

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE GENERAL SAN MARTIN  
COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA  
INSTITUTO DE TECNOLOGIA  
“Prof. Jorge A. Sabato”**

**Comportamiento en transformación y caracterización  
microestructural de aceros de alta temperatura para  
reactores nucleares avanzados: estudio del acero  
ASTM A335 P91 (\*)**

**por Ing. Manuel L. Garibaldi**

**Directores**

**Dra. Cinthia Paula Ramos  
Dr. Claudio Ariel Danón**

**(\*) Tesis para optar al título de Magíster en Ciencia y Tecnología de Materiales**

**República Argentina**

**2016**

# Resumen

El objetivo del presente trabajo es estudiar el comportamiento en transformación y la microestructura resultante en aceros ferrítico-martensíticos ASTM A335 P91 (9% Cr, 1% Mo con pequeñas cantidades de V, Nb y N) sometidos a ciclos de enfriamiento continuo con velocidad constante en condiciones fijas de austenizado. La determinación y caracterización de las fases presentes, en el estado de recepción del acero y en muestras que fueron austenizadas a 1050 °C durante 30 minutos y luego enfriadas a distintas velocidades (190, 170, 70 y 60 °C/h), se efectuó mediante diversas técnicas: microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido por emisión de campo, espectroscopía Mössbauer y difracción de rayos X.

En el rango de velocidades estudiado se obtuvieron muestras representativas de los campos de fase mixto (martensita + ferrita) y completamente ferrítico. Se realizó un análisis pormenorizado del perfil de picos de difracción de rayos X, para obtener información sobre microdeformaciones y tamaños de dominio de difracción. Se logró además la detección y estimación de la fracción en volumen para la fase austenita retenida mediante espectroscopía Mössbauer, trabajando con láminas delgadas de 0.10 mm de espesor.

Los principales resultados obtenidos pueden ser resumidos de la siguiente manera:

- Se acotó la velocidad crítica para la formación de ferrita al intervalo entre 70 y 60 °C/h y la velocidad crítica para la formación de martensita al intervalo entre 200 y 190 °C/h.
- Se determinó la presencia de austenita retenida en las muestras enfriadas a mayores velocidades (del orden del 3% para la muestra enfriada a 190 °C/h y del 6 % para la enfriada a 170 °C/h).
- Se midió la dureza en cada una de las muestras encontrándose acuerdo con los valores informados en la literatura para este tipo de aceros.
- Se estimaron los porcentajes de martensita y ferrita presentes en las muestras de estructura mixta, mostrando una correlación consistente con las velocidades de enfriamiento impuestas en cada caso.

- Se determinó el tamaño de dominio de difracción y la microdeformación en cada una de las muestras, constatándose una tendencia consistente con las fracciones en volumen estimadas para las fases martensita y ferrita en cada caso.
- Se corroboró la existencia de diferentes entornos atómicos para el Fe ligados a variaciones locales en la concentración de aleantes.

# Abstract

The aim of this work is to study the transformation behavior and the resulting microstructure in ferritic-martensitic steels ASTM A335 P91 (9% Cr, 1% Mo with small amounts of V, Nb and N) undergoing continuous cooling cycles with constant cooling rates and considering fixed austenization conditions. The identification and characterization of the phases present in the as-received state of the steel and in the samples after austenization at 1050 °C for 30 minutes and finally cooled at different rates (190, 170, 70 and 60 ° C/h), were carried out by different techniques: optical microscopy, field emission scanning electron microscopy, Mössbauer spectroscopy and X-ray diffraction (XRD).

Representative samples of the mixed structure fields (martensite + ferrite) and of the fully ferritic field were obtained. A detailed analysis of the XRD peak profiles was performed, to obtain information about micro-deformations and diffraction domain sizes. The detection and estimation of the retained austenite volume fraction was achieved by Mössbauer spectroscopy analysis, working with 0.10 mm thickness foils.

The main obtained results can be summarized as follows:

- The critical velocity for ferrite formation was narrowed to a range between 60 and 70 °C/h and the critical velocity for martensite formation to a range between 190 and 170 °C/h.
- The presence of retained austenite was determined in the samples cooled at higher rates (approx. 3% for the sample cooled at 190 °C/h and 6% for the one cooled at 170 °C /h).
- The hardness measured on each one of the samples was found to be according with the values reported in the literature for this type of steel.
- The percentages of ferrite and martensite present in the samples with mixed structure were estimated, showing a consistent correlation with the cooling rates imposed in each case.
- Micro-deformations and diffraction domain sizes were determined for each sample, confirming a consistent trend with the volume fractions estimated for the ferrite and martensite phases in each case.

- The existence of different atomic environments for Fe due to local variations in the concentration of alloying elements was confirmed.

# Motivación y organización del trabajo

Los aceros ASTM A335 P91 se utilizan para la fabricación de componentes de máquinas que trabajan a alta temperatura y alta presión, tales como compresores de turbinas de gas, rotores de turbinas de vapor, cañerías, calderas, reactores, etc., por presentar una buena combinación de propiedades mecánicas y resistencia a la corrosión en esas condiciones.

Desde el punto de vista de la industria nuclear, una reciente generación de reactores de fisión conocida como “Generación IV”, se está desarrollando con el fin de producir energía de manera confiable, económica y abundante. El diseño de estos reactores implica condiciones de operación sumamente exigentes que comprenden temperaturas elevadas, metales líquidos como refrigerantes y exposiciones prolongadas a la radiación neutrónica y gamma. Los aceros ASTM A335 P91 han sido establecidos como materiales aptos para la fabricación de diversos componentes estructurales de este tipo de reactores.

El trabajo se presenta dividido en los siguientes capítulos:

## **Capítulo 1:** Introducción Teórica

Presenta la introducción al material y las herramientas teóricas para el desarrollo de la tesis.

## **Capítulo 2:** Técnicas experimentales

Brinda los fundamentos teóricos para la comprensión de las técnicas experimentales utilizadas en la presente tesis.

## **Capítulo 3:** Desarrollo experimental

Describe los procedimientos experimentales llevados a cabo en este trabajo.

## **Capítulo 4:** Resultados

Presenta los resultados obtenidos para cada muestra mediante las distintas técnicas de caracterización.

## **Capítulo 5:** Discusión

Expone el análisis y la discusión de los resultados comparándolos entre sí y con resultados obtenidos en la literatura previa.

## **Capítulo 6:** Conclusiones

Enumera las conclusiones obtenidas a partir del presente trabajo.

## Tabla de contenidos

1.	Introducción teórica .....	9
1.1.	Definiciones básicas .....	9
	<i>Fase:</i> .....	9
	<i>Solución sólida:</i> .....	9
	<i>Precipitación:</i> .....	9
1.2.	Diagrama de fases hierro-carbono (Fe-C) .....	9
1.3.	Diagrama de fases Fe-Cr-C .....	12
1.4.	Tratamientos térmicos en aceros .....	14
	<i>Austenizado</i> .....	14
	<i>Recocido</i> .....	14
	<i>Normalizado</i> .....	15
	<i>Templado</i> .....	15
	<i>Revenido</i> .....	15
1.5.	Reactores nucleares de Generación IV [5] .....	16
1.6.	Aceros 9 % Cr .....	17
1.7.	Diagrama TEC.....	18
1.8.	Austenita retenida.....	20
2.	Técnicas experimentales .....	22
2.1.	Microscopía Óptica [14].....	22
2.2.	Microscopía electrónica de barrido (MEB) [14] .....	24
2.3.	Difracción de Rayos X [15].....	26
	<i>Difractómetro</i> .....	27
2.4.	Espectroscopia Mössbauer [18].....	29
	<i>2.4.1. Efecto Mössbauer</i> .....	30
	<i>2.4.2. Isótopos Mössbauer</i> .....	33
	<i>2.4.3. Interacciones hiperfinas</i> .....	35
	<i>2.4.3.1. Corrimiento isomérico (CI)</i> .....	35

2.4.3.2.	<i>Desdoblamiento Cuadrupolar (DC)</i> .....	36
2.4.3.3.	<i>Campo Magnético Hiperfino (<math>B_{hf}</math>)</i> .....	37
2.4.3.4.	<i>Interacciones combinadas</i> .....	38
2.4.4.	<i>Absorbente Mössbauer</i> .....	39
2.5.	Ensayo Vickers [21] .....	40
3.	Desarrollo experimental.....	41
3.1.	Composición química y estado de recepción del material. ....	41
3.2.	Obtención de muestras para tratamiento térmico .....	41
3.3.	Tratamientos térmicos .....	42
3.3.1.	<i>Equipo utilizado.</i> .....	43
3.4.	Caracterización .....	44
3.4.1.	<i>Microscopías Óptica (MO) y Electrónica de Barrido (MEB)</i> .....	44
3.4.1.1.	<i>Preparación de muestras</i> .....	44
3.4.1.2.	<i>Observación mediante MO</i> .....	45
3.4.1.3.	<i>Observación mediante MEB</i> .....	45
3.4.1.4.	<i>Estimación de fracción en volumen de fases</i> .....	45
3.4.2.	<i>Difracción de Rayos X</i> .....	46
3.4.2.1.	<i>Preparación de muestras</i> .....	46
3.4.2.2.	<i>Realización de las experiencias de Difracción de Rayos X</i> .....	46
3.4.3.	<i>Espectroscopia Mössbauer</i> .....	49
3.4.3.1.	<i>Preparación de muestras</i> .....	49
3.4.3.2.	<i>Equipo utilizado.</i> .....	50
3.4.3.3.	<i>Calibración</i> .....	51
3.4.3.4.	<i>Ajuste de los espectros</i> .....	51
3.4.4.	<i>Ensayo Vickers</i> .....	52
4.	Resultados .....	53
4.1.	Microscopía Óptica (MO) .....	53
4.2.	Microscopía Electrónica de Barrido .....	58
4.2.1.	<i>Descripción morfológica</i> .....	58
4.2.2.	<i>Análisis de imagen: estimación de fracción en volumen de fases</i> .....	70

4.3.	Difracción de Rayos X .....	72
	4.3.1. Caracterización de las estructuras cristalinas. ....	72
	4.3.2. Fracción en volumen de austenita retenida .....	78
	4.3.3. Análisis de la microdeformación y el tamaño de dominio de difracción .....	78
4.4.	Espectroscopia Mössbauer .....	82
4.5.	Caso especial de disposición experimental durante el tratamiento térmico .....	85
	Espectroscopia Mössbauer .....	86
	Difracción de Rayos X .....	86
4.6.	Ensayo de dureza Vickers .....	87
5.	Discusión .....	89
5.1.	Transformaciones de fase de la matriz y velocidad de enfriamiento .....	89
5.2.	Caracterización de la matriz luego de los ciclos de enfriamiento continuo .....	90
	5.2.1. Análisis de microdeformación y tamaño de dominio de difracción ..	90
	5.2.2. Ensayo de dureza Vickers .....	91
	5.2.3. Estructura hiperfina de la matriz.....	91
5.3.	Fases precipitadas .....	93
5.4.	Austenita retenida.....	96
5.5.	Diferencias en la disposición de las muestras durante el tratamiento térmico correspondientes a la muestra enfriada a 170 °C/h.....	98
6.	Conclusiones .....	100
7.	Apéndice .....	102
7.1.	Certificado de composición química y propiedades mecánicas (en estado de recepción) del acero utilizado .....	102
7.2.	Tratamientos térmicos .....	103
7.3.	Ejemplo de planilla Excel utilizada en el cálculo de microdeformaciones y tamaños de dominio de difracción .....	106
8.	Referencias.....	107

# 1. Introducción teórica

## 1.1. Definiciones básicas

### **Fase:**

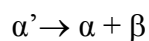
Porción de un sistema que tiene propiedades físicas y químicas uniformes a nivel microscópico.

### **Solución sólida:**

Una solución sólida se forma cuando al introducirse átomos de soluto dentro de un solvente, éste sigue manteniendo su estructura cristalina. Las soluciones sólidas pueden ser sustitucionales (cuando átomos de soluto reemplazan a los del solvente) o intersticiales (cuando átomos de soluto se introducen en los intersticios del solvente).

### **Precipitación:**

Es una transformación en la cual parte del soluto que no fue disuelto en la solución forma una segunda fase, alterando también la fase matriz y produciendo así una disminución de la energía libre del sistema. Puede haber diferentes secuencias de precipitación hasta lograr las fases más estables dentro de un sistema.



$\alpha'$  = solución sólida metaestable sobresaturada.

$\alpha$  = solución sólida más estable que  $\alpha'$ .

$\beta$  = fase precipitada que puede ser estable o metaestable.

## 1.2. Diagrama de fases hierro-carbono (Fe-C)

De los sistemas de aleaciones binarias conocidos, el hierro-carbono es uno de los más importantes. Los aceros y fundiciones que se utilizan como materiales estructurales en

una variada gama de aplicaciones (desde objetos cotidianos hasta estructuras muy sofisticadas), son básicamente aleaciones Fe-C.

La Figura 1 representa una porción del diagrama de fases Fe-C, ya que por lo general en los aceros el contenido de carbono no excede el 2 % en peso. Se observa la formación de diferentes fases dependiendo de la temperatura y la cantidad de carbono. Estas fases también dependen de la presión, que se mantiene constante para disminuir la complejidad del diagrama.

El hierro puro sufre dos transformaciones de estructura cristalina antes de fundir. A temperatura ambiente la fase estable es Fe  $\alpha$  (ferrita), ferromagnética, con estructura cúbica centrada en el cuerpo (bcc). A 912 °C transforma a Fe  $\gamma$  (austenita), paramagnética, con estructura cúbica centrada en las caras (fcc). A 1394 °C la austenita pasa a ser Fe  $\delta$  y vuelve a tener estructura bcc. Finalmente, el Fe  $\delta$  funde a 1538 °C. Es importante notar que en la medida en que se incorpora C, la temperatura de transformación de Fe  $\alpha$  a Fe  $\gamma$  va disminuyendo.

Como se aprecia en la Figura 1, la solubilidad del carbono en austenita (hasta 2.11% en peso a 1148 °C) es muy superior a la solubilidad en ferrita (hasta 0.022% en peso a 727 °C). Esto se debe al tamaño y forma de los intersticios, que son más adecuados para acomodar al C intersticial en el caso de la estructura austenítica.

La cementita (Fe<sub>3</sub>C), en aceros hipoeuteoideos (contenido en carbono inferior al correspondiente a la composición eutectoide), se forma cuando el tenor de carbono en Fe  $\alpha$  excede los valores de solubilidad por debajo de 727 °C. A pesar de ser un compuesto metaestable, la cementita aparece en el diagrama de equilibrio de fases; esto se debe a que su descomposición a Fe  $\alpha$  y grafito, al calentar a temperaturas entre 650 y 700 °C, es extraordinariamente lenta. Desde el punto de vista magnético, esta fase es ferromagnética por debajo de 217 °C.

Por otra parte, cuando la austenita es enfriada rápidamente hasta la temperatura ambiente, -sin permitir que los procesos de difusión se lleven a cabo, transforma fuera del equilibrio. Esta transformación da por resultado una fase a la que se denomina martensita. La martensita tiene una estructura cristalina tetragonal centrada en el cuerpo (bct). Esto se debe a que la transformación austenita - Fe  $\alpha$  se ve impedida por la falta de difusión, que a su vez es dependiente de la temperatura. De este modo se produce una distorsión de la estructura bcc que deriva en una estructura bct. El aumento del

contenido de carbono intersticial aumenta la tetragonalidad de la matriz martensítica, según la siguiente ecuación [1]:

$$c/a = 1 + 0.045[C],$$

c y a: parámetros de red de la martensita.

[C]: contenido de carbono (% en peso).

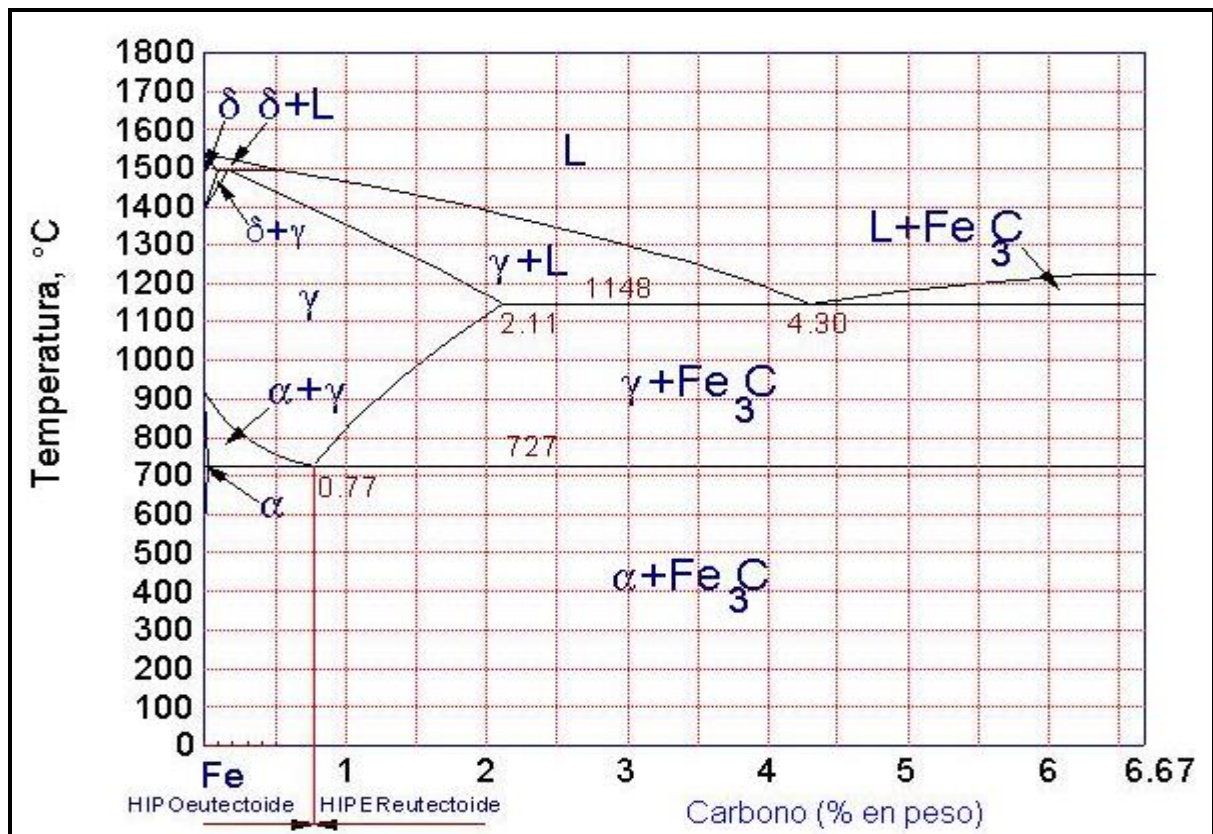


Figura 1. Porción del diagrama de fases Fe-C.

Para un contenido de 0.1% de C, es difícil detectar experimentalmente la tetragonalidad, por lo que generalmente la estructura cristalográfica de cada listón de martensita se equipara a la estructura de la ferrita (de tipo bcc).

En el caso de aceros de bajo carbono, la martensita tiene una gran densidad de dislocaciones y una fina estructura de listones, en la que cada grupo de listones forma un paquete. Presenta una alta resistencia mecánica pero baja ductilidad y tenacidad, lo que limita su aplicación sin un tratamiento previo.

La transformación martensítica no es dependiente del tiempo sino de la temperatura, existiendo una temperatura  $M_s$  donde se inicia y una  $M_f$  donde finaliza. Ambas temperaturas disminuyen a medida que aumenta el contenido de aleantes. En algunos casos se puede llegar incluso a tener una  $M_f$  más baja que la temperatura ambiente, obteniéndose así un importante porcentaje de austenita retenida.

La siguiente ecuación da una estimación de la temperatura  $M_s$  para ciertos aceros donde los símbolos entre paréntesis se refieren a los porcentajes en peso [2]:

$$M_s(^{\circ}C) = 539 - 423(\%C) - 30.3(\%Mn) - 17.7(\%Ni) - 12.1(\%Cr) - 7.5(\%Mo).$$

Como se ve, el carbono juega un papel muy importante en la disminución de la temperatura  $M_s$ .

