

Austenite and post weld heat treatments in welding deposits of SMSS

Martínez, Juan Manuel^{1,2}, Zappa, Sebastián^{1,3}, Svoboda, Hernán^{3,4}

¹Universidad Nacional de Lomas de Zamora, Argentina, jmmartinez@inti.gob.ar

²Instituto Nacional de Tecnología Industrial, Argentina

³Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, Argentina, zappasebastian@hotmail.com

⁴Universidad de Buenos Aires, Argentina, hsvobod@fi.uba.ar

Abstract—Supermartensitic stainless steels (SMSS) are widely used in the oil and gas industries thanks to their properties (high mechanical resistance, good toughness and corrosion resistance), especially on off-shore platforms. These properties are controlled by their microstructure, which is strongly affected during welding and the post-weld heat treatments (PWHT) to which these steels must be subjected in numerous applications. In soldered condition, the microstructure is made up of martensite with low contents of delta ferrite and retained austenite. By means of different PWHTs it is possible to eliminate the ferrite content (which impairs toughness and corrosion resistance) and increase the austenite content, improving toughness and ductility. The parameters of these PWHTs are sensitive to the chemical composition, segregation, heating rate, among other aspects. There are few studies available in this regard. The objective of this work is to monitor the transformations of austenite in the microstructure of the weld metal of a supermartensitic stainless steel during different heat treatments, using advanced techniques. For this purpose, samples were extracted from the pure filler metal of a supermartensitic stainless steel, which were subjected to heat treatment of solubilized, quenched and tempered, using a Gleeble thermomechanical simulator (GTMS). During the thermal cycles, the austenite transformations were monitored by dilatometry and high energy X-ray diffraction in situ (XRD-IS), using Synchrotron radiation (XRD-IS). The techniques used allowed detecting the phase transformations and their kinetics, as well as determining the critical transformation temperatures, in order to optimize the parameters of the heat treatments.

Keywords: *Synchrotron, DRX In Situ, Gleeble thermomechanical simulator, Post-Welding Thermal Treatments*

Digital Object Identifier (DOI):
<http://dx.doi.org/10.18687/LACCEI2020.1.1.633>
ISBN: 978-958-52071-4-1 ISSN: 2414-6390

AUSTENITA Y TRATAMIENTOS TERMICOS EN DEPOSITOS DE SOLDADURA SMSS

Martínez, Juan Manuel^{1,2}, Zappa, Sebastián^{1,3}, Svoboda, Hernán^{3,4}

¹Universidad Nacional de Lomas de Zamora, Argentina, jmmartinez@inti.gov.ar

²Instituto Nacional de Tecnología Industrial, Argentina

³Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, Argentina, zappasebastian@hotmail.com

⁴Universidad de Buenos Aires, Argentina, hsvobod@fi.uba.ar

Resumen– Los aceros inoxidables supermartensíticos (SMSS) son muy utilizados en las industrias del gas y del petróleo gracias a sus propiedades de alta resistencia mecánica, buena tenacidad y resistencia a la corrosión, especialmente en plataformas off-shore. Dichas propiedades son controladas por su microestructura, la cual se ve fuertemente afectada durante la soldadura y los tratamientos térmicos post-soldadura (PWHT) a los que estos aceros deben ser sometidos en numerosas aplicaciones. En condición como soldado, la microestructura está formada por martensita con bajos contenidos de ferrita delta y austenita retenida. Mediante diferentes PWHTs se puede eliminar el contenido de ferrita (que perjudica la tenacidad y la resistencia a la corrosión) y aumentar el contenido de austenita, mejorando la tenacidad y ductilidad. Los parámetros de estos PWHTs son sensibles a la composición química, segregación, velocidad de calentamiento, entre otros aspectos. Son escasos los estudios disponibles en este sentido. El objetivo de este trabajo es monitorear las transformaciones de la austenita en la microestructura del metal de soldadura de un acero inoxidable supermartensítico durante diferentes tratamientos térmicos, usando técnicas avanzadas. Para tal fin, a partir del metal de aporte puro de un acero inoxidable supermartensítico se extrajeron muestras que fueron sometidas a tratamientos térmicos de solubilizado, temple y revenido, utilizando un simulador termomecánico Gleeble (GTMS). Durante los ciclos térmicos se monitorearon las transformaciones de la austenita mediante dilatometría y difracción de rayos X “in situ” de alta energía, empleando radiación Sincrotrón (XRD-IS). Las técnicas empleadas permitieron detectar las transformaciones de fase y su cinética, así como determinar las temperaturas críticas de transformación, de forma de optimizar los parámetros de los tratamientos térmicos.

Palabras Clave– Austenita Revertida, Sincrotrón; DRX In Situ; Simulador termomecánico Gleeble; Tratamientos Térmicos Post-Soldadura.

I. INTRODUCCIÓN

Los aceros inoxidables supermartensíticos (SMSS) poseen una mayor resistencia mecánica, tenacidad, resistencia a la corrosión y soldabilidad respecto al clásico acero inoxidable martensítico AISI 410/420, introduciéndose, en los últimos años, en las industrias del gas y petróleo, sustituyendo a los aceros inoxidables dúplex en aplicaciones off-shore por cuestiones económicas [1, 2]. Estos materiales son muy atractivos para la fabricación de cañerías de conducción de productos derivados del petróleo, con altos contenidos de CO₂ y H₂S [3]. En este contexto, uno de los desafíos que enfrentan estos materiales y sus soldaduras, es la fragilización por hidrógeno, causada por la disolución del hidrógeno en la aleación. Este mecanismo de falla es generado como un efecto secundario en la protección catódica o por el sulfuro de

hidrógeno contenido en el fluido [4]. Con el fin de minimizar los problemas asociados a la fragilización por hidrógeno, es deseable que el acero se procese de tal manera que contenga una cantidad relativamente grande de austenita (entre un 15 y un 30 % en volumen), ya que la austenita tiene una mayor solubilidad de hidrógeno, y por lo tanto una mayor resistencia a la fragilización que la martensita [5].

