ferrita, y C, N, Ni, Co y Cu estabilizadores de austenita). En el material con tratamiento de revenido, el Mo se encuentra en solución sólida y en los carburos $M_{23}C_6$ y M_2X . Además de formar carburos también es un fuerte endurecedor por solución sólida del acero. Sin embargo hay que tener en cuenta que si la cantidad de Mo en el material supera el 1% se ha demostrado que a 600 – 650 °C precipitan fases de Laves, las cuales remueven al Mo de la solución sólida reduciendo su propiedad endurecedora [9] [10].
- 3) El V y el Nb se combinan con C y/o N para formar carburos, nitruros y carbonitruros que precipitan en forma fina en la matriz ferrítica, por lo que exhiben un efecto muy marcado de endurecimiento por precipitación. Estos precipitados anclan las dislocaciones en el material, motivo por el cual son considerados beneficiosos para las propiedades al creep. En particular en el caso del niobio y el vanadio, el agregado de una cantidad mínima (entre el 0,2 y 0,05%) de cada uno es suficiente para producir cambios notables. El efecto sinérgico que se observa al agregar ambos aleantes, sugiere la formación de precipitados compuestos por ambos aleantes asociados [9] [11].
- 4) En el caso del carbono y nitrógeno, ambos son fuertes estabilizadores de austenita por lo cual son útiles para evitar la formación de ferrita delta. Además su contenido se relaciona directamente con la nucleación y crecimiento de los carburos y nitruros de Cr y demás aleantes. En el caso del carbono, una adición superior al 0,1% suele causar que disminuya la resistencia al creep [12]. El nitrógeno por el otro lado, es un elemento esencial para aumentar la resistencia al creep debido a su alta influencia en la precipitación de segundas fases. Las adiciones de nitrógeno no suelen superar el 0,05%, pero se supone que el contenido ideal está relacionado con los aleantes presentes en cada acero [13].
- 5) La reducción del porcentaje de silicio y manganeso en el acero ayuda a mejorar la resistencia al creep. Además, el silicio promueve la formación de fases de Laves lo cual disminuye la tenacidad. El manganeso, si bien aumenta la tenacidad, desestabiliza la estructura ferrítica a altas temperaturas al bajar el valor de A_1 de la misma forma que el níquel, y se agrega para evitar la aparición de ferrita delta durante el austenizado [9] [13] [14].
- 6) En cuanto al níquel, cobalto y cobre, son los tres elementos gamágenos. Si son agregados en el acero como elementos aleantes, inhiben la formación de ferrita delta, y hacen descender la temperatura A_1 . Esto permite temple de alta temperatura que favorecen en gran medida la microestructura del acero [13]. En el caso del cobre no es tan claro su efecto puesto que tiene baja solubilidad en ferrita.

Puede permanecer en solución sólida durante los tratamientos de normalizado y templado, pero precipitará durante los revenidos. Un estudio reciente en aceros tipo P122 concluyó que la precipitación de Cu contribuye a la producción de “una distribución más fina de fases de Laves que crecen más rápidamente”, lo que debería aumentar la resistencia al creep [9].

2.3. TRATAMIENTOS TÉRMICOS EN ACEROS

2.3.1. TRANSFORMACIONES AL CAMPO AUSTENÍTICO, CONSIDERACIONES GENERALES

La formación de la austenita es una etapa importante en la mayoría de los tratamientos térmicos aplicados a los aceros. Conforme el acero es calentado, se inicia la transformación a la austenita; ésta se completa sólo cuando el acero ha superado la temperatura crítica. Sin embargo, la homogenización de la austenita, que incluye la disolución de precipitados, sólo se consigue con un tiempo de permanencia en el campo austenítico.

El mecanismo de transformación a la austenita que ocurre durante el calentamiento difiere en varias maneras del mecanismo de transformación durante el enfriamiento. Para transformaciones en enfriamiento, la cinética de transformación sigue el comportamiento clásico de la curva C, en la que la velocidad pasa por un máximo en función del subenfriamiento debajo de la temperatura de transformación de equilibrio. Esto se debe a la existencia de dos efectos opuestos: el coeficiente de difusión decrece conforme la temperatura disminuye, pero la fuerza impulsora para la transformación se incrementa [6].

2.3.2. TRANSFORMACIÓN A LA AUSTENITA EN CALENTAMIENTO CONTINUO

Se han señalado dos probables efectos de los elementos sustitucionales sobre la transformación a la austenita:

- a) Un soluto puede alterar la estabilidad termodinámica relativa de la fase inicial y la fase producto. Por ejemplo, solutos como el Cr estabilizan la ferrita, por lo que cabría esperar un incremento en la temperatura de austenización; el caso contrario sucedería con un soluto como el Ni, que estabiliza la austenita, donde lo esperable sería una disminución de la temperatura de austenización.
- b) Es probable que el soluto tenga diferente solubilidad en la fase inicial y en la fase producto. El mecanismo de transformación a la austenita es controlado por difusión, por lo que se esperaría que la solubilidad del elemento sustitucional en la austenita afecte la velocidad de transformación [6].

2.4. TRATAMIENTO TÉRMICO COMERCIAL DE LOS ACEROS 9-12% CROMO

El tratamiento térmico comercial que se aplica al acero P91 para plantas de potencia involucra un normalizado (1050 - 1060 °C) seguido de un revenido (760 – 780 °C). El normalizado consiste en un calentamiento hasta la temperatura de austenización (usualmente no menos de 50 °C por encima de A_{c3}), un mantenimiento adecuado para asegurar una austenita homogénea y finalmente un enfriamiento en aire calmo.

En el caso del acero P91 con el normalizado se busca disolver la mayoría de los precipitados presentes y homogeneizar la matriz, manteniendo un tamaño de grano fino y sin formar ferrita δ . Durante el enfriamiento la estructura de límites de grano de la austenita se conserva; los granos de austenita no presentan ninguna relación de orientación entre ellos, por lo que los listones de martensita que se forman se detienen al llegar a estos límites [9] [15]. La martensita de bajo carbono formada está compuesta por listones cuyo plano de hábito específico es próximo al $\{111\}_\gamma$ [16] [17].

El acero P91 posee una gran cantidad de aleantes en solución sólida. Los listones martensíticos formados poseen una alta densidad de dislocaciones y una gran cantidad de carburos M_3C (M= Fe, Cr) y en menor cantidad carbonitruros de Nb (primarios) que no fueron disueltos durante el austenizado [18] [19] (los mismos se analizarán en detalle en la sección 2.5). La alta densidad de dislocaciones producto de la transformación por corte de la martensita le confiere al acero normalizado una dureza relativamente alta, que disminuye con el posterior revenido.

En el proceso de revenido el material se calienta a una temperatura menor que A_{c1} (normalmente entre 700 y 800°C), durante el tiempo necesario para que se produzcan cambios estructurales. Entre estos cambios se encuentra una disminución de la densidad de dislocaciones, así como un reordenamiento de las mismas que conduce a la transformación de los listones en subgranos elongados con un ancho promedio de 0,25 a 0,5 μm [20] [21]. La densidad de dislocaciones presentes en los listones aún continúa siendo alta, se ha informado en alrededor de 10^{13} - 10^{14} dislocaciones por metro cuadrado, dependiendo de las condiciones del tratamiento. En la Figura 2-3 se puede observar la microestructura de un acero tipo 12Cr1MoWV con un tratamiento de normalizado (a), y con otro de normalizado y revenido (b) [9]. La alta densidad de dislocaciones (incluso después del revenido) es uno de los factores más importantes para la resistencia al creep. Debe recalcar que las segundas fases precipitadas cumplen un papel muy importante en la retención de las dislocaciones en la matriz. Por este motivo todas las condiciones que las afecten (como la temperatura y tiempo de austenizado y revenido) pueden modificar la densidad de dislocaciones.

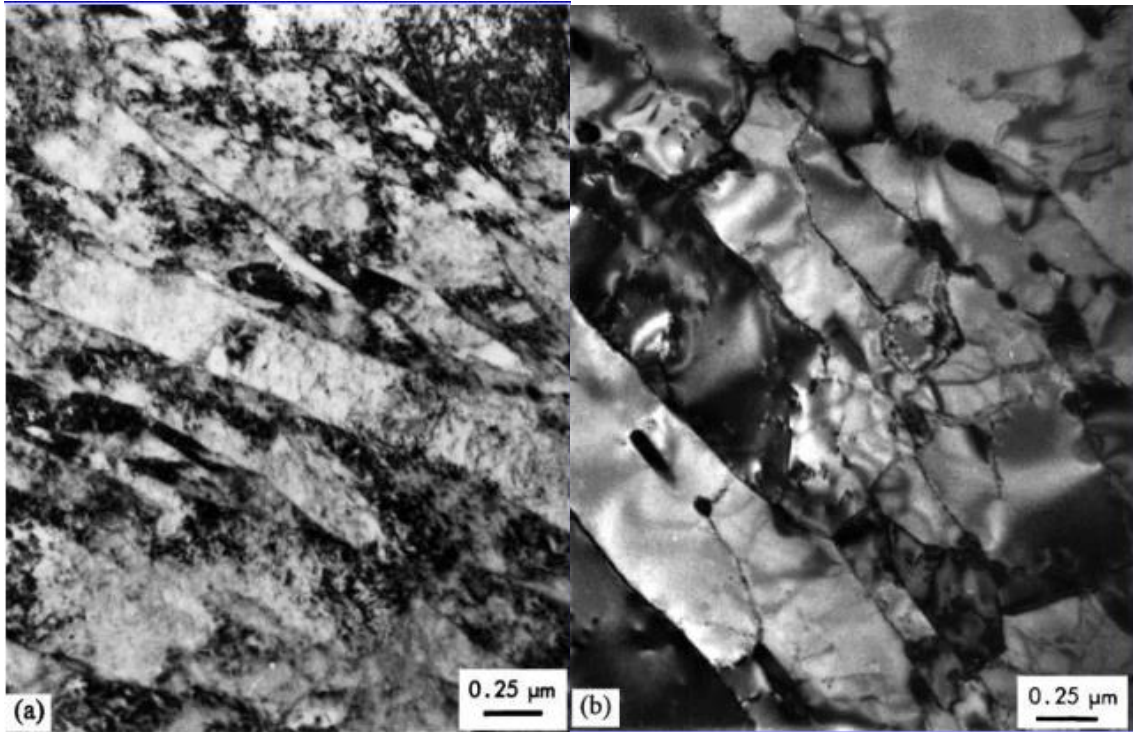


Figura 2-3 Micrografías TEM del acero 12Cr1MoWV en (a) condición normalizado y (b) condición normalizado y revenido [9].

Otro cambio que se produce durante el revenido es la eliminación gradual de la sobresaturación en aleantes en la matriz, en especial carbono. Esto último produce la precipitación de partículas de segundas fases de tipo carburos o carbonitruros. Estas fases se forman con los elementos de aleación Cr, Mo, V, Nb y Ti y eventuales contenidos de Fe [9] [15] [22].

2.4.1. TRANSFORMACIÓN MARTENSÍTICA DURANTE EL ENFRIAMIENTO

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

La transformación martensítica ocurre sin difusión, lo cual lleva a que la martensita tenga la misma composición que la austenita. Los átomos de carbono no se reparten entre la cementita y la ferrita, sino que quedan atrapados en los sitios octaédricos de la estructura bcc, dando como resultado una deformación de la red y la aparición de una nueva fase. La solubilidad del carbono en la estructura bcc es superada cuando se forma la martensita; de aquí que esta asuma una estructura tetragonal centrada en el cuerpo (bct). El factor de tetragonalidad se incrementa al aumentar la concentración de carbono [23].

La martensita es una fase metaestable, presente solamente porque la difusión de carbono fue suprimida. Si la martensita se lleva a temperaturas a las que los átomos de carbono adquieren movilidad, estos últimos difunden desde los sitios octaédricos para formar carburos. Como resultado, se reduce o elimina la tetragonalidad y la martensita es reemplazada por una mezcla de ferrita y cementita, tal como figura en el diagrama de fase Fe-C. La descomposición de la martensita a otras estructuras por calentamiento se conoce como revenido [23].

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

La distorsión en la red de hierro que producen los átomos de carbono dificulta el movimiento de dislocaciones y está considerada como la principal causa de la alta resistencia que presenta esta fase. La martensita es muy dura, pero también presenta una elevada fragilidad. La fragilidad de la martensita se debe a un número de factores que pueden incluir la distorsión de la red causada por los átomos de carbono atrapados en los sitios octaédricos, segregación de impurezas en los bordes de grano austeníticos, formación de carburos durante el templado y tensiones producidas durante el templado [24].

La temperatura a la cual la martensita comienza a formarse para una dada aleación se designa como M_s (“martensite start”). La transformación martensítica en los aceros está influenciada por muchos factores y uno de los más importantes es la composición química del mismo. Todos los aleantes presentes en la matriz (excepto el cobalto) hacen descender el valor de M_s en mayor o menor medida [25]. Dentro de los aleantes presentes en el acero P91 no todos afectan la M_s de la misma forma. Los que ejercen mayor influencia son el carbono y el nitrógeno, seguidos por el cromo. Existen otros aleantes que también poseen una cierta influencia sobre la temperatura M_s , pero es despreciable comparada con el efecto de estos tres. Si bien es cierto que existen otros factores que pueden modificar la temperatura M_s (por ejemplo el tamaño de grano austenítico o la velocidad a la que se realiza el temple), la composición del acero es uno de los factores con mayor peso por lo que será el factor tenido en cuenta en este trabajo.

Existen ecuaciones empíricas que relacionan M_s con la composición de la aleación. La más conocida es la expresión de Andrews [25]:

$$M_s(^{\circ}\text{C}) = 539 - 423(\% \text{C}) - 30.4(\% \text{Mn}) - 17.7(\% \text{Ni}) - 12.1(\% \text{Cr}) - 7.5(\% \text{Mo}) \quad (\text{i})$$

Actualmente existen otras ecuaciones que toman en cuenta aleantes (como por ejemplo el efecto del nitrógeno) que la fórmula de Andrews no refleja [26]. Algunas de las fórmulas encontradas en la literatura se presentan en la Tabla 2-1.

Tabla 2-1: Ejemplos de fórmulas empíricas para el cálculo de la temperatura de inicio de la transformación martensítica.

Ecuación	Ref.
$M_s(^{\circ}C) = 502 - 810(\%C) - 1230(\%N) - 13(\%Mn) - 30(\%Ni) - 12(\%Cr) - 54(\%Cu)$	[26] (ii)
$M_s(^{\circ}C) = 531.0 - 391.2(\%C) - 43.3(\%Mn) - 21.8(\%Ni) - 16.2(\%Cr)$	[27]
$M_s(^{\circ}C) = 539.0 - 423.0(\%C) - 30.4(\%Mn) - 12.1(\%Cr) - 17.7(\%Ni) - 7.5(\%Mo) + (10.0(\%Co) - 7.5(\%Si))$	[28]
$M_s(^{\circ}C) = 561.0 - 476.0(\%C) - 33.0(\%Mn) - 17.0(\%Cr) - 17.0(\%Ni) - 21.0(\%Mo) + (10.0(\%Co) - 7.5(\%Si))$	[24]
$M_s(^{\circ}C) = 561.0 - 476.0(\%C) - 33.0(\%Mn) - 17.0(\%Cr) - 17.0(\%Ni) - 21.0(\%Mo)$	[29]
$M_s(^{\circ}C) = 560.5 - (407.3(\%C) + 7.3(\%Si) + 37.8(\%Mn) + 20.5(\%Cu) + 19.5(\%Ni) + 19.8(\%Cr) + 4.5(\%Mo))$	[27]
$M_s(^{\circ}C) = 521.0 - 353.0(\%C) - 22.0(\%Si) - 24.3(\%Mn) - 7.7(\%Cu) - 17.3(\%Ni) - 17.7(\%Cr) - 25.8(\%Mo)$	[28]

Estas fórmulas se basan en mediciones de la temperatura M_s para un gran número de aceros. La M_s refleja la magnitud de la fuerza impulsora termodinámica requerida para iniciar la transformación de corte de austenita a martensita. De las fórmulas presentadas en la Tabla 2.1 solo la primera (marcada como (ii)) toma en cuenta el contenido de nitrógeno de la aleación y será la utilizada en este trabajo.

La temperatura de finalización de la martensita (M_f) es la temperatura a la cual se completa la transformación martensítica en una dada aleación. Dado que es difícil detectar experimentalmente las pequeñas cantidades de austenita que pueden quedar sin transformar, las curvas que dan la temperatura M_f como una función de la temperatura y tiempo en un proceso de enfriamiento son aproximadas.

En los aceros al carbono aparecen dos morfologías de martensita: listones y placas lenticulares. La martensita en forma de listones suele darse para contenidos de carbono inferiores al 0,6% mientras que la martensita de placas lenticulares se presenta para contenidos mayores al 1%. En la zona intermedia se forma una martensita mixta, con características de ambos tipos. Los límites de las regiones están basados en

caracterizaciones realizadas en aleaciones de Fe-C y pueden ser corridos de esas posiciones en el caso de aceros aleados. El nombre de las dos morfologías se origina en la forma tridimensional de las unidades de martensita [23].

Como el acero utilizado para el presente trabajo tiene un bajo contenido de carbono, a continuación se presentarán las principales características de la martensita en listones. Una de ellas es la tendencia de grupos de listones a alinearse paralelos unos a otros en grandes áreas del grano austenítico madre. Estas regiones de alineación de listones paralelos reciben el nombre de paquetes. El ancho promedio de los listones es 0,25 μm , aunque existen listones con espesores de hasta casi 2 μm , lo que los hace visibles en un microscopio óptico [23].

En las martensitas de bajo carbono aparecen bordes de bajo ángulo y bordes de alto ángulo. Los primeros son los límites entre los listones dentro de un mismo paquete, en cambio los segundos son los límites entre los distintos paquetes [23].

La subestructura de la martensita en listones consiste en una alta densidad de dislocaciones arregladas en celdas y estimada, por métodos indirectos, en el orden de 10^{11} cm^{-2} , lo cual implica una acomodación plástica considerable durante el crecimiento. La subestructura es similar a la desarrollada en hierro por una fuerte deformación en frío [30]. Una observación microestructural significativa ha sido la detección de un conjunto de dislocaciones paralelas en las interfases, las cuales fueron identificadas como dislocaciones de ajuste que acomodan el desajuste entre la red [31]

Cuando se temple rápidamente un acero con contenido de carbono menor que el 0,2%, la mayor parte del carbono (casi el 90%) se segrega a las dislocaciones y en los límites entre listones de martensita [32]. Por ese motivo no se detecta tetragonalidad en las martensitas de Fe-C con contenidos de carbono menores al 0,2%, pues éste no se ubica en posiciones normales de la red. Este proceso se denomina autorevenido y se produce debido a que el campo de tensiones alrededor de las dislocaciones individuales y de las paredes de celdas en la martensita en listones hace que algunos sitios de la red cerca de estos defectos sean lugares de menor energía para el carbono que las posiciones normales de la red [33]. Las martensitas de bajo carbono probablemente nunca se puedan observar sin autorevenido. El grado de autorevenido dependerá de la composición, el espesor de la muestra y del procedimiento de templado, y esto condicionará la microestructura y las propiedades de la martensita de bajo carbono. En el autorevenido de martensitas de bajo carbono no solo se produce la distribución y agrupamiento de átomos de carbono mencionado anteriormente, sino que también aparecen zonas con partículas de aspecto alargado; dichas partículas se han denominado “cementita bidimensional” [34].

2.5. PRECIPITACIÓN DE PARTÍCULAS DE SEGUNDAS FASES DURANTE EL TRATAMIENTO TÉRMICO DE LOS ACEROS FERRÍTICOS 9-12% Cr

Además de los cambios estructurales que se producen durante el tratamiento térmico de normalizado y revenido en los aceros ferríticos 9-12% Cr, se produce la precipitación de partículas de segundas fases. La nucleación ocurre mayormente en forma heterogénea, sobre todas aquellas interfases que provean sitios de nucleación favorables o caminos de difusión rápida que faciliten el crecimiento de las partículas (bordes de listón, precipitados preexistentes, antiguos bordes de grano y bordes de subgrano formados durante la recuperación, etc.) [6].

La influencia de los distintos precipitados sobre la microestructura es extremadamente dependiente de las características de los mismos. Es decir, es necesario que las segundas fases presentes tengan una morfología y tamaños adecuados para ser capaces de frenar el movimiento de las dislocaciones, y con esto detener el crecimiento de granos [35].

La precipitación de partículas de segundas fases y el orden en que se produce dependen tanto del tratamiento térmico como de la composición del acero. Algunas partículas son metaestables y su formación no corresponde al estado de más baja energía posible; sin embargo pueden precipitar debido a que nuclean fácilmente. Por lo tanto las partículas de segunda fase pueden disolverse con el tiempo de tratamiento térmico conforme el material se aproxima al equilibrio [12].

En la Figura 2-4 se puede observar un esquema de los precipitados comunes en aceros de diferente composición química (incluyendo los del tipo 9Cr1Mo) luego del revenido y los sitios en los que suelen precipitar [13].

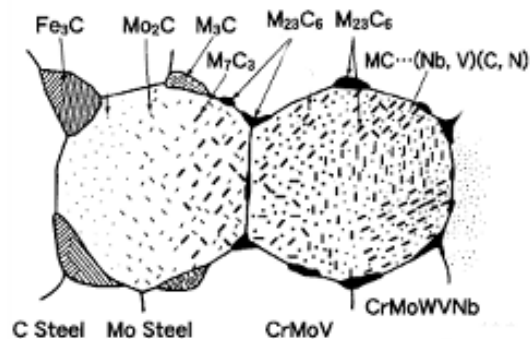


Figura 2-4: Ilustración esquemática de la microestructura de un acero. De izquierda a derecha se observan los precipitados que se forman con la adición de aleantes [13].

En el caso de los aceros 9-12% Cr, se han realizado estudios exhaustivos para identificar y caracterizar las partículas de segundas fases observadas después de los tratamientos térmicos de normalizado y revenido usados habitualmente en fábrica. Normalmente, varios elementos aleantes son solubles en alguna extensión en cada una de estas fases; por lo tanto, los carburos son descriptos con la fórmula general M_xC_y y los carbonitruros como M_xX_y , donde M significa un elemento metálico y X una combinación de carbono y nitrógeno [6].

La Tabla 2-2 resume las características de las fases precipitadas encontradas comúnmente en los aceros 9-12% Cr revenidos.

Tabla 2-2: Precipitados de segundas fases observados en los aceros 9-12%Cr.

Precipitado	Estructura	Observaciones	Referencia
M_3C	Ortorrómica	Precipita durante el normalizado	[36]
MX Primarios	Cúbica FCC	No disuelto durante el austenizado	[37]
MX secundarios	Cúbica FCC	Precipita durante el revenido	[37]
M_2X	Hexagonal	Precipita durante el revenido	[38]
$M_{23}C_6$	Cúbica FCC	Precipita durante el revenido	[39]

A continuación se describen brevemente cada una de las fases comúnmente observadas en aceros para plantas de potencia.

2.5.1. M_3C

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

El M_3C ha sido observado en el acero P91 [36] [40] y en aceros 12% Cr, ambos en condición de normalizado. Debido a la inestabilidad del precipitado M_3C en el rango austenítico, la precipitación ocurre durante el enfriamiento al aire lo cual, considerando el alto valor de M_s (producto del bajo contenido de carbono de estos aceros) se interpreta

como evidencia de un autorevenido. Sin embargo, estos precipitados son inestables durante el revenido y se disuelven para dar lugar a fases más estables como el $M_{23}C_6$ y M_2X [12].

2.5.2. M_2X

La fase M_2X tiene una estructura hexagonal y precipita frecuentemente en forma de agujas o varillas finas tipo Widmanstätten [16]. En los aceros 9-12% Cr, el M_2X se vuelve inestable a altas temperaturas de revenido. Se informó en otros trabajos [38] que en el revenido a 760 °C del acero P91 los precipitados M_2X son desplazados por la formación de $M_{23}C_6$.

Algo similar se observó en aceros 10% Cr-Mo. A temperaturas mayores a 500 °C, el M_2X se disuelve para formar $M_{23}C_6$. No obstante, un incremento en el contenido de N del acero mayor a 0,08 % en peso estabiliza las partículas M_2X , aún a temperaturas de revenido de 750 °C [41].

2.5.3. $M_{23}C_6$

El $M_{23}C_6$ es otro carburo rico en Cr, que puede también contener W, Mo, y V [42]. Este precipitado tiene una estructura cristalina fcc y se forma durante el revenido después del M_2X o M_7C_3 . En los aceros 9-12% Cr constituye una fase de equilibrio hasta alrededor de 860 °C, y precipita principalmente en los límites de grano de austenita previa, en los límites de listones y en los subgranos de ferrita que se forman durante el revenido [36] [43]. A estas partículas se le atribuye la resistencia básica al creep de los aceros de alto Cr debido a que inhiben el crecimiento de los subgranos, especialmente cuando son estabilizados con boro [44]. La estabilidad térmica del $M_{23}C_6$ es relativamente alta.

2.5.4. MX

Los precipitados MX se forman a partir de elementos sustitucionales (Nb, V y Ti) y elementos intersticiales (C y N) y presentan una estructura cúbica fcc del tipo-NaCl [45].

Se ha observado que las partículas de tipo MX precipitan tanto en los límites de los subgranos como dentro de ellos. Estos precipitados son considerados beneficiosos para las propiedades al creep debido a su alta estabilidad térmica y distribución de tamaños muy fina, que permite fijar las dislocaciones libres [36]. Los precipitados MX son normalmente clasificados por su morfología y composición química en tres tipos, siendo los dos primeros los que se forman debido a la presencia de un gap de miscibilidad (que se describe más abajo), y el último tipo una combinación de los dos primeros [46], a saber:

1. $MX(Nb)$ correspondiente a precipitados esféricos ricos en niobio. Estos carbonitruros se presentan en la condición de suministro y se clasifican en dos grupos: primarios y secundarios. Los carbonitruros primarios son muy estables, y es necesario calentar a

temperaturas por sobre las temperaturas normales de austenización para que se disuelvan completamente. Los carbonitruros primarios tienen tamaños mucho mayores que los secundarios, los cuales precipitan durante el revenido.

2. MX(V) refiriéndose a los precipitados ricos en vanadio, cuya morfología es de tipo placa. Estos precipitados son principalmente nitruros y se forman durante el revenido, tomando el nitrógeno que permanece en solución sólida durante el normalizado [43].
3. El último tipo muestra una morfología específica conocida en la literatura como “wing”. Se forma por nucleación y crecimiento secundario de placas de tipo MX(V) sobre un “núcleo” de tipo MX(Nb). La longitud de las alas se considera dependiente del contenido de nitrógeno en el acero y del tiempo de revenido [6] [47]. En la Figura 2-5(a) se muestra una micrografía TEM de un wing en un acero grado 91 [6] en el cual se observa un núcleo de MX(Nb) con dos “alas” de MX(V) creciendo desde el núcleo. La Figura 2-5(b) muestra los diagramas de difracción de electrones correspondientes al núcleo de MX(Nb) y las alas de MX(V). Debido a que ambas fases tienen la misma estructura cristalina con parámetros de red cercanos ($a_{MX(Nb)} = 0,44082$ nm y $a_{MX(V)} = 0,41295$ nm) y una relación de orientación cristalográfica cubo sobre cubo, es decir, $(001)_{MX(V)} // (001)_{MX(Nb)}$ y $[100]_{MX(V)} // [100]_{MX(Nb)}$, los diagramas de difracción son de fácil reconocimiento por presentar puntos dobles levemente separados. Los espectros EDS correspondientes al núcleo y las alas se presentan en la Figura 2-6 y Figura 2-7, respectivamente. Se puede observar que el espectro EDS del precipitado MX(V) presenta la línea K_{α} del V más intensa que la línea L_{α} del Nb y viceversa para el espectro EDS del MX(Nb).

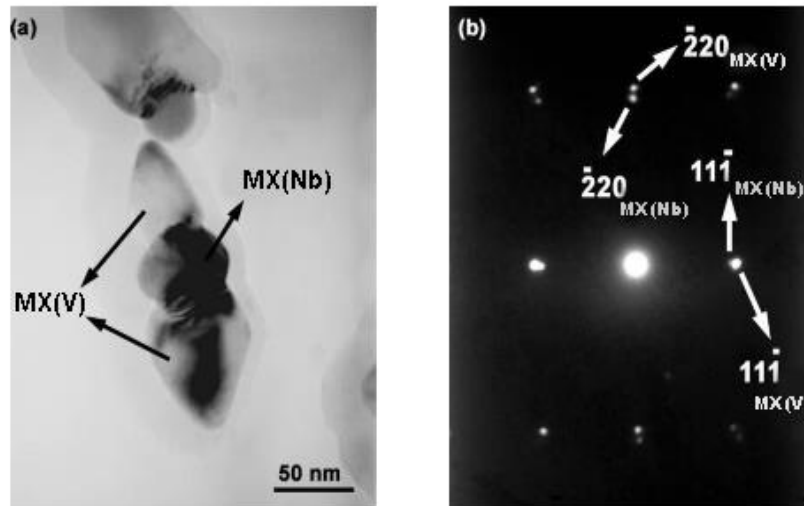


Figura 2-5: Micrografía de un wing en la condición de suministro de un acero P91 (a) imagen de campo claro, (b) diagrama de difracción de electrones donde $z_{MX(V)} = z_{MX(Nb)} = [112]$ [6].

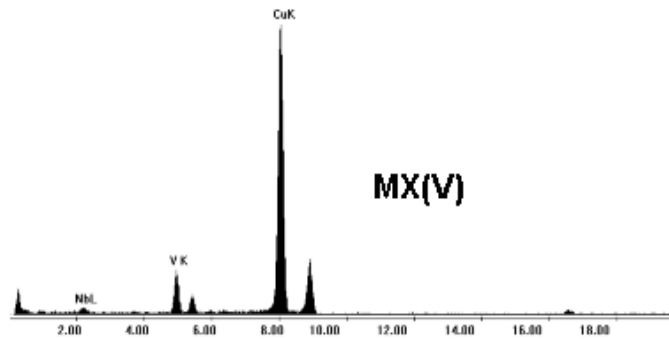


Figura 2-6: Espectro EDS adquirido del ala del “wing” mostrado en la Fig. 2-5(a) [6].

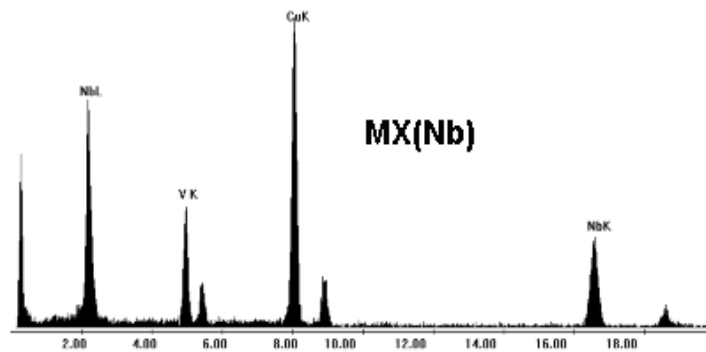


Figura 2-7: Espectro EDS adquirido del núcleo del “wing” mostrado en la Fig. 2-5(a) [6].

En la Figura 2-8 se muestra el diagrama de fases de un sistema cuasi binario obtenido a partir de datos experimentales [36] [46] el cual presenta un gap de miscibilidad con un pico de máxima temperatura entre 1100 y 1150 °C. Por encima de esas temperaturas solo hay una fase MX presente. Para temperaturas menores, la fase MX se separa en dos: una rica en Nb y otra rica en V.

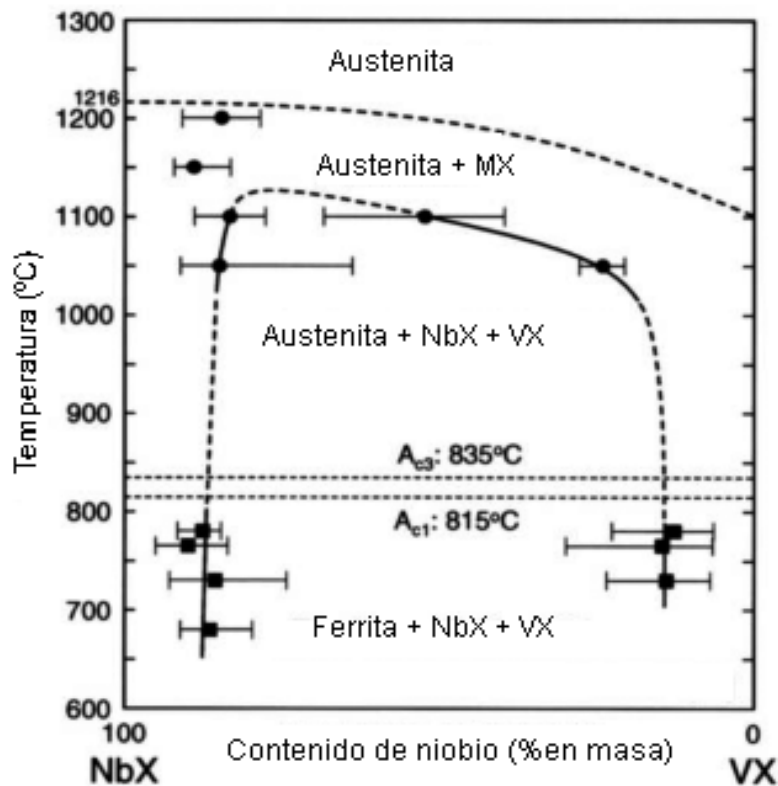


Figura 2-8: Diagrama de fases experimental para el sistema cuasi binario NbX-VX [36].

