



**INSTITUTO
SABATO**

UNIVERSIDAD NACIONAL
DE GENERAL SAN MARTÍN
COMISION NACIONAL
DE ENERGIA ATOMICA
COMISION NACIONAL
DE ENERGIA ATOMICA

MAESTRÍA

**en CIENCIA Y TECNOLOGIA
de MATERIALES**

**CARACTERIZACIÓN DE LOS
PRECIPITADOS PRESENTES EN
UN ACERO ASTM A335 Gr P91
SOLDADO POR EL PROCESO FCAW**

Ana Lucía Marzocca

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

**Caracterización de los precipitados presentes en un
acero ASTM A335 Gr P91 soldado por el proceso
FCAW ^(*)**

por Ing. Ana Lucía Marzocca

Directoras

Dra. María Inés Luppo

Dra. Mónica Zalazar

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

República Argentina

2014



AGRADECIMIENTOS

A mis directoras de tesis la Dra. María Inés Luppo y la Dra. Mónica Zalazar, por la dirección, el apoyo, la paciencia y el aprendizaje brindado durante el desarrollo de esta tesis.

A Ramón Castillo Guerra, Ricardo Montero y Guillermo Arnaldo de la División Metalografía y Ensayos Mecánicos de la Gerencia Materiales por ayudar en las consultas realizadas y en la preparación de las muestras.

A Patricia Bozzano y Gonzalo Zbihlei de la División Microscopia electrónica de la Gerencia Materiales, quienes ayudaron y acompañaron en la observación de las muestras en TEM.

A la División Hidrógeno en Materiales por su compañerismo y apoyo.

A la gente de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional del Comahue (UNCo), Neuquén, por su ayuda y conocimientos brindados durante mi estadía.

A Ramiro Mazzina del Centro de Investigación (CINI) de TenarisSiderca por su aporte y colaboración en el simulador termomecánico Gleeble 3500.

A Alfredo Tolley y al Laboratorio Física de Metales de la Gerencia Física – CAB, por los turnos otorgados y por el tiempo que nos dedicó para hacer las observaciones en el TEM.

A Hugo Grahmann perteneciente a la Gerencia Física, por realizar las réplicas en un momento de urgencia.

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

Al Instituto Sabato por permitirme realizar esta Maestría.

A todo el personal administrativo por facilitarme la realización de los trámites de ocasión.

A mis compañeros becarios por compartir buenos momentos.

A mi familia y a mi novio, por el apoyo y la ayuda brindada en estos dos años.

PUBLICACIONES Y PRESENTACIONES EN CONGRESOS EMANADAS DE LOS TRABAJOS REALIZADOS PARA LA TESIS

1. A. L. Marzocca, R. Mazzina, María I. Luppo y Mónica Zalazar. "Caracterización de los Precipitados Presentes en Soldaduras Simuladas Mediante Ensayos de Gleeble en un Acero P91" trabajo presentado en el 3er Congreso Argentino de Microscopía, SAMIC, Mendoza, Argentina (marzo 2014).

2. A. L. Marzocca, María I. Luppo y Mónica Zalazar. "Characterization of precipitates in weldments performed in an ASTM A335 Gr P91 steel by the FCAW process". International Workshop on Structural Materials for Innovative Nuclear Systems. OECD Nuclear Energy Agency International Workshop. Idaho National Laboratory, Idaho Falls, USA (octubre 2013). Trabajo aceptado para ser publicado en los Proceedings de la conferencia.

3. A. L. Marzocca, M. I. Luppo y M. Zalazar. "Caracterización de los Precipitados Presentes en un Acero ASTM A335 Gr P91 Soldado por el Proceso FCAW". SAM-CONAMET. 13er Congreso Internacional en Ciencia y Tecnología de Metalurgia y Materiales. Misiones, Argentina (agosto 2013). Trabajo aceptado para su publicación en la revista: "Procedia Materials Science" bajo el nombre de "Identification of precipitates in weldments performed in an ASTM A335 Gr P91 steel by the FCAW process".

Proyectos científico-tecnológicos

- "Aceros estructurales para reactores nucleares de Generación IV", Proyecto Gerencia Materiales, (2013), CNEA.
- Programa Nº 04-I194: "Análisis numérico y experimental de sistemas estructurales". Proyecto A: "Aspectos microestructurales de la soldadura de diferentes aceros". Ordenanza Nº 1268 – 04 -09 -2013. Directora: Dra. Mónica Zalazar. Inicio: 1 de enero de 2013. Universidad Nacional del Comahue (UNCo).

RESUMEN

Los aceros ferríticos-martensíticos 9%Cr son ampliamente utilizados para condiciones de servicio de alta temperatura principalmente en aplicaciones relacionadas con la generación de energía. Los aceros 9Cr-1Mo del tipo T/P9 (9Cr-1Mo) y T/P91 (9Cr-1MoVNb) se emplean en la fabricación de componentes de centrales eléctricas convencionales y nucleares, intercambiadores de calor, cañerías y tuberías, etc., debido a que poseen una excelente combinación de propiedades como resistencia al creep, tenacidad y resistencia a la oxidación a alta temperatura y han sido postulados como la opción primaria para diversos componentes estructurales en varios de los conceptos considerados hasta el momento para reactores de la llamada Generación IV debido a que también presentan una excelente resistencia al “void swelling”.

La condición de suministro de estos aceros es de normalizado y revenido. Su microestructura consiste de martensita que contiene una alta densidad de dislocaciones y precipitados: $M_{23}C_6$ y MX, donde M indica el elemento metálico y X los átomos de C y/o N. Las partículas predominantes son los carburos $M_{23}C_6$. El tamaño de los precipitados MX es mucho menor que el de los carburos $M_{23}C_6$ y fueron clasificados según su morfología y composición química en Tipo I (NbCN), Tipo II (VN) y Tipo III (“wings”). Los precipitados MX anclan a las dislocaciones incrementando significativamente la resistencia al creep. La estabilidad de los $M_{23}C_6$ y MX es crítica para el buen comportamiento de esas aleaciones a largo plazo. En consecuencia, el foco de las investigaciones se ha desplazado a la comprensión de los factores que afectan a la estabilidad de los precipitados $M_{23}C_6$ y MX.

El proceso de soldadura afecta de manera notable la microestructura y las propiedades del metal base. Como resultado del severo gradiente térmico causado por el proceso de soldadura, la microestructura original se altera y se forma la denominada zona afectada por el calor (ZAC). Cada región de la ZAC experimenta un gradiente térmico diferente dependiendo de su distancia a la fuente de calor. La fisuración Tipo IV – considerado como el principal mecanismo de falla que lleva al “fin de la vida útil” de piezas soldadas de aceros ferríticos resistentes al creep- se limita estrictamente a las regiones de grano fino.

El presente estudio se llevó a cabo en juntas circunferenciales de un acero P91 soldadas previamente usando el proceso de soldadura semiautomática bajo protección gaseosa (FCAW-G) empleando como materiales de aporte dos alambres de escoria rutilica, 9Cr1MoNbV (F91) y 9Cr0.5Mo1.7WNbV (F92) con el objeto de estudiar las soldaduras en la condición “como soldado” (cordón ST) y después de un tratamiento térmico de post soldadura (TTPS) de 760 °C durante 4 horas (cordón T). Se usó un simulador termomecánico Gleeble 3500 para reproducir 3 ciclos térmicos de la ZAC en el P91 con $T_{m\acute{a}x} = 985\text{ °C}$ (G2), 930 °C (G3) y 897 °C (G4).

La soldadura de pasadas múltiples genera una ZAC con ciclos térmicos superpuestos en sentido vertical y modificaciones localizadas en sentido horizontal. El desafío planteado en este trabajo fue lograr aislar los precipitados presentes en cada región de la ZAC (espesor ~ 3 mm) y para ello se utilizaron distintas técnicas de caracterización: macrografía, micrografía óptica, barridos de microdureza, SEM y TEM en réplicas de carbono.

Se identificaron los precipitados presentes en todas las zonas:

- Cordón ST: el carburo M_3C fue el único precipitado presente en la zona fundida (ZF) sin efectos de recalentamiento debido a la pasada de soldadura siguiente. El M_3C en la ZF que fue recalentada después de la solidificación incrementó su contenido de Cr. El carburo $M_{23}C_6$ fue el precipitado mayoritario observado en todas las zonas; en la ZF recalentada y en la ZAC de grano grueso (ZACGG) se encontraron carburos $M_{23}C_6$ de menor tamaño y con morfología esférica. Los NbCN fueron observados en todas las sub-zonas de la ZAC, además, fueron los precipitados MX mayoritarios en la ZAC de grano fino (ZACGF). Los VN fueron identificados en todas las zonas, excepto en la ZACGF y no se observaron "wings" en la ZACGG.
- Cordón T: El precipitado $M_{23}C_6$ resultó ser el carburo mayoritario en todas las zonas. El VN está presente en todas las regiones estudiadas presentando el menor tamaño y mayor dispersión en la composición química para la ZACGG. Los NbCN fueron solamente encontrados en el MB, en la ZACGF y en la ZACIC. Se identificaron "wings" en todas las regiones salvo en la ZACGG y ZF.
- Ciclos térmicos realizados en la máquina de Gleeble: El carburo $M_{23}C_6$ fue el precipitado mayoritario en todas las muestras con una morfología más esférica a más altas temperaturas. El NbCN fue el MX mayoritario observado en la muestra G2 y no fue observado en la muestra G4. El VN fue el MX mayoritario en las muestras G3 y G4. No se observaron "wings" en la muestra G2.

Palabras clave: Aceros 9Cr1Mo, Unión soldada, Microscopía electrónica.

ABSTRACT

9Cr steels are widely used for high temperature service, principally in applications related to energy generation. Ferritic-martensitic steels of the 9Cr-1Mo type (T9/P9) and 9Cr-1MoNbV type (T91/P91) have been extensively used in conventional and nuclear power plant components, heat exchangers, piping and tubing, etc., due to an excellent combination of properties such as creep resistance, toughness and resistance to oxidation at high temperatures and they are proposed as the primary option for different structural components for the called Generation IV reactors due to their exceptionally high void swelling resistance.

T91 steels are supplied in a normalized and tempered condition. The resulting microstructure is a lath martensite containing a high density of dislocations and precipitates: $M_{23}C_6$ and MX, where M denotes a metallic element and X is C and/or N atoms. The predominant particles are the $M_{23}C_6$ carbides. The size of the MX precipitates is much smaller than that of $M_{23}C_6$ carbides and they were classified according to their morphology and chemical composition in Type I (NbCN), Type II (VN) and Type III ("wings"). MX precipitates pin the dislocations increasing the creep strength significantly. The stability of $M_{23}C_6$ and MX is critical to the long term performance of these alloys. As a result, the focus of research has shifted to understanding the factors that affect the long stability of $M_{23}C_6$ and MX precipitates.

The welding process strongly influences the microstructure and properties of the base material. As a result of the severe thermal cycle caused by the welding process, the original microstructure is altered and a so-called heat affected zone (HAZ) is formed. Each region of the HAZ undergoes a different thermal cycle depending on its distance from the source of heat. The formation of creep damage by Type IV mechanism - considered as the major "en of life" failure mechanism for ferritic creep-resistant steel weldments in the power generation industry - is strictly limited to fine grained regions

Weldments performed in a pipe of P91 steel using a flux-cored arc welding process (FCAW) under gas mixture protection using two rutilic slag wires, 9Cr1MoNbV (F91) and 9Cr0.5Mo1.7WNbV (F92), as filler materials were studied in the as-welded condition (weld bead ST) and after a post weld heat treatment (PWHT) of 760 °C during 4 hours (weld bead T). A Gleeble 3500 thermo-mechanical simulator was used to reproduce 3 HAZ thermal cycles with $T_{max} = 985$ °C (G2), 930 °C (G3) and 897 °C (G4).

Multilayer welds generate a HAZ with overlapped thermal cycles in the vertical direction and localized modifications in the horizontal direction. In the present study the challenge of isolating the precipitates of different sub-zones of the HAZ (~ 3 mm-thickness) was achieved by means of several characterization techniques: macrography, optical microscopy, microhardness, SEM and TEM on carbon extraction replicas.

Precipitates present in all zones were identified:

- Weld bead ST: the M_3C carbide was the only precipitate present in the fusion zone (FZ) without reheating effects due to multiple layer. The M_3C in the FZ that have been reheated after solidification increased its Cr content. The $M_{23}C_6$ carbide was the major observed precipitate in all zones; smaller $M_{23}C_6$ carbides with spherical morphology were found in the FZ reheated and in the coarse-grained zone (CGHAZ). The NbCN only were

- observed in all sub-zones of the HAZ; they were the major MX observed in the FGHAZ. The VN were identified in all zones, except in the fine-grained zone (FGHAZ) and wings were not observed in the CGHAZ.
- Weld bead T: the $M_{23}C_6$ carbide was the major observed precipitate in all zones. The VN precipitates were present in all the studied regions showing a size decrease and a greater dispersion in their chemical composition in the CGHAZ. The NbCN were only present in the BM, FGHAZ and intercritical zone (ICHAZ). Wings were identified in all zones, except in the CGHAZ and FZ.
- Thermal cycles performed at Gleeble: the $M_{23}C_6$ carbide was the major observed precipitate in all samples with a more spherical morphology at higher temperatures. The NbCN was the major MX observed in the G2 sample and it was not observed in the G4 sample. The VN was the major MX in G3 and G4 samples. Wings were not observed in G2 sample.

Keywords: Aceros 9Cr1Mo, Welded joint, Electron microscopy.

INDICE

1. INTRODUCCIÓN	11
1.1 Referencias	13
2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	14
2.1 Breve reseña de la evolución histórica de los aceros de alto contenido de Cr	14
2.2 Aplicaciones de los aceros 9Cr1Mo	16
2.3 Microestructura de los aceros 9-12 %Cr en la condición de normalizado y revenido ..	16
2.3.1. Efecto de la temperatura elevada sobre la microestructura.....	18
2.4 Uniones soldadas de los aceros	19
2.4.1 Influencia de los ciclos térmicos de soldadura sobre la microestructura de los aceros ferríticos resistentes a temperaturas elevadas	19
2.4.1.1. Características de la zona fundida ($T > T_{\text{fusión}}$)	21
2.4.1.2. Zona afectada por el calor (ZAC)	22
2.4.2. Soldadura de pasadas múltiples	23
2.4.3. Simulación de la ZAC	23
2.4.4. Materiales de aporte para aceros resistentes al creep	24
2.4.5. Comportamiento al creep de las uniones soldadas	25
2.4.5.1. Mecanismo de daño en soldaduras expuestas al creep	26
2.4.5.1.1. Fisuras tipo IV	26
2.4.6. Determinación del gradiente térmico de soldadura	27
2.4.7. Caracterización de la microestructura de las diferentes zonas de una soldadura.	28
2.5. Referencias	29
3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	31
3.1. Material	31
3.2. Realización de las soldaduras	31
3.3. Simulación de ciclos en la ZAC de una soldadura mediante una máquina de Gleeble	33
3.3.1. Maquinado de probetas para los ensayos de Gleeble.....	35
3.3.2. Ciclos térmicos aplicados a las probetas en la máquina de Gleeble.....	35
3.4. Microscopía óptica y electrónica	37
3.4.1 Preparación de muestras para su caracterización por microscopía	37
3.4.1.1. Obtención de muestras	38
3.4.1.2. Preparación metalográfica de las muestras para su observación mediante microscopía óptica y SEM	38
3.4.1.3 Preparación de réplicas para su observación en el TEM	39
3.5. Medidas de microdureza	40

3.6. Referencias	41
4. RESULTADOS Y DISCUSIONES	42
4.1 Caracterización del material en condición de suministro	42
4.1.1. Identificación de precipitados en la condición de suministro	43
4.2 Caracterización de los cordones de soldadura 91-ST y 92-ST	47
4.2.1 Barridos de microdureza en el cordón 91-ST	47
4.2.2 Barridos de microdureza del cordón 92-ST	49
4.3 Caracterización de la Zona Fundida (ZF 91-ST y 92-ST)	49
4.3.2. Identificación de precipitados en las muestras ZF 91 y 92-ST	53
4.4 Caracterización de la Zona Afectada por el Calor de Grano Grueso (ZACGG 91-ST)	59
4.4.1 Identificación de precipitados en la muestra 91-ST ZACGG	61
4.5 Caracterización de la Zona Afectada por el Calor de Grano Fino (ZACGF 91-T)	65
4.5.1. Identificación de precipitados en la muestra 91-ST ZACGF	67
4.6 Caracterización de la Zona Afectada por el Calor Intercrítica (ZACIC 91-ST)	69
4.6.1. Identificación de precipitados en la muestra 91-ST ZACIC	72
4.7 RESUMEN 91 y 92-ST	76
4.8 Caracterización de los cordones de soldadura 91-T y 92-T	77
4.8.1 Barridos de microdureza en el cordón 91-T	77
4.9 Probeta 91-T.- Identificación de las diferentes zonas de los cordones de soldadura	78
4.10 Caracterización del Metal Base (MB 91-T)	79
4.10.1 Identificación de precipitados en el MB	80
4.11 Caracterización de la Zona Fundida (ZF 91-T y 92-T)	85
4.11.1 Identificación de precipitados presentes de la ZF 91 y 92-T	88
4.12 Caracterización de la Zona Afectada por el Calor Grano Grueso (ZACGG 91-T)	92
4.12.1 Identificación de precipitados en la ZACGG 91-T	95
4.13 Caracterización de la Zona Afectada por el Calor Grano Fino (ZACGF91-T)	99
4.13.1 Identificación de precipitados en la ZACGF 91-T	100
4.14 Caracterización de la Zona Afectada por el Calor Intercritico (ZACIC 91-T)	104
4.14.1 Identificación de precipitados en la ZACIC 91-T	106
4.15 RESUMEN 91 y 92-T	110
4.16 Resultados de los Ensayos Gleeble	111
4.16.1 Microdureza de las muestras G2, G3 y G4	112
4.16.2 Muestra G2 (Gleeble N°2)	112
4.16.2.1. Identificación de precipitados en la muestra G2	114
4.16.3 Muestra G3 (Gleeble N°3)	117
4.16.3.1 Identificación de precipitados en la muestra G3	118

4.16.4 Muestra G4 (Gleeble N°4)	123
4.16.4.1. Identificación de precipitados en la muestra G4	124
4.16.5 RESUMEN PROBETAS GLEEBLE	128
4.17 DISCUSIONES	129
4.17.1 Efectos del proceso de soldadura y posterior TTPS sobre las segundas fases precipitadas en un acero P91	129
4.17.2 Simulación de 3 ciclos térmicos mediante ensayos de Gleeble	131
4.17.3 Comentarios sobre la evolución microestructural de la ZAC	132
4.18 Referencias	134
5. CONCLUSIONES GENERALES	136
6. FUTURAS LÍNEAS DE TRABAJO	137
Apéndice I Realización de las soldaduras circunferenciales	138
I.1 Preparación del metal base	138
I.2 Parámetros de soldadura	138
I.3 Temperaturas de precalentamiento (Tp) y entrepasadas (Te)	139
I.4 Realización de las soldaduras	140
I.5 Ensayos no destructivos y mediciones de microdureza	142
I.6 Tratamientos térmicos post soldadura	144
I.7 Ensayos de tracción	145
I.8 Referencias	146
Apéndice II soldadura por arco con núcleo fundente (FCAW).....	147
II.1. Equipamiento.....	147
II.2. Gases de protección	149
II.3. Metales de aporte	149
II. 4 Control del proceso	150
II.5 Referencias	153
Apéndice III Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM).....	154
III.1 Conocimientos generales.....	154
III.1.1 El cañón electrónico.....	155
III.1.2 Ánodo acelerador.....	155
III.1.3 Lentes condensadoras y objetivo.....	156
III.1.4 Profundidad de Campo y de Foco.....	157
III.2 Reconocimiento de precipitados por medio del diagrama de difracción	158
III.3 Referencias	159

1. INTRODUCCIÓN

Los aceros ferríticos-martensíticos 9%Cr son muy utilizados para condiciones de servicio de alta temperatura principalmente en aplicaciones relacionadas con la generación de energía. Los aceros con 9% de Cr y 1% de Mo de tipo T9 o P9 y T91 o P91 (modificaciones de los P9 y T9 por adición de Nb, V, N y otros aleantes) se emplean en la fabricación de componentes de centrales térmicas, calderas, intercambiadores de calor, cañerías y tuberías, entre otros, debido a que poseen una excelente combinación de propiedades como resistencia al creep, tenacidad y resistencia a la oxidación a alta temperatura [1, 2, 3].

En un escenario de aumento de demanda de energía y de creciente interés en la reducción de contaminantes originados por la utilización de combustibles fósiles, surgen como propuesta los reactores nucleares de la llamada Generación IV [4]. Los desafíos planteados en el diseño de materiales estructurales para este tipo de reactores son complejos y numerosos. Entre ellos pueden mencionarse las altas temperaturas de operación, ambientes extremadamente corrosivos y la necesidad de extender la vida útil del material a 60 años o más. Teniendo en cuenta los requerimientos microestructurales del material en servicio, derivados de estas características de funcionamiento, los aceros ferríticos-martensíticos han sido postulados como la opción primaria de elección para diversos componentes estructurales en varios de los conceptos considerados hasta el momento para dicha generación de reactores [5,6,7].

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. Últimamente se han desarrollado variantes de estos materiales incorporando B, W y Co, entre otros elementos, al sistema de aleación [3].

Todas las aplicaciones anteriores requieren operaciones de soldadura ya sea durante el proceso de fabricación o reparación de componentes. En especial, la soldadura de secciones gruesas (varias decenas de cm) plantea un problema que ha dado lugar a campos de investigación de intensa actividad. El proceso de soldadura afecta la microestructura de los materiales soldados y de allí sus propiedades mecánicas [9].

Las mayores causas de falla en uniones soldadas se deben a formación de ferrita delta, segregación de impurezas, crecimiento excesivo del grano austenítico primario, formación de una zona intercrítica debido al enfriamiento desde la zona de estructura dúplex (austenítico-ferrítica). Además de estas heterogeneidades microestructurales la soldadura genera microrregiones que a su vez difieren en su composición química. Estas modificaciones microestructurales y microquímicas tienen lugar en volúmenes muy pequeños dentro de la zona fundida (ZF) y en la zona afectada por el calor (ZAC) [10].

En la ZAC de una junta soldada ocurren diferentes transformaciones según el gradiente térmico a que estuvo sometida cada zona respecto de la línea de fusión (LF) y en ella se

definen las siguientes subzonas: zona afectada por el calor de grano grueso (ZACGG), de grano fino (ZACGF), intercrítica (ZACIC) y subcrítica (ZACSC) [11].

Los aceros ferríticos-martensíticos 9%Cr poseen una microestructura martensítica con carburos y/o carbonitruros estables a altas temperaturas. Para mantener las condiciones que aseguren un buen comportamiento al creep, tanto el gradiente térmico de la soldadura como el tratamiento térmico post soldadura (TTPS) deben ser controlados. La mayoría de las fallas en la soldadura de los aceros P91 se presentan en la ZACGF y ZACIC durante el servicio a alta temperatura. Este tipo de falla se conoce como Fisuras tipo IV [11].

El proceso de soldadura semiautomática bajo protección gaseosa (FCAW-G) es muy utilizado en la actualidad porque disminuye los tiempos de soldadura. En los últimos años es el proceso que se está utilizando y en el futuro se va a utilizar en mayor cantidad, ya que es mucho menos costoso, pero el problema con este proceso es que no se ha encontrado suficiente cantidad de publicaciones, por lo tanto, no hay datos disponibles sobre la combinación metal base-aporte.

Es por eso que debido a que es escasa la información sobre la influencia del procedimiento de soldadura en la junta soldada, M. Ramini y col. [12] estudiaron el comportamiento del metal base y el metal de soldadura en juntas circunferenciales de un acero P91 soldadas con dos consumibles diferentes (9Cr-1Mo-Nb-V y 9Cr-0.5Mo-1.7W-Nb-V) por el proceso FCAW-G con un tratamiento térmico de 4 horas a 760 °C. Se analizó la microestructura en la ZF, la ZAC y en el metal base (MB) sin afectar por el proceso de soldadura. Se determinaron la composición química del metal de soldadura, la ubicación de ferrita delta retenida, las propiedades de tracción transversal a la junta y se realizaron barridos de microdureza.

En la presente Tesis se llevó a cabo el estudio de la microestructura de las juntas estudiadas en un trabajo previamente mencionado [12]. Cada junta soldada estaba formada por 5 capas. Este tipo de soldadura – de pasadas múltiples – genera una ZAC con ciclos térmicos superpuestos en sentido vertical y modificaciones localizadas en sentido horizontal. Como el comportamiento de los precipitados durante la soldadura y el TTPS podría ser el responsable de las fisuras tipo IV previamente mencionadas [8], el desafío planteado fue lograr aislar los precipitados presentes en cada región de los cordones con el TTPS y en cordones preparados de manera similar pero sin el TTPS, con el objeto de identificarlos y para ello se utilizaron distintas técnicas de caracterización: macrografía, microscopía óptica, barridos de microdureza, microscopía electrónica de barrido con cañón por emisión de campo (FEG-SEM) y microscopía electrónica de transmisión (TEM). Mediante simulaciones realizadas en una máquina de Gleeble, para obtener las sub-zonas más sensibles a la fisuración (ZACGF y ZACIC), se obtuvieron tres probetas las cuales fueron caracterizadas al igual que los cordones de soldadura y se determinaron las temperaturas de transformación A_{c1} , A_{c3} y M_s .

1.1 Referencia

- [1] T. Fujita, "Current progress in advanced high Cr ferritic steels for high-temperature applications". ISIJ International, Vol. 32 (1992), p. 175-181.
- [2] F. Masuyama, "History of Power plants and progress in heat resistant steels"; ISIJ International, Vol. 41 (2001), p. 612-625.
- [3] R. L. Klueh, "Elevated-temperature ferritic and martensitic steels and their application to future nuclear reactors"; International Materials Review, Vol. 50 (2005), p. 287-310.
- [4] G. Mendoza, J. L. Klapp E., "Contribución de los reactores rápidos de IV Generación al Desarrollo Sustentable"; Proceedings IJM Cancún (2007), p. 520-537.
- [5] K. Natesan, S. Majumdar, P.S. Shankar, V. N. Sha, Preliminary Materials Selection Issues for the next generation nuclear plant reactor pressure vessel, Argonne National Laboratory, ANL-Ext-06-45 Report (2006).
- [6] D. E. Buckthorpe, Material requirement for the Very High Temperature Reactor – results and progress within the RAPHAEL-IP, Workshop – Structural Materials for Innovative Nuclear Systems (SMINS) Karlsruhe, (2007-2008).
- [7] F. Carré, P. Ivon, P. Chaix, Innovative Reactor Systems and Requirements for Structural Materials, Workshop Structural Materials for Innovative Nuclear Systems (SMINS) Karlsruhe, (2007-2008).
- [8] N. Zavaleta Gutiérrez, H. De Cicco, J. Marrero, C.A. Danón y M.I. Luppo, "Evolution of precipitated phases during prolonged tempering in a 9%Cr1%MoVNb ferritic-martensitic steel: Influence on creep performance"; Materials Science and Engineering A, Vol. 528A (2011), p. 4019-4029.
- [9] H. Cerjak, P. Mayr, "Creep strength of welded joints of ferritic steels", Creep resistant steel, Ed. F. Abe, T.U. Kern, R. Viswanathan, Woodhead Publishing and Maney Publishing, (2008).
- [10] M. Vijayalakshmi, .et al. Microstructural Zones in the Primary Solidification Structure of Weldment of 9Cr-1Mo Steel. Metallurgical and Materials Transactions, A. v 30A, (1999), p. 161-174.
- [11] F. Abe, T.U. Kern and R. Viswanathan, "Creep resistant steels", Woodhead Publishing and Maney Publishing, (2008).
- [12] M. Ramini, E. Surian y M. Zalazar, "Caracterización de soldaduras circunferenciales de aceros avanzados 9CrMo"; XXXVI Congreso Nacional de Sodagem (CONSOLDA 2011).

2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

2.1. Breve reseña de la evolución histórica de los aceros de alto contenido de Cr.

Contar con un acero resistente al creep que pueda ser utilizado por mucho tiempo a temperaturas elevadas es la clave para la construcción de centrales térmicas y nucleares, plantas químicas y refinerías de petróleo. Durante las últimas décadas, se hizo un gran progreso en el desarrollo de aceros resistentes al creep a temperaturas cada vez más elevadas haciendo que evolucionen, en los mismos, las características de la soldadura, la resistencia al creep y la resistencia a la corrosión necesarias para la construcción de plantas. Aunque en el pasado la fuerza impulsora para el desarrollo de estos aceros era principalmente alcanzar eficiencias cada vez más altas, en estos últimos tiempos el enfoque cambió a reducir las emisiones de CO₂, dioxinas y otros gases peligrosos para el medio ambiente [1].

Los primeros aceros al Cr-Mo fueron usados en centrales eléctricas convencionales en la década de 1920. El acero T22 (Fe-2,25Cr-1,0Mo-0,3Si-0,45Mn-0,12C) se introdujo en la década de 1940 y todavía es muy utilizado. Junto con el T22 apareció un primer desarrollo del acero 9Cr-1Mo o T9 (Fe-9,0Cr-1,0Mo-0,6Si-0,45Mn-0,12C) que contaba con el agregado de Cr para hacerlo resistente a la corrosión. Desde entonces, el continuo incremento de las temperaturas de operación en las plantas condujo al desarrollo de varias “generaciones” de aceros con mejores resistencias a altas temperaturas. La evolución en la composición de los aceros se muestra en la Tabla 2.1 y comienza con los aceros de “generación 0” (T22 y P9) que a 600 °C presentan una resistencia a la rotura por creep para 100.000 horas de 40 MPa [2]. Este último parámetro es el criterio más importante que se tiene en cuenta al evaluar materiales que se emplean a altas temperatura [3].

Tabla 2.1. Evolución de los aceros ferríticos/martensíticos para la industria de producción de energía [2].

Generación	Años	Modificaciones realizadas al acero	Resistencia al creep a las 10 ⁵ h, 600 °C (MPa)	Aceros	Temperatura de uso máxima (°C)
0	1940-60		40	T22, T9	520-538
1	1960-70	Agregado de Mo, Nb y V a los aceros simples de Cr-Mo	60	EM12, HCM9M, HT9, HT91	565
2	1970-85	Optimización del C, Nb, V, N.	100	HCM12, T91, HCM2S	593
3	1985-95	Sustitución parcial del Mo por W y agregado de Cu, N, B.	140	T92, E911, HCM12A	620
4	Futuro	Incremento del W y agregado de Co	180	NF12, SAVE12	650

Los aceros que le siguieron a los de “generación 0” contienen principalmente entre 9-12%Cr para mejorar la resistencia a la corrosión y a la oxidación en condiciones de operación a

altas temperaturas. La primera generación, además del incremento del Cr, implicó el agregado de elementos formadores de carburos, tales como el V y Nb en las composiciones del T22 y T9 para lograr el endurecimiento por precipitación de las aleaciones. En algunos casos, también se realizó un pequeño agregado de W para obtener un mayor endurecimiento por solución sólida, además del provisto por el Mo. Estos aceros, introducidos en la década del 1960 para aplicaciones a 565 °C, incluyeron al EM12 (Fe-9,5Cr-2,0Mo-0,30V-0,40Nb-1,1Mn-0,4Si-0,10C), HT9 (Fe-12Cr-1,0Mo-0,25V-0,5Ni-0,5W-0,6Mn-0,4Si-0,2C) y HT91 (Fe-12,0Cr-1,0Mo-0,25V-0,5Ni-0,5W-0,6Mn-0,4Si-0,2C). Estos aceros, algunos de los cuales fueron considerados para aplicaciones en los reactores rápidos en la década de 1970, incrementaron la resistencia a la rotura por creep para 100.000 horas a 600 °C hasta 60 MPa [2].

Generalmente las microestructuras de los aceros 9 y 12 % Cr son diseñadas para balancear los elementos austenizantes y ferritizantes con el objeto de producir 100 % de austenita durante la austenización y 100% de martensita durante los tratamientos de normalizado (enfriamiento al aire) o templado que le sigue a la austenización, aunque en algunos casos puede haber ferrita δ (<1%) especialmente en los aceros con 12%Cr. Es el caso del EM12 que contiene alrededor de 50% de ferrita δ [2].

La segunda generación, desarrollada entre 1970 y 1985, se optimizó la concentración de C, Nb y V, se agregó N (0,03 – 0,05%) y la máxima temperatura de operación se incrementó a 593 °C. Los nuevos aceros incluyeron al 9Cr-1Mo modificado, denominado T91 (Fe-9,0Cr-1,0Mo-0,02V-0,08Nb-0,05N-0,40Mn-0,40Si-0,10C) y al HCM21 (Fe-12,0Cr-1,0Mo-0,25V-0,05Nb-0,55Mn-0,30Si-0,03N-0,10C) el cual tiene una estructura dúplex (martensita revenida y ferrita δ). De estos últimos, el acero T91 es el acero más empleado en la industria de producción de energía en todo el mundo [2].

La tercera generación de aceros fue desarrollada basándose en la generación anterior sustituyendo el Mo por algo de W, agregando también B y N. Estos aceros, están tipificados por el NF616, denominado T92, (Fe-9,0Cr-1,8W-0,5Mo-0,20V-0,05Nb-0,45Mn-0,06Si-0,06N-0,004B-0,07C), TB12 (Fe-12,0Cr-0,5Mo-1,8W-1,0Ni-0,20V-0,05Nb-0,50Mn-0,06Si-0,06N-0,004B-0,10C), HCM12A (Fe-12,0Cr-0,5Mo-2,0W-1,0Cu-0,25V-0,05Nb-0,30Ni-0,60Mn-0,10Si-0,06N-0,003B-0,10C) denominado grado 122. Fueron desarrollados e implementados en la década de 1990 para temperaturas de operación de hasta 620 °C con una resistencia a la rotura por creep para 10⁵ horas de 140 MPa a 600 °C [2].

Finalmente, la próxima generación está en desarrollo y la intención es la de llevar las temperaturas de operación a 650 °C. La “generación IV” de aceros, el SAVE12 (Fe-11,0Cr-3,0W-3,0Co-0,20V-0,07Nb-0,30Mn-0,30Si-0,04N-0,07Ta-0,04Nd-0,10C) y NF12 (Fe-11,0Cr-2,6W-2,5Co-0,2Mo-0,2V-0,07Nb-0,50Mn-0,20Si-0,06N-0,004B-0,08C), difieren de la generación anterior por el uso de hasta 3%Co y están proyectados para alcanzar una resistencia a la rotura por creep para 10⁵ horas a 600 °C de 180 MPa [2].

Nota: Las abreviaturas utilizadas en la industria son T91 (“tube”), P91 (“pipe”), F91 (“forging”). Por simplicidad, en el resto de la presente Tesis se hará referencia a estos materiales como P91.

2.2. Aplicaciones de los aceros 9Cr1Mo

Los aceros ferríticos-martensíticos 9%Cr son ampliamente utilizados para condiciones de servicio de alta temperatura principalmente en aplicaciones relacionadas con la generación de energía. Los aceros 9Cr-1Mo del tipo P9 y P91 se emplean en la fabricación de componentes de centrales térmicas, calderas, intercambiadores de calor, cañerías y tuberías, etc., debido a que poseen una excelente combinación de propiedades como resistencia al creep, tenacidad y resistencia a la oxidación a alta temperatura [2,4,5].

En nuestro país, los materiales grado P9 se emplean en los hornos de cracking térmico de la mayor parte de las refinerías de petróleo en actividad. Los materiales grado T91 se utilizan en componentes de equipos de Centrales Térmicas Convencionales (CTC), tales como intercambiadores de calor, sobrecalentadores de alta presión, etc.

Los aceros ferríticos-martensíticos grado T91 son candidatos firmes para la fabricación de componentes estructurales de los reactores de Generación IV [2], la nueva generación de reactores de fisión que producirá energía abundante, confiable y económica en reactores seguros y resistentes a la proliferación [6].

El HT9 fue el primer acero ferrítico – martensítico considerado como material estructural para los futuros reactores de fusión. Cuando a mediados de 1980 se introdujo el concepto de materiales de baja activación en los programas de fusión, se desarrollaron aceros del tipo P91 en los que el Mo es reemplazado por W y/o V y el Nb por Ta [6].

2.3. Microestructura de los aceros 9-12 %Cr en la condición de normalizado y revenido

La resistencia al creep de estos aceros se ve mejorada por una estructura de placas de martensita, el efecto de endurecimiento por precipitación de los carburos $M_{23}C_6$ y carbonitruros MX (con $M=Nb$, V Cr y $X=C$, N) y el efecto de endurecimiento por solución sólida de átomos de Mo y W en la matriz [5].

Un tratamiento comercial típico aplicado a un acero para una planta de potencia involucra un normalizado seguido por un revenido. Los aceros 9-12 %Cr son comúnmente normalizados, es decir, enfriados al aire luego de un austenizado. La alta concentración de Cr posibilita la transformación total a martensita durante el enfriamiento en aire, formándose una estructura en listones con una alta densidad de dislocaciones. La austenización tiene por finalidad disolver todos los precipitados dentro de la fase austenita, manteniendo un tamaño de grano fino y sin formar ferrita δ . No obstante, algunos precipitados tales como los NbCN no se disuelven completamente durante la austenización. La banda de temperaturas apropiadas para la austenización de los aceros 9-12 %Cr es característica de cada aleación y es frecuentemente angosta [7].

El acero es posteriormente revenido a una temperatura por debajo de A_{c1} (la temperatura a la cual se produce la transformación de $\alpha \rightarrow \gamma$ en calentamiento), normalmente entre 650 y 780 °C, para alcanzar una óptima combinación de resistencia y tenacidad. Durante el revenido, la estructura de dislocaciones se recupera y los listones cambian a una estructura de subgranos

alargados. Los listones están dentro de los ex bordes de grano austeníticos y contienen una alta densidad de dislocaciones ($10^{13} - 10^{14} \text{ m}^{-2}$) dependiendo de las condiciones de revenido. Las temperaturas de normalizado y revenido se eligen en función del tipo de acero y del componente a ser fabricado del mismo [2,7].

Después del tratamiento de normalizado y revenido aplicado a los aceros 9-12%Cr, además de una alta densidad de dislocaciones, su microestructura contiene principalmente precipitados $M_{23}C_6$ y MX donde M indica a los elementos metálicos y X a los átomos de C y/o N. El tamaño de los carburos $M_{23}C_6$ después del revenido es generalmente mucho mayor en la vecindad de los ex bordes de grano austeníticos (100- 300 nm) que en el interior de los granos (50-70 nm). El tamaño de los precipitados MX (5-20 nm) es mucho menor que el de los $M_{23}C_6$. La Figura 1 muestra la microestructura de la martensita en listones y la distribución de los $M_{23}C_6$ y los MX en los aceros 9 %Cr. Como se observa en la Figura 1 la mayor parte de los $M_{23}C_6$ están en los límites de listones, bloques y paquetes y en los ex bordes de grano austeníticos. Los precipitados MX, además de encontrarse presentes en esos límites, también están en la matriz dentro de los listones [8].

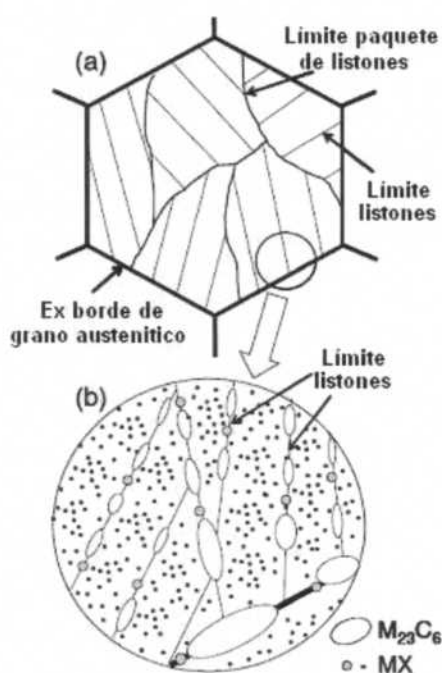


Figura.1. Esquema de la martensita revenida de los aceros 9-12 %Cr [8].

El $M_{23}C_6$ es un carburo rico en Cr, que puede también contener W, Mo, y V [9]. Este precipitado tiene una estructura cristalina fcc y se forma durante el revenido después del M_2X o M_7C_3 . En los aceros 9-12% Cr constituye una fase de equilibrio. A estas partículas se le atribuye la resistencia básica al creep de los aceros de alto Cr debido a que inhiben el crecimiento de los subgranos, especialmente cuando son estabilizados con boro [9]. La estabilidad térmica del $M_{23}C_6$ es relativamente alta.

Los precipitados MX se forman a partir de elementos sustitucionales (Nb, V y Ti) y elementos intersticiales (C y N). Presentan una estructura cúbica fcc del tipo-NaCl [10]. Estos precipitados son considerados beneficiosos para las propiedades al creep debido a su alta

estabilidad térmica y distribución de tamaños muy fino, que permite fijar las dislocaciones libres [11].

Los precipitados MX son normalmente clasificados por su morfología y composición química en tres tipos [12,13,14,15,16,17], a saber:

- i. El MX tipo I corresponde a precipitados esféricos ricos en niobio. Los precipitados de este tipo son muy estables, y es necesario calentar a temperaturas por sobre las temperaturas normales de austenización para que se disuelvan completamente. Estos precipitados permanecen en la microestructura en condiciones normales de austenización [12,13,18,19,20], y son efectivos para prevenir el crecimiento de grano durante el normalizado, produciendo un refinamiento en el tamaño de grano de austenita con respecto a aquellos aceros sin Nb [14,21]. Además, estos precipitados actúan como sitios de nucleación de los precipitados de VX durante el revenido, dando lugar a los precipitados complejos tipo "wings".
- ii. El MX tipo II designa a los precipitados ricos en vanadio, cuya morfología es de tipo placa. Estos precipitados son principalmente nitruros y se forman durante el revenido, tomando el nitrógeno que permanece en solución sólida durante el normalizado [22].
- iii. El MX tipo III muestra una morfología específica conocida en la literatura como "wings". Se forma por precipitación secundaria de placas de VN adheridas a los precipitados redondeados de NbCN. La longitud de las alas se considera dependiente del contenido de nitrógeno en el acero [23] y del tiempo de revenido [24].

2.3.1. Efecto de la temperatura elevada sobre la microestructura

Cuando los aceros ferríticos 9-12 %Cr son expuestos a temperaturas elevadas durante el servicio, a tratamientos térmicos o a ensayos de creep a temperaturas entre 550 – 650 °C, experimentan cambios importantes en su microestructura, siendo los mismos mayores con el incremento de la temperatura. La exposición de estas aleaciones a altas temperaturas causa la reducción de la densidad de dislocaciones, con una reducción mayor durante los ensayos de creep que durante los tratamientos térmicos sin aplicación de tensiones. Junto con la reducción en la densidad de dislocaciones, se produce un engrosamiento de los $M_{23}C_6$ permitiendo que los listones de martensita se transformen en subgranos más equiaxiados. Junto con el engrosamiento de los $M_{23}C_6$ se produce el engrosamiento de los MX, aunque estas partículas crecen de forma aún más lenta que los $M_{23}C_6$. Durante el engrosamiento de las partículas, se produce un cambio en la composición de los elementos denotados por M (por ejemplo, enriquecimiento de Cr en los $M_{23}C_6$, etc.) a medida que se alcanza el equilibrio [2]. Una distribución de precipitados MX finos es fundamental para asegurar un mantenimiento de las propiedades al creep a largo plazo [25].

La microestructura evoluciona durante el servicio a alta temperatura; no sólo se produce el engrosamiento de las partículas mencionadas sino también la precipitación de fases más estables y más gruesas como las fases de Laves (enriquecidas en Mo) que reducen el endurecimiento por solución sólida (ya que disminuyen el Mo disuelto en la matriz) y las fases

Z (MX enriquecido en V y Nb – complejo de $(Cr,Fe)(Nb,V)N$) que causan la disolución de las partículas MX, conduciendo a un deterioro de las propiedades al creep [25]. Hofer y col. [25] estudiando un acero 12Cr1Mo en el cual los $M_{23}C_6$ y MX eran los únicos precipitados presentes en la condición de suministro, observaron fases de Laves y carburos de Nb después de 976 h a 600 °C. Una vez presentes en el material, las fases de Laves crecieron de tamaño rápidamente y después de 33.410 h apareció la fase Z, a expensa de los MX. Los resultados sugirieron que las fases de Laves, debido a su rapido engrosamiento, producen a largo plazo el comienzo del creep terciario [25].

2.4. Uniones soldadas de los aceros

La soldadura, en todas sus variedades, es todavía la principal tecnología utilizada para unir o reparar componentes en una planta de potencia. El proceso de soldadura altera, en una región pequeña, la microestructura de los materiales soldados y, por lo tanto, modifica sus propiedades mecánicas [3].

La experiencia a largo plazo de estructuras soldadas mostró que la zona afectada por el calor (HAZ o ZAC), una angosta zona del material base adyacente a la línea de fusión alterada por el gradiente térmico de la soldadura, es la zona más débil de las construcciones soldadas en lo que respecta a su resistencia al creep [3].

2.4.1. Influencia de los ciclos térmicos de soldadura sobre la microestructura de los aceros ferríticos resistentes a temperaturas elevadas

La soldadura por fusión involucra una intensa fuente de calor en movimiento que produce la fusión parcial del metal base y del metal de aporte y la disipación del calor remanente por conducción a través del metal base. La menor conductividad térmica de los aceros P91 (comparada con los aceros al carbono), genera una ZAC más pequeña y que alcanza elevadas temperaturas. En la soldadura de un componente no sólo aparece un nuevo tipo de material, depositado entre las partes a unir sino también se altera el material base por el tratamiento térmico local y muy inhomogéneo que resulta del gradiente térmico de soldadura. La microestructura y propiedades del material base cambian completamente dentro de la ZAC por aplicación del gradiente térmico de temperatura [3].

En la Figura 2.2 se muestra la influencia del proceso de soldadura sobre la microestructura de la ZAC, en una pasada simple, y se compara con el diagrama de equilibrio del acero P91. Dependiendo del proceso de soldadura seleccionado, la microestructura en la ZAC puede modificarse por las temperaturas máximas alcanzadas, el tiempo a dicha temperatura, la velocidad de enfriamiento posterior, la secuencia de apilamiento de las distintas pasadas de soldadura (su efecto de revenido) y, finalmente, por la temperatura y tiempo de los tratamientos térmicos post soldadura (TTPS) [3].

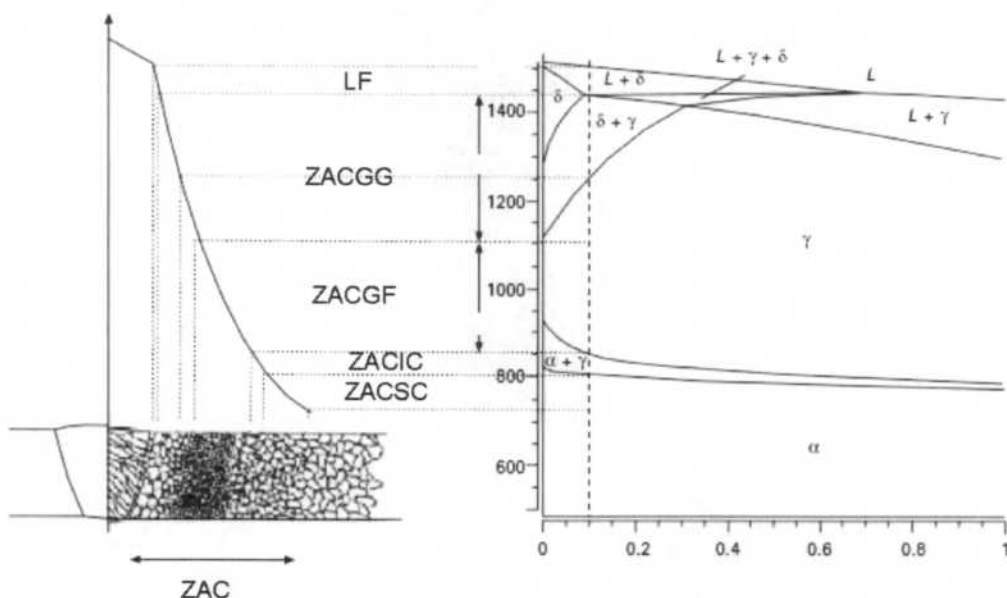


Figura 2.2. Representación esquemática de la microestructura desarrollada en la ZAC, en función de la temperatura máxima durante la soldadura [3].

Las velocidades de calentamiento en un proceso de soldadura por arco pueden llegar a ser de $100 - 300 \text{ }^{\circ}\text{C s}^{-1}$. Como resultado, las temperaturas de transformación son desplazadas a temperaturas más altas que las predichas en el diagrama de equilibrio. Por ejemplo, la transformación de ferrita a austenita a una velocidad de calentamiento de $100 \text{ }^{\circ}\text{C s}^{-1}$ puede ocurrir a una temperatura $\sim 100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ más alta que la calculada en el equilibrio, lo cual conduce a un considerable sobrecalentamiento de la ferrita antes de la transformación. Otros parámetros afectados por la velocidad de calentamiento son: la temperatura de recrystalización, la velocidad de engrosamiento de los carburos y nitruros, la temperatura de disolución de carburos y nitruros y el crecimiento de grano [3].

El endurecimiento por precipitación es uno de los mecanismos más efectivos en los aceros ferríticos resistentes al creep. Luego, la estabilidad de los precipitados es un factor clave tanto en el metal base como en la ZAC de un cordón soldado. A mayores velocidades de calentamiento, no sólo las transformaciones de fases sino también las temperaturas de disolución de precipitados son desplazadas a temperaturas más altas. En la mayoría de los casos no se alcanza el equilibrio a altas temperaturas de calentamiento y cortos tiempos de mantenimiento. Es importante estimar cuanto puede afectar esto a la evolución microestructural, especialmente el comportamiento del crecimiento de grano, el cual es fuertemente influenciado por el anclaje del borde de grano. Cuando se suelda este tipo de aceros, tres escenarios posibles se pueden presentar con respecto a las partículas precipitadas [3]:

1. La temperatura máxima es demasiado baja para tener un efecto notable sobre los precipitados.
2. Las partículas solamente se disuelven parcialmente durante el gradiente térmico de la soldadura, pero ocurre el engrosamiento de algunas partículas.

3. Las partículas se disuelven completamente durante el gradiente térmico y la falta de anclaje de los bordes de grano causa un excesivo crecimiento de los granos.

Además del endurecimiento por precipitación, el tamaño de grano es de gran importancia siendo un factor clave para obtener adecuadas propiedades mecánicas. Mientras que para la tenacidad y resistencia mecánica se requiere disminución en el tamaño de grano; para mejorar la resistencia al creep se necesita mayor tamaño de grano, para ambas propiedades el comportamiento de los precipitados tiene un rol importante [3].

En las regiones donde los precipitados fueron disueltos por el gradiente térmico de la soldadura se produce un excesivo crecimiento de grano, después de completarse la transformación α/γ , la estabilidad de los granos recién formados está lejos del equilibrio. Cuanto más alta es la temperatura alcanzada, más crecen los granos cristalográficamente favorecidos a expensas de los más pequeños [3].

A las más altas temperaturas pico (T_p), de acuerdo al diagrama de equilibrio de los 9-12%Cr la austenita comienza a transformarse en ferrita δ . La nucleación de granos de ferrita delta en los bordes de grano austenítico causa una disminución en el tamaño de estos granos. Las regiones de austenita se enriquecen de elementos gamágenos (por ejemplo, C) y la ferrita de alfégenos (por ejemplo, Cr). Luego, las regiones segregadas difieren localmente en la composición química y la transformación a austenita en el enfriamiento puede ser incompleta, quedando ferrita delta retenida [3].

Además, las altas velocidades de enfriamiento, predominantes para procesos de soldadura con bajo aporte térmico tales como soldadura láser y soldadura por arco eléctrico con electrodo de tungsteno (GTAW) y componentes con paredes gruesas pueden producir una reacción incompleta de ferrita δ a austenita y pequeñas cantidades de esta fase pueden estar presentes aún a temperatura ambiente. Estas cantidades residuales de ferrita δ en la matriz martensítica tienen una influencia negativa en los valores de impacto y creep por lo que no son deseables en este tipo de aceros. Las técnicas de soldadura por multicapas brindan más tiempo para que la difusión compense los procesos segregacionales permitiendo una retransformación de ferrita δ a austenita completa y homogénea [3].

2.4.1.1. Características de la zona fundida ($T > T_{\text{fusión}}$)

La primera fase que se forma durante la solidificación del metal de aporte es la ferrita δ . A medida que se va enfriando ocurre la transformación ferrita a austenita y, por debajo de M_s la austenita transforma a martensita. Debido a las altas velocidades de los procesos de soldadura, habitualmente se retiene ferrita δ a temperatura ambiente. Por los efectos perjudiciales de la ferrita δ sobre las propiedades mecánicas, particularmente resistencia a la tracción y tenacidad, el contenido de esta fase debe ser menor al 3%; los aceros 7-9%Cr están favorecidos de aquellos que contienen 12%Cr debido a la dificultad de estos últimos de eliminar la ferrita δ [26]. El porcentaje adecuado de ferrita δ se logra balanceando la concentración de los elementos en el metal base y en el metal de aporte. Se ha establecido que la formación de ferrita δ en aceros martensíticos de alto cromo se suprime mediante el

mantenimiento de un contenido de Cr equivalente de $\leq 9\%$ en peso [26] para lo cual se propone el uso de la ecuación 1:

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

2.4.1.2. Zona afectada por el calor (ZAC)

Como se mencionó anteriormente, el proceso de soldadura influye fuertemente la microestructura y propiedades del metal base. Como resultado del severo gradiente térmico causado por el proceso de soldadura, la microestructura original se altera y se forma la llamada zona afectada por el calor (ZAC). La ZAC se puede dividir en sub-zonas. No se puede reconocer un límite marcado entre las diferentes regiones; más bien es un gradiente continuo desde la línea de fusión entre el metal depositado al material base sin afectar. Cada sub-zona está representada por su microestructura característica y sus propiedades [3].

Zona de grano grueso ($T_p \gg A_{c3}$) - ZACGG:

Esta zona adyacente a la línea de fusión experimenta temperaturas pico muy por encima de la temperatura de transformación A_{c3} (para el P91 esta temperatura está entre 890-940 °C) lo que la lleva a la completa re-austenización de la microestructura. Esta zona es la que experimenta la más alta velocidad de calentamiento y el más rápido enfriamiento. La mayoría de los precipitados $M_{23}C_6$ y gran parte de los MX se disuelven o disminuyen su tamaño, lo que resulta en un aumento de tamaño de los granos austeníticos. En estos aceros los granos de ferrita delta pueden nuclear a las más altas temperaturas alcanzadas ($T_p > 1250^\circ\text{C}$) haciendo que el tamaño total de los granos disminuya. Al enfriarse se forma una microestructura martensítica. Esta zona (ZACGG) presenta la más alta dureza de la ZAC y baja tenacidad y puede ser susceptible a la fisuración por recalentamiento durante el servicio en condiciones de creep.

Zona de grano fino ($T_p > A_{c3}$) - ZACGF:

Cuando en el calentamiento las temperaturas pico alcanzan valores justo por encima de A_{c3} , después de la transformación α/γ se producen pequeños granos austeníticos (ZACGF). La T_p alcanzada no es suficientemente alta como para disolver los precipitados completamente lo cual limita el crecimiento de grano por anclaje de los bordes de grano austeníticos. En el enfriamiento la austenita transforma a martensita. La ZACGF se considera el eslabón más débil de una soldadura durante el servicio en condiciones de creep. A largo tiempo en servicio y bajos niveles de carga la mayoría de las soldaduras de estos aceros fallan dentro de esta región por el mecanismo denominado "Fisuras tipo IV".

Zona parcialmente transformada – intercrítica ($A_{c1} > T_p > A_{c3}$) - ZACIC:

Cuando durante el calentamiento se alcanzan temperaturas entre las temperaturas de transformación A_{c1} y A_{c3} , se obtiene una transformación parcial de α en γ . Los nuevos granos de austenita nuclean en los antiguos bordes de grano austeníticos o en los bordes de listones martensíticos mientras que microestructura martensítica revenida es simplemente revenida por segunda vez durante el ciclo del tratamiento térmico. En la ZACIC se puede producir una

disolución parcial de los precipitados y durante el TTPS se puede producir un aumento de tamaño de los precipitados que no se disolvieron. Después del enfriamiento coexisten una doble microestructura: martensita fresca y martensita revenida original. La ZACIC presenta un tamaño de grano pequeño y los menores valores de dureza de la ZAC. Esta sub-zona muestra susceptibilidad al mecanismo del Tipo IV como la ZACGF.

Zona sub-crítica ($A_{c1} < T_p$):

Cuando las temperaturas pico experimentadas son inferiores a A_{c1} ya no hay transformaciones de fases pero la microestructura original es localmente revenida a una temperatura superior a la que fue revenido el material base. Se puede producir un aumento de tamaño de los precipitados debido a los altos coeficientes de difusión a estas temperaturas.

2.4.2. Soldadura de pasadas múltiples

Los cambios microestructurales que se producen en las soldaduras de pasadas múltiples con respecto a las de una única pasada se deben al calor aportado en las sucesivas pasadas de soldadura [3]. Por un lado, cada cordón que se agrega influye sobre el anterior generando una ZAC dentro de la zona fundida y modificando la ZAC del material base del cordón anterior, tal como se muestra en la Figura 2.3. Las regiones afectadas por el calor dentro del metal fundido pueden exhibir la misma susceptibilidad a ciertos mecanismos de falla como la ZAC del material base.

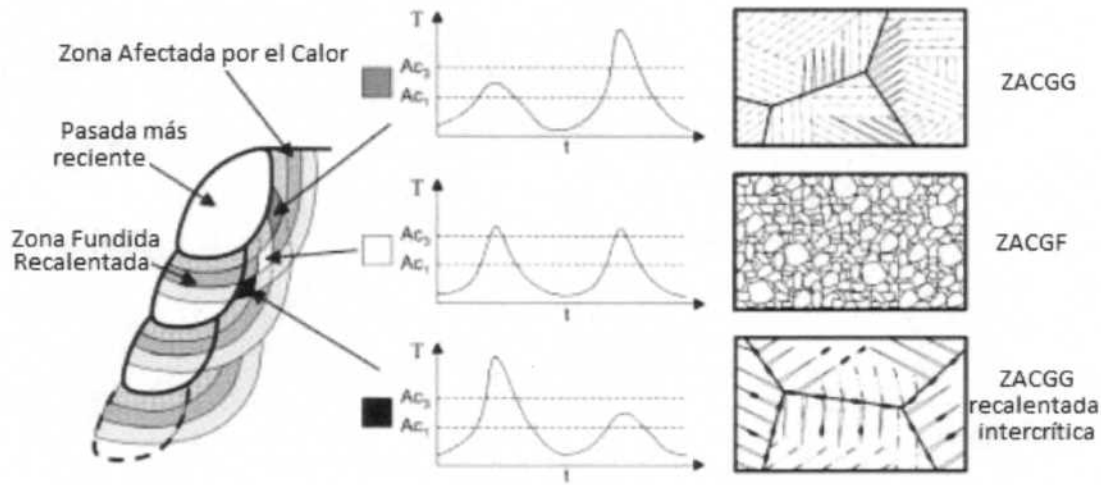


Figura 2.3. Esquema de las sub-zonas presentes en soldaduras de pasadas múltiples [27].

2.4.3. Simulación de la ZAC

El problema para realizar investigaciones básicas en la ZAC en soldaduras reales es la presencia de sub-zonas extremadamente pequeñas e inhomogéneas. Para simular la ZAC se necesita el perfil tiempo-temperatura el cual se puede medir de las soldaduras reales, se puede obtener a partir de la resolución analítica de la ecuación de conducción del calor o se pueden usar modelos numéricos más sofisticados. Las simulaciones de la ZAC permiten generar grandes volúmenes de material con una microestructura uniforme y propiedades que representan un punto específico dentro de la ZAC. Esta microestructura homogénea generada

se puede usar para todo tipo de investigación metalográfica y puede ser ensayada aplicando los procedimientos más estándares como ensayos de tracción, creep, fatiga e impacto [3].

Las técnicas que usualmente se aplican para simular la ZAC son:

- Calentar en un baño de sal caliente hasta alcanzar la temperatura pico inmediatamente seguido por un enfriamiento en un baño de sal a temperatura templada.
- Calentamiento por inducción con un posterior templeado en un baño de aceite.
- Calentar en un horno hasta la temperatura pico seguido por un enfriamiento en aire o en un baño de aceite.
- Mediante un simulador de soldadura (Ensayo Gleeble).

2.4.4. Metales de aporte para aceros resistentes al creep

Para la soldadura de estos aceros es necesario desarrollar materiales de aporte compatibles con el metal base. La “compatibilidad” mencionada no está directamente relacionada a la composición química sino a sus propiedades al creep, aunque se sabe que composiciones químicas similares conducen a propiedades al creep similares. Esto es correcto para un gran número de metales de aporte, pero las prácticas especiales de desoxidación, agregado de microaleantes, mejoras en la soldabilidad y manipulación pertenecen al conocimiento de cada fabricante [3].

La dilución entre el metal de aporte y el metal base genera cambios localizados en la composición química del metal de soldadura. La Figura 2.4 muestra, esquemáticamente, como es la dilución en una junta soldada y la Figura 2.5 muestra la relación de los elementos de aleación con la temperatura A_{c1} (A_1), de acuerdo al efecto alfégeno o gamágeno de los mismos, debido a ello es importante determinar la temperatura A_{c1} para cada metal de aporte utilizado y para cada metal base, la ecuación 2 fue propuesta para el cálculo analítico de la misma [28].

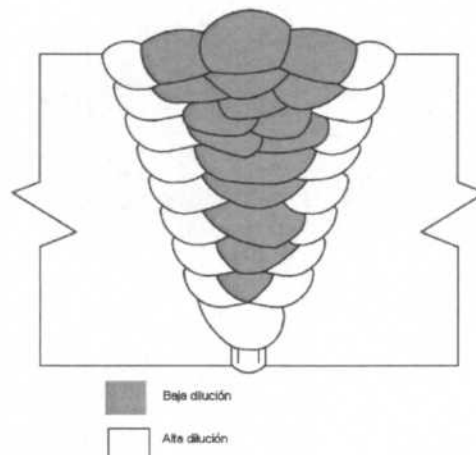


Figura 2.4. Esquema del efecto de la dilución en una soldadura [27].

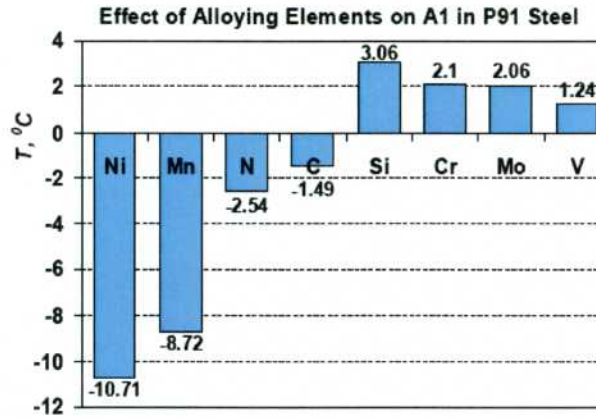


Figura 2.5. Efecto de los elementos de aleación sobre la temperatura crítica superior en un acero Grado P91 [28].

$$A_1(^{\circ}C) = 2113 - 243C - 174N + 87,5Si - 24,4Mn + 16,676Cr^2 - 288,49Cr - 365,45Ni^2 + 164Mo^2 - 299,2Mo + 1320V^2 - 570V - 194,3Cu^2 + 83,9Cu \quad (2)[28]$$

2.4.5. Comportamiento al creep de las uniones soldadas

Numerosos estudios muestran que a bajas temperaturas no hay diferencia en el comportamiento al creep entre el metal base y la soldadura. Esta diferencia crece cuando la temperatura aumenta y se baja la tensión aplicada. En la Figura 2.6 se observa que a bajas tensiones la ubicación de la falla está distribuida al azar entre el MB, la ZF y la ZAC. A bajas tensiones y altas temperaturas de ensayo la ZAC es la zona más débil, disminuyendo la resistencia al creep en un 50% [3].

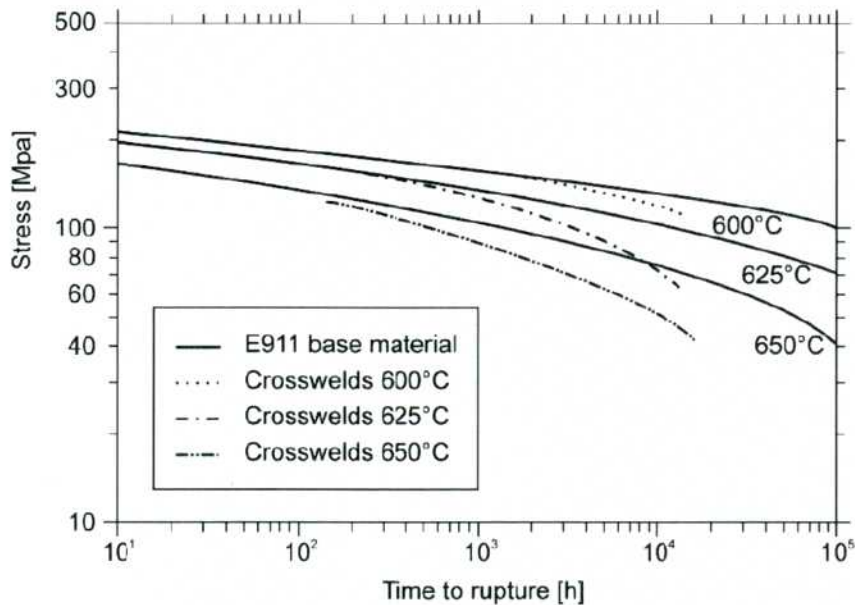


Figura 2.6 Comparación entre la tensión de rotura al creep y el tiempo entre el MB y la soldadura transversal de un E911 a diferentes temperaturas [3].

2.4.5.1. Mecanismo de daño en soldaduras expuestas al creep

En 1974, Schüller y colaboradores clasificaron los distintos tipos de fisuras observadas en aceros resistentes al calor empleado en la Figura 2.7 [3].

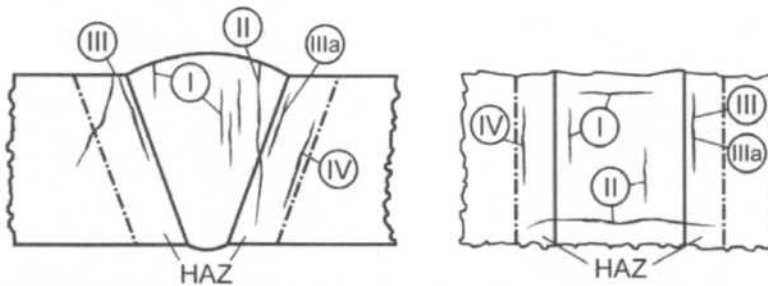


Figura 2.7. Esquema de los modos de fisura en las soldaduras de aceros resistentes a altas temperaturas [3].

