

## **Análisis cuali/cuantitativo microestructural de soldaduras 9Cr avanzadas desarrollado por análisis de imágenes SEM**

### **Qualitative and quantitative microstructural characterization of advanced 9%Cr welds by SEM image analysis**

**Federico G.Sosa<sup>1</sup>, María M. Pianetti<sup>2</sup>, Ariel A. Burgos<sup>1</sup>**

[fede.sosa1999@gmail.com](mailto:fede.sosa1999@gmail.com), [pianetti@inti.gob.ar](mailto:pianetti@inti.gob.ar), [aburgos@ingenieria.unlz.edu.ar](mailto:aburgos@ingenieria.unlz.edu.ar)

<sup>1</sup> Facultad de Ingeniería-Universidad Nacional de Lomas de Zamora, 1832, Lomas de Zamora, Argentina.

<sup>2</sup> Instituto Nacional de Tecnología Industrial (INTI), Mecánica – Laboratorio de Microscopía de Barrido, 1650, San Martín, Argentina.

Recibido 08/07/2018; Aceptado: 30/11/2018

**Resumen:** Los aceros 9Cr son ampliamente utilizados en la industria de generación termoeléctrica debido a su marcada resistencia al creep. La soldabilidad de estos aceros es un factor crítico ya que son equipos de construcción soldada. Se busca obtener una microestructura con una matriz martensítica estable durante el trabajo a altas temperaturas. La determinación cuali/cuantitativa de ciertas fases presentes en dicha microestructura será un requisito para correlacionar con las propiedades mecánicas alcanzadas a alta temperatura. Se soldaron cupones de metal de aporte puro (AWM) con alambres tubulares flux-cored (FCAW) 9Cr avanzados. Se aplicaron distintos tratamientos térmicos de post soldadura (PWHT) para obtener microestructuras de partida diferentes. Las muestras fueron degradadas termomecánicamente. Las microestructuras de partida y las degradadas fueron inspeccionadas por microscopía de barrido electrónico (SEM) con electrones secundarios y retrodifundidos. Se logró determinar mediante esta

técnica un análisis de la evolución de ciertas fases producto de la degradación termomecánica.

**Palabras-clave:** análisis de imágenes; SEM; acero 9Cr; FCAW; fatiga termomecánica

**Abstract:** 9Cr steels are widely used in the thermal power generation industry due to their good creep strength. The weldability of these alloys is critical as they are used in welded construction equipment. A microstructure with a stable martensitic matrix during work at high temperatures is required. The qualitative / quantitative determination of certain phases in the microstructure will be a requirement to correlate the mechanical properties achieved at high temperature. All weld metal coupons (AWM-coupons) were welded with 9Cr advanced flux-core tubular wires (FCAW). Different post weld heat treatments (PWHT) have been applied to obtain different a pre-service microstructure. A thermomechanical degradation was applied to the samples. The starting pre-service and degraded microstructures were inspected by Scanning Electronic Microscopy (SEM) with secondary electrons and backscattered. An analysis of the evolution of certain phases product of the thermomechanical degradation was made with this technique.

**Keywords:** image analysis; SEM; 9Cr Steel; FCAW; thermomechanical fatigue

## 1. Introducción

El desafío de las nuevas plantas de generación termoeléctrica es elevar la temperatura y la presión del vapor dentro de su ciclo termodinámico para poder incrementar su rendimiento, reduciendo así el costo asociado al combustible y las emisiones de CO<sub>2</sub> al medioambiente. Para un rango de funcionamiento a temperaturas de 625-650°C y presiones de 30-35 MPa, se requiere la utilización de aceros resistentes al creep. Dado que los equipos donde se emplean estos materiales son de construcción soldada, la soldabilidad de estos materiales es relevante y el desarrollo del metal de aporte para su unión presenta los mismos desafíos que el metal base. Los aceros 9Cr con resistencia al creep mejorada (CSE9Cr) son los candidatos a cubrir estas demandas (Abe et al. 2004; Hättestrand y Andrén 1999; Horiuchi, Igarashi y Abe 2002) siendo su microestructura, la composición química, la historia térmica y los mecanismos de endurecimiento actuantes los factores que controlarán las propiedades mecánicas del metal base y de sus soldaduras.