2.6. CRECIMIENTO DE GRANO AUSTENÍTICO.

El crecimiento de grano es un proceso cuya fuerza impulsora es la disminución de la energía libre del sistema que se produce por la reducción de la superficie de los límites de grano. En este proceso los granos grandes crecen a costa de aquellos más pequeños, y esto puede ocurrir de dos formas diferentes, a saber, por crecimiento normal o por crecimiento anormal de grano [48]. En el crecimiento normal de grano, la distribución de tamaño de grano inicial es relativamente estrecha y evoluciona de manera uniforme. El crecimiento anormal de grano tiene como característica la presencia de una fracción pequeña de granos de gran tamaño que crecen a expensas de los granos más pequeños que los rodean, mientras que el resto conserva un tamaño de grano relativamente uniforme.

Una forma de controlar el tamaño de grano austenítico muy utilizada es el uso de microaleantes como aluminio, niobio, vanadio y titanio que forman precipitados a la temperatura de austenización que anclan los límites de grano de austenita inhibiendo su crecimiento y permitiendo obtener un tamaño de grano pequeño que mejora las propiedades mecánicas del material. Sin embargo, el agregado de microaleantes para disminuir el tamaño de grano puede conducir al crecimiento anormal de una fracción de estos, cuando

las partículas pierden su efectividad de anclaje de los límites de grano debido a engrosamiento o disolución [6] [48]. La heterogeneidad en la distribución de tamaño de grano condiciona las propiedades finales del acero, debido a que los procesos de transformación que ocurren durante el enfriamiento dependen del tamaño de grano austenítico inicial [6].

Otro factor que puede influir sobre el crecimiento anormal de grano es la velocidad de calentamiento de la austenita. Esta influencia ha sido señalada en la literatura referida a aceros al carbono [49], aceros microaleados al Ti y V [50] o Nb [51], y aceros martensíticos 9Cr [52]. Los estudios realizados en cada caso han permitido establecer que existe una dependencia compleja de la distribución de tamaño de grano austenítico con respecto a las condiciones de austenización (temperatura de austenización, tiempo de tratamiento y velocidad de calentamiento) y al estado metalúrgico inicial del material. Así, variando la velocidad de calentamiento, pueden obtenerse para una misma temperatura de austenización y tiempo de tratamiento microestructuras o bien homogéneas o bien marcadamente heterogéneas en cuanto al tamaño de grano austenítico.

3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL Y CÁLCULO TERMODINÁMICO

3.1. MATERIALES Y PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS

El estudio se llevó a cabo en un acero ASTM A335 grado P91 fabricado por la acería italiana Dalmine. La tubería sin costura, de 32 mm de espesor de pared, fue suministrada con un tratamiento térmico de normalizado a 1060 °C por 20 minutos y revenido a 780 °C por 40 minutos. La composición química certificada para este material se muestra en la Tabla 3-1.

Tabla 3-1: Composición química del acero P91 (% en peso)

Elemento	Porcentaje en peso
C	0,11
Mn	0,36
Si	0,26
Cr	8,21
Mo	0,90
N	0,061
V	0,213
Cu	0,15
Sn	0,009
Al	0,011
Nb	0,085
Ni	0,15

Para los ensayos de dilatometría se maquinaron probetas cilíndricas de 10 mm de largo por 4 mm de diámetro, de manera tal de hacer coincidir el eje de cada cilindro con la dirección axial de la tubería.

3.2. ENSAYOS DE DILATOMETRÍA

La dilatometría es una técnica que permite detectar y cuantificar los cambios de volumen que se producen en los materiales debido a la aplicación de ciclos térmicos determinados.

El aumento de la temperatura en un material genera una mayor vibración térmica, lo que a su vez provoca que aumente la distancia promedio entre los átomos y por consiguiente se incremente el parámetro de red. La relación entre el incremento de temperatura y la expansión del material puede ser muy diferente; en el caso de los metales la relación es casi siempre lineal con el incremento de la temperatura y está dada por el coeficiente de dilatación α .

El coeficiente de dilatación es propio del material estudiado y varía tanto con la composición como con las fases presentes en el mismo. Al estudiar dilatación de un material, si existe un cambio de fase se modificará el coeficiente de dilatación y por lo tanto cambiará la pendiente de la curva dilatación (o contracción) vs. temperatura.

En la Figura 3-1 se esquematiza el gráfico que se obtiene al someter una muestra con las condiciones microestructurales iniciales del presente trabajo (normalizada y revenida) a un ciclo térmico de calentamiento y enfriamiento. Durante la etapa de calentamiento (línea punteada) se puede observar un aumento uniforme en el volumen de la muestra – registrado como aumento en la longitud- debido a la dilatación térmica del material. Cuando se alcanza la temperatura en la que la martensita se transforma en austenita, se produce una contracción ya que esta última fase tiene un menor volumen específico. Durante todo el intervalo intercrítico de temperaturas, la contribución en contracción por aumento de la fracción de fase austenita es mayor que la contribución en dilatación por expansión de las dos fases coexistentes. Finalizada la transformación, la dilatación relativa $\Delta l/l$ sigue aumentando linealmente debido a la expansión de la austenita con la temperatura. Observando la curva dilatométrica antes y después de la transformación austenítica, se advierte un cambio en las pendientes debido a los distintos coeficientes de expansión que poseen la austenita y la martensita. Durante el enfriamiento (línea llena) se observa el proceso inverso; la contracción térmica hace que $\Delta l/l$ disminuya linealmente durante la primera etapa (tramo AB) hasta llegar a la temperatura de inicio de transformación –en este caso a la martensita-, cuando se observa un aumento brusco de $\Delta l/l$ (tramo BC). Finalizada la transformación, $\Delta l/l$ sigue disminuyendo debido a la contracción del material con la temperatura (tramo CD), aunque en este caso en particular no se observa exactamente una

relación lineal entre la longitud y la temperatura, sino un comportamiento más cercano a una relación cuadrática.

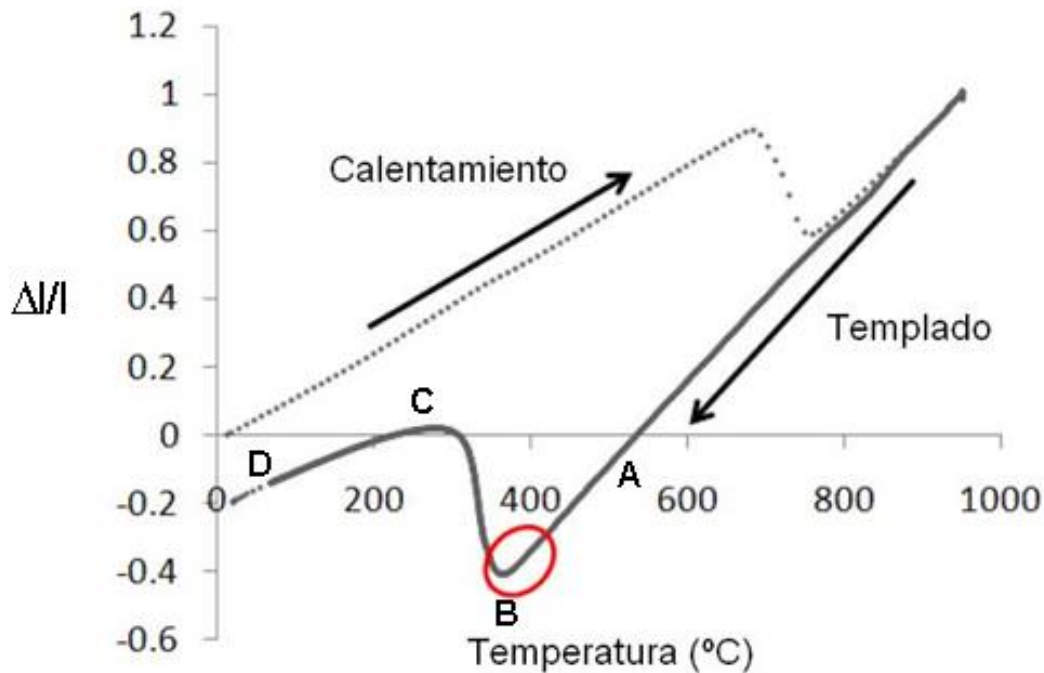


Figura 3-1 Esquema de curva dilatométrica [53]. En rojo está marcada la región que contiene a la temperatura de comienzo de la transformación martensítica M_s .

3.2.1. EQUIPO UTILIZADO

Los ciclos térmicos fueron realizados utilizando un dilatómetro de alta velocidad y alta resolución Bähr modelo DIL 805A, en el laboratorio de Técnicas Dinámicas perteneciente a la División Transformaciones de Fases, Gerencia Materiales, Centro Atómico Constituyentes. El cabezal de medición se encuentra dentro de una cámara estanca, la cual está conectada a dos bombas de vacío: una mecánica para la primera etapa de vacío y una turbomolecular con la que es posible alcanzar valores de presión alrededor de 10^{-6} mbar. El trabajo bajo vacío es importante para evitar la decarburación superficial u oxidación de las muestras cuando se trabaja a altas temperaturas. En la Figura 3-2 se presenta una vista general del dilatómetro y en la Figura 3-3 se presenta el detalle del interior de la cámara de medición.

La muestra puede ser sólida o hueca dependiendo del tratamiento térmico que se quiera aplicar. En el caso de este trabajo se utilizó una muestra sólida. La probeta se coloca dentro de la cámara, en el centro de una bobina de cobre donde es sostenida por dos varillas de transmisión de sílice amorfo. A su vez, estas se vinculan mecánicamente con el núcleo de

un LVDT (transformador diferencial de variación lineal¹) que registra las variaciones de la dimensión axial de la probeta en el transcurso del tratamiento térmico. En el centro de la probeta se sueldan los dos terminales de una termocupla tipo S que permite monitorear la temperatura de la misma y, al mismo tiempo, contar con una señal de control del ensayo. El equipo está controlado por medio de una computadora en la cual se programan los ciclos térmicos correspondientes.



Figura 3-2: Vista general del dilatómetro.

¹ Un transformador diferencial de variación lineal es un dispositivo de sensado de posición que provee un voltaje de salida de corriente alterna proporcional al desplazamiento de un núcleo que pasa a través de sus arrollamientos. Los LVDTs proveen una salida lineal para pequeños desplazamientos mientras que el núcleo permanezca dentro del bobinado primario. La distancia exacta en la cual se encuentra este límite es función de la geometría del LVDT [75].

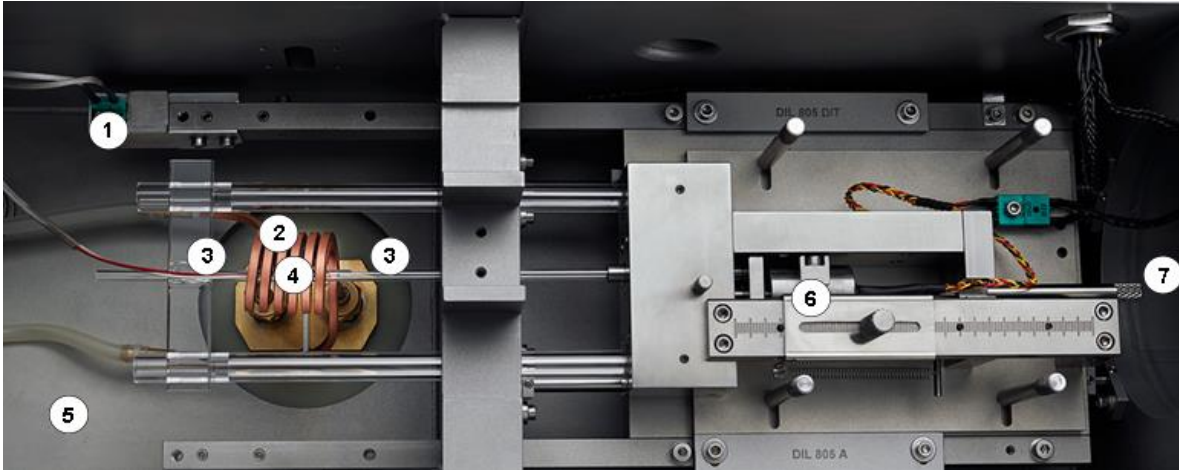


Figura 3-3: Interior de la cámara de ensayo del dilatómetro: 1) termocupla, 2) bobina de cobre, 3) varillas de transmisión, 4) muestra (dentro de la bobina), 5) cámara estanca, 6) LVDT y 7) boca de la bomba de vacío.

El calentamiento de la probeta se realiza por inducción. Se genera un campo magnético variable en el interior de la bobina de cobre haciendo circular corriente alterna de alta frecuencia por ella, lo que induce corrientes parásitas en la probeta, que calientan la misma por efecto Joule. El enfriamiento puede realizarse en vacío por radiación o, si se necesitan velocidades más altas, haciendo circular argón en la cámara sellada directamente sobre la probeta. La bobina genera un calentamiento uniforme por lo que en principio no deben existir gradientes de temperatura en el interior de la probeta.

Utilizando el equipo en este arreglo se consiguen velocidades de enfriamiento superiores a $50\text{ }^{\circ}\text{C/s}$ hasta una temperatura aproximada de $300\text{ }^{\circ}\text{C}$. Para temperaturas menores no es posible mantener esa velocidad de enfriamiento ya que la capacidad de transmisión de calor del medio está directamente relacionada con la diferencia de temperatura entre el medio y la probeta, y además el gas portador (Ar) no posee una capacidad de extracción suficiente como para mantener el régimen lineal de enfriamiento en ese rango. Para lograr mantener velocidades altas de enfriamiento en el intervalo de bajas temperaturas se puede trabajar con probetas huecas y cambiar el argón por helio. En estas condiciones, la velocidad de enfriamiento puede mantenerse hasta temperaturas sub-cero. Sin embargo, dado que para temperaturas menores a $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ya no se produce la precipitación de partículas y la transformación martensítica comienza a temperaturas más altas que la mencionada, se consideró que este inconveniente no afectaba el resultado de las mediciones y se utilizó Ar para enfriar a las muestras.

3.2.2. ENSAYOS REALIZADOS

Las experiencias dilatométricas fueron realizadas en las siguientes condiciones: se calentaron las muestras en vacío de 10^{-6} mbar, a una velocidad de $50\text{ }^{\circ}\text{C/s}$ hasta $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$ y luego de una permanencia a esa temperatura (campo de fase austenítico) se las enfrió en atmósfera de argón a la misma velocidad hasta temperatura ambiente. La diferencia entre las distintas muestras se encuentra en los tiempos de permanencia a alta temperatura que van desde cero hasta 40 minutos. En la primera muestra la temperatura comienza a bajar inmediatamente luego de llegar a los $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$, con lo cual presenta un tiempo de austenizado de “0” minutos y se denomina muestra cero (M0). La segunda permanece un minuto a $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$ y luego comienza el descenso, por lo que se denomina M1. Los tiempos de permanencia tomados fueron de cero a cinco minutos con intervalos de un minuto, y luego 10, 20, 30 y 40 minutos para una segunda parte del estudio. En la Figura 3-4 se muestra un esquema de los ensayos realizados y en la Tabla 3-2 las muestras generadas por estos ensayos.

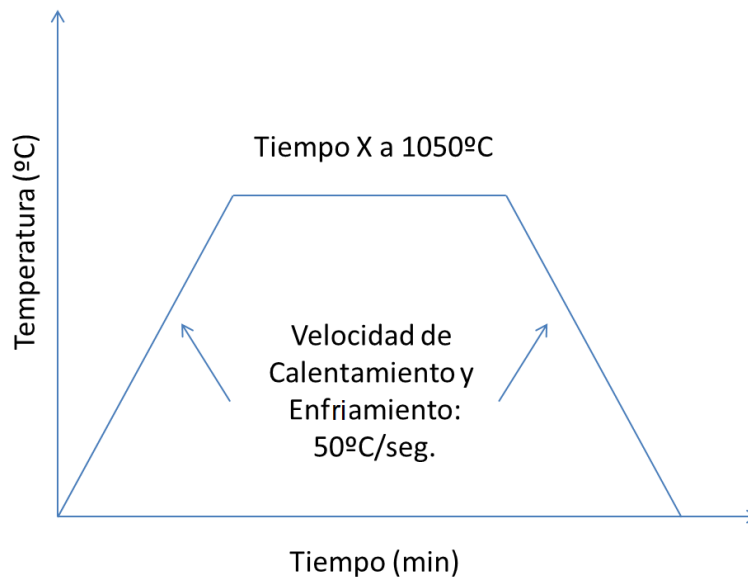


Figura 3-4: Esquema de los ensayos realizados. Los tiempos de austenizado denominados como X corresponden a 0, 1, 2, 3, 4, 5, 10, 20, 30 y 40 minutos.

Tabla 3-2: Denominación de las muestras y tiempo de austenizado de cada una.

Muestra	Tiempo de permanencia a 1050 °C (minutos)
M0	0
M1	1
M2	2
M3	3
M4	4
M5	5
M10	10
M20	20
M30	30
M40	40

3.3.DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DE LA TEMPERATURA DE INICIO DE LA TRANSFORMACIÓN MARTENSÍTICA (M_s) A PARTIR DE LAS CURVAS DILATOMÉTRICAS

Utilizando las curvas dilatométricas obtenidas para distintos tiempos de austenizado es posible determinar la influencia del tiempo de mantenimiento en austenita sobre la temperatura de comienzo de la transformación martensítica para este acero y, en forma indirecta, su influencia sobre la microestructura del mismo una vez finalizado el enfriamiento. Una desviación de $\Delta l/l$ del comportamiento lineal debido a la contracción térmica es un indicio de la ocurrencia de esta transformación.

Para obtener el valor de M_s existen varios criterios sobre cómo detectar el inicio de la transformación martensítica, y el procedimiento a usar depende de las características de los datos.

En este trabajo se estudiaron varios procedimientos para obtener el valor de M_s : método gráfico de la recta, método del desplazamiento, método de desviación de la expansión y método derivativo. El método de desviación de la expansión consiste en determinar el punto en el cual la expansión (o contracción) se aleja un cierto valor determinado estadísticamente, de la línea de contracción específica de la fase. El método derivativo determina el comienzo de la transformación por un cambio de pendiente en la derivada. Ambos métodos son extremadamente sensibles al ruido en las mediciones, por lo que se decidió no utilizarlos en el presente trabajo. Por su simplicidad, y para evitar los inconvenientes generados por el ruido se utilizó el método gráfico, y se contrastaron los resultados con el método del desplazamiento para evaluar si existía dependencia con la metodología empleada.

3.3.1. MÉTODO GRÁFICO DE LA RECTA

El método gráfico de la recta es muy similar al método de desviación de la expansión. Consiste en ajustar por una recta el segmento donde la curva dilatométrica experimental mantiene la linealidad durante el enfriamiento; en el caso de este trabajo se eligió el tramo entre 550 y 400 °C (Figura 3-5). Esta recta se prolonga hacia el sector donde la curva se aparta de la linealidad. El valor M_s es aquel donde la recta trazada se aparta de la curva dilatométrica (Figura 3-6).

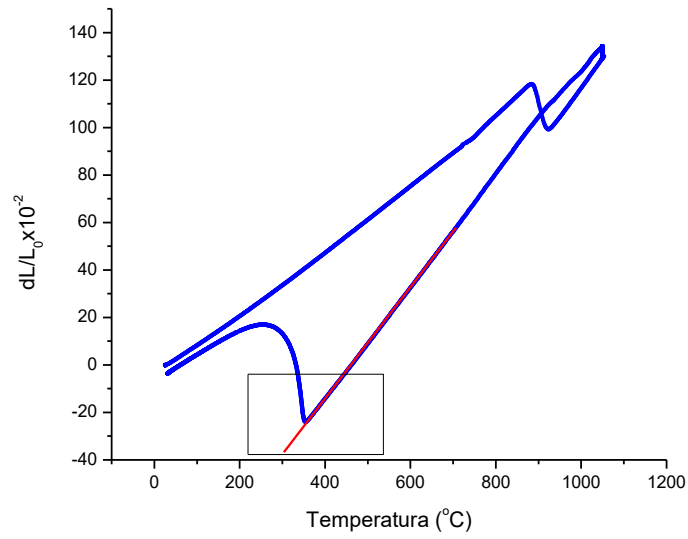


Figura 3-5: Método de la recta aplicado a una curva dilatométrica (muestra M2). En la Figura 3-6 se detalla la zona recuadrada.

Para tener en cuenta las fluctuaciones de la curva experimental se decidió tomar como M_s el valor para el cual la separación relativa alcanza el 5%. La ventaja que presenta este método es la simplicidad de aplicación.

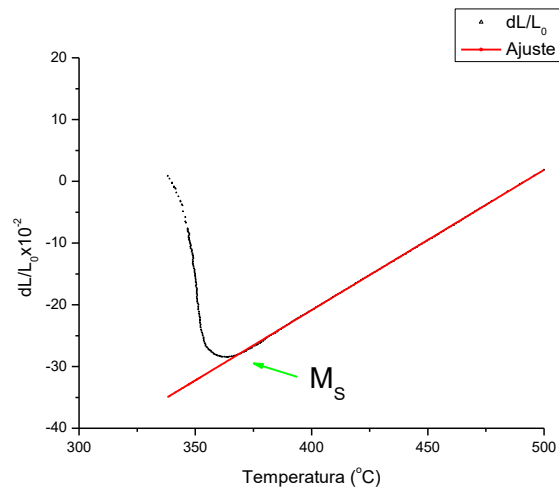


Figura 3-6: Detalle del método de la recta en la zona de transformación, muestra M2

3.3.2. MÉTODO DEL DESPLAZAMIENTO

El método del desplazamiento es similar al utilizado en el análisis de las curvas de tensión-deformación cuando no es fácil definir claramente el punto en que el material se aleja del comportamiento elástico. En el caso de las curvas de tensión-deformación se utiliza la

convención de trazar una línea recta paralela a la porción elástica de la curva para una deformación específica, normalmente del 0,2%. La tensión correspondiente a la intersección de esta línea con la curva corresponde al límite elástico. Para el caso de la dilatometría, se puede utilizar un procedimiento similar que permite determinar la temperatura M_s a partir de la deformación producida al transformarse en martensita un cierto porcentaje en volumen de austenita. Esta deformación se define como la deformación de desplazamiento ε_0 [54] [55]

Para el método del desplazamiento se precisa, en primer lugar, definir una recta de expansión (o contracción) austenítica y, en segundo lugar, definir cuál es el corrimiento de la recta que representa la expansión volumétrica que se elige medir. Para el presente trabajo se definió un desplazamiento equivalente a un 5% de expansión, ya que debido al ruido propio del ensayo un 2% resultaba impreciso.

Para conseguir la recta que representara un 5 % de expansión con respecto a la recta experimental de enfriamiento de la austenita, en principio, se intentó definir un coeficiente de expansión estándar para la austenita que pudiera usarse en posteriores cálculos para todas las muestras ensayadas. Para esto se tomó la pendiente para todas las mediciones hechas en el rango en el cual no se producían otros fenómenos fuera de la contracción térmica de la austenita. Se calculó la media del valor obtenido y el error se tomó como una desviación estándar. Dada la dispersión del valor encontrado para el coeficiente de expansión en los distintos ensayos, se decidió utilizar la recta de ajuste correspondiente a cada ensayo y aplicar el desplazamiento sobre esta.

Debido a las características del ensayo, no es posible asegurar que al terminar el ciclo térmico se haya llegado a completar un 100% de transformación martensítica. Es muy probable que la transformación no haya concluido, quedando fracciones de austenita retenidas entre los listones martensíticos. Dado que no se llega a un 100% de transformación martensítica, la deformación total que involucra la misma no puede medirse directamente sobre la curva dilatométrica, y no es posible definir directamente un desplazamiento de la recta utilizando porcentajes de la deformación total. Sin embargo, sí es posible estimar la deformación si se conocen los parámetros de red de las dos fases involucradas, austenita y martensita. Está claro que estos parámetros dependerán de la composición química del acero, y es posible calcularlos utilizando las fórmulas presentadas en el trabajo de Yang [53]. Para el caso de la ferrita, se tiene:

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

Donde x_i^α es la fracción molar de la especie i en α . El parámetro de red del hierro puro es $a_{Fe}=0,28664$ nm [56] y la ecuación aplica a 25 °C. Por otra parte, el parámetro de red de la austenita a temperatura ambiente es

$$a_\gamma = 0,3573 + \sum_{i=1}^n c_i w_i^\gamma \quad (\text{iv})$$

con w_i la fracción en peso del aleante i y

$$\sum_{i=1}^n c_i w_i^\gamma = 3,3 * 10^{-1} w_C^\gamma + 9,5 * 10^{-3} w_{Mn}^\gamma + 2 * 10^{-3} w_{Ni}^\gamma + 6 * 10^{-3} w_{Cr}^\gamma + 3,1 * 10^{-2} w_{Mo}^\gamma + 1,8 * 10^{-2} w_V^\gamma \quad (\text{v})$$

Dado que la celda unitaria de la austenita contiene 4 átomos de hierro y la de martensita contiene solo dos, el desplazamiento en la deformación (ε_0) correspondiente a una fracción de martensita específica V está dado por

$$(1 + \varepsilon_0)^3 = a_\gamma^{-3} [2V a_\alpha^3 + (1 - V) a_\gamma^3] \quad (\text{vi})$$

El método utilizado para calcular el valor ε_0 del corrimiento en la recta de deformación lleva a obtener un valor de M_s completamente reproducible.

El valor de desplazamiento calculado con las ecuaciones (iii) a (vi) es completamente dependiente de la composición de la matriz austenítica. Si se toma la composición nominal del acero no se estaría tomando en cuenta el efecto de los precipitados, que extraen una fracción de los aleantes de la matriz. En particular, en los ensayos con menores tiempos de austenizado todavía no se han disuelto muchos precipitados provenientes de la condición de suministro los cuales retienen gran parte del carbono y del cromo del acero.

Utilizando este método, el valor de M_s cambia al definir un desplazamiento diferente. Por este motivo, es conveniente informar no solo el resultado de M_s obtenido, sino también el desplazamiento utilizado. En este trabajo se tomaron fracciones transformadas a martensita de 1, 2 y 5%, correspondientes a desplazamientos absolutos de 0,20217, 0,74968 y 2,13465 μm , respectivamente. Teniendo en cuenta que el ruido de la medición se encuentra en el

orden de 1,7 μm , las determinaciones de M_s correspondientes a una fracción transformada de 5% parecen las más adecuadas.

Para este trabajo se tomó la composición nominal del acero como composición de la matriz austenítica, lo cual introduce un error en los cálculos. Si bien no es posible calcular la composición de la matriz para cada tiempo durante el segmento de enfriamiento, se presenta como cota superior para dicho error el calculado a partir de la composición en la condición de suministro, es decir, la condición de equilibrio a 780 °C, en la cual una parte importante de los aleantes no se encontraban en la matriz. Para el caso de desplazamiento del 5% esto genera una cota de error de 2,013 μm . Trasladado a la medición de M_s , este error varía en cada caso debido a las características de cada ensayo; como cota máxima presenta un corrimiento de 13 °C. Dado que este corrimiento es siempre en la misma dirección, como error se plantea la mitad de ese valor.

3.4. ESTIMACIÓN DE LA TEMPERATURA M_s A TRAVÉS DE CÁLCULOS TERMODINÁMICOS Y MODELOS EMPÍRICOS

Utilizando fórmulas empíricas, modelos computacionales y programas diseñados para predecir los valores de M_s en los aceros, se buscó modelizar los resultados obtenidos experimentalmente para investigar si era posible reproducirlos de esta forma.

3.4.1. ESTIMACIÓN DE LA TEMPERATURA M_s POR MEDIO DE FÓRMULAS EMPÍRICAS

En primer lugar, se buscaron en la literatura fórmulas empíricas para calcular el valor de M_s de acuerdo a la composición química del acero. Como se introdujo en la sección 2.4.1 existen muchas expresiones que permiten calcular M_s ; la más conocida es la fórmula de Andrews [25], quien propuso una expresión para determinar la temperatura M_s sobre la base de valores obtenidos experimentalmente en aceros con un contenido de elementos de aleación > 7%. Andrews fue el que realizó la mayor cantidad de ensayos, por lo que la fórmula que propuso fue ampliamente aceptada. En ella, toma en cuenta la influencia de 6 aleantes: C, Mn, Cr, Ni, Si y Co. Desde que se publicó se han desarrollado modificaciones a la ecuación original y se han presentado otras ecuaciones que ajustan mejor los valores experimentales dentro de los límites en los cuales son válidas, o que estudian el efecto de otros aleantes en la matriz. Hasta hace poco tiempo, no se tomaba en cuenta el efecto del nitrógeno, puesto que se consideraba despreciable el efecto del mismo sobre el valor de la M_s . Sin embargo, investigaciones más recientes han demostrado que no solo tiene influencia sobre la M_s sino que la misma es tan fuerte como la del carbono [26]. Dado que

en este acero en particular el nitrógeno podría cumplir un rol importante, se decidió utilizar la expresión propuesta por Naumenko [26] (Tabla 2.1), ecuación (ii).

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

3.4.2. ESTIMACIÓN DE LA TEMPERATURA M_s POR MEDIO DE UN MODELO PREDICTIVO

El modelo utilizado para estimar la temperatura M_s se basa en el trabajo de Sourmail [57] [58] y puede encontrarse un algoritmo de implementación del mismo -de acceso libre- en la biblioteca de algoritmos de la Universidad de Cambridge [59]. Para la obtención de la fórmula a utilizar, en primera instancia se recolectaron datos experimentales de aceros de composición conocida y por medio de la utilización de bases de datos termodinámicos, se calculó la variación de energía libre asociada a la transformación martensítica $\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha}$. La temperatura M_s se calculó como aquella a la cual la $\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha}$ es igual a la fuerza impulsora crítica de transformación (ΔG_c), esto es, $\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha} = \Delta G_c$. Una vez que esta igualdad es estudiada para suficientes casos, es posible determinar una ecuación empírica que ajuste la dependencia de la energía libre crítica de transformación (ΔG_c) con la composición.

Ingresando como dato de entrada la composición del acero (C, Mn, Si, Cr, Ni, Mo, V, Co, Al, W, Cu, Nb, Ti, B y N) el programa predice el $\ln(-\ln(\frac{M_s}{1000}))$ con M_s en K. Los valores mínimos y máximos aceptados para cada elemento se encuentran acotados dentro del mismo programa [57].

3.4.3. CÁLCULOS TERMODINÁMICOS: PREDICCIÓN DE LA COMPOSICIÓN DE LA MATRIZ AUSTENITICA A ALTA TEMPERATURA

Todas las fórmulas mencionadas en la sección anterior dependen de la composición de la matriz austenítica en el momento en el que comienza el enfriamiento. Dado que no se poseen valores experimentales de la misma, una posibilidad es realizar los cálculos con la composición nominal del acero, pero esto no tendría en cuenta los aleantes que se encuentran retenidos dentro de segundas fases. Por este motivo se buscó estimar la composición real de la matriz durante el austenizado para cada tiempo de mantenimiento en austenita.

Para determinar los porcentajes de aleantes liberados a la matriz durante la disolución de carburos se utilizó el modelo CALPHAD en el entorno del programa THERMOCALC.

3.4.3.1. *MODELO CALPHAD*

La formulación de modelos termodinámicos parametrizados y la optimización de los valores de dichos parámetros para la construcción de diagramas de fase sobre la base de datos experimentales de constitución y/o termoquímicos se denomina generalmente cálculo de diagramas de fase (o aproximación CALPHAD, CALculation of PHAse Diagrams por sus siglas en inglés).

Los diagramas de fase proveen información básica e importante, especialmente para el diseño de nuevos materiales. Utilizando solo técnicas experimentales se requiere mucho trabajo y tiempo para la construcción de tan solo una región de un diagrama de fase, ya que en la práctica, los materiales están compuestos de aleaciones de múltiples componentes más que de sistemas binarios o ternarios. Con el objetivo de hacer más eficaz el trabajo experimental relacionado con la obtención de diagramas de fase en sistemas complejos multicomponentes, se desarrolló el método CALPHAD [60]. En este método una variedad de valores experimentales relacionados con los límites de fase y las propiedades termodinámicas son analizados de acuerdo a un modelo termodinámico apropiado y se evalúan las energías de interacción entre los átomos. Usando esta técnica, partes de diagramas de fase que están fuera del rango experimental accesible pueden calcularse basándose en datos termodinámicos. La dificultad en la extensión a sistemas de orden mayor de los resultados calculados para sistemas de bajo orden es mucho menor que la que aparece en el caso del trabajo experimental, dado que la esencia del cálculo no cambia mucho entre un sistema binario o ternario y uno de orden superior. Este método provee un entendimiento muy preciso de las propiedades macroscópicas del material estudiado [61].

Mediante la utilización del software THERMOCALC, se realizaron los cálculos correspondientes para estimar algunas de las composiciones que se alcanzaron durante los tratamientos realizados. El programa presenta la limitación de trabajar solamente en condiciones de equilibrio, es decir, no incluye la variable tiempo, por lo que no es posible calcular estados intermedios. Este hecho introduce una dificultad puesto que en este trabajo las condiciones experimentales son lejanas al equilibrio termodinámico, siendo el objetivo estudiar cómo cambia la composición de la matriz al aumentar el tiempo de austenizado. Aun así, es posible estimar resultados a partir de los cálculos realizados con el programa.

3.5. MICROSCOPIA ÓPTICA Y ELECTRÓNICA

3.5.1. *PREPARACIÓN DE MUESTRAS*

Después de realizar los ensayos dilatométricos, las muestras fueron cortadas utilizando un disco de diamante de 0,15 mm. En primer lugar se efectuó un corte transversal de forma tal de obtener dos mitades cilíndricas.