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

2.4.5.1.1. Fisuras tipo IV

La fisuración Tipo IV se considera como el mayor mecanismo de falla de las soldaduras de los aceros ferríticos resistentes al creep [3].

Francis y colaboradores [25] mencionan un trabajo sobre el efecto de los ciclos térmicos sobre las dispersiones de carburos y la resistencia al creep de un acero 10Cr-3W-3CoVNb en el cual se simulaban diferentes zonas de la ZAC. En la ZACGF con temperaturas pico de 1000 °C, los carburos con Cr o V se disolvieron parcialmente con reprecipitación y engrosamiento relativamente rápido durante el TTPS y posterior ensayo de creep, mucho más rápido que en otras zonas de la ZAC. Después de 5014 h apareció la fase Z en la ZACGF. Estas observaciones son importantes porque la disolución parcial de los $M_{23}C_6$ en la ZACGF promueve la formación de la fase Z la cual desestabiliza a los MX, con un deterioro en las propiedades al creep en esa zona (región tipo IV) [25].

Por otro lado, ambas sub-zonas (ZACGF y ZACIC) están formadas por granos pequeños y en ellas no aparece la estructura típica de listones que aparece en las otras partes de la soldadura. Durante la exposición al creep la microestructura de subgranos tiende a aumentar de tamaño significativamente. Las investigaciones realizadas mediante TEM revelaron una disminución importante en la densidad de dislocaciones en la ZACGF comparada con las otras áreas de los cordones de soldadura. Durante el servicio a altas temperatura se produce la recuperación de las dislocaciones en exceso. Todos estos cambios microestructurales ocurren a más altas velocidades en las ZACGF y ZACIC que en las otras regiones del cordón y

contribuyen a un continuo debilitamiento de estas sub-zonas, lo cual conduce a la disminución de la resistencia a la rotura por creep [3].

A altas tensiones, usando muestras que simulan las distintas sub-zonas de la ZAC, la ZACIC es la que presenta la mínima resistencia al creep, coincidiendo con la zona que tiene la más baja microdureza. Sin embargo, a bajas tensiones, típicas de las condiciones de servicio, la vida al creep es mínima en la ZACGF. Por lo tanto, la dureza no puede ser usada como indicador de las fisuras tipo IV [25].

Hay evidencias experimentales que la falla tipo IV se puede suprimir controlando las adiciones de B en los aceros 9-12Cr. Apparently el B estabiliza a los carburos $M_{23}C_6$ porque el B sustituye parcialmente a los átomos de C [25]. Otro mecanismo propuesto para el efecto del B es el llamado resistencia al creep latente en el cual se sugirió que el B produce continuamente una precipitación y disolución de los MX durante el creep. Los precipitados se forman sobre las dislocaciones y las anclan. Cuando las dislocaciones se separan de los MX, estos se disuelven, después se forman nuevos precipitados sobre otras dislocaciones y el proceso se repite continuamente [2]. Hasta ahora no está claro el mecanismo del efecto del B [25].

2.4.6. Determinación del gradiente térmico de soldadura

La soldadura de los aceros P91 requiere de un gradiente térmico que involucra seleccionar temperaturas de precalentamiento, temperaturas entre las distintas pasadas de soldadura y tratamientos térmicos post – soldadura (TTPS). La Figura 2.8 muestra un esquema típico de la secuencia de soldadura. Las normas de diseño y construcción de los recipientes a presión permiten seleccionar las mismas. La temperatura de precalentamiento permite un enfriamiento más lento de la junta soldada disminuyendo las tensiones residuales, un criterio aplicable para determinar la misma es que sea inferior a la de inicio de la transformación martensítica. El tratamiento térmico post soldadura permite el revenido de la martensita generada en la ZAC, durante el mismo deben evitarse temperaturas que favorezcan la formación de ferrita, por lo cual la temperatura deberá ser inferior a la A_{c1} [28].

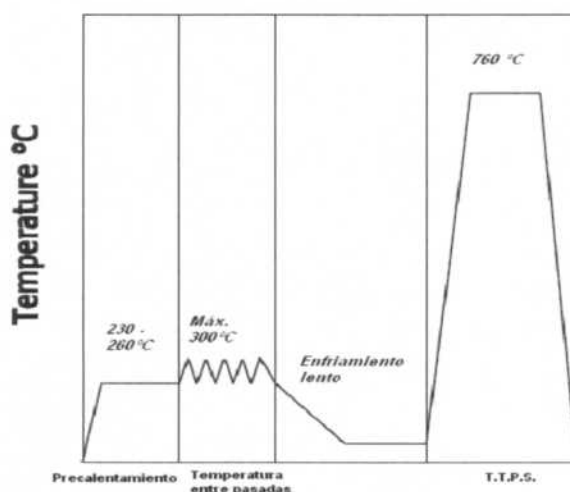


Figura 2.8. Esquema típico de los ciclos térmicos de soldadura de aceros Gr P91 [27].

2.4.7. Caracterización de la microestructura de las diferentes zonas de una soldadura

Como se comentó anteriormente, el endurecimiento por precipitación es uno de los mecanismos más efectivos en los aceros 9Cr1Mo, por lo que lograr la estabilidad de los precipitados después de un proceso de soldadura es un factor clave. Para mantener las condiciones que aseguren un buen comportamiento al creep, tanto en el gradiente térmico de la soldadura como en el tratamiento térmico post soldadura (TTPS), estos precipitados deben ser controlados.

Muchas de las nuevas aleaciones que presentaban una alta resistencia a la rotura por creep en ensayos realizados en tiempos cortos no respondieron de la misma manera cuando se obtuvieron los resultados de los ensayos a 100.000 horas. Por ello, el centro de la investigación se desvió a tratar de entender los factores que afectan la estabilidad a largo plazo de los precipitados $M_{23}C_6$ y MX [25].

En los trabajos de Vijayalakshmi y col. [29] y Thomas Paul y col. [30] se puede encontrar una descripción detallada de las diferentes microestructuras introducidas durante la soldadura por arco eléctrico con electrodo de tungsteno no consumible (GTAW) de los aceros P9 y P91, respectivamente. Las técnicas que emplearon para hacer la caracterizaron microestructural fueron microscopía óptica, mediciones de microdureza y microscopía electrónica de barrido y transmisión. Basados en sus resultados propusieron el posible gradiente térmico experimentado por cada zona.

2.5 Referencias

- [1] F. Abe, T.-U. Kern, R. Viswanathan, "Creep-resistant steel", (2008), Woodhead Publishing Limited.
- [2] R. L. Klueh, "Elevated-temperature ferritic and martensitic steels and their application to future nuclear reactors"; International Materials Review, Vol. 50 (2005), p. 287-310.
- [3] H. Cerjak, P. Mayr, "Creep strength of welded joints of ferritic steels", Creep-resistant steel, Woodhead Publishing Limited, cap. 17 (2008), p. 472-498.
- [4] T. Fujita, "Current progress in advanced high Cr ferritic steels for high-temperature applications"; ISIJ International, Vol. 32 (1992), p. 175-181.
- [5] F. Masuyama, "History of Power plants and progress in heat resistant steels"; ISIJ International, Vol. 41 (2001), p. 612-625.
- [6] R. L. Klueh, A. T. Nelson, "Ferritic/martensitic steels for next-generation reactors"; Journal of Nuclear Materials (2007), p. 37-52.
- [7] N. Zavaleta Gutiérrez, "Estudio del proceso de crecimiento heterogéneo de grano austenítico en aceros martensíticos 9% Cromo", Tesis doctoral, Instituto Sabato, UNSAM (2010).
- [8] F. Abe, "Precipitate design for creep strengthening of 9 %Cr tempered martensitic steel for ultra-supercritical power plants", Sci. Technol. Adv. Mater. 9 (2008).
- [9] F. Abe, T. Horiuchi, M. Taneike and K. Sawada, "Stabilization of martensitic microstructure in advanced 9Cr steel during creep at high temperature", Materials Science and Engineering A378 (2004) 299-303.
- [10] K. Kaneko, S. Matsumura A. Sadakata, K. Fujita, W-J Moon, S. Ozaki, N. Nishimura, Y. Tomokiyo, "Characterization of carbides at different boundaries of 9Cr-steel", Materials Science and Engineering A374 (2004), p. 82-89.
- [11] M. Yoshino, Y. Mishima, Y. Toda, H. Kushima, K. Sawada, and K. Kimura, "Influence of normalizing heat treatment on precipitation behavior in modified 9Cr-1Mo", Proceedings Creep & Fracture in high temperature components, London, UK, (2005), p. 153-164.
- [12] P. J. Ennis, A. Zielinska-Lipiec, O. Wachter and A. Czyrska-Filemonowicz, "Microstructural stability and creep rupture strength of martensitic P92 for advanced power plant", Acta Materialia 45 (1997), p. 4901-4907.
- [13] R. L. Klueh, "Elevated-temperature ferritic and martensitic steels and their application to future nuclear reactors", Oak Ridge National Laboratory, (2004).
- [14] A. Zielinska-Lipiec, A. Czyrska-Filemonowicz, P. J. Ennis and O. Wachter, "The influence of heat treatments on the microstructure of 9% chromium steels containing tungsten", Journal of Materials Processing Technology 64 (1997), p. 397-405.
- [15] H. Cerjak, P. Hofer and B. Schaffernak, "The influence of microstructural aspects on the service behaviour of advanced power plant steels", ISIJ International 39 (1999) p. 874-888.

- [16] K. Yamada, M. Igarashi, S. Muneki and F. Abe, "Creep properties affected by morphology of MX in high-Cr ferritic steels", *ISIJ International* 41 (2001) p. S116-S120.
- [17] P. Fernández, A. M. Lancha, J. Lapeña, M. Serrano and M. Hernández-Mayoral, "Metallurgical properties of reduced activation martensitic steel Eurofer'97 in the as-received condition and after thermal ageing", *Journal of Nuclear Materials* 307-311 (2002), p. 495-499.
- [18] H. D. Kim and I. S. Kim, "Effect of austenitizing temperature on microstructure and mechanical properties of 12%Cr steel", *ISIJ International* 34 (1994), p. 198-204.
- [19] S. H. Kim, B. J. Song, W. S. Ryu and J. H. Hong, "Creep rupture properties of nitrogen added 10%Cr ferritic/martensitic steel", *Journal of Nuclear Materials* 329-333 (2004), p. 299-303.
- [20] J. Hald, "Metallurgy and creep properties of new 9-12% Cr", *Steel Research* 67 (1996), p. 369-374.
- [21] J. Orr, "Improving the elevated temperature strength of steel 91 (9%CrMoNbVN)", *Materials for advanced power engineering, Part I*, (1994), p. 263-280.
- [22] Z. Kubon and V. Foldyna, "The effect of Nb, V, N and Al on the creep rupture strength of 9-12% Cr steel", *Materials Technology* (1995).
- [23] K. Hamada, K. Tokuno and T. Takeda, "Dispersion hardening effects of Nb-V precipitates in Mod.9Cr-1Mo steels", *Nuclear Engineering and Design* 139 (1993), p. 277-281.
- [24] K. Tokuno, K. Hamada and T. Takeda, "Dispersion strengthening high-Cr steels by forming V-wing". *JOM* april (1992), p. 25-28.
- [25] J. A. Francis, W. Mazur and DH.K.D.H. Bhadeshia, "Type IV cracking in ferritic power plant steels", *Mater. Sci. Technol.*, 22 (2006), p. 1387-1394.
- [26] A. Iseda, Y. Sawaragi, S. Kato, F. Masuyama, en: *Proceeding 5th Int. Conf. on Creep of Materials* (ASM Int., Materials Park, OH) (1992), p. 389.
- [27] J. A. Francis, H.K.D.H. Bhadeshia and P.J. Withers "Welding residual stress in ferritic power plant steels", *Mater. Sci. Technol.*, 23 (2009), p. 1009-1020.
- [28] B. T. Alexandrov, L. Wang, J. Siefert, J. Tatman, J. Lippold, "Phase transformations in creep strength enhanced ferritic steel welds", *Machines, Technologies, Materials*, Vol. 4, No 1 (2012), p. 33-36.
- [29] M. Vijayalakshmi, S. Saroja, V. Thomas Paul, R. Mythili and V.S. Raghunathan, "Microstructural zones the primary solidification structure of weldment of 9Cr-1Mo steel", *Metal. Mater. Trans. A*, 30A (1999), p. 161-173.
- [30] V. Thomas Paul, S. Saroja, P. Hariharan, A. Rajadurai and M. Vijayalakshmi, "Identification of microstructural zones and thermal cycles in a weldment of modified 9Cr-1Mo steel", *J. Mater.Scie.* (2007) 42: p. 5700-5713.

3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1. Material

El material utilizado fue un acero ASTM A335 Grado P91 proveniente de la acería japonesa JFE. En la Tabla 3.1 se muestra la composición química.

Tabla 3.1. Composición química del acero ASTM A335 Grado P91

C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Cu	Mo
0,107	0,44	0,3	0,03	0,009	9,26	0,17	0,036	0,86
Al	Co	Nb	Ti	V	N			
0,004	0,03	0,09	0,002	0,21	0,039			

Este acero se utilizó en las ampliaciones de la central térmica Loma de la Lata -Pampa Energía ubicada en la provincia de Neuquén [1]. El Laboratorio de Metalografía y Soldadura del Departamento de Mecánica Aplicada de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional del Comahue recibió una cañería sin costura de este material (28,5 mm de espesor, diámetro externo: 335 mm, largo: 150 cm), mostrada en la Figura 3.1, para realizar estudios de soldadura. La condición de suministro del acero es la siguiente: normalizado a 1050 °C durante 10 minutos seguido por un revenido a 785 °C por 45 minutos.



Figura 3.1. Cañería sin costura de acero ASTM A335 Grado P91.

3.2. Realización de las soldaduras

En un trabajo previo [2] se prepararon las soldaduras a partir de la cañería mostrada en la Fig. 3.1 empleando el proceso FCAW –G y dos consumibles diferentes, uno tradicional (9Cr1MoNbV) y el otro con W (9Cr0.5Mo1.7WNbV). Los detalles de la obtención de las juntas soldadas se informan en el Apéndice I, en la Figura 3.2 se muestra una macrografía de las probetas obtenidas, las cuales son: 91-T correspondiente a la probeta soldada con el consumible tradicional y la 92-T corresponde a la probeta con el consumible de W. En la misma figura se indican algunas discontinuidades detectadas mediante ensayos no destructivos (Apéndice I).

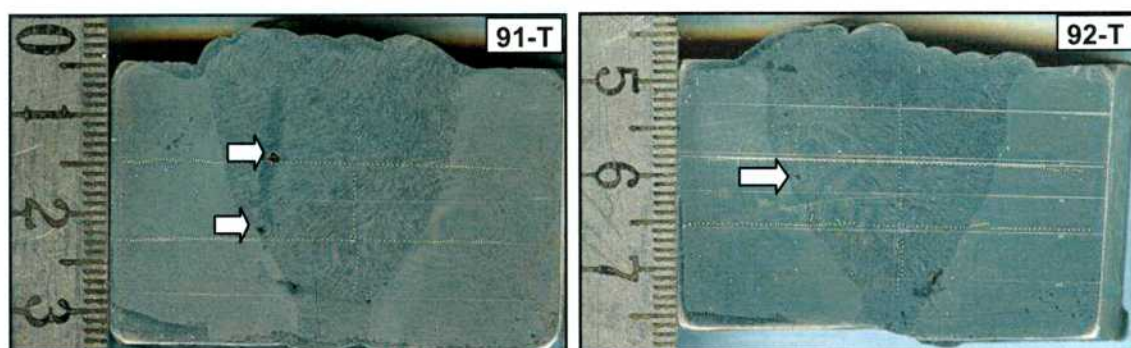


Figura 3.2. Macrografía de las probetas soldadas. Discontinuidades (marcadas con flechas).

Para realizar las juntas soldadas se utilizaron dos alambres tubulares suministrados por el empresa Metrode, ambos de escoria rutilica, aleados al 9Cr1Mo – SUPERCORE F91 (AWS A5.29: E91T1-B9M) y 9Cr0,5Mo1W – SUPERCORE F92 [2]. El diámetro de los alambres utilizados fue de 1,2 mm.

Para determinar la composición química del metal de aporte se realizaron probetas de acuerdo a la Norma AWS A5.29. La Tabla 3.2 muestra la composición y la identificación utilizada para los consumibles [3]. Uno de los consumibles, el F92, presenta Co, W y menor porcentaje de Mo.

Tabla 3.2. Composición química del metal de aporte puro [3].

Aporte	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Cu	Mo	Al	Co	Nb	Ti	V	W
F91	0,103	0,94	0,381	0,034	0,011	9,92	0,48	0,085	0,93	0,003	0,024	0,046	0,033	0,25	-
F92	0,107	0,81	0,403	0,037	0,015	9,64	0,51	0,037	0,47	0,003	1,01	0,035	0,037	0,217	1,67

Las temperaturas de precalentamiento y entrapasadas fueron de 230 - 260 °C para ambos consumibles y los parámetros utilizados para realizar las soldaduras circunferenciales fueron [2]:

- Tension de trabajo: 25 – 26 V.
- Intensidad de corriente: 140 – 170 A.
- Velocidad de avance: 2,5 – 3,0 mm/s.

Las condiciones anteriores generaron un calor aportado promedio de 1,5 kJ/mm. Se soldaron 5 capas con protección gaseosa de 80%Ar/20%CO₂ fijando un caudal de 20 L/min.

Una vez realizadas, las soldaduras se enfriaron lentamente al aire y se les realizó un TTPS a 760 °C durante 4 horas, con una rampa de ascenso y descenso de 120 °C/h [2]. El tiempo del tratamiento térmico se seleccionó en base a lo recomendado por el fabricante del metal de aporte (Metrode) y por códigos de soldadura (ASME: B31.3, VIII, AWS 10, Welding Handbook).

En el mencionado trabajo [2] los autores determinaron la composición química del metal de soldadura, la ubicación de ferrita delta retenida, las propiedades de tracción transversal a la junta y la microdureza de juntas soldadas. En el presente estudio se identificaron los precipitados presentes en las distintas zonas de las probetas mostradas en la Figura 3.2., las cuales corresponden a las muestras 91-T y 92-T de la Tabla 3.3. La muestra 91-T se obtuvo con el aporte F91 y la 92-T con el aporte F92.

Como la microestructura de cada región de un cordón es susceptible al gradiente térmico que experimentó durante el proceso de soldadura, se decidió identificarlos precipitados presentes en cordones sin TTPS (los denominados 91-ST y 92-ST en la Tabla 3.3) y tratar de comprender sus modificaciones en el posterior tratamiento.

Tabla 3.3. Cordones de soldadura estudiados en el presente trabajo.

Cordones de soldadura	Nombre de las muestras
Con TTPS	91-T
	92-T
Sin TTPS	91-ST
	92-ST

3.3. Simulación de ciclos térmicos en la ZAC de una soldadura mediante una máquina de Gleeble

En el presente trabajo se utilizó el simulador termomecánico Gleeble 3500 perteneciente al Centro de Investigación Industrial (CINI) que la empresa TenarisSiderca tiene en Campana. Con este equipo es posible aplicar sobre distintas geometrías de probeta, un ciclo termomecánico controlando las velocidades de deformación, velocidades de calentamiento y enfriamiento. Además, es posible efectuar un seguimiento dilatométrico de la probeta durante el tratamiento. El equipo permite la simulación de procesos (laminación en caliente, tratamientos térmicos, ciclos en la ZAC de una soldadura, etc.) y el estudio de transformaciones metalúrgicas (transformaciones de fases, recuperación y recristalización, precipitación, etc.) [4].

Para controlar la evolución de la temperatura de la muestra, se sueldan dos termocuplas tipo K sobre la superficie de la muestra en el punto medio de su longitud. Es posible alcanzar velocidades de calentamiento altas (hasta 1000 °C/s) mediante efecto Joule, es decir, por un flujo alto de corriente eléctrica a través de la muestra. Las velocidades de enfriamiento pueden alcanzar los 100 °C/s (valor promedio entre 800 °C y 500 °C) por extracción de calor a través del enfriamiento con agua de las mordazas y/o mediante una corriente de aire a alta presión sobre la superficie de la muestra [5].

La Figura 3.3 muestra el detalle del cabezal de la máquina de Gleeble [4].

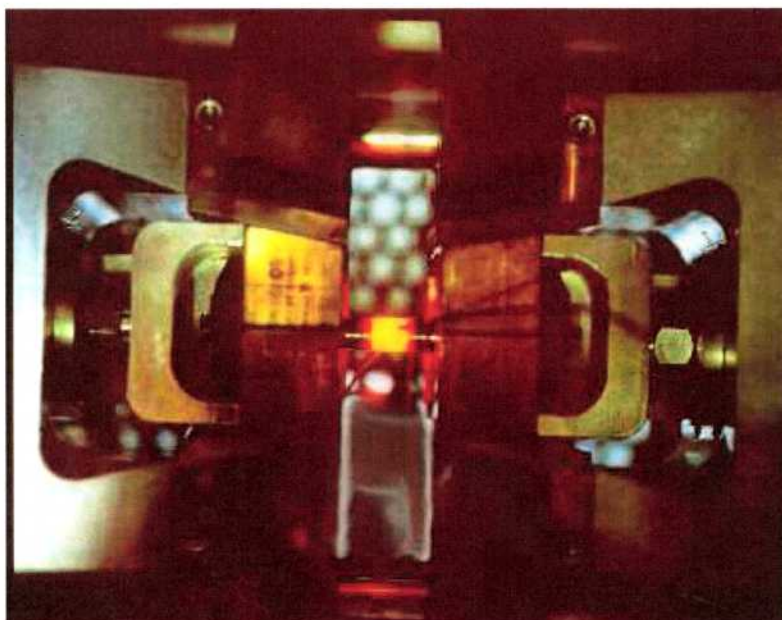


Figura 3.3. Detalle del cabezal del simulador Gleeble [4].

Los gráficos que se obtienen a partir de las experiencias dilatométricas tienen como ordenada el cambio relativo de longitud de la muestra y como abscisa, la variable temperatura. En la Figura 3.4 se esquematiza el gráfico que se obtiene al someter una muestra con las condiciones microestructurales iniciales del presente trabajo (normalizada y revenida) a un gradiente térmico de calentamiento y enfriamiento. Durante la rampa de calentamiento (línea punteada) el cambio relativo de longitud de la muestra aumenta linealmente debido a la dilatación de la misma hasta la zona en que comienza la transformación de martensita revenida a austenita. Durante esta última se produce una disminución en volumen debido a que el volumen específico de la martensita revenida es mayor que el de la austenita.

Finalizada la transformación, $\frac{\Delta L}{L}$ sigue aumentando debido a la dilatación de la austenita con la temperatura. Posteriormente comienza el enfriamiento (línea llena) en el cual la muestra experimenta una contracción normal que se ve reflejada en el comportamiento lineal de la curva (zona AB) hasta que se produce la transformación de austenita a martensita (sector BC) durante la cual se manifiesta una expansión en volumen debido a la formación de esta última. Finalmente, una vez terminada la transformación martensítica, la curva describe la contracción normal de esta fase durante el enfriamiento [6]. En el presente trabajo se obtuvieron las temperaturas de transformación en los puntos en que la curva dilatométrica comienza a apartarse de la porción lineal que antecede a cada transformación (método gráfico de la recta [6]).

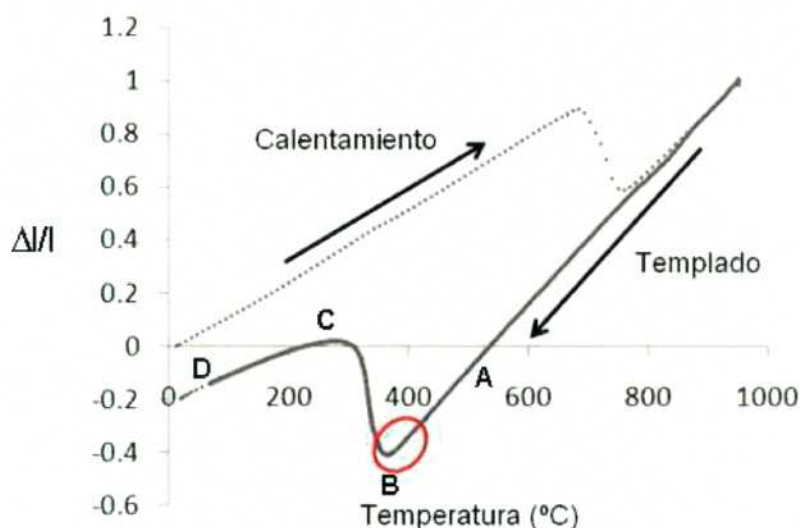


Figura 3.4. Ejemplo de curva dilatométrica [6].

En el software de la máquina de Gleeble están predefinidas varias soluciones aproximadas al problema de la transferencia de calor en la ZAC. En particular, en algunos ensayos realizados para caracterizar el enfriamiento se utilizó la ecuación de Hannerz que permite simular el ciclo de enfriamiento entre 800 y 500 $^{\circ}\text{C}$ ($t_{8/5}$) [5].

3.3.1. Probetas para los ensayos de Gleeble

Para los ensayos en la máquina Gleeble se maquinaron cilindros de 80 mm de longitud y 6 mm de diámetro de la cañería sin costura de acero ASTM A335 Grado P91.

Para estudiar la microestructura de la probeta después del ensayo de Gleeble, se cortó la muestra con un disco de diamante cerca del plano donde se encuentra la termocupla y se pulió la muestra hasta alcanzar ese plano. Para la configuración usada en los ensayos realizados para la presente Tesis, el gradiente de temperatura de la muestra va disminuyendo 60 - 70 $^{\circ}\text{C}/\text{mm}$ desde el plano que contiene la termocupla hasta las mordazas [7].

3.3.2. Ciclos térmicos aplicados a las probetas en la máquina de Gleeble

En la Tabla 3.4 se describen los ensayos realizados en la máquina de Gleeble del CINI.

Tabla 3.4. *Ensayos realizados en la máquina de Gleeble. V_c : velocidad de calentamiento, T : temperatura máxima alcanzada, t : tiempo de mantenimiento a T , V_e : velocidad de enfriamiento.*

Ensayo N°	V_c (°C/s)	T (°C)	t (min)	V_e (°C/s)	Probeta	Observaciones
1	10	1050	15	50	53-outb-A-085	Norma ASTM 1033 - 04
2		985			53-outb-A-088	Medición termocupla
3	Software CINI	930			53-outb-A-089	Medición termocupla + Hannerz
4	Software CINI	897			53-outb-A-090	Medición termocupla + Hannerz

El ensayo N°1 se realizó según la norma ASTM 1033 – 04 para poder obtener las temperaturas de transformación del acero (A_{c1} , A_{c3} y M_s).

En el ensayo N°2 el gradiente térmico aplicado se realizó con la curva obtenida por una termocupla soldada cerca de la raíz y en la interfaz con el metal de soldadura en las mismas condiciones que los cordones del presente trabajo [8].

A partir de la curva dilatométrica obtenida en el ensayo N°2 se seleccionaron las temperaturas pico de los ensayos N°3 y N°4 (930 °C y 897 °C, respectivamente) y se utilizó un software del CINI basado en la ecuación de Hannerz [9] para simular en el enfriamiento las microestructuras de la ZACGF y ZACIC.

En la Figura 3.6 se observan los ciclos térmicos aplicados en cada ensayo.

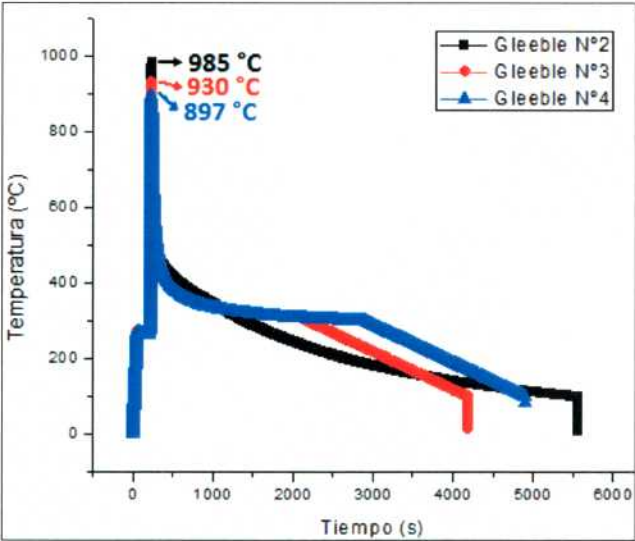


Figura 3.6. *Ciclo completo y detalle ampliado de las temperaturas pico alcanzadas para las distintas probetas ensayadas en la máquina de Gleeble.*

En la Figura 3.5 se muestran las probetas que permitieron simular las distintas sub-zonas de la ZAC (ZACGF y ZACIC) con el aspecto que presentan una vez finalizado el ensayo en la máquina de Gleeble.

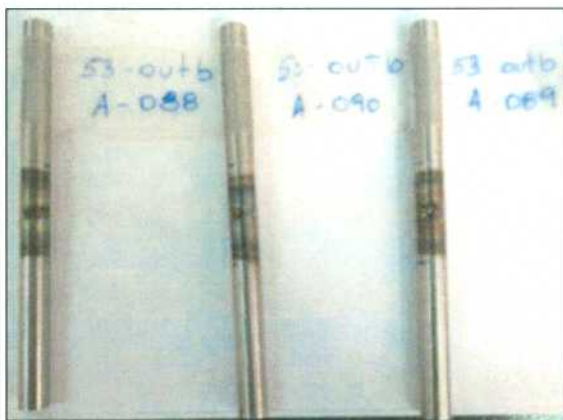


Figura 3.5. *Probetas ensayadas en la máquina de Gleeble.*

3.4. Microscopía óptica y electrónica

El microscopio óptico empleado para identificar cada una de las regiones de los cordones de soldadura fue el Olympus X51 de la División Metalografía y Tratamientos Termomecánicos de la Gerencia Materiales del CAC, CNEA.

La distribución de los precipitados en la matriz se observó mediante un microscopio electrónico de barrido con cañón por emisión de campo (FEG-SEM) Zeiss Supra 40, perteneciente al Centro de Microscopías Avanzadas de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la Universidad de Buenos Aires (UBA), operado a 5 kV.

La identificación de los precipitados se realizó mediante la observación de réplicas de carbono en los dos microscopios de transmisión Philips CM 200 pertenecientes a la CNEA - uno de la División Microscopía Electrónica de la Gerencia Materiales del CAC y el otro de la División Física de Metales de la Gerencia Física del CAB- ambos equipados con un sistema EDAX-DX4, mediante el cual es posible estudiar la composición química de las fases precipitadas por microanálisis de rayos X dispersivo en energía (EDS).

3.4.1 Preparación de muestras para su caracterización por microscopía

Se prepararon las muestras por medio de técnicas metalográficas para su observación mediante microscopía óptica, electrónica de barrido (SEM) y de transmisión (TEM).

Los pasos generales para las observaciones de las muestras fueron los siguientes:

1. Obtención de muestras.
2. Preparación metalográfica de las muestras para su observación mediante microscopía óptica y SEM.
3. Preparación de réplicas para su observación en TEM.

3.4.1.1. Obtención de muestras

La observación de las zonas fundidas (ZF) y del metal base (MB) de los cordones no presenta dificultad debido a la extensión de las mismas. Sin embargo, debido a que la ZAC no supera los 3 mm de ancho, se buscó el plano en el que esta apareciera lo más ancha y lo más recta posible, evitando las zonas recalentadas (ver Figura 2.3 del Capítulo 2).

En la Figura 3.7 se observan los cortes realizados en la muestra 91-T. El plano longitudinal es el que cumple los requisitos mencionados en el párrafo anterior (Figura 3.7.d).

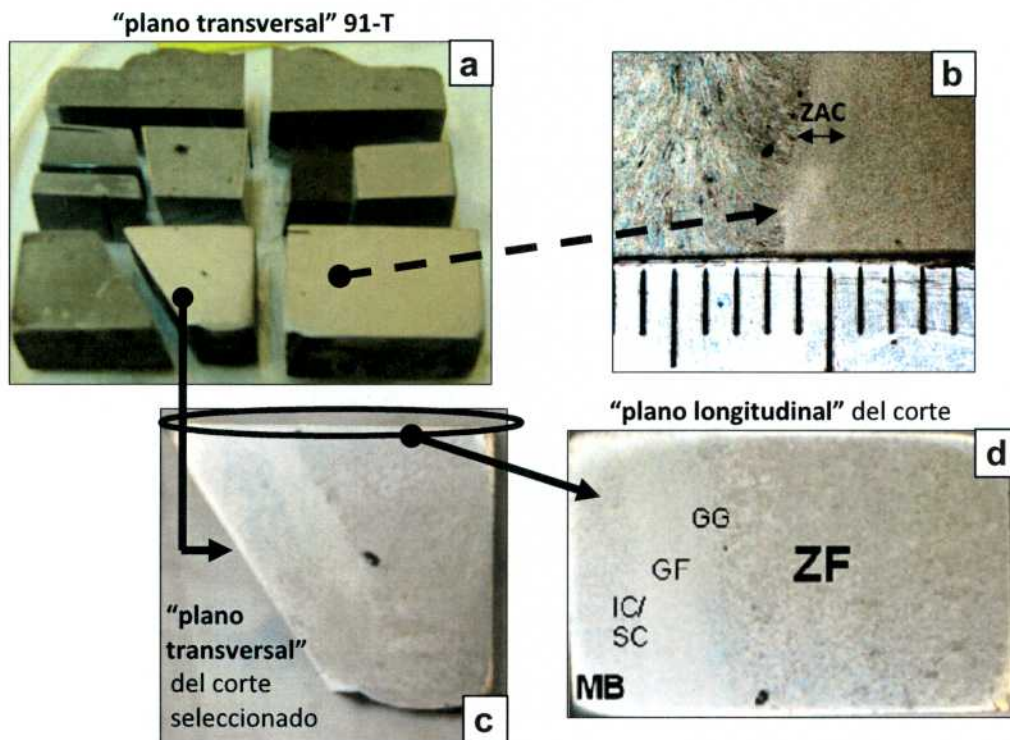


Figura 3.7. Cortes realizados para el análisis de los cordones de soldadura (Muestra 91-T). a) “plano transversal” de la probeta 91-T con los cortes realizados. b) magnificación del ancho de la ZAC en el “plano transversal” de uno de los cortes. c) “plano transversal” del corte seleccionado para extraer réplicas. D) “plano longitudinal” del corte en el cual se obtuvieron las réplicas extractivas de cada zona.

3.4.1.2. Preparación metalográfica de las muestras para su observación mediante microscopía óptica y SEM

Los desbastes de las muestras se llevaron a cabo con papeles abrasivos de SiC de grado 220, 320, 400 y 600 lubricando con agua. Una vez que se terminó con esta etapa, se efectuó un pulido con pasta de diamante de 6 y 1 μm y como lubricante se utilizó etilenglicol, hasta obtener un acabado espejo.

Se utilizaron distintas técnicas de ataque con el fin de identificar las distintas regiones de la ZAC.

El ataque de las muestras se realizó con el reactivo de Vilella (1 g de ácido pícrico, 5 ml de ácido clorhídrico y 100 ml etanol) entre 40 a 45 segundos, agitando la muestra dentro del reactivo.

Para revelar el tamaño de grano, las muestras obtenidas fueron pulidas con paño de 1 μm hasta obtener el acabado espejo y se realizó un ataque electroquímico con oxálico (10 g de ácido oxálico en 100 ml de agua destilada), con un potencial de 3 V entre 30 y 40 segundos, manteniendo siempre la corriente por debajo de 1 A. Se necesitaron como mínimo entre siete y ocho procesos repetidos de ataque electrolítico, seguido con un pulido con pasta de diamante de 1 μm .

3.4.1.3 Preparación de réplicas para su observación en el TEM

En este trabajo se realizaron réplicas en el MB, en la ZF y en cada sub-zona de la ZAC de los cordones de soldadura. Para esto último se enmascararon, con una cinta de papel, todas las zonas excepto la sub-zona a estudiar. El estudio de las distintas zonas del cordón se realizó evitando zonas recalentadas y sobre planos del cordón como los mostrados en la Figura 3.7.

En el caso de las muestras ensayadas en la máquina de Gleeble, se hicieron réplicas en las zona donde se ubicó la termocupla.

En la Figura 3.8 se muestra un esquema del proceso de preparación de réplicas extractivas. Luego de realizar el ataque químico con el reactivo de Vilella, a la muestra se le depositó una delgada película de carbono ($\sim 20\text{ nm}$) por medio de una evaporadora. Sobre esta capa, se realizó un cuadrículado aproximado de 1 mm de lado, empleando una cuchilla. Luego, se sumergieron las muestras en el reactivo Vilella; cuando las réplicas cuadradas empezaron a desprenderse, se las capturó con grillas de cobre.



Figura 3.8. Diagrama esquemático que ilustra la preparación de réplicas extractivas [10].

Las réplicas se lavaron primero en alcohol y después en varios recipientes de agua destilada. Finalizado este paso, se secaron las réplicas en papel de filtro teniendo cuidado de que no quedaran pegadas en el papel. En la Figura 3.9 se puede observar una micrografía obtenida con el microscopio óptico de una réplica (arriba a la izquierda) y la grilla de cobre.

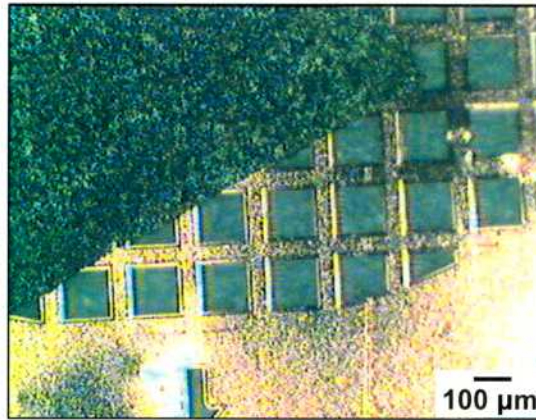


Figura 3.9. Micrografía óptica de una réplica (arriba a la izquierda) sobre una grilla de cobre.

Los precipitados encontrados en las réplicas se identificaron a través de su diagrama de difracción y composición química teniendo en cuenta un estudio previo realizado sobre un acero similar [11]. En la tabla 3.5 se muestra los parámetros que se utilizaron para la identificación de cada precipitado.

Tabla 3.5. Estructura cristalina de los precipitados encontrados para los aceros P91 [11].

Precipitado	Grupo espacial: 225 – Fm-3m	Morfología	Composición
	Parámetros de red		
$M_{23}C_6$	$a = 1,066 \text{ nm}$	Variada	58Cr-32,2Fe-8,4Mo-1,4V
MX tipo I (NbCN)	$a = 0,44082 \text{ nm}$	Esférica	81,5Nb-12,7V-5,8Cr
MX tipo II (VN)	$a = 0,41295 \text{ nm}$	Placas/ barras	67,1V-11,8Nb-21,1Cr/ 57,1V-21,3Nb-19,9Cr
MX tipo III ("wings")	Núcleo NbCN; "alas": VN		

Es necesario aclarar que a lo largo de la presente tesis se dio un orden a la cantidad de precipitados observados a partir de una fracción de volumen estimada de las observaciones por TEM. El estudio realizado en réplicas de carbono ofrece la ventaja de identificar una partícula a través de su diagrama y su composición química sin que esté influenciada por la matriz, pero no permite obtener fracciones en volumen. Para esto último se requeriría un estudio sobre láminas delgadas.

3.5. Mediciones de microdureza

En el presente trabajo se midió la microdureza de los cordones de soldadura sin TTPS (91-ST y 92-ST) y de las probetas ensayadas en la máquina de Gleeble utilizando un microdurómetro marca Futurotech FM-700 , modelo Durimet con una carga de 100 g.

También se realizó un barrido de microdureza Vickers con 300 g de carga por medio del microdurómetro Futurotech FM-700 sobre la cara transversal del cordón de soldadura 91-T.

3.6 Referencias

- [1] Pampa energia, http://www.pampaenergia.com/sp/NUE_GEN_LOMA.ASP.
- [2] M. Ramini, E. Surian y M. Zalazar, "Caracterización de soldaduras circunferenciales de aceros avanzados 9CrMo"; XXXVI Congreso Nacional de Sodagem (CONSOLDA 2011), (2011).
- [3] M. Zalazar, "Informe técnico final, líneas aceros CR-Mo proyecto 04-I150: Aspectos microestructurales en la soldadura de diferentes aceros y su influencia en servicio", Universidad Nacional del Comahue, Secretaría de Investigación, (2013).
- [4] Sociedad Argentina de Materiales, Centro de Investigación Industrial (CINI), <http://www.materiales-sam.org.ar/sitio/revista/PerfilN3.pdf>.
- [5] R. Mazzina, G. Gomez, M. Solano, T. Perez, and E. Lopez, "Study on weldability of high strength steel for structural applications", Trends in Welding Research 2012: Proceedings of the 9th International Conference (ASM International) (2013), p. 208 – 216.
- [6] D. F. Lionello, "Comportamiento en calentamiento continuo de aceros ASTM A213 grados T9 y T91", Tesis doctoral, Instituto Sábato, UNSAM (2010), p. 28-30.
- [7] R. Mazzina, CINI, Tenaris Campana (2013) comunicación personal.
- [8] Y. Mansilla, Universidad Nacional del Comahue, Secretaría de Investigación, (2013), archivo de datos.
- [9] N. E. Hannerz. "Effect of Cb on HAZ Ductility in Constructional HT Steels". Welding Journal, (May 1975).
- [10] M. Marimuthu, "Design Of Welding Alloys Creep And Toughness", A dissertation submitted for the degree of Doctor of Philosophy University of Cambridge (2002), p. 45.
- [11] N. Zavaleta Gutiérrez, H. De Cicco, J. Marrero, C.A. Danón y M.I. Luppó, "Evolution of precipitated phases during prolonged tempering in a 9%Cr1%MoVNb ferritic-martensitic steel: Influence on creep performance"; Materials Science and Engineering A, Vol. 528A (2011), p. 4019-4029.

4. RESULTADOS Y DISCUSIONES

4.1 Caracterización del material en condición de suministro.

En la Figura 4.1 se muestran dos micrográficas ópticas del material en la condición de suministro: a) atacado con Vilella y b) atacado con oxálico. Este último ataque permite apreciar los bordes de grano con mayor nitidez. Se observa una estructura de granos heterogéneos, ya que se advierte la presencia de granos de tamaño significativamente mayor en una matriz de granos pequeños.

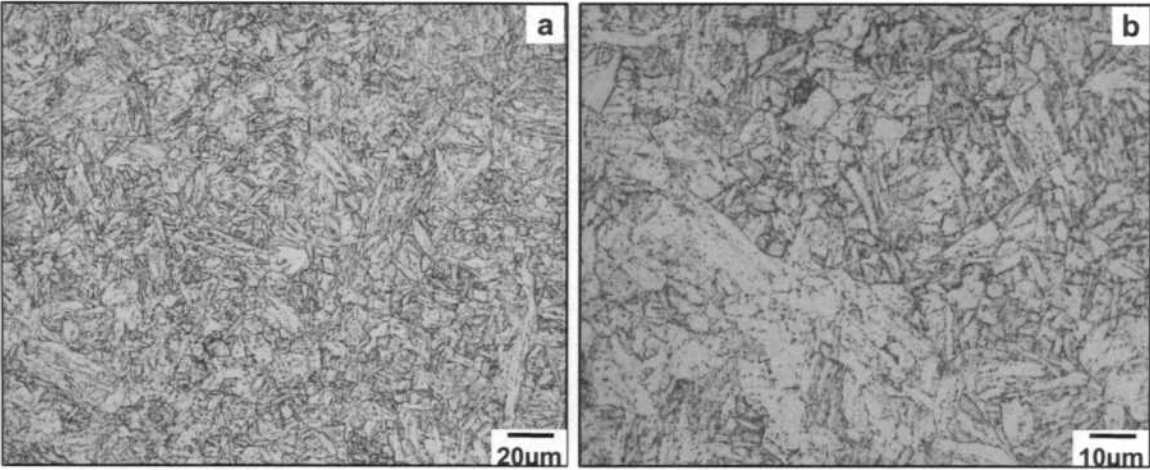


Figura 4.1. a) y b) Micrografía óptica del Material en la condición de suministro.

En las Figuras 4.2 se observa las micrografías SEM de la microestructura de la muestra en la condición de suministro. Se observa una gran cantidad de precipitados en la matriz y en los bordes de grano.

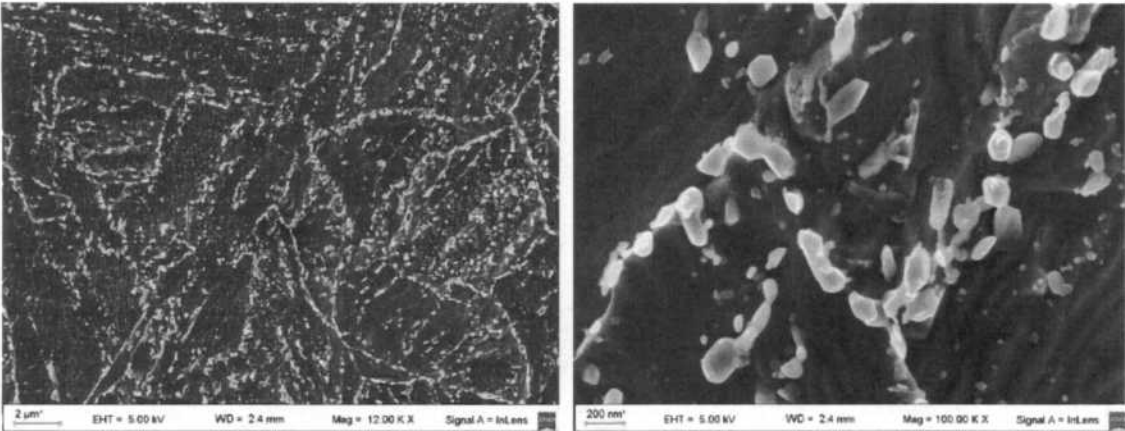


Figura 4.2. Micrografía SEM del material en condición de suministro

4.1.1. Identificación de precipitados en la condición de suministro

En la Figura 4.3 se observan micrografías de una réplica obtenida de la muestra en la condición de suministro.

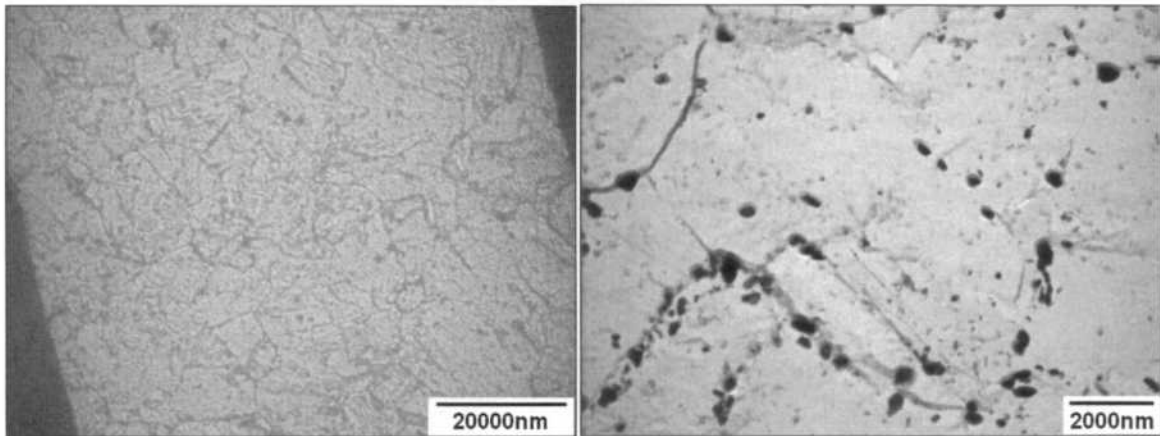
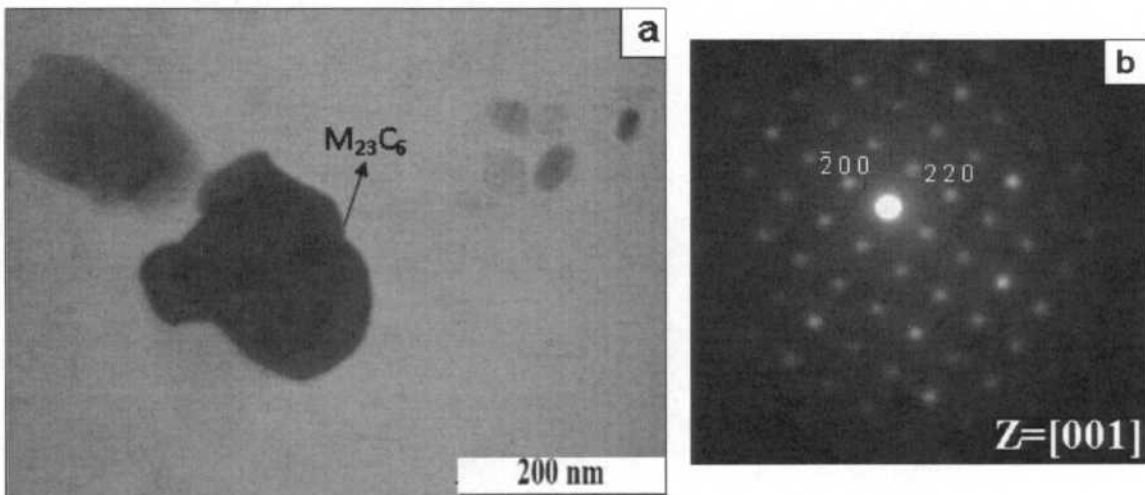


Figura 4.3. Micrografías TEM del material en la condición de suministro

La Figura 4.4.a muestra la micrografía de una réplica en la que se señala un carburo $M_{23}C_6$ cuyo diagrama de difracción se observa en la Figura 4.4.b (z: eje de zona). En la Figura 4.4.c se muestra un espectro EDS típico encontrado para estos carburos. La composición química promedio de estos carburos a partir del análisis EDS considerando sólo los elementos metálicos fue: 55,6Cr-32,2Fe-11,4Mo-0,8V (porcentaje en peso). La relación promedio Cr/Fe calculada es de 1,7; son carburos ricos en Cr.



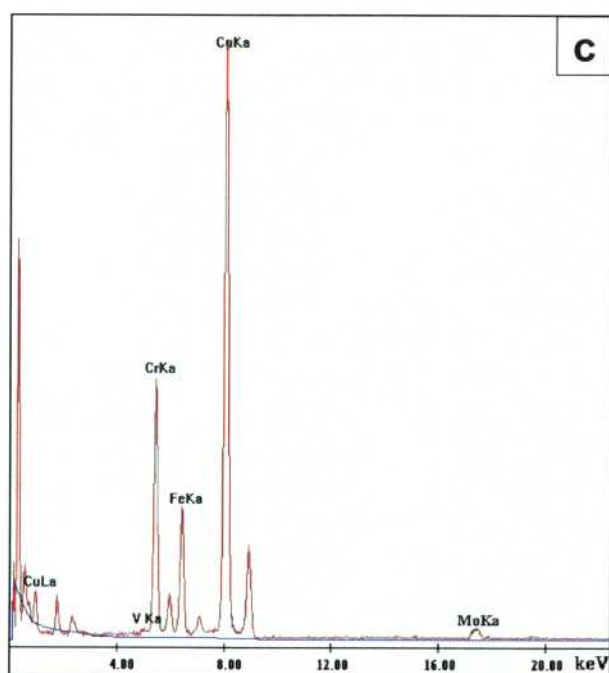
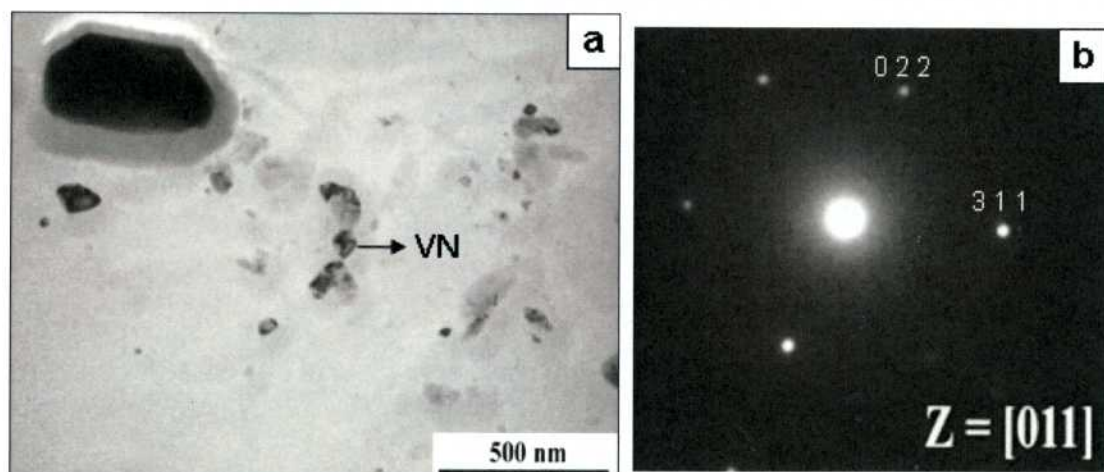
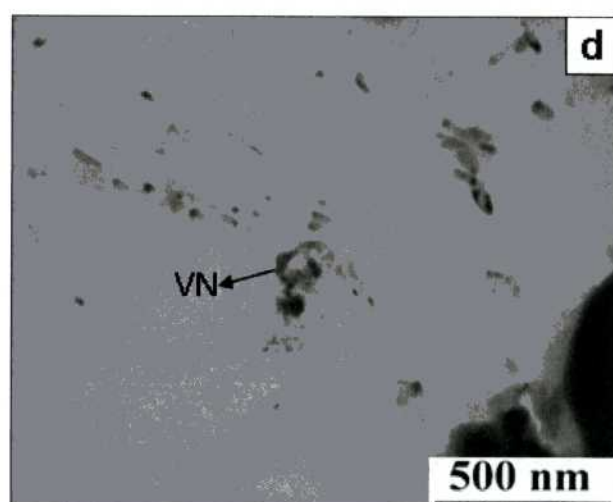
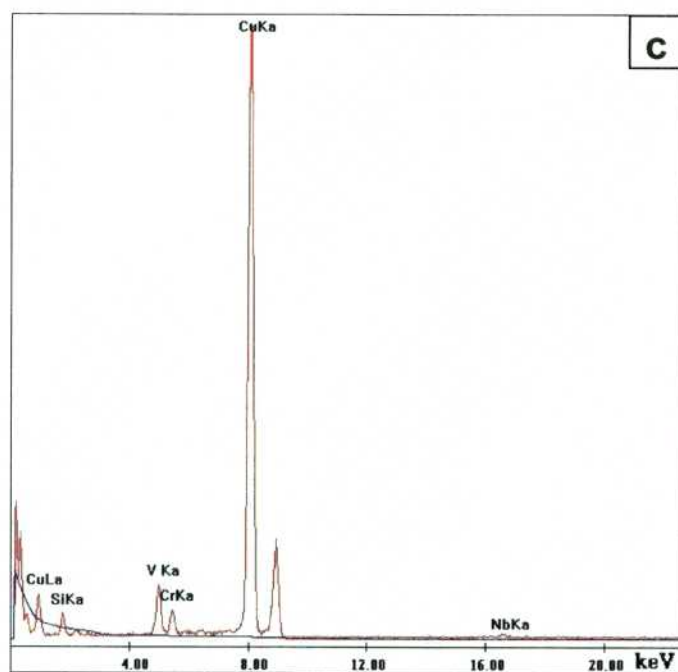


Figura 4.4. Micrografía TEM de una réplica del material en la condición de suministro; a) campo claro en el que se señala un carburo $M_{23}C_6$; b) diagrama de difracción del carburo señalado; c) espectro EDS correspondiente a éste carburo

Se realizaron mediciones del diámetro máximo a los $M_{23}C_6$ (94 partículas) en esta zona y dio un promedio de 325 nm con un mínimo de tamaño encontrado de 95 nm y un máximo de 770 nm.

En la Figura 4.5.a se muestran los precipitados MX tipo II (VN), los cuales fueron identificados a través de su diagrama de difracción (Figura 4.5.b) y de su espectro EDS (Figura 4.5.c). En la Figura 4.5.d se puede ver que estos precipitados no sólo aparecen aislados sino también formando conglomerados identificados a través de su diagrama de difracción (Figura 4.5.e) y espectro EDS (Figura 4.5.f). La composición de los VN es 54,9V-22,3Cr-22,8Nb y el tamaño en promedio es ~ 85 nm (22 – 177nm).





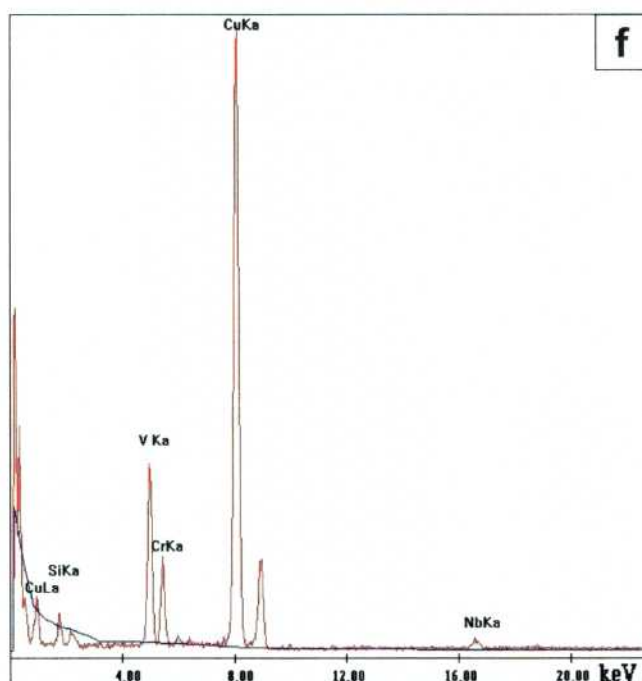


Figura 4.5. Micrografías TEM de réplicas extraídas de muestras de P91 en la condición de suministro. a) y d) conglomerado de VN. b) y e) diagrama de difracción. c) y f) los respectivos EDS.

En la Figura 4.6.a se observa uno de los MX tipo III (“wings”) encontrados en este material y en la Figura 4.6.b. se puede observar su diagrama de difracción. Los diagramas de difracción obtenidos de este tipo de precipitados son una “superposición” de los diagramas de difracción correspondientes a los precipitados de VN (alas) y NbCN (núcleo).

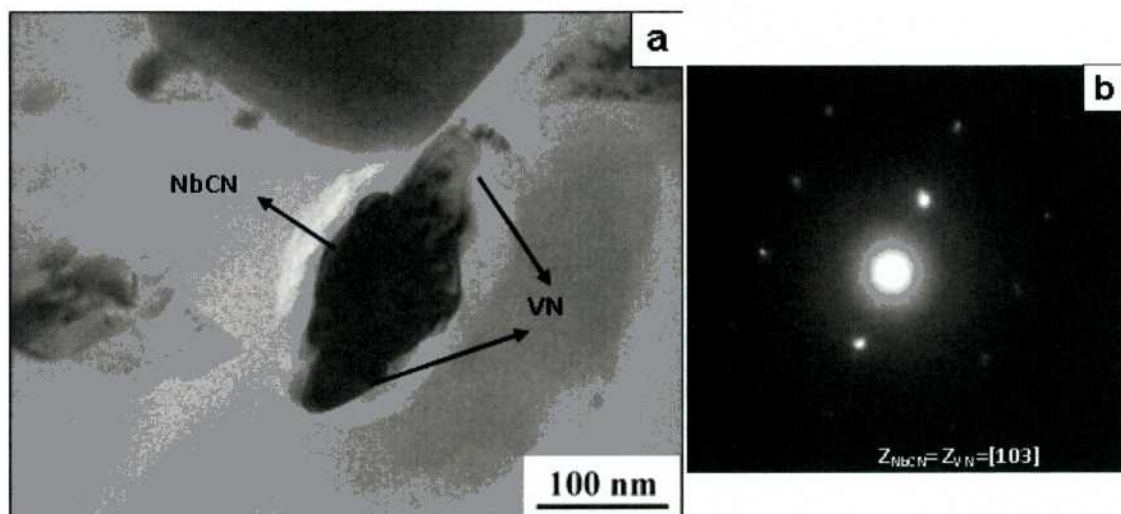


Figura 4.6 a) Micrografías TEM del precipitado MX tipo III (“wings”) con su b) diagrama de difracción.

En resumen, cualitativamente se observó que los precipitados mayoritarios son los $M_{23}C_6$, seguidos por los VN y los “wings”. No se observa en el material en su condición de suministro los precipitados MX tipo I (NbCN).

4.2 Caracterización de los cordones de soldadura 91-ST y 92-ST

En las macrográficas de las probetas soldadas, Figura. 4.7, se pueden observar a simple vista las discontinuidades macroscópicas producidas durante el proceso de soldadura (restos de escoria entre pasadas).

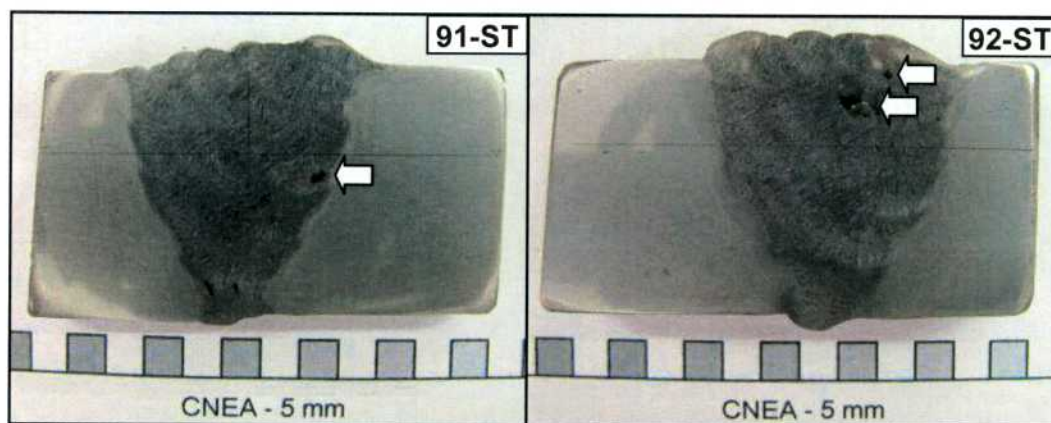


Figura 4.7. Macrografía de las probetas soldadas con distinto material de aporte. a) 91-ST y b) 92-ST. Las flechas indican discontinuidades.

Utilizando la expresión (ecuación 2.1 del capítulo 2) para el cálculo de Cr_{eq} para el aporte con electrodo convencional el valor obtenido es:

$$Cr_{eq}(\text{aporte P91}) = 11,2$$

Mientras que para el aporte que contiene agregado de tungsteno el valor es menor:

$$Cr_{eq}(\text{aporte P92}) = 9,3.$$

4.2.1 Barridos de microdureza en el cordón 91-ST

En la Figura 4.8 se muestra el barrido de microdureza con 100 g de carga de un plano longitudinal a la soldadura de la probeta 91-ST. El MB tiene una dureza promedio de 243 $HV_{0,1}$, mientras que en el límite con la ZAC (entre la impronta nº 5 y 6) la microdureza aumenta significativamente, y se mantiene en un valor promedio de 396 $HV_{0,1}$ entre las improntas nº 6 y 16. En la impronta nº 18 se observa el valor máximo de dureza alcanzado en la ZAC (514 $HV_{0,1}$) el cual vuelve a disminuir considerablemente en la impronta nº 19 (452 $HV_{0,1}$). Por último, en la ZF, la dureza alcanza un valor promedio de 517 $HV_{0,1}$.

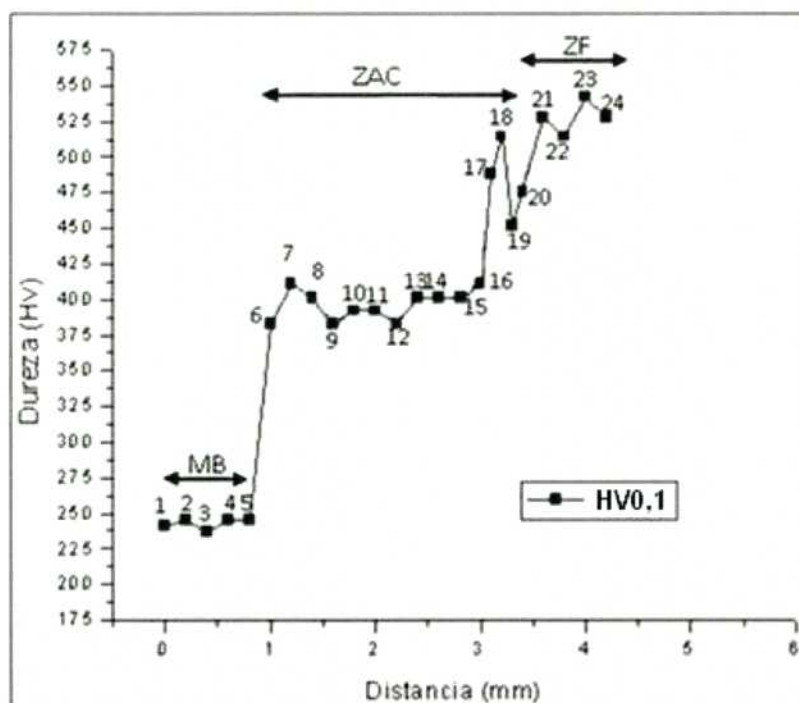


Figura 4.8. Barrido de microdureza realizada en el plano paralelo a la soldadura (con 100 g. de carga) de la probeta 91-ST.

En la Figura 4.9 se muestra una micrografía de la cara donde se realizó el barrido de microdureza, atacada con el reactivo de Vilella. Se puede observar el MB a la izquierda de la micrografía óptica, en el centro la ZAC y, por último, a la derecha la ZF. Además, se pueden observar las improntas que van de la número 1 en el MB, hasta la número 24 en la ZF; entre las improntas 6 y 19 se encuentra la ZAC.

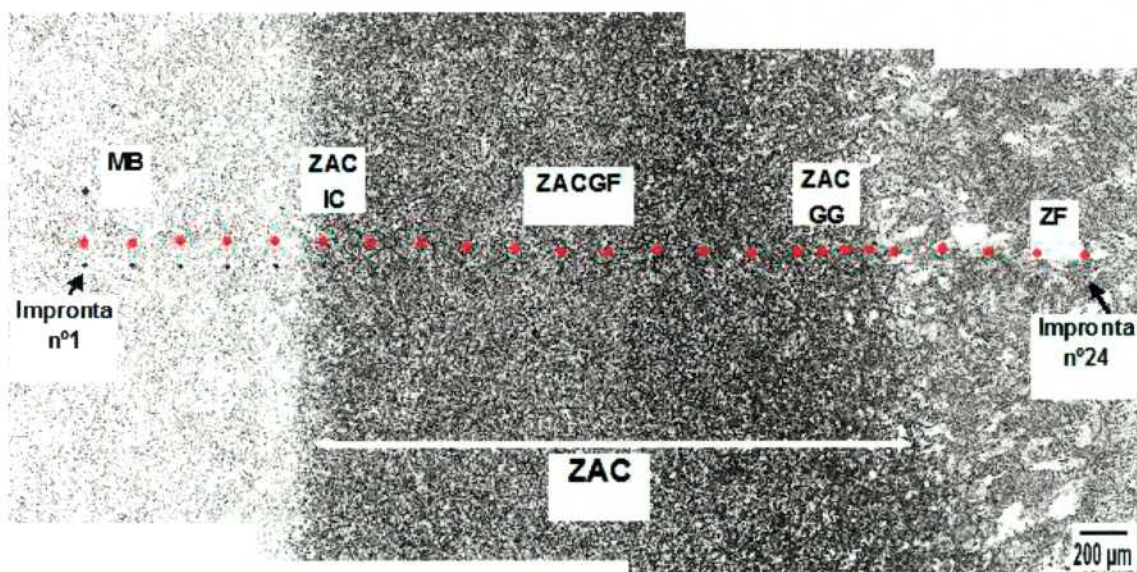


Figura 4.9. Micrografía óptica de la muestra 91-ST con las improntas realizadas con la carga de 100 g. (reactivo de Vilella). Con puntos rojos se indican las posiciones de las improntas.