Para el caso de las soldaduras, se requiere de un tratamiento térmico de post soldadura (PWHT) que permita alcanzar las propiedades mecánicas durante el trabajo a alta temperatura. En general, los PWHT para estos materiales consisten en el revenido de la estructura martensítica a una temperatura por debajo de A<sub>c1</sub> (Yin et al. 2008).

Dentro de la microestructura de estos aceros existen fases de interés cuya evolución durante el servicio a alta temperatura puede intervenir sobre la resistencia a su creep.

En este trabajo se busca encontrar una metodología de análisis cuali/cuantitativo que permita determinar la proporción de estas fases presentes en las microestructuras de pre servicio y en las degradadas termomecánicamente, utilizando el análisis imágenes obtenidas con un microscopio de barrido electrónico (SEM) como herramienta.

## **2. Metodología Experimental**

El material estudiado fue obtenido de la soldadura de un cupón de metal de aporte puro (AWM) confeccionado según norma ANSI/AWS A5.29/A5.29M:2010 (American Welding Society 2010), donde se depositó un alambre tubular del tipo “flux-cored” de 1,2 mm de diámetro de aleación CSE9Cr de composición experimental y bajo protección gaseosa de Ar-20%CO<sub>2</sub>. Las soldaduras se realizaron con corriente continua y polaridad en electrodo positiva (DCEP) aplicando un caudal de gas de protección de 20 l/min. La longitud libre de alambre fue de 12 a 15 mm. La temperatura de precalentamiento y de entre pasadas durante el proceso de soldadura fue de 240°C (± 10°C).

Se hicieron cortes transversales del cupón AWM y se determinó la composición química de los depósitos por espectrometría de emisión óptica (OES), en la zona de la última capa depositada.

Se aplicaron distintos PWHT para obtener diferentes microestructuras de pre-servicio del metal de soldadura analizado. Uno de los PWHT fue del tipo convencional a las soldaduras de aceros ASTM A-213-T92 y A-335-P92 (ASTM International 2015a, 2015b), consistente en un revenido a una temperatura 760°C (20°C por debajo de A<sub>C1</sub>) durante 2 horas, identificado como (R). El otro PWHT fue no convencional a las soldaduras, buscando alcanzar una microestructura más estable durante el servicio, consistente en un tratamiento de solubilizado a 1050°C durante 1 hora al que denominamos (S), seguido de un revenido a 720°C durante 2 horas identificado como (SR).

Ambas microestructuras de pre-servicio fueron degradadas aplicando una fatiga termomecánica de bajos ciclos, identificándolas como (RF) a la muestra solo revenida y (SRF) a la muestra solubilizada y revenida.

Se prepararon micrografías de muestras de pre-servicio y degradadas, incluyéndolas en un polímero a las que posteriormente se les aplicó un proceso de desbaste con lijas de granulometría 220, 400, 600, 1000, 1500 y 2000 y un pulido con pasta de polvo de diamante de 6 µm, 3 µm y 1 µm hasta alcanzar una superficie especular. Se reveló la microestructura atacándola con el reactivo vilella (5 ml HCl, 1 g de ácido pícrico y 100 ml de metanol).

Las micrografías fueron observadas en un microscopio de barrido electrónico (SEM) marca FEI Quanta® 250 FEG con emisor de filamento de hexaboruro de lantano (LaB6), utilizando los detectores de electrones secundarios y retrodifundidos para obtener imágenes de su topografía con alguna diferenciación del peso atómico de los componentes de las fases observadas. Se utilizó también un análisis de espectroscopia de energía dispersada de rayos-X (EDS) de algunas de las fases halladas para cuali/cuantificar su composición.

### 3. Resultados y Discusión

En la Figura 1 se puede observar una macrografía de un corte transversal del cupón AWM soldado. De acuerdo con la norma AWS A5.29/A5.29M:2010 (ASTM International 2015b), en el cupón AWM se observó un bajo nivel de defectos (poros, inclusiones de escoria, fisuras, etc.).