Las dos mitades obtenidas de cada muestra fueron incluidas en una resina conductora para luego pasar al proceso de desbaste y pulido con papeles de SiC de granulometría 220, 320, 400 y 600. Por último, las muestras fueron pulidas a espejo con pasta de diamante de 6 y 1 μm .

Una vez pulidas las muestras fueron atacadas con reactivo Villela (Composición: 5 ml HCl, 1 g de ácido pícrico y 100 ml de etanol). Se ensayaron distintos tiempos de ataque entre 25 y 45 segundos, eligiéndose finalmente como tiempo de ataque óptimo 40 segundos. Este último fue utilizado para todas las muestras ensayadas.

Se observaron las muestras utilizando un microscopio óptico Olympus BX60M. Luego de esto las probetas fueron observadas en el microscopio electrónico de barrido FEG-SEM Zeiss Supra 40, perteneciente al Centro de Microscopías Avanzadas, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, UBA. Este último instrumento permite una significativa mejora en la resolución espacial, constituyendo un excelente complemento a la microscopía electrónica de transmisión, que fue el siguiente paso de observación.

3.6. MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE TRANSMISIÓN (TEM):

3.6.1. BREVE DESCRIPCIÓN DE UN MICROSCOPIO DE TRANSMISIÓN Y SU PRINCIPIO DE FUNCIONAMIENTO

La microscopía electrónica de transmisión (TEM, por su sigla 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 [62]. A grandes rasgos esta técnica proporciona una imagen de la estructura cristalina como consecuencia de la difracción de electrones. La Figura 3-7 muestra esquemáticamente los componentes de un TEM.

- **Cañón de electrones:** produce un haz de electrones monocromático y semi coherente.
- **Lentes Condensadoras:** la función de estas lentes es concentrar un haz paralelo de electrones sobre una zona elegida de la muestra.
- **Lente objetivo:** esta lente generará la primera imagen, la cual luego será amplificada por todo el sistema de lentes subsiguiente. La aberración y cualquier distorsión deben ser reducidas al mínimo posible para evitar la amplificación de estos problemas.
- **Lente intermedia:** esta produce una segunda imagen magnificada de la muestra o de su diagrama de difracción.
- **Lente proyectora:** es la lente que magnifica la segunda imagen sobre la pantalla del microscopio [63].

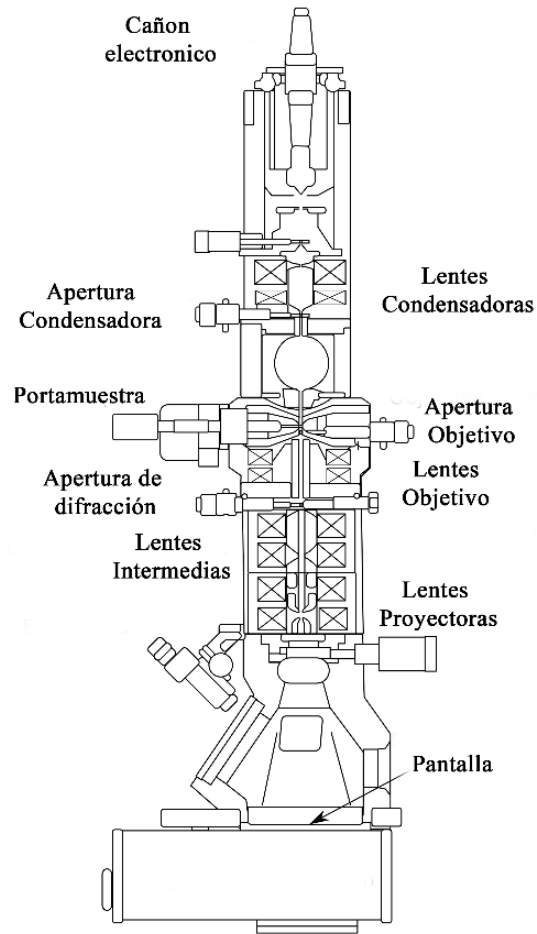


Figura 3-7: Esquema de los componentes de un TEM [64].

En la Figura 3-8 se muestra el diagrama esquemático 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 de la lente objetivo (donde se forma el diagrama de difracción) para seleccionar el haz transmitido (imagen de campo claro) o un haz difractado (imagen de campo oscuro). En esta modalidad, ninguna de las dos imágenes contendrá información acerca la estructura cristalina dado que dicha información está contenida en el diagrama de difracción. Para lograrlo, se ajusta el sistema óptico de manera tal que focalice el plano focal imagen del lente objetivo y que en la pantalla aparezca el diagrama de difracción magnificado en un cierto factor (Figura 3-8b). 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 [62].

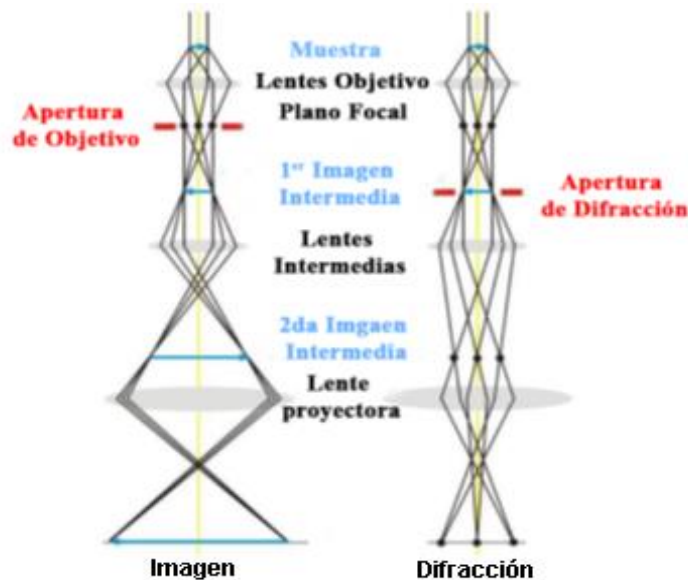


Figura 3-8: Esquema de los haces para observaciones en modo (a) imagen y (b) difracción

En un microscopio electrónico es posible obtener el diagrama de difracción de una zona bien determinada de la muestra, mediante la técnica conocida como difracción por un área selecta. Para ello, en el plano que se forma la primera imagen dada por la lente objetivo se introduce una apertura de un cierto diámetro D , denominada apertura de difracción o apertura de área selecta (Figura 3-8b). 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 [62].

Para el estudio de precipitados se inclina la muestra de modo tal de obtener diagramas de difracción de electrones 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 3-9. Cuando el eje de zona es paralelo al haz de electrones, el patrón de difracción se observa como en la imagen inferior de la Figura 3-9.

Para identificar los precipitados mediante el diagrama de difracción 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.

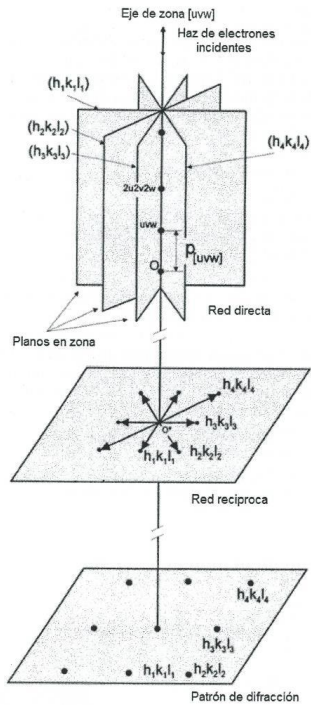


Figura 3-9: Condición de un eje de zona[63].

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 que genere una abundancia relativa de rayos X suficiente [65].

Con respecto a las determinaciones realizadas en este trabajo, 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 por el método de cuantificación sin patrones de las intensidades experimentales (“standarless”) y teniendo solo en cuenta las líneas correspondientes a los elementos metálicos.

3.6.2. CARACTERIZACIÓN DE MUESTRAS MEDIANTE TEM

Se prepararon réplicas de carbono de cada muestra y se observaron utilizando los siguientes microscopios de transmisión:

- Philips CM200 perteneciente a la División Microscopía Electrónica de la Gerencia Materiales del Centro Atómico Constituyentes, operado a 160 kV.
- Philips CM200UT del Laboratorio de Microscopía Electrónica del Grupo Física de Metales del Centro Atómico Bariloche, operado a 200 kV.

Ambos equipos poseen un sistema EDAX-DX4, mediante el cual es posible estudiar la composición química por microanálisis de rayos X dispersivo en energías (EDS). En las condiciones de operación del microscopio Philips CM200 en el momento de realizar las mediciones del presente trabajo no se pudo cuantificar espectros EDS de partículas con un diámetro menor a 40 nm. En cambio, el microscopio Philips CM200UT se pudo cuantificar espectros EDS de partículas con diámetros hasta 10 nm.

3.6.3. PREPARACIÓN DE RÉPLICAS DE CARBONO

Para realizar las réplicas de carbono, las muestras fueron nuevamente desbastadas, pulidas y atacadas con el reactivo Villela. Luego, con una evaporadora, se depositó en la superficie de la muestra una delgada capa de carbono de aproximadamente 200 Å espesor. Una vez realizado el depósito se marcó, con una cuchilla sobre la superficie de la muestra, un cuadrulado de aproximadamente 1 mm de lado y luego la muestra fue sumergida en el reactivo Villela. Como se puede observar en el esquema de la Figura 3-10, la capa de carbono que se deposita en la superficie de la muestra 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 quedando únicamente las partículas adheridas a la capa de carbono. Cuando esta última se separa de la superficie de la probeta, se lava con alcohol y agua destilada y finalmente es recolectada 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 las partículas a través de los espectros EDS sin que la matriz metálica influya en dichas determinaciones.

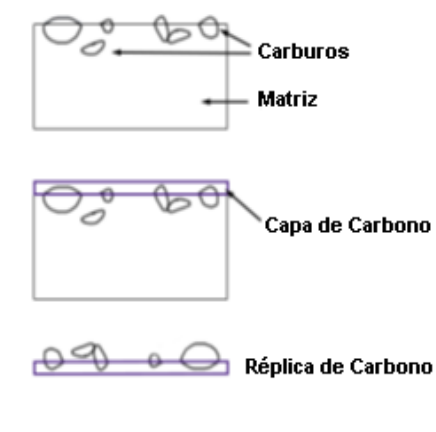


Figura 3-10: Esquema de la obtención de réplicas de carbono utilizadas en este trabajo.

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. En la Tabla 3-3 se muestran los parámetros de red y el grupo espacial utilizado en cada caso para identificar los diferentes precipitados.

Tabla 3-3: Estructura cristalina de las fases precipitadas observadas [40].

Fase	Estructura Cristalina	Grupo Espacial	Parámetro de Red (nm)
$M_{23}C_6$	Cúbica	255 – Fm-3m	a = 1,0644
MX (Nb)	Cúbica	255 – Fm-3m	a = 0,4381
MX (V)	Cúbica	255 – Fm-3m	a = 0,4171
M_3X	Ortorrómica	62 – Pmna	a = 0,5090 b = 0,6748 c = 0,4523

3.7. IDENTIFICACIÓN DE LOS PRECIPITADOS

Los diagramas de difracción de los precipitados fueron indexados utilizando el programa JEMS[®]. Se obtuvieron espectros EDS sobre diferentes partículas, aproximadamente 25 por muestra, para caracterizar la composición química de las mismas.

Como se señaló en el ítem 2.5.4. de la Revisión Bibliográfica, el espectro EDS de los precipitados tipo MX(V) presenta la línea K_{α} del V más intensa que la línea L_{α} del Nb y viceversa para el espectro EDS de los precipitados tipo MX(Nb). Esta relación de espectros fue utilizada para la identificación de los precipitados MX.

3.8. DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE PRECIPITADOS.

Para estudiar la distribución de tamaños de las partículas de tipo MX para cada muestra se obtuvieron micrografías TEM a 68.000 X, aumento que permitía distinguir claramente el tamaño de todos los tipos de partículas presentes. En estas condiciones se tomaron 30 micrografías de zonas elegidas aleatoriamente para cada una de las muestras. Luego, utilizando el programa Image J, se midió el diámetro de todas las partículas presentes en cada imagen hasta llegar a las 1000 mediciones por muestra. No se tuvieron en cuenta las partículas de cementita, las cuales eran muy fáciles de distinguir, pues el estudio de distribución de tamaños estaba enfocado la evolución de los precipitados durante el austenizado y la cementita es producto del autorevenido de la martensita.

3.8.2. HISTOGRAMAS Y ESTIMACIÓN DE DENSIDAD POR FUNCIONES NÚCLEO

Cuando se desea estudiar las propiedades de grandes conjuntos de datos, los histogramas son los estimadores no-paramétricos de densidad más sencillos, y también son los más frecuentemente encontrados. Para construir un histograma, se divide el intervalo donde se encuentran los datos en sub-intervalos iguales conocidos como bandas (bins). Cada vez que un dato cae dentro de un subintervalo en particular, un bloque del tamaño del ancho de banda y 1 unidad de altura se coloca sobre la banda, con lo que al finalizar el proceso es posible ver de forma sencilla la distribución de los datos. Cuando se construye un histograma es necesario tener en cuenta dos factores importantes: el ancho de banda y el punto de inicio de cada intervalo.

La forma como se definen estos dos factores puede afectar enormemente el aspecto y la información que se extrae de un histograma. Por lo tanto, es muy importante poder hacer una correcta elección de los mismos. Sin embargo, es muy difícil determinar una “correcta elección” para estos parámetros y, si bien se han diseñado muchos criterios, ninguno llega a ser estándar.

En resumen, los histogramas presentan tres aspectos críticos a considerar:

- No son curvas suaves.
- Dependen del punto de inicio de los intervalos.
- Dependen del ancho de banda elegido.

Un problema que se presentó en este trabajo, relacionado con la dispersión en las mediciones de tamaño, es que ésta es proporcional al diámetro de las partículas. Partículas cuyo diámetro promedio sea 20 nm tendrán una dispersión normal del orden de 3 nm, mientras que partículas con diámetro promedio de 200 nm podrán presentar una variación en su tamaño de hasta 30 nm. Esto representó un inconveniente a la hora de elegir un ancho de clase representativo en un histograma, puesto que una elección equivocada de dicho ancho podía enmascarar la presencia de una segunda moda en la distribución. Luego, se estudiaron varias opciones para determinar el ancho de clase adecuado para los conjuntos de datos obtenidos. Además se estudió qué sucedería en el caso de utilizar un ancho de clase variable (que aumente en forma proporcional al diámetro de las partículas de la muestra) [66] [67]. Este último método se descartó debido a que no produjo resultados satisfactorios.

Finalmente se decidió determinar el ancho de clase h tomando en cuenta el criterio sugerido en [68] para el caso de histogramas de datos que tengan una forma aproximadamente LogNormal:

$$h = 3.49 * s * n^{-\frac{1}{3}} \quad (\text{vii})$$

donde s es la desviación estándar y n el número de datos. Esto permitió definir un criterio apropiado para cada histograma. Los anchos de clase obtenidos por medio de la fórmula (vii) fueron muy similares entre sí, variando entre 2,5 y 10 nm para todos los histogramas utilizados.

Sin embargo, debido a que utilizar distintos anchos de clase en cada histograma genera una dificultad en el momento de compararlos, se decidió utilizar un ancho de clase general para todos los histogramas. Se eligió un ancho de clase de 5 nanómetros; este valor corresponde con el obtenido al aplicar la ecuación (vii) para la mayoría de los histogramas y no se aleja demasiado de los valores sugeridos para los demás.

Dado que la cantidad de datos colectados (1000 partículas por muestra) permitía un análisis más profundo, se decidió apelar a la técnica de Estimación de la Densidad por Funciones de Núcleo (Kernel Density Estimation, de ahora en más KDE) para calcular la función

densidad asociada a cada histograma de tamaño, utilizándose luego el software libre SiZer (Significance of Zero Crossings of the Derivative) con el fin de determinar si la distribución de tamaños de partículas presenta bimodalidades que pudieran reflejar la existencia de familias de partículas claramente diferenciadas por tamaño.

3.8.3. ESTIMADORES A TRAVÉS DE FUNCIONES NÚCLEO [69]

Es posible evitar los dos primeros problemas mencionados para el caso de los histogramas (no son curvas suaves y dependen del punto de inicio de los intervalos) utilizando un método alternativo, la estimación de la densidad por funciones núcleo (KDE). Para esto se considera que cada conjunto de datos es una muestra aleatoria de una cierta densidad de probabilidad subyacente y que esta densidad de probabilidad puede “recuperarse” a partir de los mismos. Para ello, se asume una función de probabilidad “núcleo” de alguna forma definida (por ejemplo, una Gaussiana) que se centra en cada dato. Si a cada uno de los n datos se le asigna una probabilidad de $1/n$, la expresión matemática de cada densidad núcleo es la siguiente:

$$K_h(x - X_i)/n \tag{ix}$$

donde K_h es la “función núcleo” (Kernel) y determina la “forma” de la densidad asignada. La sustracción de cada valor X_i asegura que la función correspondiente se encuentre centrada en cada dato. El símbolo h corresponde al “ancho de banda” y controla qué tanto se extiende cada función densidad alrededor del punto sobre el que está centrada. Para el caso del núcleo gaussiano, h es la desviación estándar de las gaussianas sobre cada dato. Sumando todas las densidades núcleo de probabilidad, se obtiene la estructura del estimador de densidad de las funciones núcleo (KDE):

$$\sum_{i=1}^n K_h(x - X_i)/n \tag{x}$$

Los KDE permiten eliminar dos de los tres problemas planteados para los histogramas, esto es, son funciones suaves, y son independientes del inicio del intervalo. Sin embargo, aún dependerán del valor h de la misma forma que los histogramas dependían del ancho de banda. Al igual que sucede con el criterio para elegir un ancho de banda específico en los histogramas, en el caso de la dispersión de la función densidad asignada a cada dato, varios criterios son posibles, incluyendo anchos de banda variables que se incrementan en

regiones con baja densidad de datos y que disminuyen en regiones con alta densidad de datos.

El problema de la elección del ancho de banda más apropiado puede tratar de resolverse con una aproximación más general; en vez de considerar solo un ancho de banda, se considera una familia completa (o intervalo) de anchos de banda. Las funciones densidad de probabilidad resultantes se presentan superpuestas en un gráfico, presentando a un solo golpe de vista toda la información proveniente de los distintos anchos de banda seleccionados. De este modo, es posible visualizar y evaluar simultáneamente toda la familia de KDE's, que presenta un grado creciente de complejidad en cuanto a “accidentes” a medida que disminuye el ancho de banda. En la Figura 3-11 se puede observar una distribución y la familia de KDE's relacionadas con ella.

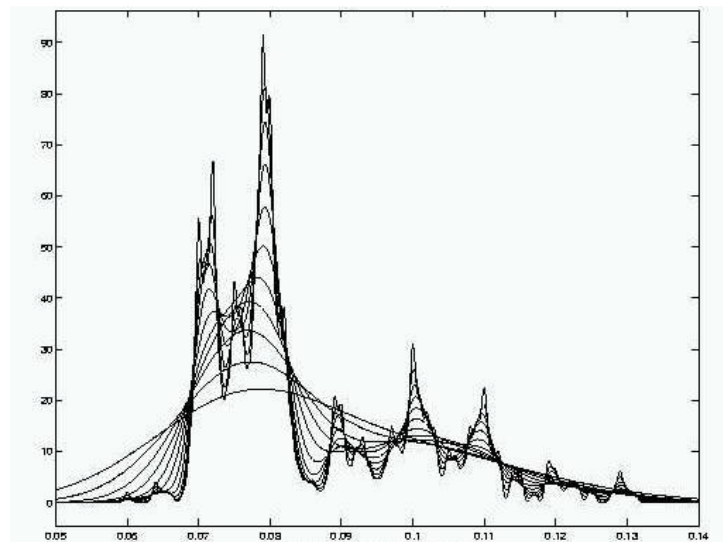


Figura 3-11: Conjunto de datos con su correspondiente familia de estimadores [69].

Como función base desde la cual desarrollar la “familia” de funciones de acuerdo al ancho de banda, se tomó el KDE tal como se detalló anteriormente. El problema consiste entonces en determinar qué características de la función corresponden a rasgos reales de la distribución de probabilidad de los datos y cuales son fluctuaciones debidas a defectos de muestreo.

Un tratamiento del problema ha sido propuesto por Marron [69] a través del análisis de la derivada de la función de estimación. Cuando el gráfico de los KDE presenta un máximo, la derivada de dicha función toma el valor 0. El análisis de significancia estadística del máximo es entonces equivalente al análisis de la significancia estadística de la anulación de la derivada. Dicho análisis puede realizarse por medio del software libre SiZer

("Significance of Zero Crossings of the Derivative", o significancia de los puntos de anulación de la derivada). El programa produce una salida en la forma de un mapa de colores, que indican las regiones donde la anulación de la derivada de la función de estimación de la densidad es estadísticamente significativa, para un intervalo de valores de ancho de banda. El tratamiento del mapa de significancia obtenido mediante Sizer, se detalla en el Anexo I.

3.9. CRECIMIENTO ANORMAL DE GRANO

Para evaluar la existencia de crecimiento anormal de grano durante el mantenimiento en austenita las muestras fueron sometidas a un tratamiento térmico adicional a la temperatura de revenido del acero (780 °C) durante 30 minutos en un vacío de aproximadamente 10^{-5} mbar con el objeto de decorar los ex bordes de grano austeníticos por precipitación de carburos $M_{23}C_6$ para mejorar la observación metalográfica de los mismos.

Luego del tratamiento térmico las muestras fueron incluidas, pulidas y atacadas nuevamente con reactivo Villela para revelar la microestructura. Finalmente se las observó en microscopio óptico.

4. RESULTADOS

4.6. ANÁLISIS DE LAS CURVAS DILATOMÉTRICAS: VARIACIONES DEBIDO A DIFERENCIAS EN LOS TIEMPOS DE AUSTENIZADO.

En los ensayos realizados en este trabajo se utilizó una velocidad de calentamiento de 50 °C/s, la cual permitió que fases no estables a 1050 °C se retengan en la aleación a esa temperatura por un período corto. Este hecho afecta el valor de M_s determinado experimentalmente, puesto que ciertos aleantes se encuentran ligados en precipitados que han “sobrevivido” hasta llegar a altas temperaturas. A medida que el tiempo transcurre, estos precipitados inestables comienzan a disolverse, a la vez que se ajusta la fracción y composición de las fases estables a 1050 °C. Este cambio en la estructura de la aleación genera variaciones en la composición química de la austenita y, por lo tanto, cambios en la M_s . Por este motivo, el estudio de la temperatura de inicio de la transformación martensítica en el acero austenizado a 1050 °C brinda información sobre la composición de la matriz para cada tiempo de mantenimiento.

En la Figura 4-1 se muestran las curvas dilatométricas registradas para los tratamientos térmicos con mantenimiento a la temperatura de austenizado de hasta cinco minutos, y en la Figura 4-2 las correspondientes a los tratamientos térmicos con mantenimiento entre 10 y 40 minutos. Las curvas dilatométricas son muy similares; la dilatación durante el calentamiento es uniforme hasta superar los 700 °C, donde se produce un pequeño cambio al pasar por la temperatura de Curie, y luego continúa la dilatación uniforme hasta llegar a la transformación austenítica alrededor de los 890 °C, donde se produce una variación importante debido a la contracción del material al pasar de una estructura ferrítica a una austenítica. Se observa el mismo efecto en el enfriamiento, entre los 400 y los 200 °C, donde se produce la transformación inversa, de austenita a martensita, esta vez con una expansión de la matriz. Esta última transformación es la que más se modifica de acuerdo al tiempo de austenizado.

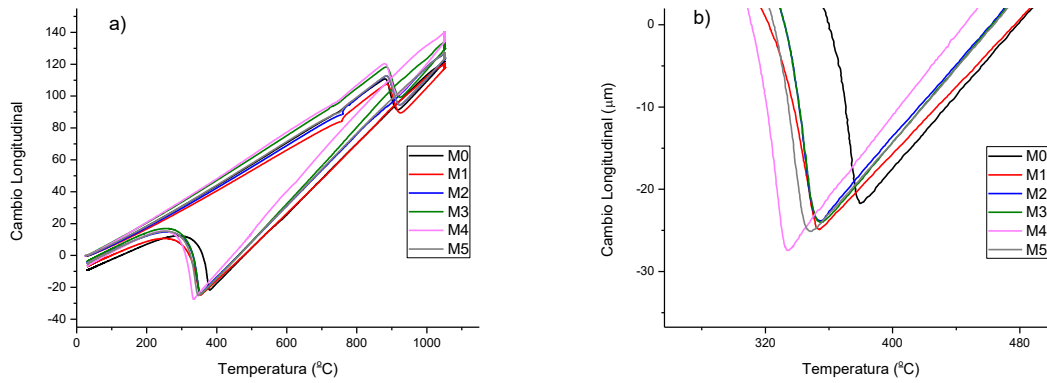


Figura 4-1: a) Curvas dilatométricas de las muestras M0 a M5. b) Detalle de las curvas en la zona de inicio de la transformación martensítica.

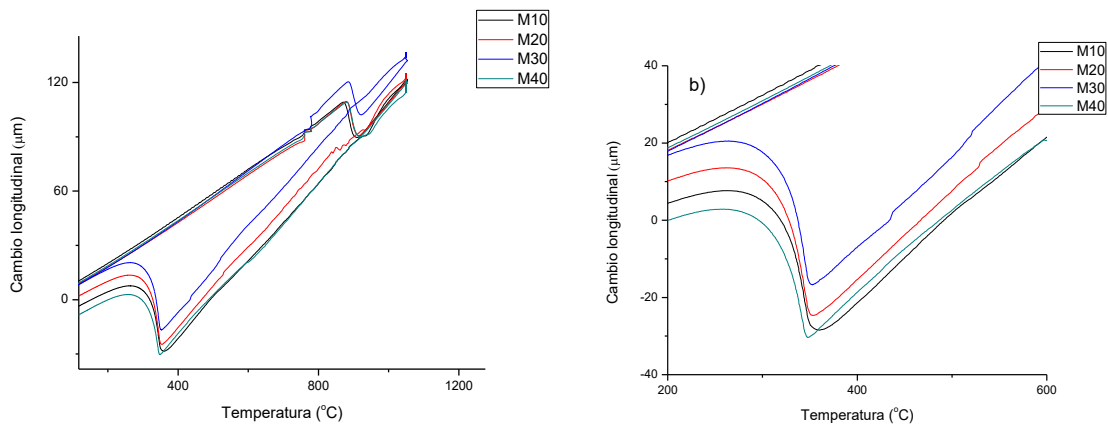


Figura 4-2: a) Curvas dilatométricas de las muestras M10 a M40 b) Detalle de las curvas en la zona de inicio de la transformación martensítica.

Utilizando los métodos explicados en la sección 3.3 del Capítulo 3, se calcularon las temperaturas de comienzo de transformación martensítica para cada tiempo de austenizado. Se utilizó el método gráfico por su simplicidad, y se contrastaron los resultados con el método del desplazamiento para evaluar si existía dependencia con la metodología empleada. Los valores obtenidos por estos dos métodos se muestran en la Tabla 4-1 y en la Figura 4-3.

Tabla 4-1: Valores obtenidos para la temperatura de inicio de la transformación martensítica.

Muestra	M_s (°C) Método del desplazamiento (5%)	M_s (°C) Método gráfico	Promedio
M0	377 ± 2	365 ± 5	371 ± 3
M1	352 ± 2	351 ± 5	351 ± 3
M2	350 ± 2	351 ± 5	350 ± 3
M3	352 ± 5	353 ± 5	352 ± 5
M4	332 ± 1	331 ± 5	331 ± 3
M5	347 ± 6	348 ± 5	347 ± 5
M10	360 ± 4	360 ± 5	360 ± 4
M20	348 ± 6	349 ± 5	348 ± 5
M30	348 ± 4	350 ± 5	349 ± 4
M40	346 ± 2	342 ± 5	344 ± 3

Exceptuando el valor obtenido para la muestra M0, no se encontraron diferencias significativas, por lo que se aceptaron los valores determinados por los dos métodos y se trabajó con el promedio de ellos.

Se observó que el valor de la temperatura M_s presentó un primer descenso significativo de 20 °C entre las muestras M0 y M1 (Figura 4-3). Para los mantenimientos de 2 y 3 minutos, la temperatura de inicio de la transformación se mantuvo estable, en un valor muy similar al obtenido con un tiempo de austenizado de un minuto. Para un tiempo de austenizado de 4 minutos se volvió a registrar un descenso en la M_s, pasando de 352 °C a 331 °C. Luego de esta disminución, la tendencia cambió drásticamente, y la temperatura M_s subió 16 °C entre los austenizados de 4 y 5 minutos.

El aumento en el valor de M_s continuó hasta los diez minutos de austenizado. Luego de eso el valor comenzó a descender en forma uniforme hasta los 40 minutos de austenizado, como se puede observar en la Figura 4-3.

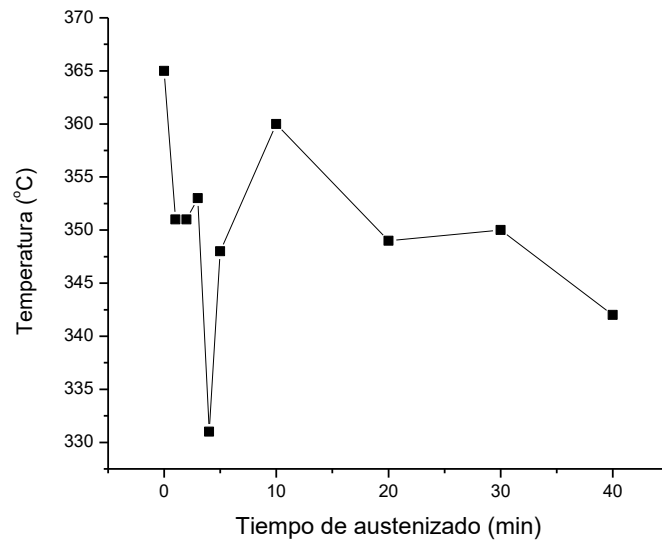


Figura 4-3: M_s (°C) vs tiempo de austenizado para todas las muestras.

4.7. CARACTERIZACIÓN DE LOS PRECIPITADOS DE SEGUNDA FASE MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA

Para estudiar los precipitados presentes para cada tiempo de austenizado, se tomaron imágenes SEM y TEM de cada muestra y de la condición de suministro. Ambas técnicas son complementarias: las micrografías SEM permiten ver la distribución de los precipitados en la matriz y su morfología, mientras que el análisis por TEM permite un análisis más profundo de los precipitados per se, incluyendo además la obtención de diagramas de difracción y espectros EDS de los mismos. Si bien en este trabajo los precipitados se identificaron fundamentalmente a través de su espectro EDS, en la Tabla 3-3 del Capítulo 3 (procedimiento experimental) se muestran los parámetros de red y el grupo espacial utilizado para identificar los diferentes precipitados a través de su diagrama de difracción. Tal como se anticipó en el Capítulo 3, Parte Experimental, se utilizaron dos TEM. Las muestras austenizadas con tiempos de mantenimiento entre 1 y 5 minutos se observaron con el microscopio CM200UT del Centro Atómico Bariloche, mientras que las austenizadas con tiempos de mantenimiento más largos se observaron en el microscopio CM200 del Centro Atómico Constituyentes. Cabe recordar que, en las condiciones de operación del microscopio Philips CM200 en el momento de realizar las mediciones del presente trabajo, no se pudo cuantificar espectros EDS de partículas con un diámetro menor a 40 nm. En cambio, el microscopio Philips CM200UT se pudo cuantificar espectros EDS de partículas con diámetros hasta 10 nm.

4.7.2. CONDICIÓN DE SUMINISTRO (MCs)

La condición de suministro (Figura 4-4) presentó una alta densidad de partículas de gran tamaño. En su mayoría estas partículas resultaron ser carburos del tipo $M_{23}C_6$. Estos carburos se observan principalmente en los límites de grano de austenita previa y en los límites de listones de martensita.

La siguiente fase precipitada en cuanto a fracción en volumen estimada corresponde a los MX(V) (Figura 4-4). Estos precipitados presentan tamaños más pequeños que los carburos $M_{23}C_6$ y se encuentran en toda la matriz.

También se detectaron carbonitruros de Nb primarios, NbCN(P). La cantidad de estos precipitados fue minoritaria y adoptan morfologías y tamaños similares a los carburos $M_{23}C_6$.

A continuación, se presentan las partículas que se encontraron en la muestra en condición de suministro. En cada caso se adjunta una micrografía para mostrar la morfología típica, así como un diagrama de difracción y un espectro EDS.

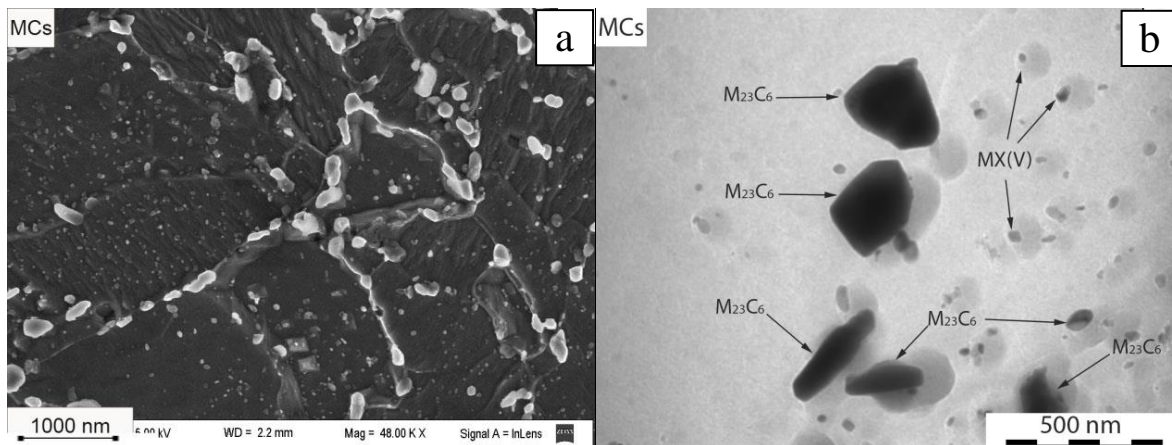


Figura 4-4: Micrografías de la muestra en la condición de suministro (MCs). a) SEM. b) TEM.