### **1.3. Diagrama de fases Fe-Cr-C**

Cuando los elementos aleantes entran en solución sólida dentro de una estructura cristalina varían sus propiedades, ya que distorsionan dicha estructura y perturban la homogeneidad física del material.

En el hierro puro las transformaciones de fases se producen a temperaturas fijas; sin embargo, cuando el cromo se introduce en solución sólida sustitucional, se pueden apreciar tanto cambios en las temperaturas de transformación como la presencia de campos de estabilidad de fases con coexistencia de diferentes fases. En particular, se observa la aparición de un intervalo angosto de composiciones y temperaturas para el cual pueden coexistir las distintas fases del hierro (Figura 2, [3]).

Por otra parte, si al sistema binario Fe-Cr se le agrega carbono, se amplía el campo bifásico  $\alpha + \gamma$  y se extiende el campo  $\gamma$  a mayores contenidos de Cr (Figura 3, [4]). Asimismo, en el sistema ternario Fe-Cr-C se pueden encontrar un número de diferentes carburos de base Cr, cuya estabilidad depende de la composición global y de la temperatura. Los carburos estables presentes en este sistema son los de tipo  $M_3C$ ,  $M_7C_3$  y  $M_{23}C_6$ , donde  $M = (Fe, Cr)$ .

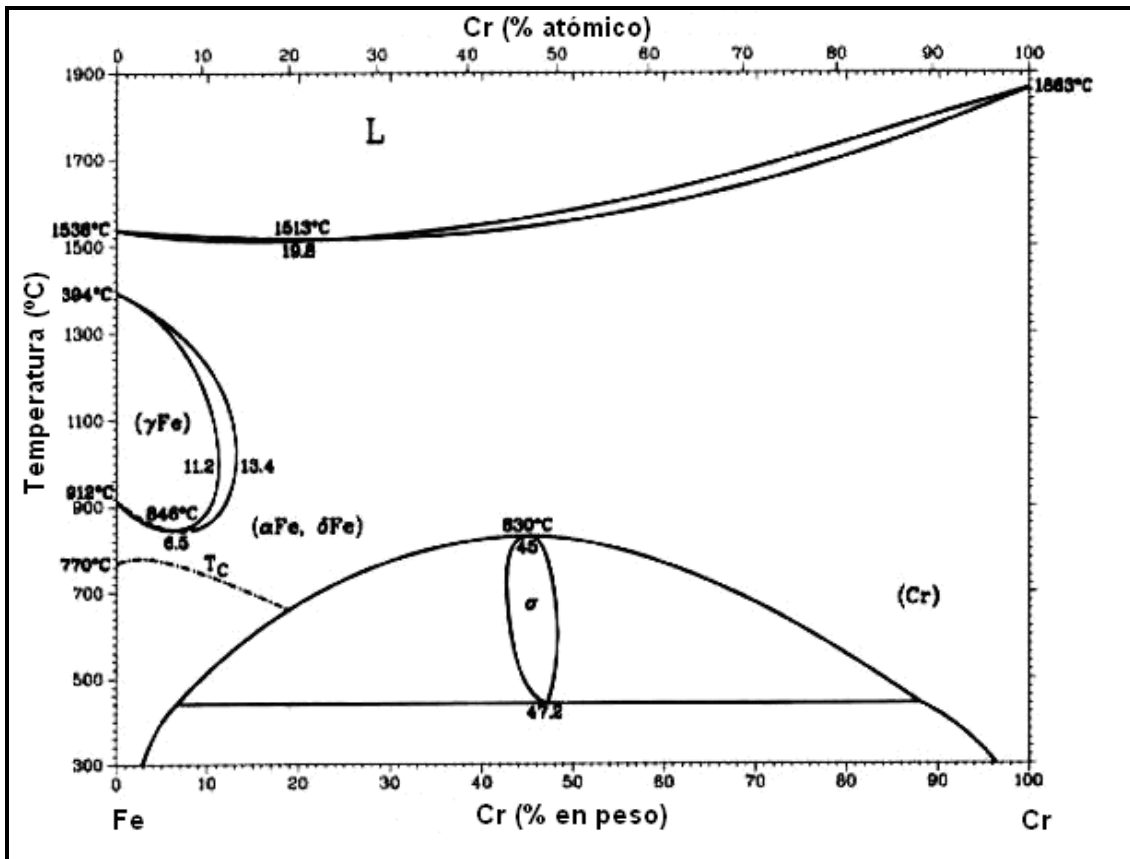


Figura 2. Diagrama de fases Fe-Cr [3].

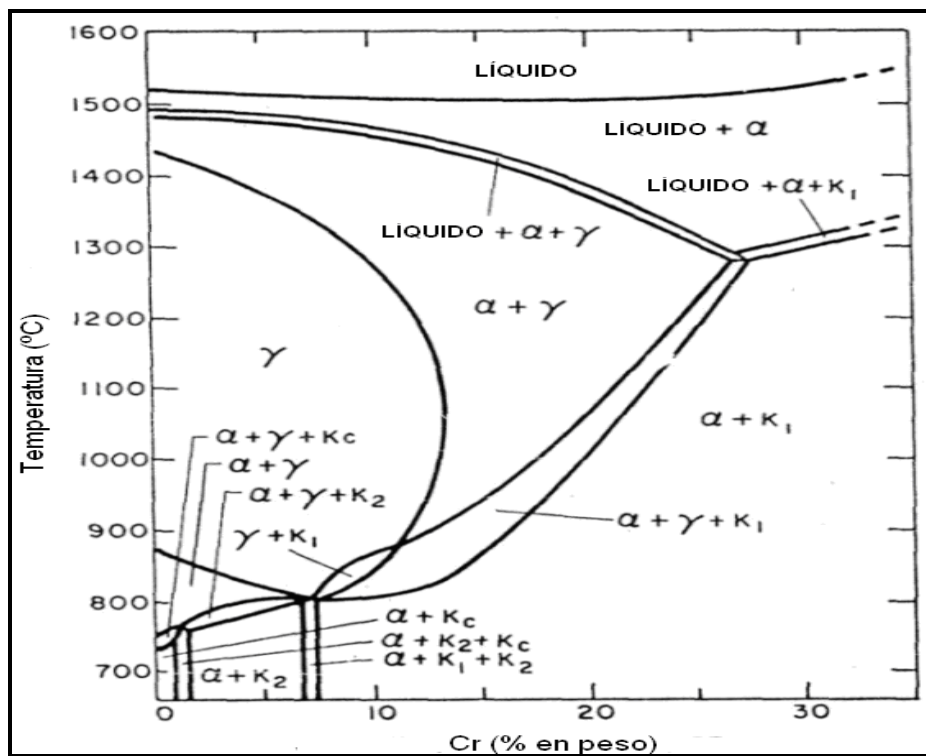


Figura 3. Sección a 0.1% C del diagrama de fases Fe-Cr-C, donde  $K_c = (Fe,Cr)_3C$ ;  $K_1 = (Cr,Fe)_{23}C_6$ ;  $K_2 = (Cr,Fe)_7C_3$  [4].

Cuando se agregan otros elementos aleantes al sistema Fe-Cr-C, se aumenta aún más su complejidad. Algunos aleantes pueden entrar en solución sólida en las fases  $\alpha$  o  $\gamma$  pero otros pueden formar carburos, nitruros o carbonitruros (en presencia de nitrógeno), proporcionando endurecimiento por solución sólida y endurecimiento por precipitación, respectivamente.

## **1.4. Tratamientos térmicos en aceros**

Los tratamientos térmicos son procedimientos de calentamiento, mantenimiento a alta temperatura y enfriamiento en condiciones controladas, a los que se someten los metales o aleaciones y algunos cerámicos en estado sólido. Se realizan con el propósito de modificar alguna o algunas de sus propiedades, frecuentemente del tipo mecánico, sin alterar su composición. Esta modificación tiene un considerable vínculo con las transformaciones de fase que ocurren a causa del ciclo térmico.

En la Figura 4 se observa un gráfico que esquematiza las variaciones de temperatura en función del tiempo para los tratamientos térmicos más comunes en aceros. Una breve descripción de los mismos se da a continuación.

### **Austenizado**

Es el primer paso en un tratamiento térmico, cuyo objetivo es obtener una austenita químicamente homogénea y de tamaño de grano fino. Consiste en calentar el material a una temperatura superior a la de inicio de transformación a la austenita ( $A_1$ ). El tiempo de permanencia y la temperatura elegida dependerán tanto del tipo de estructura inicial como de la cantidad y tipo de aleantes.

### **Recocido**

En aceros hipoeutectoides, consiste en calentar el material a unos 20 a 40 °C por encima de la temperatura de fin de transformación a la austenita ( $A_3$ ), mantenerlo durante un tiempo adecuado y luego enfriar lentamente. El objetivo de este tratamiento es ablandar el acero, logrando estructuras favorables para el mecanizado y la deformación en frío.

## Normalizado

Consiste en calentar el material a una temperatura de austenización ligeramente superior a la de recocido, mantenerlo un tiempo apropiado y enfriar en aire calmo. Tiene como objetivo la homogeneización química y estructural y el relevamiento de tensiones internas (especialmente en el caso de piezas coladas o piezas trabajadas en caliente). Además mantiene al mismo tiempo una estructura refinada de granos ferríticos y carburos. Esto hace que la dureza luego de este tratamiento sea superior a la obtenida después de un recocido. Este procedimiento puede constituir una etapa intermedia o la etapa final de un proceso termomecánico.

## Templado

Consiste en calentar el material ligeramente por encima de la temperatura de austenización, mantenerlo un tiempo adecuado y luego enfriar a una velocidad rápida que permita obtener un porcentaje apropiado de martensita. Tiene como objetivo el aumento de la resistencia del material.

## Revenido

El revenido consiste en calentar el material hasta una temperatura menor a la temperatura de comienzo de transformación a la austenita y luego enfriarlo. Su objetivo es disminuir las tensiones residuales y aumentar tanto la ductilidad como la tenacidad para lograr buenas propiedades finales. Se aplica en materiales que fueron previamente templados o normalizados.

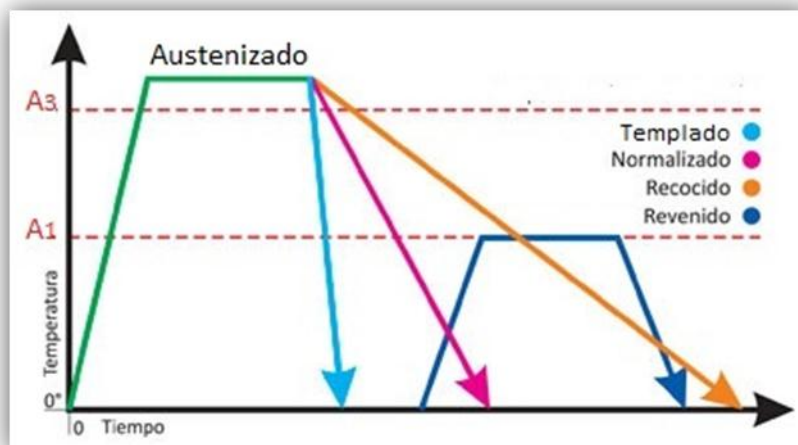


Figura 4. Tratamientos térmicos en aceros.

## **1.5. Reactores nucleares de Generación IV [5]**

La elevada demanda global para el desarrollo energético en el transcurso del siglo XXI, teniendo en cuenta la necesidad del control de los gases de efecto invernadero, pone de relieve a los reactores nucleares como una fuente de energía generadora de gran cantidad de potencia y libre de dichas emisiones de gases. En la actualidad sólo el 11% del consumo eléctrico a nivel mundial es abastecido por la energía nuclear. La eficiencia limitada de los reactores nucleares térmicos que operan en un ciclo abierto (queman escasamente cerca del 2% del uranio y la temperatura de operación es menor a 350 °C), plantea la necesidad de centrales nucleares de diseño avanzado. Con la intención de afrontar ese desarrollo se lanzaron dos proyectos internacionales en el año 2000:

- i. Proyecto INPRO (Programa Internacional sobre los Ciclos del Combustible y Reactores Nucleares Innovadores):

Creado en la Conferencia General del OIEA. La finalidad de este programa es garantizar que la energía nuclear en el siglo XXI esté a la altura de satisfacer las necesidades energéticas, y reunir tanto a los proveedores como a los usuarios de energía nuclear para que examinen juntos las acciones correspondientes para conseguir las innovaciones deseadas.

- ii. Foro Internacional de Generación IV (GIF):

La unión en primera instancia de diez países (Canadá, Francia, Argentina, Corea, Brasil, Suiza, Sudáfrica, Japón, Estados Unidos y Reino Unido), a los que posteriormente se sumó la EURATOM y más tarde Rusia y China, tuvo como objetivo la coordinación del proyecto de desarrollo de los reactores nucleares denominados de Generación IV.

Esta nueva generación de reactores requiere especial atención en las áreas referidas a la seguridad y confiabilidad, la resistencia a la proliferación, la seguridad física, la sustentabilidad y la economía.

Seguidamente, durante un proceso de selección en el cual se evaluaron más de cien diseños, el GIF decidió continuar los estudios sobre seis de ellos, con el fin de concentrar los esfuerzos. Los diseños elegidos se nombran a continuación:

GFR: reactor rápido enfriado por gas,

LFR: reactor rápido enfriado por plomo líquido,

MSR: reactor enfriado por sales fundidas,

SFR: reactor rápido enfriado por sodio líquido,

SCWR: reactor enfriado por agua supercrítica,

VHTR: reactor térmico refrigerado por helio a muy alta temperatura.

Las centrales nucleares con reactores rápidos se caracterizan por tener un espectro de neutrones de alta energía. Para que ellos no sean moderados (o termalizados), la refrigeración del reactor no puede ser llevada a cabo por un material moderador como lo es el agua (en el caso de los reactores térmicos), y sí por metales líquidos, como el sodio o el plomo, por ejemplo, que son muy poco moderadores. Por otra parte, un exceso de neutrones “quema” los productos de fisión ya producidos, reduciendo así la cantidad de desechos nucleares radiactivos, tópico de significativa importancia en virtud del compromiso con el medioambiente.

## **1.6. Aceros 9 % Cr**

Durante las tres últimas décadas, el objetivo económico de un mejor aprovechamiento de los combustibles fósiles y el requisito ambiental de reducir las emisiones de CO<sub>2</sub> han conducido a la búsqueda de un aumento continuo en la eficiencia térmica de las plantas que utilizan dichos combustibles. El aumento en la temperatura del vapor desde 540 °C hasta 600 °C ha sido el factor decisivo en promover esta mejora.

Para alcanzar temperaturas de vapor más altas, han debido desarrollarse materiales convenientes; en este sentido, los aceros 9% Cr ofrecen una solución prometedora. Llevando el tenor de Cr al 9% es posible retrasar significativamente la cinética de las transformaciones que ocurren por nucleación y crecimiento (como por ejemplo la transformación a la ferrita) y alcanzar una estructura completamente martensítica en secciones de hasta 10 cm de espesor por medio de un tratamiento térmico simple, esto es, un austenizado aproximadamente a 1050 °C con un posterior enfriamiento al aire, seguido de un revenido en el intervalo de temperaturas 680-780 °C (la elección precisa de la temperatura de revenido depende de la aplicación) y enfriado al aire.

Entre los aceros más estudiados dentro de esta familia de materiales cabe destacar el P91 o T91 (normas ASTM A213 y ASTM A335 para cañerías y cabezales o tubos de

sobrecalentadores respectivamente). Este acero contiene 9% Cr, 1% Mo y cantidades menores de Nb, V y N. Sus propiedades y aplicaciones han sido objeto de numerosas revisiones [6, 7, 8].

La austenización -que es, como se señaló, el primer paso del normalizado- tiene como finalidad homogeneizar y disolver los precipitados que se pueden encontrar en el acero. Sin embargo, en aceros tipo P o T91, algunos precipitados como Nb(CN) son termodinámicamente estables a las temperaturas de austenizado convencionales. Esto hace que no se disuelvan completamente, encontrándose como una dispersión fina de partículas que ancla los límites de los granos austeníticos y no permite el crecimiento de los mismos. Este hecho es favorable en la búsqueda de las propiedades requeridas, ya que si los granos austeníticos crecen en demasía, proporcionan una microestructura final de gran tamaño, con propiedades mecánicas deficientes.

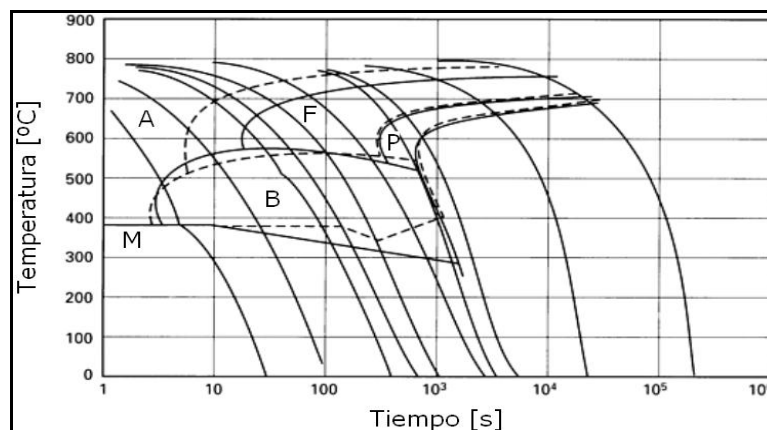
Por otra parte, durante la etapa de revenido, la temperatura del tratamiento y la existencia de caminos rápidos -como los límites de los listones- facilitan la difusión de los aleantes, favoreciendo la precipitación de partículas de segunda fase. Estas partículas se pueden encontrar de manera heterogénea dentro del material; las dislocaciones e interfases proporcionan sitios favorables para su nucleación. Es precisamente la interacción de estas partículas con los defectos e interfases propias de la microestructura martensítica la que contribuirá a lograr las propiedades de interés para las aplicaciones de alta temperatura de estos aceros.

## **1.7. Diagrama TEC**

Los diagramas de Transformación en Enfriamiento Continuo (TEC) dan cuenta del proceso de transformación de un acero con la disminución de la temperatura, para condiciones fijas de austenizado y una serie de velocidades de enfriamiento constantes. Estos diagramas se elaboran utilizando muestras que son sometidas a ciclos térmicos con diferentes tasas de enfriamiento; el inicio y fin de la transformación puede detectarse por dilatometría, permeabilidad magnética o alguna otra técnica de seguimiento de una magnitud física. Los productos de la transformación (ferrita, perlita, bainita o martensita) se determinan en parte a partir de información previa extraída de diagramas isotérmicos (que caracterizan las transformaciones en función del tiempo a temperatura constante), y deben ser luego confirmados por examen metalográfico. Los

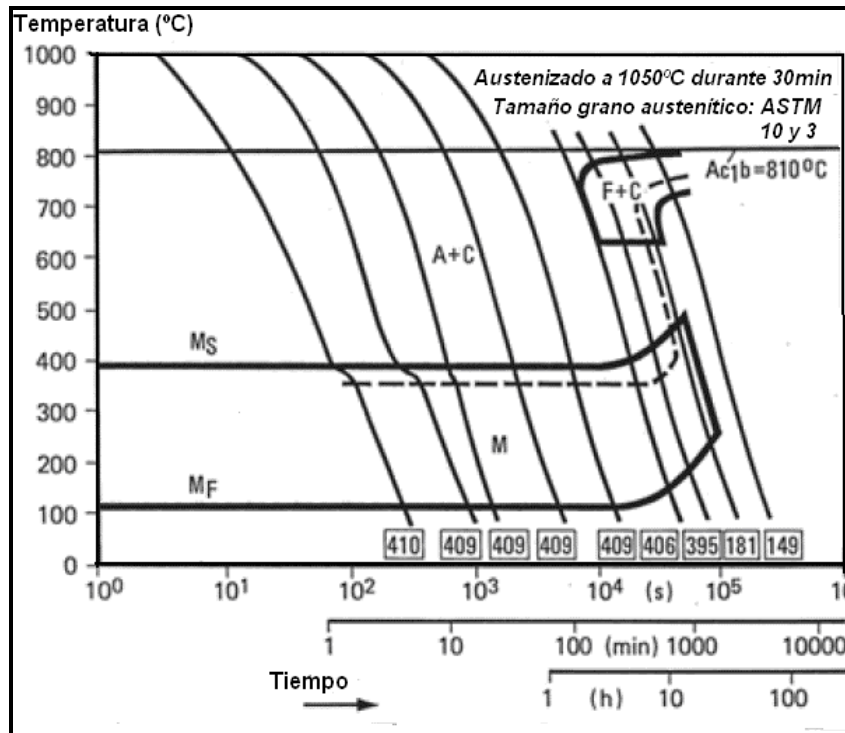
resultados se representan en un diagrama de temperatura vs. tiempo. A modo de ejemplo, en la Figura 5 se exhiben los tiempos necesarios para alcanzar algunas de las fases arriba mencionadas para el caso de un acero AISI 4130. Estas transformaciones ocurren a partir de la austenita como fase madre; en consecuencia, el tamaño de grano austenítico del cual se parte es relevante cuando se desea utilizar correctamente los diagramas TEC.