La Figura 4.10 muestra las distintas zonas de la muestra 91-ST producidas por el proceso de soldadura, tal como quedan reveladas con el reactivo de oxálico.

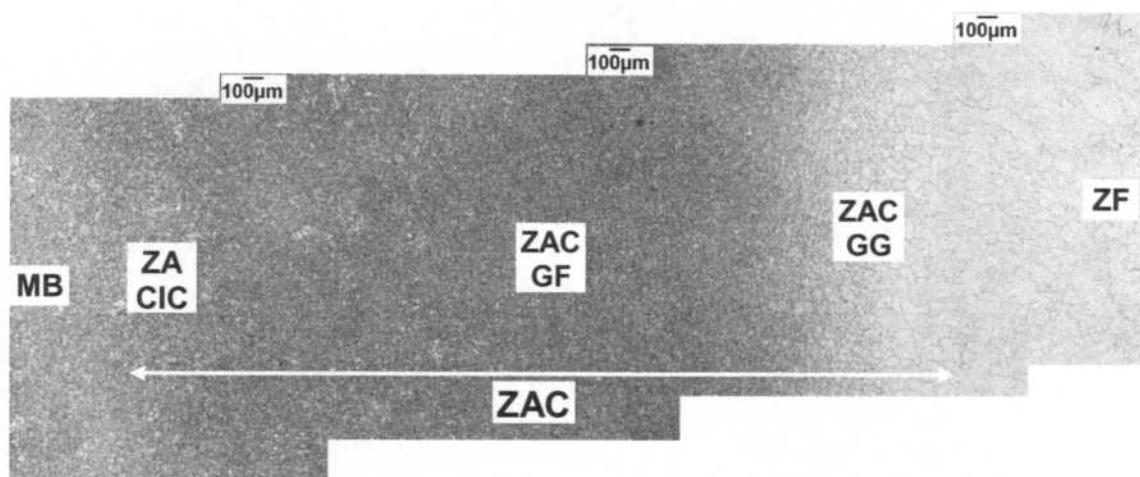


Figura 4.10. Micrografía óptica de la muestra 91-ST en la zona donde se realizó la microdureza con la carga de 100 g (reactivo de oxálico)

Como los parámetros utilizados en la soldadura con aporte tradicional y agregado de W son iguales y la cañería soldada es la misma (iguales dimensiones), sólo se presentarán los resultados de la muestra 91-ST, ya que los cambios microestructurales que se producen en el MB de este cordón (P91) dependen de la distancia en la que cada zona estuvo de la fuente de calor y no están influenciados por la composición del aporte utilizado.

4.2.2 Barridos de microdureza del cordón 92-ST

Por los motivos que se acaban de mencionar en el párrafo anterior, solamente se midió la microdureza de la ZF del cordón 92-ST. El valor promedio obtenido fue 518 HV_{0.1}, similar al obtenido en la ZF de la muestra 91-ST.

4.3 Caracterización de la Zona Fundida (ZF 91 y 92-ST)

La zona fundida (ZF) presentó una microestructura de granos columnares de matriz martensítica con precipitación de carburos e inclusiones. Al realizar el ataque con Vilella en la ZF de ambas muestras sin TTPS, se observa como la presencia de inclusiones en la ZF permite delimitar esta zona de la ZACGG (Figura 4.11).

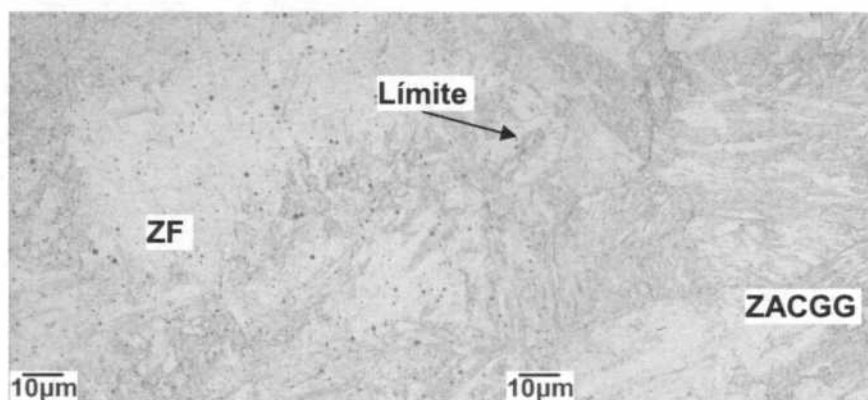


Figura 4.11. Micrografía óptica del límite entre la ZF y la ZACGG de la probeta 91-ST atacada con Vilella, la ZF fundida se puede distinguir por la presencia de inclusiones.

Se puede observar en la Figura 4.12 la muestra atacada con el reactivo oxálico. La gran cantidad de inclusiones en la ZF sirve de ayuda nuevamente para saber el límite entre la ZF y la ZACGG.

En la Figura 4.12 se muestran dos zonas dentro de la ZF: en la zona más oscura se observa sutilmente bordes de grano bien marcados de forma similar a la ZACGG mientras que en la zona más brillante de la ZF aparecen los granos típicos correspondientes a la ZF. La primera correspondería a zonas recalentadas por la pasada de soldadura siguiente a la que se denomina ZF “con revenido”. La segunda no sufrió las consecuencias de una segunda pasada de soldadura, por lo tanto, se denomina ZF “sin revenido”.

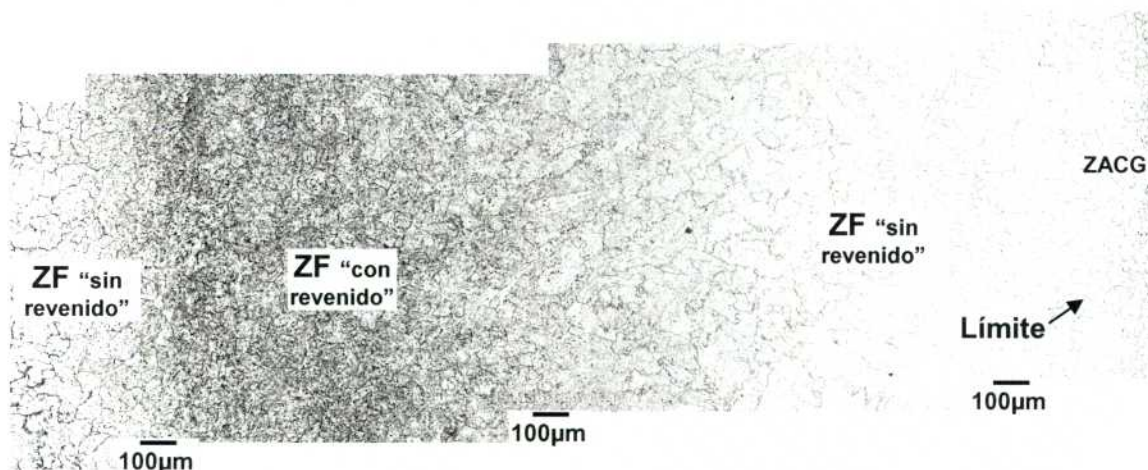
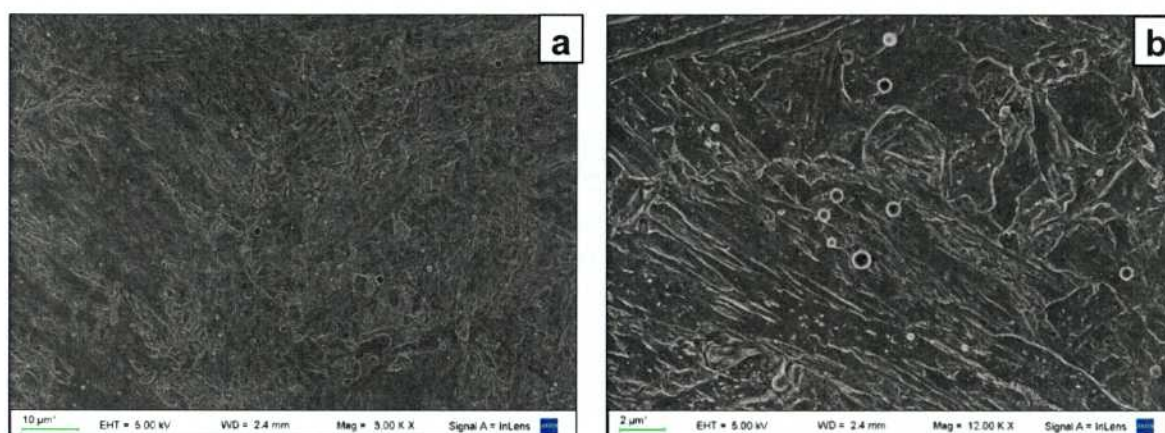


Figura 4.12. Micrografía óptica de la probeta 91-ST atacada con oxálico, en la cual se observa, de izquierda a derecha, ZF “con y sin revenido”.

En la Figura 4.13 se observa una micrografía SEM de la probeta 91-ST ZF “sin revenir”, en la misma se observan inclusiones (4.13.b) y precipitados de forma alargada (4.13.c).



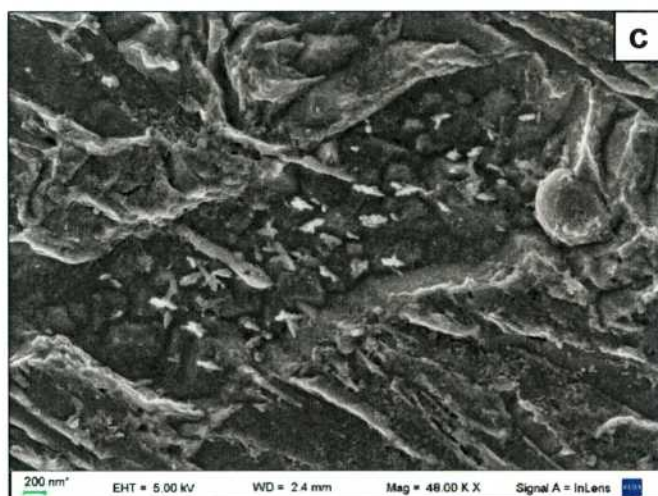
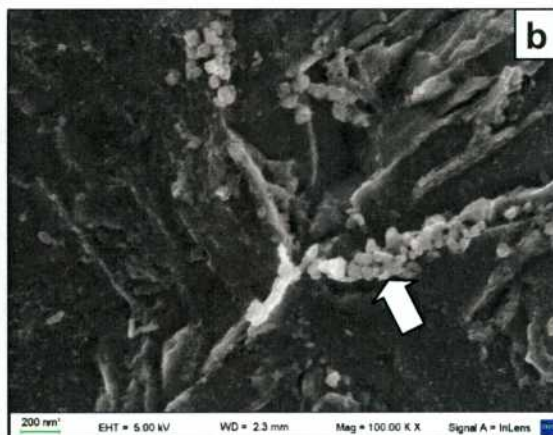


Figura 4.13. Micrografías SEM de la muestra 91-T ZF “sin revenido” con aporte tradicional, b) en ellas se observan las inclusiones y c) los precipitados de forma alargada.

En las micrografías SEM de la Figura 4.14 se muestra la ZF de la probeta 91-ST en una zona “con revenido”. En ella se observa no sólo los precipitados en forma alargada ya mencionados (marcados con una flecha en la Figura 4.14.c.), sino también precipitados redondeados en los bordes de grano (Figura 4.14.b). Además, se pueden ver nuevamente las inclusiones ya observadas en las micrografías ópticas, marcadas con flechas en la Figura 4.14.c.



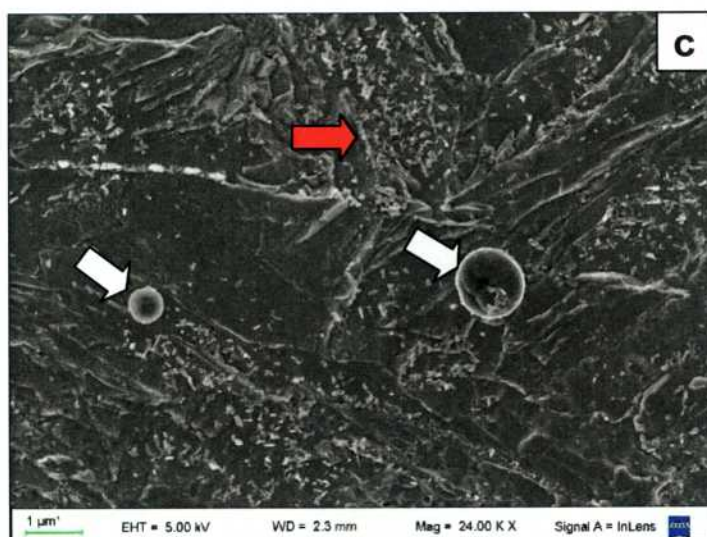
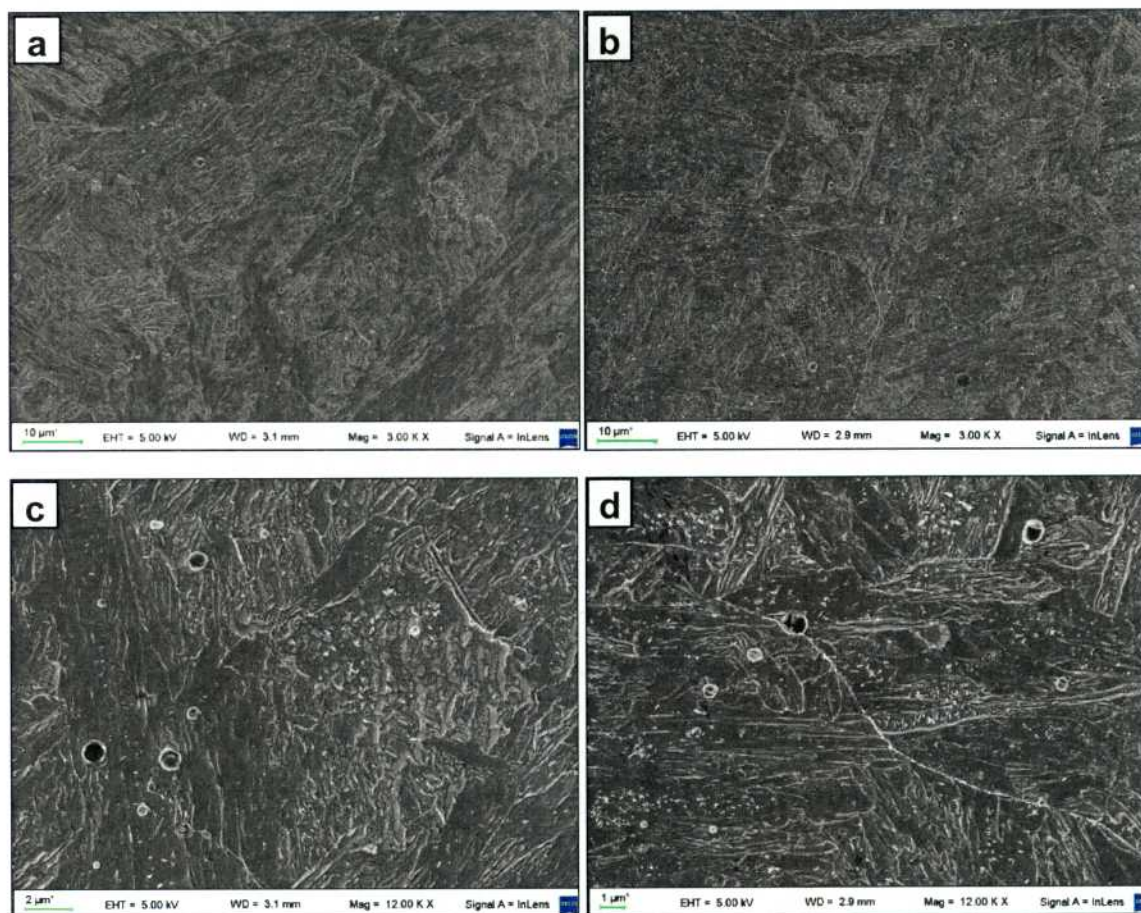


Figura 4.14. Micrografías SEM de la ZF “con revenido” debido a la pasada siguiente. *b) precipitados redondeados en borde de grano (marcados con una flecha). c) inclusiones y grupo de precipitados alargados (marcados con una flecha blanca y roja respectivamente)*

En las micrografías SEM de la Figura 4.15 se observa la ZF de la muestra 92-ST “sin revenido” (a, c y e) y “con revenido” (b, d y f) las cuales presentan las mismas características que las mencionadas para la muestra 91-ST.



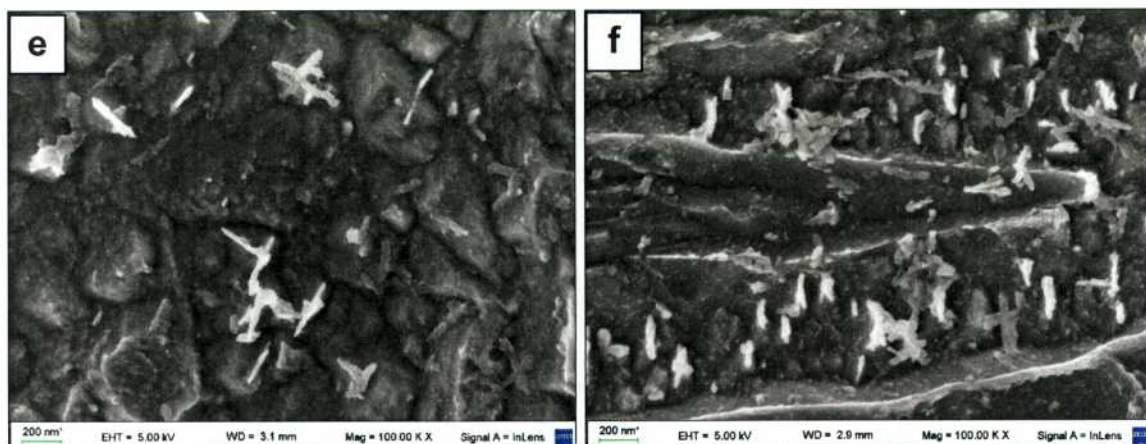


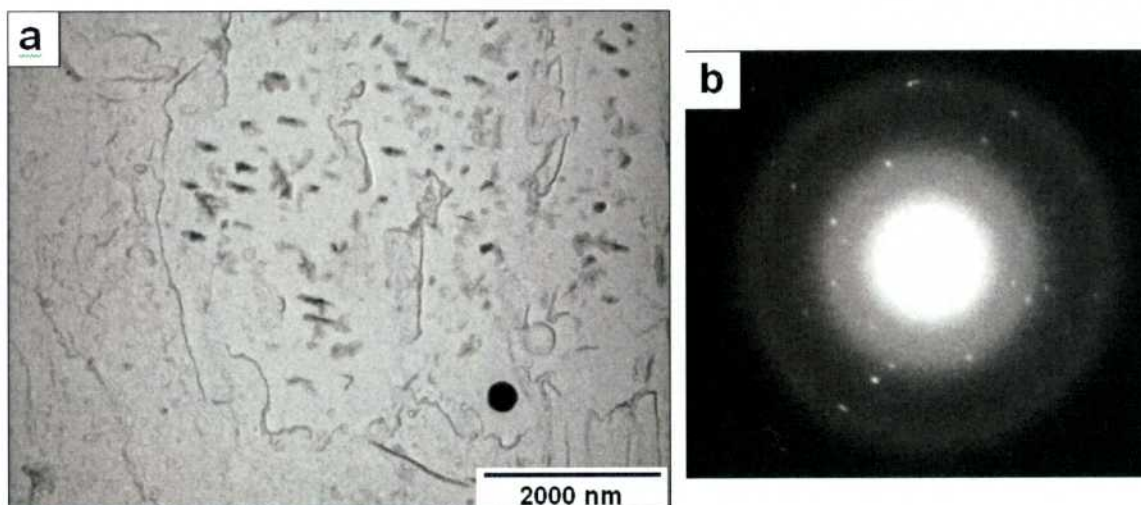
Figura 4.15. Micrografías SEM del cordón 92-ST ZF; a), c) y e) “sin revenido”. b), d) y f) “con revenido”.

En la muestra 92-ST “sin revenido” se observaron inclusiones y precipitados alargados. A la 92-ST “con revenido” se le suman precipitados redondeados sobre los bordes de grano y, en menor cantidad, en la matriz.

4.3.2. Identificación de precipitados en las muestras ZF 91-ST y 92-ST

Para la identificación de las distintas zonas de la soldadura en las probetas se tuvo en cuenta el tamaño de grano de cada zona como parámetro de diferenciación para confirmar que efectivamente las réplicas observadas por medio del TEM provenían de la región que se quería estudiar, al igual que la presencia de inclusiones en la ZF sirvió de un importante criterio para diferenciar esta zona de la subzona ZACGG, ya que el tamaño de grano en el límite de ambas zonas es similar (como se observó en la Figura 4.11).

La Figura 4.16 muestra una imagen de la réplica de carbono de la zona fundida en la probeta **91-ST “sin revenido”** y el diagrama de difracción de los precipitados de Fe_3C alargados observados cuya composición química es 16,6Cr-83,4Fe. La relación Cr/Fe es 0,2, tienen un elevado porcentaje de Fe frente al Cr.



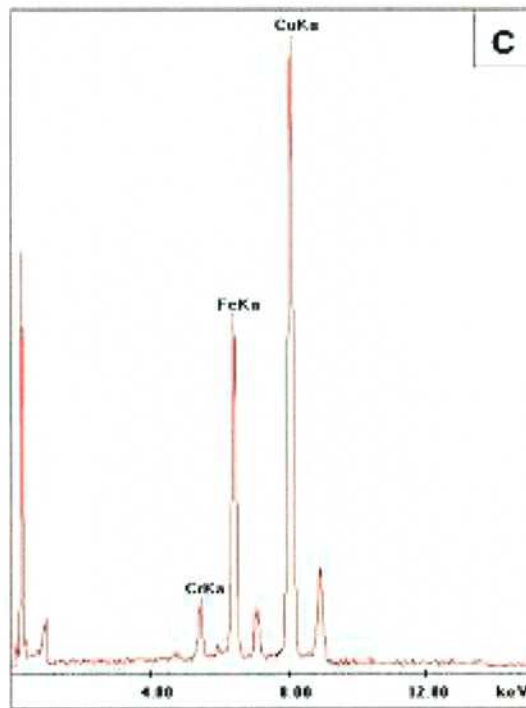


Figura 4.16. Micrografía TEM de la ZF “sin revenido” probeta 91-ST ZF de los precipitados Fe_3C : a) campo claro, b) diagrama de difracción y c) espectro EDS característico de este tipo de precipitados.

Las inclusiones encontradas en la 91-ST ZF “sin revenido”, como la que se observa en la Figura 4.16.a. tienen una composición promedio de 18,7Cr-3V-41Mn-37,2Ti. El espectro EDS de una de estas inclusiones se puede observar en la Figura 4.17. En las inclusiones aparece el O indicando que se trata de óxidos cuya composición coincide con lo referido en la literatura [3]. En lo que respecta a la cuantificación de la composición, en la misma no se tuvo en cuenta el O ni el Si. Si bien mediante el equipamiento empleado es posible detectar la radiación X característica de elementos desde $Z = 4$, la cuantificación de los elementos livianos necesita un tratamiento especial que excede el objetivo de caracterización de precipitados planteado para este trabajo [18]. En cuanto al Si, no se lo tuvo en cuenta porque como se observa en la mayoría de los EDS de los precipitados aparece este elemento producto de un fenómeno llamado “fluorescencia interna” y corresponde a la línea $K\alpha$ de los átomos de Si del detector.

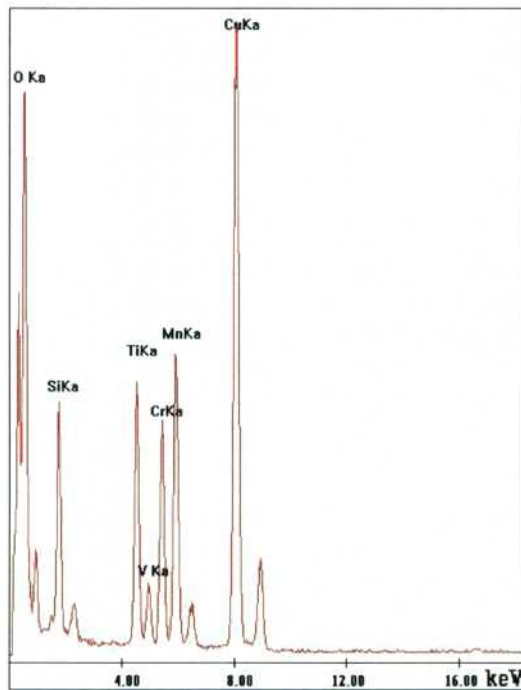


Figura 4.17. Micrografía TEM de la ZF “sin revenido” probeta 91-ST ZF. a) espectro EDS característico de las inclusiones.

En la Figura 4.18.a. se observa una inclusión encontrada en la probeta 91-ST-ZF “con revenido”, el espectro se observa en la Figura 4.18.b. y en la Figura 4.19.a se observa un $M_{23}C_6$, con su diagrama de difracción (4.19.b) y el EDS característico (4.19.c).

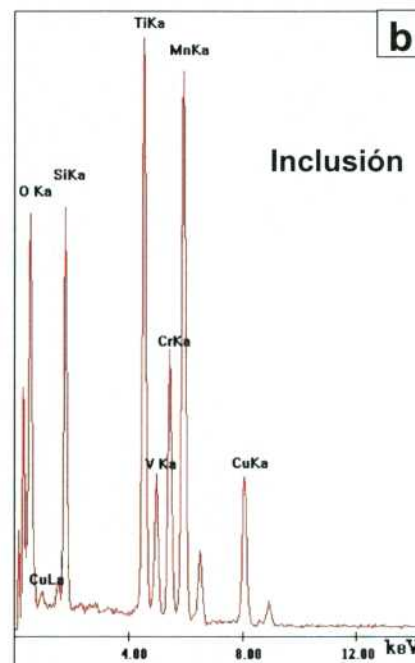
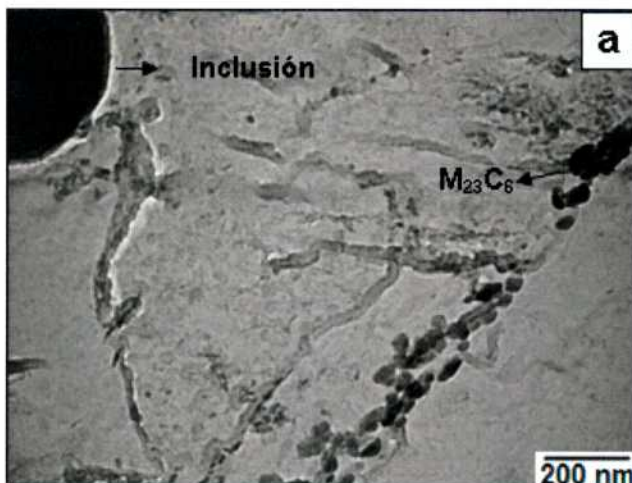


Figura 4.18. Micrografías TEM de la 91-ST-ZF “con revenido”. a) Inclusiones y $M_{23}C_6$ en borde de grano. b) EDS realizado a la Inclusión.

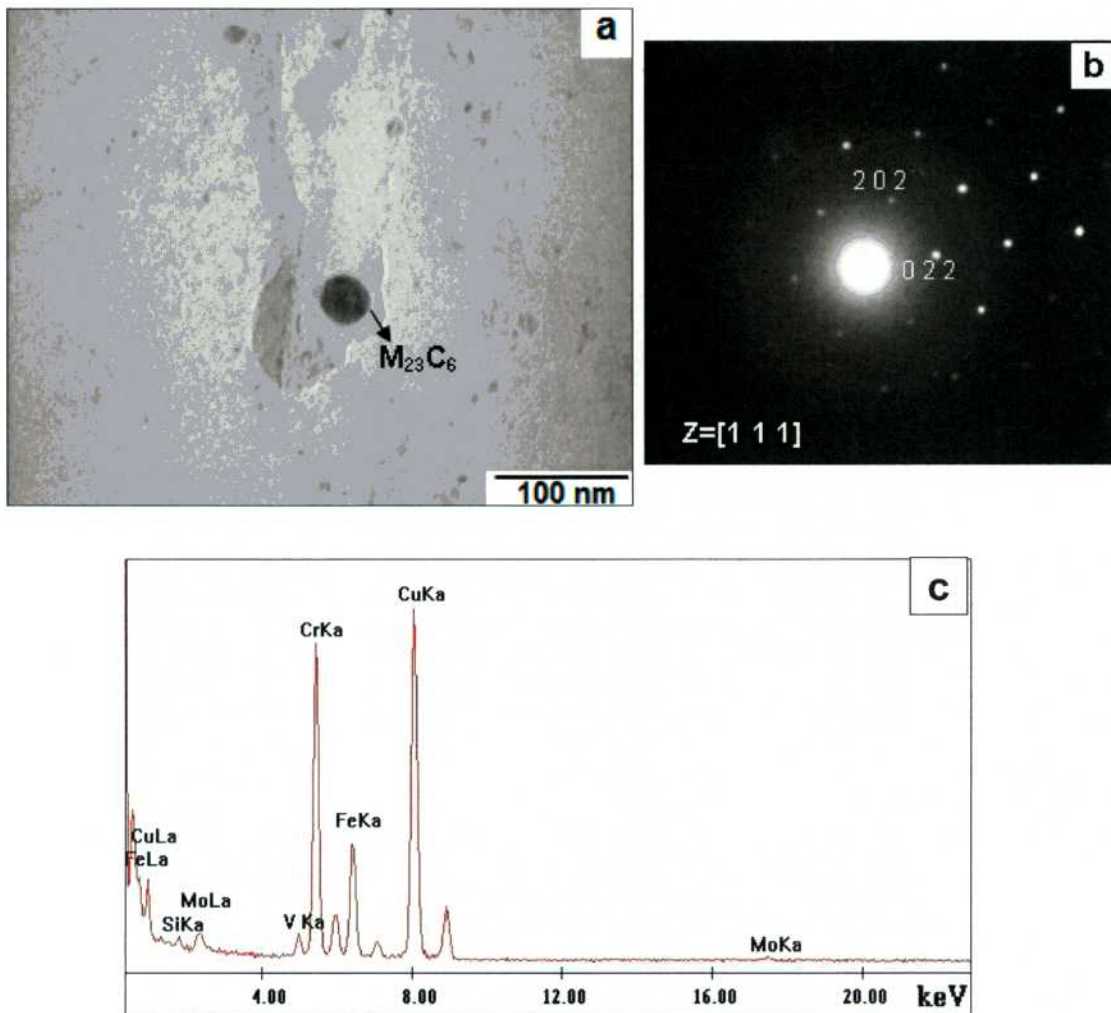


Figura 4.19. Micrografías TEM de la 91-ST ZF “con revenido”. a) partícula de $M_{23}C_6$. b) Diagrama de difracción y c) EDS.

Los carburos $M_{23}C_6$ encontrados en la 91-ST ZF “con revenido” presentan un $M = 61,8$ Cr-26,8Fe-7,7Mo-4,2 V. Con una relación Cr/Fe de 2,3. Las inclusiones tienen la siguiente composición: 18,4Cr-3,9V-36,9Mn-40,8Ti.

El tamaño de estos $M_{23}C_6$ (midiendo el diámetro máximo) en los bordes de grano dio un promedio de 61 nm (de 74 carburos medidos), con un mínimo de 38 nm y un máximo de 65 nm. Para las inclusiones encontradas en todas las zonas “con” y “sin revenido” se obtuvo en promedio 603 nm de tamaño (mínimo 273 nm y máximo tamaño encontrado de 2071 nm)

Los carburos Fe_3C , en la 91-ST ZF “con revenido” tienen una composición química de 41,6Cr-58,4Fe. Los precipitados de Fe_3C en este caso tienen una composición química levemente elevada de Fe frente al Cr (Cr/Fe: 0,7). En las Figuras 4.20.a. y b. se muestran nuevamente la agrupación de precipitados alargados que se vieron en la Figura 4.16.a. En este caso se muestra el diagrama de difracción (4.20.c.) y el EDS (4.20.d.) realizado a una de estas partículas.

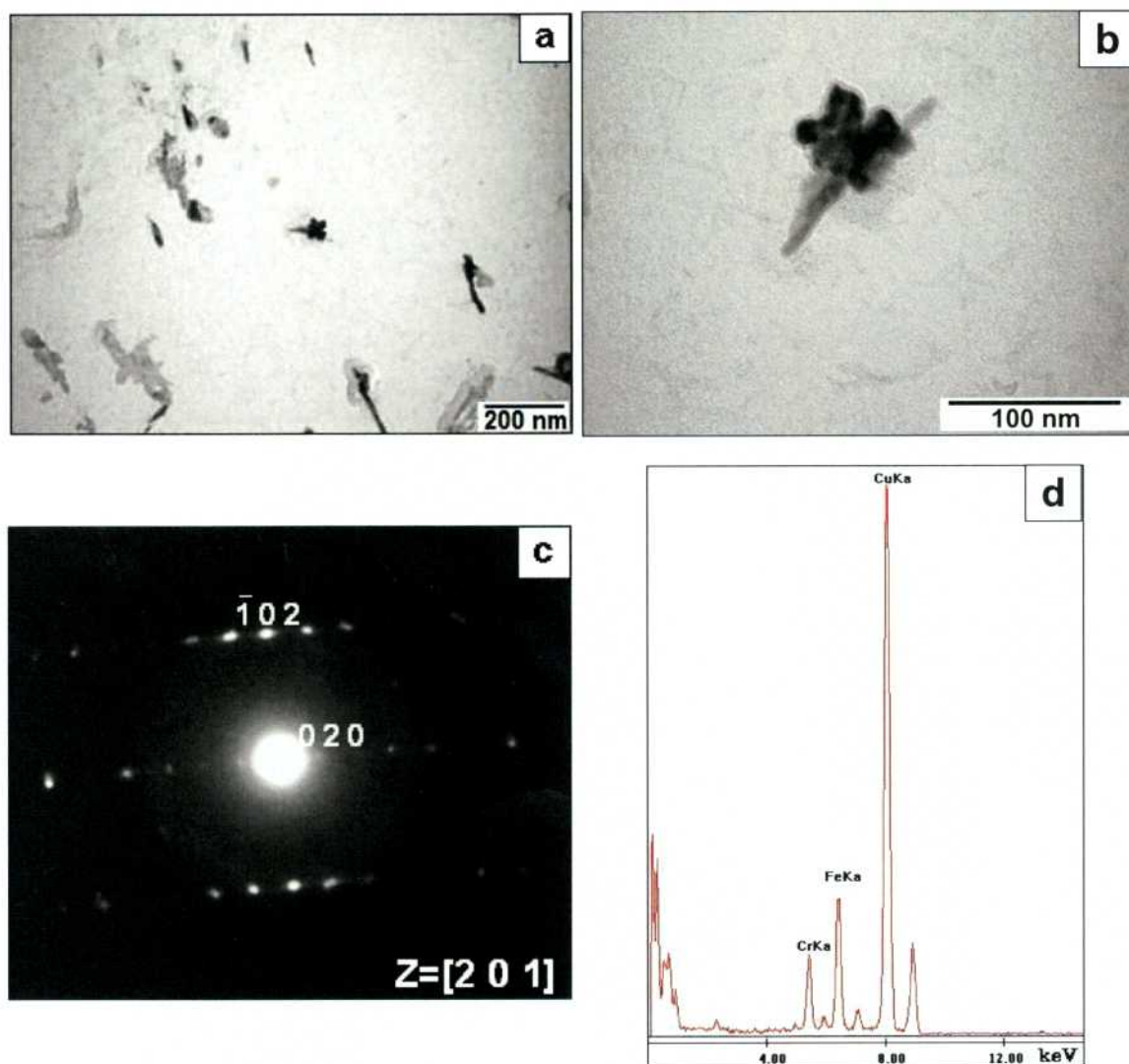


Figura 4.20. Micrografía TEM de los precipitados Fe_3C encontrados en la 91-ST ZF “con revenido”. a) y b) campo claro, c) diagrama de difracción y d) espectro EDS característico de los precipitados Fe_3C .

En resumen, la muestra 91-ST ZF “sin revenir” tiene inclusiones y Fe_3C . En el caso de la 91-ST ZF “con revenido”, se agregan los M_{23}C_6 , fundamentalmente en los bordes de grano.

En la muestra 92-ST ZF se han encontrado nuevamente los carburos Fe_3C , para la zona “con revenido” la composición promedio es 54,7Cr-45,3Fe y la relación Cr/Fe es igual a 1,2.

A continuación, en la Figura 4.22.a, se muestra una micrografía TEM de la muestra 92-ST ZF “con revenido” en la cual se observa el campo claro de los precipitados de Fe_3C marcados con un círculo y los M_{23}C_6 . En la Figura 4.22.b se muestra el diagrama de difracción y en la Figura 4.22.c. se observa un espectro EDS típico de las partículas de Fe_3C encontradas en esta zona.

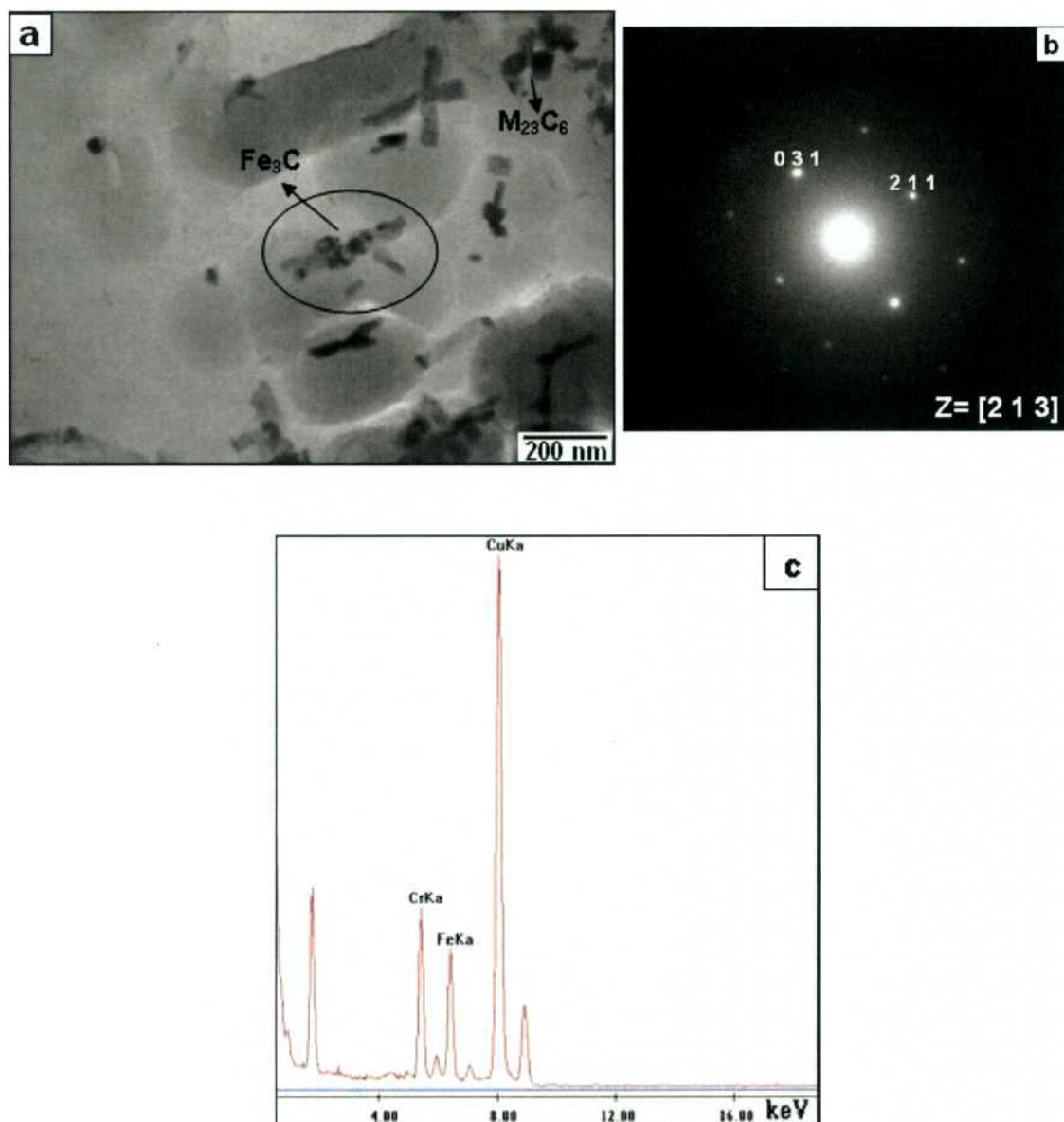


Figura 4.22 Micrografía TEM de la ZF “con revenido” probeta 92-ST. a) Precipitado Fe_3C marcado con un círculo, b) diagrama de difracción y c) espectro EDS típico de este tipo de precipitado.

La única diferencia entre la muestra 92 ST ZF y la 91 ST ZF es que en la primera se han encontrado precipitados M_{23}C_6 (en el caso de la muestra “con revenido”) con W en su composición. En la Figura 4.22.a. se puede observar este tipo de carburo, la composición del mismo es 55,3Cr-27,3Fe-4,7Mo-12,7W, la relación Cr/Fe es 2; el espectro EDS es el que se muestra en la Figura 4.23.

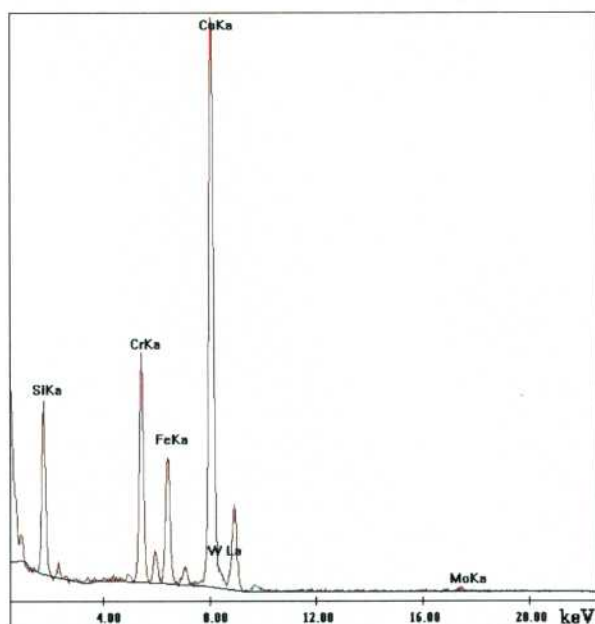
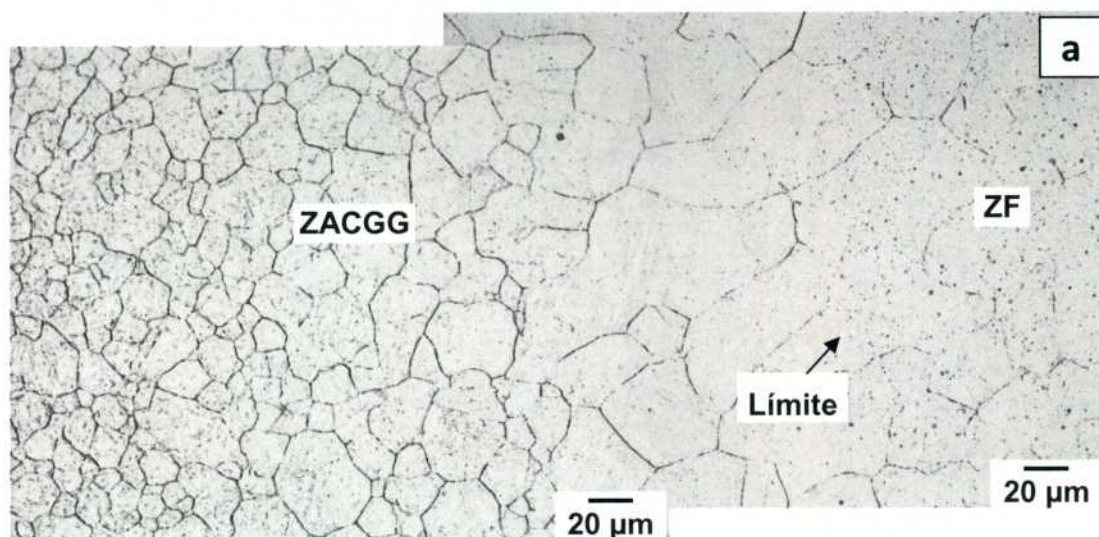


Figura 4.23. Espectro EDS del precipitado $M_{23}C_6$ de la Figura 4.22.a)

4.4 Caracterización de la Zona Afectada por el Calor de Grano Grueso (ZACGG 91-ST).

Como ya se mencionó en la sección 4.2.2 el MB de los cordones con aporte convencional o con W es el mismo, solo se estudiaron la ZAC de los cordones 91-T y 91-ST.

En la Figura 4.24 se puede observar el límite entre la ZACGG y la ZF y la variación del tamaño de grano revelado con el ataque con oxálico. Para poder tener una idea de cómo varía el tamaño de grano en la ZACGG, se dividió en tres zonas separadas aproximadamente cada una 130 μm y se realizaron las medidas a lo largo de las distintas zonas.



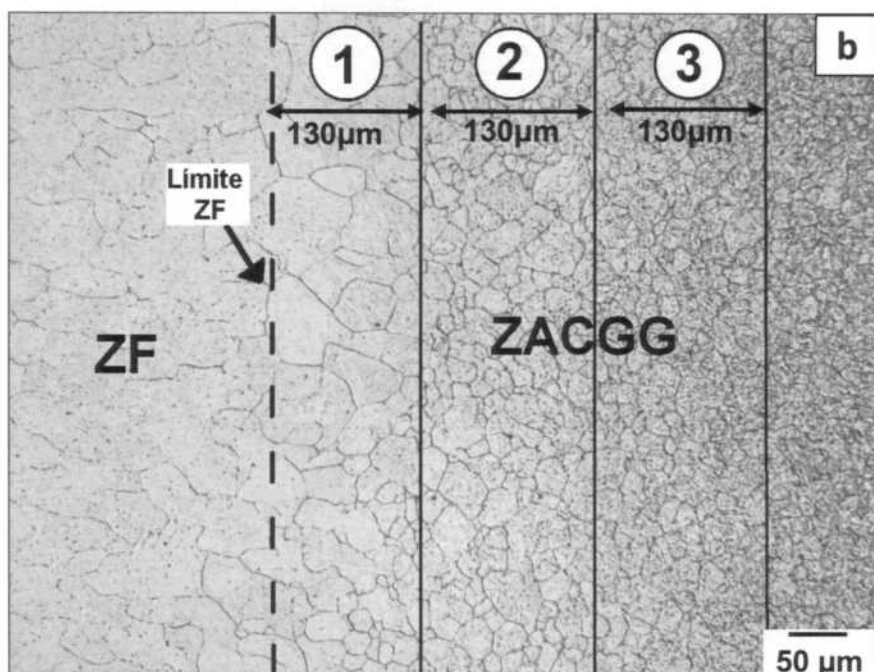


Figura 4.24. Micrografía óptica de la muestra 91-ST: ataque con oxálico. a) Límite entre la ZACGG y la ZF. b) Esquematización de las zonas sobre las cuales se midieron los tamaños de granos.

En la Tabla 4.1 se muestran los porcentajes para los distintos casos de tamaños de grano y también los tamaños de grano promedio del total de granos medidos (Promedio del total) en cada una de las zonas indicadas en la micrografía de la Figura 4.24 (se midieron alrededor de 66 granos para la zona 1, en el caso de la zona 2, 141 granos y en la zona 3 se midieron aproximadamente 180 granos). En la misma tabla se muestran los tamaños de grano mínimos (Mínimo) y tamaño de grano máximo (Máximo) encontrados para las distintas zonas.

Tabla 4.1. Medidas de granos en las distintas zonas de la ZACGG

Tamaño de grano (μm)	Zona		
	1	2	3
Granos mayores a 80	5%	-	-
Granos mayores a 60	17%	-	-
Granos mayores a 50	29%	1%	1%
Granos mayores a 40	47%	9%	2%
Máximo	86	54	50
Mínimo	11	9	5
Promedio del total	39	25	19

La Figura 4.25 muestra la micrografía SEM de la muestra 91-ST ZACGG, en donde se puede observar la distribución de precipitados en la matriz y en los bordes de grano.

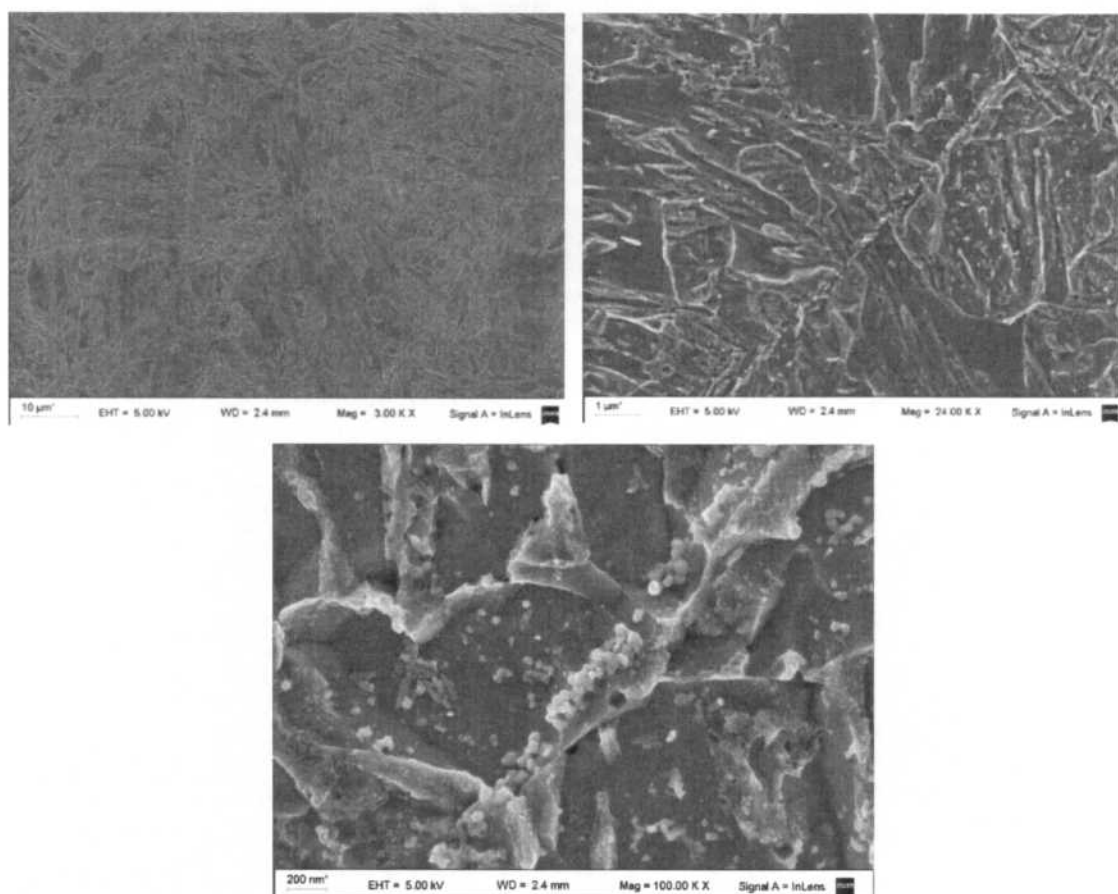


Figura 4.25 Micrografía SEM del cordón 91-ST en la ZACGG.

4.4.1 Identificación de precipitados en la muestra 91-ST ZACGG

En la Figura 4.26 se muestra una micrografía TEM de la réplica de grafito obtenida de la muestra 91-ST ZACGG a baja magnificación. En ella se puede ver que la zona tiene un tamaño de grano promedio aproximado de $23\ \mu\text{m}$ (tamaño máximo de $31\ \mu\text{m}$ y un tamaño mínimo de $7,4\ \mu\text{m}$), por lo tanto las réplicas analizadas se encontrarían entre las zonas 2 y 3 observadas en la Figura 4.24 y, además, no se observa la presencia de inclusiones por lo tanto se trata de la ZACGG.

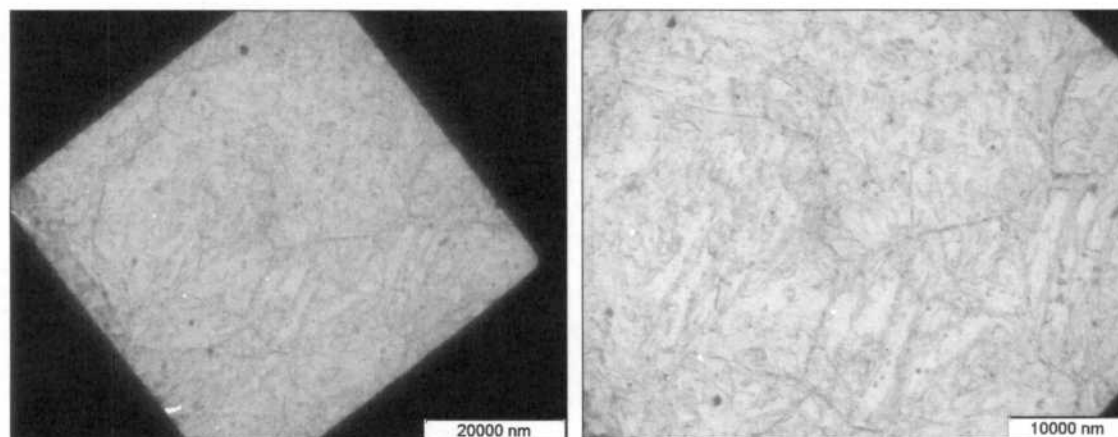
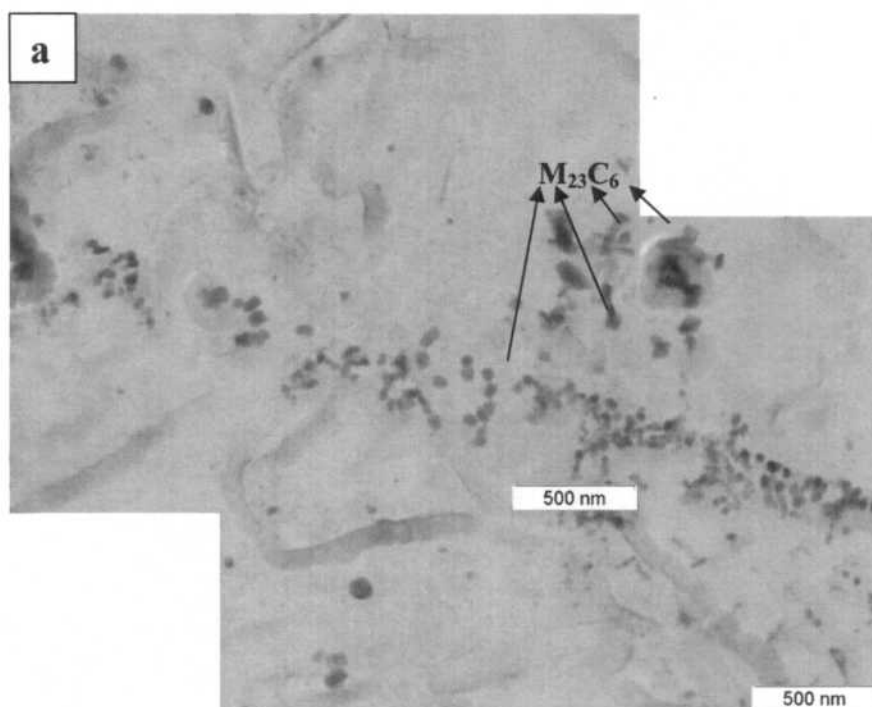


Figura 4.26. Micrografía TEM de la muestra 91-ST ZACGG.

En la ZACGG se encontraron precipitados $M_{23}C_6$ con una composición promedio de $M=51,2Cr-36,6Fe-8Mo-4V$, con una relación Cr/Fe de aproximadamente 1,4. Como se puede ver en la Figura 4.27.a y .b. los $M_{23}C_6$ se observan en lo que serían los ex bordes de grano austenítico, al realizar las mediciones del diámetro máximo de aproximadamente 89 partículas que se observaron en el límite de grano (Figura 4.27.a), en la figura 4.27.b se muestran estas partículas a mayor magnificación y en la Figura 4.27.c se observa el diagrama de difracción de las partículas marcadas con un círculo en la Figura 4.27.b.

Se obtuvo un tamaño promedio de 55 nm (con un tamaño mínimo de 42 nm y un máximo de 60 nm) para los $M_{23}C_6$ encontrados en los bordes de grano, también se observaron variadas formas y tamaños de los $M_{23}C_6$ (en promedio el tamaño es 117 nm, con mínimo de 79 nm y un máximo de 175 nm, de un total de 20 partículas medidas) distribuidos en la matriz, sin embargo, los que más abundan en esta ZACGG son los de forma esférica encontrados en gran cantidad en los ex bordes de grano como ya se mencionó. Algunos de los $M_{23}C_6$ encontrados presentan un mayor contenido de Mo siendo $M = 56,2Cr-22,2Fe-21,6Mo$.



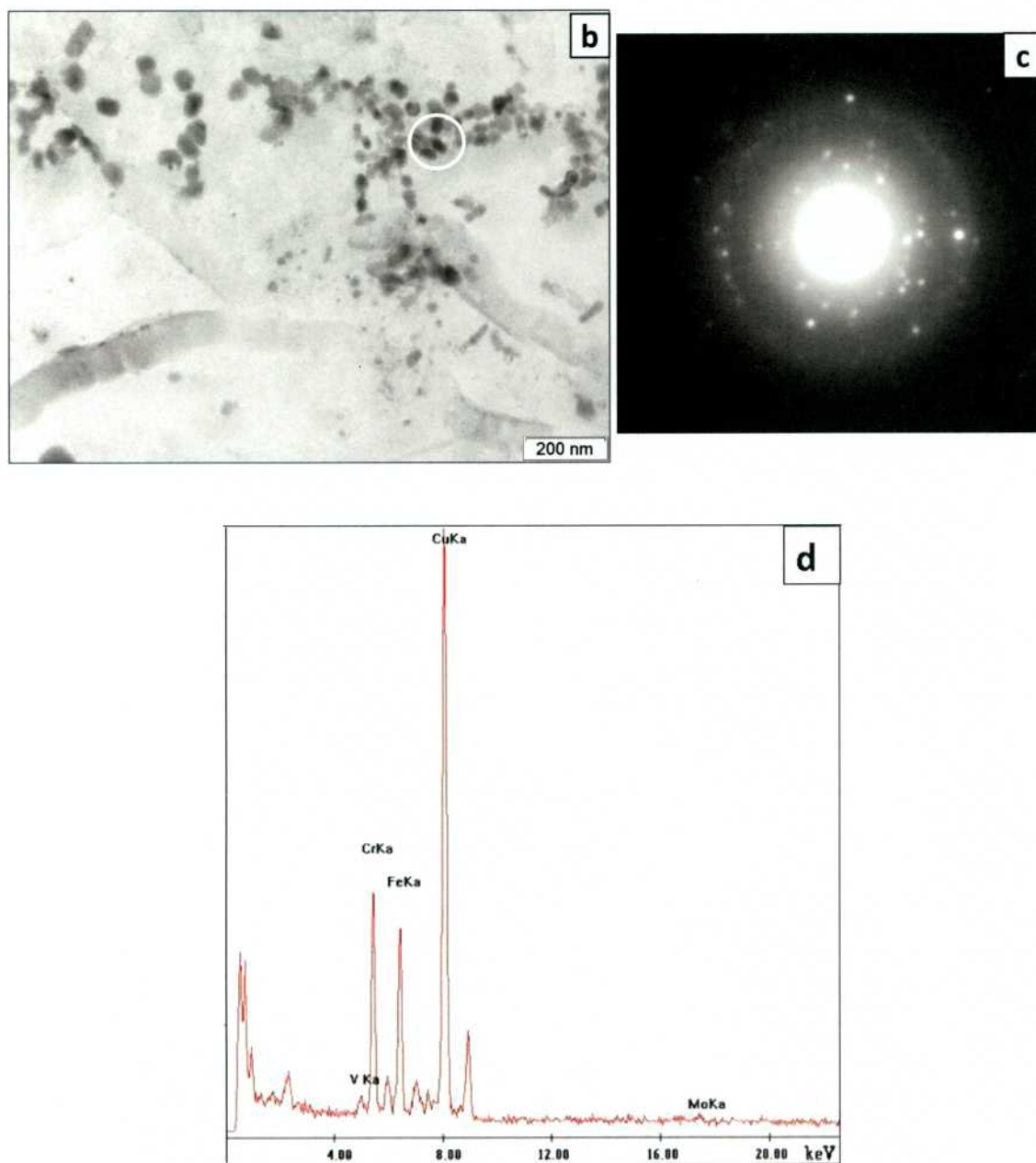


Figura 4.27. Micrografía TEM de la ZACGG. a) y b) $M_{23}C_6$ agrupados en un borde de grano. c) y d) diagrama de difracción de los carburos marcados con un círculo y el EDS respectivamente.

En esta muestra también se encontraron NbCN con una composición química de 89,9Nb-5,7V-3,2Cr-1,1Ti, de morfología esférica y con un tamaño entre 90 y 290 nm como el mostrado en la Figura 4.28.a y b. El diagrama de difracción y el espectro EDS se muestran en las Figuras 4.28.c y d. respectivamente. Su tamaño, composición y morfología sugiere que se tratan de MX insolubles a las temperaturas alcanzadas [11].

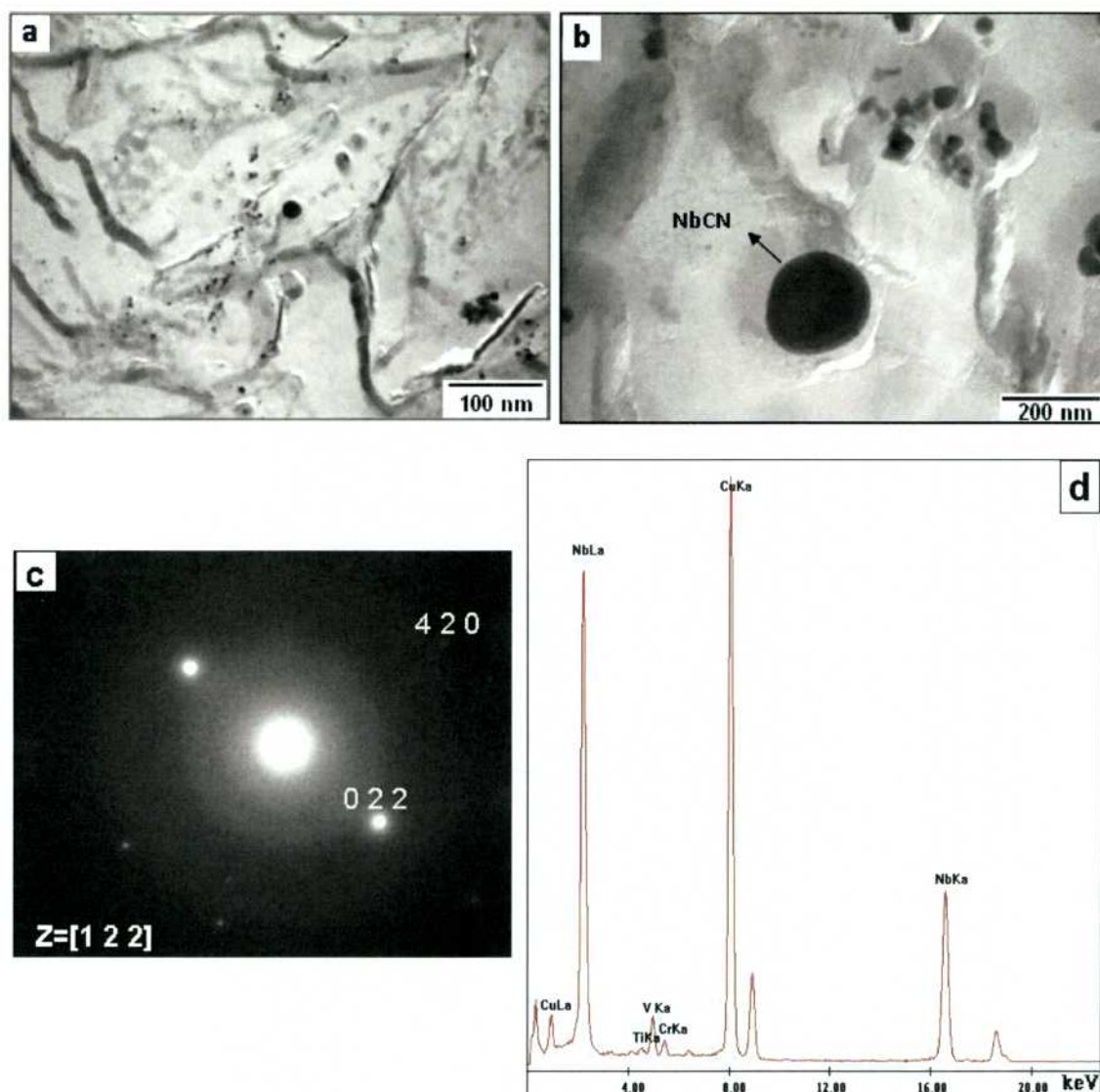


Figura 4.28 a) y b) Micrografía TEM de la ZACGG. NbCN. c) su diagrama de difracción y d) EDS obtenido de la partícula.

La ZACGG presentó minoritariamente MX del tipo I y II: NbCN (83,4Nb-6,9V-9,6Cr) y VN (24,4V-49Nb-26,6Cr). Estos precipitados se pueden observar en la Figura 4.29. El tamaño promedio de estos precipitados minoritarios es ~ 25 nm (22 – 27 nm).

