



UNIVERSIDAD NACIONAL
DE HURLINGHAM

ESIC IV

**“Evolución estructural de aceros
martensítico-ferríticos 9%Cr en tratamientos
térmicos relacionados con operaciones de
fabricación o servicio”(*)**

Por Nicolás Iriberry

Directores

Dr. Danón, C. Ariel

Mg. Duran, Mercedes A.

(*) Trabajo final para optar por el título de Ingeniero en Metalurgia

República Argentina

2023

Agradecimientos

No consigo una manera adecuada de expresar mi gratitud a mis directores Ariel Claudio Danon y Mercedes Andrea Duran. A lo largo de este último año, me brindaron una gran cantidad de conocimientos, confiaron en mí, y estuvieron a mi lado en todo momento. Sinceramente, Ariel y Mercedes, les agradezco de corazón por todo. Son personas fantásticas.

A la Universidad Nacional de Hurlingham, por la formación de calidad que brinda y tuve la fortuna de recibir, por el acompañamiento, el permitirme conocer gente maravillosa, a los docentes de la carrera por la pasión con la que nos instruyen y forman a futuros profesionales, a los compañeros de la carrera que brindaron un apoyo incondicional a lo largo de la misma, a los directivos que nos permitieron avanzar con las propuestas para mayor visibilidad de la carrera, como lo fueron la 1^{ra} y 2^{da} Jornada de Metalurgia, como también las construcción e instrumentación del Laboratorio de Metalurgia, el cual desde su inicio es transitado desde el inicio de la carrera, hasta su culminación. Agradezco a la universidad al confiar en mí como pasante del mismo laboratorio y realizar tareas de gestión como de utilización de gran parte de todos los equipos que allí se encuentran, siendo parte fundamental de mi desarrollo profesional.

A Nora Loureiro por compartir su inmenso conocimiento, por las charlas de y con café compartidas, la pasión por la metalografía, el quedarse hasta las ocho de la noche un sábado observando Troostita y Sorbita en unas muestras con un TT nada óptimo, muchísimas gracias por todo, no existe manera mensurable de expresar mis agradecimientos.

A Leonardo Mottillo y Ricardo De Dicco, por las gratas charlas compartidas, la oportunidad que me brindaron de participar tanto desde el laboratorio como visitas a centros de ADIMRA, por la confianza que depositaron en mí y las experiencia que me transmitieron.

A mis compañeras y compañeros de cursada, tanto de Metalurgia como de Eléctrica que supieron acompañarme hasta en los momentos más duros y con quienes compartimos momentos memorables, a Fiamma Gomez, Daniela Chiogna, Vanessa Lopez Freitez, Leonardo Ostaschinski, Gustavo Ferreyra, Sebastian Galesi y Emiliano Solorzano.

Sobre todo a mi familia que sin ellos, nada de lo que logré hasta el día de hoy hubiese sido posible.

Introducción.....	3
1.1 Introducción.....	3
1.2 Planteo del problema.....	4
1.3 Trabajo previo realizado referente a este proyecto.....	5
1.4 Hipótesis de trabajo.....	6
1.5 Objetivos.....	7
Revisión bibliográfica.....	8
2.1 Introducción Teórica.....	8
2.2 Estructura de los Metales.....	8
2.3 Imperfecciones.....	10
2.4 Difusión.....	15
2.5 Transformaciones de Fase.....	17
2.5.1 Diagramas de equilibrio de fases.....	17
2.5.2 Tratamientos térmicos.....	18
2.5.2.1 Diagramas de transformación isotérmica (curvas TTT).....	19
2.5.2.2 Tratamientos térmicos en aceros inoxidables o semejantes.....	20
2.5.2.3 Tratamientos térmicos de uso frecuente en la práctica industrial.....	21
2.5.3 Transformaciones en enfriamiento continuo.....	25
2.5.4 Efecto de los elementos aleantes.....	26
2.6 Cinética de Transformación.....	28
2.7 Aceros de alta resistencia Ferrítico-Martensíticos.....	31
2.7.1 Metalurgia del acero ASTM A335 grado P92.....	32
Materiales y Metodología.....	38
3.1 Condición de Suministro.....	38
3.2 Ensayos dilatométricos.....	38
3.2.1 Equipo utilizado.....	40
3.2.2 Ciclos térmicos.....	42
3.3 Caracterización Microestructural.....	44
3.3.1 Preparación de muestras para el examen metalográfico.....	44
3.3.2 Microscopía Óptica.....	45
3.3.3 Análisis de Cinética de Transformación por KJMA.....	45
Resultados y Discusión.....	50
4.1. Condición de Suministro del Material.....	50
4.1.1. Ensayos de Dilatometría.....	50
4.1.2. Caracterización Microestructural.....	55
4.1.3. Análisis de la cinética de transformación usando el modelo KJMA.....	61
Conclusiones y trabajo a futuro.....	76
5.1 Conclusiones.....	76
5.2 Trabajos a Futuro.....	77
Referencias.....	79

Capítulo 1

Introducción

1.1 Introducción

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

Los aceros martensítico-ferríticos 9% Cr 1% Mo y modificaciones de éstos han sido largamente empleados en la fabricación de componentes de centrales térmicas, calderas, intercambiadores de calor, cañerías, tuberías, entre otras, debido a que poseen una excelente combinación de propiedades como resistencia al creep, tenacidad y resistencia a la oxidación a alta temperatura. El mejoramiento continuo de las propiedades de materiales 9% Cr en las últimas décadas ha permitido un incremento sustancial de sus prestaciones: aumento de las temperaturas de servicio -con el consiguiente aumento de la eficiencia- y obtención de valores cada vez más importantes de resistencia a la ruptura. Desde el punto de vista ambiental, el aumento de la eficiencia implica también una reducción de las emisiones de CO₂.

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 T91, que poseen además Nb y V como aleantes, se utilizan en componentes de equipos de Centrales Térmicas Convencionales, tales como intercambiadores de calor, sobrecalentadores de alta presión, etc. Por otra parte, en el ámbito de la generación de energía por medios nucleares, los aceros grado T/P91 son candidatos firmes para la fabricación de componentes en reactores avanzados de

fisión; además, en los últimos 15 años se han desarrollado los así llamados aceros de baja activación (materiales de tipo T/P91 en los que el Mo ha sido reemplazado por el W y el Nb por el Ta) para aplicaciones en reactores de fusión nuclear.

1.2 Planteo del problema

Control del tamaño de grano austenítico

La influencia de la velocidad de calentamiento a la austenita en el tamaño y la distribución de tamaño de grano austenítico en particular, en la formación de una estructura austenítica heterogénea en cuanto a tamaño de grano ha sido señalada en la literatura referida a aceros al carbono [1], aceros microaleados al Ti y V [2] o Nb [3], y aceros martensíticos 9% Cr [4]. Habitualmente, el histograma de tamaño de grano austenítico sigue una distribución log normal, y los eventuales granos “anormales”, resultado del crecimiento exagerado, quedan integrados en la cola derecha de la distribución. Para separar las dos poblaciones (granos de crecimiento normal y granos de crecimiento exagerado) se ha utilizado por ejemplo el criterio de considerar “anormales” a los granos de tamaño logarítmico mayor que el promedio más dos veces el desvío estándar de la distribución [5].

En los aceros estabilizados por el agregado de aleantes que afinan el grano austenítico por precipitación de segundas fases y subsiguiente anclaje de los bordes de grano- existe una relación empírica entre el tamaño promedio de grano austenítico, la fracción en volumen de la fase que ancla y el diámetro crítico de las partículas necesario para producir el anclaje, dada por

$$D_{crit} = \phi \frac{r}{f^n} \quad (1.1)$$

en donde D_{crit} es el tamaño promedio crítico (tridimensional) del grano austenítico en presencia de una fracción en volumen de precipitados, f , que tienen un radio medio r . El valor de f depende de factores tales como la geometría de los precipitados y los granos austeníticos, o la coherencia entre los precipitados y la matriz, y es habitualmente considerado constante para un dado acero. El valor de n , en cambio,

depende de la distribución de los precipitados en la matriz. Así, la velocidad de calentamiento V_C y la temperatura de austenización T_A podrían jugar un rol en el crecimiento de grano heterogéneo a través de la influencia sobre dicha relación, particularmente sobre f o r , lo que llevaría a variaciones locales de D_{crit} .

1.3 Trabajo previo realizado referente a este proyecto

Los estudios preliminares en aceros martensíticos 9% Cr incluyeron la determinación de la curva de tamaño de grano austenítico en función de la temperatura de austenización para el acero Eurofer97 en condiciones fijas de velocidad de calentamiento y tiempo de permanencia en austenita [10]. También se examinó la influencia de las condiciones de austenización en la obtención de una distribución bimodal de tamaño de grano austenítico. Así, variando la velocidad de calentamiento, pueden obtenerse para una misma temperatura de austenización y tiempo de permanencia en austenita microestructuras homogéneas o marcadamente heterogéneas en cuanto al tamaño de grano. Más aún, para una temperatura de austenización fija y tiempo de permanencia en austenita fijo, existe un valor crítico de la velocidad de calentamiento que dispara el crecimiento exagerado de una fracción de los granos durante la permanencia en austenita, dando por resultado una distribución bimodal de tamaños de grano [4]. Dicha fracción se incrementa con el incremento de la velocidad de calentamiento, hasta alcanzar un valor de saturación. A su vez, la velocidad crítica disminuye con el aumento de la temperatura de austenización, en el intervalo de temperaturas comprendido entre 1000 y 1100 °C. Hasta el momento, se han obtenido cotas para los valores de las velocidades críticas de calentamiento en los casos de los aceros ASTM A213 T91 y Eurofer97 [4]. A su vez, la heterogeneidad en el tamaño de grano austenítico afecta la cinética de transformación a partir de la austenita, por ejemplo, en el caso de la transformación a la ferrita [11].

Por otra parte, se han determinado diagramas CCT del acero Eurofer97 para diferentes temperaturas de austenización utilizando la dilatometría; del mismo modo, se ha caracterizado el estado microestructural final de las muestras enfriadas en

forma continua a distintas velocidades a través de la microscopía óptica y electrónica de barrido y de medidas de poder termoeléctrico [12],[13]. La comparación de los resultados arrojados por la dilatometría y la metalografía en cuanto a las fracciones de fase presentes luego del enfriamiento ha permitido evaluar la sensibilidad de estas técnicas.

A partir de esta primera serie de estudios antecedentes, se desarrolló una intensa actividad en torno al estudio de aspectos de la metalurgia física de los aceros 9 % Cr, abarcando un período que se extiende desde el primer lustro del siglo XXI hasta la actualidad. En las Referencias bibliográficas se cita un conjunto abreviado de las contribuciones producidas como resultado de dicha actividad [14,15,16,17,18,19,20,21].

1.4 Hipótesis de trabajo

Para explicar el proceso de crecimiento heterogéneo de grano austenítico en aceros 9% Cr se trabajará sobre dos hipótesis:

- I. La primera propone la influencia combinada de V_c (velocidad de calentamiento) y T_a (temperatura de austenización) en el desarrollo de distribuciones iniciales de tamaño de grano austenítico inestables con respecto al crecimiento exagerado de una cierta fracción de los granos durante el mantenimiento ulterior en el campo de fase austenítico,
- II. La segunda pone énfasis en el anclaje de los bordes de grano austeníticos por parte de las fases precipitadas (carburos, nitruros o carbonitruros), que inhiben la migración de dichos bordes y con ello el crecimiento de grano.

Cabe destacar que las hipótesis I) y II) no son excluyentes y que existen modelos de crecimiento de grano que integran ambas explicaciones.

1.5 Objetivos

Como objetivos del trabajo se propone, comprender:

- El fenómeno del crecimiento heterogéneo de grano austenítico en aceros ASTM A335 grado P92 como función de las condiciones de austenización, esto es, de la velocidad de calentamiento a la austenita, el estado metalúrgico de partida y la temperatura y tiempo de austenización.
- La cinética de transformación en el material de estudio, con con y sin crecimiento de grano heterogéneo.
- Determinar cualitativamente una velocidad crítica, V_{cr} , en la cual el crecimiento de grano heterogéneo se dispara o sucede para diferentes valores de V_c y T_a .

Capítulo 2

Revisión bibliográfica

2.1 Introducción Teórica

A continuación se presenta brevemente una selección de temas fundamentales orientados a poder comprender los procesos y mecanismos que se presentan en el trabajo.

2.2 Estructura de los Metales

La microestructura de un metal tiene que ver con el tamaño, forma y disposición de los cristales que conforman un objeto metálico; la estructura cristalina de los metales se relaciona con la disposición de los átomos dentro de los cristales. Una estructura cristalina puede estudiarse, por ejemplo, con ayuda de mediciones utilizando la técnica de difracción de rayos X.

Un cristal se compone de una formación ordenada de átomos en el espacio; para facilitar su estudio, este ordenamiento a su vez se reduce a la mínima expresión con la simetría representativa del mismo, denominada *celda unitaria*. La celda unitaria específica para cada metal está definida por sus parámetros (Figura 2.1), que son parámetros reticulares a , b y c , y sus ángulos de orientación α , β y γ .

Solo hay 14 tipos de redes espaciales, y pueden clasificarse en 7 sistemas cristalinos, comúnmente conocidos como Redes de Bravais [24]. Las características de estos 7 sistemas cristalinos se detallan en la Tabla 2.1

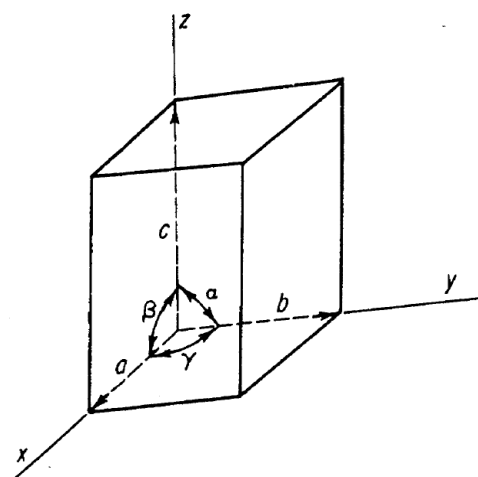


Figura 2.1 Red espacial que muestra los parámetros reticulares.

Tabla 2.1 Los sistemas cristalinos [25]

1. Triclinico	Tres ejes desiguales, sin ser perpendiculares cualesquiera dos de ellos. $a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$
2. Monoclínico	Tres ejes desiguales, uno de los cuales es perpendicular a otro de los dos restantes. $a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
3. Ortorrómbico	Tres ejes desiguales, mutuamente perpendiculares. $a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = \beta = 90^\circ$
4. Romboedral	Tres ejes iguales, no a ángulos rectos. $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
5. Hexagonal	Tres ejes iguales coplanares a 120° y un cuarto eje desigual perpendicular a su plano. $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$
6. Tetragonal	Tres ejes perpendiculares, solamente dos iguales.

	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
7. Cúbico	Tres ejes iguales, mutuamente perpendiculares. $a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

Polimorfismo y Alotropía: El polimorfismo es la propiedad de un material compuesto (aleación, óxido, etc) de existir en más de un tipo de red espacial en estado sólido, como sucede con ZrO_2 , mientras que la alotropía es la propiedad de un material puro de existir en más de un tipo de red espacial en estado sólido; el ejemplo más ampliamente conocido es el del hierro, que cristaliza en estructuras BCC a 1537°C ($\text{Fe } \delta$), FCC a 1400°C ($\text{Fe } \gamma$) y BCC a 910°C .

2.3 Imperfecciones

En todos los materiales, el arreglo de los átomos contiene imperfecciones que tienen un efecto profundo sobre su comportamiento. Mediante el control de las imperfecciones se obtienen metales y aleaciones más resistentes, además de gran diversidad de mejoras.

Las imperfecciones de red se presentan como defectos puntuales, defectos lineales también llamados ampliamente *dislocaciones* en la bibliografía y los defectos de superficie. Debemos recordar, sin embargo, que estas imperfecciones sólo representan defectos en relación con el arreglo atómico perfecto, que es ideal.

Es importante resaltar que, en numerosas ocasiones, las imperfecciones cristalinas son agregadas de manera intencional, a fin de producir un conjunto deseado de propiedades mecánicas y físicas.

2.3.1 Defectos puntuales

La vacancia, o vacante de red, es el más simple de los defectos puntuales (Figura 2.2). Las vacantes se producen durante la solidificación y también como consecuencia de las vibraciones, que desplazan a los átomos de sus posiciones reticulares normales. En equilibrio, el número de vacantes de una cantidad determinada de material depende de la temperatura.

$$N_v = N \exp\left(-\frac{Q_v}{kT}\right) \quad (2.1)$$

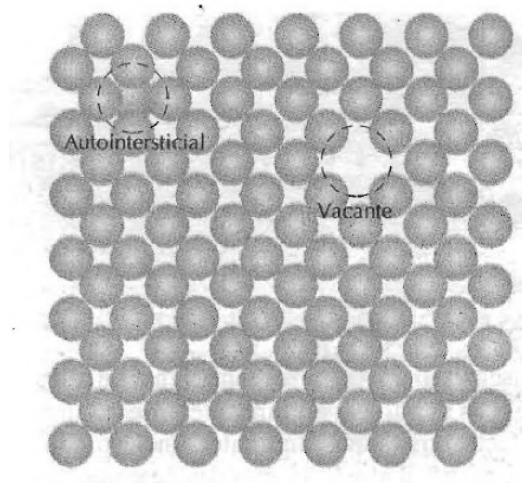


Figura 2.2 Representación bidimensional de una vacante y de un átomo en posición autointersticial.
(Callister, W. D. *Ciencia e ingeniería de los materiales*. 2007)

En esta expresión, N es el número total de sitios ocupados por átomo, Q_v es la energía de activación (energía vibracional requerida para la formación de una vacante), k es la constante de Boltzmann o constante de los gases. El valor de k es $1,38 \times 10^{-23}$ J/átomos k , o $8,62 \times 10^{-5}$ eV/átomo- k , dependiendo de las unidades de Q_v . De este modo, el número de vacantes crece exponencialmente con la temperatura. En la mayoría de los metales,

al llegar a la temperatura de fusión la fracción de vacantes es del orden de 10^{-4} : hay una vacante por cada 10000 sitios ocupados.

El defecto autointersticial está constituido por un átomo de un cristal que se ha desplazado a un lugar intersticial, un espacio vacío pequeño que ordinariamente no está ocupado. Este tipo de defecto también está representado en la Figura 2.2. En los metales, los defectos autointersticiales introducen tensiones relativamente grandes en los alrededores de la red porque los átomos suelen ser mucho mayores que las posiciones intersticiales donde se sitúan.

En las soluciones sólidas aparecen defectos puntuales -debidos a las impurezas- de dos tipos: sustitucionales e intersticiales. En los sustitucionales, los átomos de impurezas o soluto reemplazan o sustituyen a los átomos del solvente (Figura 2.3). Existen varias condiciones entre átomos de solvente y de soluto que determinan el grado de solubilidad. Una condición es el factor tamaño; cantidades apreciables de soluto pueden acomodarse en un solvente sólido sólo si la diferencia entre los radios atómicos de ambos tipos de átomos es menor al $\pm 15\%$. En otros términos: si los átomos del soluto crean grandes tensiones en la red, aparece una nueva fase. Otra condición es el denominado factor electroquímico. Cuanto más electropositivo es un elemento y más electronegativo el otro, mayor es la probabilidad de que formen un compuesto intermetálico, o una solución sólida sustitucional. Además, influye la valencia relativa de los dos tipos de átomos. En igualdad de condiciones, un metal de valencia mayor tiene más tendencia a solubilizar que un metal de valencia inferior. El requisito final para la completa solubilidad en estado sólido es que ambos tipos de elementos tengan la misma estructura cristalina en estado puro.

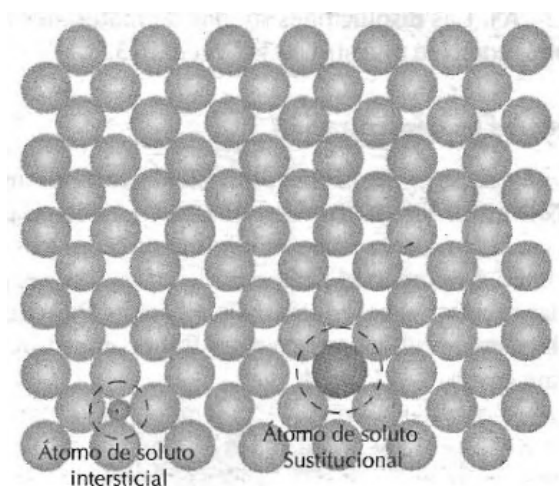


Figura 2.3 Representación esquemática bidimensional de átomos de soluto en posiciones sustitucional e intersticial. autointersticial. [34]

2.3.2 Defectos lineales

Una dislocación es un defecto lineal o unidimensional en torno a algunos átomos desalineados. En la Figura 2.4 se ha representado un tipo de dislocación: una porción extra de un plano de átomos, o semiplano, cuya arista termina dentro del cristal. Esta dislocación se denomina *dislocación de borde* o *de arista*; es un defecto lineal centrado alrededor de la línea definida por el extremo del semiplano de átomos extra. A veces se denomina dislocación *de línea*. En la Figura 2.4, la dislocación de borde es perpendicular al plano de la página; en la región afectada por la dislocación de línea existe una red localmente distorsionada. Por otra parte, en la Figura 2.4 los átomos situados arriba de la dislocación de línea están comprimidos, mientras que los de abajo están sometidos a tracción; esto se refleja en la ligera curvatura de los planos verticales de átomos, que se doblan alrededor del semiplano extra. La magnitud de esta deformación decrece con la distancia a la dislocación de borde; en las posiciones más alejadas, la red cristalina es virtualmente perfecta. La dislocación de borde de la Figura 2.4 está representada por el símbolo $\perp$, que también indica la posición de la dislocación. Una dislocación de borde también se puede formar mediante un semiplano de átomos extra situado en la parte inferior del cristal y se designa como T.

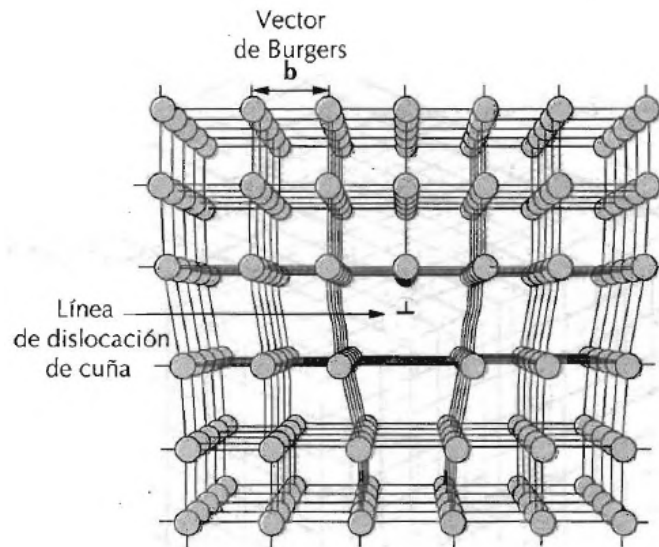


Figura 2.4 Posiciones atómicas a lo largo de una dislocación de cuña. El semiplano atómico extra se muestra en perspectiva. (Callister, W. D. *Ciencia e ingeniería de los materiales*. 2007)

Otro tipo de dislocación, llamada *dislocación helicoidal* o *dislocación de hélice*, se forma al aplicar un esfuerzo de cizalladura, la parte superior de la región frontal del cristal desliza una unidad atómica a la derecha respecto a la parte inferior

2.3.3 Defectos de superficie

Los defectos de superficie son las fronteras o planos que separan un material en regiones de la misma estructura cristalina pero con orientaciones cristalográficas distintas.

- La Superficie del material:

En las superficies externas del material la red termina de manera abrupta. Cada átomo de la superficie ya no tiene el mismo número de vecinos coordinados y se altera el enlace atómico. Asimismo, la superficie puede ser muy rugosa, contener pequeñas muescas y quizá ser mucho más reactiva que el interior del material.

