

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

**Estudio de la transformación isotérmica austenita → ferrita
en un acero 9% Cr grado 92, candidato para la fabricación
de componentes estructurales de reactores cuarta generación**

por Ing. Alejandro Hintze Cesaro

Directores

Dra. María Inés Luppo

Dr. Claudio Ariel Danón

(*) Tesis para optar al título de *Magister en Ciencia y Tecnología de Materiales*

República Argentina

2017

Agradecimientos.

No existen palabras suficientes para expresar todo mi agradecimiento hacia mis directores de Tesis, María Inés Luppó y Claudio Ariel Danón. En este último año, me transmitieron una enorme cantidad de conocimiento, depositaron en mi confianza invaluable, fueron siempre pacientes y además me apoyaron cuando más lo necesite. Realmente Mil y Ariel gracias por todo, son personas maravillosas.

Sin mis padres, mi hermana y Sofía Baltaian nada de lo que logré hasta el día de hoy hubiese sido posible. Gracias por todo el apoyo incondicional en todo instante.

Al Instituto Sabato no solo por permitirme realizar la maestría, sino también por todo lo que significó en mi vida profesional estos últimos 5 años. Liliana, Ana María y Ricardo gracias por estar siempre atentos y escuchar mis necesidades. Diego, Valeria, Anita, Fernando y Sebastián por ayudarme siempre con todos los trámites y documentaciones. Y a todos mis colegas del Instituto (egresados y no egresados) por el compañerismo y los buenos momentos vividos.

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

A toda la División Metalografía de la Gerencia Materiales (Rodri, Guille, Ramon y Ricardo) por estar siempre a disposición cuando lo necesite.

A Pablo Reynoso Peitsch y Sebastián Ferraris por ayudarme y enseñarme a utilizar el dilatómetro.

Resumen.

En este trabajo se estudió la cinética de descomposición isotérmica de la austenita y se caracterizó detalladamente la microestructura resultante para un acero ASTM A335 grado 92 (9CrMoWVNNb). En particular, el diagrama Tiempo-Temperatura-Transformación (TTT) de dicho acero fue obtenido a partir de un austenizado a 1050 °C. Los ciclos de transformación isotérmica fueron llevados a cabo en un dilatómetro de alta resolución entre las temperaturas 625 y 750 °C tomando intervalos de 25 °C. En acuerdo con resultados en aceros similares, la microestructura luego de las transformaciones isotérmicas consistió en ferrita + precipitados en todo el rango de temperaturas estudiado. Un subgrupo de antiguos granos austeníticos con un tamaño significativamente mayor al promedio fue identificado en todas las muestras austenizadas a 1050 °C. A temperaturas por debajo de la nariz del diagrama TTT, los antiguos bordes de grano austeníticos fueron identificados gracias a que las partículas de segunda fase precipitaron en los primeros estadios de la transformación sobre dichos límites de grano. Gracias a este fenómeno se pudo obtener una distribución del tamaño de los antiguos granos austeníticos. Por encima de la nariz, los antiguos límites de grano fueron más difíciles de identificar debido a un cambio drástico en la naturaleza de la transformación. Sin embargo, los distintos tamaños de los granos de la ferrita ayudaron a identificar los granos de austenita que crecieron exageradamente durante el austenizado.

Las curvas dilatométricas obtenidas para cada temperatura fueron analizadas con la expresión de Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami (JMAK) para obtener información sobre la cinética de descomposición isotérmica de la austenita. El ajuste de las curvas experimentales a la ecuación JMAK permitió dar cuenta de la presencia de una distribución heterogénea de tamaños en la estructura de la fase madre, austenita.

Simultáneamente, se realizó un estudio riguroso de la microestructura de las muestras completamente transformadas a través de observaciones en microscopio óptico y electrónico (FEG-SEM y TEM). Se extrajeron réplicas de carbono en muestras seleccionadas para estudiar en detalle la naturaleza de los precipitados presentes. En todas las muestras estudiadas los precipitados identificados fueron del tipo $M_{23}C_6$, M_2X y MX . Si bien en todas las muestras se identificaron los mismos tipos de precipitados, se observaron diferencias de composición, tamaño, sitio de nucleación y morfología en función de la temperatura de transformación.

Palabras Claves: P92, Transformación isotérmica, descomposición austenita, diagrama TTT, caracterización de precipitados.

Abstract.

The Time-Temperature-Transformation (TTT) diagram of an ASTM A335 P92 steel (9CrMoWVNNb) has been established starting from an austenitization temperature of 1050 °C. Isothermal transformation was carried out at temperatures from 625 up to 750 °C taking 25 °C intervals, using a high-resolution dilatometer. Only two state fields (i.e., austenite and ferrite + precipitated second phases) were observed, in full agreement with previous results on similar steels. A subset of large austenite grains, with sizes significantly exceeding the mean, was observed in all of the tested samples. At temperatures below the nose of the TTT diagram, prior austenite grain boundaries were made visible by decorating them with carbides precipitated at the early stages of the transformation. Carbide decoration allowed to have an accurate picture of the size distribution of austenite grains under the prescribed conditions of thermal cycle. Above the nose, prior austenite grain boundaries are hardly seen due to a drastic change in carbide precipitation mechanisms. At the same time, the ferrite nucleation and growth is markedly different in these two temperature regions; there is a gradual transition between these two extreme behaviors.

The dilatometric curves obtained at each temperature were fitted with the Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami expression in order to extract kinetic information about the austenite-ferrite transformation. Fitting with JMAK equation suggested that austenite grain size exhibited a heterogeneous distribution.

At the same time, a thorough examination of the transformed samples was carried out by using optical and electron (FEG-SEM and TEM) microscopy. Carbon replicas were extracted from the surfaces of selected specimens and a detailed study of the second phase particles present in each case is presented. In all of the studied samples, $M_{23}C_6$, M_2X and MX precipitates were observed that displayed differences in their compositions, sizes, nucleation sites and morphologies with transformation temperature.

Key Words: P92, isothermal transformation, austenite decomposition, TTT diagram, precipitation characterization.

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

- Hintze Cesaro, A., Luppo, M.I, Danón, C.A. “*Isothermal Transformation Austenite-Ferrite in a P92 Steel*” trabajo presentado en “International Conference on Fast Reactors and Related Fuel Cycles: Next Generation Nuclear Systems for Sustainable Development” (FR17), Yekaterimburg, Rusia, Junio 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 2017)

Fecha de inicio: Enero de 2011

Fecha de Finalización: No especificada

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

Lugar de realización del Proyecto: CAC/CNEA

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

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

Monto del Proyecto: \$ 472.500 (3 años)

Fecha de Inicio: 22/12/2015

Fecha de Finalización: 22/12/2018

Índice

Capítulo 1: Motivación y organización del trabajo.	8
1.1 Breve reseña sobre materiales estructurales para aplicaciones de alta temperatura	8
1.1.1 Reactores Nucleares de Generación IV	8
1.2 Marco local e institucional	10
1.3 Elección del material, objetivos y organización del trabajo	11
Capítulo 2: Revisión Bibliográfica	13
2.1 Metalurgia física de los aceros.	13
2.2 Efecto de los elementos de aleación.	15
2.2.1 Transformación de la Austenita y el efecto de los aleantes.	15
2.2.1.1 Ecuación de Johnson, Mehl, Avrami y Kolgomorov - Curvas de transformación isotérmica	17
2.2.2 Efecto de los aleantes sobre la naturaleza de las fases.	25
2.3 Metalurgia del acero ASTM 335 grado P92.	27
Capítulo 3. Parte Experimental	34
3.1 Estado de recepción del material	34
3.2 Ensayos Dilatómétricos	34
3.2.1 Equipo Utilizado	36
3.2.2 Ciclos térmicos	38
3.3 Caracterización Microestructural	39
3.3.1 Preparación de las muestras para microscopía óptica y electrónica de barrido.	39
3.3.2 Microscopía Óptica.	40
3.3.2.1 Observación general de la microestructura.	41
3.3.2.2 Determinación del tamaño de grano.	41
3.3.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	42
3.3.4 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	42
Capítulo 4. Resultados y Discusiones.	48
4.1 Caracterización del material en condición de suministro.	48
4.1.1 Microestructura.	48
4.1.2 Caracterización de los precipitados en la condición de suministro.	51
4.2 Caracterización de la estructura austenítica previa a la transformación.	59

4.3 Estudio Cinético de la Descomposición Isotérmica de la Austenita.	62
4.3.1 Determinación de la curva Tiempo Temperatura Transformación (TTT).	62
4.3.2 Análisis en función de la ecuación de Johnson, Mehl, Avrami y Kolgomorov.	66
4.4 Caracterización Microestructural.	78
4.4.1 Observaciones Generales de la Microestructura.	78
4.4.1.1 Transformación por debajo de 675 °C.	80
4.4.1.2 Transformación por encima de los 675 °C.	82
4.4.2 Caracterización de los precipitados luego de los tratamientos de transformación isotérmica.	84
4.4.2.1 Transformación a 625 °C (Muestras B625 y A625).	84
4.4.2.1.1 Transformación durante 12 horas (Muestra B625).	84
4.4.2.1.2 Transformación durante 68 horas (Muestra A625).	85
4.4.2.2 Transformación a 700 °C (Muestra A700).	100
4.4.2.3 Transformación a 750 °C (Muestra A750).	111
Capítulo 5. Conclusiones	127
Trabajos a Futuro.	129
Referencias.	130

Capítulo 1: Motivación y organización del trabajo.

1.1 Breve reseña sobre materiales estructurales para aplicaciones de alta temperatura

1.1.1 Reactores Nucleares de Generación IV

El aumento de la demanda energética -producto del incremento de población mundial en las últimas décadas (y su proyección a futuro)- representa un importante desafío tecnológico en el área de generación de energía. Por otra parte, la creciente preocupación por el calentamiento global y la necesidad de reducir la emisión de gases de efecto invernadero promueve la búsqueda de fuentes de energía alternativas a los combustibles fósiles. Entre otras, la energía nuclear representa una alternativa posible.

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

En este marco y con el fin de asegurar un rol para la energía nuclear en el siglo XXI se creó en el año 2000 el Foro Internacional de Generación IV o GIF -por sus siglas en inglés-. El GIF, al que adhirieron inicialmente 9 países (Argentina, Canadá, Francia, Japón, Corea del Sur, Sudáfrica, Reino Unido y Estados Unidos) y al que luego se unieron Suiza (2002), el consorcio EURATOM (2003), China (2006) y Rusia (2006), planteó los objetivos y marcó la hoja de ruta a seguir para el diseño y construcción de Reactores Nucleares de Generación IV que puedan satisfacer la demanda de energía asociada a los requerimientos de la vida moderna, en un horizonte estimado hacia el año 2030.

El GIF planteó los objetivos que debían cumplir los reactores de Generación IV sobre los pilares de la sustentabilidad, competitividad económica, seguridad y control de la proliferación. Sobre la base de estos criterios se seleccionaron 6 diseños de reactores que satisfacen de distinta forma y en distinto grado los objetivos establecidos por el GIF. Estos reactores son:

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

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

- (a) mayores temperaturas de operación,
- (b) mayores dosis de radiación por neutrones rápidos y
- (c) ambientes altamente corrosivos.

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

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

Por otra parte, no se debe perder de vista que para la construcción y operación de estos reactores en forma masiva, los materiales seleccionados deben, además de reunir las propiedades mencionadas, cumplir otros requisitos como propiedades tecnológicas (soldabilidad, trabajabilidad, etc) y costo adecuado [2].

En la mayoría de los conceptos de Reactores de Generación IV, los aceros Ferrítico-Martensíticos (F/M) de alto Cr son candidatos principales para la fabricación de componentes estructurales. Esta familia de aceros fue diseñada en primera instancia para trabajar a altas temperaturas en las plantas térmicas de generación de energía (no nucleares). El diseño y la evolución de los aceros F/M se basó en la necesidad de alcanzar temperaturas operativas progresivamente mayores, con el objeto de aumentar la eficiencia térmica y disminuir las emisiones de CO₂. Esto llevó a sucesivas modificaciones de la composición química de estos aceros con el fin de mejorar las propiedades frente a los mecanismos de degradación limitantes como la fluencia lenta (creep) y la corrosión. En la Tabla 1.1 se da un resumen cronológico de las modificaciones básicas introducidas en la composición de los aceros F/M para la industria de generación de energía.

Tabla 1.1 Evolución de los aceros Ferrítico – Martensíticos para la industria de generación de energía [3]

Generación	Años	Observaciones	Tensión de ruptura por creep, 10 ⁵ h a 600°C (MPa)	Aceros	T max (°C)
0	1940-1960		40	T22, T9	520-538
1	1960-1970	Adición de Mo, Nb, V a aceros Cr-Mo.	60	EM12, HCM9M, HT9, HT91	565
2	1970-1985	Optimización de C, Nb, V, N.	100	HCM12, T/P91, HCM2S	593
3	1985-1995	Sustitución del W por Mo, adición de Cu y B.	140	NF616, E911, HCM12A, T/P92	620
4	Futuro	Incremento de W y adición de Co.	180	NF12, SAVE12	650

En este marco, los aceros 9%Cr grado P91 y P92 han sido propuestos, dentro de las distintas iniciativas a nivel regional o internacional, como primeros candidatos para la fabricación de varios componentes estructurales de los reactores de Generación IV (recipientes de presión, vainas para barras combustibles, canales de refrigeración, etc.).

1.2 Marco local e institucional

En nuestro país, los materiales grado P9 -que contienen aproximadamente 9 % Cr, 1 % Mo, y tenores menores al 1% de Mn, Si y Ni- se emplean en los hornos de cracking térmico de la mayor parte de las refinerías de petróleo en actividad. Los materiales grado T o P91, que poseen además Nb y V como agregados principales, se utilizan en componentes de equipos de Centrales Térmicas Convencionales (CTC), tales como intercambiadores de calor, sobrecalentadores de alta presión, etc. En este sentido, cabe señalar que en la Argentina existen 43 máquinas térmicas que operan en régimen de ciclo combinado, agrupadas en 21 centrales térmicas, localizadas fundamentalmente en las regiones de Buenos Aires/Gran Buenos Aires, Comahue, Cuyo y Noroeste. Se cuenta, asimismo, con prospecciones preliminares de los

materiales de grado 9, 91 o similares que son utilizados actualmente en las instalaciones del parque eléctrico argentino.

Por otra parte, dentro del ámbito específico de las aplicaciones nucleares, la Comisión Nacional de Energía Atómica ha incluido, dentro de sus Planes Estratégicos 2010-2019 y 2015-2025, referencias explícitas a la investigación y desarrollo sobre aspectos que hacen a la 4^a. Generación de reactores de fisión nuclear. Así, en el capítulo referido a reactores de potencia, se señala:

“Objetivo Estratégico 3: Continuar con el programa de seguimiento de nuevas tecnologías de reactores nucleares de Generación IV y sus ciclos de combustible para evaluar y generar líneas de investigación y desarrollo asociadas.

Objetivo Específico 3.1: Profundizar los estudios y evaluaciones con el objeto de generar una línea de acción de Generación IV.

Objetivo Específico 3.2: Promover la participación en proyectos internacionales a través de la colaboración en proyectos específicos.”

1.3 Elección del material, objetivos y organización del trabajo

Dentro del grupo de investigación conformado en las Gerencias Materiales e Investigación y Aplicaciones de CNEA sobre aleaciones de tipo 9%Cr para aplicaciones de alta temperatura, se cuenta con un número significativo de antecedentes en cuanto a trabajos realizados en aceros grado 9 o 91 [4]–[6] y, en mucho menor medida, 92 [7]. Sobre esta base de información previa, se decidió incrementar la generación de conocimiento particularizado en el grado 92, tanto por su potencial impacto en las aplicaciones mencionadas como por el interés académico resultante de estudios comparados con el grado 91.

El objetivo del presente trabajo es entonces caracterizar la cinética de descomposición isotérmica de la austenita -y la microestructura resultante- en un acero ferrítico-martensítico 9% Cr ASTM A335 grado P92 a través de ensayos dilatométricos y observaciones microestructurales detalladas con distintas técnicas de microscopía. La información obtenida tiene relevancia no sólo desde el punto de vista académico, sino que contribuye al establecimiento de una referencia en cuanto al diagrama Tiempo-Temperatura-Transformación de este material (no informado en la literatura hasta el momento), que impacta potencialmente, a su vez, en la evaluación de aspectos del diagrama de Transformación en Enfriamiento Continuo. Para ello, el trabajo se dividirá en los siguientes capítulos:

Capítulo 1. Motivación y Organización del trabajo. (Presente)

Introduce la importancia del material en el desarrollo de la industria convencional y nuclear.

Capítulo 2. Revisión bibliográfica

Presenta una introducción a la metalurgia física del material y las herramientas teóricas para el desarrollo de la tesis.

Capítulo 3. Parte experimental.

Describe los procedimientos experimentales llevados a cabo en el trabajo.

Capítulo 4. Resultados y Discusiones

Se presentan y discuten los resultados obtenidos en los ensayos realizados y la posterior caracterización del material.

Capítulo 5. Conclusiones.

Presenta las conclusiones obtenidas a partir de los resultados y discusiones del capítulo 4.

Capítulo 2: Revisión Bibliográfica.

2.1 Metalurgia física de los aceros.

A presión atmosférica el hierro líquido puro solidifica a hierro δ (ferrita delta) a 1534 °C, a menor temperatura esta estructura b.c.c sufre un cambio alotrópico a 1400 °C y se transforma en hierro γ (austenita) de estructura f.c.c. Esta fase es estable hasta los 912 °C donde la estructura cristalina vuelve a sufrir una transformación a una estructura b.c.c, hierro α (ferrita) [8].

Cuando se agrega carbono en el sistema, este se ubica en sitios intersticiales de las distintas estructuras alotrópicas del hierro formando soluciones sólidas intersticiales. Sin embargo, la estructura del hierro no admite una cantidad ilimitada de soluto y por ende cuando se supera la solubilidad máxima del C se forma un compuesto intermetálico de fórmula química Fe_3C comúnmente llamado cementita. El diagrama Fe-C metastable, Fig. 2.1, permite estimar las fases en equilibrio en función de la temperatura y la cantidad de carbono del sistema. En este diagrama se puede observar que la fase austenítica (f.c.c) admite una cantidad mucho mayor de carbono en solución sólida que la fase b.c.c, incluso a altas temperaturas. En el equilibrio a bajas temperaturas, la ferrita, admite muy poca cantidad de carbono en su estructura, por lo tanto, el agregado de una pequeña cantidad de carbono en el sistema conducirá a la precipitación de carburos Fe_3C .

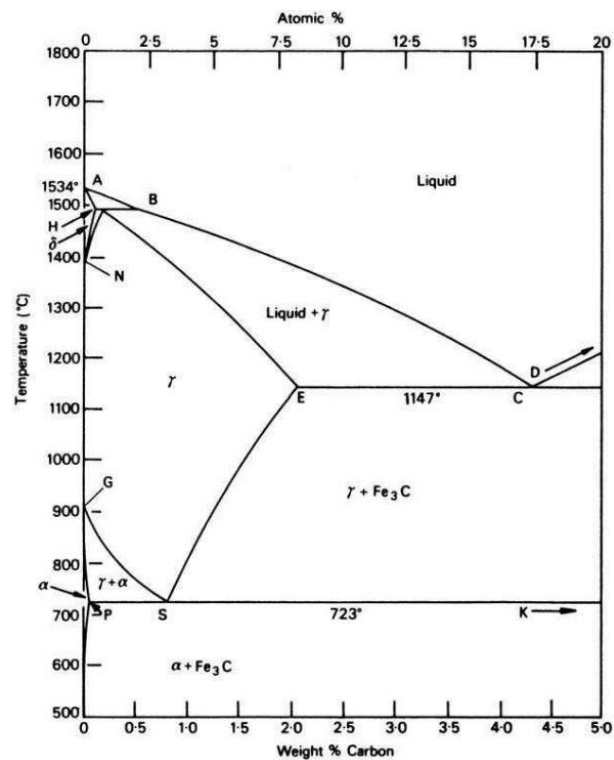


Figura 2.1 Diagrama Fe – C metaestable [9].

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. Particularmente para los aceros con alto contenido de Cr, el diagrama Fe-C-Cr permite obtener una primera noción de las fases presentes. No obstante, es vital conocer el efecto de los aleantes tanto en la naturaleza de las fases como en la cinética de las transformaciones más importantes industrialmente. A continuación, se realizará una revisión sobre la influencia de los aleantes en los aspectos más importantes de los aceros de alta aleación.

2.2 Efecto de los elementos de aleación.

El efecto de los elementos de aleación sobre la microestructura resultante durante la descomposición isotérmica de la austenita se debe principalmente a que los aleantes tienen la capacidad de: (a) modificar la cinética de la transformación $\gamma \rightarrow \alpha$ y (b) alterar la composición y la estructura de las fases y los carburos.

2.2.1 Transformación de la Austenita y el efecto de los aleantes.

La descomposición de la austenita durante un ciclo térmico puede ocurrir debido a diferentes fenómenos. Si la transformación ocurre a altas temperaturas, la movilidad atómica es suficiente y por lo tanto la estructura f.c.c, austenita, experimenta una transformación “reconstructiva” hacia una estructura b.c.c, ferrita. Este tipo de transformaciones precisa de la difusión atómica para llevarse a cabo. Por otra parte, si la fase f.c.c se enfría rápidamente y el tiempo y/o la movilidad atómica no resultan suficientes para permitir la difusión atómica, la transformación hacia una estructura b.c.c ocurrirá a través de un mecanismo displacivo. La transformación más conocida, pero no la única, de este tipo es la transformación martensítica. Esta transformación ocurre cuando la austenita es enfriada a una velocidad suficientemente rápida hasta la temperatura de inicio de transformación, M_s . La transformación tiene la particularidad de tener un carácter atérmico, es decir que el porcentaje transformado a martensita depende de la temperatura final de enfriamiento y no del tiempo transcurrido. Durante el enfriamiento, se produce un cambio de estructura sin que los elementos de aleación puedan difundir. Como resultado de esta transformación en los aceros, se obtiene una fase metaestable de estructura tetragonal centrada en el cuerpo y sobresaturada en carbono.

Una transformación “reconstructiva” $\gamma \rightarrow \alpha$ es un proceso que necesita de dos etapas fundamentales, a saber, la difusión del soluto hacia el frente de transformación y el transporte de átomos a través de la interfase (movimiento de la interfase). Si bien estos dos procesos ocurren en serie, la cinética de la transformación se puede describir según cual sea el fenómeno físico que disipe la mayor cantidad de

energía libre de Gibbs. Si el exceso de energía libre es utilizado para transferir los átomos a través de la interfase, entonces el proceso de transformación estará controlado por la velocidad de movimiento de la interfase α/γ . En cambio, si la mayor parte de la energía libre de Gibbs es disipada para la difusión del soluto hacia la interfase, se dice que el proceso está controlado por difusión. Si las variaciones de energía libre asociadas a ambos procesos son de magnitudes comparables, se dice que el control es ‘mixto’.

En el presente trabajo no se analizarán los mecanismos de transformación isotérmica a la ferrita sino que se estudiará la cinética de la transformación austenita \rightarrow ferrita con una aproximación fenomenológica. Por ende, es importante mencionar en forma general las variables metalúrgicas que influyen en los tiempos de la descomposición de la austenita. En primer lugar, es conocido que los elementos de aleación disueltos en la austenita, exceptuando el Co, retrasarán las transformaciones con difusión. Es importante señalar el efecto sinérgico de estos aleantes en este fenómeno, es decir que la adición de distintos elementos de aleación en pequeñas cantidades tendrá un efecto mayor que la adición de un aleante solo en mayores cantidades. Por otra parte, el aumento del tamaño de grano austenítico disminuirá la fracción en volumen de sitios favorables para la nucleación (bordes de grano) y por ende retrasará la descomposición $\gamma \rightarrow \alpha$. Por último, la presencia de inclusiones u otras fases que puedan funcionar como sitios de nucleación de la ferrita acelerarán la descomposición de la austenita.

La cinética de la transformación de fases en condiciones isotérmicas ha sido descrita fenomenológicamente a través de la ecuación de Johnson - Mehl - Avrami y Kolgomorov, la cual se analizará en detalle más adelante.

La morfología de la ferrita que crece a partir de la austenita es, sin duda, dependiente de la temperatura a la cual ocurre la transformación. Dubé [11] y luego Aaronson [12] clasificaron las distintas morfologías de la ferrita a partir de las observaciones en el microscopio óptico.

Si la ferrita crece de manera difusional, se puede clasificar en función de su morfología en dos grupos principales. La ferrita “*alotriomórfica*”, Fig. 2.3 a, no presenta una simetría cristalina interna ya que nuclea y crece a lo largo de los antiguos bordes de grano austeníticos. Al estar en contacto con al menos dos granos austeníticos diferentes la relación de orientación con la fase madre presentará coherencia con alguno de los dos granos mientras que con el otro será aleatoria. Por otro lado, la ferrita “*idiomorfa*” posee una simetría cristalina con respecto a la austenita debido a que nuclea y crece en forma heterogénea dentro de un grano austenítico sin entrar en contacto con los límites de grano, Fig. 2.3 b. Este tipo de morfología generalmente nuclea en inclusiones no metálicas.

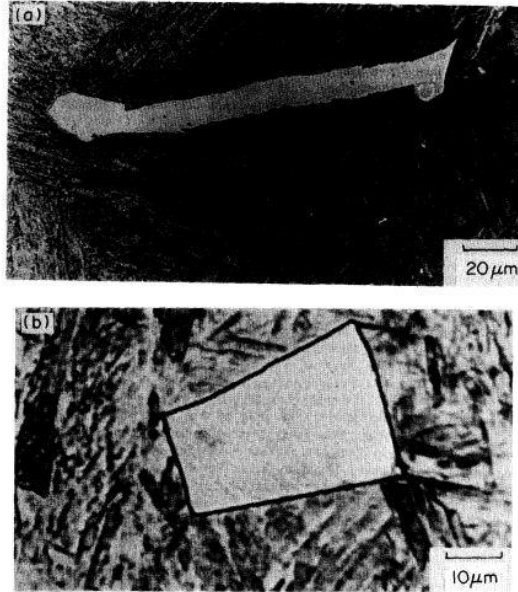


Figura 2.3 Micrografías de las diferentes morfologías de la ferrita que crece en forma difusional (a) Ferrita allotriomórfica (b) Ferrita idiomorfa [13].

Si bien existen otros tipos de morfologías asociadas a mecanismos de transformación displacivos como la ferrita Widmanstätten, acicular, etc., debido a la naturaleza de las aleaciones y tipo de transformaciones estudiadas en el presente trabajo, únicamente la ferrita que crece en forma difusional resulta relevante.

2.2.1.1 Ecuación de Johnson, Mehl, Avrami y Kolgomorov - Curvas de transformación isotérmica.

Si se considera una reacción homogénea, la probabilidad de que ocurra la transformación de una determinada región en cierto intervalo de tiempo es igual sobre toda la región que aún no transformó. Por lo tanto, el volumen transformado en cierto intervalo de tiempo será proporcional a la fracción que queda sin transformar. Si se supone una transformación $\gamma \rightarrow \alpha$ en un volumen V entonces:

$$dV^\alpha/dt = k(V - V^\alpha) \quad \text{Ecuación 2.1}$$

donde k es una constante de crecimiento y V^α es el volumen que ocupa el producto de reacción. Integrando la ecuación 2.1 se puede observar que la fracción transformada en este tipo de transformaciones tendrá una expresión de la forma:

$$\frac{V^\alpha}{V} = 1 - \exp\{-kt\} \quad \text{Ecuación 2.2}$$

Por otra parte, la velocidad de transformación decrecerá con el tiempo en forma continua como se observa en la Fig. 2.4.

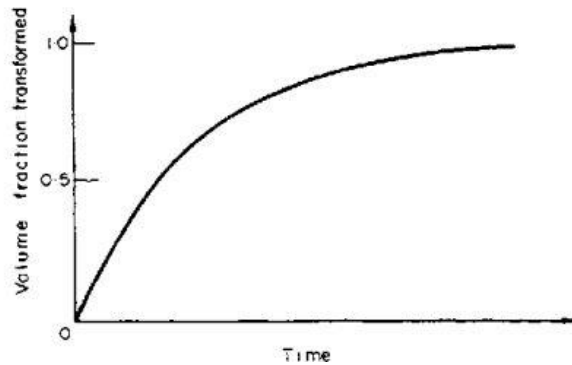


Figura 2.4. Avance de la transformación en una reacción homogénea [14].

Si ahora se consideran reacciones de nucleación y crecimiento en un determinado volumen resulta necesario considerar el crecimiento y la interacción de las distintas partículas transformadas. Para ello, se utilizará el concepto de volumen extendido desarrollado por Kolgomorov, Johnson, Mehl y Avrami [15]–[18]. Se considera volumen extendido V_e a un volumen ficticio en el cual las partículas pueden nuclear y crecer libremente dentro de la matriz sin importar si se superponen o no con otras partículas, como se puede ver en la Fig. 2.5. De acuerdo con esta definición, después de un instante δt la fracción transformada de α en el volumen extendido será dV_e^α , es decir, la suma del volumen de todas las partículas.

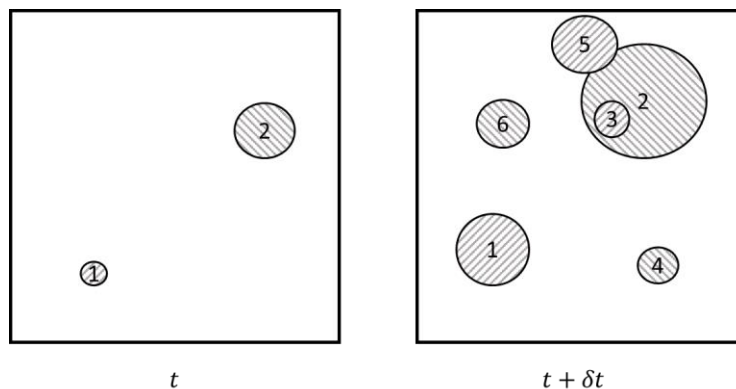


Figura 2.5 Esquema gráfico del concepto de volumen extendido.

Por otra parte, para calcular la variación en la fracción en volumen real de α , dV^α , se deben contemplar aquellas partículas que se superponen durante la transformación y que no contribuyen a la fracción real de alfa -por ejemplo, la partícula 3 en la Fig. 2.5. Para ello es necesario multiplicar el diferencial dV_e^α por la probabilidad de que las regiones transformadas se superpongan durante la nucleación o crecimiento en ese δt . Entonces:

$$\left(1 - \frac{V^\alpha}{V}\right) dV_e^\alpha = dV^\alpha \quad \text{Ecuación 2.3}$$

Si se reordena y se integra la Ecuación 2.3, se puede obtener la relación entre volumen real y volumen extendido de alfa. Así, calculando el V_e^α sin contemplar la superposición de las partículas se puede calcular V^α .

$$\frac{V^\alpha}{V} = 1 - \exp\left\{-\frac{V_e^\alpha}{V}\right\} \quad \text{Ecuación 2.4}$$

Uno de los casos más sencillos a analizar es el caso en donde la transformación ocurre sin cambios de composición (sin difusión) y la partícula (que consideraremos esférica por simplicidad) posee una velocidad de crecimiento isotrópica y constante G . Así el volumen de cada partícula de α que nucleó en un tiempo τ será igual a:

$$\sigma = \frac{4}{3}\pi G^3(t - \tau)^3 \quad \text{Ecuación 2.5}$$

Entonces el incremento de volumen de alfa extendido, dV_e^α , entre un instante τ y $\tau + \delta\tau$ será:

$$dV_e^\alpha = \frac{4}{3}\pi G^3(t - \tau)^3 \times I_v \times V d\tau \quad \text{Ecuación 2.6}$$

En donde I_v representa la cantidad de eventos de nucleación por unidad de volumen y V al volumen total. Si se introduce la Ecuación 2.6 en la 2.3 se obtiene:

$$\left(1 - \frac{V^\alpha}{V}\right) \frac{4}{3}\pi G^3 I_v V (t - \tau)^3 d\tau = dV^\alpha \quad \text{Ecuación 2.7}$$

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

$$-\ln\{1 - \xi\} = \frac{4}{3}\pi G^3 I_v V \int_{\tau=0}^t (t - \tau)^3 d\tau \quad \text{Ecuación 2.8}$$

O bien:

$$\xi = 1 - \exp\left\{\frac{-\pi I_v G^3}{3} t^4\right\} \quad \text{Ecuación 2.9}$$

En esta ecuación, donde ξ representa la fracción transformada de alfa, se asume que:

- La nucleación por unidad de volumen es aleatoria y con una velocidad, I_v , constante.
- La velocidad de crecimiento de las partículas esféricas, G , es isotrópica y constante durante la transformación.
- No hay cambios de composición entre las fases transformadas.

En la práctica la velocidad de nucleación, I_v , no es necesariamente constante en el tiempo. Por lo cual no es correcto separar de la integral el término I_v en la ecuación 2.9. Para resolver esta discrepancia Avrami [16]–[18] propuso asumir que la nucleación de α ocurre solamente en sitios preferenciales que son gradualmente agotados con el tiempo. Si se llama N_v a los sitios de nucleación disponibles por unidad de volumen, la variación de este número con el tiempo está dada por la ecuación:

$$dN_v = -N_v v dt \quad \text{Ecuación 2.10}$$

En donde v , que se asumirá constante, representa la frecuencia con la cual cada sitio de nucleación se transforma en un núcleo estable que comienza a crecer. Entonces, la expresión del número de sitios de nucleación como una función del tiempo está dada por:

$$N_v = N_v^0 \exp\{-vt\} \quad \text{Ecuación 2.11}$$

Consecuentemente la velocidad de nucleación será proporcional a la variación del número de sitios de nucleación con el tiempo.

$$I_v = -\frac{dN_v}{dt} = vN_v^0 \exp\{-vt\} \quad \text{Ecuación 2.12}$$

Establecida la dependencia temporal de I_v la ecuación 2.8 se puede reescribir de la siguiente forma.

$$-\ln\{1 - \xi\} = \frac{4}{3} \pi G^3 V \int_{\tau=0}^t I_v (t - \tau)^3 d\tau \quad \text{Ecuación 2.13}$$

La integral puede resolverse por partes para obtener la expresión de la fracción transformada en función del tiempo cuando la velocidad de nucleación, I_v , no es constante.

$$\xi = 1 - \exp\left\{\frac{-8\pi N_v^0 G^3}{v^3} \left[\exp\{-vt\} - 1 + vt - \frac{v^2 t^2}{2} + \frac{v^3 t^3}{6}\right]\right\} \quad \text{Ecuación 2.14}$$

Analizando los casos límites, para los cuales el término vt es muy pequeño o muy grande, se obtienen dos expresiones diferentes de ξ . Si vt es muy pequeño el término exponencial en la ecuación 2.14 se

aproxima a uno y la velocidad de nucleación resulta constante. En cambio, si el término νt es muy grande el número N_ν decrece rápidamente –es decir que los sitios de nucleación se agotan durante los primeros instantes de la transformación- y la ecuación 2.14 se aproxima a:

$$\xi = 1 - \exp\left\{-\frac{4\pi N_\nu^0 G^3}{3} t^3\right\} \quad \text{Ecuación 2.15}$$

Debido a la similitud entre las distintas expresiones de ξ , ecuaciones 2.2, 2.9 y 2.14, Avrami propuso una expresión de la fracción transformada de la siguiente forma:

$$\xi = 1 - \exp\{-kt^n\} \quad \text{Ecuación 2.16}$$

en donde k es un término dependiente de la temperatura que contiene las velocidades de crecimiento y nucleación entre otros factores. El exponente n , o exponente de Avrami, puede tomar valores positivos dando cuenta de distintos mecanismos y geometrías de nucleación y crecimiento. En la Fig. 2.6 se pueden observar dos curvas sigmoideas típicas de fracción transformada vs tiempo.

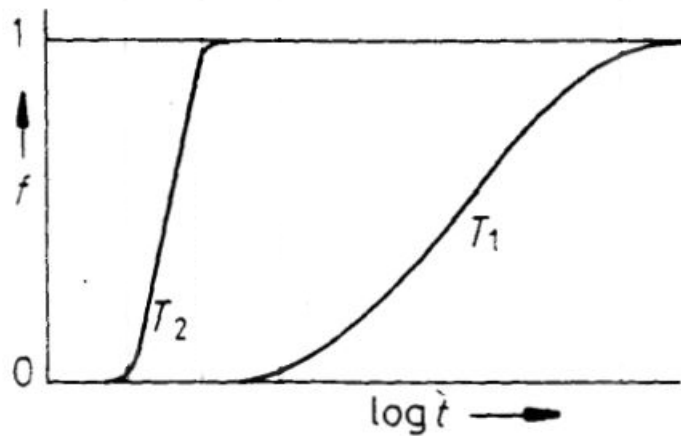


Figura 2.6 Curvas de típicas de porcentaje de transformación en función del tiempo para diferentes temperaturas de transformación [19].

Posteriormente, Cahn [20] estudió la cinética de transformación isotérmica para el caso de nucleación preferencial en diferentes sitios. Además de derivar expresiones especializadas de la cinética cuando la nucleación ocurre en bordes de grano y puntos triples, también asoció un significado físico a los exponentes n de la ecuación 2.16. En la Tabla 2.1 se encuentra un resumen de los diferentes exponentes temporales que se pueden obtener en distintas situaciones experimentales.

Tabla 2.1 Relación entre n y los mecanismos de transformación [21].

(a) Polymorphic changes, discontinuous precipitation, eutectoid reactions, interface controlled growth, etc.

Conditions	n
Increasing nucleation rate	> 4
Constant nucleation rate	4
Decreasing nucleation rate	3-4
Zero nucleation rate (saturation of point sites)	3
Grain edge nucleation after saturation	2
Grain boundary nucleation after saturation	1

(b) Diffusion controlled growth

Conditions	n
All shapes growing from small dimensions, increasing nucleation rate	$> 2\frac{1}{2}$
All shapes growing from small dimensions, constant nucleation rate	$2\frac{1}{2}$
All shapes growing from small dimensions, decreasing nucleation rate	$1\frac{1}{2}-2\frac{1}{2}$
All shapes growing from small dimensions, zero nucleation rate	$1\frac{1}{2}$
Growth of particles of appreciable initial volume	$1-1\frac{1}{2}$
Needles and plates of finite long dimensions, small in comparison with their separation	1
Thickening of long cylinders (needles) (e.g. after complete end impingement)	1
Thickening of very large plates (e.g. after complete edge impingement)	$\frac{1}{2}$
Precipitation on dislocations (very early stages)	$\sim \frac{2}{3}$

Si la reacción de transformación responde a la ecuación propuesta por Johnson-Mehl y Avrami, ecuación 15, el gráfico del $\ln[-\ln(1-\xi)]$ vs $\ln(t)$ será lineal. Un gráfico característico de estos valores experimentales se encuentra en la Fig. 2.7. Tomando en cuenta la recta resultante, los valores de n y k podrán determinarse a partir de la pendiente y la ordenada al origen, respectivamente. No obstante, también se suele obtener el valor de k a partir de la curva experimental de fracción transformada vs tiempo. Para extraer el parámetro k se considera el valor particular $t = \frac{1}{k}$; reordenando la ecuación 15 se obtiene que $\xi = \frac{1-e}{e} \approx 0,6321$ para $t = \frac{1}{k}$. Buscando los valores de tiempo correspondientes al 63,21% de la transformación se puede estimar un valor $k \approx \frac{1}{t_{63,21\%}}$ en forma aproximada.

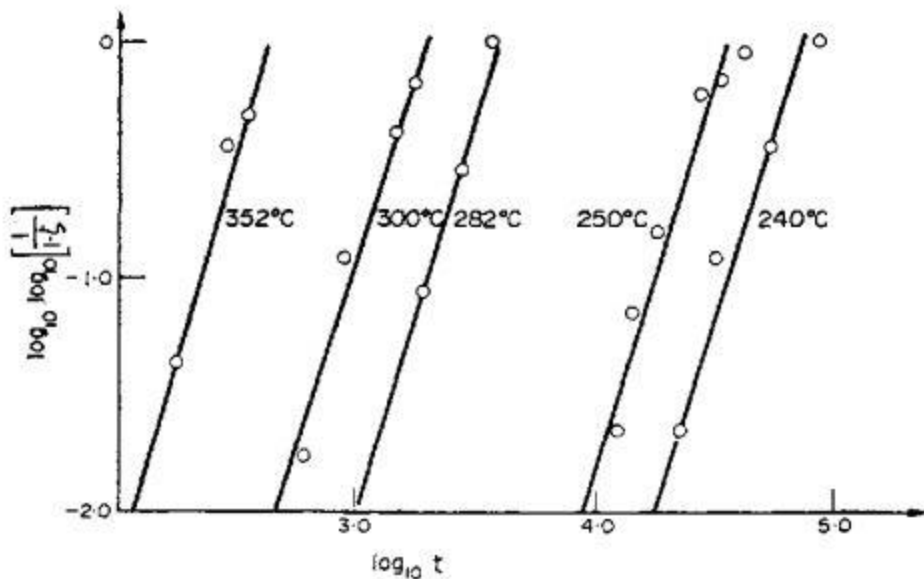


Figura 2.7 Curvas linealizadas para la transformación $\beta \rightarrow \alpha$ manganeso [21].

En el mismo trabajo, Cahn [20] introdujo el concepto de *curvas maestras* de transformación, para presentar el fenómeno de saturación de sitios de nucleación. Las curvas maestras son gráficos relacionados con las curvas $\ln[-\ln(1-\xi)]$ vs $\ln(t)$, de las que difieren sólo por dos constantes aditivas que dependen de las velocidades de nucleación y crecimiento. El autor observa, bajo determinadas condiciones experimentales, un cambio de pendiente en las curvas maestras cuando ocurre una saturación de los sitios de nucleación.

La teórica clásica de la cinética de transformación descansa sobre la hipótesis de que la fase original tiene una distribución de grano uniforme. Sin embargo, se han reportado trabajos [22][23][24] donde se estudió el caso en que la transformación parte de una fase original con una distribución heterogénea del tamaño de grano.

Johnson y Mehl [23] fueron los primeros en discutir la influencia de una estructura inicial mixta sobre la morfología de las curvas de transformación. Los autores observaron que la curva de transformación de un acero con una estructura inicial mixta (es decir, una distribución compuesta por un grupo de granos “grandes” y otro grupo de granos “pequeños”) no será idéntica a la curva calculada para el tamaño de grano promedio resultante, pero sí estará entre las curvas asociadas a distribución completamente “pequeña” y completamente “grande”. Según Johnson y Mehl, la verdadera forma de la curva de transformación no sólo dependerá de la naturaleza de la distribución de tamaños de grano de la fase madre (austenita), sino que también variará en función de los valores de velocidad de nucleación y crecimiento de la nueva fase. Cuanto más continua es la distribución de tamaños de granos, menos

abrupto será el cambio de morfología en la curva de transformación. A su vez, cuanto mayor es el valor del cociente entre la velocidad de nucleación y la velocidad de crecimiento, $\frac{N_v}{G}$, mayor es la separación de las curvas correspondientes a poblaciones de granos de diferentes tamaños.

Más tarde Matsuda y col. [22], adaptaron la clásica formulación de Avrami para el caso en que la fase madre tenga una distribución heterogénea de tamaño de grano. Los autores plantearon, con un buen acuerdo experimental, que la ecuación para la cinética de transformación total está compuesta por la suma de n ecuaciones correspondientes a otras tantas clases de granos (agrupados por tamaño) que transforman en forma independiente.

Particularmente en aceros 9% Cr, Danon y col. [24] demostraron que las curvas de descomposición isotérmica de la austenita con una distribución bimodal de tamaño de grano no pueden ser descritas con la ecuación de Avrami convencional. Los autores utilizaron la combinación de dos ecuaciones de Avrami (una para cada grupo de granos) para describir la transformación total. Las gráficas de $\ln[-\ln(1 - \xi)]$ vs $\ln(t)$ mostraron cambios de pendiente asociados a la bimodalidad de la distribución del tamaño de grano.

En síntesis, se ha encontrado que cuando se parte de una distribución de tamaño heterogénea, las curvas de transformación no responden a una única ecuación de JMAK, sino a la composición de dos o más ecuaciones de JMAK acopladas en función de la distribución de tamaño de grano. Así, la forma de la curva que da la fracción transformada como una función del tiempo es el resultado de la cinética de transformación de las distintas clases de granos.

A partir de lo mencionado anteriormente, si se supone que la distribución del tamaño de grano es uniforme (cuando no es así) y se grafica la curva $\ln[-\ln(1 - \xi)]$ vs $\ln(t)$ se podrá observar un cambio de pendiente cuyo significado no necesariamente está relacionado con el fenómeno de saturación de sitios de nucleación propuesto por Cahn. Este cambio de pendiente puede estar asociado con la existencia de dos o más exponentes de Avrami diferentes ya que la distribución del tamaño de grano es heterogénea. No obstante, debido a que las curvas de distintos grupos de granos suelen estar superpuestas temporalmente, las pendientes obtenidas a partir de la curva $\ln[-\ln(1 - \xi)]$ vs $\ln(t)$ no representan estrictamente los exponentes temporales de cada grupo de granos y su correlación con los mecanismos de transformación merece un análisis más en detalle. El hecho de observar dos pendientes diferentes en los gráficos mencionados puede indicar que hay una distribución heterogénea de grano madre, pero este fenómeno no siempre se hace visible ya que si las curvas están totalmente superpuestas no se distinguirán gráficamente dos cinéticas de transformación diferentes.

2.2.2 Efecto de los aleantes sobre la naturaleza de las fases.

En primera instancia, durante el diseño de estas aleaciones es de suma importancia realizar un correcto balance entre elementos gammagenos y alfa genos, ya que, a altas temperaturas, durante el austenizado del material, puede formarse ferrita δ . Esta fase suele evitarse en aceros con un alto contenido de Cr debido a que puede deteriorar la resistencia y tenacidad del material luego del revenido [25]. Evitar esta fase no significa agregar indiscriminadamente elementos gammagenos, ya que estos pueden afectar negativamente las propiedades del material a través de distintos fenómenos. Se deben combinar cuidadosamente las adiciones de C, N, Ni y Co sin afectar las propiedades mecánicas y tecnológicas del material. Por otra parte, es importante contemplar el efecto de los elementos formadores de carburos en la cantidad de elementos gammagenos en solución sólida. Al formarse carburonitruros estables a temperaturas de austenizado, quedará una menor cantidad de C y N disponible en la austenita para evitar la estabilización de la fase δ [26]

Además, la presencia de gran cantidad de elementos formadores de carburos (Cr, Mo, W, V, Nb, Ta, etc.) tiene un efecto significativo sobre la naturaleza de los precipitados. En primera instancia, aun si la cantidad de elementos formadores de carburos es baja, la precipitación de la perlita se verá alterada ya que la cementita o los carburos M_3C pueden disolver altos tenores de Cr y menor cantidad de Mo, W y V [27]. A su vez, cuando la concentración de elementos de aleación supera un valor crítico, los M_3C de la perlita pueden ser remplazados por otros tipos de carburos como M_7C_3 o $M_{23}C_6$ [28]. Este fenómeno suele ocurrir a altas temperaturas de transformación y en aceros con grandes cantidades de aleantes, ya que a baja temperatura la movilidad de los elementos de aleación formadores de carburos es menor [29]. Además de modificar la naturaleza química del eutectoide, la presencia de elementos de aleación formadores de carburos modifica la precipitación de carburos en cuanto a la aparición de diferentes morfologías. En los primeros estudios realizados sobre la descomposición austenita \rightarrow ferrita + carburos en aceros de composición ternaria (Fe-C-V [30], Fe-C-W, Fe-C-Cr [31] [32], Fe-Mo-C [33] y binaria (Fe-Cr [34]) se han identificado otras dos morfologías características, a saber, precipitación de interfase y carburos fibrosos, aparte de la “celular perlítica”. [31]–[35][36].

Particularmente durante la descomposición isotérmica de la austenita en sistemas Fe-C-X (X=Cr, V, W, Mo), un arreglo mucho más fino de carburos puede desarrollarse en lugar de la morfología perlítica clásica. El nombre de carburos fibrosos (“*fibrous carbides*”), adoptado por varios autores, hace referencia a colonias de carburos muy esbeltos con una sección transversal de 25 a 50 nm [35] que crecen en forma paralela o ramificada, cooperativamente con la ferrita, en dirección al frente de crecimiento de la fase α [32], [33]. Si bien esta estructura es similar a la perlita, es importante destacar que los carburos fibrosos son por lo menos un orden de magnitud más finos que los listones de cementita.