El mecanismo de solidificación de los SMSS reportado indica que la ferrita delta solidifica en el rango de temperatura entre 1480 y 1460 °C [6]. Dicha ferrita transforma en austenita entre los 1380 y 1180 °C. Finalmente, la transformación de austenita en martensita ocurre en el rango de los 230 y 190 °C. Durante la soldadura, debido a las elevadas velocidades de enfriamiento, pequeñas cantidades de ferrita podrían quedar retenidas en la microestructura, por una incompleta transformación de ferrita en austenita. De la misma manera, pequeñas cantidades de austenita podrían quedar retenidas en la microestructura, gracias a la incompleta transformación de austenita en martensita durante el enfriamiento a temperatura ambiente. De esta manera, al finalizar un ciclo de soldadura, la microestructura está formada por una matriz martensítica, con pequeñas cantidades de ferrita y austenita retenida [7].

En la soldadura de estos aceros, tratamientos térmicos post-soldadura son usualmente empleados para revenir la martensita y, por lo tanto, mejorar la tenacidad y ductilidad [8]. Asimismo, tratamientos térmicos de solubilizado a 1000 °C, permiten eliminar el contenido de ferrita delta que podría haber quedado en la microestructura del metal de soldadura [9, 10]. Debido al aumento del contenido de Ni, la temperatura A_{c1} se encuentra en el orden de los 600 °C y, correspondientemente, los rangos de temperatura de revenido son más bajos que los aceros inoxidables martensíticos clásicos [6]. Una temperatura de revenido por encima de A_{c1} permite la generación de austenita, con la subsiguiente formación de martensita fresca durante el enfriamiento [6]. El tratamiento térmico de revenido en aceros inoxidable martensíticos genera un ablandamiento de la estructura, asociado principalmente a la precipitación de carburos. El máximo ablandamiento se alcanza con la precipitación de M₂₃C₆ por encima de los 500 °C [11]. Además, la temperatura A_{c1}, para un dado acero, depende de la velocidad de calentamiento utilizada en el tratamiento térmico [6, 11]. Finalmente, según la literatura [12], la temperatura M_s es el factor principal que determina el contenido de austenita retenida en la microestructura de los aceros inoxidables martensíticos soldados. Los niveles de austenita retenida

Digital Object Identifier (DOI):

<http://dx.doi.org/10.18687/LACCEI2020.1.1.855>

ISBN: 978-958-52071-4-1 ISSN: 2414-6390

disminuyen para materiales con mayores temperaturas Ms, cuando son enfriados bajo las mismas condiciones. Este fenómeno está asociado al mayor tiempo de transformación de austenita en martensita durante el enfriamiento hasta la temperatura ambiente.

Las modificaciones observadas en las propiedades mecánicas de los SMSS, por medio de tratamientos térmicos, están asociadas al equilibrio entre el ablandamiento generado por la disminución de la densidad de dislocaciones por recuperación y a la formación de austenita revertida y al endurecimiento debido a la formación de carbo-nitruros y a la generación de martensita fresca durante en enfriamiento [13]. Sin embargo, todos los autores coinciden en que la austenita mejora la tenacidad y ductilidad [14] y, además la resistencia a la corrosión [15]. Entre las teorías que intentan explicar el motivo por el cual la austenita mejora la tenacidad, se encuentra el modelo de transformación inducido por plasticidad, que sugiere que la tenacidad es mejorada a través de la transformación de la austenita en martensita durante el proceso de propagación de la fractura [13].

La estabilidad de las partículas de austenita en la microestructura de los SMSS se asocia a un aspecto químico y otro estructural [9]. Es decir, en la estabilidad de austenita no solo influye la segregación de solutos gammágenos, sino también la densidad de dislocaciones [16].

Bajo tratamientos térmicos de doble revenido (intercrítico el primero y subcrítico el segundo) es posible la generación de bajos contenidos de austenita, incluso a temperaturas por debajo de Ac1 [9]. Dicha austenita es formada a través de un mecanismo de corte por cizallamiento de la red cristalina [16].

Sin embargo, no ha sido suficientemente estudiada la formación de dicha austenita durante los tratamientos térmicos post-soldadura en depósitos de aceros inoxidables supermartensíticos, existiendo aún numerosos aspectos por dilucidar.

El objetivo de este trabajo es estudiar la transformación de la austenita (retenida y revertida) en la microestructura de un depósito de soldadura de acero inoxidable supermartensítico durante diferentes ciclos térmicos, asociados a tratamientos térmicos post soldadura, mediante la técnica de difracción de rayos X "in situ" de alta energía (Sincrotrón).

II. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

A. Soldadura

A fin de cumplir con los objetivos propuestos se confeccionó una probeta de metal de aporte puro según la norma ANSI/AWS A5.22 [17]. Se utilizó el proceso de soldadura GMAW (Gas Metal Arc Welding), empleando protección gaseosa de Ar + 5% He, con un caudal de 18 L/min. El consumible empleado fue un alambre tubular de 1,2 mm de diámetro del tipo metal cored. El cupón se soldó en posición plana, la distancia electrodo-pieza fue de 20 mm, aproximadamente, y las temperaturas de precalentamiento y

de entre pasada fueron de 100 °C. En la Tabla I se presenta la composición química del consumible reportada por el fabricante [18], cuyos valores se expresan en % en peso. La Tabla II muestra los parámetros de soldadura utilizados.