- Fronteras de grano:

La microestructura de la mayor parte de los materiales está formada por muchos granos. Un grano es una porción del material dentro del cual el arreglo atómico es uniformemente idéntico. Sin embargo, la orientación del arreglo atómico, o de la estructura cristalina, es distinta para cada grano. En la Figura 2.5 se muestran de manera esquemática tres granos; la red de cada uno de ellos es uniformemente idéntica pero están orientados de manera distinta. La frontera de grano, que es la superficie que separa los granos, es una zona estrecha en la cual los átomos no están correctamente espaciados. Esto quiere decir que, en algunos sitios, los átomos están tan cerca unos de otros en la frontera de grano que crean una región de compresión y en otras áreas están tan alejados que crean una región de tensión [49].

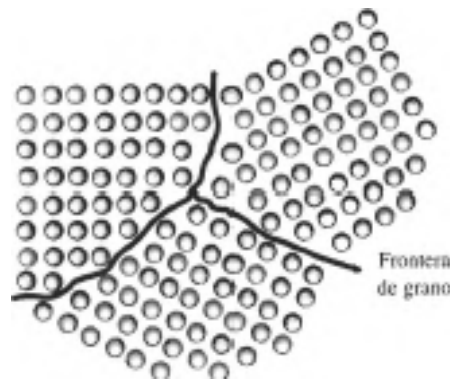


Figura 2.5 Los átomos cerca de las fronteras de los tres granos no tienen un espaciamiento o arreglo de equilibrio. [49]

2.4 Difusión

La difusión es el transporte de los átomos en un material. Los átomos se mueven de una manera predecible, como consecuencia de una fuerza impulsora dada por diferencias de concentración y tendiendo por ello a producir una composición homogénea y uniforme. El movimiento de los átomos puede resultar necesario para muchos tratamientos sobre los materiales, pero también puede producir consecuencias no deseadas. Si comprendemos cómo se transporta la masa mediante

la difusión, podremos diseñar técnicas de procesamiento de materiales, como también medios para la purificación de los mismos [49].

2.4.1 Mecanismos de difusión

A nivel atómico, la difusión consiste en la migración de los átomos de un sitio de la red a otro sitio. En los materiales sólidos, los átomos están en continuo movimiento y cambian rápidamente de posición. La movilidad atómica exige dos condiciones, a saber, (i) un lugar vecino vacío y (ii) el átomo que migra debe tener suficiente energía como para romper los enlaces con los átomos vecinos y distorsionar la red durante el desplazamiento. Esta energía es de naturaleza vibratoria.

A una temperatura determinada, alguna pequeña fracción del número total de átomos es capaz de difundir debido a la magnitud de su energía vibratoria, esta fracción aumenta al ascender la temperatura.

Autodifusión

Es el proceso donde los átomos se mueven de una posición en la red a otra en un mismo material, este fenómeno se hace presente en metales puros, como en materiales disímiles unidos, donde la difusión de uno en otro se da de manera gradual.

Difusión por vacancias

En la autodifusión y en la difusión de átomos sustitucionales, un átomo abandona su sitio en la red para llenar una vacancia cercana (creando así una nueva vacancia en su lugar original en la red). Conforme continúa la difusión, se tiene un flujo de vacancias y átomos en sentidos opuestos conocido como difusión por vacancia. El número de vacancias, que se incrementa al aumentar la temperatura, ayuda a determinar la extensión tanto de la autodifusión como de la difusión de los átomos sustitucionales.

2.5 Transformaciones de Fase

Una *transformación de fase* es un cambio en la naturaleza de las fases o en el número de fases presentes en un material, como resultado de la variación de condiciones impuestas desde el exterior tales como temperatura, campos eléctricos, magnéticos, presión, etc.

La mayor parte de las transformaciones de fase requiere un tiempo finito para completarse y, en general, la velocidad de la formación de una fase de equilibrio es muy lenta. Por esta razón, estas estructuras de equilibrio son difícilmente alcanzadas. Esto permite señalar una limitación en el uso de los diagramas de equilibrio de fases en cuanto a permitir predecir el desarrollo final de la microestructura, dado que no indican el tiempo requerido para conseguir las fases de equilibrio. Las fases están directamente relacionadas con la microestructura del material, por lo que también existen estados de no equilibrio; así, para determinadas aplicaciones la microestructura más adecuada se logra de esa manera, por ejemplo cuando se realizan tratamientos térmicos del tipo temple y revenido a los aceros.

2.5.1 Diagramas de equilibrio de fases

Entendemos por *fase* a una porción de un sistema material uniforme en composición química y estado físico, por lo que, partiendo de esto, podemos comprender que un sistema material puede resultar *homogéneo* o *heterogéneo*. De allí que el sistema puede estar compuesto por una o más fases.

Un sistema material que se encuentra en un estado termodinámicamente definido puede ser sometido a distintas transformaciones a partir de la modificación de, al menos, una de las variables termodinámicas que lo definen. Estos cambios pueden, en algunos casos, provocar lo que se conoce como *transformaciones de fase*.

Partiendo de este primer paso definimos como *diagrama de equilibrio de fases* a un gráfico donde se informa qué fases están presentes en un material en equilibrio termodinámico, por lo que desde un principio podemos notar que no presenta dependencia del tiempo.

Un diagrama de equilibrio debe incluir únicamente la información relacionada con los distintos estados de equilibrio entre el sistema y su entorno. Los diagramas de fases pueden incluir además información respecto de la formación de fases metaestables y/o algunas características relacionadas con transformaciones de no-equilibrio.

Cada sistema es definido por el tipo y número de componentes que lo conforman. Un *componente* es una especie o un compuesto químicamente definido. El caso más simple es un elemento químico puro (Fe, Cu, Al, Si, H). Algunos compuestos utilizados frecuentemente como componentes son, por ejemplo, los óxidos (SiO₂, Al₂O₃, etc.). Así, los sistemas pueden poseer un solo componente dando origen a diagramas de equilibrios unitarios, dos componentes (diagramas binarios), tres componentes (diagramas ternarios), etc.

Una vez definido el número de componentes del sistema (C), la *regla de las fases de Gibbs* permite relacionar el número de variables independientes (V) que pueden modificarse (presión, temperatura, concentración) con el número de fases (F) que estarán presentes en equilibrio. La ecuación resulta:

$$F + V = C + 2 \quad (2.2)$$

2.5.2 Tratamientos térmicos

Se conoce como tratamiento térmico a una combinación de operaciones de calentamiento y enfriamiento, de tiempos determinados, donde se parte desde una temperatura donde el material se encuentra en una fase estable y se alcanza otra, donde la fase inicial ya no es estable, por medio de un cambio de temperatura muy veloz, es un proceso térmico. Típicamente es aplicado a metales o aleaciones, donde se calienta, se lo mantiene a una cierta temperatura, un tiempo determinado y luego se lo enfría. Las características del material resultante del tratamiento térmico serán diferentes según sean los tiempos de tratamiento y la velocidad de enfriamiento.

Para poder diseñar estos procesos hay que tener en consideración un número no menor de variables, entre las que podemos mencionar a modo de ejemplo los diagramas de transformación isotérmica (o curvas Tiempo - Temperatura -

Transformación) del material, las dimensiones, la geometría y la influencia de los elementos de aleación. Además, debe elegirse el medio de enfriamiento, el cual va a proporcionar ciertas características a la microestructura del material.

2.5.2.1 Diagramas de transformación isotérmica (curvas TTT)

Los diagramas de transformación isotérmica (curvas TTT) muestran lo que ocurre cuando un material (por ejemplo, un acero) parte desde una fase estable a alta temperatura, se enfría muy rápidamente, generando inestabilidad en la fase, y se mantiene a una temperatura constante durante un período prolongado de tiempo. Se grafica el progreso de una transformación de fase isotérmica mediante el trazado de la fracción en volumen de material transformado en función del tiempo y la temperatura, es decir, se establecen curvas en el espacio de coordenadas Transformación - Tiempo - Temperatura, como se explica en [\[38\]](#).

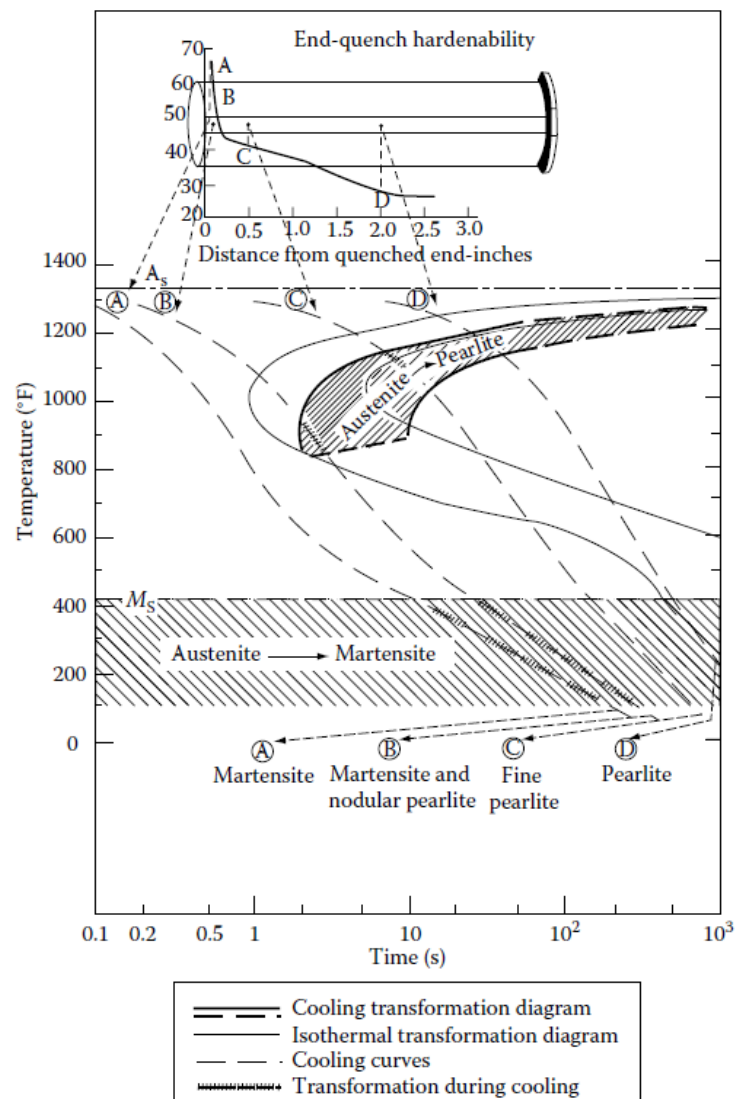


Figura 2.8 Correlación entre los diagramas CCT y TTT para un acero al carbono eutectoide

2.5.2.2 Tratamientos térmicos en aceros inoxidables o semejantes

El tratamiento térmico del acero inoxidable sirve para producir cambios en la condición física, las propiedades mecánicas y el nivel de tensión residual; y para restaurar la máxima resistencia a la corrosión cuando esa propiedad se ha visto afectada negativamente por la fabricación o el calentamiento previo. Con frecuencia, se obtiene una combinación de resistencia a la corrosión satisfactoria y propiedades mecánicas óptimas en el mismo tratamiento térmico.

2.5.2.3 Tratamientos térmicos de uso frecuente en la práctica industrial

Normalizado

Es un tratamiento que suele considerarse tanto desde el punto de vista térmico como microestructural. En el sentido térmico, el normalizado es un ciclo de calentamiento de austenización seguido de un enfriamiento en aire calmo o ligeramente agitado. Normalmente, la pieza se calienta a una temperatura de unos 55 °C por encima de A_{c3} (Temperatura de austenizado) para los aceros hipoeutectoides y por encima de A_{cm} (línea solvus de Austenita) para los aceros hipereutectoides. Para que se considere un tratamiento de normalización correctamente efectuado, la parte de calentamiento del proceso debe producir una fase austenítica homogénea (FCC) antes del enfriamiento.

La mejora de la maquinabilidad, el refinamiento de la estructura del grano, la homogeneización y la modificación de las tensiones residuales son algunas de las razones por las que se realiza la normalización.

Recocido

Es un término genérico que denota un tratamiento consistente en calentar el material hasta una temperatura adecuada y mantenerla, seguido de un enfriamiento con velocidad controlada; el objetivo principal es el ablandamiento de materiales metálicos. Los aceros pueden ser recocidos para facilitar el trabajado en frío o el mecanizado, para mejorar las propiedades mecánicas o eléctricas, o para promover la estabilidad dimensional.

Para los aceros martensíticos, el recocido completo es un tratamiento costoso y lento; debe usarse sólo cuando se requiera para una deformación severa posterior. Se recomienda el recocido isotérmico cuando se requiere un ablandamiento máximo y no se dispone de instalaciones adecuadas para un enfriamiento lento controlado. Por otro lado, el recocido subcrítico se recomienda para todas las aplicaciones que no requieran la máxima ductilidad.

El recocido completo, el recocido isotérmico y especialmente, el recocido cíclico, promueven la formación de carburos gruesos que tardan más en disolverse a las temperaturas de austenización.

Temple

Se refiere al proceso de enfriamiento rápido de las piezas metálicas a partir de la temperatura de austenización o de solubilización, normalmente entre 815 y 870 °C para el acero al carbono. Los aceros inoxidable y de alta aleación pueden templarse para minimizar la presencia de carburos en el límite de grano o para mejorar la distribución de la ferrita, pero en general, la mayoría de los aceros se templan para producir cantidades controladas de martensita en la microestructura. El éxito del temple suele consistir en lograr la microestructura, la dureza, la resistencia o la tenacidad requeridas, minimizando al mismo tiempo las tensiones residuales, la distorsión y la posibilidad de agrietamiento.

Debido al estado frágil del material luego del temple, se recomienda realizar un tratamiento post temple (recocido o revenido), para recuperar ductilidad.

Debido a su alta templabilidad, los aceros inoxidables martensíticos se pueden temprar tanto en aceite como en aire. En estos grados puede ocurrir una disminución en la resistencia a la corrosión y la ductilidad como resultado del enfriamiento rápido al aire. Además, en estos aceros pueden precipitar carburos en los límites de grano, si las secciones gruesas se enfrían lentamente a través del rango de temperatura de aproximadamente 870 a 540 °C; en este caso se produce el llamado *sensibilizado*. Aunque se prefiere el enfriamiento rápido con aceite, es posible que se requiera enfriamiento con aire para secciones grandes o complejas para evitar la distorsión o el agrietamiento por enfriamiento rápido.

Revenido

Los aceros martensíticos tienen una tenacidad insuficiente para muchas aplicaciones. Por ello, el revenido de los aceros martensíticos, mediante el calentamiento durante cierto tiempo a temperaturas inferiores a la A1, se introduce

para cambiar parte de la resistencia por una mayor ductilidad mediante la reducción de la sobresaturación de carbono inicialmente presente y su sustitución por estructuras más estables. Además, la austenita retenida asociada a la martensita en los aceros que contienen más de un 0,7 % en peso de C puede descomponerse durante el proceso de revenido. (ASM, 1991)

En los aceros aleados con cromo, molibdeno, vanadio o tungsteno, la formación de carburos de aleación se produce en el rango de temperaturas de 500 a 700 °C.

Tabla 2.2

Type	Process (subcritical) annealing			Full annealing			Isothermal annealing ^(c)	
	Temperature ^(a)		Hardness	Temperature ^{(b)(c)}		Hardness	Procedure ^(d) °C (°F)	Hardness
	°C	°F		°C	°F			
403, 410	650-760	1200-1400	86-92 HRB	830-885	1525-1625	75-85 HRB	Heat to 830-885 (1525-1625); hold 6 h at 705 (1300)	85 HRB

Algunos de los defectos que pueden aparecer en un material por efecto de un tratamiento térmico son:

Tensiones térmicas durante y tensiones residuales después del tratamiento térmico

El tratamiento térmico del acero, especialmente el endurecimiento martensítico, suele ir acompañado de la evolución de grandes tensiones residuales, es decir, tensiones que existen sin ninguna carga externa en la pieza considerada. Las causas de estas tensiones son, entre otras, las siguientes:

- Expansión o contracción térmica de un material homogéneo en un campo de gradientes de temperatura
- Diferentes coeficientes de dilatación térmica de las distintas fases de un material multifásico
- Cambios de densidad debidos a transformaciones de fase en el metal

-
- Tensiones de crecimiento de los productos de reacción formados en la superficie o como precipitados, por ejemplo, oxidación externa e interna.

La creación de tensiones térmicas al enfriar se produce cuando la temperatura de la superficie disminuye más rápidamente que la del núcleo, y surge en el momento en que la diferencia de temperatura entre la superficie y el núcleo es máxima. Esto significa que el volumen específico es mayor en el núcleo que en la superficie. La contracción del volumen en la superficie se ve impedida por un valor mayor de volumen específico en el núcleo. Las tensiones térmicas son aproximadamente proporcionales a la diferencia de temperatura y son de tracción en la superficie y de compresión en el núcleo.

Las grandes tensiones térmicas se ven favorecidas por la baja conductividad térmica, la alta capacidad calorífica y el alto coeficiente de expansión térmica.

Otros factores que aumentan las diferencias de temperatura y las tensiones térmicas son las grandes dimensiones de los espesores y el modo de enfriamiento del medio refrigerante (durante la transformación de austenita en martensita).

Agrietamiento y distorsión originados por el endurecimiento

Existe el riesgo de agrietamiento de una pieza si se combinan grandes tensiones de tracción, transitorias o residuales, con la presencia de una microestructura frágil (especialmente martensita). Las tensiones térmicas durante el enfriamiento suelen aumentar con el tamaño de la pieza. En el caso de las tensiones inducidas por la transformación de fase, la dimensión geométrica, la templabilidad del acero y la intensidad del enfriamiento interactúan de forma complicada. Sin embargo, como regla general, el uso de un medio de enfriamiento más eficiente, por ejemplo, el agua en comparación con el aceite, dará lugar a mayores tensiones. La presencia de elevadores de tensión geométricos aumenta el riesgo de agrietamiento.

Fragilidad del temple

La tenacidad de un acero aumenta con la disminución de la dureza. Sin embargo, cuando hay ciertas impurezas como el arsénico, el fósforo, el antimonio y el estaño, puede producirse un mínimo de tenacidad denominado *fragilidad del temple* en el rango de temperaturas de 350 a 600 °C, debido a la segregación de las impurezas en los límites del grano. La fragilidad del temple es un problema cuando las piezas están expuestas a temperaturas en el rango crítico durante tiempos bastante largos y constituye una preocupación para las piezas expuestas a estas temperaturas mientras están en servicio, o cuando se tratan térmicamente piezas muy masivas que requieren largos tiempos de calentamiento y enfriamiento.

2.5.3 Transformaciones en enfriamiento continuo

Los diagramas CCT (por sus siglas en inglés, Continuous Cooling Transformation) son aquéllos que muestran las transformaciones del estado de los materiales durante los procesos de enfriamientos continuo. Estos diagramas, si bien complementan a los TTT, desempeñan el papel más importante en el diseño de tratamientos térmicos, ya que las transformaciones de importancia práctica ocurren durante el enfriamiento continuo y, en estas condiciones, los diagramas TTT no se pueden usar para dar los tiempos y temperaturas de las diversas transformaciones. En la Figura 2.8 se puede ver la correlación de los diagramas de enfriamiento continuo y transformaciones isotérmicas con datos de un acero al carbono eutectoide.

A partir de los diagramas CCT se puede determinar los parámetros V_m (velocidad crítica para la formación de martensita) y V_α (velocidad crítica para la formación de ferrita). En condiciones fijas de austenización, dichos parámetros representan, respectivamente, la mínima velocidad de enfriamiento para la obtención de una microestructura completamente martensítica y la máxima velocidad de enfriamiento para la obtención de una estructura completamente ferrítica. En rangos intermedios de velocidad de enfriamiento se obtienen estructuras “duplex” martensita-ferrita.

El tamaño de grano austenítico y la composición química son los factores más importantes que controlan directamente la templabilidad del acero [6]. Una estimación de la misma puede ser obtenida a través del estudio de los parámetros

V_m y V_α . Estas dos cantidades dependen de la temperatura de austenización T_A (a través del tamaño de grano austenítico G) y de la composición química de la matriz, en particular, de la fracción de elementos de aleación precipitada *antes* de iniciarse la transformación durante el enfriamiento. Así, los diagramas CCT dan cuenta del cambio del parámetro V_m en función de T_A (para una composición química fija) y de la composición química del material (para T_A fija).

Para un material de composición química *fija*, la variación observada de V_m en función del tamaño de grano austenítico G podría incluir también el efecto de cambios producidos en la fracción de elementos aleantes precipitada durante el enfriamiento *antes de la transformación*. Más aún, existe evidencia experimental de que el cambio de la distribución de Nb o V entre la austenita y los carburos produce cambios detectables en V_m y por ende en la templabilidad del acero [7,8] en aceros microaleados conteniendo Mn, Si, Nb, V y N. Por otra parte, los resultados ya informados en aceros 9% Cr muestran que la velocidad crítica para la obtención de martensita V_m es significativamente mayor en materiales estabilizados –es decir, conteniendo Nb o V- que en materiales no estabilizados [9]. El tema de estudio que se propone es precisamente la separación y observación de los efectos de la doble dependencia de la templabilidad –esto es, dependencia del tamaño de grano austenítico y de la composición química de la matriz- para los materiales ASTM A213 grados 9 y 91 mediante tratamientos térmicos diseñados a tal efecto.

2.5.4 Efecto de los elementos aleantes

Si se añaden elementos de aleación, se modifica la posición de los límites A_{c1} , A_{c3} y A_{cm} , así como la composición eutectoide. Los diagramas clásicos muestran la variación de A_{c1} y del contenido de carbono eutectoide con el aumento de la cantidad de un número seleccionado de elementos de aleación, por lo que todos los elementos de aleación importantes disminuyen el contenido de carbono eutectoide. Los elementos estabilizadores de la austenita, manganeso y níquel, disminuyen A_{c1} , y los elementos estabilizadores de la ferrita, cromo, silicio, molibdeno y tungsteno, aumentan A_{c1} .

Asimismo, los elementos de aleación, con excepción del cobalto, aumentan la templabilidad de los aceros; lo cual significa que el tratamiento de temple en un material va a tener un mayor alcance, es decir, que aumenta la profundidad del material templado.

Para describir el efecto de la composición sobre la microestructura en una amplia gama de aceros inoxidables, se desarrolló el concepto de *equivalentes de cromo y níquel*, con el objeto de normalizar el efecto de estas adiciones de aleación sobre la evolución microestructural.

El trazado de los equivalentes de cromo y níquel en ejes opuestos proporciona una representación gráfica de la relación entre la composición y la microestructura de los aceros inoxidables (**Figura 2.9**).

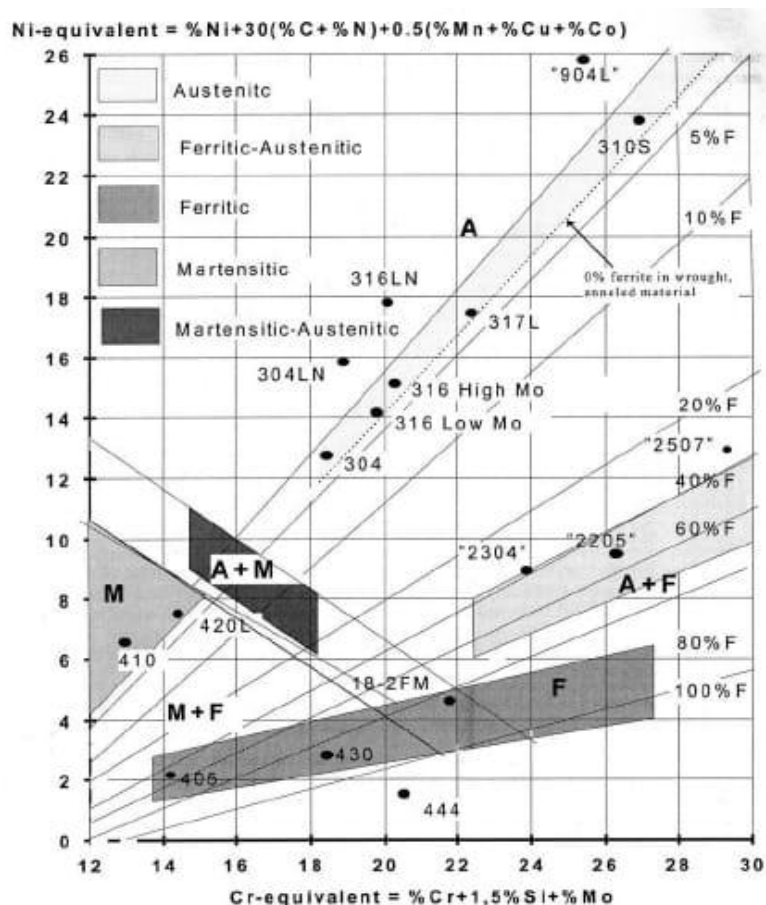


Figura 2.9 Diagrama de constitución de Schaeffler para aceros inoxidables

2.6 Cinética de Transformación

La cinética de las transformaciones de fases puede abordarse estudiando en primer lugar las transformaciones que se dan en condiciones isotérmicas; a partir de ello se desprenden diferentes modelos que pretenden describir cómo evoluciona temporalmente la fracción de fase producto durante un proceso de transformación en estado sólido, y pueden además ser extendidos al caso anisotérmico.