En el caso de la precipitación de tipo interfase, durante la transformación $\gamma \rightarrow \alpha$, carburos aleados muy finos precipitan masivamente en la interfase α/γ mientras que esta última avanza formando bandas o líneas de precipitación paralelas. Este tipo de fenómeno se hace evidente en varias aleaciones con Cr, W, Mo, V y Nb que forman, posteriormente, carburos globulares o alargados por coalescencia. La velocidad de engrosamiento de estos carburos es dependiente de la composición, siendo los carburos de Cr, W y Mo los que más tienden a engrosarse [8], [29], [37]. La evidencia experimental sugiere que la precipitación de los carburos se da en forma simultánea al crecimiento de la ferrita en la austenita, con una relación de orientación coherente de tipo Kurdjumov-Sachs y mediante un mecanismo escalonado [31], [35]. La distancia entre bandas de segregación está relacionada con la altura del escalón de crecimiento y es dependiente de la temperatura de transformación y composición.

Es importante destacar que estas distintas morfologías y modos de crecimiento de los carburos compiten entre sí y hasta pueden darse en forma simultánea. Si bien hay resultados opuestos para distintas aleaciones, el factor más importante que controla la estructura de los carburos durante la descomposición isotérmica de la austenita es la temperatura de transformación [31], [33], [35].

En particular, en los aceros 9 – 12 %Cr, debido a que el tratamiento térmico comercial es un normalizado y revenido, no se ha realizado una gran cantidad de estudios sobre fenómenos de precipitación de carburos y carbonitruros durante la descomposición isotérmica de la austenita (γ) a ferrita (α). Tao y col [38], caracterizaron los productos de transformación isotérmica a 700°C de la transformación austenita \rightarrow ferrita + carbonitruros en un acero 10 %Cr con un alto contenido de nitrógeno. En lugar de únicamente carburos (debido a la alta relación N/C) señalaron precipitados tipo M_2N , $M_{23}C_6$ y MN con morfologías tipo “perlítica”. Anteriormente, Brachet [39] estudió la descomposición isotérmica de la austenita en un rango de temperaturas entre 600 y 800 °C para aceros 9% Cr. A partir de la estructura y del estudio cinético de las transformaciones el autor distinguió dos dominios en los que la descomposición de la austenita ocurre de manera notablemente diferente. (1) para temperaturas de transformación superiores a 700°C, la microestructura resultante está caracterizada por granos de ferrita equiaxiados con precipitados engrosados, de tipo perlítico, de carburos $M_{23}C_6$. (2) a temperaturas menores a 700°C, la nucleación y crecimiento de la ferrita en los bordes de grano austeníticos está acompañada por precipitación de interfase de carburos $M_{23}C_6$; luego del 20% de transformación de la austenita precipitan carbonitruros del tipo M_2X . Uno de los objetivos de este trabajo es estudiar la naturaleza de la precipitación de carburos (o, más generalmente, de segundas fases tipo carburo/nitruro/carbonitruro) durante la descomposición isotérmica de la austenita en aceros 9% Cr aleados con W.

2.3 Metalurgia del acero ASTM 335 grado P92.

El acero ASTM 335 grado P92 fue desarrollado como una modificación del acero P91 con menor contenido de Mo y agregado de W y B. Al día de hoy es un candidato en plantas térmicas para diversas aplicaciones como turbinas, intercambiadores de calor, etc. Particularmente, una aplicación de gran importancia en el sector nuclear es en reactores de potencia de IV Generación debido a su elevada temperatura de servicio (620 °C), más alta resistencia al creep y mejor soldabilidad que el P91 [40]–[43].

Microestructura del acero P92.

El tratamiento térmico comercialmente utilizado para este tipo de aceros involucra un *normalizado* y un posterior *revenido*. Este tipo de tratamiento, común a la mayoría de los aceros 9 – 12 %C resistentes al creep, tiene como finalidad obtener una estructura martensítica revenida con una distribución fina de precipitados para optimizar los mecanismos de endurecimiento por precipitación, dislocaciones y subgranos [40]. Al mismo tiempo, se busca optimizar la resistencia a la termofluencia o *creep*.

Durante el *normalizado* el material es calentado y mantenido a temperaturas entre 1040 y 1080 °C durante un determinado tiempo para lograr una estructura completamente austenítica y luego enfriado al aire. Gracias a la gran cantidad de aleantes en solución sólida, durante el enfriamiento al aire la austenita puede transformarse a una estructura martensítica en forma de listones con una alta densidad de dislocaciones y una gran cantidad de carburos M_3C (M= Fe, Cr) en forma de agujas y en menor cantidad carbonitruros de Nb (primarios) que no fueron disueltos durante el austenizado [42], [44], [45].

En el *revenido*, el material es calentado hasta una temperatura menor a A_{c1} (normalmente entre 700 y 800 °C) durante un determinado tiempo para obtener una combinación estructural que derive en las propiedades mecánicas requeridas. En esta etapa se distinguen dos fenómenos importantes. El primero consiste en la reducción de la densidad de dislocaciones y la formación de subgranos dentro de los listones martensíticos. El segundo fenómeno se basa en la disolución y precipitación de carburos, nitruros y carbonitruros. Durante el revenido, los M_3C provenientes del normalizado se disolverán y precipitarán en forma secuencial a carburos más estables, como los $M_{23}C_6$ (M=Cr, Fe, W) en bordes de grano, subgranos y listones. También precipitarán los carbonitruros MX (M= Nb, V) y (X= C, N) secundarios preferentemente en los bordes de listones y dislocaciones (también en los antiguos bordes de grano austeníticos, PAGB). Ambos tipos de precipitados tendrán un rol fundamental en la resistencia al creep del material. En la Fig. 2.8, esquema ilustrativo de la microestructura resultante luego de un tratamiento de revenido, se puede apreciar la estructura de los paquetes de listones martensíticos dentro de un antiguo grano austenítico y la distribución de los carburos principales.

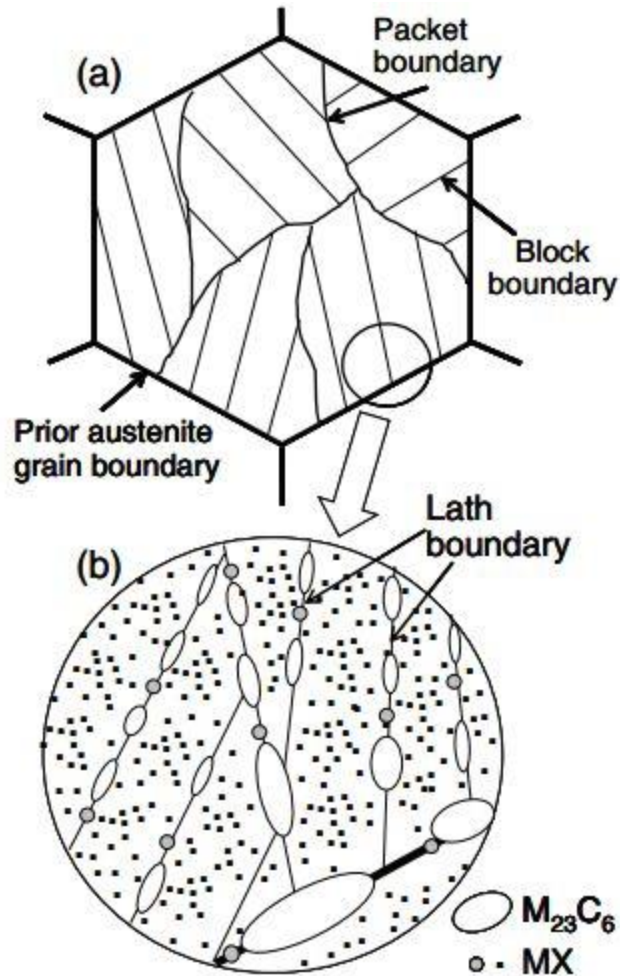


Figura 2.8 Esquema de la microestructura característica de un acero grado P92 luego de un tratamiento de normalizado y revenido [40].

Particularmente en los aceros P92 en el estado normalizado y revenido se ha reportado en forma consistente la presencia de precipitados $M_{23}C_6$ y MX. En esta condición metalúrgica se han reportado también, en menor cantidad, otros tipos de fases como los precipitados M_2X y el intermetálico sigma [46]. Otros precipitados como los M_7C_3 [47], M_6C , M_3C forman parte de la secuencia de precipitación de carburos durante el revenido de los aceros P92. En la Tabla 2.2 se encuentra el resumen de la descripción que sigue a continuación sobre los aspectos más importantes de los precipitados reportados en aceros 9–10 % Cr aleados al W para distintos estados metalúrgicos.

Tabla 2.2 Características generales de los carburos identificados en aceros 9CrW.

Precipitado		Estructura	Estadio de Precipitación	Referencia
$M_{23}C_6$	(Cr,Fe, W) $_{23}C_6$	Cúbica – f.c.c.	Revenido	[40]–[42], [44]–[55]
MX	(Nb,V)(C, N)	Cúbica – f.c.c.	Revenido	[40], [42], [44]–[50]
M_2X	(Cr) $_2X$	Hexagonal	Revenido	[46][56]
Laves	Fe(W,Mo)		Envejecimiento	[40]–[42], [44]–[52]
M_3C	(Fe,Cr) $_3(C)$	Ortorombica	Normalizado	[44][57]
M_7C_3			Normalizado	[47]
M_6C	(FeMoW) $_6C$	Cúbica – f.c.c.	Envejecimiento	[58][15], [59]

A continuación, se realizará una breve descripción de los precipitados anteriormente mencionados.

$M_{23}C_6$

El $M_{23}C_6$ es un carburo rico en Cr cuya composición química puede contener también cantidades significativas de Fe, W, Mo y V [27]. Este precipitado tiene una estructura cristalina f.c.c. y representa una fase de equilibrio que se forma durante el revenido después de la descomposición de los M_2X o los M_7C_3 en la mayoría de los aceros 9 % Cr [40], [45], [60]–[62]. Los $M_{23}C_6$ nuclean principalmente en los antiguos bordes de grano austeníticos, en los límites de bloques y entre los listones martensíticos. La morfología de estos precipitados puede ser muy variada, como bloques, esférica, facetada, como listones, etc [40], [43], [44], [47], [49], [51], [52]. Estas partículas, si bien tienden a crecer rápidamente en tamaño durante el envejecimiento, son fundamentales para promover la resistencia al creep del material. El enriquecimiento de los $M_{23}C_6$ en B estabiliza el tamaño de los carburos que se encuentran en el ex borde de grano austenítico y mejora significativamente dicha resistencia al creep [63], [64][65].

MX

Los precipitados del tipo MX son esencialmente carburos, nitruros o carbonitruros (C – N) de Nb, V, Cr (algunos tienen Ti) de estructura cristalina cúbica f.c.c del tipo NaCl. Estos precipitados representan una fase muy importante en los aceros resistentes a altas temperaturas ya que cumplen dos funciones importantes. Los carbonitruros más estables, aquellos que no se disuelven durante el austenizado, son

capaces de controlar el crecimiento excesivo de grano durante el austenizado [44]. Adicionalmente, los MX que precipitan durante el revenido o durante la exposición prolongada a altas temperaturas serán capaces de anclar dislocaciones libres de la matriz beneficiando las propiedades al creep del material. Esto se debe fundamentalmente a la fina distribución de tamaños con la que precipitan y su alta estabilidad térmica [42], [53][61][66]. Normalmente, en la literatura se clasifican a estos precipitados en tres grupos importantes.

Los MX - tipo I, son los precipitados térmicamente más estables, y por ende son los capaces de controlar la estructura austenítica durante el austenizado. Estos carbonitruros (esencialmente ricos en Nb) se presentan en la condición de suministro y se clasifican en dos grupos principales: primarios y secundarios. Los *primarios* son aquellos que no se disuelven durante el austenizado; suelen tener morfologías esféricas y tamaños mucho mayores que los *secundarios*, que precipitan durante el revenido.

El segundo grupo, los MX – tipo II, son principalmente nitruros o carbonitruros de V que precipitan durante el revenido en forma de placas o listones.

Adicionalmente los precipitados MX tipo I actúan como sitios de nucleación posibles para los MX – tipo II formando un tercer grupo, los MX tipo III (en la literatura comúnmente llamados “wings”). Se trata de estructuras complejas conformadas por carbonitruros de Nb esféricos y listones de nitruros de V que crecen formando “alas”. A diferencia de los precipitados ricos en Nb, los ricos en V tienden precipitar durante el revenido.

Los precipitados MX tipo I y II tienen la misma estructura cristalina, con una diferencia en el parámetro de red ($a_{MX \text{ tipo I}} = 0,441 \text{ nm}$ y $a_{MX \text{ tipo II}} = 0,412 \text{ nm}$). Por lo tanto, el patrón de difracción de electrones de un “wing” está compuesto por los patrones de ambos MX, con puntos levemente separados por una distancia inversamente proporcional a la diferencia de la inversa de los parámetros de red, Fig. 2.9. De aquí en adelante, en el trabajo nos referiremos a este fenómeno como “dobles puntos de difracción”.

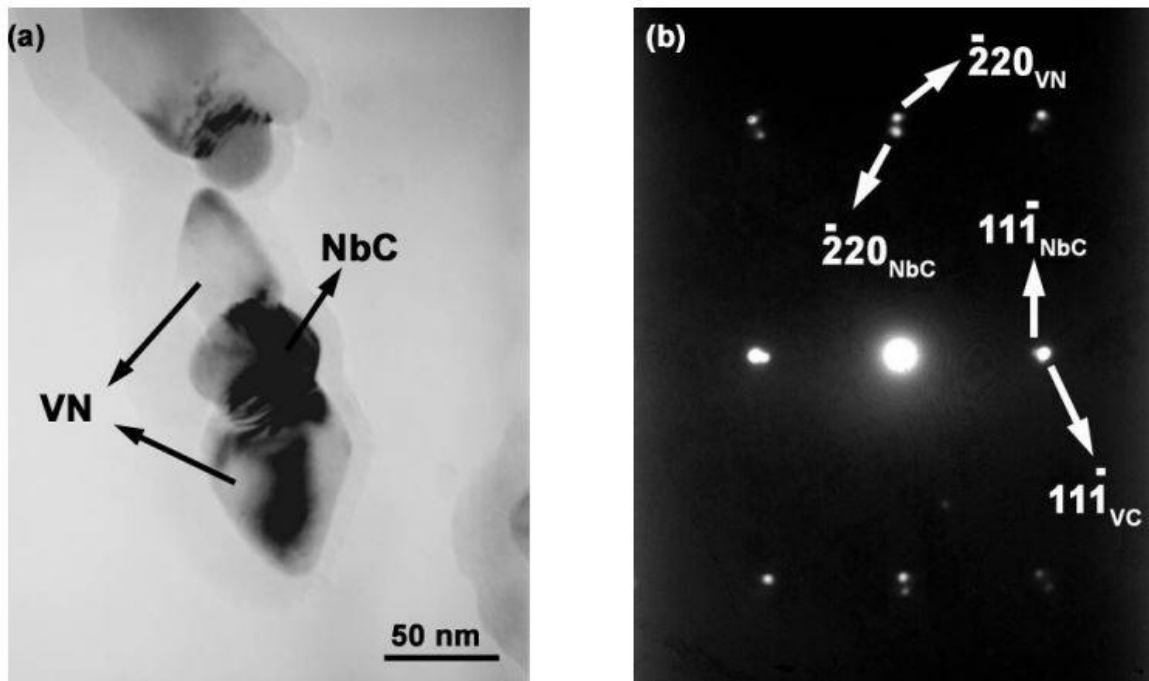


Figura 2.9 (a) Micrografía TEM de un precipitado complejo MX tipo III y (b) su diagrama de difracción [4].

M_3C

El M_3C es un carburo con estructura ortorrómbica similar a la de la cementita. Si bien su composición química está caracterizada por una cantidad significativa de Fe, admite una proporción importante de Cr y, en menor medida, de V [27].

En aceros grado P92 se han identificado precipitados del tipo M_3C principalmente en estado normalizado (previo al revenido) [44], [57]. Estos carburos ricos en Fe y Cr serán reemplazados durante el revenido por carburos más estables como los M_2X , M_7C_3 hasta que finalmente precipiten los $M_{23}C_6$ [45].

M_6C

Es un carburo de estructura cubica f.c.c. muy similar a la estructura del $M_{23}C_6$. Su composición varía en función de los elementos de aleación, pero suele contener W, Mo y Fe y admite también cierta cantidad de Cr [27]. En aceros 9Cr-4W Abe y col. [15] identificaron carburos $M_{23}C_6$ y M_6C ricos en W luego del proceso de revenido. Adicionalmente, Fedoseeva y col. [59] determinaron que la adición de tan solo un

1% W en aceros 9%Cr-3%Co modifica la secuencia de precipitación durante el revenido a 650°C de forma tal que M_6C ricos en W precipitan a lo largo de antiguos bordes de grano austeníticos simultáneamente con los $M_{23}C_6$. Según los autores, estos carburos representan la fase precursora de las fases de Laves. En aceros grado P92, Zielinski y col. [58] observaron precipitados del tipo M_6C ricos en Fe y Mo solamente luego de un envejecimiento de 10000 horas a 600 y 650 °C. No se ha observado este tipo de carburos en estos aceros en estado normalizado y revenido.

M_7C_3

El carburo M_7C_3 tiene una estructura ortorrómbica y es muy rico en Cr. Si bien este carburo es relevante en los aceros con un menor contenido de Cr, en los aceros 9% Cr únicamente forma parte de la secuencia de precipitación de los carburos $M_{23}C_6$ [5], [61][67][45]. No se ha indicado la presencia de esta fase en aceros 9% Cr en estado revenido. Sin embargo, Brachet [39] identificó en aceros 9Cr1Mo carburos M_7C_3 con contenidos de Cr y Fe cercanos al 70% y 20% respectivamente en muestras transformadas durante un enfriamiento continuo. Por otra parte, Hu y col.[47] identificaron carburos M_7C_3 en aceros 10Cr-W normalizados, también con contenidos muy altos de Cr.

M_2X

Los M_2X son precipitados con una estructura hexagonal compacta característicos de los aceros aleados al Cr y Mo. Cuando el Mo es mayoritario, se forman carburos Mo_2C , pero cuando el contenido de Cr aumenta, se favorece la precipitación de carbonitruros característicamente ricos en Cr. Klueh y col. [68] identificaron precipitados del tipo M_2X muy ricos en Cr y W en aceros 2.25Cr-2W en estado normalizado y revenido. Por otra parte, Brachet [39] caracterizó los precipitados resultantes luego de la descomposición anisotérmica de la austenita en aceros 9Cr1MoNbV y 9Cr1Mo (sin W), obteniendo composiciones químicas con más de un 75% Cr y bajo Fe. Particularmente en aceros grado P92 en estado normalizado y revenido, varios autores identificaron carbonitruros del tipo M_2X con un contenido de Cr muy alto y Fe muy bajo en forma de fibras y agujas [69][46], [62][70]. Adicionalmente, Abe y col. [41] reportaron que la precipitación de carburos W_2C en aceros 9% Cr durante el revenido es responsable del endurecimiento secundario de la aleación cuando la temperatura de revenido se encuentra entre 400 y 550 °C.

Fases de Laves

Las fases de Laves son un compuesto intermetálico de estructura cristalina hexagonal con una composición $(\text{Fe,Cr})_2(\text{Mo,W})$ que suele precipitar en aceros aleados al W y Mo. Estas fases no precipitan durante el proceso de revenido ya que son inestables a altas temperaturas [45], [61], [71], [72]. En cambio, durante la exposición a temperaturas de servicio (600 – 650 °C) las fases de Laves tienden a precipitar y crecer en estas aleaciones consumiendo el W y Mo de la matriz. Según varios autores, la reducción del endurecimiento por solución sólida del W y Mo es uno de los fenómenos que afectan fuertemente las propiedades mecánicas en la aleación. Por otra parte, se ha reportado que el crecimiento de las partículas tendrá un efecto negativo la tenacidad del material [25]. En particular, en los aceros aleados al W, como el P92, la nucleación de estas fases suele ser más rápida que en los aceros aleados al Mo. Básicamente, la gran mayoría de los autores que han estudiado la exposición prolongada a altas temperaturas de las aleaciones 9% Cr que contienen W han reportado la presencia de estas fases, siendo el contenido de este elemento un factor importante en la estabilidad de las mismas. El Co, por su parte, es conocido por acelerar de manera significativa la precipitación de esta fase.

Capítulo 3. Parte Experimental

3.1 Estado de recepción del material

El material estudiado fue un acero ASTM A335 grado P92, provisto en forma de tubo de 9,5 mm de espesor de pared por la firma Vallourec & Mannesman (Francia), cuya composición química se detalla en la Tabla 3.1. El tratamiento térmico comercial con el cual fue recibida la aleación fue un normalizado a 1060 °C durante 20 minutos y luego revenido durante 60 minutos a 780 °C.

Tabla 3.1 Composición química del acero ASTM 335 grado P92 (% peso).

C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Al	Nb	V	N	B	W	Fe
0,13	0,24	0,46	0,016	0,004	8,72	0,38	0,17	0,010	0,06	0,20	0,050	0,002	1,63	Bal.

Se mecanizaron probetas cilíndricas de 10 mm de largo y 4 mm de diámetro, siguiendo la dirección axial del tubo, para ser ensayadas en un dilatómetro.

3.2 Ensayos Dilatométricos

Los métodos dilatométricos orientados al estudio de las transformaciones de fase se basan en monitorear los cambios en el volumen específico de una probeta (en el arreglo experimental, cambios de dimensión en una dirección preferencial) como una función del tiempo o la temperatura durante un programa térmico especificado. Los datos que se obtienen a partir de este tipo de ensayo representan principalmente un conjunto de valores de tiempo, temperatura y cambios de longitud.

En la gran mayoría de los arreglos experimentales, los gráficos que se obtienen a partir de las experiencias dilatométricas tienen como ordenada el cambio relativo de longitud de la muestra y como abscisa, la variable tiempo o temperatura. En la Fig. 3.1 se esquematiza el gráfico que se obtiene al someter una muestra a los ciclos térmicos llevados a cabo en el presente estudio para obtener las curvas TTT del acero P92. Básicamente, el ciclo térmico utilizado consistió en un austenizado, seguido de un temple interrumpido hasta la temperatura de transformación isotérmica y finalmente un enfriamiento hasta temperatura ambiente.

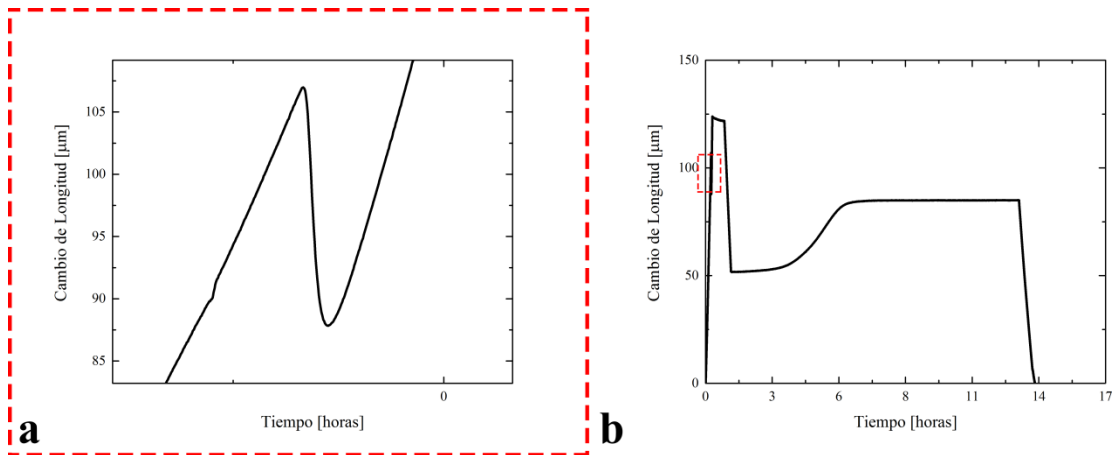


Figura 3.1: Esquema del cambio de longitud en función del tiempo para los ensayos isotérmicos realizados en este trabajo.

Durante la rampa de calentamiento, el cambio relativo de longitud de la muestra aumenta linealmente debido a la dilatación de la misma hasta la zona en que comienza la transformación de martensita revenida a austenita. Durante esta última se produce una disminución del volumen debido a que el volumen específico de la martensita es mayor que el de la austenita. Una vez finalizada la transformación $\alpha' \rightarrow \gamma$, el cambio relativo de longitud sigue aumentando linealmente hasta alcanzar la temperatura de austenización, Fig 3.1 a. Durante el austenizado a temperatura constante, la muestra no sufre cambios apreciables de cambio de longitud. Luego del austenizado, la probeta comienza a enfriarse y la longitud relativa comienza a cambiar linealmente hasta que se alcanza la temperatura de tratamiento isotérmico.

Cuando la probeta entra en la meseta isotérmica, no sufre dilatación debida a los fenómenos de expansión térmica. Pero luego de transcurrir el tiempo de incubación necesario para que comience la transformación $\gamma \rightarrow \alpha$, se puede observar una expansión volumétrica debido a que el volumen específico de la ferrita es mayor que el de la austenita. Si el cambio de volumen es isotrópico, el cambio relativo en la dimensión longitudinal de la probeta es directamente proporcional al cambio relativo de volumen de la misma, $\Delta V/V = 3\Delta l/l$. Una vez finalizada la transformación, la probeta no sufrirá cambios de longitud en tanto continúe en la meseta isotérmica, Fig. 3.1 b.

Utilizando la regla de la palanca (método gráfico), se puede determinar la fracción transformada de ferrita en función del cambio de longitud de la probeta para cada instante de tiempo. Para realizar esto se debe distinguir claramente la longitud de inicio de transformación, l_{min} , y la de final de transformación, l_{max} . Una vez obtenidos estos valores, la fracción transformada será igual al cambio de longitud instantáneo dividido la diferencia entre las longitudes final e inicial, Ecuación 3.1. Este método gráfico, como se

muestra esquemáticamente en la Fig. 3.2, es utilizado por varios autores para cuantificar transformaciones de fase en donde el producto es una única fase [73][74][75]. Si bien en el presente trabajo, los productos de la descomposición de la austenita son ferrita y segundas fases, estas últimas no representan una fracción significativa del volumen transformado. Por ende, para cuantificar la fracción transformada en función del tiempo puede suponerse que la transformación estudiada consiste en austenita a ferrita.

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

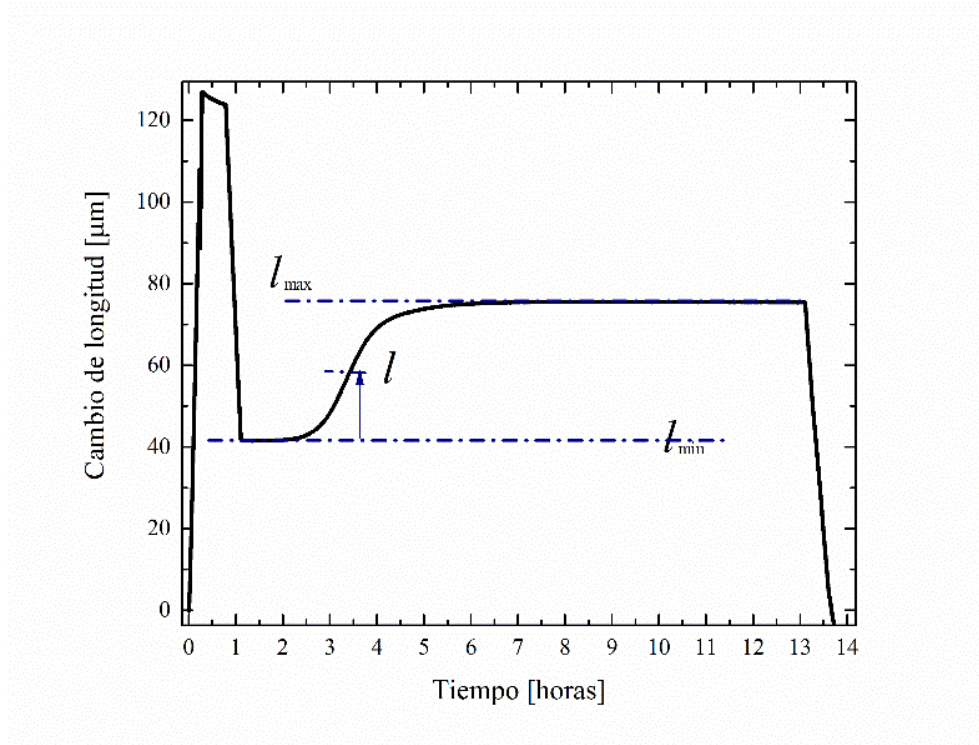


Figura 3.2: Esquema del método gráfico para calcular la fracción transformada en función del cambio de longitud relativa.

3.2.1 Equipo Utilizado

Con el objetivo de estudiar las transformaciones de fase en tiempo real, los tratamientos térmicos se realizaron en un dilatómetro de alta resolución y alta velocidad Bähr modelo DIL 805 A perteneciente a la Gerencia Materiales de CNEA, Fig. 3.3.



Figura 3.3 Dilatómetro Bähr modelo DIL 805 A utilizado en este trabajo.

Este equipo fue específicamente diseñado para realizar ciclos térmicos en un amplio rango de velocidades de calentamiento y enfriamiento bajo distintas atmósferas con el fin de poder simular una gran cantidad de tratamientos térmicos utilizados en la industria. El calentamiento se realiza por inducción usando una bobina de cobre hueca refrigerada con agua y un generador de alta frecuencia. Los cambios de dirección del campo magnético en la región encerrada por la bobina inductora -producto de la corriente alterna suministrada por el generador- inducen corrientes de Foucault en la probeta cilíndrica que está ubicada en el centro de la misma. Las corrientes se inducen en la superficie del cilindro y calientan por efecto Joule a la probeta, evitando así cualquier inercia térmica asociada a un horno calefactor. Las variaciones dimensionales de la probeta son transmitidas a través de una barra de vidrio de sílice o alúmina, cuyo desplazamiento es a su vez sentido con un transformador diferencial de variación lineal (LVDT).

Las mediciones de temperatura se realizan a través de una termocupla tipo K soldada en la zona media de la superficie de la probeta. La atmósfera de trabajo puede ser controlada. En el presente estudio se empleó alto vacío, con una presión del orden de 5×10^{-6} bar durante el calentamiento y la exposición a altas temperaturas, y se realizaron enfriamientos empleando un flujo de gas (Argón, Helio) constante para facilitar la transferencia de calor.

Luego de ser mecanizadas y previo a ser ensayadas, las probetas fueron lavadas sucesivamente con acetona y alcohol en un equipo de agitación por ultrasonido.

3.2.2 Ciclos térmicos

Con el objetivo de determinar el diagrama Tiempo - Temperatura - Transformación (TTT) del acero bajo estudio, se diseñó el ciclo térmico esquematizado en la Fig. 3.4, a distintas temperaturas y tiempos de transformación:

- I. Calentamiento desde temperatura ambiente hasta la temperatura de austenizado a una velocidad V_c .
- II. Austenizado a $1050\text{ }^\circ\text{C}$ durante 30 minutos.
- III. Enfriamiento hasta la temperatura de transformación con una velocidad de $0,3\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$.
- IV. Meseta isotérmica a la temperatura de transformación durante el tiempo necesario para transformar completamente la muestra, en el rango de temperaturas de 625 a $750\text{ }^\circ\text{C}$.
- V. Enfriamiento a temperatura ambiente con una velocidad de $0,3\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$.

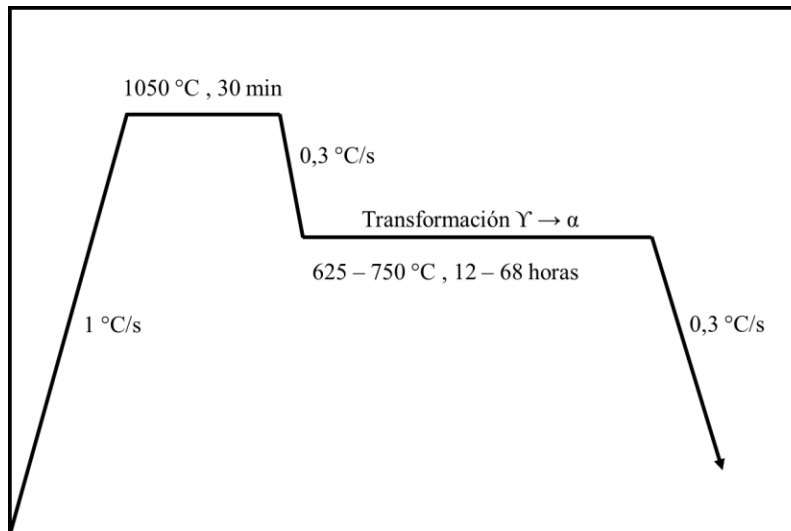


Figura 3.4 Esquema del ciclo de transformación isotérmica utilizado en el trabajo.

Adicionalmente se realizaron tratamientos isotérmicos interrumpidos a determinado grado de avance de la transformación para estudiar más en detalle la naturaleza de la descomposición de la austenita en el régimen isotérmico.

Por último, se realizaron ensayos con diferentes condiciones de austenizado para estudiar la cinética de transformación en función de la microestructura de la fase madre. Para la temperatura $650\text{ }^\circ\text{C}$ se realizó

un ciclo térmico idéntico al de la probeta A650 (ver Tabla 3.2 abajo) pero con diferente temperatura de austenizado y tiempo de permanencia. En lugar de 1050°C, las muestras se austenizaron a 1010°C durante 12 horas.

En la Tabla 3.2 se puede observar el detalle de todos los tratamientos térmicos realizados en el trabajo.

Tabla 3.2 Tratamientos térmicos realizados en el trabajo.

Probeta	V _c . [°C.s ⁻¹]	Temperatura de Austenizado [°C]	Temperatura de transformación. [°C]	Tiempo de transformación. [horas]
B625	1	1050	625	12
A625				68
A650			650	30
E650		1010	650	12
A675		1050	675	12
C675				~3,2
A700			700	12
A725			725	12
D725				12
A750		1	750	12

3.3 Caracterización Microestructural

3.3.1 Preparación de las muestras para microscopía óptica y electrónica de barrido.

Una vez ensayadas, las probetas fueron incluidas en una resina conductora de modo tal que la superficie cilíndrica quedara expuesta para ser desbastada hasta el plano medio longitudinal de la probeta, Fig. 3.5. El procedimiento de preparación consistió en el desbaste gradual con papeles abrasivos de granulometría 220, 320, 400, 600, 1200 y 2500 y luego un pulido con paños impregnados con pasta de diamante de 6 y 1 μm.



Figura 3.5 Muestras utilizadas para microscopía óptica y SEM.

Luego del pulido las muestras fueron atacadas con distintos reactivos en función del objetivo de la observación. En la Tabla 3.3 se muestran los reactivos utilizados, sus composiciones químicas y sus características principales.

Tabla 3.3 Reactivos químicos utilizados en el trabajo.

Reactivo	Composición Química	Finalidad
Villela	5 ml de HCl – 1 g de ácido pícrico – 100 ml de alcohol etílico.	Observaciones generales y antiguos bordes de grano austeníticos en muestras transformadas isotérmicamente a bajas temperaturas.
Nital 2%	2 ml de HNO ₃ – 98 ml de alcohol etílico.	Combinado con el Villela, se utilizó para revelar los bordes de grano ferríticos.
Oxálico	10 g de ácido oxálico - 100 ml de agua destilada.	Antiguos bordes de grano austeníticos en muestras revenidas.
Pícrico sobresaturado	Solución de ácido pícrico sobresaturado.	Antiguos bordes de grano austeníticos.

3.3.2 Microscopía Óptica.

Con el microscopio óptico se realizaron observaciones generales de la estructura y se determinó la distribución de tamaño de grano austenítico previo a la transformación. El microscopio utilizado fue un Olympus X51 de la División Metalografía y Tratamientos Térmicos de la Gerencia de Materiales, CAC-CNEA. Los aumentos utilizados fueron de 50, 100, 200, 500 y 1000 x.

3.3.2.1 Observación general de la microestructura.

A través de la microscopía óptica se pudo realizar una observación preliminar de la microestructura obtenida a partir de los distintos tratamientos térmicos. Para realizar esta tarea, las muestras fueron atacadas con el reactivo Villela durante 30 segundos. Esta técnica se utilizó de forma complementaria con la técnica de microscopía electrónica de barrido.

3.3.2.2 Determinación del tamaño de grano.

Luego de los tratamientos térmicos se realizaron mediciones del tamaño de grano austenítico previo a la transformación y ferrítico resultante. Para visualizar los bordes de grano se emplearon diferentes ataques, cuya composición está detallada en la Tabla 3.3, en función del tipo de borde a revelar y la historia térmica de la probeta.

La precipitación de segundas fases observada durante los inicios de la transformación isotérmica a bajas temperaturas decoró los bordes de los antiguos granos austeníticos. Este fenómeno permitió distinguir con claridad dichos bordes utilizando el reactivo Villela. Por otra parte, en la muestra en condición de suministro la visualización de los ex bordes de grano de la austenita resultó más dificultosa con el reactivo Villela debido a la microestructura característica de la martensita revenida. El mejor resultado obtenido para distinguir los bordes de grano en esta condición fue a partir de una serie de pasos alternados de ataque electrolítico con ácido oxálico y pulido con pasta de diamante de $1\ \mu\text{m}$. Mediante este procedimiento, además de revelar la estructura martensítica, los antiguos bordes de grano austeníticos son finamente atacados. En las muestras transformadas isotérmicamente, la estructura ferrítica se reveló con claridad utilizando una mezcla de los reactivos Villela y Nital en iguales cantidades volumétricas.

Una vez revelados los bordes de grano, para realizar la medición se digitalizó -en cada metalografía- cada campo a medir, remarcando únicamente los bordes de grano relevantes para la medición, Fig. 3.6. Posteriormente, la imagen digitalizada fue analizada con un sistema de medición automático por medio del software de análisis de imagen Image ProPlus®. Se obtuvo un diámetro equivalente promediando los radios de los granos tomados desde el centroide de cada grano a intervalos de 2 grados y también se realizaron mediciones de las áreas de cada grano. Se analizaron distintas regiones de la probeta con aumentos de 200x y 500x con el objetivo de contar entre 1000 y 3000 ex granos austeníticos.

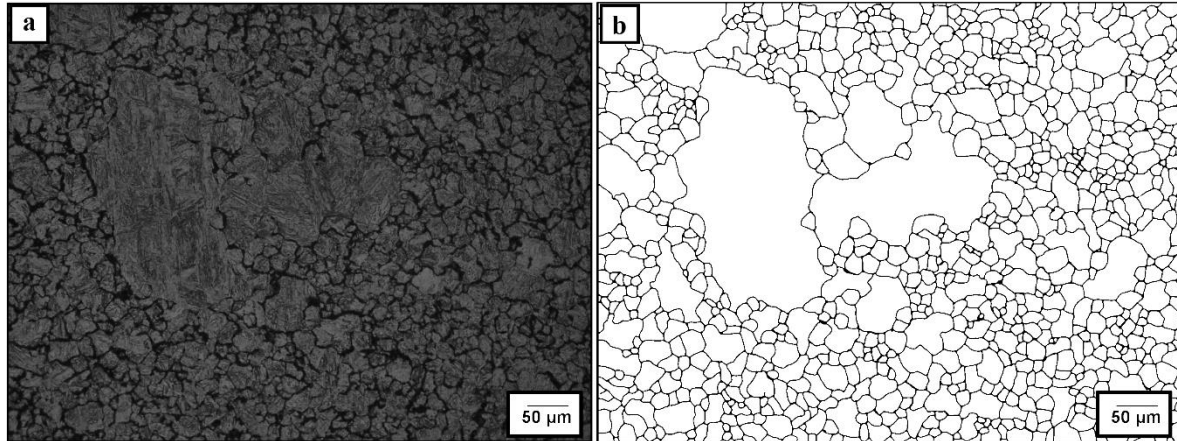


Figura 3.6 Esquema del procedimiento para determinar el tamaño de grano. (a) Metalografía de la muestra tratada a 625 °C durante 12 horas. Ataque Villela. (b) Digitalización de la metalografía (a) con la que se realizó la medición automática usando el software Image ProPlus.

3.3.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Para una caracterización más detallada de la estructura y de las segundas fases presentes, se realizaron observaciones en un microscopio electrónico de barrido (SEM, por su sigla en inglés). El equipo utilizado fue un FEG-SEM modelo SUPRA 40 fabricado por Carl Zeiss NTS perteneciente al Centro de Microscopías Avanzadas de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la Universidad de Buenos Aires, operado a 5 kV. Las observaciones se realizaron con aumentos de 500x hasta 200.000x.

En este caso, las mismas muestras utilizadas para microscopía óptica fueron atacadas con el reactivo Villela durante 40 - 45 segundos.

3.3.4 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La caracterización de los precipitados fue realizada a partir de la observación de réplicas de carbono en el microscopio electrónico de transmisión Philips CM 200, operado a 160 kV, equipado con un sistema EDAX-DX4 perteneciente a la División Microscopía Electrónica de la Gerencia Materiales, CAC-CNEA.

A partir de las probetas ensayadas para construir el diagrama Tiempo Temperatura Transformación se seleccionaron tres temperaturas de interés, 625, 700 y 750 °C, para identificar y caracterizar los precipitados presentes en las mismas.

Breve descripción de un Microscopio electrónico 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. A grandes rasgos esta técnica proporciona una imagen de la estructura cristalina como consecuencia de la difracción de electrones. La Fig. 3.7 muestra esquemáticamente los componentes de un TEM.

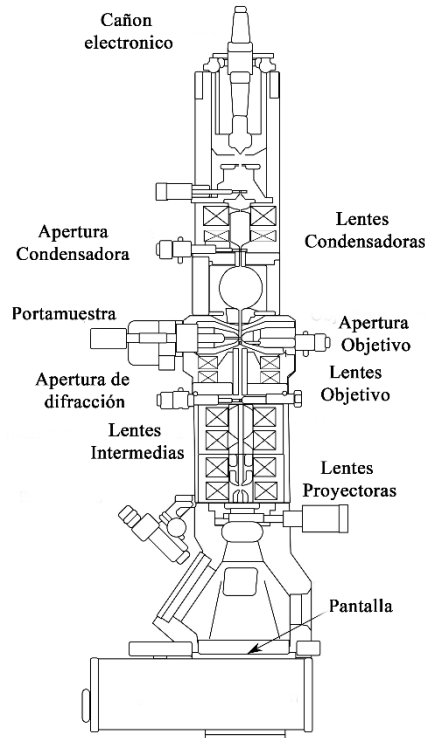


Figura 3.7 Esquema de los componentes de un TEM

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.

En la Fig. 3.8 se muestra el diagrama esquemático de rayos para dos modos de operación, a saber, imagen y difracción. La primera técnica involucra la inserción de una apertura en el plano focal imagen del lente objetivo (donde se forma el diagrama de difracción) para seleccionar el haz transmitido (imagen de campo claro) o un haz difractado (imagen de campo oscuro). En esta modalidad, ninguna de las dos imágenes contendrá información acerca de la estructura cristalina.

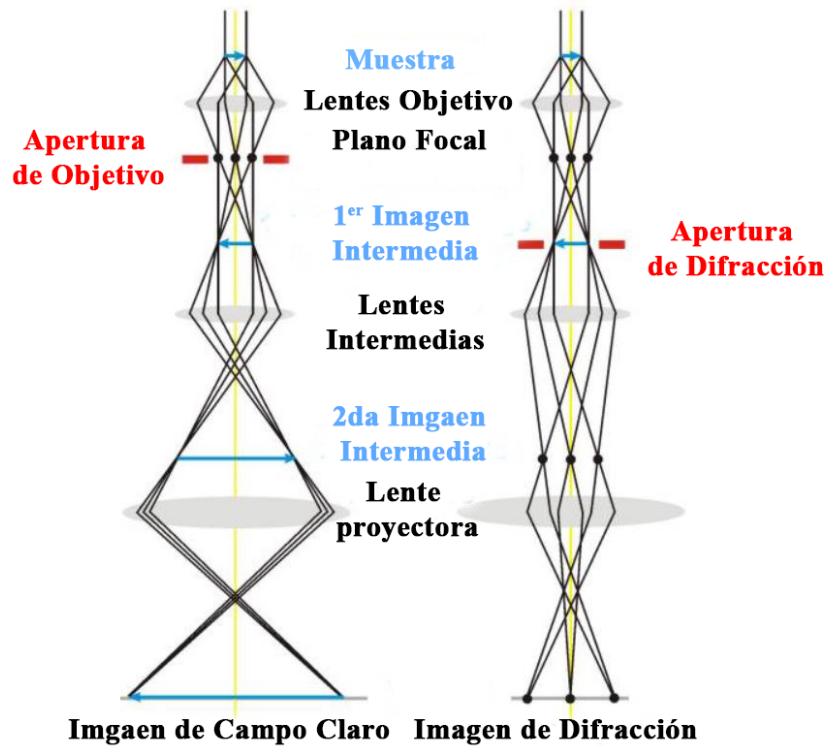


Figura 3.8 Esquema de los haces para (a) imagen y (b) difracción.

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 Fig. 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 Fig. 3.9.

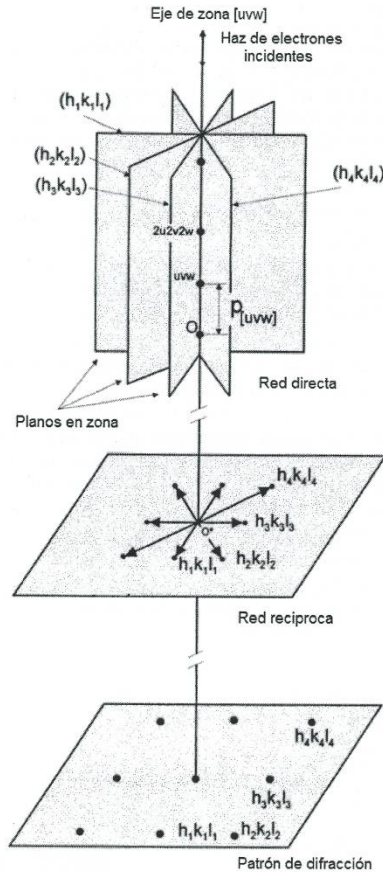


Figura 3.9 Condición de un eje de zona [76].

Para identificar los precipitados mediante el diagrama de difracción de electrones se utilizó el software JEMS ®. Una vez cargada la información cristalográfica de los precipitados posibles, se procesa el diagrama de difracción con el software para identificar las posibles soluciones. Como resultado, se obtiene un posible cristal y el eje de zona correspondiente al diagrama de difracción.

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

multicanal, y finalmente visualizados en un espectro que grafica la cantidad de pulsos en función de la energía característica de cada pulso. A partir del análisis de este espectro, es posible calcular la composición química de un precipitado. El tamaño mínimo del precipitado y la calidad del espectro dependerá de cada equipo utilizado. Para obtener un buen espectro se busca usar el menor tamaño de haz de electrones que genere una abundancia relativa de rayos X suficientes.

Con respecto a las determinaciones realizadas en este trabajo, cabe acotar que en las condiciones experimentales disponibles no es posible la medición de líneas de los elementos livianos C y N, por lo que las composiciones químicas informadas se referirán exclusivamente a las obtenidas por el método de cuantificación sin patrones de las intensidades experimentales (“standarless”) y teniendo sólo en cuenta las líneas correspondientes a los elementos metálicos.

Preparación de réplicas de carbono

Para realizar las réplicas de carbono, las muestras fueron nuevamente desbastadas, pulidas y atacadas con el reactivo Villela. Luego se depositó en la superficie una delgada capa de carbono, de espesor aproximadamente 200 Å, con una evaporadora. Una vez realizado el depósito se marcó, con una cuchilla, un cuadrulado de aproximadamente 1 mm de lado sobre la superficie de la muestra y luego ésta fue sumergida en el reactivo Villela. Como se puede observar en el esquema de la Fig. 3.10, la capa de carbono que se deposita en la superficie se adhiere a los precipitados y a la matriz metálica. Sin embargo, cuando la muestra es sumergida en el reactivo químico, la matriz metálica se disuelve 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.