- $M_{23}C_6$: se observaron en la condición de suministro y en la muestra M0. En la Figura 4-5.a se muestra una micrografía TEM de una réplica de carbono de la muestra MCs donde se señala un carburo $M_{23}C_6$, con sus correspondientes espectro EDS (Fig. 4-5.b) y diagrama de difracción (Fig. 4-5.c). La composición química del carburo señalado en la condición de suministro en porcentajes en peso (%p) es ~ 63 %p Cr, 30 %p Fe, y 6 %p Mo.

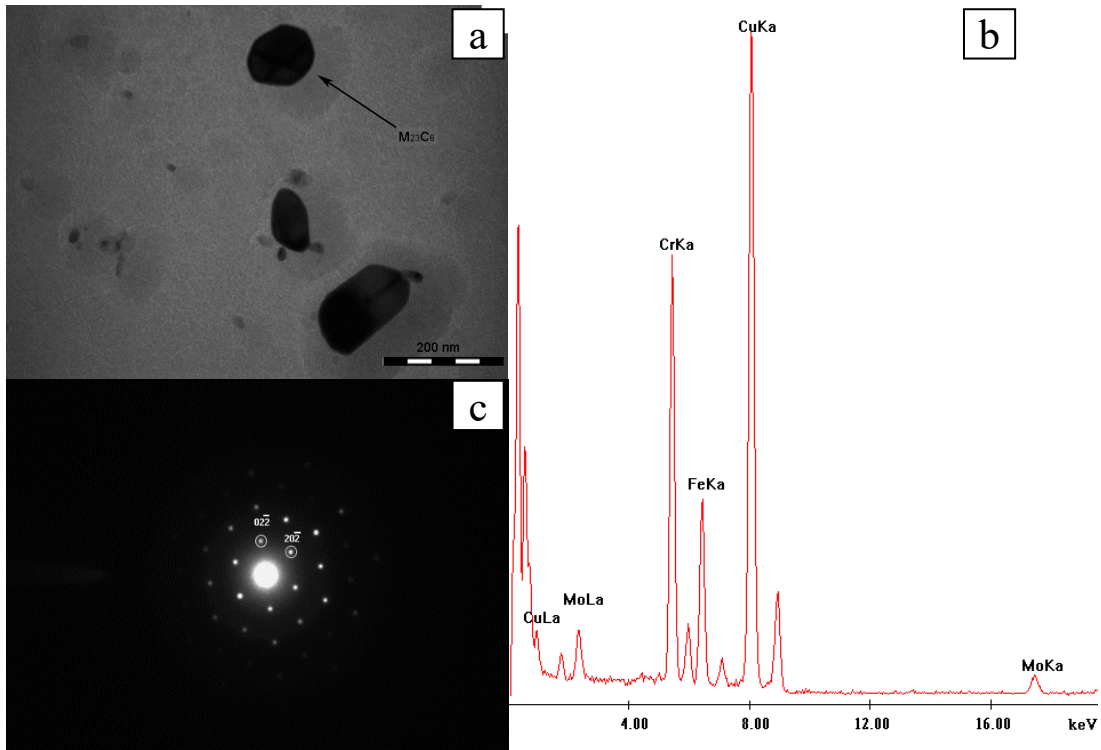


Figura 4-5: a) Micrografía TEM de una réplica de la muestra MCs. b) Espectro EDS y c) diagrama de difracción del carburo $M_{23}C_6$ señalado en a), eje de zona $z = [111]$.

- MX(V): son partículas de tipo MX ricas en V y presentan tamaños menores a 100 nm para todas las muestras. La Figura 4-6.a es una imagen de campo claro de la muestra en la condición de suministro en la que se observan precipitados MX(V). El espectro EDS y el diagrama de difracción del precipitado MX(V) señalado se muestran en las Figuras 4-6.b y c, respectivamente. La composición química del MX(V) señalado es: ~ 46 %p V, 22 %p Cr, 32 %p Nb.

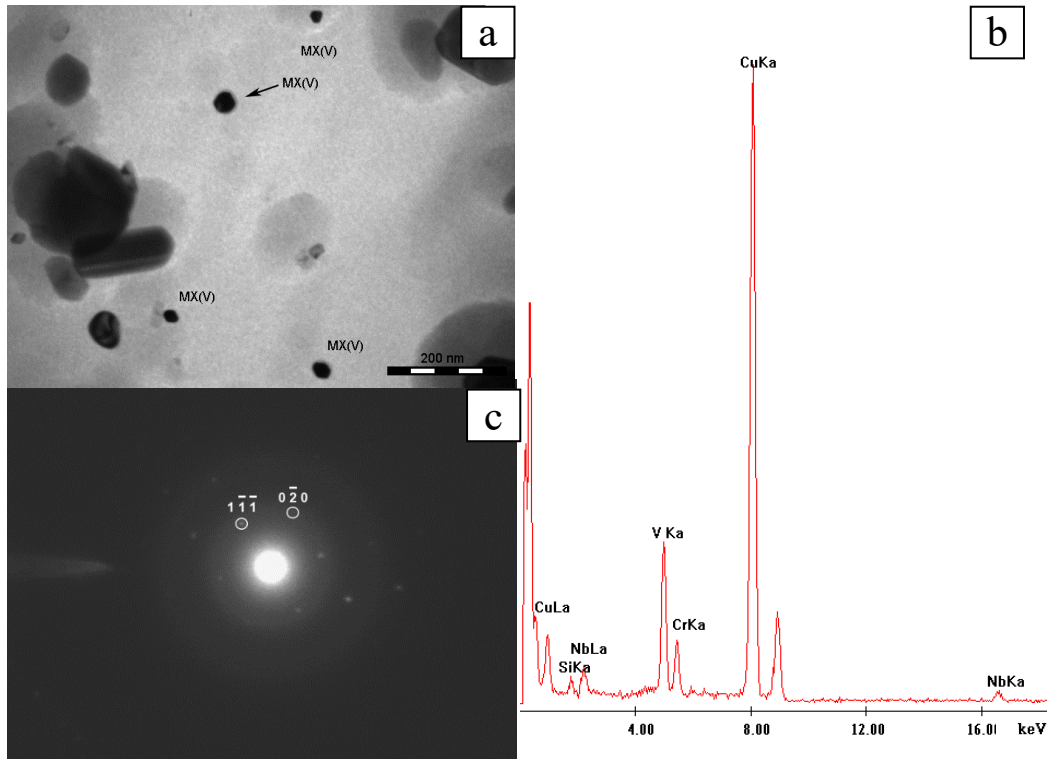


Figura 4-6: a) Micrografía TEM de una réplica de la muestra MCs. b) Espectro EDS y c) diagrama de difracción del precipitado tipo MX(V) señalado con una flecha en a), eje de zona $z = [101]$

- NbCN(P) primarios: estas partículas no se disuelven a 1050 °C, por lo que se encuentran en todas las muestras. Se caracterizan por poseer tamaños entre 200 y 400 nm. En la Figura 4-7 se muestra una micrografía TEM de este tipo de precipitado, con su correspondiente espectro EDS (composición química ~ 53 %p Nb, 39 %p V, y 8 %p Cr) y diagrama de difracción.

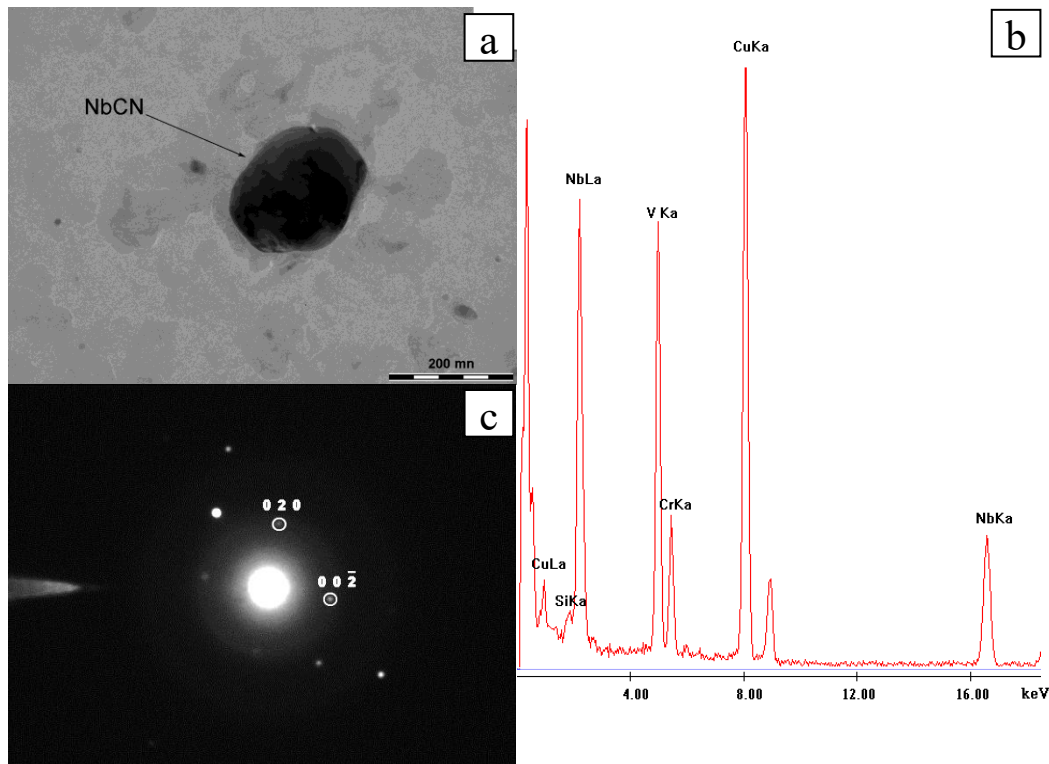


Figura 4-7: a) Micrografía TEM de una réplica de la muestra MCs. b) Espectro EDS y c) diagrama de difracción del precipitado NbCN(P) señalado en a), eje de zona $z = [100]$

En la condición de suministro del acero P91 empleado en la presente tesis no se encontraron MX(Nb) ni precipitados tipo “wing”, tal como fueron encontrados en aceros similares [6] [70].

4.7.3. MUESTRAS AUSTENIZADAS

En la muestra M0 (Figura 4-8.a) se observó una menor cantidad de precipitados $M_{23}C_6$ que la observada en la muestra MCs. Además, los ex bordes de grano austeníticos se observaron libres de precipitados $M_{23}C_6$ (comparar con la micrografía de la Fig. 4-4.a correspondiente a la condición de suministro) lo que indicaría que estas partículas se disolvieron durante el calentamiento de la muestra. Se observaron también precipitados MX, en su mayoría con

vanadio como aleante principal (MX(V)), y comenzaron a aparecer algunos precipitados tipo MX(Nb) (Figura 4-8.b).

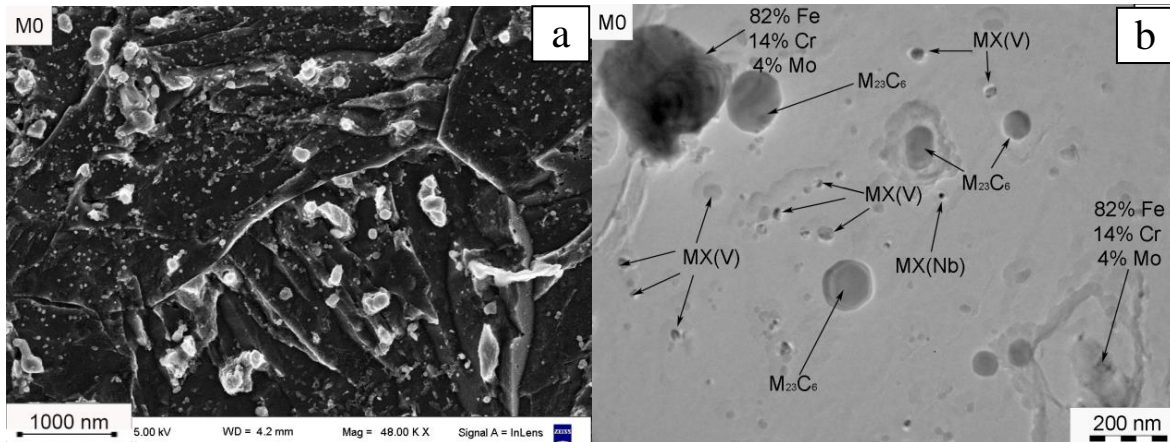


Figura 4-8: Micrografías de la muestra M0. a) SEM. b) TEM.

Debido al tamaño que presentan los MX(Nb) en la muestra M0, no fue posible hacer un análisis EDS cuantitativo, puesto que la relación pico fondo era demasiado baja. Si fue posible definir su identidad como MX(Nb) debido a que presentaban en su espectro EDS la línea L_{α} del Nb más intensa que la línea K_{α} del V.

También se encontraron partículas de gran tamaño con una composición ~ 80 %p Fe, 15 %p Cr y 5 %p Mo (Fig. 4-8.b). Estas partículas, denominadas “partículas de alto hierro”, presentan un tamaño similar al de los carburos $M_{23}C_6$ y fueron muy escasas. El intento de identificarlas se hizo a través de sus diagramas de difracción considerando los datos cristalográficos de fases encontradas en la literatura para este tipo de aceros o sugeridas por el programa THERMOCALC: M_7C_3 , M_3C_2 , carburos de tipo Ksi, M_5C_2 , Fe_8Si_2C , M_2Si , Fe_2Si , cementita, M_6C , fase chi, fase sigma, MSi, M_5C_3 y fases de Laves. No hubo coincidencia con ninguna de estas fases.

En la muestra M1 (Figura 4-9) ya no se encontraron carburos $M_{23}C_6$ ni volvieron a encontrarse para tiempos de mantenimiento mayores a un minuto, por lo que cabe suponer que su disolución se completó antes del primer minuto de austenizado. Además, se observaron precipitados de tipo MX(Nb) dispersos uniformemente en el interior de los granos, con un tamaño que permitió el análisis EDS cuantitativo. Un ejemplo de este tipo de precipitados con su correspondiente espectro EDS y diagrama de difracción se muestra para la muestra M20 en la Figura 4-20.

También se encontraron en la muestra M1 precipitados tipo MX(V) (Fig. 4-9).

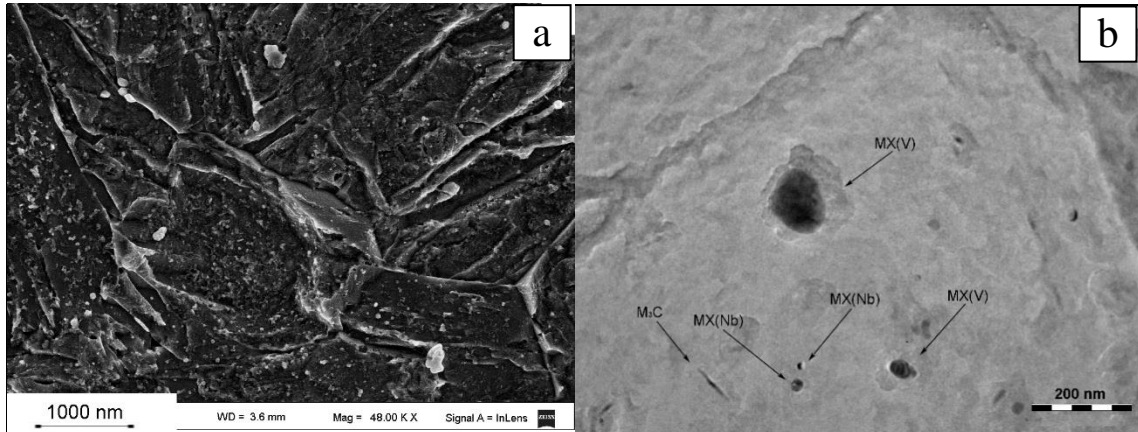


Figura 4-9: Micrografías de la muestra M1. a) SEM. b) TEM.

En la muestra M1 comenzó a observarse la aparición de cementita (M_3C), como se puede apreciar en las Figura 4-9.b y Figura 4-10. Estas partículas tienen forma alargada y se observaron desde esta muestra en adelante.

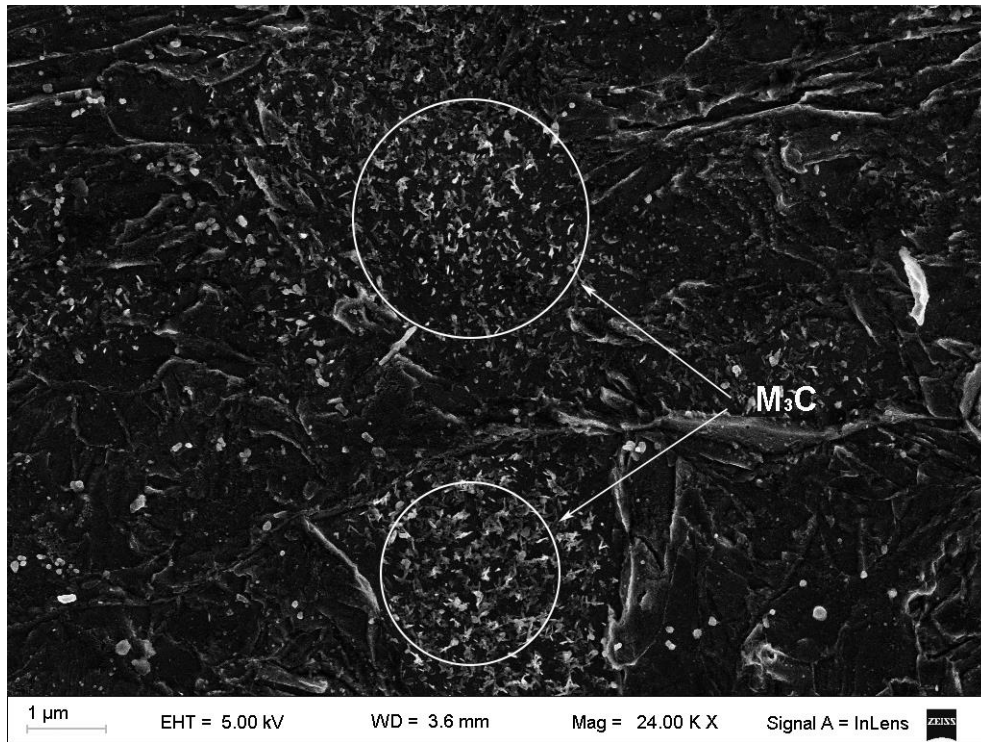


Figura 4-10: Micrografía SEM de la muestra M1 donde se observa la presencia de cementita para este tiempo de austenizado.

En la Figura 4-11 se presenta una micrografía TEM en la que se observan partículas tipo M_3C . Estas partículas fueron observadas por otros autores para este mismo acero en una muestra austenizada a 1050 °C durante 30 minutos y enfriada al aire [40]. A partir del primer minuto de austenizado se observó que algunos listones de martensita presentaban una copiosa precipitación de cementita mientras que en otros dicha precipitación fue casi inexistente.

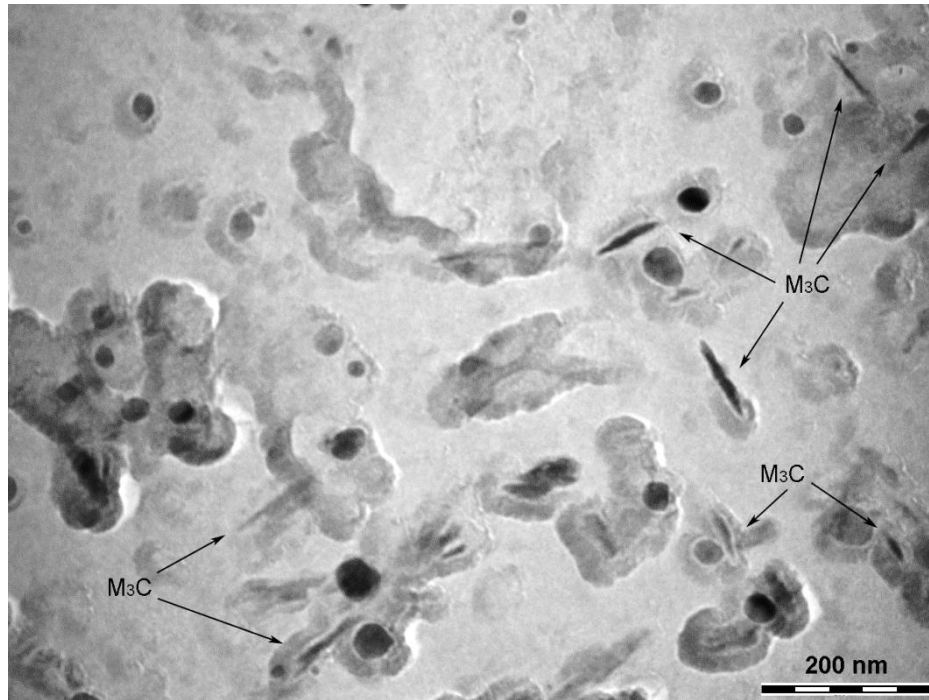


Figura 4-11: Ejemplo de partícula tipo M_3C en la muestra M1.

En la muestra M2 (Figura 4-12), se identificaron los siguientes tipos de precipitados: $MX(V)$, $MX(Nb)$, $NbCN(P)$ y cementita.

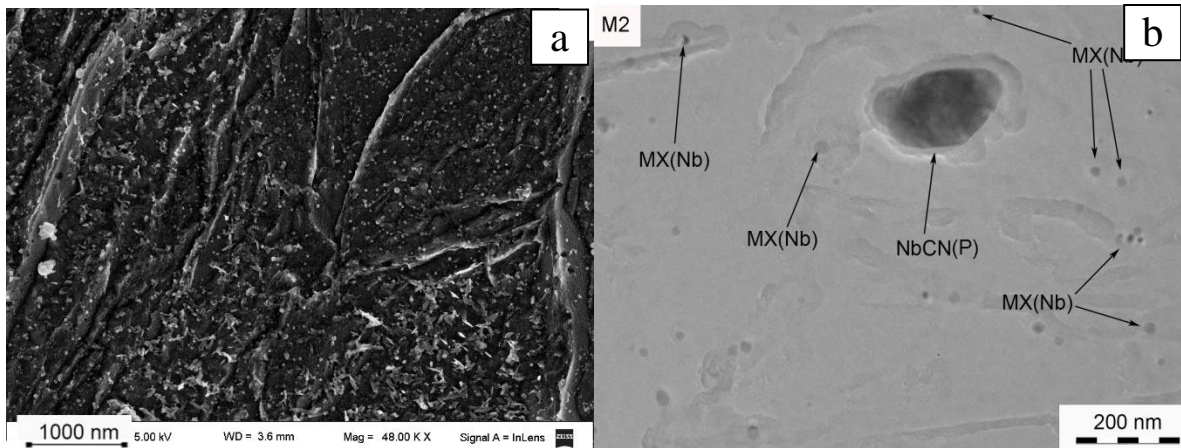


Figura 4-12: Micrografías de la muestra M2. a) SEM. b) TEM.

En la muestra M3 (Figura 4-13) se identificaron las mismas partículas que para la muestra M2, pero se observaron muy pocos precipitados MX(V).

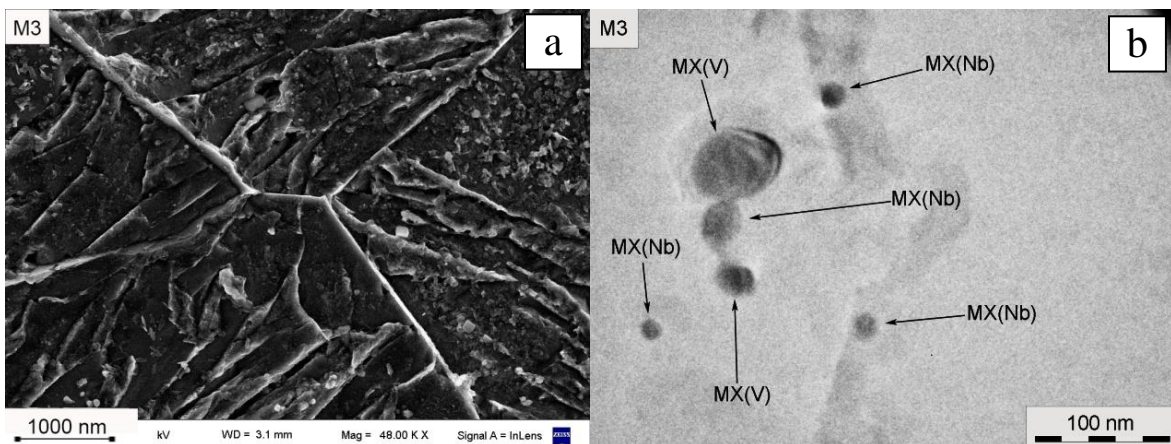


Figura 4-13: Micrografías de la muestra M3. a) SEM. b) TEM.

A partir del cuarto minuto de austenizado (muestra M4) hasta los 40 minutos (muestra M40) fueron identificados los siguientes tipos de precipitados: MX(Nb), NbCN(P) y M_3C (Fig. 4-14). Ya no se observaron MX(V).

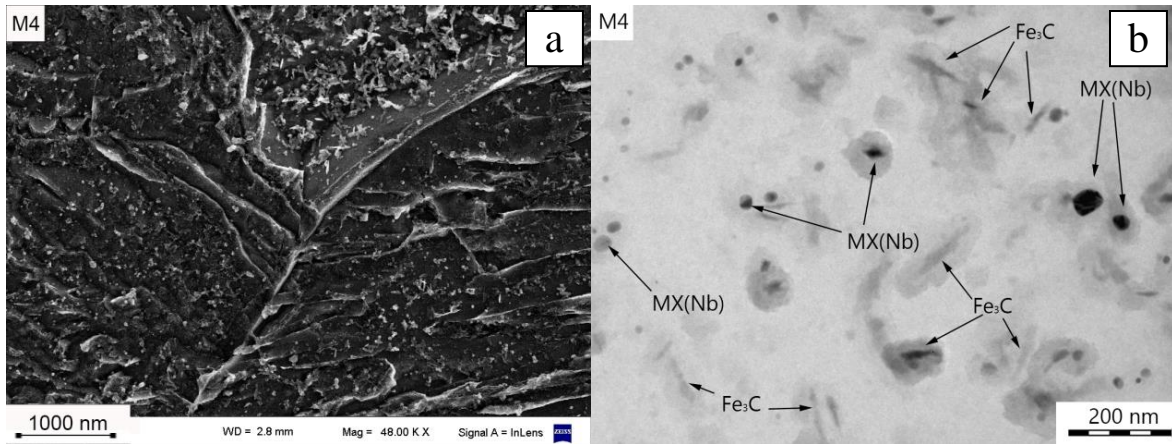


Figura 4-14: Micrografías de la muestra M4. a) SEM. b) TEM.

En las Figura 4-15, Figura 4-16, Figura 4-17, Figura 4-18 y Figura 4-19 se presentan micrografías SEM y TEM de las muestras M5, M10, M20, M30 y M40 respectivamente y, además, en la Figura 4-20 se exhibe una micrografía de un precipitado MX(Nb) con su correspondiente espectro EDS y su diagrama de difracción.

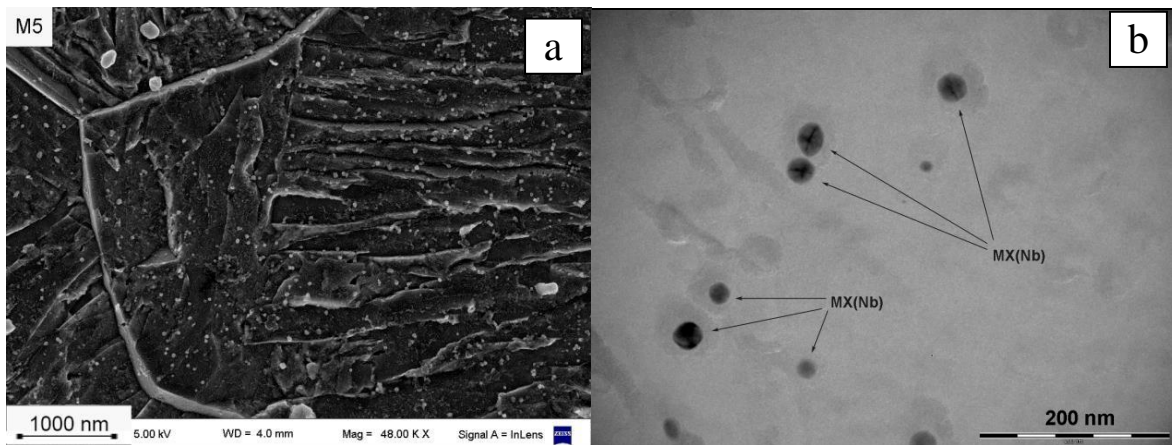


Figura 4-15: Micrografías de la muestra M5. a) SEM. b) TEM.

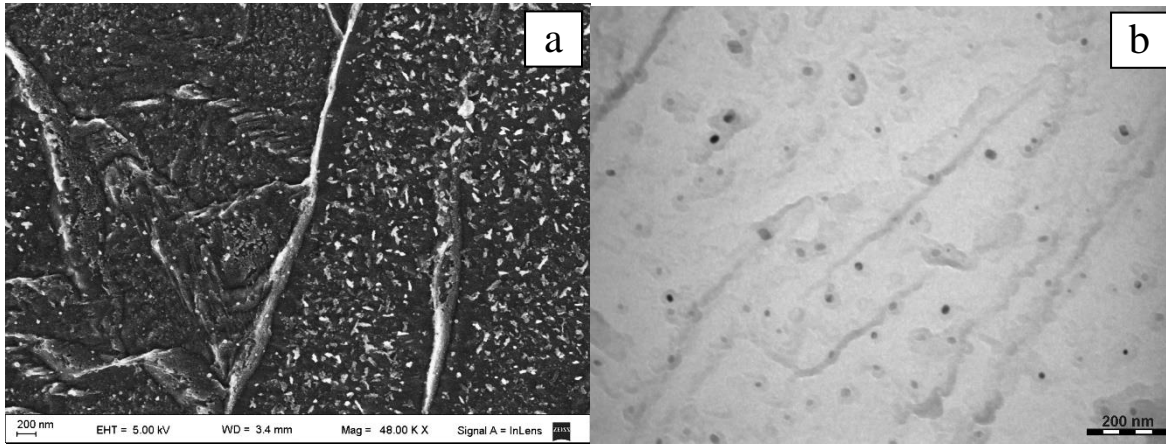


Figura 4-16: Micrografías de la muestra M10. a) SEM. b) TEM, todos los precipitados que se observan son de tipo MX(Nb).

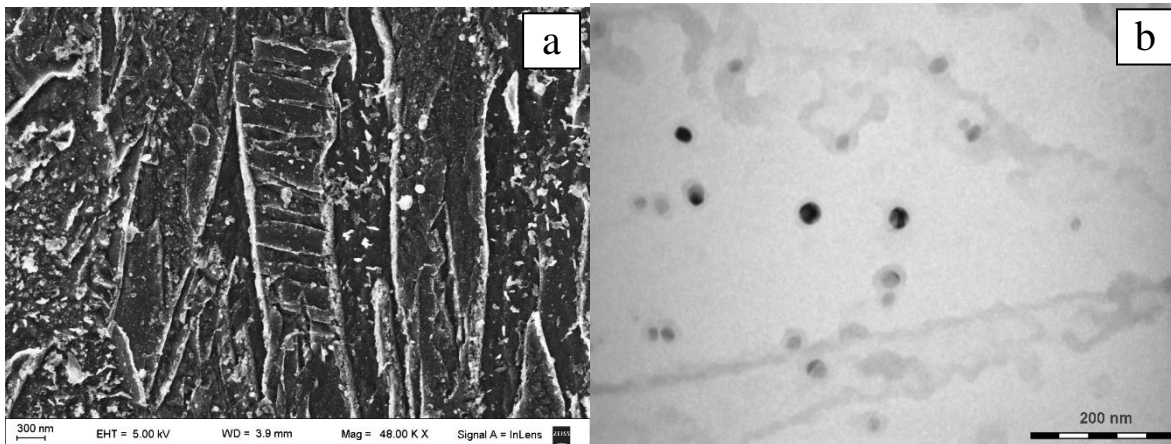


Figura 4-17: Micrografías de la muestra M20. a) SEM. b) TEM, todos los precipitados que se observan son de tipo MX(Nb).