Modelo KJMA Kolmogorov, Johnson, Mehl y Avrami

Kolmogorov, Johnson, Mehl y Avrami [29,30,31,32] encararon la solución del problema aplicando la teoría clásica de procesos térmicamente activados a granos que podían crecer tanto como el tiempo, la temperatura y el volumen de la probeta les permitiera y restar las regiones contadas 1, 2, 3,... n veces. Para ello introdujeron el concepto geométrico de *volumen extendido*.

Para modelar la transformación es necesario calcular las tasas de nucleación y crecimiento, pero una estimación de la fracción en volumen requiere tener en cuenta, además, la superposición entre partículas. Esto se hace usando el concepto de volumen extendido, Figura 2.10. Supongamos que existen dos partículas formadas en un tiempo t ; un pequeño intervalo δt más tarde, se forman nuevas regiones identificadas como a, b, c y d, asumiendo que pueden crecer sin restricciones, ya sea que la región en la que crecen haya transformado previamente o no.

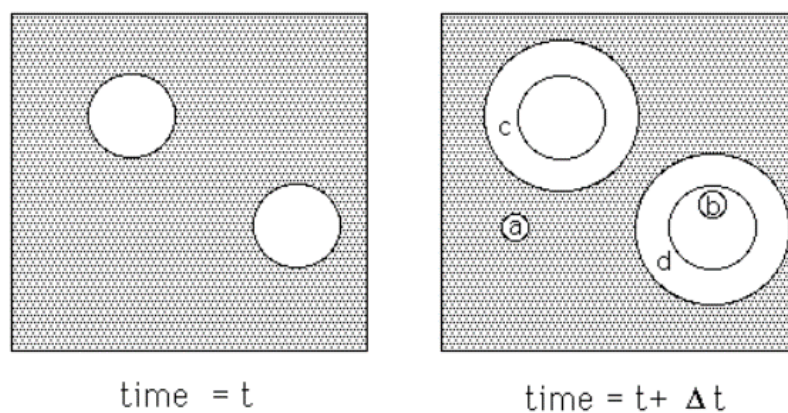


Figura 2.10 Ilustración del concepto de volumen extendido. Dos partículas de precipitado nuclean juntas y crecen hasta un tamaño finito en un tiempo t . Las nuevas regiones c y d se forman a medida

que crecen las partículas originales, pero a y b son partículas nuevas, de las cuales b se ha formado en una región que transformó previamente.

Sin embargo, solo aquellos componentes de a, b, c y d que se encuentran en una matriz previamente no transformada pueden contribuir a un cambio en el volumen real de la fase producto (α). Así, para obtener el cambio diferencial en el volumen “real” de la fase producto, debe multiplicarse el cambio diferencial en el volumen extendido por la fracción de volumen no transformado:

$$dV^\alpha = \left(1 - \frac{V_e^\alpha}{V}\right) dV_e^\alpha \quad (2.4)$$

donde se supone que la microestructura se desarrolla al azar. El subíndice “e” se refiere al volumen extendido V_e^α , es el volumen del producto transformado α y V es el volumen total. Multiplicar el cambio en el volumen extendido por la probabilidad de encontrar regiones no transformadas tiene el efecto de excluir regiones como b, que claramente no pueden contribuir al cambio real en el volumen del producto. Para una distribución aleatoria de partículas precipitadas, esta ecuación se puede integrar fácilmente para obtener la fracción de volumen real

$$\frac{V^\alpha}{V} = 1 - e^{\left(-\frac{V_e^\alpha}{V}\right)} \quad (2.4)$$

El volumen extendido V_e^α puede ser sencillo de calcular, si se utilizan modelos de nucleación y crecimiento, despreciando por completo cualquier otro efecto. Consideremos un caso simple donde α crece isotrópicamente a una tasa constante G y donde la tasa de nucleación por unidad de volumen es I_V . El volumen de una partícula nucleada en el tiempo $t = \tau$ viene dado por:

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

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

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

de donde al sustituir en la primer ecuación, escribir $\xi = \frac{V^\alpha}{V}$, y aplicar operaciones matemáticas obtenemos finalmente:

$$\xi = 1 - e^{\left(\frac{-\pi G^3 I_V t^4}{3}\right)} \quad (2.7)$$

La Ecuación 2.7 se ha derivado para los supuestos específicos de nucleación aleatoria, una tasa de nucleación constante y una tasa de crecimiento constante. Hay diferentes posibilidades, pero a menudo se reducen a la forma general.

$$\xi = 1 - e^{-\kappa t^n} \quad (2.8)$$

donde κ y n caracterizan la reacción en función del tiempo, la temperatura y variables tales como la composición química. La forma de la ecuación (4) se ilustra en la Figura 2.12. Téngase en cuenta que el efecto de la temperatura es alterar la fuerza impulsora termodinámica para la transformación, alterar los coeficientes de difusión e influir en cualquier otro proceso térmicamente activado. El efecto del manganeso ocurre a través de su influencia en la estabilidad de las fases madre y producto.

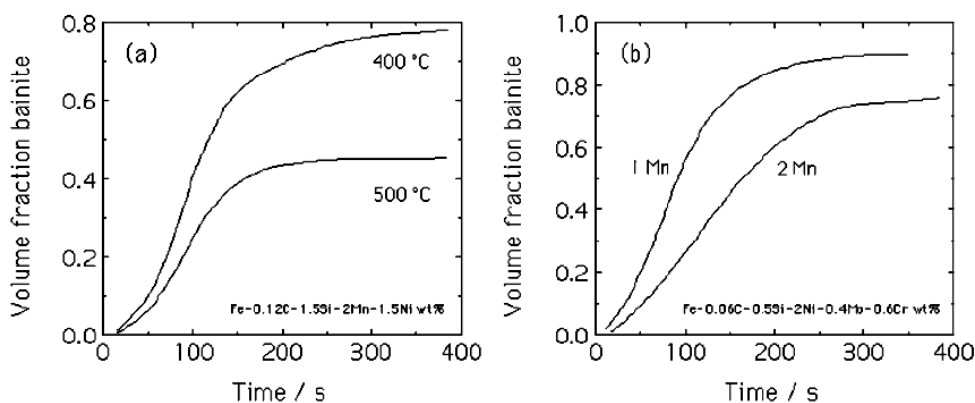


Figura 2.12 La influencia calculada de (a) la temperatura de transformación y (b) la concentración de manganeso en la cinética de la reacción de transformación a la bainita.

Los valores específicos de κ y n dependen de la naturaleza de la nucleación y el crecimiento. Claramente, una tasa constante de nucleación y crecimiento conduce a

un exponente para el tiempo $n = 4$. Hay otros escenarios y los valores de los parámetros de Avrami no son necesariamente inequívocos en el sentido de que el mismo exponente puede representar dos mecanismos diferentes.

En los resultados experimentales que se quieren ajustar con el modelo KJMA hay otros valores de n que se pueden contemplar al utilizar la expresión general de la ecuación.[\[70\]](#)

- $3 \leq n \leq 4$ si el crecimiento resulta en tres dimensiones.
- $2 \leq n \leq 3$ crecimiento en dos dimensiones.
- $1 \leq n \leq 2$ crecimiento en una dimensión.

Los valores de k y n se pueden obtener a partir de datos experimentales linealizando la ecuación KJMA, es decir, trazando las curvas $\ln[-\ln(1 - \xi)]$ vs $\ln(t)$, tal como se muestra en el ejemplo de la Figura 2.13.

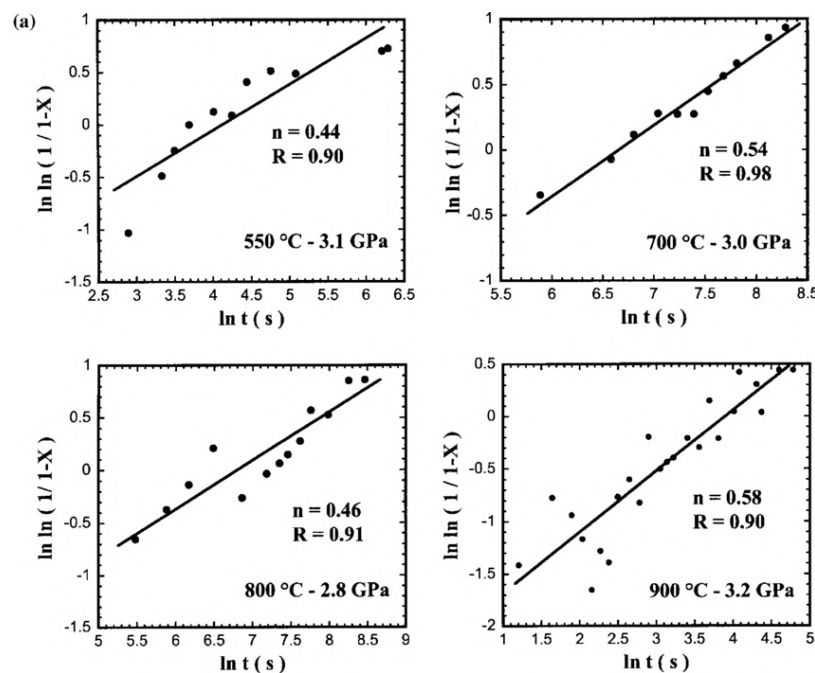


Figura 2.13 Gráfico $\ln[-\ln(1 - \xi)]$ vs $\ln(t)$; se muestran la pendiente n de las rectas definidas por los datos y el coeficiente de correlación R . (a) Transición de cuarzo a coesita; (b) Transición de coesita a cuarzo.[\[71\]](#)

2.7 Aceros de alta resistencia Ferrítico-Martensíticos

Los aceros de alta resistencia, como los aceros 9-12 Cr ferrítico/martensíticos, son una categoría de aceros especiales diseñados para ofrecer una combinación

excepcional de resistencia mecánica, resistencia a la corrosión y otras propiedades específicas. Estos aceros se utilizan en aplicaciones de alta exigencia, especialmente a altas temperaturas y ambientes corrosivos.

Las principales ventajas de este tipo de aceros son su excelente resistencia a la corrosión y a la termofluencia; esto se logra con una optimización de su composición química, principalmente con la adición correcta de W, Mo, V, Nb, Ta y otros elementos con altos puntos de fusión.

2.7.1 Metalurgia del acero ASTM A335 grado P92

El acero ASTM A335 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 componentes estructurales de 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 [\[50\]](#),[\[51\]](#),[\[52\]](#).

Microestructura del acero P92

En el revenido, el acero se calienta hasta una temperatura menor a A_{cl} , entre 700 y 800 °C, durante un determinado tiempo para obtener una combinación estructural que derive en las propiedades mecánicas requeridas. Durante el revenido ocurren dos fenómenos de gran importancia, a saber, (i) la reducción de la densidad de dislocaciones y la formación de sub-granos dentro de los listones y (ii) la disolución y precipitación de carburos, nitruros y carbonitruros. Durante el revenido los carburos M_3C , provenientes del enfriamiento durante el normalizado, se disolverán y precipitarán segundas fases progresivamente más estables en forma secuencial, hasta llegar al carburo $M_{23}C_6$, preferentemente en ex-bordes de grano, sub-granos y listones. A su vez, precipitarán carburos, nitruros y/o carbonitruros de tipo MX secundarios ($M = Nb, V$) y ($X = C, N$) preferentemente en los bordes de los listones y dislocaciones. A riesgo de redundar, es importante recalcar que las segundas fases precipitadas cumplen un rol significativo en la inmovilización de dichas

dislocaciones, siendo de suma importancia para la resistencia al creep a altas temperaturas de servicio (593 °C). En la siguiente Figura (Fig. 2.4), se puede observar un esquema ilustrativo de la microestructura resultante luego de un tratamiento de revenido para un acero de este tipo [54].

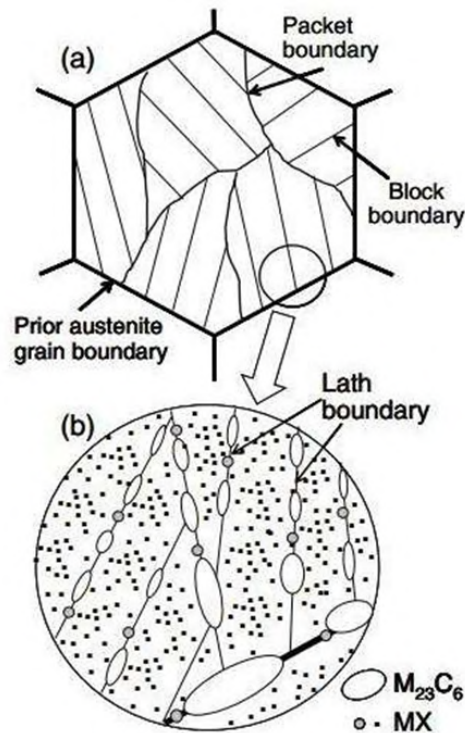


Fig. 2.4 Esquema de la microestructura de un acero grado P92, luego de un tratamiento térmico de normalizado y revenido [54].

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

tipos de fases como los precipitados del tipo M_2X . En la Tabla 2.2, se listan los precipitados que serán descritos en los párrafos subsiguientes.

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

Precipitado	Compuesto	Estructura	Estado de precipitación	Referencia
$M_{23}C_6$	(Cr, Fe, W, Mo, V) $_{23}C_6$	FCC	Revenido	[53] [54] [55] [56]
MX	(Nb, V, Cr) (C, N)	FCC	Revenido	[53] [54] [55] [56]
M_2X	Cr_2X	HCP	Revenido	[57] [58]

$M_{23}C_6$

El $M_{23}C_6$ es un carburo rico en Cr cuya composición química puede contener cantidades significativas de Fe, W, Mo y V. Tiene una estructura cristalina fcc del tipo NaCl. Este carburo nuclea principalmente en los antiguos bordes de grano austeníticos, en los límites de bloques y entre los listones martensíticos. Su morfología puede ser muy variada, encontrándose precipitados en forma de bloque, esféricos, facetados, listones, entre otras. Si bien estas partículas tienden a crecer rápidamente en tamaño, durante el envejecimiento son fundamentales para promover la resistencia al creep en el material. Además, el aleado de este carburo con B estabiliza el tamaño del mismo mejorando significativamente dicha propiedad [\[61\]](#) [\[62\]](#).

Hong y col.[\[54\]](#) estudiaron el efecto de la adición de W sobre la estabilidad microestructural y propiedades mecánicas empleando 3 aceros diferentes (9Cr-1Mo, 9Cr-0.5Mo- 1.8W y 9Cr-0.1Mo-2.7W) después de un normalizado a 1050 °C durante 1 hora y diferentes revenidos durante 1 hora entre 500 y 800 °C. Para revenidos por encima de los 750 °C, en el acero sin W, el carburo $M_{23}C_6$ crece y se aglomera rápidamente, en cambio, en los aceros con W agregado, la coalescencia de los carburos $M_{23}C_6$ fue restringida.

MX

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

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

En la literatura se encuentran clasificados en 3 grupos en la gran mayoría de los casos. [\[51\]](#) [\[55\]](#)

- *MX tipo I*

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

- *MX tipo II*

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

- *MX tipo III*

Señalados en la literatura como “*Wings*”. Este último grupo posee una estructura compleja conformada por carbonitruros de Nb esféricos que actúan como núcleos y listones de nitruros de V que crecen en forma de “alas”.

M₂X

Estos precipitados, de estructura hexagonal, son característicos de los aceros aleados al Cr y Mo. Cuando este último es mayoritario se forman carburos Mo₂C, pero cuando el contenido de Cr aumenta, se favorece otro tipo de precipitación de carbonitruros, ricos en Cr. Esta última característica se ha informado, particularmente en aceros grado P92, en estado normalizado y revenido, identificándose carbonitruros del tipo M₂X con un alto contenido de Cr y bajo en Fe en forma de fibras y agujas [63] [64].

Fases de Laves

El origen de este término se remonta a la década de 1930; en ese período, el científico alemán Fritz Laves hizo importantes hallazgos en cristalografía al identificar similitudes y relaciones entre diversos compuestos intermetálicos con estructuras cúbicas MgCu₂ y hexagonales MgZn₂ y MgNi₂. Gustav E.R. Schulze propuso el término "fases de Laves" para describir esta clase de compuestos en 1939 [48]. Las fases de Laves han generado un gran interés en la comunidad científica debido a su diversidad y complejidad. Hoy en día se encuentran estudiadas más de 1400 fases de Laves diferentes, destacándose su importancia en la investigación de materiales y la ciencia de los compuestos intermetálicos.

Las fases de Laves son compuestos intermetálicos, que en este material presentan una estructura cristalina hexagonal con una composición (Fe,Cr)₂(Mo,W). Estas fases no precipitan durante el proceso de revenido ya que son inestables a altas temperaturas [64] [65] [66]. En cambio, durante la exposición a temperaturas de servicio, es decir entre 600 y 650 °, 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 de la aleación. Por otra parte, se ha informado que el crecimiento de las partículas de fases de Laves tendrá un efecto negativo sobre la tenacidad del material; esto sucede en los aceros aleados al W, como el P92, en los que 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

Materiales y Metodología

3.1 Condición de Suministro

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 & Mannesmann (Francia) [19-20] la 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 1 hora 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.

Para realizar los ensayos dilatométricos correspondientes, se mecanizaron muestras de geometría cilíndrica, con 10 mm de longitud y 4 mm de diámetro. El maquinado se realizó de manera tal que el eje de cada cilindro coincidiera con la dirección de laminación del tubo original.

3.2 Ensayos dilatométricos

Los ensayos dilatométricos orientados al seguimiento de transformaciones de fases se utilizan para medir los cambios de longitud inducidos por dichas transformaciones durante el calentamiento y enfriamiento continuos o durante los pasos de mantenimiento isotérmico. Los datos que se obtienen a partir de este tipo de ensayo representan un conjunto de valores de tiempo, temperatura y cambios de longitud. Los ensayos referidos a esta técnica, fueron llevados a cabo basándose en la norma *ASTM A 1033*.

En la gran mayoría de los arreglos experimentales, los gráficos que se obtienen a partir de las experiencias dilatométricas son como el que se presenta en la Figura 3.1.

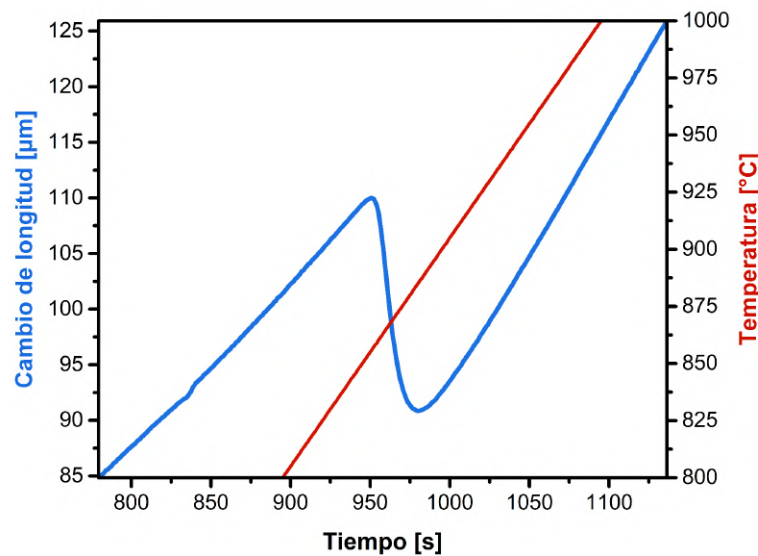


Figura 3.1: Esquema del cambio de longitud (Azul) en función del tiempo, y ciclo de temperatura temperatura (Rojo), de una muestra analizada en este trabajo.

En la Figura 3.1 se detalla una curva de dilatometría (azul), en la cual se observa la elongación que experimenta la muestra en función del tiempo, en la etapa de calentamiento (rojo), hasta la transformación de una fase de baja temperatura a otra de alta temperatura con diferente arreglo cristalino, que se manifiesta en una contracción. Esta contracción ocurre debido a que los arreglos cristalinos de las fases involucradas en este caso poseen diferente factor de empaquetamiento, lo que produce un cambio de volumen específico que el dilatómetro censa mediante componentes apropiados. Si el cambio de volumen es isotrópico, el cambio relativo en la dimensión longitudinal de la muestra es proporcional al cambio relativo de volumen de la misma.

$$\frac{\Delta V}{V} = 3 \frac{\Delta l}{l} \quad (3.1)$$

Una vez finalizada la transformación, la probeta retomará el comportamiento lineal en dilatación en tanto continúe el aumento de la temperatura; de la misma manera, sufrirá también cambios de longitud en el transcurso de una meseta isotérmica si durante la permanencia en dicha meseta se producen cambios de fase.

Esto permite realizar la determinación de la fracción transformada de fase en función del cambio de longitud de la probeta para cada instante de tiempo o para cada temperatura. Para realizar esto, existen varias metodologías que se desprenden de la llamada *regla de la palanca*; en este caso se utilizó una aproximación gráfica donde se debe distinguir en un principio la longitud de inicio de transformación l_{min} y la de final de transformación, l_{max} . Una vez obtenidos estos valores, la fracción transformada (ξ) será igual al cambio de longitud instantáneo (con respecto a la longitud inicial) dividido por la diferencia entre las longitudes final e inicial.

$$\xi = \frac{l - l_{min}}{l_{max} - l_{min}} \quad (3.2)$$

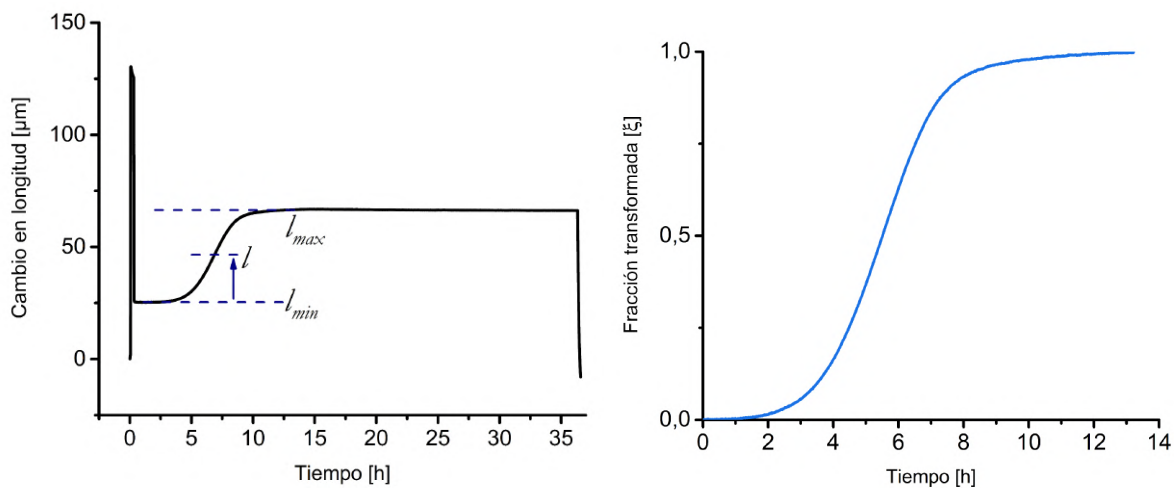


Figura 3.2 Esquema del método gráfico para calcular la fracción transformada en función del cambio de la longitud relativa y gráfico de fracción de fase transformada en función del tiempo.