Estos diagramas permiten extraer diferentes parámetros que caracterizan el comportamiento en transformación de los aceros. En el caso particular de los aceros 9% Cr, a partir de los diagramas TEC pueden determinarse los parámetros  $V_m$  (velocidad crítica para la formación de martensita) y  $V_\alpha$  (velocidad crítica para la formación de ferrita). En condiciones fijas de austenizado, dichos parámetros representan respectivamente, la mínima velocidad de enfriamiento para la obtención de una microestructura completamente martensítica y la máxima velocidad de enfriamiento para la obtención de una estructura completamente ferrítica. En rangos intermedios de velocidad de enfriamiento se obtienen, en consecuencia, estructuras mixtas (martensita-ferrita). Es de destacar que no se han observado, en ningún caso, estructuras bainíticas en los materiales 9% Cr.



**Figura 5. Diagrama TEC de un acero AISI 4130 (0.30 % C, 0.64 % Mn, 1.0 % Cr y 0.24 % Mo). A: austenita, F: ferrita, B: bainita, M: martensita.**

En la Figura 6 se puede apreciar el diagrama TEC correspondiente al acero estudiado en esta tesis, informado en la literatura previa [9] para un tamaño de grano austenítico ASTM 10 y 3.



**Figura 6. Diagrama TEC para un acero ASTM A213 T91. A: austenita, F: ferrita, C: carburos, M: martensita. Los números recuadrados representan la microdureza Vickers para cada condición de enfriamiento [9].**

## 1.8. Austenita retenida

En determinadas condiciones de ciclo térmico -o bien para determinado rango de composiciones químicas de un acero- la transformación martensítica puede no completarse hasta el 100 %. La microestructura final presenta entonces un porcentaje no despreciable de la fase austenita retenida en forma metaestable.

En algunas aplicaciones, como en aceros para la industria automotriz, se busca la presencia de esta fase dado que aumenta la capacidad de deformación, permitiendo la fabricación de piezas complejas. En otros materiales (por ejemplo, aceros que contienen 4% Mo y 0.2% C, o 1% V y 0.2% C), si se realiza un revenido a 300 °C estando presente la austenita retenida, ésta podría descomponerse en pequeñas películas de cementita en los límites de grano. Es probable que esta cementita sea la responsable del fenómeno de *fragilización de la martensita revenida*, en el cual se encuentra con frecuencia un mínimo de tenacidad en el rango entre 300 y 350 °C. Esto conduce a la nucleación de fisuras que luego se propagan a través de los listones de martensita revenida [1].

Existen abundantes evidencias de que la fase austenita puede conservarse hasta temperatura ambiente en aceros ASTM A213 o A335 grado 91, en un rango de condiciones que incluyen el simple normalizado [10, 11], procedimientos de soldadura [12, 13] o programas de mantenimiento isotérmico a temperaturas menores que  $A_1$  (temperatura de transformación a la austenita) -sin permitir la transformación a ferrita- con posterior enfriamiento [14].

En el acero estudiado en la presente tesis, la presencia de austenita retenida no es deseada, debido a que las propiedades mecánicas de interés (tenacidad y resistencia al creep) pueden verse degradadas. En efecto, esta fase podría transformarse en martensita durante el revenido o directamente cuando la pieza se encuentra en servicio, quedando una matriz de martensita revenida (de elevada tenacidad) con regiones aisladas de martensita sin revenir, o con un grado de revenido menor (característica por su baja tenacidad).

## 2. Técnicas experimentales

### 2.1. Microscopia Óptica [15]

El ojo humano puede distinguir objetos separados hasta 0.1 mm (mirando desde una distancia de 25 cm), sin embargo es difícil llegar a estimar las dimensiones y la forma de los objetos. Esto se debe al fenómeno de *difracción* de la luz, por el cual la imagen en la retina de cada objeto puntual no es un punto definido claramente, sino que produce una distribución de intensidades denominada disco de Airy. Cuando la distancia entre centros de los discos de Airy de dos puntos objeto es menor que la suma de radios de dichos discos, el ojo no podrá resolver los puntos objeto, y verá únicamente una mancha luminosa.

El microscopio óptico es un instrumento que crea una imagen aumentada del objeto, utilizando la luz visible. Existen en la actualidad microscopios *simples*, que utilizan una lente convexa doble logrando aumentos de hasta 15 veces, y *compuestos*, que disponen de varias lentes que pueden ampliar la imagen hasta 2000 veces con respecto a la imagen original.

Para el examen metalográfico de muestras, el microscopio más adecuado es el compuesto, que tiene al menos dos sistemas de lentes: el objetivo (ubicado cerca del objeto a ser magnificado) y el ocular (colocado cerca del ojo). Estos sistemas se encuentran acoplados en extremos opuestos de un tubo cerrado. El espécimen se fija a un soporte y un mecanismo permite alejarlo y acercarlo para enfocar adecuadamente.

La capacidad para aumentar la imagen de un objeto se expresa en términos de la apertura numérica (AN):

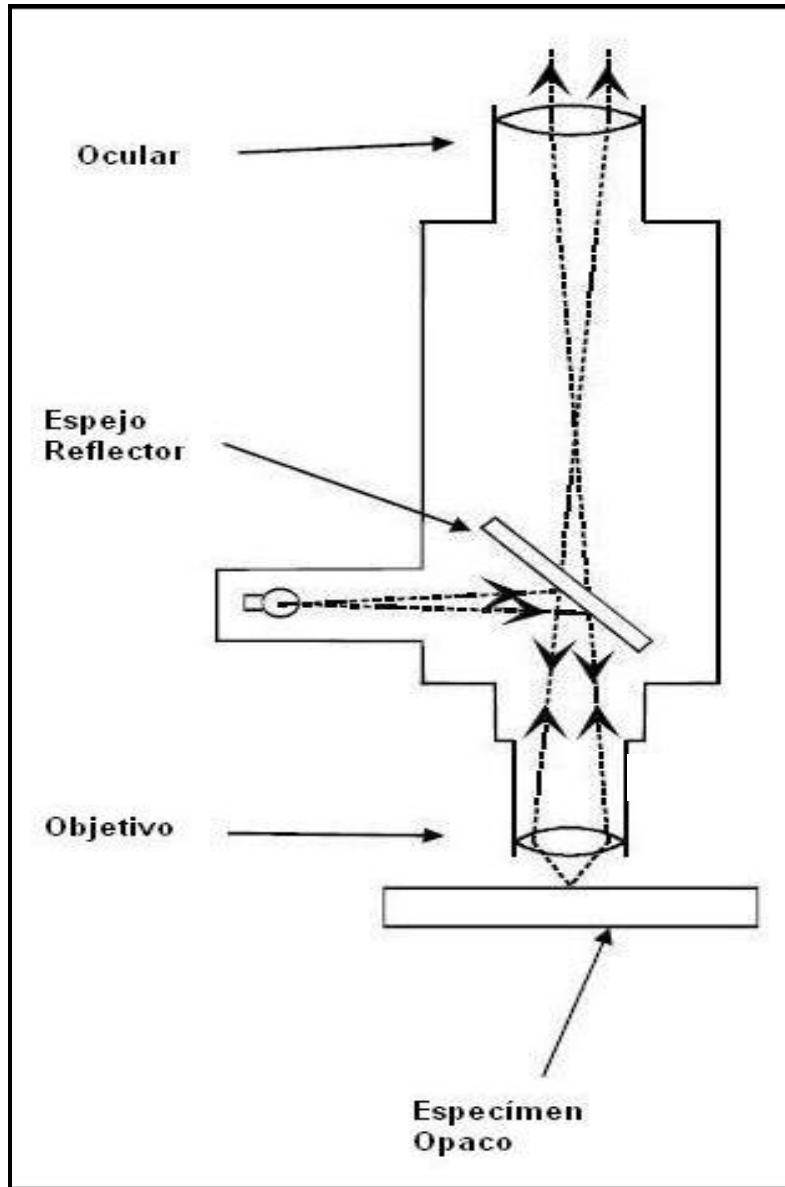
$$AN = n \operatorname{sen}\theta,$$

donde  $n$  es el índice de refracción y  $\operatorname{sen}\theta$  es el seno de la mitad del ángulo subtendido por el máximo cono de luz que sale o entra al objetivo.

La distancia más estrecha entre dos puntos que puede observarse claramente representa el *poder de resolución*  $R$ ,

$$R = \frac{\lambda}{2AN},$$

siendo  $\lambda$  la longitud de onda de la luz usada para la iluminación (expresada en nm).  
En el microscopio metalográfico, la imagen se forma captando la luz reflejada desde la superficie de la muestra.



**Figura 7. Microscopio metalográfico en el cual la luz se refleja desde la superficie de la muestra.**

En la Figura 7 se observa el principio de funcionamiento del microscopio óptico. Un haz de luz horizontal es reflejado por un reflector de vidrio plano hacia la superficie de la muestra y parte del haz que incide sobre ésta se refleja para formar una imagen ampliada al pasar por las lentes del objetivo. Seguidamente, el haz pasa a través del reflector de vidrio plano, y la imagen es ampliada nuevamente luego de pasar a través

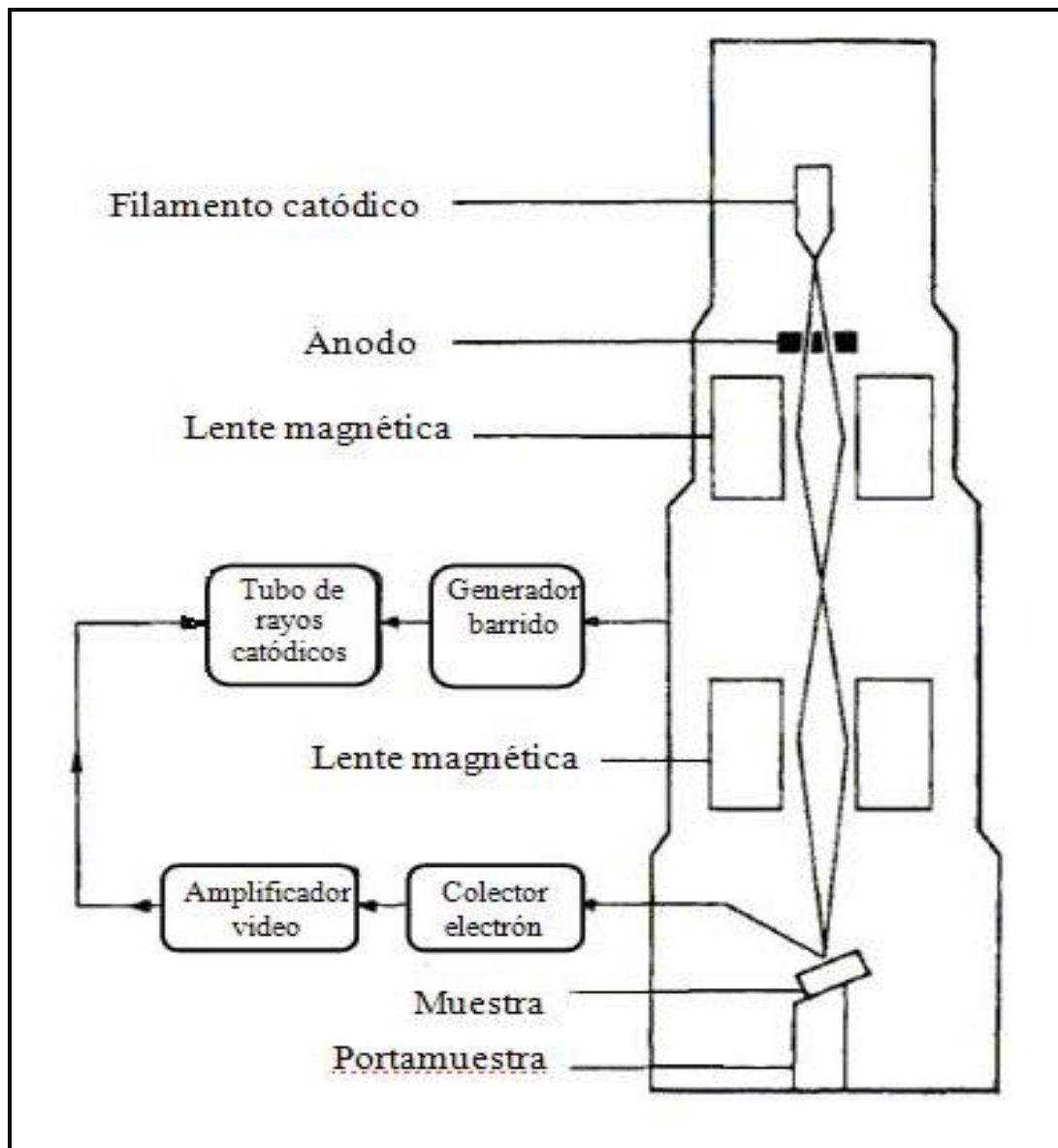
del ocular. La amplificación final es, esencialmente, el producto entre las amplificaciones del objetivo y el ocular.

## **2.2. Microscopia electrónica de barrido (MEB) [15]**

Los microscopios electrónicos de barrido superan considerablemente la capacidad de los instrumentos ópticos, en cuanto a la profundidad de campo, la resolución y la posibilidad de determinar la composición de la muestra. Eso es posible al emplear fuentes de iluminación con longitudes de onda menores que la de la luz blanca, como los electrones. Los microscopios electrónicos (Figura 8) cuentan con un cañón ubicado en una columna de alto vacío, en la cual un filamento emisor de electrones genera un haz que es acelerado por un ánodo polarizado positivamente a una tensión variable de entre unos 5 y 30 kV. Este haz emitido se focaliza sobre la muestra a estudiar por medio del campo magnético de una serie de lentes electromagnéticas y pequeñas aperturas. Hay que considerar que cada apertura elimina electrones que se apartan del eje óptico, mejorando el diámetro final del haz pero disminuyendo la intensidad del mismo.

En oposición a la imagen producida por el microscopio óptico, el MEB provee una imagen virtual. Al incidir el haz de electrones sobre la muestra, penetra una cierta profundidad e interactúa con los átomos de la misma durante su trayectoria. Como producto de esta interacción se originan señales que emergen de la muestra y son captadas por detectores (Figura 9). La imagen se compone entonces a partir de estas señales, que son emitidas por la muestra al recorrer la sonda de electrones, línea por línea, la región a observar. Luego de la detección, esas señales son amplificadas para ser visualizadas finalmente en un monitor.

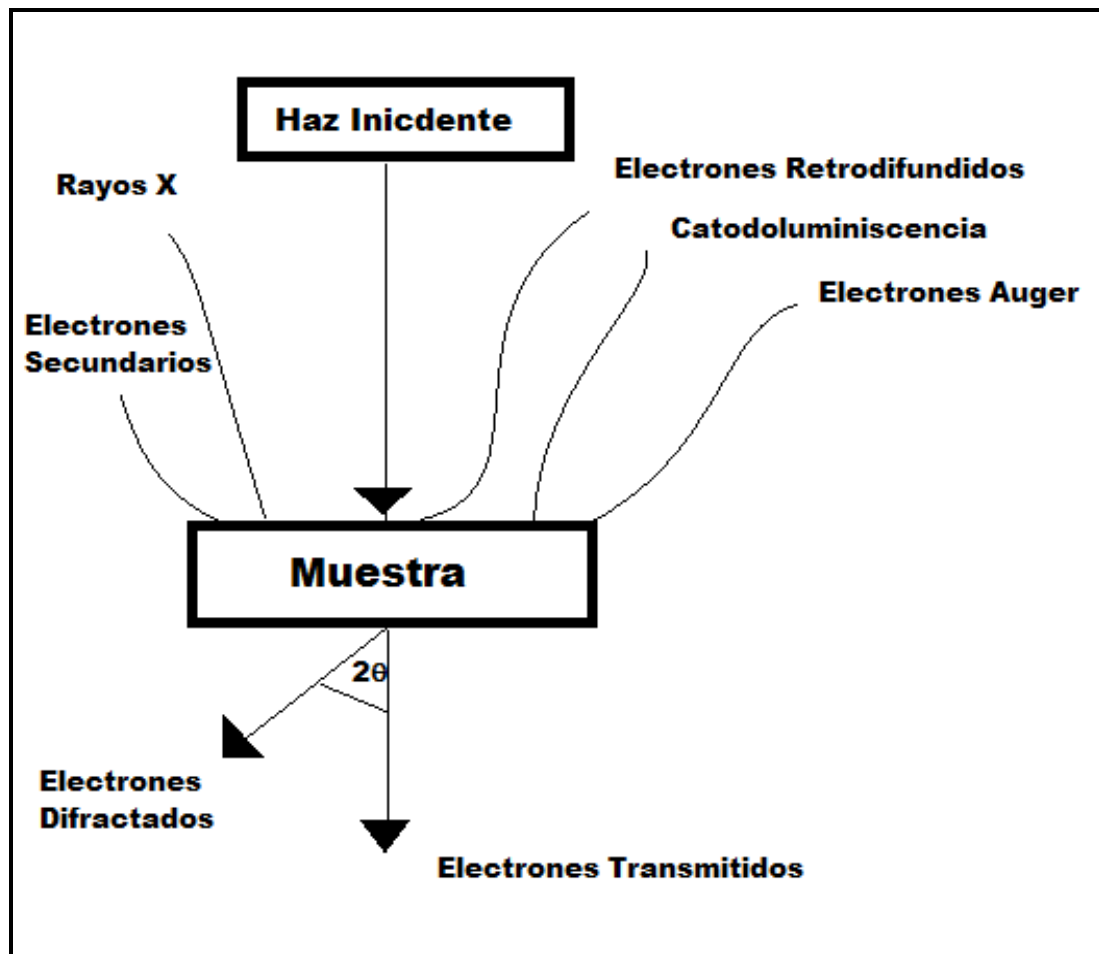
Por ejemplo, los *electrones secundarios* posibilitan la formación de imágenes con muy buena resolución, por lo tanto su señal se emplea para la observación de la topografía de las muestras. Mediante la señal de *electrones retrodifundidos* se obtiene además información sobre la composición química, debido al contraste de las zonas de la muestra con distinto número atómico medio. La señal de *rayos X característicos*, por su parte, brinda valiosos datos cualitativos y cuantitativos sobre la composición de la muestra.



**Figura 8. Componentes del microscopio electrónico de barrido.**

Las limitaciones de un MEB tienen que ver con el tipo de muestra a analizar, ya que las mismas deben tener buena conductividad eléctrica, ser resistentes y poder conservarse en el entorno de alto vacío del microscopio. Generalmente, si se quiere observar un material no conductor, se recubre la muestra con una fina capa de oro.

También existen microscopios que usan un cañón de emisión por efecto de campo (Field Emission Gun, FEG) como fuente de electrones, que suministran haces de electrones de alta y baja energía con brillos significativamente mayores. Esto permite disminuir el tamaño de la sonda de electrones, mejorar la resolución de la imagen y disminuir la carga eléctrica sobre el espécimen a observar, produciendo por lo tanto menores daños en muestras sensibles.



**Figura 9. Señales que se originan en una muestra por la interacción con un haz de electrones de alta energía.**

El principio de funcionamiento del FEG radica en aprovechar la diferencia de potencial aplicada a una punta muy fina (un cristal de tungsteno, cátodo de tipo frío), de modo de producir un campo eléctrico suficientemente alto que permita la tunelización de los electrones, que luego son acelerados para formar el haz.

