



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR

TESIS DE DOCTOR EN CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE LOS
MATERIALES

**CARACTERIZACIÓN, EVOLUCIÓN DE
MICROESTRUCTURA Y PROPIEDADES
MECÁNICAS DE ACEROS AUSTENÍTICOS
RESISTENTES A ALTAS TEMPERATURAS**

MATIAS HUMBERTO SOSA LISSARRAGUE

BAHIA BLANCA

ARGENTINA

2020

Prefacio

Esta Tesis se presenta como parte de los requisitos para optar al grado académico de Doctor en Ciencia y Tecnología de los Materiales, de la Universidad Nacional del Sur, y no ha sido presentada previamente para la obtención de otro título en esta Universidad u otra. La misma contiene los resultados obtenidos en investigaciones llevadas a cabo en el ámbito del Laboratorio de Metalurgia y Tecnología Mecánica del Departamento de Ingeniería y del Instituto de Física del Sur del Departamento de Física durante el período comprendido entre el 16 de diciembre de 2014 y el 16 de abril de 2020, bajo la dirección de los Dres. Alfredo Juan y César Armando Lanz.

Ing. Matías Humberto Sosa Lissarrague



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR
Secretaría General de Posgrado y Educación Continua

La presente tesis ha sido aprobada el...../...../....., mereciendo la calificación de (.....)

Certifico que fueron incluidos los cambios y correcciones sugeridas por los jurados.

Alfredo Juan

Director

César Armando Lanz

Co-Director

Agradecimientos

Mediante estas líneas deseo agradecer profundamente a todas aquellas personas que me ayudaron, ya sea en forma directa o indirecta, a realizar el presente trabajo de tesis. En primer lugar, agradezco a mi director Dr. Alfredo Juan y a mi codirector Dr. César Armando Lanz por la orientación, la motivación y el conocimiento que ambos me proporcionaron durante este tiempo, y por permitirme concluir con esta tesis. Deseo también recordar la memoria y destacar la labor de dirección de mi ex director, Dr. Alberto Carlos Picasso, quien falleció inesperadamente en enero de 2019. En segundo lugar, deseo agradecer al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) por la beca doctoral otorgada para realizar la presente tesis. En tercer lugar, va mi agradecimiento al personal docente y no docente del Laboratorio de Metalurgia y Tecnología Mecánica, del Laboratorio de Estudios y Ensayos de Materiales, ambos del Departamento de Ingeniería de la Universidad Nacional del Sur, y del Instituto de Física del Sur (UNS-CONICET), quienes ofrecieron siempre su ayuda, asesoramiento y todos los recursos disponibles para realizar los trabajos experimentales necesarios. A mis amigos y amigas que, aunque no participaron directamente de este trabajo, sus consejos, apoyo y confianza me impulsaron a seguir adelante. Finalmente, agradezco infinitamente a mis padres, Liliana y Osvaldo, por haberme inculcado que, con honestidad, esfuerzo y perseverancia los sueños pueden lograrse a pesar de las dificultades. Este logro, también les pertenece a ambos.

A mis padres, Liliana y Osvaldo.