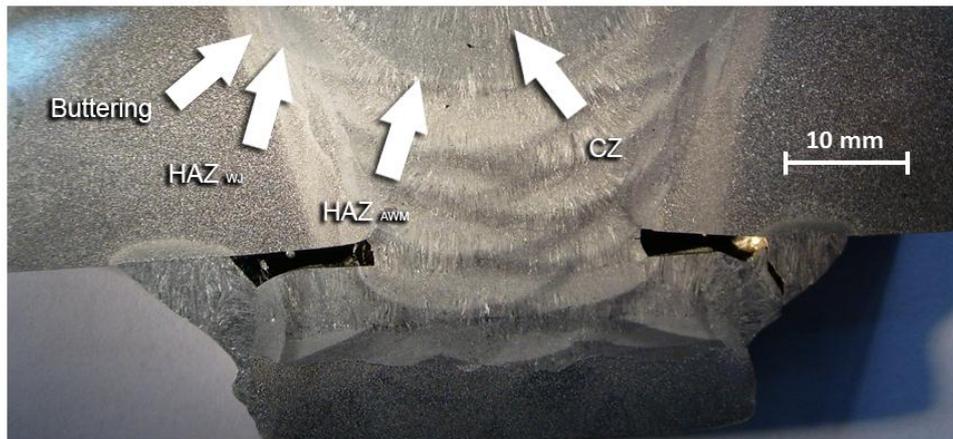


Figura 1– Macrografía del cupón AWM. CZ – zona columnar; HAZ<sub>AWM</sub> – zona afectada por el calor en la unión de dos cordones dentro del cupón; HAZ<sub>wj</sub> – zona afectada por el calor en la unión de dos cordones del enmantecado

La Tabla 1 muestra los resultados del análisis químico obtenido sobre la superficie de la última capa depositada (capa N° 5). La composición química obtenida posee la base de un metal de soldadura del tipo T/P92 comercial con el contenido de boro restringido a 20 ppm. Las diferencias con el material base T/P92 se encuentran en el Ti, que ingresa a la composición como residual producto del rutilo (óxido de titanio) utilizado para la formación de escoria de protección de la pileta líquida durante el proceso de soldadura FCAW-G y el Co que es agregado para mejorar las

propiedades de dureza e impacto a temperatura ambiente dado su control en la formación de la fase  $\delta$ -ferrita durante la solidificación (Helis et al., 2009).

Tabla 1– Composición química del cupón AWM(% en peso).

C	Mn	Si	S	P	Cr	Ni	Mo
0,12	0,9	0,36	0,007	0,017	9,33	0,49	0,51

Co	Nb	Cu	W	V	N	B	Al
0,86	0,05	0,08	1,89	0,21	0,052	0,002	0,001

La secuencia de observación mediante el microscopio SEM fue realizada a diferentes aumentos. En principio, se buscaron imágenes de foco profundo a bajos aumentos de todas las muestras para cubrir la totalidad de la superficie a explorar (Figura 2A) y partir de ellas obtener el área total de cada una a través de un análisis digital de las imágenes. Se tomaron nuevas imágenes a mayores aumentos sectorizando toda la superficie de la muestra con un barrido de electrones secundarios y retrodifundidos. La mayor definición alcanzada y la utilización de electrones retrodifundidos permitió identificar zonas donde se encontraban segundas fases con altos contrastes respecto de la matriz (Figura 2B). Esto puso en evidencia la concentración de elementos de aleación con mayor peso atómico de estas fases.

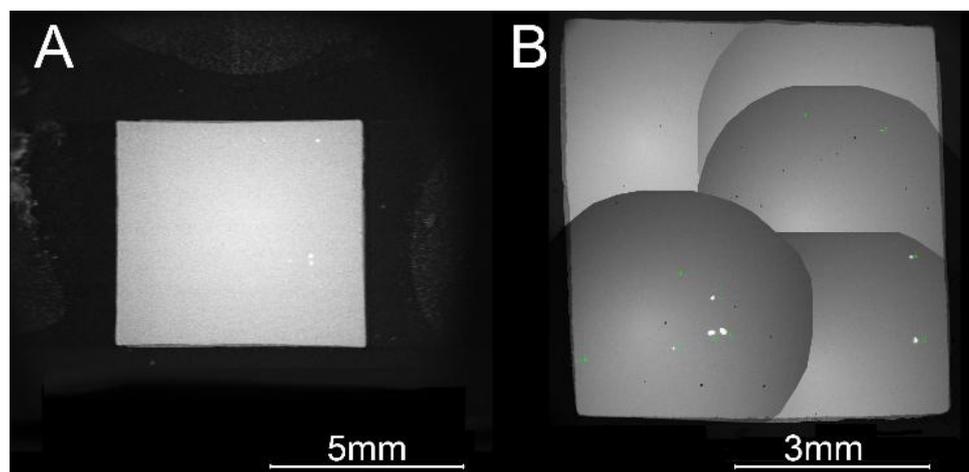


Figura 2 – A) Imagen SEM de foco profundo a bajos aumentos para visualizar la totalidad del área de trabajo. B) Mapeo obtenido a partir de la compilación de imágenes de electrones retrodifundidos a mayores aumentos