TABLA I
COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL CONSUMIBLE SMSS [18]

Consumible	C*	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	N
SMSS	<100	1,8	0,4	12,5	6,7	2,5	<100

TABLA II
PARÁMETROS DE SOLDADURA UTILIZADOS

Cupón	Tensión	Corriente	Tiempo	Longitud	Velocidad	Calor aportado
	[V]	[A]	[seg]	[mm]	[mm/seg]	[kJ/mm]
SMSS	29	298	92	460	5	1,7

La Figura 1 muestra el corte transversal del cupón soldado donde se puede observar las diferentes zonas: chapas base, zona enmantecada y la zona central de metal de aporte puro, de donde se extrajeron las muestras para el estudio de las transformaciones de fase.



Fig. 1 Macrografía; Depósito de soldadura de SMSS

Sobre un corte transversal, en la zona del metal de aporte puro, se determinó la composición química por espectrometría de emisión óptica, a excepción de los contenidos de C, O, N y S que fueron analizados por técnicas de combustión. En la Tabla III se muestran los resultados obtenidos.

TABLA III
COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL METAL DE APORTE PURO SMSS

C	Mn	Si	S	P	Cr	Ni	Mo	Cu	O*	N*
0,012	1,76	0,44	0,013	0,015	12,13	6,27	2,69	0,49	390	50

B. Difracción de Rayos X "in situ" en Sincrotrón

Tanto los ensayos de dilatometría como así también los tratamientos térmicos post-soldadura, que se desarrollaran en los puntos siguientes, se realizaron en la Estación Experimental de Difracción de Rayos X y Simulación Termomecánica (XTMS) en el LNNano (Campinas, Brasil). Dicha Estación Experimental cuenta con un simulador termomecánico de construcción personalizada (GleebleTM 3S50), integrado con una línea de Difracción de Rayos X de Sincrotrón. Los experimentos se realizaron utilizando un haz de luz con una energía de 12 keV y longitud de onda de 0,10332 nm. Esta energía, genera una profundidad de penetración, dentro del acero, del orden de los 20 micrones. La medición de la intensidad difractada se realizó utilizando dos

detectores lineales de estado sólido (MYTHEMTM de 1080 píxeles cada uno), los cuales miden de manera simultánea una región angular de 20° alrededor del centro de las probetas. Las mismas se colocaron en una posición fija e inclinada a 15° en relación al haz de Rayos X incidente. Los ensayos se realizaron en atmósfera de vacío (10⁻¹ Pa). Los datos “in situ” de Difracción de Rayos X, en los diferentes ciclos de tratamientos, fueron registrados con un ángulo 2 tita de 28 a 49° con un tiempo de adquisición de 3,15 segundos (I – Imagen), identificando de esta manera los picos de austenita correspondientes a los planos (111) y (200) y de martensita/ferrita (110) y (200). Además, en determinados momentos de dichos ciclos térmicos, se realizaron barridos completos, en un rango de 2 tita de 28 a 59° y un tiempo de adquisición de 300 segundos (S – Scan). Los difractogramas, Imagen y Scan, fueron procesados con el software PyMca versión 5.1.4. Para determinar, de manera aproximada, el contenido de austenita se empleó el método comparativo de picos en los difractogramas Scan utilizando los picos de austenita (111), (200) y (220) y de martensita/ferrita (110), (200) y (211). La Figura 2 muestra los esquemas de los diferentes ciclos de tratamientos térmicos empleados, identificando los momentos donde se realizaron Imágenes y Scans. Además, cada esquema posee una serie de números indicativos de las diferentes etapas, para estudiar la evolución microestructural que tuvo lugar.

C. Dilatometría

Para la adecuada selección de las temperaturas de tratamientos térmicos de solubilizado (de alta temperatura), y revenido (inter-crítico), se realizaron estudios de dilatometría para determinar las temperaturas críticas de transformación (Ac1 y Ac3) y ajustar los tratamientos térmicos post-soldadura a realizar, con el fin de maximizar el contenido de austenita a temperatura ambiente. Además, para estudiar el efecto de la velocidad de calentamiento sobre el corrimiento de las temperaturas críticas, dichos estudios se realizaron de acuerdo con los parámetros establecidos en la Tabla IV.

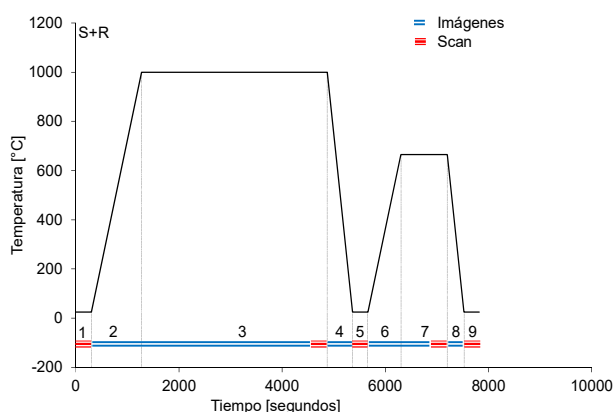


Fig. 2 Tratamientos térmicos: S+R: solubilizado + revenido intercrítico

TABLA IV

Cupón	Temperatura	Vc	Tiempo	Ve
	[°C]	[°C/seg]	[min]	[°C/seg]
SMSS	1000	1	1	20
	1000	10	1	20
	1000	100	1	20

Siendo Vc: velocidad de calentamiento; Ve: velocidad de enfriamiento.

D. Tratamientos térmicos

Utilizando como datos las temperaturas críticas de transformación (Ac1 y Ac3) determinadas, se definieron las temperaturas de tratamientos térmicos post-soldadura, de acuerdo a lo mostrado en la Tabla V. La temperatura de revenido intercrítico fue establecida como Ac1 + 45 °C, ya que a esta temperatura se alcanzan los mayores contenidos de austenita revertida [11]. La velocidad de calentamiento fue de 1 °C/seg y de enfriamiento de 2 °C/seg, en todos los casos en atmósfera de vacío.

En estos ensayos, durante los ciclos térmicos aplicados se realizó difracción de Rayos X “in situ” con un tiempo de adquisición de 3,15 segundos para observar con comportamiento de la austenita.