### **2.3. Difracción de Rayos X [16]**

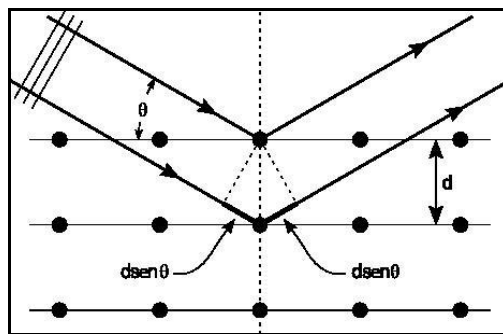
La difracción de rayos X es una técnica de caracterización que proporciona información relevante sobre la estructura de un sólido cristalino.

El fenómeno de difracción de rayos X se produce cuando un haz de longitud de onda  $\lambda$  es dispersado al incidir sobre la estructura cristalina de un material. Si los haces dispersados por átomos vecinos interfieren constructivamente, la intensidad dispersada tendrá un máximo, que se transformará en un mínimo para el caso de interferencia

destruccion. Así, un detector convenientemente elegido y orientado, puede registrar picos de intensidad en función del ángulo de incidencia. Este fenómeno puede representarse con la ley de Bragg (Figura 10), que relaciona el espaciado interplanar de una familia de planos difractantes ( $d$ ), el ángulo de incidencia del haz ( $\theta$ ) y la longitud de onda de la radiación ( $\lambda$ ):

$$n \lambda = 2d \sin \theta,$$

donde  $n$  es un número entero (1,2,3...).



**Figura 10. Ley de Bragg.**

De esta manera, cada una de las fases presentes en la muestra tendrá un patrón de difracción característico. Por otra parte, se puede relacionar la intensidad de los picos con la fracción en volumen de cada una de las fases presentes. La identificación de estas fases se realiza a través de la comparación del difractograma experimental con los patrones de difracción de la base de datos del ICDD (Internacional Center for Diffraction Data) [17]. Esta base de datos contiene información característica del material y las condiciones en que fue realizada la experiencia.

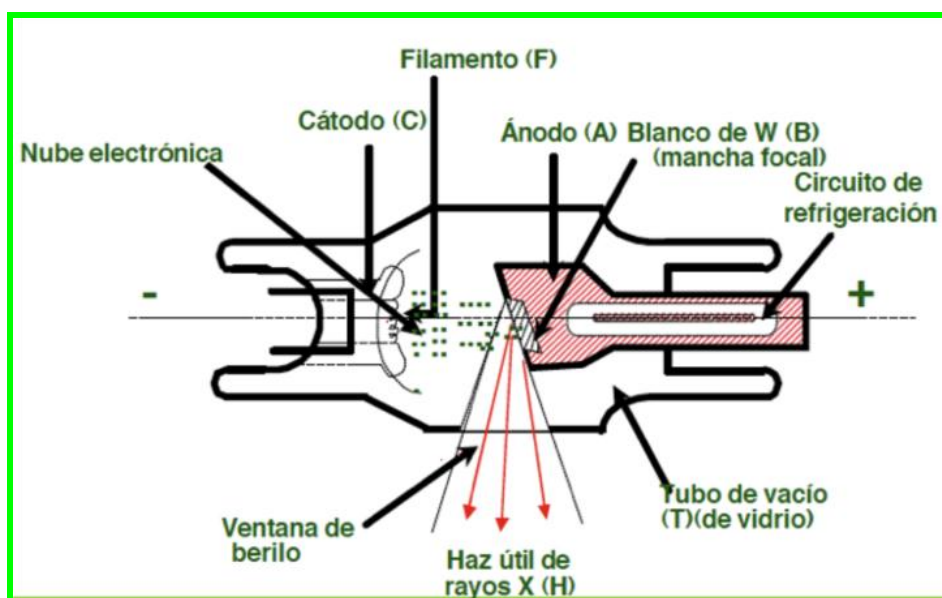
### **Difractómetro**

Es un equipo que está formado básicamente por:

- Generador de rayos X
- Goniómetro
- Detector
- Controlador
- Sistema para el análisis de la información obtenida

El controlador modifica la alineación del haz, la posición y la orientación de la muestra cristalina y el detector.

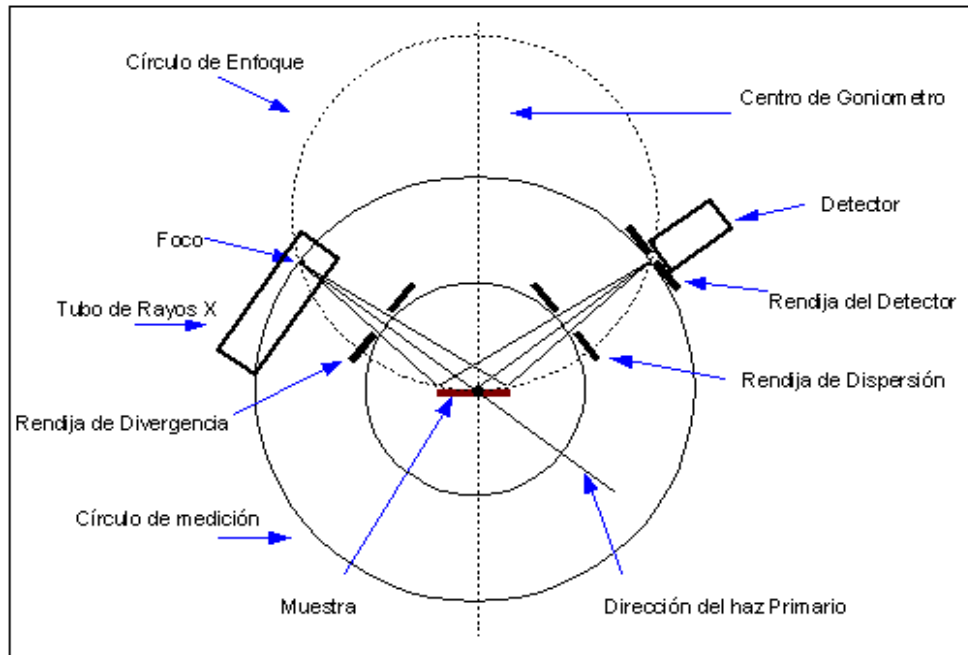
La radiación es generada por un tubo de rayos X (Figura 11), en el cual un haz de electrones se acelera desde un cátodo hasta un ánodo con una energía de aproximadamente 30 keV. Cuando el haz arriba al ánodo algunos electrones del haz interactúan con los electrones de los átomos que constituyen el material anódico apartándolos fuera del nivel de energía en que se encuentran; esto produce huecos en los orbitales de dichos átomos. Estos huecos son ocupados por electrones que se encuentran en capas de mayor energía, y debido a la diferencia de energía entre órbitas, emiten fotones X con una energía característica de la transición. Las líneas de radiación X característica se encuentran, a su vez, “montadas” sobre un espectro continuo de radiación (radiación “blanca”).



**Figura 11. Esquema de un tubo de rayos X.**

En la Figura 12 se observa el esquema de un goniómetro que posibilita utilizar un área irradiada apreciable combinada con una zona pequeña de detección.

La intensidad difractada se recoge con un detector que puede ser del tipo contador proporcional, Geiger, o de centelleo. Finalmente la información adquirida se procesa utilizando una computadora.



**Figura 12. Esquema de un goniómetro [18].**

A partir de un difractograma se puede obtener información considerable, teniendo en cuenta la forma, la posición, el ancho y la intensidad de los picos.

*Posición:* identificación de compuestos cristalinos, medición de macrotensiones residuales y medición de parámetros de red.

*Ancho:* caracterización de la microestructura de la muestra.

*Intensidad:* determinación cuantitativa de la fracción de fases cristalinas y medición de la textura cristalográfica.

## **2.4. Espectroscopia Mössbauer [19]**

La Espectroscopia Mössbauer es una técnica muy sensible que realiza aportes en diversos campos de la Ciencia (Física, Química, Biología, Geología, Metalurgia, etc.). Provee valiosa información sobre fases presentes, defectos, desorden, rol de las impurezas, efectos superficiales, estado electrónico de la sonda, densidad de carga electrónica local, gradiente de campo eléctrico local, campo magnético local, etc., a partir del estudio de las interacciones eléctricas y magnéticas (interacciones hiperfinas) entre el núcleo Mössbauer y su entorno.

### 2.4.1. Efecto Mössbauer

La técnica, descubierta en 1957 por Rudolf Mössbauer, se basa en el denominado efecto Mössbauer, que consiste en la absorción resonante nuclear sin retroceso de rayos  $\gamma$  emitidos por una fuente.

El Principio de Incerteza de Heisenberg enuncia una distribución de intensidades Lorentziana sobre la energía de los fotones emitidos y absorbidos por un núcleo en una transición entre un estado excitado ( $E_e$ ) y el fundamental ( $E_f$ ).

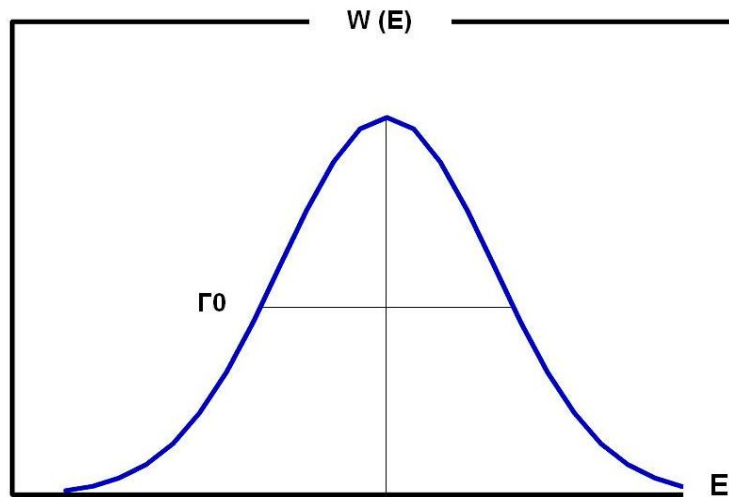
$$W(E) = \frac{2}{\pi \Gamma_0} \cdot \frac{1}{1 + \left[ \frac{2(E - E_0)}{\Gamma_0} \right]^2}$$

$E_0 = E_e - E_f$ : energía más probable del fotón

$\Gamma_0 = \hbar / \tau$ : ancho de la distribución a altura mitad (Figura 13)

$\hbar$ : constante de Planck

$\tau$ : vida media del estado de energía excitado.



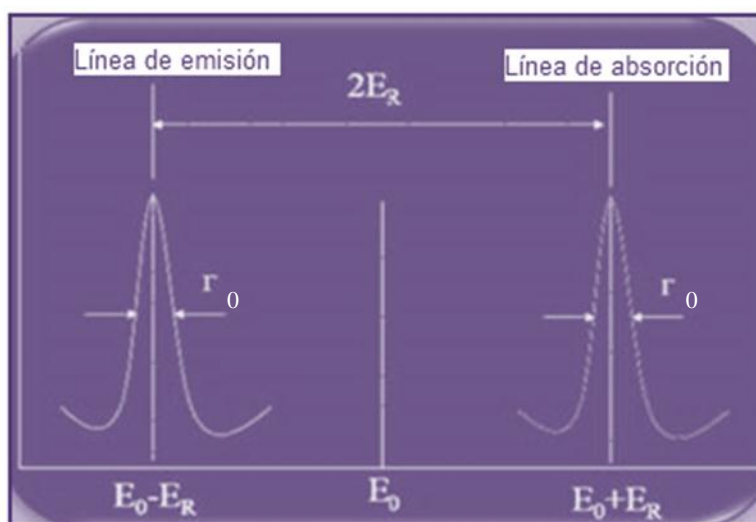
**Figura 13. Ancho de la distribución a altura mitad.**

Teniendo en cuenta que el decaimiento del estado excitado al fundamental en la fuente tiene como resultado la emisión de rayos  $\gamma$  (fotones) que son absorbidos por la muestra, y planteando la conservación de energía y de la cantidad de movimiento, decimos que cuando un núcleo de un átomo aislado emite un fotón, retrocede con una energía  $E_R$  dada por:

$$E_R = \frac{E_0^2}{2mc^2}$$

donde  $c$  es la velocidad de la luz y  $m$  es la masa del núcleo.

Para que el núcleo del átomo de la muestra pueda absorber el fotón emitido por la fuente, la energía involucrada deber ser  $E_0 + E_R$  para compensar la energía perdida en el retroceso. Al estar las líneas de emisión y absorción separadas por una energía  $2E_R$  (Figura 14), se producirá el solapamiento entre ellas (absorción resonante) sólo si  $2E_R \ll \Gamma_0$ .



**Figura 14. Líneas de emisión y absorción en átomos libres que se encuentran desplazadas debido a la energía de retroceso ( $E_R$ ).**

En el caso de las transiciones extranucleares, la energía de retroceso es despreciable en comparación con  $\Gamma_0$ , y por lo tanto se cumple la condición de resonancia. Sin embargo, en las transiciones del tipo nuclear, la energía de retroceso es  $10^6$  veces más grande y esto implica un desplazamiento de la banda de emisión respecto a la de absorción disminuyendo la posibilidad de resonancia.

Si consideramos ahora un sólido, en el que los átomos del emisor y del absorbente no están aislados sino que forman parte de una red cristalina, la energía traslacional del sólido como un todo puede despreciarse y por lo tanto la energía de retroceso quedará determinada prácticamente por la energía vibracional del mismo. Podemos decir entonces que los átomos se encuentran en vibración (por efecto térmico) según niveles de energía cuantizados. Para modificar el estado vibracional de la red se necesita como

mínimo una energía  $\hbar\omega$  (energía de un fonón), por lo tanto, si la energía del gamma es suficientemente baja ( $E_R < \hbar\omega$ ), la red no se excitará y en consecuencia ocurrirá la emisión y absorción resonante de fotones  $\gamma$  sin retroceso, ni más ni menos que el efecto Mössbauer.

El denominado factor de Lamb-Mössbauer ( $f$ ) es la fracción de eventos que sucede sin excitar la red, tanto en la emisión como en la absorción resonante  $\gamma$ .

$$f = e^{\{-k_0^2 \langle x^2 \rangle\}}$$

donde  $k_0 = E_0/\hbar c$  es la magnitud del vector de onda del fonón,

$\langle x^2 \rangle =$  amplitud vibracional cuadrática media del núcleo en la dirección de la radiación.

Para obtener expresiones analíticas del factor  $f$  se recurre a los modelos de sólido de Einstein y Debye. Estos modelos consideran que cada átomo del sólido es un oscilador armónico cuántico tridimensional independiente. La diferencia entre ambos radica en que el modelo de Einstein postula que todos los átomos oscilan con la misma frecuencia, mientras que el de Debye postula que oscilan con distintas frecuencias. Para el modelo de Debye, caracterizado por la temperatura  $\theta_D$ , las expresiones para el factor  $f$  son las siguientes:

$$f_D \approx e^{\left[ \frac{-6E_R T}{k_B \theta_D^2} \right]} \quad \text{para } T \gg \theta_D/2$$

$$f_D \approx e^{\left[ \frac{-E_R}{k_B \theta_D \left( \frac{3}{2} + \frac{\pi^2 T^2}{\theta_D^2} \right)} \right]} \quad \text{para } T \ll \theta_D,$$

donde  $k_B$  es la constante de Boltzmann.

A partir de estas expresiones se puede deducir que:

- $f$  aumenta cuando  $T$  disminuye.
- $f$  es significativo si  $\theta_D$  lo es, es decir, si el átomo Mössbauer se encuentra en una red más rígida.

- $f$  disminuye rápidamente con el aumento de  $E_0$  (proporcional a  $E_R$ ). En la práctica esto significa que  $E_0$  no debe superar los 130 keV para que sea apta para el efecto Mössbauer.

Estas condiciones limitan el empleo de isótopos para Espectroscopia Mössbauer.

### 2.4.2. Isótopos Mössbauer

Como el factor de Lamb-Mössbauer ( $f$ ) depende fuertemente de la energía del gamma, hay un número limitado de isótopos que pueden emplearse en la espectroscopia Mössbauer (Figura 15). El efecto sólo se detecta en aquellos isótopos con estados excitados muy bajos (rango apropiado:  $10 \text{ keV} \leq E_0 \leq 130 \text{ keV}$ ). El más utilizado es el  $\text{Fe}^{57}$  (gamma de energía baja y estado excitado con vida media larga), que produce un ancho de línea suficientemente estrecho. Por otra parte, posee una  $\theta_D = 470 \text{ K}$ , lo que garantiza buenas señales a temperatura ambiente, y además su abundancia isotópica natural es de aproximadamente 2.17%.

H																	He	
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
Fr	Ra	Ac																
			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		

**Figura 15. Elementos de la tabla periódica que poseen isótopos Mössbauer conocidos (indicados con letra de color rojo). Los más utilizados son los indicados en color negro.**

Para realizar espectroscopia Mössbauer con  $\text{Fe}^{57}$  se utiliza una fuente de  $\text{Co}^{57}$  (Figura 16), el cual decae a un estado excitado del  $\text{Fe}^{57}$  (por captura electrónica) en 270 días. Esto hace que tenga utilidad práctica, ya que existe un precursor con una vida media larga, de modo que pueble continuamente al estado excitado. Al decaer al estado fundamental emite un fotón de 14.4 keV que, como se dijo anteriormente, es apropiado para trabajar con esta técnica ya que implica un factor  $f$  relativamente alto a temperatura ambiente. Además el tiempo de vida de este estado es de 97.7 ns, esto también es importante ya que define el ancho de línea  $\Gamma_0$  (en este caso  $\Gamma_0 = 5,9 \cdot 10^{-9} \text{ eV}$ ). Si por

ejemplo, el tiempo de vida fuese muy largo ( $>100$  ns),  $\Gamma_0$  sería muy estrecha y cualquier vibración mecánica podría destruir la resonancia; por el contrario, si el tiempo fuese muy corto ( $<1$  ns), la línea sería tan ancha que ocultaría las interacciones hiperfinas.

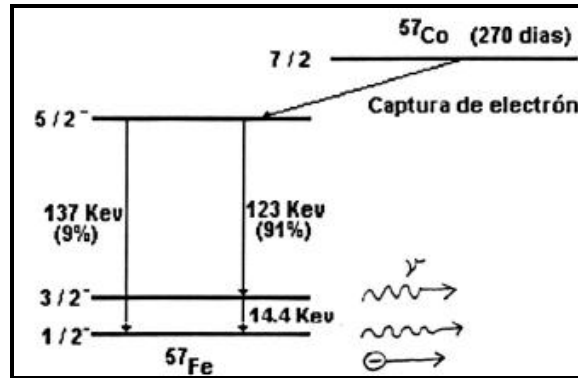


Figura 16. Esquema de desintegración del  $^{57}\text{Co}$ .

Aunque el valor de  $f$  sea significativo, la resonancia requiere que la diferencia entre las energías del estado excitado y el fundamental sea la misma en el emisor y en el absorbente. Si los entornos químicos de los mismos son distintos, los niveles nucleares se verán afectados por las interacciones eléctricas y magnéticas del entorno (interacciones hiperfinas), quedando así destruida la posible resonancia. La perturbación originada por las interacciones hiperfinas es del orden de  $10^{-6}$ - $10^{-8}$  eV y, aunque en principio pueda parecer pequeña, podría ser lo suficientemente grande como para destruir la resonancia, ya que los anchos de línea naturales para las transiciones gamma son de ese orden. El restablecimiento de la absorción resonante, destruida por la acción de las interacciones hiperfinas, se logra en Espectroscopía Mössbauer aplicando una velocidad Doppler adecuada al emisor o al absorbente, de modo que se compensen las pérdidas o ganancias en sus niveles energéticos (Figura 17).

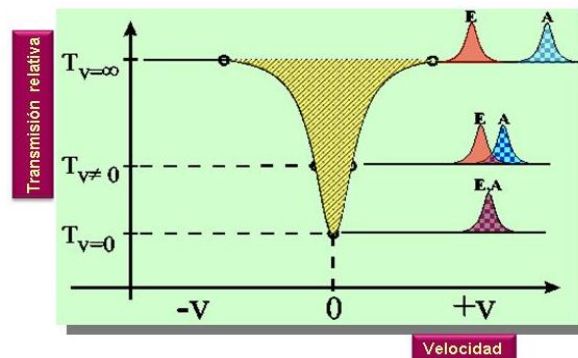


Figura 17. Espectro Mössbauer en función de la velocidad Doppler.