Identificadas las regiones con la fase de interés, se procedió a obtener imágenes de electrones secundarios y retrodifundidos a aumentos aún mayores (entre 700x y 2000x) que brindarían una mejor definición del área ocupada por la misma (Figura 3A y B). En la imagen de electrones secundarios (Figura 3A) podemos observar una matriz martensítica que rodea un campo donde se circunscribe la fase en estudio. Dicho campo parece tener una estructura diferente a la matriz martensítica que compone el resto de la muestra. En la imagen de electrones retrodifundidos (Figura 3B) se observa una región compacta con concentración de elementos de mayor peso atómico y una corona de pequeños fragmentos en apariencia de similar composición a la fase.

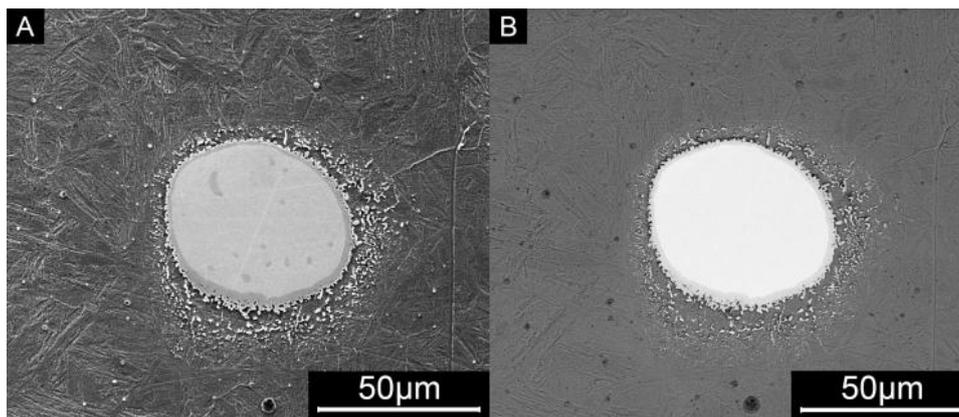


Figura 3 – Imagen SEM de la fase en estudio A) electrones secundarios. B) electrones retrodifundidos

Las imágenes adquiridas con electrones retrodifundidos fueron procesadas digitalmente para obtener un patrón binarizado que permitiera cuantificar el área ocupada de la fase de interés (Figura 4).

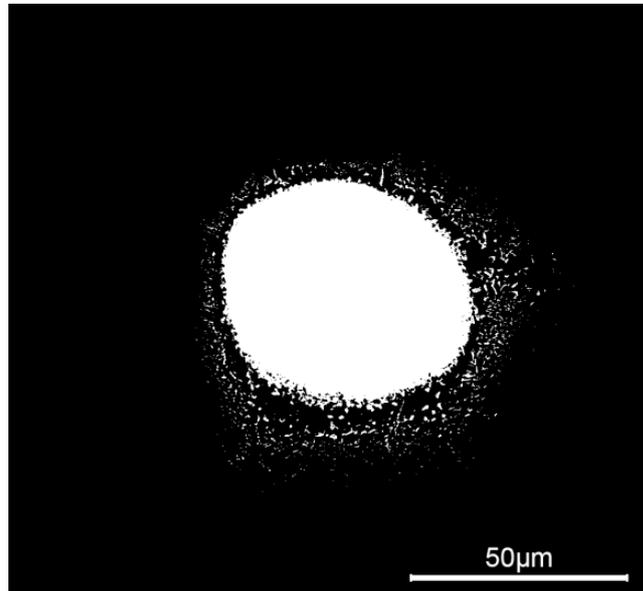


Figura 4 – Imagen de la fase en estudio binarizada digitalmente

Con la ayuda de un software de edición de imágenes, se logró obtener el área de estas fases en pixeles cuadrados ( $\text{px}^2$ ) y mediante una escala de conversión se logró expresar las mismas en micrones cuadrados ( $\mu\text{m}^2$ ). Las escalas fueron obtenidas realizando la medición en pixeles de la escala gráfica ofrecida por el microscopio en cada imagen (Tabla 2). Se puede observar un ejemplo de cálculo de área de fase en la Tabla 3.