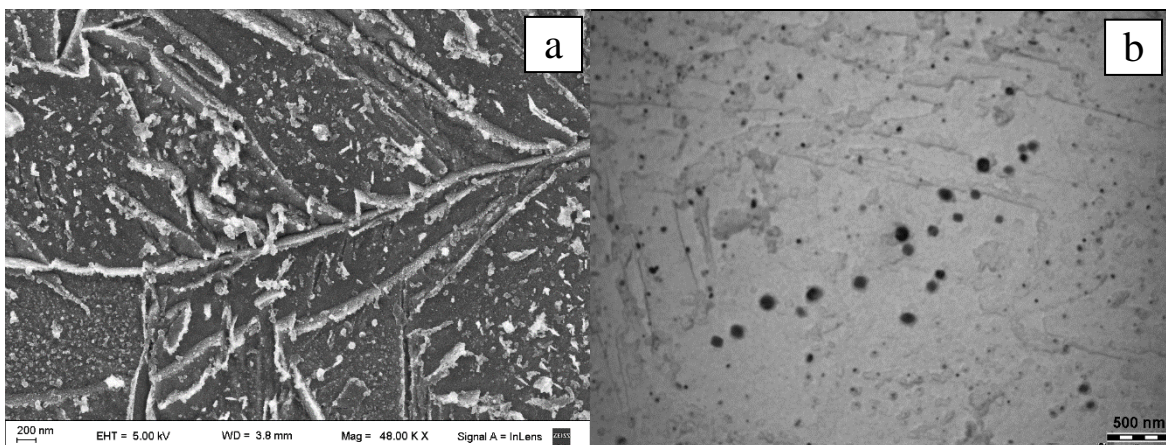


Figura 4-18: Micrografías de la muestra M30. a) SEM. b) TEM; todos los precipitados que se observan son de tipo MX(Nb).

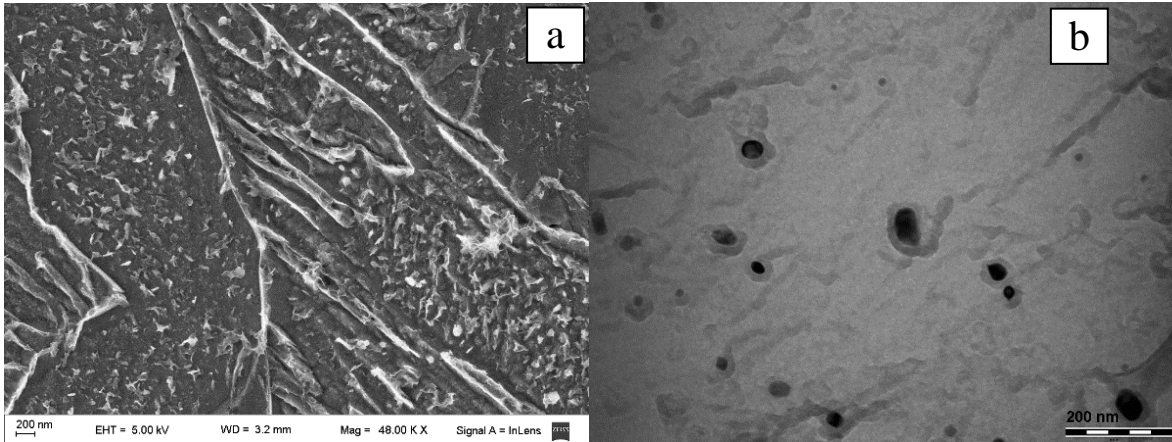


Figura 4-19: Micrografías de la muestra M40. a) SEM. b) TEM todos los precipitados que se observan son de tipo MX(Nb).

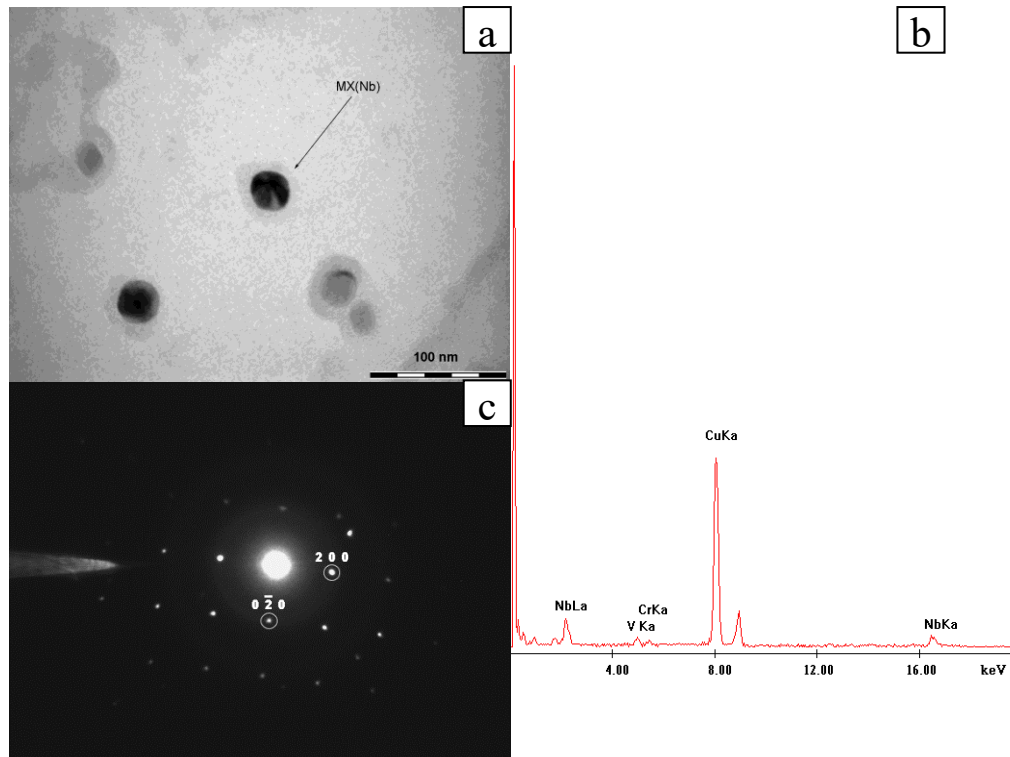


Figura 4-20: a) Micrografía TEM de una réplica de la muestra M20. b) Espectro EDS y c) diagrama de difracción del precipitado MX(Nb) señalada en a), eje de zona $z = [001]$.

Como se señaló anteriormente, en la Figura 4-21 se puede observar la diferencia en el estado de precipitación para el caso de la cementita en una fotografía tomada a la muestra M10 con un aumento mayor; es posible distinguir dos paquetes de listones contiguos con densidades de partículas significativamente diferentes y separados a su vez por una fase precipitada. Se observó un fenómeno similar en todas las muestras desde M1.

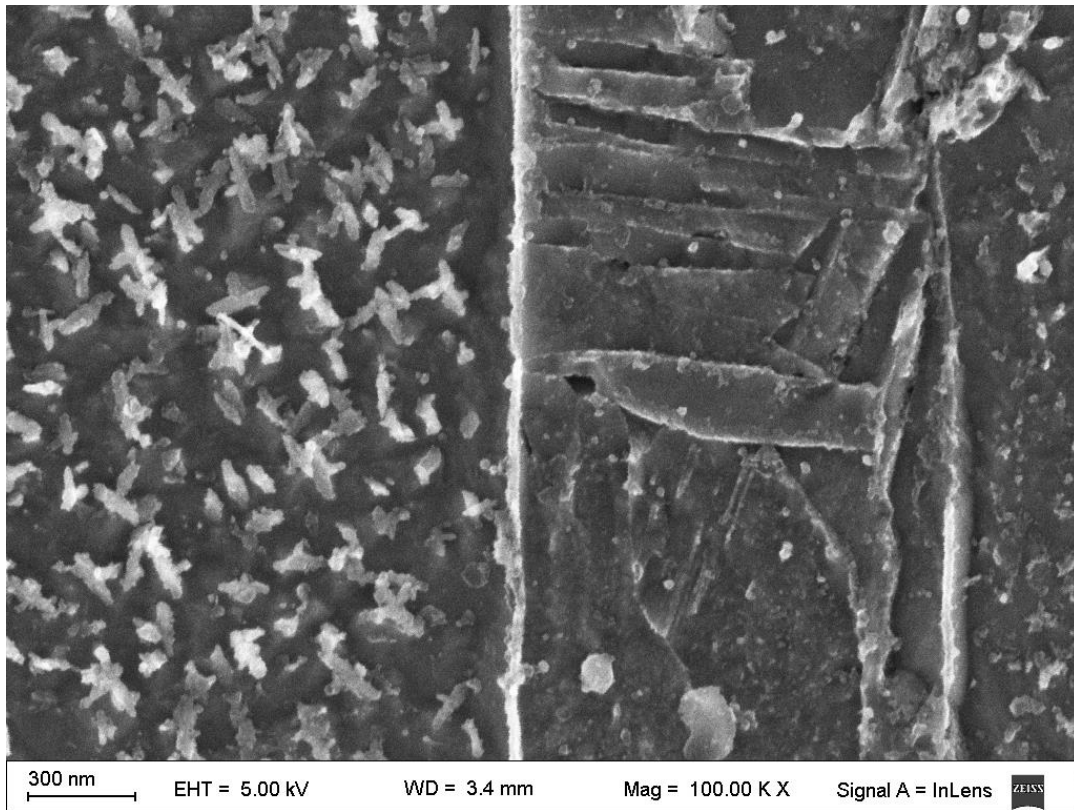


Figura 4-21: Muestra M10. Micrografía SEM. Diferencia en el estado de precipitación de cementita en dos paquetes de listones contiguos.

En la Tabla 4.2 se resumen los tipos de partículas encontradas en cada muestra.

Tabla 4-22: Partículas encontradas en cada muestra.

	MCs	M0	M1	M2	M3	M4	M5	M10	M20	M30	M40
MX(Nb)	-	Si	Si	Si	Si	Si	Si	Si	Si	Si	Si
MX(V)	Si	Si	Si	Si	Si	-	-	-	-	-	-
NbCN(P)	Si	Si	Si	Si	Si	Si	Si	Si	Si	Si	Si
Cementita	-	-	Si	Si	Si	Si	Si	Si	Si	Si	Si
M₂₃C₆	Si	Si	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Alto Fe	-	Si	Si	Si	-	-	-	-	-	-	-

Debido a que los precipitados que juegan un rol crítico en el crecimiento de grano austenítico son los MX y los M₂₃C₆, el análisis de composición química y de la evolución del tamaño se centró en estas dos familias de partículas.

4.7.4. VARIACIÓN DE LA COMPOSICIÓN DE LAS PARTÍCULAS TIPO MX A LO LARGO DEL PROCESO DE AUSTENIZADO

Para analizar las variaciones de composición de las partículas MX se estudiaron los tres aleantes metálicos principales de estos precipitados, esto es, niobio, vanadio y cromo. En las Figuras 4-22 a 4-32 se muestran los diagramas de composición ternarios (%p: porcentaje en peso) para la muestra en la condición de suministro y para cada tiempo de austenizado, indicándose en cada gráfico el número de precipitados medidos (n).

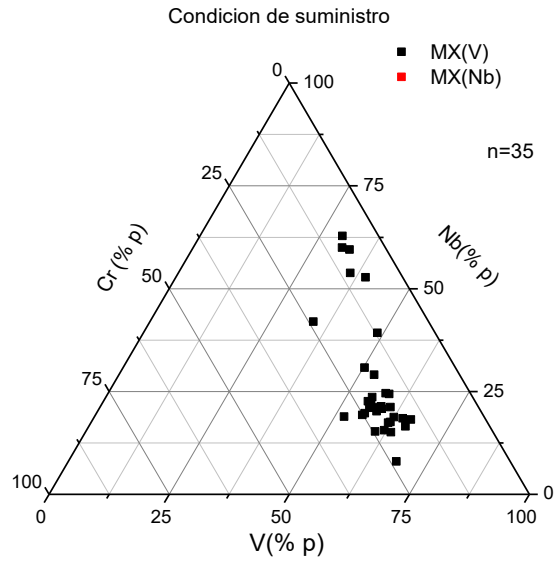


Figura 4-22: Diagrama de composición ternario Cr-Nb-V de los precipitados MX en la condición de suministro.

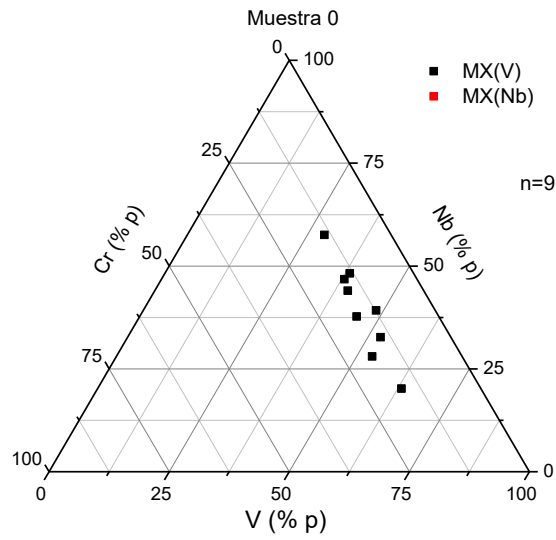


Figura 4-23: Diagrama de composición ternario Cr-Nb-V de los precipitados MX en la muestra M0.

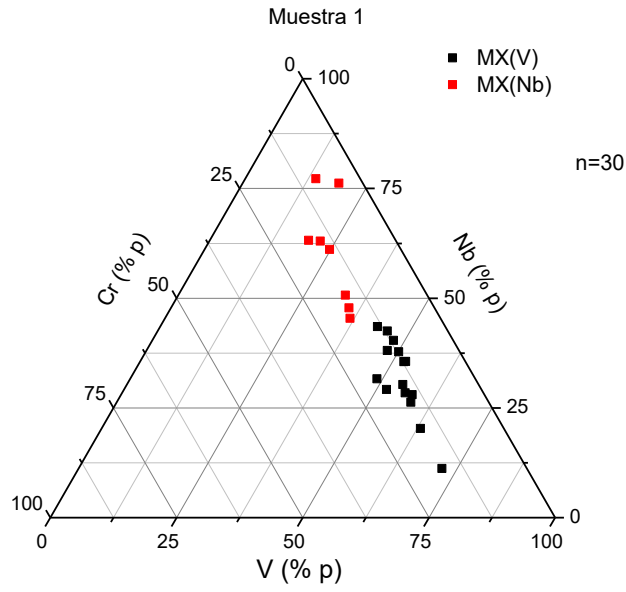


Figura 4-24: Diagrama de composición ternario Cr-Nb-V de los precipitados MX en la muestra M1.

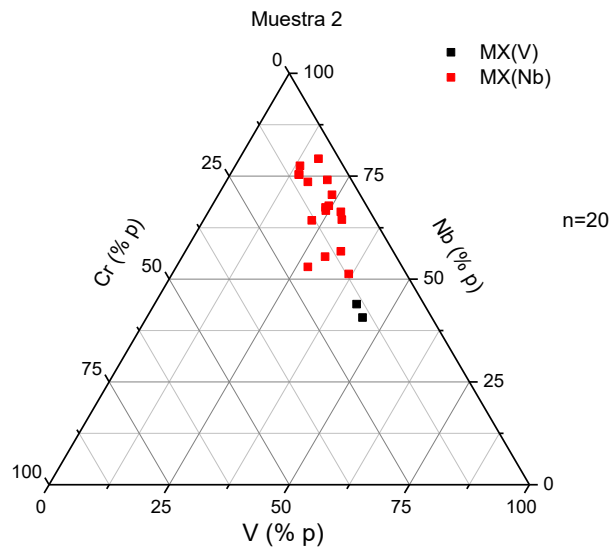


Figura 4-25: Diagrama de composición ternario Cr-Nb-V de los precipitados MX en la muestra M2.

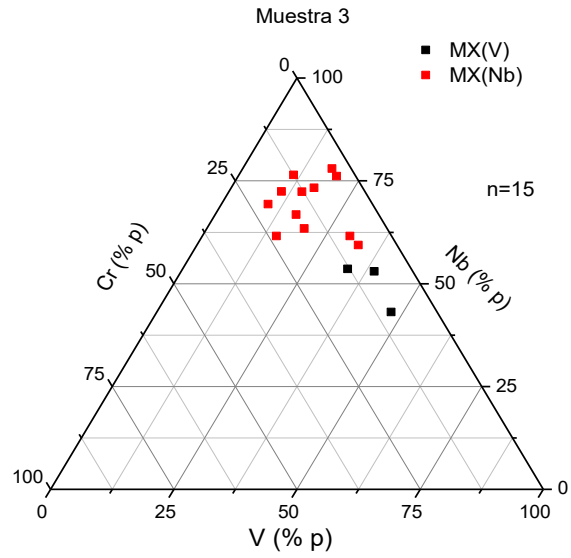


Figura 4-26: Diagrama de composición ternario Cr-Nb-V de los precipitados MX en la muestra M3.

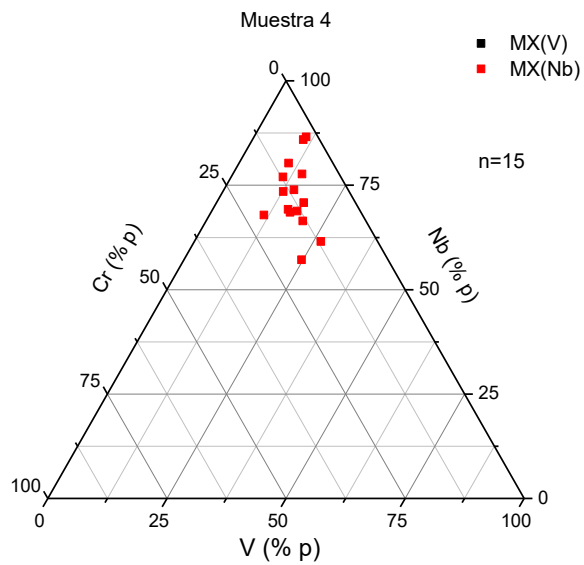


Figura 4-27: Diagrama de composición ternario Cr-Nb-V de los precipitados MX en la muestra M4.

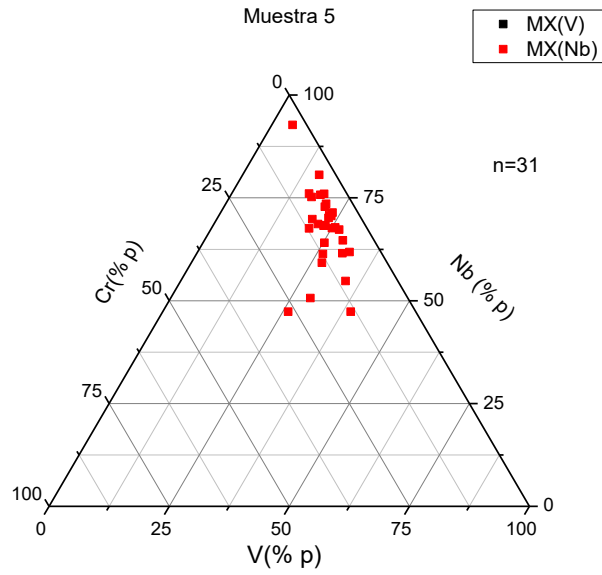


Figura 4-28: Diagrama de composición ternario Cr-Nb-V de los precipitados MX en la muestra M5.

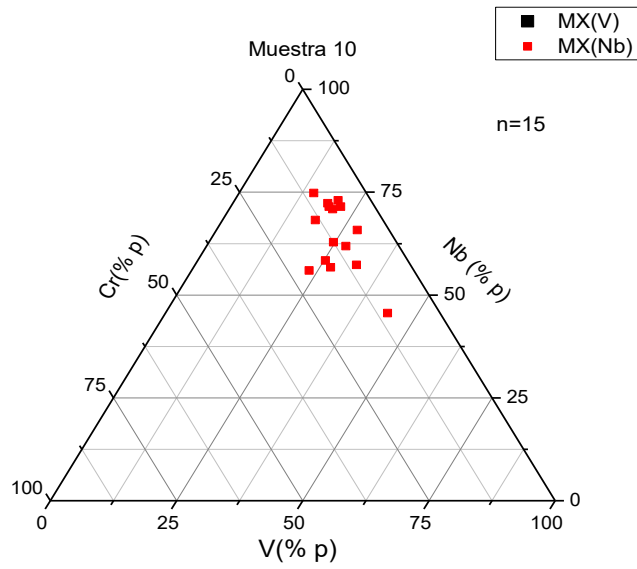


Figura 4-29: Diagrama de composición ternario Cr-Nb-V de los precipitados MX en la muestra M10.

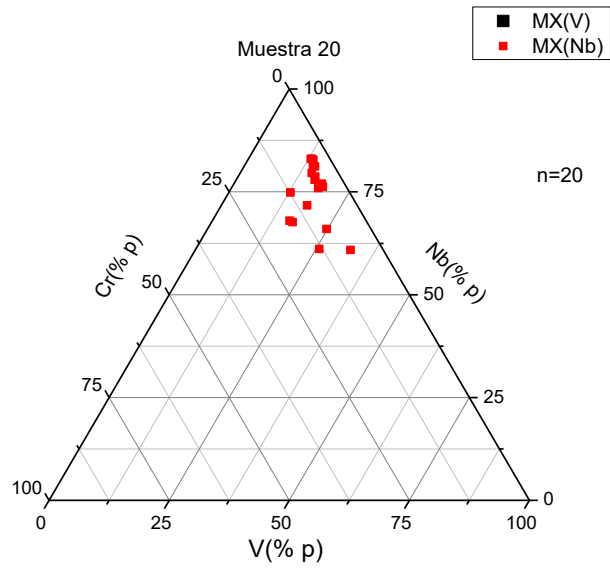


Figura 4-30: Diagrama de composición ternario Cr-Nb-V de los precipitados MX en la muestra M20.

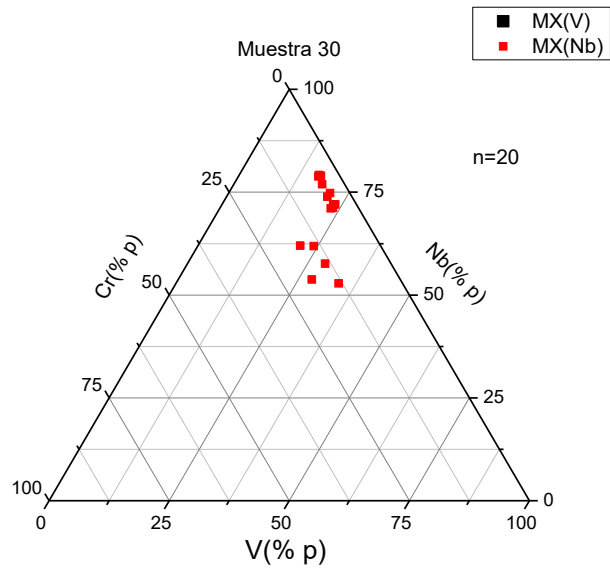


Figura 4-31: Diagrama de composición ternario Cr-Nb-V de los precipitados MX en la muestra M30.

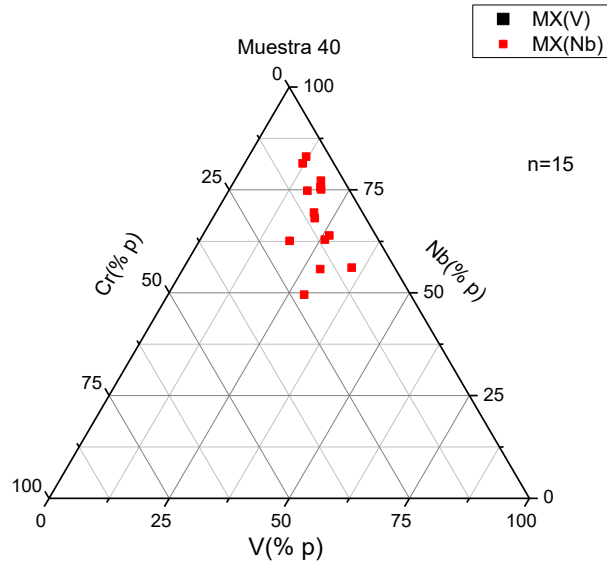


Figura 4-32: Diagrama de composición ternario Cr-Nb-V de los precipitados MX en la muestra M40.

Como se comentó en el párrafo 4.7.3, en la muestra M0 comenzaron a detectarse precipitados MX(Nb) muy pequeños; estos precipitados no se incluyeron en el diagrama ternario, ya que no se obtuvo una relación pico/fondo en los espectros EDS que permitiera cuantificar su composición.

Las partículas que se formaron durante el proceso de austenizado fueron las de tipo MX(Nb). En la Tabla 4-3 y en la Figura 4-33 se presenta la composición media de los MX(Nb) en función del tiempo de austenizado. Hasta el minuto 5 se observó un enriquecimiento en niobio de las partículas. Luego de los 10 minutos se observó que el contenido de niobio aumentó hasta los 20 minutos. A partir este tiempo el porcentaje de niobio descendió ligeramente y las partículas se enriquecieron en cromo y vanadio.

Tabla 4-3: Composición promedio de las partículas tipo MX(Nb) para cada tiempo de austenizado.

Muestra	V (%p)	Nb (%p)	Cr (%p)
M1	26±3	55±4	18±2
M2	23±2	67±3	10±1
M3	20±3	67±3	12±2
M4	15±1	72±2	11±1
M5	24±1	67±1	9±1
M10	24±2	64±2	11±1
M20	18±1	75±2	8±1
M30	23±1	70±2	8±1
M40	22±2	67±3	10±1

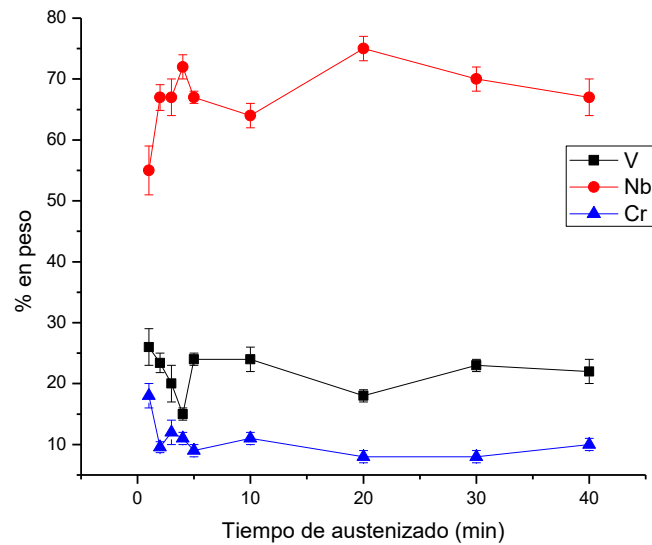


Figura 4-33: Composiciones promedio de las partículas de tipo MX(Nb) para distintos tiempos de austenizado.

Los resultados obtenidos para las diferentes muestras indicarían que los precipitados tipo MX(V) que se observaron durante las primeras etapas de austenizado (hasta los 3 minutos) no se formaron durante la meseta a 1050 °C sino que se encontraban ya presentes en la condición de suministro y se disolvieron completamente antes de los 4 minutos de mantenimiento a 1050 °C.

En la Tabla 4-4 y en la Figura 4-34 se presenta la composición de los precipitados MX(V).

Tabla 4-4: Composición promedio de las partículas tipo MX(V) para cada tiempo de austenizado.

Muestra	V (%p)	Nb (%p)	Cr (%p)
MCs	54±2	27±2	19±1
M0	42±5	39±6	19±3
M1	52±3	33±3	15±1
M2	44±1	43±2	14±2
M3	40±4	50±3	10±1

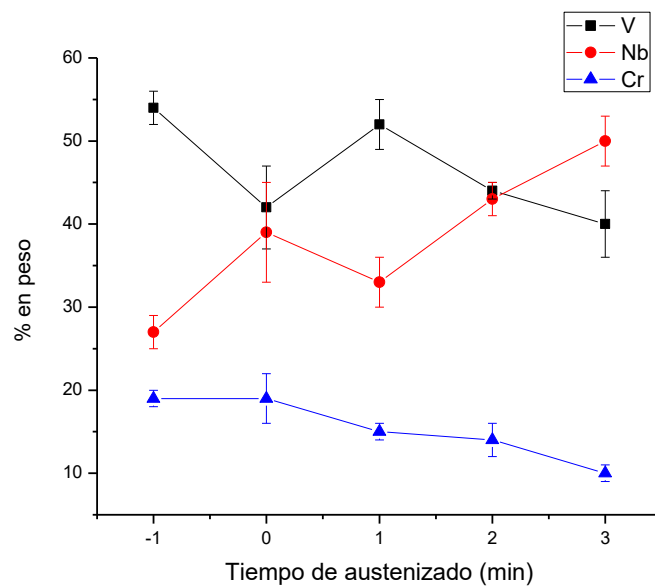


Figura 4-34: Composición promedio de las partículas tipo MX(V) para distintos tiempos de austenizado. Se agregó la composición de las partículas tipo MX(V) encontradas en la condición de suministro para el tiempo de austenizado de “- 1 min”. Luego de los 3 minutos de austenizado ya no se detectaron partículas de este tipo.

Se puede observar que la composición promedio de los MX(V) presentó una tendencia a enriquecerse en niobio y a liberar vanadio y cromo.

4.8. VARIACIÓN DE LA COMPOSICIÓN DE LAS PARTÍCULAS TIPO $M_{23}C_6$ A LO LARGO DEL PROCESO DE AUSTENIZADO

En la Figura 4-35 se muestra la composición de los carburos $M_{23}C_6$ en la condición de suministro y en la muestra M0. Las partículas parecen haber liberado cromo, aumentando la relación Fe/Cr al disolverse. La disolución completa de los $M_{23}C_6$ coincidió con el aumento en la precipitación de los MX(Nb).

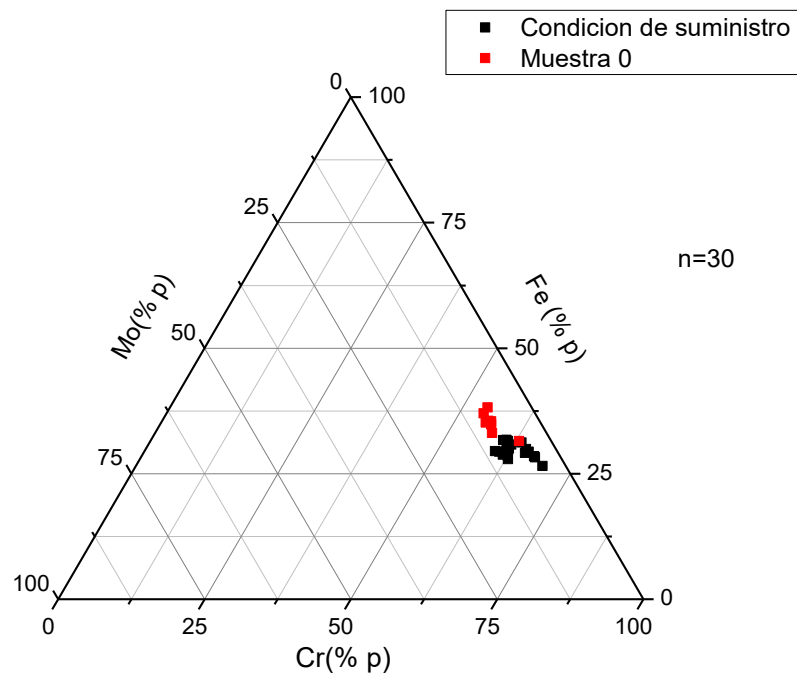


Figura 4-35: Diagrama de composición ternario Cr-Fe-Mo de los precipitados $M_{23}C_6$ en las muestras MCs (cuadrados negros) y M1 (cuadrados rojos).

4.9. ANÁLISIS DEL TAMAÑO DE PRECIPITADOS

A partir del primer minuto de austenizado los precipitados MX y los carburos $M_{23}C_6$ observados en las muestras presentan una morfología similar, por lo que no fue posible diferenciarlos desde este punto de vista. Sin embargo, en trabajos previos [46] se mostró que existe una separación entre las distribuciones de los MX y de los $M_{23}C_6$, como se puede

ver en la Figura 4-36. Teniendo en cuenta este hecho, se tomó como criterio descartar de las mediciones a todas aquellas partículas cuyos diámetros fueran mayores a 80 nm, puesto que la fracción de precipitados tipo MX con un tamaño superior a este valor debería ser mínima y los carburos $M_{23}C_6$ en su mayoría presentan un tamaño mayor a 80 nm. Los precipitados NbCN(P) no aparecen en el diagrama, pero su tamaño en general es mayor a los 100 nm.

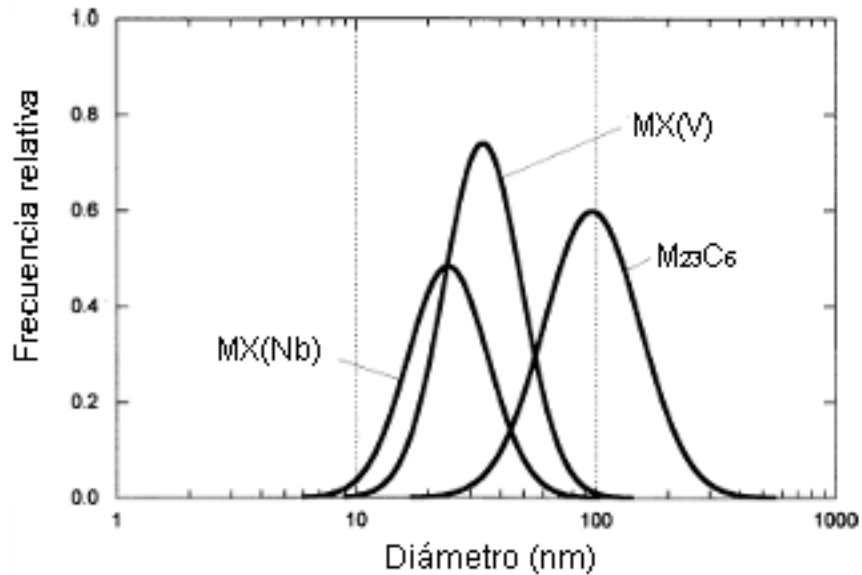


Figura 4-36: Diámetro de precipitados medidos en un acero P91 templado y revenido [46].