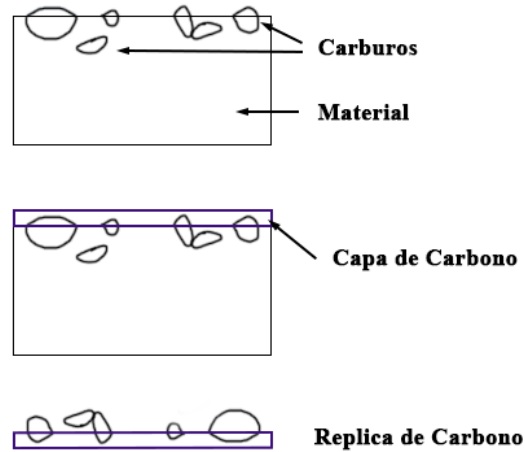


Figura 3.10 Esquema de la obtención de réplicas de carbono utilizadas en este trabajo.

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 [5][4][6][46]. En la Tabla 3.4 se muestran los parámetros de red y el grupo espacial utilizado en cada caso para identificar los diferentes precipitados.

Tabla 3.4 Estructura cristalina de las fases precipitadas observadas.

Fase	Estructura Cristalina	Grupo Espacial	Parámetro de Red [nm]
$M_{23}C_6$	Cúbica	$225 - Fm\bar{3}m$	$a=1,063$
MX (Nb)	Cúbica	$225 - Fm\bar{3}m$	$a=0,441$
MX (V)	Cúbica	$225 - Fm\bar{3}m$	$a= 0,412$
M_2X	Hexagonal	$194 - P6_3/mmc$	$a=0,273; c=0,446$

Capítulo 4. Resultados y Discusiones.

4.1 Caracterización del material en condición de suministro.

4.1.1 Microestructura.

En la Fig. 4.1 se puede observar una micrografía óptica y SEM de la microestructura del material en la condición de suministro. En acuerdo con lo detallado en el segundo capítulo, la microestructura después del tratamiento térmico comercial consiste en listones martensíticos con una gran cantidad de precipitados tanto en la matriz de listones como en los bordes de grano.

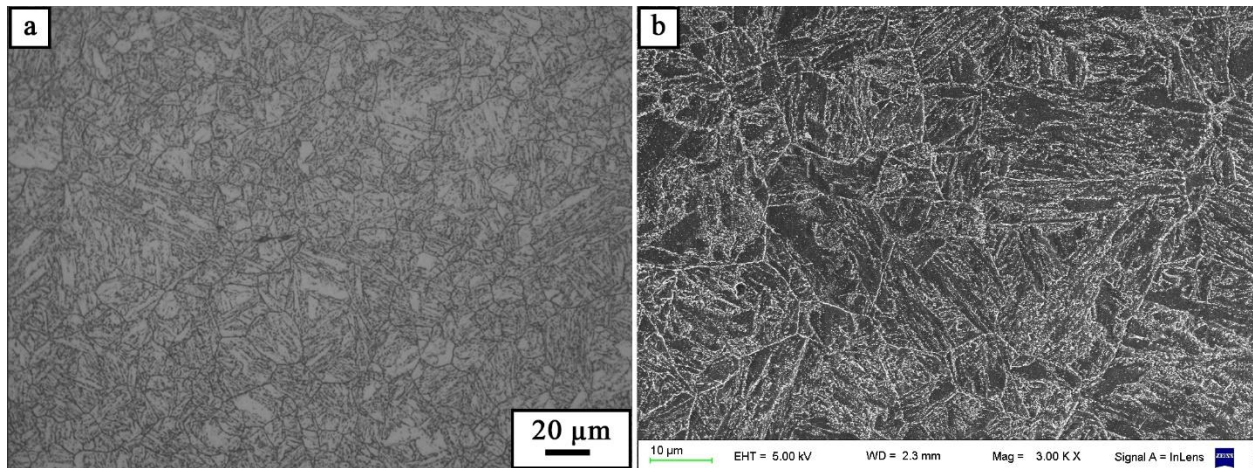


Figura 4.1 Micrografía óptica y SEM de la microestructura del acero P92 en condición de suministro.

Los antiguos bordes de grano austeníticos de las muestras estudiadas fueron revelados con un ataque electrolítico con ácido oxálico, y la medición del tamaño de grano austenítico se realizó de acuerdo con lo detallado en la sección experimental. En la Fig. 4.2.a, se observa una micrografía óptica de la muestra y en la Fig. 4.2.b su imagen “esqueletizada” para determinar la distribución de tamaño de grano austenítico. El ataque electrolítico, además de revelar la microestructura martensítica, oscurece finamente los antiguos bordes de grano austeníticos.

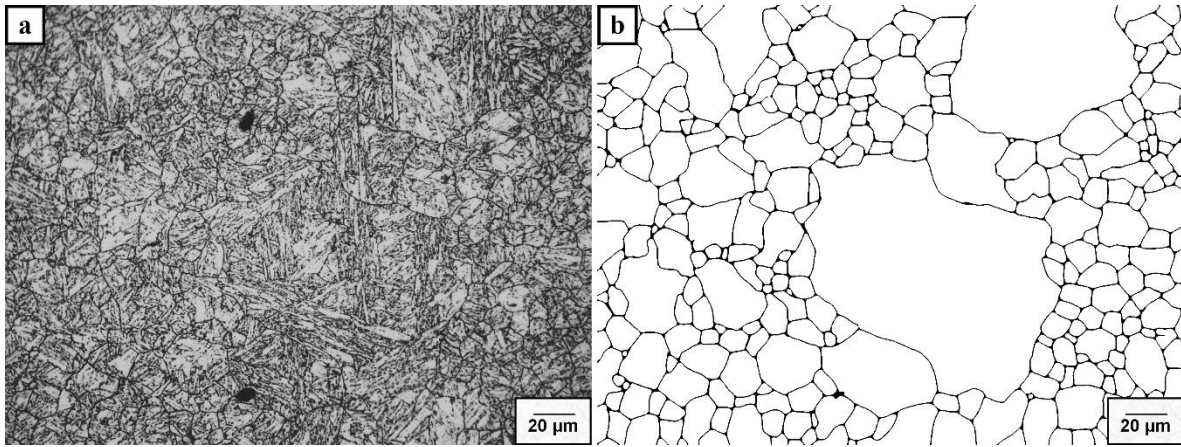


Figura 4.2 (a) Micrografía óptica y (b) imagen “esqueletizada” utilizadas para cuantificar la distribución de tamaño de grano austenítico en la muestra de condición de suministro.

Como primera observación cualitativa se puede inferir que la distribución de tamaños de grano es heterogénea, es decir, se observan en forma aislada granos significativamente más grandes embebidos en una matriz de granos mucho más pequeños. De aquí en adelante, se utilizarán dos términos cualitativos para referirse a las distintas poblaciones de granos austeníticos. El término granos “*grandes*” se referirá a los granos austeníticos que crecieron de forma excesiva superando los $50 \mu m$ de diámetro aproximadamente. Por otra parte, se llamará granos “*pequeños*” a los granos que componen la matriz que embebe a los granos “*grandes*”. Para estudiar la distribución de tamaños, se realizaron medidas del diámetro medio y del área ocupada para al menos seis campos distintos mediante el software ImagePro Plus ®. Una vez obtenido el valor del área y diámetro medio para cada grano, se calculó una distribución en función de la frecuencia de conteo y el área ocupada por cada clase de grano.

En la Fig. 4.3 se muestra el histograma de distribución de tamaño de grano. El tamaño de “bin” utilizado fue de $2 \mu m$ y fue seleccionado en forma arbitraria. Adicionalmente, a partir de los datos experimentales, se calculó y graficó sobre el histograma la función densidad de la distribución, estimada sobre la base de funciones núcleo [77]. El tamaño de grano austenítico promedio calculado es de $12.5 \pm 0.2 \mu m$.

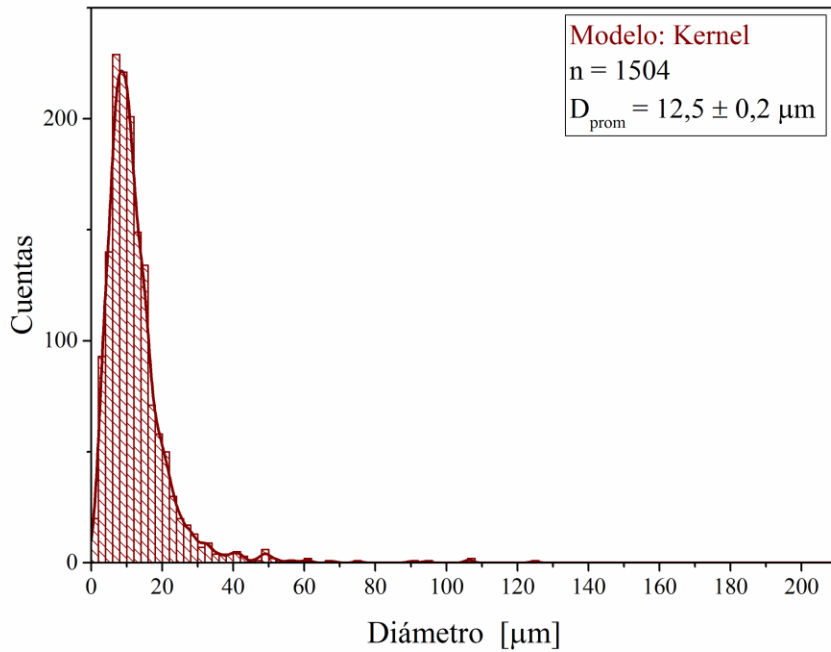


Figura 4.3 Histograma de distribución de tamaño de grano en la condición de suministro.

La pequeña cantidad de granos que crecieron anormalmente no pueden distinguirse fácilmente a partir del histograma presentado en la Fig. 4.3. No obstante, este grupo minoritario de granos ocupa una porción importante del área examinada. Por lo tanto, para destacar la presencia de estos granos se clasificaron los granos en función del área según el número ASTM y luego se calculó el porcentaje de área total que ocupa cada grupo. Así, en el histograma presentado en la Fig. 4.4, se puede observar que los granos de mayor tamaño ocupan una fracción importante del área total de la muestra.

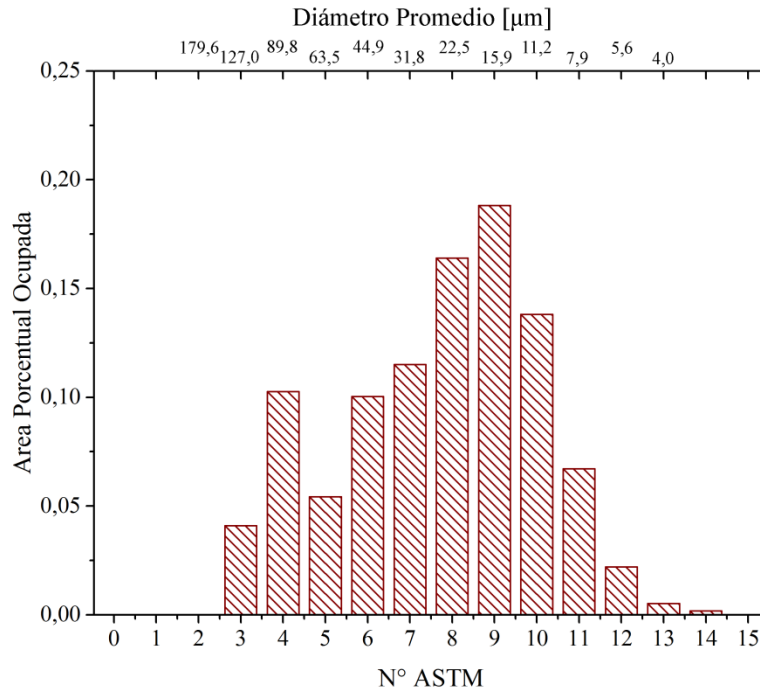


Figura 4.4 Histograma de distribución de tamaño de grano en la condición de suministro en función del área ocupada por cada grupo de granos.

En este trabajo, para estudiar la distribución de tamaños de los granos austeníticos se presentarán ambos histogramas ya que resultan complementarios.

4.1.2 Caracterización de los precipitados en la condición de suministro.

A continuación se caracterizarán los precipitados identificados en la condición de suministro en el TEM a partir de observaciones de micrografías, del análisis de los diagramas de difracción y/o resultados de las mediciones de composición química de las partículas estudiadas a través del microanálisis de rayos X dispersivo en energía (EDS).

Fase $M_{23}C_6$

En la Fig. 4.5 se encuentra el diagrama de composición ternario construido sobre la base de mediciones EDS para los carburos $M_{23}C_6$ identificados. En este caso, los ejes utilizados se han elegido sobre la base de las siguientes consideraciones:

- El W ha sido elegido para el diseño de esta aleación como reemplazante del Mo debido a los efectos similares de ambos elementos, por ende la suma del porcentaje en peso de ambos elementos constituye un único eje.
- Por otra parte, debido a la importancia del Cr en este tipo de carburos se reservó un eje exclusivamente para el contenido en peso de este elemento de aleación.
- Finalmente, el tercer eje, representa el porcentaje en peso del Fe por la misma razón que el Cr.

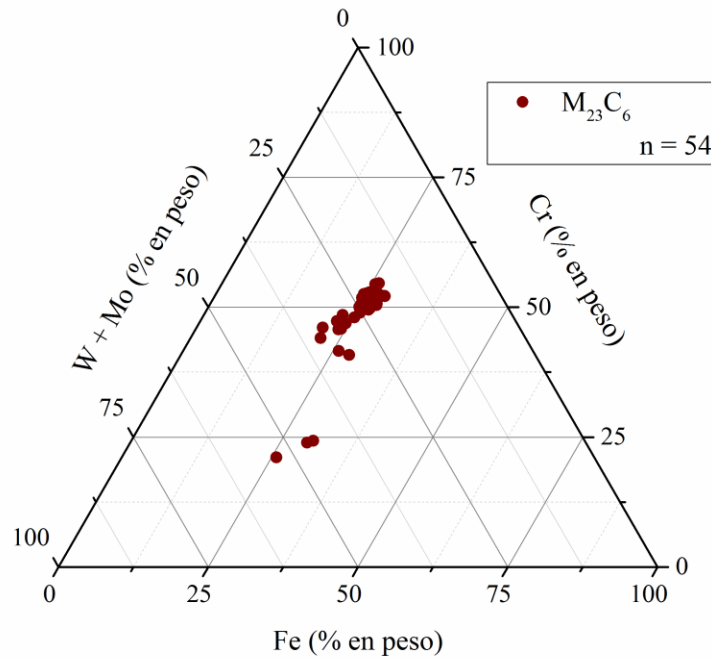


Figura 4.5 Diagrama de composición ternario para las partículas ricas en Cr, Fe, y W en la condición de suministro.

En la Fig. 4.6 se muestran micrografías SEM y TEM del detalle de la microestructura de la muestra en condición de suministro donde mayoritariamente se identificaron precipitados tipo $M_{23}C_6$. Se puede observar que estos carburos precipitan principalmente a lo largo de antiguos bordes de grano y límites de listones martensíticos.

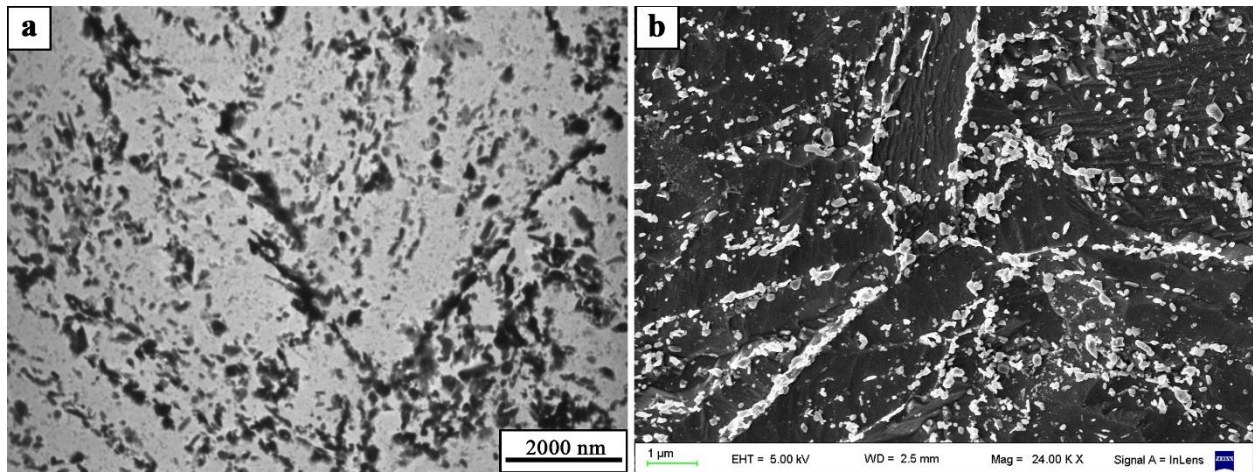


Figura 4.6 Micrografías TEM (a) y SEM (b) de la muestra en la condición de suministro.

En la Fig. 4.7 a y c se muestra una micrografía en detalle de un carburo $M_{23}C_6$ y su diagrama de difracción, respectivamente. El diagrama coincide con el patrón de difracción de un carburo $Cr_{23}C_6$, con eje de zona $z = [-1\ 1\ 2]$. En la Fig. 4.7 b se puede observar el espectro EDS obtenido de la misma partícula; la composición química medida (considerando sólo las líneas correspondientes a los elementos metálicos) fue de 51,2Cr-25,7Fe-19,3W-3,1Mo.

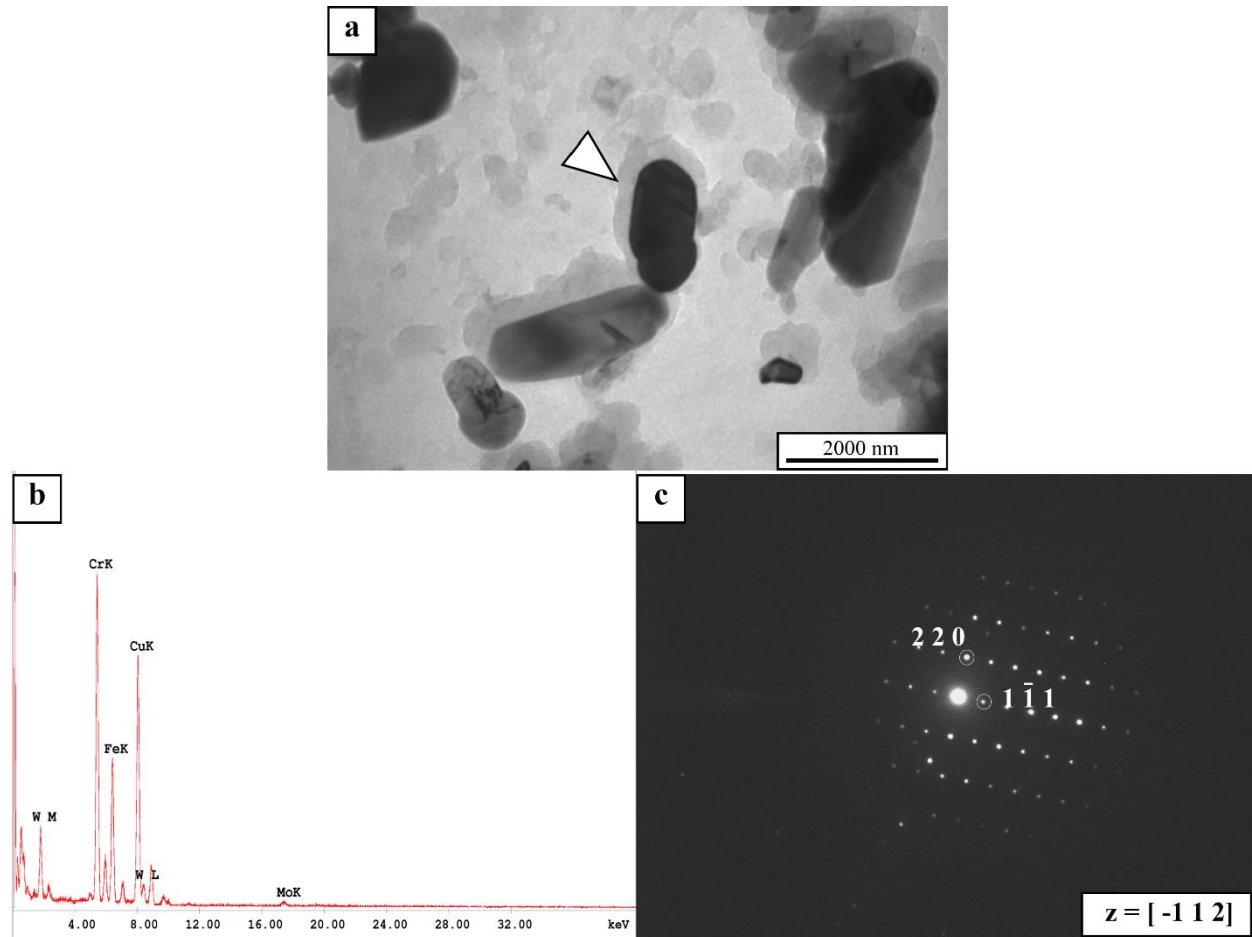


Figura 4.7 (a) Micrografía TEM de un carburo $M_{23}C_6$ en la muestra de condición de suministro. (b) Espectro EDS y (c) diagrama de difracción de la partícula señalada.

Fase M_2X .

Durante el estudio a través de microscopía electrónica de transmisión de la muestra en condición de suministro se identificaron partículas con contenido de Cr característicamente alto y muy pobres en Fe. Estas partículas fueron identificadas como carbonitruros del tipo M_2X . En la Fig. 4.8 se muestra una micrografía TEM de una de las partículas identificadas como M_2X . El diagrama de difracción de la partícula señalada coincide con el patrón de difracción del carburo Cr_2C , con eje de zona $z = [0\ 0\ 0\ 1]$. A partir del espectro EDS de la partícula, Fig. 4.8 c, la composición química medida fue 67,1Cr-12,1V-3,8Fe-13W-3,9Mo.

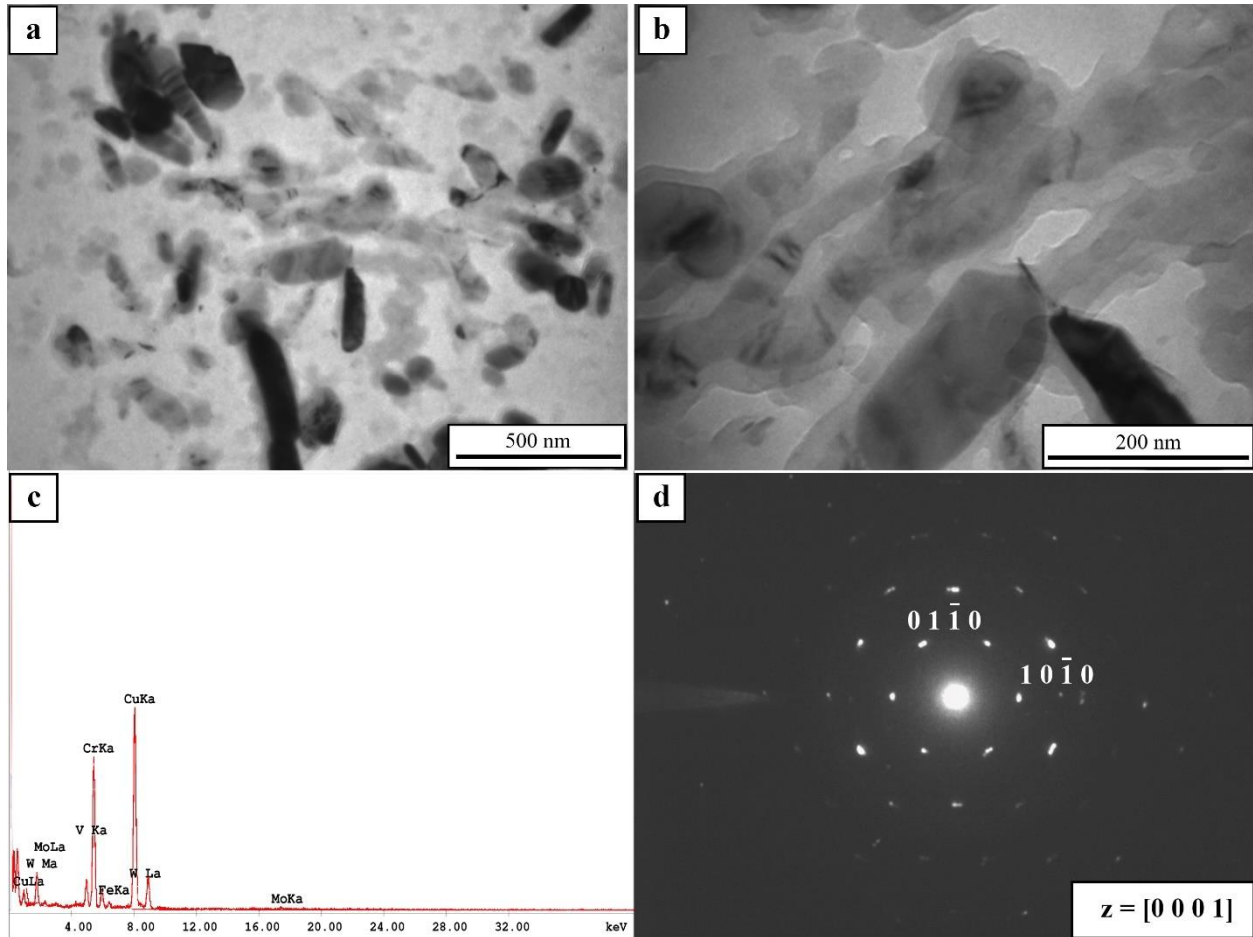


Figura 4.8 (a) y (b) Micrografías TEM de precipitados tipo M_2X para la muestra en condición de suministro. (c) Espectro EDS y (d) diagrama de difracción de precipitados tipo M_2X .

Es importante destacar que si bien ya otros autores han reportado estos carburos o carbonitruros en aceros similares en condiciones metalúrgicas similares (normalizados y revenidos), [56] [46], la cantidad identificada en este trabajo fue significativamente baja comparada con los $M_{23}C_6$ observados. No obstante, como se verá más adelante esta fase representará una parte importante de la microestructura de las muestras transformadas isotérmicamente a bajas temperaturas.

Fases MX

En la Fig. 4.9 se muestra el diagrama ternario de composición, construido sobre la base de mediciones EDS y utilizado para estudiar los precipitados ricos en Nb, V y Cr en la muestra en condición de suministro. En esta muestra se identificaron precipitados MX tipo I, II y III.

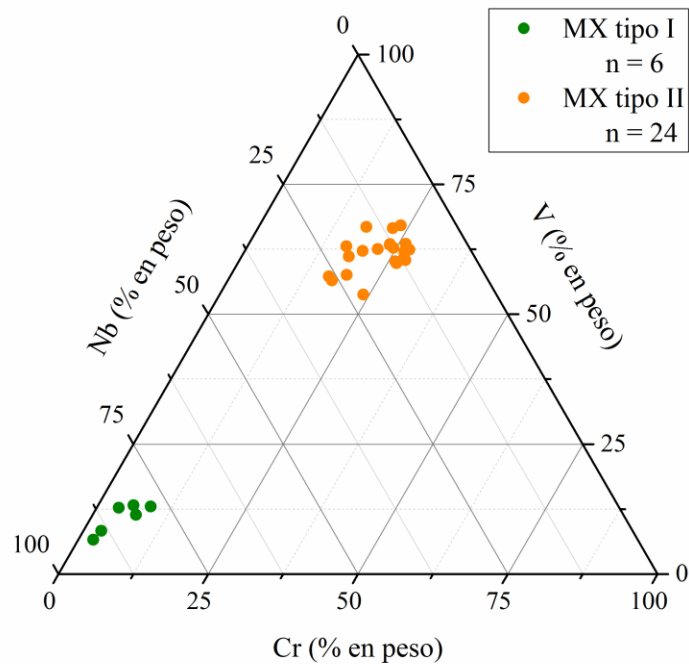


Figura 4.9 Diagrama de composición ternario de las partículas analizadas ricas en V, Nb y Cr en la condición de suministro.

MX Tipo I: En la Fig. 4.10 se muestra (a) una micrografía TEM y (b) el espectro EDS de una partícula de carbonitruro de Nb identificada en la condición de suministro. Una de las características de los MX ricos en Nb que ayuda a distinguir estas partículas es la intensidad relativa que muestra la línea L_{α} del Nb en el espectro EDS. En la Fig. 4.10 b se puede observar que la línea L_{α} del Nb posee una intensidad relativa mucho mayor que la línea K_{α} del V. La composición química medida para la partícula (considerando sólo los elementos metálicos) es de 81,3Nb–11,4V–7,2Cr.

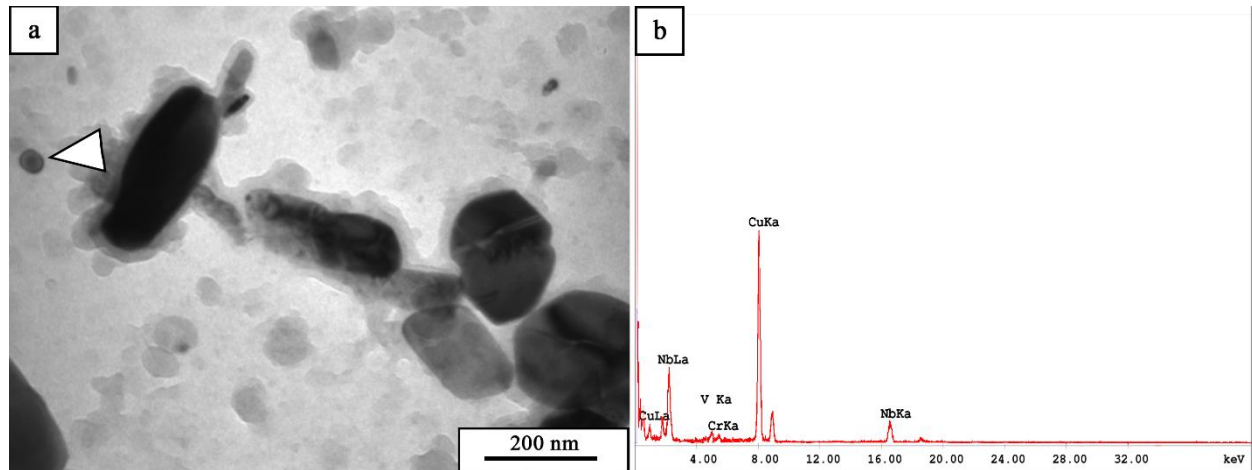


Figura 4.10 (a) Micrografía TEM y (b) espectro EDS de un precipitado MX tipo I en la condición de suministro.

MX Tipo II: Se identificaron precipitados MX ricos en V con tamaños suficientes para realizar un análisis químico a través del espectro EDS y obtener diagramas de difracción. En la Fig. 4.11 a y b se muestra señalado en la micrografía TEM un precipitado MX rico en V y su correspondiente espectro EDS. La composición química medida fue 66,6V–22,5Cr–10,9Nb.

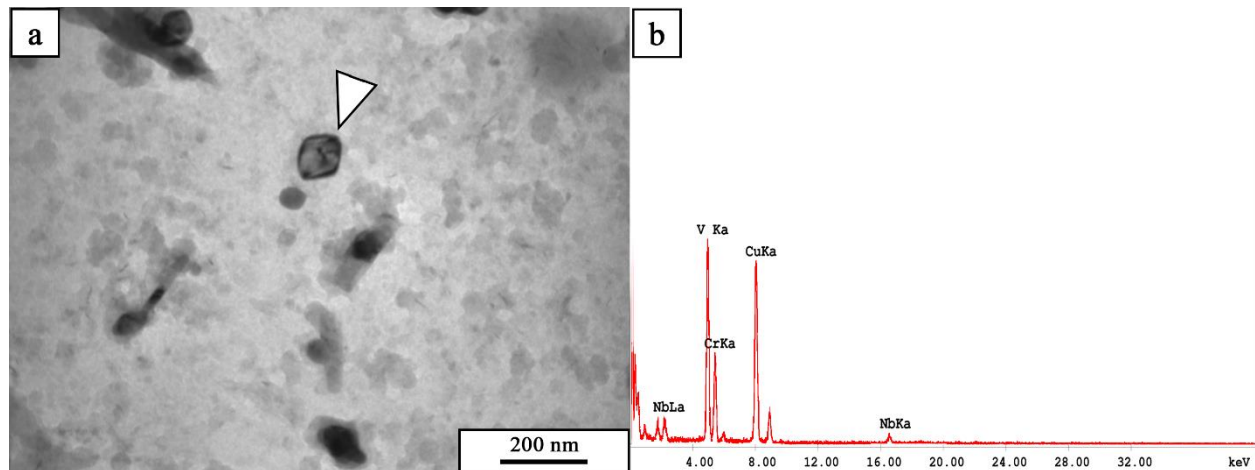


Figura 4.11 (a) Micrografía TEM y (b) espectro EDS de un precipitado MX tipo II en la condición de suministro.

Por otra parte, en la Fig. 4.12 a se muestra una micrografía en campo claro de una zona en la que se observan partículas muy pequeñas alrededor de un precipitado MX tipo III o “wing”. El diagrama de difracción de la zona señalada se encuentra en la Fig. 4.12 c; se puede observar un diagrama de anillos producto de tomar con la apertura de difracción muchas partículas con la misma estructura cristalina pero orientadas en direcciones diferentes. Los anillos del diagrama de difracción coinciden con los anillos

característicos del precipitado MX tipo II. El campo oscuro de un conjunto de haces difractados (*círculo rojo Fig. 4.12 c*) de la zona en cuestión se encuentra en la Fig. 4.12 b; en esta imagen se pueden resolver en forma mucho más clara las pequeñas partículas ricas en V.

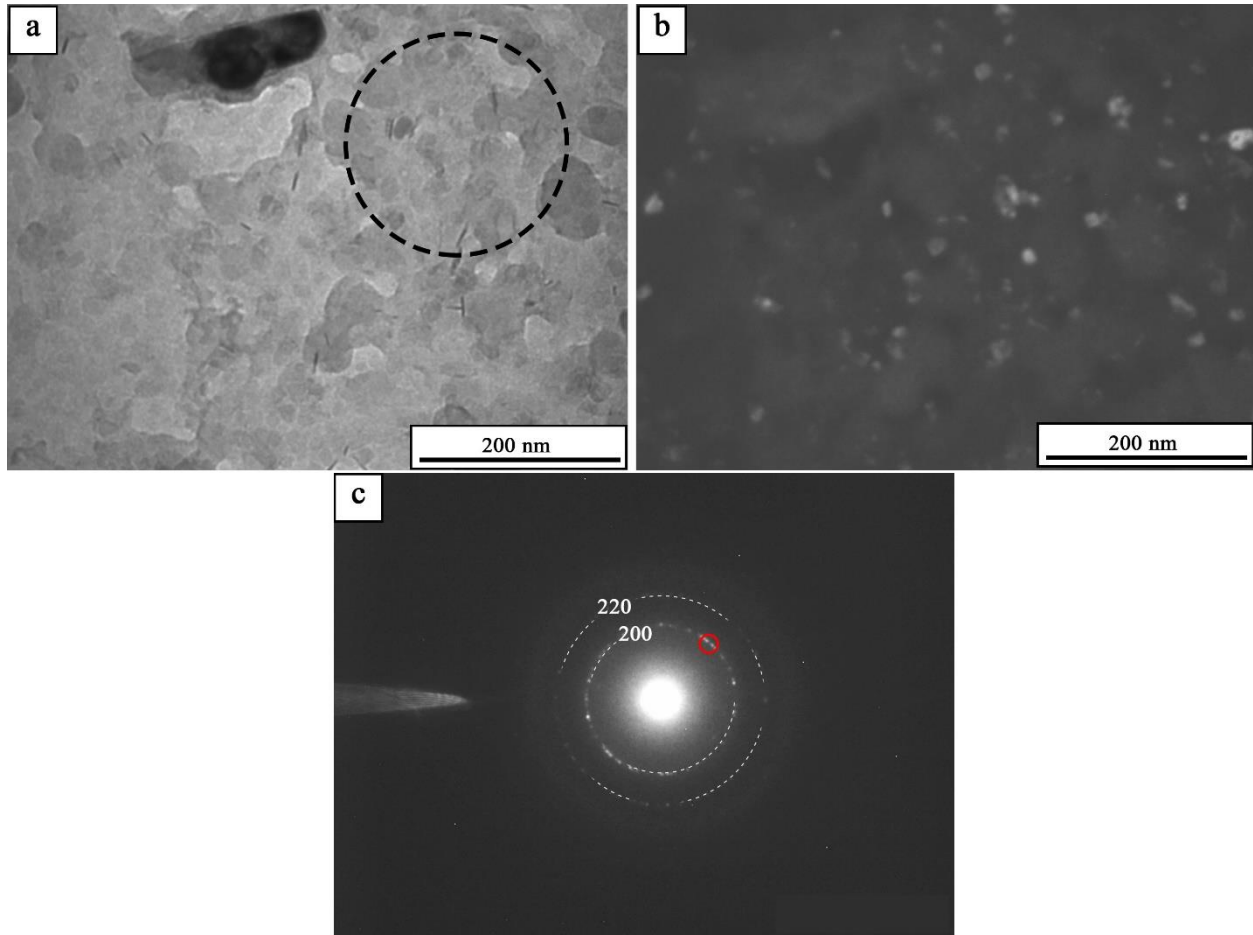


Figura 4.12 Micrografía TEM en (a) campo claro, (b) campo oscuro y el diagrama de difracción de una zona de precipitados MX tipo II en la muestra de condición de suministro.

MX Tipo III: los precipitados MX tipo III también fueron identificados en la condición de suministro. De acuerdo con lo reportado en trabajos anteriores, estos precipitados complejos están formados por un núcleo de MX rico en Nb y “alas” de MX ricos en V. En la Fig. 4.13 a se muestra una micrografía TEM de un “wing” identificado en la condición de suministro. Además de la morfología característica (núcleo y alas) que presenta la partícula, en el diagrama de difracción; Fig. 4.13 b, se pueden observar los puntos de difracción “dobles” correspondientes a los diagramas de difracción del núcleo (MX rico en Nb) y de las alas (MX rico en V) en el eje de zona $z = [1 -1 -4]$.

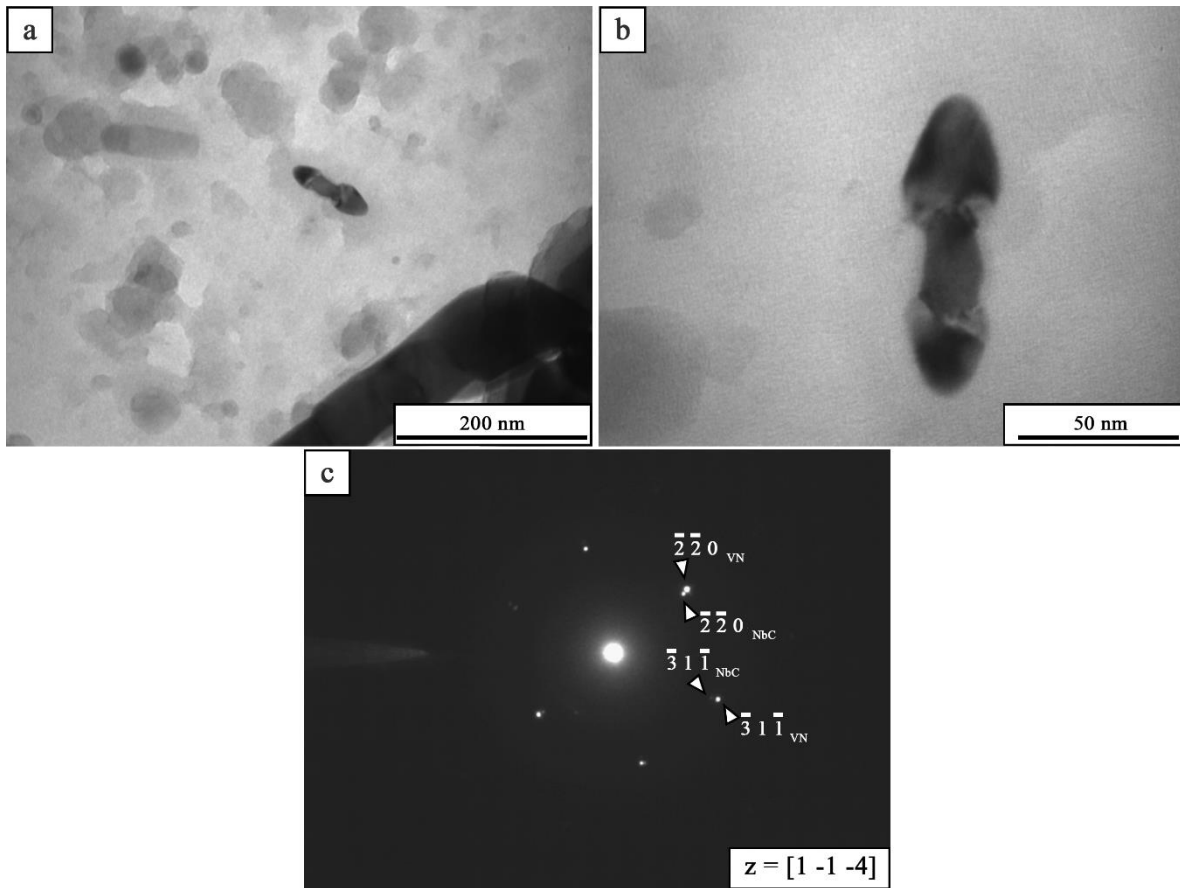


Figura 4.13 (a) y (b) Micrografía TEM de un precipitado MX tipo III en la condición de suministro. (c) Diagrama de difracción de la partícula.

4.2 Caracterización de la estructura austenítica previa a la transformación.

Conocer la estructura austenítica previa a la transformación es de vital importancia ya que esta afectará en forma directa la cinética de descomposición. El tipo y la cantidad de aleantes en solución sólida, el tamaño de grano austenítico y la homogeneidad de esta fase son los factores que determinarán la cinética de transformación [8].

En particular, el aumento del tamaño del grano austenítico conduce a una disminución de la densidad de sitios nucleación (bordes de grano y/o puntos triples) y, por ende, a un corrimiento hacia tiempos mayores de las curvas TTT. En cuanto a la homogeneidad de la estructura austenítica, es necesario conocer qué precipitados subsisten y cómo es la distribución de los elementos de aleación después del proceso de austenizado. A partir de trabajos realizados anteriormente en aceros similares se espera que luego de 30

minutos de austenizado a 1050 °C las únicas partículas presentes sean los carbonitruros de Nb. El resto de los precipitados presentes en la condición de suministro se disolverán en los primeros estadios de la austenización [78]. Por último, con respecto a la composición química, teniendo en cuenta la posible descarburación de la probeta durante la exposición a la temperatura de austenizado, se supuso que la porción representativa del material está al menos a 50 μm por debajo de la superficie de la probeta.

Debido a la naturaleza de la descomposición isotérmica de la austenita en este tipo de aleaciones, para estudiar la estructura austenítica previa a la transformación se utilizó la muestra transformada a 625 °C durante 12 horas (B625). Como se desarrollará en detalle más adelante, durante los primeros estadios de la transformación, la precipitación de carburos “decora” los antiguos bordes de grano austeníticos poniéndolos en evidencia. De esta manera, a partir de la observación en el microscopio óptico de la muestra atacada con el reactivo de Villela se pudo calcular la distribución de tamaño de los granos austeníticos previa a la transformación utilizando la metodología desarrollada en la sección experimental. Debido a que todas las muestras fueron sometidas al mismo ciclo de austenizado, se consideró que calcular la distribución de tamaño de grano para la muestra B625 era suficiente para definir la distribución de tamaños previa para todas las muestras ensayadas. No obstante, se realizaron mediciones en la muestra transformada a 650 °C para corroborar la repetitividad de las mediciones.

En la Fig. 4.14 se muestra a la izquierda la micrografía óptica de la muestra B625 y a la derecha su imagen “esqueletizada”. Al menos 6 campos diferentes fueron sometidos al mismo procesamiento para calcular la distribución de tamaños de los granos austeníticos.

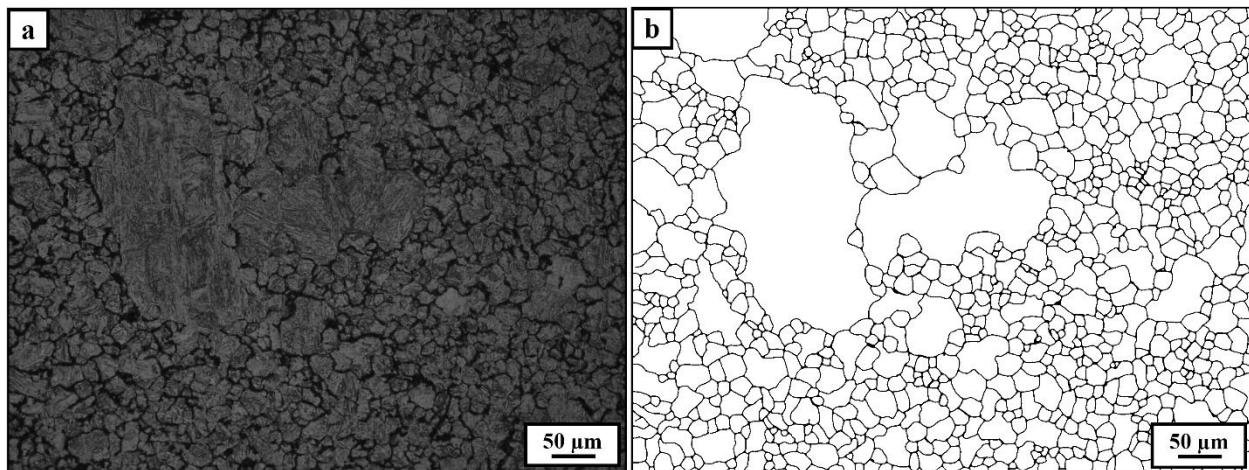


Figura 4.14 (a) Micrografía óptica y (b) imagen “esqueletizada” utilizadas para cuantificar la distribución de tamaño de grano austenítico en la muestra B625.

De la misma manera que se hizo con la muestra en la condición de suministro, se realizaron mediciones de área y diámetro promedio en la imagen digitalizada utilizando el software ImagePro Plus ® con el objeto de obtener histogramas de la frecuencia y la fracción de área ocupada por cada clase de grano.

Similarmente a lo observado en el material en la condición de suministro, la estructura austenítica previa a la transformación para la muestra B625 fue heterogénea. En la Fig. 4.15 se muestran los histogramas de frecuencia y fracción de área ocupada por cada grupo ASTM para la muestra transformada parcialmente a 625 °C y la condición de suministro. Si bien el tamaño promedio de los granos austeníticos en la muestra B625 ($17,73 \pm 0,24 \mu\text{m}$) es mayor al promedio obtenido en la condición de suministro ($12,55 \pm 0,25 \mu\text{m}$), la forma de la distribución de tamaños es similar en ambas condiciones. Ambas muestras presentan un grupo minoritario de granos que creció en forma anormal ocupando una fracción de área importante del volumen total. Este grupo de granos “grandes” no son distinguibles en la distribución en función del número de cuentas, Fig. 4.15 (a) y (c), pero si se grafica en función del área ocupada, se puede notar claramente la importancia de éstos, Fig. 4.15 (b) y (d).

