

Estudio de la evolución microestructural durante el austenizado de un acero ASTM A335 P91

Study of the microstructural evolution during austenitization of an ASTM A335 P91 steel.

Gisella Fernanda Signorelli^{1,2}, María Inés Luppó²,
Claudio Ariel Danón²

¹Instituto Sabato, UNSAM-CNEA, Av. G. Paz 1499, San Martín, Buenos Aires, Argentina.

e-mail: gfsignorelli@gmail.com

²Gerencia Materiales, GAEN, CNEA, Av. G. Paz 1499, San Martín, Buenos Aires, Argentina.

luppó@cnea.gov.ar, danon@cnea.gov.ar

RESUMEN

El acero 9 %Cr grado 91 (9Cr1MoNbVN) templado y revenido presenta una matriz martensítica con carburos del tipo $M_{23}C_6$ ($M = Cr, Fe$) y precipitados muy finos denominados MX ($M = Nb, V; X = C, N$). Los precipitados de la forma MX proporcionan la clave para el control del tamaño y la distribución de tamaño de grano austenítico, de suma importancia en el diseño de materiales con propiedades mecánicas específicas. En trabajos previos se informó que muestras de un acero grado T91 austenizadas entre 0 y 40 minutos a 1050 °C luego de un calentamiento a 50 °C/s presentan una distribución heterogénea de tamaño de grano al cabo de un mantenimiento en austenita entre los 20 y 30 minutos de iniciada la meseta isotérmica. Además, se observó que al inicio del mantenimiento en austenita están presentes todas las partículas de segunda fase del material en la condición de suministro, y que en los primeros 5 minutos del mismo se produce la disolución de los carburos del tipo $M_{23}C_6$ conjuntamente con un cambio en la identidad química de los precipitados MX.

En el presente trabajo se informan los resultados obtenidos en el estudio de los precipitados de segundas fases que se forman durante los cinco primeros minutos del proceso de austenización de un acero ASTM A335 P91 utilizando un dilatómetro de alta velocidad y alta resolución y microscopía electrónica de barrido y transmisión. Los precipitados $M_{23}C_6$ no se observaron a partir del primer minuto de austenizado. Los precipitados MX pasan progresivamente de ser ricos en V a ricos en Nb. Las disminuciones observadas en los valores de la temperatura M_s estarían relacionadas con la disolución de los carburos $M_{23}C_6$ y carbonitruros MX ricos en V.

Palabras clave: P91, precipitados, austenización, microscopía.

ABSTRACT

Quenched and tempered 9%Cr grade 91 steels (9Cr1MoNbVN) display a lath martensitic matrix with $M_{23}C_6$ ($M = Cr, Fe$) carbides and fine precipitates named MX ($M = Nb, V; X = C, N$). MX particles provide the key to control the size and size distribution of austenite grains, which is significantly important in designing materials with specific mechanical properties. In previous works it was reported that samples of a T91 steel austenized at 1050°C for times between 0 and 40 minutes following heating at a rate of 50 °C/s exhibit a heterogeneous austenitic grain size distribution after austenite holding for 20 to 30 minutes from the austenite plateau start.

Besides, it was observed that all the second phase particles coming from the as-received state are present at

the beginning of the austenite holding and that the dissolution of the $M_{23}C_6$ carbides and a change of the chemical identity of MX precipitates occur within the first 5 minutes of holding.

In the present work the detailed evolution of second phase precipitates over the 5 first minutes of austenite holding, obtained by means of a high speed, high resolution dilatometer is studied and followed by scanning and transmission electron microscopy. $M_{23}C_6$ precipitates were not observed from the first minute of austenitization. MX precipitates change progressively their character from V-rich to Nb-rich. The observed diminution of the M_s temperature values would be related to the $M_{23}C_6$ carbides and V-rich MX carbonitrides dissolution.

Keywords: P91, precipitates, austenitization, microscopy

1. INTRODUCCIÓN

Los desafíos planteados en el diseño de materiales estructurales para reactores nucleares de fisión de la llamada Generación IV son complejos y numerosos. Entre ellos pueden mencionarse las altas temperaturas de operación, la exposición a flujos intensos de radiación neutrónica, ambientes extremadamente corrosivos y la necesidad de extender la vida útil del material a 60 años o más. Teniendo en cuenta los requerimientos microestructurales derivados de esta gama de problemas para el material en condiciones de servicio, los aceros ferrítico- martensíticos de la familia 9%Cr 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. Estos aceros han sido empleados por décadas en la fabricación de componentes de centrales térmicas convencionales, 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 [1, 2, 3,4]. El mejoramiento continuo de las propiedades de este tipo de aceros 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 CO_2 . Entre los aceros desarrollados entre 1970 y 1985, se encuentra el acero 9Cr-1Mo modificado, denominado T/P91 (9Cr1MoNbV) cuya máxima temperatura de operación llega casi hasta los 600 °C.

El acero 9 %Cr grado 91 templado y revenido presenta una matriz martensítica en listones con una alta densidad de dislocaciones y carburos del tipo $M_{23}C_6$ ($M = Cr, Fe$) y precipitados muy finos denominados MX ($M = Nb, V$; $X = C, N$) [5]. Durante los tratamientos térmicos y termomecánicos a los que se somete el material en los procesos de fabricación, los precipitados presentes en la matriz anclan tanto a los bordes de grano austeníticos (en etapas de tratamiento a alta temperatura) como a las dislocaciones o interfases diversas (en etapas de revenido) inhibiendo su movimiento. La fuerza de anclaje está gobernada por la estabilidad termodinámica de las segundas fases precipitadas en la austenita y, cuando a una determinada temperatura, es superada por la fuerza impulsora para el crecimiento de grano, comienza a aparecer el crecimiento anormal de algunos granos produciendo una microestructura de granos heterogéneos en cuanto a tamaño, la cual degrada las propiedades mecánicas del material [6,7].

La influencia de la velocidad de calentamiento a la austenita en la distribución de tamaño de grano austenítico ha sido señalada en la literatura referida a aceros al carbono [8], aceros microaleados al Ti y V [9] o Nb [10], y aceros martensíticos 9Cr [11]. Los estudios realizados en cada caso han permitido establecer que existe una dependencia compleja de la distribución de tamaño de grano austenítico con respecto a las condiciones de austenización (temperatura de austenización, tiempo de tratamiento y velocidad de calentamiento) y al estado metalúrgico inicial del material. Así, variando la velocidad de calentamiento, pueden obtenerse para una misma temperatura de austenización y tiempo de tratamiento microestructuras o bien homogéneas o bien marcadamente heterogéneas en cuanto al tamaño de grano austenítico.