### 2.4.3. Interacciones hiperfinas

Se denominan interacciones hiperfinas a las interacciones de tipo eléctrico y/o magnético entre el núcleo Mössbauer y su entorno. La Espectroscopia Mössbauer permite cuantificarlas a través de la medición de tres parámetros hiperfinos, que también son conocidos como parámetros Mössbauer: corrimiento isomérico (CI), desdoblamiento cuadrupolar (DC) y campo magnético hiperfino ( $B_{hf}$ ).

#### 2.4.3.1. Corrimiento isomérico (CI)

En un material puede existir una diferencia de energía entre los niveles excitado y fundamental de la fuente y del absorbente, provocada por la diferencia de densidades electrónicas (típicamente electrones s) en el volumen finito del núcleo en la fuente y en el absorbente. La energía de interacción entre la carga del núcleo y el potencial debido a los electrones de su entorno da lugar al denominado corrimiento isomérico. El espectro resultante en este caso presenta un corrimiento ( $\delta$ ) respecto del cero de velocidad (Figura 18).

$$\delta = \frac{2\pi}{3} Z e^2 \left[ \langle R^2 \rangle_e - \langle R^2 \rangle_f \right] \left[ |\psi(0)|_A^2 - |\psi(0)|_F^2 \right],$$

donde  $Z$  = número atómico,

$e$  = carga del electrón,

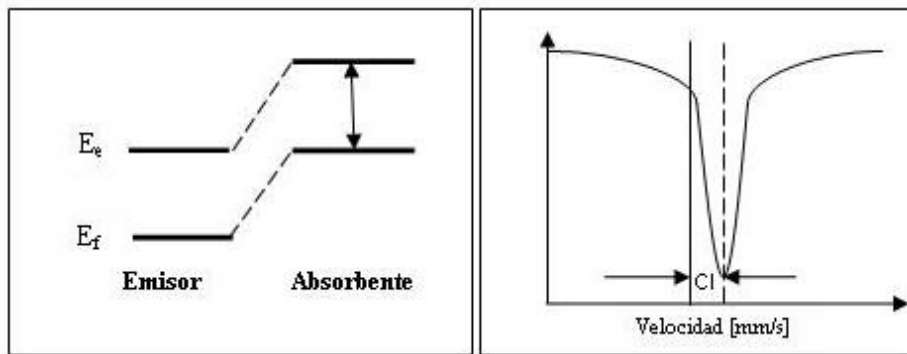
$\langle R^2 \rangle_e$  y  $\langle R^2 \rangle_f$  = radio cuadrático medio nuclear en el estado excitado y fundamental respectivamente,

$|\psi(0)|_A^2$  y  $|\psi(0)|_F^2$  = densidades electrónicas en el núcleo absorbente y emisor, respectivamente.

El corrimiento isomérico (CI) es efectivamente la velocidad Doppler que hay que comunicar a la fuente para compensar dicho desplazamiento. Por lo tanto, el CI indica el cambio en la densidad de electrones s entre emisor y absorbente.

$$CI = \delta \frac{c}{E_0}$$

El CI suministra valiosa información acerca de estados de oxidación, estados de espín, propiedades de ligadura, covalencia, electronegatividad etc.



**Figura 18. Corrimiento Isomérico.**

#### 2.4.3.2. Desdoblamiento Cuadrupolar (DC)

El desdoblamiento cuadrupolar proviene de la interacción entre el momento cuadrupolar nuclear ( $Q$ ) y el gradiente de campo eléctrico (GCE) creado por distribuciones no simétricas de carga en la posición del núcleo.

$Q$  es una medida de la desviación de la simetría esférica, producto de núcleos con una densidad de carga no uniforme.

- $Q > 0$  para núcleo prolado
- $Q < 0$  para núcleo oblado
- $Q = 0$  para distribución de carga esférica.

Sólo los estados nucleares con espín nuclear  $I > 1/2$  tienen momento cuadrupolar distinto de cero, y por lo tanto pueden interactuar con el campo eléctrico inhomogéneo en el núcleo, el cual se conoce como GCE. Como para un núcleo Mössbauer  $Q$  es constante, las variaciones de la energía cuadrupolar eléctrica se pueden originar únicamente por variaciones del GCE en el núcleo.

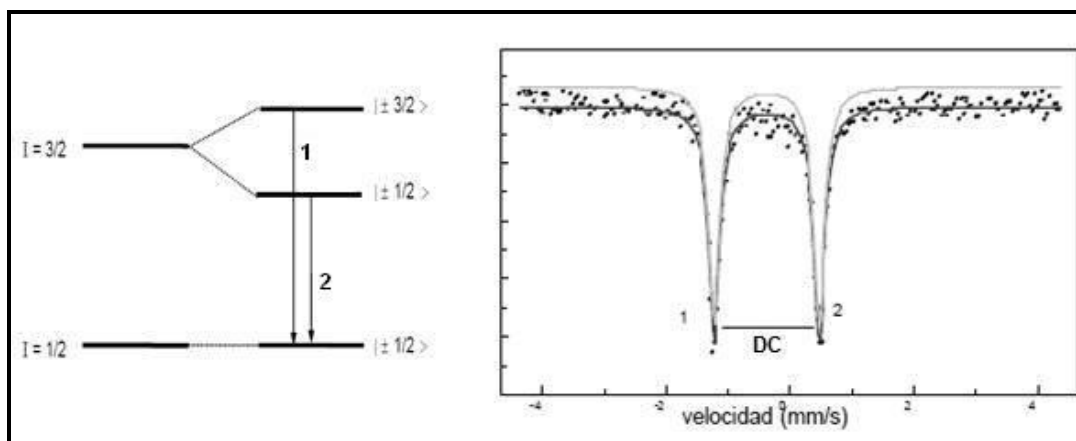
Para  $I \leq 3/2$ , los autovalores de energía se describen mediante la siguiente ecuación:

$$E_Q(m_I) = e^2 q Q / 4I(2I-1) [3m_I^2 - I(I+1)] (1 + \eta^2 / 3)^{1/2},$$

donde  $\eta$  es el llamado parámetro de asimetría que tiene un valor entre 0 y 1.

Por ejemplo, en el caso particular del  $Fe^{57}$ , el nivel fundamental con  $I_f = 1/2$ , no sufre desdoblamiento. En cambio, para el estado excitado con  $I_e = 3/2$ , la existencia de un

GCE en la posición del núcleo desdoblará el nivel en dos subniveles,  $m_{3/2} = \pm 3/2$  y  $\pm 1/2$ . Esto produce energías de perturbación que se traducen en un espectro de dos líneas, conocido como doblete cuadrupolar. La separación entre ambas líneas del doblete es el desdoblamiento cuadrupolar (DC) (Figura 19).



**Figura 19. Desdoblamiento Cuadrupolar.**

El DC suministra valiosa información acerca de estados de oxidación, números de coordinación, distorsiones en la red, etc.

#### 2.4.3.3. Campo Magnético Hiperfino ( $B_{hf}$ )

La interacción magnética más intensa se debe a la interacción dipolar. Los núcleos con espín nuclear  $I \neq 0$  poseen momento magnético  $\mu$  y pueden interactuar con un campo magnético  $B$  (externo al núcleo). El Hamiltoniano que describe esta interacción es:

$$H_B = -\mu \cdot B$$

$\mu$ =momento magnético

$B$ = campo magnético.

Teniendo en cuenta que  $\mu$  puede expresarse como  $g_N \beta_N I$  y eligiendo como eje  $z$  la dirección del campo magnético  $B = B_0 e_z$ , la ecuación se puede escribir:

$$H_M = -g_N \beta_N B_0 I_z,$$

donde  $g_N$  es el factor nuclear de Landé ( $g_e$  ó  $g_f$ , distinto para estado excitado o fundamental) y  $\beta_N$  es el magnetón de Bóhr ( $e\hbar/2m_e$ ).

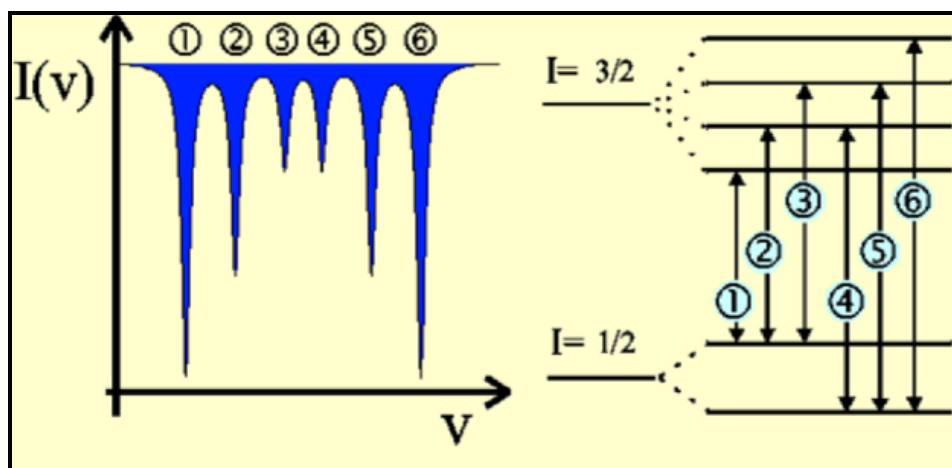
Finalmente, las energías vienen dadas por:

$$E_M = -g_N \beta_N B_0 m_I,$$

donde  $m_I = I, I-1, \dots, -I$ .

La interacción magnética rompe completamente la degeneración de los niveles nucleares con  $I \neq 0$  y desdobra cada nivel en  $2I+1$  subniveles. Para el  $\text{Fe}^{57}$  el primer nivel excitado ( $I = 3/2$ ) se desdobra en cuatro subniveles, mientras que el estado fundamental ( $I = 1/2$ ) se desdobra en dos subniveles, de manera que se obtienen seis transiciones permitidas, y por lo tanto un espectro de seis líneas o sexteto.

En el espectro, el campo magnético hiperfino ( $B_{\text{hf}}$ ) queda determinado por la distancia entre los picos 1 y 6 (Figura 20).



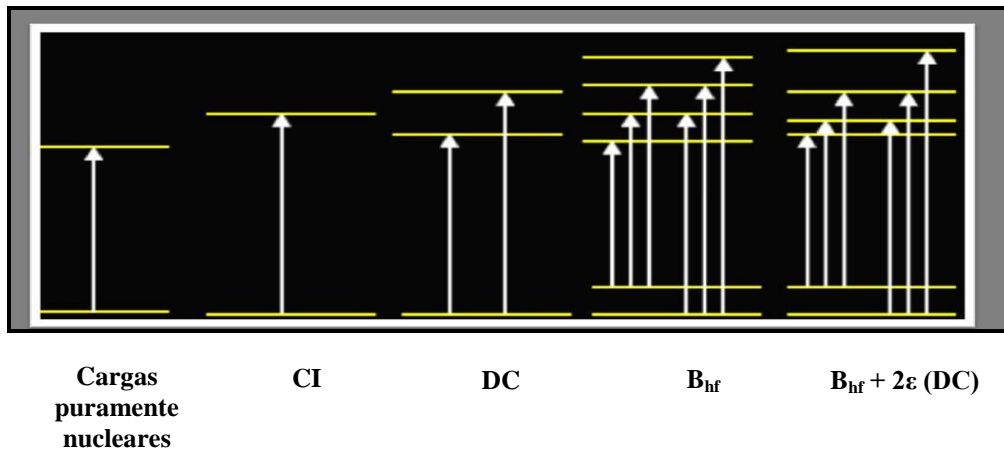
**Figura 20. Desdoblamiento Magnético.**

#### 2.4.3.4. Interacciones combinadas

En la Figura 21 se puede apreciar un resumen de las interacciones hiperfinas. Es interesante ver cómo la interpretación del espectro es mucho más complicada cuando las interacciones cuadrupolar y magnética están presentes simultáneamente, produciendo, un desplazamiento de las cuatro líneas internas denominado corrimiento cuadrupolar ( $2\varepsilon_Q$ ).

$$2\varepsilon_Q = DC (3\cos^2\theta-1)/2,$$

donde  $\theta$  es el ángulo entre el campo magnético hiperfino y el eje principal del gradiente de campo eléctrico.



**Figura 21. Interacciones hiperfinas combinadas.**

#### 2.4.4. Absorbente Mössbauer

Dar con el espesor apropiado para obtener un espectro Mössbauer bien definido no es tarea fácil, dado que una lámina demasiado delgada disminuye la probabilidad de absorción resonante. Por otra parte una lámina demasiado gruesa aumenta la probabilidad de que fotones de cualquier energía choquen con la red y no alcancen el detector, esto sería poco eficiente ya que se necesitaría demasiado tiempo para obtener un espectro con una estadística aceptable.

Existe además el denominado “límite de absorbente delgado” para el cual la forma de línea Mössbauer puede suponerse de tipo lorentziana. Generalmente el espesor óptimo suele estar por encima del límite de absorbente delgado, y por lo tanto para hacer el ajuste debería tenerse en cuenta alguna ligera deformación en las líneas.

Considerando un desarrollo publicado por G. Long y col. [20], que estima el espesor óptimo para compuestos de elementos livianos y pesados, la relación óptima resulta:

$$\bar{t} = \frac{1}{\mu_e}, \text{ para absorbentes compuestos por elementos livianos}$$

$$\bar{t} = \frac{1}{\mu_e} \times 2, \text{ para absorbentes compuestos por elementos pesados}$$

Donde  $\bar{t}$  es el espesor másico ( $\text{g}/\text{cm}^2$ ) y  $\mu_e$  es el coeficiente másico de absorción electrónica del material.

Considerando los coeficientes de absorción tabulados en [20] y la composición del acero estudiado en el presente trabajo (Tabla 1, inciso 3.1) , se obtiene un coeficiente másico de absorción electrónica de aproximadamente  $62 \text{ cm}^2/\text{g}$ . Teniendo en cuenta la densidad del absorbente ( $7.76 \text{ g/cm}^3$ ) [21], se puede obtener un espesor óptimo para las láminas de acero estudiadas, de entre 20 y 40  $\mu\text{m}$ .

## 2.5. Ensayo Vickers [22]

El ensayo Vickers es uno de los métodos para medir la dureza más empleado a nivel mundial y se basa en la resistencia que opone el material a ser penetrado, midiendo la huella dejada por la carga aplicada. Emplea un diamante tallado en forma de pirámide cuadrangular de  $136^\circ$  entre caras como elemento penetrador.

La medida de dureza es interesante por proveer una idea aproximada sobre la resistencia del material, resistencia al desgaste o a la penetración. En la actualidad no es posible obtener la dureza de los materiales utilizando una unidad absoluta, ya que son cifras empíricas las que se manejan, refiriéndose únicamente al ensayo particular utilizado para la medición.

La forma de operar es muy sencilla. Se aplica la carga manteniéndola un cierto tiempo (relativamente corto); la huella producida es muy pequeña y sus bordes forman un cuadrado en la superficie de la muestra ensayada, cuyas diagonales se miden con un microscopio que se coloca inmediatamente después de ser retirada la punta de diamante. La dureza Vickers se obtiene introduciendo los valores obtenidos de la medición de las diagonales, en función de la carga aplicada, en la expresión mostrada en la Figura 22.

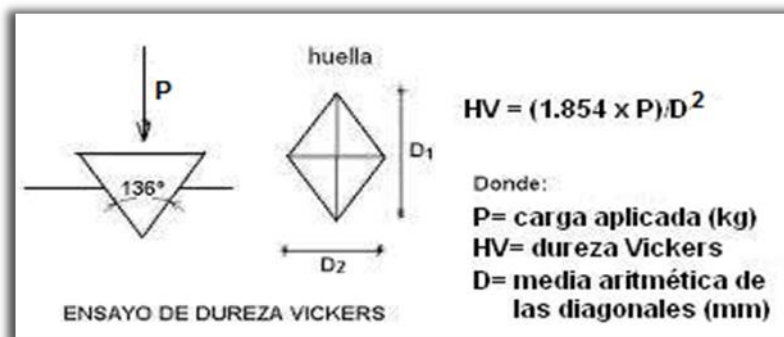


Figura 22. Ensayo de dureza Vickers.

### 3. Desarrollo experimental

#### 3.1. Composición química y estado de recepción del material.

En la Tabla 1 se puede apreciar la composición del acero ASTM A335 P91 utilizado para esta tesis, en estado de recepción, informada por el fabricante (ver Apéndice, 7.1). El estado metalúrgico inicial comprendió un normalizado a 1060 °C durante 20 minutos y un revenido posterior a 780 °C durante 40 minutos.

Elemt.	%	Elemt.	%	Elemt.	%
C	0.1	B	0.0001	V	0.211
Cu	0.16	Pb	0.001	O	0.0017
Al	0.009	Si	0.24	S	0.001
N	0.0605	Ni	0.15	Mo	0.88
Sb	0.001	Nb	0.075	Co	0.01
Mn	0.36	Ca	0.0008	As	0.005
Sn	0.008	P	0.014	Fe	88.3379
Ti	0.004	Cr	8.37	-	-

Tabla 1. Composición del acero ASTM A335 P91 en estado de recepción (%peso).

#### 3.2. Obtención de muestras para tratamiento térmico

Para este trabajo se utilizaron diez láminas delgadas, que fueron obtenidas a partir de una probeta cilíndrica de 35 mm de diámetro.

En primer lugar se cortaron discos de 0.8 mm de espesor con una cortadora de disco Struers - Secotom-10, que fueron luego torneados hasta alcanzar un espesor de 0.5 mm.

Se utilizó para ello un torno Turri 190 con una herramienta de Widia, operando a una frecuencia de rotación de 180 rpm. Para evitar un calentamiento excesivo que pudiese modificar la muestra, el proceso se llevó a cabo utilizando un refrigerante.

A partir de cada disco de espesor 0.5 mm se obtuvieron por electroerosión dos discos de 14 mm de diámetro, montando cada disco inicial sobre una mordaza pequeña que se ajustó paralelamente para lograr un corte parejo. El proceso de electroerosión consiste en la generación de un arco eléctrico entre una pieza y un electrodo en un medio dieléctrico, para arrancar partículas de la pieza hasta lograr reproducir en ella la forma del electrodo.

Se utilizó una máquina DI 25E con un electrodo de corte de cobre, de 15 mm de diámetro, trabajando a una potencia de 1 kW, con un tiempo de trabajo de 192  $\mu$ s (tiempo que dura la chispa) y un tiempo de pausa del 70% (tiempo de intervalo entre chispas).

Se consideraron entonces dos series de discos:

- Serie A: con un espesor de 0.5 mm, se reservó para las caracterizaciones mediante microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido y difracción de rayos X.
- Serie B: con un espesor inicial de 0.5 mm fue adelgazada posteriormente hasta 0.1 mm para ser utilizada como absorbente Mössbauer (ver inciso 3.3.1).

### **3.3. Tratamientos térmicos**

De las diez muestras obtenidas, ocho fueron tratadas térmicamente y las dos restantes se utilizaron para caracterizar el material en estado de recepción.

El procedimiento consistió en colocar en un horno de alto vacío dos muestras por cada tratamiento térmico, una perteneciente a la serie A (espesor 0.5 mm) y otra a la serie B (espesor 0.10 mm), calentarlas hasta una temperatura de 1050 °C con una velocidad de 300 °C/h, mantenerlas 30 minutos y luego enfriar a diferentes velocidades: 190 °C/h, 170 °C/h, 70 °C/h y 60 °C/h. Estas velocidades se seleccionaron teniendo en cuenta un trabajo previo [23], relativo a la influencia de la velocidad de enfriamiento sobre las transformaciones de fase y la microestructura resultante en ciclos de enfriamiento continuo. En dicho trabajo se acotó –para condiciones fijas de austenizado- el intervalo de velocidades entre 100 y 50 °C/h para la velocidad crítica de formación de ferrita y entre 200 y 150 °C/h para la velocidad crítica de formación de martensita. El presente

trabajo tiene como uno de sus objetivos complementar la información determinada en [23] sobre dichas velocidades críticas para las mismas condiciones de austenizado; si bien debe tenerse presente que en [23] se trabajó con muestras de espesor significativamente mayor.

En el Apéndice (7.2) se pueden observar los gráficos temperatura vs. tiempo correspondientes a cada tratamiento térmico.