Resumen

En esta tesis, se analiza la relación entre el envejecimiento y la evolución microestructural en las aleaciones refractarias conocidas como HP40-Nb y ET45 micro. Se presentan resultados obtenidos por microscopía óptica y electrónica de barrido con microanálisis por rayos X, así como ensayos isotérmicos de dilatometría. Además, se aplicó el modelo cinético de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov para estudiar la nucleación y crecimiento de la precipitación secundaria de carburos del tipo Cr_{23}C_6 . Estas aleaciones, de microestructura dendrítica, presentan una red de carburos primarios de tipo NbC y Cr_7C_3 en el caso de la ET45 micro, y de tipo NbC y Cr_{23}C_6 en el caso de la aleación HP40-Nb. En ambas aleaciones, se observa una zona de depleción libre de precipitados secundarios adyacente a la red de carburos eutécticos primarios y que presenta menor dureza que la matriz austenítica. En la aleación HP40-Nb, se encontraron zonas ricas en silicio y níquel en los bordes de los carburos primarios de niobio, mientras que no se halló presencia de estos átomos en las zonas centrales de estas partículas. Ensayos isotérmicos de dilatometría indicaron que, a 1073 y 1098 K, la aleación sufre una contracción, la cual se estima que está asociada a la diferencia entre coeficientes de dilatación térmica entre la matriz y los carburos eutécticos primarios, mientras que a 1123 y 1148 K la aleación experimenta una expansión térmica. La transformación del carburo de niobio en el siliciuro rico en níquel y niobio, induce un cambio de volumen significativo en la celda unitaria, lo que se manifiesta en aquellos ensayos de dilatometría para temperaturas en las cuales la muestra se expande. Se encontraron indicios de la presencia de un siliciuro coincidente con la fase G para muestras envejecidas a 1123 K a tiempos equivalentes a la duración del ensayo de dilatometría a dicha temperatura. La transformación del carburo de niobio hacia el siliciuro rico en níquel y niobio, comienza en la interfaz de los carburos de niobio con la matriz, progresando hacia el interior de los mismos con el desarrollo del envejecimiento. Luego de tratamientos térmicos de envejecimiento a temperaturas de 1073, 1173 y 1273 K por cortos períodos de tiempo, se halló que la precipitación secundaria de carburos de tipo Cr_{23}C_6 en la matriz ocurre en una sola etapa. En el caso de la aleación HP40-Nb, este fenómeno presentó una energía de activación de 194 kJ/mol. Análogamente, para la aleación ET45 micro, se encontró que dicha energía es de 188 kJ/mol.

Abstract

In this thesis, the relationship between exposure to high temperatures and microstructural evolution in centrifugal cast alloys HP40-Nb and ET45 micro is analysed. Results obtained by optical and scanning electron microscopy with X-ray microanalysis are presented, as well as isothermal dilatometry tests. In addition, the Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov kinetic model was applied to study the nucleation and growth of secondary precipitation of Cr_{23}C_6 carbides. These alloys, of dendritic-type microstructure strengthened by a network of NbC and Cr_7C_3 primary carbides of type in the case of the ET45 micro, and of NbC and Cr_{23}C_6 primary carbides in the case of the HP40-Nb alloy. In both alloys, there is a depleted zone which is free of secondary precipitates adjacent to the network of primary eutectic carbides and presenting lower hardness than the austenitic matrix. In the HP40-Nb alloy, areas rich in silicon and nickel were found at the edges of primary niobium carbides, while no presence of these atoms was found in the central areas of these particles. Isothermal dilatometry tests showed that at 1073 and 1098 K, the alloy undergoes a contraction, which is estimated to be associated with the difference between thermal expansion coefficients between the matrix and primary eutectic carbides, while at 1123 and 1148 K alloy undergoes thermal expansion. The transformation of niobium carbide into nickel and niobium-rich silicide induces a significant change in volume in the unit cell. Such effect is manifested during those dilatometry tests for temperatures in which the sample expands. Indications of the presence of a silicide coinciding with the G phase were found for samples aged at 1123 K at times equivalent to the duration of the dilatometry test at said temperature. It has been found that the transformation of niobium carbide into silicon rich in nickel and niobium begins at the interface of niobium carbides with the matrix, progressing inwards with the development of aging. After thermal aging treatments at temperatures of 1073, 1173 and 1273 K for short periods of time, it was found that secondary precipitation of Cr_{23}C_6 carbides in the matrix occurs in a single stage. In the case of the HP40-Nb alloy, this phenomenon had an activation energy of 194 kJ/mol. Similarly, for the ET45 micro alloy, the activation energy was found to be 188 kJ/mol.