En un trabajo previo [12] se informó sobre el crecimiento de grano austenítico durante el austenizado a 1050 °C por 30 minutos como función de la velocidad de calentamiento (1, 30 y 50 °C/s) y del estado metalúrgico inicial (condición de suministro y posteriores revenidos a 780 °C durante distintos tiempos hasta 6 horas). Para la velocidad de calentamiento de 1 °C/s y todos los estados metalúrgicos iniciales solamente se observó crecimiento de grano homogéneo, mientras que para 50 °C/s el crecimiento fue solamente heterogéneo. En cambio, para la velocidad de calentamiento de 30 °C/s, la aparición de una distribución de

tamaño de grano homogénea o heterogénea resultó ser función del tiempo de revenido previo al austenizado. Dado que las distribuciones de tamaño analizadas corresponden en todos los casos a una “instantánea” obtenida al cabo de 30 minutos de mantenimiento en austenita, se consideró necesario estudiar la evolución de los precipitados de segunda fase en cuanto a tamaño y composición química para tiempos intermedios de mantenimiento a 1050 °C (0, 5, 10, 20 y 40 minutos) con una velocidad de calentamiento de 50 °C/s, a fin de precisar en qué momento de la austenización aparece la heterogeneidad mencionada. Los resultados obtenidos [13] llevaron a concluir que el crecimiento heterogéneo de grano comienza entre los 20 y 30 minutos de iniciado el mantenimiento en austenita.

Por otro lado, se sabe que al inicio de la transformación austenítica están presentes todas las partículas de segunda fase del material en la condición de suministro y que en los primeros 5 minutos de mantenimiento en austenita se produce la disolución de los carburos del tipo $M_{23}C_6$ conjuntamente con un cambio en la identidad química de los precipitados de tipo MX. En lo que respecta a estos últimos, existe un amplio rango de temperaturas en el que se produce una separación de fases de los mismos, generándose dos subfamilias, una de precipitados ricos en niobio y otra de precipitados ricos en vanadio [14][15]. Esta descomposición se produce incluso para temperaturas mayores que 1050°C. Por otro lado, trabajos anteriores en aceros de la misma familia [14] o bien en aceros microaleados que contienen elementos estabilizadores como Ti y Nb [16] han demostrado que los precipitados de tipo MX que no poseen las composiciones de equilibrio a 1050°C podrían disolverse y reprecipitar –o bien modificar su composición- pasando de uno a otro tipo de MX para tiempos del orden de 10 minutos [14], registrándose cambios en la composición incluso para tiempos menores a un minuto [16].

Teniendo en cuenta el rol crítico que juegan los precipitados de segunda fase, en el presente trabajo se estudió la evolución en tamaño, distribución de tamaño y composición química de dichos precipitados durante los 5 primeros minutos de mantenimiento en austenita a 1050 °C del acero grado 91, luego de un calentamiento lineal a velocidad controlada.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

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

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

ELEMENTO	PORCENTAJE EN PESO
C	0,110
Mn	0,360
Si	0,260
Cr	8,210
Mo	0,900
N	0,061
V	0,213
Cu	0,150
Sn	0,09
Al	0,011
Nb	0,085
Ni	0,150

Se utilizaron probetas de 10 mm de largo por 4mm de diámetro a las cuales se les realizaron diferentes tratamientos térmicos mediante un dilatómetro de alta velocidad y alta resolución Bähr DIL 805 A. Todas las muestras fueron calentadas a una velocidad de 50 °C/s hasta 1050 °C, luego mantenidas a esa temperatura

entre 0 y 5 minutos, y enfriadas a 50°C/s. En la Figura 1 se presenta un esquema de los tratamientos térmicos realizados y se indica la denominación utilizada para las distintas muestras a lo largo del trabajo.

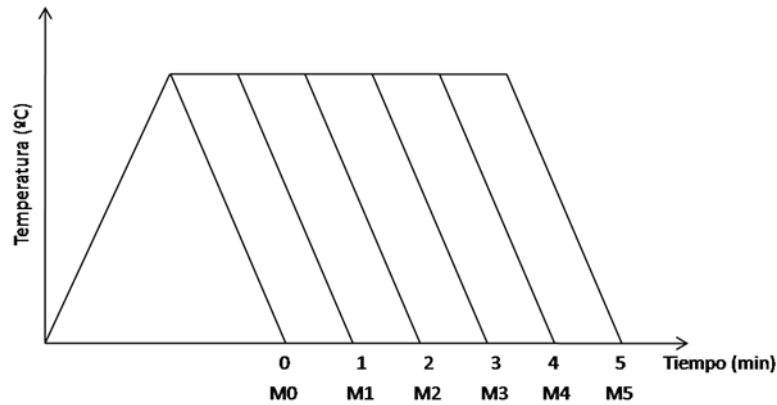


Figura 1: Esquema de los tratamientos térmicos realizados a las probetas de P91

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 temperatura. En la Figura 2 se observa el gráfico que se obtuvo al someter a la muestra M1 al tratamiento térmico. La temperatura M_s (esto es, la temperatura de comienzo de transformación a la martensita) para cada tratamiento se obtuvo utilizando el método gráfico de extrapolar la porción lineal de la curva de contracción de la matriz austenítica, en la región próxima a la transformación martensítica sobre la curva dilatométrica tal como indica la norma ASTM 1033[17] se muestra en la Figura 3.

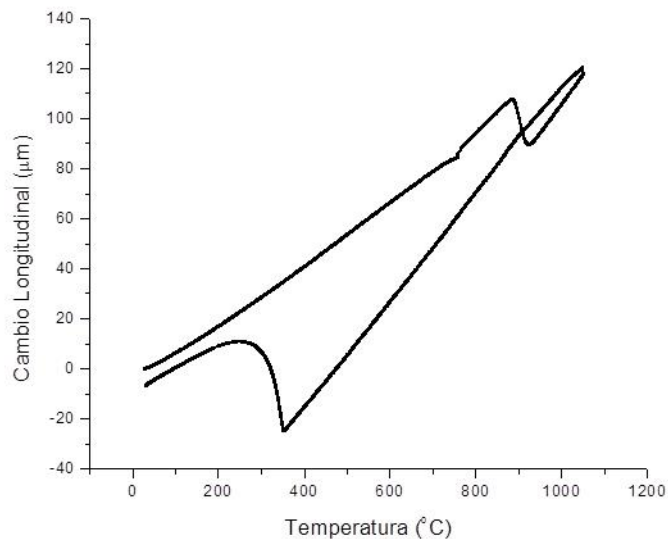


Figura 2: Curva dilatométrica de la muestra M1.

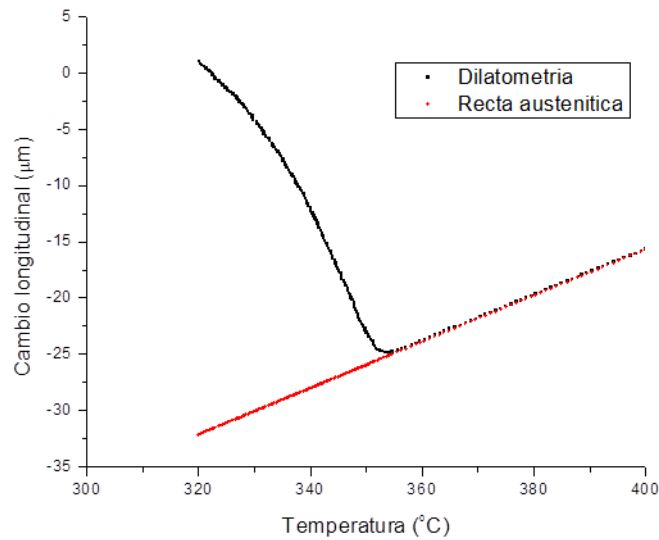


Figura 3: Extrapolación de la recta de contracción austenítica en la curva dilatométrica de la muestra M1.