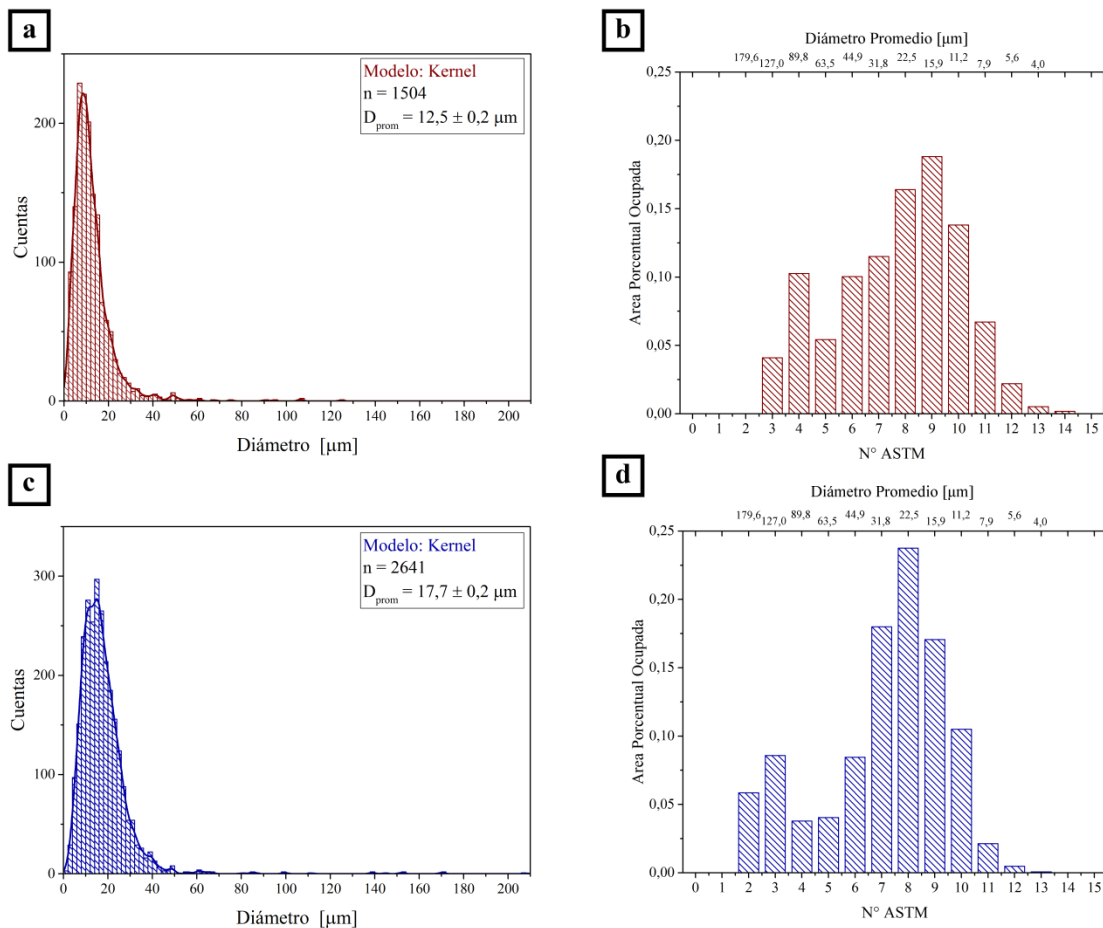


Figura 4.15 Distribución de tamaño de los exgranos austeníticos en función del número de cuentas para la muestra (a) en la condición de suministro y (c) B625. Distribución del área porcentual ocupada por cada grupo ASTM de granos en la muestra (b) en la condición de suministro y (d) B625.

Si bien ambas estructuras austeníticas son similares, la importancia de conocer la estructura previa a la transformación isotérmica reside no solo en el tamaño promedio sino también en la heterogeneidad observada en la distribución de tamaños de los granos de la estructura ya que ésta última jugará un rol importante en la cinética de descomposición de la austenita.

4.3 Estudio Cinético de la Descomposición Isotérmica de la Austenita.

4.3.1 Determinación de la curva Tiempo Temperatura Transformación (TTT).

En la Fig. 4.16 se pueden observar las curvas de fracción transformada en función del tiempo de tratamiento isotérmico obtenidas a partir de los datos de los ensayos dilatométricos. La fracción transformada fue calculada a partir del método gráfico detallado en la sección experimental.

Todas las curvas de transformación presentaron una tendencia a la forma sigmoidea en función del tiempo de transformación. Alrededor de los 725 °C la velocidad de descomposición de la austenita (transformación a ferrita) fue máxima. La notable influencia de la temperatura sobre la cinética de transformación se puede advertir en forma muy clara en el desplazamiento de las curvas de transformación hacia tiempos mayores a medida de que estas se alejan de la temperatura de 725 °C. Una diferencia de 50 °C (de 725 a 675 °C) en la temperatura de transformación puede significar más del doble de tiempo necesario para completar la transformación. La forma de las curvas y el análisis en función del modelo de JMAK se muestran más adelante.

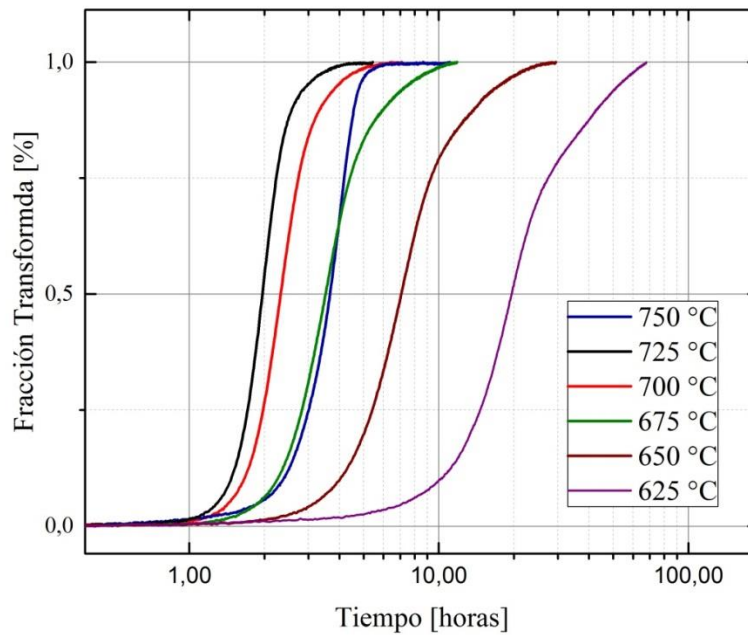


Figura 4.16 Curvas de transformación calculadas a partir de los ciclos de tratamiento isotérmico.

Uno de los objetivos principales del trabajo fue construir el diagrama Tiempo - Temperatura - Transformación (TTT) del acero ASTM 335 grado P92 sobre la base de los distintos tratamientos isotérmicos efectuados. A partir de las curvas de fracción transformada, Fig. 4.16, se graficaron, para cada temperatura, los tiempos asociados a un 5, 50 y 99 % de transformación, obteniéndose de este modo el diagrama TTT de la aleación en el rango de temperaturas de 625 a 750°C con un ciclo de austenizado de 30 minutos a 1050 °C. El diagrama TTT determinado en este trabajo se presenta en la Fig. 4.17. Los puntos experimentales de isotransformación fueron ajustadas a partir de un spline básico.

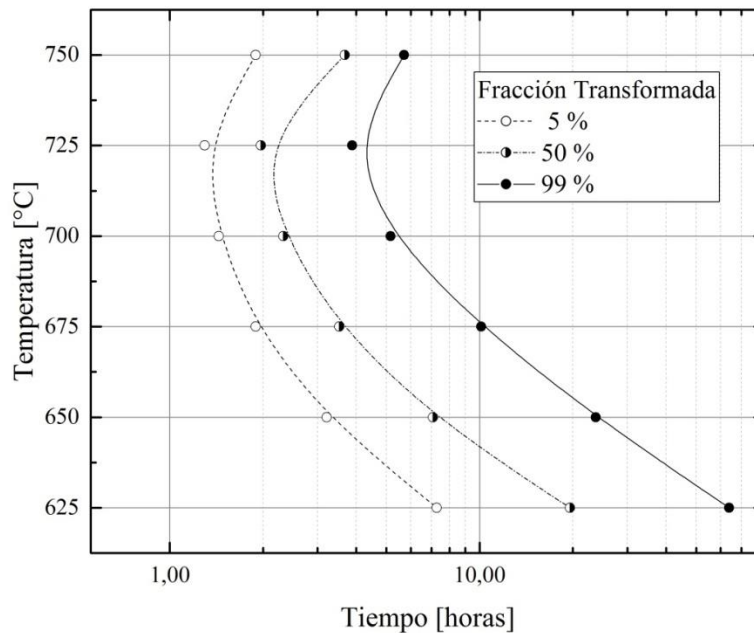


Figura 4.17 Diagrama T.T.T del Acero ASTM 335 grado P92 con un austenizado a 1050 °C durante 30 minutos.

Como ya se ha mencionado anteriormente, gráficamente se observa que la “nariz” de la curva TTT está efectivamente alrededor de los 725 °C. A esta temperatura el tiempo de incubación para la transformación es aproximadamente 80 minutos y la transformación se completa en menos de 240 minutos (4 horas). En cambio, a bajas temperaturas la cinética de transformación cambia radicalmente. A 625 °C el tiempo de incubación supera los 420 minutos (7 horas) y el tiempo necesario para completar la transformación es superior a 3800 minutos (68 horas). En la Tabla 4.1, se encuentran los tiempos asociados a diferentes porcentajes de transformación utilizados para trazar el diagrama TTT.

Tabla 4.1 Tiempo necesario para completar un 5, 50 y 99 % de transformación en función de la temperatura de tratamiento

Temperatura [°C]	t _{5%} [minutos]	t _{50%} [minutos]	t _{99%} [minutos]
625	436	1175	>3835
650	193	425	>1422
675	113	211	607
700	86	139	310
725	77	118	233
750	114	220	343

Es importante aclarar que incluso después de 68 y 30 horas de tratamiento para las temperaturas de 625 y 650 °C respectivamente el tiempo de tratamiento no fue suficiente para obtener una estructura 100% ferrítica. En estas dos muestras se observó metalográficamente que pequeñas porciones de austenita (principalmente ubicadas en el centro de los granos que crecieron anormalmente) no transformaron a ferrita durante el tratamiento y por ende en el enfriamiento a temperatura ambiente transformaron a martensita. Sin embargo, la fracción en volumen de la martensita no fue suficiente para ser detectada en la curva dilatométrica durante el enfriamiento a temperatura ambiente.

Trabajos anteriores realizados por Brachet y col. [39] estudiaron la cinética de transformación isotérmica en las aleaciones 9Cr1Mo, 9Cr1MoN y 9Cr1MoNNbV. Si bien las principales diferencias entre estas aleaciones y el material estudiado residen en el contenido de Mo, B y W (9Cr0.5Mo1.6WNbVB) los diagramas T.T.T obtenidos en ambos trabajos resultaron similares desde el punto de vista cualitativo. Según lo informado en bibliografía, entre 725 y 750 °C la cinética de descomposición isotérmica de la austenita es máxima para los aceros grado P91, mientras que según los resultados experimentales de este trabajo la nariz de la curva T.T.T se encuentra entre los 725 y 700 °C. Adicionalmente, los tiempos de incubación y los correspondientes a distintos porcentajes de transformación alrededor de estas temperaturas son del mismo orden de magnitud.

4.3.2 Análisis en función de la ecuación de Johnson, Mehl, Avrami y Kolgomorov.

La formulación empírica desarrollada por Johnson, Mehl, Avrami y Kolgomorov (JMAK) ha sido utilizada ampliamente para describir la cinética de las transformaciones de fase durante un tratamiento isotérmico o bien durante un enfriamiento continuo. En la ecuación 4.1 se da la fracción transformada en función del tiempo de tratamiento isotérmico.

$$\xi = 1 - \exp\{-k(t)^n\} \quad \text{Ecuación 4.1}$$

Donde ξ es la fracción en volumen de austenita transformada a ferrita, n el exponente de Avrami y k es un factor dependiente de la temperatura que contempla la velocidad de nucleación y crecimiento. La ecuación 4.1 puede reescribirse en forma linealizada.

$$\ln[-\ln(1 - \xi)] = n \cdot \ln(t) + \ln(k) \quad \text{Ecuación 4.2}$$

Si se asume que la ecuación 4.2 puede describir la cinética de transformación, los valores de n y k para cada temperatura estarán dados por la pendiente y la ordenada al origen de la curva $\ln[-\ln(1 - \xi)]$ vs $\ln(t)$ respectivamente.

Las curvas de transformación linealizadas se presentan en la Fig. 4.18. Para todas las temperaturas de transformación, excepto 750 °C, los gráficos $\ln[-\ln(1 - \xi)]$ vs $\ln(t)$ presentaron dos regiones lineales con diferentes pendientes. Por otra parte, la transformación a 750 °C presentó una sola pendiente.

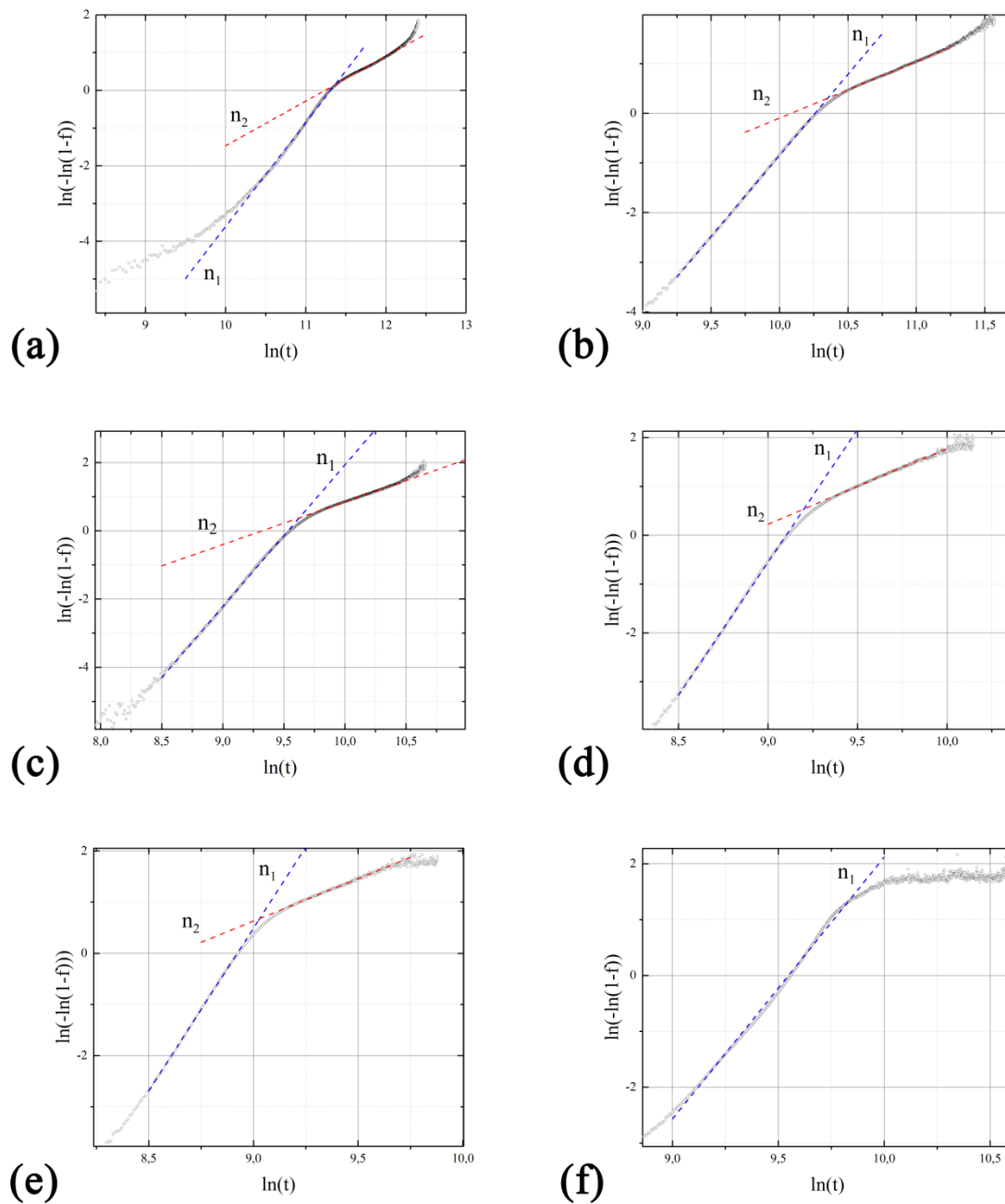


Figura 4.18 Determinación gráfica del exponente n y el parámetro k para (a) 625 °C, (b) 650 °C, (c) 657 °C, (d) 700 °C, (e) 725 °C, (f) 750 °C.

La pendiente n_1 es representativa de la transformación hasta alrededor de un 70% de fracción transformada (es decir cuando $\ln[-\ln(1-\xi)]$ vs $\ln(t) < 0$) y la constante k_1 es la ordenada al origen asociada a la regresión lineal del conjunto de datos de la primer recta. Del mismo modo, n_2 y k_2 representan los valores asociados a los últimos estadios de la transformación. Es importante destacar, que

para valores cercanos al 100% de fracción transformada la relación lineal no suele conservarse. Por ende el análisis realizado se limita a tomar valores de $\ln[-\ln(1 - \xi)]$ correspondiente entre un 10 y 90 % de fracción transformada. Las pendientes calculadas de cada segmento se encuentran en la Tabla 4.2.

Tabla 4.2 Exponente de Avrami " n " en función de la temperatura de transformación.

Temperatura [°C]	n_1	n_2
625	2,7	1,2
650	3,3	1,1
675	4,2	1,3
700	5,5	1,6
725	6,4	1,7
750	4,7	-

Como se puede observar en la Fig. 4.19, el exponente de Avrami asociado a los primeros estadios de la transformación, n_1 , crece significativamente en forma lineal con la temperatura de transformación, mientras que el exponente n_2 muestra una tasa de crecimiento mucho menor a medida que aumenta la temperatura. Por último, el valor del único exponente temporal a 750 °C se encuentra entre el n_1 y n_2 determinados a 700 y 725 °C.

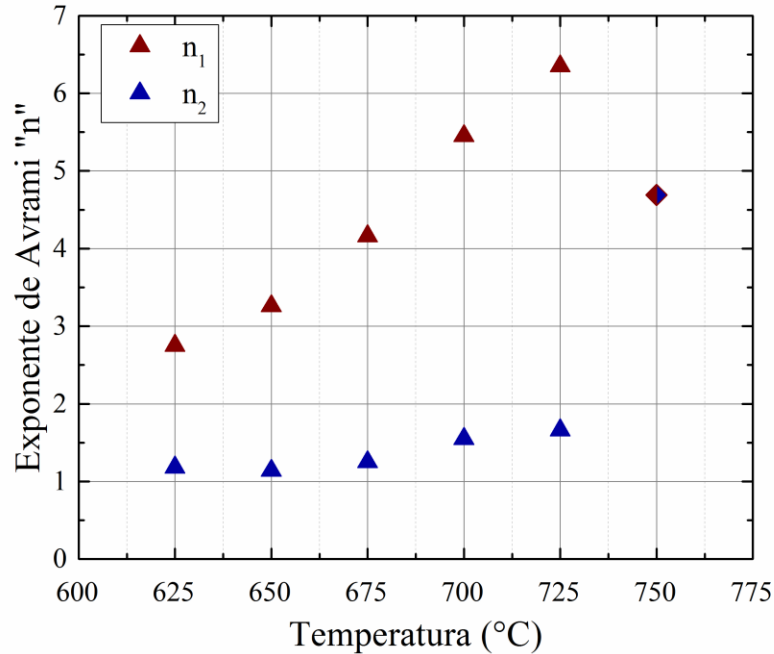


Figura 4.19 Exponentes temporales en función de la temperatura de transformación.

Los resultados experimentales obtenidos en este trabajo fueron cualitativamente similares a lo esperado de acuerdo con trabajos previos en aceros de la misma familia. El comportamiento con la temperatura del exponente n calculado por Brachet [39] para distintos aceros 9% Cr fue variado. Para aceros no estabilizados, 9Cr1Mo y 9Cr1MoN, donde el diámetro medio de los granos austeníticos medido fue de aproximadamente $50 \mu m$, el exponente n varió con la temperatura tomando valores entre 2,1 y 6,1. Por otra parte, para el acero estabilizado, 9Cr1MoNbV, donde el tamaño medio de los antiguos granos austeníticos fue menor a $20 \mu m$, el exponente temporal resultó independiente de la temperatura y el valor promedio fue 6,3. En el presente trabajo, la distribución del tamaño de grano austenítico fue heterogénea y se obtuvieron valores de n_1 entre 2,75 y 6,35 mientras que para n_2 los valores calculados no superaron el valor de 1,66.

Por otra parte, las curvas de transformación ξ vs t para cada temperatura, Fig. 4.16, se apartaron de una forma totalmente sigmoidea y parecen estar compuestas por la suma de dos o más curvas que representan grupos de granos con diferentes tamaños. Similarmente a lo reportado por Danon y col. [24], la presencia de un cambio de pendiente en la mayoría de las curvas maestras evidencia que efectivamente hay una distribución heterogénea del tamaño de grano. Estos autores, quienes estudiaron la cinética de

descomposición isotérmica de la austenita en aceros similares al estudiado en este trabajo, concluyeron que una única ecuación de JMAK no puede describir por completo la transformación. Es decir, que hay dos cinéticas desacopladas en el tiempo que dominan la transformación total. En el presente trabajo, las curvas $\ln[-\ln(1 - \xi)]$ vs $\ln(t)$ resultan muy similares a las presentadas en los trabajos previos. Los cambios de pendiente, los coeficientes k y los valores de los exponentes de Avrami son comparables entre los dos trabajos.

Como excepción al comportamiento descrito, para la muestra transformada a 750 °C no se observa un cambio de pendiente significativo. Una posible explicación para el único exponente temporal, n , reside en el hecho de que la velocidad de nucleación, N_S , y la velocidad de crecimiento, G , son dependientes de la temperatura. A mayor temperatura de transformación, mayor es G , menor es N_S y por ende menor es el cociente $\frac{N_S}{G}$. De acuerdo con el trabajo de Johnson y Mehl [23], la separación en el tiempo de las curvas de transformación asociadas a grupos de granos con tamaño diferente depende del coeficiente $\frac{N_S}{G}$. Cuanto mayor es el cociente entre la velocidad de nucleación y crecimiento, mayor es la separación temporal de las curvas. El hecho de no observar un cambio de pendiente o una desviación significativa de la morfología sigmoidea en la curva ξ vs t puede deberse a que las curvas que componen la cinética total de transformación están totalmente superpuestas en el tiempo.

Por ende, si bien la presencia de un cambio de pendiente en las curvas como el que se observó en este trabajo, puede dar un indicio certero de la ocurrencia de una distribución heterogénea de tamaño de grano previo a la transformación, la ausencia de dicho cambio de pendiente no está necesariamente asociada a una distribución homogénea de la fase madre.

Los resultados indican que los grupos de granos austeníticos con distintos tamaños tendrán más o menos peso sobre la cinética de transformación según cual sea el avance de esta última. Los granos más pequeños tendrán asociada una curva de transformación desplazada hacia tiempos menores, mientras que los granos más grandes dominarán la última etapa de la transformación. Para analizar más en profundidad este fenómeno, se realizó un ensayo isotérmico interrumpido a 675 °C.

Probeta C675.

Para estudiar con más detalle la naturaleza de la transformación $\gamma \rightarrow \alpha$, se realizó un tratamiento isotérmico a 675 °C durante aproximadamente 192 minutos (3,2 horas). Este tratamiento tuvo como objetivo detener la transformación aproximadamente al 50%, es decir obtener una estructura ferrítica - martensítica. Como se puede observar en la Fig. 4.20 el cambio de longitud de las probetas A675 y C675 (con las mismas condiciones de austenizado y misma temperatura de tratamiento isotérmico) presenta el

mismo comportamiento hasta que la probeta C675 comienza contraer durante el enfriamiento hasta temperatura ambiente. Adicionalmente, durante el enfriamiento la austenita remanente que no transformó a ferrita durante la meseta isotérmica transformó a martensita produciendo así una expansión en volumen que se observa claramente en la Fig. 4.20.

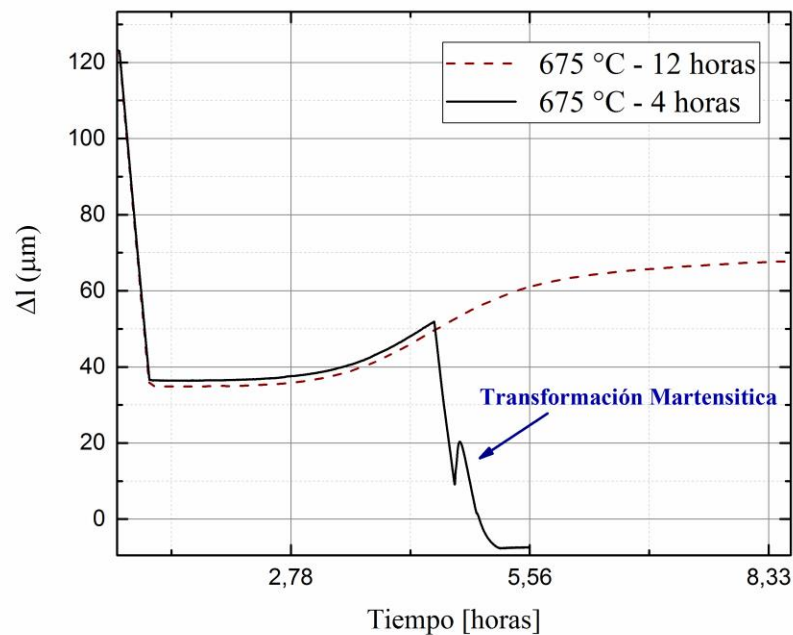


Figura 4.20 Cambio de longitud relativa en función del tiempo de tratamiento para las muestras A675 (línea punteada) y C675 (línea sólida).

En el caso de la transformación completa a ferrita, para determinar la fracción transformada en función del tiempo a partir del método gráfico se necesita conocer las longitudes final e inicial de la probeta (una vez finalizada la transformación y antes de iniciarla). Cuando la transformación a la ferrita es incompleta, la muestra está parcialmente transformada y por ende no se puede obtener la longitud final; en este caso, para estimar la fracción transformada se supuso que la variación de longitud de la probeta entre los ensayos A675 y C675 es igual. De esta manera, a partir del l_{min} y l en cada instante se pudo estimar la fracción transformada de la muestra antes de comenzar el enfriamiento. En la Fig. 4.21 se pueden observar los gráficos de (a) fracción transformada vs tiempo y (b) la linealización de la ecuación de JMAK.

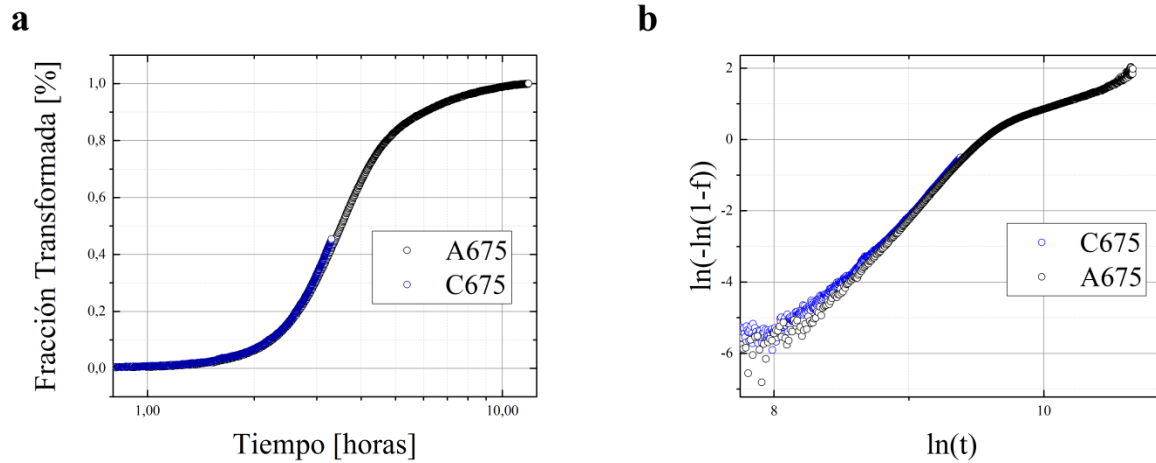


Figura 4.21 (a) Curvas de transformación y (b) curvas linealizadas para las muestras A675 y C675.

Al igual que lo observado en la Fig. 4.20, se puede notar que las curvas de transformación de las dos muestras son idénticas. Es interesante advertir el comportamiento de la linealización de la fracción transformada vs el tiempo. Para la muestra que no transformó completamente, C675, se graficó $\ln(-\ln(1-f))$ vs $\ln(t)$ durante el tiempo de estadio isotérmico. Se puede ver que, en este rango de tiempos, la curva presenta una única pendiente (idéntica a la obtenida para la muestra A675). Adicionalmente, las metalografías ópticas de la muestra C675, Fig. 4.22, dejan en evidencia el hecho que las poblaciones de granos austeníticos “pequeños” y “grandes” transforman en estadios diferentes de la transformación. Los granos pequeños, Fig. 4.22 a, fueron los únicos que comenzaron a transformar mientras que en los granos “grandes” no hay indicios de transformación, Fig. 4.22 b.

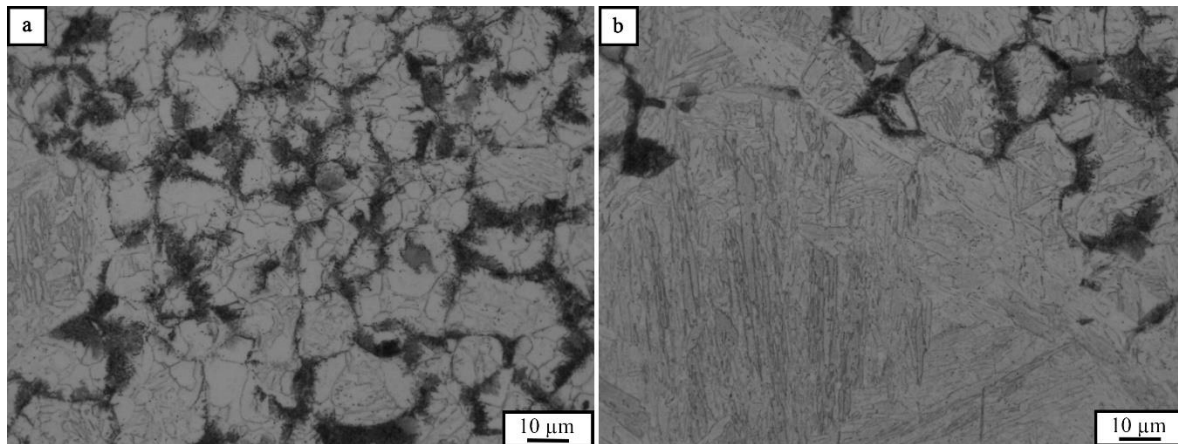


Figura 4.22. Micrografía óptica de la muestra C675.

Se puede observar también que el tiempo transcurrido a 675 °C no fue suficiente para transformar por completo a *todos* los granos “pequeños”. En la Fig. 4.23 se exhiben micrografías SEM de la muestra. A

partir de esta imagen se pueden hacer dos observaciones: (a) se puede apreciar que todavía hay martensita dentro de los granos “pequeños” y (b) se observa con claridad la precipitación característica en este rango de temperaturas en los granos que comenzaron a transformarse a ferrita.

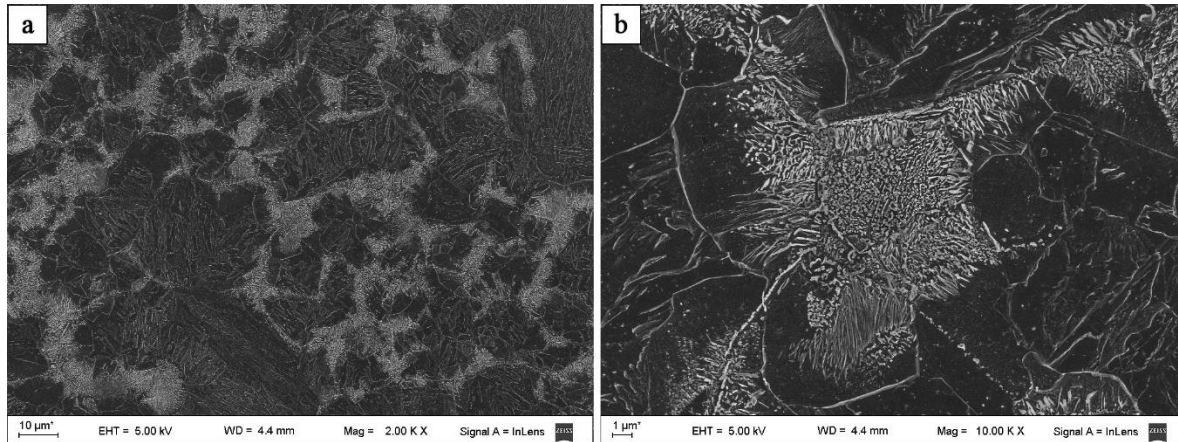


Figura 4.23 Micrografías SEM de la muestra C675.

Este “desacople en el tiempo” del proceso de transformación de acuerdo al tamaño del grano madre tiene un efecto muy importante en la forma de la curva cinética de transformación. Los granos pequeños tendrán una influencia muy grande en la morfología de la curva en los primeros estadios de la transformación, mientras que el grupo de granos grandes determinarán las últimas etapas de la transformación. Sin embargo, es importante remarcar que las curvas de transformación de estas dos poblaciones de granos (*pequeños* y *grandes*) pueden estar parcialmente superpuestas en el tiempo, por ende, los exponentes de Avrami calculados a partir de los gráficos de $\ln(-\ln(1-f))$ vs $\ln(t)$ no necesariamente representarán los mecanismos de transformación de cada grupo de granos. Para realizar un análisis más en detalle entre los exponentes temporales y los mecanismos de transformación se deben pensar trabajos a futuro en donde se contemple (a) realizar ensayos de transformaciones interrumpidas a diferentes tiempos para una temperatura constante y (b) profundizar en la clasificación de granos austeníticos según el tamaño para poder aplicar un modelo matemático conveniente.

Probeta D725.

La muestra D725 fue sometida al mismo tratamiento isotérmico que la muestra A725. La diferencia entre estas dos reside únicamente en la velocidad de calentamiento durante el ciclo de austenizado. La velocidad de calentamiento de la muestra D725 fue de $0,1\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$ mientras que la de A725 fue de $1\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$.

En la Fig. 4.24 se puede notar claramente la influencia de la velocidad de calentamiento durante el austenizado sobre la estructura austenítica resultante. En la muestra con una velocidad de calentamiento menor (D725) se puede observar que la población de granos que crecieron anormalmente es mucho mayor, Fig. 4.24 b. Si bien una explicación para este fenómeno precisa planear y desarrollar trabajos a futuro, esta diferencia en la distribución de tamaño de los granos austeníticos tendrá un efecto muy marcado en la cinética de transformación.

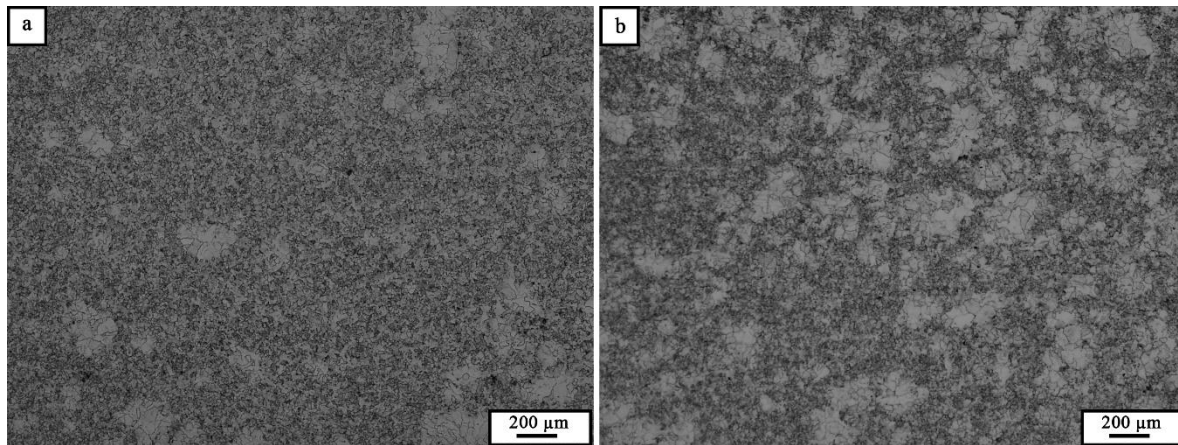


Figura 4.24 Micrografías ópticas de las muestras (a) A725 y (b) D725 completamente transformadas.

La Fig. 4.25 a, muestra las curvas de fracción transformada en función del tiempo para las muestras A725 y D725. Se puede observar que la curva de la muestra con mayor proporción de granos austeníticos “grandes”, D725, se desvía del comportamiento sigmoideo mucho más significativamente que la curva asociada a la muestra A725. Si bien ambos tiempos de incubación son similares -lo cual da indicio de cuándo comienza a transformar el grupo de granos pequeños- a medida que transcurre la transformación ambas curvas se van alejando cada vez más en comportamiento debido a la proporción diferente en la población de granos “grandes”, que tienen mayor influencia en los últimos estadios de la transformación. La mayor fracción en volumen de granos grandes en la muestra D725 es responsable de que la curva ξ vs t se corra hacia tiempos mayores a valores de ξ mucho menores. Adicionalmente en la Fig. 4.25 b, se pueden observar las curvas linealizadas para ambas muestras. Se puede notar que el cambio de pendiente para la muestra D725 se produce a valores de $\ln(-\ln(1 - \xi))$ menores (y por ende a valores de fracción transformada menores). Además, en la Tabla 4.3 se puede notar que los exponentes n_1 y n_2 son diferentes en ambos ensayos. El exponente temporal asociado a la primera parte de la transformación, n_1 , es levemente menor en la muestra D725; el exponente n_2 es mayor en la muestra con mayor proporción de granos austeníticos “grandes”. Como ya se ha anticipado previamente, este resultado evidencia que los

exponentes calculados no pueden ser directamente relacionados con los mecanismos de transformación de los distintos grupos de granos austeníticos. La transformación de las distintas poblaciones de granos austeníticos no está totalmente desacoplada y por ende los n dependerán de la fracción relativa de cada grupo. No obstante, el cambio de pendiente a menor fracción transformada en la muestra D725 es consistente con el hecho de que hay una fracción de granos grandes mayor.

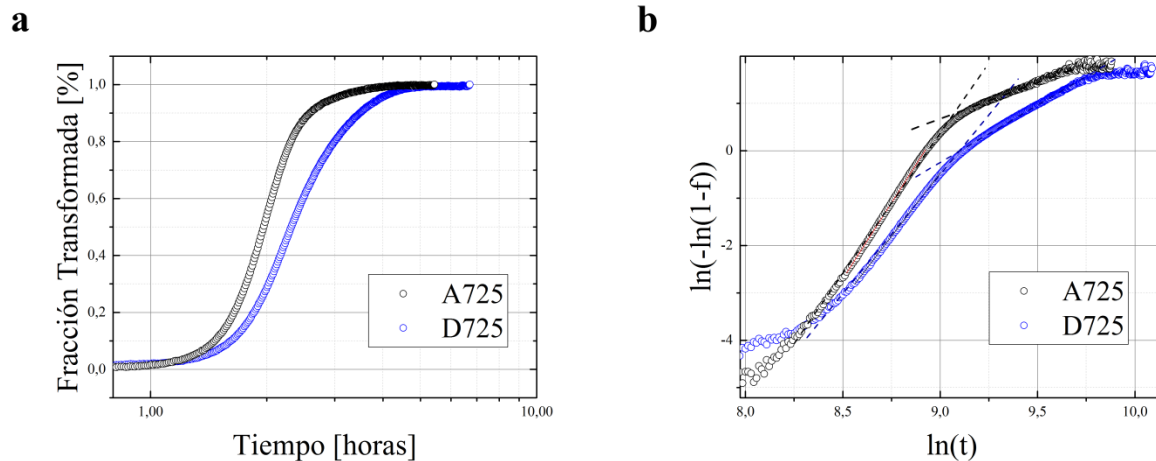


Figura 4.25 (a) Curvas de transformación y (b) curvas linealizadas para las muestras A725 y D725.

Tabla 4.3 Exponente de Avrami, n , para las muestras A725 y D725.

Ensayo	n_1	n_2
A725	6,4	1,7
D725	5,3	2,3

Probeta E650

En la muestra E650 se modificó la condición de austenizado para obtener una estructura austenítica homogénea previa a la transformación. Esta condición se logró utilizando una temperatura de austenizado de 1010 °C (en lugar de 1050 °C). El resto de los parámetros del ciclo térmico, excepto el tiempo de la meseta isotérmica, se mantuvieron iguales a los utilizados en la probeta A650. La muestra se trató durante 12 horas a 650 °C, en lugar de las 30 horas establecidas previamente. En la Fig. 4.26 se puede observar la influencia de la temperatura de austenizado en la estructura austenítica. A diferencia de la muestra A650 (Fig. 4.26 b) en la muestra austenizada a 1010 °C (Fig. 4.26 a) se puede observar que no hay un crecimiento heterogéneo de los granos austeníticos.

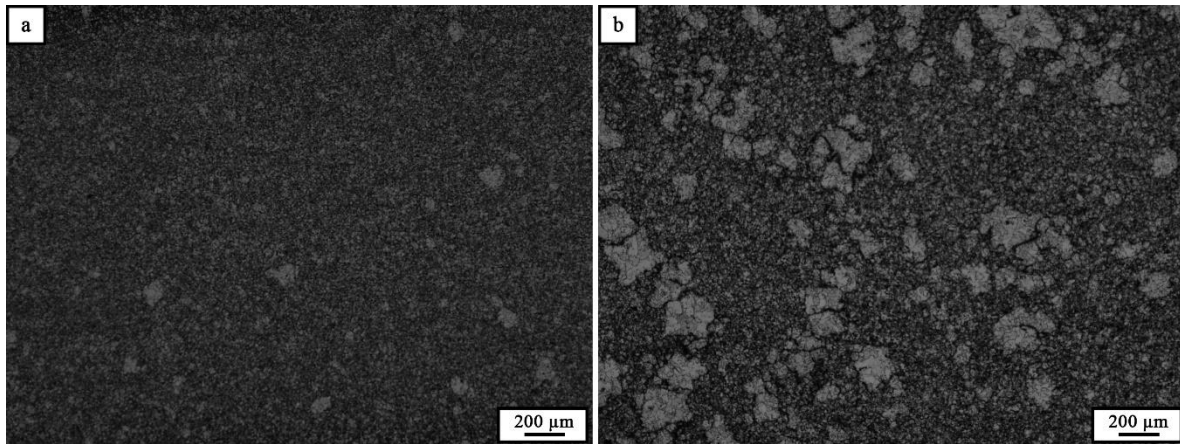


Figura 4.26 Micrografías ópticas de las muestras (a) E650 y (b) A650 completamente transformadas.

En la Fig. 4.27 a se muestran las curvas de transformación en función del tiempo de ambas muestras. A partir de este gráfico se pueden realizar dos observaciones. La cinética de transformación de la muestra con un tamaño de grano austenítico homogéneo es significativamente más rápida, esto es, la transformación se completa en 600 minutos (10 horas). En cambio, para la muestra A650, sólo se alcanza un 80% de la fracción transformada luego de 600 minutos de tiempo de transformación. Por otra parte, la diferencia de morfología de la curva ξ vs t entre las dos muestras es remarcable. La curva asociada a una estructura austenítica homogénea previa a la transformación posee una forma más sigmoidea que la asociada a una estructura heterogénea. Esta última observación se manifiesta de otra forma en la Fig. 4.27 b. En las curvas linealizadas para ambas muestras (Fig. 4.27 b) se puede ver que la E650 se comporta de forma lineal hasta valores de $\ln(-\ln(1 - \xi))$ asociados a un 93% de fracción transformada mientras que la muestra A650 presenta un cambio de pendiente pronunciado cercano al 70% de la transformación. Por lo tanto, se puede inferir que la existencia de un único exponente de Avrami asociado a la muestra E650 se debe a que la transformación responde a una única ecuación de JMAK correspondiente a un grupo de granos austeníticos de tamaños similares.

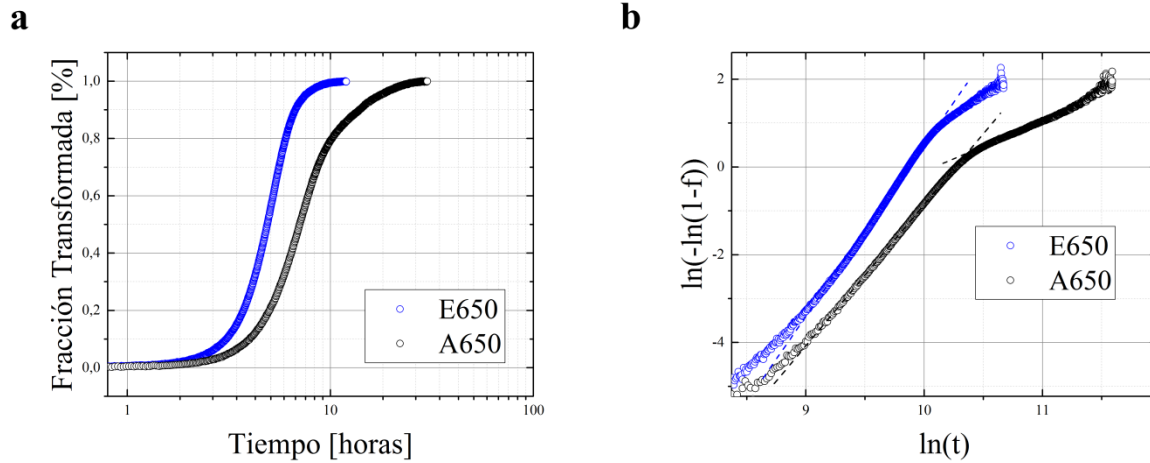


Figura 4.27 (a) Curvas de transformación y (b) curvas linealizadas para las muestras A650 y E650.

El valor del exponente de Avrami, n_1 , calculado para la muestra E650 es de aproximadamente 3,9. Este valor es superior al n_1 correspondiente a la muestra A650, lo cual es consistente con el hecho de que este último no está totalmente desacoplado en el tiempo de la segunda región lineal de la curva, n_2 . Sin embargo, es importante remarcar que esta observación es de carácter cualitativo, ya que para hacer un estudio cuantitativo se precisa conocer con más detalle la estructura austenítica previa a la transformación.

4.4 Caracterización Microestructural.

4.4.1 Observaciones Generales de la Microestructura.

En la Fig. 4.28 se muestran micrografías ópticas de las muestras completamente transformadas para las distintas temperaturas de tratamiento isotérmico. Todas las estructuras resultantes son completamente ferríticas con una cantidad significativa de precipitados. En acuerdo con lo descrito anteriormente por Brachet [39], se observa un comportamiento particular de la evolución microestructural con la temperatura de tratamiento en el cual se pueden distinguir dos regiones de temperaturas bien definidas. Por encima y por debajo de los 675 °C, la precipitación de los carburos (o, más generalmente, de segundas fases tipo carburo, nitruro o carbonitruro) durante el tratamiento isotérmico presenta características muy diferentes.

Si se observan con detalle los granos de ferrita en la Fig. 4.28 se puede realizar las siguientes inferencias cualitativas:

- El tamaño de grano ferrítico final es dependiente del tamaño de grano de la fase madre. En todas las muestras se observa que los granos de ferrita que crecieron dentro de los granos de austenita “pequeños” tienen un tamaño mucho menor que los granos de ferrita que crecieron a partir de los granos austeníticos “grandes”.
- Si bien se puede inferir que a medida que aumenta la temperatura de transformación aumenta el tamaño promedio de los granos ferríticos (este fenómeno se hace mucho más evidente entre los granos que crecen dentro del grupo de un antiguo grano austenítico “grande”) es importante destacar que los tiempos efectivos para el crecimiento de grano ferrítico no fueron iguales para todas las temperaturas. Para distintas temperaturas, no solamente varió el tiempo total de tratamiento isotérmico (establecido por estimación, en forma previa), sino que también varió el tiempo transcurrido para completar la transformación. Por ende, para estudiar el crecimiento de grano ferrítico en función de la temperatura deberían diseñarse nuevas experiencias (a partir de los datos obtenidos en este trabajo) en las que el tiempo transcurrido a altas temperaturas sea equivalente.