Como se indicó en el Capítulo 3 (Procedimiento Experimental), se midieron alrededor de 1000 partículas para cada muestra. Los datos obtenidos se presentan como histogramas de frecuencia numérica en las Figura 4-37 y Figura 4-38.

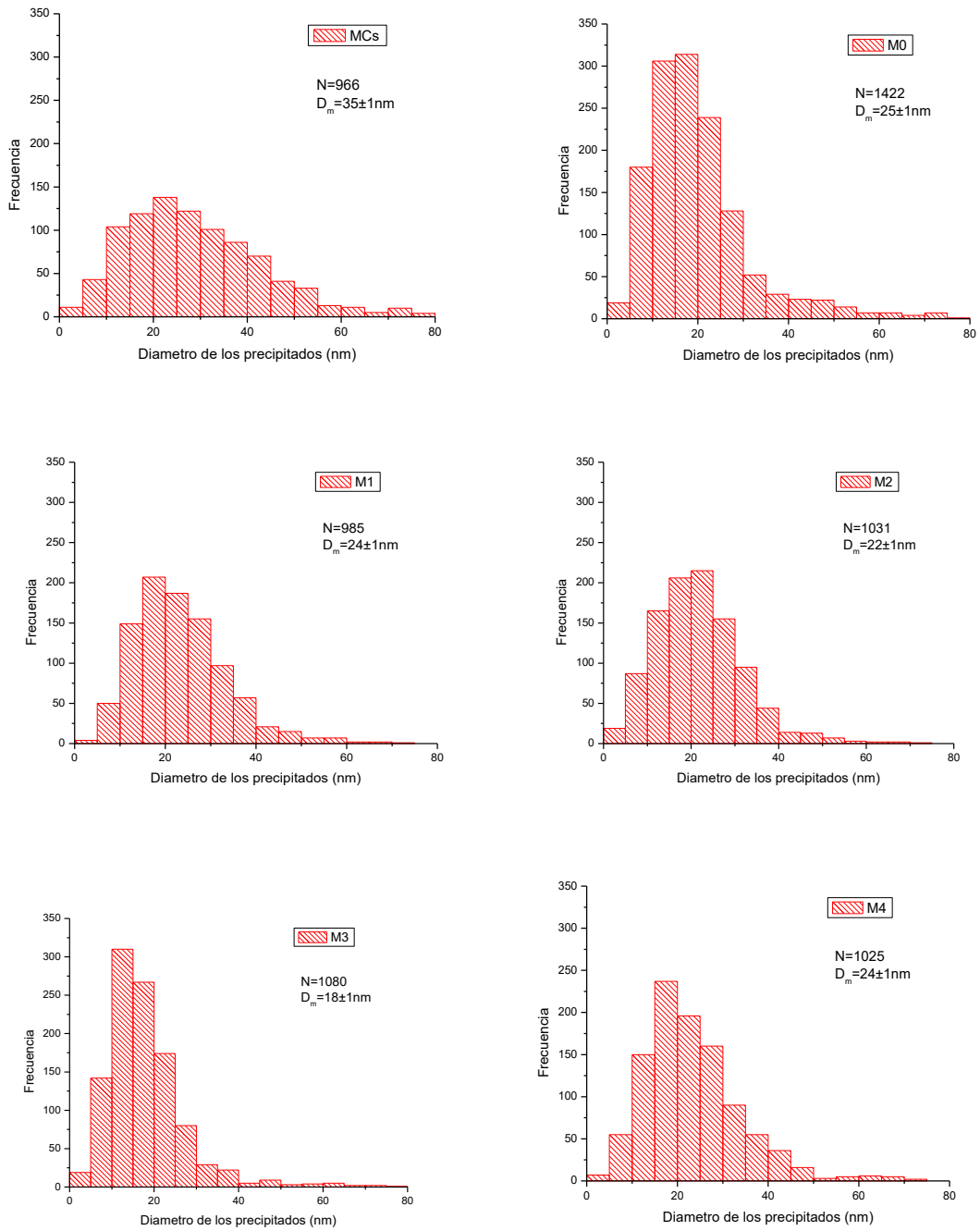


Figura 4-37: Histogramas de frecuencia numérica para el diámetro de partículas para las muestras desde MCs hasta M4. N representa el número de partículas medidas y D_m es el diámetro medio.

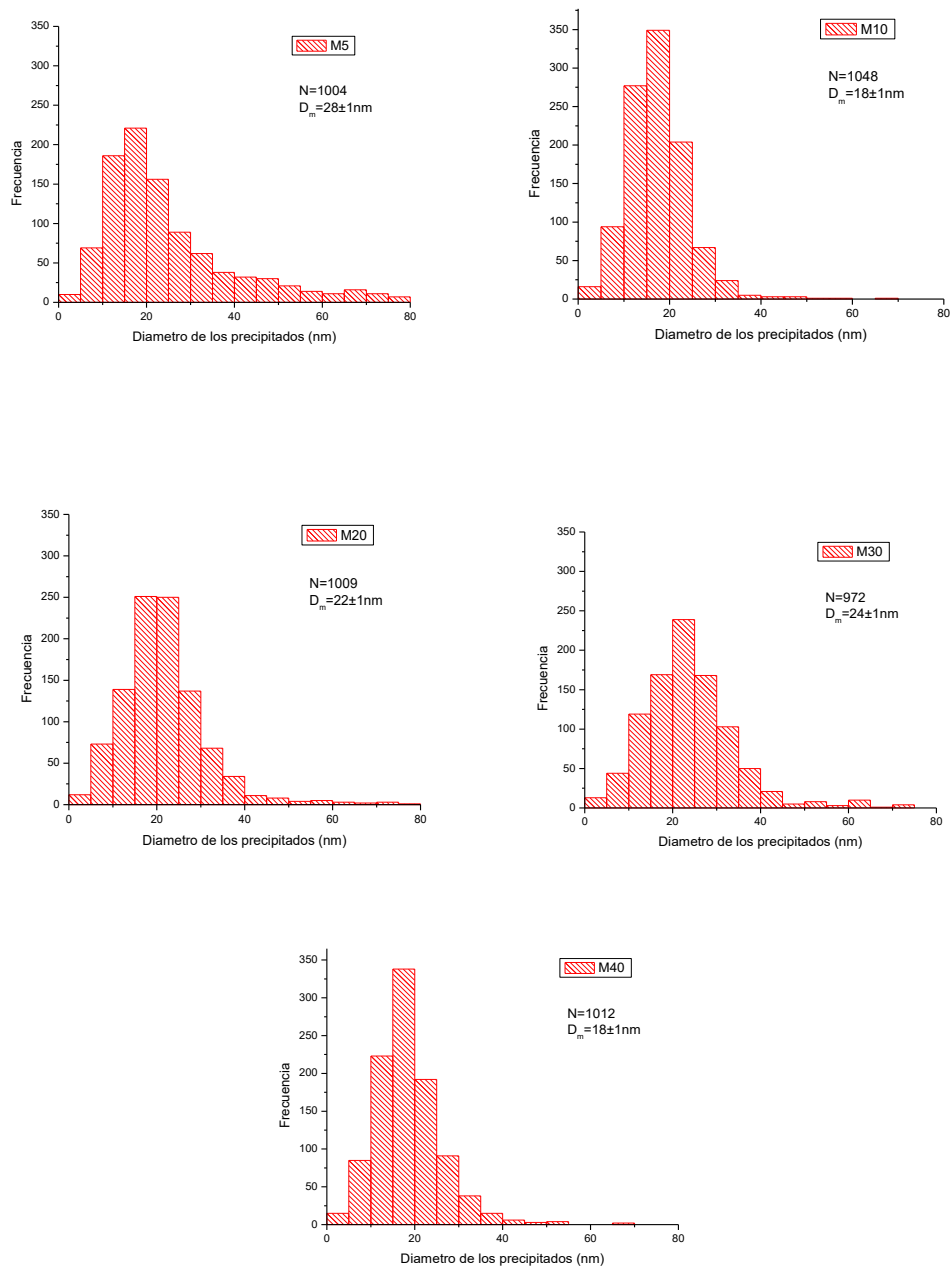


Figura 4-38: Histogramas de frecuencia numérica para el diámetro de partículas para las muestras desde M5 hasta M40. N representa el número de partículas medidas y D_m es el diámetro medio.

Con los datos de todas las muestras se calcularon las densidades de probabilidad estimadas por funciones núcleo. La superposición de estas curvas (Figura 439 y Figura 4-40) permite estudiar la evolución de la distribución de tamaños de los precipitados MX presentes en cada muestra. En la sección 4.7.3 se discuten en detalle las curvas de densidad de probabilidad.

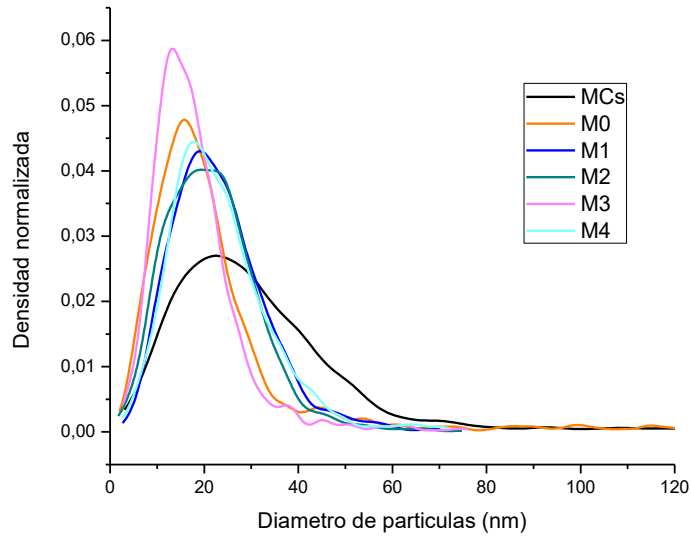


Figura 4-39: Densidades de probabilidad obtenidas por estimación a partir de una función núcleo, para cada tiempo de austenizado desde condición de suministro hasta un tiempo de mantenimiento en austenita de 4 minutos.

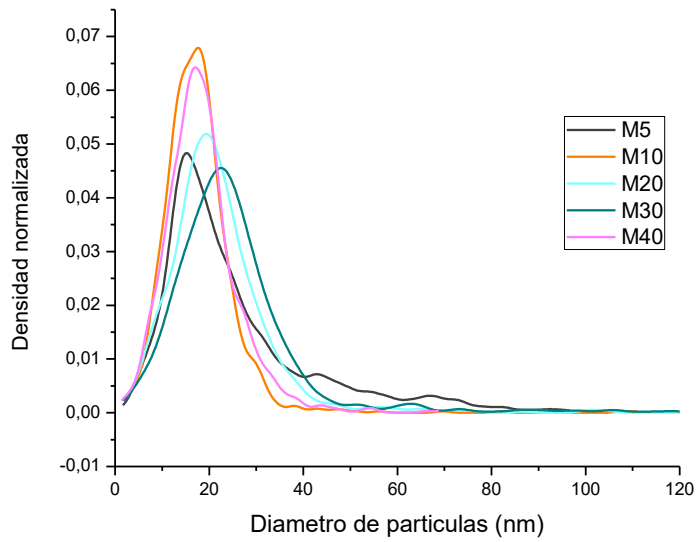


Figura 4-40: Densidades de probabilidad obtenidas por estimación a partir de una función núcleo, para cada tiempo de austenizado desde M5 hasta M40.

4.10. ESTIMACIÓN DE LA TEMPERATURA M_s CON EL AUXILIO DE CÁLCULOS TERMODINÁMICOS Y MODELOS EMPÍRICOS: COMPARACIÓN CON OBSERVACIONES EXPERIMENTALES

4.10.2. PROCEDIMIENTO DE CÁLCULO TERMODINÁMICO: UTILIZACIÓN DE LA COMPOSICIÓN NOMINAL DEL ACERO P91

La primera aproximación realizada con el auxilio del software THERMOCALC y modelos empíricos está enfocada en tratar de reproducir cualitativamente, utilizando métodos computacionales, la variación en la temperatura M_s encontrada experimentalmente. El comportamiento de las fases $M_{23}C_6$ y MX observado en el intervalo de tiempos de austenizado comprendido entre M0 y M4 ayudó a proveer hipótesis para el análisis termodinámico. Como primer paso, y por las razones que se explicitan más adelante, se estudió la condición de equilibrio del acero P91 a dos temperaturas de interés, a saber, 780°C (condición de suministro del material) y 1050 °C (condición de austenizado).

4.10.3. ESTIMACIÓN DE FASES EN EQUILIBRIO

En la Figura 4-41 se presenta el diagrama de fracción de fases en equilibrio en función de la temperatura para el acero P91 obtenido mediante el programa THERMOCALC.

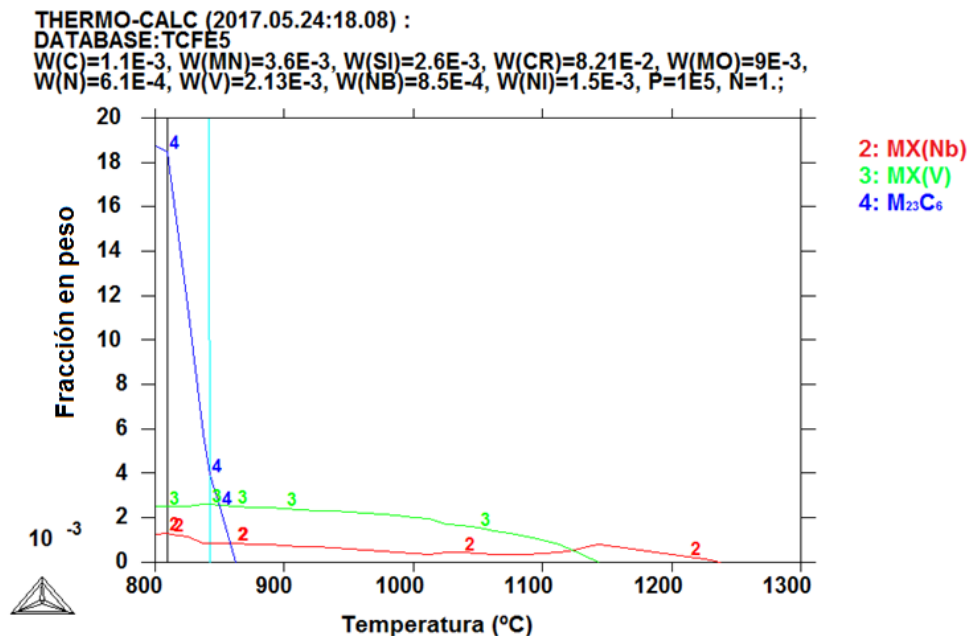


Figura 4-41: Diagrama de fracción de fases en equilibrio en función de la temperatura para el acero P91 obtenido por medio del programa THERMOCALC. Las fases referenciadas son: (celeste) austenita, (rojo) MX(Nb), (verde) MX(V), (azul) $M_{23}C_6$ y (gris) ferrita.

La composición de las fases $M_{23}C_6$ y $MX(V)$ calculadas por THERMOCALC a 780 °C se presentan en las Tabla 4-5 y Tabla 4-6, respectivamente.

Tabla 4-5: Composición de los precipitados $M_{23}C_6$ a 780 °C obtenida mediante el programa THERMOCALC.

Aleante	Cr	C	V	Fe	Mn	Mo	Ni
%p	54,9	5,23	$7,71 \times 10^{-3}$	26,0	0,212	13,6	$3,12 \times 10^{-2}$

Tabla 4-6: Composición de los precipitados tipo $MX(V)$ calculada por medio de THERMOCALC para 780 °C.

Aleante	V	Cr	Mo	N	C	Mn	Nb	Fe
%p	72,7	0,473	0,032	19,5	0,426	0,0013	6,62	0,335

Como se mencionó en secciones anteriores, a 1050 °C el diagrama de equilibrio predice la existencia de fases estables MX de los dos tipos ya presentados, esto es, $MX(Nb)$ y $MX(V)$. En la Tabla 4-7 y Tabla 4-8 se presentan las composiciones correspondientes a dichas fases para 1050 °C; por otra parte, según los resultados obtenidos por THERMOCALC, los precipitados ricos en vanadio son mayoritarios a dicha temperatura. Si se toman en cuenta solo los aleantes que se pueden medir mediante EDS, la composición de las partículas ricas en niobio calculada por el programa es: 78,92%p Nb, 9,04%p V, 12,04%p Cr y la composición de las partículas ricas en vanadio es 66,8%p V, 2,2%p Cr y 31,0%p Nb².

Tabla 4-7: Composición de los precipitados tipo $MX(V)$ calculada por medio de THERMOCALC a 1050°C.

Aleante	V	Cr	Mo	N	C	Mn	Nb	Fe
%p	54,8	1,32	0,102	17,1	0,744	0,00206	25,4	0,458

² No se toman en cuenta los elementos carbono y nitrógeno, porque no es posible medirlos utilizando EDS.

Tabla 4-8: Composición de los precipitados tipo MX(Nb) calculada por medio de THERMOCALC a 1050 °C.

Aleante	V	Cr	Mo	N	C	Mn	Nb	Fe
% p	7,73	10,3	0,235	10,7	3,26	0,00186	67,5	0,0198

4.10.4. HIPÓTESIS DE TRABAJO PARA LA ESTIMACIÓN TEÓRICA DE LAS VARIACIONES EN LA TEMPERATURA M_s

Una vez obtenidas las composiciones de equilibrio a las temperaturas de interés se formularon tres suposiciones para estimar por cálculo las variaciones en la temperatura M_s . Las dos primeras se explican a continuación, y la tercera hipótesis se formula más abajo. La primera asunción es que el revenido inicial a 780 °C -tratamiento que forma parte de la condición de suministro del material- es suficientemente prolongado como para permitir que el sistema llegue al equilibrio termodinámico. La segunda suposición es que el calentamiento inicial al que se somete a la probeta hasta la temperatura de austenizado fue lo suficientemente rápido como para despreciar la disolución de segundas fases producida durante el mismo frente a la producida durante el mantenimiento a alta temperatura.

Cabe aclarar que la asunción de no disolución de precipitados (o, equivalentemente, de invariancia de la composición de la matriz) durante el calentamiento comporta un margen de error. En efecto, la observación de las micrografías tomadas en la condición de suministro y en la muestra M0 permite estimar que la densidad de precipitados presentes disminuye. Aun así, la densidad de precipitados de tipo $M_{23}C_6$ en el estado correspondiente a M0 sigue siendo alta, y se decidió descartar momentáneamente la disolución de carburos durante el calentamiento para hacer posible la modelización por medio de este método.

Sobre la base de estas dos hipótesis, es posible suponer que en el momento en que la temperatura alcanza 1050 °C, la composición de la muestra es igual a la que tenía luego del revenido a 780 °C.

Para estudiar el efecto de la disolución de los carburos $M_{23}C_6$ sobre la temperatura M_s se asumió, de acuerdo con lo observado experimentalmente, que los mismos desaparecen por completo antes del primer minuto de austenizado (es decir, en el intervalo comprendido entre M0 y M1), por lo que en ese tiempo liberan los aleantes que se encuentran retenidos en esta fase a la matriz. Sin embargo, este conjunto de hipótesis sobre el comportamiento de los carburos $M_{23}C_6$ no es suficiente para estimar los efectos observados sobre la temperatura M_s , y debe también tenerse en cuenta el comportamiento de las fases de tipo MX.

En el caso de los carbonitruros de la forma MX(V), los resultados del cálculo con THERMOCALC indican que una fracción de esta fase debería ser observada luego del austenizado. De este modo, la fracción disuelta al llevar la aleación a 1050 °C podría estimarse como la diferencia entre las fracciones en equilibrio a 780 °C y 1050 °C.

Por otra parte, considerar que la disolución de los MX(V) ocurre desde el principio del mantenimiento a 1050 °C implicaría admitir la disolución simultánea de los MX(V) y de los carburos $M_{23}C_6$ hasta el minuto 1 de austenizado. Esto haría imposible el cálculo de la influencia de la disolución de segundas fases sobre M_s , puesto que se desconocería la composición de la matriz, y muy particularmente la concentración de nitrógeno –aleante con peso significativo en la determinación de M_s - en dicho instante, es decir, en M1.

En otras palabras, para poder acceder a un cálculo aproximado de la composición de la matriz austenítica por medio de THERMOCALC, es necesario “desacoplar” la disolución de los carburos $M_{23}C_6$ de la de los carbonitruros de tipo MX(V). En este punto se introduce entonces la tercera suposición mencionada arriba, a saber, se toma como hipótesis simplificada que la fracción de MX(V) disuelta antes del primer minuto de austenizado es baja, por lo que la concentración de nitrógeno en la matriz no varía apreciablemente entre la condición de suministro y M1.

Bajo estas hipótesis, el procedimiento de cálculo realizado es, conceptualmente, el mismo para los carburos $M_{23}C_6$ y los carbonitruros de tipo MX(V): se trata de determinar la diferencia composicional entre un estado inicial (que se toma como el estado de recepción para los carburos $M_{23}C_6$ y como M1 para los carbonitruros MX(V)) en el cual una fracción significativa del carbono y del nitrógeno se encuentra retenida en los precipitados, y un estado final (M1 para los carburos $M_{23}C_6$ y M4 para los carbonitruros MX(V)), en el cual los $M_{23}C_6$ y MX(V) se han disuelto completamente y han cedido el carbono y el nitrógeno, respectivamente, a la matriz.

Una vez obtenidos los valores que se consideraron más aproximados para la composición de la matriz durante el austenizado, se utilizaron como datos de entrada en la fórmula empírica de Naumenko presentada en la sección 3.4.1, que permite estimar los valores de M_s para el acero P91.

4.10.5. RESULTADOS OBTENIDOS: UTILIZACIÓN DE LA COMPOSICIÓN NOMINAL DEL ACERO P91

En las ecuaciones presentadas tanto por Andrews como por otros autores [25] [71] [72] se puede observar que el carbono, el nitrógeno y el cromo tienen una influencia significativa en el valor de M_s . Por otra parte, ya se ha señalado que el origen de la variación en la composición química de la matriz –que dará lugar, a su vez, a variaciones en la temperatura M_s de acuerdo con dichas ecuaciones- debe buscarse en los procesos de disolución/precipitación a alta temperatura de segundas fases tales como los carburos $M_{23}C_6$ y los carbonitruros de tipo MX(V) o MX (Nb).

4.10.5.1. INFLUENCIA DE LA DISOLUCIÓN DE CARBUROS $M_{23}C_6$ SOBRE LA TEMPERATURA M_s

Como se anticipó más arriba, no es posible obtener directamente la composición de la austenita luego de la disolución total de los carburos $M_{23}C_6$ utilizando THERMOCALC, puesto que la composición que el programa calcula para 1050 °C es la correspondiente al equilibrio y el acero aún no alcanzó dicho estado cuando se produce la disolución.

Sin embargo, sí se pudo utilizar el programa para estimar cuáles serían los tenores de cromo y de carbono liberados por la disolución total de los $M_{23}C_6$. Como corolario, se pudo estimar cuál sería la variación en el valor de M_s que generaría el aumento de la concentración de aleantes en la matriz utilizando el algoritmo de Sourmail [58] (sección 3.4.2).

Según los cálculos realizados con THERMOCALC, la disolución completa de los $M_{23}C_6$ aporta a la matriz 0,1% y 1,05% en peso de carbono y cromo, respectivamente. El contenido nominal del acero es 0,11% en peso de carbono y 8,21% en peso de cromo, por lo que antes de la disolución el contenido de carbono y cromo de la matriz es de 0,01% y 7,16% en peso, respectivamente.

Utilizando el algoritmo de Sourmail, se calculó en primer lugar el valor “teórico” de M_s correspondiente a la composición de la matriz en la condición de suministro. El valor obtenido fue de 460 °C. No existe un valor experimental asignable a dicha muestra, pero sí un valor experimental para la muestra M0, a saber, 371 °C. La comparación de ambos valores sugiere que se está produciendo la disolución de una fracción de los carburos $M_{23}C_6$ durante el calentamiento, es decir que la fracción de precipitados $M_{23}C_6$ presentes en M0 no es la misma que a 780 °C.

Por otro lado, dado que en la muestra M0 la disolución de los carburos $M_{23}C_6$ ha comenzado, pero no es completa, no es posible obtener un valor de M_s utilizando

THERMOCALC como herramienta para determinar la composición de la matriz, puesto que la situación encontrada en esta probeta no se puede simular con el programa.

Para la muestra M1, se asume que los carburos $M_{23}C_6$ se han disuelto completamente. Por este motivo es posible suponer que el carbono y el cromo que retenían se han liberado y se encuentran en la matriz. Adicionalmente, para el primer minuto de austenizado se tomó la hipótesis de que los precipitados MX(V) no se habían disuelto, por lo que no aportan nitrógeno a la matriz.

Con estas asunciones, el valor obtenido para M_s utilizando el algoritmo de Sourmail para la muestra M1 es de 386 °C, mientras que el valor experimental es de 351 °C. La diferencia puede deberse al margen de error implicado en la segunda hipótesis mencionada.

4.10.5.2. INFLUENCIA DE LA PRECIPITACIÓN/DISOLUCIÓN DE FASES DE TIPO MX SOBRE LA TEMPERATURA M_s

El valor medido para la temperatura M_s como función del tiempo de austenizado presenta otro mínimo alrededor de los 4 minutos. Este descenso podría corresponderse con la disolución total de los precipitados MX(V). Es posible que esta disolución ocurra conjuntamente con la precipitación de la fase MX(Nb) desde el principio del austenizado, y que los efectos observados sobre la temperatura M_s provengan de una suma de contribuciones, siendo el fenómeno mayoritario el que determina el comportamiento de la M_s . En este sentido, cabe acotar que los cálculos efectuados con THERMOCALC indican que la fracción másica de la fase MX(Nb) es un orden de magnitud menor que la correspondiente a la fase MX(V) ($\sim 4 \times 10^{-4}$ y $1,5 \times 10^{-3}$ respectivamente); además, el aporte máximo de C a la solución sólida por eventual disolución total es similar en ambas fases ($1,1$ y $1,3 \times 10^{-3}$ respectivamente) mientras que en el caso del N dicho valor difiere en un orden de magnitud ($2,7 \times 10^{-2}$ para el caso de la fase MX(V) y $4,3 \times 10^{-3}$ para el caso de la fase MX(Nb)). Por este motivo, se continúa el análisis tomando en cuenta sólo la fase MX(V).

Por otra parte, aunque el estado de equilibrio que indica el modelo THERMOCALC para 1050 °C incluye la presencia de la fase MX(V) a esa temperatura, se decidió trabajar suponiendo una disolución total de la misma dado que fue lo observado experimentalmente a partir de los 4 minutos de austenizado.

Para estudiar la fracción de aleantes aportados por la disolución de los precipitados tipo MX(V), se tomaron las fracciones en peso de MX(V) presentes a 780 °C y a 1050 °C en el equilibrio y se estableció la diferencia entre ambas $\Delta MX(V)$. El valor calculado sería la diferencia entre las fracciones presentes en MCs y M4, pero dado que se asumió la hipótesis de que la disolución de MX(V) hasta M1 no es significativa, se adjudica ese valor

a la diferencia entre M1 y M4. Por otra parte, el carbono liberado por los MX(V) resultó despreciable, por lo que se continuó el cálculo considerando solo el nitrógeno.

A 780 °C los precipitados MX(V) representan una fracción en peso de 0,257% de la aleación. El porcentaje de carbono y cromo que estos precipitados toman de la matriz austenítica es despreciable, no así el porcentaje de nitrógeno, a saber, 0,05 % en peso. Teniendo en cuenta el nitrógeno retenido en los MX(V), el contenido de nitrógeno de la austenita baja a 0,011 % en peso. Para el porcentaje en peso de MX(V) calculado a 1050 °C se obtuvo un valor de 0,154.

Según los cálculos realizados por THERMOCALC, la disolución de Δ MX(V) aporta a la matriz $2,35 \times 10^{-2}$ y $4,81 \times 10^{-5}$ % en peso de nitrógeno y carbono, respectivamente.

El cambio en el valor de M_s provocado por el aumento en la concentración de nitrógeno al disolverse los MX(V) (entre M1 y M4) y obtenido a través del algoritmo de Sourmail, fue de 24 °C, pasando de 386 °C a 363 °C. La diferencia obtenida experimentalmente entre los valores de M_s correspondientes a M1 y M4 fue de 22 °C, por lo que sería posible atribuir dicho descenso a la disolución de los MX(V).

4.10.6. PROCEDIMIENTO DE CÁLCULO TERMODINÁMICO: VARIACIONES EN LA COMPOSICIÓN NOMINAL DEL ACERO P91

En lo que se refiere a los tiempos más prolongados de austenizado, se encontraron diferencias entre los resultados predichos por el programa para la composición nominal experimental y los observados en los ensayos realizados. Así, THERMOCALC predice la presencia de partículas de tipo MX(Nb) y partículas de tipo MX(V) en la condición de equilibrio a 1050 °C. Sin embargo, los resultados experimentales parecerían indicar que los MX(V) se disuelven completamente, y que la concentración de aleantes presentes en los MX(Nb) es distinta que la que el programa calcula. Por este motivo, se estudió el efecto hipotético de variaciones en la composición química nominal del acero con el objetivo de identificar valores que logran reproducir los resultados observados experimentalmente.

4.10.7. RESULTADOS OBTENIDOS: VARIACIONES EN LA COMPOSICIÓN NOMINAL DEL ACERO P91

Hasta este punto, la modelización de la condición de equilibrio por THERMOCALC se llevó a cabo utilizando como datos de entrada para el programa la composición nominal del material base, la presión, la temperatura y el número de moles (igual a 1), permitiendo que el software calculara libremente la composición y fracción de fases que minimizan la energía libre del sistema, las cuales surgen como resultado final. Para la parte del trabajo

que se expone a continuación, y teniendo en cuenta las consideraciones presentadas en el párrafo anterior, se decidió utilizar el camino inverso, esto es, se fijaron las cantidades de algunas de las fases presentes (se fijó la proporción entre MX(V) y MX(Nb)), y se liberó en cambio la concentración de ciertos aleantes, de manera tal de mantener el número de grados de libertad requeridos para el cálculo del equilibrio, a saber, 0.

Como se refirió más arriba, si se considera el contenido nominal de nitrógeno informado por el fabricante para la aleación (0,061% en peso) la condición de equilibrio a 1050 °C predicha por THERMOCALC incluye a la fase MX(V) con una fracción claramente mayor que la correspondiente a la fase MX(Nb). Al liberar la concentración de nitrógeno, se pudo determinar que los resultados obtenidos experimentalmente coincidían con las predicciones del modelo para el caso de una aleación con un porcentaje nominal de nitrógeno menor. Por ejemplo, con un % en peso nominal de nitrógeno de aproximadamente 0,03, las cantidades de ambos tipos de MX son equivalentes, y con un porcentaje en peso de 0,018, los MX(V) ya no son estables a la temperatura de austenizado.

Estos resultados sugieren que la fracción de precipitados presente en la matriz durante el austenizado está directamente relacionada con el contenido nominal de nitrógeno y carbono de la aleación, aunque debe tenerse en cuenta que estos valores corresponden a una composición en el equilibrio.

Además, la composición de los precipitados tipo MX que predice el modelo en la condición de equilibrio también se ve afectada por la variación en el porcentaje nominal de nitrógeno; tomando solo los elementos principales (niobio, vanadio, cromo, nitrógeno y carbono), las composiciones teóricas de los MX variaron al disminuir el nitrógeno como se observa en la Tabla 4-9 y Tabla 410.

Para el caso de los precipitados tipo MX(V), al disminuir el contenido nominal de nitrógeno los cambios mayores ocurren en la relación V/Nb. Se observa un aumento en la misma (es decir, los precipitados se enriquecen en vanadio) al disminuir el contenido de nitrógeno a la mitad, y no se observan otros cambios notables en la composición química de los MX(V).

Tabla 4-9: Variación en la composición calculada por THERMOCALC para los MX(V) a 1050 °C al cambiar la concentración de nitrógeno

N = 3×10^{-2} %p		N = $6,1 \times 10^{-2}$ %p	
MX(V)		MX(V)	
V	62,73	V	54,96
Nb	17,95	Nb	25,51
Cr	0,84	Cr	1,33
N	17,55	N	17,35
C	0,94	C	0,75

Tabla 4-10: Variación en la composición calculada por THERMOCALC para los MX(Nb) a 1050 °C al cambiar la concentración de nitrógeno.

% N = 3×10^{-2} %p		% N = $6,1 \times 10^{-2}$ %p	
MX(Nb)		MX(Nb)	
V	0,53	V	7,80
Nb	85,42	Nb	68,07
Cr	2,87	Cr	10,49
N	1,16	N	10,89
C	10,08	C	3,29

En el caso de los MX(Nb), los cambios fueron más evidentes. Al disminuir el contenido nominal de nitrógeno, la concentración de vanadio disminuyó casi un orden de magnitud, pasando de 7,8% a 0,53% en peso. También disminuyó la concentración de cromo y nitrógeno en el precipitado. El contenido de niobio aumentó, así como el de carbono. En resumen, según las predicciones con THERMOCALC, la composición de los MX(Nb) parece ser más sensible a los cambios en el contenido nominal de nitrógeno que la de los MX(V).