Una vez realizado el tratamiento térmico, las seis probetas se cortaron axialmente con un disco de diamante de 0,15 mm de espesor. Las dos secciones fueron incluidas en resina conductora, y se desbastó la superficie con papeles abrasivos de SiC hasta llegar al centro de las probetas. A continuación fueron pulidas a espejo utilizando discos de pulido y pasta de 6 y 1 µm, y atacadas con el reactivo de Vilella durante 45 segundos para revelar la microestructura. Se obtuvieron micrografías de las muestras utilizando un microscopio electrónico de barrido con cañón de emisión por campo (FEG-SEM) Zeiss Supra 40.

El estudio de los precipitados se realizó mediante la observación de réplicas de carbono utilizando los microscopios de transmisión Phillips CM200 y FEI TECNAI F20, equipados con un sistema EDAX-DX4, mediante el cual es posible estudiar la composición química por microanálisis de rayos X dispersivo en energías (EDS).

Por otra parte, se tomaron 40 micrografías en diferentes zonas de las réplicas para cada probeta, en donde se midieron los tamaños de las partículas encontradas utilizando un software de análisis de imagen, y se realizaron los histogramas para las distribuciones de dichos tamaños. El mismo procedimiento se llevó a cabo para el caso de una muestra en la condición de suministro.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Análisis de las curvas dilatométricas: variaciones debido a diferencias en los tiempos de austenizado.

En la Figura 4 se muestran las curvas dilatométricas registradas para cada tratamiento y en la Tabla 2 se presentan los valores obtenidos para la M_s para los diferentes tiempos de austenizado estudiados.

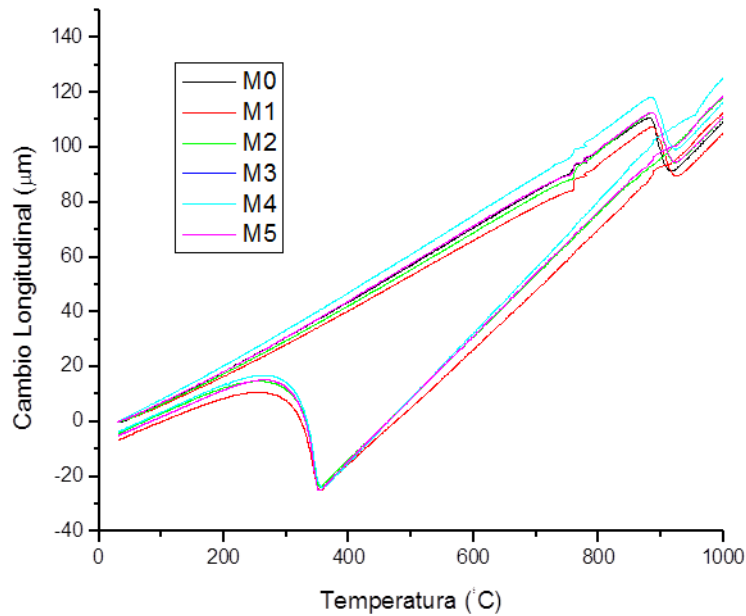


Figura 4: Curvas dilatométricas de las muestras M0 a M5.

Tabla 2: Valores obtenidos para la temperatura de inicio de la transformación martensítica (M_s).

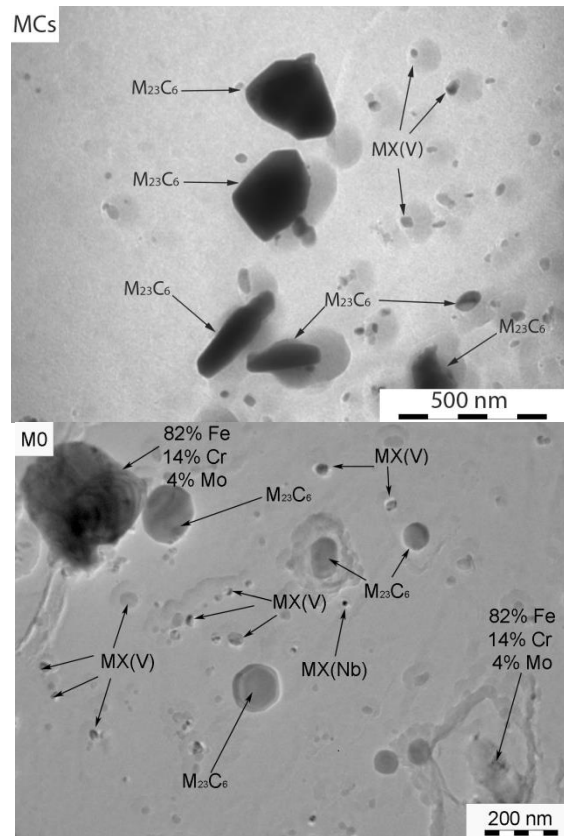
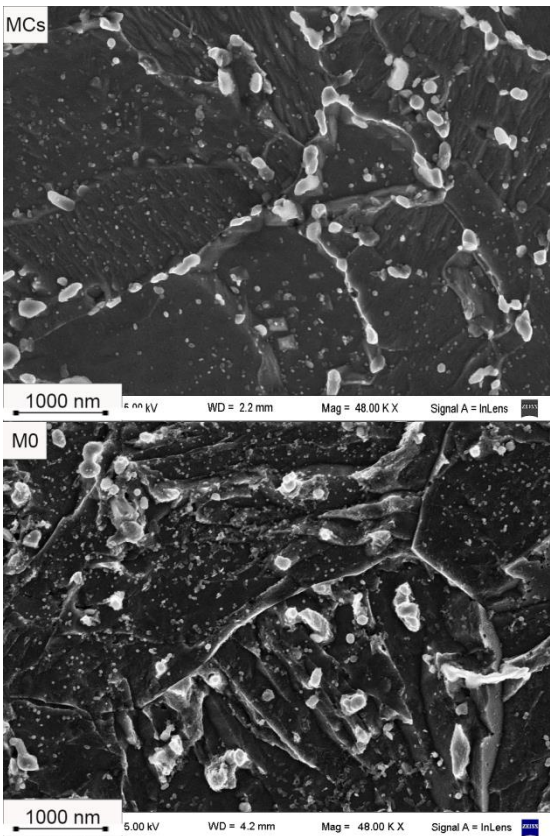
MUESTRA	M_s (°C)
M0	365 ± 5
M1	351 ± 5
M2	351 ± 5
M3	353 ± 5
M4	331 ± 5
M5	348 ± 5