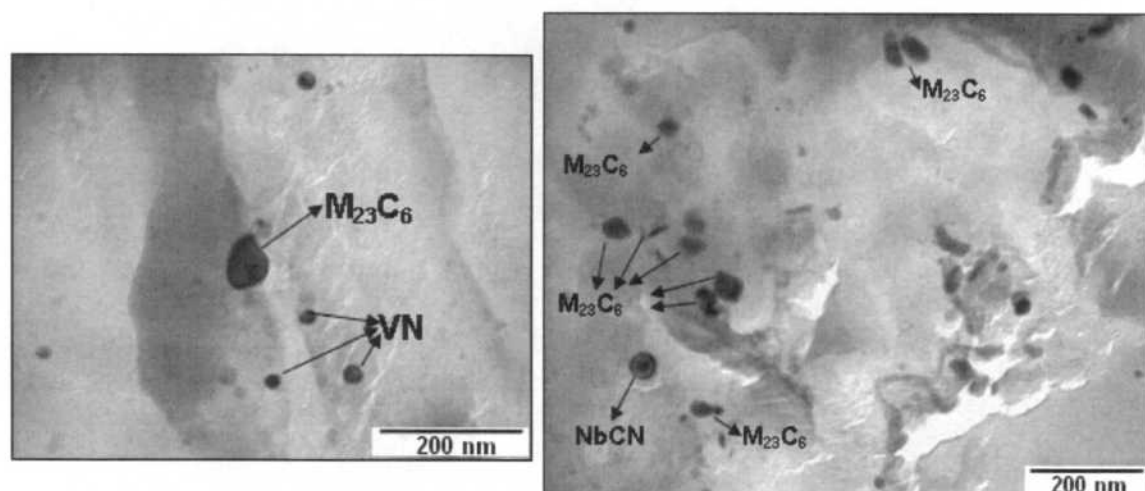


Figura 4.29 Micrografía TEM de la ZACGG. VN, NbCN y $M_{23}C_6$

4.5 Caracterización de la Zona Afectada por el Calor de Grano Fino (ZACGF 91-ST).

En la Figura 4.30 se muestran micrografías ópticas del límite entre la ZACGG y ZACGF y la microestructura que presenta esta última zona cuando es atacada con el reactivo de Vilella.

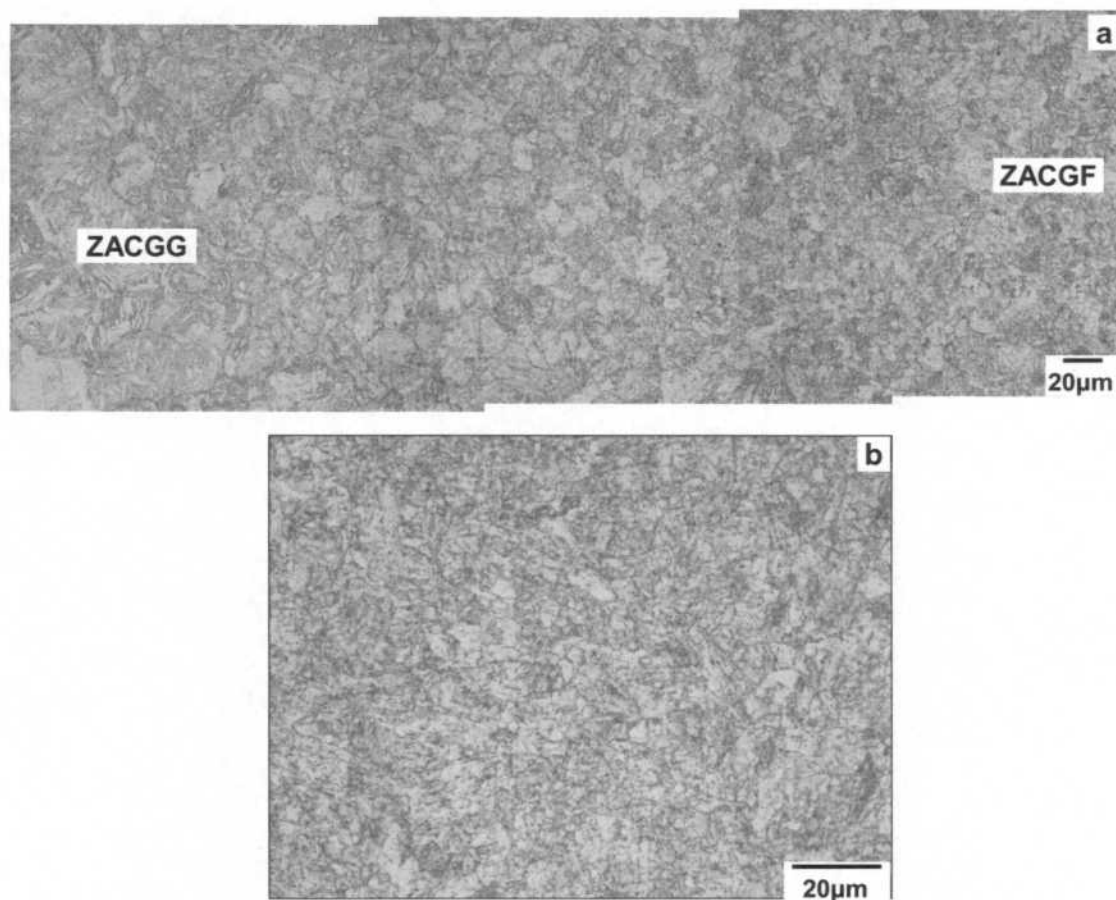


Figura 4.30 Micrografía óptica de la muestra 91-ST (ataque con Vilella). a) Límite ZACGG con ZACGF, b) ZACGF a mayor magnificación.

En la Figura 4.31, se muestra una micrografía óptica de la misma zona realizada con reactivo Oxálico y en la Figura 4.31.b. se puede observar a mayor magnificación los granos de la ZACGF. El tamaño promedio de los granos en esta zona es de $\sim 10\ \mu\text{m}$ (105 granos medidos). El tamaño de grano mínimo es $5\ \mu\text{m}$ y el tamaño máximo es $18\ \mu\text{m}$.

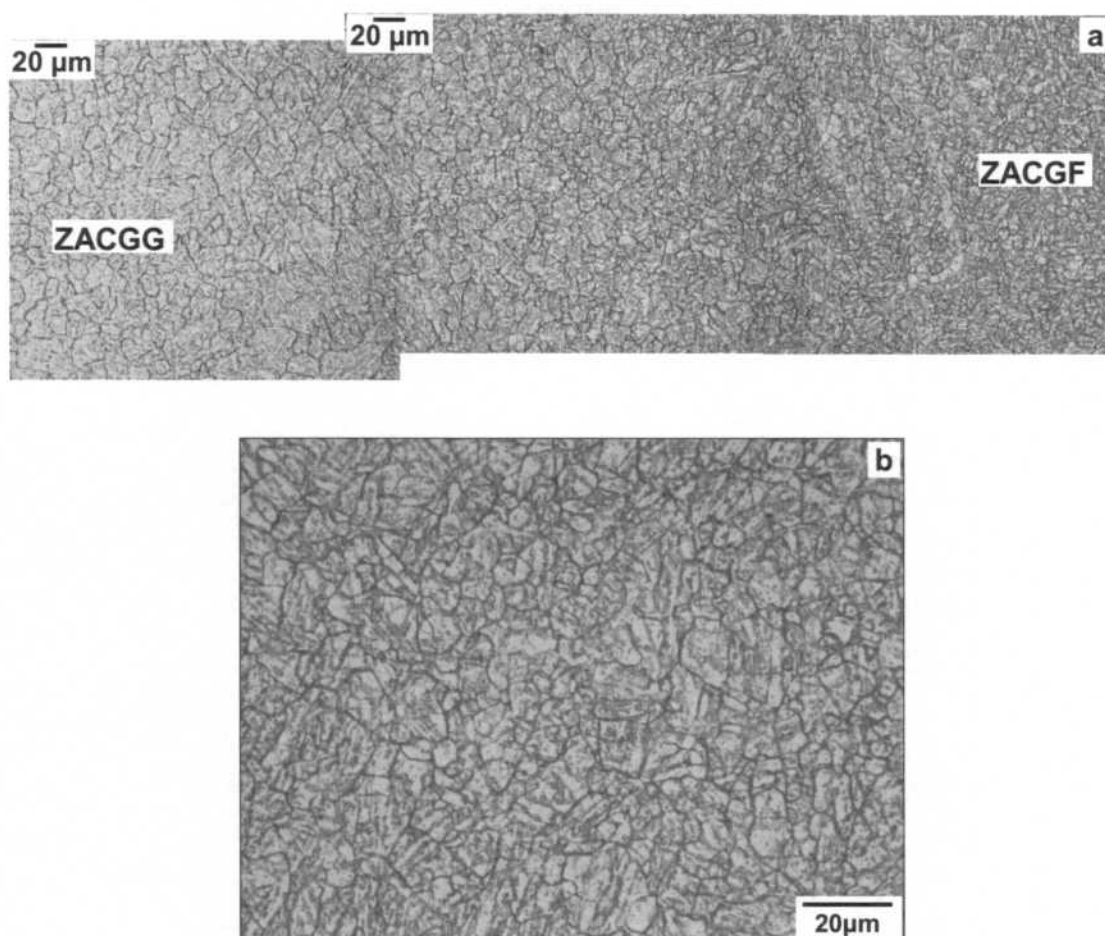


Figura 4.31. Micrografía óptica de la muestra 91-ST (ataque con oxálico). a) Límite ZACGG con ZACGF, b) ZACGF a mayor magnificación.

En la Figura 4.32 se muestran las micrografías SEM de la ZACGF. Esta zona presenta un agrupamiento peculiar de partículas (señalados con flechas) que no fue encontrada en otras zonas del cordón.

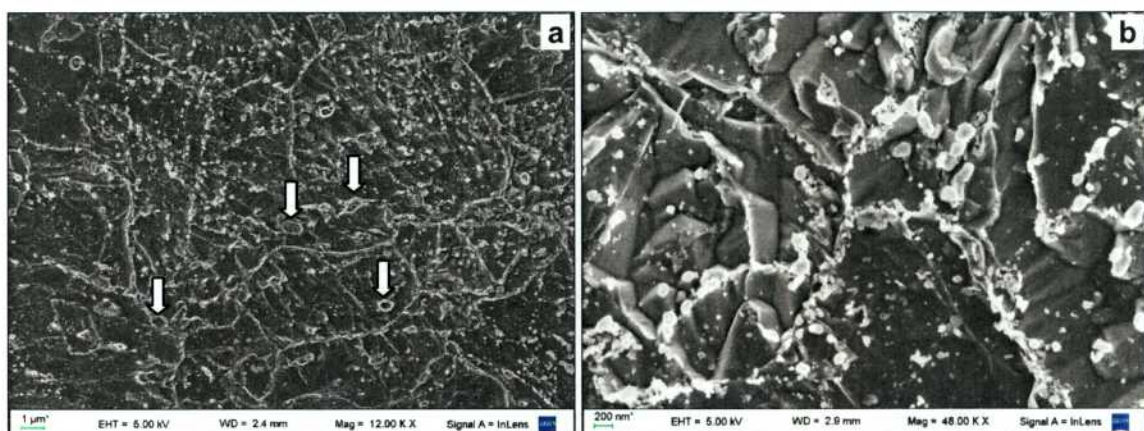


Figura 4.32. Micrografía SEM de la ZACGF de la muestra 91-ST. a) Con flechas se señalan los agrupamientos de partículas. b) muestra a mayor magnificación

4.5.1. Identificación de precipitados en la muestra ZACGF 91-ST

En la Figura 4.33 se muestra una micrografía TEM de la ZACGF a baja magnificación.



Figura 4.33. Micrografía TEM de la ZACGF.

En la Figura 4.34.a y b. se observa que los grupos de partículas encontrados en el SEM se vuelven a visualizar en el TEM. El análisis de los espectros EDS, como el de la Figura 4.34.d., y los diagramas de difracción de estas partículas, como el que se muestra en la Figura 4.34.c, mostraron que se tratan de precipitados $M_{23}C_6$. Las composiciones obtenidas para las diferentes agrupaciones de este tipo son 50,4Cr-34,5Fe-10,9Mo-3,5V. También se encontraron $M_{23}C_6$ aislados. La relación Cr/Fe es 1,4.

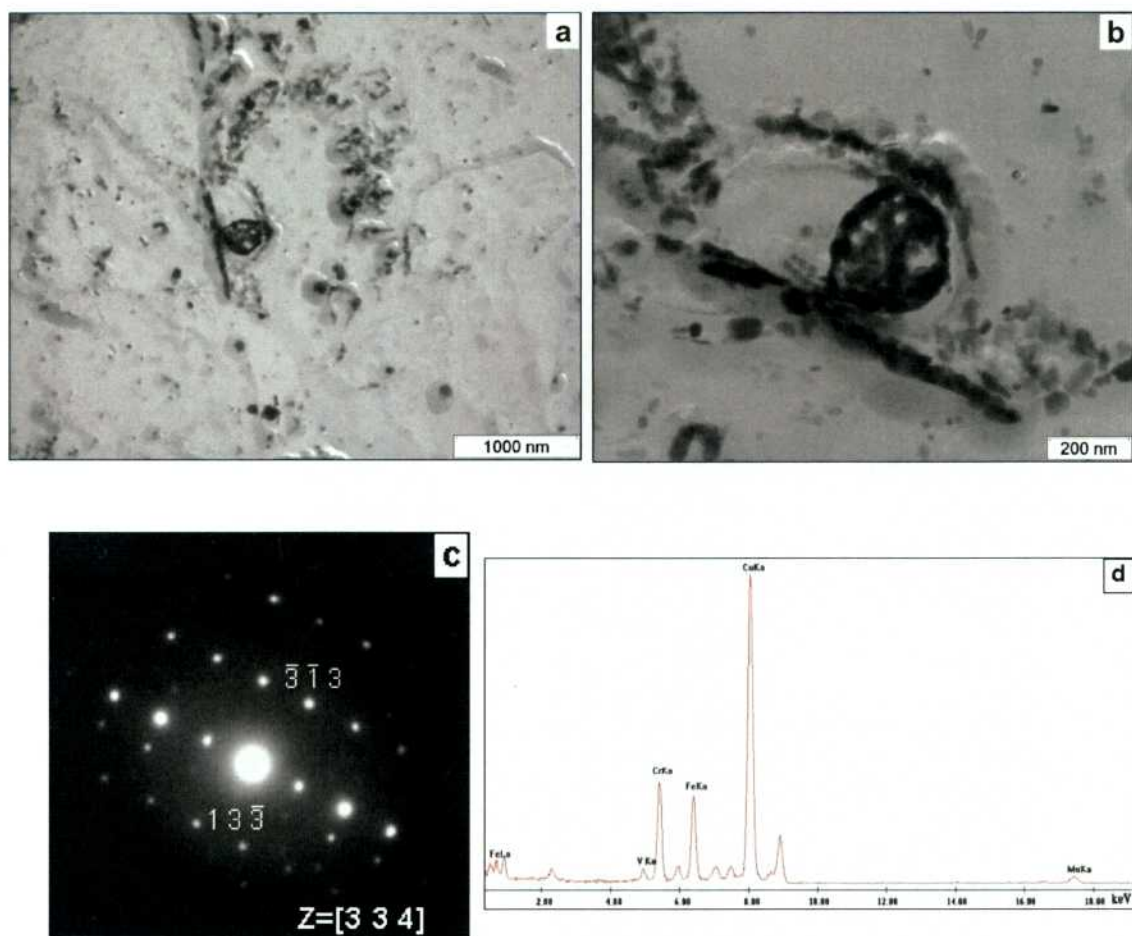


Figura 4.34. Micrografía TEM de la ZACGF de la muestra 91-ST. a) y b) grupo de partículas de $M_{23}C_6$. c) y d) diagrama de difracción obtenido de uno de los $M_{23}C_6$ del agrupamiento y EDS.

Otro de los precipitados encontrados fueron los NbCN y una cantidad muy minoritaria de “wings” como se muestran en la Figura 4.35. La composición química de los NbCN es de 87,5Nb-6,4V-6,1Cr.

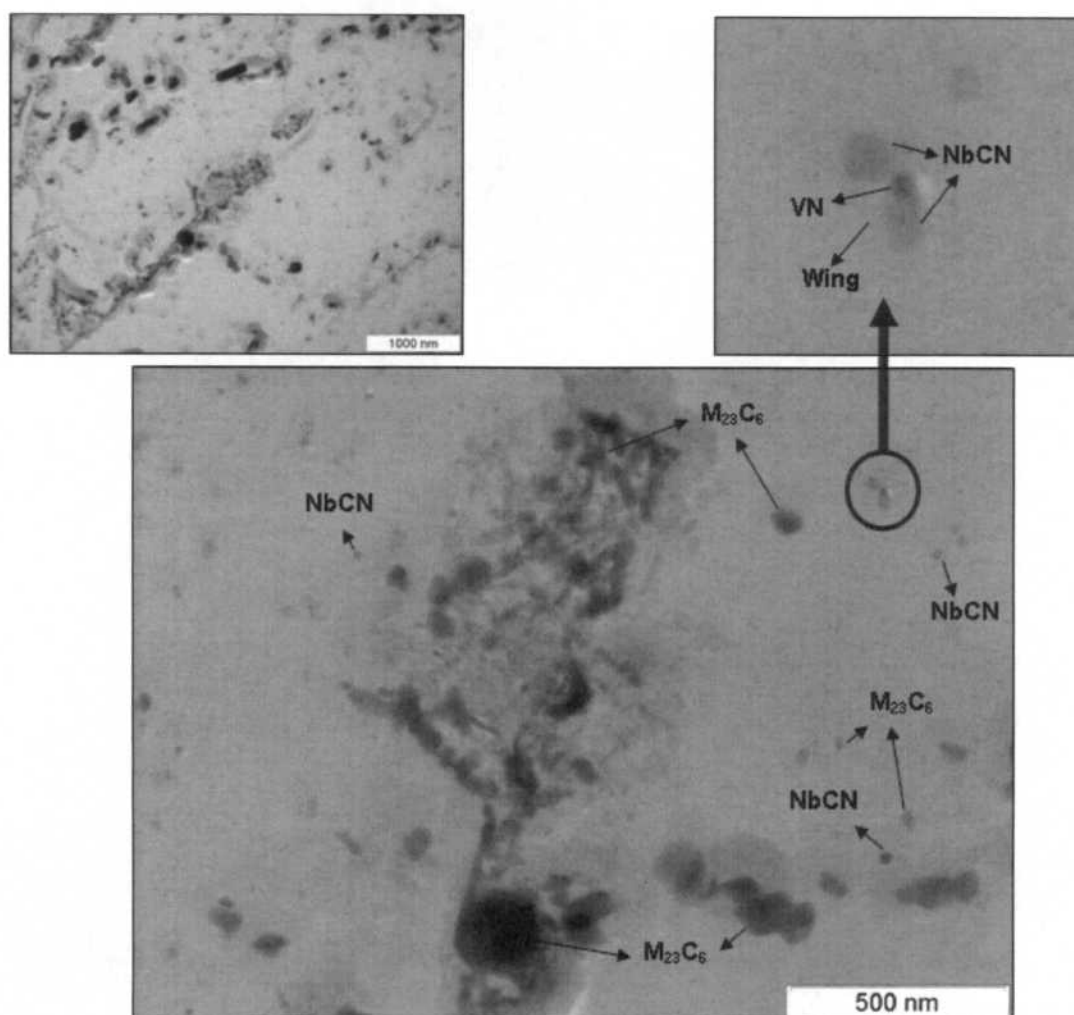


Figura 4.35. Micrografía TEM. Partículas encontradas en la réplica de ZACGF: $M_{23}C_6$, NbCN y wings.

Al observar esta zona se puede decir que cualitativamente se ha encontrado gran cantidad de precipitados $M_{23}C_6$ distribuidos y en agrupaciones, tienen variadas formas, le siguen los NbCN. También se han encontrado wings como muestra la Figura 4.35 pero en poca cantidad. Los VN que forman parte de los wings son más pequeños y redondeados que los observados en otras zonas del cordón.

4.6 Caracterización de la Zona Afectada por el Calor Intercrítica (ZACIC 91-ST).

La ZACGF y la ZACIC muestran microestructuras similares, por lo tanto, las imágenes de la ZACIC se obtuvieron en la zona más próxima al MB. La ZACIC atacada con Vilella se puede observar en la Figura 4.36.

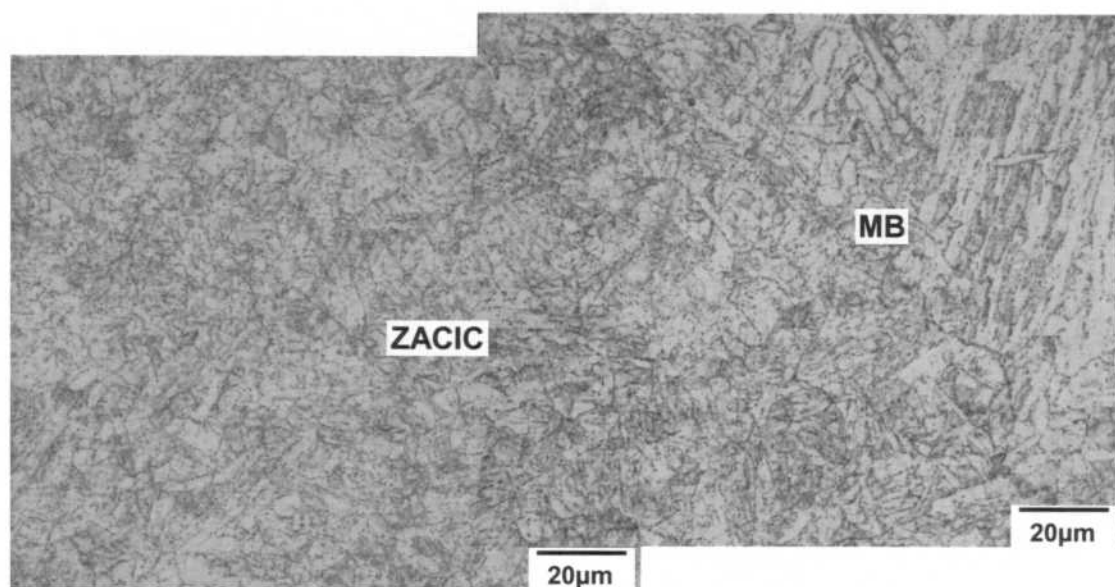


Figura 4.36. Micrografía óptica de la muestra 91-ST con reactivo Vilella, límite entre la ZACIC (izquierda) y el MB (derecha).

En la Figura 4.37 se puede observar la micrografía óptica de la muestra atacada con oxálico, en la misma se observan los bordes de grano de la ZACIC y el MB.

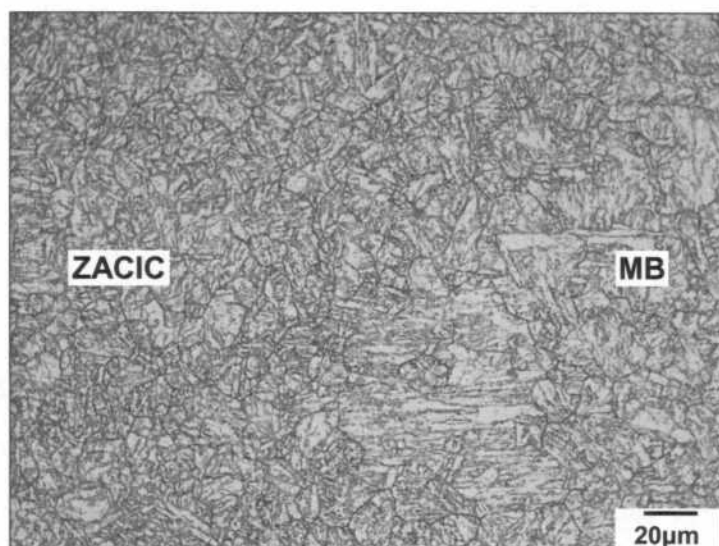


Figura 4.37. Micrografía óptica de la muestra 91-ST con reactivo Oxálico, límite entre la ZACIC (izq.) y el MB (der.).

El tamaño aproximado promedio de los granos en la ZACIC es de 11 μm (un tamaño mínimo de grano de 3 μm con y un tamaño máximo de grano de 25 μm) en esta zona se tienen un grano dúplex: MB (de mayor tamaño) y ZACGF (más pequeño). De un total de 151 granos medidos en esta zona (ZACIC). En la Figura 4.38 se observa la cantidad de granos encontrados en un rango de tamaños de granos medidos en μm . La mayor cantidad registrada se encuentra en el rango de 4 a 8 μm .

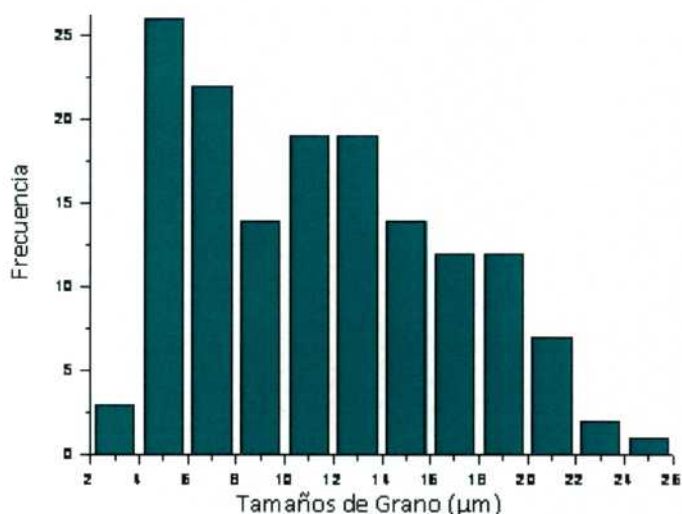


Figura 4.38. Gráfico de barras en la que se muestra la cantidad de granos contabilizados en los distintos tamaños medidos (μm) en la ZACIC.

Las micrografías SEM que se exhiben en la Figura 4.39 muestran la ZACIC. En la Figura 4.39.a se distingue a la izquierda la impronta nº 6 con la carga de 100 g, ya mencionada en la Figura 4.8. En la Figura 4.39.b puede notarse una estructura similar a la ZACGF pero a diferencia de ésta, la ZACIC no tiene el agrupamiento peculiar de partículas $M_{23}C_6$ en su microestructura. Por último, la Figura 4.39.c muestra los precipitados a mayor aumento.

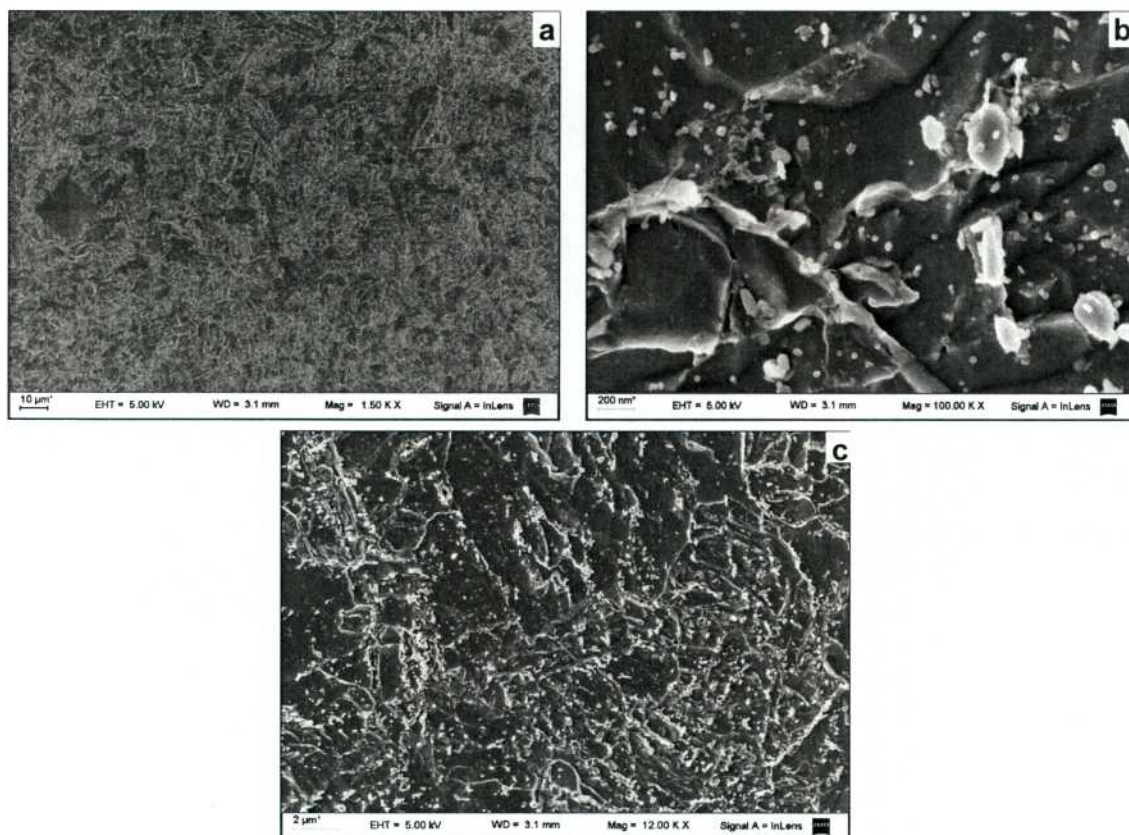


Figura 4.39. Micrografías SEM de la muestra 91-ST ZACIC. a) se muestra a la izquierda la impronta nº6 con la carga de 100 g. b) y c) gran cantidad de precipitados.

4.6.1. Identificación de precipitados en la muestra 91-ST ZACIC

Es sumamente complicado establecer la diferencia entre la ZACIC y la ZACGF, por lo tanto, al momento de enmascarar la pieza para obtener las réplicas se enmascaró una zona muy delgada junto al metal base. Las temperaturas alcanzadas en la ZACIC están entre A_{c1} y A_{c3} (Figura 2.2, capítulo 2), a continuación, en esta sub-zona coexiste una nueva martensita “fresca” y la microestructura inicial: martensita revenida. No fue posible diferenciar las dos zonas en la observación de réplicas de carbono.

En las micrografías TEM de la Figura 4.40 se muestra la zona ZACIC a baja magnificación.

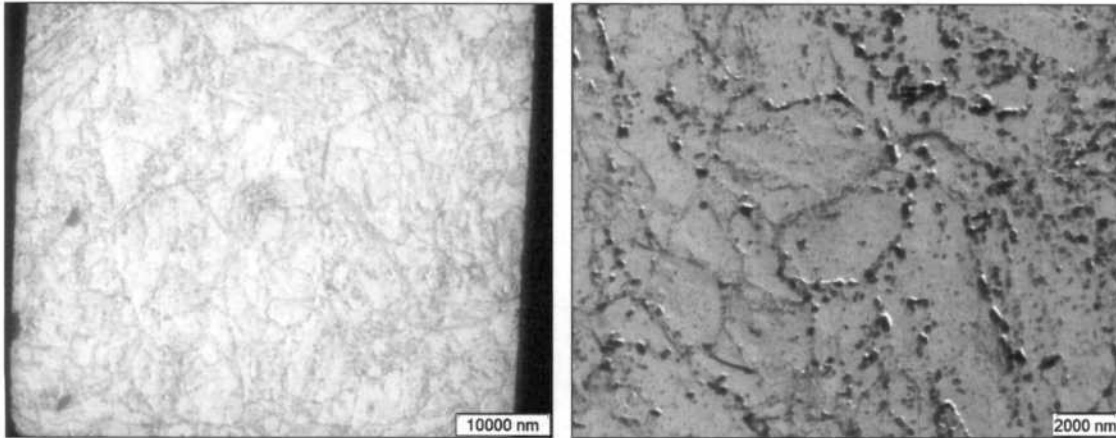
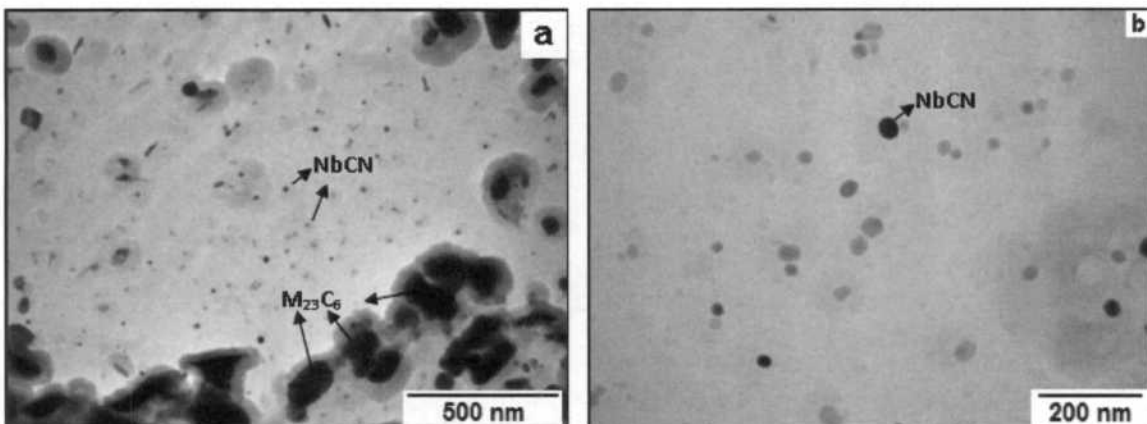


Figura 4.40. Micrografía TEM de la ZACIC, muestra 91-ST. Vista general de la réplica.

Los precipitados $M_{23}C_6$ siguen siendo los precipitados mayoritarios frente a los MX, con un porcentaje en peso promedio aproximado de M: 57,1Cr-31,6Fe-9,3Mo-2V; también se encontró una gran cantidad de $M_{23}C_6$ con alto porcentaje de Mo en la composición química, M: 42,3Cr-38,1Fe-19,6Mo. En la Figura 4.41.a. se puede observar una gran cantidad de estos carburos en la muestra.

Los NbCN en esta zona tienen una composición aproximada de 82,8Nb-9,7V-7,5Cr. En las Figura 4.41.a. y b. se pueden observar estos precipitados en la matriz, en las Figuras 4.41.c y d se observa el diagrama de difracción y el espectro EDS del precipitado de la Figura 4.41.b.



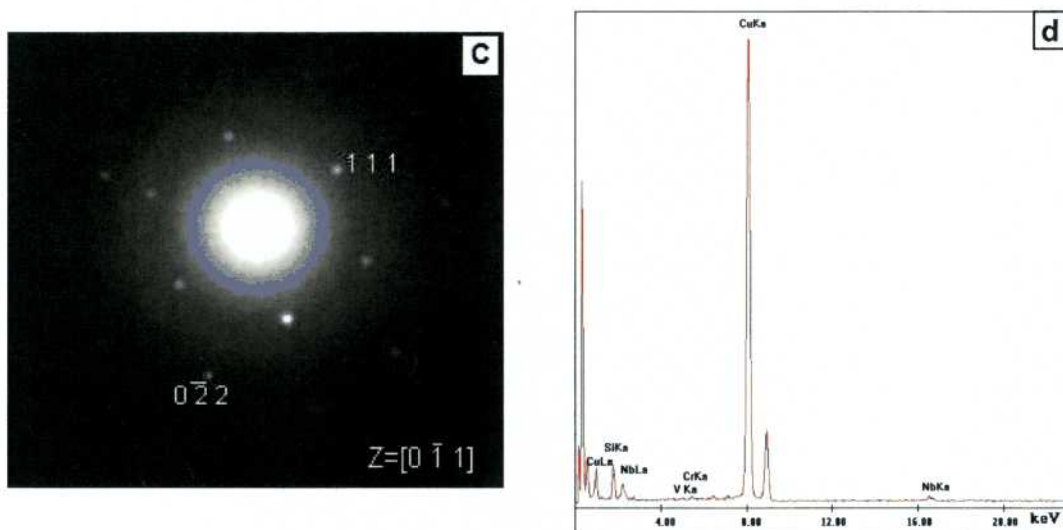
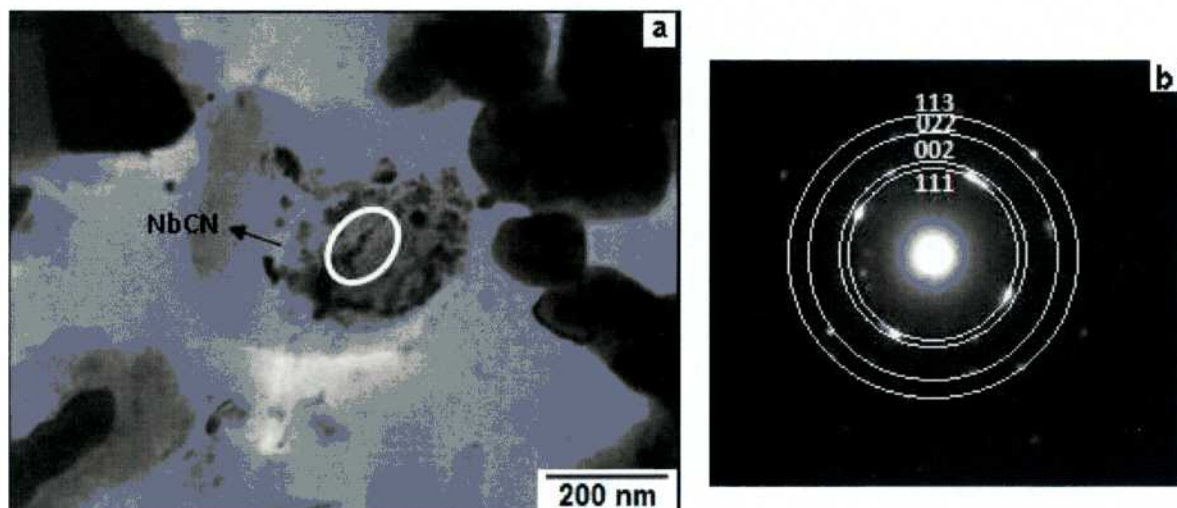


Figura 4.41. Micrografía TEM de la ZACIC, muestra 91-ST. a) y b) gran cantidad de NbCN en la matriz junto con los $M_{23}C_6$. c) y d) diagrama de difracción y EDS realizado al NbCN señalado en b).

También se encontraron casos particulares de agrupamiento de partículas con un alto porcentaje en peso de Nb. El mismo se muestra en la Figura 4.42.a., junto con su diagrama de difracción realizado a la zona marcada con un círculo (Figura 4.42.b.) y EDS (Figura 4.42.c.).



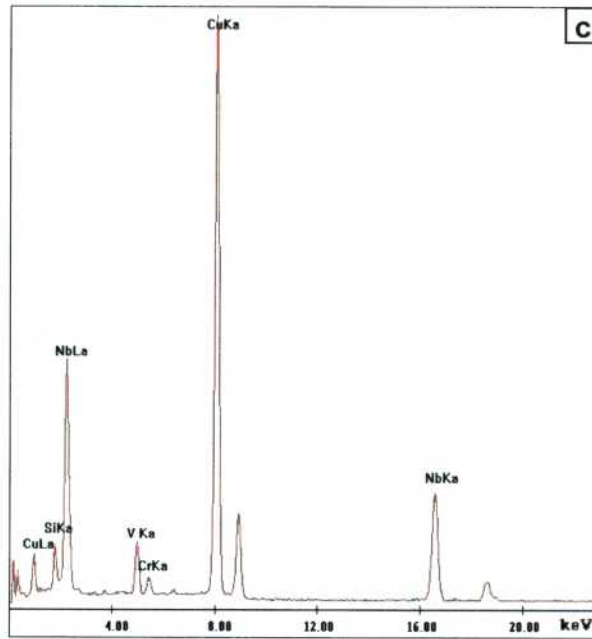
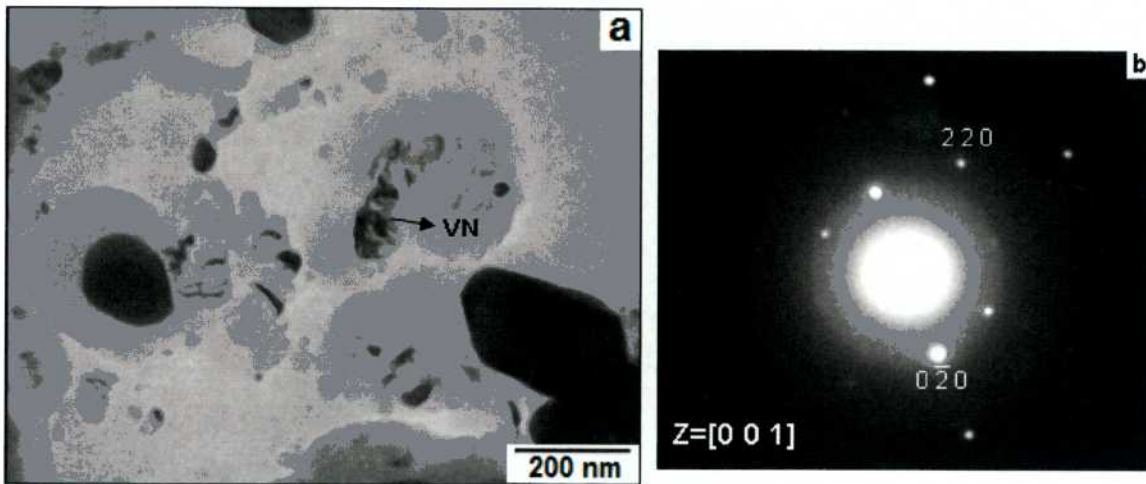


Figura 4.43. Micrografía TEM de la ZACIC. a) agrupamiento de NbCN. b y c) diagrama de difracción y EDS realizado en la zona marcada con un círculo.

Otras de las partículas encontradas son los VN con un porcentaje en peso promedio de: 61,8V-21,3Nb-16,8Cr. En la Figura 4.44.a. se observa uno de estos nitruros junto a su diagrama de difracción (4.44.b.) y su EDS (4.44.c.).



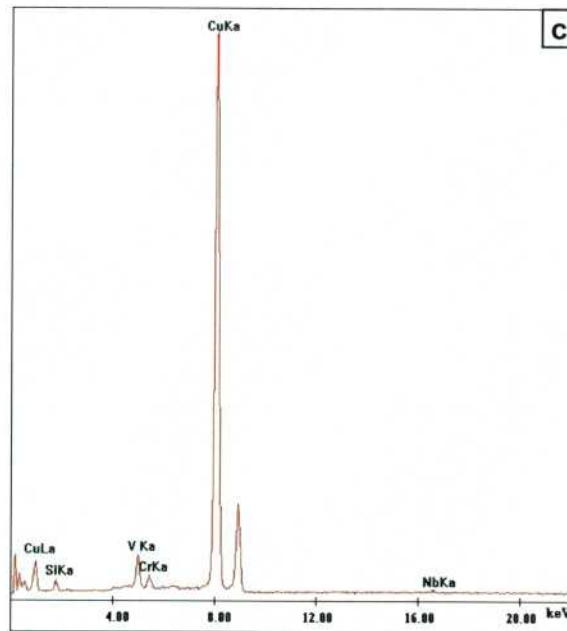


Figura 4.44. Micrografía TEM de la ZACIC. a) VN. b) diagrama de difracción y c) EDS.

También se encontraron MX del tipo III (“wings”) como se pueden observar en la Figura 4.45. a. distintas magnificaciones, en los mismos se puede observar los VN, de forma alargada.

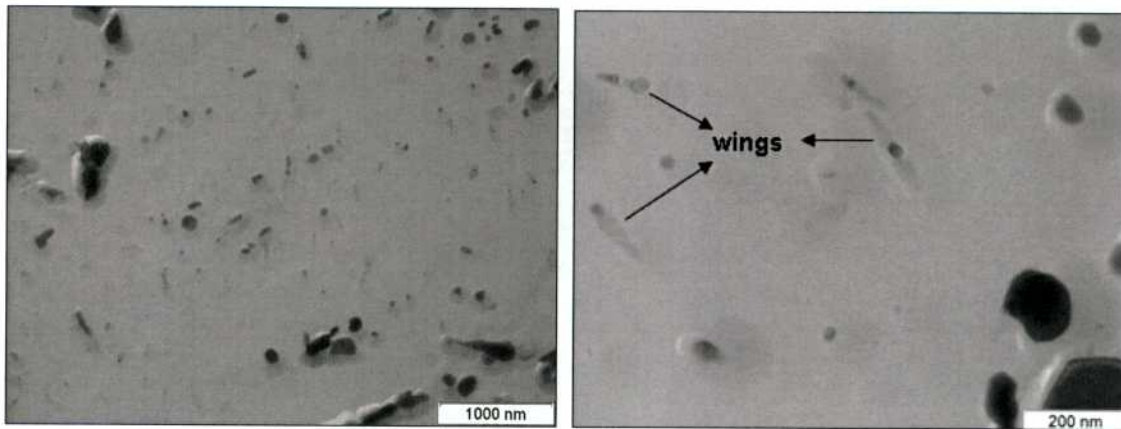


Figura 4.45. Micrografía TEM de la ZACIC. Wings en la matriz.

En resumen los precipitados observados con mayor frecuencia fueron los $M_{23}C_6$, seguidos de los NbCN y los VN y, por último, los “wings”.

4.7 RESUMEN 91 y 92-ST

Muestra	Inclusiones	Fe ₃ C	M ₂₃ C ₆	MX		
				NbCN (tipo I)	VN (tipo II)	Wings (tipo III)
Condición de suministro	-	-	● 55,6Cr-32,2Fe-11,4Mo-0,8V (Cr/Fe: ~1,7). ● Gran cantidad. ● Variados tamaños ~ 325 nm.	-	● 54,9V-22,3Cr-22,8Nb. ● Conglomerados y aislados. ● Gran cantidad.	● Variadas morfologías y tamaños
91-ST ZF "sin revenido"	● 18,7Cr-3V-41Mn-37,2Ti. ● Gran cantidad.	● 16,6Cr-83,4Fe ● Forma alargada ● Gran cantidad.	-	-	-	-
91 y 92-ST ZF "con revenido"	● 18,4Cr-3,9V-36,9Mn-40,8Ti. (91-ST) ● Gran cantidad.	● 91-ST: 41,6Cr-58,4Fe y 92-ST: 54,7Cr-45,3Fe. ● Forma alargada. ● Gran cantidad.	● M: 61,8Cr-26,8Fe-7,7Mo-4,2V (91-ST). (Cr/Fe: ~2,3). ● M: 55,3Cr-27,3Fe-4,7Mo-12,7W (92-ST). (Cr/Fe: ~2). ● En borde de grano, redondeados. ● Poca cantidad.	-	-	-
91-ST ZACGG	-	-	● M=51,2Cr-36,6Fe-8Mo-4V (Cr/Fe: ~1,4) y casos minoritarios alto %Mo. M=56,2Cr-22,2Fe-21,6Mo. ● Esféricas y en los bordes de grano.	● Grandes (90 – 290 nm): 89,9Nb-5,7V-3,2Cr-1,1Ti y pequeños: 83,4Nb-9,6Cr-6,9V ● Forma esférica. ● Poca cantidad.	● 24,4V-49Nb-26,6Cr. ● Variadas formas ● Poca cantidad	-
91-ST ZACGF	-	-	● M: 50,4Cr-34,5Fe-10,9Mo-3,5V. (Cr/Fe: ~1,4). ● Generalmente esféricos y algunos de morfología variada. ● Aislados y en grupos.	● 87,5 Nb-6,4V-6,1Cr. ● Forma esférica.	-	● Poca cantidad.
91-ST ZACIC	-	-	● Composición M: 57,1Cr-31,6Fe-9,3Mo-2V (Cr/Fe: ~1,8) y M: 42,3Cr-38,1Fe-19,6Mo. ● Morfologías variadas. ● Gran cantidad	● 82,8Nb-9,7V-7,5Cr. ● Morfología esférica. Aislados y formando conglomerados. ● Gran cantidad.	● 61,8V-21,3Nb-16,8Cr.	● Los VN de los wings son alargados y delgados

4.8 Caracterización de los cordones de soldadura 91-T y 92-T

La Figura 4.46 muestra las macrografías de los cordones 91-T y 92-T los cuales recibieron un TTPS de 4 h a 760, en ellas se pueden observar las pasadas de soldadura y el ancho de la ZAC, se indican además algunas discontinuidades macroscópicas debido a la soldadura, que corresponden a escoria atrapada. Se muestran además los barridos de microdureza.

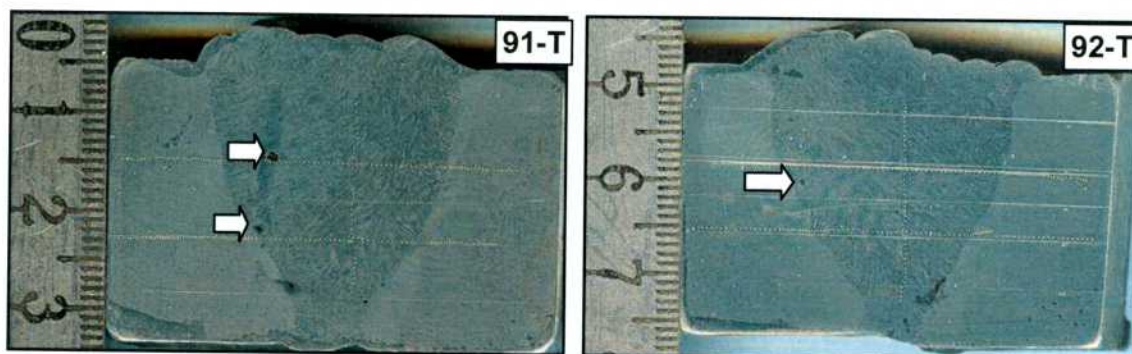


Figura 4.46. Macrografía de las probetas soldadas con distinto material de aporte pero igual tiempo de TTPS.

4.8.1 Barridos de microdureza en el cordón 91-T

En la Figura 4.47 se muestra los resultados obtenidos de la microdureza realizada en el corte transversal de la probeta 91-T (la que se muestra en la Figura 4.46). Entre las improntas Nº1 y 8 inclusive se encuentra el MB con valores que varían entre 206 y 217 $Hv_{0.3}$. Luego comienza la ZAC hasta la impronta Nº17 inclusive, con una dureza que varía entre 199 y 248 $Hv_{0.3}$, con un mínimo en la impronta Nº 17 (230 $Hv_{0.3}$); a partir de la impronta Nº 18 hasta la Nº 20 comienza la ZF con un valor promedio de 251 $Hv_{0.3}$.

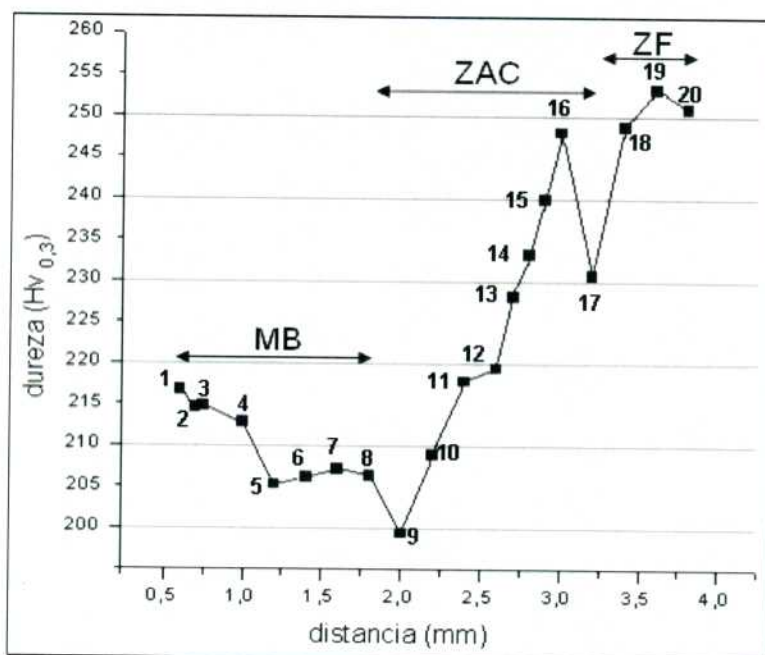


Figura 4.47. Mediciones de la microdureza de la probeta 91-T, con 300 g de carga.

4.9 Probeta 91-T.- Identificación de las diferentes zonas de los cordones de soldadura

En la Figura 4.48 se observa una micrografía óptica de las diferentes zonas de la muestra 91-T, atacada con el reactivo Villela.

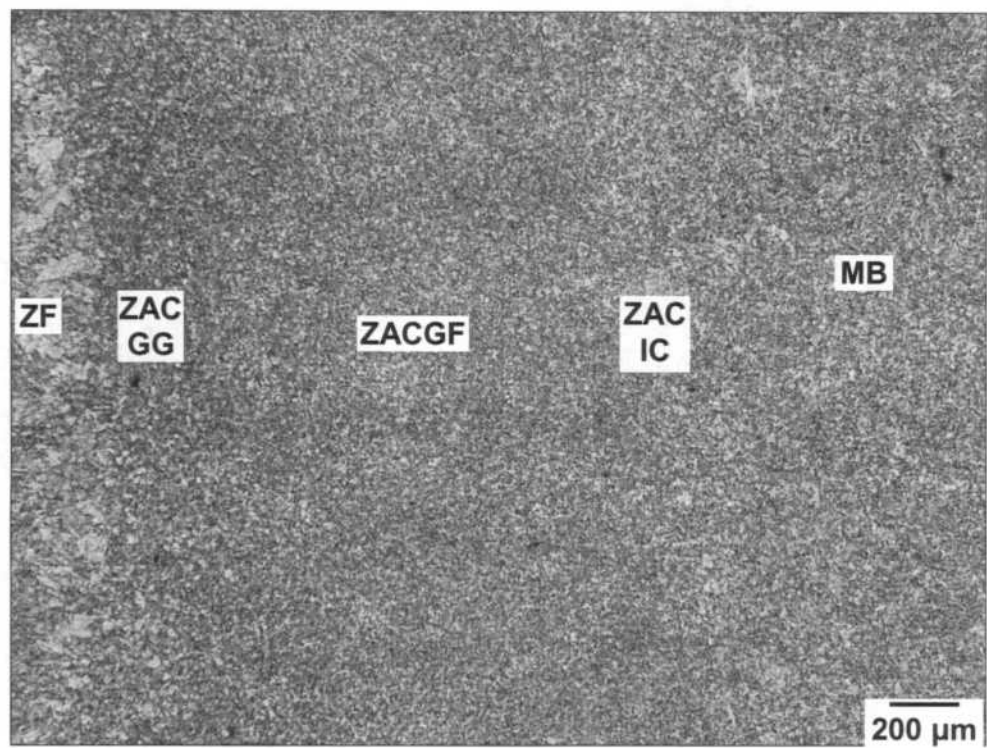
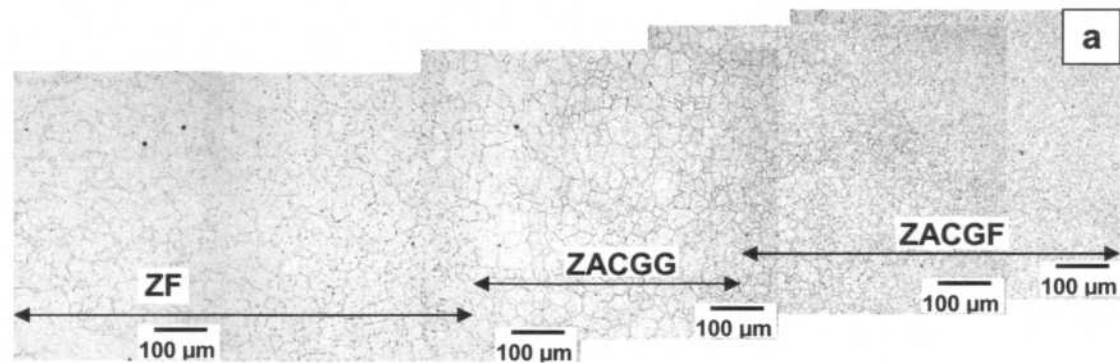


Figura 4.48. Micrografía óptica de la muestra 91-T. Vista general

También se realizó el ataque con reactivo oxálico a toda la muestra soldada con aporte convencional. En la Figura 4.49.a se puede observar la ZF a la izquierda y la ZAC a la derecha de la micrografía. En la Figura 4.49.b hay una continuación de la ZAC y también se puede ver el MB a la derecha.



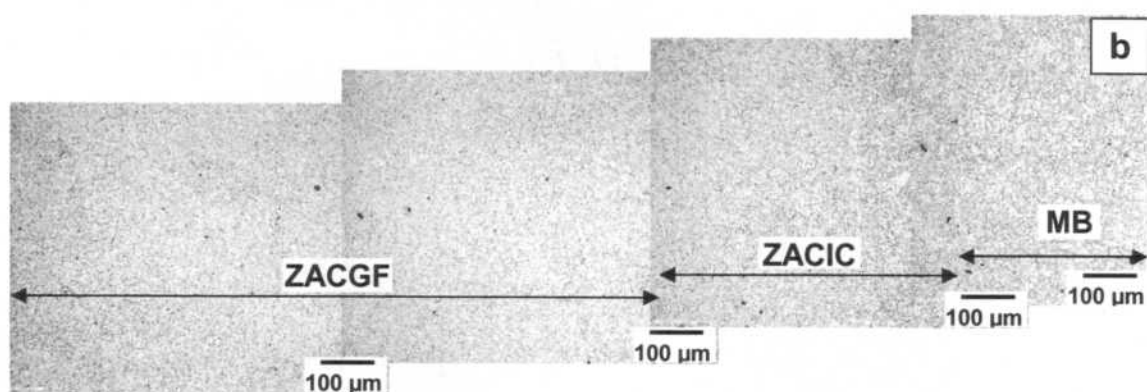


Figura 4.49. Micrografía óptica de la muestra 91-T. a) Seriada desde la ZF a la ZACGF. b) Continuación desde la ZACGF al MB.

4.10 Caracterización del Metal Base (91-T MB)

El metal base (MB) es la zona que no fue afectada por las altas temperaturas provocadas por la soldadura, pero tiene realizado el tratamiento de post-soldadura (TTPS).

En la Figura 4.50 se puede observar una micrografía óptica del MB atacado con el reactivo de Vilella. Se observan precipitados presentes en la matriz martensítica.

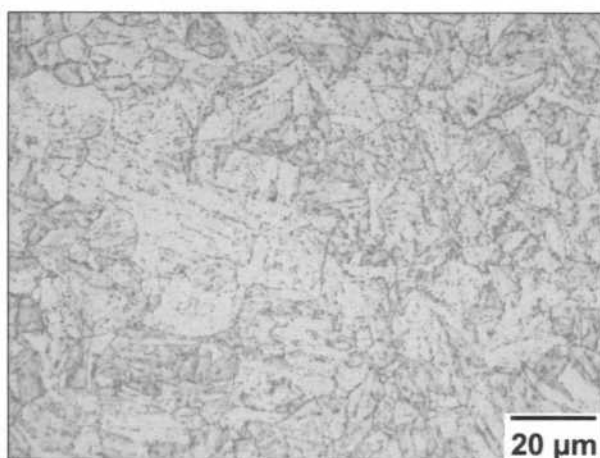


Figura 4.50. Micrografía óptica de la muestra 91-T MB atacada con el reactivo de Vilella.

Al realizar el ataque con el reactivo oxálico como se muestra en la Figura 4.51, se observan los bordes de grano.

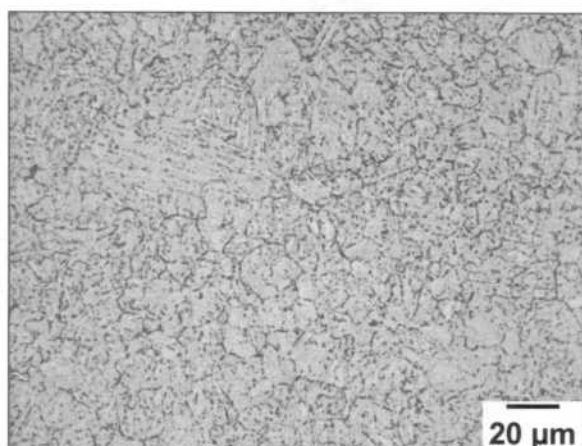


Figura 4.51. Micrografía óptica de la muestra 91-T MB atacada con oxálico.

En las micrografías SEM de la Figura 4.52 se puede observar que hay una gran cantidad de precipitados en la matriz martensítica respecto del material en condición de suministro.

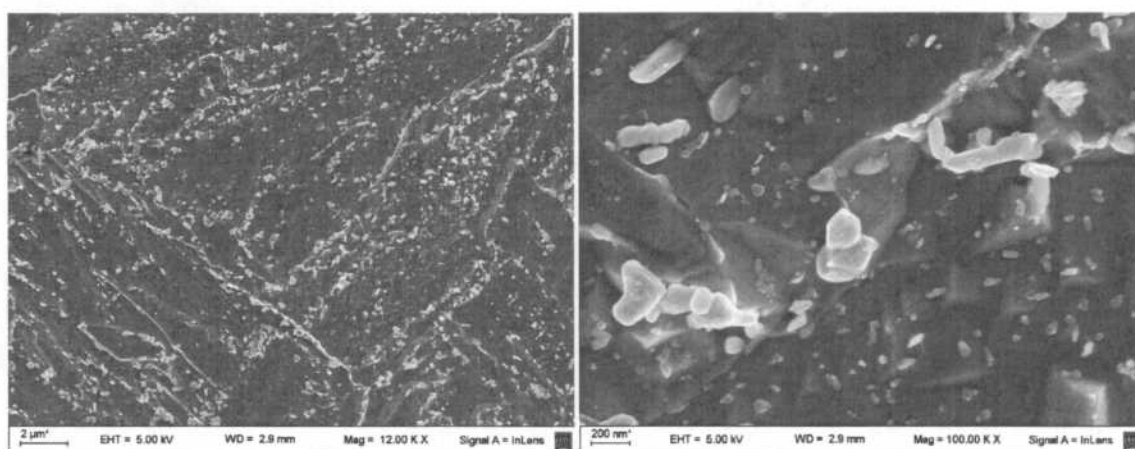


Figura 4.52. Micrografía SEM de la muestra 91-T MB.

4.10.1 Identificación de precipitados en el MB

En la Figura 4.53 se muestra una micrografía TEM de la réplica de la probeta 91-T MB a bajo aumento.

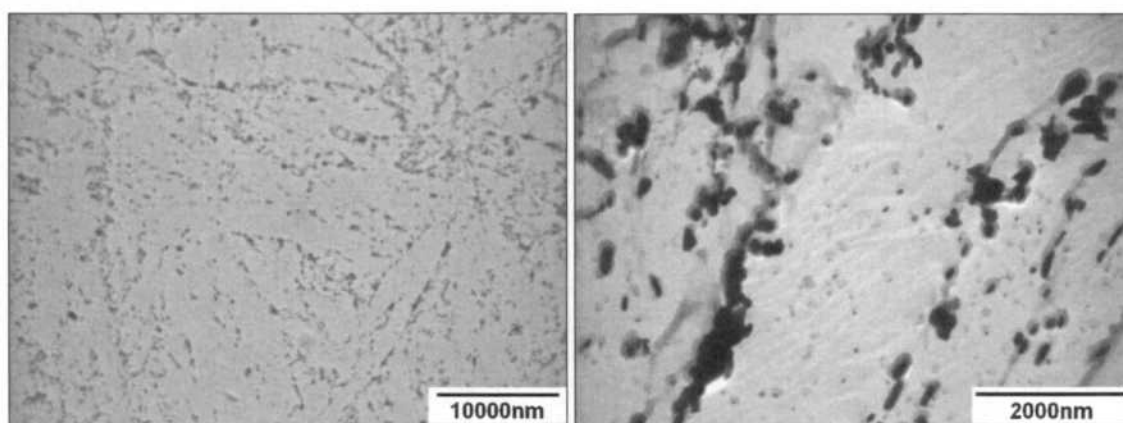


Figura 4.53. Vista general de la muestra 91-T MB (micrografía TEM).

En la Figura 4.54.a se observa las partículas mayoritarias de esta muestra, los carburos $M_{23}C_6$. En la Figura 4.54.b se muestra el diagrama de difracción del carburo y en la Figura 4.54.c. el espectro EDS. La composición promedio obtenida para este tipo de carburos es M: 59,8Cr-29,9Fe-8,4Mo-1,9V. La relación Cr/Fe ~ 2 . El tamaño promedio de estos carburos es ~ 304 nm (tamaño mínimo 126 nm y tamaño máximo de 821 nm, de 83 $M_{23}C_6$ medidos).

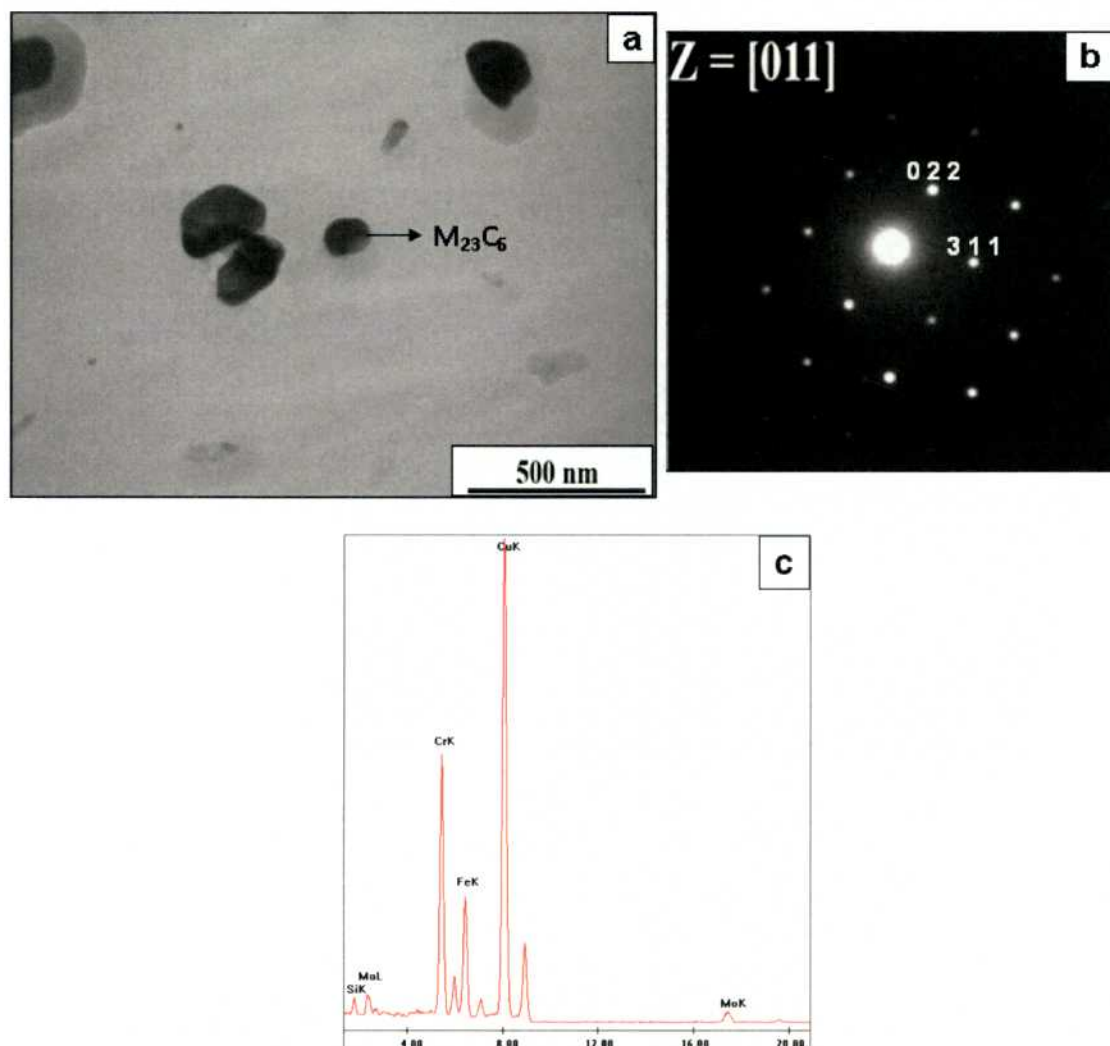


Figura 4.54. Micrografía TEM de la 91-T MB, a) donde se observan los $M_{23}C_6$. Con su b) diagrama de difracción y c) espectro EDS.