### 3.3.1. Equipo utilizado.

El equipo utilizado fue un horno ADAMEL DHT 60 de alta temperatura y bajo vacío secundario, para reducir al máximo posible la descarburación. Este equipo consta de:

- Bomba difusora para lograr un vacío aproximado de  $5 \times 10^{-6}$  Torr
- Bomba mecánica en serie con la difusora
- Circuito de refrigeración por agua
- Programador-regulador de temperatura Novus N-1200
- Módulo de control de potencia dotado de un diodo SCR
- Medidor de presión de bajo y alto vacío.

Cada par de muestras fue montado en un soporte de alúmina como se indica en la Figura 23.

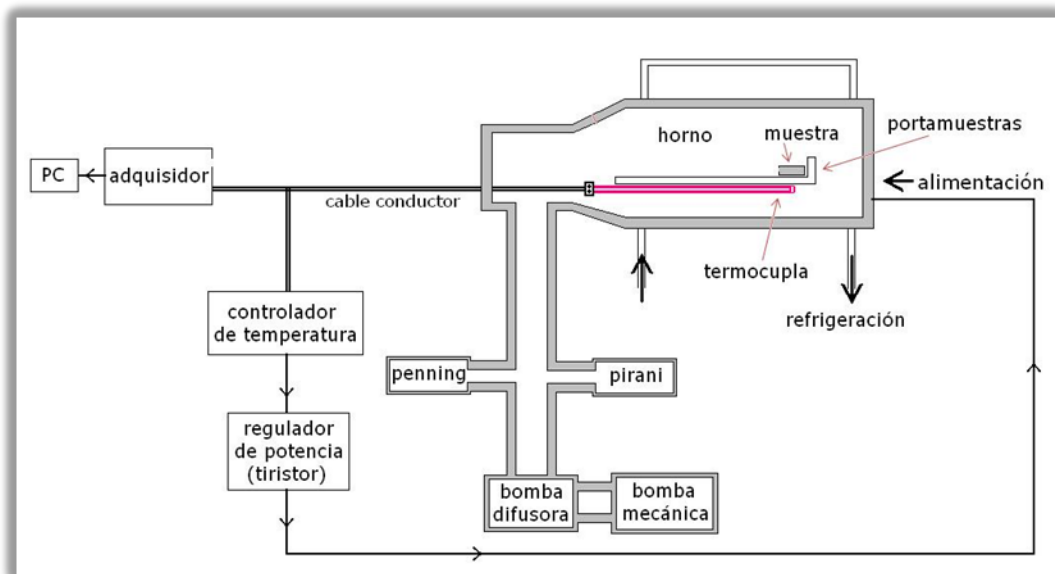


Figura 23. Componentes del dispositivo de tratamiento térmico.

Con el objeto de investigar un posible efecto de la presentación del par de muestras en el soporte (muestra de la serie A apoyada sobre muestra de la serie B o viceversa), la experiencia con una velocidad de enfriamiento de 170 °C/h se realizó en forma diferenciada con respecto al resto, presentando la muestra de 0.1 mm (serie B) apoyada sobre la muestra de 0.5 mm (serie A). En este caso únicamente, *ambas muestras* fueron caracterizadas por espectroscopia Mössbauer y difracción de rayos X. Cabe aclarar que la muestra de 0.5 mm empleada en este único caso particular de presentación del par diferente, fue adelgazada (para la realización de espectroscopia Mössbauer) luego de la caracterización mediante las otras técnicas. Los resultados de esta variación en la configuración experimental se observan en la sección 4.5 y se discuten en la sección 5.5.

## **3.4. Caracterización**

### **3.4.1. Microscopías Óptica (MO) y Electrónica de Barrido (MEB)**

#### **3.4.1.1. Preparación de muestras**

La preparación de la superficie de las muestras, tanto para observaciones por MO como por MEB, fue la misma. Cada muestra se incluyó dentro de un anillo de PVC, para mejorar la manipulación, utilizando una resina epoxy. En este proceso debe asegurarse que la cara torneada quede de frente a los papeles abrasivos. Seguidamente se utilizaron papeles de carburo de silicio de diferentes granulometrías (220, 320, 400 y 600) para desbastar la muestra en forma manual. El criterio empleado para realizar esta tarea es seguir una dirección fija de desbaste para cada papel; en cada cambio del mismo se rota la muestra 90° hasta que las rayas de pulido de la etapa anterior quedan eliminadas (para asegurar ese criterio se observó la superficie en el microscopio óptico). Posteriormente se realizaron pulidos sucesivos con paños embebidos en pasta de diamante, de tamaño de partícula de 6 y 1 μm respectivamente.

A continuación, las muestras fueron atacadas químicamente con reactivo de Vilella para revelar la microestructura de la superficie (Tabla 2). Como consecuencia de este ataque, los bordes de grano, las zonas de concentración de defectos, las interfases y diferentes orientaciones de granos fueron atacados preferencialmente. El procedimiento consistió en sumergir cada muestra en el reactivo por distintos intervalos de tiempo hasta

observar, en el MO, una microestructura perfectamente revelada. Finalmente se realizó un lavado con alcohol en ultrasonido.

Tipo de reactivo	Muestras	Microestructura	Tiempo (s)	Agitación
Vilella (etélico + clorhídrico + pícrico)	Enfriadas a 190° C/h y 170 °C/h	Mayoritariamente martensítica	40	Manual
	Enfriadas a 70° C/h y 60°C/h	Mayoritariamente ferrítica	25	Manual

**Tabla 2. Reactivo y tiempos de duración empleados para los ataques químicos realizados a las diferentes muestras.**

#### **3.4.1.2. Observación mediante MO**

A través de un microscopio óptico, marca Olympus BX 60 M, se observó la microestructura, el tamaño y la distribución de las fases presentes en las muestras. Este equipo permitió obtener magnificaciones según formato ASTM de 50X, 100X, 200X y 500X de la imagen real. Para obtener las micrografías, el instrumento posee una cámara fotográfica tipo CCD marca Nova D3-01.

#### **3.4.1.3. Observación mediante MEB**

El MEB utilizado fue un Carl Zeiss NTS modelo SUPRA 40 con cañón de emisión por campo (FEG-SEM), perteneciente al Centro de Microscopías Avanzadas de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales (UBA). Este equipo permite adquirir imágenes con excelente resolución, revelando las distintas morfologías y tamaños de los precipitados de segunda fase presentes en las muestras. Las mediciones se realizaron con un voltaje de aceleración de 5 kV, y las magnificaciones se tomaron entre 2500 y 500000X.

#### **3.4.1.4. Estimación de fracción en volumen de fases**

Las imágenes para realizar la estimación de fracción en volumen de fases de la matriz se obtuvieron con posterioridad a las analizadas en el párrafo anterior, utilizando un MEB FEI Company Quanta 200 perteneciente a la Gerencia Materiales. Previamente, las muestras fueron nuevamente pulidas y atacadas con el reactivo de Vilella.

Se tomó, de manera aleatoria, una imagen para cada muestra de dominio mixto a muy alta resolución y con una magnificación de 500X. El tiempo necesario para obtener estas micrografías fue de aproximadamente una hora para cada muestra.

### 3.4.2. Difracción de Rayos X

#### 3.4.2.1. Preparación de muestras

Para la correcta adquisición de datos por difracción de rayos X, es necesario que la superficie de la muestra sea plana, especular y libre de deformaciones. Para ello se realizó un desbaste manual como el descrito en 3.4.1.1 seguido de un pulido electrolítico utilizando el método del tampón (Figura 24). Éste permite eliminar las deformaciones superficiales eventualmente remanentes de los pulidos previos. El método consiste en conectar la muestra al borne positivo de una fuente regulable y sumergir la misma en un electrolito, en el cual se encuentra una masa metálica denominada tampón que se conecta al polo negativo de la fuente. De esta manera la muestra actúa como ánodo y el tampón como cátodo, produciendo la disolución de la muestra. Las protuberancias son entonces sitios favorables donde se acelera la disolución. El electrolito utilizado fue una solución 90-10 de ácido perclórico en butil cellosolve. El valor de tensión aplicada fue de 35 V, procurando que la corriente no sobrepasara el valor de 0.5 A. El tiempo estimado de pulido fue de alrededor de 2 min.

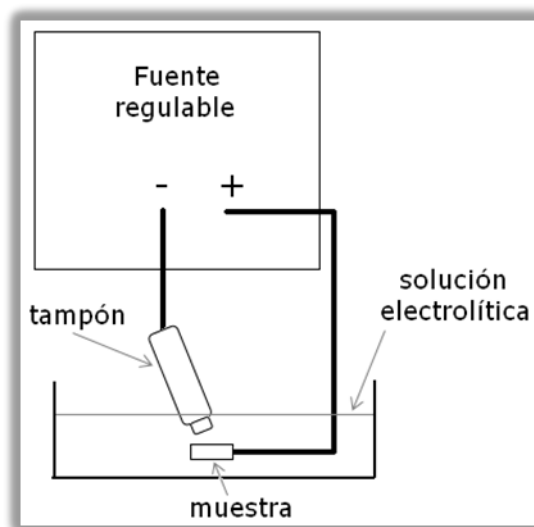


Figura 24. Celda de pulido electrolítico.

#### 3.4.2.2. Realización de las experiencias de Difracción de Rayos X

La caracterización de las diferentes estructuras cristalinas que se encuentran en las muestras se efectuó en un difractor Philips modelo Panalytical Empyrean perteneciente a la Gerencia de Área de Investigación y Aplicaciones No Nucleares de CNEA (GAIyANN). Este equipo utiliza radiación de  $\text{CuK}_\alpha$  ( $K_{\alpha 1}=1.5406 \text{ \AA}$  y

$K_{\alpha 2}=1.5443 \text{ \AA}$ ) y cuenta con un monocromador plano de grafito (para eliminar la fluorescencia) y un detector ultrarrápido Pixcel que permite una mayor estadística, y por lo tanto, mejores posibilidades para la identificación de picos de fases que presentan baja fracción en volumen. Los barridos en  $2\theta$  se realizaron entre  $30^\circ$  y  $120^\circ$  con paso de  $0.026^\circ$ .

La identificación de fases se realizó comparando las posiciones angulares de los picos experimentales con patrones de la base de datos del ICDD (International Center for Diffraction Data) [17]. El programa utilizado para hacer la comparación fue el PowderCell 2.4 [24], que permite cargar los difractogramas obtenidos en el ensayo y los patrones de manera simultánea.

Estos difractogramas fueron utilizados además para estimar el porcentaje de austenita retenida presente en las muestras. En la literatura se pueden ver casos de identificación y cuantificación de austenita retenida para diferentes aceros [25, 26]. En el presente trabajo la estimación se realizó utilizando el programa XRDCALC [27], que implementa las expresiones que se encuentran en la norma ASTM E975-13 [28]:

$$V_{\gamma} = \left( \frac{1}{q} \sum_{j=1}^q \frac{I_{\gamma j}}{R_{\gamma j}} \right) / \left[ \left( \frac{1}{p} \sum_{i=1}^p \frac{I_{\alpha i}}{R_{\alpha i}} \right) + \left( \frac{1}{q} \sum_{j=1}^q \frac{I_{\gamma j}}{R_{\gamma j}} \right) \right]$$

$R$ : factor de escala

$I$ : intensidades integradas

$V$ : fracción en volumen

$\gamma$ : austenita

$\alpha$ : ferrita

$q$ : número de picos de la austenita

$p$ : número de picos de la ferrita

Los valores de entrada que toma este programa son las intensidades integradas, las alturas, las posiciones angulares y los índices de Miller de un conjunto de picos de las fases presentes. En nuestro caso se utilizaron los picos (110), (200) y (211) de la ferrita y (111) y (200) de la austenita. Las intensidades integradas y las alturas se obtuvieron utilizando el programa WinPLOT [29].

Por otra parte, las muestras fueron también analizadas utilizando el difractor Philips modelo PW3710 perteneciente a la Gerencia Materiales, que utiliza radiación de  $\text{CoK}_\alpha$ . Este tipo de radiación, permite obtener dobletes (producto de la presencia de radiaciones  $\text{K}_{\alpha 1}=1.78901 \text{ \AA}$  y  $\text{K}_{\alpha 2}=1.7929 \text{ \AA}$ ) más separados en cada uno de los picos del difractograma, motivo por el cual estos datos son más favorables para el análisis del perfil de línea de los picos. Los difractogramas así obtenidos se utilizaron para hacer un análisis detallado sobre las muestras. De cada pico de los difractogramas se extrajeron los siguientes datos: ancho aparente (a altura mitad e integral), altura y área. Luego esos datos fueron volcados en una planilla Excel que fue programada con un conjunto de expresiones que permiten obtener, siguiendo la metodología propuesta en [30] (Figura 25), una estimación sobre los valores de la microdeformación y el tamaño de dominio de difracción en las muestras. En el Apéndice (7.3) se muestra una de estas planillas Excel a modo de ejemplo. Los picos se ajustaron con una función de tipo Voigt, que consiste en la convolución de un perfil gaussiano y uno lorentziano. En este algoritmo se consideran tres funciones de perfil de pico: observado (g), físico (f) e instrumental (h), como se observa en la Figura 25.

Es necesario aclarar que la presencia de dobletes en cada uno de los picos dificulta el análisis de datos de los mismos. Para separar el doblete y así obtener el ancho aparente (a altura mitad e integral), altura y área de cada pico, se utilizó el programa Origin 2015 [31]. Este programa permite obtener esos parámetros ajustando con una función Voigt, lo cual se adecua a los requisitos de la planilla Excel arriba mencionada.

Para conocer la función instrumental del ensayo, se tomó el difractograma para una muestra de referencia de silicio, libre de deformación y con un tamaño de dominio de difracción conveniente. Como los anchos de los picos varían de manera no lineal según el ángulo de difracción, se modelaron mediante la ecuación de Caglioti [32]:

$$H^2 = U \tan^2(\theta) + V \tan(\theta) + W,$$

donde U, V y W son coeficientes refinables y H es el ancho aparente del pico (a altura mitad o integral).

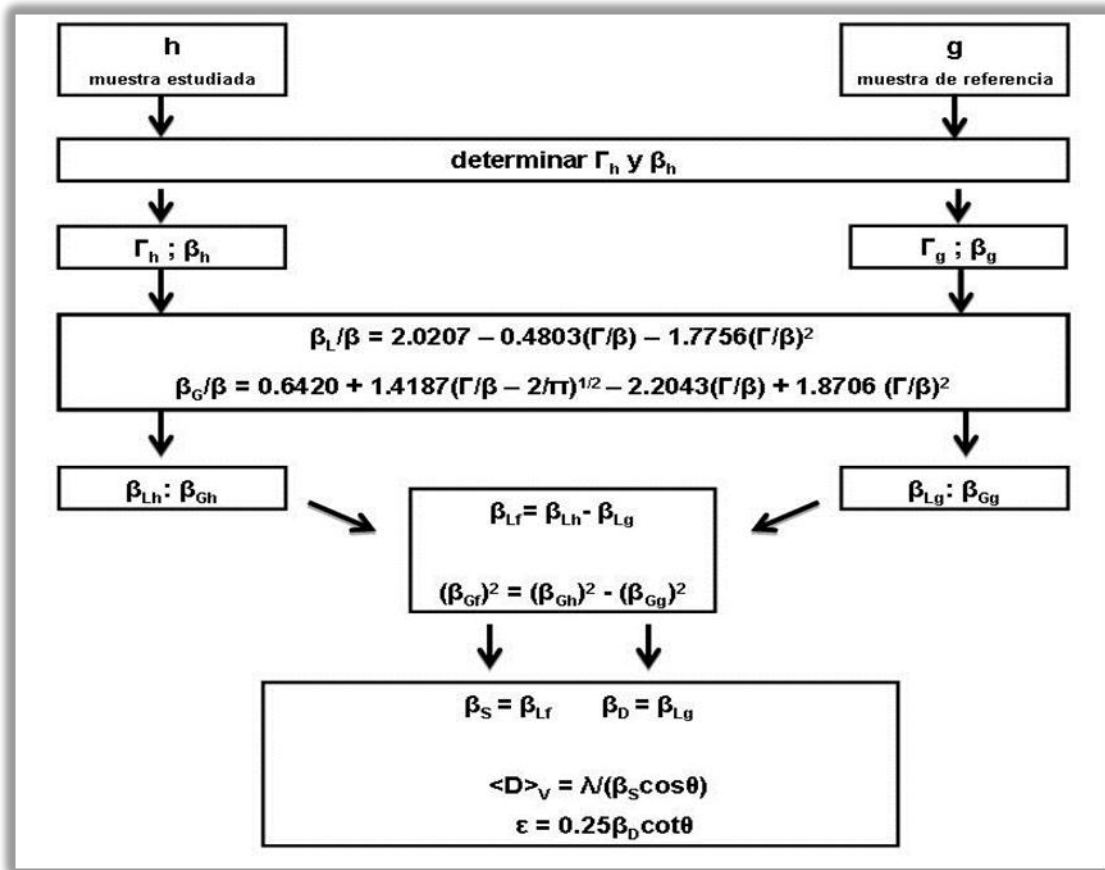


Figura 25. Procedimiento general para el análisis del tamaño de dominio de difracción y las microdeformaciones.  $\beta_L$   $\beta_G$  → ancho integral lorentziano y gaussiano.  $\Gamma_L$  y  $\Gamma_G$  → ancho a altura mitad lorentziano y gaussiano, respectivamente.  $\epsilon$  → microdeformaciones.  $\langle D \rangle_v$  → tamaño de dominio de difracción [30].

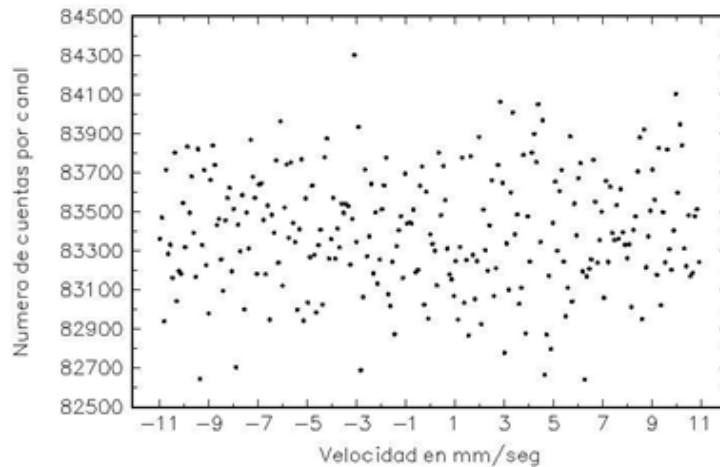
### 3.4.3. Espectroscopia Mössbauer

#### 3.4.3.1. Preparación de muestras

En el inciso 2.4.4 se calculó un espesor óptimo de entre 20 y 40  $\mu\text{m}$  para absorbentes Mössbauer del acero estudiado. Sin embargo, por la dificultad que implica obtener láminas tan delgadas sin ocasionar deformación, se adelgazó en primera instancia una de ellas hasta aproximadamente 0.15 mm y se realizó una medición. De ésta desafortunadamente no se obtuvo señal (Figura 26), por lo tanto se procedió a adelgazarla hasta un espesor de aproximadamente 0.10 mm. Se repitió la medición y se verificó que para ese espesor la relación señal-fondo del espectro era adecuada. De esta manera todas las muestras fueron adelgazadas hasta 0.10 mm.

Para tal procedimiento se utilizó una pulidora de caras paralelas con papeles abrasivos de granulometría 600 y 400, controlando el espesor con un micrómetro. Cada pieza se

pegó en un portamuestra con pegamento de tipo cianocrilato, procurando dejar el lado torneado de frente a los papeles abrasivos, para eliminar así la deformación. Luego se procedió a despegar las muestras dejándolas en agua hirviendo durante 15 min aproximadamente. A continuación, las muestras se limpiaron con acetona en una cubeta de ultrasonido durante 10 min y finalmente con alcohol.