3.2.1 Equipo utilizado

El equipo utilizado para la realización de los ciclos térmicos fue un dilatómetro de alta velocidad y alta resolución marca TA Instruments, modelo DIL 805A, ubicado en el Laboratorio de Técnicas Dinámicas del Centro Atómico Constituyentes; dicho laboratorio corresponde a la División Transformaciones de Fase de la Gerencia Materiales de la Comisión Nacional de Energía Atómica.



Figura 3.2: Dilatómetro TA Instruments DIL 805A, División Transformaciones de Fases, Gerencia Materiales, Comisión Nacional de Energía Atómica.

Cabe resaltar que este tipo de equipos está diseñado para realizar ciclos térmicos en un amplio rango de velocidades de calentamiento y enfriamiento bajo distintas atmósferas, de manera controlada, con el fin de estudiar el comportamiento de los materiales frente a distintos tipos de ciclos 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 de radiación. Las variaciones dimensionales de la probeta son transmitidas a través de palpadores de

vidrio de sílice, en este caso, o alúmina, dependiendo de la temperatura máxima programada en el ciclo térmico.

El desplazamiento de los palpadores es censado con un transformador diferencial de variación lineal (LVDT). Las mediciones de temperatura se realizan a través de una termocupla tipo S soldada en la zona media de la superficie de la probeta. La atmósfera de trabajo en este caso fue de alto vacío, con una presión del orden de 1.0×10^{-5} - 7.0×10^{-6} mbar durante todo el ensayo, siendo los enfriamientos también en vacío.

3.2.2 Ciclos térmicos

Para diseñar cada uno de los ciclos térmicos se partió del conocimiento previo [4][10] de que existe un valor crítico de la velocidad de calentamiento que dispara el crecimiento exagerado de una fracción de los granos de austenita durante la permanencia a alta temperatura [19][20]; de esta manera, las variables a ensayar fueron la velocidad de calentamiento a la austenita (V_c), y la temperatura de austenización (T_a). Otro valor de relevancia es la cantidad de tiempo en la isoterma a 650°C ; el motivo de esta permanencia es la precipitación de los carburos en borde de grano austenítico previo, que permite lograr la “decoración” de dichos bordes de grano con un contraste apreciable.

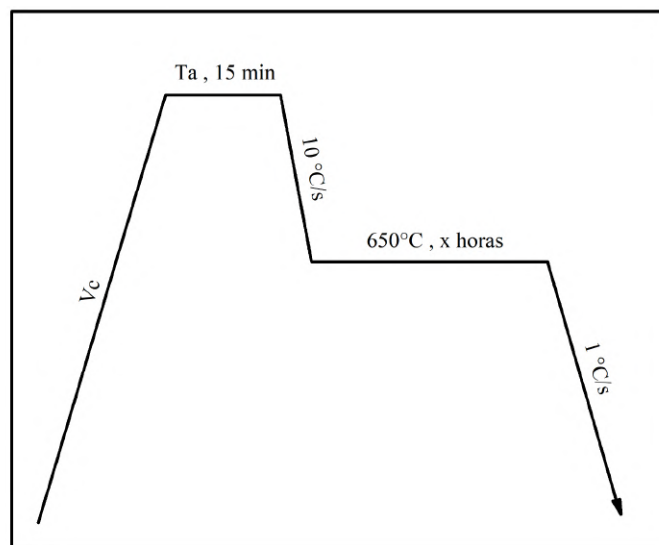


Figura 3.3: Esquema del tipo de ciclos térmicos ensayados.

Los ciclos térmicos realizados se diseñaron definiendo los siguientes segmentos:

- I. Calentamiento desde temperatura ambiente hasta la temperatura de austenización T_a a una velocidad V_c .
- II. Mantenimiento por 15 minutos a T_a .
- III. Enfriamiento a 10 °C/s hasta 650 °C.
- IV. Mantenimiento a 650 °C por el tiempo requerido para la transformación parcial austenita → ferrita y la precipitación de carburos.
- V. Enfriamiento a 1 °C/s hasta temperatura ambiente.

T_a tomó los valores 1010 °C y 1050 °C y V_c los valores 1 °C/s – 15 °C/s – 30 °C/s y 50 °C/s correspondientemente a lo observado en cada ensayo.

Las muestras ensayadas se listan en la Tabla 3.1, donde se presentan los distintos ciclos térmicos realizados.

Tabla 3.1 Tratamientos térmicos realizados en este trabajo.

T _a [°C]	1010					
Muestras	M1	M2	M3	M4	M5	M6
V _C [°C/s]	50	50	1	1	1	30
Tiempo a 650°C [h]	4			7	10	
T _a [°C]	1050					
Muestras	M7		M8	M9	M10*	
V _C [°C/s]	1		30	15	1	
Tiempo a 650°C [h]	10		12	16	30	
T _a [°C]	1070					
Muestras	M11	M12	M13	M14	M15	M16
V _C [°C/s]	15	1		7.5	1	7,5
Tiempo a 650°C [h]	36	14,5	36	24	50	72 (55 obtenido)

*Corresponde a un ciclo distinto donde la velocidad de calentamiento fue de 1 °C/seg, 30 min a 1050°C, enfriamiento a 0.3°C/seg hasta 650 °C y permanencia por 30 hs, luego un enfriamiento a 0.3°C/seg hasta 20 °C/seg (se repitió un ensayo realizado previamente por Dr. Hintze A. Cesaro) [19]

3.3 Caracterización Microestructural

3.3.1 Preparación de muestras para el examen metalográfico

Las muestras fueron preparadas teniendo en cuenta la norma *ASTM E3*.

Se realizó una preparación metalográfica, es decir, se desbastó a las superficies hasta llegar a un acabado con papel abrasivo de granulometría 1200 y luego se realizó el pulido fino en paños aptos para materiales metálicos, utilizando pasta de diamante de 6 y 1 µm.



Figura 3.5 Muestras utilizadas para microscopía óptica

3.3.2 Microscopía Óptica

Para el revelado de la microestructura, tanto en el estado de recepción como en el ensayado, se utilizó el reactivo de Villela por 20 segundos, obtenido de acuerdo con la norma ASTM E-407 “Práctica estándar para el microataque de metales y aleaciones”.

La observación se realizó utilizando un microscopio óptico Olympus X51 de la División Metalografía y Tratamientos Térmicos de la Gerencia de Materiales, CAC - CNEA.

3.3.3 Análisis de Cinética de Transformación por KJMA

En los ciclos térmicos realizados se obtuvo una transformación completa de $\gamma \rightarrow \alpha + \text{carburos}$; esto permitió realizar un estudio de la cinética de transformación utilizando el modelado, con el objetivo de observar el impacto de la velocidad de calentamiento a la austenita sobre dicha cinética a la hora de obtener una transformación parcial o total $\alpha + \text{carburos}$.

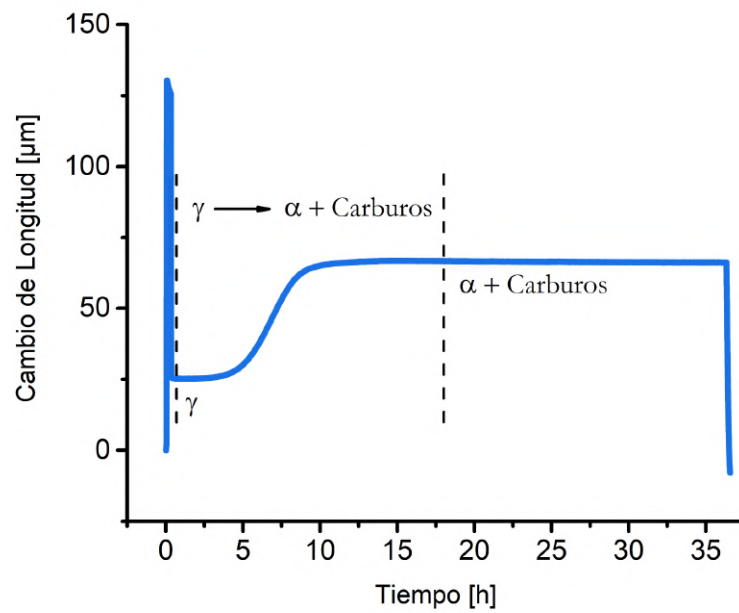


Figura 3.6 Expansión de volumen correspondiente a la transformación austenita → ferrita a 650°C.

Para modelar la transformación se recurrió a la ecuación de Kolmogorov, Johnson, Mehl y Avrami (KJMA):

$$\xi = 1 - e^{-k(t-t_0)^n} \quad (3.3)$$

Las curvas experimentales obtenidas se ajustaron con la ecuación KJMA parametrizando los valores k , t_0 y n ; un procedimiento complementario posible es obtener previamente valores de n a partir de gráficos experimentales $\ln[-\ln(1 - \xi)]$ vs $\ln(t)$ mediante regresión lineal.

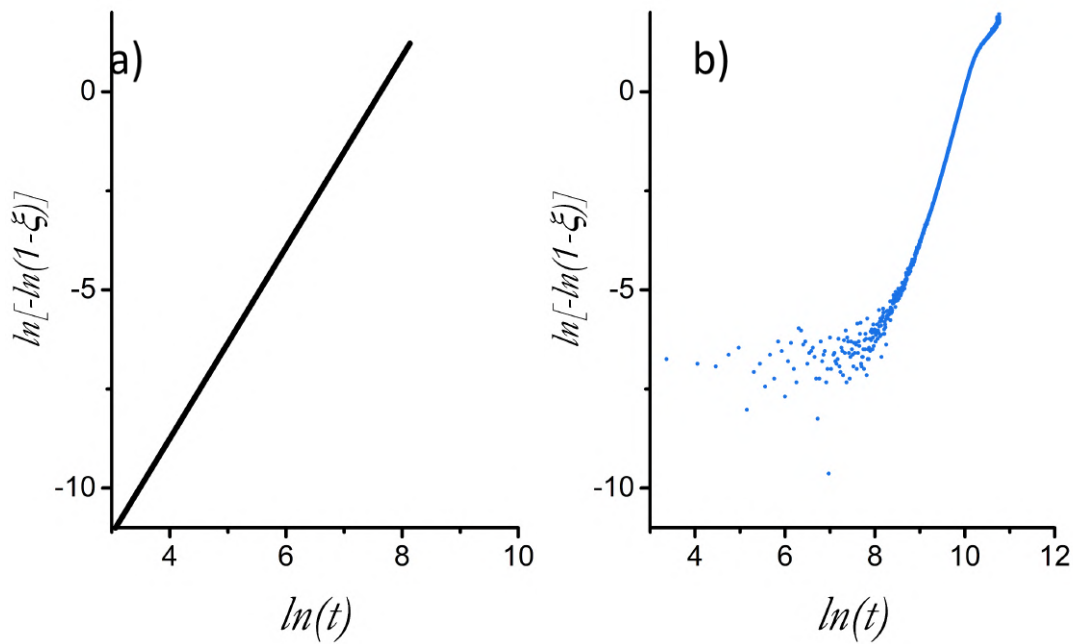


Figura 3.7 Gráfico de $\ln\left[\ln\left(\frac{1}{1-\xi}\right)\right]$ vs $\ln(t)$, donde n se presenta como pendiente a 650°C

a) Aspecto teórico donde n es constante, b) Aspecto experimental.

La función representada en la Figura 3.7 corresponde a:

$$\ln(k) + n \cdot \ln(t) = \ln\left[\ln\left(\frac{1}{1-\xi}\right)\right] \quad (3.4)$$

Es dable resaltar la importancia de este gráfico, ya que nos permite visualizar si existe variación de n en el curso de la transformación.

Es importante resaltar la importancia de este gráfico, ya que nos permite visualizar si existe variación de n en la transformación y el tipo de nucleación que se llevó a cabo en el interior del material.

Los valores de k y n se obtienen de manera puramente experimental, y son únicos para cada aleación en condiciones específicas; de esta manera, puede proponerse una interpretación efectiva de los mecanismos involucrados en el proceso de transformación [47]. En otras palabras, aplicando el modelo para ajustar la curva de fracción de fase transformada (Figura 3.8), puede sugerirse una interpretación sobre qué mecanismos operaron durante el proceso del ciclo térmico; t_0 es el tiempo de incubación de la transformación.

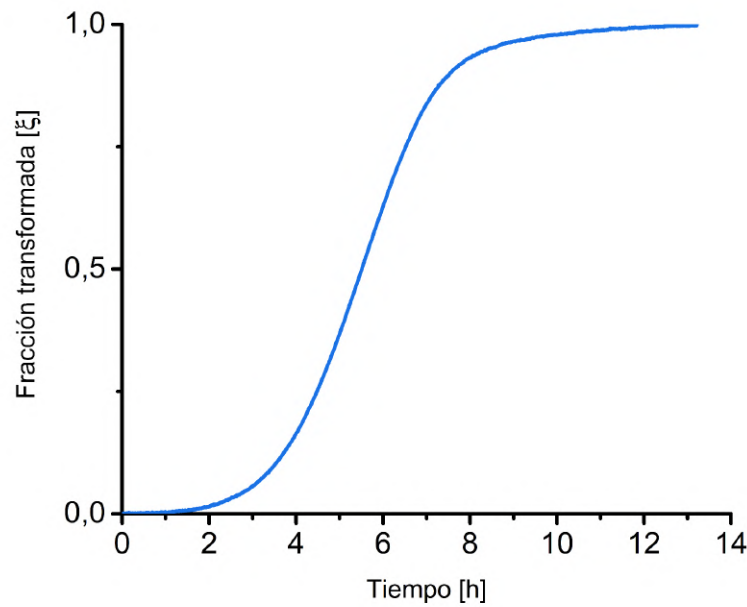


Figura 3.8 Gráfico de fracción de fase transformada en función del tiempo.

Con el fin de obtener un mejor ajuste se consideró también un modelo basado en la propuesta de Matsuda y Bhadeshia [69] para condiciones en las que los granos de la fase madre no son uniformes en tamaño. Se reconoce que el modelo clásico KJMA es apto para nucleación aleatoria, mientras que el modelo aplicado en este caso se basa en la sumatoria de fracciones de fase, caracterizadas cada una por un tipo de nucleación particular y una distribución de tamaños de granos de la fase madre; el mismo se formula de la siguiente manera:

$$\xi = \sum_{i=1}^m A_i \cdot (1 - e^{-k_i \cdot (t-t_0)^{n_i}}) \quad (3.5)$$

Donde A_i representa la fracción en volumen correspondiente al material transformado con valores k_i y n_i , y la sumatoria de las diversas fracciones presentes dan como resultado 1, es decir, el volumen completo. Las componentes del modelo se representan en función del tiempo y fracción de fase transformada, para observar el aporte de cada una; esto se presenta en la Figura 3.9.

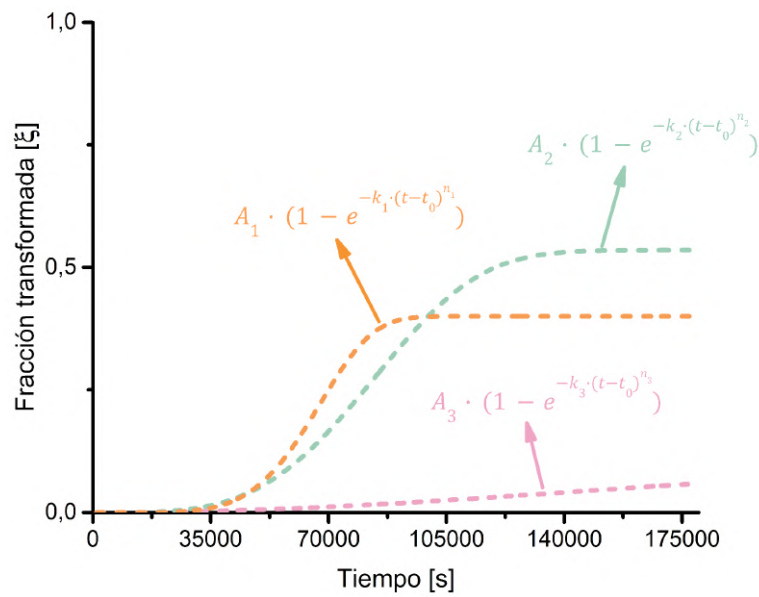


Figura 3.9 Gráfico de las componentes de un modelo KJMA con 3 sumandos en fracción de fase transformada como función del tiempo.

Cuando se obtiene un buen ajuste, se puede graficar la suma de las componentes del mismo, para evaluar el aporte de cada una. Esto se observa en la Figura 3.10

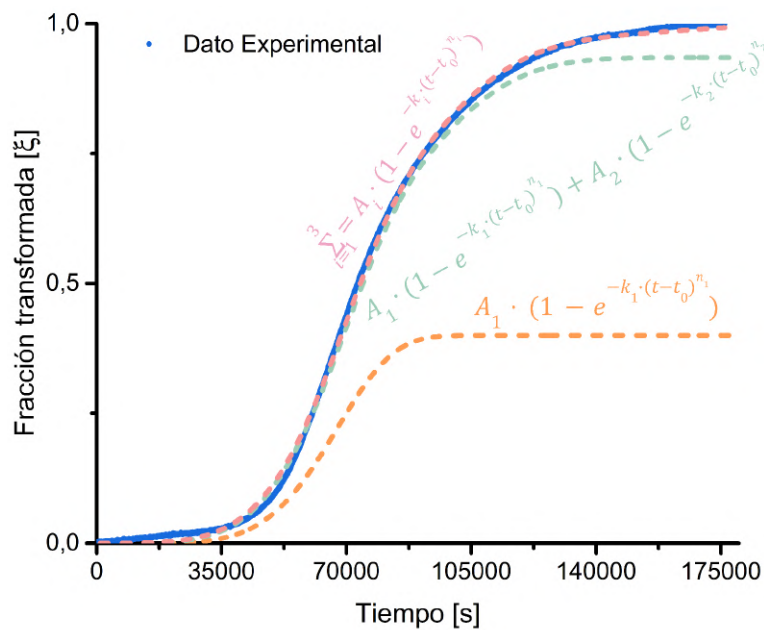


Figura 3.10 Gráfico del aporte de las componentes de un modelo KJMA con 3 sumandos en fracción de fase transformada como función del tiempo.

Capítulo 4

Resultados y Discusión

4.1. Condición de Suministro del Material

En primer lugar se procedió a realizar el revelado de la microestructura de las muestras en estado de entrega. Como se observa en la Figura 4.1, la estructura consta de carburos de los elementos aleantes, finalmente dispersos en una matriz de martensita en listones. La mayor parte de estos carburos se forma durante el revenido en las interfaces (en particular, en las cercanías del borde de grano austenítico previo) y en el interior de los listones martensíticos.

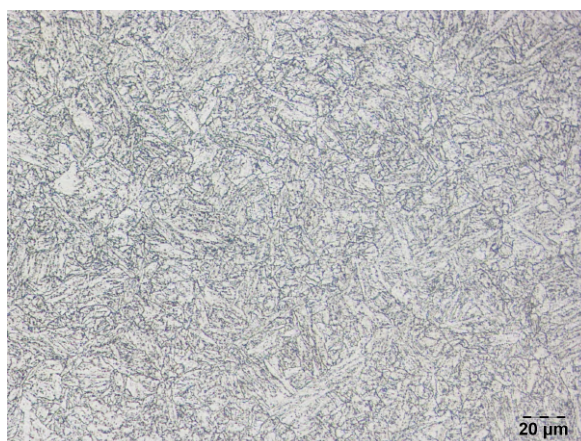


Figura 4.1 Estado de entrega representativo de todas las muestras 500x

4.1.1. Ensayos de Dilatometría

En la Fig. 4.2 (a, b y c) se muestran las curvas dilatométricas obtenidas para todas las velocidades de calentamiento, variando las temperaturas de austenización, siendo $T_a = 1010, 1050$ y 1070 °C.

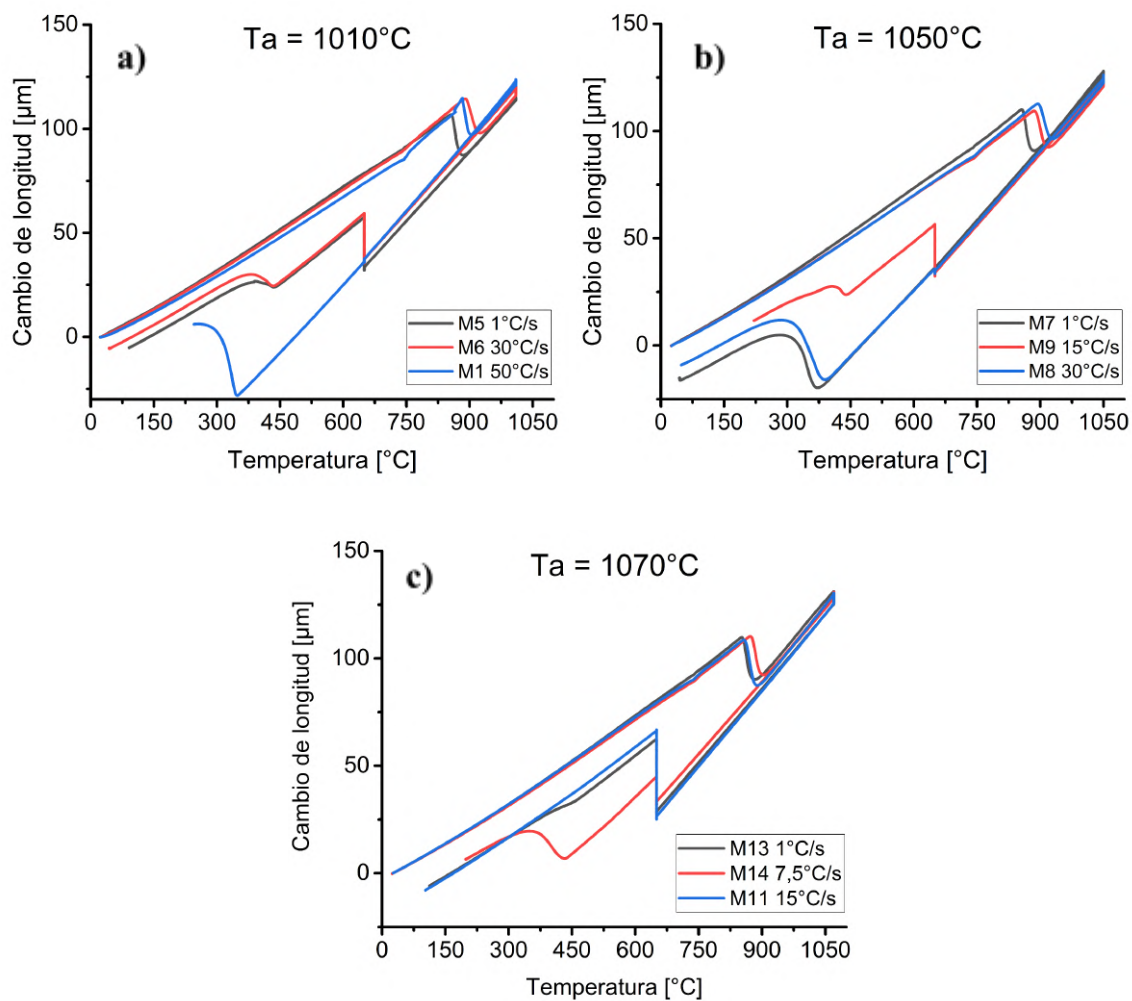


Figura 4.2 Curvas de dilatometría para los diferentes valores de T_a .

En rasgos generales, se observan curvas libres de ruidos, en donde, para todos los casos, la técnica de dilatometría fue capaz de detectar los cambios de fase por contracción o elongación del material.

En la rampa de calentamiento se observa que al aumentar la velocidad de calentamiento, la transformación de martensita revenida a austenita se ve afectada, es decir la transformación sucede a mayor temperatura. Durante la permanencia a la temperatura de 650°C se puede observar, en todos los casos, una elongación vertical que corresponde a la isoterma de cada ciclo realizado. Cuando la variación de longitud se expresa, en cambio, en función del tiempo, los gráficos pasan a observarse como en la Figura 4.3.

De esta manera, se puede estudiar “in situ” el comportamiento del material tanto en el calentamiento, la permanencia a cierta temperatura, como también en el enfriamiento; los cambios en la elongación del material permiten detectar cambios de fase y estudiar la cinética de los mismos.