Tabla 2 – Escalas utilizadas

Imagen	Px/ $\mu\text{m}$	Px <sup>2</sup> / $\mu\text{m}^2$
50 $\mu\text{m}$ - 2000x	6,905	47,67

Tabla 3 – Ejemplo de cálculo de área de fase.

Imagen	Área de fase [px <sup>2</sup> ]	Área de fase [ $\mu\text{m}^2$ ]
Fig. 3 y 4	120752	2532,6

Realizando este mismo procedimiento con el resto de las imágenes que componían un mapa completo de una muestra, se logró obtener una partición de área de la fase/matriz estudiada (Tabla 4).

Tabla 3 – Porcentaje de fase en estudio según muestra analizada

<b>Muestra</b>	<b>Área de Fase (<math>\mu\text{m}^2</math>)</b>	<b>Área total (<math>\mu\text{m}^2</math>)</b>	<b>Porcentaje de fase</b>
<i>R</i>	17693,832	45293286,338	0,039%
<i>RF</i>	40945,612	31494784,009	0,130%
<i>S</i>	26854,805	37806499,729	0,071%
<i>SR</i>	6278,323	25446614,909	0,025%
<i>SRF</i>	37697,317	32072160,377	0,118%

Se realizó un análisis EDS puntual sobre la fase y sus alrededores. Se puede observar en la Figura 5 la identificación de la matriz (M), de una interfase matriz/fase de estructura completamente distinta a ambas y sectorizada (In 1, 2, 3 y 4) y de la fase propiamente dicha (F) donde se denota un borde externo (B).

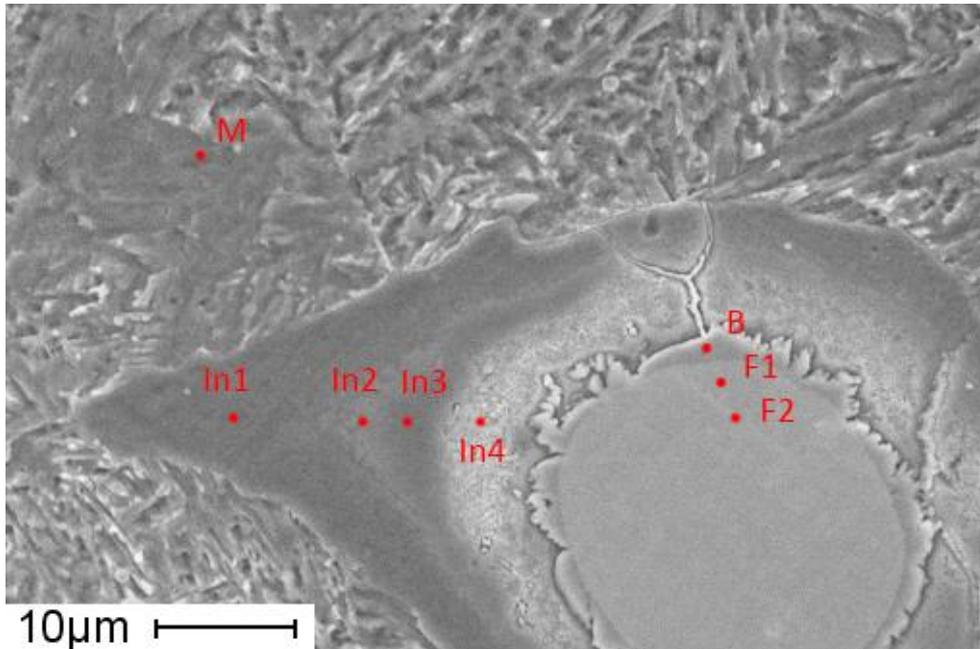


Figura 5 – Imagen de la fase en estudio obtenida mediante electrones secundarios

Los resultados de este análisis se pueden observar en el Gráfico 1, donde se identifica un gran aumento de la concentración de W y una disminución significativa de la del Fe y el Cr respecto de la matriz. Esto podría ser indicio de un proceso donde el W sobresatura la solución sólida en una matriz que se observa en principio algo diferente de la matriz martensítica del resto de la muestra, hasta componer una nueva fase rica en W.

