

## EFFECTO DE LA PRECIPITACIÓN EN LA TENACIDAD CRIOGÉNICA EN ACEROS INOXIDABLES CON NITRÓGENO

### Effect of precipitation on cryogenic toughness en N-containing austenitic stainless steels

#### RESUMEN

Los aceros inoxidable austeníticos JK2, JJ1 y JN1 se envejecieron isotérmicamente a temperaturas de 600 a 900 °C por distintos tiempos, para estudiar la evolución microestructural y su efecto en la tenacidad a la fractura a temperaturas criogénicas. La energía de fractura Charpy muesca-V a 77 K muestra una significativa disminución con el tiempo de envejecido en los aceros JJ1 y JN1 debido a sus altos contenidos de C y N. Las fractografías de MEB de las muestras ensayadas por CMV muestran fractura frágil cuya fracción aumenta con el tiempo y temperatura de envejecido.

**PALABRAS CLAVES:** aceros inoxidable austeníticos, precipitación intergranular.

#### ABSTRACT

*Three types of austenitic stainless steels JK2, JJ1 and JN1 were isothermally aged at temperatures from 600 to 900°C for several times in order to study the microstructural evolution and its effect on the fracture toughness at cryogenic temperatures. The Charpy V-Notch fracture energy at 77 K showed a significant decrease with aging time in JJ1 and JN1 steels because of their higher contents of C and N. The SEM fractographs of the CVN test specimens corresponding to the aged JJ1 and JN1 steels showed mainly an intergranular brittle fracture and its fraction increased with aging time and temperature.*

**KEYWORDS:** *stainless steel, intergranular precipitation.*

#### 1. INTRODUCCIÓN

La serie 300 de aceros inoxidable austeníticos ha sido usada por muchos años en la construcción de componentes empleados en las industrias química, petrolera y nuclear debido a sus propiedades mecánicas y su resistencia a la corrosión.<sup>[1]</sup> Este tipo de aceros también tienen amplia aplicación para componentes criogénicos, aunque originalmente no fueron diseñados para este uso. De hecho, un número de estructuras criogénicas están construidas con aceros 304L ó 316L.<sup>[1]</sup> un alto nivel de combinaciones de resistencia y tenacidad ( $\sigma_y > 1200$  MPa y  $K_{IC} > 200$  MPa m<sup>1/2</sup>) a temperaturas criogénicas es requerida para componentes superconductores magnéticos de reactores de fusión porque los componentes necesitan sostener grandes fuerzas electromagnéticas. Este requerimiento esta más allá de la capacidad de los aceros convencionales. El Instituto de Investigaciones de Energía Atómica de Japón por sus siglas en ingles JAERI inicio el desarrollo de nuevos materiales estructurales criogénicos en 1982.<sup>[2-4]</sup> Los nuevos aceros desarrollados han sido usados como materiales estructurales para el Demo Coloidal Coils (DPS). Placas gruesas se usan para soportes de bobinas y placas delgadas para los materiales conductores y para tanques criogénicos intermedios. Muchos de los

#### MARIBEL L. SAUCEDO- MUÑOZ

Ingeniero Metalúrgico, Ms. C  
Profesor  
Instituto Politécnico Nacional  
maribelsaucedo@prodigy.net.mx

#### DULCE V. MELO MÁXIMO

Ingeniero Metalúrgico, Ms. C  
Alumno de posgrado  
Instituto Politécnico Nacional  
virimelo21@yahoo.com.mx

#### HÉCTOR J. DORANTES ROSALES

Ingeniero Metalúrgico, Ph.D  
Profesor  
Instituto Politécnico Nacional  
hectordorantes@yahoo.com

#### VÍCTOR M. LÓPEZ HIRATA

Ingeniero Metalúrgico, Ph.D  
Profesor  
Instituto Politécnico Nacional  
vlopezhi@prodigy.net.mx

componentes están expuestos a ciclos térmicos durante la manufactura debido al proceso de soldadura. Adicionalmente, los superconductores tales como el Nb<sub>3</sub>Al requiere una reacción de tratamiento térmico, el material conductor es también expuesto al tratamiento isotérmico.<sup>[3]</sup> Como es bien sabido, estos procesos térmicos pueden promover la precipitación intergranular y transgranular de carburos, nitruros y otras fases. El proceso de precipitación en aceros inoxidable austeníticos es muy complejo. Por ejemplo, dieciocho diferentes fases precipitadas fueron reportadas en un acero tipo 316 envejecido isotérmicamente.<sup>[5]</sup> Además, los mismos autores han precisado que la exposición de este tipo de aceros a temperaturas relativamente altas (alrededor de 650 °C) resultan en un deterioro de las propiedades tensiles, principalmente una pérdida de la ductilidad.