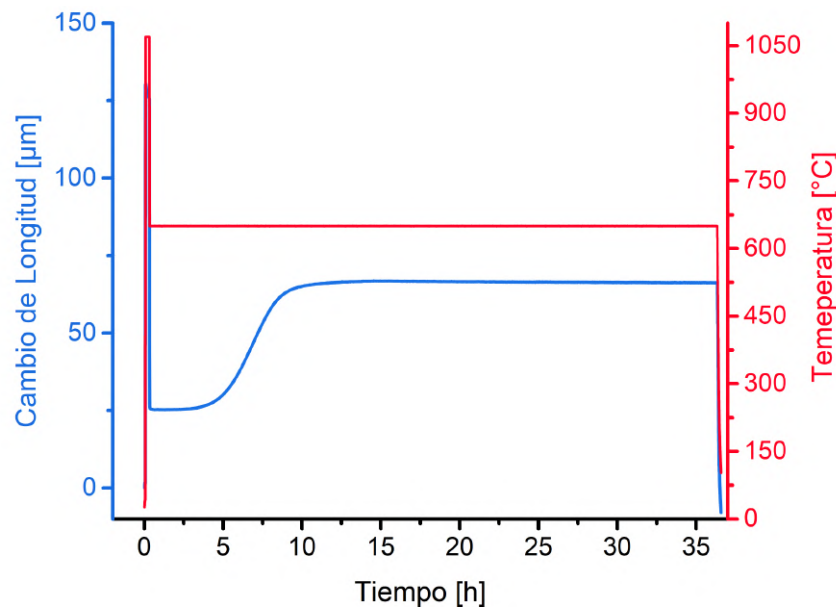


Figura 4.3 Gráfico de elongación y temperatura en función del tiempo.

En el segmento de calentamiento se observa, en todos los casos, la transformación de martensita revenida (bcc) hacia la austenita (fcc), que se manifiesta como una disminución pronunciada del volumen específico. El segmento de isoterma exhibe la transformación total o parcial hacia ferrita correspondiente a cada ciclo ensayado; finalmente, en la última etapa de enfriamiento se detecta la transformación martensítica, en aquellas muestras que evidenciaban una transformación parcial a la ferrita.

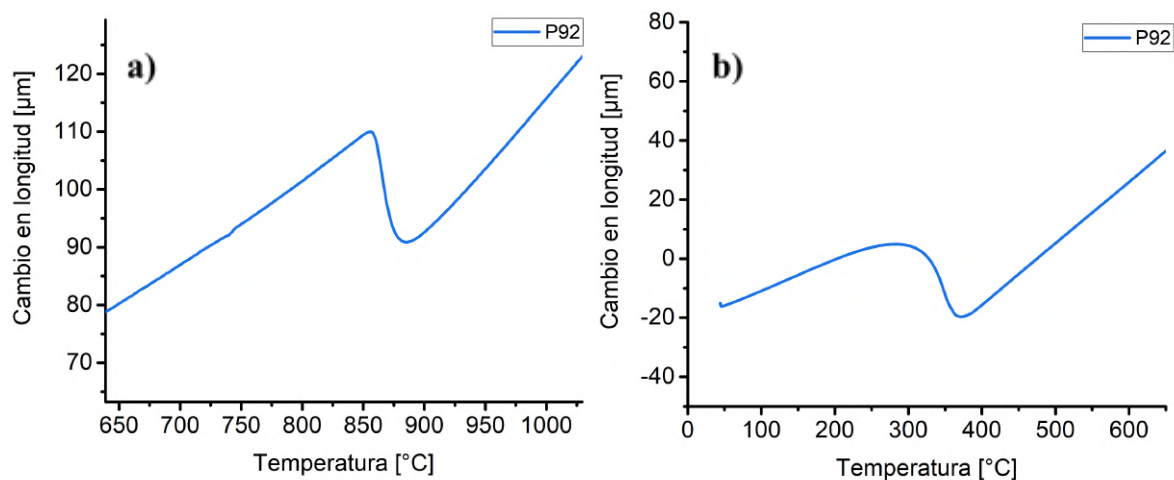


Figura 4.4 Curva de dilatación en función de la temperatura, donde se aprecian
a) contracción asociada al cambio de estructura bcc o bct a fcc, b) expansión asociada con una transformación martensítica.

Como particularidad, también se observa una pérdida de linealidad en la dilatación durante el calentamiento, en un intervalo de temperatura característico.

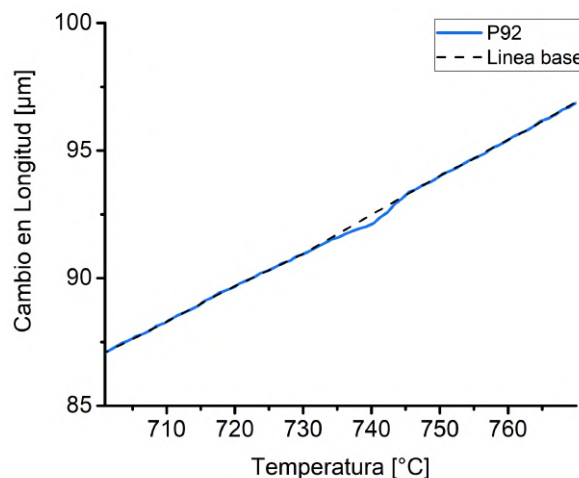


Figura 4.5 Se observa el cambio de linealidad de la dilatación, correspondiente al punto de Curie del acero estudiado.

La presencia de este valle en la rampa de calentamiento estaría asociada a la transición de fase entre una fase ferromagnética y una fase paramagnética. Esto se corresponde con lo observado por Ferraris y Reynoso [43], que proponen una hipótesis basada en el llamado *efecto magnetovolumétrico*, donde el fenómeno a considerar es el de cambio de volumen de los cristales frente a cambios en la

magnetización [44], o, en otras palabras, la aparición de magnetización espontánea resulta en la variación del volumen de un cristal. Esta reorganización se manifestó en las curvas de dilatometría como la pérdida de linealidad en el intervalo de temperaturas donde la bibliografía previa informa que estos valores -conocidos y característicos- se corresponden con temperaturas de Curie [45,46].

Relacionando los datos de los ensayos en función de lo observado en el microscopio, se agruparon en función de la distribución de grano austenítico previo obtenido.

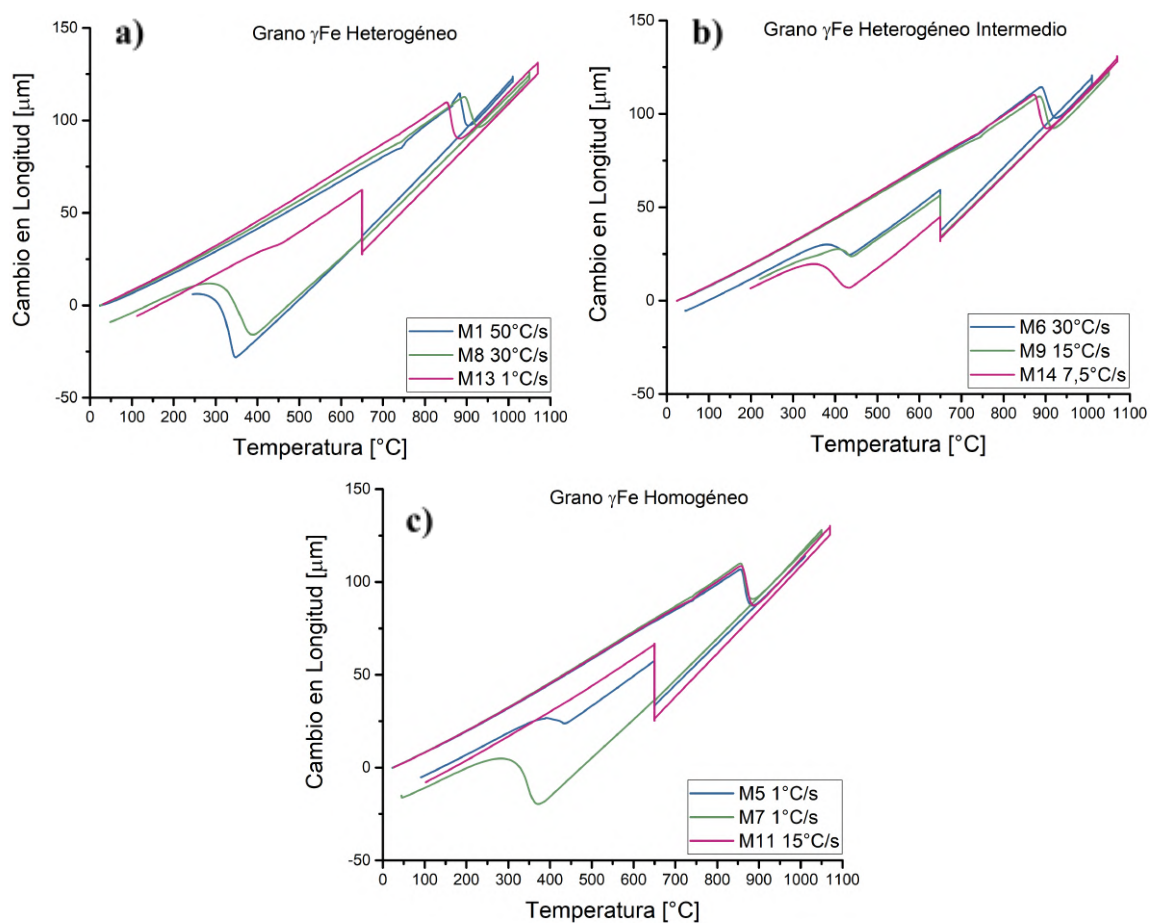


Figura 4.6 Ensayos agrupados por microestructura obtenida.

En la Figura 4.6 c) se puede apreciar que para la condición de tamaño de grano austenítico previo homogéneo, la transformación de fase coincide en mayor medida aunque la velocidad de calentamiento de M11 es mayor, esto también se observa en b) pero en menor medida.

4.1.2. Caracterización Microestructural

Como se observa en la Figuras en este apartado Las micrografías de las distintas muestras dan cuenta de estructuras de martensita que se forman , son con una morfología de listones, Figura 4.12, que coexisten con una matriz de granos de ferrita, donde la transformación que se llevó a cabo fue parcial, evidenciándose además la formación de carburos en los ex bordes de grano de la fase madre austenita (γ); ello permite una reconstrucción de la estructura de granos de dicha fase madre. La variación en las fracciones observadas de martensita con morfología de listones y de ferrita (α) es una consecuencia de los ciclos térmicos realizados, ya que la transformación $\gamma \rightarrow \alpha + \text{carburos}$ no fue completa en todos los casos. La formación de carburos en los bordes del grano austenítico previo permite apreciar la distribución y el tamaño de los mismos, en los distintos ciclos térmicos realizados con $T_a=1010, 1050$ y 1070 °C.

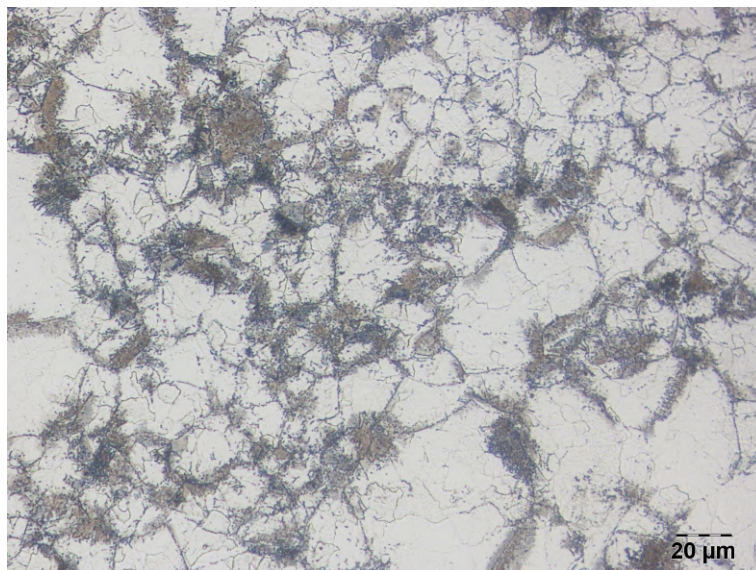


Figura 4.7 Formación de carburos en borde del grano austenítico previo, transformación parcial a ferrita. Muestra M13 luego del ciclo térmico, micrografía a 500 X.

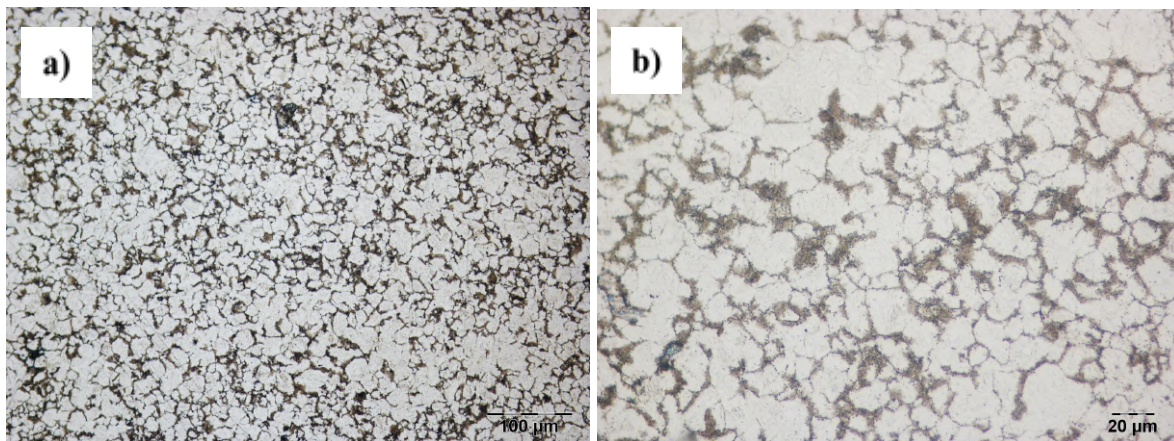


Figura 4.8 Micrografías de M5 con austenización a 1010 °C y con $V_C = 1$ °C/s Transformación incompleta a ferrita. a) 200 X b) 500 X

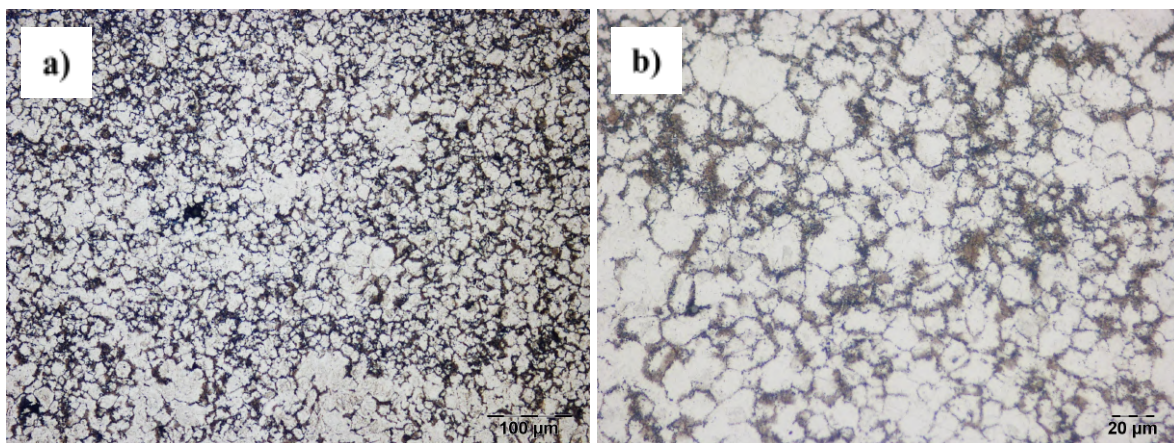


Figura 4.9 Micrografías de M6 con austenización a 1010 °C y con $V_C = 30$ °C/s Transformación incompleta a ferrita. a) 200 X b) 500 X

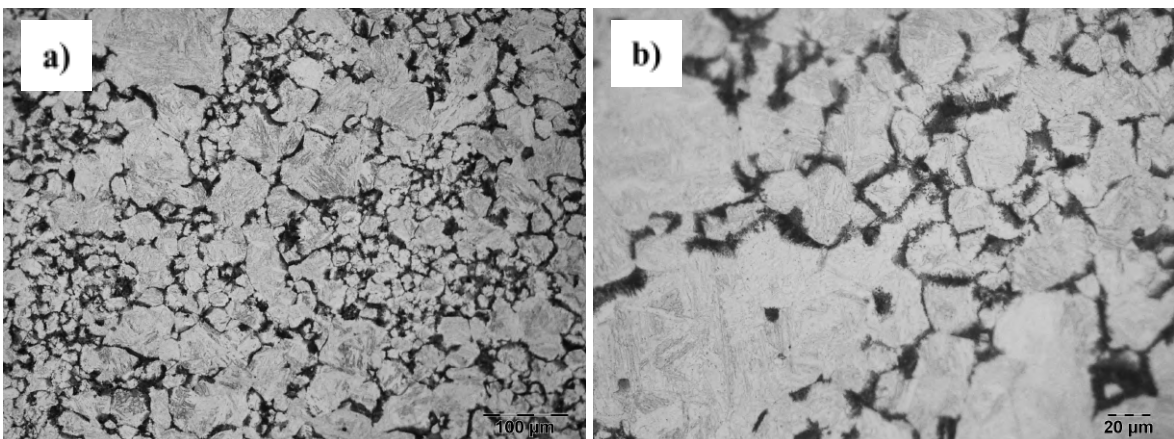


Figura 4.10 Micrografías de M2 con austenización a 1010 °C y con $V_C = 50$ °C/s Transformación incompleta a ferrita. a) 200 X b) 500 X

Por otra parte, en las Figuras 4.8, 4.9 y 4.10 se aprecia cómo, en función del aumento de la velocidad de calentamiento, comienza a manifestarse un crecimiento heterogéneo del grano austenítico previo, siendo ya notado con $V_c = 30\text{ }^{\circ}\text{C/s}$ para una temperatura de austenizado de $1010\text{ }^{\circ}\text{C}$ y con $V_c = 15\text{ }^{\circ}\text{C/s}$ para una temperatura $T_a = 1050\text{ }^{\circ}\text{C}$.

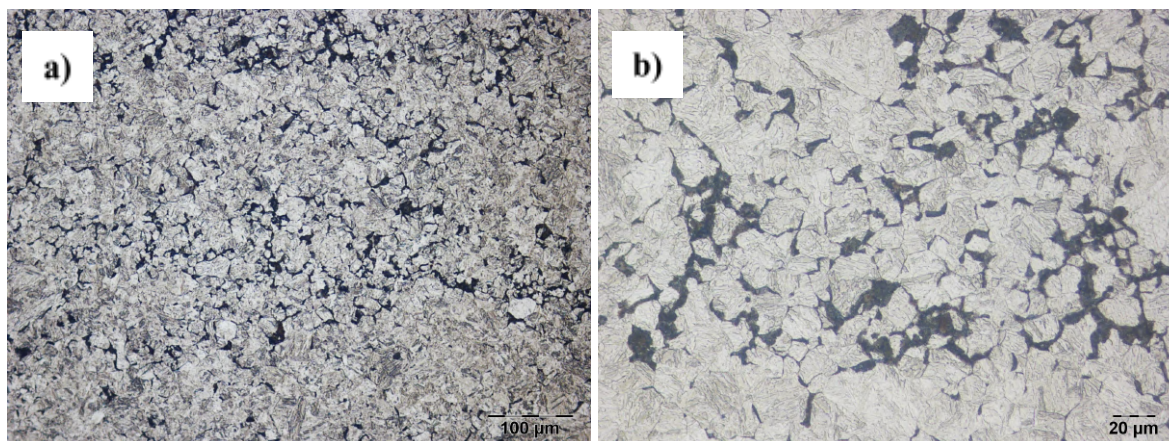


Figura 4.11 Micrografías de M7 con austenización a $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$ y con $V_c = 1\text{ }^{\circ}\text{C/s}$ Transformación incompleta a ferrita. a) 200 X b) 500 X

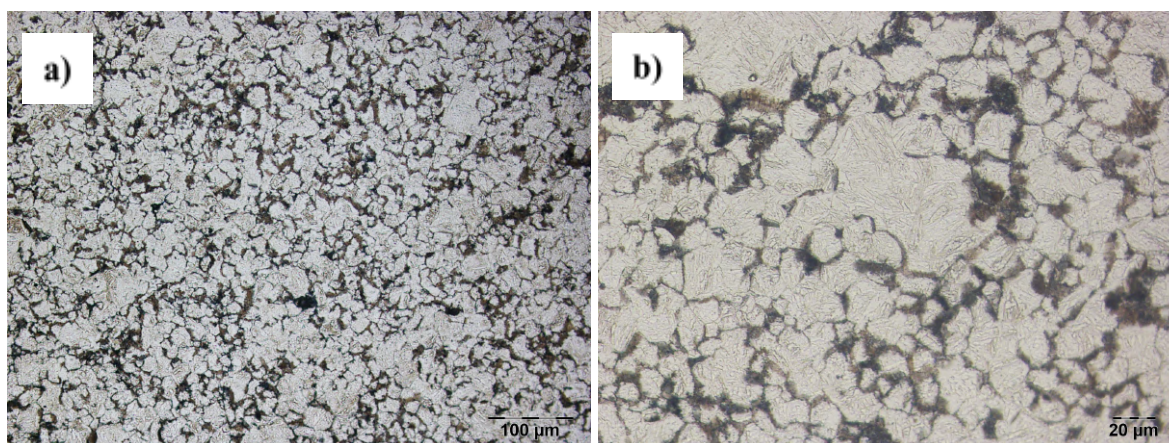


Figura 4.12 Micrografías de M9 con austenización a $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$ y con $V_c = 15\text{ }^{\circ}\text{C/s}$ Transformación incompleta a ferrita. a) 200 X b) 500 X

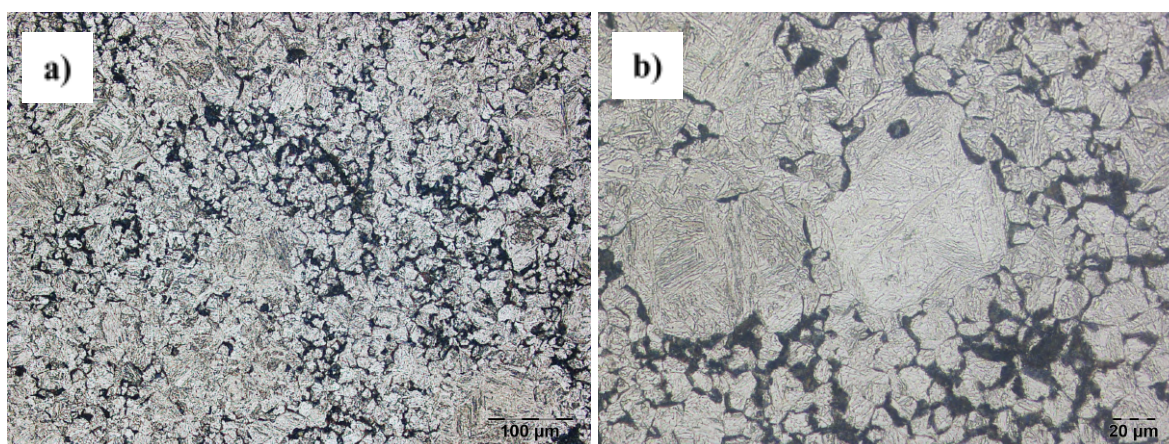


Figura 4.13 Micrografías de M8 con austenización a 1050 °C y con $V_C = 30$ °C/s Transformación incompleta a ferrita. a) 200 X b) 500 X

La tendencia sugerida por el conjunto de resultados hasta aquí informados es que el fenómeno del crecimiento heterogéneo del grano austenítico mostraría una relación inversa entre la temperatura de austenizado y la velocidad de calentamiento a la austenita, esto es, para valores crecientes de T_a (hasta 1050 °C), el fenómeno comenzaría a ocurrir a menores valores de V_C .