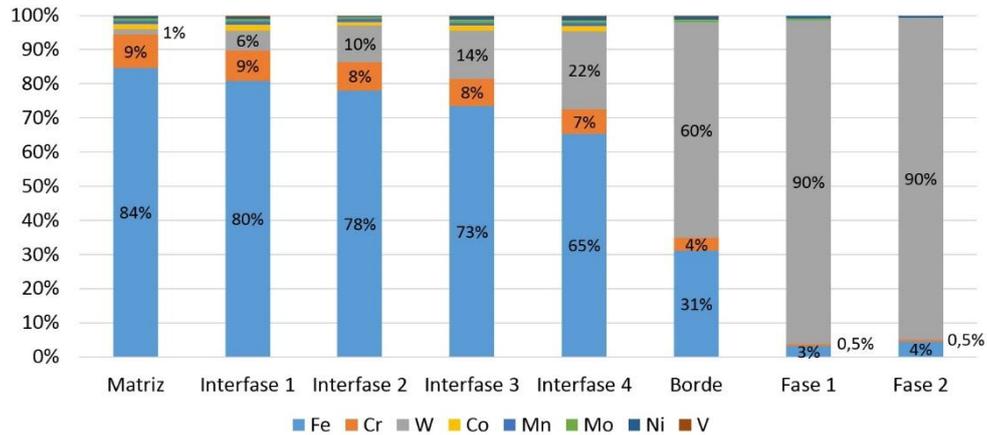


Figura 6 – Partición de concentración de elementos que componen la matriz y la fase

Luego, se procedió a realizar un barrido de composición química sobre una línea que atraviesa la fase en estudio (Figura6). En el Gráfico 2 se observan los gradientes de concentración de cada elemento. La tendencia en el aumento de concentración del W es en mayor parte acompañada por la disminución de la concentración del Fe y en menor grado por la del Cr en la transición de la matriz a la fase.

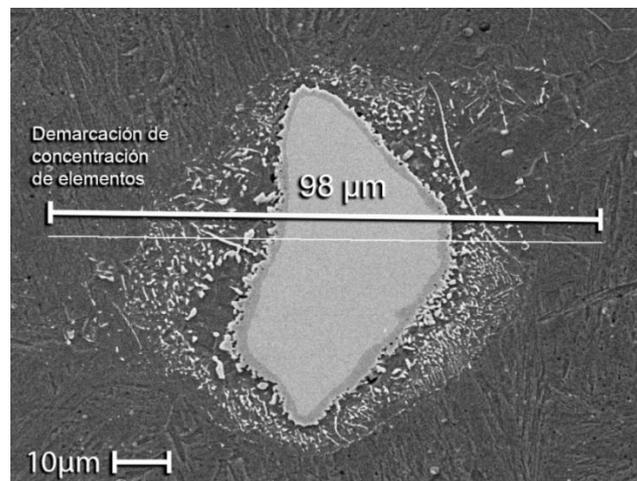


Figura 7 – Imagen de la fase en estudio obtenida mediante electrones secundarios. Sobre la línea dibujada se obtuvo la concentración de elementos de aleación que la componen

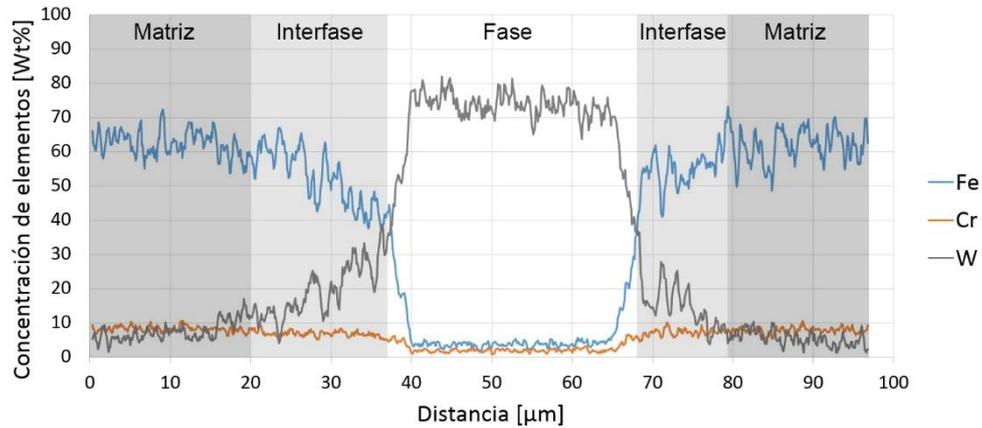


Figura 8 – Gradiente de concentración de Fe, Cr y W en la transición de la matriz a fase en estudio