En las réplicas observadas se vieron partículas MX del tipo I, (NbCN), de forma esférica, tal como se observa en la Figura 4.55.a y b. En la Figura 4.55.c se muestra el diagrama de difracción correspondiente a la partícula señalada con una flecha en la Figura 4.55.b. Por último, en la Figura 4.55.d se puede observar un espectro EDS típico para este tipo de partículas a partir de los cuales se obtiene la composición promedio de 89,7Nb-6,5V-3,6Cr. El tamaño promedio es ~ 27 nm (mínimo: 11 y máximo 45 nm).

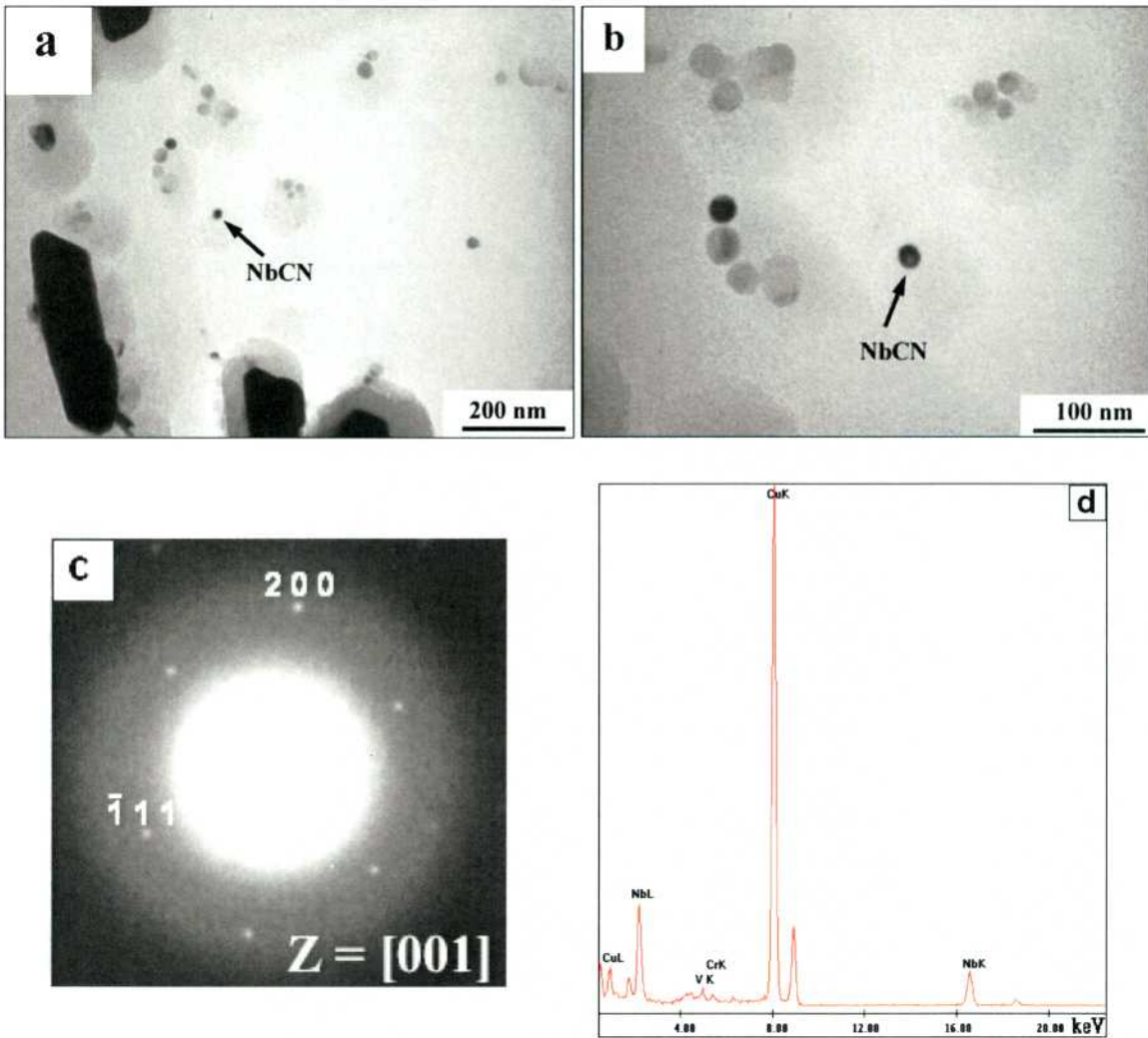


Figura 4.55. Micrografía TEM de la 91-T MB donde se observan a) y b) los NbCN, c) el diagrama de difracción correspondiente y d) el EDS obtenido.

Otras de las partículas observadas fueron los MX del tipo II (VN), como se puede observar en la Figura 4.56.a, las que a diferencia de los carburos de niobio tienen una forma alargada, en este caso (los VN de la Figura 4.56.a).

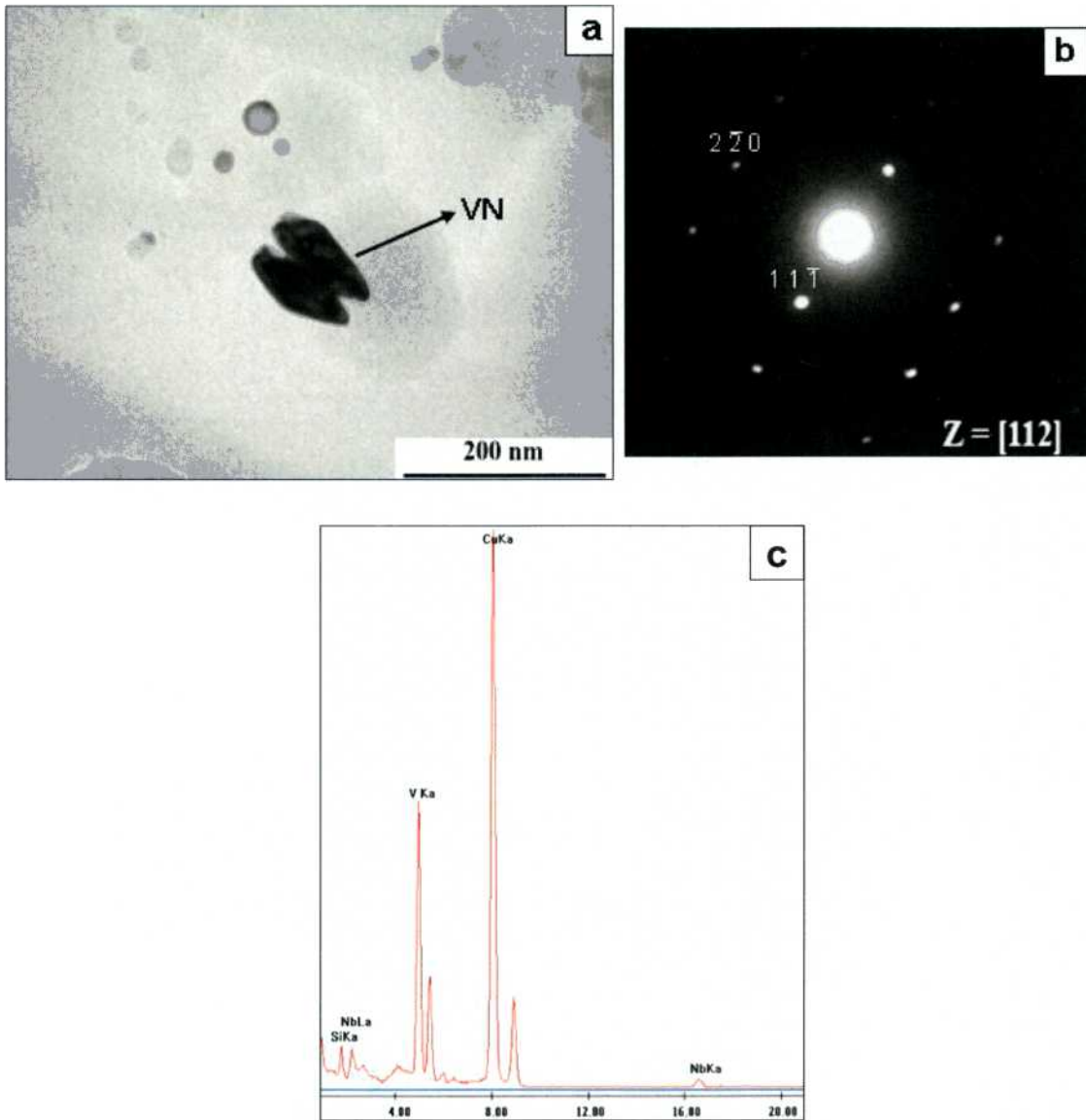


Figura 4.56. Micrografía TEM de la 91-T MB, donde se observan a) los VN de forma alargada, b) diagrama de difracción y c) EDS realizado a la partícula.

Las partículas de nitruro de vanadio (VN) también se encontraron agrupadas, tal como se observa en la micrografía de la Figura 4.57.a. La composición promedio de las partículas de VN es 55,3V-22,7Cr-22Nb y oscila entre los siguientes valores: 48,1V-36,9Nb-15Cr y 70,4V-9,2Nb-20,4Cr. El diagrama de difracción de la partícula (Figura 4.57.a) se puede observar en las Figura 4.57.b y su espectro EDS en la Figura 4.57.c.

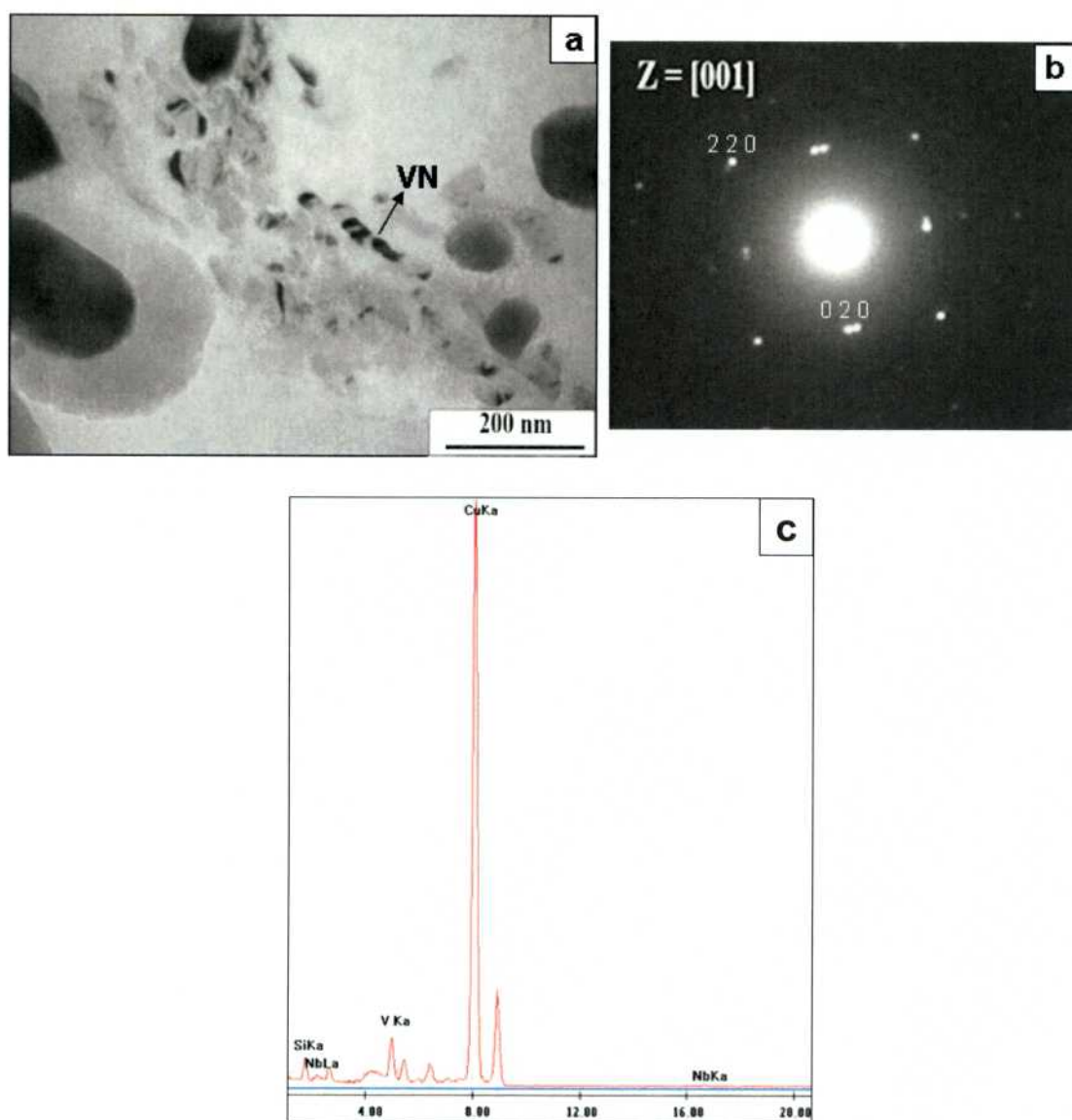


Figura 4.57. Micrografía TEM de muestra 91-T MB. a) agrupamientos de VN. b) diagrama de difracción y c) EDS realizado al grupo.

En esta muestra también se encontraron los precipitados MX del tipo III: los wings. En la Figura 4.58 se muestran micrografías de estos precipitados señalando las distintas partículas que los forman: el núcleo de NbCN y las "alas" de VN.

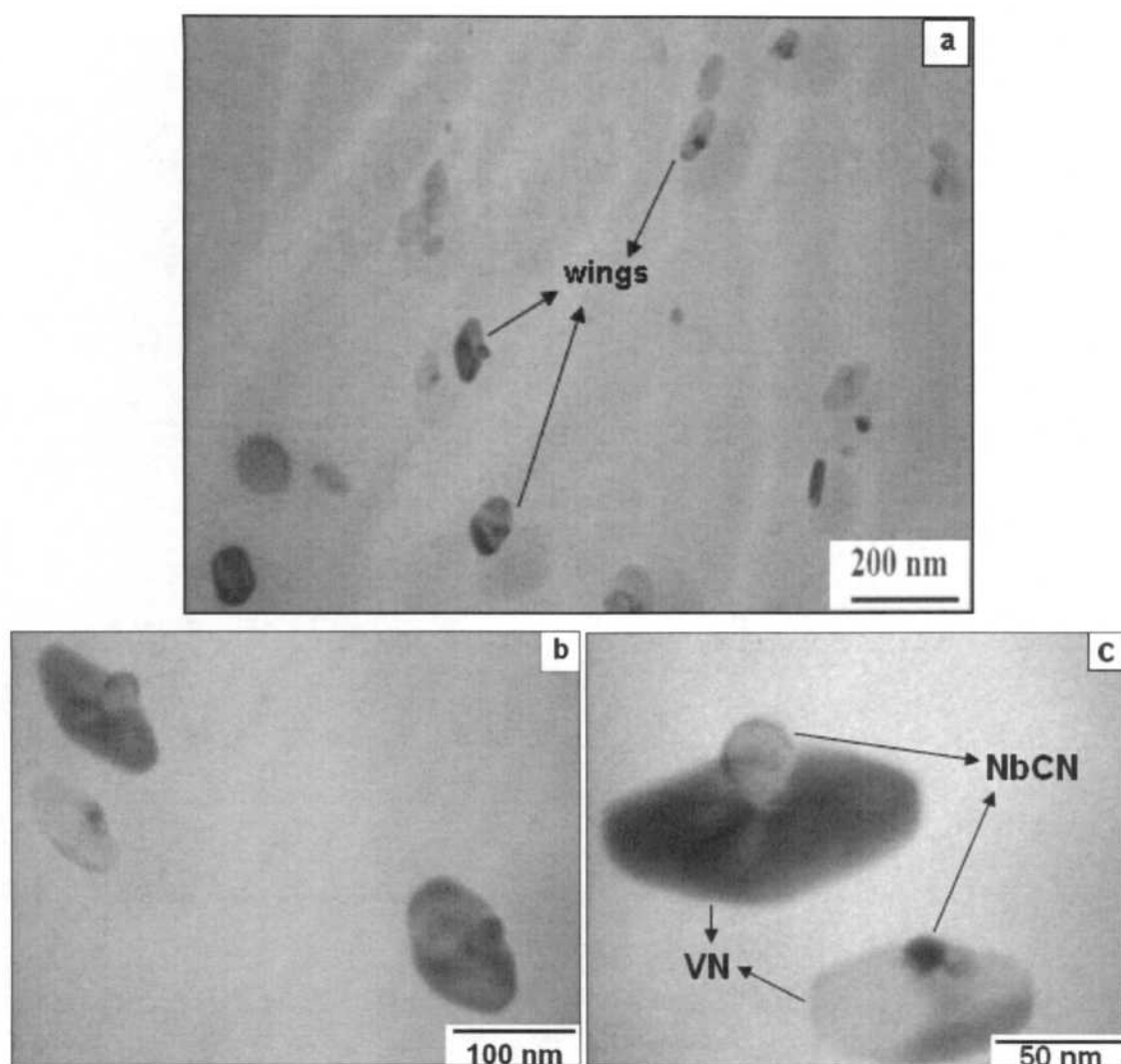


Figura 4.58. a), b) y c) Micrografías por transmisión, TEM de los wings presentes en el MB.

Los precipitados mayoritarios en esta muestra son los precipitados $M_{23}C_6$. A continuación se observaron los MX del tipo I (NbCN) y los precipitados del tipo II (VN). Por último, los MX tipo III (wings). En la condición de suministro los MX observados fueron los VN y los "wings" con el TTPS se agregan los NbCN.

4.11 Caracterización de la Zona Fundida (ZF 91-T y 92-T)

En la Figura 4.59 se muestran micrografías ópticas de las zonas fundidas de la muestra 91-T atacadas con el reactivo de Vilella. En la Figura 4.59.b se señala una inclusión con una flecha.

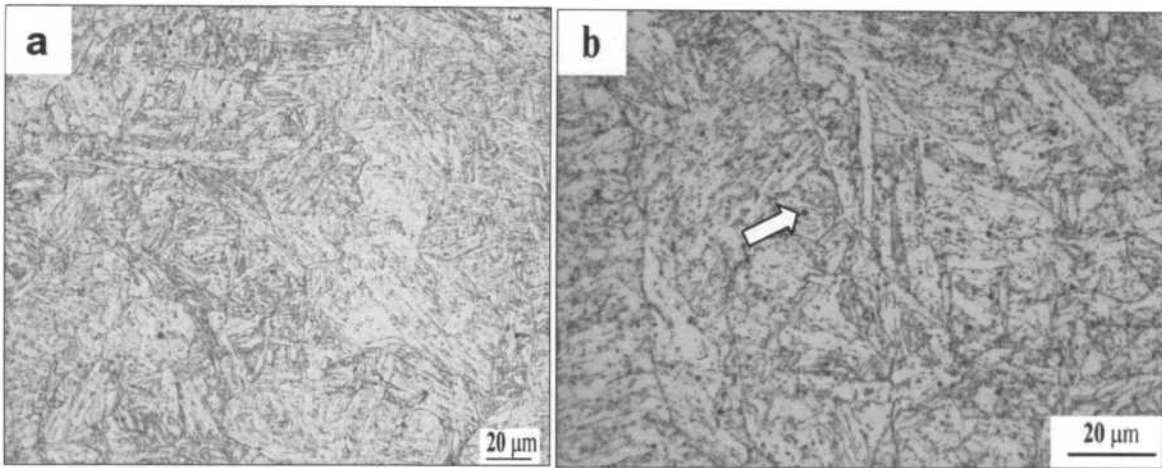


Figura 4.59. Micrografías ópticas de la muestra 91-T ZF. La flecha señala una de las inclusiones.

En la Figura 4.60 se observa una micrografía óptica de la ZF de la probeta 91-T con ataque de oxálico, en el cual se revelan los bordes de grano y se señalan inclusiones por medio de flechas.

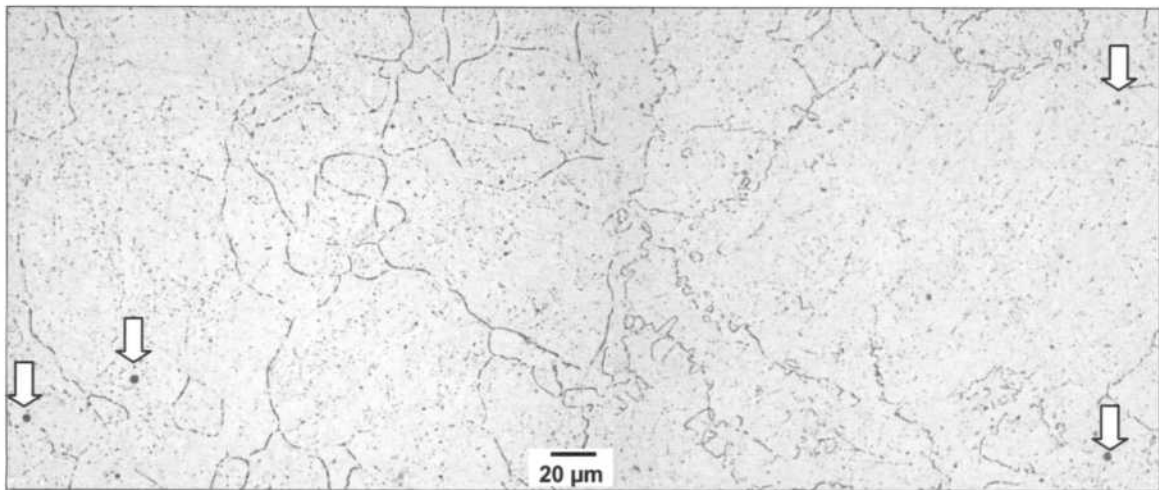


Figura 4.60. Micrografía óptica de la muestra 91-T ZF atacada con oxálico.

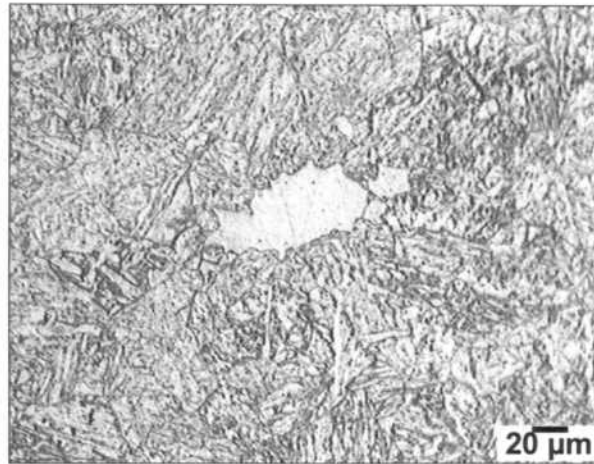


Figura 4.61. Micrografía óptica de la ferrita δ , en la ZF de la probeta 91-T.

En la Figura 4.62 se muestran micrografías SEM de la zona fundida de la muestra 91-T. Se observa una gran cantidad de precipitados en los bordes de grano y en la matriz del material, pero además se puede observar con mayor detalle las inclusiones mencionadas. Lo mismo se observa en la muestra 92-T. En la Figura 4.62.c se muestra una inclusión en esta última muestra a mayor magnificación.

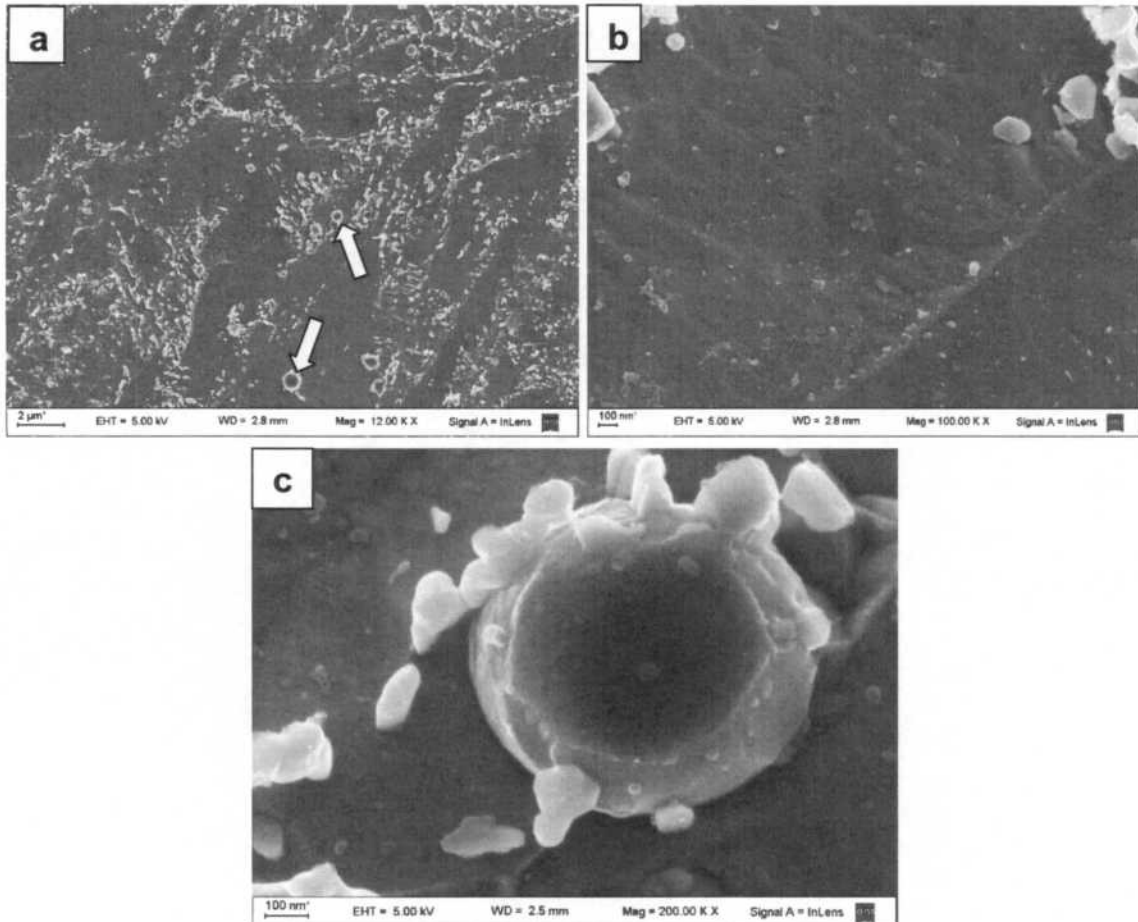


Figura 4.62. Micrografías SEM muestra ZF 91-T. a) Inclusiones marcadas con flechas b) Gran cantidad de precipitados en la matriz y c) Inclusión rodeada de precipitados en la probeta 92-T.

4.11.1 Identificación de precipitados presentes de la ZF 91-T y 92-T

Como se mencionó para el cordón ST, el tamaño de grano de cada zona fue el parámetro que se tuvo en cuenta para confirmar que efectivamente las réplicas provenían de la región que se quería estudiar. La presencia de inclusiones en la ZF también se empleó como criterio para diferenciar esta zona de la subzona ZACGG.

En la Figura 4.63. se muestran micrografías TEM de la ZF a bajo aumento.

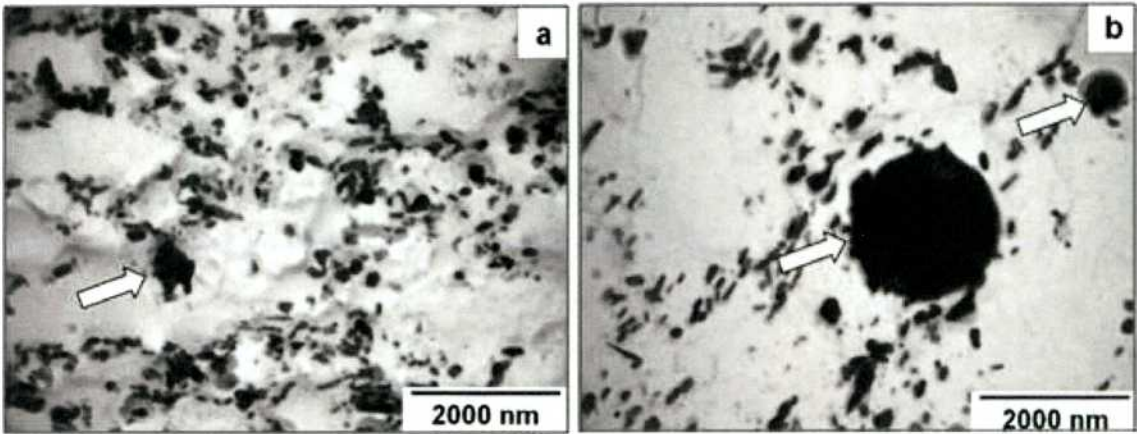


Figura 4.63. Micrografías TEM a) probeta 91-T y b) probeta 92-T. Se señalan con flechas algunas inclusiones.

La composición promedio obtenida de las inclusiones encontradas para la probeta 91-T fue 10,7Cr-5V-40,6Mn-43,8Ti y para la 92-T la composición promedio es 5,9Cr-6,4V-32,4Mn-54,1Ti. En la Figura 4.64 se observa un EDS obtenido de una inclusión.

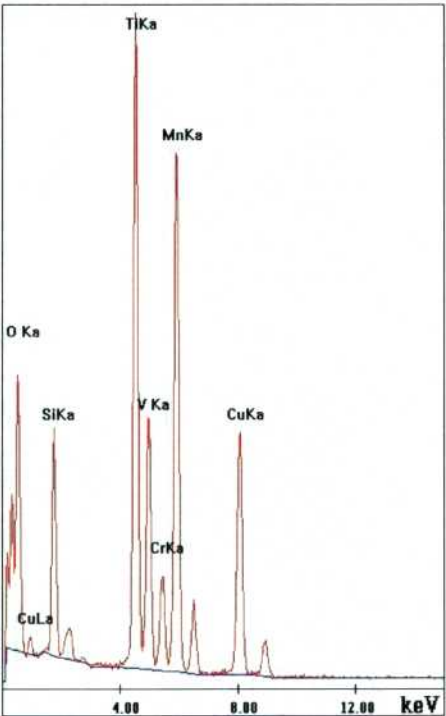
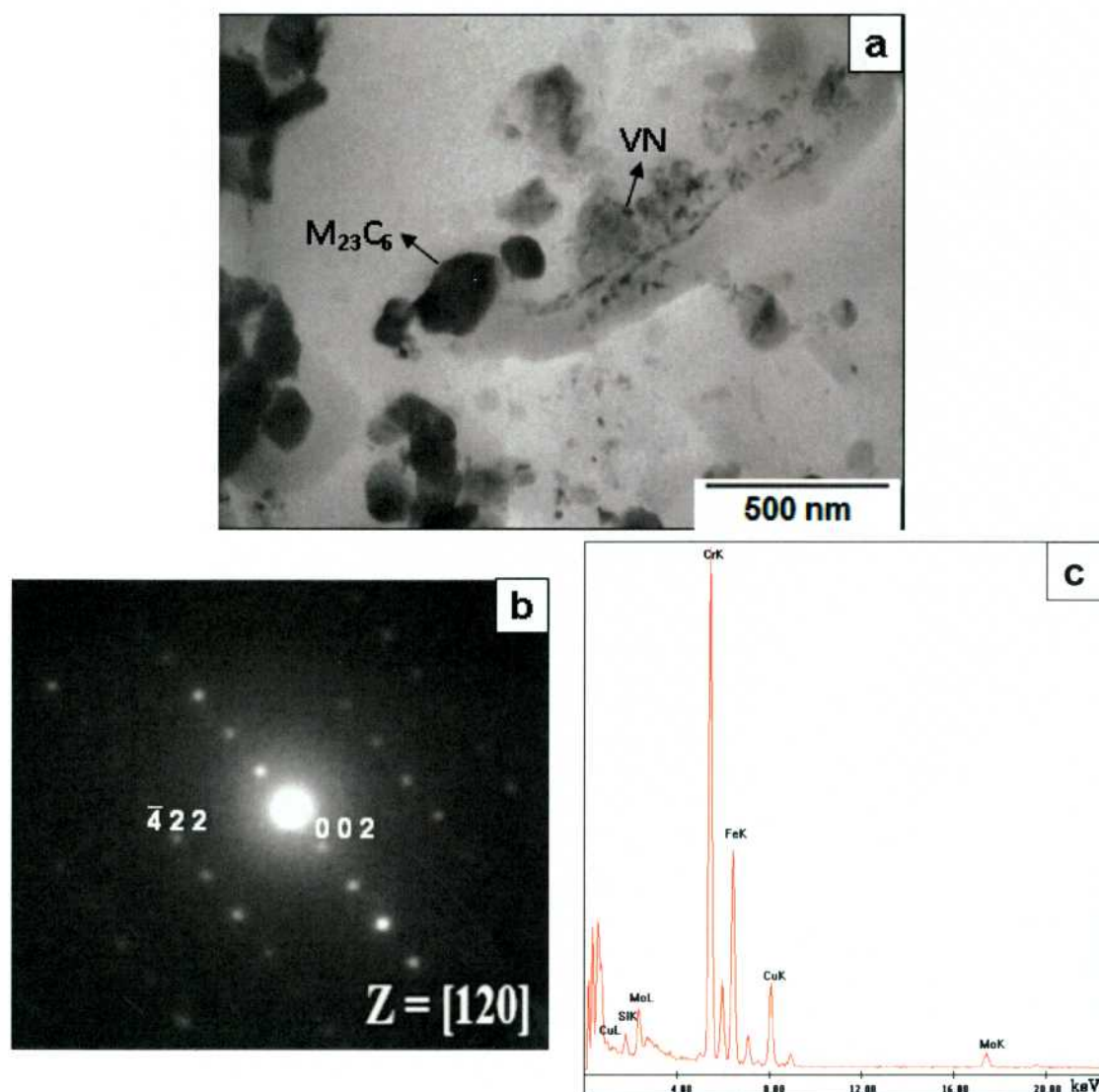


Figura 4.64. EDS realizado en el TEM a una de las inclusiones de la Figura 4.25.a)

La ZF de ambas muestras presenta los mismos tipos de precipitados (VN y $M_{23}C_6$) e inclusiones. El tamaño de estas inclusiones es muy variado, se obtuvo un promedio de 592 nm (de 24 inclusiones medidas) con un mínimo de 270 nm y un máximo de aproximadamente 2000 nm como la observada en la Figura 4.63.b.

En la ZF de la muestra 91-T se encontraron precipitados $M_{23}C_6$ (Figura 4.65 a.) con composición promedio $M = 58,1Cr-28,9Fe-10,2Mo-2,8V$, identificado con su respectivo diagrama de difracción (Figura 4.65.b) y su espectro EDS (Figura 4.65.c). La relación Cr/Fe de los $M_{23}C_6$ en esta zona en promedio es de 2. También se encontraron $M_{23}C_6$ con elevado porcentaje de Mo ($M = 49,8Cr-30,8Fe-18Mo$). El tamaño promedio de los mismos es de 195 nm (de un total de 180 precipitados medidos), varía entre 70 y 430 nm.

En la Figura 4.65.a se puede ver una agrupación de precipitados de VN cercano a un grupo de $M_{23}C_6$, con su diagrama de difracción (Figura 4.65.d) y su espectro EDS (Figura 4.65.e). La composición promedio de los VN encontrados es 66,3V-16,8Nb-16Cr.



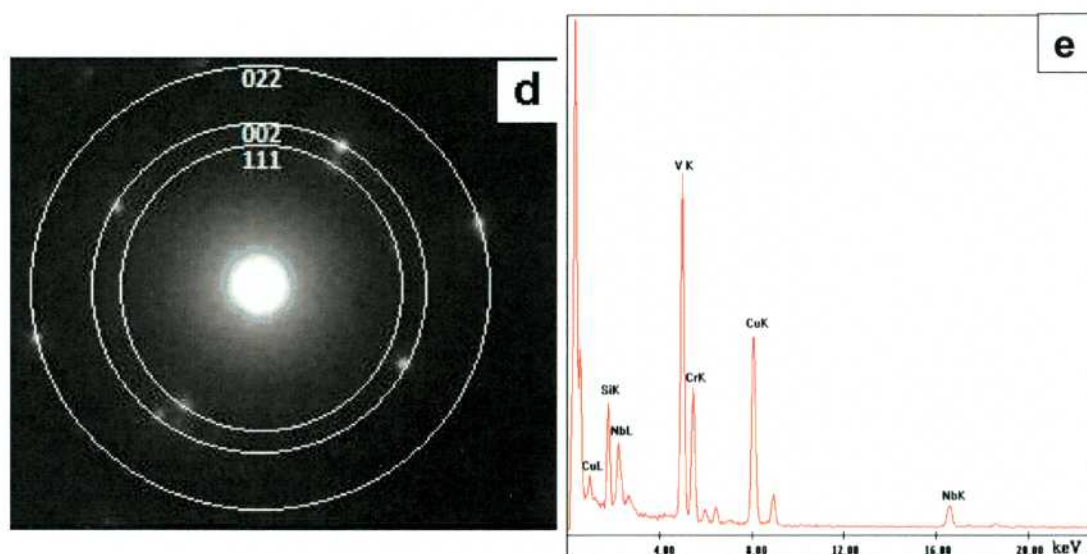


Figura 4.65. Micrografías TEM de la probeta 91-T ZF, precipitados de $M_{23}C_6$ (a, b y c) y VN (a, d y e) con sus diagramas de difracción y espectros EDS

En la Figura 4.66.a. se puede observar una inclusión de aproximadamente 500 nm de diámetro rodeadas de precipitados $M_{23}C_6$. El espectro EDS de uno de ellos (el señalado con "1") se muestra en la Figura 4.66.b.

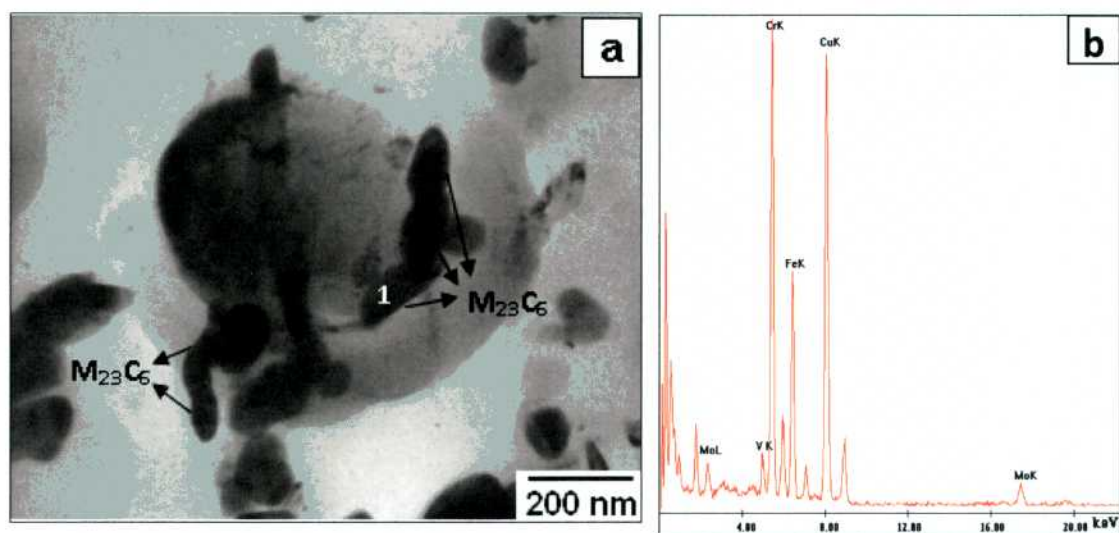


Figura.4.66. a) Inclusión rodeada de precipitados $M_{23}C_6$, b) EDS del precipitado $M_{23}C_6$ señalado con el número 1.

Los $M_{23}C_6$ encontrados en la muestra 92-T ZF (Figura 4.67.a) también fueron identificados con su correspondiente diagrama de difracción (Figura 4.67.b) y espectro EDS (Figura 4.67.c). En el caso de la muestra 92-T ZF, a la composición del precipitado $M_{23}C_6$ se agrega el W, como puede verse en el EDS correspondiente al $M_{23}C_6$ de la Figura 4.29.c ($M = 54,6\text{Cr}-23\text{Fe}-3,8\text{Mo}-17,1\text{W}-1,5\text{V}$). La relación Cr/Fe es 2,4.

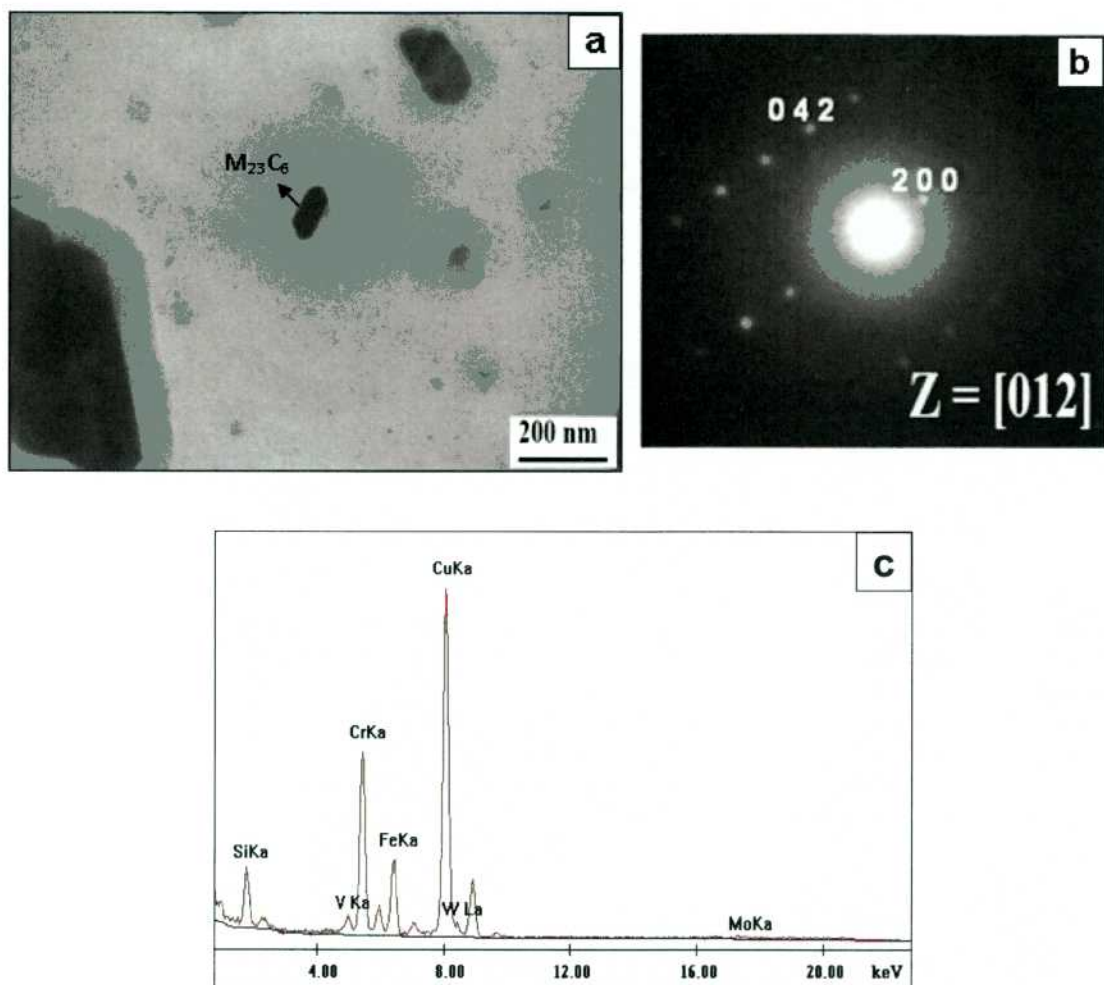
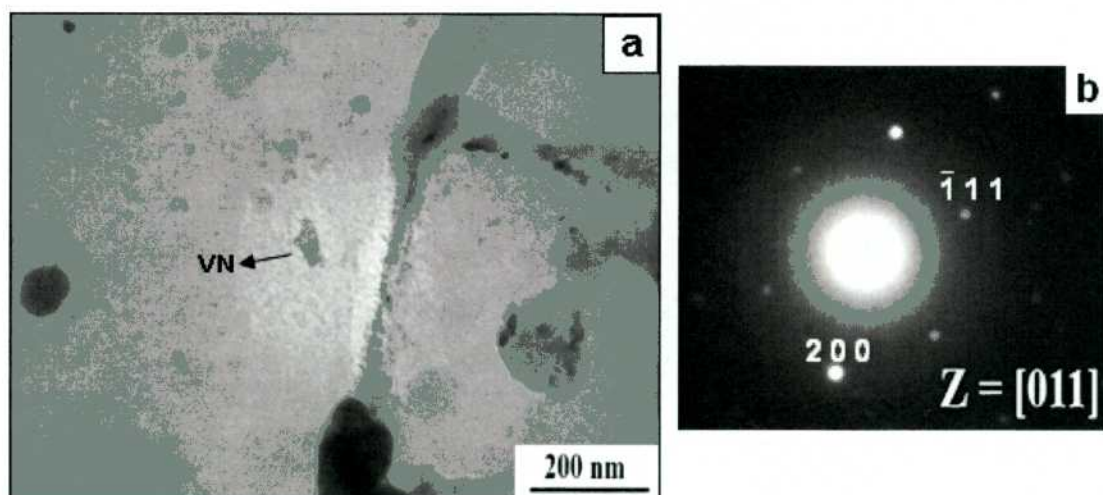


Fig.4.67 Micrografía TEM de la probeta 92-T ZF. a) Precipitados de $M_{23}C_6$ y b) diagrama de difracción del señalado con una flecha y c) su espectro EDS.

En la Figura 4.68.a se observan precipitados de VN, encontrados en la muestra 92-T ZF con su correspondiente diagrama de difracción (Figura 4.68.b) y su espectro EDS (Figura 4.68.c) de cuyo análisis se obtuvo la composición promedio de estas partículas: 51V-27,1Nb-21,8Cr.



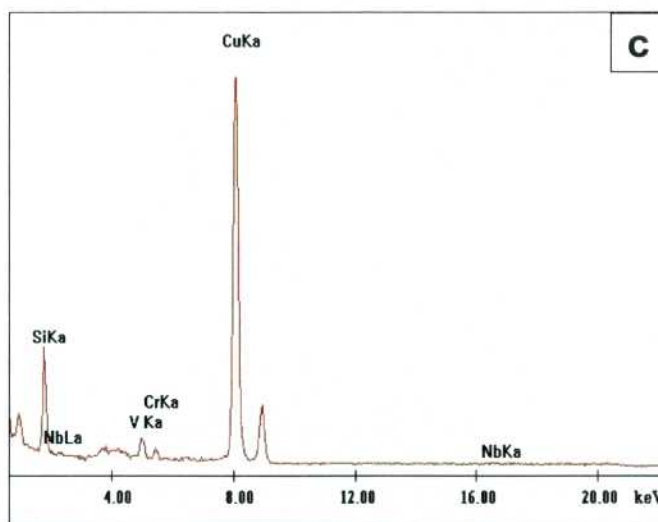


Fig.4.68. Micrografía TEM de la probeta 92-T ZF. A) VN con su b) diagrama de difracción y c) EDS.

En resumen, la Zona Fundida de ambas probetas presenta inclusiones, $M_{23}C_6$ como precipitados mayoritarios y VN.

4.12 Caracterización de la Zona Afectada por el Calor Grano Grueso (91-T ZACGG)

En la Figura 4.69 se puede observar el límite entre la ZF (lado izquierdo) y la ZACGG (lado derecho) por medio de ataque con oxálico.



Figura 4.69. Micrografía óptica ataque con oxálico: límite entre la ZF y la ZACGG.

En la Figura 4.70 se puede observar una micrografía óptica de la muestra atacada con reactivo Vilella donde se puede distinguir el límite entre la ZF, del lado izquierdo, en el cual se encuentran las inclusiones características de esta zona (marcada con flechas) y la zona en la cual se va analizar en esta sección: la ZACGG en el lado derecho de la micrografía.

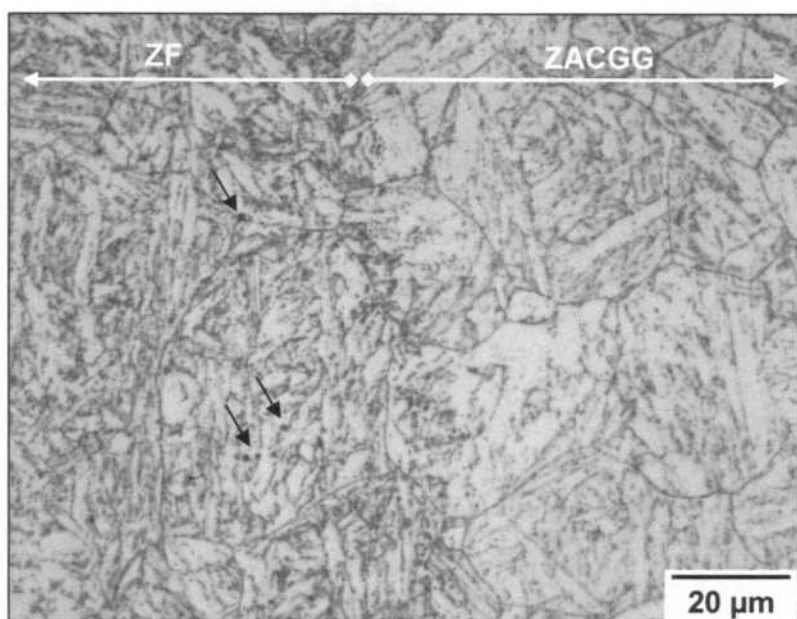


Figura 4.70. Micrografía óptica de la muestra 91-T atacada con Vilella. Diferencia entre la ZF y ZACGG.

En la Figura 4.71 se observa el límite de la ZACGG entre la ZF y la ZACGF.

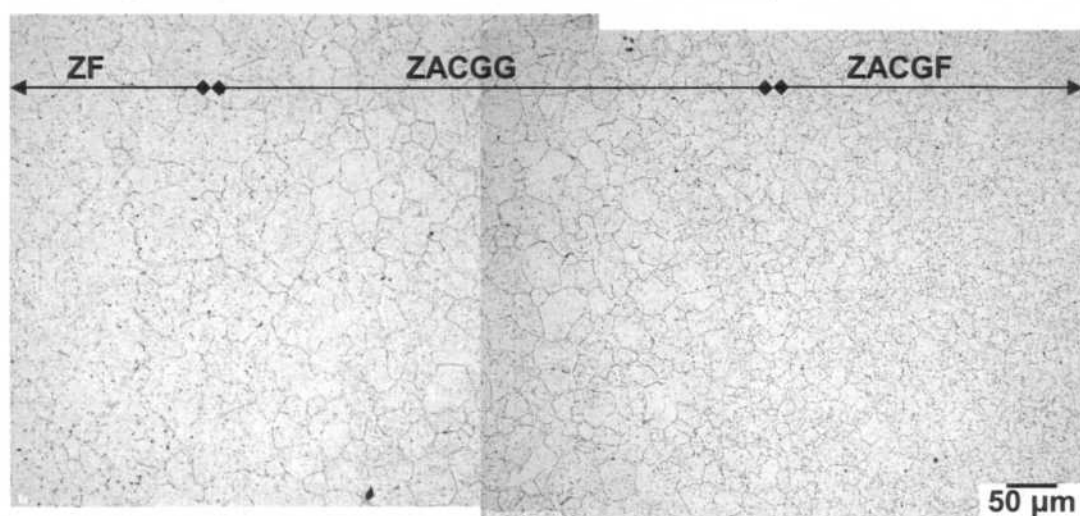


Figura 4.71. Macrografía óptica con ataque oxálico: ZF, ZACGG y ZACGF

Como con la ZACGG del cordón ST, se midieron los granos que se encontraban a lo largo de la ZACGG en la probeta 91-T atacada con oxálico, en este caso se dividió en cuatro zonas separadas aproximadamente cada una 130 μm (medido desde el límite con la ZF), y se realizaron las medidas a lo largo de las distintas zonas. La Figura 4.72 esquematiza lo antedicho.

Se midieron en la zona 1 un total de 88 granos, mientras que en la zona 2 y 3 se midieron 104 y 108 granos respectivamente, y por último en la zona 4 se midieron 211 granos.

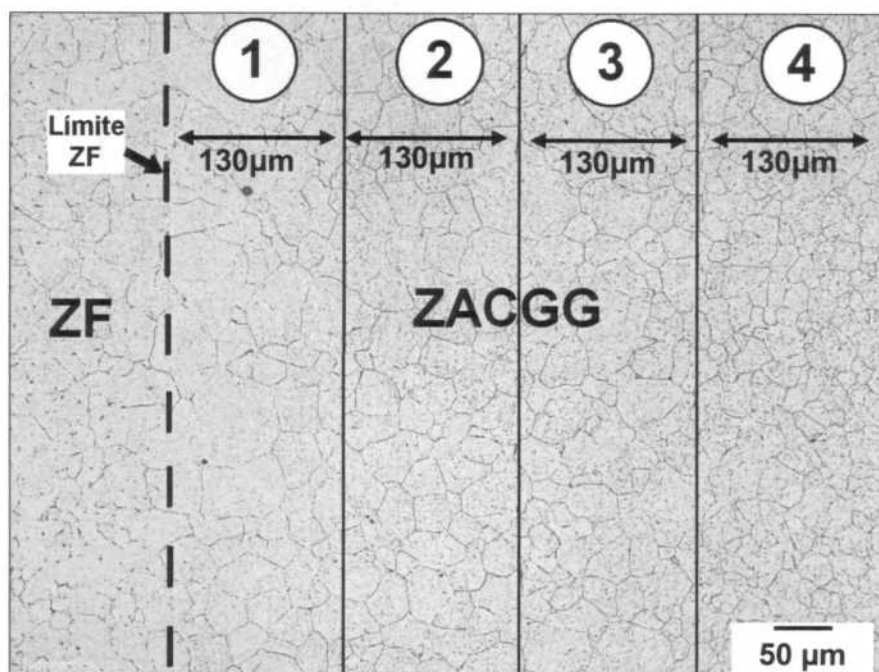


Figura 4.72. Esquematzación de las zonas sobre las cuales se midieron los tamaños de granos en la muestra 91-T ZACGG

Los resultados se muestran en la tabla.4.2.

Tabla 4.2 Variación del tamaño de grano en la ZACGG

Tamaño de grano (μm)	Zona			
	1	2	3	4
Granos mayores a 80	1%	-	-	-
Granos mayores a 60	9%	5%	6%	-
Granos mayores a 50	16%	14%	13%	-
Granos mayores a 40	33%	34%	22%	6%
Máximo	86	66	67	48
Mínimo	10	9	5	4
Promedio del Total	35	32	30	23

En la Figura 4.73 se muestran micrografías SEM de la ZACGG en ella se ven como los precipitados decoran los bordes de grano.

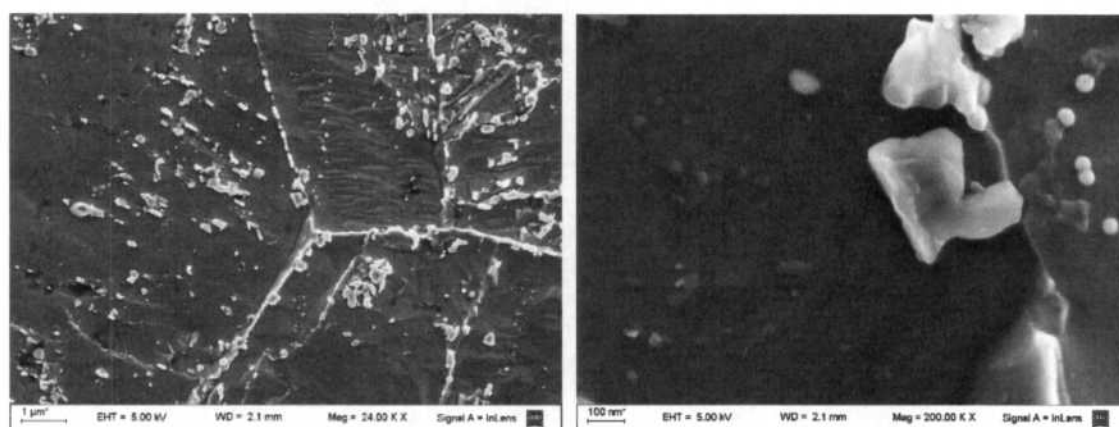


Figura 4.73. Micrografías SEM de la ZACGG de la muestra 91-T.

4.12.1 Identificación de precipitados presentes en la ZACGG 91-T

La Figura 4.74 muestra micrografías TEM a bajo aumento donde se puede verificar que la zona a la cual se le realizó las réplicas era la ZACGG por medio del tamaño de los granos. En esta zona se midió el tamaño de los granos de las réplicas analizadas (Ejemplo Figura 4.74) y se obtuvo un valor promedio de 27 μm (tamaño máximo de 56 μm y un tamaño mínimo de 14 μm), por lo tanto, las réplicas analizadas se ubicaron entre las zonas 3 y 4 de la Figura 4.72.

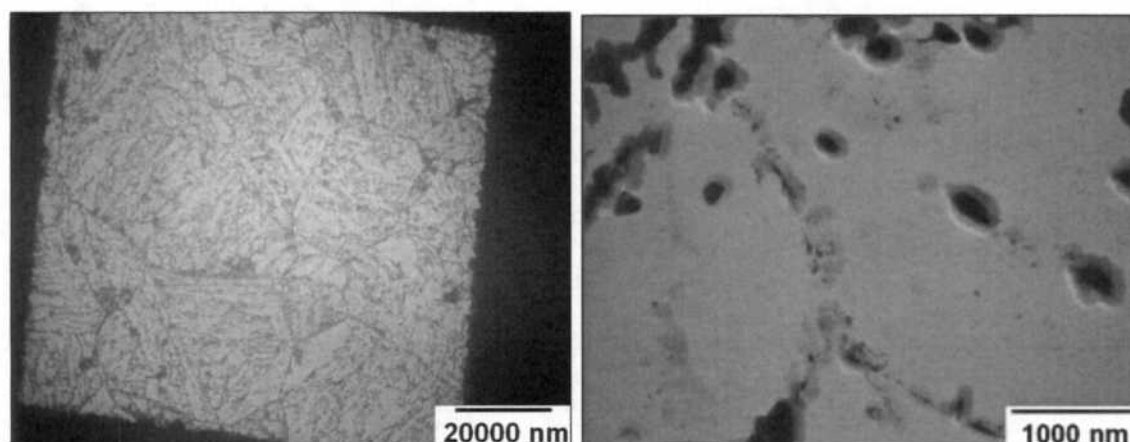


Figura 4.74 Micrografías TEM de la ZACGG a bajo y alto aumento.

La ZACGG presenta grandes precipitados M_{23}C_6 principalmente en los ex bordes de grano austeníticos con una composición promedio de $\text{M} = 62,5\text{Cr}-28,5\text{Fe}-7,8\text{Mo}-1,2\text{V}$. Los carburos M_{23}C_6 tienen una relación promedio Cr/Fe igual a 2,2. En la Figura 4.75.a se muestra un campo claro de la partícula, en la Figura 4.75.b y c el diagrama de difracción y el espectro EDS. El tamaño promedio de estos precipitados es 306 nm (de un total de 147 precipitados) con un mínimo de 65 nm y un máximo de 635 nm.

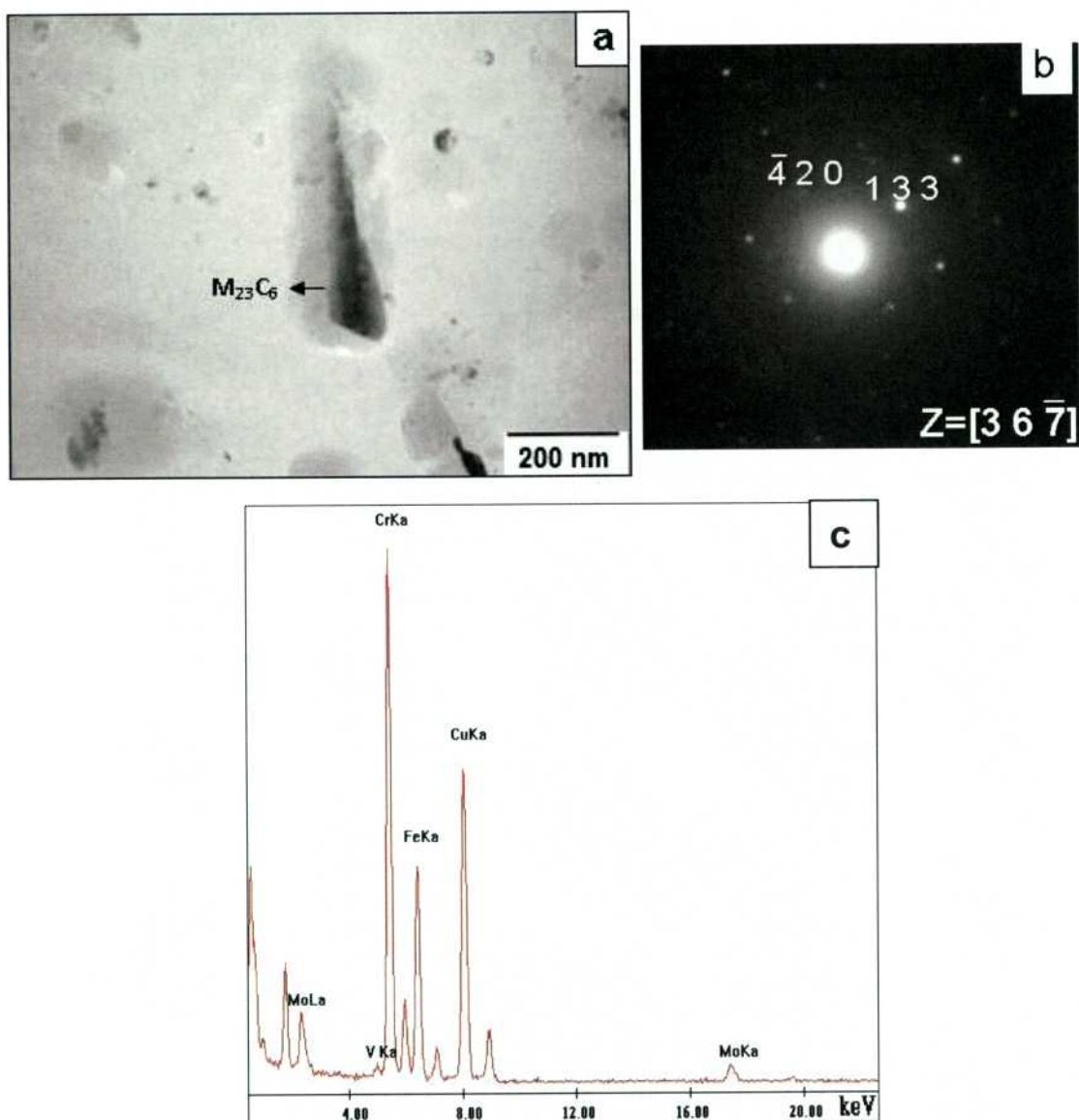
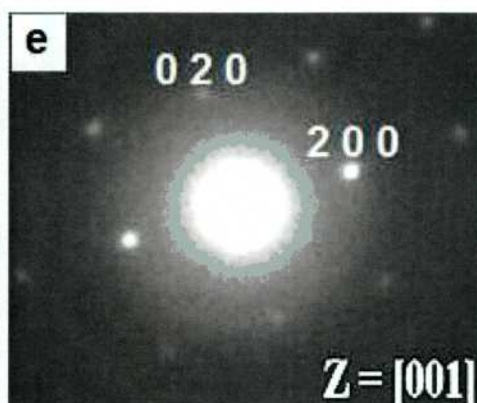
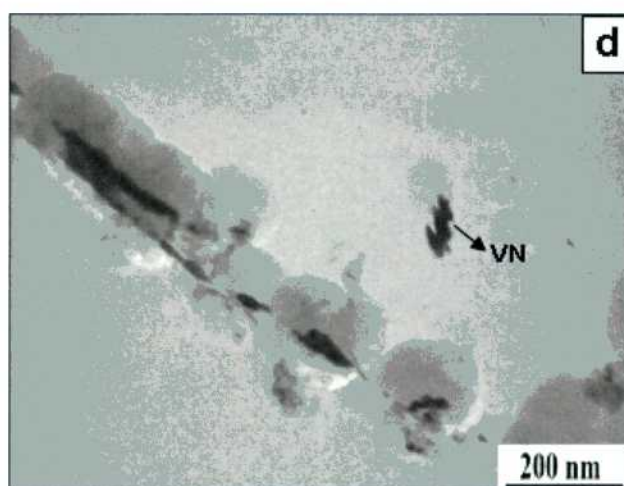
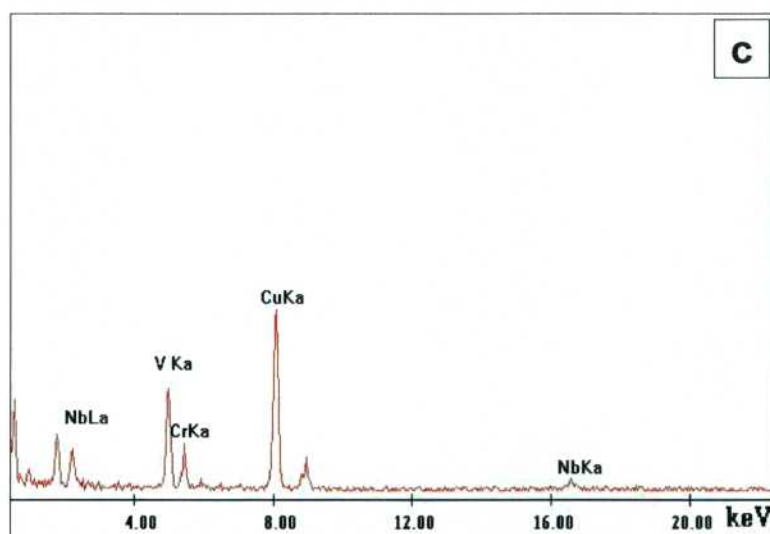
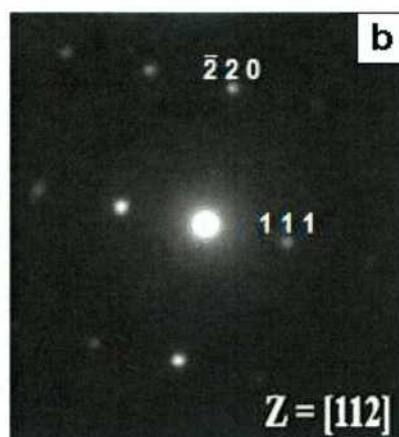
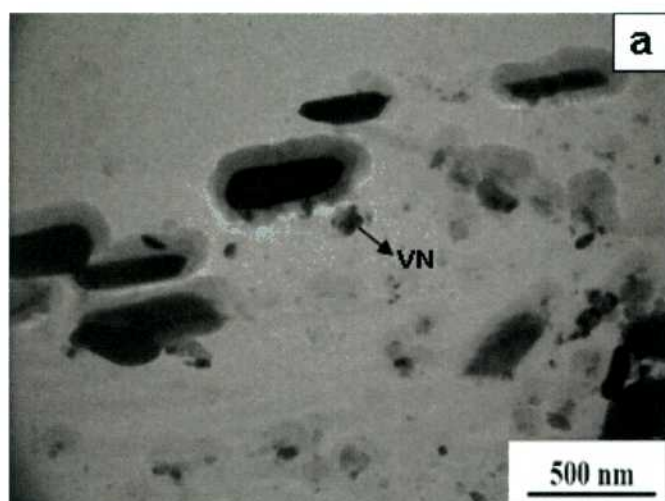


Figura 4.75. Micrografías TEM ZACGG. a) campo claro partícula $M_{23}C_6$. b) diagrama de difracción con el eje de zona. c) EDS realizado.