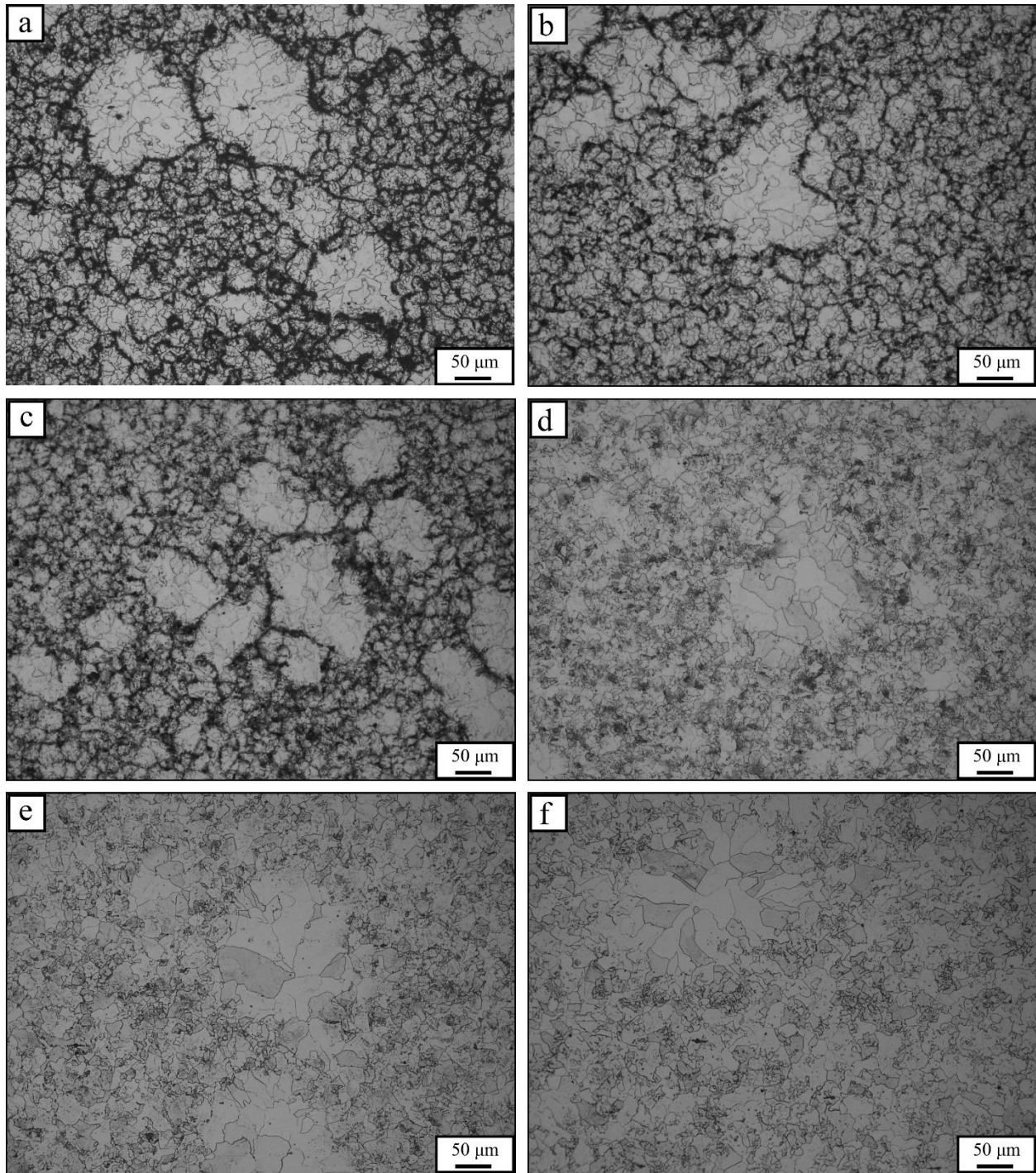


Figura 4.28 Micrografías ópticas de la microestructura resultante de los tratamientos isotérmicos a temperaturas de (a) 625 °C, (b) 650 °C, (c) 675 °C, (d) 700 °C, (e) 725 °C y (f) 750 °C.

4.4.1.1 Transformación por debajo de 675 °C.

Para las muestras transformadas a 675 °C y por debajo de este valor se puede observar una decoración oscura de los antiguos bordes de grano austeníticos con carburos que precipitan en forma masiva a lo largo de ellos, Fig. 4.28 (a), (b) y (c). Se observa que cuanto menor es la temperatura de transformación, mayor es la intensidad con la que se decoran los bordes de grano. Esta particular precipitación, permitió estimar en forma directa el tamaño y distribución de tamaños de los antiguos granos austeníticos previos a la transformación isotérmica. Contemplando que los ciclos de austenizado son idénticos para todos los ensayos, se caracterizó la estructura austenítica resultante del austenizado a 1050°C durante 30 minutos a partir de la muestra tratada isotérmicamente a 625 °C, Fig. 4.28 (a). Los granos austeníticos que crecieron anormalmente se distinguen de forma muy clara en las muestras transformadas en este rango de temperaturas.

Una presentación más detallada de los carburos que crecen en la zona de los bordes de antiguos granos austeníticos en función de la temperatura de tratamiento se puede observar en la Fig. 4.29. Si bien más adelante se mostrará en detalle la identificación de los carburos (o carbonitruros) mediante microscopía electrónica de transmisión para la muestra transformada a 625 °C, es importante destacar que la morfología de los precipitados y el modo de precipitación son comunes para las tres temperaturas estudiadas hasta los 675 °C. Se distinguen carburos que precipitan en forma continua a lo largo del antiguo borde de grano austenítico y luego precipitados con morfologías muy variadas (esféricos, bloques y fibrosos) que crecen íntimamente relacionados en zonas adyacentes al límite de grano. Los bordes de grano ferríticos son también revelados, en parte, gracias a una precipitación mucho menor en ellos. Por último, el interior de los granos ferríticos que se encuentran en el centro de los antiguos granos austeníticos presenta una precipitación no despreciable.

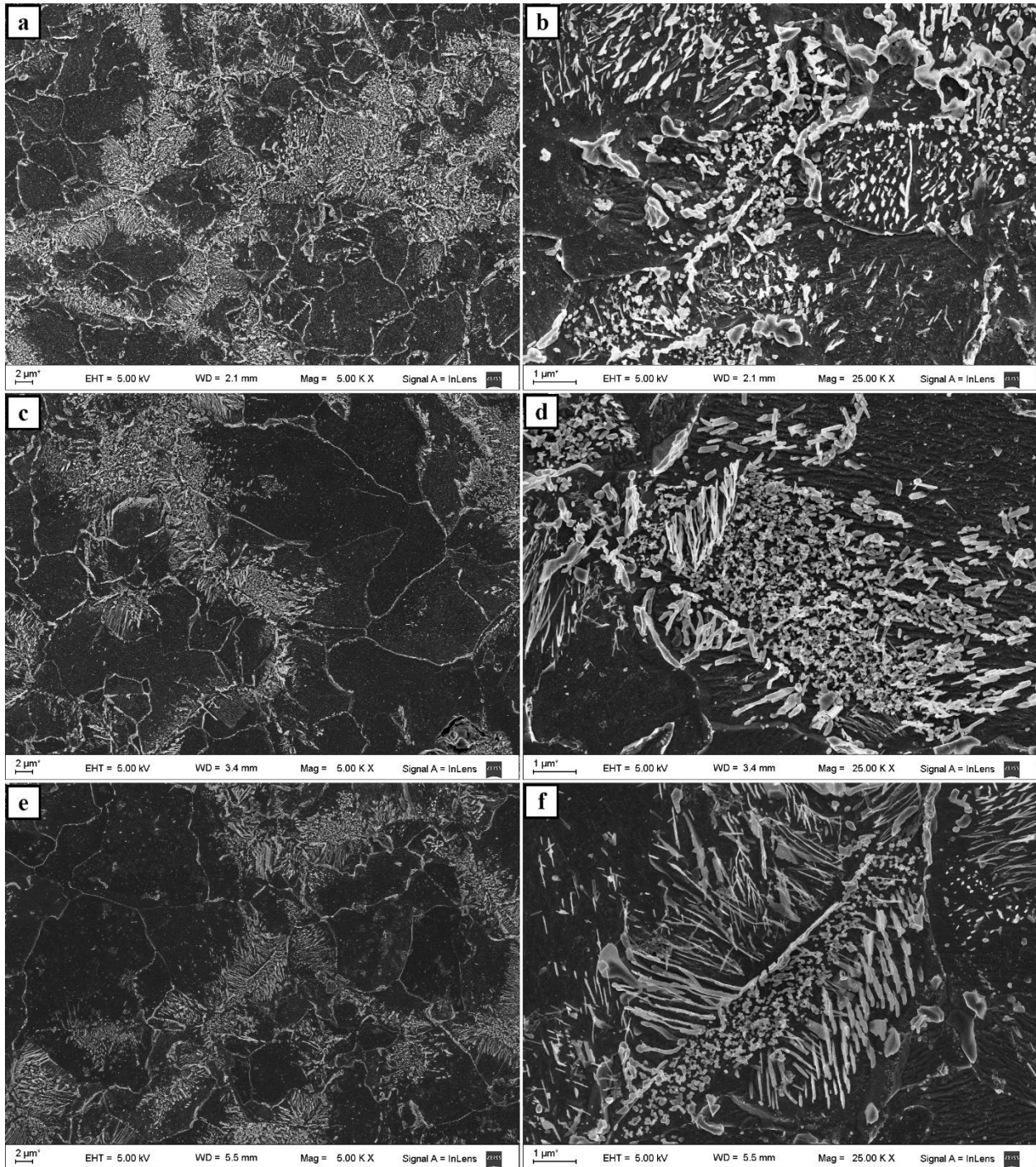


Figura 4.29 Micrografía SEM. Detalle de los antiguos bordes de grano austeníticos en las muestras transformadas isotérmicamente a (a)-(b) 625 °C, (c)-(d) 650 °C y (e)-(f) 675 °C.

4.4.1.2 Transformación por encima de 675 °C

Cuando la transformación ocurre a temperaturas mayores a 675 °C, los antiguos bordes de grano comienzan gradualmente a ser más difíciles de distinguir. No obstante, la presencia de granos austeníticos que experimentaron un crecimiento anormal se hace evidente debido a la diferencia significativa de tamaños entre los granos de ferrita dentro de estos granos anormales y dentro de los granos normales. Si bien la transformación ferrítica es una transformación reconstructiva y por ende no se limita a crecer únicamente dentro del grano donde nucleó, el tamaño de los granos ferríticos depende también en este caso del tamaño de los granos de la fase madre. Los granos de ferrita que crecen dentro de un antiguo grano austenítico “grande” tienen tamaños mucho mayores que los que crecieron dentro de los granos austeníticos “pequeños”. Este fenómeno permite distinguir el crecimiento anormal de grano austenítico aunque no se puedan revelar los antiguos límites de grano con claridad.

Como se puede observar en la Fig. 4.28 (d), (e) y (f), la precipitación de carburos ya no decora en forma continua el borde del antiguo grano austenítico sino que comienzan a notarse “aglomerados” de carburos en forma aislada.

En la Fig. 4.30 se muestran micrografías SEM de los carburos precipitados durante la transformación isotérmica a altas temperaturas. Conforme aumenta la temperatura de transformación, los aglomerados de carburos no solamente parecen estar cada vez más aislados, sino que también se observan menos carburos. Por otra parte, la precipitación de partículas más pequeñas dentro de los granos ferríticos se hace más significativa a mayores temperaturas. En la siguiente sección se caracterizarán e identificarán los precipitados observados para las muestras tratadas isotérmicamente a 700 y 750 °C.

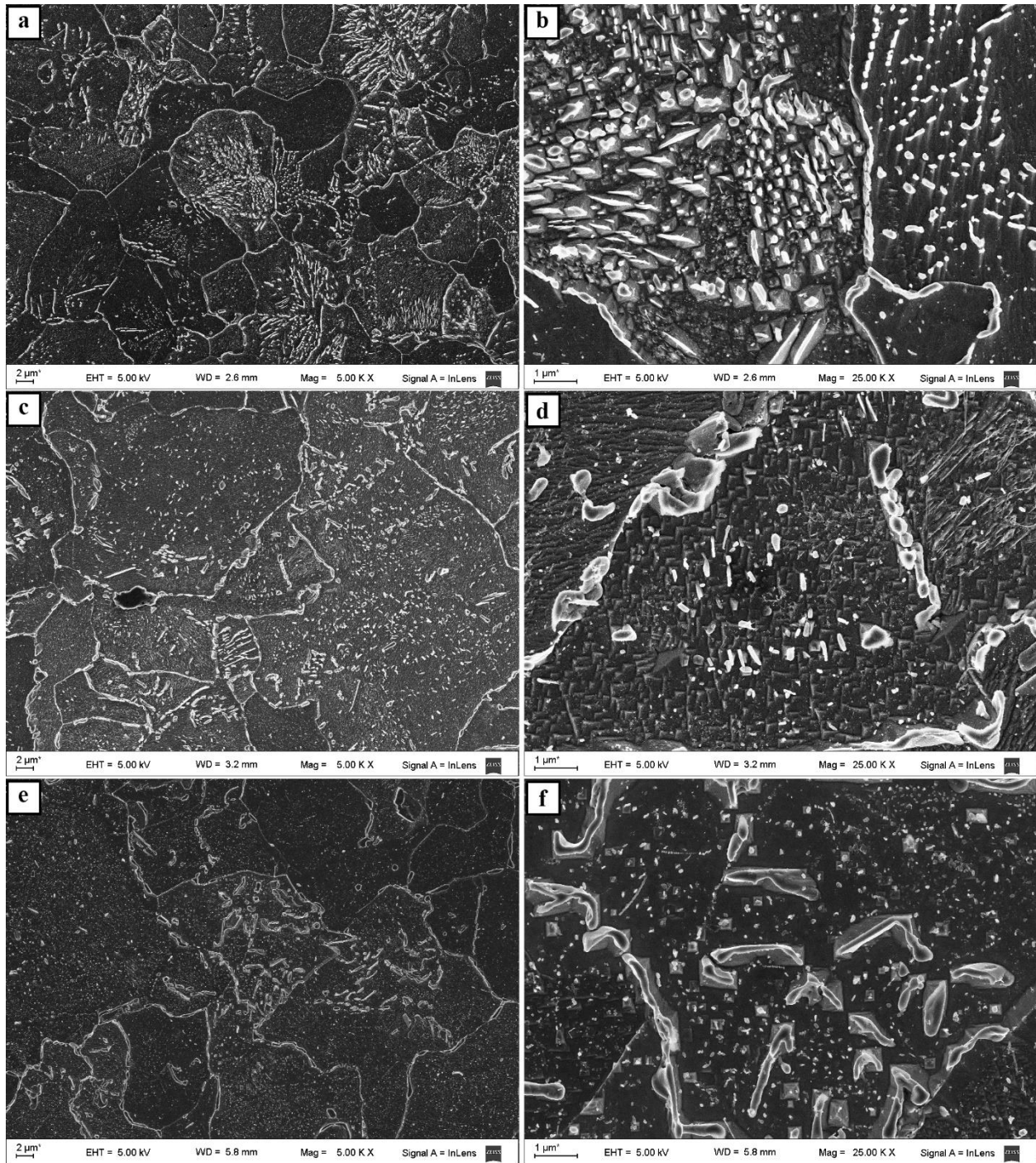


Figura 4.30 Micrografía SEM. Detalle de los aglomerados de precipitados en las muestras transformadas isotérmicamente a (a)-(b) 700 °C, (c)-(d) 725 °C y (e)-(f) 750 °C.

4.4.2 Caracterización de los precipitados luego de los tratamientos de transformación isotérmica.

4.4.2.1 Transformación a 625 °C (Muestras B625 y A625).

4.4.2.1.1 Transformación durante 12 horas (Muestra B625).

La Fig. 4.31 muestra una metalografía óptica y SEM de la muestra transformada a 625 °C durante 12 horas. Se puede observar claramente que, en las primeras etapas de la transformación, la reacción $\gamma \rightarrow \alpha + \text{carburos}$ (o más generalmente, *segundas fases precipitadas*) ocurre casi exclusivamente a lo largo de los antiguos bordes de grano austeníticos. Debido a la masiva precipitación de carburos en la ferrita durante los primeros estadios de la transformación, se distingue a la ferrita como un decorado oscuro en el microscopio óptico y uno claro en el SEM a lo largo de los antiguos bordes de grano. Adicionalmente se observa que la austenita que no transformó durante las 12 horas de tratamiento isotérmico, ubicada en el centro del grano, transformó a martensita durante el ciclo de enfriamiento hasta temperatura ambiente. Ruano y col. [79] estudiaron la microestructura resultante luego de ciclos de enfriamiento continuo a distintas velocidades. Los autores reportaron microestructuras similares para los ciclos de enfriamiento a velocidades tales que la transformación ferrítica fuera incompleta, en el mismo tipo de aceros.

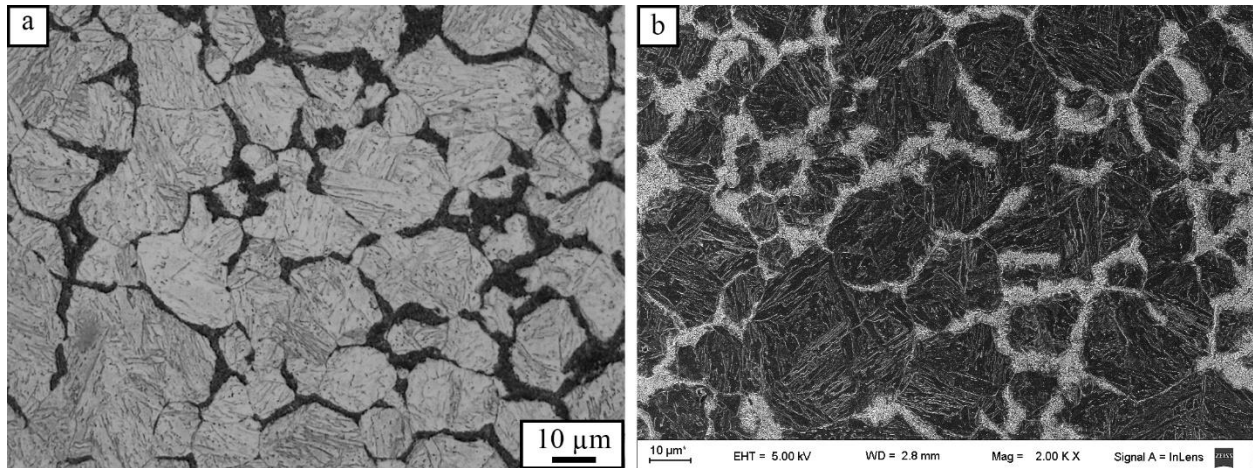


Figura 4.31 Metalografía óptica (a) y SEM (b) de la muestra transformada a 625 °C durante 12 horas.

Si se observa más en detalle la zona ferrítica, se puede notar que la descomposición de la austenita a ferrita está acompañada por la precipitación de distintos tipos de carburos con morfologías variadas, Fig. 4.32. Principalmente se pueden observar ferrita con una morfología allotriomórfica y precipitados con morfologías tipo bloques, listones, fibras y esféricas que nuclean y crecen de forma interrelacionada a partir de los bordes hacia el centro del antiguo grano austenítico.

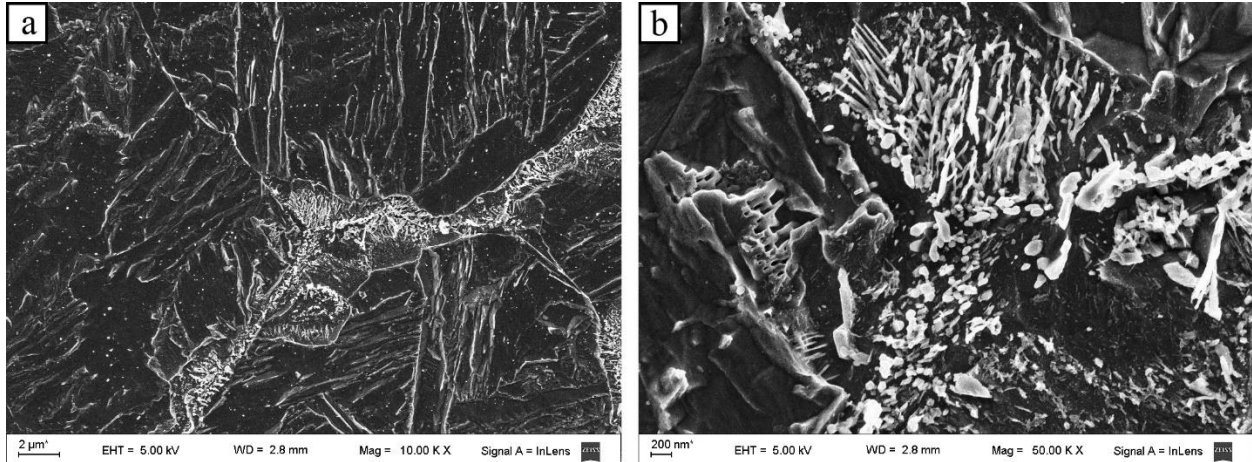


Figura 4.32 Metalografía SEM de la muestra transformada a 625° C durante 12 horas: detalle de la precipitación de carburos sobre la ferrita allotriomorfa.

4.4.2.1.2 Transformación durante 68 horas (Muestra A625).

En la muestra tratada durante 68 horas a 625 °C, la descomposición de la austenita a ferrita más carburos fue casi completa, Fig. 4.33. Al igual que en la muestra transformada durante 12 horas, los antiguos bordes de grano austeníticos fueron decorados con una zona más oscura debido a la precipitación de carburos en la ferrita. Sin embargo, lejos del borde de grano la ferrita está mucho más libre de precipitados y por ende aparece mucho más clara en el microscopio óptico. Los límites de grano ferríticos que crecieron dentro de un grano austenítico son también identificados en las metalografías.

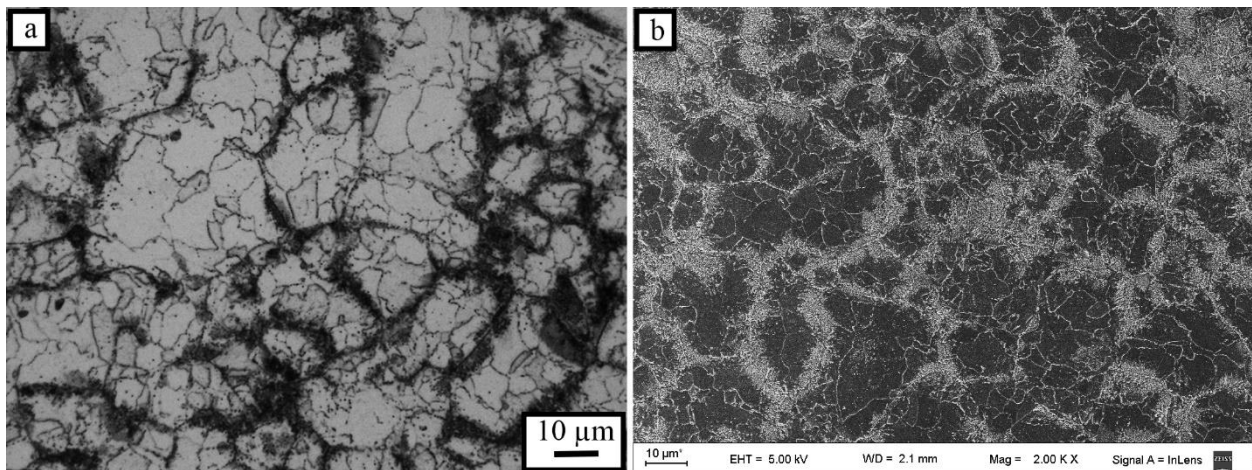


Figura 4.33 Metalografía óptica (a) y SEM (b) de la muestra transformada a 625° C durante 68 horas.

Se observaron zonas aisladas de martensita (austenita que no transformó a ferrita durante la meseta isotérmica y que luego transformó a martensita durante el enfriamiento) únicamente en el interior de los granos austeníticos de mayor tamaño, Fig. 4.34.

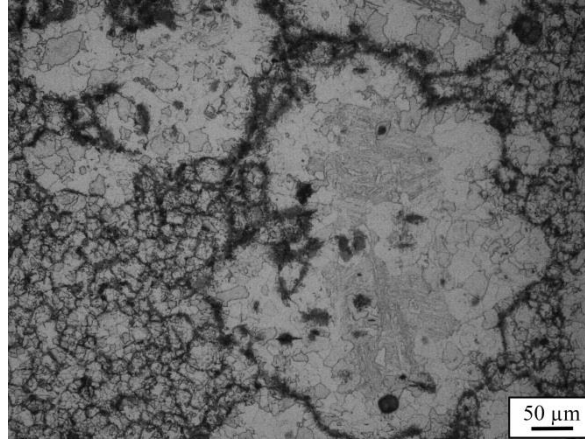


Figura 4.34 Micrografía óptica. Zonas aisladas de martensita dentro de los granos austeníticos anormales.

Una observación más detallada de la transformación $\gamma \rightarrow \alpha + \text{carburos}$ (o *segundas fases precipitadas*) se puede ver en la Fig. 4.35. Si bien la ferrita que nucleó en borde de grano austenítico, al igual que lo observado en la muestra tratada por 12 horas, creció hacia el centro de los granos austeníticos acompañada de la precipitación de carburos, esta última acompañó a la descomposición de la austenita hasta cierto punto, dejando todo el resto de los granos ferríticos mucho más libre de precipitados. A lo largo los antiguos bordes de grano austeníticos precipitan carburos de gran tamaño, mayoritariamente en forma de bloques y/o listones, marcando significativamente los límites de grano. Luego, en las zonas adyacentes a estos bordes, distintos tipos de carburos (esféricos, bloques y fibrosos) nuclean y crecen íntimamente relacionados entre ellos hacia el centro del antiguo grano austenítico. Es importante remarcar que a continuación de esta zona de precipitación que decora los antiguos bordes de grano austeníticos, los granos ferríticos no están completamente libres de precipitados. Los precipitados que nuclearon y crecieron dentro de los granos ferríticos y/o en los bordes de dichos granos, se muestran en las micrografías SEM y TEM de la Fig. 4.36. Un estudio más detallado de los tipos de carburos presentes a través de microscopía electrónica de transmisión se mostrará más adelante.

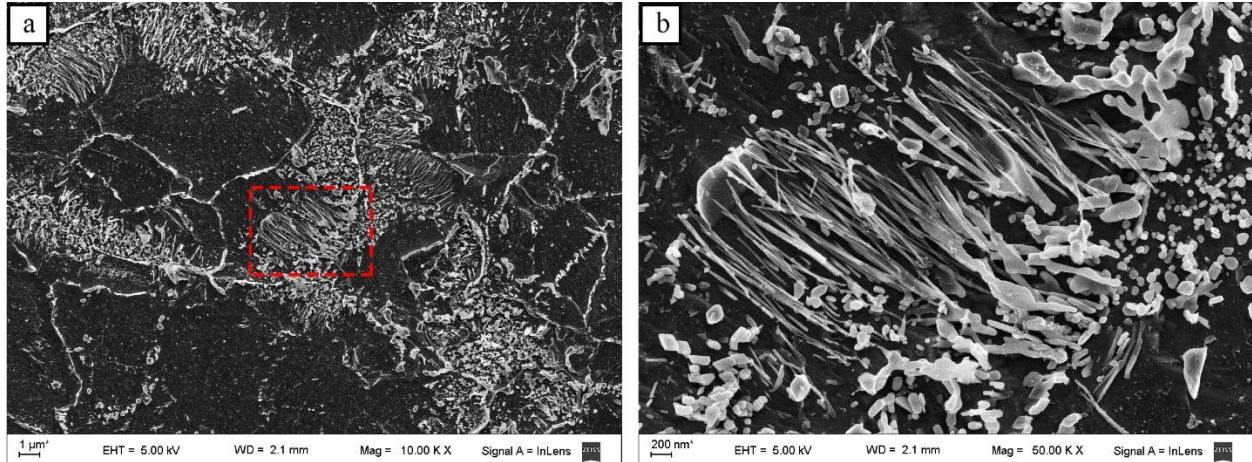


Figura 4.35 (a) Micrografía SEM de la muestra tratada a 625 °C durante 68 horas. (b) Detalle de la zona cercana al antiguo borde de grano austenítico.

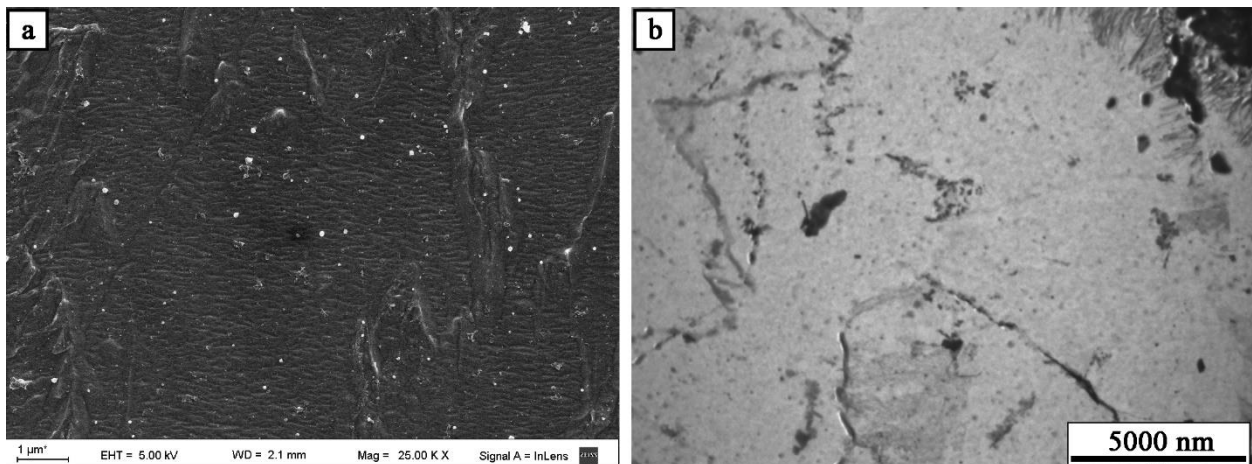


Figura 4.36 Micrografías SEM (a) y TEM(b) de la muestra transformada por 68 horas a 625 °C. Detalle de las partículas más pequeñas que crecieron distantes de los antiguos bordes de grano austeníticos

Una diferencia importante entre las zonas de precipitados de las muestras tratadas durante 12 y 68 horas es el ancho de la zona de precipitación y el tamaño de los precipitados en cada caso. En la Fig. 4.32 a y 4.35 a se puede observar la diferencia de tamaños entre la zona de precipitación de carburos que acompañó al crecimiento de la ferrita, claramente en la muestra transformada durante 68 horas los carburos crecieron más hacia el centro del ex grano austenítico que en la muestra tratada durante 12 horas. Por otro lado, en la Fig. 4.32 b y 4.35 b se puede observar la diferencia entre el tamaño de los precipitados. Si bien, las morfologías de los carburos son similares entre ambas muestras, las observaciones sugieren que la muestra tratada durante 68 horas presenta un tamaño promedio de precipitados significativamente mayor.

Caracterización de los precipitados presentes en la muestra tratada a 625 °C durante 68 horas (Muestra A625).

A través de la observaciones realizadas en el microscopio electrónico de transmisión en réplicas de carbono de las muestras se pudo caracterizar la naturaleza de los precipitados presentes. En esta muestra, se identificaron precipitados tipo $M_{23}C_6$, M_2X y MX .

Fase $M_{23}C_6$

Este tipo de precipitados se presentó en forma mayoritaria en la muestra A625. Los carburos $M_{23}C_6$ precipitan con una morfología muy variada durante el tratamiento isotérmico a 625 °C. Se han identificado bloques y listones de gran tamaño que principalmente nuclean y crecen a lo largo del antiguo borde de grano austenítico (ver Fig. 4.35) como carburos del tipo $M_{23}C_6$. Por otro lado, los precipitados más pequeños que precipitan en forma masiva en la cercanía de los antiguos bordes de grano también han sido identificados como $M_{23}C_6$. Adicionalmente se encontraron (en mucha menor proporción) $M_{23}C_6$ con forma de bloques y listones de distintos tamaños distribuidos entre los granos ferríticos.

En la Fig. 4.37 se puede observar la composición química de todos los carburos $M_{23}C_6$ identificados en esta muestra. Estos carburos se encontraron en un amplio rango de composiciones. Si bien el contenido de Fe no varió significativamente, se ha encontrado una distribución “continua” de composición de precipitados desde muy ricos en Cr hasta muy ricos en W. El Mo, en menores tenores, es proporcional a la cantidad de W del precipitado. El V es minoritario y no supera el 5 % en peso en ninguno de los carburos analizados. Las características de la distribución en la composición química son similares a las observadas en la condición de suministro del material. No se ha encontrado ninguna relación entre la composición química y la zona de precipitación.

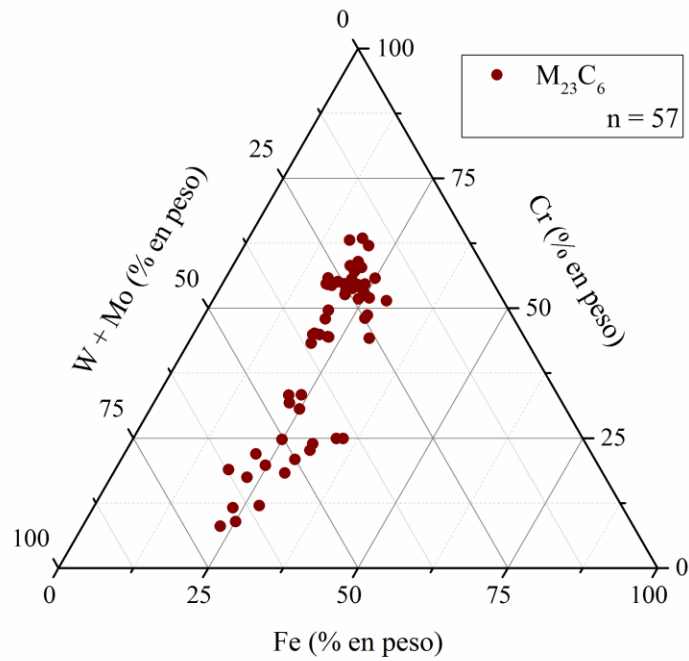


Figura 4.37 Diagrama ternario de composición utilizado para estudiar los precipitados ricos en Cr, Fe y W.

En la Fig. 4.38 a y b se muestran micrografías de un carburo identificado como $M_{23}C_6$. El diagrama de difracción de electrones de la partícula, Fig. 4.38 d, concide con el patrón del carburo de cromo $Cr_{23}C_6$ con un $z = [0\ 1\ 1]$. En la Fig. 4.38 c se muestra el espectro EDS adquirido para la partícula. La composición química medida para este precipitado es de 61,8Cr-16,7Fe-2,1V-15,2W-4,2Mo.

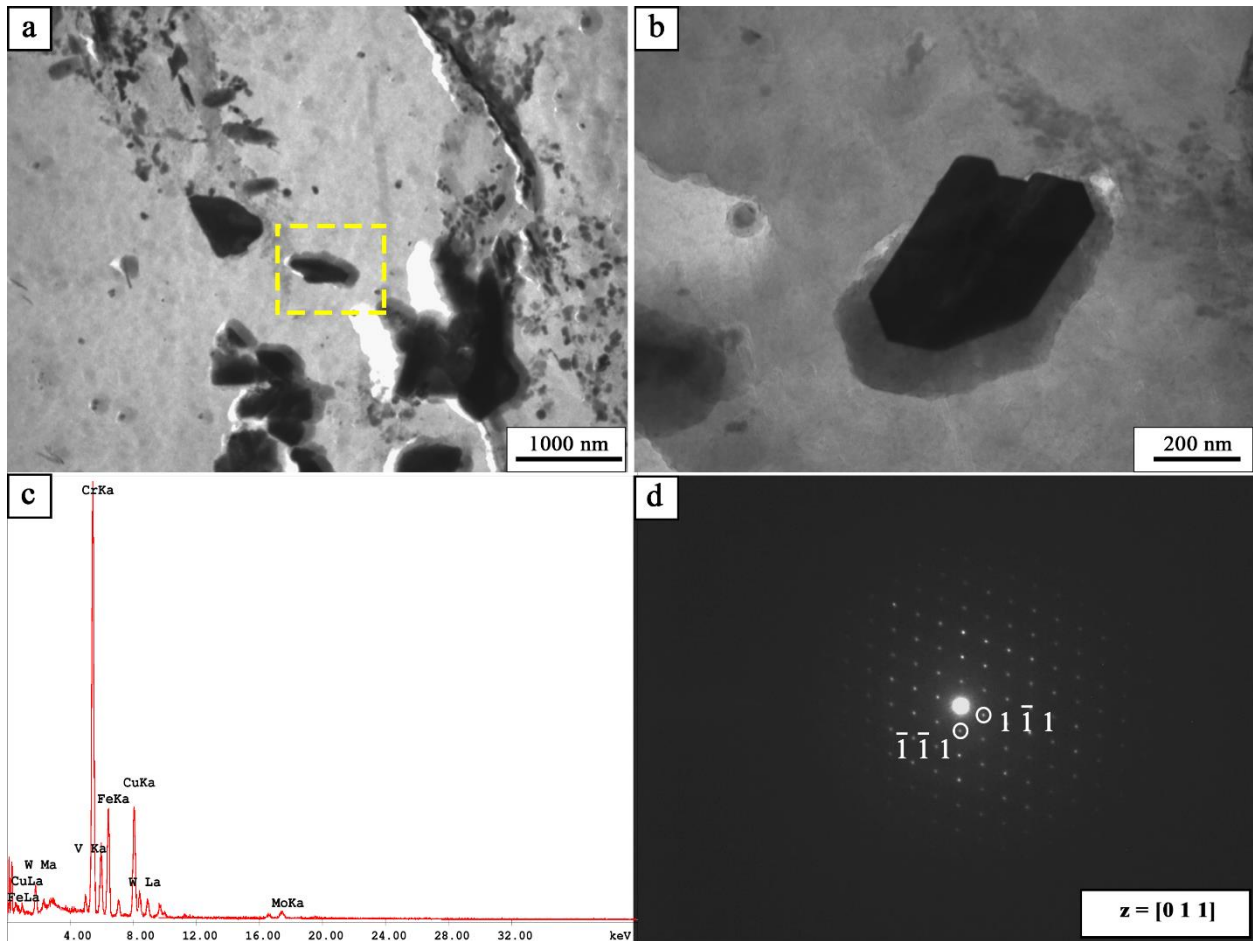


Figura 4.38 (a) y (b) Micrografía TEM de un carburo $M_{23}C_6$ rico en Cr en la muestra A625. (c) Espectro EDS y (d) Diagrama de difracción de la partícula.

Alternativamente, las micrografías de un $M_{23}C_6$ rico en W, su patrón de difracción y el espectro EDS se encuentran en la Fig. 4.39. El diagrama de difracción de electrones de este precipitado -de composición química 18,7Cr-18,7Fe-1,2V-52,6W-8,7Mo- también coincide con el patrón de un carburo de cromo $Cr_{23}C_6$ con un eje de zona $z = [-1\ 1\ 1]$.

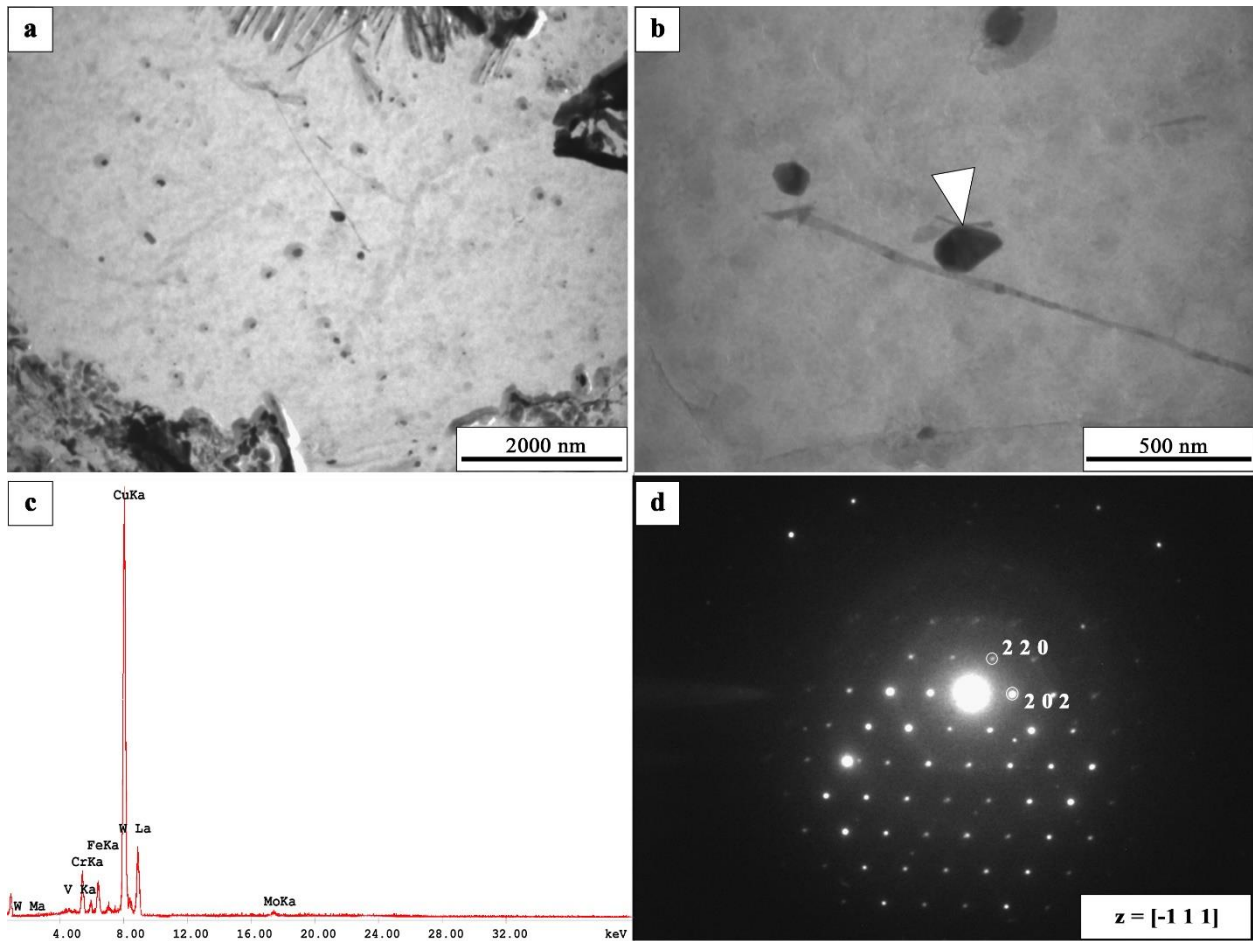


Figura 4.39 (a) y (b) Micrografía TEM de un carburo $M_{23}C_6$ rico en W en la muestra A625. (c) Espectro EDS y (d) Diagrama de difracción de la partícula.

Fase M_2X .

Los puntos azules en el diagrama ternario de la Fig. 4.40 representan un grupo de precipitados con un muy bajo contenido de Fe (< 5%), un contenido de V casi constante ~10% y contenidos de Cr y (W+Mo) que van de ~75Cr/25(W+Mo) a ~50Cr/50(W+Mo). Este grupo fue identificado como precipitados del tipo M_2X . Estos carbonitruros presentan principalmente una morfología característica de fibras alargadas (>1000 nm de longitud y <50 nm de ancho) y crecen desde la zona adyacente al antiguo borde de grano austenítico hacia el centro del nuevo grano ferrítico, Fig 4.35 y 4.41 b. También han sido observadas, en menor medida, otras morfologías tipo fibras más cortas (Fig. 4.41 d), bloques, etc.

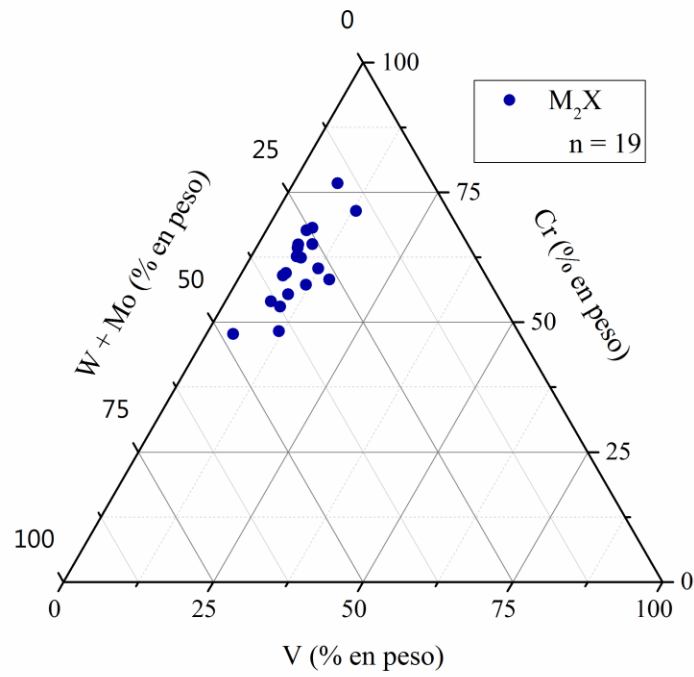


Figura 4.40 Diagrama ternario de composición de las partículas ricas en Cr, V, y W en la muestra A625.

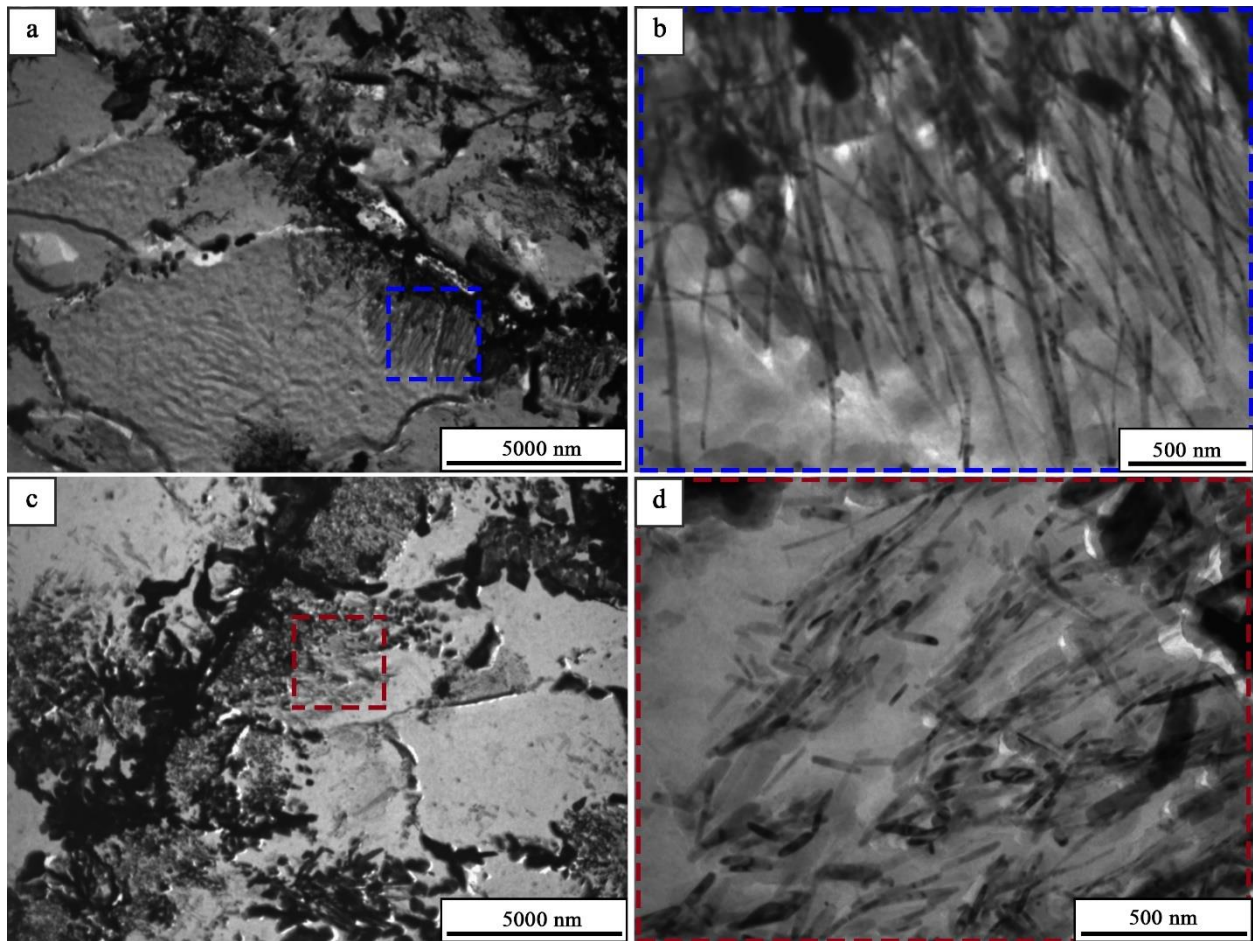


Figura 4.41 Micrografía TEM de las distintas morfologías fibrosas observadas en la muestra A625. (a) y (b) fibras alargadas. (c) y (d) fibras más cortas de precipitados M_2X .