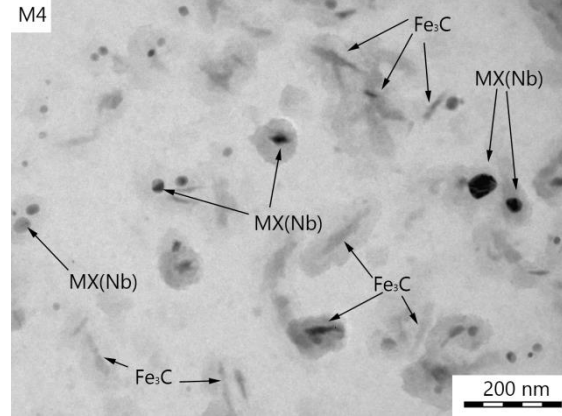
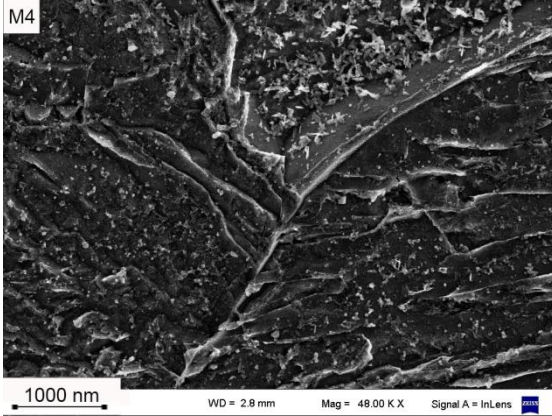
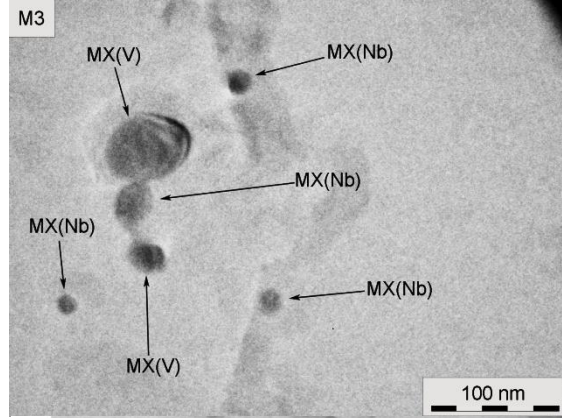
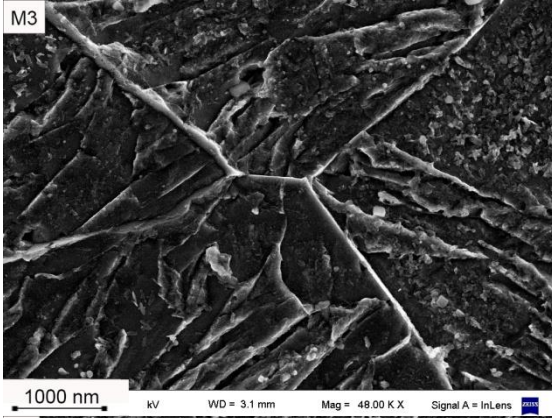
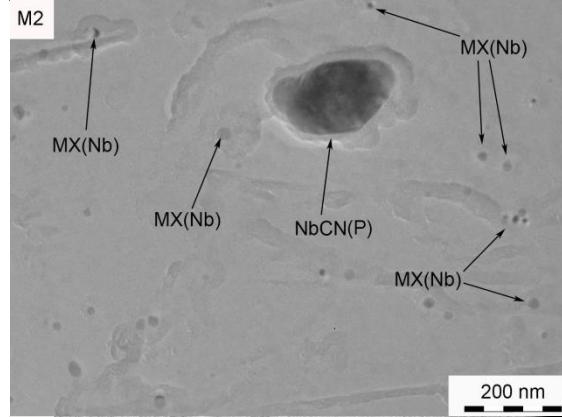
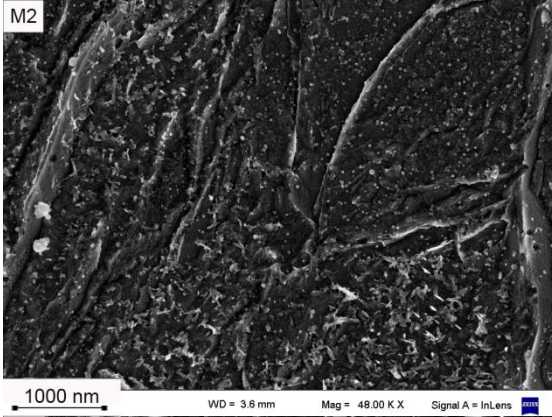
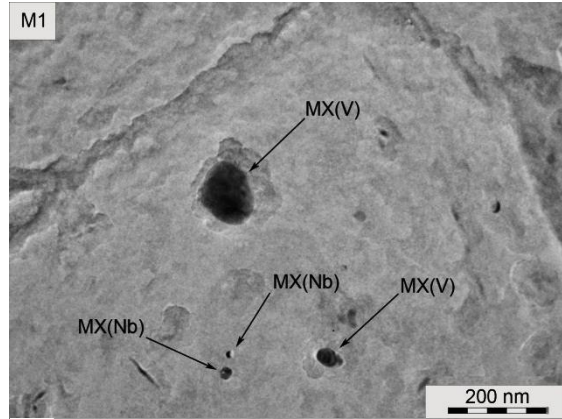
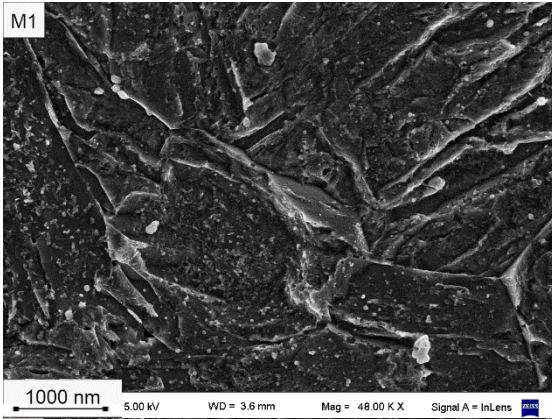
Se observó que el valor de M_s presenta un primer descenso significativo entre las muestras M0 y M1, una meseta aproximada entre las muestras M1 y M3, un nuevo descenso en la muestra M4 y un nuevo aumento entre M4 y M5.

3.2 Caracterización de los precipitados mediante microscopía electrónica

En la Figura 5 se presentan las imágenes de SEM y TEM para cada tiempo de austenizado, así como las correspondientes a la condición de suministro. Las micrografías SEM (columna izquierda de la Figura 5) permiten observar la distribución de los precipitados en la matriz. En la condición de suministro (MCs) tanto como en la muestra M0 se observa una gran densidad de partículas que disminuye rápidamente al aumentar el tiempo de austenizado. Para la muestra M1 desaparecen casi completamente las partículas grandes.

En la columna derecha de la Figura 5 se observan micrografías TEM de todas las muestras analizadas en las cuales se señalan los carburos identificados. Los precipitados presentes en este tipo de aceros fueron identificados en un trabajo previo[5] a través de su diagrama de difracción y análisis EDS: $M_{23}C_6$ (grupo espacial: 225-Fm-3; parámetro de red, $a = 1,066$ nm; 58Cr-32,2Fe-8,4Mo-1,4V); MX tipo I o NbCN (grupo espacial: 225-Fm-3; $a = 0,44082$ nm; 81,5Nb-12,7V-5,8Cr); MX tipo II o VN (grupo espacial: 225-Fm-3; $a = 0,41295$ nm; 67,1V-11,8Nb-21,1Cr/ 57,1V-21,3Nb-19,9Cr); MX tipo III o “wings” (núcleo: NbCN, “alas”: VN). En el presente trabajo los precipitados se identificaron fundamentalmente a través de su espectro EDS. Debido a que durante los distintos mantenimientos a la temperatura de austenizado la composición química de los precipitados MX varía gradualmente se tomó el criterio de considerar ricos en V, MX(V), a los MX cuyo espectro presentaba la línea K_{α} del V más intensa que la línea L_{α} del Nb y viceversa para los ricos en Nb, MX(Nb).