4.11. CRECIMIENTO ANORMAL DE GRANO

En trabajos previos realizados en un acero grado T91 provisto por la empresa Vallourec & Mannesmann se observó que el crecimiento exagerado de grano comienza a ocurrir entre los 20 y 30 minutos de mantenimiento a 1050 °C [5] [73]. Sobre la base de este resultado, se decidió realizar un tratamiento térmico adicional (revenido a 780 °C) para revelar con mayor claridad los ex bordes de grano austeníticos en las muestras M10, M20, M30 y M40. En ninguna de ellas se observó crecimiento anormal de grano.

4.12. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

4.12.2. CONSIDERACIONES METODOLÓGICAS

Desde el punto de vista metodológico, es importante recordar que, para tiempos de austenizado de hasta 5 minutos, las prestaciones del microscopio electrónico de transmisión utilizado permiten abarcar, en el análisis de composición por EDS, el intervalo de tamaños en el cual se encuentran la mayor cantidad de partículas, por lo cual los datos obtenidos por las distintas determinaciones (tamaños de partícula, M_s , composición química) pueden correlacionarse.

En la segunda etapa (tiempos de mantenimiento en austenita iguales o mayores a 10 minutos) no fue factible realizar análisis cuantitativos de composición en partículas de tamaño inferior a 40 nm; sí en cambio pudieron realizarse algunas determinaciones cualitativas en partículas de menor tamaño, llegándose a observar, en algunos casos, partículas de hasta 20 nm. Dichas observaciones arrojaron una mayor concentración de Nb que de V. Sin embargo, debido a la poca cantidad de partículas menores a 40 nm analizadas, se trata de un resultado no validado.

En este punto, también cabe recordar que la condición de equilibrio obtenida por modelado con THERMOCALC (presencia mayoritaria de la fase MX(V) a 1050 °C) difiere de lo encontrado experimentalmente, puesto que no se hallaron partículas de tipo MX(V) aún para los austenizados más largos. Sin embargo, la limitación experimental anotada impide

concluir la ausencia de la fase MX(V), es decir, impide saldar el desacuerdo entre las predicciones del software y los resultados experimentales.

A continuación se presenta un resumen de los resultados obtenidos por medio de diferentes ensayos.

4.12.3. PRECIPITACIÓN DE CEMENTITA DURANTE EL ENFRIAMIENTO

A partir de la muestra M1 y hasta las muestras con tiempos de austenizado más prolongados, se observa que la cementita precipita de manera abundante en algunos listones, mientras que en otros prácticamente no se encuentra presente (Figura 4-21). Esta diferencia se mantiene incluso para los tiempos de austenizado más largos considerados en este trabajo (40 minutos). En este último caso, la homogeneización de la matriz se puede asumir total, debido al tamaño de la muestra, la temperatura y el tiempo de austenización aplicados. Por este motivo se descarta que la precipitación sectorizada se deba a inhomogeneidades químicas en la matriz. Una posible explicación del fenómeno radica en la existencia de un rango en temperatura para la transformación martensítica: en aquellos listones que se formaron primero la probabilidad de encontrar una fracción significativa de cementita es mayor, ya que tuvieron más tiempo para el proceso de autorevenido, y éste se produjo a temperaturas más altas, que facilitan la difusión de aleantes. Por otra parte, en trabajos anteriores [74] se formuló adicionalmente la hipótesis de existencia de múltiples temperaturas M_s para un acero que se está enfriando, dependiendo de las distintas relaciones de orientación (variantes) entre los listones martensíticos y los granos austeníticos. Así, el autorevenido sería posible solamente en aquellos listones con temperaturas M_s suficientemente altas.

4.12.4. ANÁLISIS CONJUNTO DE LA VARIACIÓN DE M_s Y EL TAMAÑO PROMEDIO DE PARTÍCULA

4.12.4.1. TIEMPOS DE AUSTENIZADO DE HASTA 5 MINUTOS

Los resultados obtenidos a partir del estudio de los valores de M_s -determinados a partir de las curvas dilatométricas- permiten realizar algunas inferencias sobre el estado de la matriz durante el proceso de austenizado. En la Figura 4-42 se presentan conjuntamente los valores de M_s y el tamaño medio de partículas para los primeros 5 minutos de austenizado.

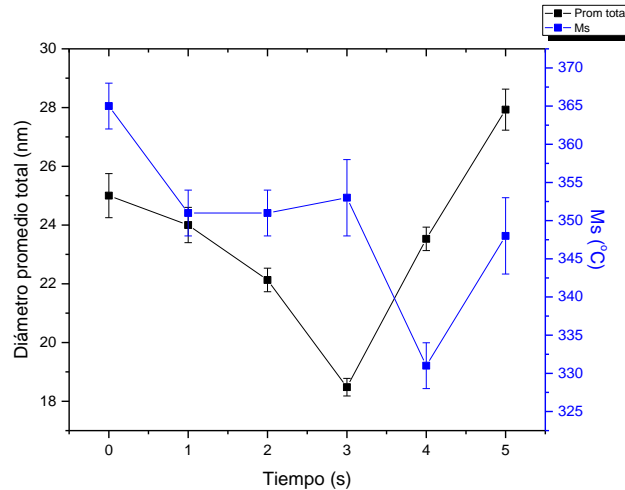


Figura 4-42: Diámetro promedio de las partículas presentes y valor de M_s para los distintos tiempos de austenizado entre 0 y 5 minutos.

Entre las condiciones M0 y M1, se produce un descenso en la temperatura M_s muy marcado, lo que sugiere un aumento importante del tenor de aleantes en la matriz. La disminución en M_s es consistente con la observación de una disminución en la cantidad de precipitados de tipo $M_{23}C_6$ al pasar de la condición de suministro a la muestra M0, y de esta a M1. Tal como se expresó en las secciones anteriores, es posible calcular cuál es la concentración de aleantes que la disolución de los precipitados $M_{23}C_6$ aporta a la matriz, y cómo afectaría el valor de la M_s este cambio (sección 4.10.5.1).

Por otra parte, la sobresaturación de aleantes provenientes de la disolución de los carburos tipo $M_{23}C_6$ en M0 y M1 podría promover el aumento en la precipitación de MX(Nb), así como la posterior aparición de cementita en la etapa de enfriamiento.

El siguiente cambio en la M_s se observa entre los 3 y los 4 minutos de austenizado. A medida que aumenta el tiempo de austenizado se observa que los precipitados tipo MX(V) son cada vez menos abundantes mientras que los precipitados tipo MX(Nb) aparecen cada vez con mayor frecuencia. La nueva disminución observada en la M_s podría atribuirse a la disolución de los precipitados MX(V), que se encuentran en la probeta desde la condición de suministro hasta la muestra M3. La disolución de los MX(V), aun compitiendo con la precipitación de partículas MX(Nb), podría estar aportando una cantidad de aleantes a la matriz austenítica (especialmente nitrógeno) suficiente para generar el mencionado cambio en el valor de la M_s . Los valores obtenidos experimentalmente y los obtenidos por medio de modelos se presentan en la Tabla 4-11.

Tabla 4-11: M_s experimental y calculada por medio de modelos para los tiempos de austenizado estudiados.

Muestra	M_s experimental (°C)	M_s calculada (°C)
MCs	-	460
M0	371	-
M1	351	386
M4	331	363

En lo que se refiere al tamaño medio y distribución de tamaños de las partículas, en la condición de suministro (Figura 4-37 a Figura 4-40) se observó la máxima dispersión en el tamaño de las partículas. Como se mencionó anteriormente se eliminaron de la medición todas las partículas mayores a 80 nm. Luego, los diámetros medidos corresponderían, en su mayoría, a los precipitados tipo MX(V) y un porcentaje menor a los carburos $M_{23}C_6$. Los precipitados encontrados en la condición de suministro presentaron un tamaño mayor a las partículas observadas en las muestras austenizadas.

Para las muestras con tiempos de austenizado entre 1 y 4 minutos, las únicas partículas presentes fueron las de tipo MX. Se asume que las partículas ricas en vanadio solo provienen de la condición de suministro y se están disolviendo, mientras que las de tipo MX(Nb) son las que están precipitando por el exceso de aleantes solubilizados en la matriz austenítica. Además del proceso de nucleación y crecimiento de nuevas partículas de este último tipo, el cambio progresivo observado en la composición de los MX(V) hacia MX(Nb) podría deberse a la sustitución del vanadio por niobio en la red cristalina de algunos precipitados.

Las observaciones relativas a la distribución de tamaño de partícula determinada para cada tiempo de mantenimiento en austenita pueden resumirse de la siguiente manera:

- **M0:** el tamaño promedio de las partículas descendió casi un 30% con respecto a la condición de suministro. Se observó una fracción alta de partículas menores a 10 nm y disminuyó la cantidad de partículas con diámetros entre 30 y 70 nm. Se encontraron partículas mayores a 70 nm, pero en pequeña cantidad. En esta muestra comienzan a detectarse MX(Nb), pero debido a que todavía son demasiado pequeños no es posible determinar cuantitativamente su composición.

- **M1:** no se observaron partículas mayores a 60 nm exceptuando casos aislados, que correspondieron siempre a MX(V) o a carbonitruros de niobio primarios que provenían de la condición de suministro. Entre las muestras M0 y M1 el tamaño promedio de las partículas se mantuvo estable (de 24 a 25 nm).
- **M2:** aumentó la cantidad de partículas menores a 10 nm, lo que podría indicar el avance de la precipitación de MX(Nb). El diámetro promedio descendió de 24 a 22 nm, y no se encontraron partículas mayores a 70 nm.
- **M3:** el tamaño medio de las partículas vuelve a descender; la “cola” de partículas grandes a la derecha de la distribución disminuye y continúa aumentando la cantidad de partículas menores a 10 nm, lo que sugiere un proceso de disolución de las partículas MX(V) provenientes de la condición de suministro, que podría superponerse con la precipitación y crecimiento de los precipitados tipo MX(Nb).
- **M4:** el diámetro promedio de las partículas comienza a aumentar. Esto podría atribuirse al crecimiento de los MX(Nb) que precipitaron hasta ese momento. La cantidad de partículas menores a 10 nm desciende y aumenta la frecuencia de las partículas en la cola a la derecha de la distribución. Además se observa un descenso marcado (más de 20 °C) en el valor de la M_s entre M3 y M4. Este descenso se atribuye al final de la disolución de los precipitados MX(V), dado que no vuelven a encontrar estas partículas de aquí en adelante.
- **M5:** solo se encuentran partículas del tipo MX(Nb) que precipitaron durante el proceso de austenizado a 1050 °C (además de las partículas NbCN(P), que no se toman en cuenta debido a que son muy escasas como para representar un conjunto significativo en la muestra). Es posible suponer que se han disuelto completamente todas las partículas provenientes de la condición de suministro y solo quedan las partículas que precipitaron a 1050 °C. El aumento en el tamaño medio de los precipitados parece indicar que continúa el crecimiento de las partículas de MX(Nb) que precipitaron en etapas anteriores.

Para la muestra M5 el aumento observado en el valor de la M_s podría atribuirse a la precipitación de MX(Nb), que extrae tanto carbono como nitrógeno de la matriz austenítica.

Teniendo en cuenta lo explicado hasta ahora, el comportamiento de la M_s podría resumirse de la siguiente manera: para los tiempos de austenizado más cortos (M0, M1) el fenómeno predominante sería la disolución de precipitados $M_{23}C_6$, por lo que la M_s desciende debido a la liberación de carbono y cromo. Luego, a medida que aumenta el tiempo a 1050 °C, los $M_{23}C_6$ ya estarían disueltos y la disolución de los MX(V) sería el fenómeno predominante (M2, M3) liberando más aleantes a la matriz. Luego de los 4 minutos, cuando la disolución

de los MX(V) haya ocurrido casi por completo, el crecimiento de los precipitados MX(Nb) sería el fenómeno principal (M4 en adelante). El efecto final observado correspondería al fenómeno dominante en cada etapa: mientras los MX(V) representan la fracción mayoritaria, su disolución aporta más aleantes que los que extrae la precipitación de MX(Nb); luego sucede lo contrario. Un esquema gráfico de este resumen puede verse en la Figura 4-43.

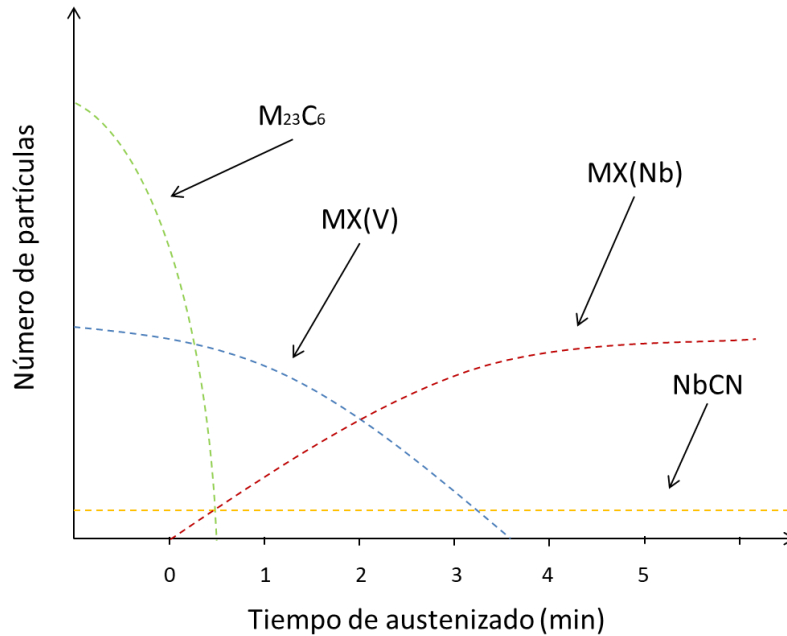


Figura 4-43: Esquema de la evolución de los precipitados durante los primeros 5 minutos de austenizado.

4.12.4.2. TIEMPOS DE AUSTENIZADO ENTRE 10 Y 40 MINUTOS

Para el tiempo de austenizado de 10 minutos, las únicas partículas encontradas por medio del análisis EDS son los precipitados de tipo MX(Nb) y carbonitruros de niobio primarios. Debido a que no fue posible el análisis de partículas menores a 40 nm, no se descarta la presencia de otro tipo de partículas en la matriz. El aumento observado en la M_s y en la fracción de partículas menores a 20 nm podría indicar una posible continuidad del fenómeno de nucleación y crecimiento de MX(Nb) que se explicó para el tiempo de austenizado de 5 minutos. En la Figura 4-44 se presentan los valores de M_s y diámetros promedio para tiempos de austenizado de más de 10 minutos.

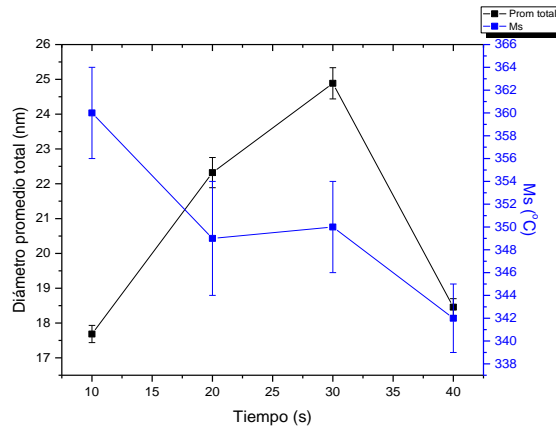


Figura 4-44: Diámetro promedio de las partículas presentes y valor de M_s para los distintos austenizados entre 10 y 40 minutos.

El descenso continuo en los valores de M_s que se produce desde la muestra M10 en adelante sugiere nuevamente que existe un enriquecimiento en aleantes de la matriz.

En la muestra M20 el tamaño medio de los precipitados aumenta nuevamente, y continúa aumentando en la muestra M30. Nuevamente aparece la cola del histograma desplazada hacia la derecha, indicando la presencia de partículas mayores.

En la muestra M40 se observa un cambio en la tendencia manifestada por el diámetro medio de las partículas: el diámetro medio disminuye y la dispersión de los valores obtenidos es mucho menor. Más del 65% de los diámetros medidos son menores a los 20 nm, indicando que el proceso de crecimiento que se había observado en las muestras anteriores podría haberse detenido, o bien que existió una precipitación muy fuerte que generó una presencia significativa de partículas pequeñas. Sin embargo, esta última hipótesis implicaría que se extraen aleantes de la matriz, lo que haría aumentar la M_s . El descenso de la M_s sugiere, en cambio, una disolución de las partículas mayores.

En las muestras M20 y M30 se observa en simultáneo que la M_s prácticamente no varía, y que las partículas crecen. Estos dos fenómenos van en direcciones opuestas, puesto que las partículas al crecer remueven aleantes de la matriz, lo que en principio haría aumentar la M_s . Para que la M_s se mantenga estable, la matriz debe mantener su composición química, o bien el aporte de aleantes proveniente de la disolución de determinadas fases debe ser compensado por la remoción de aleantes debida al crecimiento otra/s. Esto podría indicar que existe crecimiento de los precipitados grandes a expensas de los más pequeños (fenómeno de tipo Ostwald ripening).

Por otro lado, las partículas de MX(Nb) detectadas (esto es, aquellas mayores a 40 nm) tienen una composición diferente a la sugerida por el cálculo con THERMOCALC

(79%Nb, 9% V, 12%Cr), siendo más ricas en vanadio y menos en niobio y cromo. Para el caso de un tiempo de austenizado de 40 minutos, la composición promedio de los precipitados tipo MX(Nb) obtenida experimentalmente para los tres aleantes mayoritarios es 67%Nb, 22%V y 10%Cr. En la Figura 4-45 se puede observar la composición de los MX(Nb) medida a lo largo del tiempo de mantenimiento en austenita comparada con la composición predicha por el programa para la condición de equilibrio.

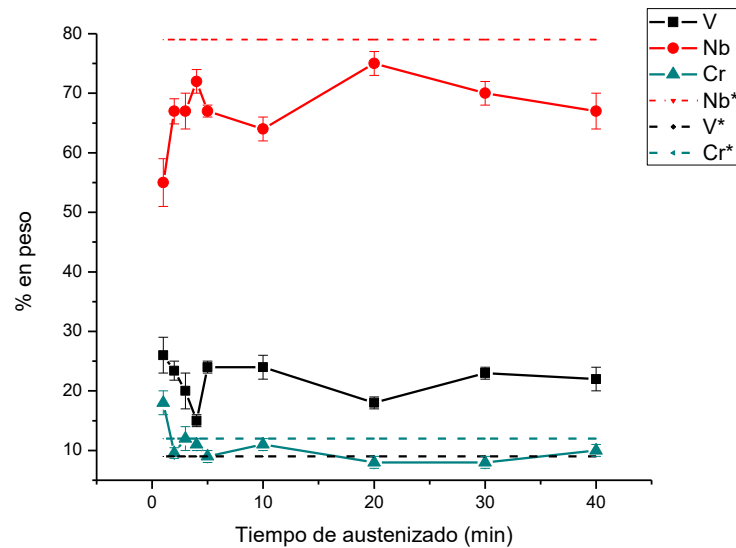


Figura 4-45: Composición química de los precipitados tipo MX(Nb) para todos los tiempos de austenizado, comparada con la composición calculada por medio de THERMOCALC (líneas punteadas).

4.12.5. *ROL DEL TENOR DE NITRÓGENO EN LA IDENTIDAD Y FRACCIÓN EN VOLUMEN DE LAS FASES PRECIPITADAS DE TIPO MX*

El cálculo del equilibrio de fases en el acero realizado por medio del programa THERMOCALC permitió sugerir que tanto la fracción como la composición de los precipitados tipo MX de vanadio y niobio es sensible al contenido de nitrógeno presente en la aleación. En trabajos anteriores del grupo [6], se estudió un acero similar al P91 pero con un contenido de nitrógeno menor (acero T91, 0,045 % en peso de nitrógeno) con un tratamiento térmico comparable al realizado en esta tesis (austenizado a 50 °C/s hasta 1060 °C, por 30 minutos).

En la Tabla 4-12 se presentan las composiciones químicas de los precipitados MX(Nb) obtenidas en los dos aceros P91 y T91, y las composiciones calculadas por THERMOCALC, para los dos contenidos de nitrógeno. Se puede observar que las composiciones promedio obtenidas para los MX(Nb) en el acero T91 se aproximan a las estimadas por el modelo para una aleación con menor contenido de nitrógeno. Por otro lado

en el caso del acero T91 tampoco se observó la presencia de precipitados MX(V) luego de un tratamiento de 30 minutos en austenita [6].

Tabla 4-12: Comparación entre composiciones de MX(Nb) obtenidos experimentalmente y por medio de simulaciones para aceros P91 y T91.

		Porcentaje en peso de aleantes		
		V	Nb	Cr
Experimental	P91 (0,061%p N)	23,0	70,0	8,0
	T91 (0,045%p N)[6]	7,4	89,6	3,0
THERMOCALC	0,061%p N	9,0	79,0	12,1
	0,045%p N	0,6	95,3	3,7

4.12.6. *DISCUSIÓN SOBRE EL CRECIMIENTO DE GRANO AUSTENÍTICO EN EL ACERO ASTM A335 P91*

El fenómeno de crecimiento de grano heterogéneo se informó en trabajos anteriores [4] para el acero T91 mencionado en el párrafo precedente. Sin embargo, no se detectó el mismo fenómeno para ninguna de las muestras ensayadas en esta tesis, aún para aquellas que permanecieron 40 minutos a 1050 °C.

Entre las diferencias encontradas entre los dos aceros (P91 y T91), la más notable es la ausencia de precipitados tipo MX(Nb) secundarios en la condición de suministro del grado P91. Además, las partículas de MX(Nb) encontradas en el acero P91 luego del mantenimiento en austenita a 1050 °C son de un tamaño menor a las encontradas en el acero T91 para las mismas condiciones [5]. En la

Tabla 4-13 se muestran los tamaños de las partículas MX(Nb) determinados en ambos casos.

Tabla 4-13: Tamaño medio de partícula para cada tiempo de austenizado para aceros P91 (presente Tesis) y T91[5].

Tiempo de permanencia en austenita (min)	Tamaño medio de partícula (nm)	
	T91	P91
5	40 ± 2	28 ± 1
10	46 ± 2	18 ± 1
20	46 ± 2	22 ± 1
30	49 ± 1[6]	24 ± 1
40	62 ± 2	18 ± 1

La ausencia de precipitados MX(Nb) en la condición de suministro podría ser la causa de la distribución de granos austeníticos más homogénea encontrada en el acero P91. En el caso del acero T91 la precipitación de MX(Nb) secundarios ocurre durante la etapa de revenido del proceso de fabricación. Así, durante los ensayos de austenizado dichas partículas podrían crecer sin requerirse para ello una etapa de nucleación, por lo que los tamaños alcanzados son mayores. En el acero P91 estudiado en esta tesis, la precipitación de MX(Nb) secundarios ocurre en toda la matriz durante el austenizado, por lo que se obtiene una distribución probablemente más uniforme de partículas más pequeñas. Estas partículas podrían ser mucho más efectivas en la acción de anclaje que aquellas encontradas en el acero T91, inmovilizando los bordes de grano y evitando que se dispare el fenómeno de crecimiento anómalo.

5. CONCLUSIONES

A partir de los resultados obtenidos luego de los ciclos térmicos, caracterización microestructural y modelado computacional realizados sobre el acero ASTM A335 grado P91 se formularon las siguientes conclusiones:

- En la condición de suministro las partículas de segunda fase encontradas fueron $M_{23}C_6$, MX(V) y NbCN primarios. No se encontraron partículas tipo MX(Nb) secundarios ni precipitados tipo “wing”.
- No se observan carburos de tipo $M_{23}C_6$ a partir del minuto 1 de austenizado a 1050 °C.
- Con respecto a los precipitados de tipo MX, se corroboró cuantitativamente la hipótesis de trabajo planteada, esto es, la identidad química de dichas partículas cambia progresivamente de ricas en V a ricas en Nb en los primeros 5 minutos de permanencia en austenita. A partir del minuto 5 de austenizado sólo se identificaron partículas de tipo MX(Nb).
- Se observaron variaciones significativas tanto en la temperatura M_s como en el tamaño promedio de las partículas de segunda fase en función del tiempo de permanencia en austenita. Los descensos en la temperatura M_s encontrados se corresponderían con los cambios en las fracciones de fases presentes en el acero para los tiempos de austenizado estudiados, o, en otras palabras, podrían indicar que los precipitados están liberando aleantes en la matriz, en particular carbono o nitrógeno. Por el contrario, los incrementos en la temperatura M_s se vincularían con procesos de precipitación de segundas fases.
- La disolución de los carburos $M_{23}C_6$ durante el primer minuto de austenizado genera un aumento de la concentración de aleantes (en especial carbono y cromo) en la matriz que podría promover el aumento en la precipitación de MX(Nb), así como la posterior aparición de cementita en la etapa de enfriamiento (que comenzó a observarse a partir de la muestra austenizada por un minuto).
- Es posible que tanto la disolución de MX(V) como la precipitación de MX(Nb) sean procesos que ocurren en conjunto desde el principio del austenizado, y que los efectos observados sobre la temperatura M_s provengan de una suma de contribuciones, siendo el fenómeno mayoritario el que determine el comportamiento de la M_s .
- Los estudios realizados por medio de THERMOCALC sugieren que la identidad de los precipitados encontrados en este acero a 1050 °C es dependiente del tenor nominal de nitrógeno presente en la aleación. Los resultados obtenidos por modelización con THERMOCALC para la condición de equilibrio no son consistentes con lo observado experimentalmente.
- Se realizó una predicción de los posibles valores de M_s utilizando secuencialmente THERMOCALC y el algoritmo de Sourmail. Al contrastarlos con los valores

experimentales se constató que todos los valores obtenidos por medio del modelo fueron más altos que los medidos experimentalmente. Sin embargo, los descensos provocados por el cambio en contenido de aleantes fueron similares, por lo que refuerzan las hipótesis planteadas para los descensos en la M_s .

- La variación en el contenido de nitrógeno del acero P91 estudiado en la presente Tesis con respecto al acero T91 podría ser la causa de las diferencias en el estado de precipitación encontrado en uno y otro caso en la condición de suministro.
- Ninguna de las probetas estudiadas presentó crecimiento anormal de grano como resultado de los tratamientos térmicos realizados. La ausencia de crecimiento anormal de grano puede relacionarse con una precipitación homogénea de las partículas tipo MX(Nb) durante el austenizado, probablemente asociada a la ausencia de MX(Nb) secundarios en la condición de suministro.

6. TRABAJO A FUTURO

La discusión de los resultados obtenidos en el presente trabajo y las conclusiones expuestas previamente permiten sugerir las siguientes posibilidades como líneas futuras de continuación:

- Para completar el estudio experimental de la evolución de los precipitados de tipo MX durante el austenizado, y dado que la espectrometría EDS no permite realizar una detección cuantitativa de nitrógeno y carbono, apelar a técnicas aptas para determinar las concentraciones de dichos elementos. Las determinaciones de elementos de bajo número atómico podrían realizarse por EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy).
- Realizar austenizados a 1050 °C por períodos de tiempo más prolongados, para determinar:
 - ✓ La presencia o ausencia de las partículas de tipo MX(V) que el modelo computacional indicó estables a 1050 °C.
 - ✓ El momento en que se dispara el crecimiento exagerado de grano austenítico, no detectado en el presente trabajo.
- Dado que THERMOCALC no resulta la herramienta adecuada para explicar la cinética de precipitación y/o disolución de segundas fases durante el mantenimiento en austenita, iniciar estudios para el modelado de dicha cinética apelando a software específicos para esa finalidad (por ejemplo, DICTRA, PrecipiCalc, MultiPreci, etc.).

7. BIBLIOGRAFÍA

- [1] N. Zavaleta Gutiérrez, H. De Cicco, J. Marrero, C. A. Danón, and M. I. Luppo, “Evolution of precipitated phases during prolonged tempering in a 9%Cr1%MoVNb ferritic-martensitic steel: Influence on creep performance”, *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 528, pp. 4019–4029, 2011.
- [2] D. Chakrabarti, C. L. Davis, and M. Strangwood, “Effect of deformation and Nb segregation on grain size bimodality in HSLA steel”, *Mater. Sci. Technol.*, vol. 25, pp. 939–946, 2009.
- [3] A. Kundu, “Austenite grain boundary pinning during reheating by mixed AlN and Nb(C,N) particles”, *ISIJ Int.*, vol. 54, pp. 677–684, 2014.
- [4] N. Z. Gutiérrez, M. I. Luppo, and C. A. Danón, “Heterogeneous austenite grain growth in ASTM A213 – T91 steel”, *ISIJ Int.*, vol. 47, pp. 1178–1187, 2007.
- [5] J. L. Gibson, C. Jiménez, C. G. de Andrés, C. A. Danón, and M. I. Luppo, “Evaluation of the abnormal grain growth in an ASTM A213 grade T91 steel”, *Procedia Mater. Sci.*, vol. 8, pp. 1118–1126, 2015.
- [6] N. Zavaleta Gutiérrez, “Estudio del proceso de crecimiento heterogéneo de grano austenítico en aceros martensíticos 9 % Cromo”, Tesis Doctoral, Universidad Nacional de San Martín, Comisión Nacional de Energía Atómica, Instituto de Tecnología “Prof. Jorge A. Sabato”, 2010.
- [7] ASM Handbook Vol.3, “Alloy phase diagrams”, in ASM International Materials Park, OH, 1985.
- [8] K. Bungardt, E. Kunze, and E. Horne, “Untersuchungen über den aufbau des systems eisen-chromkohlestoff”, *Arch. für das Eisenhüttenwes.*, vol. 29, pp. 193–203, 1958.
- [9] R. L. Klueh, “Elevated temperature ferritic and martensitic steels and their application to future nuclear reactors”, *Int. Mater. Rev.*, vol. 50, pp. 287–312, 2005.
- [10] P. J. Ennis and A. Czyrska-Filemonowicz, “Recent advances in creep-resistant steels for power plant applications”, *Sādhanā*, vol. 28, pp. 709–730, 2003.
- [11] 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. 13002–15, 2008.
- [12] H. K. D. H. Bhadeshia, “Design of ferritic creep-resistant steels”, *ISIJ Int.*, vol. 41, pp. 626–640, 2001.
- [13] F. Masuyama, “History of power plants and progress in heat resistant steels”, *ISIJ Int.*, vol. 41, pp. 612–625, 2001.
- [14] I. Von Hagen and W. Bendick, “Creep resistant ferritic steels for power plants”, Niobium 2001 - *Sci. Technol. Proc. Int. Symp.*, pp. 753–776, 2001.

- [15] S. Morito, H. Yoshida, T. Maki, and X. Huang, "Effect of block size on the strength of lath martensite in low carbon steels", *Mater. Sci. Eng.*, vol. 440, pp. 237–240, 2006.
- [16] H. K. D. H. Bhadeshia and R. Honeycombe, *Steel: Microstructure and properties*, 3rd. Ed. Elsevier Ltd, 2006.
- [17] S. Morito, "The morphology and crystallography of lath martensite in alloy steels", *Acta Mater.*, vol. 54, pp. 5323–5331, 2006.
- [18] T. Senthilkumar and T. K. Ajiboye, "Effect of heat treatment processes on the mechanical properties of medium carbon steel", *J. Miner. Mater. Charact. Eng.*, vol. 11, pp. 143–152, 2012.
- [19] T. Shrestha, S. F. Alsagabi, I. Charit, G. P. Potirniche, and M. V Glazoff, "Effect of heat treatment on microstructure and hardness of grade 91 steel", *Metals (Basel)*, vol. 5, pp. 131–149, 2015.
- [20] F. B. Pickering and A. D. Vassiliou, "Effect of austenitizing temperature on constitution, transformation, and tempering of 9Cr-1Mo steel austenitizing", *Met. Technol.*, vol. 7:1, pp. 409–413, 1980.
- [21] J. Hald and L. Korcakova, "Precipitate stability in creep resistant ferritic steels-experimental investigations and modelling.", *ISIJ Int.*, vol. 43, pp. 420–427, 2003.
- [22] A. Mandal, K. Guguloth, and T. K. Banyopadhyay, "Characterization of microstructure and mechanical properties of 9.2Cr0.45V0.7C Heat Resistance Steel", *Metallogr. Microstruct. Anal.*, vol. 5, pp. 95–105, 2016.
- [23] G. Krauss, "Principles of heat treatment of steel", in *Steels: Heat treatment and processing principles*, ASM, Metals Park, 1989.
- [24] W. Steven and A. G. Haynes, "The temperature formation of martensite and bainite in low-alloy steels, some effects of chemical composition", *J. Iron Steel Inst.*, vol. 183, pp. 349–359, 1956.
- [25] K.W. Andrews, "Empirical formulae for the calculation of some transformation temperatures", *J.I.S.I.*, vol. 203, pp. 721–727, 1965.
- [26] V. V. Naumenko, A. P. Shlyamnev, G. A. Filippov, and B. S. Ivanov, "Phase composition of nitrogen-containing low-alloy stainless steels of the system Fe-Cr-Ni-N-Si", *Metallurgist*, vol. 55, pp. 685–691, 2012.
- [27] M. Peet, "Program MAP_STEEL_MS_EMPIRICAL_2014." [Online]. Available: <https://www.phase-trans.msm.cam.ac.uk/map/steel/programs/ms-mpirical2014.html>.
- [28] M. Peet, "Prediction of martensite start temperature", *Mater. Sci. Technol.*, vol. 31, pp. 1–18, 2014.
- [29] T. Kunitake and H. Ohtani, "Calculating the continuous cooling transformation

- characteristics of steel from its chemical composition”, *Sumitomo Search*, vol. 2, pp. 18–21, 1969.
- [30] G. Krauss, “Martensite in steel: strength and structure”, *Mater. Sci. Eng.*, vol. 275, pp. 40–57, 1999.
- [31] P. G. McDougall and C. M. Wayman, “The crystallography and morphology of ferrous martensites”, in *Martensite*, W. S. Owen and G. B. Olson, Eds. International, ASM, 1992, p. 74.
- [32] G. R. Speich, “Tempering of low carbon martensite”, *Trans. AIME*, vol. 245, pp. 2553–2554, 1969.
- [33] G. R. Speich, “Tempering of steel”, *Metall. Trans.*, vol. 3, pp. 1043–1054, 1972.
- [34] R. H. Aborn, “Low carbon martensite”, *Trans. Am. Soc. Met.*, vol. 48, pp. 51–57, 1956.
- [35] H. Kuo, M. Umemoto, Y. Shinohara, and D. Lida, “Microstructural investigation of VC precipitation strengthening in vanadium microalloyed carbon steel during plastic deformation”, *Proc. Int. Conf. Technol. Plast.*, vol. 10, pp. 1078–1083, 2011.
- [36] M. Yoshino, Y. Mishima, Y. Toda, and H. Kushima, “Influence of normalizing heat treatment on precipitation behaviour in modified 9Cr – 1Mo steel”, *Mater. High Temp.*, vol. 25, pp. 149–158, 2008.
- [37] Y. Tsuchida, K. Okamoto, Y. Tokunaga, “Improvement of creep rupture strength of 9Cr-1 Mo-V-Nb-N steels by thermo mechanical control process”, *ISIJ Int.*, vol. 35, pp. 309–316, 1995.
- [38] W. B. Jones, C. R. Hills, and D. H. Polonis, “Microstructural evolution of modified 9Cr-1Mo steel”, *Metall. Trans. A*, vol. 22A, pp. 1049–1058, 1991.
- [39] S. Saroja, P. Parameswaran, M. Vijayalakshmi, and V. S. Raghunathan, “Prediction of microstructural states in Cr-Mo steels using phase evolution diagrams”, *Acta Met. Mater.*, vol. 43, pp. 2985–3000, 1995.
- [40] C. Hurtado Noreña, C. A. Danon, M. I. Luppó, and 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.
- [41] S. H. Kim, B. J. Song, W. S. Ryu, and J. H. Hong, “Creep rupture properties of nitrogen added 10Cr ferritic / martensitic steels”, *J. Nucl. Mater.*, vol. 333, pp. 299–303, 2004.
- [42] J. Hald, “Metallurgy and creep properties of new 9-12%Cr steels”, *Steel Res.*, vol. 67, pp. 369–374, 1996.
- [43] A. Zielinski-Lipiec, A. Czyrska-Filemonowicz, P. J. Ennis, and O. Wachter, “The influence of heat treatments on the microstructure of 9% chromium steels containing

tungsten”, *J. Mater. Processing Technol.*, vol. 64, pp. 397–405, 1997.