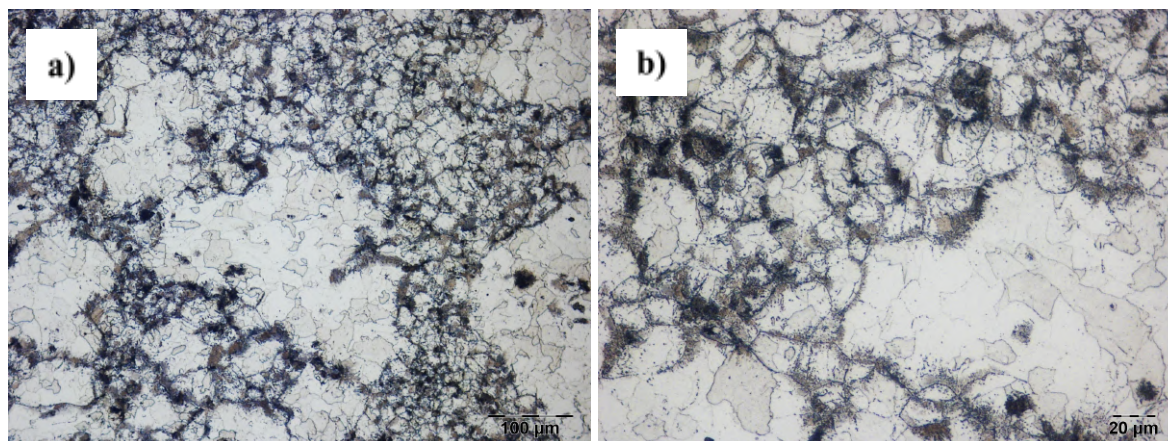


Figura 4.14 Micrografías de M15 con austenización a 1070 °C y con $V_C = 1$ °C/s Transformación completa a ferrita. a) 200 X b) 500 X

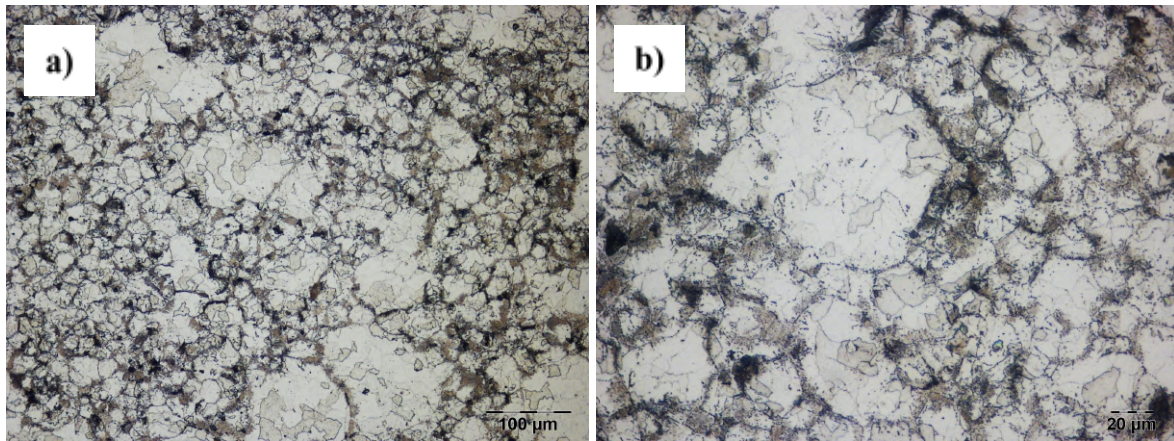


Figura 4.15 Micrografías de M16 con austenización a 1070 °C y con $V_c = 7,5$ °C/s Transformación completa a ferrita. a) 200 X b) 500 X

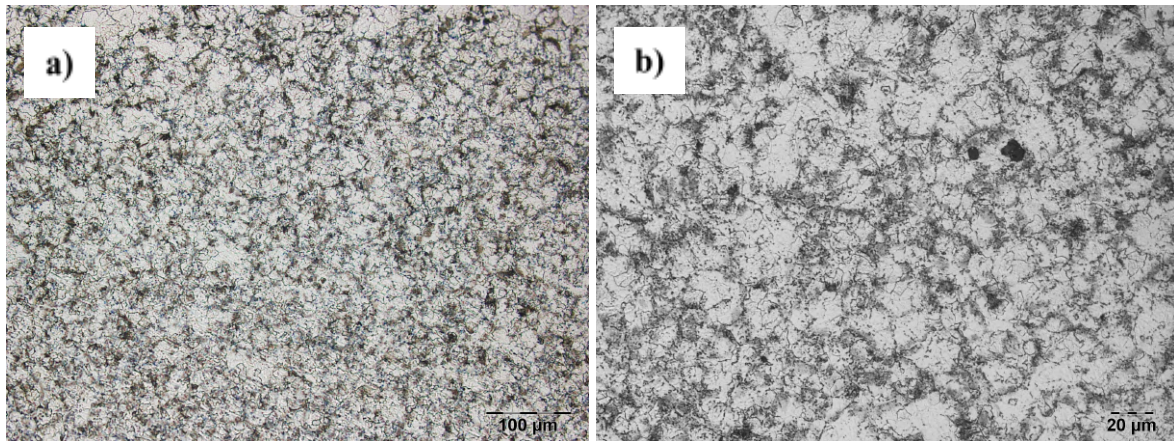


Figura 4.16 Micrografías de M11 con austenización a 1070 °C y con $V_c = 15$ °C/s Transformación completa a ferrita. a) 200 X b) 500 X

Por otra parte, como se observa en las Figuras 4.14, 4.15 y 4.16 correspondientes a $T_a = 1070$ °C, las muestras presentan un crecimiento de tipo heterogéneo de los ex granos austeníticos. A esta temperatura de austenización, se observa que para mayores velocidades de calentamiento el tamaño de los mismos se vuelve más homogéneo, a saber, con $V_c = 1$ °C/s las muestras evidencian crecimiento heterogéneo del grano austenítico previo en forma notable, con $V_c = 7,5$ °C/s el fenómeno se presenta de manera menos severa, pero aun así hay crecimiento heterogéneo, y para $V_c = 15$ °C/s se obtiene una distribución homogénea del tamaño de grano austenítico previo.

En otras palabras, la tendencia encontrada en los ensayos hasta aquí informados (esto es, mayor severidad en el fenómeno de crecimiento heterogéneo de grano austenítico cuando se aumenta la velocidad de calentamiento a la austenita, para un tiempo de austenizado fijo de 15') parece revertirse cuando la temperatura de austenización se fija en 1070 °C. Frente a este resultado no esperado, se decidió poner bajo consideración la microestructura de la muestra M10, la cual fue ensayada a 1050 °C para evaluar la reproducibilidad de un ensayo anterior. En este caso, el tiempo de austenizado se extendió a 30'; el fenómeno en cuestión fue observado también para una $T_a = 1050$ °C en estas condiciones experimentales. Esto se observa en la Figura 4.17, por lo que deberá realizarse una grilla de ensayos más completa considerando diferentes velocidades de calentamiento a la austenita, temperaturas mayores y menores que 1050 °C y diferentes tiempos de permanencia, con el objeto de lograr un mayor conocimiento de los mecanismos de nucleación y crecimiento de grano austenítico.

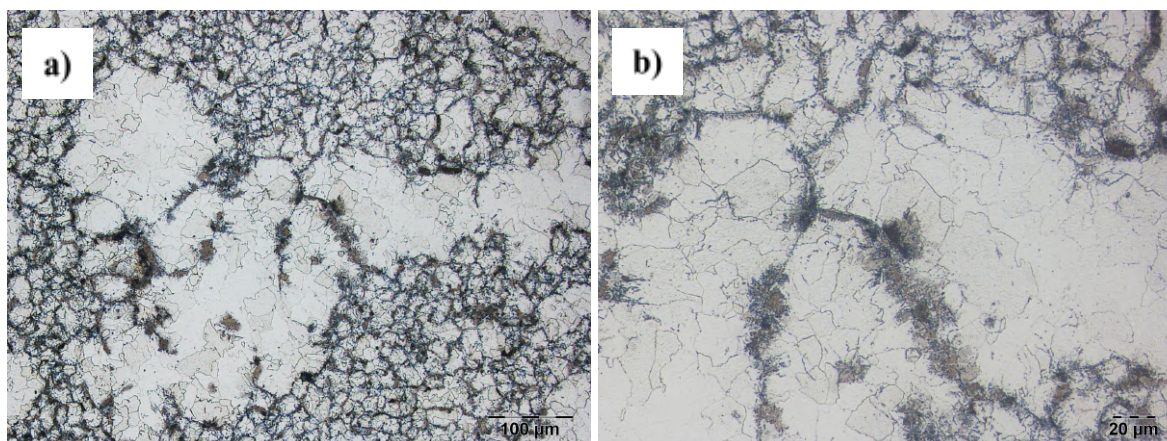


Figura 4.17 Micrografías de M10 Micrografías de M10 con austenización a 1050 °C, 30' y con $V_C = 1$ °C/s. Transformación completa $\gamma \rightarrow \alpha + \text{carburos}$. a) 200 X b) 500 X

Diversos autores han señalado que las condiciones para explicar el desarrollo del crecimiento anormal del grano, sería la posibilidad de coalescencia de estos cuando se encuentra dentro del campo austenítico transitando el austenizado, la existencia de un tamaño de grano promedio menor que la mitad de un grano anormal [70]. Por otro lado también se ha mencionado que el factor determinante para la presencia de partículas de segundas fases, existentes en este acero y estudiadas detalladamente

por otros autores[20], donde la distribución de los carburos $M_{23}C_6$ y carbonitruros MX, no sería homogénea, generando así, un anclaje deficiente del grano austenítico, cuando este se encuentra en crecimiento, generando la coalescencia con los granos de menor tamaño [71].

Frente a la variación de la permanencia a 650 °C para el “decorado” de los bordes de grano austenítico por nucleación y crecimiento de carburos, se obtuvieron transformaciones totales y parciales $\gamma \rightarrow \alpha + \text{Carburos}$. Lo obtenido en diferentes ensayos fue la transformación *completa* (muestras 10, 11, 15 y 16, Figuras 4.14, 4.15, 4.16, y 4.17), donde los granos de ferrita nuclearon y crecieron en el interior del grano austenítico previo, y *parcial*, como se puede visualizar en la muestra M13 (Figura 4.18), en donde se observa la coexistencia de granos de ferrita nucleados en el borde del ex grano austenítico, con una estructura acicular correspondiente a la transformación martensítica en el interior de los mismos. Frente a una transformación parcial $\gamma \rightarrow \alpha + \text{carburos}$, del orden del ~86-90%, los últimos granos en transformar son precisamente los de tamaño anormal, siendo los únicos en donde la transformación $\gamma \rightarrow \alpha + \text{carburos}$ fue incompleta; por ende, la transformación martensítica ocurrió en el centro de los mismos.

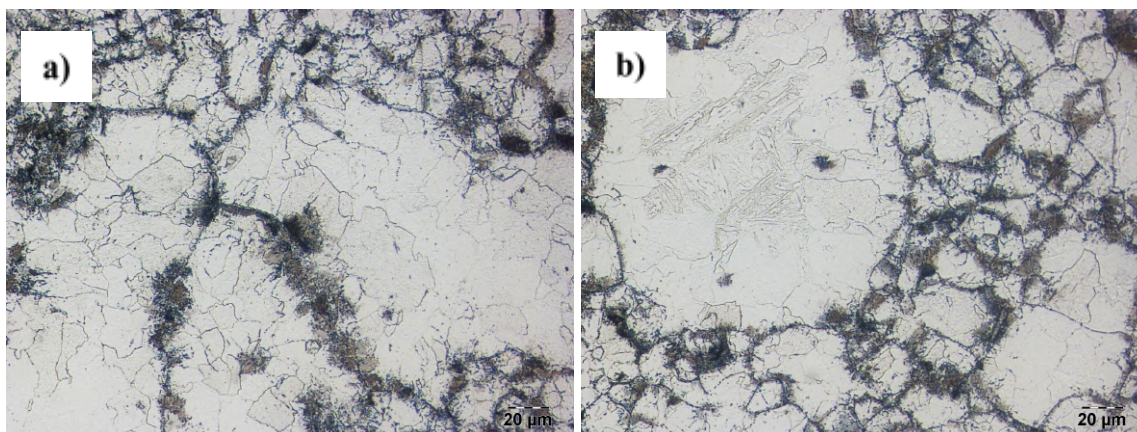


Figura 4.18 Micrografías a 500 X de las muestras M10 y M13 respectivamente, ambas con $V_C = 1$ °C/s, a) $T_A = 1050$ °C/s Transformación completa $\gamma \rightarrow \alpha + \text{carburos}$ b) $T_A = 1070$ °C/s Transformación parcial $\gamma \rightarrow \alpha + \text{carburos}$.

4.1.3. Análisis de la cinética de transformación usando el modelo KJMA

Como se indicó en la sección anterior, en algunos de los ciclos térmicos realizados se produjo una transformación *completa* $\gamma \rightarrow \alpha + \text{carburos}$. Por lo que,

utilizando los datos dilatométricos correspondientes a las muestras M11, M15 y M16 ($T_a = 1070\text{ }^{\circ}\text{C}$) se pudo graficar el progreso de la transformación en términos de fracción transformada a ferrita vs. tiempo, hasta el final de la misma. Así, la Figura 4.19 permite apreciar claramente el impacto que tiene la distribución de tamaño de grano de la fase “madre” sobre la cinética de transformación: esta se ve significativamente retrasada en los dos casos de distribución heterogénea de tamaño de grano austenítico, esto es, aquellas obtenidas cuando se utilizan velocidades de calentamiento de 1 y $7,5\text{ }^{\circ}\text{C/s}$.

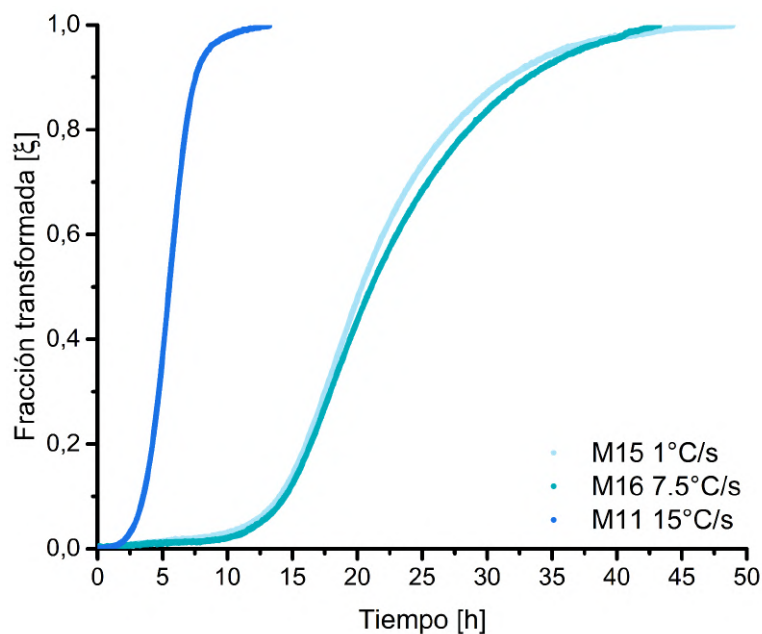


Figura 4.19 Fracción de fase transformada en función del tiempo, para las 3 muestras con $T_a = 1070\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Para poder proveer de valores iniciales al ajuste de las curvas experimentales usando el modelo KJMA, se obtuvieron gráficos $\ln[-\ln(1 - \xi)]$ vs $\log_{10}(t)$, a partir de los cuales se calcularon valores de n para los distintos ciclos.

Los valores de n para M11 ($15\text{ }^{\circ}\text{C/s}$) fueron $n = 3.94$ y $n = 1.49$, para las pendientes de las dos porciones lineales marcadas con líneas de trazos, Figura 4.21.

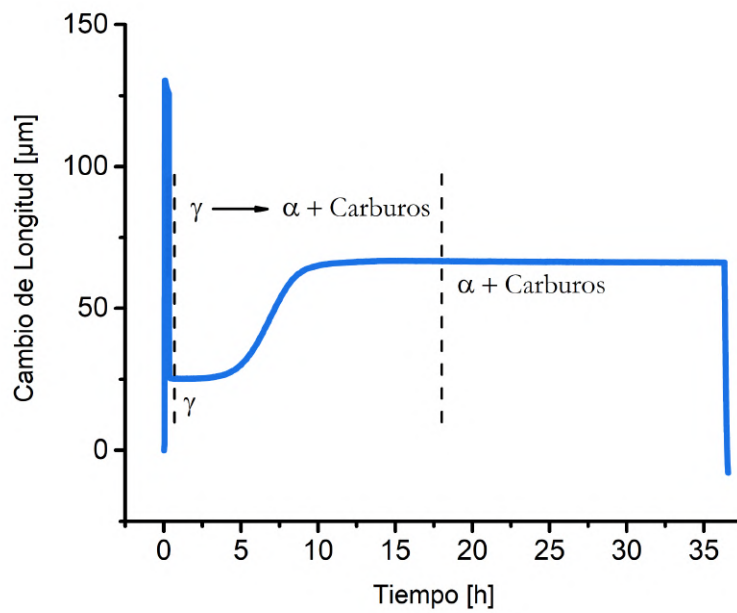


Figura 4.20 Expansión de volumen correspondiente a la transformación de austenita a ferrita, a 650 °C.

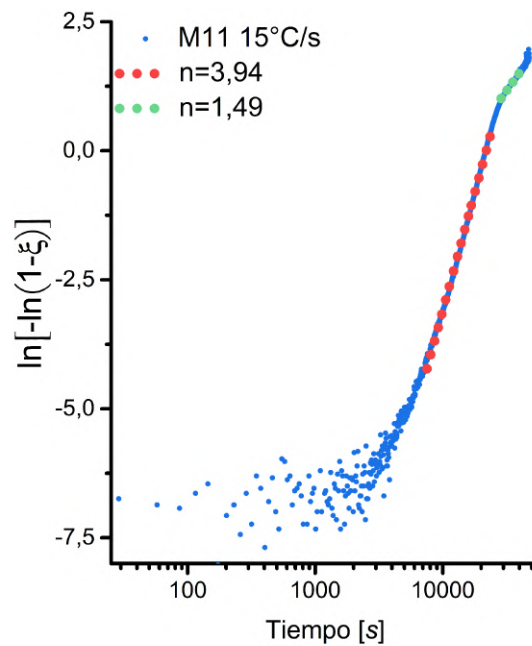


Figura 4.21 Gráfico de $\ln\left[\ln\left(\frac{1}{1-\xi}\right)\right]$ vs $\log_{10}(t)$, a 650°C, a partir del que se obtiene n como la pendiente de la recta ajustada para cada porción lineal de M11.

Los valores de n relevantes para este estudio ($n = 1.49$ y $n = 3.94$) se introducen ahora en la Figura 4.22, donde fueron fijados para el ajuste de la curva fracción transformada vs. tiempo.

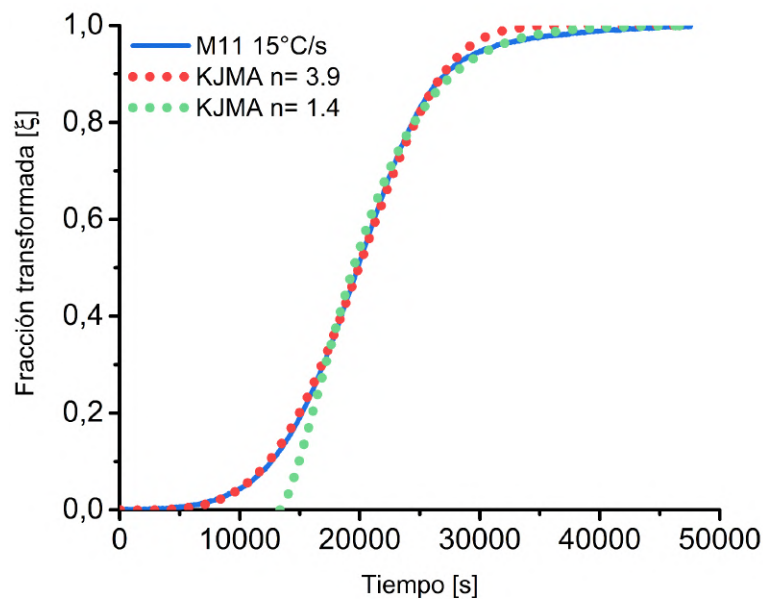


Figura 4.22 Modelos de KJMA con diferentes valores de n obtenidos a partir de los datos correspondientes a la Figura 4.21.

Para el valor indicado ($n = 3.9$) el modelo ajusta de manera parcial, aproximadamente hasta el 75% de transformación; a partir de ese punto se observa un retraso en la transformación experimental con respecto al modelo. Se asigna entonces el valor $n = 1.4$, que da cuenta del cambio de pendiente obtenido en la Figura 4.21.

Al no lograrse un buen ajuste mediante el modelo clásico KJMA -debido a que la matriz no es homogénea ni la nucleación al azar- se observa que no hay un valor de n representativo para toda la transformación.

A partir de lo anteriormente mencionado, para la obtención de un mejor ajuste se procedió a utilizar un modelo con *dos* componentes, ya que en la linealización de los datos, se observan dos pendientes muy marcadas. Se asumirá, en principio, que este cambio de pendiente se relaciona con una distribución no homogénea, como se observa en la Figura 4.16, pero sí más homogénea que lo observado para las muestras M15 y M16 (Figuras 4.17 y 4.18, respectivamente).

Para la muestra M11 con $V_c = 15$ °C/s se aplicó un modelo KJMA de *dos* componentes, con el siguiente aspecto:

$$\xi = A_1 \cdot (1 - e^{-k_1 \cdot (t-t_0)^{n_1}}) + A_2 \cdot (1 - e^{-k_2 \cdot (t-t_0)^{n_2}}) \quad (4.1)$$

a partir del cual se obtuvo la curva representada en la Figura 4.23.

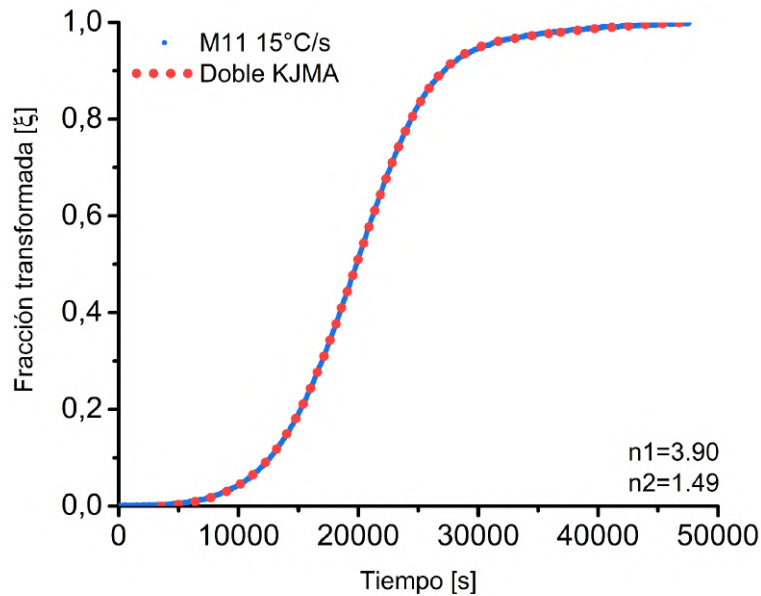


Figura 4.23 Modelo de KJMA con dos componentes; los valores iniciales introducidos son obtenidos a partir de los datos correspondientes a la Figura 4.21.

A continuación se grafica el aporte de cada una de las componentes del modelo con el valor de n correspondiente, que podría sugerir el tipo de nucleación operante para cada etapa de la transformación, dada la distribución de granos austeníticos previos.