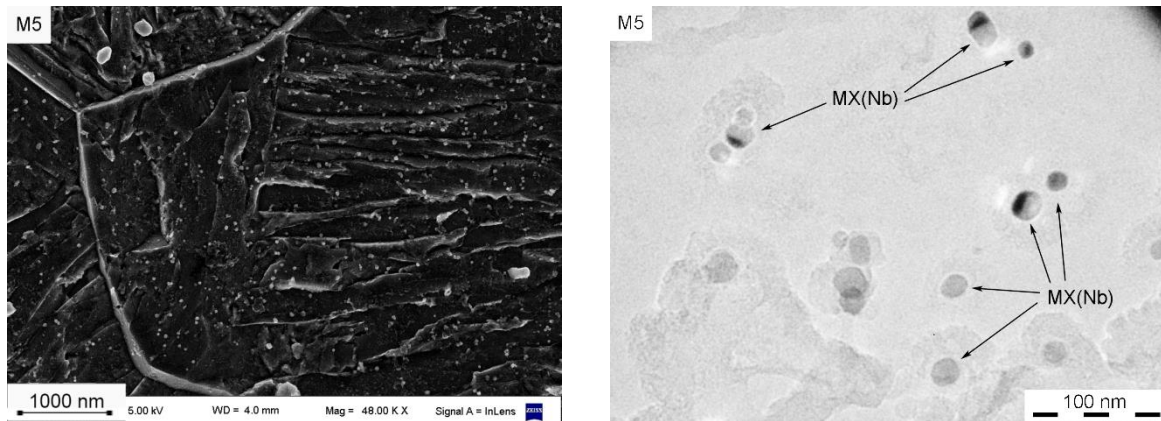


Figura 5: Micrografías SEM (izquierda) y TEM (derecha). En este último caso se detallan algunos precipitados identificados en las mismas.

Se identificaron las siguientes partículas:

- $M_{23}C_6$: se observaron en la condición de suministro y en la muestra M0.
- NbCN primarios: estas partículas no se disuelven a 1050°C, por lo que se encuentran en todas las muestras. Se caracterizan por poseer un gran tamaño, entre 200 y 400 nm.
- MX: se encontraron dos tipos de MX característicos:
 - o MX(Nb): MX ricos en niobio. Estas partículas comienzan a verse a partir de la muestra M0; a medida que los tiempos de austenizado son mayores, su tamaño se incrementa. En la muestra M5 se observa que algunas de estas partículas aparecen alineadas en lo que podría ser un ex borde de grano austenítico.
 - o MX(V): son partículas MX ricas en V. A medida que aumentan los tiempos de austenizado disminuyen su tamaño y se enriquecen en el contenido de Nb.

Ambos tipos de MX presentan tamaños menores a 100 nm. para todas las muestras.

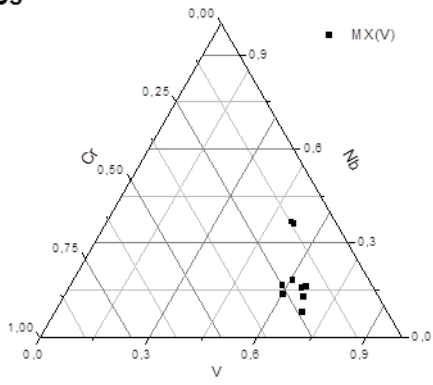
- Cementita: estas partículas tienen forma alargada y se observan desde la muestra M1 en adelante. La presencia de estos precipitados se atribuye al autorevenido de la martensita, lo cual es altamente probable debido a la alta temperatura M_s que presentan los aceros de bajo carbono [18].
- Precipitados con alto contenido de Fe: se observaron en la muestra M0 con una composición química 82%Fe-14%Cr-4%Mo y un tamaño entre 150 y 400 nm. Estas partículas aún no fueron identificadas.

Debido a que los precipitados que juegan un rol crítico en el crecimiento de grano austenítico son los $M_{23}C_6$ y los MX el análisis de composición química y de la evolución del tamaño se centró en estas dos familias de partículas.

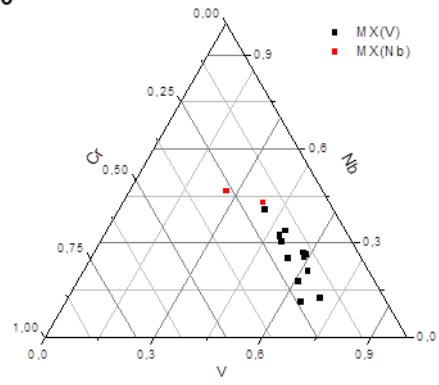
3.2.1 Precipitados MX:

En la Figura 6 se presentan los diagramas ternarios de composición obtenidos por análisis de los espectros EDS de las partículas MX halladas en las seis probetas austenizadas a 1050 °C y también para la condición de suministro.

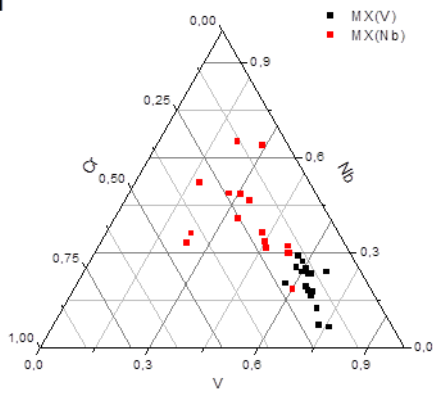
MCs



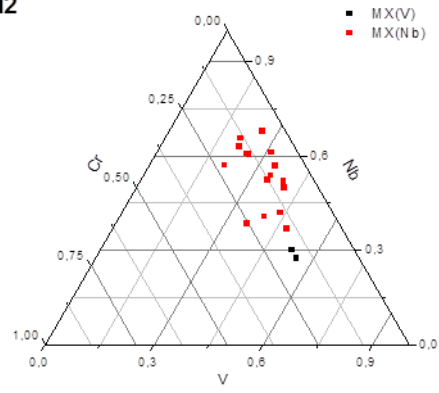
M0



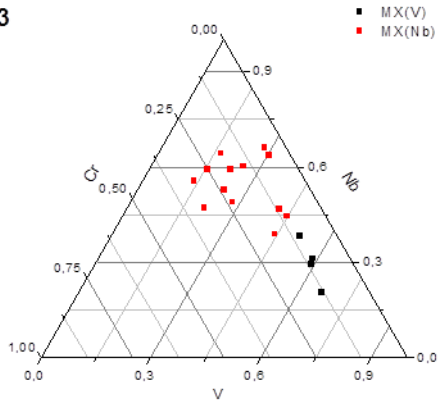
M1



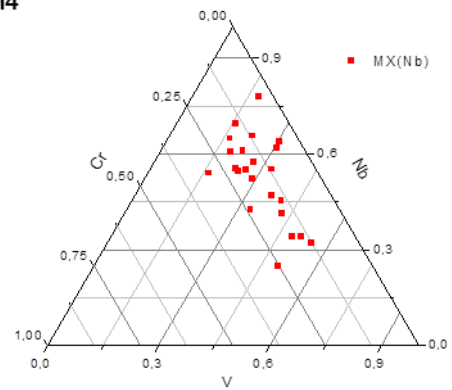
M2



M3



M4



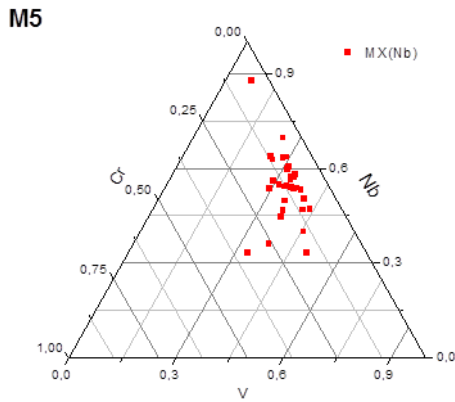


Figura 6: Diagramas ternarios para las partículas de tipo MX(V) y MX(Nb) encontradas en cada muestra.