Simmons y colaboradores<sup>[7]</sup> estudiaron el comportamiento de precipitación en aceros austeníticos con alto nitrógeno a temperaturas elevadas. Ellos también reportaron un decremento drástico de propiedades de impacto debido a la precipitación de Cr<sub>2</sub>N. Estos precipitados en los límites de grano son los responsables de la fractura intergranular debida a la reducción de la resistencia de cohesión de los límites de grano. Este tipo

de deterioro microestructural también reduce la tenacidad a la fractura de aceros. [6-8]

En el presente trabajo, tres tipos de aceros inoxidables austeníticos, JJ1, JN1 Y JK2 desarrollados para aplicarse a magnetos superconductores de reactores de fusión experimental por JAERI [2], fueron seleccionados para estudiar la evolución microestructural en envejecido isotérmico y su efecto en la tenacidad a la fractura, evaluados por la prueba de impacto Charpy muesca en V a 77 K. Las temperaturas de envejecido de 873 a 1173 K y los tiempos cortos de envejecido de 10 a 1000 minutos se seleccionaron para cubrir la evolución microestructural, la cual puede ser comparada con los que se produce durante los procesos de soldadura u las reacciones de tratamiento térmico.

## 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Los materiales usados en este trabajo fueron placas de acero forjado de 200 mm de espesor y su composición química se muestra en la tabla 1. El tratamiento de solubilizado de JN1, y JJ1 y JK2 se realizó a 1348 y 1323 K, respectivamente, por 1 hora bajo una atmósfera de argón, y posteriormente fueron enfriadas en agua.

Material	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Al	N	Mo
JN1	0.040	0.97	3.88	0.022	0.001	15.07	24.32	0.023	0.32	---
JJ1	0.025	0.48	10.13	0.021	0.002	11.79	12.01	---	0.236	4.94
JK2	0.05	0.39	21.27	0.005	0.001	9.15	12.97	---	0.247	0.97

Tabla 1. Composición química en por ciento peso.

Las temperaturas de envejecido y tiempos fueron 873, 973, 1073 y 1173 K y de 10 a 1000 minutos, respectivamente. La prueba Charpy muesca V se realizó a 77 K, siguiendo la norma JIS-Z2242. [9] La superficie de fractura de las muestras ensayadas por la prueba Charpy y la microestructura e las muestras envejecidas se observaron con un Microscopio Electrónico de Barrido (MEB). El Microscopio Electrónico de Barrido se usó para observar la apariencia y la superficie de fractura de las muestras ensayadas, así como la microestructura de los aceros. Las muestras envejecidas se prepararon metalográficamente y se atacaron con reactivo Vilella. Los precipitados en las muestras envejecidas fueron extraídos electroquímicamente por disolución de la matriz austenítica en una solución de 10 % vol. HCl-CH<sub>3</sub>OH a 4 Volts. Los patrones de difracción de Rayos X de los precipitados extraídos se obtuvieron en un difractómetro SIEMENS usando radiación K<sub>α</sub> Cu. El microanálisis de Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) y la observación de precipitados se realizó usando un microscopio JEOL FX2000 a 200kV, equipado con análisis de dispersión de energía de Rayos X (EDX). Las muestras para MET fueron preparadas por electropulido en un electrolito de 5% vol. ácido perclórico-20 %vol. glicerina y 75 % vol. etanol a 25 V a temperatura ambiente. El análisis de MEB/EDX de los precipitados se

llevo a cabo también usando la técnica de extracción por replica.

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las figuras 1(a-c) muestran los diagramas de la energía de fractura de la prueba Charpy muesca en V a 77 K contra tiempo de envejecido para los aceros JN1, JJ1 y JK2 envejecidos a 973 K, 1073 K y 1173 K, respectivamente, todos los aceros mostraron un a disminución monotónica en la energía de fractura con el tiempo de envejecido a las tres temperaturas.