En las Figuras 4.76.a, d y g se muestran las micrografías TEM de los VN encontrados con sus respectivos diagramas de difracción. El análisis EDS de estos carburos MX mostró que hay tres tipos diferentes de distribución de solutos en M: 66V-13,9Cr-20,1Nb; 47,6V-16,4Cr-36Nb y 25V-13Cr-62Nb (correspondientes a los precipitados de las Figuras 4.76.a, d y g respectivamente), pero cristalográficamente, los tres tipos de precipitados son VN, como lo confirma sus diagramas de difracción (Figura 4.76.b, e y h).



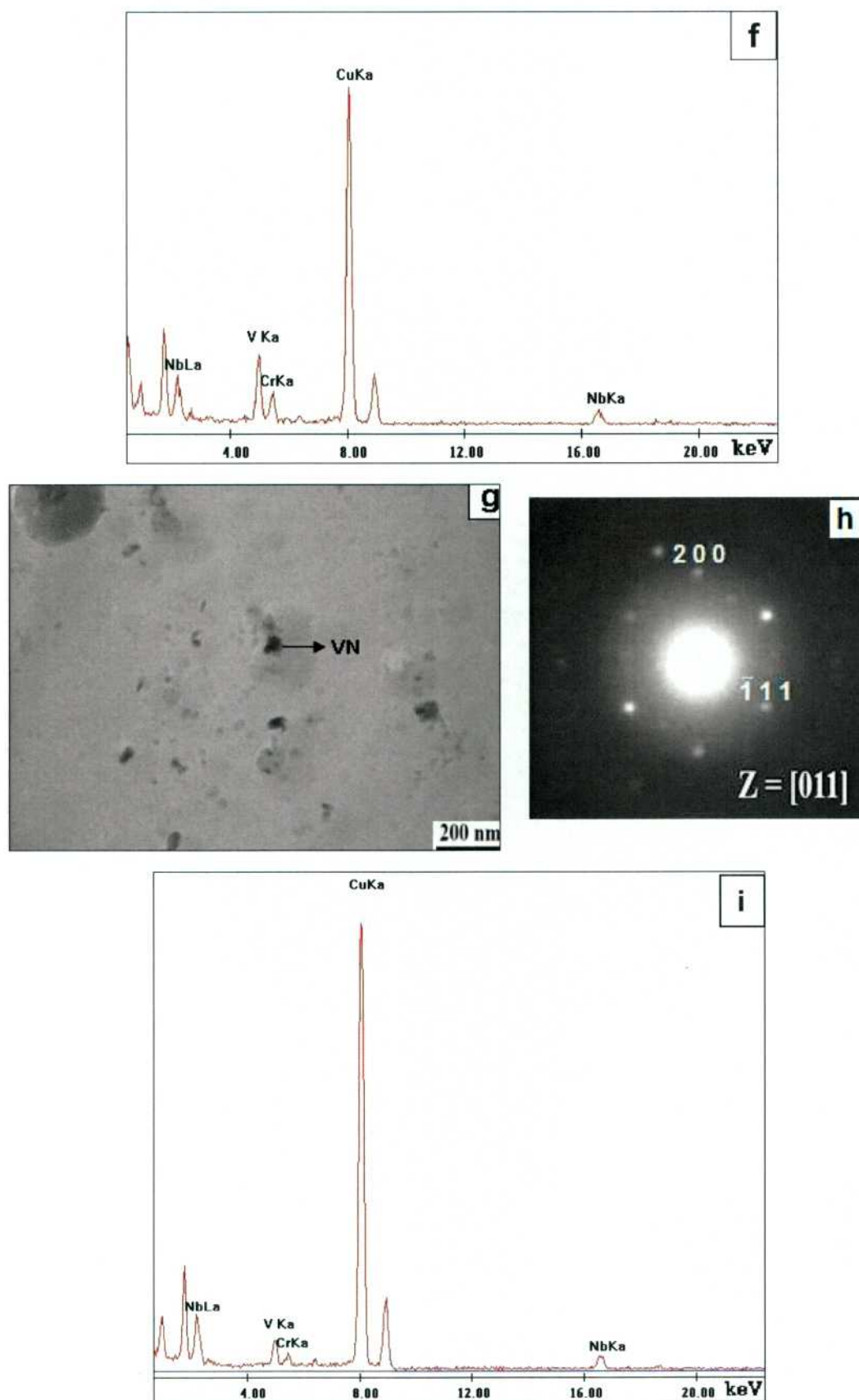


Figura 4.76. Micrografías TEM de la ZACGG. a), d) y g) campo claro de las partículas de VN. b), e) y h) diagrama de difracción y c), f) e i) espectros EDS de las partículas.

En la ZACGG se encontraron precipitados $M_{23}C_6$ como precipitado mayoritario seguidos por los VN.

4.13 Caracterización de la Zona Afectada por el Calor Grano Fino (91-T ZACGF).

En las micrografías ópticas de la Figura 4.77.a se muestra el límite entre la ZACGG y ZACGF y en la Figura 4.77.b la ZACGF. La muestra fue atacada con el reactivo de Vilella.

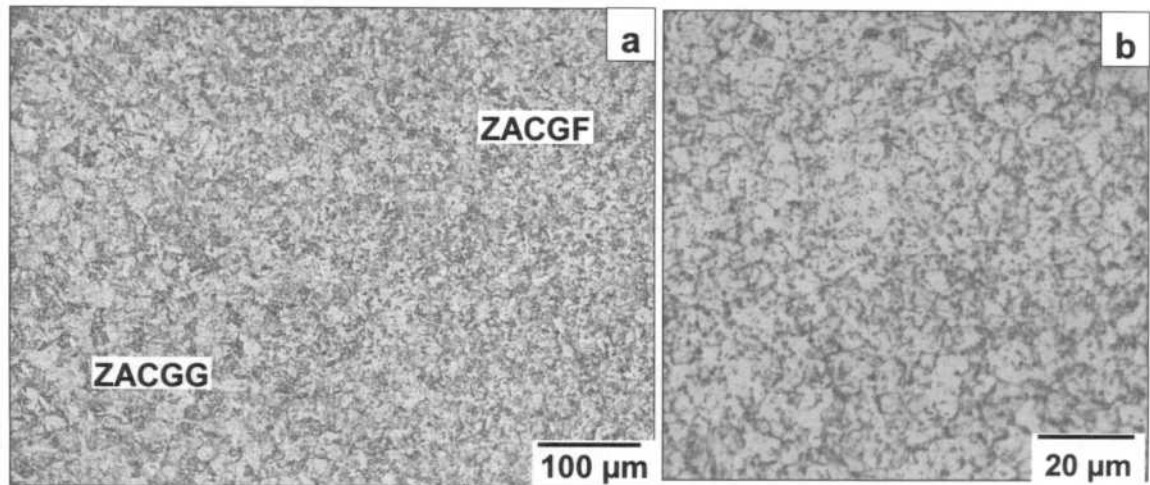


Figura 4.77. Micrografías ópticas de la muestra 91-T, a) límite entre la ZACGG y la ZACGF. b) ZACGF.

Como se mencionó previamente, el reactivo oxálico es utilizado para observar con mayor facilidad los bordes de grano del material a estudiar, esto lo logra al atacar los precipitados que se encuentran en la matriz principalmente en los ex bordes de grano austenítico. En el caso de la ZACGF, al haber poca cantidad de precipitados en algunos de los bordes del grano (como se mostrará en las micrografías obtenidas mediante microscopía electrónica), no se puede visualizar con facilidad los límites del grano fino como sí ocurre en otras zonas. En la Figura 4.78 se ve nuevamente el límite entre la ZACGG y ZACGF con el ataque de oxálico. En esta última sub-zona se observa la poca definición de los bordes de grano con respecto a la ZACGG. El tamaño promedio de los granos en esta zona es de aproximadamente 7,5 µm (30 granos).

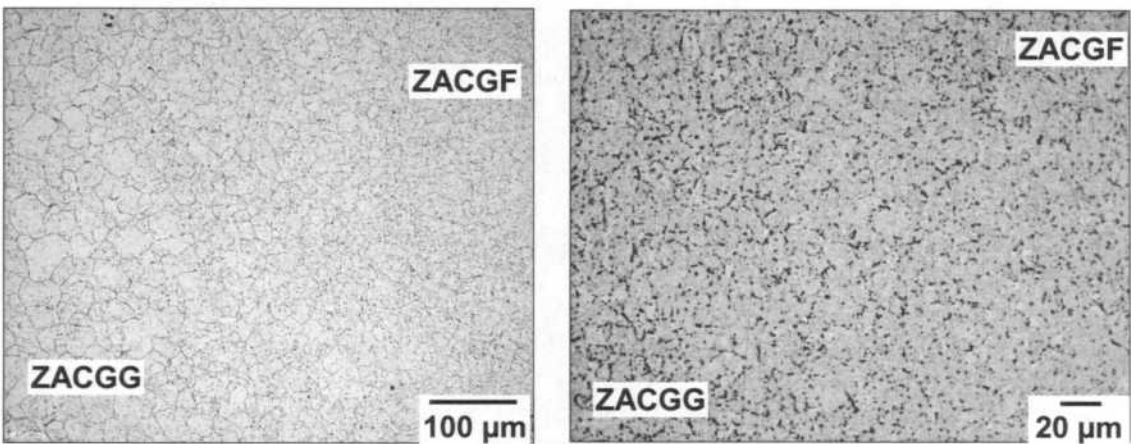


Figura 4.78. Micrografía óptica del límite entre la ZACGG y ZACGF con reactivo oxálico.

En la Figura 4.79 se muestran micrografías SEM de la ZACGF con distintos aumentos.

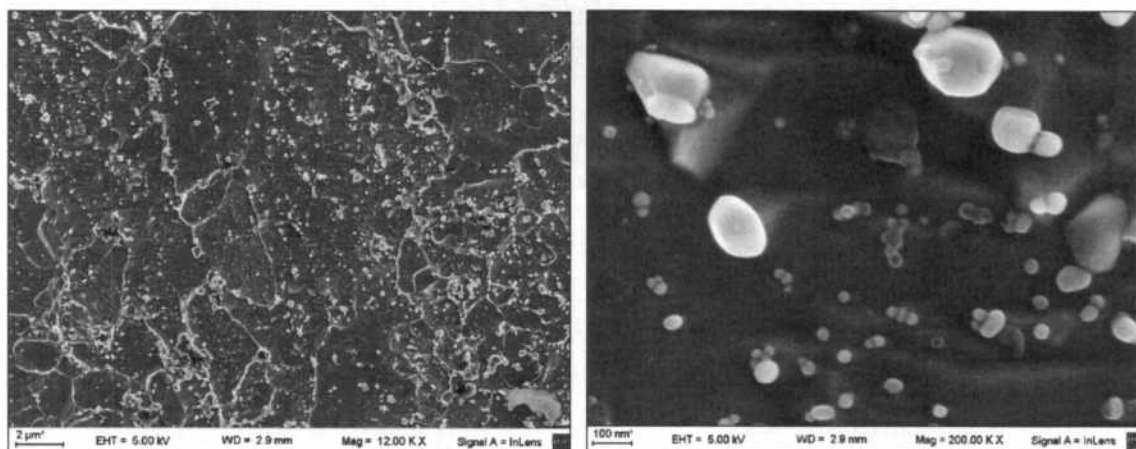


Figura 4.79. Micrografía SEM de la ZACGF, a distintas magnificaciones.

4.13.1 Identificación de precipitados en la ZACGF 91-T

En la Figura 4.80, se muestra las micrografías TEM de las réplicas obtenidas a bajo aumento de la ZACGF. Como se comentó, hay muchos bordes de grano libres de precipitados.

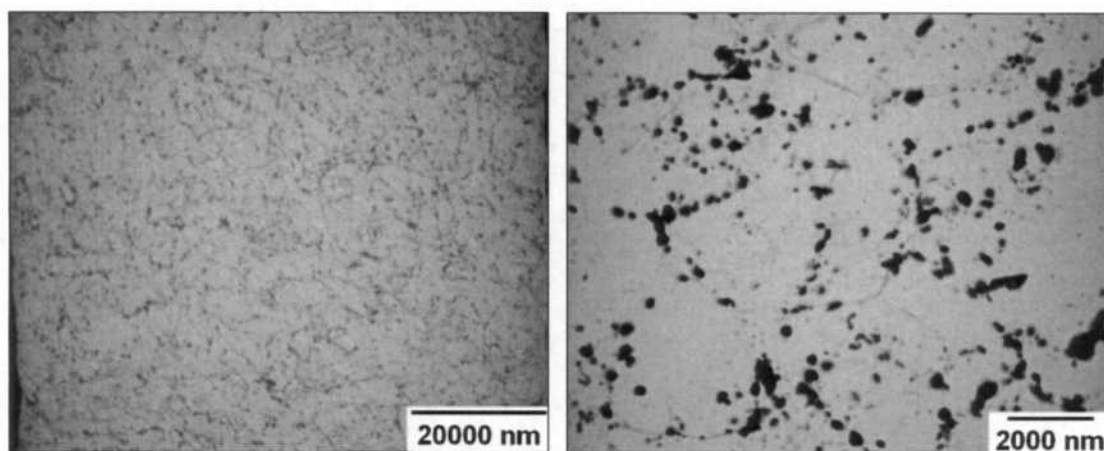


Figura 4.80. Micrografía TEM de la réplica 91-T ZACGF a baja magnificación.

En la Figura 4.81.a se señala un precipitado $M_{23}C_6$ cuyo diagrama de difracción se muestra en la Figura 4.43.b y su espectro EDS en la Figura 4.43.c. En la ZACGF estos carburos tienen $M = 61,7\text{Cr}-28,9\text{Fe}-8,1\text{Mo}-1,3\text{V}$, a su vez la relación promedio calculada de todas las partículas obtenidas es Cr/Fe de 2,1. Se encontraron en gran cantidad y variadas formas.

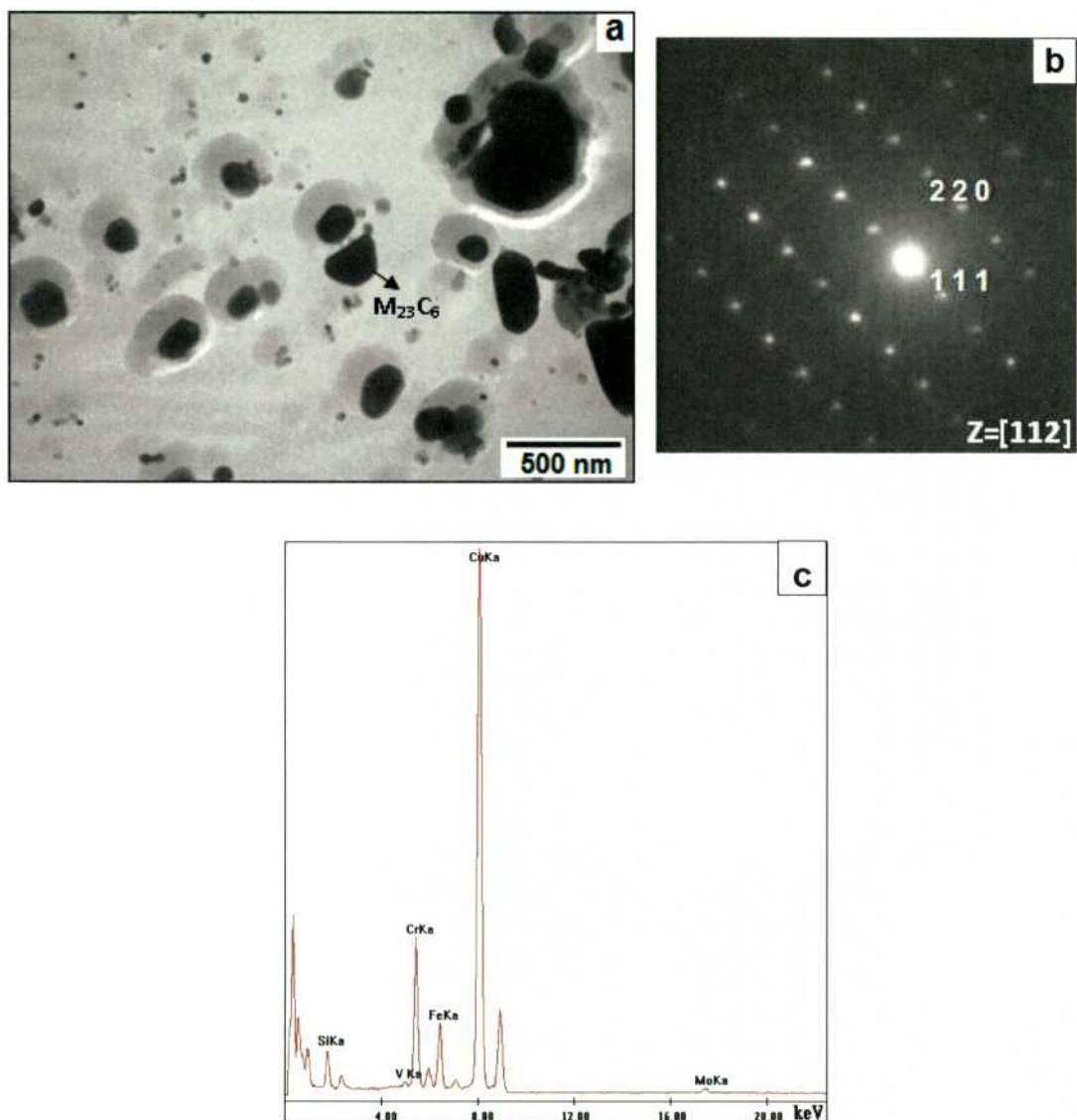


Figura 4.81. a) En esta micrografía TEM de la 91-T ZACGF se muestra una partícula $M_{23}C_6$. b) diagrama de difracción y c) espectro EDS.

Se encontraron los MX del tipo I, los precipitados de NbCN con un $M = 89,5\text{Nb}-3,5\text{Cr}-7\text{V}$. En la Figura 4.82.a se observa el campo claro, en la Figura 4.82.b el diagrama de difracción y la Figura 4.82.c el espectro EDS.

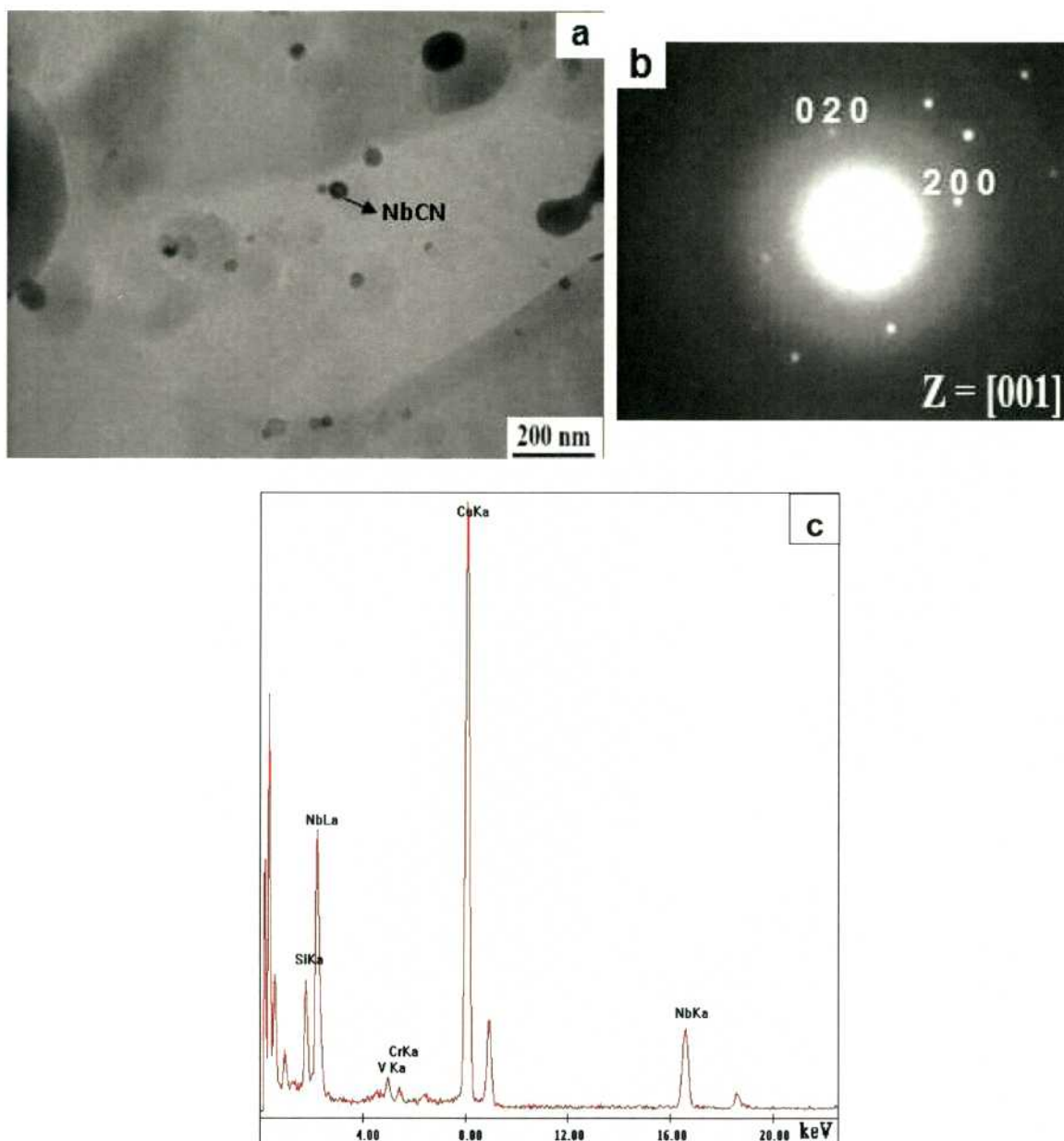


Figura 4.82. Micrografía TEM de la ZACGF, a) se observa el NbCN. b) y c) diagrama de difracción de uno de ellos y EDS respectivamente.

La mayor parte de los VN identificados (Figura 4.83.a y b) presentaron una composición química igual a 67,8V-18,1Nb-14,1Cr. Un grupo minoritario presentó una composición enriquecida en Nb (36,3V-54Nb-9,7Cr). El diagrama de difracción se muestra en la Figura 4.83.c. y su espectro en la Figura 4.83.d.

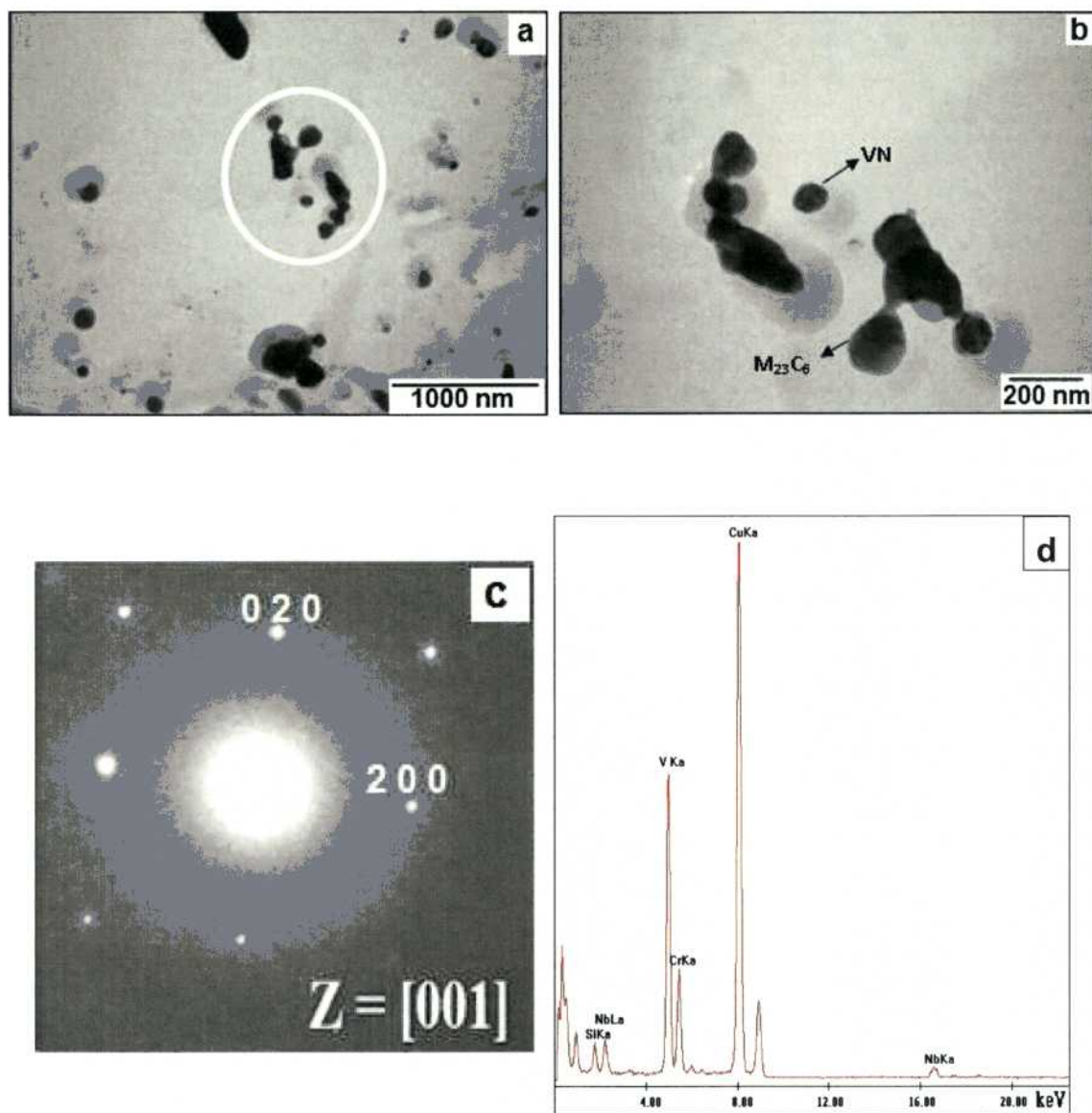


Figura 4.83. Micrografías TEM de la ZACGF, a) y b) precipitados VN, c) diagrama de difracción, d) EDS del VN.

También se observaron nuevamente las agrupaciones de VN como se observa en el campo claro de la Figura 4.84.a. El diagrama de difracción se muestra en la Figura 4.84.b.

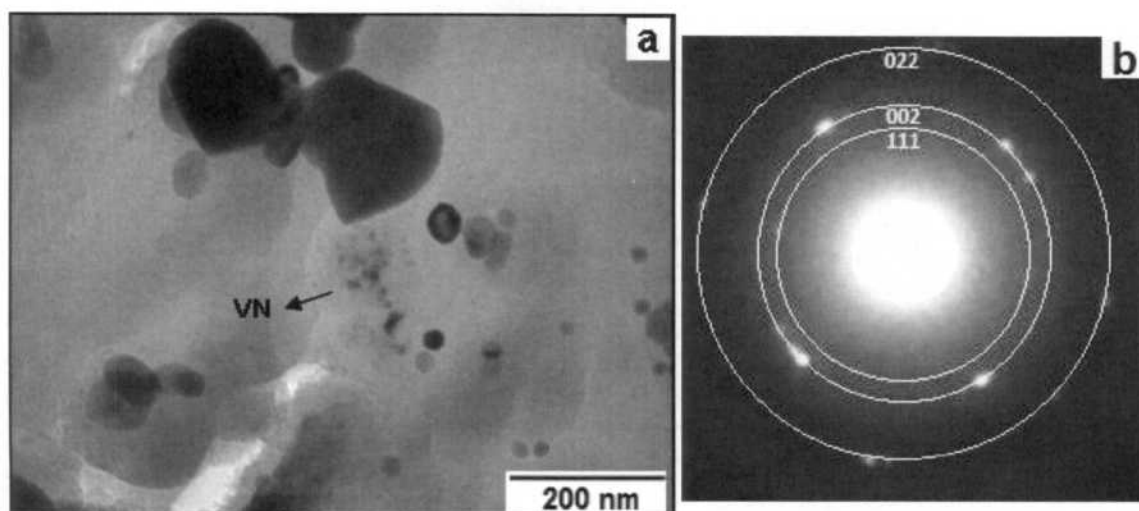


Figura 4.84. Micrografías TEM de la ZACGF, a) agrupamiento de VN, b) diagrama de difracción.

En esta muestra también se encontraron los denominados wings (Figura 4.85.a). En la Figura 4.85.b se muestra el diagrama de difracción.

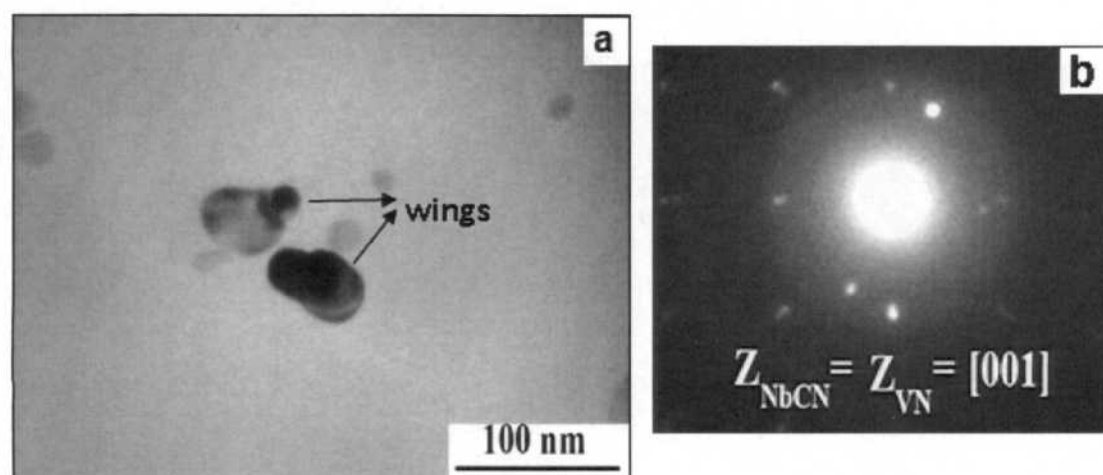


Figura 4.85. Micrografía TEM "Wings". a) Campo claro y b) diagrama de difracción.

4.14 Caracterización de la Zona Afectada por el Calor Intercrítica (ZACIC 91-T)

Como en el cordón ST se puede observar que la diferencia entre la ZACIC y la ZACGF (Figura 4.86) es complicada de establecer, por lo tanto, al momento de enmascarar la pieza para obtener las réplicas se enmascaró una zona muy delgada junto al metal base.

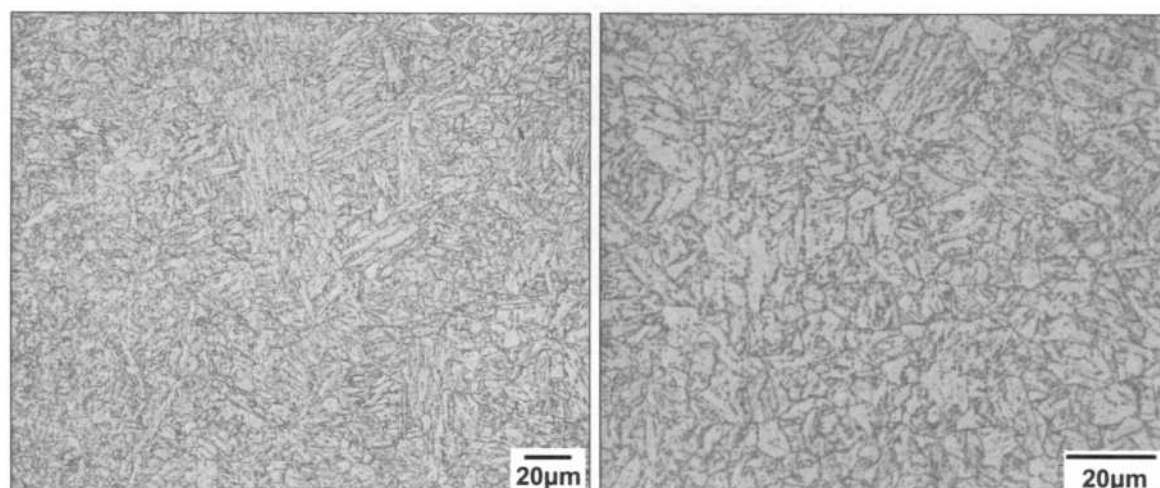


Figura 4.86 Micrografías ópticas de la ZACIC atacada con reactivo Vilella a distintos aumentos.

Al utilizar el reactivo oxálico se pudo obtener una mejor observación de cuál es el límite entre la ZACIC y el MB, ya que los bordes de granos en el MB están aun más definidos que los bordes de grano en la ZACIC como se observa en la Figura 4.87.

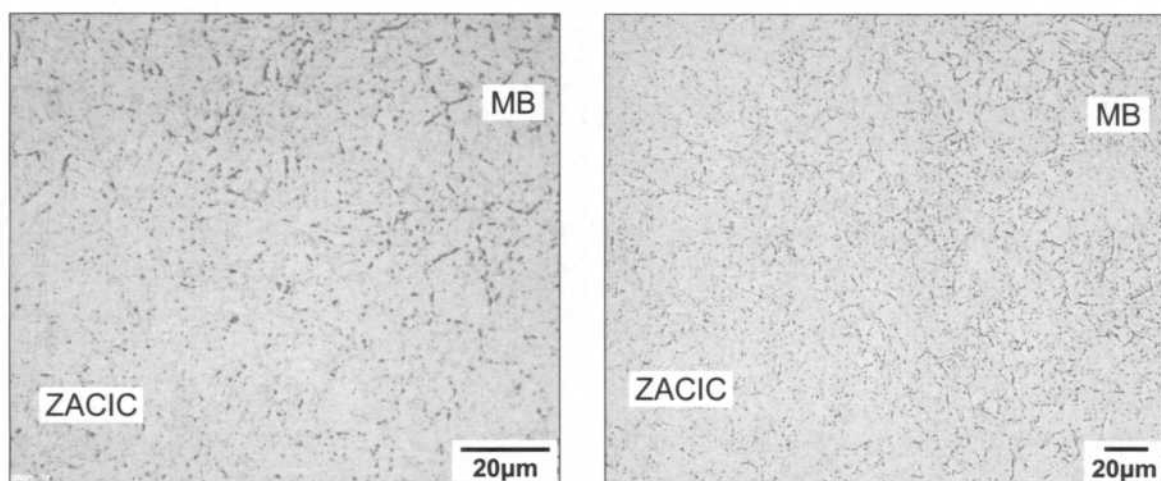


Figura 4.87. Micrografía óptica del límite entre la ZACIC y el MB a distintos aumentos. Ataque con oxálico.

En la Figura 4.88 se muestran las micrografías SEM de la ZACIC. En ella se ven una gran cantidad de precipitados.

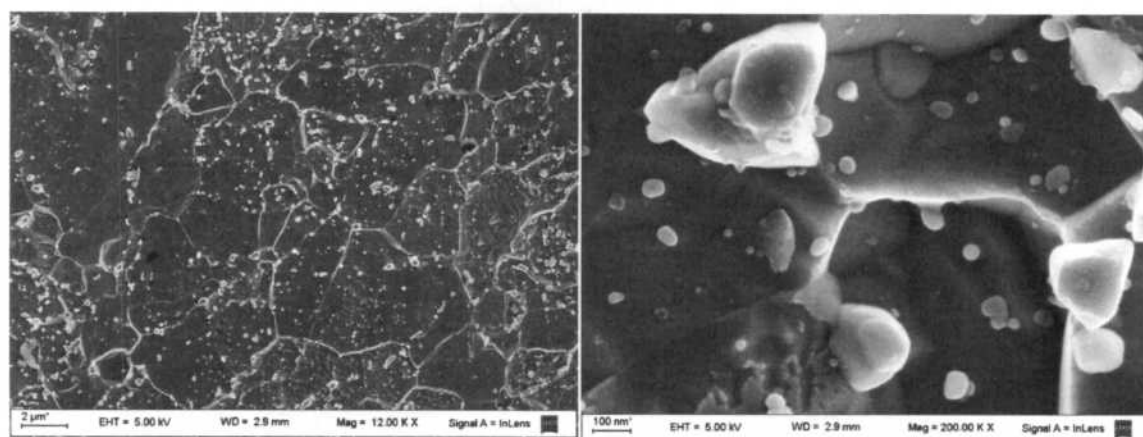


Figura.4.88. Micrografías SEM a distintas magnificaciones de la ZACIC.

4.14.1 Identificación de precipitados en la ZACIC 91-T

En la Figura 4.89 se observa una vista general de la muestra 91-T ZACIC por medio del microscopio TEM a distintas magnificaciones.

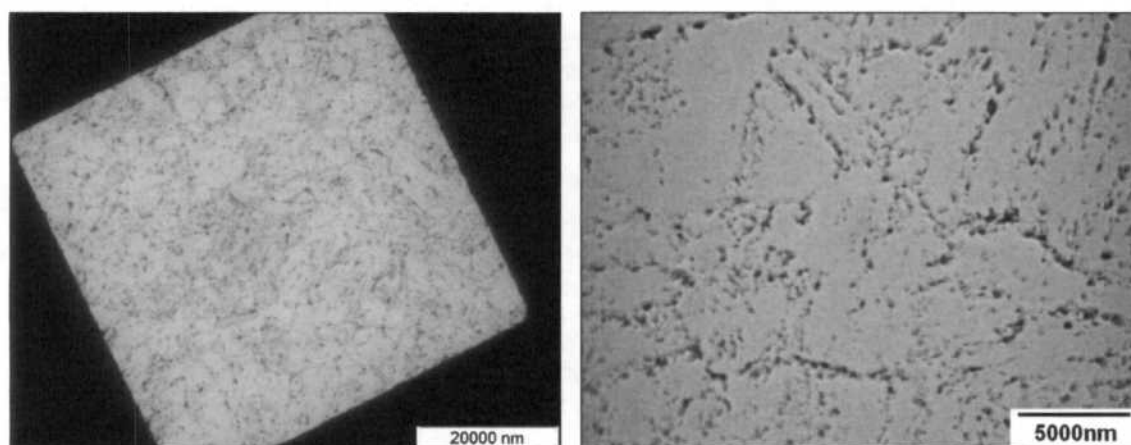


Figura. 4.89. Micrografías TEM de la muestra 91-T en la ZACIC.

La Figura 4.90 muestra una micrografía con todos los precipitados encontrados en esta zona, a excepción de los wings que se muestran en la Figura 4.93.

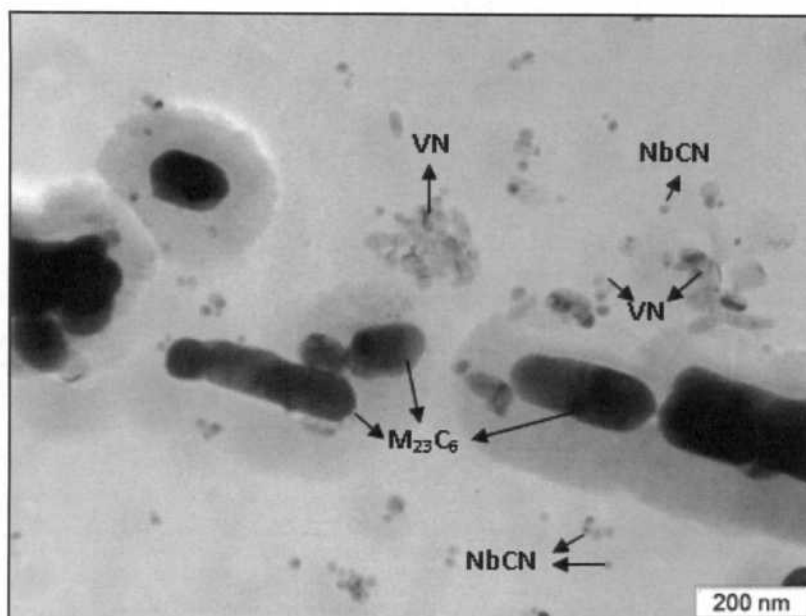
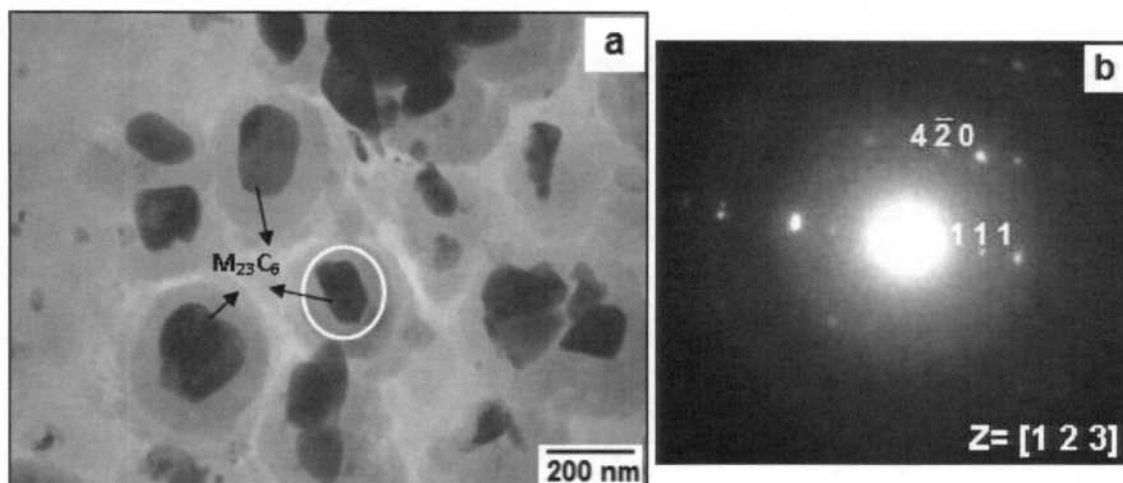


Figura. 4.90. Micrografía TEM con las distintas partículas encontradas en la zona.

Por medio del uso del EDS en el TEM se pudieron analizar los distintos tipos de carburos que tiene esta réplica, se observaron los precipitados: $M_{23}C_6$ con $M = 58,9Cr-29,5Fe-10Mo-1,7V$; la relación Cr/Fe encontrada fue de ~ 2 , también se obtuvieron composiciones con alto porcentaje de Mo , $M: 40Cr-41,3Fe-18,8Mo$. Los $M_{23}C_6$ se pueden observar en la Figura 4.90. y en la Figura 4.91.a. se observa el campo claro de varios de estos carburos, en la Figura 4.91.b. y c. se muestra el diagrama de difracción y el espectro de uno de ellos (marcado con un círculo). La forma y cantidad de los $M_{23}C_6$ es muy similar a la encontrada en la condición de suministro.



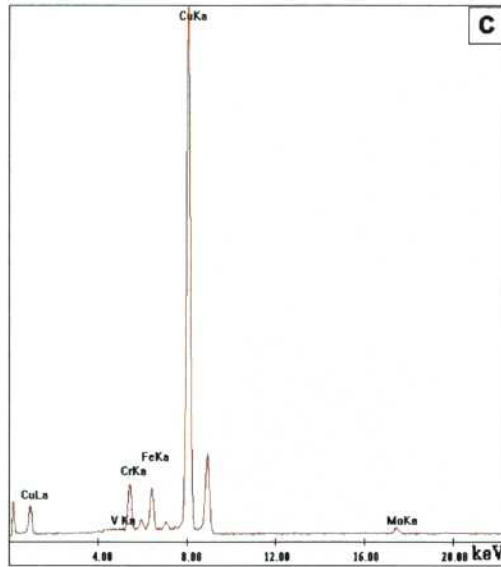
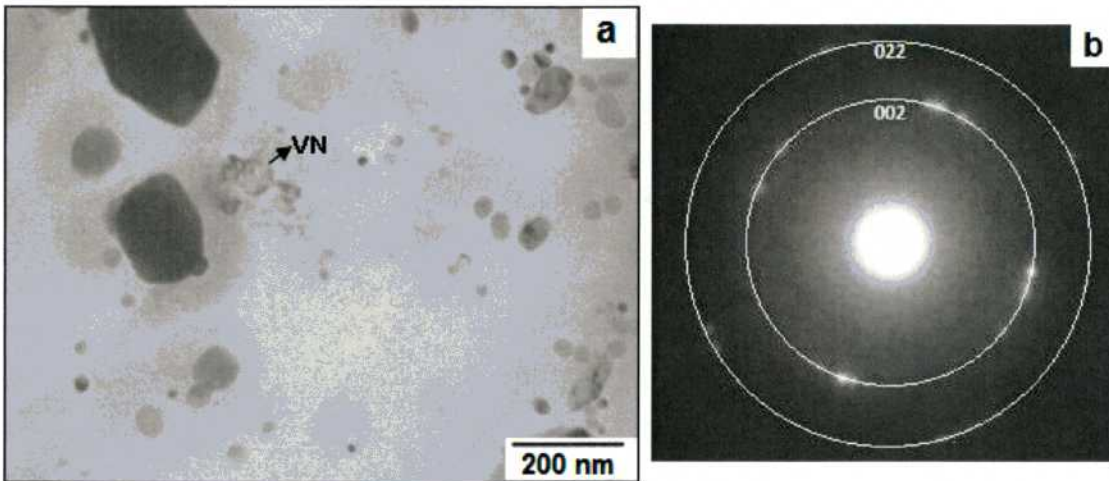


Figura. 4.91. Micrografías TEM en la ZACIC. a) Campo claro en el que se señala un $M_{23}C_6$ b) con su diagrama de difracción y c) su espectro EDS.

También se encontraron los precipitados MX del tipo I, los NbCN: 86,4Nb-4Cr-10,7V (Figura 4.90).

Otra de las partículas encontradas son los VN con una composición promedio de 65,7V-14,1Cr-20,2Nb como se puede observar en la Figura 4.92.a son una agrupación de precipitados.



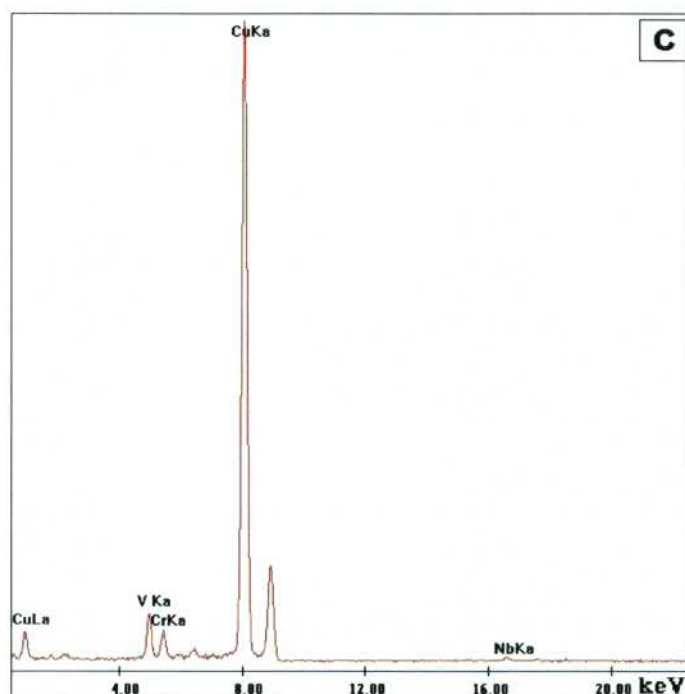


Figura 4.92. Micrografías TEM en la ZACIC. a) Agrupación de VN, b) su diagrama de difracción y c) el espectro EDS.

Por último, se encontraron partículas MX del tipo III, “wings” distribuidos por toda la muestra (Figura 4.93).

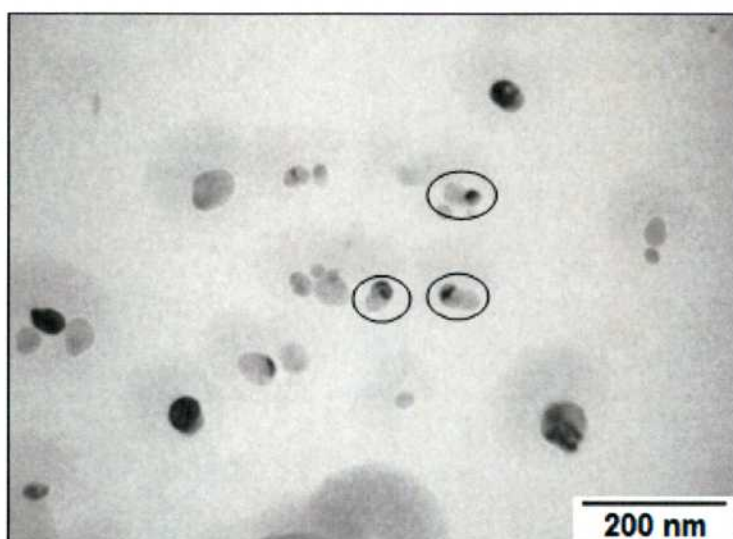


Figura 4.93. Micrografía TEM de los wings en la muestra ZACIC.

Se hallaron en esta zona los $M_{23}C_6$ en gran cantidad, seguido de los MX tipo I y II, además de los “wings”.

4.15 RESUMEN 91 y 92-T

Muestra	Inclusiones	M ₂₃ C ₆	MX		
			NbCN (tipo I)	VN (tipo II)	Wings (tipo III)
MB	-	• M: 59,8Cr-29,9Fe-8,4Mo-1,9V. (Cr/Fe ~ 2). • Variadas morfologías. • Gran cantidad.	• 89,7Nb-6,5V-3,6Cr. • Forma esférica.	• Varía entre 48,1V-36,9Nb-15Cr y 70,4V-9,2Nb-20,4Cr • alargados • Aislados o en agrupaciones.	• Minoritarias
91-T ZF	• 10,7Cr-5V-40,6Mn- 43,8Ti • Forma esférica y gran tamaño. • Gran cantidad.	• M = 58,1Cr-28,9Fe-10,2Mo-2,8V (Cr/Fe ~ 2). Con alto Mo M = 49,8Cr- 30,8Fe-18Mo. • Variadas morfologías. • Gran cantidad.	-	• 66,3V-16,8Nb-16Cr. • Forma agrupada y aislada.	-
92-T ZF	• 5,9Cr-6,4V-32,4Mn- 54,1Ti. • Forma esférica y gran tamaño. • Gran cantidad	• M = 54,6Cr-23Fe-3,8Mo-17,1W-1,5V (Cr/Fe ~ 2,4). • Variadas morfologías. • Gran cantidad.	-	• 51V-27,1Nb-21,8Cr. • Forma agrupada y aislada.	-
91-T ZACGG	-	• M = 62,5Cr-28,5Fe-7,8Mo-1,2V (Cr/Fe ~ 2,2). • Variadas morfologías. • Gran cantidad.	-	• Variación entre: 25V-13Cr-62Nb y 66V-13,9Cr-20,1Nb • Variadas formas. • Gran cantidad	-
91-T ZACGF	-	• M = 61,7Cr-28,9Fe-8,1Mo-1,3V (Cr/Fe: 2,1). • Variadas morfologías. • Gran cantidad.	• 89,5Nb-3,5Cr-7V. • Forma esférica • Cantidad media.	• Con alto V (67,8V-18,1Nb-14,1Cr) y 36,3V-54Nb-9,7Cr. • Algo esféricas. • Poca cantidad.	• Forma esférica
91-T ZACIC	-	• M = 58,9Cr-29,5Fe-10Mo-1,7V (Cr/Fe: ~2) y con alto Mo M= 40Cr- 41,3Fe-18,8Mo. • Variados tamaños. • Gran cantidad	• 86,4Nb-4Cr-10,7V. • Forma esférica. • Gran cantidad	• 65,7V-14,1Cr-20,2Nb • En forma dispersa y agrupación de precipitados. • Gran cantidad. • Agrupaciones minoritarias	• Forma esférica y gran cantidad

4.16 Resultados de los Ensayos Gleeble

En esta sección se realizó la caracterización completa de las muestras ensayadas en la máquina de Gleeble en el CINI, Tenaris. En la sección de 4.17 se analizaron cuáles fueron las zonas de la soldadura que se lograron simular por medio de estos ensayos.

En la Figura 4.95 se muestran las curvas dilatométricas obtenidas de los ensayos de Gleeble definidos en la Tabla 3.4 del Capítulo 3. La Figura 4.95.a. pertenece al ensayo 1 el cual fue realizado teniendo en cuenta la Norma ASTM 1033-04; en las Figuras 4.95.b., c. y d. se muestran las curvas dilatométricas de los ensayos 2, 3 y 4.

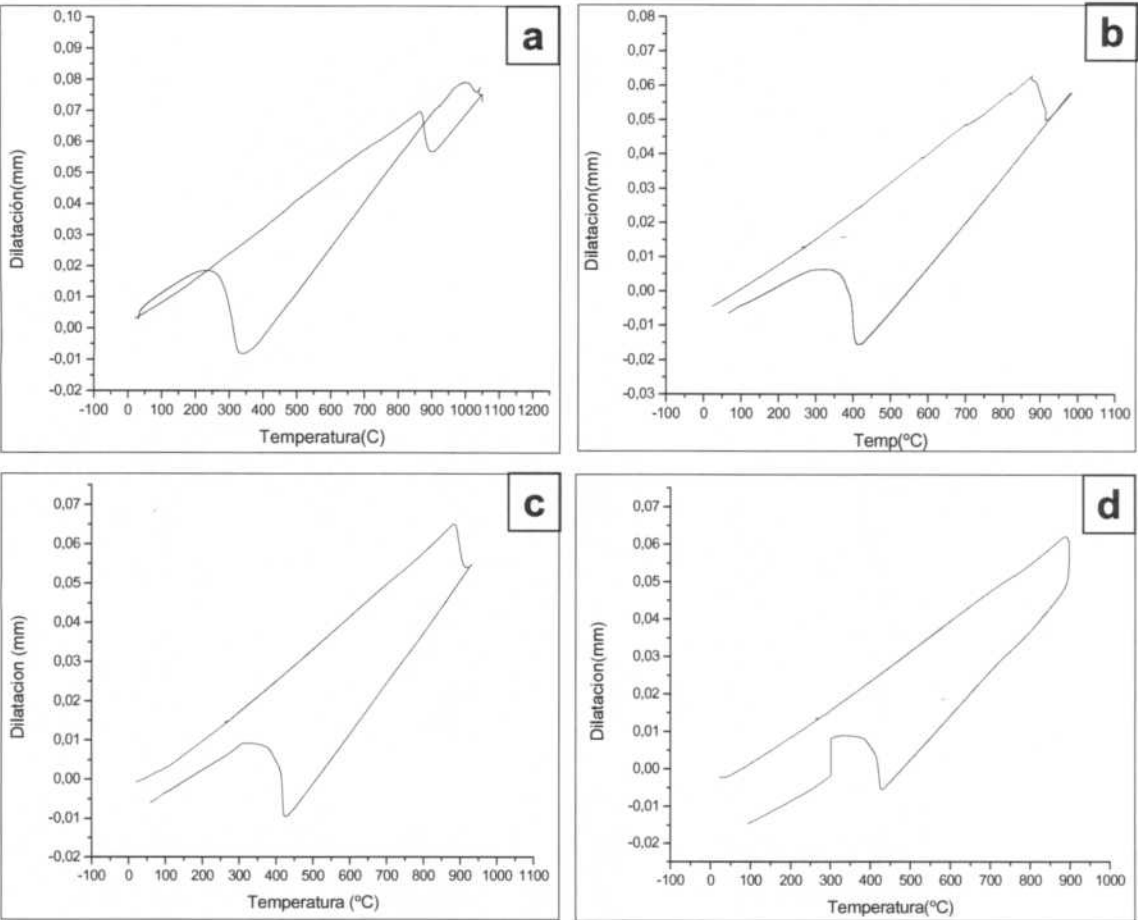


Figura 4.95. Curvas dilatométricas de los ensayos Gleeble presentados en la Tabla 3.4 a) G1, b) G2, c) G3 y d) G4.

En la Tabla 1 se presentan los valores obtenidos por el método de la recta para las temperaturas críticas A_{c1} , A_{c3} y M_s , para cada uno de los ensayos.

Tabla 4.3. Valores obtenidos para las temperaturas A_{c1} , A_{c3} y M_s . $T_{m\acute{a}x}$ es la temperatura máxima alcanzada en cada ensayo.

Ensayo	Muestra	$T_{m\acute{a}x}$ (C)	A_{c1} (C)	A_{c3} (C)	M_s (C)
G1	53a-outb.d01 Norma ASTM Gleeble N1	1050	862	920	389
G2	53a-outb.d04 Gleeble N2	985	877	936	491
G3	53a-outb.d05 Gleeble N3	930	880	926	452
G4	53a-outb.d06 Gleeble N4	897	885	-	439

Para el Ensayo G1 se realizó el cculo de la T_p/T_e el cual dio como resultado 299 ± 10 C.

De las curvas se obtuvo una M_s superior a la que se calculó a través de la composición química ($M_s = 361$ C, Apéndice I) tanto para el ensayo G1 como para el ensayo G2.

4.16.1 Microdureza de las muestras G2, G3 y G4

La medición de microdureza se realizó sobre la sección circular de las muestras cilíndricas ensayadas en la zona de ubicación de las termocuplas. La Tabla 4.2 muestra los resultados obtenidos con una carga de 100 g.

Tabla 4.4. Valores de microdureza de las muestras ensayadas en la máquina de Gleeble

Muestra	Microdureza ($Hv_{0.1}$)
G2	486
G3	456
G4	406

4.16.2 Muestra G2 (Gleeble N2)

En la Figura 4.96 se muestran microfografas ópticas de la muestra G2, atacada con el reactivo Vilella (4.96.a) y con oxálico (4.96.b). Al atacar la muestra con reactivo Vilella se observa que prácticamente no se pueden distinguir los bordes de grano pero al hacerlo con el reactivo oxálico se pueden distinguir, aunque con dificultad, algunos los bordes de grano (Figura 4.96.b).

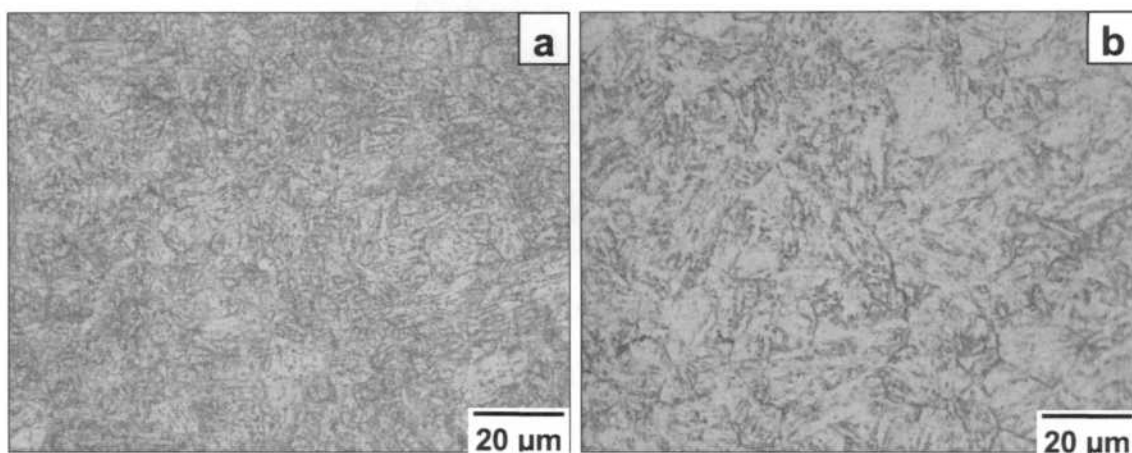


Figura 4.96. Micrografía óptica de la muestra G2. a) atacada con reactivo Vilella. b) atacada con oxálico.

En la Figura 4.97 se muestran micrografías obtenidas en el SEM de la muestra G2. En la Figura 4.97.a se observan las termocupas colocadas en la muestra al realizar el ensayo con la máquina Gleeble. Cerca de estas termocupas se obtuvieron las imágenes de la Figura 4.97.b y c. En la Figura 4.97.c se observa un posible borde de grano marcado con una flecha.

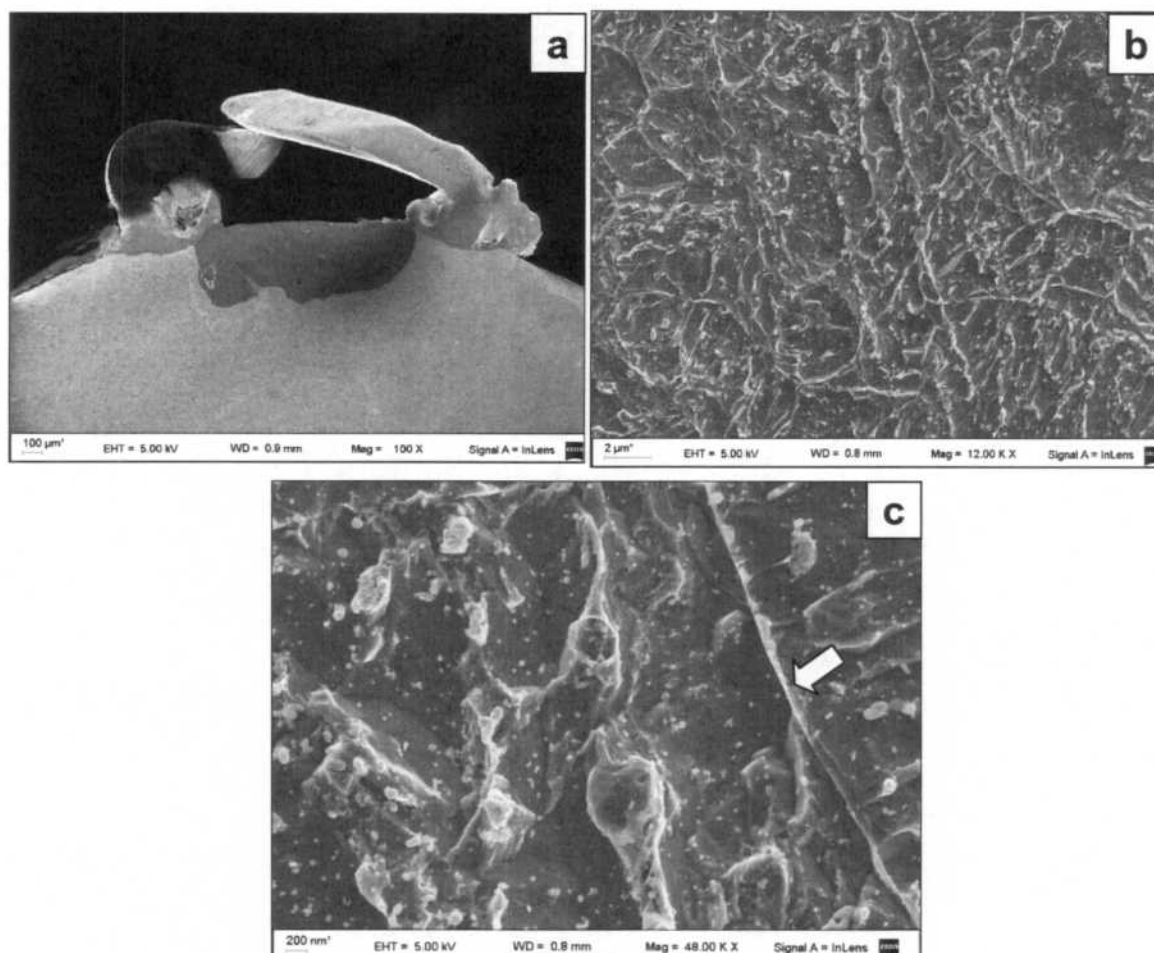


Figura 4.97. Micrografías SEM muestra G2. a) termocupas utilizadas en el ensayo, b) y c) precipitados en el borde de grano (marcados con una flecha) y en la matriz.

4.16.2.1. Identificación de precipitados en la muestra G2

En la Figura 4.98 se puede observar la réplica obtenida de la muestra G2, en la cual se distinguen los precipitados ya observados en las micrografías SEM.

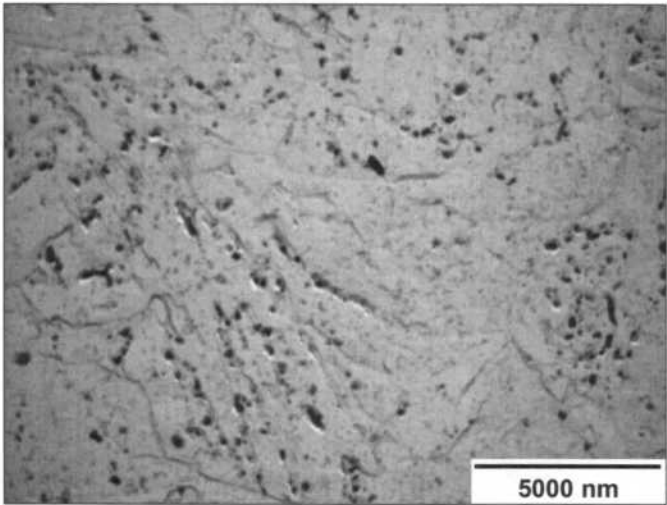


Figura 4.98. Micrografía TEM de la muestra G2.

En la Figura 4.99 se muestra una micrografía TEM a mayor aumento con todos los precipitados encontrados en esta muestra: $M_{23}C_6$, MX tipo I (NbCN) y MX tipo II (VN).