TABLA V
PARÁMETROS DE TRATAMIENTOS TÉRMICOS

Condición	Ciclo térmico		Ciclo térmico	
	Temperatura	Tiempo	Temperatura	Tiempo
	[°C]	[min]	[°C]	[min]
S+R	1000	60	665	15

Siendo: S+R: solubilizado + revenido intercrítico

El tratamiento térmico de solubilizado a 1000 °C elimina cualquier resto de fase residual, que pudo quedar retenido durante el proceso de solidificación (ferrita y austenita), y se obtiene una estructura completamente martensítica y homogénea químicamente [9]. Luego del revenido intercrítico, se alcanza una microestructura conformada por martensita revenida con altos contenido de austenita y martensita fresca (aquella martensita formada durante el enfriamiento del revenido intercrítico desde la austenita).

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A. Temperaturas críticas de transformación

En aleaciones con altos contenidos de Ni, la temperatura Ac1 puede estar alrededor de los 550 °C [11]. En la literatura se proponen ecuaciones para estimar las temperaturas críticas de transformación en aceros martensíticos: la temperatura Ac1 (Ecuación 1), la temperatura de transformación de la austenita en martensita durante el enfriamiento Ms (Ecuación 2), así como el contenido de austenita retenida a temperatura ambiente (Ecuación 3) [9, 11, 12].

$$.- Ac1 [°C] = 850 - 1500(C + N) - 50Ni - 25Mn + 25Si + 25Mo + 20(Cr-10)(1)$$

$$.- Ms [°C] = 540 - 497C - 6,3Mn - 36,3Ni - 10,8Cr - 46,6Mo (2)$$

$$.- A [%] = 36,412 - 0,126Ms (3)$$

La Tabla VI muestra las temperaturas críticas y el contenido de austenita determinados mediante las ecuaciones anteriores.

TABLA VI
TEMPERATURAS CRÍTICAS MEDIDAS

Ac1	Ms	A
[°C]	[°C]	[°C]
520	39	28

Sin embargo, dichas ecuaciones son solo de referencia, ya que no contemplan velocidades de calentamiento, velocidades de enfriamiento, segregaciones locales, etc.

En la Figura 3 se muestran las curvas de dilatación en función de la temperatura, para las diferentes velocidades de calentamiento, donde se pueden visualizar las temperaturas críticas. La Tabla VII muestra los valores de temperaturas críticas determinadas.

Las temperaturas críticas de transformación inferior (Ac1) y superior (Ac3), mostraron dependencia con la velocidad de calentamiento, en el material analizado. Al aumentar la velocidad de calentamiento de 1 a 100 °C/min, la temperatura Ac1 aumento de 625 a 725 °C. El mismo efecto se encontró en la temperatura Ac3. Además, el rango de temperaturas críticas (Ac1 – Ac3) fue estrecho, encontrándose comprendido entre 80 - 95°C, disminuyendo al aumentar la velocidad de calentamiento. Estos resultados muestran la importancia del control de la velocidad de calentamiento durante la aplicación de los tratamientos térmicos, sobre todo en aquellos materiales que poseen un estrecho rango de temperaturas de críticas, como el de los SMSS [6, 11].

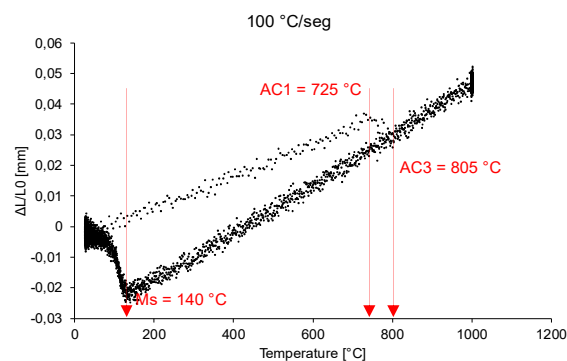
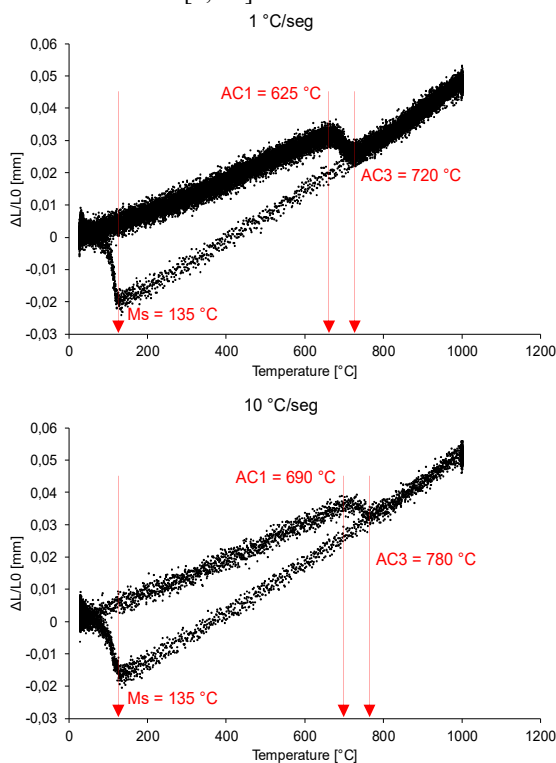


Fig. 3 Curvas de dilatación vs temperatura, para diferentes velocidades de calentamiento

TABLA VII
TEMPERATURAS CRÍTICAS MEDIDAS

Vc	Ac1	Ac3	Ms
[°C/seg]	[°C]	[°C]	[°C]
1	625	720	135
10	690	780	135
100	725	805	140

Siendo: Vc: velocidad de calentamiento; Ac1: temperatura crítica inferior; Ac3: temperatura crítica superior