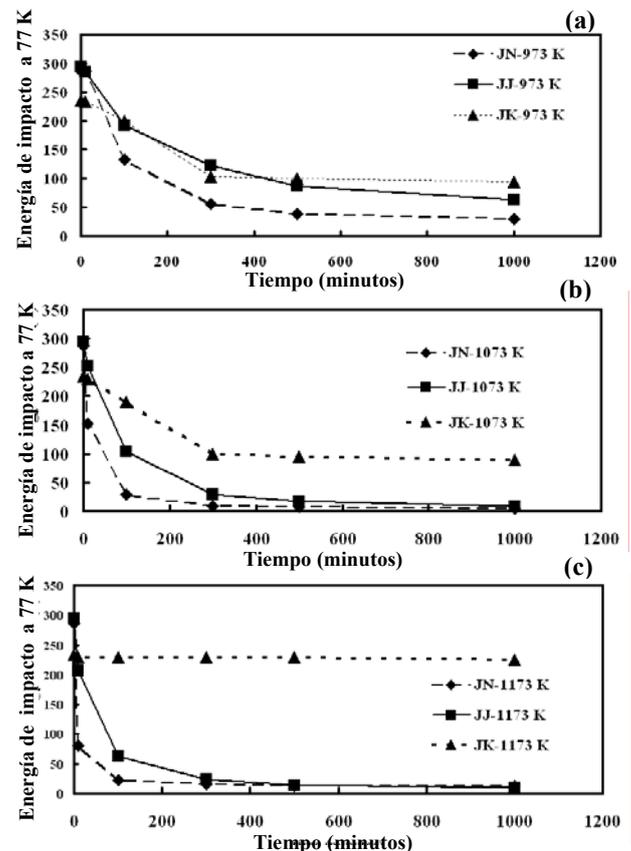


Figura 1. Energía de fractura del ensayo Charpy muesca en V a 77 K como una función del tiempo de envejecido para los aceros JN1, JJ1 y JK2 envejecidos a (a) 973, (b) 1073 y (c) 1173 K.

Es también evidente que la caída de la tenacidad a la fractura del acero JN1 es siempre más rápida que la del acero JJ1. Como se discutirá más adelante. La energía de fractura de la prueba Charpy muesca en V de la muestra del acero JK2 tratado fue menor que la correspondiente a los otros dos aceros. El menor decremento en la energía de fractura fue para el acero envejecido JK2. Por otro lado el acero JK2, envejecido a 1173 K, casi no mostró cambio en la energía de fractura con el tiempo de envejecido.

La apariencia de la fractura típica de las muestras ensayadas por el ensayo Charpy muesca en V

son las siguientes, por ejemplo, en las figuras 2(a-i) para el acero JN1 después del tratamiento de solubilizado y envejecido por diferentes tiempos. Todos los aceros JN1, JJ1 y JK2 fracturaron de manera dúctil en la condición de solubilizado. Se encontraron fases intergranulares, la superficie de fractura depende fuertemente de las condiciones de envejecido. La fracción de fractura frágil se incrementa con el tiempo y la temperatura de envejecido, y es consistente con los valores de energía de fractura de la prueba Charpy muesca V. Sin embargo, la superficie de fractura del acero JK2, envejecida a 1173 K, muestra casi un completo modo de fractura dúctil.

Las figuras 3 (a-f) muestran la microestructura correspondiente a los aceros JK2, JJ1 y JN1 envejecidos a 973 K y 1073 K por 5 horas. Se puede observar precipitación intergranular para todos los casos. La mayor y menor fracción de volumen de precipitados intergranulares corresponden a los aceros envejecidos JN1 y JK2 respectivamente, figuras 3 (a-b) y 3 (e-f). Se observó la presencia de precipitación celular intergranular de  $Cr_2N$  [10] en la muestra de acero JN1 envejecida a 1173 K. La precipitación intergranular no se encontró prácticamente para el acero JK2 envejecido a 923 K. Algunos precipitados transgranulares estuvieron presentes en los aceros JN1 y JJ1 envejecidos a 973 y 1073 K por 5 horas, figuras 3(a-d). La fracción de volumen de precipitados transgranulares para el acero JJ1 envejecido fue levemente mayor que el del acero JN1 envejecido. Esta tendencia llegó a ser mayor con el incremento de la temperatura de envejecido. Casi no se observó precipitación intergranular en el acero envejecido JK2. La precipitación de partículas fue también observada en los límites de maclas del acero JN1 envejecido.

Los patrones de difracción de rayos X de los residuos extraídos de los aceros JN1, JJ1 y JK2 envejecidos a 973 K y 1073 K por 5 horas se muestran en la figura 4. Los precipitados extraídos del acero JN1, envejecido a 973 K y 1073 K por 5 horas fueron identificados como  $Cr_{23}C_6$  y  $Cr_2N$ . Las fases  $Cr_2N$  y  $Cr_{23}C_6$  se detectaron también en el acero JJ1 envejecido. Además, la presencia de la fase  $(Fe_2Mo)\eta$  también se observó en las muestras envejecidas a 1073 y 1173 K.