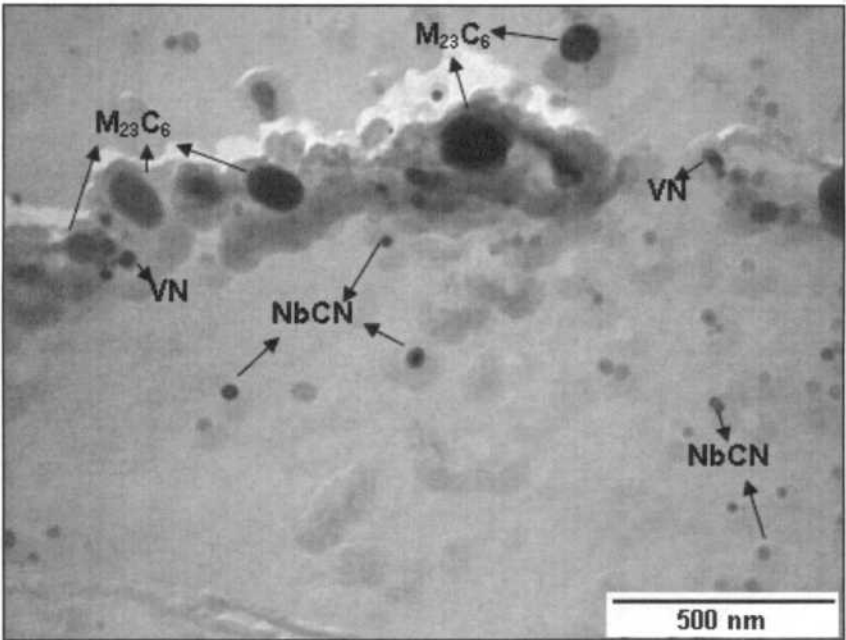


Figura 4.99. Micrografía TEM de la muestra G2, con los distintos tipos de precipitados encontrados en la muestra.

Como se observa en la Figura 4.43 se encontró una gran cantidad de los carburos $M_{23}C_6$, los cuales en su mayoría tienen forma esférica. La mayor parte de estos carburos tiene una composición cuyo valor promedio de M es 59,2Cr-30,7Fe-8,9Mo-1,7V. Un grupo minoritario de estos carburos presenta un aumento considerable del porcentaje de Mo, un aumento del Fe y una disminución importante en el porcentaje de Cr, el M: 33,3Cr-42,8Fe-23,8Mo. La relación

Cr/Fe es $\sim 1,9$ para los primeros. El tamaño promedio de los carburos es 142 nm (49 – 344 nm) de 100 precipitados medidos.

En la Figura 4.100.a se muestra la micrografía TEM de un $M_{23}C_6$ con su diagrama de difracción (Figura 4.100. b) y su correspondiente EDS (4.100.c).

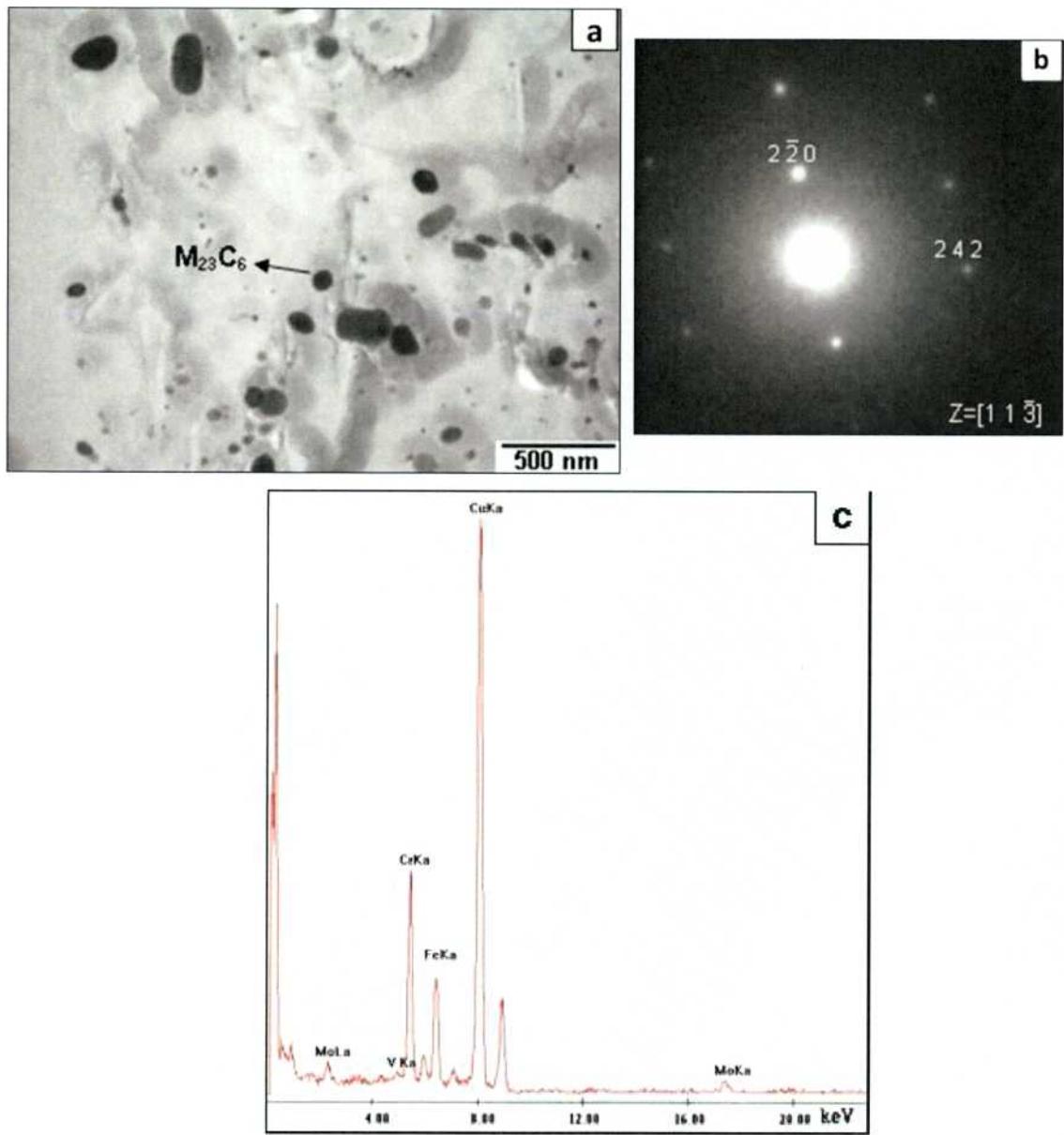


Figura 4.100. Micrografías TEM de la muestra G2. a) partícula de $M_{23}C_6$. b) Diagrama de difracción y c) EDS.

También se hallaron las partículas MX del tipo II (VN) cuya composición química varía de 71V-14,6Nb-14,4Cr a 28,5V-49,6Nb-21,8Cr. En la figura 4.101 se observa un VN, con su diagrama de difracción (4.101.b) y su EDS (4.101.c).

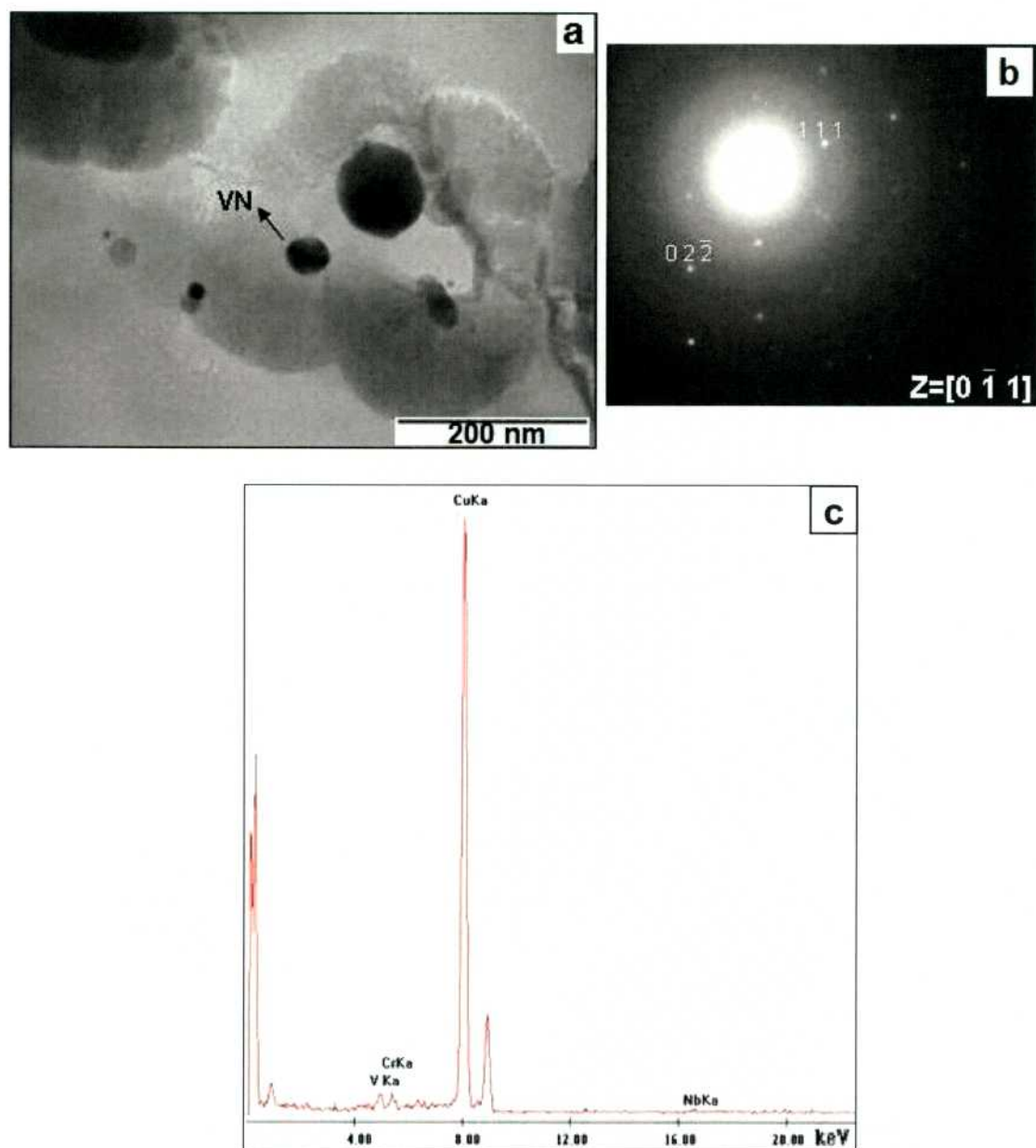


Figura 4.101. Micrografías TEM de la muestra G2. a) partícula de VN, b) Diagrama de difracción y c) EDS.

Como ya se mostró anteriormente (Figura 4.99) en esta muestra se encontraron NbCN, cuya composición es: 84,6Nb-9,4V-6Cr. Estos carbonitruros fueron encontrados aislados y de forma muy esférica. Las mediciones del diámetro máximo dieron en promedio de 26 nm (12-69 nm) de 84 partículas de NbCN aislados. También se encontraron en mínima cantidad de agrupamientos como se puede observar en la Figura 4.102 junto con su diagrama de difracción (Figura 4.102.b) y su EDS (Figura 4.102.c). La composición obtenida en este agrupamiento es 77,6Nb-18,5V-3,9Cr, el diagrama de difracción demostró que se trata de partículas de NbCN. No se encontró una explicación para la presencia de este tipo de aglomerados que también fueron observadas por Gibson y col. [13].

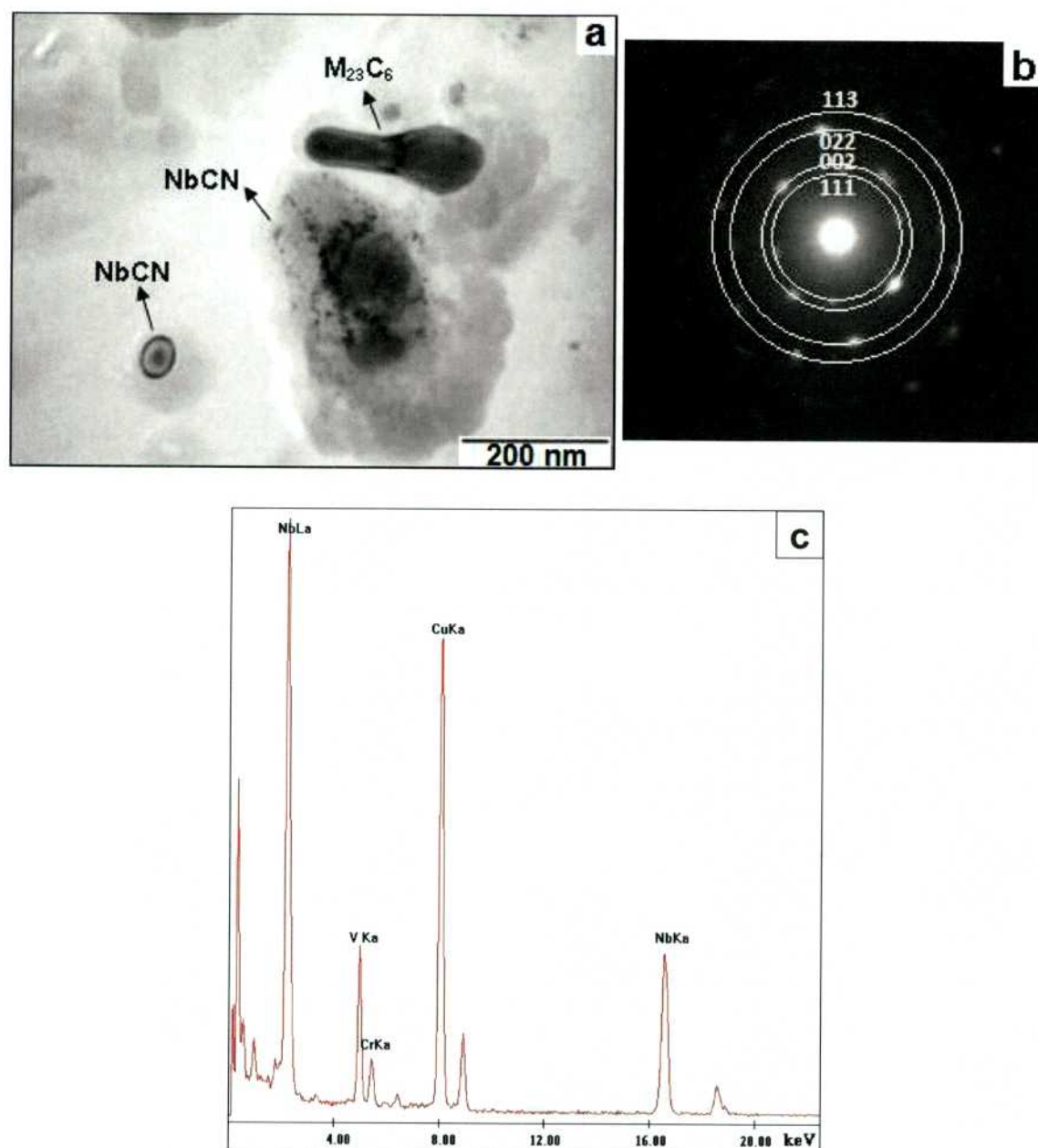


Figura 4.102. Micrografías TEM de la muestra G2, agrupación de NbCN cerca de uno aislado y un $M_{23}C_6$: a) campo claro, b) diagrama de difracción y c) espectro EDS.

Cualitativamente, los $M_{23}C_6$ son los mayoritarios. Los MX mayoritarios son del tipo I (NbCN), le siguen, en menor cantidad, los precipitados del tipo II (VN) y, por último, algunos agrupamientos.

4.16.3 Muestra G3 (Gleeble N°3)

En la Figura 4.103.a se observa una micrografía óptica de la muestra Gleeble N°3 atacada con el reactivo Vilella, en ella se muestra la microestructura del material y en la Figura 4.103.b se muestran los bordes de grano de la muestra debido al ataque con oxálico.

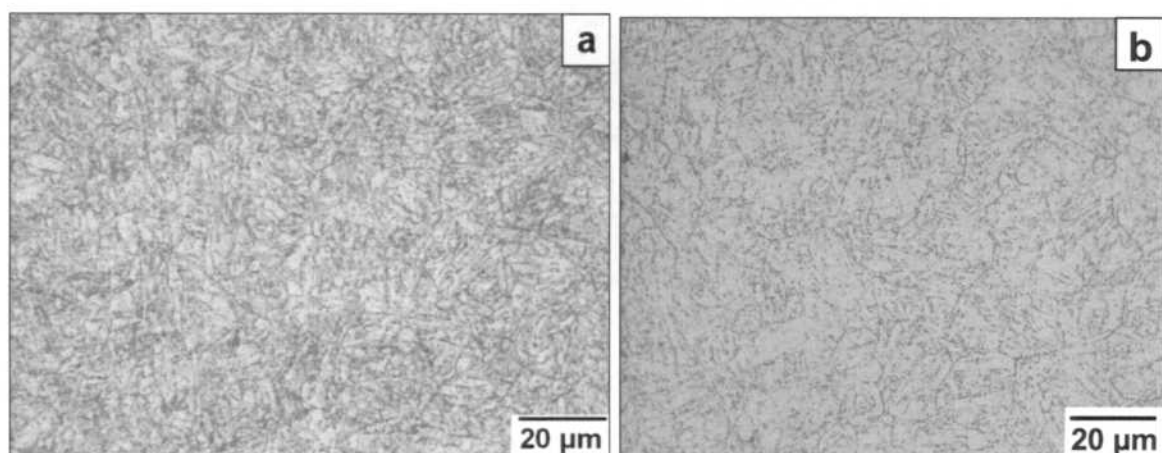


Figura 4.103. Micrografía óptica de la muestra G3. a) ataque con Vilella. b) ataque con reactivo oxálico.

La Figura 4.104 muestra una micrografía SEM de la muestra G3, en donde se puede observar la distribución de precipitados en la matriz.

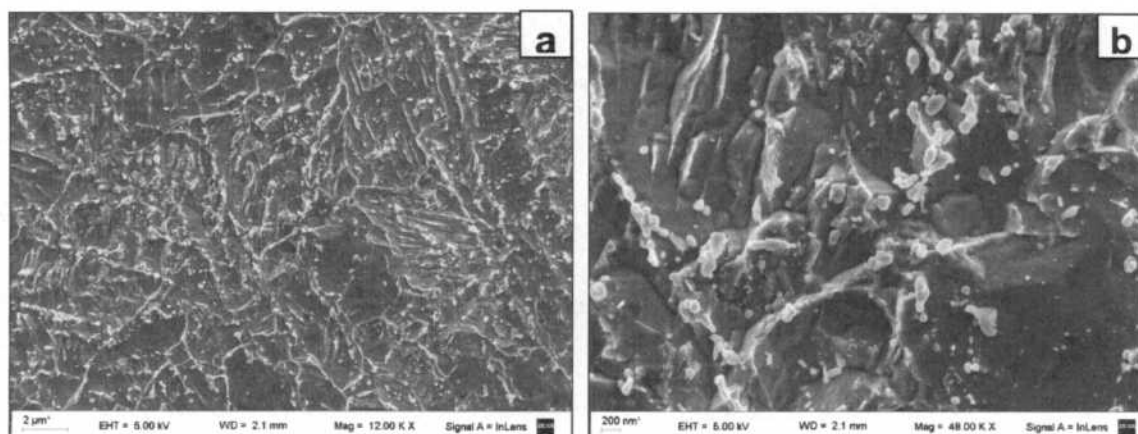


Figura 4.104. Micrografía SEM de la muestra G3. a) y b) matriz con precipitados.

4.16.3.1 Identificación de precipitados en la muestra G3

En la Figura 4.105 se muestra la réplica de grafito obtenida de la muestra Gleeble N°3. En ella se puede ver a muy baja magnificación los bordes de grano y los precipitados ya vistos en las micrografías SEM.

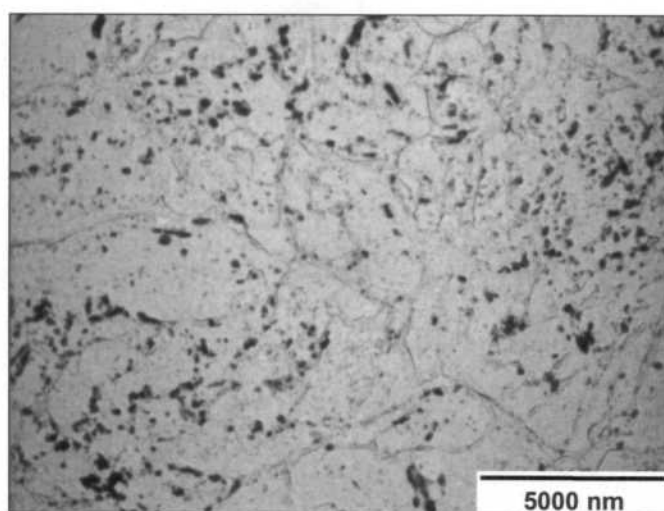
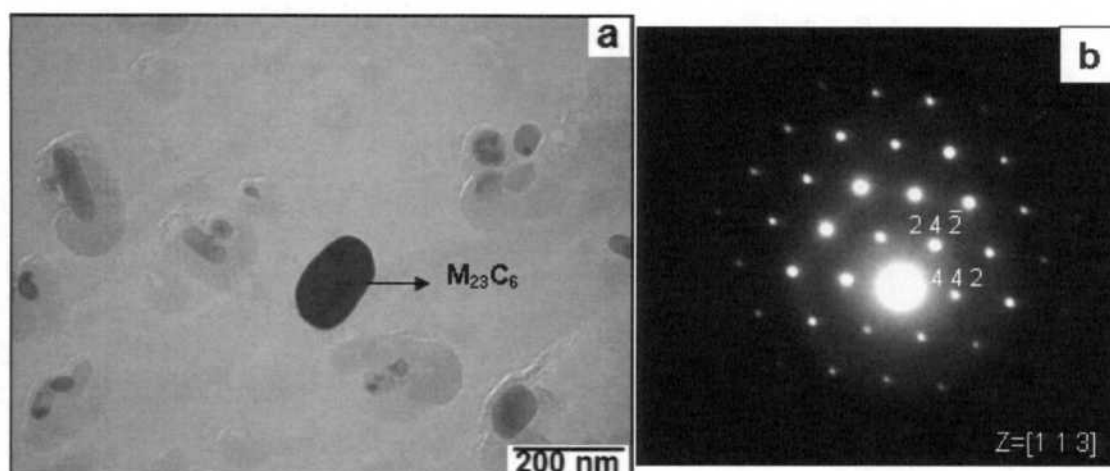


Figura 4.105. Micrografía TEM de la muestra G3.

Los carburos de mayor tamaño que se observan en la Figura 4.106 son $M_{23}C_6$ que tienen forma esférica y son los precipitados mayoritarios. Estas partículas fueron encontradas con dos tipos de composiciones: carburos $M_{23}C_6$ ricos en Cr y otra con un alto porcentaje en peso de Mo. Para el primer caso la composición promedio es de M: 60,5Cr-30,7Fe-7,5Mo-1,3V, con una relación Cr/Fe ~2. Para el segundo caso el porcentaje en peso promedio es M: 32,1Cr – 43,9Fe – 24Mo. A su vez, los carburos $M_{23}C_6$ mayoritarios son los ricos en Cr. En la Figura 4.50.a se muestra uno de los carburos con alto porcentaje en peso de Mo, su diagrama de difracción y su EDS (4.106.b y c). En este caso el valor de promedio para estos precipitados es similar al de la G2 (143 nm, con un mínimo de 44 nm y un máximo de 422 nm) de 103 precipitados medidos.



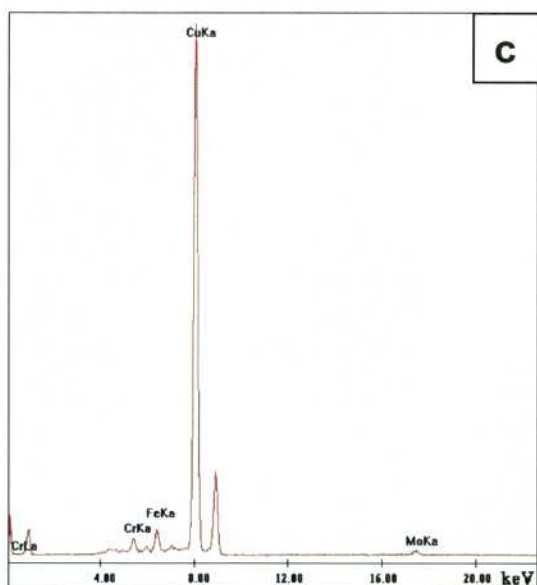
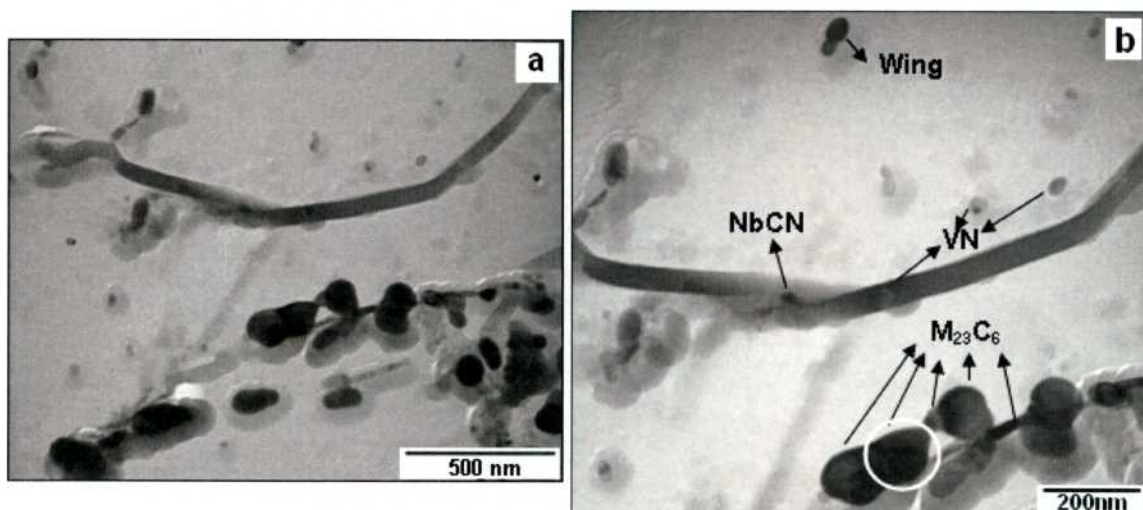


Figura 4.106. Micrografía TEM de la muestra G3. a) $M_{23}C_6$ con alto Mo. b) diagrama de difracción del carburo y c) EDS.

En la Figura 4.107.a se muestran los carburos identificados en la muestra G3: los $M_{23}C_6$, los MX del tipo I: NbCN, del tipo II: VN e incluso del tipo III: wings. La Figura 4.107.b y c muestra el diagrama de difracción junto con el EDS de uno de los precipitados $M_{23}C_6$ que encuentra marcado con un círculo blanco en la Figura 4.107.a y cuya composición química es con alto porcentaje en Cr.



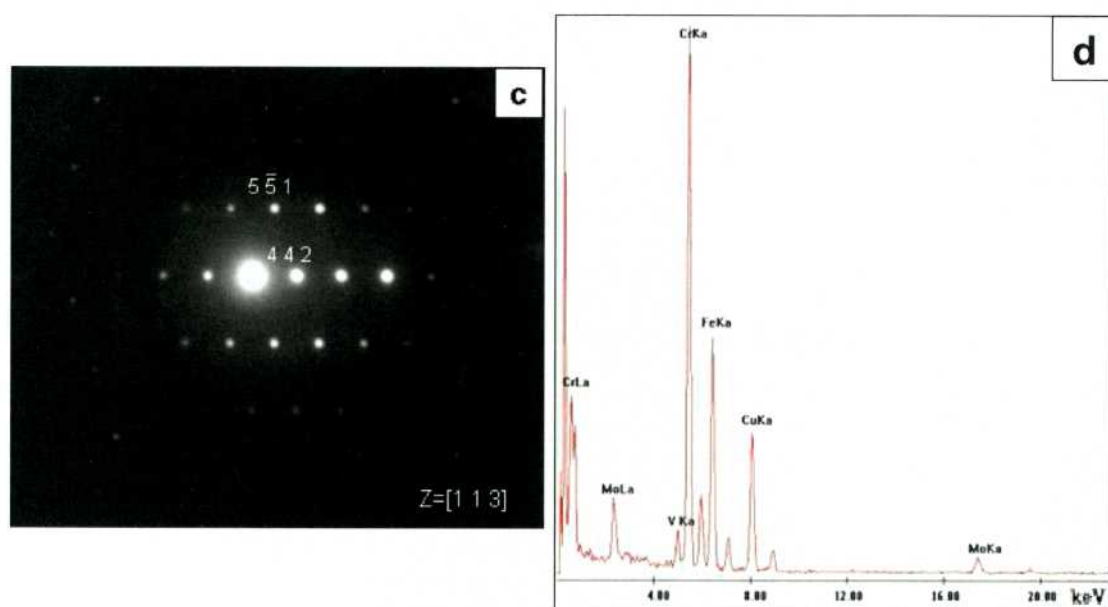


Figura 4.108. Micrografía TEM de la G3. a) $M_{23}C_6$ ricos en Cr, marcado con un círculo y rodeado de otros precipitados. b) diagrama de difracción del carburo y c) su EDS.

Los MX del tipo I, como el indicado en la Figura 4.108.b, se encontraron distribuidos en la matriz de forma esférica, pequeños y con una composición química $M = 81,9\text{Nb}-7,1\text{Cr}-11,3\text{V}$. Se realizó la medición en estos precipitados aislados y en promedio se obtuvo 26 nm (con un mínimo de 12 nm y un máximo de 69 nm), en total se midieron 64 precipitados de NbCN aislados. Además se encontraron agrupamientos de partículas (Figura 4.109) cuya composición es $89,5\text{Nb}-2,1\text{V}-1,9\text{Cr}-6,6\text{Ti}$.

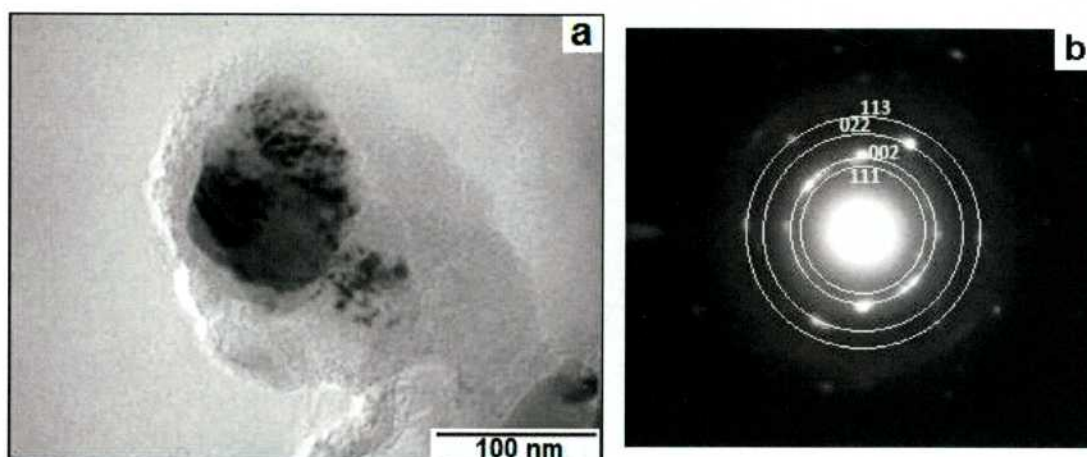


Figura 4.109. Micrografía TEM de los agrupamientos de partículas encontrados en la muestra G3. a) campo claro y b) diagrama de difracción.

Las partículas MX del tipo II, VN, como los presentados en la Figura 4.110.a tienen una composición química de $62,4\text{V}-21,6\text{Nb}-16\text{Cr}$. En la Figura 4.110 se observa una agrupación de VN, con su diagrama de difracción (Figura 4.110.b) y espectro (Figura 4.110.c).

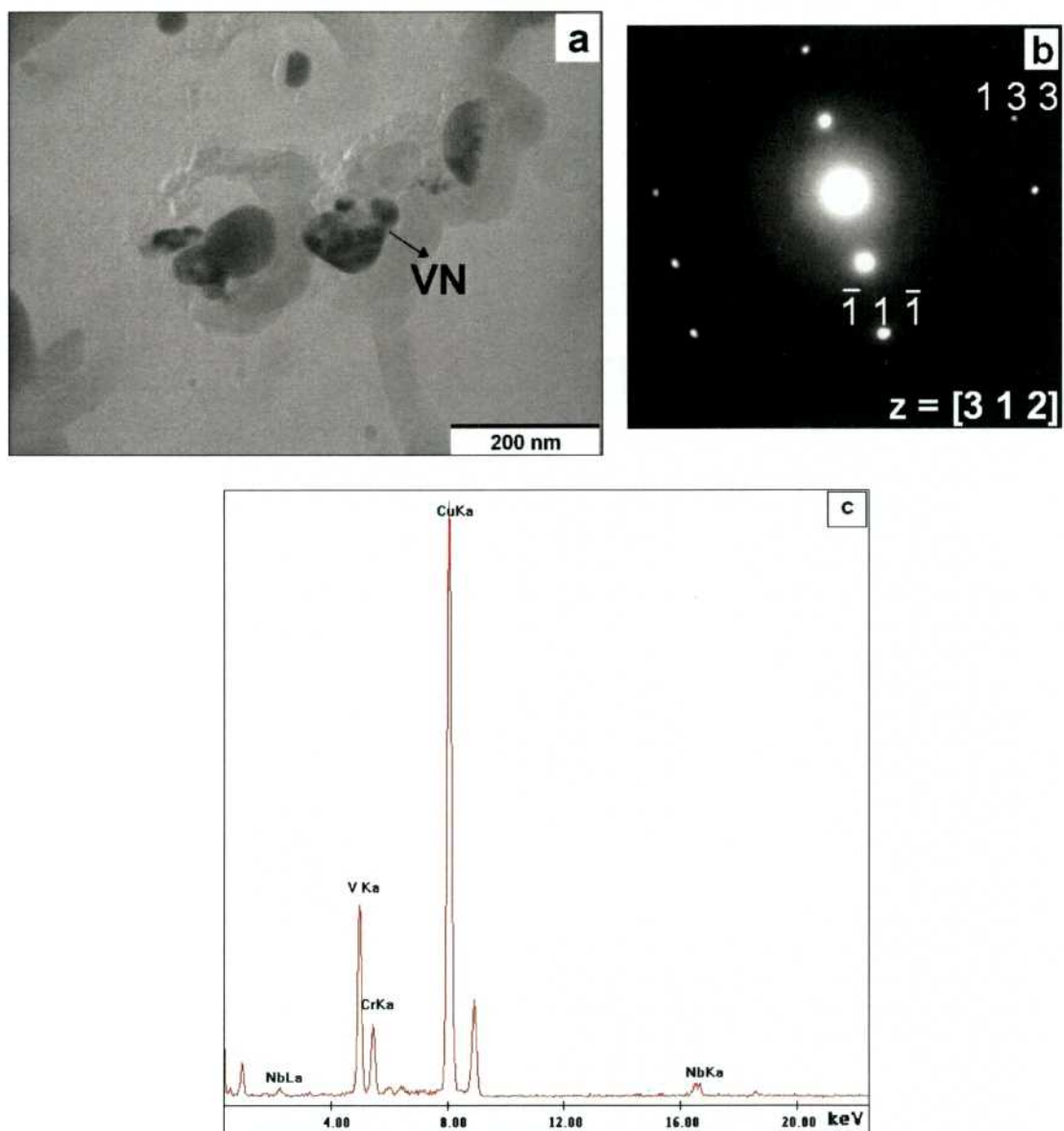


Figura 4.110. Micrografía TEM de la muestra G3. a) VN. b) diagrama de difracción. c) espectro EDS.

Como se mostró en la Figura 4.108.a también hay wings y en la Figura 4.111.a se muestra algunos de ellos con su diagrama de difracción (4.111.b).

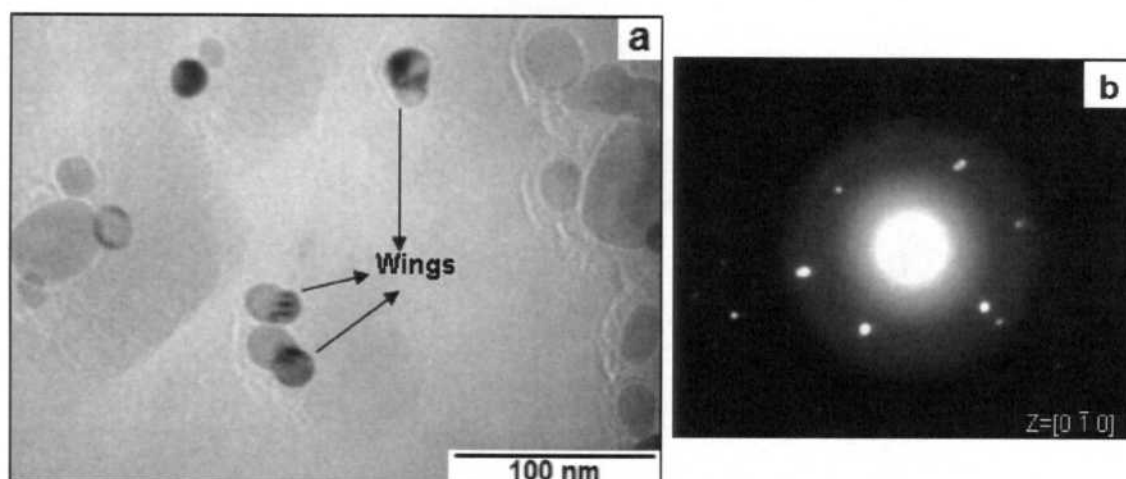


Figura 4.111. Micrografía TEM de la muestra G3. a) Wings. b) diagrama de difracción.

En resumen, cualitativamente, los precipitados mayoritarios son los carburos $M_{23}C_6$, entre estos precipitados los que más abundan son aquellos ricos en Cr, le siguen los VN, los wings y los NbCN.

4.16.4 Muestra G4 (Gleeble N°4)

Las micrografías ópticas obtenidas por medio de ataque con Vilella para la muestra Gleeble N°4, Figura 4.112.a, revelaron una microestructura similar a las obtenidas para la muestra N°3, en la Figura 4.112.b se muestra la muestra atacada con oxálico.

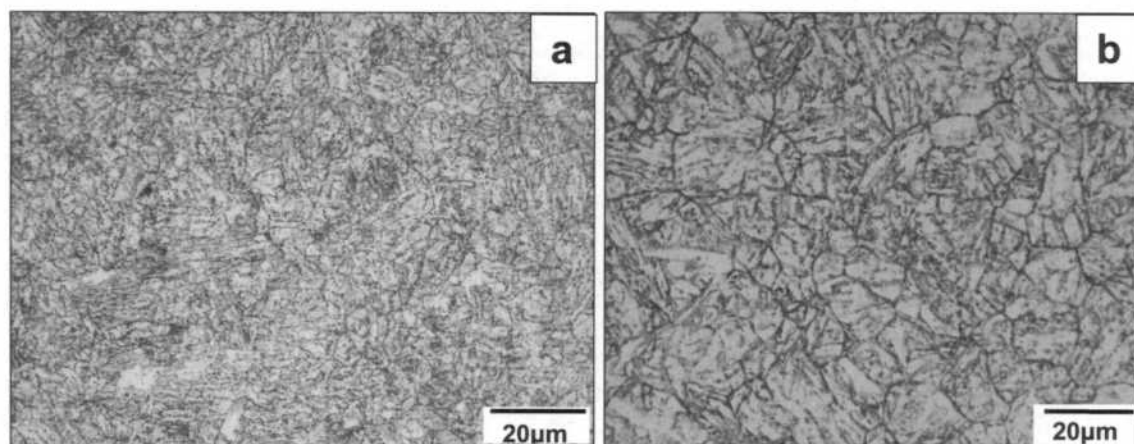


Figura 4.112. Micrografía óptica de la G4. a) ataque con Vilella. b) ataque con reactivo oxálico.

En las micrografías SEM de la Figura 4.113.a se muestra la distribución de precipitados en la a matriz y en los bordes de grano, la Figura 4.113.b muestra los precipitados a mayor aumento.

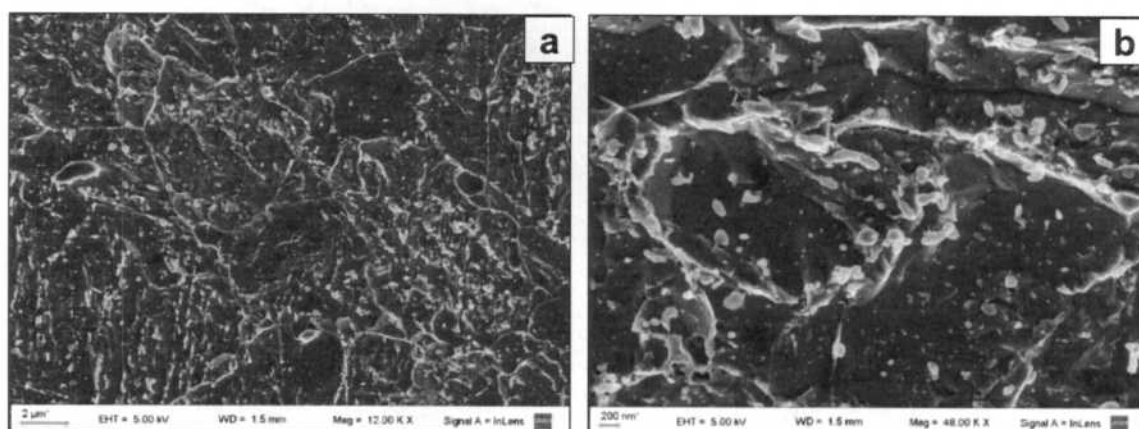


Figura 4.113. Micrografía SEM de la muestra G4. a) y b) Bordes de grano y matriz con precipitados.

4.16.4.1. Identificación de precipitados en la muestra G4

En la micrografía TEM de la Figura 4.114 se muestra la réplica realizada a baja magnificación, en la cual se distinguen los ex bordes de grano austeníticos decorados por los precipitados, algo que fue difícil de observar en las dos muestras anteriores.

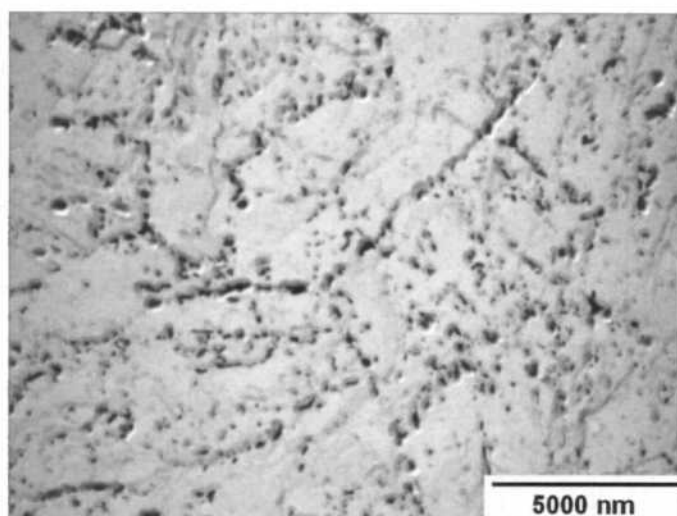


Figura 4.114. Micrografía TEM muestra G4. Vista general de la réplica.

Los precipitados $M_{23}C_6$ son los precipitados mayoritarios, con un porcentaje en peso promedio aproximado de M: 57,5Cr-32,1Fe-8,8Mo-1,6V y una relación Cr/Fe de 1,8. En esta probeta sólo se encontraron los $M_{23}C_6$ ricos en Cr con una composición química y formas similares a las encontradas en la condición de suministro. Se midieron en total 126 $M_{23}C_6$ y en promedio se obtuvo un valor de 180 nm (78 – 549 nm).

En la Figura 4.115.a y b se puede observar una gran cantidad de estos carburos en la muestra. En la Figura 4.115 c y d se encuentra el diagrama de difracción y el EDS realizado que confirman el tipo de partícula.

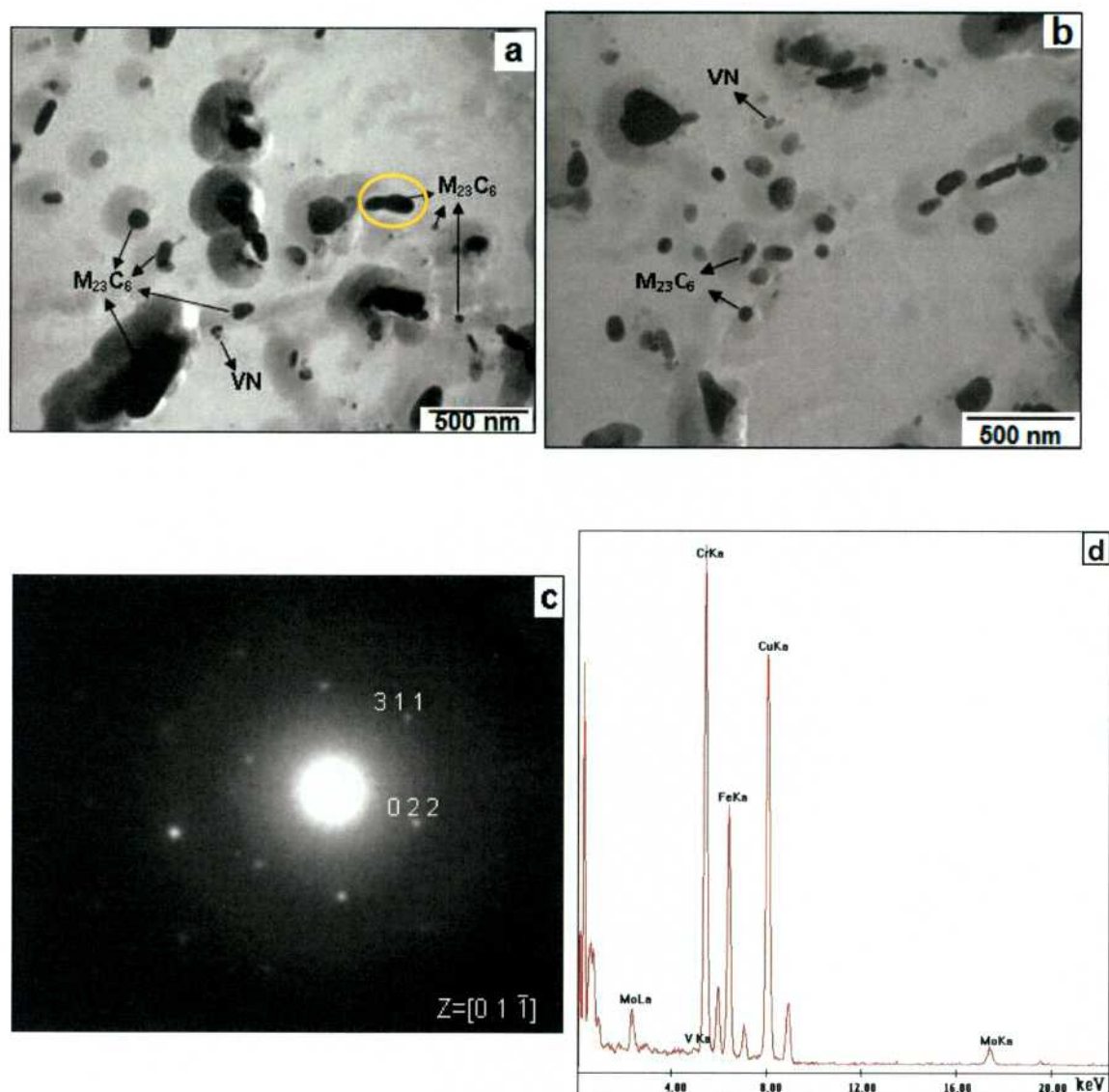


Figura 4.115. Micrografía TEM de la muestra G4. a) y b) gran cantidad de $M_{23}C_6$ y VN. c) diagrama de difracción realizado al $M_{23}C_6$ marcado con un círculo y d) EDS realizado al mismo.

Solamente se encontraron pocos agrupamientos de NbCN como el presentado en la Figura 4.116 cuya la composición promedio es de 88,3Nb-9,1V-2,6Cr.

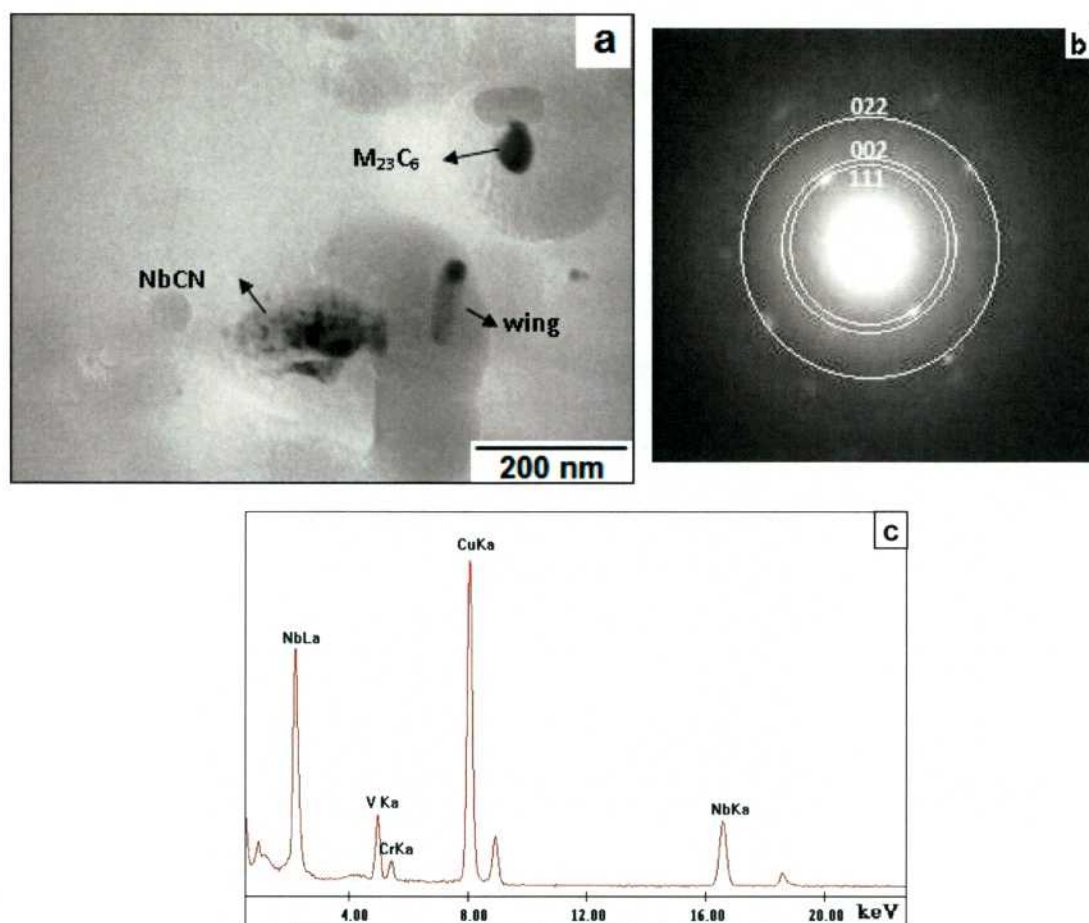


Figura 4.116. Micrografía TEM de la muestra G4. a) NbCN, $M_{23}C_6$ y wing encontrado en la matriz. b) diagrama de difracción y c) EDS realizado al agrupamiento de NbCN.

Otros de los precipitados encontrados son los VN con un porcentaje en peso promedio de: 67,5V-14,7Nb-17,8Cr como el mostrado en la Figura 4.115.a y b.

También se encontró, en cantidad media, MX tipo III (“wings”) en la matriz como se pueden observar en la Figura 4.117 y como ya se mostró en la 4.116.a se observa que las “alas” (VN) son alargadas.

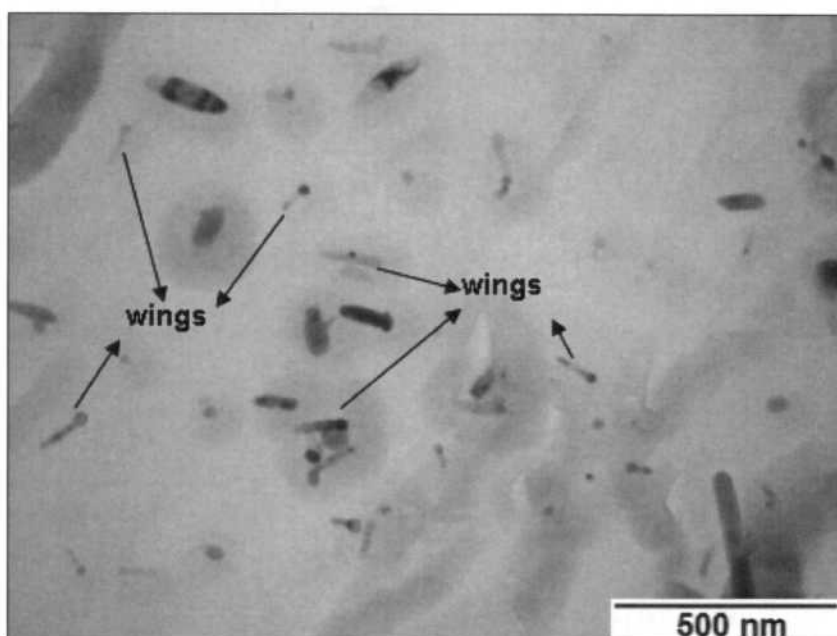


Figura 4.117. Micrografía TEM de la muestra G4.

Se hallaron en gran cantidad los carburos $M_{23}C_6$, luego los MX tipo II (VN) y, por último, los "wings".

4.16.5 RESUMEN PROBETAS GLEELE

Muestra	M ₂₃ C ₆	MX		
		NbCN (tipo I)	VN (tipo II)	Wings (tipo III)
G2	•M: 59,2Cr-30,7Fe-8,9Mo-1,7V (Cr/Fe: ~1,9) y con alto Mo M: 33,3Cr-42,8Fe-23,8Mo. •Forma mayoritariamente esférica. •Gran cantidad.	•84,6Nb-9,4V-6Cr. •Forma esférica y gran cantidad •Caso particular de agrupamiento: 77,6Cr-18,5V-3,9Cr.	•Variación entre 28,5V-49,6Nb-21,8Cr y 71V-14,6Nb-14,4Cr. •Variadas formas •Gran cantidad.	-
G3	•M: 60,5Cr-30,7Fe-7,5Mo-1,3V (Cr/Fe: ~ 2), con alto Mo M: 32,1Cr – 43,9Fe – 24Mo. •Forma mayoritariamente esférica. •Gran cantidad.	•81,9Nb-7,1Cr-11,3V •Se hallaron aislados •Agrupamientos: 89,5Nb-2,1V-1,9Cr-6,6Ti. •Baja Cantidad.	•62,4V-21,6Nb-16Cr. •Formas varias. •Gran Cantidad.	•Forma esférica •Cantidad media
G4	•M: 57,5Cr-32,1Fe-8,8Mo-1,6V (Cr/Fe: ~ 1,8). •Morfologías variadas similares a las encontradas en el material en la condición de suministro.	•Solo agrupamientos de NbCN. •88,3Nb-9,1V-2,6Cr. •Poca cantidad.	•67,5V-14,7Nb-17,8Cr. •Formas varias. •Gran cantidad.	•Forma alargada y fina. •Cantidad media

4.17 DISCUSIONES

4.17.1 Efectos del proceso de soldadura y posterior TTPS sobre las segundas fases precipitadas en un acero P91

La microestructura de cada región de un cordón es susceptible al gradiente térmico que experimentó durante el proceso de soldadura y su posterior TTPS. A continuación se discutirán los cambios experimentados en cada región.

Material base (MB)

La muestra en la condición de suministro tiene un tratamiento de normalizado a 1050 °C durante 10 minutos con un posterior revenido a 785 °C durante 45 minutos.

En las probetas ST, el MB es una zona que no fue afectado por ningún gradiente térmico durante el proceso de soldadura, por lo tanto, su microestructura es la del material en la condición de suministro. En cambio, el MB de las probetas T experimentó un revenido adicional a 760 °C por 4 horas, el cual produjo un cambio en las fases precipitadas.

Las partículas mayoritarias observadas antes y después del TTPS son los $M_{23}C_6$. En la composición química se observó un incremento en el cociente Cr/Fe de 1,7 a 2 con el TTPS. Este hecho ya fue notado por Thomas Paul y col [1] quienes observaron que la razón Cr/Fe se incrementó desde ~1,9 hasta ~2,75 con el tiempo de tratamiento a 600 °C. Según bibliografía [9], se sabe que el $M_{23}C_6$ es el carburo más estable en un rango de temperaturas entre 550 y 750 °C en este acero y que en equilibrio se disuelve más Cr que Fe. Las variaciones del contenido de Cr y Fe podrían ser debidas a las diferencias de flujo de Cr y de Fe a la interfase precipitado/matriz. A 550 °C la menor movilidad de los átomos de Cr y la abundante cantidad de átomos de Fe disponibles podrían facilitar un mayor flujo de átomos de Fe a la interfase precipitado/matriz. Esto daría como resultado una reducción en la relación Cr/Fe. A 750 °C, se espera que la mayor velocidad de difusión del Cr pese más que la alta disponibilidad de Fe alrededor de los precipitados permitiendo que se aproxime a la concentración en equilibrio, o sea, más alta concentración de Cr lo cual incrementa la relación Cr/Fe.

En la condición de suministro los MX observados fueron los VN y los "wings". Con el TTPS además precipitaron NbCN.

Zona fundida (ZF)

En las macrografías de la ZF de los cordones aparecen discontinuidades macroscópicas que son restos de escoria entre pasadas, las cuales se deben al uso de un proceso con escoria. Para evitar las mismas se podría mejorar la limpieza entre pasadas y mejorar la técnica de deposición que permita que las mismas puedan "flotar" en la pileta líquida.

La ZF presenta granos columnares los cuales se mantienen después del TTPS. Esta zona también presenta numerosas inclusiones de varios tamaños las cuales están asociadas a la naturaleza del fundente utilizado durante la soldadura FCAW [2]. La presencia de inclusiones en el metal de soldadura también fue observada por otros autores y hay evidencia que pueden actuar como sitios de nucleación de cavidades y luego, acelerar el creep terciario [4]. La tendencia en el desarrollo de metales de aporte es minimizar la cantidad y disminuir el tamaño de las inclusiones [3].

A pesar de lo encontrado en la bibliografía [5] respecto a que las soldaduras multipasada ofrecen mayor tiempo de difusión para que transforme completamente la ferrita δ a austenita, esto no sucedió en los cordones aquí estudiados ya que se observaron zonas de ferrita δ en la ZF del cordón con TTPS. Si bien no se pudo reconocer la presencia de ferrita δ en el cordón ST, esta

fase también debe formar parte de esta muestra. La formación de ferrita δ en los aceros de alto Cr se suprime manteniendo el contenido de $Cr_{eq} \leq 9\%$ [6]. Entonces, la presencia de ferrita δ en la ZF de los cordones quedaría justificada por el hecho que, con los dos materiales de aporte empleados, el Cr_{eq} calculado con la composición química de los mismos superó el 9%.

En la ZF de los cordones 91-ST que no fue afectada por la pasada siguiente de la soldadura, denominada ZF “sin revenido”, se observaron precipitados M_3C con $M = Fe, Cr$, los cuales también fueron observados para este tipo de aceros en muestras normalizadas y revenidas a distintas temperaturas por otros autores [7]. En las ZF afectadas por la siguiente pasada de soldadura, denominada ZF “con revenido”, los precipitados M_3C observados presentaron un enriquecimiento en Cr. Hurtado Noreña y col. [7] observaron que la composición química del M_3C varía de 85Fe-15Cr en la condición de normalizado (1050 °C, 30 min, enfriado al aire) a 48,5Fe-51,5Cr cuando este tipo de material es revenido durante 1 h a 500 °C, valores que se aproximan a los encontrados para la ZF “sin revenido” y ZF “con revenido”, respectivamente.

En la ZF del cordón 91-ST “con revenido” también se observaron carburos $M_{23}C_6$, bastante esféricos y pequeños (~ 60 nm), sobre todo en los bordes de grano. Después del TTPS aumentó el tamaño de estos carburos y precipitaron VN. Los $M_{23}C_6$ se identificaron a través del análisis de sus diagramas de difracción. Sin embargo, el análisis EDS mostró que si bien la mayoría presentaba una composición química similar a los $M_{23}C_6$ encontrados en la condición de suministro, algunos de ellos presentaban un incremento en el contenido de Mo.

La ZF del cordón 92-ST sólo se observó “con revenido” y presentó el mismo tipo de precipitados que el cordón 91 tanto antes como después del TTPS. La composición química encontrada para los Fe_3C fue similar a la encontrada para ese precipitado en el cordón 91-ST, en cambio, los carburos $M_{23}C_6$ presentan además W en su composición química, lo cual es consistente con la composición química informada en la literatura para estos precipitados en un acero P92 [8]. Según bibliografía [5] el W suprime el engrosamiento de los $M_{23}C_6$, logrando la mayor estabilidad de estos precipitados durante los ensayos de creep a diferencia de los $M_{23}C_6$ sin contenido de W. El mecanismo por lo cual esto ocurre no se entiende completamente hasta el momento.

La presencia de carburos $M_{23}C_6$ se debe a que con el revenido los precipitados Fe_3C presentes en la ZF son reemplazados, como se muestra en la siguiente secuencia [9]: $Fe_3C \rightarrow M_7C_3 \rightarrow M_{23}C_6$.

Zona afectada por el calor de grano grueso (ZACGG)

La ZACGG presenta una gran variación de tamaño de grano, y esto es debido a que las zonas más próximas a la fuente de calor tienen una mayor disolución de precipitados, lo que permite el crecimiento de grano. Al alejarse de la fuente de calor, el tamaño de grano va disminuyendo debido a la menor disolución de partículas con la disminución de la temperatura pico alcanzada. Esta región también experimenta las más altas velocidades de enfriamiento [9], lo que conduce a una estructura de grano grueso con pocos precipitados. En el caso de los cordones analizados, los granos variaron de 5 a 86 μm (Tabla 4.1 y 4.2) dentro de la ZACGG. Las réplicas obtenidas para esta zona en ambos cordones presentaron prácticamente el mismo tamaño de grano (promedio $\sim 20 \mu m$) por lo tanto se podría comparar la misma zona dentro de la ZACGG antes y después del TTPS.

En la ZACGG del cordón ST se identificaron los carburos $M_{23}C_6$, algunos con una mayor concentración de Mo. Los $M_{23}C_6$ de esta zona presentaron un tamaño muy inferior al encontrado en la condición de suministro sobre todo en los bordes de grano (promedio 55 nm) donde además tenían una morfología esférica muy similares a los encontrados en los bordes de grano de la ZF “con revenido”. Como la mayoría de estos carburos presentaban una relación Cr/Fe similar a la

condición de suministro esto significaría que el corto tiempo durante el cual estuvieron a alta temperatura no fue suficiente para disolverlos completamente en la zona observada.

En la ZACGG del cordón ST también se observaron NbCN casi esféricos y con un diámetro entre 90 y 290 nm. Su tamaño, composición y morfología sugiere que se tratan de MX insolubles a las temperaturas alcanzadas [11].

En esta zona también se encontraron minoritariamente MX de muy pequeño tamaño, tanto NbCN como VN, ambos de morfología esférica. Los pocos NbCN observados podrían ser parte de los "wings", los cuales no fueron observados en esta zona (ZACGG ST). La mayoría presenta un tamaño tan chico que no fue posible obtener su espectro EDS.

Después del TTPS aumenta la cantidad de precipitados presentes en la muestra. Los $M_{23}C_6$ presentan la forma y tamaño similar a la que tienen en la condición de suministro (relación Cr/Fe=2,2). Los únicos MX encontrados en esta muestra (ZACGG 91-T) son finos precipitados de VN con una amplia distribución en composición de Nb y V.

Zona afectada por el calor de grano fino (ZACGF)

En la ZACGF del cordón ST los precipitados mayoritarios vuelven a ser los $M_{23}C_6$ los cuales aparecieron aislados con formas más redondeadas que los presentes en el material de suministro o formando agrupamientos. No se encontró una explicación a la presencia de estos agrupamientos. Los EDS analizados para estos precipitados coinciden con los correspondientes al material en la condición de suministro y no aparecieron aquellos que tenían un alto contenido de Mo.

El siguiente precipitado encontrado de una fracción estimada en volumen fueron los NbCN esféricos. No se encontraron VN en esta zona, excepto los que forman parte de los "wings". En los pocos "wings" identificados, las partículas de VN presentan una morfología esferoidal y de menor tamaño que el núcleo, en lugar de presentar la morfología típica de partículas alargadas a los lados de un núcleo esférico de NbCN.

El TTPS agrega VN a los precipitados ya presentes en el cordón ST.

Zona afectada por el calor intercrítica (ZACIC)

La región del cordón ST correspondiente a la ZACIC alcanza temperaturas entre A_{c1} y A_{c3} (ver Figura 2.2), luego en esta sub-zona coexisten dos microestructuras: martensita fresca y martensita revenida [12], pero no fue posible diferenciar ambas zonas en la observación de las réplicas de carbono. Los precipitados $M_{23}C_6$ se presentaron con alto y bajo contenido de Mo. En esta región no se observaron cambios apreciables en los precipitados en la condición ST y T, pero ambas regiones tienen precipitados de NbCN que no estaban presentes en la condición de suministro.

4.17.2 Simulación de 3 ciclos térmicos mediante ensayos de Gleeble

De las curvas dilatométricas obtenidas de los ensayos de Gleeble sobre el material en la condición de suministro se obtuvo una M_s superior a la que se calculó a través de la composición química ($M_s = 361$ °C, Apéndice I) tanto para el ensayo realizado según norma ($M_s = 389$ °C, G1) como para el ensayo que se realizó siguiendo la curva de calentamiento-enfriamiento experimentada por el material durante el proceso de soldadura ($M_s = 491$ °C, G2), por lo tanto, las temperaturas de precalentamiento y entre pasadas podrían ser incrementadas ya que según lo encontrado en bibliografía [10] al aumentar la temperatura de precalentamiento aumenta la resistencia al creep aunque no se sabe el motivo.

El carburo $M_{23}C_6$ fue el precipitado mayoritario en todas las muestras observadas con una morfología más esférica a altas temperaturas.

Los MX mayoritarios son los VN, excepto para la muestra G2 ($T_{\text{máx}} = 985\text{ }^{\circ}\text{C}$). Con el incremento de la temperatura se va produciendo una disolución de estas partículas las cuales se van volviendo más esféricas presentado el mismo tipo de comportamiento que los precipitados $M_{23}C_6$. Incluso los VN que forman parte de los “wings” pasan de ser alargados a ser esféricos en la muestra G3 ($T_{\text{máx}} = 930\text{ }^{\circ}\text{C}$) y desaparecer en la muestra que alcanzó los $985\text{ }^{\circ}\text{C}$. Los NbCN, ausentes en condición de suministro y en la muestra G4 ($T_{\text{máx}} = 897\text{ }^{\circ}\text{C}$), pasan de ser los MX minoritarios en la muestra G3 a ser los MX mayoritarios en la muestra G2.

Todas las muestras presentan en muy baja proporción aglomerados de NbCN. Muy pocos de estos aglomerados fueron vistos en la ZACIC del cordón ST. No se encontró una explicación para la presencia de este tipo de aglomerados que también fueron observadas por Gibson y col. [13] como precipitados minoritarios y en muy baja proporción en muestras de un acero T91, similar al de la presente tesis, austenizadas a $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$ por más de 5 minutos y cuya composición química coincide con la de los NbCN.