Se observa que la cantidad de precipitados MX(V) disminuye al aumentar los tiempos de austenizado, desapareciendo completamente para el minuto 4. Por otro lado, los precipitados MX(Nb) se observan a partir del minuto 1 y aumentan su cantidad continuamente

3.2.2 Precipitados $M_{23}C_6$

Estos precipitados solo se encontraron en la muestra M0, lo cual indica que se disuelven en el primer minuto de austenizado a 1050 °C. En la Figura 7 se presentan los diagramas ternarios correspondientes a las partículas $M_{23}C_6$ analizadas en la condición de suministro y en la muestra M0.

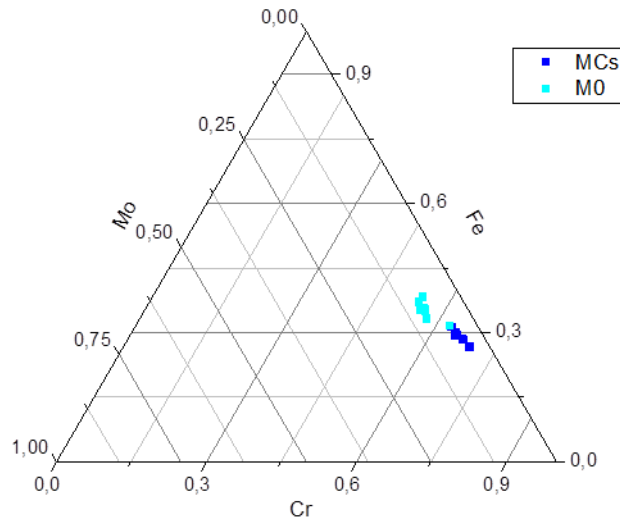
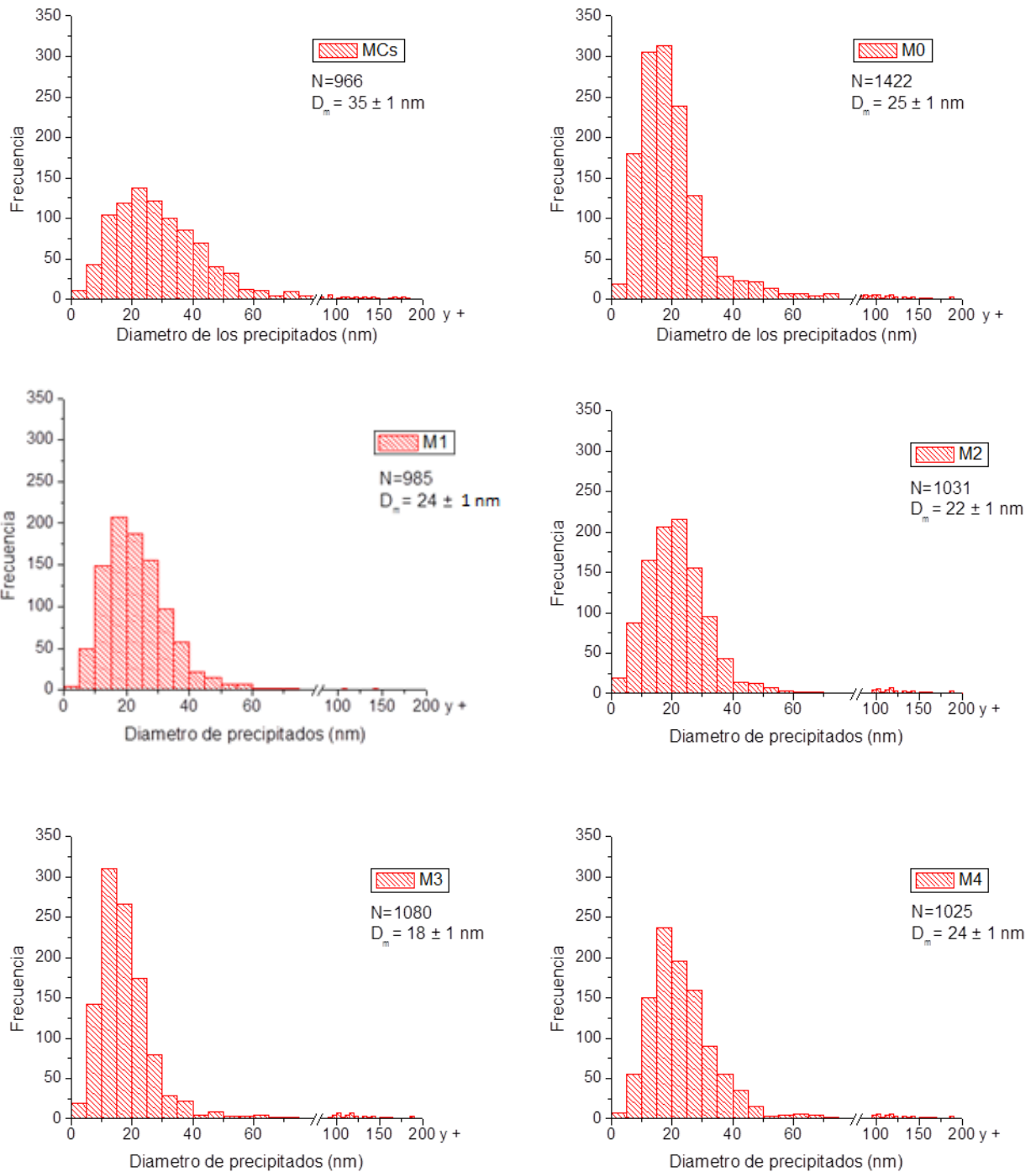


Figura 7: Composición de los precipitados $M_{23}C_6$ hallados en la condición de suministro y en la muestra M0.

Como se puede observar en la Figura 7 los carburos $M_{23}C_6$ de la muestra M0 tienen un menor contenido de Cr que los analizados en la condición de suministro. Estos precipitados estarían liberando Cr a la matriz al disolverse, aumentando la relación Fe/Cr de los mismos.

3.3 Tamaño de precipitados

En la Figura 8 se presentan los histogramas de frecuencia numérica para el tamaño de los precipitados encontrados en todas las muestras con el valor de la media obtenida de los mismos.