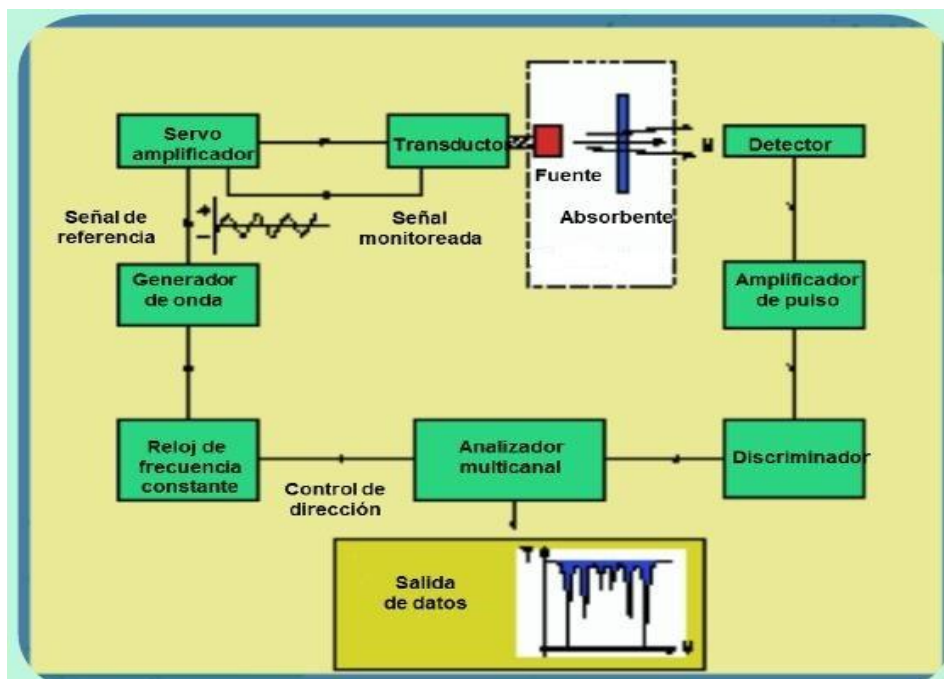
**Figura 26. Espectro Mössbauer para una lámina de 0.15 mm de espesor.**

### 3.4.3.2. Equipo utilizado.

El espectrómetro Mössbauer utilizado, que mide en geometría de transmisión (Figura 27), está compuesto por:

- Transductor de velocidades: dota de movimiento a la fuente
- Generador de onda: provee la forma de la onda de velocidad,  $v(t)$
- Fuente radiactiva:  $\text{Co}^{57}$  en matriz de Rh (lo que asegura una línea lorentziana angosta ya que los átomos se encuentran dispersos en una red cúbica y además la sustancia es paramagnética a la temperatura de medición)
- Detector de tipo contador proporcional
- Pre-amplificador y amplificador de señal.
- Discriminador de energía: selecciona la energía del fotón  $\gamma$  de 14.4 keV
- Analizador multicanal: almacena las cuentas detectadas y digitaliza datos

Los barridos se realizaron a temperatura ambiente en un rango de velocidades entre -10 y 10 mm/s.



**Figura 27. Esquema del dispositivo experimental utilizado para Espectroscopia Mössbauer en geometría de transmisión.**

### 3.4.3.3. Calibración

Para calibrar la velocidad de la fuente se utilizó una lámina de Fe metálico ( $Fe \alpha$ ), dado que es un material con parámetros hiperfinos conocidos ( $B_{hf}=33$  T,  $DC=0$  mm/s). A partir del ajuste del espectro se determinó el intervalo de velocidad máxima alcanzada, el cual fue utilizado para delimitar el intervalo de velocidades correspondiente a cada canal. Los valores de corrimiento isomérico se indicaron respecto del centro del espectro de la lámina de  $Fe \alpha$ , el cual se tomó como velocidad cero.

### 3.4.3.4. Ajuste de los espectros

Los espectros obtenidos se ajustaron con el programa WinNormos [33], el cual se basa en el método de cuadrados mínimos. Cada espectro es la suma de los subespectros correspondientes a cada compuesto de hierro presente en la muestra; por lo tanto los valores de parámetros hiperfinos asociados a esos subespectros permiten identificar los diferentes entornos correspondientes a una misma fase o a distintas fases que se encuentran en la muestra, y así obtener información sobre el material. Por otra parte, las áreas correspondientes a cada subespectro son proporcionales a la abundancia relativa de cada entorno de hierro presente en la muestra.

Para comenzar se debe tener un mínimo conocimiento del sistema bajo estudio, dado que el ajuste puede ser matemáticamente correcto pero no tener sentido físico. Para ello se hizo una revisión en la literatura con el fin de estimar los valores de parámetros hiperfinos para posibles fases presentes en el material estudiado [34, 35, 36, 37]. En primera instancia se especificaron cinco subespectros correspondientes a la matriz, introduciendo valores iniciales para los campos magnéticos hiperfinos ( $B_{hf}$ ) y dejando que el programa ajustase libremente los demás parámetros. Seguidamente, se hizo un promedio con los valores de los anchos de línea de los tres subespectros con mayor  $B_{hf}$  para luego fijar ese valor de ancho en todos los subespectros. Se fijó en cero el momento cuadrupolar dejando que el programa ajustase libremente todos los parámetros restantes, ya que no hubo ningún indicio de desdoblamiento cuadrupolar para los entornos de la matriz dentro del error experimental. Finalmente, se consideraron subespectros minoritarios: sextetos para caracterizar a ciertos precipitados y un doblete (sólo en las muestras enfriadas a 190 y 170 °C/h) característico de austenita [35].

#### **3.4.4. Ensayo Vickers**

El equipo utilizado fue un durómetro Future-Tech FV-700 (Figura 28), aplicando una carga de 300 gr en cada uno de los ensayos. La norma ASTM E 92 requiere que las probetas usadas para esta técnica tengan un espesor al menos 1,5 veces mayor que la longitud de la diagonal. Esta condición se impone con el fin de evitar que el efecto de la indentación aparezca en el lado opuesto de la probeta. Además, la superficie debe ser desbastada y pulida de manera que se observen con claridad los bordes de la huella en el momento de la medición con la precisión necesaria. La probeta debe montarse de forma tal que la superficie sea normal al eje del indentador con una desviación máxima de  $\pm 1^\circ$ .



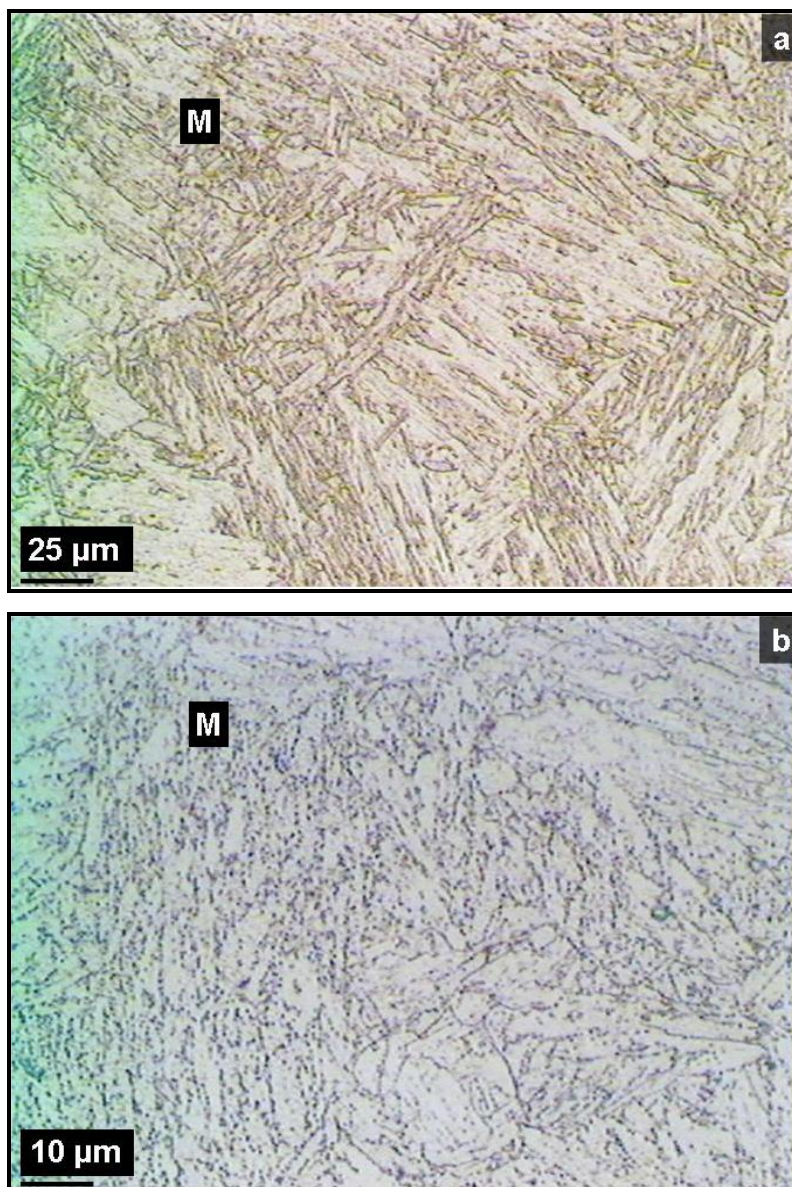
**Figura 28. Durómetro *Future-Tech FV-700*.**

## 4. Resultados

### 4.1. Microscopía Óptica (MO)

En las siguientes Figuras 29-33 se aprecian las imágenes obtenidas mediante MO para las diferentes muestras. La letra M denota la fase martensítica (que exhibe estructura tipo listón) y la letra F la ferrítica (estructura de granos aproximadamente equiaxiales).

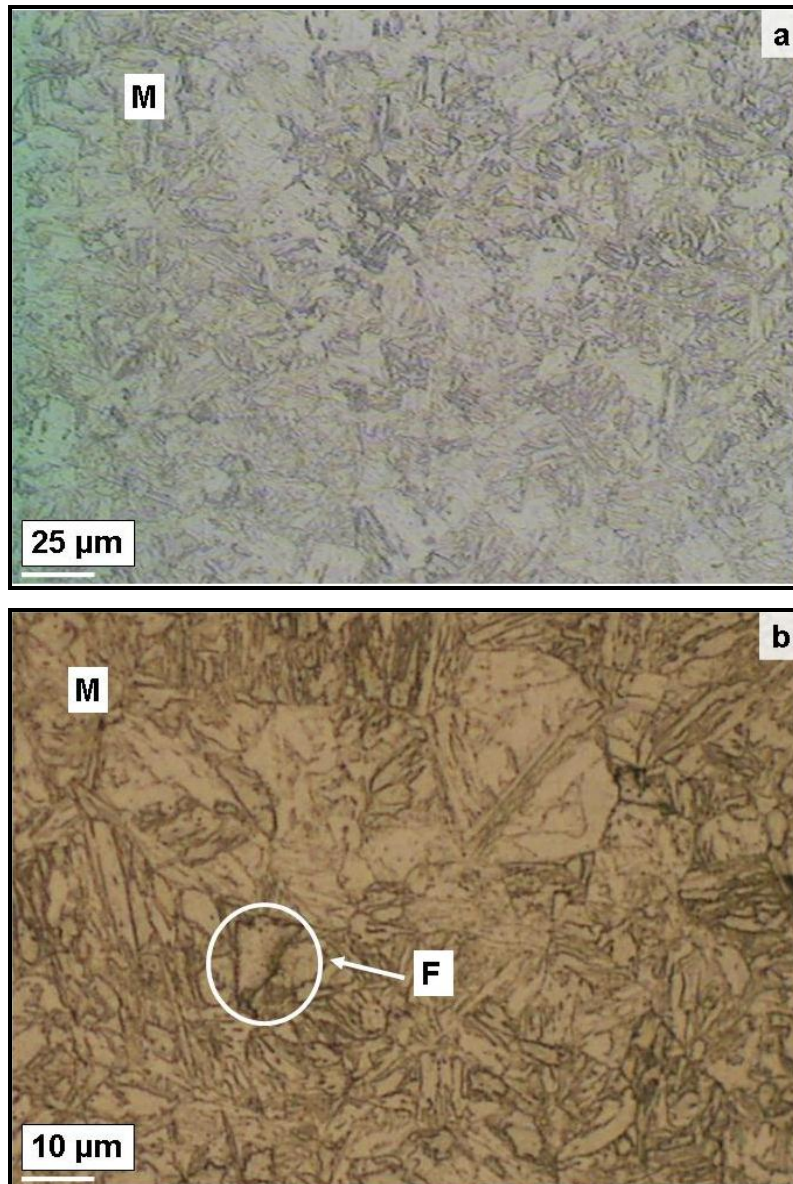
**Muestra de recepción: normalizada a 1060 °C 20 min y revenida a 780 °C 40 min.**



**Figura 29. Micrografías ópticas correspondientes a la muestra de recepción (a) 200X (b) 500X.**

La Figura 29 evidencia una estructura completamente martensítica en listones.

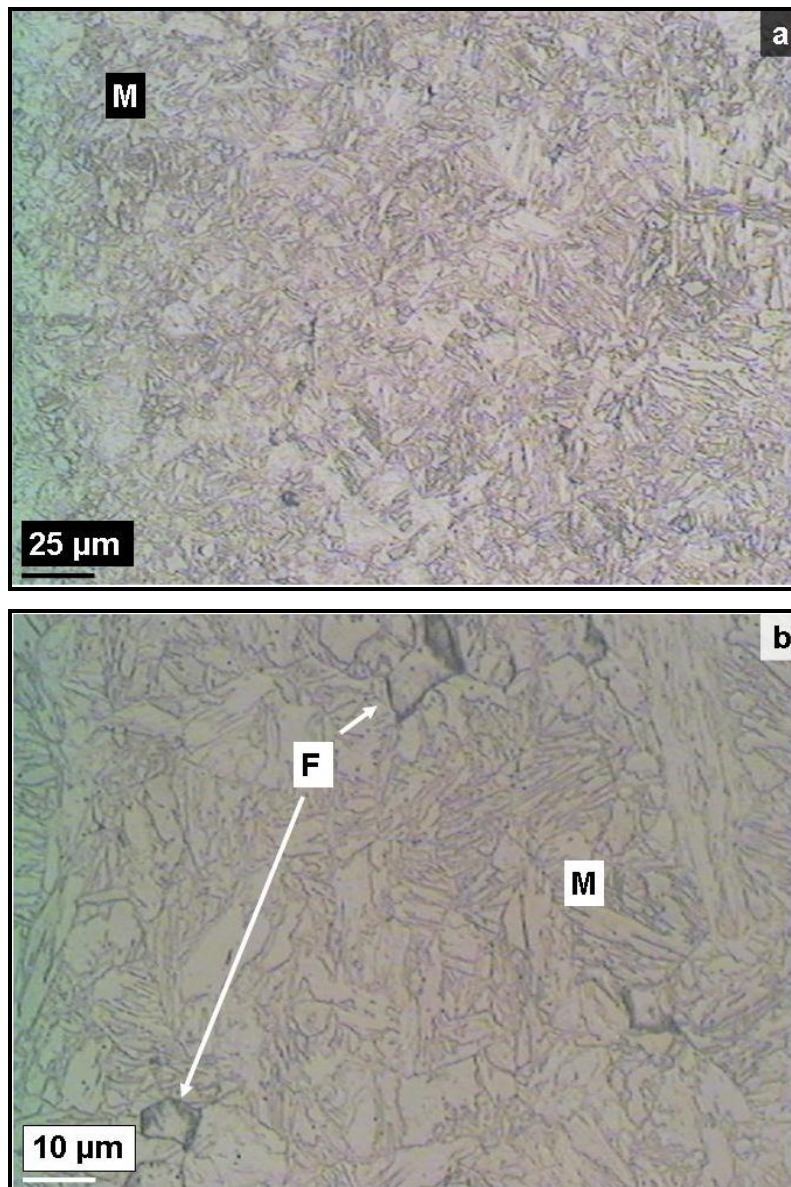
**Muestra 1: Enfriada a 190 °C/h**



**Figura 30. Micrografías ópticas correspondientes a la muestra enfriada a 190 °C/h (a) 200X (b) 500X.**

En la Figura 30 (a) se evidencia una estructura completamente martensítica en listones; sin embargo, la Figura 30 (b), tomada a mayor aumento, revela una estructura mixta mayoritariamente martensítica en listones con presencia de pequeños nódulos de ferrita.

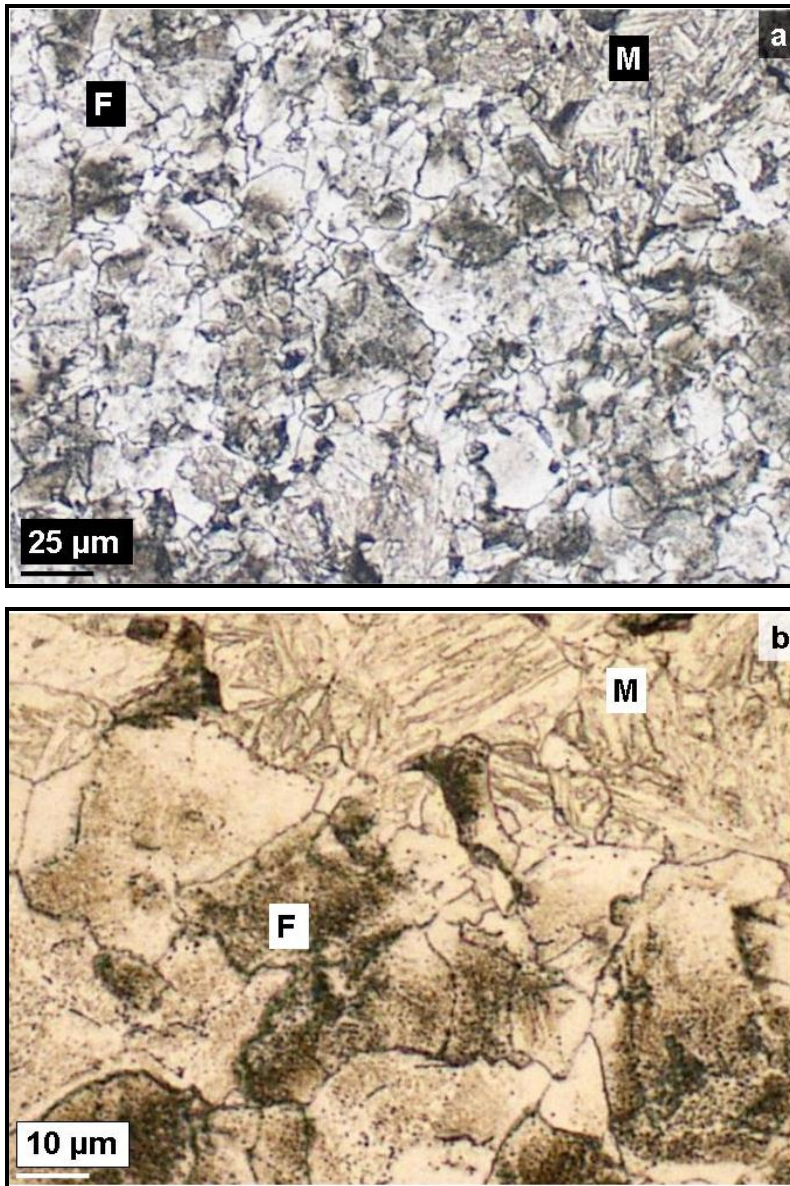
**Muestra 2: Enfriada a 170 °C/h**



**Figura 31. Micrografías ópticas correspondientes a la muestra enfriada a 170 °C/h (a) 200X (b) 500X.**

En la Figura 31 (a) se observa una estructura martensítica en listones, mientras que en la Figura 31 (b), tomada a mayor aumento, se aprecia una estructura mixta mayoritariamente martensítica en listones con presencia de pequeños nódulos de ferrita, al igual que en la muestra enfriada a 190 °C/h.