En la Fig. 4.42, en forma adyacente al antiguo borde de grano austenítico donde nuclean principalmente carburos $M_{23}C_6$ de gran tamaño, se han observado zonas donde los M_2X fibrosos y los $M_{23}C_6$ más pequeños nuclean y crecen por separado (Fig. 4.42 c), zonas donde la nucleación y crecimiento de ambas fases ocurre en el mismo lugar (Fig. 4.42 d) y zonas donde la precipitación de los $M_{23}C_6$ más pequeños es seguida por fibras de M_2X (Fig. 4.42 b). Esta forma de precipitación se repite de forma sistemática a lo largo de la gran mayoría de los antiguos granos austeníticos.

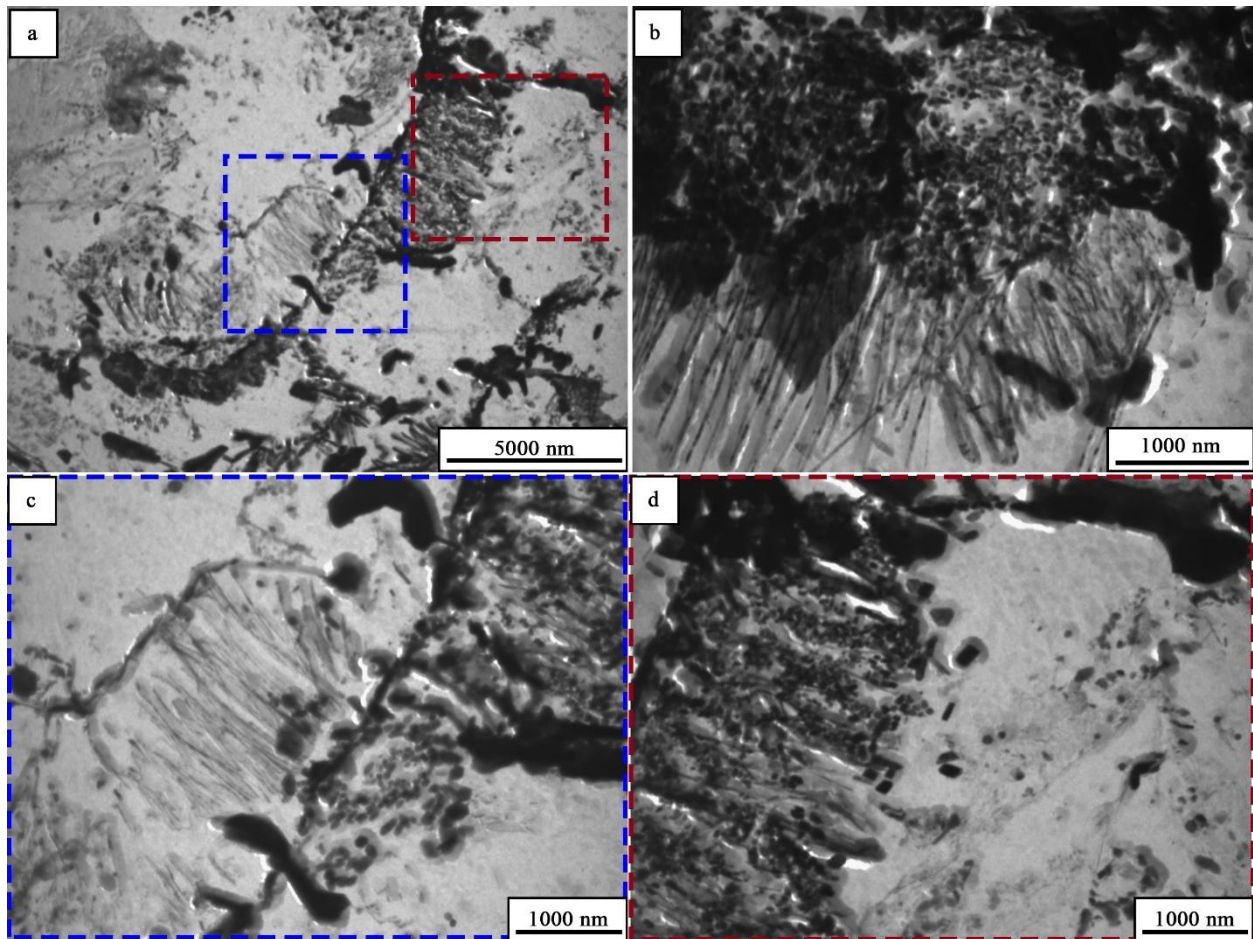


Figura 4.42 Micrografías TEM de la muestra A625. Detalle de la distribución de los precipitados M_2X y $M_{23}C_6$ cercanos a un antiguo borde de grano austenítico.

En la Fig. 4.43 se pueden observar dos precipitados del tipo M_2X . El diagrama de difracción del precipitado señalado en rojo coincide con el patrón de difracción del carburo Cr_2C con $z=[-1\ 2\ -1\ 3]$. La composición química de la partícula, determinada a través del microanálisis de rayos X dispersivo en energía, es de 63,1Cr-2,9Fe-6,5V-21,2W-6,3Mo.

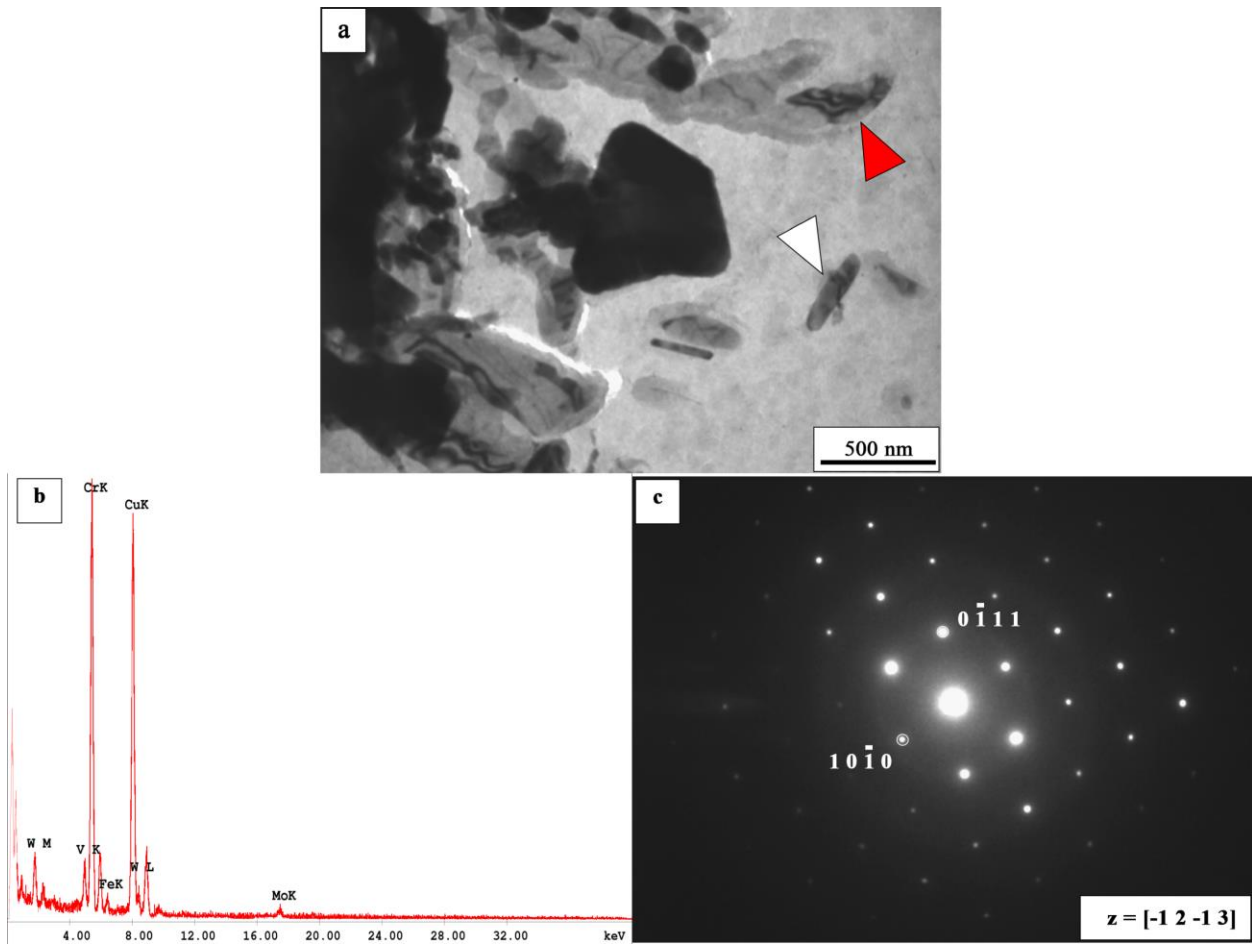


Figura 4.43 (a) Micrografía TEM de la muestra A625. (b) Espectro EDS y (c) diagrama de difracción de la partícula señalada.

En la Fig. 4.44 a se muestra una partícula con una composición química $46,2\text{Cr}-3,3\text{Fe}-4,3\text{V}-37,1\text{W}-9,2\text{Mo}$. El diagrama de difracción, Fig. 4.44 d, coincide también con el patrón de difracción del carburo Cr_2C para el eje de zona $z=[0\ 0\ 0\ 1]$.

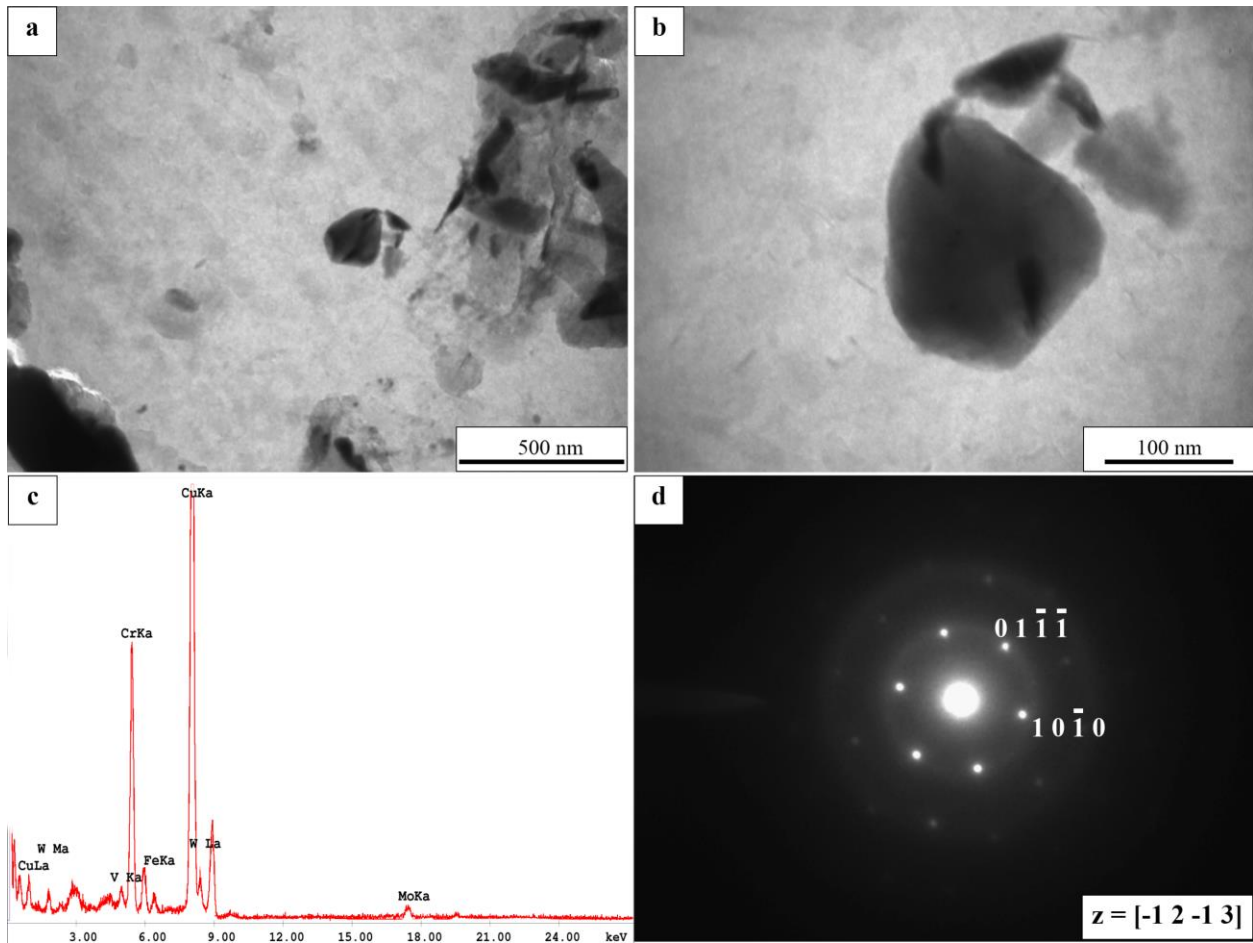


Figura 4.44 (a) y (b) Micrografía TEM de un precipitado M_2X rico en W en la muestra A625. (c) Espectro EDS y (d) diagrama de difracción del precipitado.

Fases MX

En la Fig. 4.45 se encuentra el diagrama ternario de composición, para todas las partículas ricas en Nb y V analizadas en esta condición. A través del microanálisis EDS, se han identificado mayoritariamente precipitados muy ricos en Nb. No obstante, las partículas señaladas en el ternario presentan un diagrama de difracción con doble punto o una morfología característica de un precipitado MX tipo III. Por lo tanto, si bien podrían haber sido identificadas como MX tipo I a través del análisis de la composición química, es importante destacar que se trata de carbonitruros de niobio sobre los que precipitó una/s pequeña/s partícula/s rica/s en vanadio. Adicionalmente, los MX tipo III con la forma característica de “alas y núcleo” también fueron observados. Por otra parte, no se han podido analizar partículas aisladas ricas en

V mediante la técnica EDS. Sin embargo, se han identificado precipitados MX tipo II a través del estudio de diagramas de difracción.

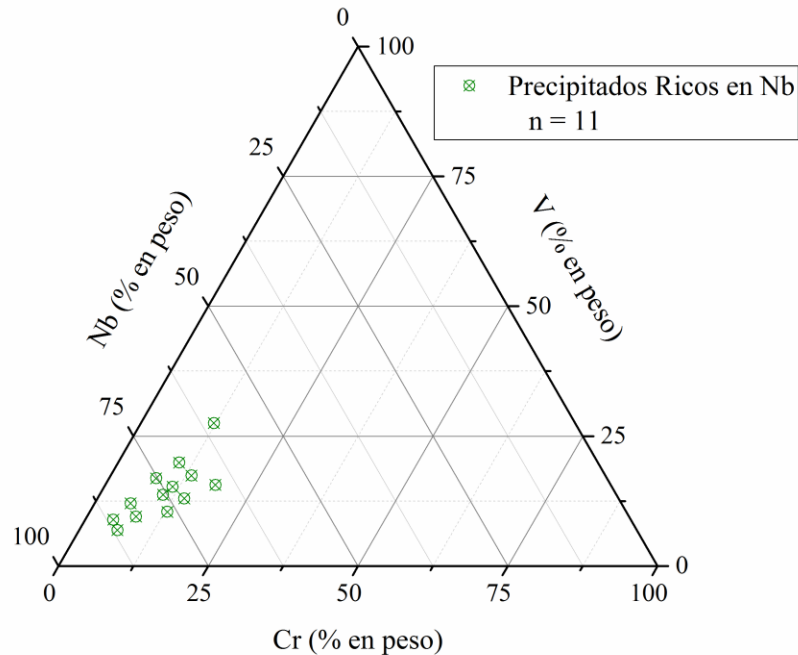


Figura 4.45 Diagrama ternario de composición de las partículas MX de la muestra A625.

En la Fig. 4.46 a se puede observar la micrografía de una partícula rica en Nb ubicada dentro de un grano ferrítico. En el espectro EDS de la partícula, Fig. 4.46 b, se puede observar que la línea L_{α} del Nb posee una intensidad relativa mucho mayor que la línea K_{α} del V; los contenidos de Cr, V y Nb de la partícula resultan ser de 9,5Cr-8,2V-82,3Nb. Por otra parte, su diagrama de difracción, Fig. 4.46 c, si bien coincide con el patrón de difracción del carbonitruro de Nb en el eje de zona $z=[-1\ 0\ 1]$ presenta puntos dobles de difracción que indican que la partícula no está aislada. Como el tamaño de la partícula rica en niobio es mucho mayor que el del precipitado rico en vanadio, este último no afectará la medición de la composición química. Sin embargo, a través de los diagramas de difracción y la observación de las micrografías es posible determinar si alguna pequeña partícula de vanadio creció sobre una de niobio.

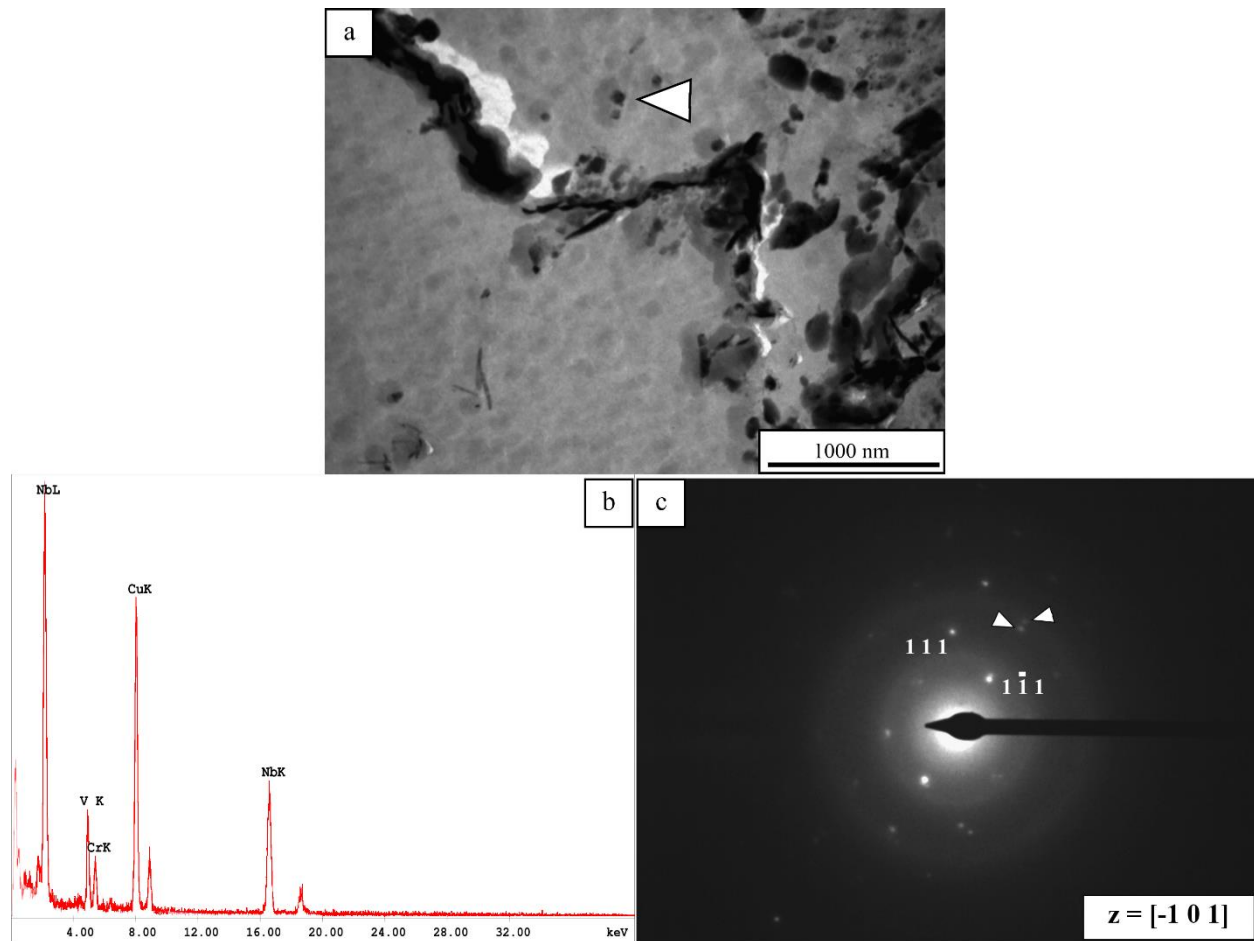


Figura 4.46 (a) Micrografía TEM de un precipitado rico en niobio en la muestra A625. (b) Espectro EDS y (c) diagrama de difracción de la partícula.

En la Fig. 4.47 a se muestra el campo claro de una zona con precipitados MX tipo II muy pequeños. La Fig. 4.47 c, muestra el diagrama de difracción perteneciente a la zona marcada en el campo claro. El diagrama de anillos obtenido coincide con los anillos característicos del precipitado MX tipo II. En el campo oscuro correspondiente al conjunto de haces señalados en el diagrama, Fig. 4.47 b, se pueden distinguir los precipitados MX que difractan en esa zona. Esta distribución de muy pequeños precipitados se observó en distintas zonas a lo largo de toda la muestra.

Debido al tamaño de los MX ricos en vanadio, las condiciones experimentales en este trabajo (el menor tamaño de haz con el cual se obtiene un número suficiente de cuentas para construir el espectro es mucho mayor que el tamaño de las partículas) no resultaron suficientes para estudiar la composición química de los MX ricos en vanadio a partir del microanálisis EDS. Esta es la razón por la cual no hay puntos en el diagrama ternario con composiciones ricas en V.

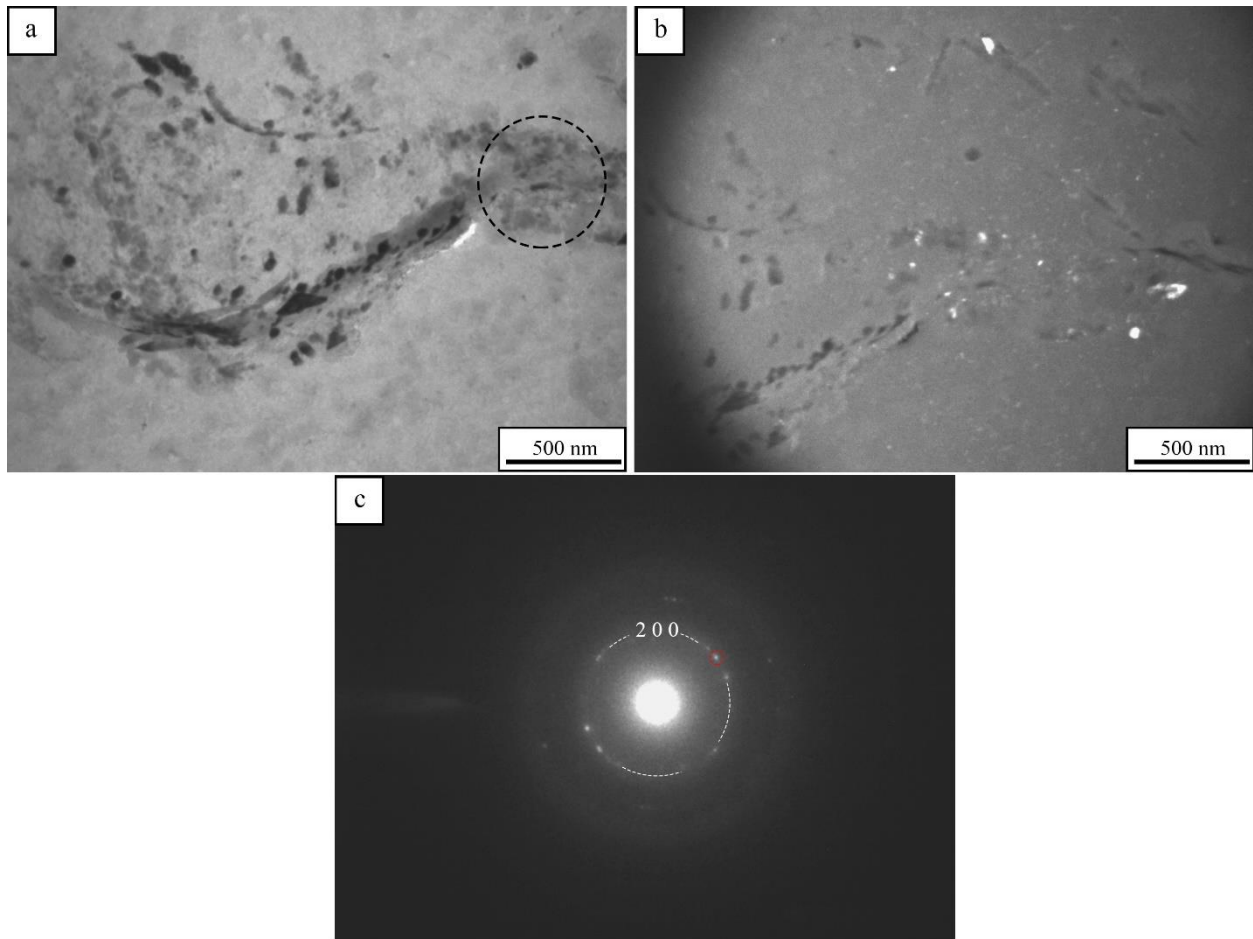


Figura 4.47 Micrografía TEM en (a) campo claro y (b) campo oscuro de la zona con precipitados pequeños MX tipo II. (c) Diagrama de difracción de la zona señalada en el campo claro.

En la Fig. 4.48 a se muestra la micrografía de un MX tipo III con la morfología característica de alas y núcleo. En el diagrama de la Fig. 4.48 b, se puede observar los puntos de difracción dobles característicos de esta partícula. A los precipitados identificados en primera instancia como “wings” no se le realizaron mediciones de composición química, ya que el resultado depende del tamaño de las alas, el núcleo y sus respectivas composiciones. Debido a las condiciones experimentales del trabajo, resultó muy difícil estudiar los precipitados MX tipo I y II por separado en estas partículas.

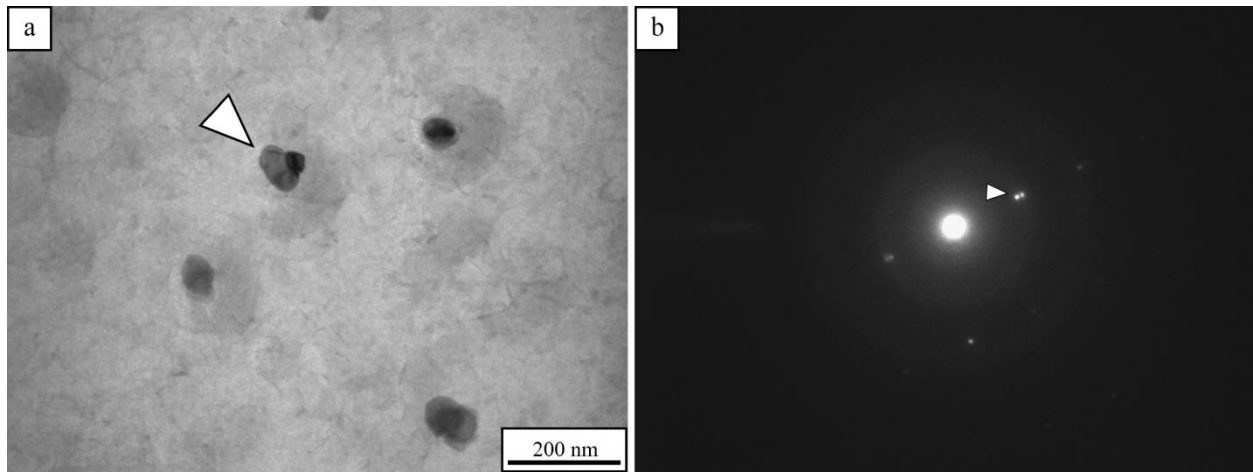


Figura 4.48 (a) Micrografía TEM de un MX tipo III en la muestra A625. (b) Diagrama de difracción de la partícula.

4.4.2.2 Transformación a 700 °C (Muestra A700).

Como se puede observar en la Fig. 4.28, a 700 °C el cambio en la microestructura resultante es significativo. A partir de esta temperatura, es muy difícil distinguir los antiguos bordes de grano austeníticos ya que la precipitación de carburos no los decora en forma continua. Adicionalmente, se observa una precipitación de aglomerados de partículas en forma aislada. En la Fig. 4.49 se pueden observar micrografías óptica y SEM en donde se notan claramente grupos de precipitados que nuclean y crecen en forma aislada.

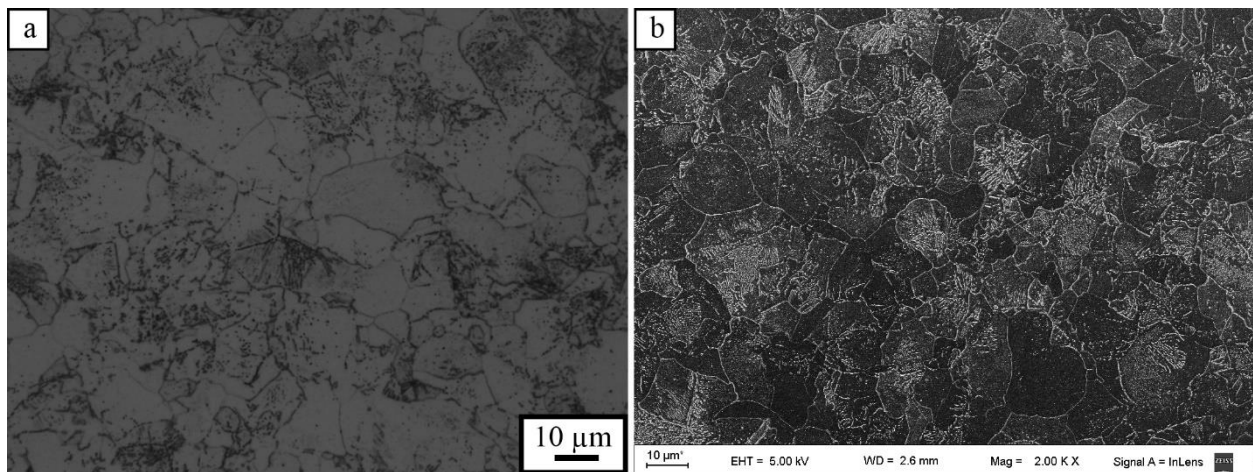


Figura 4.49 Micrografías óptica (a) y SEM (b) de la muestra A700.

La Fig. 4.50 muestra con más detalle la disposición de los carburos precipitados en la muestra tratada a 700 °C durante 12 horas. En lugar de formar una línea continua a lo largo de los antiguos bordes de grano, los carburos precipitan formando “aglomerados”. Adicionalmente se observaron otros precipitados con morfologías variadas (listones, fibras largas y cortas, esféricas, bloques, etc.) que precipitan en las cercanías de los “aglomerados”.

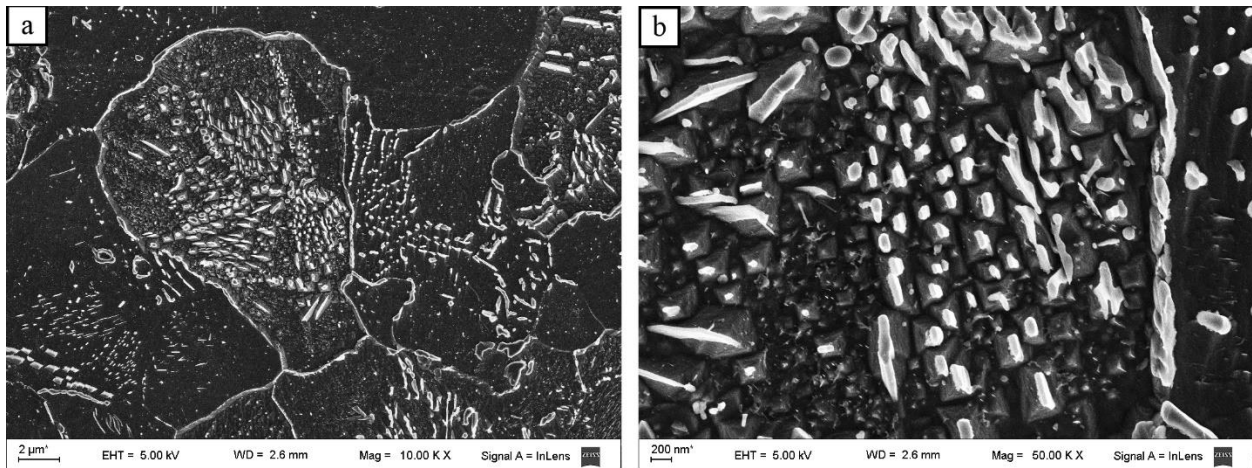


Figura 4.50 Micrografías SEM. Detalle de los “aglomerados” de carburos observados en la muestra A700.

En los granos ferríticos de mayor tamaño (que crecieron dentro de un grano austenítico “grande”) se puede resolver, a grandes aumentos, una precipitación dispersa de partículas mucho más pequeñas principalmente cerca de los límites de grano, Fig. 4.51.

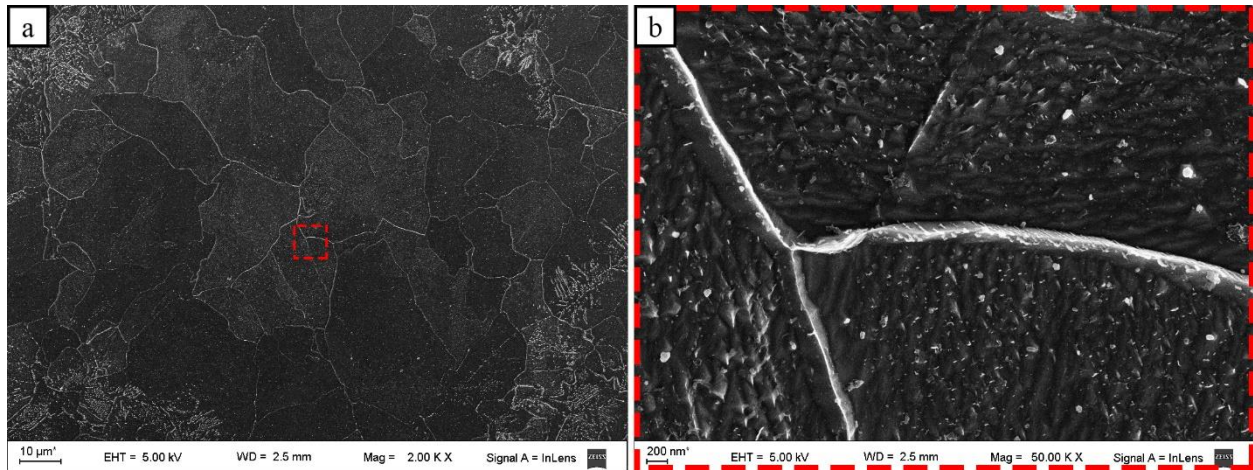


Figura 4.51 Micrografías SEM. Detalle de las partículas más pequeñas que precipitaron dentro de los granos ferríticos.

Caracterización de los precipitados presentes en la muestra tratada a 700 °C durante 12 horas.

Fase $M_{23}C_6$

En la Fig. 4.52 se muestra la composición química de los carburos $M_{23}C_6$ analizados. Al igual que en la muestra A625, la composición química es variada en esta muestra. Se encontró una distribución continua de composiciones de precipitados desde muy ricos en Cr hasta muy ricos en W, con un contenido de Fe constante. Sin embargo, en promedio, el contenido de Fe en los $M_{23}C_6$ identificados en la muestra A700 es levemente mayor al contenido medido para la muestra A625. El contenido de Mo también es proporcional al de W. El contenido de V, al igual que en la muestra A625, es menor al 5% en peso.

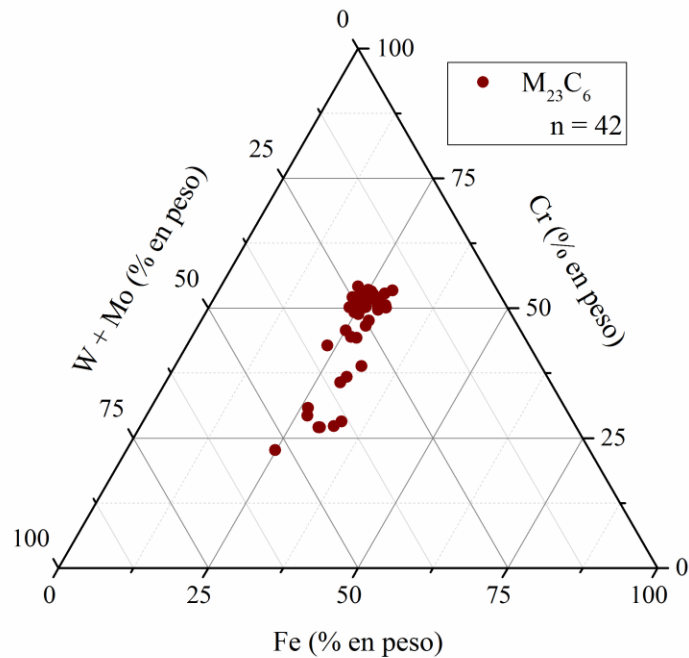


Figura 4.52 Diagrama ternario de composición de los precipitados tipo $M_{23}C_6$ de la muestra A700.

Al igual que en la muestra A625, los carburos tipo $M_{23}C_6$ fueron observados con distintas morfologías y tamaños. Principalmente se distinguieron morfologías tipo listones (>500 nm de largo y 50 – 200 nm de ancho) y bloques (300 - 1000 nm) ubicados mayoritariamente en las zonas de mayor precipitación, los “aglomerados”. No obstante, también se han identificado carburos $M_{23}C_6$ distribuidos en forma aislada dentro de los granos ferríticos. En la Fig. 4.53 se pueden observar señaladas distintas morfologías de carburos identificados como $M_{23}C_6$.

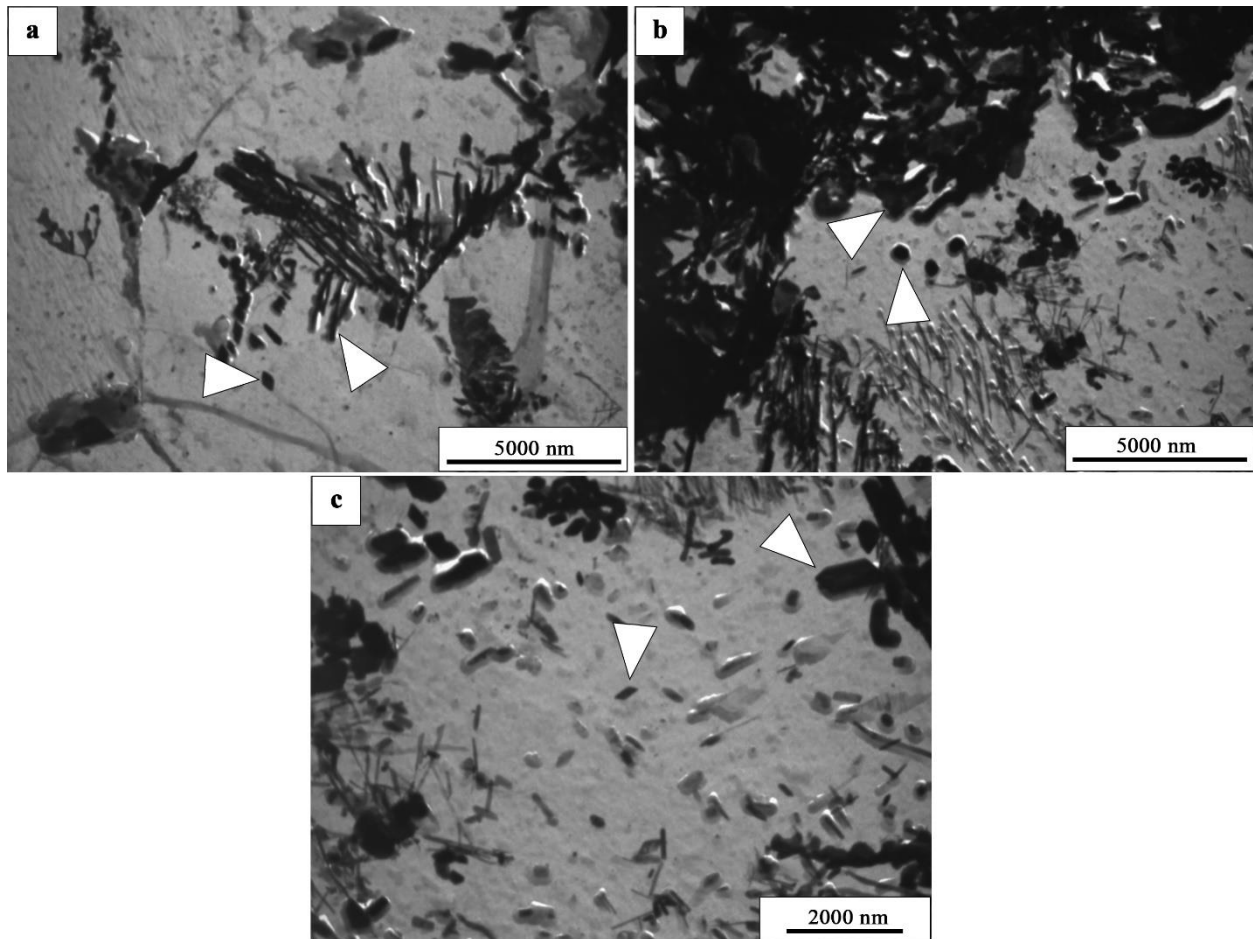


Figura 4.53 Micrografías TEM de las distintas morfologías identificadas como carburos $M_{23}C_6$.

En la Fig. 4.54 se puede observar una micrografía TEM de una partícula perteneciente a un aglomerado de listones identificados como $M_{23}C_6$ con su respectivo diagrama de difracción y su espectro EDS. El diagrama, Fig. 4.54 c, coincide con el patrón de difracción del carburo de cromo $Cr_{23}C_6$ según un eje $z = [-3, 3, 4]$. La composición química medida es de 47,7Cr-24,8Fe-1,5V-23,1W-2,9Mo.

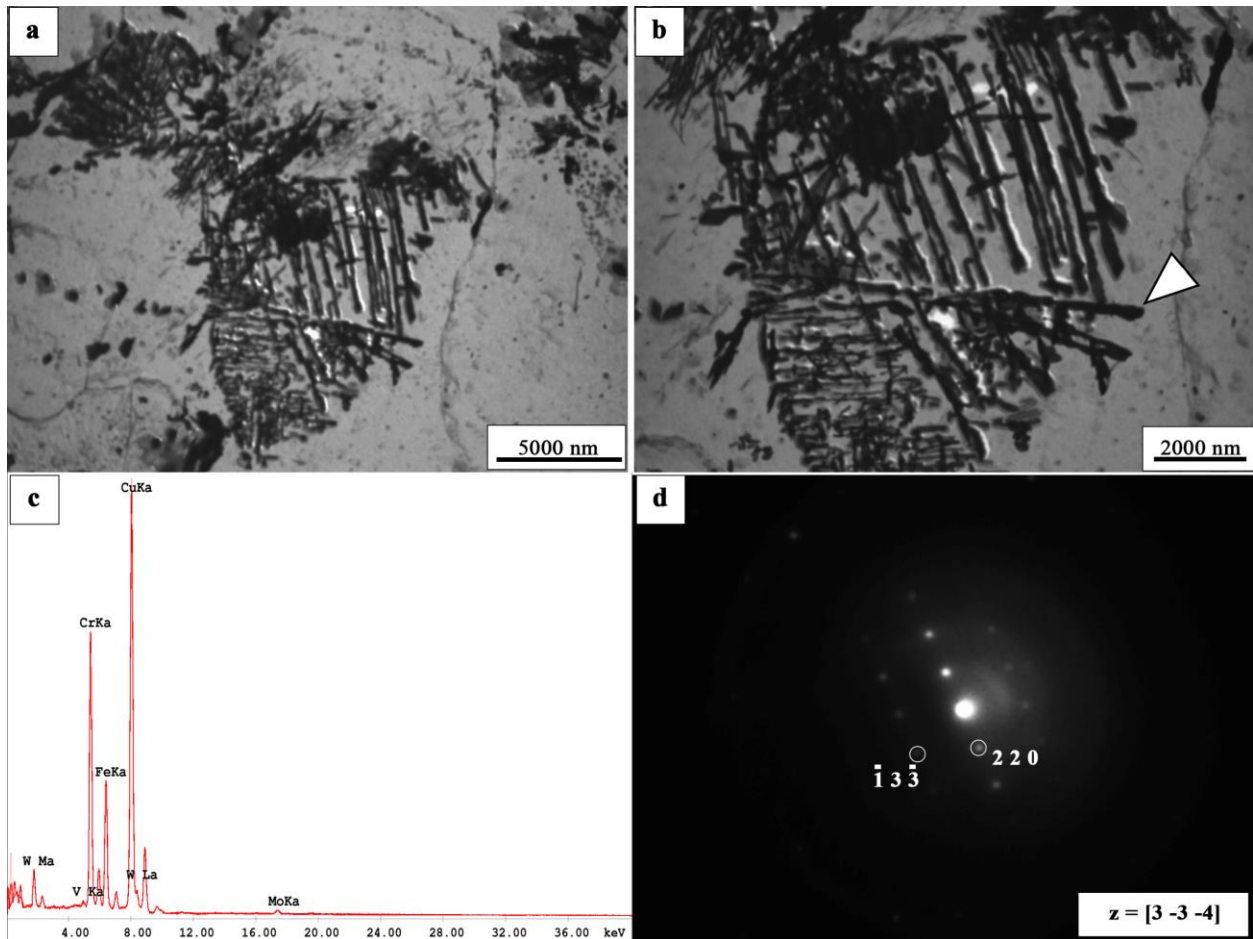


Figura 4.54 (a) y (b) Micrografías TEM de una partícula identificada como $M_{23}C_6$ en la muestra A700.
(c) EDS (d) Diagrama de difracción de la partícula.

Fase M_2X

Los puntos azules del diagrama de composición de la Fig. 4.55 fueron identificados como precipitados del tipo M_2X en la muestra tratada a 700 °C durante 12 horas. Al igual que en la muestra A625, estos precipitados presentaron un muy bajo contenido de Fe (< 5%), un contenido de V casi constante \sim <10% y contenidos de Cr y (W+Mo) que van de \sim 75Cr/25(W+Mo) a \sim 50Cr/50(W+Mo).

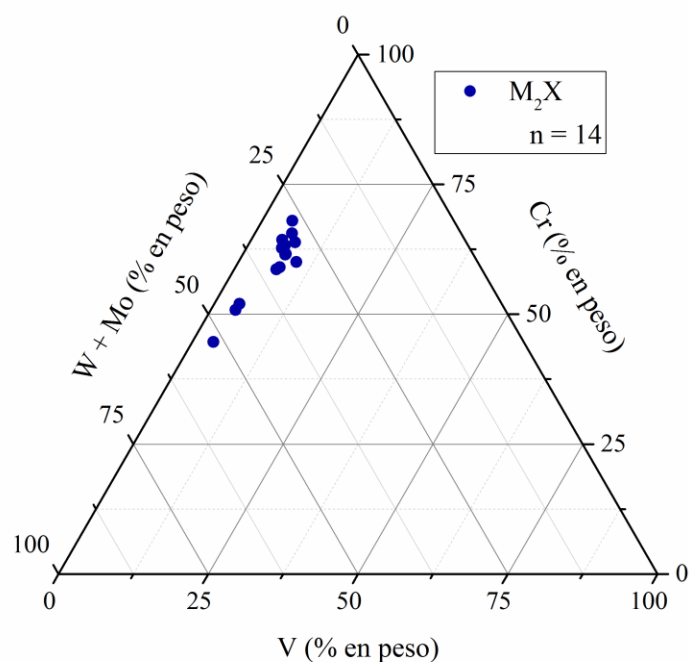


Figura 4.55 Diagrama ternario de composición utilizado para estudiar las partículas ricas en Cr, W y V.