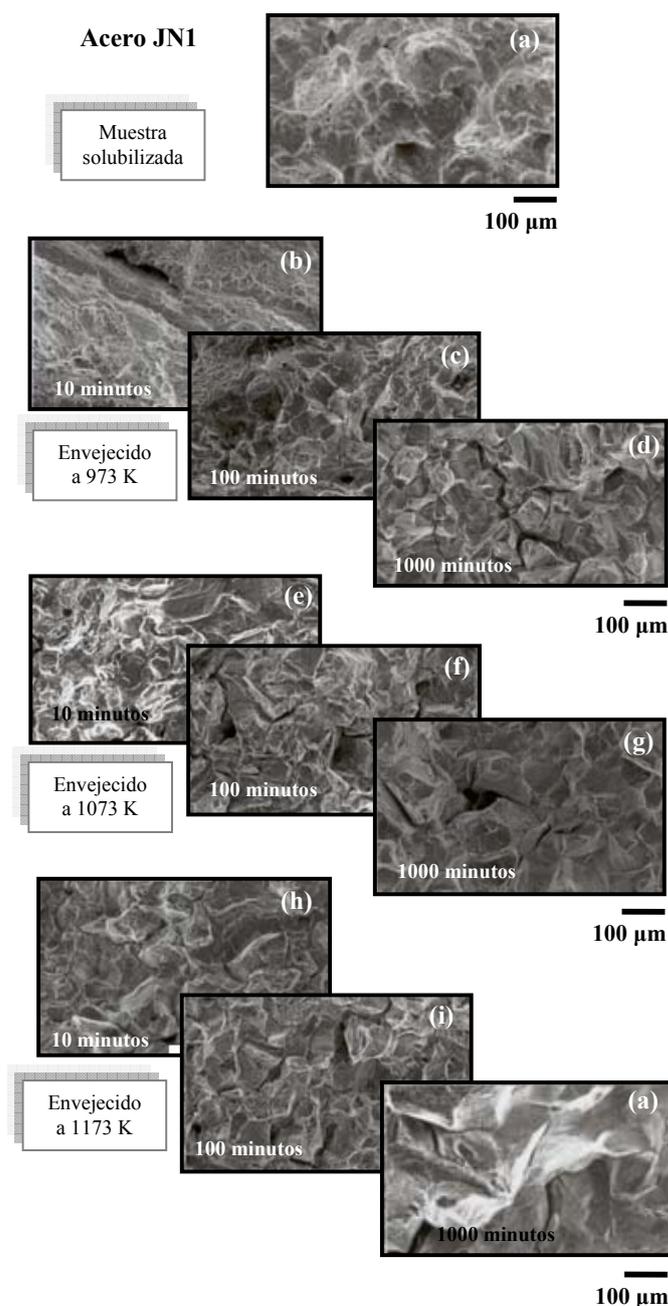


Figura 2. Fractografías de MEB del acero JN1: (a) Muestra solubilizada y envejecida por (b) 10, (c) 100 y (d) 1000 minutos a 973 K, por (e) 10, (f) 100 y (g) 1000 minutos a 1073 K, por (h) 10, (i) 100 y (j) 1000 minutos a 1173 K.

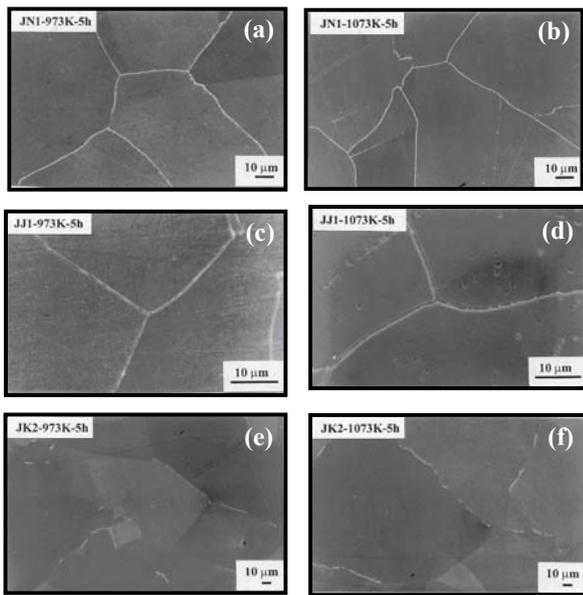


Figura 3. Micrografías de MEB de los aceros JN1, JJ1 y JK2 envejecidos a 973 y 1073 K por 5 horas.