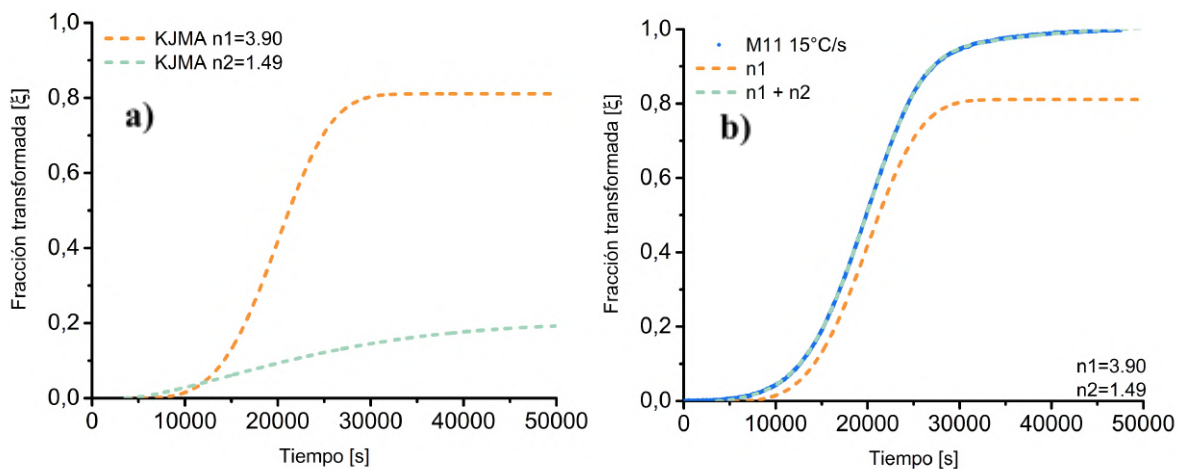


Figura 4.24 Aporte de las componentes en un modelo KJMA con dos sumandos, a) Aporte individual de cada componente, b) aporte en conjunto al modelo contrastando los datos experimentales.

El modelo con dos sumandos ajusta de mejor manera. El valor de $n \simeq 4$ podría indicar que la nucleación en la primera etapa de la transformación ocurre a tasa constante, mientras que para la etapa final de la transformación podría operar un mecanismo de crecimiento intermedio entre crecimiento en 1 y 2 direcciones, con $n \simeq 1.4$. Este último valor de n correspondería al grupo de granos de mayor tamaño, ya que estos serían los últimos en transformar.

En la Tabla 4.1 se presentan los valores obtenidos para el modelo KJMA de dos componentes en el caso de la Muestra M11 $V_c = 15 \text{ }^\circ\text{C/s}$ $T_a = 1070 \text{ }^\circ\text{C}$.

Tabla 4.1 Valores obtenidos a partir del modelo KJMA con dos componentes.

Componente 1				
Muestra	A_1	k_1	n_1	t_0
M11	0,81095	2,40388 E-17	3,90868	3552,06265
Componente 2				
Muestra	A_2	k_2	n_2	t_0
M11	0,20371	2,91202 E-7	1,49965	3552,06265

Se procedió con un análisis similar para la muestra M15, con el valor $V_c = 1 \text{ }^\circ\text{C/s}$ donde al linealizar los datos, se obtienen 3 pendientes bien definidas, por lo que el modelo a utilizar posee 3 componentes.

$$\xi = A_1 \cdot (1 - e^{-k_1 \cdot (t-t_0)^{n_1}}) + A_2 \cdot (1 - e^{-k_2 \cdot (t-t_0)^{n_2}}) + A_3 \cdot (1 - e^{-k_3 \cdot (t-t_0)^{n_3}}) \quad (4.2)$$

A continuación se presenta el gráfico $\ln[-\ln(1 - \xi)]$ vs $\log_{10}(t)$, Figura 4.25, a partir del cual se obtuvieron valores de n y k para cada tramo lineal que se introdujeron como valores iniciales en el ajuste de la curva ξ vs. t .

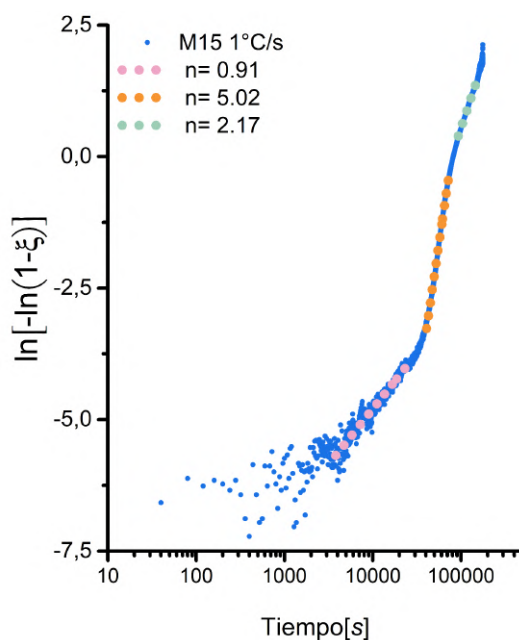


Figura 4.25 Gráfico de $\ln\left[\ln\left(\frac{1}{1-\xi}\right)\right]$ vs $\log_{10}(t)$, a 650 °C, donde n se calcula como pendiente de la recta obtenida en cada porción lineal del gráfico de Avrami.

Se aplicó entonces el modelo KJMA con tres componentes; el resultado se presenta en la Figura 4.26.

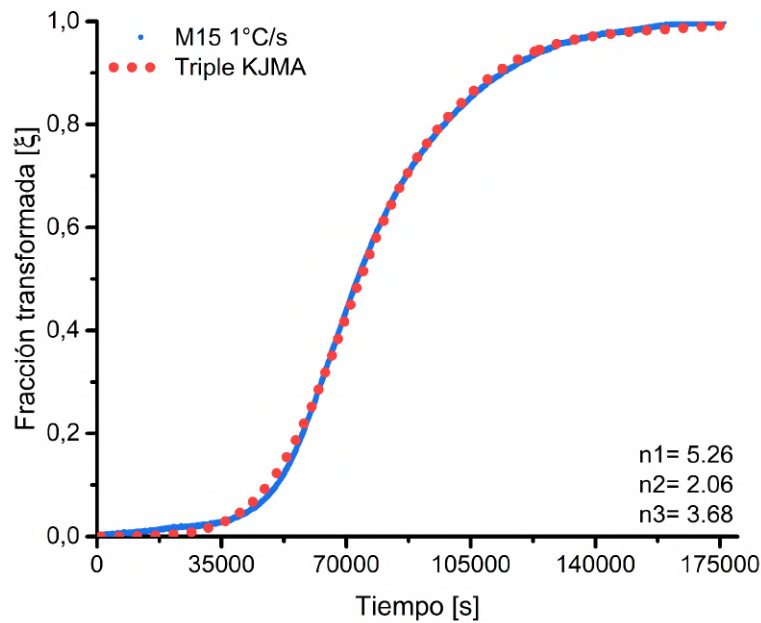


Figura 4.26 Modelo de KJMA con tres componentes, los valores iniciales introducidos son obtenidos a partir de los datos correspondientes a la Figura 4.25.

Al graficar el aporte de cada una de las componentes al modelo se pueden sugerir hipótesis sobre las características y el tipo de nucleación que ocurre para las distintas clases de grano austenítico durante la transformación.

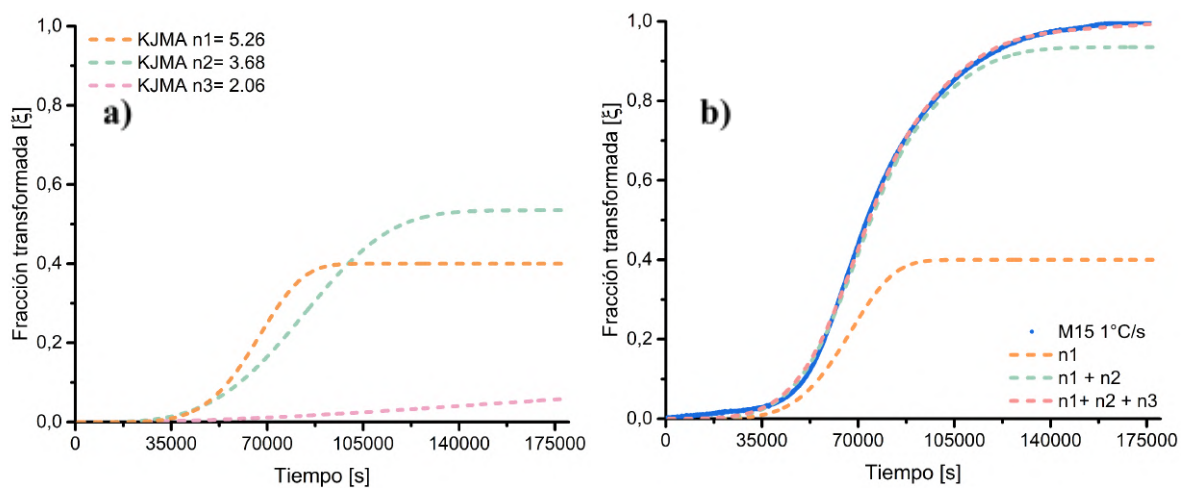


Figura 4.27 Aporte de las componentes en un modelo KJMA con tres sumandos, a) Aporte individual de cada componente, b) aporte en conjunto al modelo contrastando los datos experimentales.

El modelo con tres componentes ajusta de manera satisfactoria, lo que podría indicar que la nucleación sucede por etapas, la primera de las cuales comienza luego de un prolongado tiempo de incubación de la transformación y presentaría una tasa de nucleación en crecimiento con $n \simeq 5$. Luego, la tasa de crecimiento disminuiría con un exponente de Avrami $n \simeq 3$, donde el crecimiento es en 3 direcciones, para finalizar con el crecimiento en dos direcciones $n \simeq 2$, asociado a una ralentización de la nucleación. Esta última etapa estaría directamente vinculada con la fracción de granos de mayor tamaño, ya que son los últimos en transformar, como se observa en la Figura 4.18 b) Muestra M13.

A continuación se presenta la Tabla 4.2 con los valores obtenidos en el modelo KJMA de tres componentes para la Muestra M15 $V_c = 1 \text{ }^\circ\text{C/s}$ $T_a = 1070 \text{ }^\circ\text{C}$.

Tabla 4.2 valores obtenidos a partir del modelo KJMA con tres componentes para M15.

Componente 1				
Muestra	A_1	k_1	n_1	t_0
M15	0,40003	3,28595 E-26	5,26459	1000
Componente 2				
Muestra	A_2	k_2	n_2	t_0
M15	0,53486	5,17476 E-19	3,68973	1000
Componente 3				
Muestra	A_3	k_3	n_3	t_0
M15	0,10578	1,16758 E-11	2,06519	1000

El análisis de la cinética de transformación para la muestra M16 con $V_c = 7,5 \text{ }^\circ\text{C/s}$ se llevó a cabo de manera similar a lo expuesto para M15. A continuación se presenta el gráfico $\ln[-\ln(1 - \xi)]$ vs $\log_{10}(t)$, Figura 4.28, a partir del que se obtuvieron valores de n y k correspondientes a cada tramo lineal como valores iniciales para el ajuste.

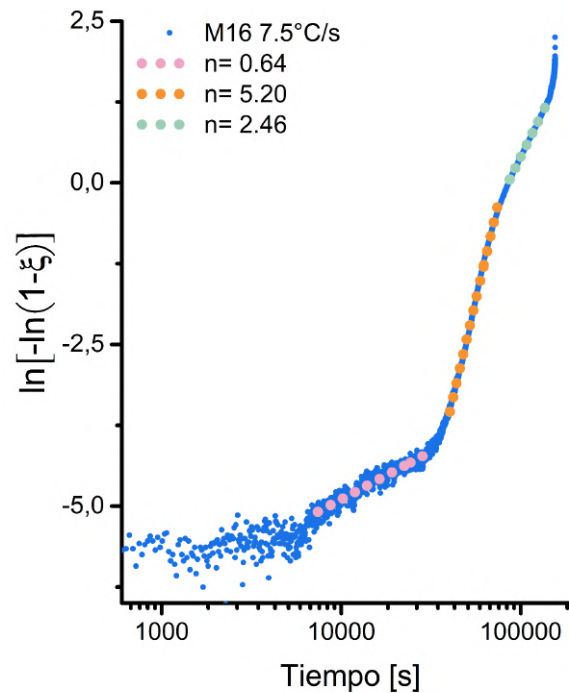


Figura 4.28 Gráfico de $\ln\left[\ln\left(\frac{1}{1-\xi}\right)\right]$ vs $\log_{10}(t)$, a 650°C , donde n se calcula como pendiente de la recta obtenida en cada porción lineal de M16.

Se aplicó el modelo KJMA con tres componentes para ajustar la curva experimental de fracción de fase transformada, con los valores iniciales obtenidos a partir de la linealización, Figura 4.28; el resultado final se presenta en la Figura 4.29.

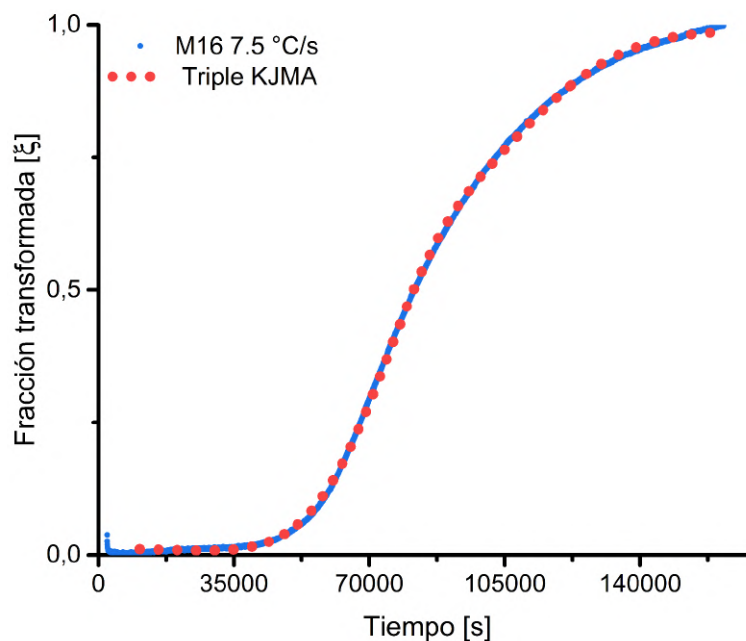


Figura 4.29 Modelo de KJMA con tres componentes, los valores iniciales introducidos son obtenidos a partir de los datos correspondientes a la Figura 4.28.

A continuación se presenta el aporte de las componentes al modelo donde se enfoca en los distintos valores que toma n durante la transformación, correspondientes a las distintas clases de grano austenítico en la Figura 4.30.

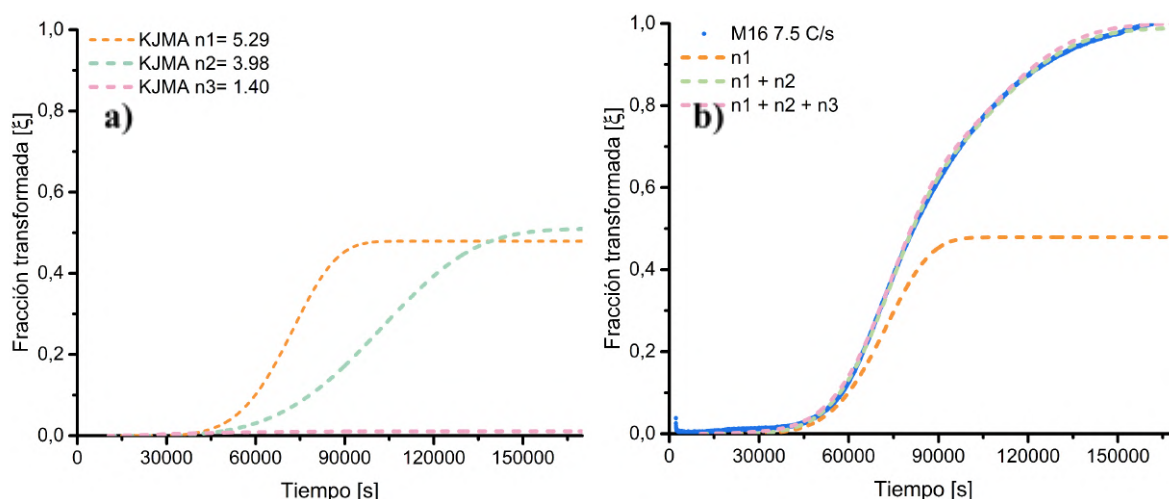


Figura 4.30 Aporte de las componentes en un modelo KJMA con tres sumandos, a) Aporte individual de cada componente, b) aporte en conjunto al modelo contrastando los datos experimentales.

Como sucede con la muestra M15, el modelo con tres componentes ajusta satisfactoriamente. Se observa, del mismo modo, que la nucleación ocurriría por etapas: comienza con un tiempo de incubación de la transformación, luego presentaría una tasa de nucleación en crecimiento con $n \simeq 5$, para luego disminuir su tasa de crecimiento, pero en menor medida que en M15, siendo $n \simeq 4$ donde el crecimiento según la teoría sería en 3 direcciones. La transformación finaliza con una etapa que sería de crecimiento en una dirección $n \simeq 2$ y se relacionaría con una ralentización de la transformación debida al mayor tamaño de la fracción de granos involucrada; dichos granos son, a su vez, los últimos en transformarse, como se observa en M15. Cabe resaltar que la modelización de curvas tiene infinitas soluciones posibles. En la Tabla 4.3 se presentan los valores obtenidos ajustando con el modelo KJMA de tres componentes los datos experimentales para la Muestra M16 $V_c = 7.5 \text{ }^\circ\text{C/s}$ $T_a = 1070 \text{ }^\circ\text{C}$.

Tabla 4.3 valores obtenidos a partir del modelo KJMA con tres componentes para M16.

Componente 1				
Muestra	A_1	k_1	n_1	t_0
M16	0,47915	3,24095 E-26	5,29662	10491,41351
Componente 2				
Muestra	A_2	k_2	n_2	t_0
M16	0,50989	1,22931 E-20	3,98463	10491,41351
Componente 3				
Muestra	A_3	k_3	n_3	t_0
M16	0,01096	4,00629 E-7	1,40802	10491,41351

Al comparar los valores asociados a cada una de las componentes obtenidos en los ajustes KJMA para las 3 muestras con $T_a = 1070^\circ\text{C}$, Figura 4.31 y Tabla 4.4, se detecta el impacto del cambio en la velocidad de calentamiento a la austenita sobre la cinética de transformación.

En primer lugar, se observa una tendencia que sugiere que a menor valor de V_c , la transformación requiere mayor tiempo para comenzar, es decir, un mayor tiempo de incubación. Por otra parte, la heterogeneidad en el tamaño de grano austenítico previo juega un papel fundamental en la transformación $\gamma \rightarrow \alpha + \text{carburos}$, ya que tanto el tamaño como la distribución afectan a la cinética de transformación, siendo precisamente éstos granos los últimos en transformar. Esta relación se aprecia en la Figura 4.32, donde se observa la existencia de una estructura totalmente heterogénea en las muestras M15 y M16. A su vez, el análisis para

ambas muestras arroja valores muy similares en las componentes de los modelos KJMA, Tabla 4.4, lo que no sucede cuando se compara con la muestra M11. Esta última presenta una estructura más homogénea, siendo sus componentes del modelo KJMA totalmente distintas y produciendo una cinética más rápida.

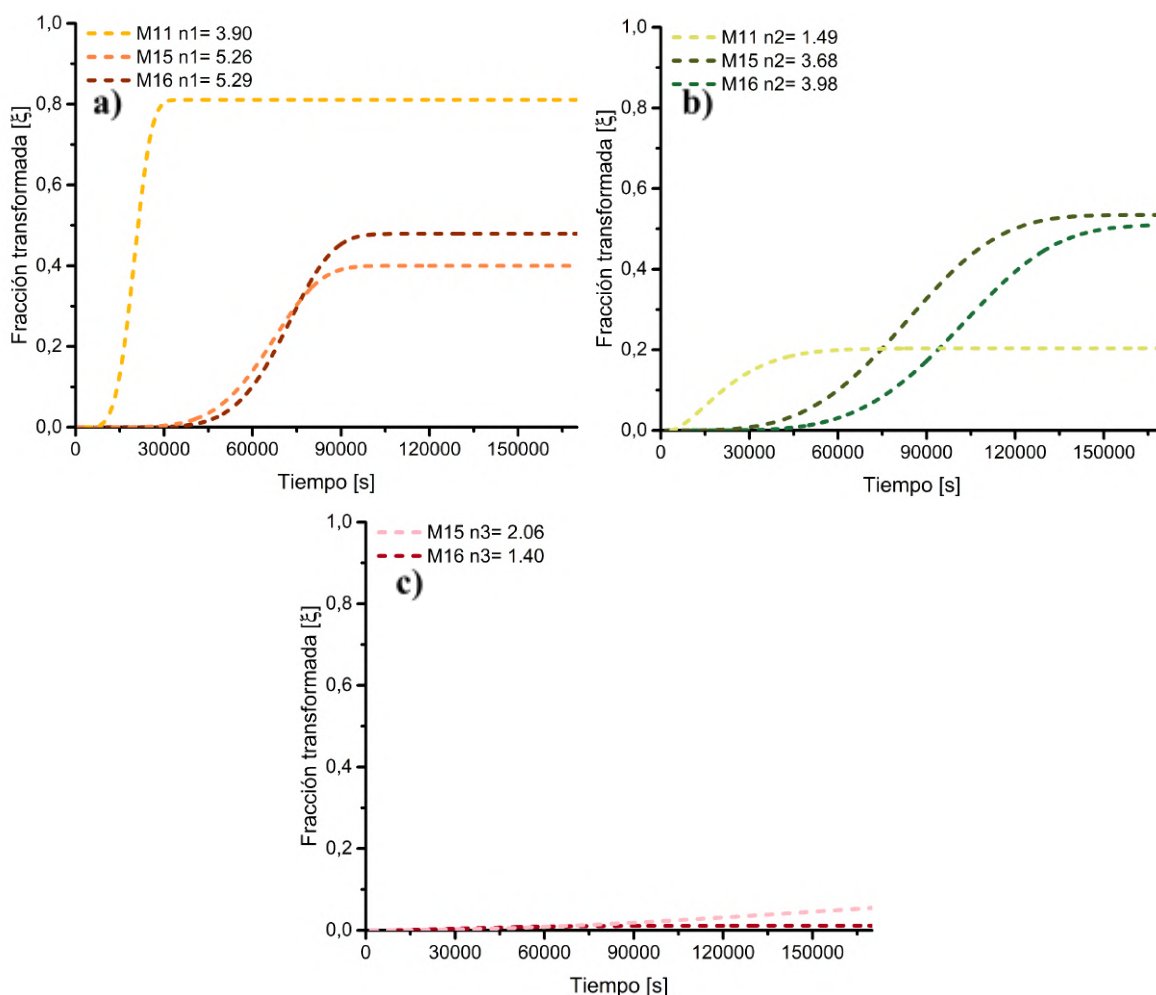


Figura 4.31 Comparativa de las componentes de las muestras M11, M15 y M16 para diversos modelos KJMA, a) valores de n_1 , b) valores de n_2 c) valores de n_3

Tabla 4.4 valores obtenidos a partir del modelo KJMA para las muestras M11, M15 y M16.