Se han observado partículas M_2X con diferentes morfologías. Principalmente fibras, largas y cortas, con tamaños de aproximadamente 300 - 2000 nm largo x 35 nm ancho, Fig. 4.56 a. No obstante, también se identificaron partículas con otras morfologías como se observa en la Fig. 4.56 b y Fig. 4.57.

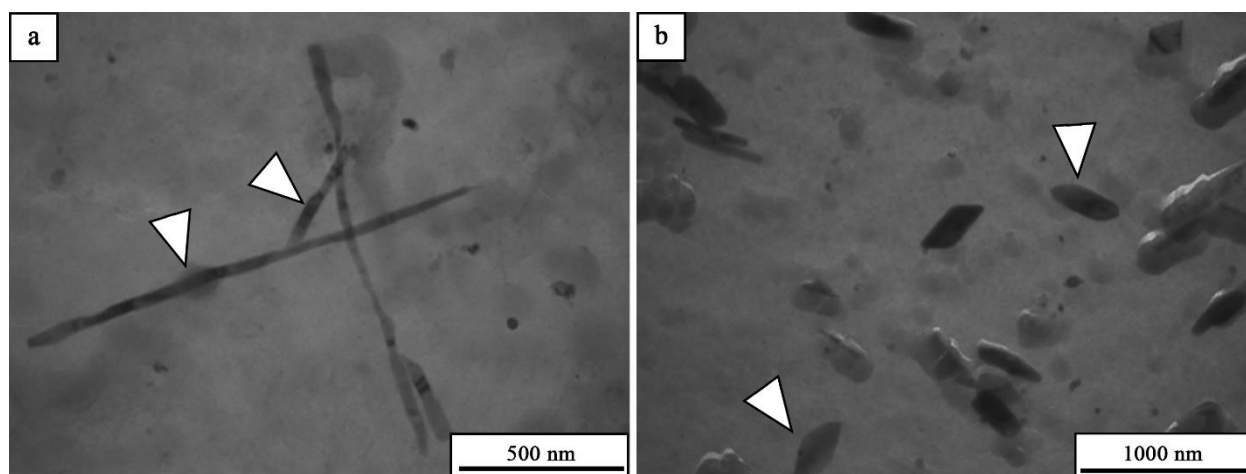


Figura 4.56 Micrografías TEM. Distintas morfologías observadas de las partículas M_2X . (a) fibras largas y cortas (b) bloques.

En la Fig. 4.57 a se muestra una de las partículas identificadas como M_2X . El diagrama de difracción de la partícula, Fig. 4.57 c, coincide con el patrón de difracción del carburo Cr_2C con $z=[-1\ 1\ 0\ 2]$, aunque

debe señalarse que el patrón de difracción del nitruro correspondiente Cr_2N es completamente similar. La composición química determinada es 61,5Cr-2,9Fe-6V-24,9W-4,8Mo.

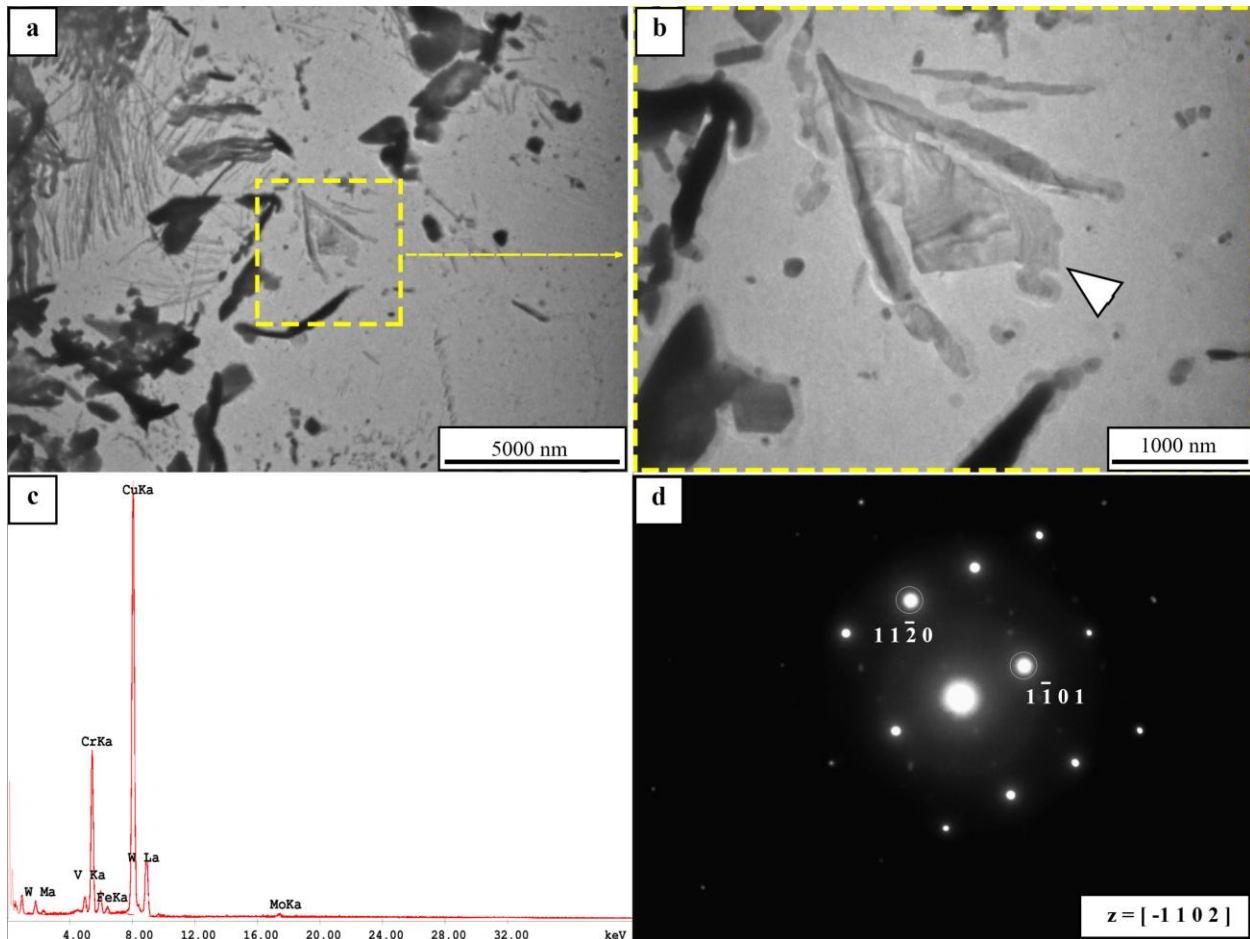


Figura 4.57 (a) y (b) Micrografía TEM de una partícula identificada como M_2X en la muestra A700. (c) Espectro EDS (d) Diagrama de difracción de la partícula.

Fases MX

En la Fig. 4.58 se muestra el diagrama ternario de composición realizado para las partículas ricas en Nb y V de la muestra A700. Al igual en la muestra A625 no se identificaron partículas muy ricas en Nb en forma aislada. Las partículas con composiciones y espectros EDS característicos de los MX tipo I, presentaron evidencias de que fueron sitios de nucleación de otros MX más pequeños ricos en V (círculos verdes con cruces). Por otra parte se identificaron precipitados ricos en V (círculo naranja) y MX tipo III con la forma característica de “alas y núcleo”.

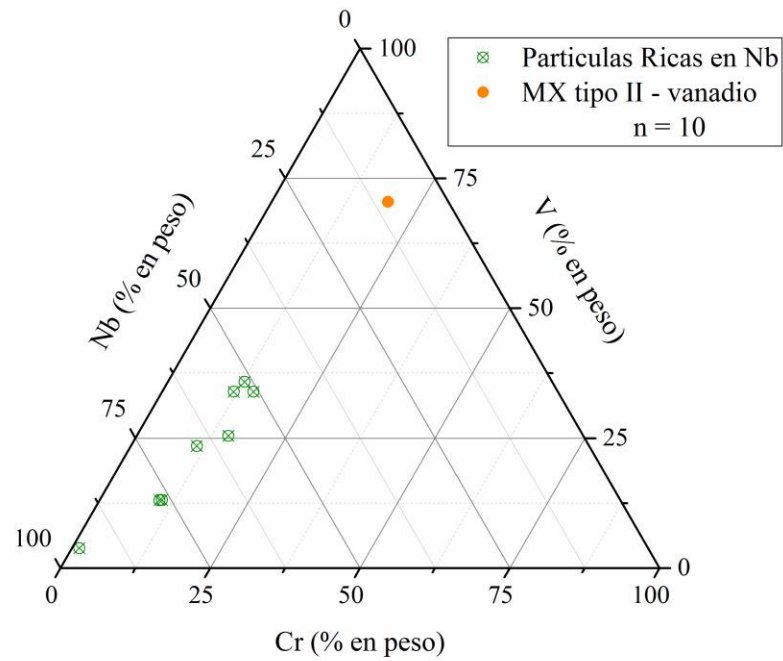


Figura 4.58 Diagrama ternario de composición para los precipitados ricos en Cr, V y Nb de la muestra A700.

En la Fig. 4.59 a y b se muestra una micrografía de una partícula rica en Nb ($2,2\text{Cr}-4,7\text{V}-92,2\text{Nb}$), Sin embargo, el diagrama de difracción presenta “puntos de difracción dobles”, uno correspondiente al MX rico en V y otro al MX rico en Nb (eje de zona $z = [2 -1 3]$), indicando que sobre el precipitado rico en Nb nucleó una partícula rica en V.

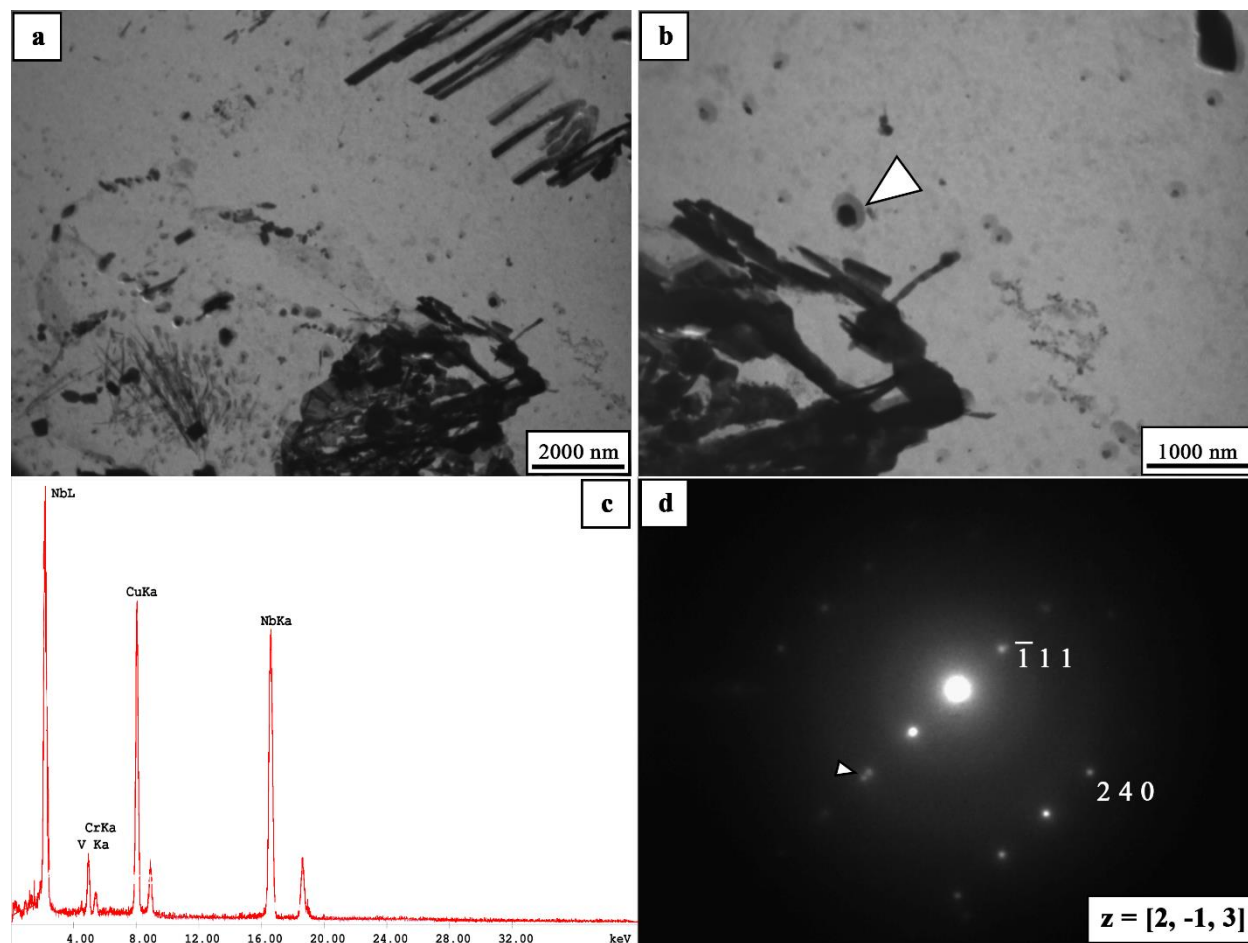


Figura 4.59 (a) y (b) Micrografía TEM de una partícula rica en Nb en la muestra A700. (c) Espectro EDS. (d) Diagrama de difracción de la partícula.

Se encontró sólo una partícula rica en V con un tamaño suficiente como para hacer un análisis químico a través del microanálisis EDS. Por otra parte, se identificaron conglomerados de pequeñas partículas, Fig. 4.60, que podrían ser MX tipo II, tal como se mostrará en el análisis de la muestra A750. Este tipo de agrupamiento también fue observado (en menor cantidad) en la muestra A625.

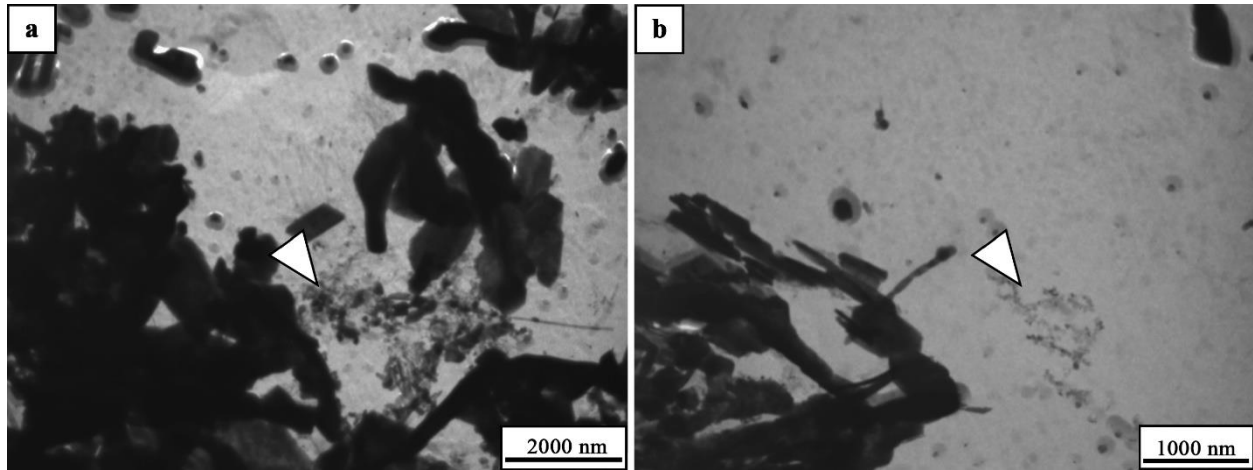


Figura 4.60 Micrografías TEM de posibles MX tipo II en la muestra A700.

En la Fig. 4.61 a y b se muestra la micrografía TEM de un “wing” con morfología clásica de alas y núcleo. Al igual que en la muestra A625, se identificaron precipitados MX tipo III dentro de los granos ferríticos a través del diagrama de difracción característico que presentan, Fig. 4.61 c. En el diagrama ternario de la Fig. 4.58 no se encuentran los valores de composición química de estas partículas. En la mayoría de los casos las condiciones experimentales en este trabajo no permitieron hacer un análisis químico de las distintas partículas que componen a este tipo de precipitados por separado.

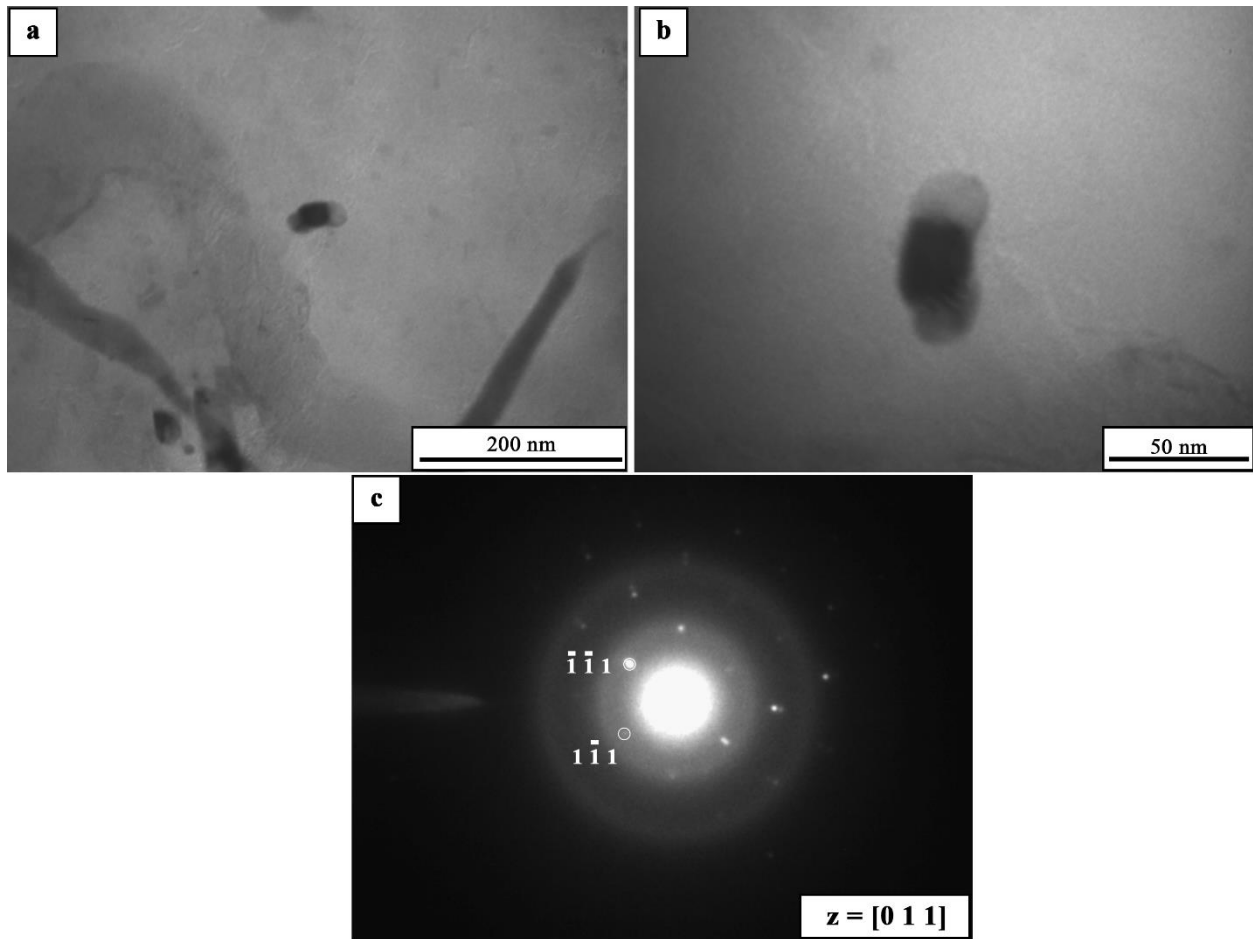


Figura 4.61 (a) y (b) Micrografías TEM de un precipitado MX tipo III en la muestra A700. (c) diagrama de difracción característico de un “wing”.

4.4.2.3 Transformación a 750 °C (Muestra A750).

En la Fig. 4.62 se puede observar en detalle la microestructura resultante de la transformación isotérmica, $\gamma \rightarrow \alpha$, completa a 750°C. Con el aumento de la temperatura de transformación, los antiguos bordes de granos austeníticos resultan cada vez más difíciles de identificar debido a que la precipitación de carburos deja de ocurrir exclusivamente a lo largo de ellos. Al igual que en la muestra transformada a 700 °C, los carburos precipitan en forma dispersa y formando aglomerados en el interior y en los bordes de grano ferríticos.

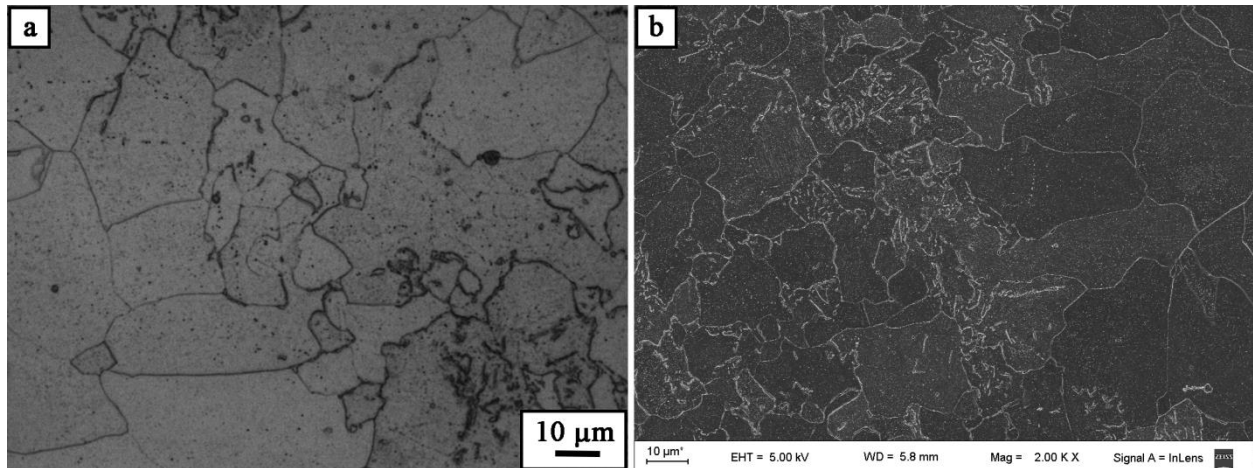


Figura 4.62 Micrografías óptica (a) y SEM (b) de la muestra A750.

Los carburos de mayor tamaño, que se detectan simplemente a través de microscopía óptica (Fig.4.62 a), precipitan con morfologías alargadas formando aglomerados. En la Fig. 4.63 se pueden observar más en detalle los carburos mencionados.

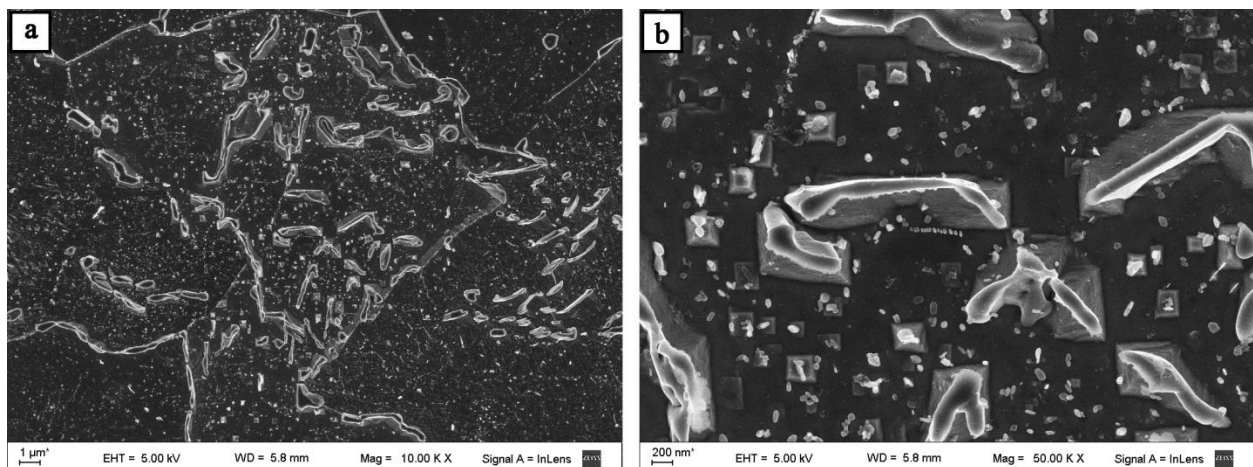


Figura 4.63 Micrografías SEM. Detalle de los carburos formando aglomerados en la muestra A750.

Adicionalmente, en el interior de los granos ferríticos se pueden observar, uniformemente dispersos, precipitados esféricos y en forma de bloques de un tamaño significativamente menor. Estos se distinguen únicamente a partir de observaciones en el SEM y TEM a grandes aumentos, Fig. 4.63 b. Si bien, son precipitados pequeños es importante remarcar que a medida que aumenta la temperatura de transformación, en el interior de los granos ferríticos se observan precipitados de mayor tamaño. En la Fig. 4.64 se muestran micrografías SEM de granos ferríticos para las tres temperaturas de transformación estudiadas. Se puede observar que a mayor temperatura de transformación, mayor es el tamaño de las partículas “pequeñas” que precipitan en forma dispersa dentro de los granos ferríticos.

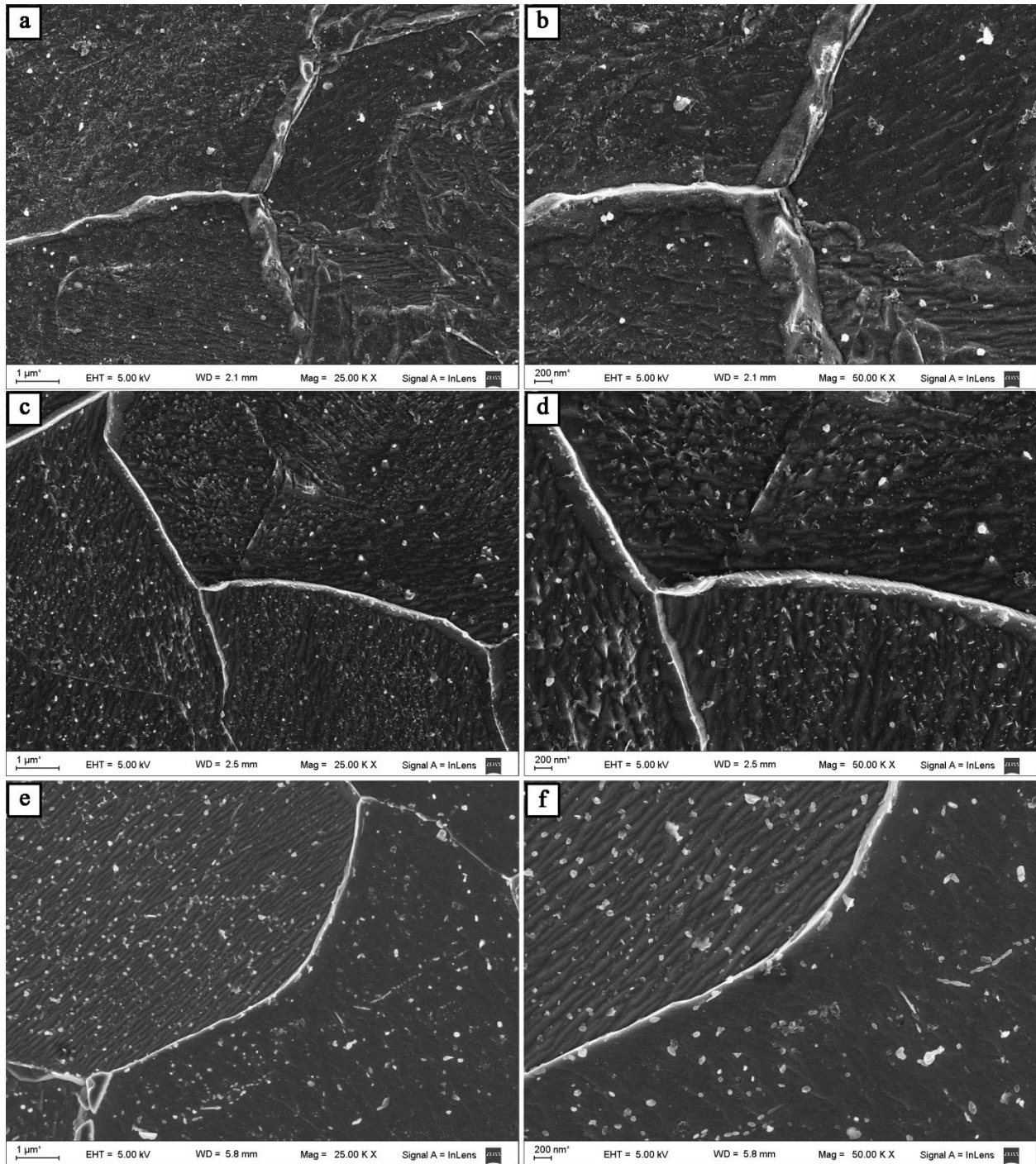


Figura 4.64 Micrografías SEM. Detalle de los precipitados dentro de los granos ferríticos de las muestras A625 (a) y (b), A700 (c) y (d) y A750 (e) y (f).

Al aumentar la temperatura de transformación, la cantidad de carburos que precipitan de forma aglomerada a lo largo del antiguo borde de grano austenítico es menor. Pero a la vez, el tamaño y la cantidad de los carburos más pequeños es mucho mayor con el aumento de dicha temperatura. Esto puede deberse a que el carbono no se agota durante los primeros estadios de la transformación con la precipitación de carburos $M_{23}C_6$ y M_2X a lo largo del antiguo borde de grano austenítico. Por ende, queda carbono en solución sólida para combinarse y precipitar dentro del grano ferrítico formando precipitados pequeños de mayor tamaño.

Caracterización de los precipitados en la muestra A750.

Al igual que en todas las muestras analizadas anteriormente se identificaron los mismos grupos de precipitados.

Fase $M_{23}C_6$

En la Fig. 4.65 muestra el diagrama ternario de composición de las partículas identificadas como carburos $M_{23}C_6$ en la muestra A750. La distribución -en cuanto a composición- de los carburos $M_{23}C_6$ identificados en la muestra A750 fue muy similar a las distribuciones de las muestras A625 y A700. La cantidad de Fe en los carburos no varió significativamente y se encontraron carburos muy ricos en Cr y otros muy ricos en W. El Mo fue proporcional a la cantidad de W y el V fue despreciable al igual que en las muestras anteriores.

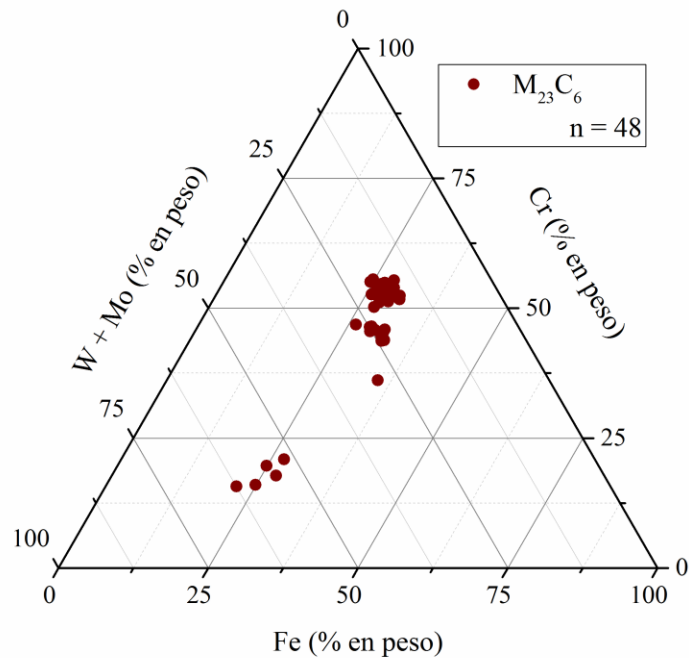


Figura 4.65 Diagrama ternario de composición de las partículas identificadas como $M_{23}C_6$ la muestra A750.

Al igual que en las muestras transformadas a menor temperatura, el carburo $M_{23}C_6$ es el precipitado mayoritario en la estructura. A 750 °C, estos carburos generalmente precipitan en forma agrupada, como se observa en la Fig. 4.66. Al igual que en la muestra transformada a 700 °C, estos aglomerados de carburos no decoran continuamente los antiguos bordes de grano austeníticos, sino que precipitan en forma más aleatoria, principalmente sobre los antiguos bordes de grano pero también dentro de los granos ferríticos.

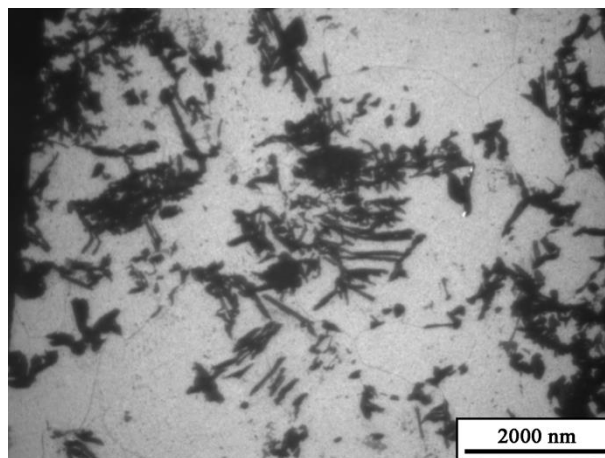


Figura 4.66 Micrografía TEM de agrupamiento de partículas en la muestra A750.

Si bien se encontraron $M_{23}C_6$ de menor tamaño, en general estos carburos precipitaron en forma de bloques y listones, con largos entre 500 y 3000 nm, que crecen íntimamente relacionados entre ellos. La Fig. 4.67 muestra una micrografía de una réplica de la muestra transformada a 750 °C en la que se encuentran distintos carburos $M_{23}C_6$ que crecieron de forma aglomerada. El diagrama de difracción de la partícula señalada (*flecha roja*), Fig. 4.67 c, coincide con el patrón del carburo $Cr_{23}C_6$ con eje de zona $z = [-1\ 1\ 2]$. La composición química medida a partir del análisis EDS de las partículas es 51,6Cr-26,4Fe-1,7V-17,8W-2,6Mo.

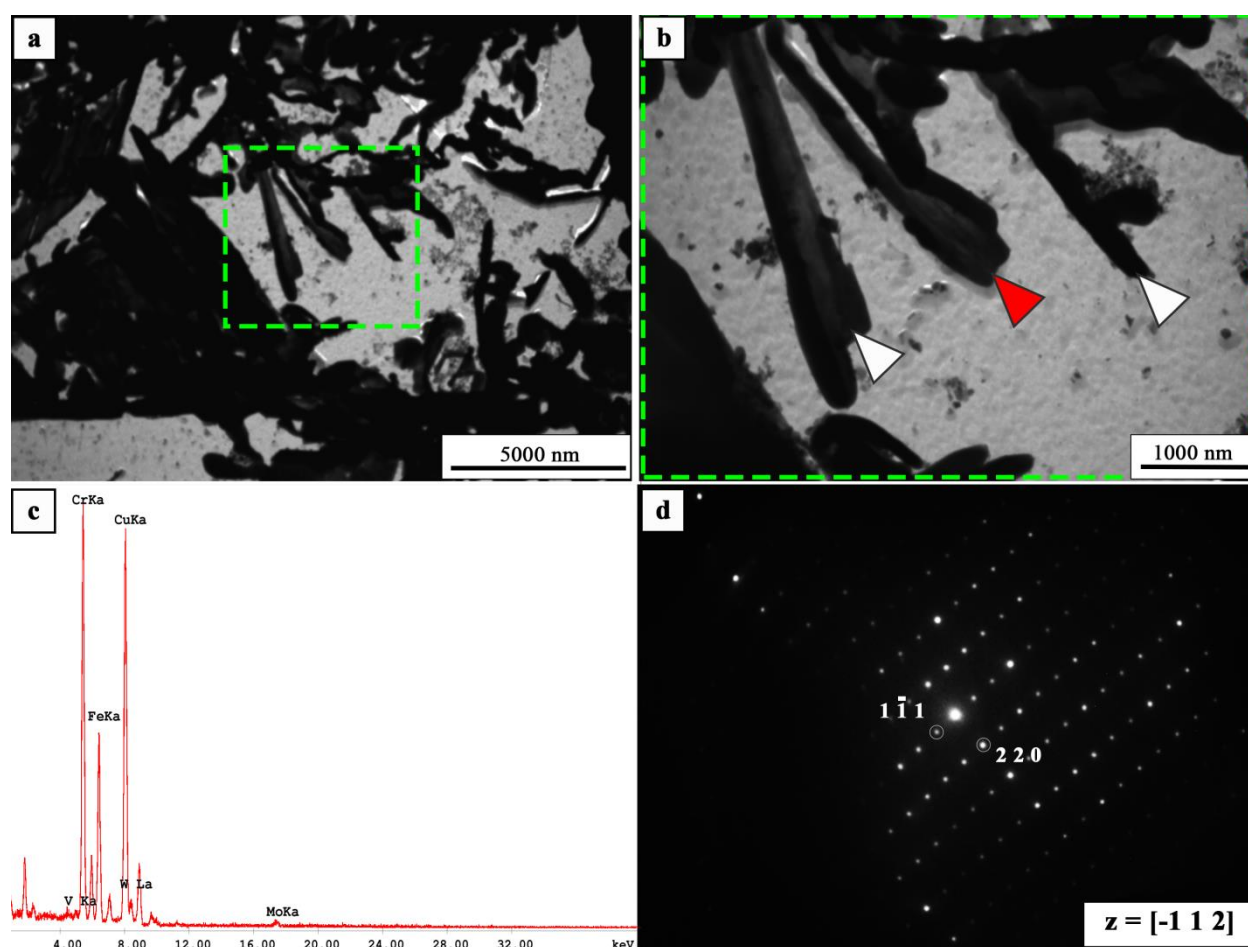


Figura 4.67 (a) y (b) Micrografía TEM de carburos $M_{23}C_6$ de la muestra A750. (c) espectro EDS y (d) patrón de difracción de la partícula señalada.

El resultado comparativo del microanálisis EDS de los carburos identificados como $M_{23}C_6$ en las tres muestras analizadas se encuentra en la Fig. 4.68. A partir del estudio de los precipitados de dichas muestras se pueden realizar las siguientes observaciones generales:

Para las tres muestras, los precipitados $M_{23}C_6$ poseen una composición química que varía desde muy ricos en Cr hasta muy ricos en W+Mo. Sin embargo, en promedio, el contenido de Fe varía en función de la temperatura. Los $M_{23}C_6$ tienen una leve tendencia a enriquecerse en Fe cuanto mayor es la temperatura de transformación.

El V es despreciable en todos los carburos $M_{23}C_6$ analizados. La cantidad de Mo es baja (menor al 10 % en peso) y varía en función de la cantidad de W del carburo. En general, los carburos más ricos en W son también más ricos en Mo y esto es consistente con la hipótesis de que ambos elementos tienen afinidades similares para formar carburos.

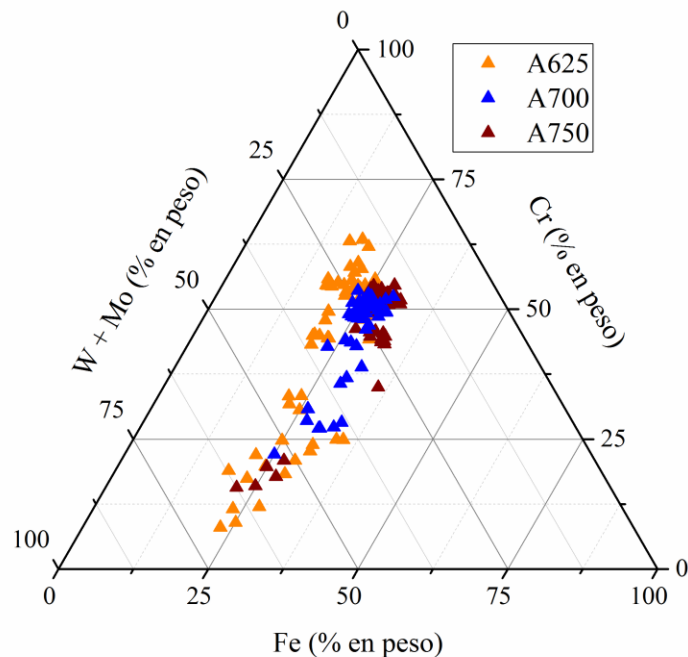


Figura 4.68 Diagrama ternario de composición de los $M_{23}C_6$ para distintas temperaturas de transformación.

Fase M_2X

Los puntos azules del diagrama ternario de la Fig. 4.69 representan los precipitados M_2X identificados en la muestra A750. Al igual que en las muestras A625 y A700 se identificaron precipitados M_2X muy ricos en Cr con una baja cantidad de V y aun menor de Fe. En este caso, no se observaron precipitados con altos contenidos de W.

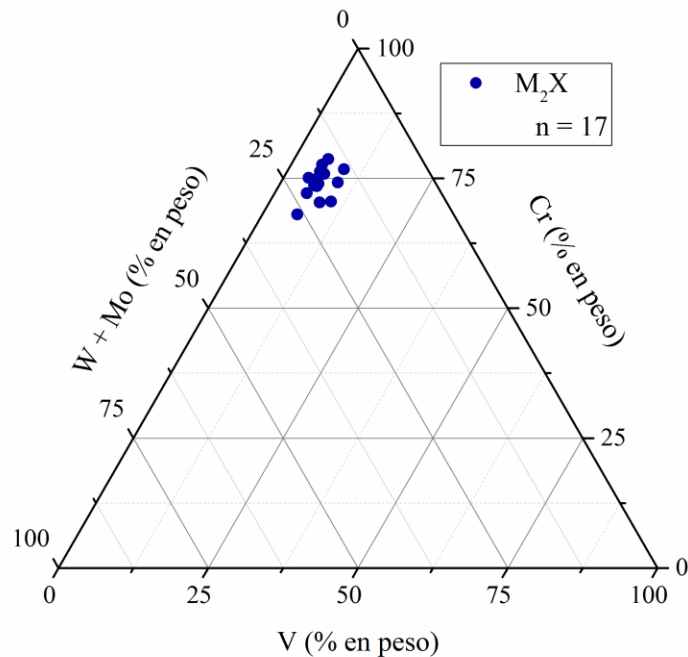


Figura 4.69 Diagrama ternario de composición de los M_2X identificados en la muestra A750.

En la Fig. 4.70 se pueden observar las composiciones de los precipitados caracterizados como M_2X en función de la temperatura de transformación. En la muestra A750, a diferencia de las muestras transformadas a menores temperaturas, se han caracterizado únicamente precipitados con contenidos muy altos de Cr. Por otra parte, el contenido de V de los M_2X es levemente mayor en la muestra A625.

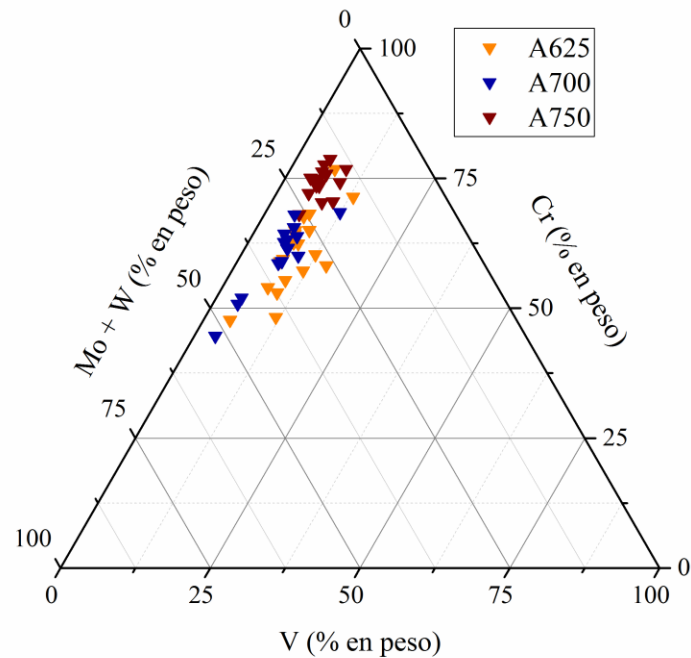


Figura 4.70 Diagrama ternario de composición de los precipitados M_2X en función de la temperatura de transformación.

En cuanto a las morfologías observadas, a diferencia de las muestras transformadas a 625 y 700 °C, en la muestra A750 no se observaron morfologías de fibras largas. Las distintas morfologías de los M_2X identificados en esta muestra se encuentran ilustradas en la Fig. 4.71 y Fig. 4.72. A partir de las observaciones para las distintas temperaturas, se puede inferir que los M_2X fibrosos son predominantes a bajas temperaturas de transformación. A 625 °C se observaron en forma mayoritaria, mientras que a 700°C el número de M_2X con morfologías fibrosas fue mucho menor. Finalmente, a 750 °C no se identificaron en este trabajo precipitados con esta morfología.

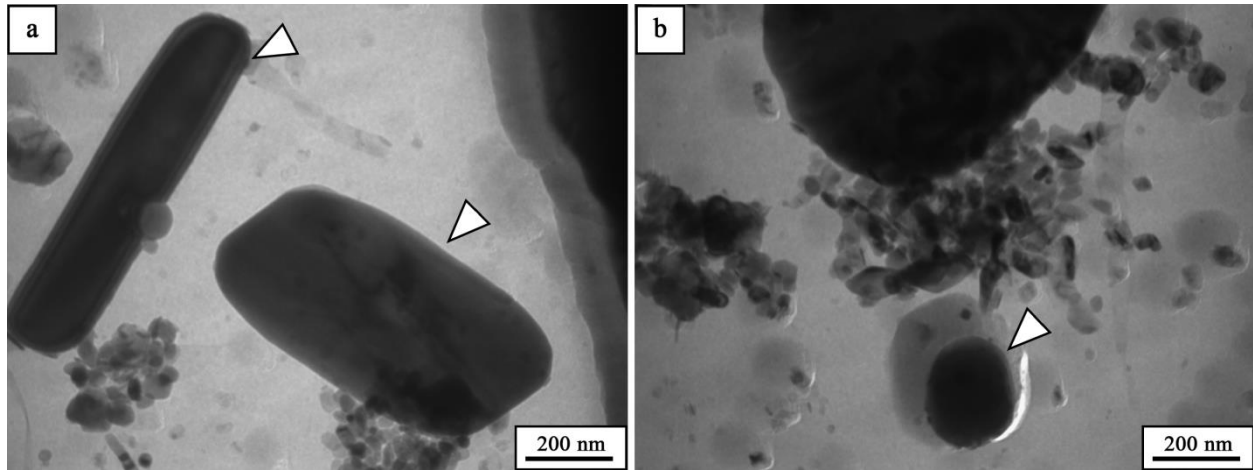


Figura 4.71 Micrografía TEM de las distintas morfologías de los M_2X identificados en la muestra A750.

En la Fig. 4.72 se muestra un precipitado muy rico en Cr identificado como M_2X . Su diagrama de difracción, Fig. 4.72 d, coincide con el patrón de difracción del carburo Cr_2C , con eje de zona $z = [-2\ 4\ -2\ 3]$. En la Fig. 4.72 c se muestra el resultado de análisis EDS; la composición química medida fue 66,3Cr-5,9Fe-9,6V-13,9W-4,2Mo.