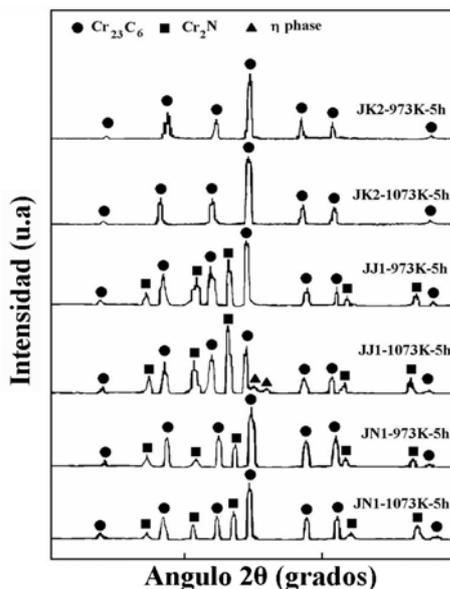


Figura 4. Patrones de difracción de rayos X de los residuos extraídos de los aceros JN1, JJ1 y JK2 envejecidos a 973 K y 1073 K por 5 horas.

Las partículas precipitadas del acero JK2 están compuestas principalmente de  $Cr_{23}C_6$ . De acuerdo a la composición química, mostrada en la tabla 1, el acero JN1 tiene los mas altos y el mas bajo contenidos de solutos intersticiales (C y N) , y Mn, respectivamente. Esto sugiere que la mayor fracción de volumen de carburos y nitruros pues de haber ocurrido en este acero. En contraste el acero JK2 tiene un contenido de soluto

intersticial menor que el de el acero JN1, pero este tienen el mayor contenido de manganeso, el cual mantiene el nitrógeno en solución sólida, evitando su precipitación.<sup>[5]</sup> Esto es, solamente se espera la precipitación de carburos en este acero. Estos hechos muestran una buena concordancia con los resultados. Así la mayor y menor degradación en resistencia a la fractura para los aceros JN1 y JK2, respectivamente, se asociaron con la fracción volumétrica de precipitación intergranular formada durante el envejecido térmico. Una presencia abundante de precipitados intergranulares causa la reducción de esfuerzo de cohesión de límites de grano.<sup>[11]</sup> Esto también se confirma por el incremento de fractura frágil como el proceso de envejecido térmico.

#### 4. CONCLUSIONES

Las conclusiones de este estudio se resumen como sigue:

1. El envejecido térmico causa una reducción drástica de la resistencia a la fractura de los aceros JN1, JJ1 y JK2, debido a la precipitación intergranular de  $M_{23}C_6$  y  $Cr_2N$ . la fracción volumétrica de los precipitados puede ser únicamente correlacionada con la reducción en la resistencia. Las fractografías de las muestras de impacto de la prueba Charpy muestran principalmente fractura frágil intergranular.
2. La presencia de una mayor uniformidad y abundante precipitación intergranular resulta en una más rápida disminución en resistencia a la fractura con el tiempo de envejecido en el acero JN1 debido a su mayor contenido de C y N comparado con los aceros JJ1 y JK2.

#### 5. REFERENCIAS

- 1] P. Marshal: *Austenitic Stainless Steels Microstructure and Properties* (Elsevier Applied Science Publisher, London 1984).
- 2] H. Nakajima, K. Yoshida and S. Shimamoto: ISIJ International, Vol. 30 (1990), p. 5673.
- 3] K. Suemune, T. Sakamoto, T. Ogawa, T. Ozaki, S. Maehara: *Advances in Cryogenic Engineering*, Vol. 34A (1998), p. 123.
- 4] H. Nakajima, Y. Nunoya, M. Nozawa, O. Ivano, K. Takano, T. Ando and S. Ohkita: *Advances in Cryogenic Engineering*, Vol. 42 (1996), p. 323.
- 5] L.P. Stoter: *J. Mat. Sci.* 16, pp. 1039-1051, 1981.
- 6] M. E. Rodríguez Castillo, V. M. Lopez Hirata, M. L. Saucedo Muñoz and H. J. Dorantes Rosales: *J. Mat. Sci. Lett.*, Vol. 39 (2004), p. 5537.
- 7] J.W. Simmons, B.S. Covino, J.A. Hawk and J.S. Dunning: *ISIJ Int.*, Vol. 3 (1996), p. 846.
- 8] W.J. Muster and J. Elster: *Cryogenics*, Vol 30 (1990), p. 799.
- 9] JIS Z-2242 and 2244: *JIS Handbook* (JIS, Tokyo 1997).
- 10] M. Kikuchi, M. Kajihara and S. Choi: *Mater. Sci. Eng. A*, Vol. 146 (1991), p. 131.
- 11] J.W. Simmons, J.D. Atteridge and J.S. Rawers: *Corrosion*, Vol. 50, (1994) p. 491-501.