Además, la temperatura de transformación de austenita en martensita durante el enfriamiento (Ms) para todas las condiciones fue de 135-140 °C. Dicha temperatura puede presentar una dependencia con la velocidad de enfriamiento, disminuyendo al aumentar la velocidad de enfriamiento [11], situación no observada ya que la velocidad en enfriamiento fue la misma en todos los casos. A su vez, en la literatura se establece una relación directa entre Ms y el contenido de austenita retenida en aceros martensíticos (a mayor Ms, menor contenido de austenita), de acuerdo a lo observado en la Ecuación 3 [12]. En este sentido, luego del tratamiento térmico si la temperatura Ms es baja, habrá un mayor contenido de austenita retenida a temperatura ambiente, ya que la temperatura Mf, temperatura final de transformación de austenita en martensita, será menor que la temperatura ambiente. El tratamiento térmico, puede inducir la precipitación de carburos y disminuir el contenido de C de la matriz elevando la Ms. Dicho efecto será menos significativo en aleaciones con bajo contenido de C [11]. Por otro lado, las temperaturas Ac1 y Ms obtenidas por las Ecuaciones 1 y 2 difieren de las temperaturas encontradas experimentalmente en más de 100 °C, en ambos casos. Esto pone de manifiesto la limitación de las ecuaciones para la estimación de dichas temperaturas ya que las mismas solamente relacionan elementos de la composición química y no tienen en cuenta fenómenos de segregación local, velocidades de enfriamiento/calentamiento, etc.

A partir de las temperaturas críticas medidas, se determinó una temperatura de revenido intercrítico de 665 °C, ya que se ha reportado que cuando la misma se encuentra 40-50 °C por encima de Ac1, se obtiene un alto contenido de

austenita revertida en la microestructura a temperatura ambiente [9, 11].

A. Solubilizado y revenido

Las Figuras 4, 5 y 6 muestran las transformaciones de fase en el depósito de soldadura de SMSS durante el PWHT de solubilizado y revenido intercrítico (S+R). En dichas figuras se identifican los picos correspondientes a la austenita (A) y a la martensita (M), para las diferentes etapas identificadas con los números del 1 al 9, según se identifica en la Figura 2.

En condición como soldado, (etapa 1) se puede observar que la microestructura, estuvo constituida por una matriz martensítica con un bajo contenido de austenita retenida, de aproximadamente 4 %. Sin embargo, es probable que en esta condición se encuentre presente alguna fracción de ferrita delta [19], cuantificada en conjunto con la fase M, ya que los picos de ferrita se superponen con los dicha fase.

Durante el calentamiento a 1000 °C (etapa 2), se puede observar un corrimiento de los picos de A y M hacia la izquierda (menores ángulos), asociado a fenómenos de dilatación de las fases y al aumento de la distancia inter-planar generado por la temperatura [20]. En este sentido el corrimiento de la A es mayor que el de la M, lo cual se asocia al mayor coeficiente de dilatación lineal de la primera. A partir de los 615 °C comienzan a crecer los picos de A y a disminuir los de M, indicando que se ha superado la Ac1, hasta alcanzar la Ac3, donde la microestructura está compuesta únicamente por A.

Durante el mantenimiento a 1000 °C (etapa 3) no se observan corrimientos del pico de austenita, por permanecer a temperatura constante. Sin embargo, se puede observar un crecimiento preferencial de la A (111), lo que podría asociarse al desarrollo de textura. A 1000 °C el tamaño de grano de la austenita crece y este crecimiento de grano podría generar modificaciones en la orientación de los cristalitas. No se encontraron indicios de ferrita/martensita y/o ningún tipo de precipitados, indicando que el tratamiento térmico de solubilizado es efectivo en homogeneizar la composición química del acero y eliminar la ferrita que pudo haber quedado en condición como soldado.

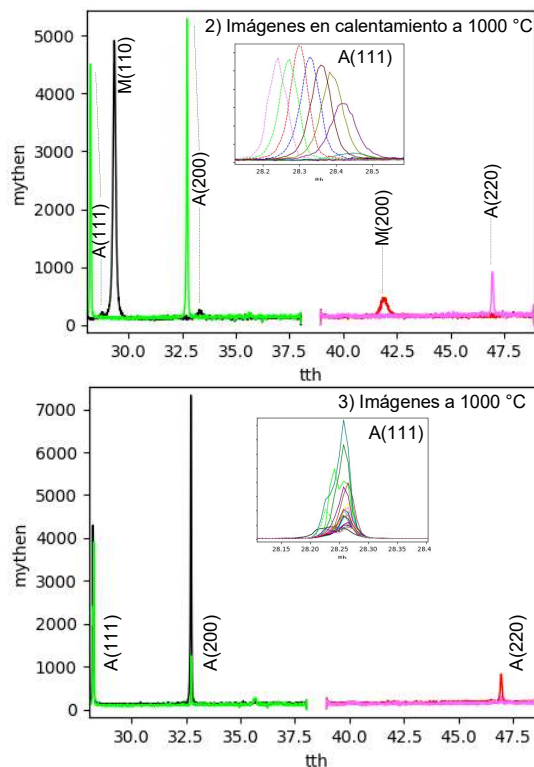
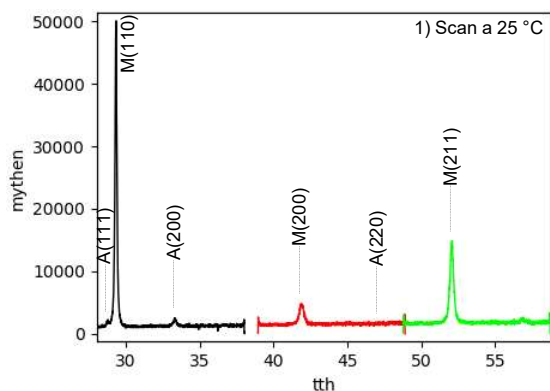
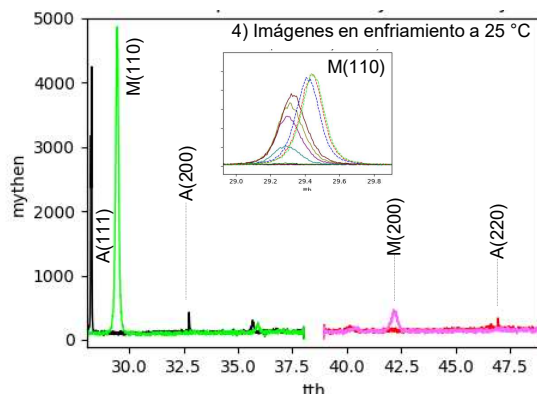