Componente 1					
V_c [°C/s]	Muestra	A_1	k_1	n_1	t_0
15	M11	0,81095	2,40388 E-17	3,90868	3552,06265
1	M15	0,40003	3,28595 E-26	5,26459	1000
7.5	M16	0,47915	3,24095 E-26	5,29662	10491,41351
Componente 2					
V_c [°C/s]	Muestra	A_2	k_2	n_2	t_0
15	M11	0,20371	2,91202 E-7	1,49965	3552,06265
1	M15	0,53486	5,17476 E-19	3,68973	1000
7.5	M16	0,50989	1,22931 E-20	3,98463	10491,41351
Componente 3					
V_c [°C/s]	Muestra	A_3	k_3	n_3	t_0
15	M11	-	-	-	-
1	M15	0,10578	1,16758 E-11	2,06519	1000
7.5	M16	0,01096	4,00629 E-7	1,40802	10491,41351

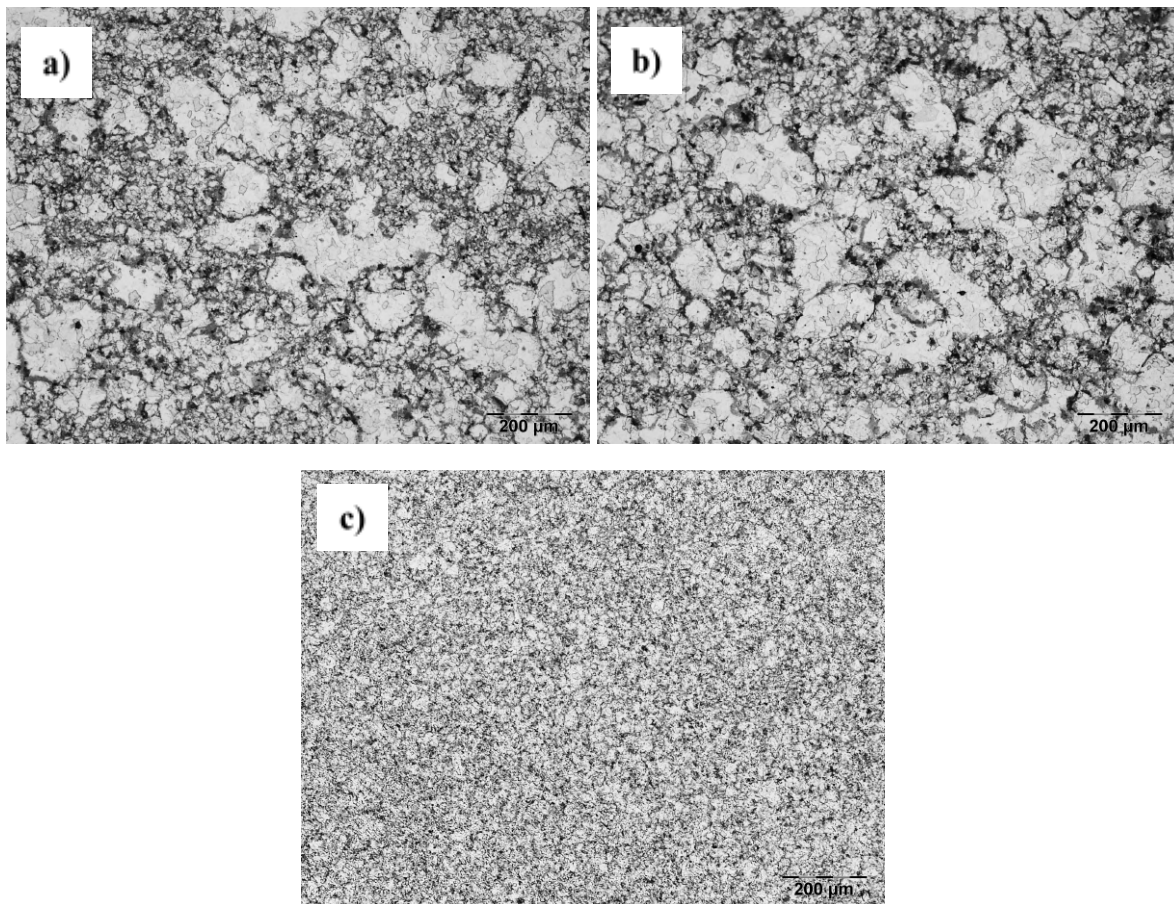


Figura 4.32 Comparativa de la distribución de tamaño de grano austenítico previo 100X; a) M15, b) M16 y c) M11.

A modo de conclusión general, se observa a partir de este análisis que la nucleación y el crecimiento de la fase hija (ferrita) no ocurrieron a tasa constante durante toda la transformación $\gamma \rightarrow \alpha + \text{carburos}$.

También existe una fuerte dependencia de la cinética de transformación con respecto al tamaño y distribución de tamaño del grano austenítico, como también es fundamental, para controlar el fenómeno de crecimiento heterogéneo, la velocidad de calentamiento para alcanzar una determinada temperatura de austenización T_a , estos parámetros son los que originarían que suceda o no el fenómeno, esto se debe a su relación directa con las segundas fases presentes, las cuales anclan al grano austenítico, encontrándose dispersas en los bordes de grano, de manera similar que en [71], lo que sucedería frente a una tasa de calentamiento o a una temperatura de austenización determinada, es las segundas fases se disuelven desencadenando en el crecimiento heterogéneo del grano austenítico, como se expresa en [70].

Capítulo 5

Conclusiones y trabajo a futuro

5.1 Conclusiones

- Se logró observar el fenómeno de crecimiento heterogéneo de grano austenítico en condiciones experimentales específicas, el cual estaría relacionado a cambios en las condiciones de anclaje/desanclaje de los bordes de grano austeníticos; dichos cambios estarían controlados por las condiciones de austenización, presencia de segundas fases[20] y distribución de las mismas[71].
- Se determinó cualitativamente la velocidad crítica de calentamiento, siendo los valores para $T_a = 1010\text{ °C}$, $V_{cr} = 30\text{ °C/s}$ y para $T_a = 1050\text{ °C}$, $V_{cr} = 15\text{ °C/s}$. Se observó una tendencia a la disminución de la velocidad crítica con el aumento de la temperatura de austenizado hasta 1050 °C , esto se puede deber según la bibliografía, a que no se disuelven los precipitados en su totalidad a dicha temperatura y que su disolución parcial está controlada por la velocidad de calentamiento.
- Para obtener una estructura homogénea a una temperatura de austenizado de 1070 °C , es crucial que la velocidad de calentamiento sea mayor a $7,5\text{ °C/s}$ y semejante a 15 °C/s , este debido a que la V_{cr} se manifestó de la siguiente manera $1\text{ °C/s} < V_{cr} < 15\text{ °C/s}$ según lo observado en este trabajo.
- Se logró llevar a cabo el análisis de la cinética de transformación isotérmica utilizando el modelo clásico de Kolmogorov, Johnson, Mehl y Avrami, el cual presentó un ajuste parcial. En cambio, la variante basada en lo propuesto por Matsuda y Bhadeshia [67] proporcionó ajustes significativamente más satisfactorios.

-
- Se observó una gran sensibilidad de la cinética de transformación isotérmica con respecto a la distribución de tamaño de la fase madre (austenita); las distribuciones de tamaño de carácter heterogéneo dieron lugar a cinéticas de transformación mucho más lentas.
 - Asimismo, se observó una gran sensibilidad de la cinética de transformación isotérmica con respecto al tiempo de austenizado previo del acero ASTM A335 grado P92, esto es, la transformación se vio retardada frente a un menor tiempo de austenizado. El tiempo de austenizado previo, tendría un impacto en la disolución y migración de carburos.
 - El dilatómetro utilizado demostró poseer características adecuadas para este tipo de estudios, debido al amplio rango de velocidades de calentamiento y enfriamiento controlado que es capaz de desarrollar.

5.2 Trabajos a Futuro

Se propone realizar la comparación de las mediciones de tamaño y distribución de tamaños de carburos por las técnicas de Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) y Dispersión de Rayos X a Bajo Ángulo (SAXS).

Las mediciones de tamaño y distribución de tamaños de carburos por TEM se realizarán siguiendo el procedimiento expuesto en el trabajo previo [\[20\]](#) de Mg. Durán A. Mercedes, donde se trabajó exactamente con el mismo material.

Las mediciones de tamaño y distribución de tamaños de carburos por SAXS se obtendrían mediante la utilización de las muestras obtenidas para la técnica TEM y analizadas en los trabajos previos [\[19\]](#) y [\[20\]](#) correspondientes a Mg. Durán A. Mercedes y Dr. A. Hintze Cesaro.

El equipo que se plantea utilizar es el Xeuss 2.0 correspondiente al Instituto de Tecnologías Emergentes y Ciencias Aplicadas - Universidad de San Martín (ITECA - UNSAM).



Figura 5.1 Equipo Xeuss 2.0 correspondiente ITECA-UNSAM.

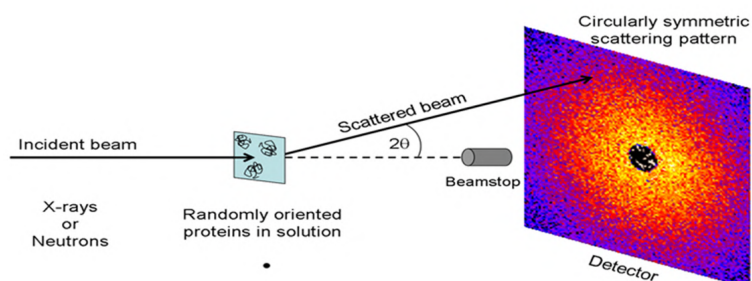
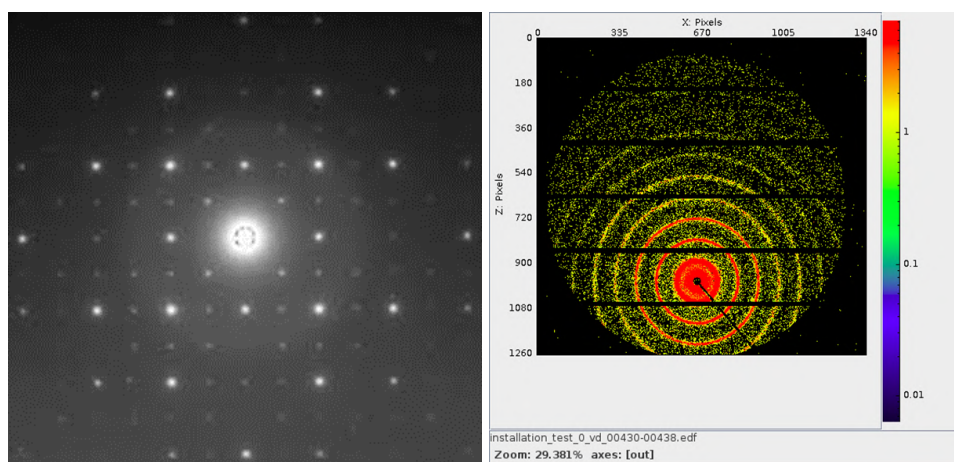


Figura 5.2 Datos recopilados mediante esta técnica, a modo ilustrativo.

Este equipo permite realizar las siguientes técnicas:

- SAXS: Dispersión de rayos X a bajo ángulo.
- USAXS: Dispersión de rayos X a ultrabajo ángulo.
- WAXS: Dispersión de rayos X a ángulos intermedios.
- Reflectometría de rayos X.
- SAXS con incidencia rasante.

Referencias

- [1] Sheard, G., Nutting, J. (1979). Examination of recrystallization and grain growth of austenite with the photoemission electron microscope. *Metal Science*, 13(2), 131-135.
- [2] Peñalba, F., García de Andrés, C., Carsi, M., Zapirain, F. (1996). Austenite grain size evolution and continuous cooling transformation diagrams in vanadium and titanium microalloyed steels. *Journal of Materials Science*, 31(15), 3847-3852.
- [3] Rossi, A., Mascanzoni, A., Crispoldi, G., de Meo, F. (1987). Development of a Nb-Ti-N steel for production of tractor links by hot forging and direct quenching. In G. Kraus & S. K. Banerji (Eds.), *Fundamentals of Microalloying Forging Steels* (pp. 351-365). The Metallurgical Society of AIME.
- [4] Danón, A., Servant, C., Alamo, A., Brachet, J. C. (2003). Heterogeneous austenite grain growth in 9Cr martensitic steels: influence of the heating rate and the austenitization temperature. *Materials Science and Engineering: A*, 348, 122-132.
- [5] Cabrera, J. M., Al Omar, A., Prado, J. M. (1996). Abnormal grain growth in a medium-carbon microalloyed steel. *Journal of Materials Science*, 31(5), 1303-1309.
- [6] Honeycombe, R. W. K., Bhadeshia, H. K. D. H. (1995). “*Steels: Microstructure and Properties*” (2nd. ed.). Butterworth-Heinemann.
- [7] Fossaert, C., Rees, G., Maurickx, T., Bhadeshia, H. K. D. H. (1995). The effect of niobium on the hardenability of microalloyed austenite. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 26A(1), 21-30.
- [8] Rees, G. I., Perdrix, J., Maurickx, T., Bhadeshia, H. K. D. H. (1995). The effect of niobium in solid solution on the transformation kinetics of bainite. *Materials Science and Engineering: A*, 194, 179-186.
- [9] Brachet, J. C., Alamo, A. (1990). Alliages martensitiques 9Cr-1Mo: effet des éléments mineurs N, V, Nb sur la précipitation et les transformations de phase. *Mémoires et Études Scientifiques Revue de Métallurgie*, 33-46.
- [10] De Carlan, Y., Guetaz, L., Danylova, O., Danón, C. A. (2000). Analyse morphologique et cristallographique de la structure martensitique dans l'acier Eurofer97. *Note Technique CEA-SRMA 00-2400*.
- [11] Matsuda, H., Bhadeshia, H. K. D. H. (2003). Avrami theory for transformations from non-uniform austenite grain structures. *Materials Science and Technology*, 19(10), 1330-1334.
- [12] Danón, C. A., Alamo, A. (2002). Behavior of Eurofer97 Reduced Activation Martensitic Steel Upon Heating and Continuous Cooling. *Journal of Nuclear Materials*, 307-311, 479-483.
- [13] Danón, C. A., Alamo, A. (2000). Effects of the initial metallurgical condition on the phase transformation temperatures of FeCrWVTa Steels. *Note Technique CEA-SRMA 00-2399*.
- [14] Zavaleta Gutiérrez, N., Marrero, J., Luppo, M. I., Danón, C. A. (2005). Aspectos del proceso de revenido del acero martensítico T91 (9%Cr-1%Mo). *Jornadas SAM/CONAMET 2005 – MEMAT 2005*, Mar del Plata.

-
- [15] Zavaleta Gutiérrez, N., Luppo, M. I., García de Andrés, C., Danón, C. A. (2006). Influencia del estado metalúrgico inicial y las condiciones de austenizado en la distribución de tamaño de grano austenítico del acero martensítico-ferrítico T91 (9%Cr-1%Mo-V-Nb). *Jornadas CONAMET-SAM*, Santiago de Chile.
- [16] Ramos, C. P., Sztrajman, A., Bianchi, R., Danón, C. A., Saragovi, C. (2010). Mössbauer spectroscopy analysis on a tempered martensitic 9% Cr steel. *Hyperfine Interactions*, 195, 257–263.
- [17] Xaubet, M. N., Danón, C. A., Ramos, C. P. (2013). Caracterización de aceros ASTM A335 P92 en ciclos de enfriamiento continuo. *98a Reunión de la Asociación Física Argentina (AFA)*, San Carlos de Bariloche.
- [18] Hurtado Noreña, C., Danón, C. A., Luppo, M. I., Bruzzoni, P. (2015). Evolution of minor phases in a 9%Cr steel: effect of tempering temperature and relation with hydrogen trapping. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 46A(8), 3972–3988.
- [19] Hintze Cesaro, A. (2017). Estudio de la transformación isotérmica austenita→ferrita en un acero 9% Cr grado 92, candidato para la fabricación de componentes estructurales de reactores de cuarta generación. *Tesis de Maestría en Ciencia y Tecnología de Materiales, Instituto Sabato UNSAM/CNEA*.
- [20] Durán, M. A. (2018). Evaluación del crecimiento heterogéneo de grano austenítico en un acero ASTM A335 grado P92. *Tesis de Maestría en Ciencia y Tecnología de Materiales, Instituto Sabato UNSAM/CNEA*.
- [21] Durán, M. A., Luppo, M. I., Danón, C. A. (2022). Estabilidad y evolución de segundas fases precipitadas presentes en un acero ASTM A335 Gr P92 durante ciclos de austenizado. *SAM-CONAMET 2022/Congreso Internacional de Materiales*, Mar del Plata.
- [22] Brachet, J. C. (1996). *PhD. Thesis*, Université de Paris-Sud (Orsay).
- [23] Richardot, D., Vaillant, J. C. (2000). *The T92/P92 Book*. Vallourec & Mannesmann Tubes.
- [24] Bravais, A. (1949). “On the systems formed by points regularly distributed on a plane or in space” (A. L. Shaler, Trans.). *Crystallographic Society of America*.
- [25] Barrett, C. S. (1952). *Structure of Metals*. McGraw-Hill Book Company.
- [26] Gómez, M., Medina, S. F., Caruana, G. (2003). Modelling of Phase Transformation Kinetics by Correction of Dilatometry Results for a Ferritic Nb-microalloyed Steel. *ISIJ International*, 43(8), 1228–1237.
- [27] Tehler, M. (2009). *Modeling Phase Transformations and Volume Changes during Cooling of Case Hardening Steels*. Licentiate Thesis In Materials Science and Engineering, Royal Institute of Technology, KTH.
- [28] Yang, Y., Fu, J., Zhao, R., Wu, Y. (2015). Dilatometric Analysis of Phase Fractions during Austenite Decomposition in Pipeline Steel. In *3rd International Conference on Material, Mechanical and Manufacturing Engineering (IC3ME 2015)* (pp. 1974–1978).
- [29] Kolmogorov, A. N. (1937). *Izv Akad Nauk SSSR*, 3, p335.
- [30] Johnson, W. A., Mehl, R. F. (1939). *Trans Am Inst Min (Metal)*, 135, p416.
-

-
- [31] Avrami, M. *Granulation, Phase Change, and Microstructure Kinetics of Phase Change I II III* (1939, 1940, 1941). *Journal of Chemical Physics Vol 7, 8, 9*.
- [32] Christian, J. W. (1975). *The Theory of Phase Transformation in Metals and Alloys - Part I*. Oxford: Pergamon Press.
- [33] ASM. (1991). *Heat Treating, Metal Handbook*, vol. 4. ASM.
- [34] Callister, W. D. (2007). *Ciencia e Ingeniería de los Materiales*. Reverté
- [35] Davis, J.R. *Stainless Steel - ASM Specialty Handbook*. Davis & associates, 1994,
- [36] de Andrés Sanz, M. (1962). *Tratamientos Térmicos del Acero*. Ed Montecorvo.
- [37] Hosford, W. *Iron and Steel*, Cambridge University Press. <https://doi.org/10.1017/CBO9781139086233>.
- [38] Llewellyn, D., Hudd, R. (1998). *Steels Metallurgy and Applications*. Butterworth-Heinemann.
- [39] Porter, D., y col. (2009). *Phase Transformations in Metals and Alloys*. CRC Press
- [40] Sedriks, A. J. (1979). *Corrosion of Stainless Steels*. John Wiley & Sons, Inc.
- [41] Totten, G. (2006). *Steel Heat Treatment Handbook*, vol. 2. CRC Press
- [42] Vander Voort, G. (1984). *Metallography Principles and Practice*. ASM International.
- [43] Vander Voort, G. F. (1991). *Atlas of Time-Temperature Diagrams for Irons and Steels*. ASM International®.
- [44] Ferraris, S. A., Reynoso Peitsch, P., Danon, C. A. (2017). Determinación de la temperatura de Curie en aleaciones F82H y P92 mediante dilatometría de alta resolución. *6º Encuentro de Jóvenes Investigadores en Ciencia y Tecnología de Materiales - JIM 2017*.
- [45] Takahashi, Y. (2013). *Spin Fluctuation Theory of Itinerant Electron Magnetism*. Springer Tracts in Modern Physics, Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- [46] Kudo, Y., Sawai, et al. (2006). *Fabrication of 8Cr-2W ferritic steel tile for reduction in toroidal magnetic field ripple on JT-60U*. J. Korean Physical Society, 49, 297-301.
- [47] Hajra, R. N., et al. (2016). *Thermal expansion characteristics of Fe₉Cr_{0.12}C_{0.56}Mn_{0.24}V_{1.38}W_{0.06}Ta reduced activation ferritic-martensitic steel*. *Journal of Nuclear Materials*, 689, 829-836.
- [48] Blázquez, J. S., Romero, F. J., y col. (2021). A Review of Different Models Derived from Classical Kolmogorov, Johnson and Mehl, and Avrami (KJMA) Theory to Recover Physical Meaning in Solid-State Transformations. *Phys. Status Solidi B*, 259, 2100524. <https://doi.org/10.1002/pssb.202100524>
- [49] Schulze GER (1939). Zur Kristallchemie der intermetallischen AB₂-Verbindungen (Laves-Phasen) (About the crystal chemistry of the intermetallic AB₂ compounds (Laves phases); in German). *Z Elektrochem*, 45, 849–865. <https://doi.org/10.1002/bbpc.19390451202>.
- [50] Askeland, D. R., & Wright, W. J. (2007). *Ciencia e Ingeniería de Materiales* (3ra ed) Thomson Learning.abe
- [51] Abe, F. (2008). Precipitate design for creep strengthening of 9% Cr tempered martensitic steel for ultra-supercritical power plants. *Science and technology of advanced materials*, vol 9, 13002–15.
-

-
- [52] Ennis, P. J., & Czyrska-Filemonowicz, A. (2003). Recent advances in creep resistant steels for TECpower plant applications. *Sadhana*, 28(3), 709–730.
- [53] Ennis, P. J., Zielinska-Lipiec, A., Wachter, O., & Czyrska-Filemonowicz, A. (1997). Microstructural stability and creep rupture strength of the martensitic steel P92 for advanced power plant. *Acta Materialia*, 45(12), 4901–4907. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(97\)00176-6](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(97)00176-6)
- [54] Cole, D., & Bhadeshia, H. K. D. H. (1999). Design of Creep – Resistant Steel Welds. University of Cambridge, Cambridge, pp. 1–18.
- [55] Kundu, A. (2014). Austenite grain boundary during reheating by mixed AlN and Nb (C, N) particles. *Iron and Steel Institute of Japan*, 54(4), 677.
- [56] Zielińska-Lipiec, A., Czyrska-Filemonowicz, A., Ennis, P. J., Wachter, O. (1997). The influence of heat treatments on the microstructure of 9% chromium steels containing tungsten. *Materials Science and Technology*, 64(4), 397. <http://dx.doi.org/10.1179/026708300101506993>
- [57] Santella, M., Specht, E., Shingledecker, J., Abe, F. (2007). A synchrotron diffraction study of transformation behavior in 9 Cr steels using simulated weld heat-affected zone conditions. *7th Int. Charles Parsons Turbine Conference*, Glasgow.
- [58] Hald, J., Korcakova, L. (2003). Precipitate stability in creep resistant ferritic steels-experimental investigations and modeling. *Iron and Steel Institute of Japan*, 43(3), 420.
- [59] Shen, Y., Liu, H., Shang, Z., Xu, Z. (2015). Precipitate phases in normalized and tempered ferritic/martensitic steel P92. *Journal of Nuclear Materials*, 465, 373.
- [60] Hong, S.G., Lee, W.B., Park, C.G. (2001). The effects of tungsten addition on the microstructural stability of 9Cr - Mo Steels. *Journal of Nuclear Materials*, 288, 202.
- [61] Abe, F. (2008). Effect of boron on microstructure and creep strength of advanced ferritic power plant steels. *Procedia Engineering*, 10, 94. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2011.04.018>
- [62] Hättstrand, M., Andrén, H.O. (1999). Boron distribution in 9–12% chromium steels. *Materials Science and Engineering. A*, 270, 33.
- [63] Shen, Y., Liu, H., Shang, Z., Xu, Z. (2015). Precipitate phases in normalized and tempered ferritic/martensitic steel P92. *Journal of Nuclear Materials*, 465, 373.
- [64] Klueh, R.L. (1989). The microstructure of chromium-tungsten steels. *Journal of Nuclear Materials*, 20, 373.
- [65] Bhadeshia, H. K. D. H. (2001). Carbide Precipitation. In *Bainite in Steels*, vol. 1, Institute of Materials, pp. 63–90.
- [66] Czyrska-Filemonowicz, A., Zielińska-lipiec, A., Ennis, P. J. (2006). *Modified 9 % Cr Steels for Advanced Power Generation : Microstructure and Properties. Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, (vol 19), 43–48.
- [67] Matsuda, H., & Bhadeshia, H. K. D. H. (2004). Kinetics of the bainite transformation. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 460. <https://doi.org/10.1098/rspa.2003.1225>
- [68] Arico, S. (2023). “Capítulo IV: Cinética de transformación” Módulo Transformaciones de Fases, Maestría en Ciencia y Tecnología de Materiales, Instituto Sabato, (CNEA-UNSAM)
-

-
- [69] Perrillat, Jean-Philippe & Daniel, Isabelle & LARDEAUX, J. & Cardon, Hervé. (2003). Kinetics of the Coesite-Quartz Transition: Application to the Exhumation of Ultrahigh-Pressure Rocks. *Journal of Petrology*. 44. 10.1093/petrology/44.4.773.
- [70] Hillert, M., & Sundman, B. (1975). *On the theory of normal and abnormal grain growth*. *Acta Metallurgica*, 23(3), 269-274
- [71] Karmakar, et al. (2014). *Effect of microalloying elements on austenite grain growth in Nb-Ti and Nb-V steels*. *Materials Science and Technology*. vol 30. 653-664.
doi:10.1179/1743284713Y.0000000386.