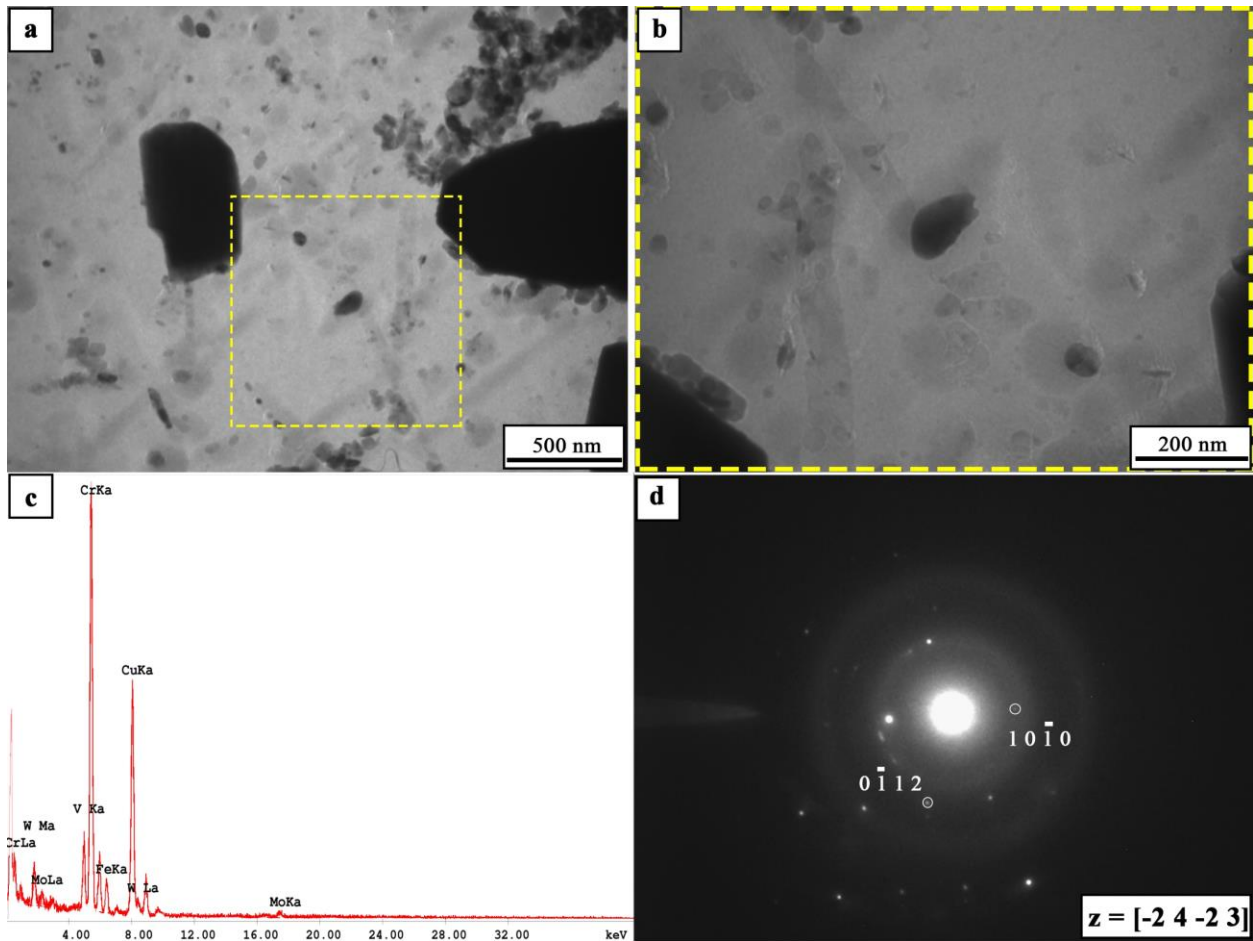


Figura 4.72 (a) y (b) Micrografía TEM de un precipitado M_2X en la muestra A750. (c) Espectro EDS y (d) diagrama de difracción de la partícula señalada.

Fases MX

En la Fig. 4.73 se puede observar el diagrama ternario de composición para las partículas ricas en Nb, V y Cr. Al igual que en la muestra anterior no se han identificado carbonitruros de Nb en forma aislada; todos los precipitados con un alto contenido de Nb (característico de los MX tipo I) presentaron indicios de estar relacionado con otro precipitado MX tipo II (*círculos verdes con cruces*). Adicionalmente se identificaron MX tipo II ricos en V (*círculos solidos naranjas*) y tipo III con la forma características de “*alas y núcleo*”.

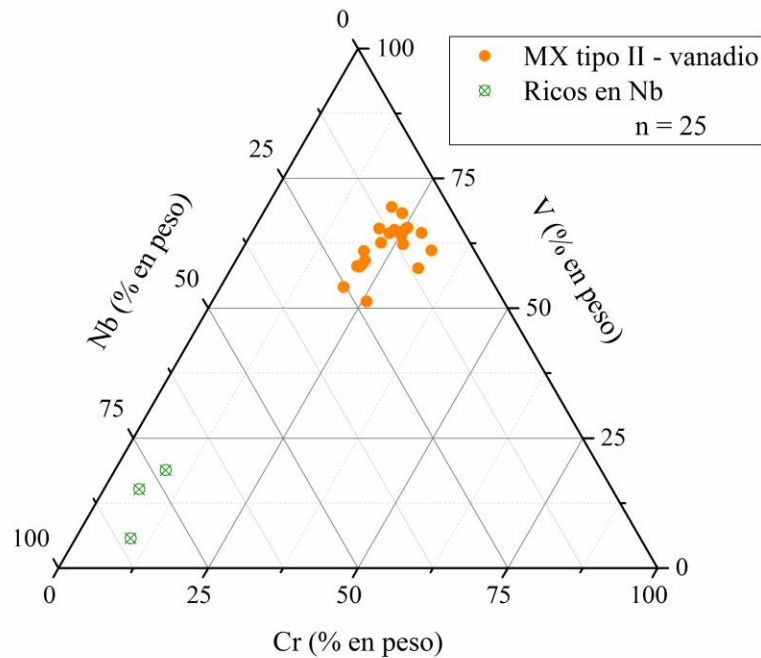


Figura 4.73 Diagrama ternario de composición de las partículas ricas en Cr, V y Nb de la muestra A750.

Una de las principales diferencias de esta muestra con las demás es el tamaño de los precipitados ricos en V. A 750°C, los MX tipo II nuclearon y crecieron de forma tal que el tamaño final de los precipitados permitió obtener la composición química para las condiciones experimentales del presente trabajo. Esta es la razón por la cual se puede observar una gran cantidad de puntos en la zona rica en V del diagrama ternario de la Fig. 4.73. A partir de este resultado se puede inferir que el aumento del tamaño de los precipitados en los granos ferríticos que se observa en la Fig. 4.64 es debido, principalmente, al aumento del tamaño de los MX ricos en V a altas temperaturas. En la muestra A625 no se encontraron precipitados ricos en V con tamaños suficientes para realizar un análisis de composición química. Mientras que en la muestra A700 se identificó una escasa cantidad de precipitados muy ricos en V. Finalmente a 750 °C, la cantidad y el tamaño de los MX tipo II fue tal que la mayoría de las partículas “pequeñas” analizadas son ricas en V.

La composición química promedio de los MX ricos en V reportada por trabajos anteriores en el mismo acero [6], [46] y aceros similares de la misma familia [4] [5] normalizados y revenidos es aproximadamente 60V20Cr20Nb. En la Fig. 4.73 se pueden observar una gran cantidad de puntos cercanos a la composición reportada anteriormente de los MX tipo II.

En la Fig. 4.74 se muestran en detalle precipitados MX ricos en V cercanos a un borde de grano ferrítico. Es significativo el aumento de tamaño de los precipitados con respecto a la muestra transformada a 625°C, Fig. 4.64. El diagrama de la partícula señalada en rojo, Fig. 4.74 d, coincide con el patrón de difracción del carbonitruro de vanadio en el eje de zona $z = [0\ 0\ 1]$. En la Fig. 4.74 c, se encuentra el espectro EDS obtenido. La composición química de la partícula es 22,7Cr-62,9V-11Nb.

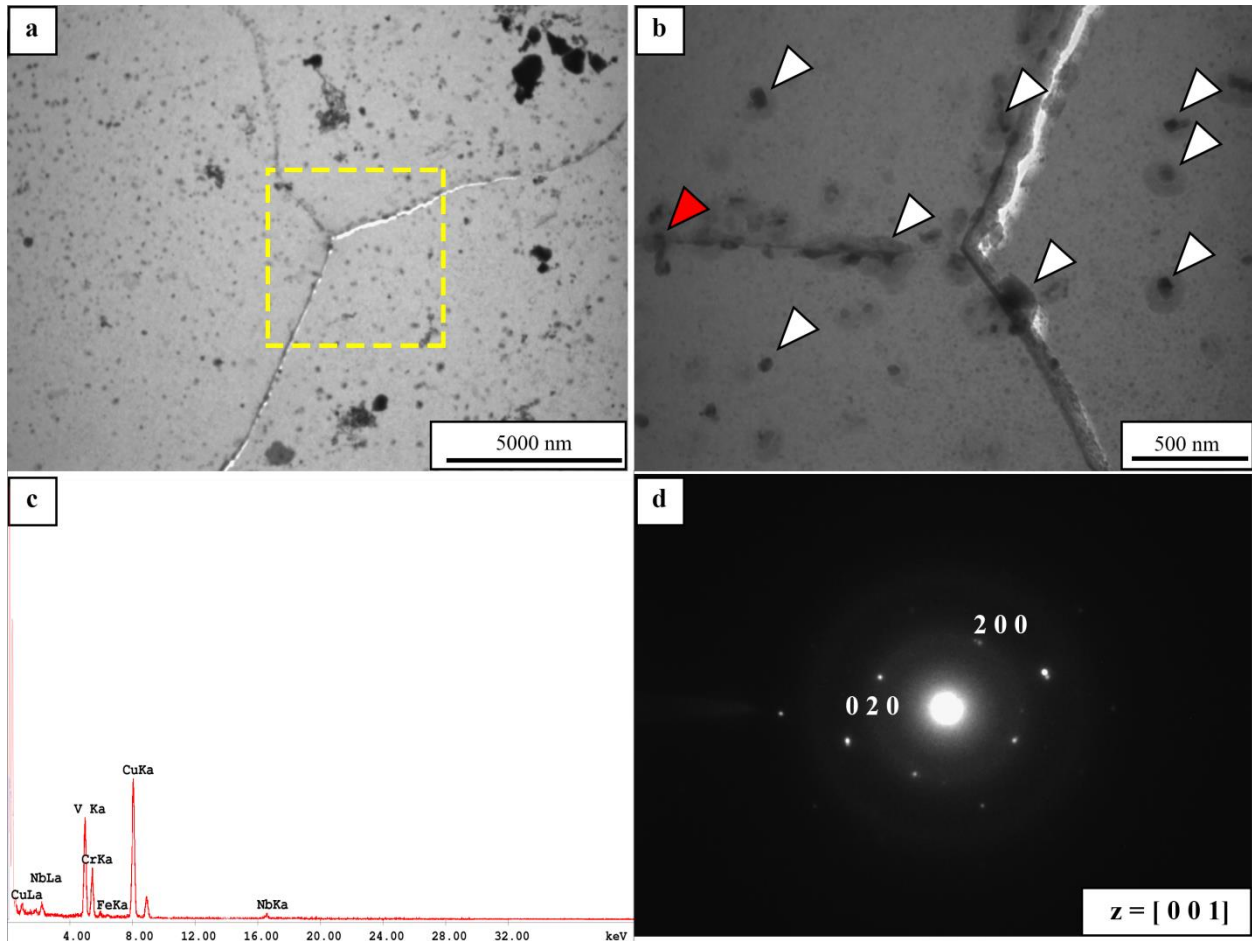


Figura 4.74 (a) y (b) Micrografías TEM de partículas ricas en vanadio en la muestra A750. (c) Espectro EDS y (d) diagrama de difracción de la partícula señalada en rojo.

A través de observaciones SEM y TEM (Fig. 4.75) se identificaron partículas con una composición química promedio 20Cr-56V-20Nb que precipitaron en forma alineada. A partir de la composición química se puede inferir que estas partículas son carbonitruros de vanadio.

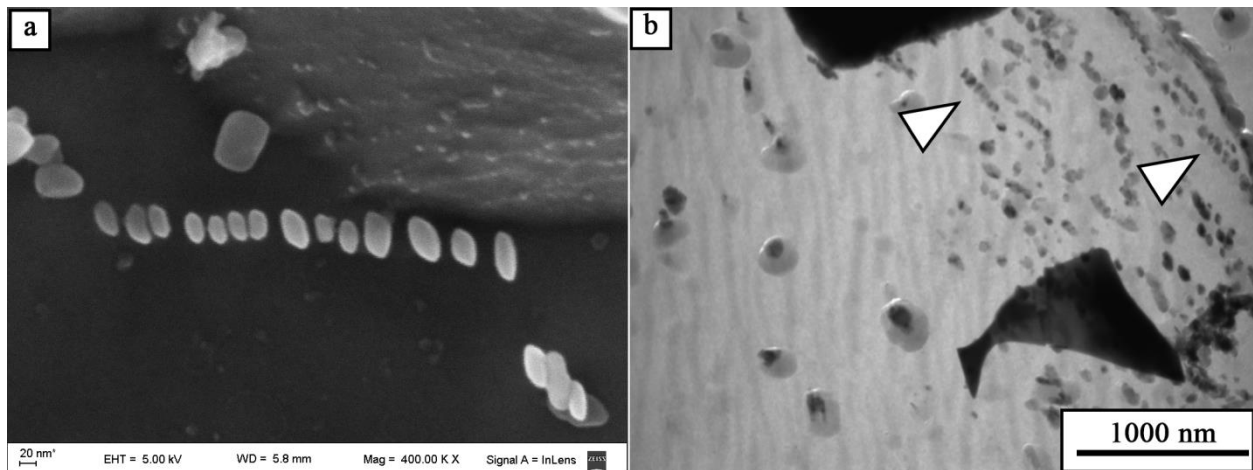


Figura 4.75 Micrografía (a) SEM y (b) TEM de los carbonitruros de vanadio alineados en la muestra A750.

Adicionalmente, como se muestra en la Fig. 4.76 se observaron aglomerados de precipitados pequeños que crecen en distintas zonas de la muestra.

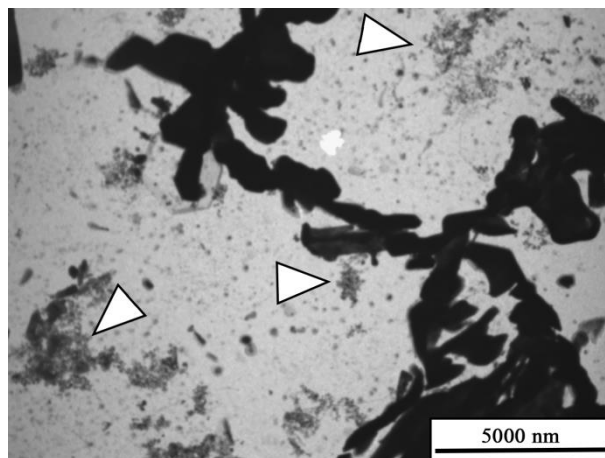


Figura 4.76 Micrografía TEM de distintos aglomerados de partículas pequeñas.

Para caracterizar las partículas que componen estos aglomerados se realizaron mediciones de composición química y diagramas de difracción tomando en el análisis varias partículas. Debido a las condiciones experimentales utilizadas en este trabajo, fue imposible caracterizar por separado alguno de los precipitados que conforman los aglomerados. En la Fig. 4.77 se muestra el campo claro de un conglomerado de partículas que precipitaron junto a un carburo $M_{23}C_6$. El análisis de la composición química de la zona señalada y el diagrama de difracción correspondiente se encuentran en las Figs. 4.77 c y d respectivamente. El diagrama de anillos obtenido coincide con los anillos característicos del precipitado MX tipo II y la composición química determinada (del grupo), 21Cr-57,6V-18,7Nb, coincide

con la composición promedio de los MX ricos en V obtenida en este trabajo y anteriores. En la Fig. 4.77 b se pueden observar algunos de los precipitados que forman el aglomerado y comparten puntos de difracción del anillo del diagrama. Este tipo de agrupamiento fue observado en forma sistemática a lo largo de la réplica de la muestra A750. En las muestras transformadas a 625 y 700 °C se observaron aglomerados similares que, aunque no fueron caracterizados de esta manera, se sugiere fuertemente están también compuestos por precipitados MX ricos en V.

Es importante remarcar que si bien una de las diferencias fundamentales con las demás muestras es que se observaron MX tipo II con tamaños mucho mayores en la muestra A750, también se identificaron precipitados muy pequeños que comparten puntos de difracción con los aglomerados de MX tipo II de mayor tamaño. Si se observan las zonas señaladas en blanco en la Fig. 4.77, se puede inferir que hay partículas (que comparten algún punto del anillo de difracción) que por su tamaño y distribución no son resueltas a través de la imagen de campo claro, pero sí son identificadas utilizando campo oscuro.

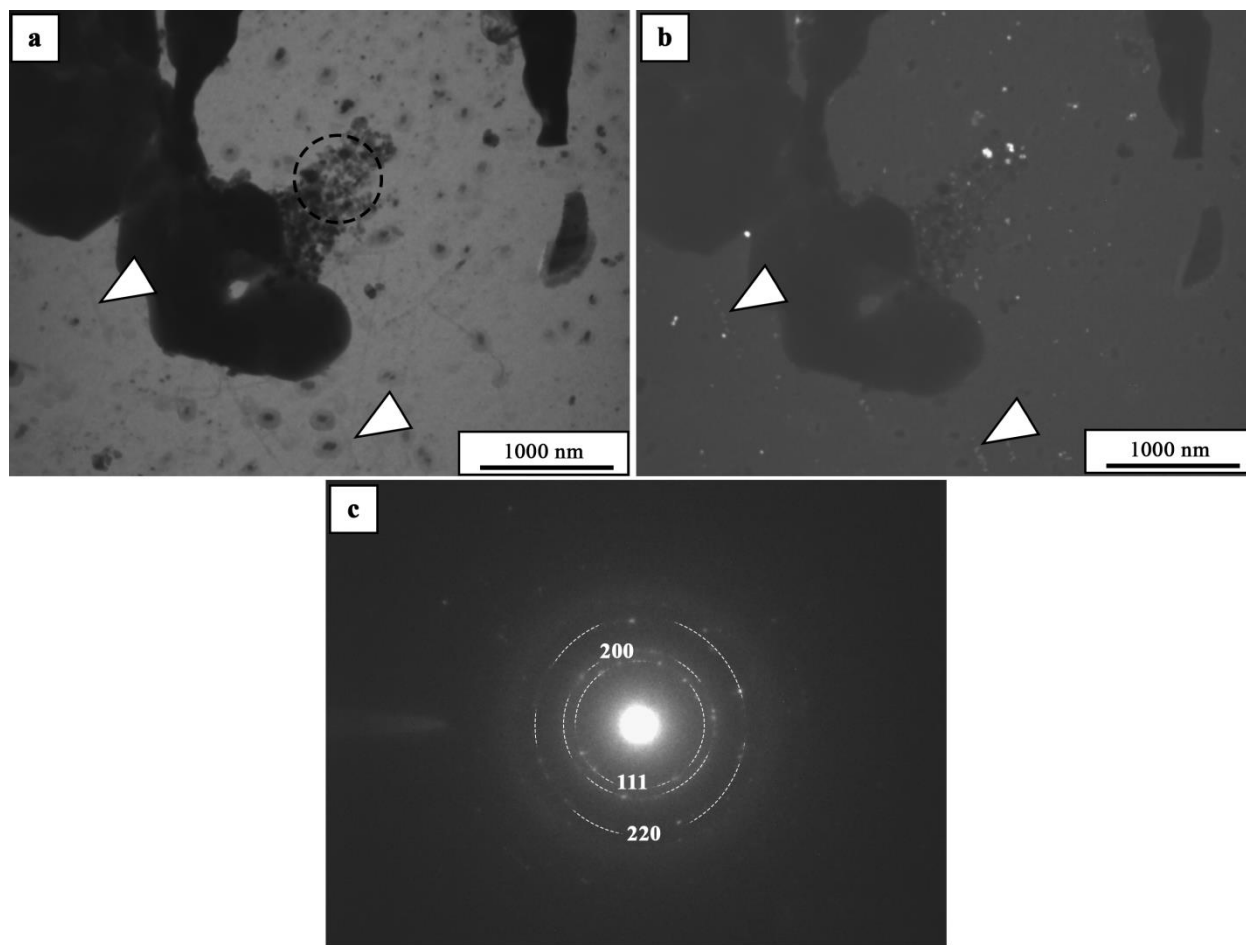


Figura 4.77 Micrografías TEM (a) campo claro y (b) campo oscuro de una zona con precipitados pequeños MX ricos en V. (c) Diagrama de difracción de la zona señalada

Al igual que en las muestras anteriores, se identificaron MX tipo III con la forma característica de “alas y núcleo”. En la Fig. 4.78 a y b se muestra con detalle un “wing” cuya orientación permite distinguir con claridad el núcleo, señalado en rojo, rico en Nb y las alas, señaladas en blanco, ricas en V. Debido al tamaño y la orientación, se pudo realizar un análisis EDS de los precipitados que componen esta partícula. En la Fig. 4.78 c y d se muestran los espectros EDS del núcleo y una de las alas respectivamente. La composición química medida (siempre considerando exclusivamente las líneas de los elementos metálicos) fue de 5,7Cr-9,2V-85,1Nb para el núcleo y 25,8Cr-51,3V-22,9Nb para una de las alas. Si bien ambos valores son consistentes con los esperados para precipitados MX tipo I y II, es necesario remarcar que debido a las condiciones experimentales utilizadas dichos valores son aproximados ya que parte de la partícula rica en Nb puede haber influenciado en la medición de la partícula rica en V y viceversa.

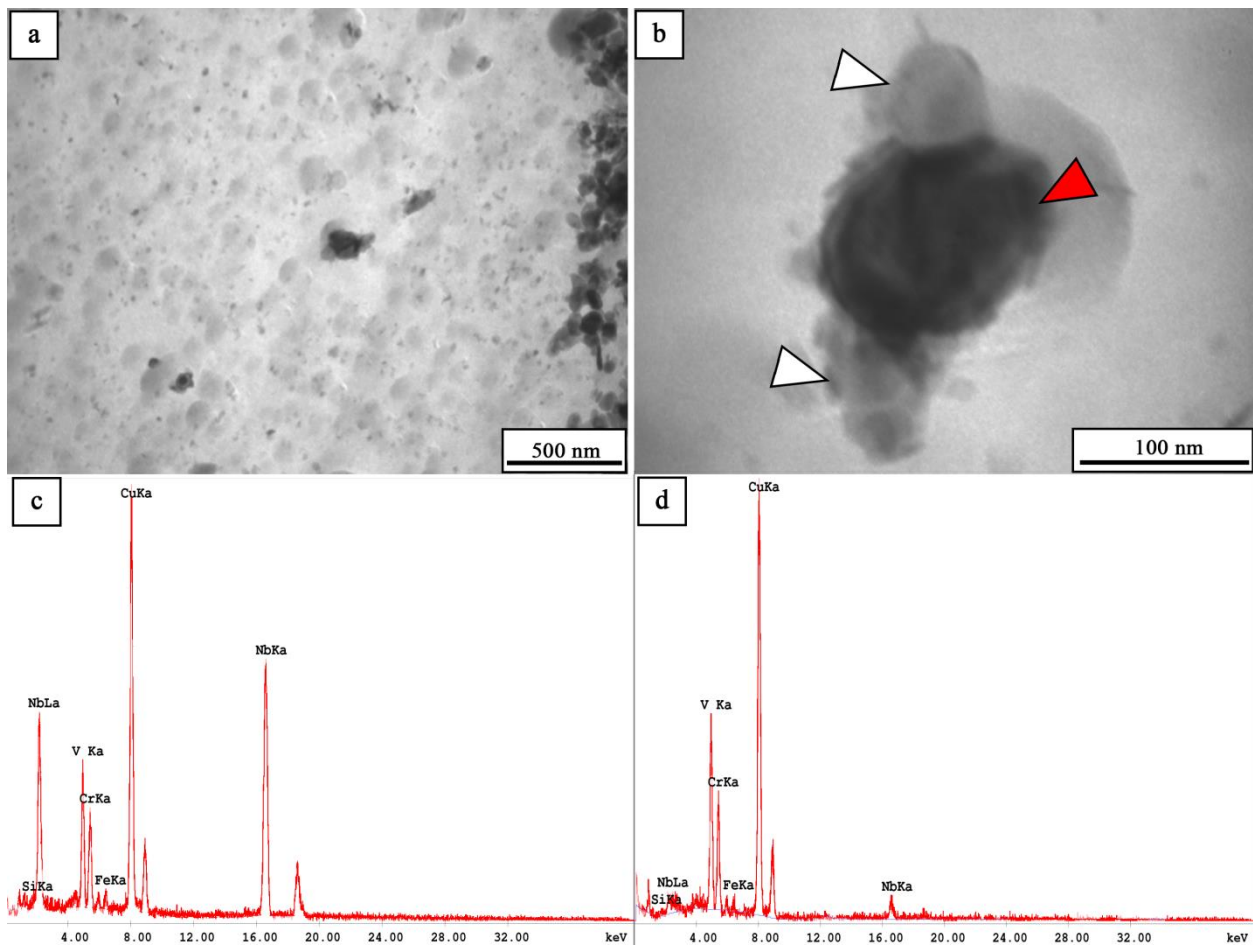


Figura 4.78 (a) y (b) Micrografías TEM de un “wing” en la muestra A750. Espectros EDS (c) del núcleo y (d) una de las alas.

Capítulo 5. Conclusiones.

A partir de los ciclos térmicos y la caracterización microestructural realizada sobre el acero ASTM A335 grado P92 se formularon las siguientes conclusiones:

- A partir de la caracterización del material en condición de suministro, se determinó que la estructura austenítica previa al revenido tenía una distribución de tamaño de grano heterogénea. La estructura resultante luego del revenido del material fue martensítica con una gran cantidad de carburos tipo $M_{23}C_6$ y precipitados MX tipo I, II y III; se identificaron igualmente -en forma aislada- precipitados tipo M_2X .
- La estructura austenítica resultante del ciclo de austenizado utilizado en el trabajo para construir el diagrama TTT de la aleación fue, al igual que en la condición de suministro, heterogénea. Si bien el tamaño de grano fue, en promedio, mayor que el determinado para la condición de suministro, las dos distribuciones resultaron cualitativamente similares.
- Se construyó el diagrama TTT de un acero grado P92 para un rango de temperaturas entre 625 y 750 °C. A partir de este diagrama se determinó que la cinética de transformación isotérmica es máxima alrededor de los 725°C.
- Se observó que la heterogeneidad del tamaño de grano de la fase madre afecta significativamente la cinética de transformación. A través del uso de la ecuación de JMAK para estudiar la descomposición de la austenita se observó un cambio de pendiente en las curvas linealizadas que se asoció a la presencia de grupos de granos con diferentes tamaños en la fase madre. Además, las muestras con una fase madre homogénea de tamaño de grano pequeño presentaron una cinética de transformación más rápida y un único exponente de Avrami. Por último, a partir de ciclos térmicos interrumpidos se infirió, metalográficamente, que los granos austeníticos más pequeños son los primeros en transformarse a ferrita.
- La microestructura resultante de la descomposición isotérmica de la austenita consistió en ferrita y una cantidad significativa de precipitados. Sin embargo, la naturaleza de la precipitación varió notoriamente con la temperatura de transformación. Se identificaron dos rangos de temperaturas con características diferenciadas para la transformación:
 - Por debajo de los 675°C se observó un decorado oscuro a lo largo de los antiguos bordes de grano austeníticos, producto de la precipitación masiva de carburos. Los carburos que nuclearon y crecieron a lo largo del borde de grano y en la zona adyacente fueron principalmente $M_{23}C_6$; también se observaron carburos $M_{23}C_6$ más pequeños y

precipitados fibrosos tipo M_2X separados o en forma superpuesta sin ningún orden sistemático a lo largo de los antiguos límites de grano.

- Por encima de los 675 °C, los antiguos bordes de grano resultaron más difíciles de identificar, ya que los carburos precipitaron en forma agrupada sobre los mismos pero sin formar un arreglo continuo (a lo largo de los antiguos límites de grano).
- La caracterización de las muestras transformadas isotérmicamente a 625, 700 y 750 °C a través de microscopía SEM y TEM permitió identificar partículas de segunda fase que precipitaron durante la descomposición $\gamma \rightarrow \alpha + sf$. Si bien en las tres temperaturas se identificaron fases de tipo $M_{23}C_6$, M_2X y MX, las características generales (*tamaño, composición química, sitio de nucleación y morfología*) de estos precipitados variaron con la temperatura de transformación.
 - Los $M_{23}C_6$ se identificaron en forma mayoritaria para las tres temperaturas. Para cada temperatura se observaron carburos muy ricos en Cr y otros más ricos en W. El contenido de Fe, constante para cada temperatura, presentó una tendencia a aumentar en promedio a mayores temperaturas de transformación. Estos carburos se identificaron a largo de, y en zonas adyacentes a, los antiguos bordes de grano austeníticos.
 - Si bien para las tres temperaturas estudiadas se identificaron precipitados M_2X con un alto contenido de Cr, en las muestras de 625 y 700 °C también se identificaron precipitados de este tipo enriquecidos en W. La morfología de estos precipitados varió con la temperatura. A bajas temperaturas de transformación, predominaron morfologías fibrosas “largas” y “cortas”, mientras que a temperaturas más altas no se identificaron M_2X en forma de fibras.
 - No se observaron precipitados MX tipo I en forma aislada en ninguna de las muestras analizadas. Todas las partículas ricas en Nb que se identificaron en este trabajo mostraron indicios de estar asociadas, en cada caso, con un precipitado MX tipo II.
 - Los MX tipo II fueron identificados en todas las muestras analizadas. Sin embargo, el tamaño de estos carbonitruros ricos en V varió con la temperatura. A 625 °C no se identificó ningún MX tipo II con un tamaño suficiente para hacer un análisis EDS. Se infirió la presencia de V(C,N) a través del análisis de diagramas de difracción de zonas con precipitados MX tipo II muy pequeños. Por otra parte, a 750 °C el tamaño de los MX tipo II varió en forma tal que se pudieron realizar análisis EDS y de difracción a partículas aisladas, aunque también se identificaron precipitados más pequeños con la metodología utilizada en la muestra A625.

Trabajos a Futuro.

A raíz de los resultados y las discusiones desarrolladas en el presente trabajo, se considera a las siguientes líneas de trabajo como temas posibles a desarrollar en un futuro.

- Estudiar en profundidad la influencia de los distintos parámetros de austenizado del material sobre la distribución del tamaño de grano austenítico.
- Desarrollar ciclos térmicos apropiados para estudiar por separado la cinética de descomposición de los distintos tamaños de grupos de granos austeníticos con el objetivo de realizar una comparación rigurosa con los resultados obtenidos en este trabajo.
- Explorar la posibilidad de utilizar otros modelos para estudiar la evolución de la fracción transformada en función del tiempo durante las transformaciones isotérmicas.
- Profundizar la caracterización microestructural a través de la microscopía electrónica de las muestras ensayadas en este trabajo. Particularmente el contenido de nitrógeno y carbono de las segundas fases precipitadas todavía no fue determinado en el marco de este proyecto de investigación.

Referencias.

- [1] G. Mendoza and J. Klapp, "Contribución a los reactores rápidos de IV generación al desarrollo sustentable.," *Inst. Nac. Investig. Nucl. México*, pp. 520–537, 2007.
- [2] K. L. Murty and I. Charit, "Structural materials for Gen-IV nuclear reactors: Challenges and opportunities," *J. Nucl. Mater.*, vol. 383, no. 1–2, pp. 189–195, 2008.
- [3] R. L. Klueh and A. T. Nelson, "Ferritic/martensitic steels for next-generation reactors," *J. Nucl. Mater.*, vol. 371, no. 1–3, pp. 37–52, 2007.
- [4] M. . N. E. Z. Gutierrez, "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, 2010.
- [5] C. Hurtado-noreña, C. A. Danón, M. I. Luppo, and P. Bruzzoni, "Evolution of Minor Phases in a P91 Steel Normalized and Tempered at Different Temperatures," *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 46A, no. 8, pp. 3972–3988, 2015.
- [6] A. L. Marzocca, M. I. Luppo, and M. Zalazar, "Identification of Precipitates in Weldments Performed in an ASTM A335 Gr P91 Steel by the FCAW Process," *Procedia Mater. Sci.*, vol. 8, pp. 894–903, 2015.
- [7] M. N. B. Xaubet, "Comportamiento en transformación y caracterización microestructural de aceros de alta temperatura para reactores nucleares avanzados," Tesis de Licenciatura en Ciencias Físicas, Facultad de Ciencias Exactas Y Naturales, Universidad de Buenos Aires, 2014.
- [8] G. Krauss, "Steels: heat treatment and processing principles," *ASM Int. 1990*, p. 497, 1990.
- [9] H. K. D. H. Bhadeshia and S. R. Honeycombe, "3 – The Iron-Carbon Equilibrium Diagram and Plain Carbon Steels," in *Steels, Microstructure and Properties*, Butterworth - Heinemann, 2006, pp. 39–70.
- [10] J. D. Verhoeven, *Steel Metallurgy for the Non-Metallurgist*. ASM, 2007.
- [11] C. . Dube, "PhD Thesis," Carnegie Institute of Technology, 1948.
- [12] V. F. Zackay and H. I. Aaronson, *Decomposition of austenite by diffusional processes; proceedings of a symposium held in Philadelphia, Pennsylvania, October 19, 1960, under the sponsorship of the Ferrous Metallurgy Committee of the Institute of Metals Division, the Metallurgical Society*,. New York: Interscience Publishers, 1962.
- [13] H. K. D. H. Bhadeshia, P. Street, and C. Cb, "Diffusional Formation Of Ferrite In Iron And Its Alloys," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 29, pp. 321–386, 1985.
- [14] J. W. Christian, "Chapter 1 – General Introduction," in *The Theory of Transformations in Metals and Alloys*, Pergamon, 2002, pp. 1–22.
- [15] F. Abe, H. Araki, and T. Noda, "The Effect of Tungsten on Dislocation Recovery and Precipitation Behavior of Low-Activation Martensitic 9Cr Steels," vol. 22, no. October, pp. 2225–2235, 1991.
- [16] M. Avrami, "Kinetics of Phase Change I. General Theory," *J. Chem. Phys.*, vol. 7, pp. 1103–1112, 1939.
- [17] M. Avrami, "Kinetics of Phase Change III. Granulation, Phase Change, and Microstructure," *J. Chem. Phys.*, vol. 9, pp. 177–184, 1941.
- [18] M. Avrami, "Kinetics of Phase Change II. Transformation-Time Relation for Random Distribution of Nuclei*," *J. Chem. Phys.*, vol. 8, pp. 212–242, 1940.
- [19] D. a. Porter and K. E. Easterling, *Phase Transformations in Metals and Alloys*. CRC Press, 1992.
- [20] J. W. Cahn, "The kinetics of grain boundary nucleated reactions," *Acta Metall.*, vol. 4, no. 5, pp. 449–459, 1956.
- [21] J. W. Christian, "Chapter 12 – Formal Theory of Transformation Kinetics," in *The Theory of*

- Transformations in Metals and Alloys*, Pergamon, 2002, pp. 529–552.
- [22] H. Matsuda and H. K. D. H. Bhadeshia, “Avrami theory for transformations from non-uniform austenite grain structures,” *Mater. Sci. Technol.*, vol. 19, no. 10, pp. 1330–1334, 2003.
- [23] W. J. Johnson and R. F. Mehl, “Reaction kinetics in processes of nucleation and growth,” *Trans. Am. Inst. Min. Metall. Eng.*, vol. 135, pp. 410–458, 1939.
- [24] C. A. Danón, J. C. Brachet, and T. Guilbert, “Kinetics of the austenite-ferrite isothermal phase transformation in 9%Cr low activation martensitic steels,” in *New Developments on Metallurgy and Applications of High Strength Steels*, 2008.
- [25] W. Wang, W. Yang, Y. Shan, K. Yang, and W. Sha, *9-12Cr Heat-Resistant Steels*. Springer International Publishing, 2015.
- [26] R. L. Klueh and D. R. Harries, *High-Chromium Ferritic and Martensitic Steels for Nuclear Applications*. ASM, 2001.
- [27] J. H. Woodhead and A. G. Quarrell, “The role of carbides in low-alloy creep-resisting steels,” *Mater. Corros. und Korrosion*, vol. 17, no. 7, pp. 639–639, Jul. 1966.
- [28] K. Bungardt, E. Kunze, and E. Horn, “Investigation of the Structure of the Iron-Chromium-Carbon System,” *Arch. Eisenh.*, vol. 29, no. 3, pp. 193–203, 1958.
- [29] H. K. D. H. Bhadeshia and S. R. Honeycombe, “4 – The Effects of Alloying Elements on Iron-Carbon Alloys,” in *Steels, Microstructure and Properties*, 2006, pp. 71–93.
- [30] T. Abe and H. I. Aaronson, “Growth Kinetics and Morphology of Grain Boundary Ferrite Allotriomorphs in an Fe-C-V Alloy,” *Metall. Trans. A*, vol. 16, pp. 521–527, 1985.
- [31] P. R. Howell, “The Crystallography of the Austenite-Ferrite / Carbide Transformation in Fe-Cr-C Alloys,” *Metall. Trans. A*, vol. 10A, pp. 1213–1222, 1979.
- [32] J. V. Bee, P. R. Howell, and R. W. K. Honeycombe, “Isothermal transformations in iron-chromium-carbon alloys,” *Metall. Trans. A*, vol. 10, no. 9, pp. 1207–1212, 1979.
- [33] F. G. Berry and R. W. K. Honeycombe, “The isothermal decomposition of austenite in Fe-Mo-C alloys,” *Metall. Trans.*, vol. 1, no. 12, pp. 3279–3286, 1970.
- [34] J. V. Bee and R. W. K. Honeycombe, “The Isothermal Decomposition of Austenite in a High Purity Iron-Chromium Binary Alloy,” *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 9A, pp. 587–593, 1978.
- [35] R. W. K. Honeycombe and R. F. Mehl, “Transformation from austenite in alloy steels,” *Metall. Trans. A*, vol. 7, no. 7, pp. 915–936, 1976.
- [36] G. L. Dunlop and R. W. K. Honeycombe, “Ferrite morphologies and carbide precipitation in a Cr-Mo-V creep resistant steel,” *Met. Sci.*, vol. 3, pp. 124–132, 1976.
- [37] a. T. Davenport and R. W. K. Honeycombe, “Precipitation of Carbides at Formula-Formula Boundaries in Alloy Steels,” *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 322, no. 1549, pp. 191–205, 1971.
- [38] X. Tao, L. Han, and J. Gu, “Discontinuous Precipitation during Isothermal Transformation in a 9 – 12 % Chromium Ferritic Steel,” *ISIJ Int.*, vol. 55, no. 12, pp. 2639–2647, 2015.
- [39] J. Brachet, “Alliages Martensitiques 9Cr-1Mo: Effets de l’addition de l’azote, du niobium et du vanadium sur la microstructure, les transformations de phases et les propriétés mécaniques,” PhD Thesis, Université de Paris-Sud (Orsay) 1991.
- [40] F. Abe, “Precipitate design for creep strengthening of 9% Cr tempered martensitic steel for ultra-supercritical power plants,” *Sci. Technol. Adv. Mater.*, vol. 9, no. 9, pp. 13002–15, 2008.
- [41] F. Abe and S. Nakazawa, “The Effect of Tungsten on Creep Behavior of Tempered Martensitic 9Cr Steels,”

- Metall. Trans. A*, vol. 23, no. November, pp. 2–11, 1992.
- [42] P. J. Ennis and A. Czyrska-Filemonowicz, “Recent advances in creep resistant steels for power plant applications,” *Sadhana*, vol. 28, no. 3, pp. 709–730, 2003.
- [43] P. J. Ennis, A. Zielinska-Lipiec, O. Wachter, and A. Czyrska-Filemonowicz, “Microstructural stability and creep rupture strength of the martensitic steel P92 for advanced power plant,” *Acta Mater.*, vol. 45, no. 12, pp. 4901–4907, 1997.
- [44] A. Zielińska-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. Process. Technol.*, vol. 64, no. 1–3, pp. 397–405, 1997.
- [45] D. Cole and H. K. D. H. Bhadeshia, “Design of Creep – Resistant Steel Welds.” University of Cambridge, Cambridge, pp. 1–18, 1999.
- [46] Y. Shen, H. Liu, Z. Shang, and Z. Xu, “Precipitate phases in normalized and tempered ferritic/martensitic steel P92,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 465, pp. 373–382, 2015.
- [47] X. Hu, N. Xiao, X. Luo, and D. Li, “Transformation behavior of precipitates in a W-alloyed 10 wt pct Cr steel for ultra-supercritical power plants,” *J. Mater. Sci. Technol.*, vol. 26, no. 9, pp. 817–822, 2010.
- [48] L. Zhao *et al.*, “Investigation on mechanism of type IV cracking in P92 steel at 650 °C,” *J. Mater. Res.*, vol. 26, no. 7, pp. 934–943, 2011.
- [49] L. Q. Xu *et al.*, “Precipitation behavior and martensite lath coarsening during tempering of T/P92 ferritic heat-resistant steel,” *Int. J. Miner. Metall. Mater.*, vol. 21, no. 5, pp. 438–447, 2014.
- [50] J. Hald and L. Korcakova, “Precipitate Stability in Creep Resistant Ferritic Steels-Experimental Investigations and Modelling,” *ISIJ Int.*, vol. 43, no. 3, pp. 420–427, 2003.
- [51] D. R. Jara, “9-12 % Cr heat resistant steels : alloy design , TEM characterisation of microstructure evolution and creep response at 650 ° C,” PhD. Thesis, Fakultät für Maschinenbau der Ruhr-Universität Bochum, 2011.
- [52] L. Xu *et al.*, “Precipitation Kinetics of M23C6 in T/P92 Heat-Resistant Steel by Applying Soft-Impingement Correction,” *J. Mater. Res.*, vol. 28, no. 11, pp. 1529–1537, 2013.
- [53] J. Jiang, L. Zhu, and Y. Wang, “Hardness variation in P92 heat-resistant steel based on microstructural evolution during creep,” *Steel Res. Int.*, vol. 84, no. 8, pp. 732–739, 2013.
- [54] N. G. Peng, B. Ahmad, R. M. Mohd, and M. Ahadlin, “Microstructure Characterization for P92 Steels Subjected to Short Term Overheating above Critical Transformation Temperatures,” *Appl. Mech. Mater.*, vol. 625, pp. 114–117, 2014.
- [55] M. Santella, E. Specht, J. Shingledecker, and F. Abe, “A Synchrotron Diffraction Study of Transformation Behaviour in 9 Cr Steels using Simulated Weld Heat-Affected Zone Conditions,” *7th Int. Charles Parsons Turbine Conf. Glas.*, 2007.
- [56] S. G. Hong, W. B. Lee, and C. G. Park, “The effects of tungsten addition on the microstructural stability of 9Cr - Mo Steels,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 288, pp. 202–207, 2001.
- [57] L. Xu *et al.*, “Precipitation behavior and martensite lath coarsening during tempering of T/P92 ferritic heat-resistant steel,” *Int. J. Miner. Metall. Mater.*, vol. 21, no. 5, pp. 438–447, 2014.
- [58] A. Zieliński, J. Dobrzański, H. Purzyńska, and G. Golański, “Changes In Properties and Microstructure of High-Chromium 9-12%Cr Steels Due to Long-Term Exposure at Elevated Temperature,” *Arch. Metall. Mater.*, vol. 61, no. 2, pp. 957–964, 2016.
- [59] A. Fedoseeva, N. Dudova, U. Glatzel, and R. Kaibyshev, “Effect of W on tempering behaviour of a 3 % Co modified P92 steel,” *J. Mater. Sci.*, vol. 51, no. 20, pp. 9424–9439, 2016.

- [60] N. Dudova and R. Kaibyshev, "On the Precipitation Sequence in a 10 % Cr Steel under Tempering," *ISIJ Int.*, vol. 51, no. 5, pp. 826–831, 2011.
- [61] H. K. D. H. Bhadeshia, "Advances in Physical Metallurgy and Processing of Steels. Design of Ferritic Creep-resistant Steels.," *ISIJ Int.*, vol. 41, no. 6, pp. 626–640, 2001.
- [62] T. Abram and S. Ion, "Generation-IV nuclear power: A review of the state of the science," *Energy Policy*, vol. 36, no. 12, pp. 4323–4330, 2008.
- [63] F. Abe, "Effect of boron on microstructure and creep strength of advanced ferritic power plant steels," *Procedia Eng.*, vol. 10, pp. 94–99, 2011.
- [64] M. Hättestrand and H.-O. Andrén, "Boron distribution in 9–12% chromium steels," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 270, no. 1, pp. 33–37, 1999.
- [65] T. Horiuchi, M. Igarashi, and F. Abe, "Improved Utilization of Added B in 9Cr Heat-Resistant Steels Containing W," *ISIJ Int.*, vol. 42, pp. S67–S71, 2002.
- [66] H. D. Kim and I. S. Kim, "Effect of Austenitizing Temperature on Microstructure and Mechanical Properties of 12%Cr Steel," *ISIJ Int.*, vol. 34, no. 2, pp. 198–204, 1994.
- [67] N. Fujita and H. K. D. H. Bhadeshia, "Modelling Simultaneous Alloy Carbide Sequence in Power Plant," *ISIJ Int.*, vol. 42, no. 7, pp. 760–769, 2002.
- [68] R. L. Klueh, "The Microstructure of Chromium-Tungsten Steels," *Metall. Trans. A*, vol. 20A, pp. 373–382, 1989.
- [69] Y.-Q. Peng, T.-C. Chen, T.-J. Chung, S.-L. Jeng, R.-T. Huang, and L.-W. Tsay, "Creep Rupture of the Simulated HAZ of T92 Steel Compared to that of a T91 Steel," *Materials (Basel)*, vol. 10, no. 2, p. 139, 2017.
- [70] V. Thomas Paul, C. Sudha, and S. Saroja, "Influence of Alloy Content and Prior Microstructure on Evolution of Secondary Phases in Weldments of 9Cr-Reduced Activation Ferritic-Martensitic Steel," *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 46, no. 8, pp. 3378–3392, 2015.
- [71] H. K. D. H. Bhadeshia, "Carbide Precipitation," in *Bainite in Steels*, vol. 1, Institute of Materials, 2001, pp. 63–90.
- [72] A. Czyska-Filemonowicz, A. Zielińska-lipiec, and P. J. Ennis, "Modified 9 % Cr Steels for Advanced Power Generation : Microstructure and Properties," *J. Achiev. Mater. Manuf. Eng.*, vol. 19, no. 2, pp. 43–48, 2006.
- [73] M. Gómez, S. F. Medina, and G. Caruana, "Modelling of Phase Transformation Kinetics by Correction of Dilatometry Results for a Ferritic Nb-microalloyed Steel," *ISIJ Int.*, vol. 43, no. 8, pp. 1228–1237, 2003.
- [74] M. Tehler, "Modeling Phase Transformations and Volume Changes during Cooling of Case Hardening Steels," Licentiate Thesis In Materials Science and Engineering, Royal Institute of Technology, KTH, 2009.
- [75] Y. Yang, J. Fu, R. Zhao, and Y. Wu, "Dilatometric Analysis of Phase Fractions during Austenite Decomposition in Pipeline Steel," in *3rd International Conference on Material, Mechanical and Manufacturing Engineering (IC3ME 2015)*, 2015, pp. 1974–1978.
- [76] M. F. Giordana, "Ablandamiento Cíclico de Aceros Avanzados: Base Experimental y Modelización.," Tesis Doctoral, Universidad Nacional de Rosario, 2012.
- [77] P. H. Chang, H. Rubin, P. G. Winchell, and G. L. Liedl, "The determination of size distribution of martensite plates by Kernel estimation," *Scr. Metall.*, vol. 16, no. 5, pp. 531–536, 1982.
- [78] 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 213 Grade T91 Steel," *Procedia Mater. Sci.*, vol. 8, no. 1992, pp. 1118–1126, 2015.

- [79] O. A. Ruano and F. Peñalba, "Effect of Temperature on Mechanical Properties of 9 % Cr Ferritic Steel," *ISIJ Int.*, vol. 56, no. 9, pp. 1662–1667, 2016.