Fig. 4 a: Etapa 1, b: Etapa 2, c: Etapa 3 en el ciclo S+R. En b y c: negro y rojo: inicio, verde y rosa: fin

Durante el enfriamiento a temperatura ambiente (etapa 4) se puede observar: un corrimiento de los picos de A hacia la derecha (mayores ángulos) y que a partir de los 160 °C los picos correspondientes a la A empiezan a disminuir y surgen los correspondientes a la M, definiendo la temperatura Ms.



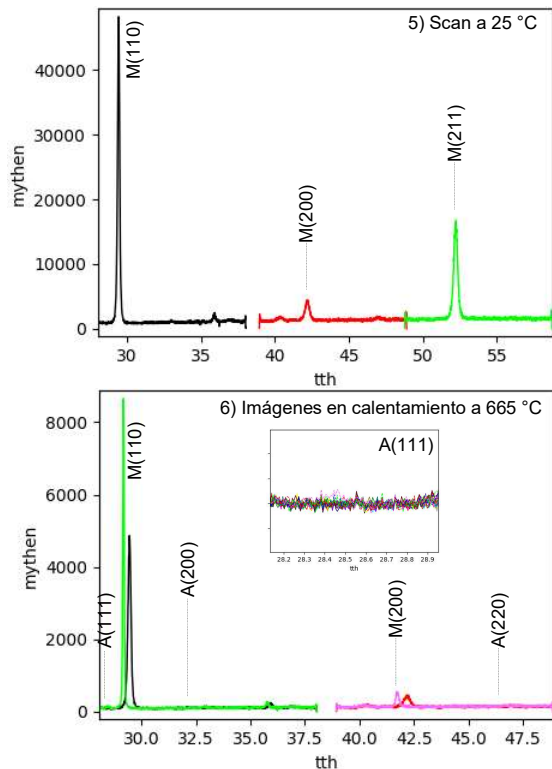


Fig. 5 a: Etapas 4, b: Etapa 5, c: Etapa 6 en el ciclo S+R. En b y c: negro y rojo: inicio, verde y rosa: fin

A temperatura ambiente (etapa 5), se obtiene una microestructura constituida por martensita fresca, ya que a 1000 °C no hubo indicaciones de ferrita residual y toda la A transformo en M. Se puede observar dos picos pequeños en posiciones 2 tita de 35,9 y 40,4 °, asociados a fenómenos de oxidación. Ambos picos surgieron al llegar a 1000 °C.

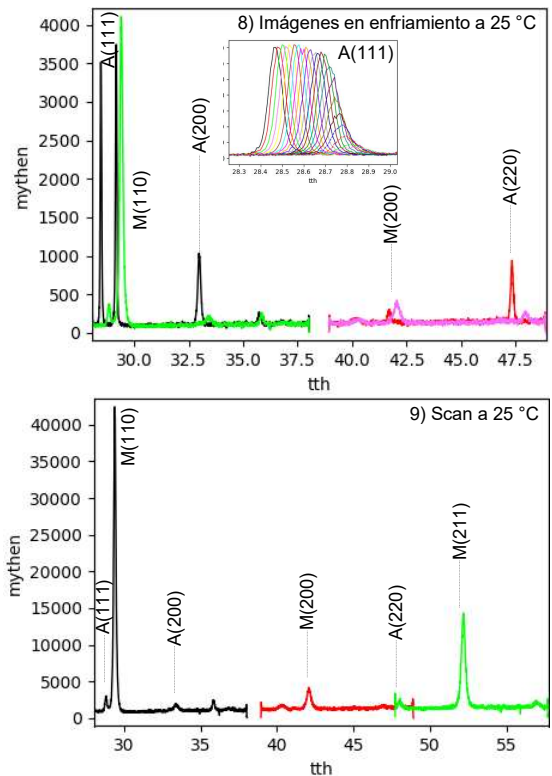
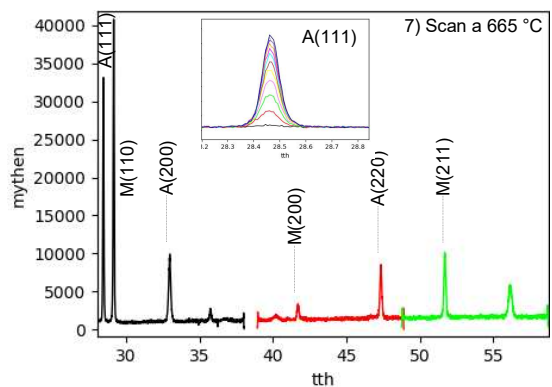


Fig. 6 a: Etapa 7, b: Etapa 8, c: Etapa 9 en el ciclo S+R. En b y c: negro y rojo: inicio, verde y rosa: fin

Durante el calentamiento a 665 °C (etapa 6), los picos de M se corren a la izquierda (por dilatación de la estructura cristalina) y a los 649 °C empiezan a crecer los picos correspondientes a la A. Durante el calentamiento a 1000 °C, la temperatura Ac1 fue de 615 °C, mientras que durante el calentamiento a 665 °C se midió una Ac1 diferente de 649 °C, para la misma muestra. Esta diferencia estaría asociada a fenómenos de homogeneización química que controlan las temperaturas de transformación [21, 22]. Es decir, al alcanzar la temperatura de solubilizado a 1000 °C y, durante el tiempo de permanencia a dicha temperatura, se obtiene una estructura completamente austenítica con una composición química homogénea, lo que disminuye el enriquecimiento localizado de elementos de aleación (en zonas segregadas) que podrían existir en condición como soldado, aumentando la temperatura de transformación Ac1, dada su dependencia de la composición química [11]. Además, al partir con una microestructura completamente martensítica (sin austenita retenida), disminuyen los sitios de nucleación la nueva austenita dificultando su generación.