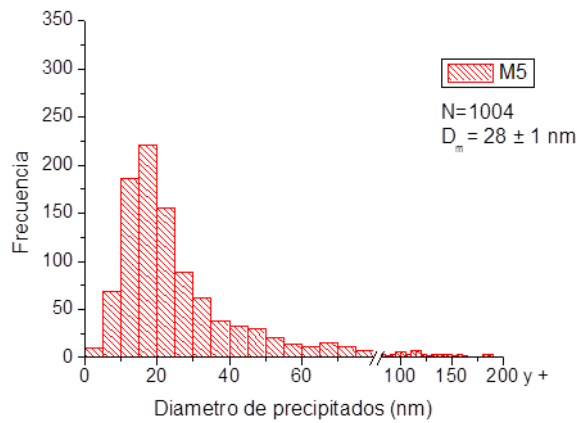


Figura 8: Histogramas de frecuencia numérica para los diámetros de precipitados para cada muestra.

3.3.1 Correlación entre la temperatura M_s y el tamaño de los precipitados

En la Figura 9 se muestra el tamaño promedio de las partículas y el valor obtenido para la temperatura M_s para todos los tiempos de austenizado.

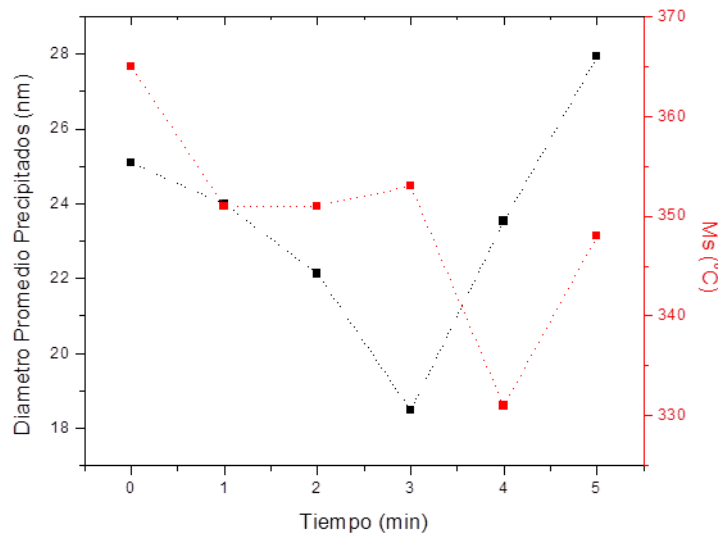


Figura 9: Diámetro promedio de precipitados y M_s vs. tiempo de austenizado.

Para estudiar las tendencias observadas en los valores de la M_s y sus posibles causas se utilizaron cálculos basados en el programa ThermoCalc y en fórmulas de estimación de valor de M_s de acuerdo a la composición química[19]. La ecuación utilizada para el cálculo de M_s se presenta a continuación:

$$M_s = 502 - 810C - 1230N - 13Mn - 30Ni - 12Cr - 54Cu \tag{1}$$

Para determinar los porcentajes de aleantes liberados a la matriz durante la disolución de carburos, se tomó la suposición de que el calentamiento fue lo suficientemente rápido como para despreciar la disolución producida durante el mismo frente a la producida durante el mantenimiento en austenita. Esta suposición

permite realizar una estimación de los componentes disueltos en la matriz al momento del temple, y de esa forma permite la aplicación de una fórmula para calcular el valor de M_s partiendo de la composición química de la matriz.

El primer descenso observado en la temperatura M_s puede relacionarse con la disolución de los precipitados $M_{23}C_6$ y los ricos en hierro, dado que ambos liberarían carbono y cromo a la matriz. Para verificar esta hipótesis se utilizó el programa THERMOCALC para estimar cuál sería el tenor de cromo y de carbono liberados a la matriz por la disolución total de los $M_{23}C_6$ y cuál sería la variación en el valor de M_s que generaría el aumento de la concentración de aleantes en la matriz según la ecuación (1). Se tomó como temperatura inicial la temperatura de revenido de la condición de suministro, es decir 780°C. Este valor se eligió porque se asume que el revenido es la etapa del tratamiento en la que las muestras más se acercaron a la composición de equilibrio.

Para los cálculos realizados en este trabajo se asumió que la composición no varía significativamente durante el enfriamiento posterior al revenido a 780 °C en el revenido

La disolución completa de los $M_{23}C_6$ según los cálculos realizados con THERMOCALC, aporta 0.1% y 1,05% en peso de carbono y cromo, respectivamente. El cambio en el valor de M_s provocado por el aumento de cromo y carbono se calculó utilizando la ecuación (1), y se obtuvo un descenso de 20°C debido a la disolución completa de los $M_{23}C_6$. El valor obtenido experimentalmente fue de 14°C que es del orden del obtenido mediante la ecuación. (1).

La aparición de cementita en los austenizados a tiempos mayores a un minuto es también consistente con la sobresaturación de C y Cr que presenta la matriz luego de la disolución de los $M_{23}C_6$. Se encontró cementita en todas las muestras a partir del primer minuto de austenizado, lo que sugiere que la fracción de carbono consumida por la precipitación de otras fases durante los austenizados más largos es menor a la liberada por la disolución de los $M_{23}C_6$.

La M_s presenta otro mínimo alrededor de los 4 minutos. Este descenso en la M_s podría corresponderse con la disolución total de los precipitados MX(V). Para estudiarlo se recurrió a un procedimiento similar al explicado anteriormente para los $M_{23}C_6$, pero esta vez enfocado en los MX(V). Se tomaron las fracciones de esta fase presentes a 780°C y a 1050°C y se estableció la diferencia entre ambas. Se calculó cuanto carbono y nitrógeno liberaría la disolución de los MX(V) a la matriz y cuál sería el cambio en el valor de la M_s que se observaría debido a la variación en el contenido de aleantes debida a esta disolución.

Según los cálculos realizados por THERMOCALC, la disolución hasta llegar a la composición de equilibrio de los MX(V) aporta a la matriz $2,35 \times 10^{-2}$ % y $4,81 \times 10^{-5}$ % en peso de nitrógeno y carbono, respectivamente. El cambio en el valor de M_s provocado por el aumento en la concentración de estos aleantes obtenido con la eq. (1) fue de 29°C. El valor obtenido experimentalmente fue de 22°C, por lo que sería plausible atribuir el descenso a la disolución de los MX(V).

En cuanto a los tamaños de partículas medidos, se observó que la mayor disminución en los diámetros de las partículas se encontró después del minuto 3. En el minuto 4 el diámetro aumenta nuevamente y la tendencia sigue hasta los 5 minutos. El aumento del tamaño medio encontrado en esta etapa puede deberse al posible crecimiento de los carbonitruros MX(Nb). Los precipitados MX(Nb) fueron encontrados desde la muestra con austenizado de un minuto, con un tamaño muy pequeño, y a medida que los austenizados fueron aumentando su duración, se observó un aumento en la cantidad de MX(Nb) presentes.

Puede sugerirse que la forma de la curva de tamaño medio vs. tiempo de austenizado se deba a un efecto combinado del comportamiento de ambos tipos de precipitados. Antes de los tres minutos de austenizado pesaría más la disolución de los MX(V), mientras que a partir de ese momento pesaría más el crecimiento de los MX(Nb).