- [44] F. Abe, T. Horiuchi, M. Taneike, and 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.
- [45] M. Yoshino, Y. Mishima, Y. Toda, H. Kushima, and K. Sawada, “Phase equilibrium between austenite and mx carbonitride in a 9Cr – 1Mo – V – Nb steel”, *ISIJ Int.*, vol. 45, pp. 107–115, 2005.
- [46] K. Suzuki, S. Kumai, Y. Toda, H. Kushima, and K. Kimura, “Two-phase separation of primary mx carbonitride during tempering in creep resistant 9Cr1MoVNb steel”, *ISIJ Int.*, vol. 43, pp. 1089–1094, 2003.
- [47] K. Hamada, K. Tokuno, and T. Takeda, “Dispersion hardening effects of Nb - V precipitates in Mod.9Cr-1Mo steels”, *Nippon Steel Corp.*, vol. 139, pp. 277–281, 1993.
- [48] M. Hillert, “On the theory of normal and abnormal grain growth”, *Acta Metall.*, vol. 13, pp. 224–238, 1965.
- [49] G. Sheard and J. Nutting, “Examination of recrystallization and grain growth of austenite with the photoemission electron microscope”, *Met. Sci.*, vol. 13, pp. 131–135, 1979.
- [50] F. Z. F. Peñalba, C. Garcia de Andres, M. Carsi, “Austenitic grain size evolution and continuous cooling transformation diagrams in vanadium and titanium microalloyed steels”, *J. Mater. Sci.*, vol. 31, pp. 3847–3852, 1996.
- [51] F. de M. A. Rossi, A. Mascanzoni, G. Crispoldi, Development of a Nb-Ti-N steel for production of tractor links by hot forging and direct quenching, in: *Fundamentals of Microalloying Forging Steels*, ed. by G. Kraus and S. K. Banerji, pp. 371, The Met. Soc. of AIME, 1987.
- [52] A. Danon, C. Servant, A. Alamo, and J. C. Brachet, “Heterogeneous austenite grain growth in 9Cr martensitic steels : influence of the heating rate and the austenitization temperature”, *Mater. Sci. Eng.*, vol. A348, pp. 122–132, 2003.
- [53] H.-S. Yang, H. G. Lee, and H. K. D. H. Bhadeshia, “Low-carbon, low-temperature bainite”, Master Thesis, Pohang University of Science and Technology, Graduate Institute of Ferrous Technology, 2008.
- [54] B. Ning, Y. Liu, Q. Shi, Z. Gao, and L. Yang, “Effects of austenite stabilization on the onset of martensite transformation in T91 steel”, *J. Mater. Sci. Technol.*, vol. 24, pp. 202–206, 2008.
- [55] H. Yang and H. K. D. H. Bhadeshia, “Uncertainties in dilatometric determination of martensite start temperature”, *Mater. Sci. Technol.*, vol. 23, pp. 556–560, 2007.
- [56] P. Villars and L. D. Clavert, *Pearson’s handbook of crystallographic data for*

intermetallic phases, 2nd Ed. The Materials Information Society, 1991.

- [57] T. Sourmail and C. Garcia-Mateo, “Critical assessment of models for predicting the M_s temperature of steels”, *Comput. Mater. Sci.*, vol. 34, pp. 323–334, 2005.
- [58] T. Sourmail and C. Garcia-Mateo, “A model for predicting the M_s temperatures of steels”, *Comput. Mater. Sci.*, vol. 34, pp. 213–218, 2005.
- [59] H. K. D. H. Bhadeshia, “MAP_DATA_STEEL_MS_2004.” [Online]. Available: https://www.phase-trans.msm.cam.ac.uk/map/data/materials/Ms_data_2004.html.
- [60] O. Hiroshi, “The CALPHAD Method”, in *Springer handbook of metrology and testing*, H. Czichos, S. Tetsuya, and L. E. Smith, Eds. pp. 1001–1030.
- [61] H. L. Lukas, S. G. Fries, and B. Sundman, *Computational thermodynamics: the CALPHAD method*. Cambridge University Press, 2005.
- [62] M. Ipohorski, “Microscopía electrónica de láminas delgadas”, Apunte de Ingeniería en materiales, UNSAM, CNEA, Instituto de Tecnología “Prof. J.A. Sabato”, 2016.
- [63] M. F. Giordana, “Ablandamiento cíclico de aceros avanzados: base experimental y modelización”, Tesis Doctoral, Universidad Nacional de Rosario, 2012.
- [64] P. Electronics, “PW6061; CM200; Transmission electron microscopes, operating instructions.” .
- [65] M. Ipohorski, P. Bozzano, and R. Versaci, “Microanálisis dispersivo en energía”, Apunte para Maestría en Ciencia y Tecnología de los Materiales, UNSAM, CNEA, Instituto de Tecnología “Prof. J.A. Sabato”, 2016.
- [66] M. P. Wand, “Data-based choice of histogram bin width”, *Am. Stat. Assoc.*, vol. 51, pp. 59–64, 1997.
- [67] L. Birgé and Y. Rozenholc, “How many bins should be put in a regular histogram”, *ESAIM: Probab. Stat.*, vol. 10, pp. 24–45, 2006.
- [68] D. W. Scott, “On optimal and data-based histograms”, *Biometrika*, vol. 66, pp. 605–610, 1979.
- [69] S. Marron, “An introduction to SiZer basics.” [Online]. Available: http://www.unc.edu/~marron/DataAnalyses/SiZer/SiZer_Basics.html.
- [70] K. Yamada, M. Igarashi, S. Muneki, and F. Abe, “Creep properties affected by morphology of MX in high-Cr ferritic steels”, *ISIJ Int.*, vol. 41, pp. 116–120, 2001.
- [71] H. S. Yang, D. W. Suh, and H. K. D. H. Bhadeshia, “More complete theory for the calculation of the martensite–start temperature in steels”, *ISIJ Int.*, vol. 52, pp. 164–166, 2012.
- [72] T. Sourmail and V. Smanio, “Determination of M_s temperature: methods, meaning and influence of ‘slow start’ phenomenon”, *Mater. Sci. Technol.*, vol. 29, pp. 890–

892, 2013.

- [73] N. Zavaleta Gutiérrez, M. I. Lupo, C. A. Danon, I. Toda-Caraballo, C. Capdevila, and C. García de Andrés, “Heterogeneous austenite grain growth in martensitic 9Cr steel: coupled influence of initial metallurgical state and heating rate”, *Mater. Sci. Technol.*, vol. 29, pp. 1254–1266, 2013.
- [74] H. K. D. H. Bhadeshia, A. Chinha, and S. Kundu, “Model for multiple stress affected martensitic transformations , microstructural entropy and consequences on scatter in properties”, *Mater. Sci. Technol.*, vol. 30, pp. 160–165, 2014.
- [75] R. Pallás Areny, “Transformador diferencial de variación lineal”, en *Sensores y acondicionadores de señal*, Ed. Marcombo, 2007.

8. ANEXO I

8.1. INTERPRETACIÓN DE UN MAPA DE SIGNIFICANCIA

A continuación se explica cómo leer un mapa de significancia generado por el programa SiZer para un cierto conjunto de datos. La Figura 8-1 presenta un conjunto de datos ejemplo sobre el cual se realiza el mapa de significancia.

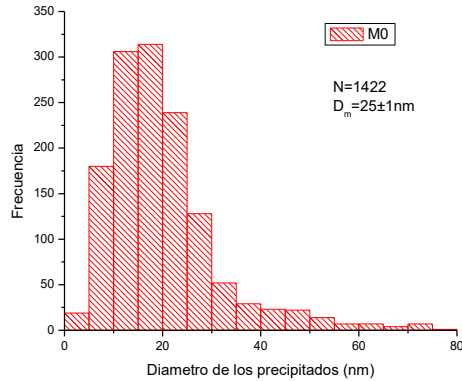


Figura 8-1: Histograma del conjunto de diámetros de partículas para la muestra M0

En primer lugar se calculan los estimadores de Kernel. En la Figura 8-2.a se presenta toda la familia de estimadores de Kernel generados al modificar el ancho de banda dentro de un rango determinado. La curva en negro, presenta el ancho de banda seleccionado. Para este ancho de banda es posible detectar probables máximos de la función. La siguiente inferencia estadística se hace sobre la derivada de la función suavizada, y los resultados se muestran en la Figura 8-2.b. Para cada valor del eje de las abscisas y para cada ancho de banda, se construye un intervalo de confianza para la derivada. Cuando todos los valores en el intervalo de confianza son positivos, hay un incremento estadísticamente significativo de la densidad estimada, y el punto en cuestión (correspondiente a un cierto valor de diámetro y de ancho de banda) se colorea en azul. Una región azul denota entonces un incremento de la densidad estimada. Cuando todos los valores en el intervalo de confianza son negativos, hay una disminución estadísticamente significativa de la densidad, y se utiliza el color rojo.

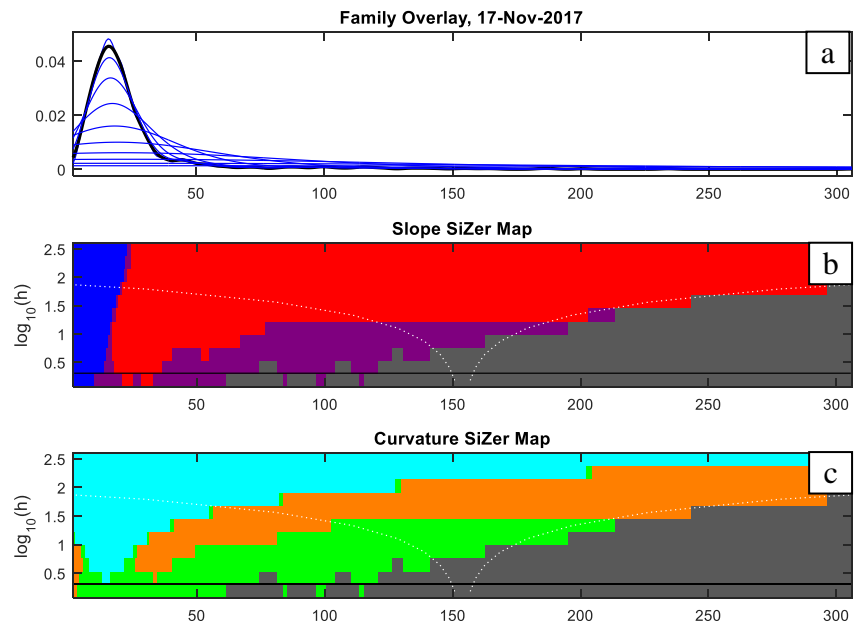


Figura 8-2: Gráficos Sizer para la muestra M0. a), familia de estimadores de Kernel; b) análisis de la primer derivada; c) análisis de la segunda derivada.

Una región en rojo representa una disminución de la densidad estimada. Cuando el intervalo de confianza contiene el valor 0, se usa un color intermedio (violeta en este caso). Este esquema de coloreo permite encontrar los “máximos significativos” como aquellos que presenten una región azul en el lado izquierdo (donde se incrementa la curva de densidad) y una región en rojo en el lado derecho (a medida que la curva decrece). Por otro lado, los máximos que sean espurios (producto de fluctuaciones estadísticas) quedarán coloreados en violeta pero no satisfarán la condición anterior. La Figura 8-2c es un mapa de significancia de convexidad (SiCon map). Se trata de una variación de los mapas tipo SiZer, en donde la inferencia estadística se hace sobre la segunda derivada de la función de estimación y no sobre la primera. Así, las regiones de pendiente estadísticamente significativa son reemplazadas por zonas de curvatura estadísticamente significativa. Dichas regiones se muestran en celeste (regiones significativamente cóncavas), anaranjado (regiones significativamente convexas) y verde (regiones sin curvatura significativa). La curvatura aparece como significativa a mayores niveles de resolución (mayores anchos de banda); esto ocurre porque la derivada segunda es más sensible que la derivada primera con respecto al ruido muestral, de manera tal que se necesita más suavizado para obtener significancia estadística.

8.2. DIAGRAMAS DE SiZER PARA CADA TIEMPO DE AUSTENIZADO

Se muestran en las Figuras 8-3 a 8-13 los diagramas SiZer para cada tiempo de austenizado.

8.2.1. CONDICIÓN DE SUMINISTRO:

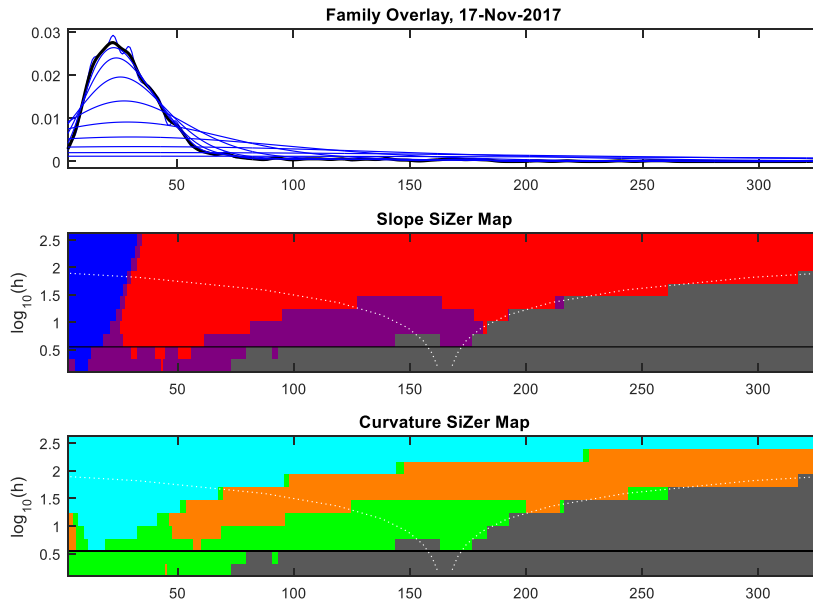


Figura 8-3: Gráficos Sizer para la muestra en la condición de suministro.

8.2.2. M0

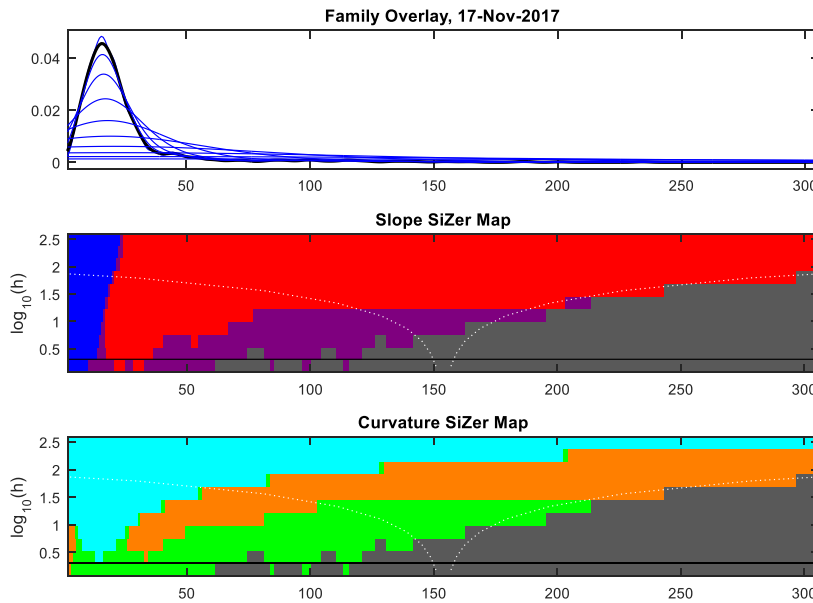


Figura 8-4: Gráficos Sizer para M0.

8.2.3. *M1*

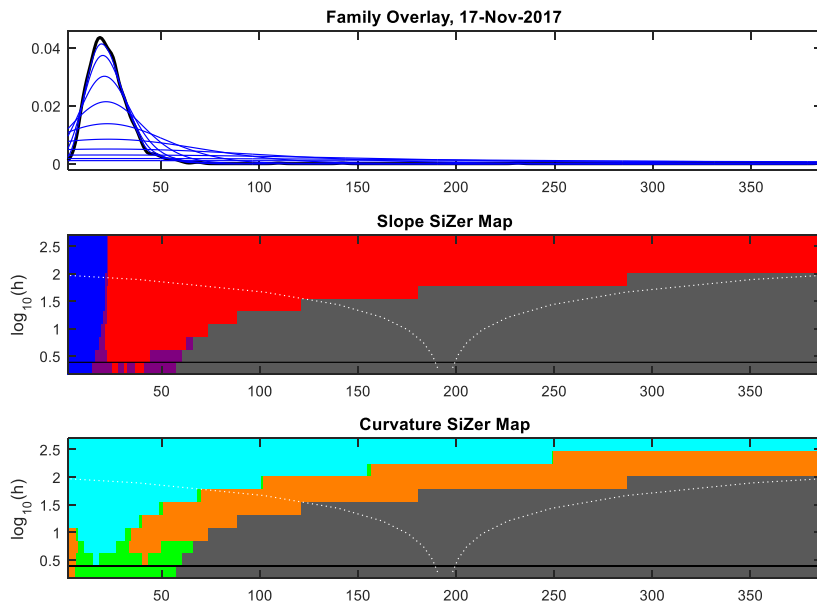


Figura 8-5: Gráficos Sizer para *M1*.

8.2.4. *M2*

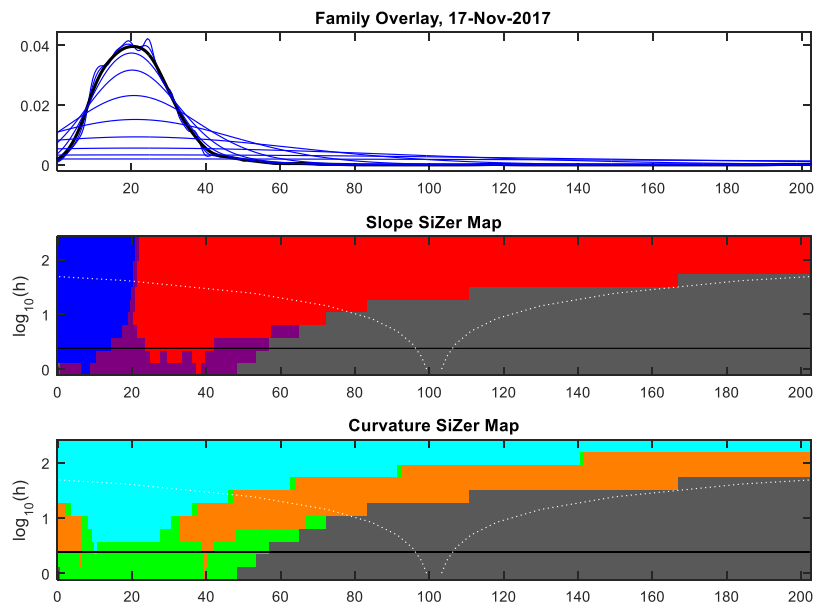


Figura 8-6: Gráficos Sizer para *M2*.

8.2.5. M3

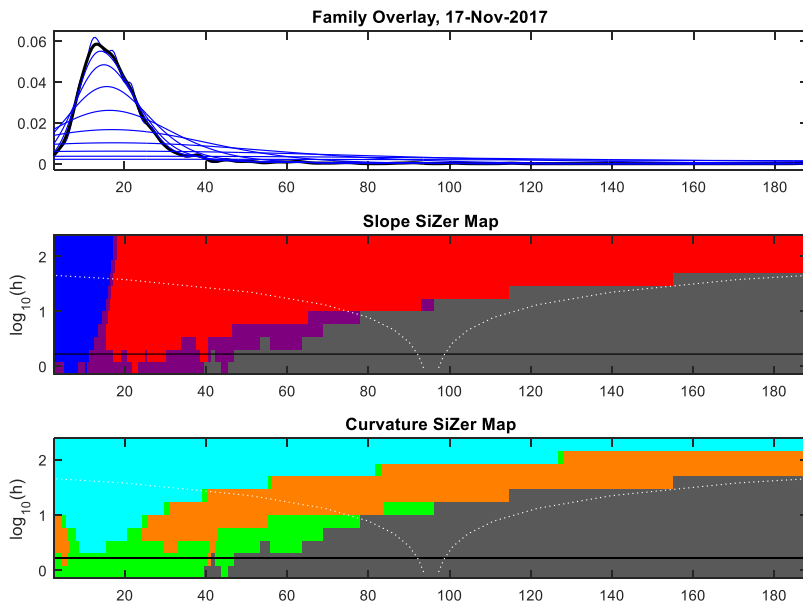


Figura 8-7: Gráficos Sizer para M3.

8.2.6. M4

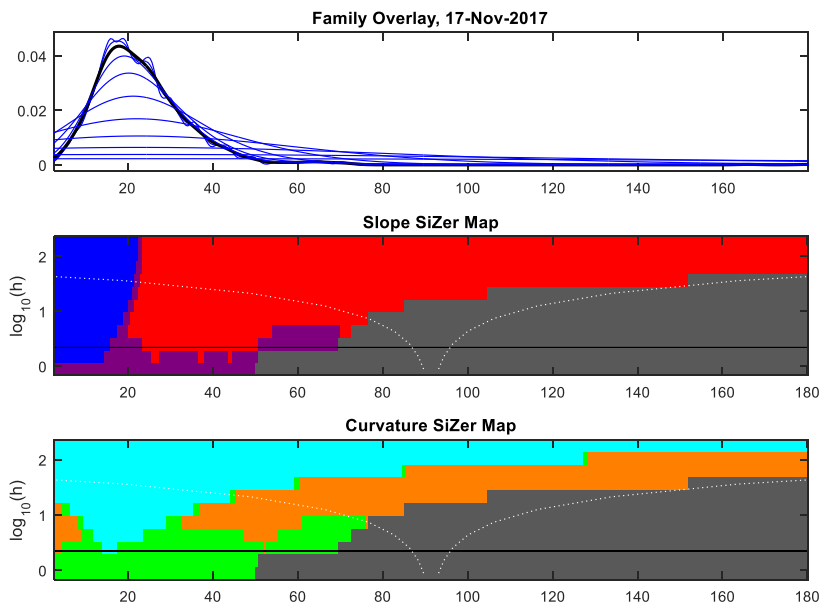


Figura 8-8: Gráficos Sizer para M4.

8.2.7. M5

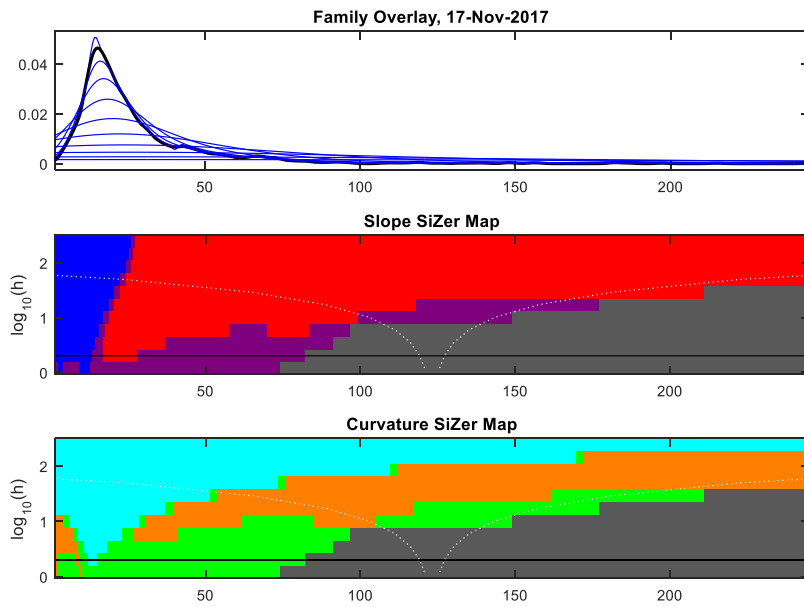


Figura 8-9: Gráficos Sizer para M5.

8.2.8. M10

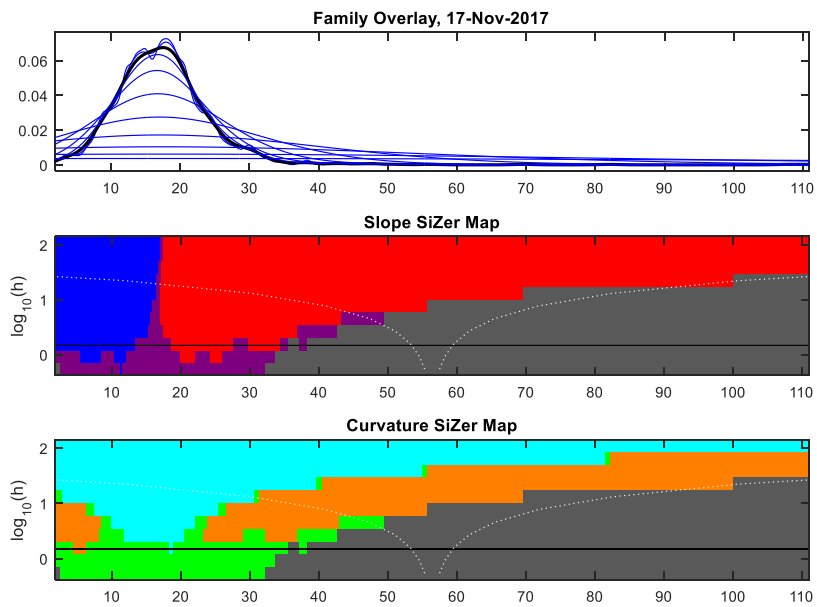


Figura 8-10 Gráficos Sizer para M10.

8.2.9. *M20*

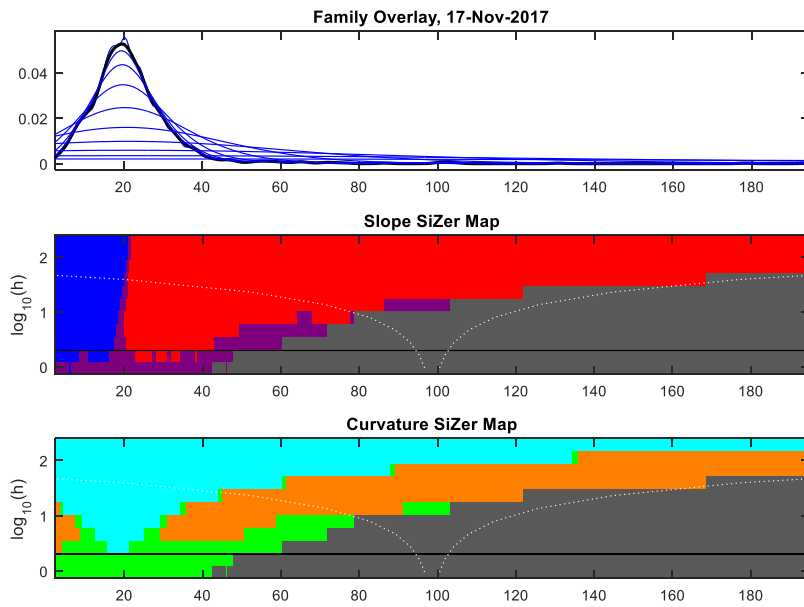


Figura 8-11: Gráficos Sizer para M20.

8.2.10. *M30*

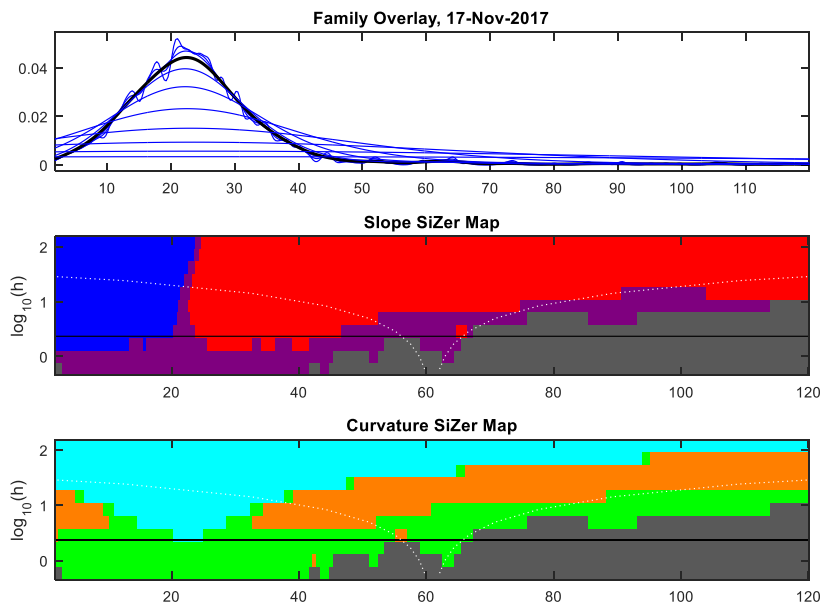


Figura 8-12: Gráficos Sizer para M30.

8.2.11. *M40*

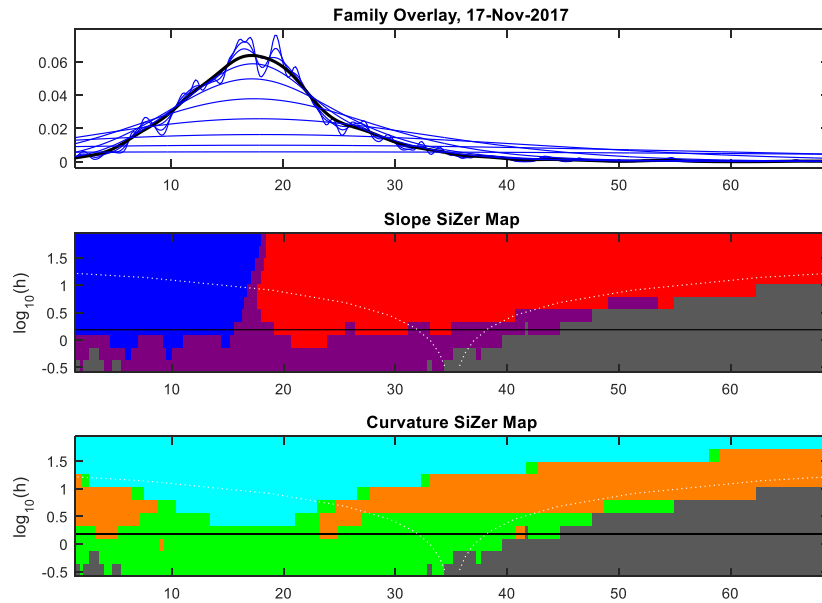


Figura 8-13: Gráficos Sizer para M40.

En ninguno de los gráficos obtenidos mediante Sizer se observó bimodalidad, para ningún valor del ancho de banda h . En el caso de que un cambio en el ancho de banda del histograma pudiera haber provocado una diferencia y la aparición de una segunda moda, ésta debería haber sido evidente en los gráficos Sizer. Se confirma, entonces, la ausencia de una segunda moda para todas las muestras.