Alcanzada la temperatura de revenido (etapa 7), la austenita crece rápidamente durante los primeros 535 segundos. Pasado este tiempo, no hay crecimiento de A y se mantiene constante hasta culminar el tiempo de permanencia a 665 °C. No se observan corrimientos de los picos, ya que la temperatura se mantuvo constante.

En el enfriamiento a temperatura ambiente (etapa 8), se observa el corrimiento de los picos hacia la derecha, asociado a una contracción de la estructura cristalina. A partir de los 150 °C (temperatura Ms) dicha austenita comienza a transformarse en martensita hasta temperatura ambiente.

Finalmente, en esta instancia (etapa 9), la microestructura está compuesta por martensita revenida, un bajo contenido de austenita retenida y martensita fresca (aquella martensita generada durante el enfriamiento del revenido intercrítico), pero sin ferrita delta, tal como lo reporta la literatura [21, 22]. Para revenir completamente la martensita es necesario un segundo revenido subcrítico, fuera del alcance del presente trabajo.

La Figura 7, muestra el contenido de austenita medido en la microestructura, para las diferentes etapas. Dichas mediciones fueron realizadas en las etapas donde se realizaron Scan.

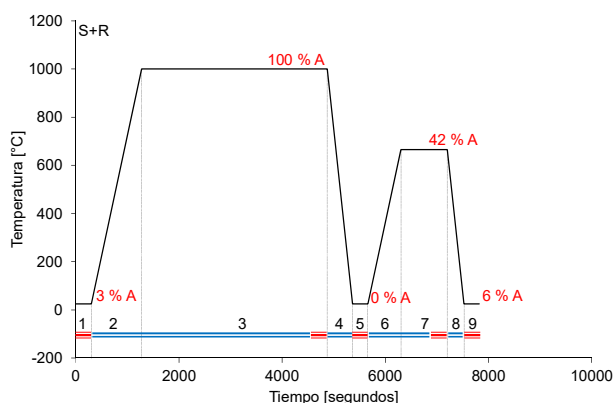


Fig. 7 Contenido de austenita medido en las diferentes etapas para el tratamiento S+R

En la imagen anterior se puede observar que el contenido de austenita en condición como soldado fue baja de un 3%. El solubilizado a 1000 °C fue efectivo en transformar toda la microestructura en austenita y, de esta manera, homogeneizar la microestructura. Durante el enfriamiento toda esta austenita se transformó en martensita ya que a temperatura ambiente. El tratamiento térmico de revenido intercrítico generó un 42 % de austenita. Sin embargo, luego del enfriamiento, a temperatura, un 6% de austenita queda retenida en la microestructura sin ferrita delta, condición microestructural favorable para la tenacidad y fragilización por hidrógeno.

Es probable que, si la microestructura de partida, donde se realizan los tratamientos térmicos de revenido fuera menos homogénea y uniforme químicamente, el resultado respecto al contenido de austenita luego del enfriamiento en ambos revenidos sería diferente. Condición interesante de estudio para un trabajo próximo.

IV. CONCLUSIONES

Se analizaron las transformaciones de fase “in situ” en un depósito de soldadura de acero inoxidable supermartensítico

sometido a diferentes ciclos de tratamientos térmicos post-soldadura empleando difracción de rayos X con radiación sincrotrón y un simulador termomecánico Gleeble.

Las temperaturas críticas Ac1 y Ac3 (de transformación de martensita en austenita) dependen de la velocidad de calentamiento. Al aumentar la velocidad de calentamiento (1 a 100 °C/s), dichas temperaturas aumentan (85-100°C). El intervalo de transformación (Ac3-Ac1) se achica levemente, conforme aumenta la velocidad de calentamiento.

La técnica empleada mostró ser eficiente para monitorear las transformaciones de fase durante los diferentes tratamientos térmicos analizados.

Se observó que las ecuaciones que estiman las temperaturas críticas no se ajustaron a los valores medidos. Son dependientes de cuán homogénea sea la composición química.

Luego del tratamiento térmico de solubilizado, a temperatura ambiente, se obtiene una estructura completamente martensítica, pero con una composición química uniforme. Dicha uniformidad química altera las temperaturas críticas de transformación. Es probable que, si la microestructura de partida, donde se realizan los tratamientos térmicos de revenido fuera menos homogénea y uniforme químicamente, el resultado respecto al contenido de austenita luego del enfriamiento en ambos revenidos sería diferente. Condición interesante de estudio para un trabajo próximo.

V. AGRADECIMIENTOS

Lo autores desean expresar su agradecimiento a CONARCO ESAB, por la donación del consumible, a Air Liquide por la donación del gas de soldadura, al INTECIN-CONICET por los mecanizados por electroerosión por hilo, al LNL (Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón) y a la FI-UNLZ por el financiamiento para realizar los ensayos y, en forma particular a Leonardo Wu del LNNano por la asistencia técnica en los ensayos de Difracción de Rayos X “in situ”.