En este mismo sentido, se realizó un mapeo de los elementos para identificar la ubicación de cada uno dentro de un área que contenía matriz y la fase en estudio (Figura 7). Se corroboró que existe una mayor concentración de W dentro de la fase en estudio y que ésta disminuye hacia la interfase, pero que continúa con una distribución menos poblada en la matriz. Por el contrario, el Fe y el Cr aparentan terminar abruptamente demarcando el borde de la fase en estudio.

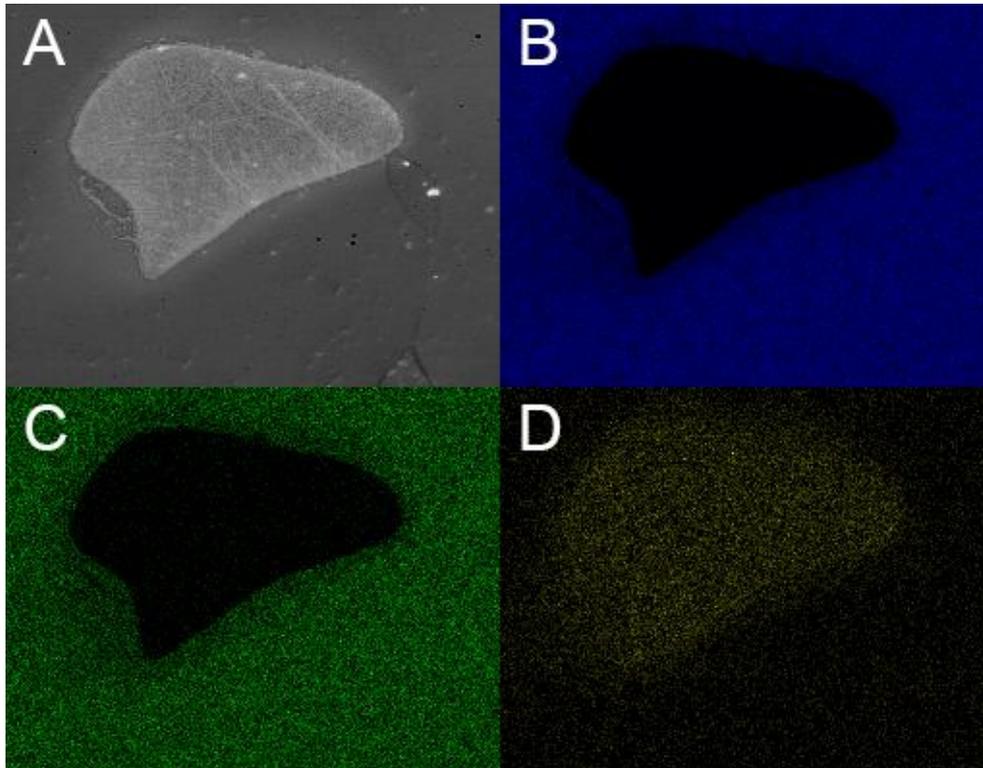


Figura 9 – A) Imagen de electrones secundarios de un área conteniendo matriz y fase en estudio. B) Mapeo del elemento Fe representado en azul, C) Mapeo del elemento Cr representado en verde y D) Mapeo del elemento W representado en amarillo

#### 4. Conclusiones

Se logró establecer un procedimiento para la determinación de la cantidad presente de una fase dentro de una microestructura a partir del análisis digital de imágenes obtenidas de electrones secundarios y retrodifundidos en un microscopio SEM, sobre todo para la realización de estudios comparativos.

De acuerdo a las muestras estudiadas podemos concluir:

- Se trata de una segunda fase rica en W que presenta una cinética de transformación respecto a los PWHT y los esfuerzos termomecánicos aplicados.