En la Figura 9 se observa la evolución de los diámetros de los precipitados y la temperatura M_s con el tiempo de mantenimiento en austenita. Teniendo en cuenta que la disolución total de los MX(V) disminuiría la temperatura M_s en 29 °C y la disminución observada a los 4 minutos fue de 22 °C-tiempo para el cual se observó un aumento en el tamaño de los precipitados- el valor mínimo de M_s podría alcanzarse entre los 3 y 4 minutos de austenización. Por otro lado, llama la atención que entre el primero y el tercer minuto no cambie la M_s a pesar de la disminución registrada en el tamaño de los precipitados, observándose el cambio pronunciado sólo a partir de los 3 minutos. Esto podría atribuirse al hecho que la cantidad de N que liberan los

MX(V) al disolverse en los primeros minutos no es suficiente como para que el ensayo dilatométrico pueda detectarlo. La corroboración de estas hipótesis se encuentra en curso.

4. CONCLUSIONES

En el presente trabajo se estudió la evolución de los precipitados presentes en un acero ASTM A335 P91 durante los primeros 5 minutos de austenizado a 1050 °C, obteniéndose los siguientes resultados:

- No se observan carburos de tipo $M_{23}C_6$ a partir del minuto 1 de austenizado. A su vez, la relación Cr/Fe en la composición de estos carburos disminuye, en el minuto 0 de permanencia, con respecto a la condición de suministro.

- Se corroboró cuantitativamente la hipótesis de trabajo planteada con respecto a los carburos tipo MX, esto es, la identidad química de dichos carburos cambia progresivamente de ricos en V a ricos en Nb en los primeros 5 minutos de permanencia en austenita.

- Se observaron variaciones significativas tanto en la temperatura M_s como en el tamaño promedio de las partículas de segundas fases en función del tiempo de permanencia en austenita. Los descensos en la temperatura M_s encontrados se corresponderían con los cambios en las fracciones de fases presentes en el acero para los tiempos de austenizado estudiados. La disolución de los carburos $M_{23}C_6$ estaría relacionada con el primer descenso en el valor de M_s en los austenizados de 1 minuto, mientras que la completa disolución de los MX(V) correspondería al descenso observado en los austenizados de 4 minutos.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores del trabajo agradecen al Dr. Alfredo Tolley de la División Metales de la Gerencia de Física del Centro Atómico Bariloche, CNEA, por la ayuda brindada durante la observación de las muestras en los microscopios de transmisión. Este trabajo fue realizado en el marco del convenio PICT 2014 N° 2170.

6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] DANÓN, C. A. “Actividades de investigación en aleaciones estructurales para reactores de fisión de generación IV y su extensión a reactores de fusión en el ámbito del Centro Atómico Constituyentes”, in XLI Reunión de la AATN, 2014.
- [2] FUJITA, T. “Current Progress in Advanced High Cr Ferritic Steels for High-temperature Applications”, *ISIJ Int.*, v. 32, n. 2, pp. 175–181, 1992.
- [3] MASUYAMA, F. “History of Power Plants and Progress in Heat Resistant Steels,” *ISIJ Int.*, v. 41, n. 6, pp. 612–625, 2001.
- [4] KLUEH, R. L. “Elevated temperature ferritic and martensitic steels and their application to future nuclear reactors”, *Int. Mater. Rev.*, v. 50, n. 5, pp. 287–312, 2005.
- [5] GUTIÉRREZ, N.Z., CICCO, H., MARRERO, J., *et al.*, “Evolution of precipitated phases during prolonged tempering in a 9%Cr1%MoVNb ferritic-martensitic steel: Influence on creep performance”, *Mater. Sci. Eng. A*, v. 528, n. 12, pp. 4019–4029, 2011.
- [6] CHAKRABARTI, D., DAVIS, C. L., STRANGWOOD, M. “Effect of deformation and Nb segregation on grain size bimodality in HSLA steel”, *Mater. Sci. Technol.*, v. 25, n. 8, pp. 939–946, 2009.
- [7] Kundu, A. “Austenite Grain Boundary Pinning during Reheating by Mixed AlN and Nb(C,N) Particles,” *ISIJ Int.*, v. 54, n. 3, pp. 677–684, 2014.
- [8] SHEARD, G., NUTTING, J. “Examination of recrystallization and grain growth of austenite with the photoemission electron microscope”, *Met. Sci.*, v. 13, no. 3–4, pp. 131–135, 1979.
- [9] PEÑALBA, F. Z. F., ANDRES, C. G., CARSI, M “Austenitic grain size evolution and continuous cooling transformation diagrams in vanadium and titanium microalloyed steels”, *J. Mater. Sci.*, v. 31, pp. 3847–3852, 1996.

- [10] ROSSI, F.M.A., MASCANZONI, A., CRISPOLDI, G. “Development of a Nb-Ti-N steel for production of tractor links by hot forging and direct quenching,” in *Fundamentals of Microalloying Forging Steels*, *The Met. Soc. of AIME*, Warrendale, PA, 1987, pp. 351–365.
- [11] DANON, A., ALAMO, C.A., BRACHET, J.C. “Heterogeneous austenite grain growth in 9Cr martensitic steels : influence of the heating rate and the austenitization temperature” , *Mater. Sci. Eng. A348*, v. 348, pp. 122–132, 2003.
- [12] ZAVALETA GUTIÉRREZ, N., LUPPO, M. I., DANON, C. A., “Heterogeneous austenite grain growth in martensitic 9cr steel: coupled influence of initial metallurgical state and heating rate” , *Mater. Sci. Technol.*, v. 29, n. 10, pp. 1254–1266, 2013.
- [13] GIBSON, J. L., JIMÉNEZ, C., ANDRÉS, C. G., “Evaluation of the Abnormal Grain Growth in an ASTM 213 Grade T91 Steel.” , *Procedia Mater. Sci.*, v. 8, n. 1992, pp. 1118–1126, 2015.
- [14] YOSHINO, M., MISHIMA, Y., TODA, Y., *et al.*, “Influence of normalizing heat treatment on precipitation behaviour in modified 9Cr-1Mo steel” , *Mater. High Temp.*, v. 25, n. 3, pp. 149–158, 2008.
- [15] SUZUKI, K., KUMAI, S., TODA, Y., “Two-phase Separation of Primary MX Carbonitride during Tempering in Creep Resistant 9Cr1MoVNb Steel” , *ISIJ Int.*, v. 43, n. 7, pp. 1089–1094, 2003.
- [16] ZOU, H., KIRKALDY, J. S. “Thermodynamic calculation and experimental verification of the carbonitride-austenite equilibrium in Ti-Nb microalloyed steels” , *Metall. Trans A*, v. 23, n. 2, pp. 651-657, 1992.
- [17] ASTM A1033-10, “Standard Practice for Quantitative Measurement and Reporting of Hypoeutectoid Carbon and Low-Alloy Steel Phase Transformations 1,” pp. 1–14, 2013.
- [18] ABORN, R.H. “Low Carbon Martensite” , *Trans. Am. Soc. Met.*, v. 48, pp. 51–57, 1956.
- [19] NAUMENKO, V. V., SHLYAMNEV, A. P., FILIPPOV, G. A., “Phase composition of nitrogen-containing low-alloy stainless steels of the system Fe-Cr-Ni-N-Si” , *Metallurgist*, v. 55, n. 9–10, pp. 685–691, 2012.