VI. REFERENCIAS

- [1] C. A. D. Rodrigues, P. L. D. Lorenzo, A. Sokolowski, C. A. Barbosa, and J. M. D. A. Rollo, "Titanium and molybdenum content in supermartensitic stainless steel," *Materials Science and Engineering A*, vol. 460-461, pp. 149-152, 2007.
- [2] Y. Zhang, C. Zhang, X. Yuan, D. Li, Y. Yin, and S. Li, "Microstructure Evolution and Orientation Relationship of Reverted Austenite in 13Cr Supermartensitic Stainless Steel During the Tempering Process," *mdpi: materials*, vol. 12, pp. 1-12, 2019.
- [3] P. Woollin, "Postweld Heat Treatment to Avoid Intergranular Stress Corrosion Cracking of Supermartensitic Stainless Steels," *Welding in the World*, vol. 51, pp. 31-40, 2007.
- [4] K. G. Solheim and J. K. Solberg, "Hydrogen induced stress cracking in supermartensitic stainless steels - Stress threshold for coarse grained HAZ," *Engineering Failure Analysis*, vol. 32, pp. 348-359, 2013.
- [5] C. Gesnoin, A. Hazarabedian, P. Bruzzoni, J. Ovejero-García, P. Bilmes, and C. Llorente, "Effect of post-weld heat treatment on the microstructure and hydrogen permeation of 13CrNiMo steels," *Corrosion Science*, vol. 46, pp. 1633-1647, 2004.
- [6] J. C. Lippold and B. T. Alexandrov, "Phase transformation during welding and postweld heat treatment of 12Cr-6,5Ni-2,5Mo

- supermartensitic stainless steel," in *Stainless Steel Word 2004*, Netherlands, 2004, pp. 1-10.
- [7] D. Ye, J. Li, W. Jiang, J. Su, and K. Zhao, "Formation of Reversed Austenite in High Temperature Tempering Process and its Effect on Mechanical Properties of Cr15 Super Martensitic Stainless Steel Alloyed with Copper," *Steel Research Intenational*, vol. 84, pp. 395-401, 2013.
- [8] J. C. Lippold and D. J. kotecki, *Welding metallurgy and weldability of stainless steels*, Wiley-Interscience ed. USA, 2005.
- [9] S. Zappa, H. Svoboda, and E. Surian, "Effect of Post-weld Heat Treatment on the Mechanical Properties of Supermartensitic Stainless Steel Deposit," *Journal of Materials Engineering and Performance*, vol. 26, pp. 514-521, 2017.
- [10] Z. Sebastián, S. Estela, and S. Hernán, "Effects of Welding Procedure on Corrosion Resistance and Hydrogen Embrittlement of Supermartensitic Stainless Steel Deposits," *JOURNAL OF IRON AND STEEL RESEARCH, INTERNATIONAL*, vol. 20, pp. 1 2 4 - 1 3 2 , 2 0 1 3 .
- [11] T. G. Gooch, P. Woollin, and A. G. Haynes, "Welding metallurgy of low carbon 13% chromium martensitic steel," presented at the Supermartensitic Stainless Steel '99, Belgian, 1999.
- [12] W. Wu, L. Y. Hwu, D. Y. Lin, and J. L. Lee, "THE RELATIONSHIP BETWEEN ALLOYING ELEMENTS AND RETAINED AUSTENITE IN MARTENSITIC STAINLESS STEEL WELDS," *Scripta Materiala*, vol. 42, pp. 1071-1076, 2000.
- [13] X. P. Ma, L. J. Wang, C. M. Liu, and S. V. Subramanian, "Microstructure and properties of 13Cr5Ni1Mo0.025Nb0.09V0.06N super martensitic stainless steel," *Materials Science and Engineering A*, vol. 539, pp. 271-279, 2012.
- [14] H. NAKAGAWA and T. MIYAZAKI, "Effect of retained austenite on the microstructure and mechanical properties of martensitic precipitation hardening stainless steel," *Journal of Materials Science*, vol. 34, pp. 3901-3908, 1999.
- [15] C. Man, C. Dong, D. Kong, L. Wang, and X. Li, "Beneficial effect of reversed austenite on the intergranular corrosion resistance of martensitic stainless steel," *Corrosion Science*, vol. 151, pp. 108-121, 2019.
- [16] P. D. Bilmes, M. Solari, and C. L. Llorente, "Characteristics and effects of austenite resulting from tempering of 13Cr-NiMo martensitic steel weld metals " *Materials Characterization*, vol. 46, pp. 285-296, 2001.
- [17] A. A5.22, "Specification for Stainless Steel Electrodes for Flux Cored Arc Welding and Stainless Steel Flux Cored Rods for Gas Tungsten Arc Welding," *AWS Standards, American Welding Society* 1995.
- [18] ESAB, "Technical sheet ok tubrod 15-55," 2004.
- [19] S. Z. H. Svoboda, M. Ramini, E. Surian, and L. d. Vedia, "Improving Supermartensitic Stainless Steel Weld Metal Toughness," *WELDING JOURNAL*, vol. 91, pp. 83s-90s, 2012.
- [20] J. V. R. MARÍN, "IDENTIFICACIÓN Y CUANTIFICACIÓN DE FASES EN ACERO INOXIDABLE ASTM A743 GRADO CA6NM MEDIANTE LA TÉCNICA DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X," Ingeniero, FACULTAD DE MINAS - ESCUELA DE INGENIERÍA DE MATERIALES, UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA, Medellín, Colombia, 2009.
- [21] J. D. Escobar, J. P. Oliveira, C. A. F. Salvador, G. A. Faria, J. D. Poplawsky, J. Rodriguez, *et al.*, "Meta-equilibrium transition microstructure for maximum austenite stability and minimum hardness in a Ti-stabilized supermartensitic stainless steel," *Materials and Design*, vol. 156, pp. 609-621, 2018.
- [22] J. D. Escobar, J. D. Poplawsky, G. A. Faria, J. Rodriguez, J. P. Oliveira, C. A. F. Salvador, *et al.*, "Compositional analysis on the reverted austenite and tempered martensite in a Ti-stabilized supermartensitic stainless steel: segregation, partitioning and carbide precipitation," *Materials & Design*, vol. 15, pp. 95-105, 2017.