Las temperaturas A_{c1} ($877\text{ }^{\circ}\text{C}$) y A_{c3} ($936\text{ }^{\circ}\text{C}$) calculadas a partir de la curva dilatométrica obtenida usando los datos de una termocupla muestran que el ensayo G2 alcanzó una temperatura pico ($985\text{ }^{\circ}\text{C}$) superior a A_{c3} y representaría una ZACGF, el ensayo G3 con una temperatura pico de $930\text{ }^{\circ}\text{C}$ representaría una ZACIC próxima a A_{c3} y la G4 ($897\text{ }^{\circ}\text{C}$) una ZACIC próxima a A_{c1} .

Al comparar las probetas obtenidas por simulación con las obtenidas durante la soldadura se observó una tendencia que se repite. Al alcanzar la temperatura pico correspondiente a la ZACGF se observa un cambio de MX mayoritario (de VN a NbCN) y una morfología cada vez más esférica de los precipitados.

4.17.3 Comentarios sobre la evolución microestructural de la ZAC

Zavaleta Gutiérrez y colaboradores [14] estimaron, mediante cálculos termodinámicos, la fracción de precipitados presentes a cada temperatura por encima de los $780\text{ }^{\circ}\text{C}$ en un acero P91, similar al utilizado. De acuerdo con estos cálculos la disolución de los precipitados $M_{23}C_6$ terminaría alrededor de los $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ mientras que los MX lo harían alrededor de los $1160\text{ }^{\circ}\text{C}$. Cuando el acero es calentado a altas velocidades ($\sim 40\text{ }^{\circ}\text{C/s}$, [15]), como en una soldadura, la disolución de los precipitados cambia a más altas temperaturas que las predichas para condiciones de equilibrio. Gibson y colaboradores [13], estudiaron la evolución microestructural de un acero T91 calentado y enfriado a una velocidad de $50\text{ }^{\circ}\text{C/s}$ hasta una temperatura de $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$ y observaron que todos los precipitados presentes en la condición de suministro estaban presentes al iniciar el tratamiento térmico a esa temperatura, pero dentro de los 5 primeros minutos de permanencia todos los precipitados se disolvieron y/o transformaron mayoritariamente a precipitados del tipo NbCN. Según los autores los NbCN se formaron con el C proveniente de la disolución de los $M_{23}C_6$ y el Nb disuelto en la matriz. Las temperaturas alcanzadas en cada sub-zona de la ZAC, debido a la soldadura, permitiría que los NbCN (ausentes en la condición de suministro) precipiten tanto en la ZACGF como en la ZACIC. Esta misma tendencia se observó en los ensayos realizados en la máquina de Gleeble. Por otro lado, se observaron muy pocos NbCN en la ZACGG (podrían ser los núcleos de los “wings” presentes en la condición de suministro) y esto podría ser debido al corto tiempo de mantenimiento a altas temperaturas en esta sub-zona.

La resistencia de los aceros 9%Cr y, por ende, su dureza dependería del endurecimiento por precipitación más que del endurecimiento por refinamiento del grano [5]. Comparando el tamaño de los precipitados se observa que los MX presentes en la ZACGG son más finos que los MX de la ZACGF/IC. Una dispersión fina de precipitados estabiliza las dislocaciones libres en la matriz, lo cual hace aumentar la dureza. Este hecho justificaría que la dureza de la ZACGG sea superior a la de la ZACGF/IC.

Si bien los efectos de los precipitados en el comportamiento de un cordón de soldadura en un ensayo de creep exceden los objetivos de la presente Tesis, los precipitados detectados en cada sub-zona podrían dar una idea del efecto de éstos sobre la disminución de la resistencia al creep de la ZACGF con respecto al resto de las zonas. Yamada y col. [16] establecieron que los VN son los MX más estables en términos de tamaño, ya que tienen una baja velocidad de engrosamiento. Yoshizawa y col. [17] mostraron que en un acero P92 los NbCN desaparecen después de 20.000 horas a 650 °C, mientras que los VN no cambian mucho. En el presente trabajo se observó que el gradiente térmico que experimentó la ZACGF durante la soldadura produjo un cambio en el tipo de MX mayoritario, ya que pasó de ser rico en V (VN) a ser rico en Nb (NbCN), por lo cual esta zona quedaría en desventaja frente al creep con respecto a las otras zonas. Esta tendencia también se observó en las muestras ensayadas en la máquina de Gleeble.

En la presente Tesis, la relación Cr/Fe de los $M_{23}C_6$ encontrados en todas las zonas del cordón ST fue inferior (entre 1,4 y 1,8) al valor encontrado en todas las zonas del cordón T (entre 2 y 2,2). La técnica de extracción de réplicas proporciona una valiosa herramienta metalográfica no destructiva para monitorear los cambios microestructurales causados por el envejecimiento del material y para evaluar la historia térmica del material en componentes operando en régimen de creep, dado que se ha verificado que la composición de los carburos $M_{23}C_6$ colectados en las réplicas se puede correlacionar con la temperatura y el tiempo de exposición del material [19].

4.18 Referencias

- [1] V.Thomas Paul, S. Saroja, M. Vijayalakshmi, "Microstructural stability of modified 9Cr-1Mo steel during long term exposures at elevated temperaturas", J. Nucl. Mater 378 (2008), p. 273-281.
- [2] B. Arivazhagan, M. Kamaraj, "A study on influence of δ -ferrite phase on toughness of P91 steel welds", steel-grips.com 2013.
- [3] B. Arivazhagan, S. Sundaresan, M. Kamaraj, "A study on influence of shielding gas composition on toughness of flux-cored arc weld of modified 9Cr-1Mo (P91) steel", Journal of Materials Processing Technology 209 (2009), p. 5245-5253.
- [4] P. J. Ennis, O. Wachter, "Investigation into the properties of the 9 Chromium steel 9Cr-0.5Mo-1.8W-V-Nb with respect to its applications as a pipe-work and boiler steel at elevated temperatures", part 2: properties of weldments, VGB PowerTech, 78 (1998), p. 84-94.
- [5] F. Abe, T. U. Kern and R. Viswanathan, "Creep resistant steels", Woodhead Publishing and Maney Publishing, (2008), p. 478.
- [6] A. Iseda, Y. Sawaragi, S. Kato, F. Masuyama In: Proceedings of 5th international conference on creep materials. ASM Int., Materials Park, OH, (1992), p. 389.
- [7] C. Hurtado-Noreña, C.A. Danón, M.I. Luppo, P. Bruzzoni, "Evolution of minor phases in a P91 steel normalized and tempered at different temperatures", Procedia Material Sciences,(2014), en prensa.
- [8] A. Czyrska-Filemonowicz a, A. Zielińska-Lipiec a, P.J. Ennis, "Modified 9% Cr steels for advanced power generation: microstructure and properties", Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, volume 19, issue 2, (2006).
- [9] M. Vijayalakshmi, B. Raj, "Phase evolution diagrams", Universities Press, (2009).
- [10] J. A. Francis, H. K. D. H. Bhadeshia and P.J. Withers "Welding residual stress in ferritic power plant steels", Materials Science Technology, 23 (2009), p. 1009-1020.
- [11] P. Anderson, T. Bellgardt, F.L. Jones, "Creep deformation in a modified 9Cr-1Mo steel", Materials Science Technology, 19, (2003), p. 207-213.
- [12] D. F. Lionello, "Comportamiento en calentamiento continuo de aceros ASTM A213 grados T9 y T91", Tesis doctoral, Instituto Sábato, UNSAM (2010), p. 59-64.
- [13] J. L. Gibson, C. Jiménez, C. García de Andrés, C.A. Danón, M.I. Luppo, "Evaluation of the abnormal grain growth in an ASTM 213 grade T91 steel", Procedia Materials Science, (2014), en prensa.
- [14] N. Zavaleta Gutiérrez, M. I. Luppo, C. A. Danon, I. Toda-Caraballo, "Heterogeneous austenite grain growth in martensitic 9cr steel: coupled influence of initial metallurgical state and heating rate", Materials Science and Technology 29, (2013), p. 1254-1266.
- [15] Y. Mansilla, M. Zalazar "Microstructure Characterization of heat affected zone in single pass welding in 9Cr-1Mo steels", Procedia Materials Science, (2014), en prensa.
- [16] K. Yamada, M. Igarashi, S. Muneki, F. Abe, "Creep properties affected by morphology of MX in high-Cr ferritic steels", ISIJ Int., 41 (2001) S116-S120.
- [17] M. Yoshizawa, M. Igarashi, K. Moriguchi, A. Iseda, H. G. Armaki, K. Maruyama, "Effect of precipitates on long-term creep deformation properties of P92 and P122 type advanced ferritic steels for USC power plants", Mat. Scien. Eng. A 510-511 (2009), p. 162-168.

[18] P. Bozzano, División Microscopia electrónica de la Gerencia Materiales (2014) comunicación personal.

[19] A. Benvenuti, P. Bontempi, S. Corti and N. Ricci, "Assessment of Material Thermal History in Elevated Temperature Components", Elsevier Science Inc., (1996), p. 271-278.

5. CONCLUSIONES

Los resultados experimentales sobre la caracterización de precipitados presentes en un acero ASTM A335 Gr P91 soldado por el proceso de soldadura FCAW-G permitieron formular las siguientes conclusiones:

- Se lograron aislar los precipitados presentes en cada región y sub-zona de la ZAC utilizando distintas técnicas de caracterización: macrografía, micrografía óptica, barridos de microdureza, SEM y TEM en réplicas de carbono.
- Se identificaron los precipitados que aparecieron en cada zona del cordón debido al gradiente térmico experimentado durante el proceso de soldadura. En estas muestras el carburo M_3C fue el único precipitado presente en la ZF sin efectos de recalentamiento debido a la pasada de soldadura siguiente. El M_3C en la ZF que fue recalentada después de la solidificación incrementó su contenido de Cr. El carburo $M_{23}C_6$ fue el precipitado mayoritario observado en todas las zonas; en la ZF recalentada y en la ZACGG se encontraron carburos $M_{23}C_6$ más pequeños y con morfología esférica. Los NbCN sólo fueron observados en todas las sub-zonas de la ZAC; fueron los precipitados MX mayoritarios en la ZACGF. Los VN fueron identificados en todas las zonas, excepto en ZACGF y no se observaron "wings" en la ZACGG.
- El efecto de un TTPS a 760 °C durante 4 h mostró que el precipitado $M_{23}C_6$ siguió siendo el carburo mayoritario en todas las zonas. El VN está presente en todas las regiones estudiadas presentando el menor tamaño y mayor dispersión en la composición química para la ZACGG. Los NbCN fueron solamente encontrados en el MB, en la ZACGF y en la ZACIC. Se identificaron wings en todas las regiones salvo en la ZACGG y ZF.
- El gradiente térmico que se realizó en la máquina de Gleeble discretizando la curva obtenida por una termocupla soldada cerca de la línea de fusión de un cordón de pasada simple realizado en las mismas condiciones que los cordones del presente trabajo permitió obtener los valores de A_{c1} , A_{c3} y M_s para las velocidades del proceso de soldadura aplicado.
- Los tres ciclos térmicos simulados en la máquina de Gleeble mostraron que el carburo $M_{23}C_6$ fue el precipitado mayoritario en todas las muestras con una morfología más esférica a más altas temperaturas. El NbCN fue el MX mayoritario observado en la muestra cuya temperatura pico alcanzó los 987 °C y no fue observado en la muestra con menor temperatura pico. El VN fue el MX mayoritario en las muestras a menores temperaturas. No se observaron "wings" en la muestra que alcanzó las más altas temperaturas. El ensayo G2 representaría una ZACGF, el ensayo G3 representaría una ZACIC próxima a A_{c3} y la G4 una ZACIC próxima a A_{c1} .
- La determinación del tipo de precipitado, su morfología, composición química, distribución y cantidad es muy relevante pues de éstos parámetros depende el tiempo de vida de servicio del componente.

6. FUTURAS LÍNEAS DE TRABAJO

A partir de los resultados obtenidos en las experiencias realizadas y de las discusiones de los mismos, se sugieren las siguientes líneas de trabajo:

- Hacer un estudio bibliográfico sobre los parámetros de soldadura con el objeto de seleccionar aquellos cuya combinación conduciría al mejor comportamiento de la probeta frente al ensayo de creep en aleaciones 9Cr1MoNb, con y sin agregado de W (P91 y P92).

- Si bien la soldadura de estos aceros involucra el uso de pasadas múltiples, tal como las estudiadas en la presente tesis, se facilitaría el estudio de la influencia de los parámetros de soldadura si se generan cordones de pasada simple. En una segunda etapa, se podrá pasar al análisis de los cordones con pasadas múltiples.

- Utilizar las técnicas usadas en el presente trabajo para realizar la caracterización completa de la microestructura agregando la preparación de láminas delgadas de cada zona de los cordones, para el estudio del comportamiento de la matriz frente a los distintos ciclos térmicos.

- Realizar cálculos de equilibrio y estabilidad de las fases a través del software Thermo-Calc, considerando la posibilidad de simular además condiciones de calentamiento y enfriamiento fuera del equilibrio.

- Tratar de entender la estabilidad e inestabilidad de los precipitados lejos de la ZACGG con teorías de difusión, considerando la influencia en la elección de las temperaturas de precalentamiento y el TTPS.

- Realizar ensayos de Creep y estudiar la evolución de los precipitados en distintos estadios del ensayo, encontrar la relación de los mismos con la vida útil del material. Mediante técnicas de caracterización no destructivas (réplicas).

Apéndice I: realización de las soldaduras circunferenciales

Los cordones de soldadura estudiados en la presente Tesis fueron realizados en la Universidad Nacional del Comahue mediante un proceso por arco eléctrico semiautomático con metal de aporte en forma de un alambre continuo con núcleo fundente y gas de protección externamente suministrado, la denominación del mismo es FCAW - G (Flux Cored Arc Welding). En el Apéndice II se describe el mismo.

I.1: Preparación del metal base

El metal base fue seccionado de modo de poder obtener 3 soldaduras circunferenciales. Para ello en la cañería recibida se realizó un corte en frío, muy refrigerado y se mecanizaron los extremos con el diseño de junta mostrado en la Figura I.1, de acuerdo a las recomendaciones dadas por la Norma ASME B31.3 para espesores de cañerías mayores a 22 mm.

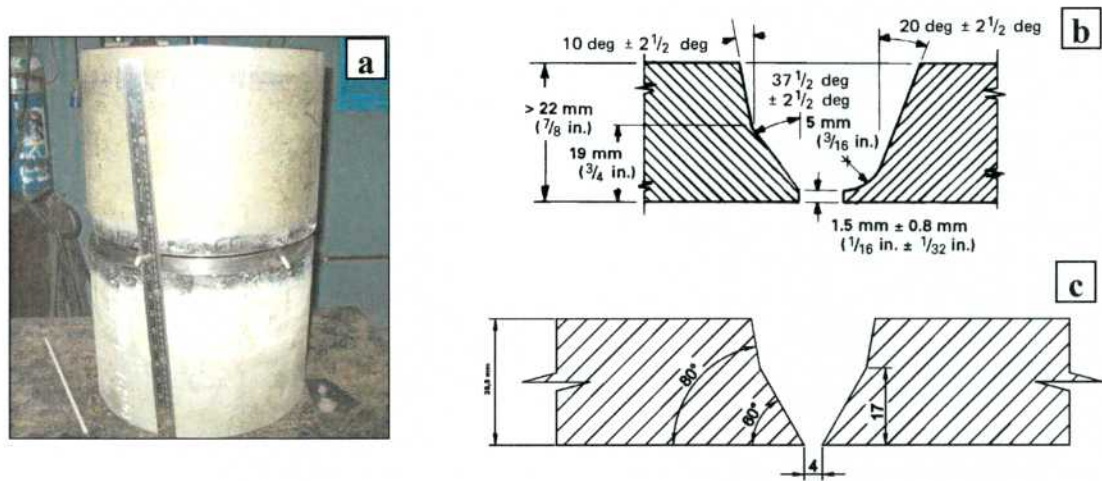


Figura I.1. a) Probeta previa a ser soldada, b) Diseño de junta Norma ASME B31.3, c) diseño de junta utilizado.

I.2 Parámetros de soldadura

Las normas sobre los metales de aporte recomiendan parámetros de soldadura vinculados con el buen desempeño de los mismos que incluyen rangos y valores típicos de corriente y tensión así como stickout (extensión libre del electrodo desde el tubo de contacto al metal base). La Tabla I.1 muestra los valores recomendados. Se indican, además, las condiciones de tratamientos térmicos de post soldadura del metal de aporte puro. En ambos aportes la temperatura de tratamiento térmico post-soldadura recomendada es de 760 °C con diferencia en el tiempo del mismo.

Con esta información se determinaron los parámetros de soldadura apropiados para la posición de soldadura horizontal, la cual fue seleccionada en función de la que se utilizó en las obras realizadas con este material base, en la Central Térmica Loma de la Lata, provincia de Neuquén.

Tabla I.1. Parámetros de soldadura recomendados por el vendedor de los consumibles.

Metal de aporte	METRODE-SUPERCORE F91 AWS A5.29-E91T1-B9	METRODE-SUPERCORE F92 AWS A5.29
Diámetro	1,2 mm	1,2 mm
Gas de protección	Argón 80%/CO ₂ 20%	Argón 80%/CO ₂ 20%
Caudal (lt/min)	20-25	20-25
Corriente (A)	140-170	140-170
Tensión (V)	24-26	24-26
Polaridad	DC*, Positiva	DC*, Positiva
Stickup (mm)	15-25	15-25
TTPS (°C)	760	760
Tiempo (h)	2	4-6

*Corriente Continua

I.3 Temperaturas de precalentamiento (Tp) y entrepasadas (Te).

La temperatura de precalentamiento es la mínima necesaria que debe ser alcanzada antes de comenzar las tareas de soldadura. La temperatura entre pasadas, es una temperatura máxima y la misma requiere, en algunos casos, que la soldadura disminuya su temperatura antes de continuar soldando.

Un criterio para elegir las temperaturas de precalentamiento (Tp) y de entrepasadas (Te) es que las mismas sean inferiores a la temperatura de comienzo de la transformación martensítica (Ms) a fin de permitir la transformación martensítica en el enfriamiento de cada cordón de la soldadura multipasadas. Para calcular dichas temperaturas se utilizó la composición química de los metales de aporte puro de los consumibles y las siguientes ecuaciones [1]:

$$Ms = 454 - 210C + \frac{4,2}{C} - 27Ni - 7,8Mn - 9,5(Cr + Mo + V + W + 1,5Si) - 21Cu \tag{1}$$

$$Tp \text{ y } Te = (Ms - 90) \pm 10 \tag{2}$$

La Tabla I.2 muestra los resultados obtenidos.

Tabla I.2: Cálculo de la Tp y Te utilizando las ecuaciones 1 y 2.

	Ms (°C)	Tp y Te (°C)	Tp y Te (°C)
		Calculadas	Utilizadas
Metal Base	361	271±10	-
F91	344	254±10	230-260
F92	332	242±10	230-260

Los códigos y normas de construcciones soldadas muestran distintos resultados y/o criterios en la determinación de la temperatura de precalentamiento. La Tabla I.3 muestra los resultados obtenidos.

Tabla I.3. Temperaturas de precalentamiento recomendadas por los códigos de construcción.

Temperatura de precalentamiento (°C)			
ASME B31.3	ASME VIII AppR	AWS D10.8	Welding Handbook
177	204	200	230

I.4 Realización de las soldaduras

Las soldaduras se realizaron en posición horizontal (posición 2G – Código ASME IX). Se utilizó un soldador con experiencia en el proceso FCAW-G. Para cada aporte se soldó una soldadura circunferencial completa la que se enfrió lentamente a temperatura ambiente. Se utilizaron mantas térmicas durante el precalentamiento que se mantuvieron durante el enfriamiento.

La Figura I.2 muestra el equipo de soldadura utilizado y la Figura I.3 detalles del sistema de arrastre del electrodo.

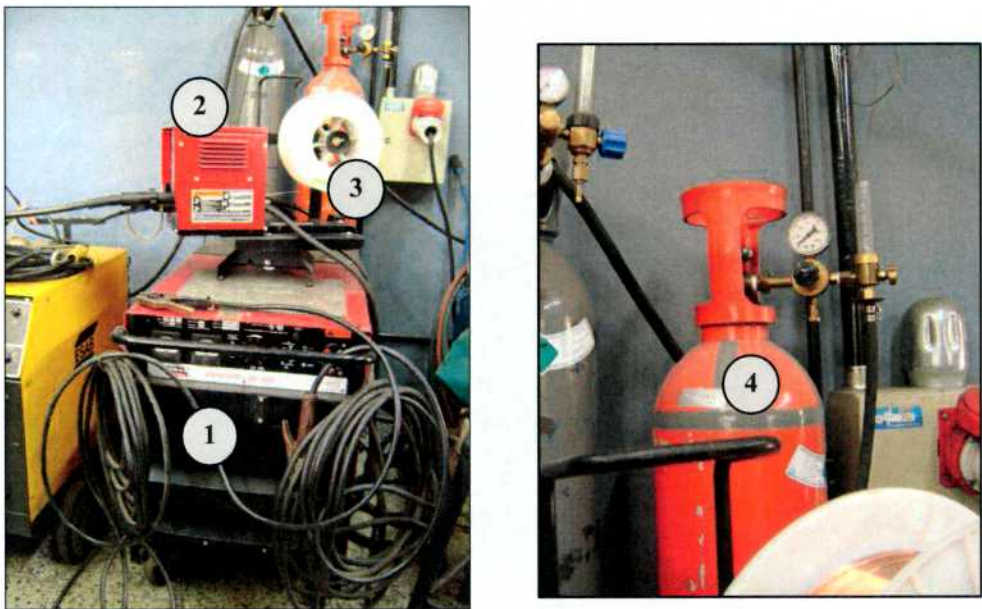


Figura I.2. Equipo de soldadura utilizado: 1) Fuente de poder LINCOLN DC 600; 2) Alimentador: LINCOLN LN5; 3) Rollo de metal de aporte; 4) Gas de Protección.

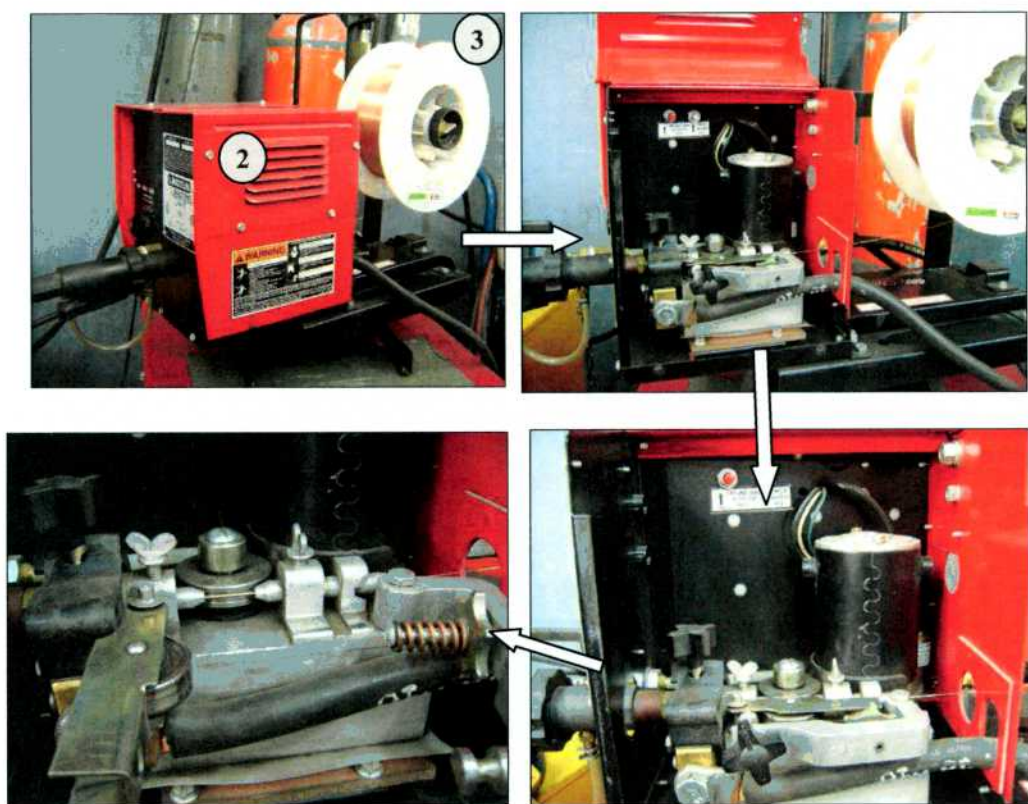


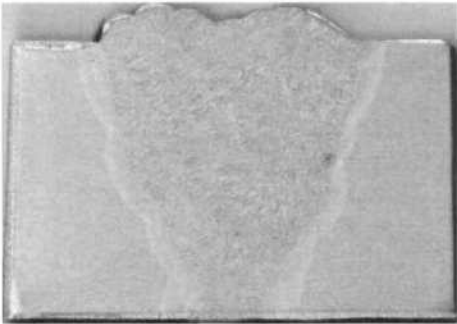
Figura 1.3 Control de alimentación del electrodo. Vista externa e interna. De la Figura 1.2 se observan el elemento identificado con el número 2 y el carrete con el electrodo, indicado con el número 3.

La Figura 1.4 muestra imágenes de la secuencia de realización de las soldaduras. La Tabla 1.4 muestra los parámetros de soldadura empleados y a la derecha las probetas obtenidas para el análisis.



Figura 1.4.Secuencia de realización de las soldaduras.

Proceso de soldadura	FCAW-G
Metal de aporte	SUPERCORE F91 AWS A5.29-E91T1-B9
Diámetro (mm)	1,2
Gas de protección	Argón 80%/CO ₂ 20%
Caudal (lt/min)	20
Posición de soldadura	Horizontal
Parámetros de soldadura	
Temperatura de Precalentamiento (°C)	210-260
Corriente (A)	140-170
Tensión (V)	23-27
Polaridad	DC, Positiva
TTPS (°C)	760
Tiempo (h)	4



Proceso de soldadura	FCAW-G
Metal de aporte	SUPERCORE F92 AWS A5.29
Diámetro (mm)	1,2
Gas de protección	Argón 80%/CO ₂ 20%
Caudal (lt/min)	20
Posición de soldadura	Horizontal
Parámetros de soldadura	
Temperatura de Precalentamiento (°C)	210-260
Corriente (A)	140-170
Tensión (V)	23-27
Polaridad	DC, Positiva
TTPS (°C)	760
Tiempo (h)	4

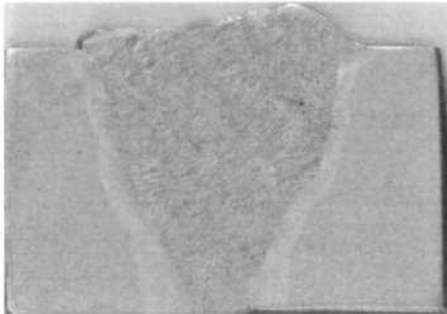


Tabla I.4. Parámetros de soldadura utilizados para cada consumible de soldadura.

I.5 Ensayos no destructivos y mediciones de microdureza

Una vez soldadas las dos probetas circunferenciales (una con cada metal de aporte) se realizaron ensayos no destructivos (END) de radiografía Industrial con el fin de determinar la presencia de discontinuidades (fisuras, escoria atrapada, etc.).

En el trabajo de Ramini y col. [2] se realizaron barridos de microdureza Vickers con 1kg de carga (Norma ASTM E384) por medio del microdurómetro Futurotech FM-700, sobre los cortes transversales de los cordones de soldadura con TTPS, tal como se observa en las Figuras I.5 y I.6.

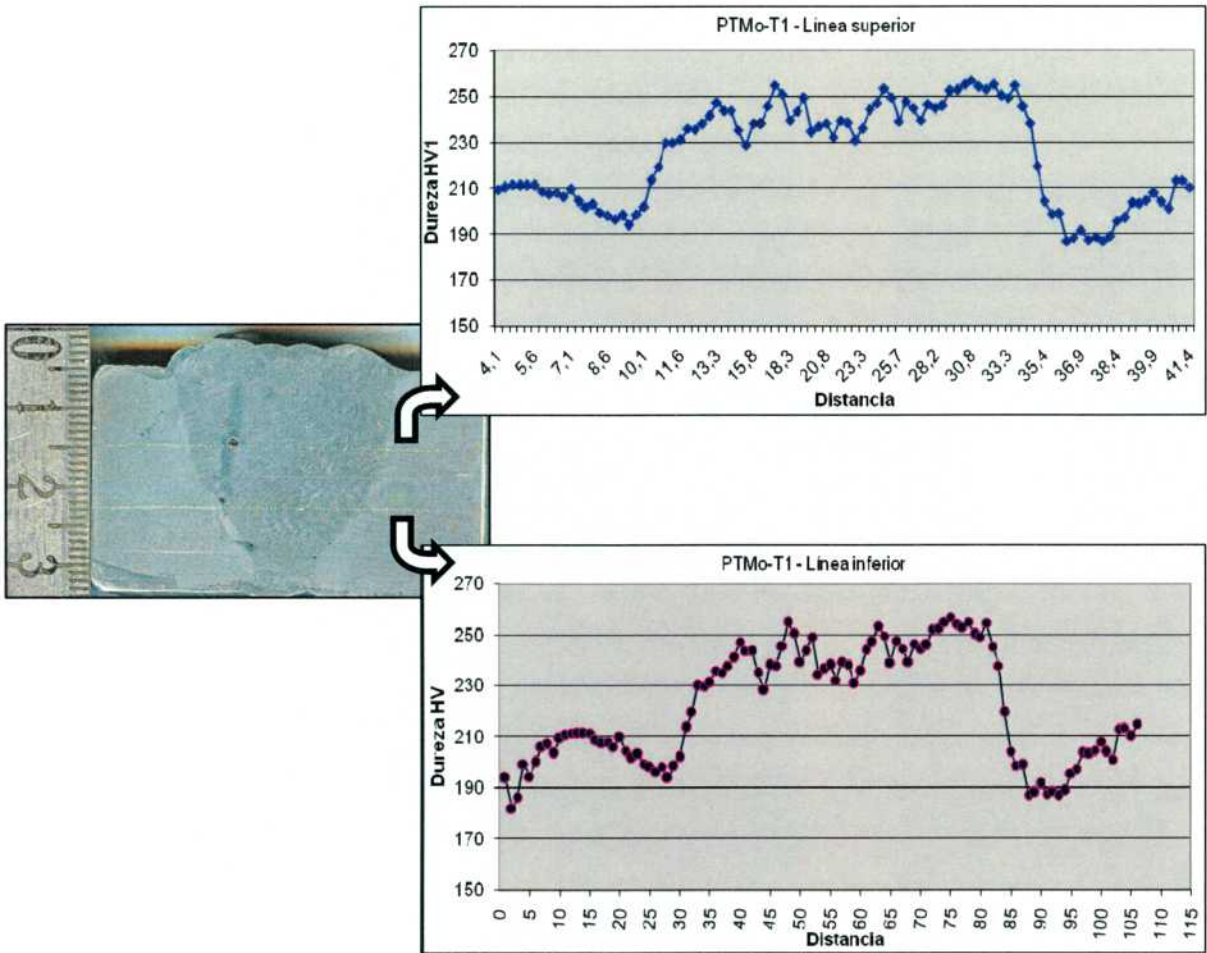


Figura I.5. Mediciones de microdureza en dos líneas de la probeta 91-T.

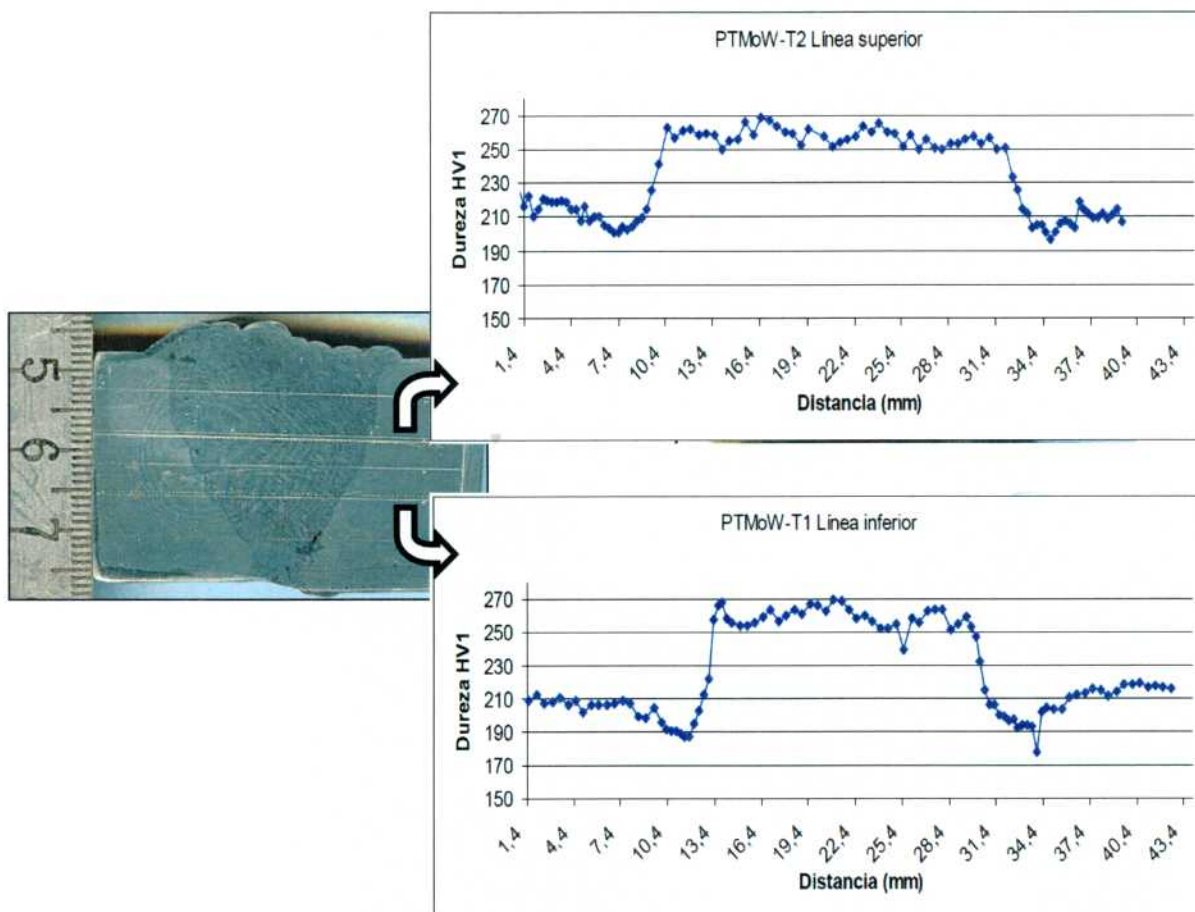


Figura I.6. Mediciones de microdureza en dos líneas de la probeta 92-T.

I.6 Tratamientos térmicos post soldadura

Posterior a los END se seccionaron, mediante corte por agua, las probetas obteniéndose cuatro partes. El corte lo realizó una empresa de la región.

Posteriormente una de estas secciones se trató térmicamente y las restantes se conservaron sin alterar para futuros análisis. El tratamiento térmico post soldadura tiene como objetivo aliviar las tensiones generadas durante la soldadura. La Tabla I.5 muestra las recomendaciones dadas por los códigos de construcción, por bibliografía y por los metales de aporte utilizados.

Para los valores presentados se considera al acero ASTM A335 GrP91 como un PN° 15E según la Tabla QW422 de ASME IX.

Se seleccionó una temperatura de 760 °C con una rampa de ascenso y descenso mostrada en la Figura I.6. La figura muestra detalles del tratamiento térmico.

Tabla I.5.Tratamientos térmicos post soldadura recomendados por los códigos.

Tratamiento térmico post soldadura

	ASME B31.3	ASME VIII	AWS D10.8	Welding Handbook	Metales de aporte
Temperatura (°C)	704 -760	677	730-760	730 -760	730 -760
Tiempo (h)	1	1	1		2- 4

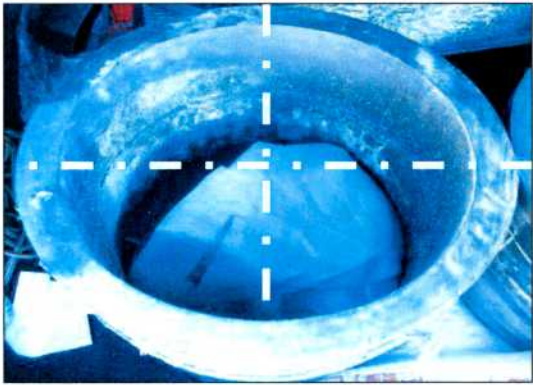
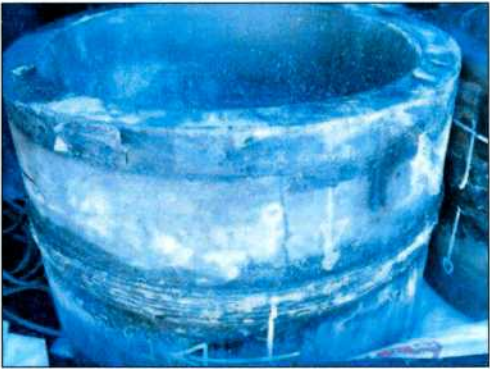
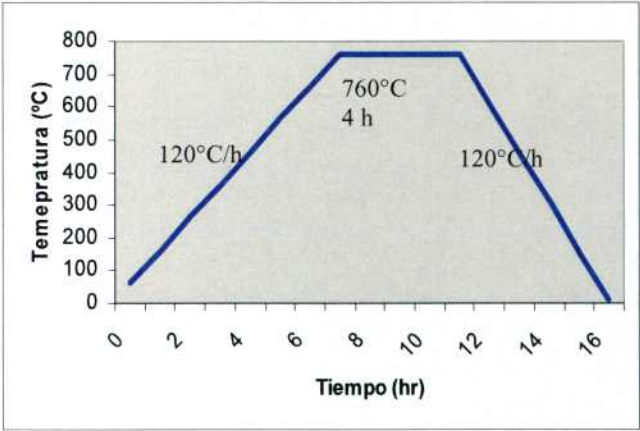


Figura I.7.Imágenes del tratamiento térmico post soldadura, rampas de calentamiento y enfriamiento utilizadas.

El tiempo del tratamiento térmico se seleccionó en base a lo recomendado por el metal de aporte y por algunos códigos.

I.7 Ensayos de tracción.

Se realizan ensayos de tracción en ambas probetas soldadas, la fractura se produce en la ZAC. La Tabla I.6 muestra los resultados obtenidos.

Tabla I.6. Valores de tracción transversal de la junta soldada

probetas	RT (MPa)	LF _{0,2} (MPa)	A (%)	RA (%)
91-T	715	553	18	60
92-T	722	561	17	59

I.8 Referencias

- [1] L. Berés, A. Balogh, W. Irmer, "Welding of Martensitic Creep-Resistant Steels". *Welding Journal*, v 80 N° 8, (2001), p. 191s-195s.
- [2] M. Ramini, E. Surian y M. Zalazar, "Caracterización de soldaduras circunferenciales de aceros avanzados 9CrMo"; XXXVI Congreso Nacional de Soldagem (CONSOLDA 2011).

Apéndice II: Soldadura por Arco con Núcleo Fundente (FCAW)

II.1. Equipamiento

En el proceso FCAW se genera un arco eléctrico entre un electrodo continuo de metal de aporte y la pileta soldada. Este proceso es usado con la protección de un fundente contenido dentro del electrodo tubular, con o sin protección adicional de un gas suministrado externamente y sin la aplicación de presión [2,3].

El proceso ofrece dos variantes, una en la que se emplea un gas de protección suministrado externamente y otra (autoprotegida) que se basa enteramente en el gas de protección generado por la desintegración de los fundentes dentro del electrodo. En ambas, el material del núcleo del electrodo provee una escoria que protege la solidificación del metal de soldadura [1].

El FCAW es un proceso semiautomático, no obstante, con una máquina apropiada puede automatizarse [1].

Los beneficios del FCAW se obtienen por combinación de tres hechos generales: la productividad debido a un alambre de soldadura continuo, los beneficios metalúrgicos que pueden ser obtenidos desde el flujo y una escoria que le da soporte y forma a la pileta soldada [1].

En el caso del método con protección gaseosa, mostrado en la Figura II.1, el gas de protección (usualmente CO_2 o una mezcla de Ar y CO_2 para los aceros aleados) protege el metal fundido del oxígeno y nitrógeno del aire rodeando al arco y a la pileta soldada. La composición del electrodo es formulada para proveer desoxidantes que se combinen con la pequeña cantidad de oxígeno debido al gas de protección [1].

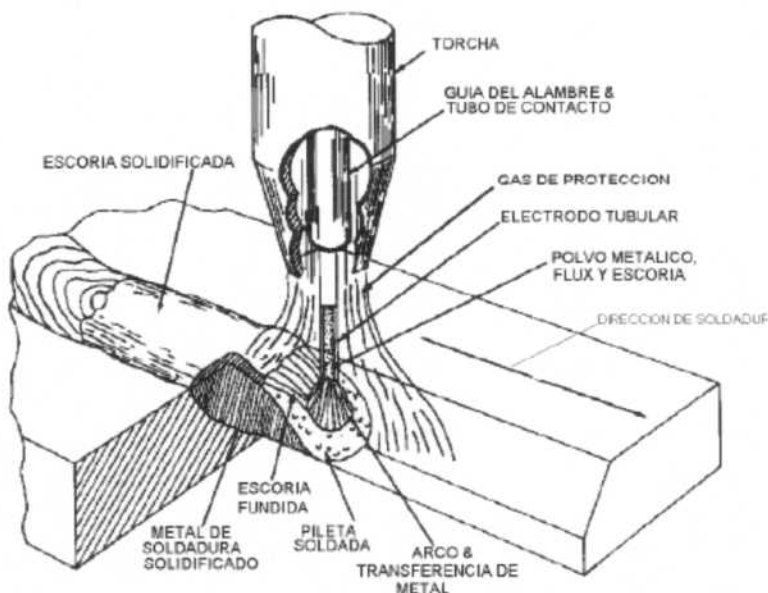


Figura II.1 Proceso FCAW bajo protección gaseosa [2].

En el método autoprotegido, Figura II.2, la protección es obtenida desde los componentes del flux (núcleo del electrodo, fundente) vaporizados, lo cuales desplazan el aire, y por la composición de la escoria que cubre las gotas del metal fundido durante la soldadura. La

producción de CO_2 y la introducción de agentes desoxidantes y denitrificantes a partir de adecuados ingredientes del flux sobre la superficie de la pileta soldada explican por qué estos electrodos pueden tolerar mayores corrientes de aire que los protegidos por gas [1].

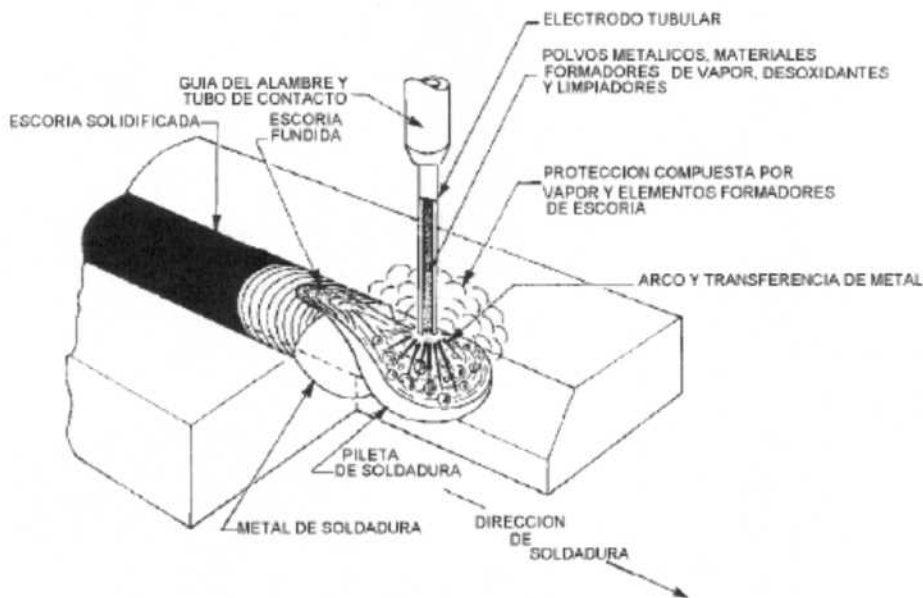


Figura II.2. Proceso FCAW autoprotegido [2].

El equipamiento necesario para la soldadura con alambre tubular de arco abierto es básicamente similar al del proceso con protección gaseosa. Los elementos del equipo son (Figura II.4):

1. Fuente de poder.
2. Alimentación de alambre y sistema de control
3. Torcha y cable
4. Electrodo Tubular
5. Sistema de alimentación del gas de protección (en el proceso con protección gaseosa)
6. Sistema de extracción de humo.

La Figura II.3 muestra el mismo.

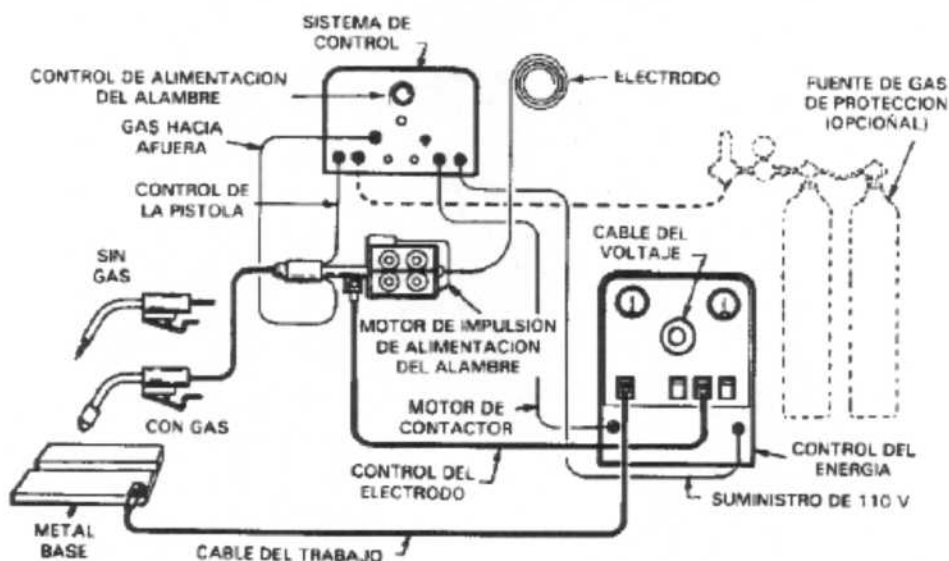


Figura II.3. Equipamiento necesario [3].

II.2 Gases de protección:

El CO_2 es el gas de protección más usado en el proceso FCAW debido a su bajo costo y a la mayor penetración de la soldadura. Dependiendo el contenido de carbono original del metal base y del electrodo, la atmósfera de CO_2 puede ser un medio carburizante o decarburizante [1].

La mezcla de gases permite combinar las ventajas de dos o más gases. Un mayor porcentaje de gas inerte (Argón - Ar) con CO_2 u oxígeno, mejora la eficiencia en la transferencia de los desoxidantes contenidos en el núcleo. El Ar es capaz de proteger la pileta fundida a todas las temperaturas de soldadura. La mezcla generalmente utilizada consta de 75% de Ar y 25% de CO_2 [1].

II.3 Metales de aporte

El metal de aporte consiste en un alambre tubular de un acero de bajo carbono o baja aleación en cuyo interior se colocan materiales aleantes y fluidificantes, Figura II.4 [4].

Una primera clasificación de los electrodos es si requieren protección gaseosa (FCAW-G) o si son electrodos autoprotegidos (FCAW-S). Se debe además distinguir entre electrodos para pasadas simples y electrodos para pasadas múltiples y si el depósito tiene buena ductilidad y tenacidad. Los electrodos con protección gaseosa suelen a su vez clasificarse en función del tipo de escoria que generan en electrodos rútilicos y electrodos básicos. La Norma AWS 5.29-10 [5] rige los metales de aporte para la soldadura de aceros de baja aleación [1].

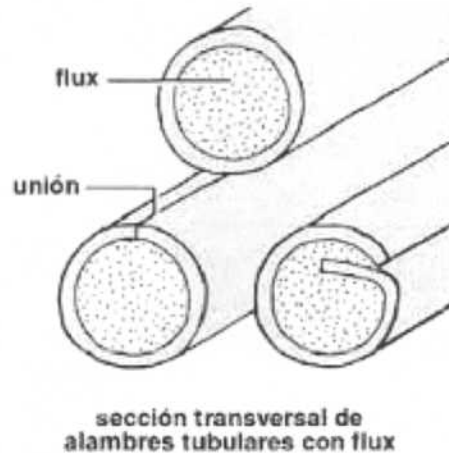


Figura II.4. Diseño de la unión de los metales de aporte [4].

II. 4 Control del proceso

Los parámetros de soldadura que influyen en el proceso son [2,3]:

1. Corriente de soldadura: es proporcional a la velocidad de alimentación del electrodo.
2. Tensión del arco: está muy relacionada a la longitud del arco. Una tensión de arco demasiado alta (un arco demasiado largo) puede resultar en un excesivo salpicado y una pileta ancha y de forma irregular. Una tensión de arco muy baja (o arco corto) puede resultar en una pileta angosta convexa con excesivo salpicado (muy inestable) y penetración reducida [1].
3. Extensión del electrodo: Es la longitud del electrodo no fundido desde el extremo del tubo de contacto durante la soldadura. En el método autoprotegido se usan grandes extensiones de electrodos (entre 19 y 25 mm). El incremento de la extensión del electrodo aumenta la resistencia al calentamiento. Esto precalienta el electrodo y disminuye la caída de voltaje a través del arco, al mismo tiempo que la corriente de soldadura disminuye, lo cual baja el calor disponible para fundir el metal base, resultando en una pileta de soldado angosta y poco profunda esto hace adecuado el proceso para soldar materiales de poco espesor. En contraste, el método protegido con gas es adecuado para la producción de juntas angostas y profundas. Debido a la protección gaseosa se usan cortas extensiones de electrodos (de 19 a 25 mm) y altas corrientes de soldadura para todos los diámetros de alambres [1].
4. Velocidad de avance de la soldadura influye en la penetración de la pileta y su contorno. Si otros factores permanecen constantes, la penetración a bajas velocidades de trabajo es mayor que a altas velocidades [1].
5. Caudal de gas de protección: es una variable que afecta la calidad de la soldadura, generalmente se regula en función de los parámetros de soldadura [1].
6. Velocidad de deposición y eficiencia: La primera es el peso de material depositado por unidad de tiempo y depende del diámetro, composición y extensión del electrodo y corriente de soldadura. Para electrodos FCAW protegidos con gas la eficiencia en la deposición está en rango de 80 a 90%, mientras que para los autoprotegidos es de 78 a 87% [1].

7. Ángulo del electrodo: El ángulo en el cual el electrodo es mantenido durante la soldadura determina la aplicación de la fuerza en la piletta fundida [1].

8. Diseño de juntas: El adecuado depende del tipo de protección que se utilice. Debe permitir que se pueda mantener una extensión del electrodo constante, un adecuado acceso a la raíz y que se pueda manejar fácilmente al electrodo durante la realización de la unión [1].

9. Calidad de la soldadura: Depende del tipo de electrodo utilizado, condición del metal base, diseño de la junta y condiciones de soldadura [1].

Ventajas del proceso FCAW [2,3]:

- Alta calidad del material depositado.
- Excelente apariencia del cordón, soldadura suave y uniforme.
- Excelente contorno de los cordones de filete horizontales.
- Se puede soldar una variedad de aceros con un amplio rango de espesores.
- Factor de alta operatividad: fácil mecanizado.
- Alta tasa de deposición: densidad de alta corriente.
- Utilización del metal del electrodo: relativamente alta.
- Velocidades de desplazamiento: relativamente altas.
- Economía en los diseños ingenieriles de las juntas.
- Arco visible: fácil de usar.
- La limpieza previa es menor que la que se requiere para la soldadura por arco de metal con protección gaseosa GMAW.
- Distorsión reducida comparada con la soldadura SMAW.
- Alrededor de cuatro veces más velocidad de deposición que con SMAW.
- Los electrodos autoprotegidos tienen buena tolerancia al viento y no requieren del manejo de equipos de gas.
- Mayor tolerancia a los contaminantes que pueden causar fisuras en la soldadura.
- Resistentes a la fisuración bajo piletta.

Limitaciones del proceso FCAW [2,3]:

- Está limitado a la soldadura de materiales ferrosos y aleaciones base níquel.
- El proceso produce escoria la que debe ser eliminada.
- El consumible es más caro a igualdad de peso que los alambres sólidos, excepto para aceros de alta aleación.
- El equipamiento es más caro y complejo que el requerido por SMAW, sin embargo el incremento de productividad generalmente compensa esto.

- La alimentación de alambre y la fuente de poder pueden ser juntamente cerradas en el punto de soldadura.
- En el caso de protección gaseosa esta puede verse afectada por condiciones atmosféricas.
- El equipamiento es más complejo que para SMAW y se requiere de más mantenimiento.
- Se generan más humos de soldadura comparados con GMAW y SAW.

Durante la realización de la soldadura se deben seleccionar parámetros vinculados con el arco eléctrico, que afectan la pileta líquida generada, y parámetros metalúrgicos que dependen del tipo y espesor del metal base a ser soldados. Los parámetros vinculados con el arco eléctrico permiten determinar el aporte térmico utilizado mediante la ecuación 11.1. Parte de aporte térmico se utiliza para fundir el metal de aporte y el metal base, generando la pileta líquida, y el resto se transfiere (por conducción) al metal base generando la Zona afectada por Calor (ZAC). El ancho de la ZAC va a depender del aporte térmico y de las propiedades físicas del metal base [1].

La energía, aporte térmico o calor aportado por una soldadura de arco eléctrico queda determinada por la expresión:

$$H = \frac{V \times I \times 60}{v} \quad (11.1)$$

H, cantidad de energía liberada por centímetro de soldadura, (calor aportado) expresada en Joule/cm (J/cm o KJ/cm). V, tensión de arco expresada en volts (V). I, corriente de arco expresada en amperes (A). v, velocidad de avance de la soldadura, expresada en cm/min.

II.5 Referencias

- [1] M. Zalazar, "Soldadura por Arco con Núcleo Fundente, Flux Cored Arc Welding (FCAW)", Universidad Nacional del Comahue Facultad de Ingeniería, 2013.
- [2] Welding Handbook – Volume 1- 8va Edition. Welding Process.
- [3] Metals Handbook- Vm 6 - X Ed. 10 –Ed. ASM. Welding, Brazing and soldering.
- [4] G. Linnert, Weldiing Metallurgy, Vol 1. Fundamentals. 4 Ed. Edt. AWS – 1994.
- [5] AWS A5.29-10 Specification for low alloy steel electrodes for FCAW. AWS.

Apéndice III: Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM)

III.1. Conocimientos Generales

Una lente electromagnética moderna como las utilizadas en todo microscopio electrónico, consta de un arrollamiento con dos piezas polares separadas por ≈ 0.5 cm, y un entrehierro interior por el que pasa el haz de electrones. Cuando circula una corriente continua por el arrollamiento, se establece un fuerte campo magnético que deflecta los electrones del haz y los focaliza en un punto, de manera similar a una lente óptica [1].

Se denomina micrografía electrónica al registro de las intensidades (cantidad de electrones) transmitida a través de la muestra observada. Si los electrones de un haz inciden sobre una lámina delgada, serán más o menos absorbidos según la zona particular de la muestra que atraviesan. El sistema de lentes magnéticas reproduce sobre la pantalla de observación del microscopio esta distribución de intensidades aumentada convenientemente. El objetivo final de las observaciones de la microscopía electrónica es relacionar esta imagen electrónica, o contraste, con la naturaleza y estructura de la muestra observada. Para ello es necesario conocer los mecanismos mediante los cuales los electrones de un haz pueden ser absorbidos al atravesar una lámina delgada de material. Según como esté compuesta la lámina delgada (material amorfo o cristalino), las imágenes se originan en mecanismos de contraste por difusión o contraste por difracción. Ambos mecanismos son consecuencia de un mismo fenómeno: la interacción de los electrones con los átomos que componen la muestra [1].

En 1940, Borries y Ruska observaron que ciertas imágenes de láminas de óxido de cromo no podían interpretarse como un contraste por difusión. Para explicar los contrastes observados fue necesario considerar el fenómeno de la difracción de electrones por un cristal. En 1927 Davisson y Germer ya habían observado que la incidencia de un haz de electrones sobre un cristal de níquel daba origen a una serie de haces de distintas intensidades, que se propagaban en distintas direcciones. Aunque la teoría de la difracción de electrones por un cristal requiere un tratamiento más extenso, se puede ver esquemáticamente cual es el origen del contraste por difracción. En la Figura III.1 se muestra la imagen obtenida de la muestra ya sea en campo claro corriendo la apertura a la izquierda para dejar pasar el haz transmitido, o en campo oscuro corriendo la apertura a la derecha para dejar pasar el haz refractado [1].

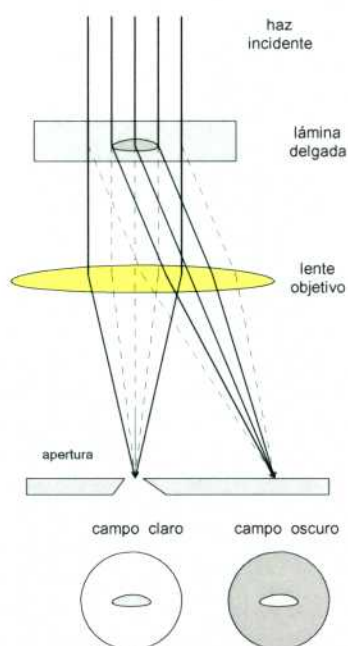


Figura III.1. Imagen obtenida en campo claro (izquierda) y campo oscuro (derecha) [1].

III.1.1 El cañón electrónico

El primer elemento de todo sistema óptico-electrónico es la fuente emisora de electrones la cual puede ser a) termoiónica o de b) cátodo frío

a) El filamento de tungsteno es el más utilizado, es calentado al rojo blanco por medio de corriente eléctrica. El filamento está rodeado por el cilindro de Wehnelt como se muestra en la Figura III.2, que se mantiene a un potencial negativo variable (200 a 400 V), controlado por la corriente de emisión [1].

Otro tipo de filamento es el Hexaboruro de Lantano (LaB6) mucho más durable que el de tungsteno y permite obtener mayor intensidad de haz electrónico y, por lo tanto, mejor brillo en las imágenes [1].

b) Fuente de Cátodo Frío (Emisión de Campo): Se tiene un filamento de tungsteno con un radio de curvatura $r \approx 600-2000 \text{ \AA}$, y un ánodo polarizado con un alto potencial positivo V. El campo eléctrico de unos $10^{10} \text{ volts / m}$ sobre la punta, es suficiente para arrancar electrones sin ningún calentamiento del filamento (cold field emission) [1].

III.1.2 Ánodo acelerador

Los electrones emitidos y pre-focalizados por el cilindro de Wehnelt son acelerados por un ánodo situado por debajo del cilindro. La selección de la tensión de operación de un microscopio está definida por las características de la muestra.

Un haz de mayor energía permite observar detalles del interior de una muestra de gran espesor que podrían ser indetectables con un haz de baja energía, pero al aumentar el potencial acelerador disminuye la difusión de electrones por los átomos de la muestra y el contraste es más débil, por eso se deben observar muestras de espesores menores a $1000 \text{ \AA}$.

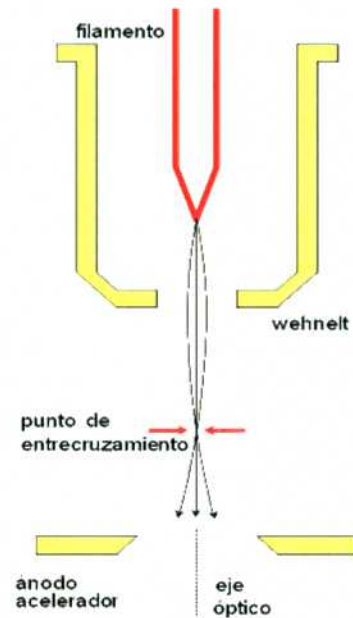


Figura III.2. Esquema de una fuente emisora de electrones tipo triodo. El filamento de tungsteno está rodeado por el Cilindro de Wehnelt, polarizado negativamente. El campo eléctrico focaliza el haz en un punto de entrecruzamiento que constituye la fuente de electrones del microscopio [1].

III.1.3 Lentes condensadoras y objetivo

La función del sistema de lentes condensadoras es concentrar un haz paralelo de electrones sobre una zona elegida de la lámina delgada.

La introducción del sistema de Doble Condensador constituyó un gran adelanto para la microscopía de transmisión. El primer condensador, proyecta una imagen del punto de entrecruzamiento demagnificada, la segunda lente proyecta esta imagen aumentada aproximadamente el doble [1].

En un microscopio electrónico es posible obtener el diagrama de difracción de una zona determinada de la muestra, mediante la técnica conocida como difracción de área selecta. En el plano donde se forma la primera imagen dada por la lente objetivo, plano I_1 en la Figura III.3. se introduce una apertura de diámetro D , apertura de área selecta. Si es M el aumento de la lente objetivo, y suponiendo que la lente no tiene aberraciones, esta operación es equivalente a introducir una apertura de diámetro M veces menor sobre la muestra [1].

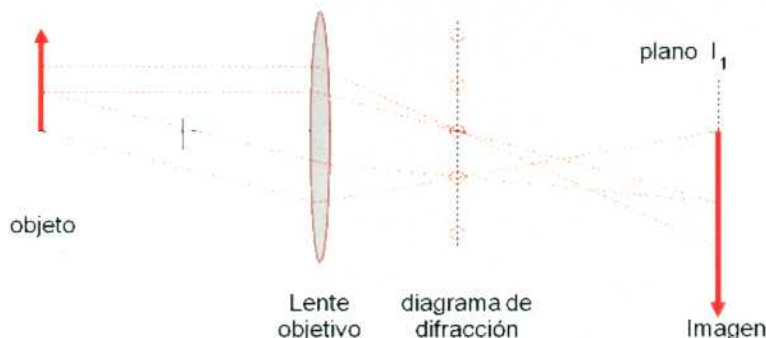


Figura III.3. Formación de la primera imagen y de su diagrama de difracción por la lente objetivo. La primera imagen se forma sobre el plano I_1 [1].

Como en todo sistema óptico, la resolución de la imagen final depende directamente de la calidad de la lente objetivo, puesto que cualquier aberración de la primer imagen dada por esta lente será aumentada por el sistema de lentes subsiguiente [1].

III.1.4 Profundidad de Campo y de Foco

La profundidad de campo D es la máxima diferencia de profundidades entre dos puntos de una lámina delgada, para la cual las respectivas imágenes aparecen simultáneamente en foco. Para todos los puntos separados por una profundidad menor que D , el ensanchamiento de la imagen debido a la no focalización es inferior a la resolución del instrumento, y por lo tanto ambas imágenes se consideran "en foco". La profundidad de foco es la distancia que corresponde a la profundidad de campo en el espacio imagen. Debido a los grandes aumentos y los pequeños ángulos de divergencia del haz electrónico en un microscopio electrónico, la profundidad de foco es superior a las dimensiones del instrumento [1].

En la Figura III.4 se observa la estructura de un microscopio de transmisión, operando en modo imagen (izquierda) y operando en modo difracción (derecha) para obtener la imagen final de la muestra y el diagrama de difracción respectivamente [1].

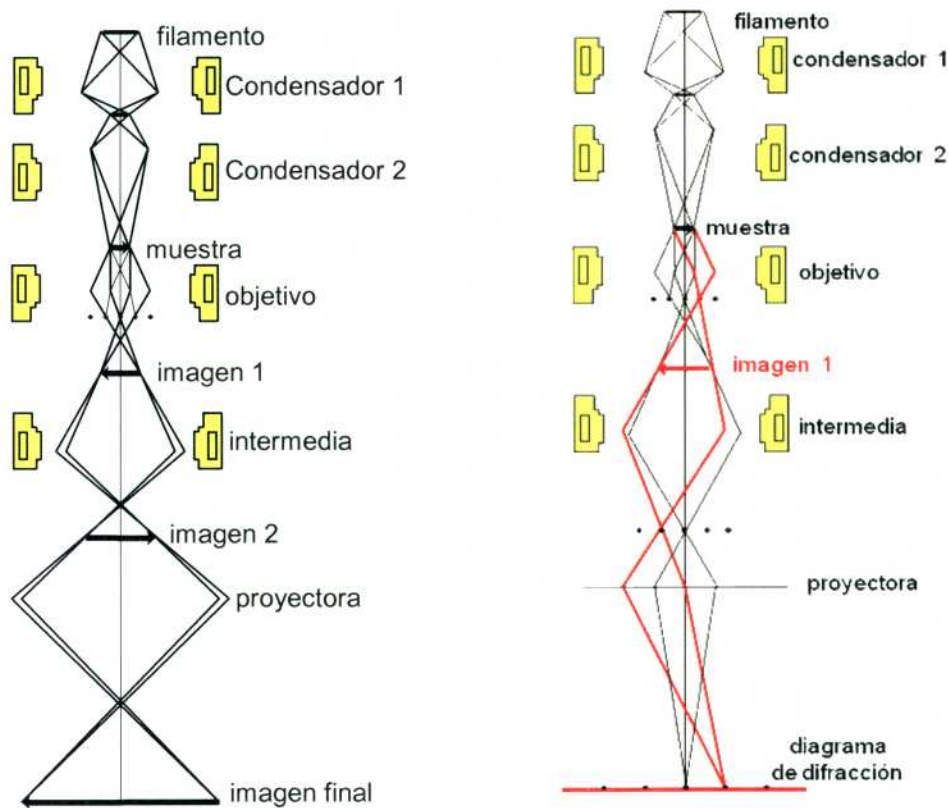


Figura III.4. Formación de la imagen final (izquierda) y del diagrama de difracción (derecha) [1].

III.2 Reconocimiento de precipitados por medio del diagrama de difracción

Para la identificación de los precipitados por medio de su diagrama de difracción se utilizó el programa Electron Diffraction, en el cual se cargaron los datos de la Tabla 3.5 en una pantalla equivalente a la mostrada en la Figura III.5.

Figura III.5. Carga de datos del precipitado $M_{23}C_6$.

En la Figura III.6 se muestra la pantalla en la cual se cargan los datos medidos sobre los diagramas de difracción obtenidos por TEM (distancia y ángulo entre puntos) y una de los posibles indexaciones que se obtienen apretando “Solutions”.

Figura III.6. Carga de los datos obtenidos del diagrama de difracción (θ , D1, D2).

III.3 Referencias

[1] Dr. Miguel Ipohorski, "Microscopía electrónica de láminas delgadas", apuntes de clase curso Microscopía Electrónica y Microanálisis de la Maestría en Ciencia y Tecnología de Materiales.

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
CENTRO DE INFORMACION C A C