- La degradación microestructural consecuencia de los esfuerzos termomecánicos aplicados provocó un aumento en la proporción de dicha fase.
- El tratamiento PWHT de solubilizado previo al revenido disminuyó la cantidad fase presente en la microestructura de pre-servicio y degradada, por consiguiente, es de esperar que mayor cantidad de W haya quedado retenido en la matriz.

A partir de futuros estudios se podrá determinar si la zona que circunscribe la fase rica en W, denominada en este estudio como interfase, pudiera tratarse de una estructura diferente a la matriz martensítica del resto de la muestra.

## 5. Agradecimientos

Los autores agradecen a METRODE PRODUCTS LTD – UK, por la fabricación y provisión del consumible utilizado, a AIR LIQUIDE Argentina por la donación de los gases de soldadura, al INTI - MECÁNICA por la microscopía electrónica de barrido (SEM) y análisis (EDS) y a los laboratorios de procesamiento y caracterización de metales del LABORATORIO NACIONAL DE NANOTECNOLOGÍA (LNnano) integrante del CENTRO NACIONAL DE INVESTIGACIÓN EN ENERGÍA Y MATERIALES (CNPEM) de Brasil por la realización de la fatiga termomecánica de bajos ciclos de las muestras de metal de soldadura analizadas. Reconocen además a la ANPCyT por el soporte financiero, al programa BecAr 2013 “Estadías cortas en el exterior para doctorandos en ciencia, tecnología e innovación productiva” de la PRESIDENCIA DE LA NACIÓN ARGENTINA por la beca otorgada para la realización de los estudios en Brasil y a la UNIVERSIDAD NACIONAL DE LOMAS DE ZAMORA por el financiamiento de los mecanizados de las probetas.

## 6. Referencias bibliográficas

- ABE, F., HORIUCHI, T., TANEIKE, M. y SAWADA, K., *Stabilization of martensitic microstructure in advanced 9Cr steel during creep at high temperature. Materials Science and Engineering A*, vol. 378, no. 1-2, 2004 SPEC. ISS., pp. 299-303. ISSN 09215093.
- AMERICAN WELDING SOCIETY. *ANSI/AWS A5.29/A5.29M:2010. Specification for Low-Alloy Steel Electrodes for Flux Cored Arc Welding*, 2010. S.l.: s.n.
- ASTM INTERNATIONAL. *ASTM A213 / A213M-15c. Standard specification for seamless ferritic and austenitic alloy-steel boiler, superheater, and heat-exchanger tubes*, 2015. S.l.: s.n.

ASTM INTERNATIONAL. ASTM A335 / A335M-15a. Standard Specification for Seamless Ferritic Alloy-Steel Pipe for High-Temperature Service, 2015.

HÄTTESTRAND, M. y ANDRÉN, H.O. Boron distribution in 9-12% chromium steels. *Materials Science and Engineering*, 1999: vol. 270, no. 1, pp. 33-37. ISSN 09215093.

HELIS, L., TODA, Y., HARA, T., MIYAZAKI, H. y ABE, F. Effect of cobalt on the microstructure of tempered martensitic 9Cr steel for ultra-supercritical power plants. *Materials Science and Engineering A*, 2009: vol. 510-511, no. C, pp. 88-94. ISSN 09215093.

HORIUCHI, T., IGARASHI, M. y ABE, F. Improved Utilization of Added B in 9Cr Heat-Resistant Steels Containing W. *ISIJ International* [en línea], 2002: vol. 42, no. Suppl, pp. S67-S71. ISSN 0915-1559. Disponible en: [http://joi.jlc.jst.go.jp/JST.Journalarchive/isijinternational1989/42.Suppl\\_S67?from=CrossRef](http://joi.jlc.jst.go.jp/JST.Journalarchive/isijinternational1989/42.Suppl_S67?from=CrossRef).

YIN, Y.F., FAULKNER, R.G., MORRIS, P.F. y CLARKE, P.D., Modelling and experimental studies of alternative heat treatments in Steel 92 to optimise long term stress rupture properties. *Energy Materials* [en línea], 2008: vol. 3, no. 4, pp. 232-242. ISSN 1748-9237. Disponible en: <http://www.tandfonline.com/doi/full/10.1179/174892409X12596773881522>.