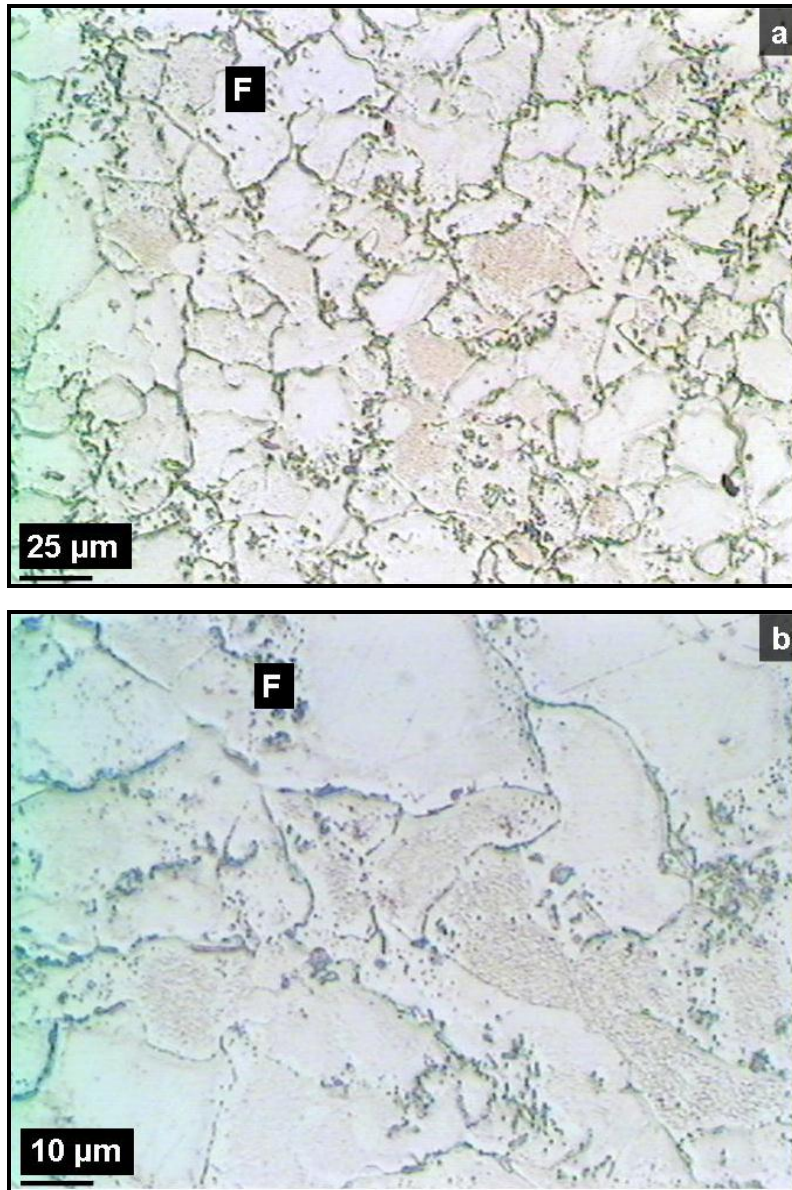
**Muestra 3: Enfriada a 70 °C/h**



**Figura 32. Micrografías ópticas correspondientes a la muestra enfriada a 70 °C/h (a) 200X (b) 500X.**

La Figura 32 evidencia dos zonas bien definidas, una zona martensítica en listones y una zona ferrítica caracterizada por granos equiaxiales con bordes redondeados y tamaños típicos de decenas de micrones.

**Muestra 4: Enfriada a 60 °C/h**



**Figura 33. Micrografías ópticas correspondientes a la muestra enfriada a 60 °C/h (a) 200X (b) 500X.**

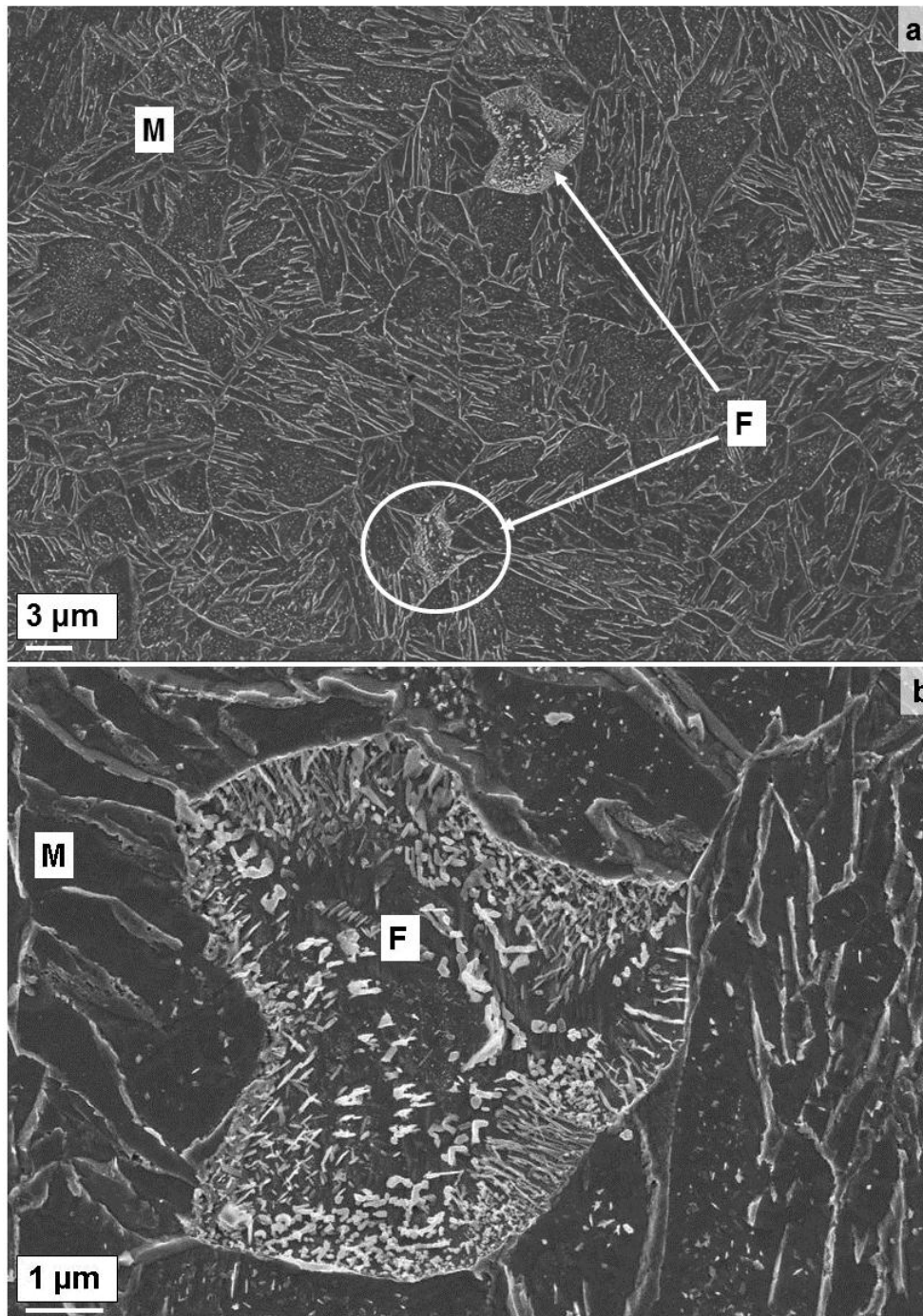
La Figura 33 presenta una estructura completamente ferrítica caracterizada por granos equiaxiales con bordes redondeados.

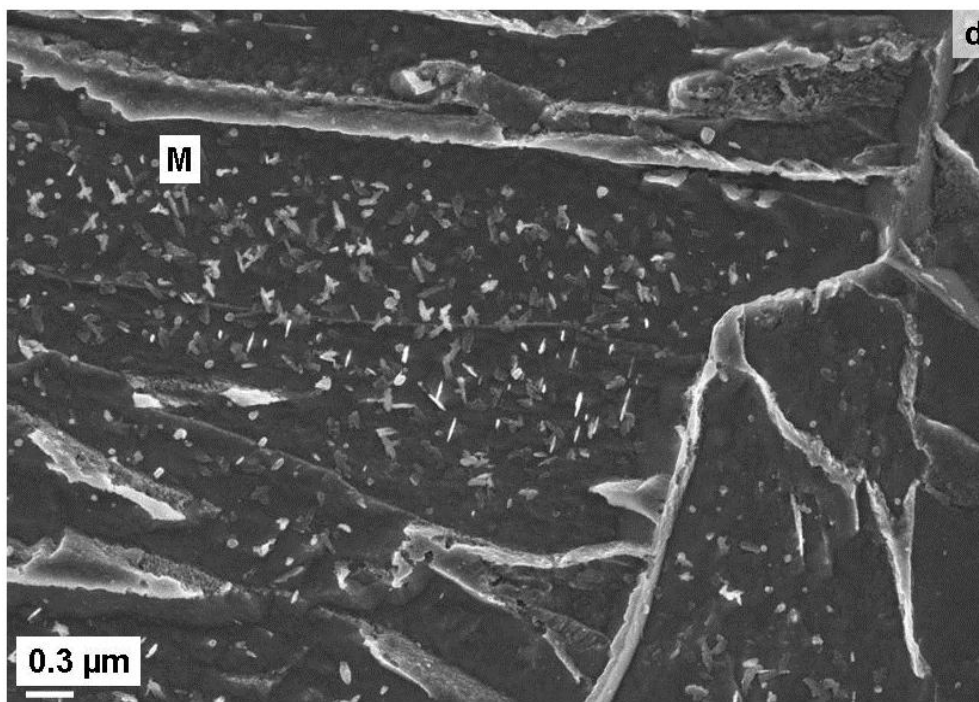
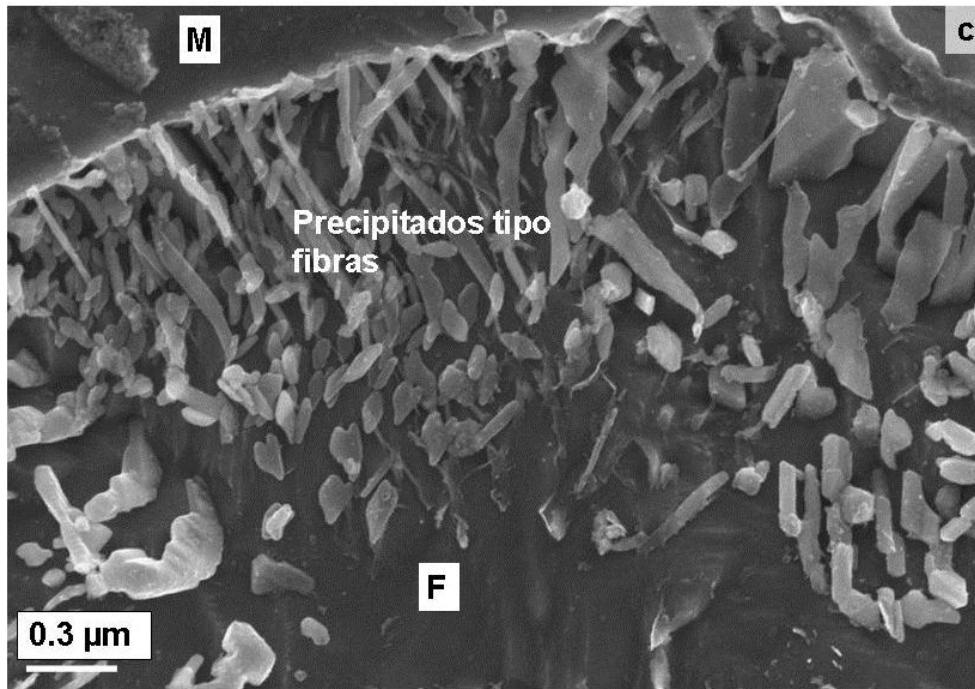
## 4.2. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

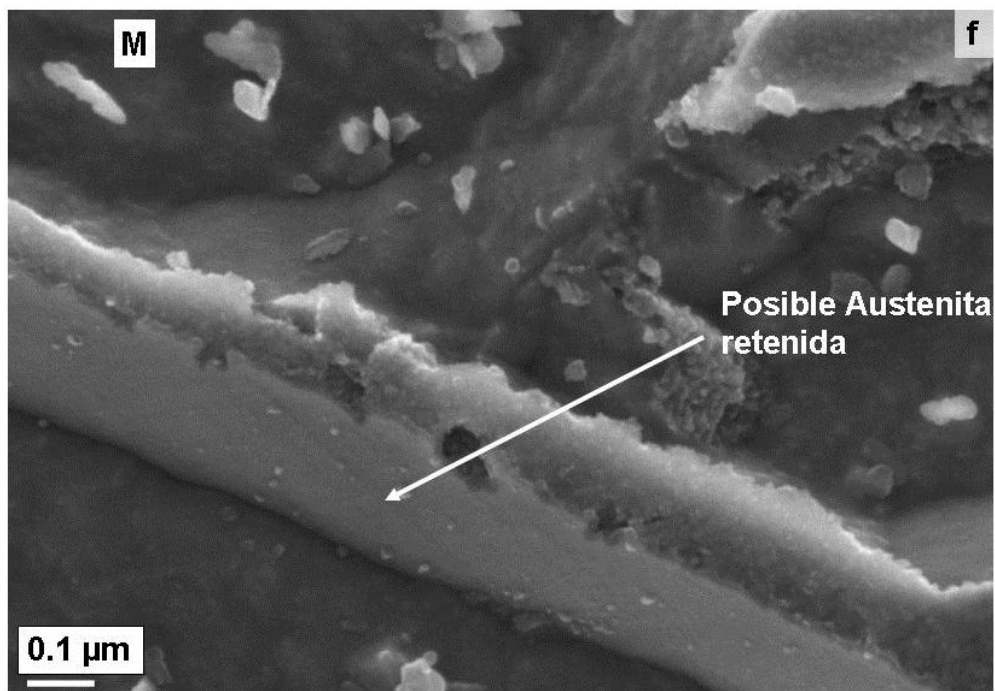
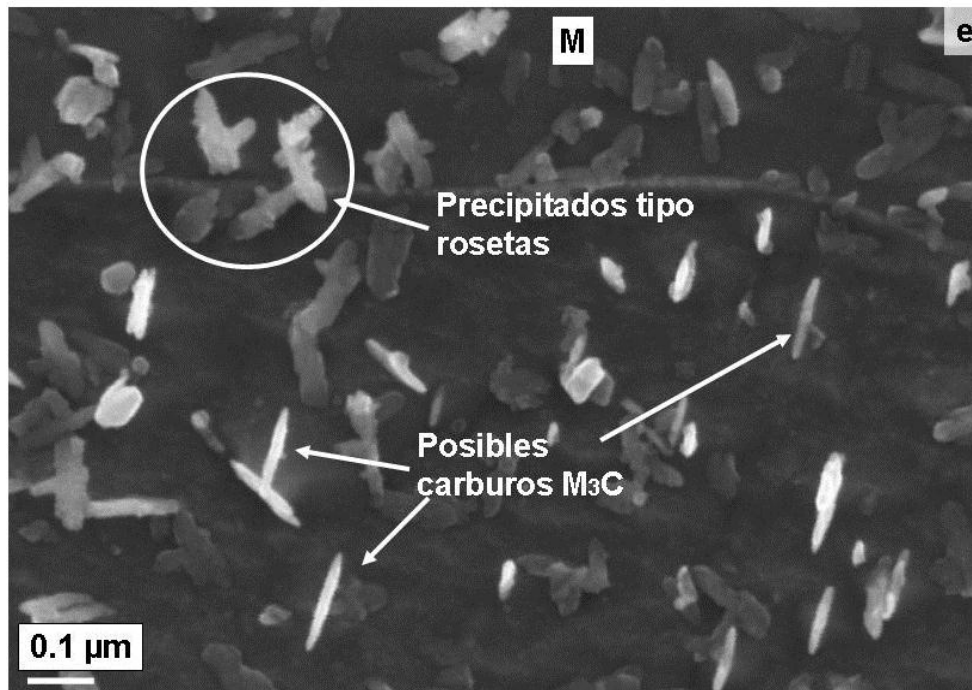
### 4.2.1. Descripción morfológica

En las siguientes Figuras 34-37 se aprecian las imágenes obtenidas mediante MEB para las muestras enfriadas a diferentes velocidades, denotando con la letra M la fase martensítica y con la letra F la fase ferrítica.

#### Muestra 1: Enfriada a 190 °C/h







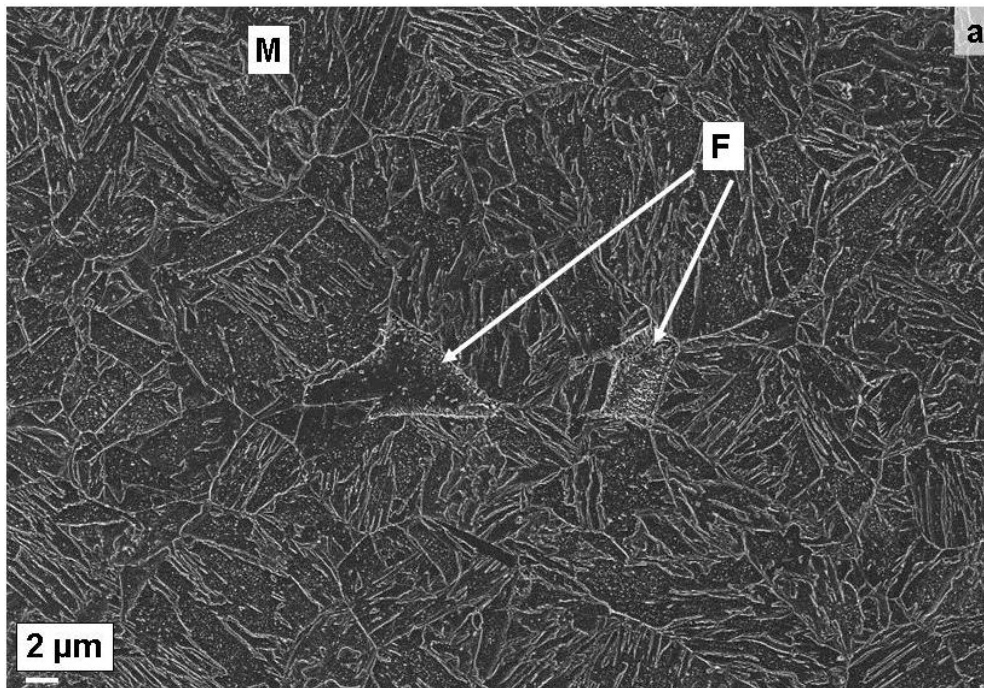
**Figura 34. Micrografías electrónicas de barrido correspondientes a la muestra enfriada a  $190 \text{ }^\circ\text{C/h}$  (a) 5000X (b) 25000X (c) 100000X (d) 50000X (e) 200000X (f) 200000X.**

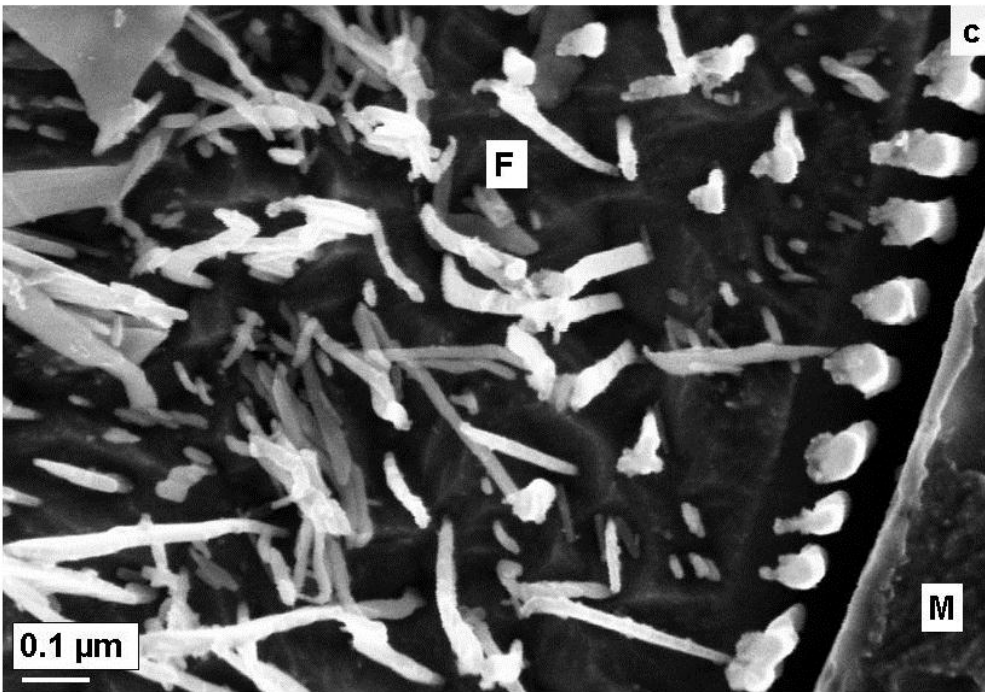
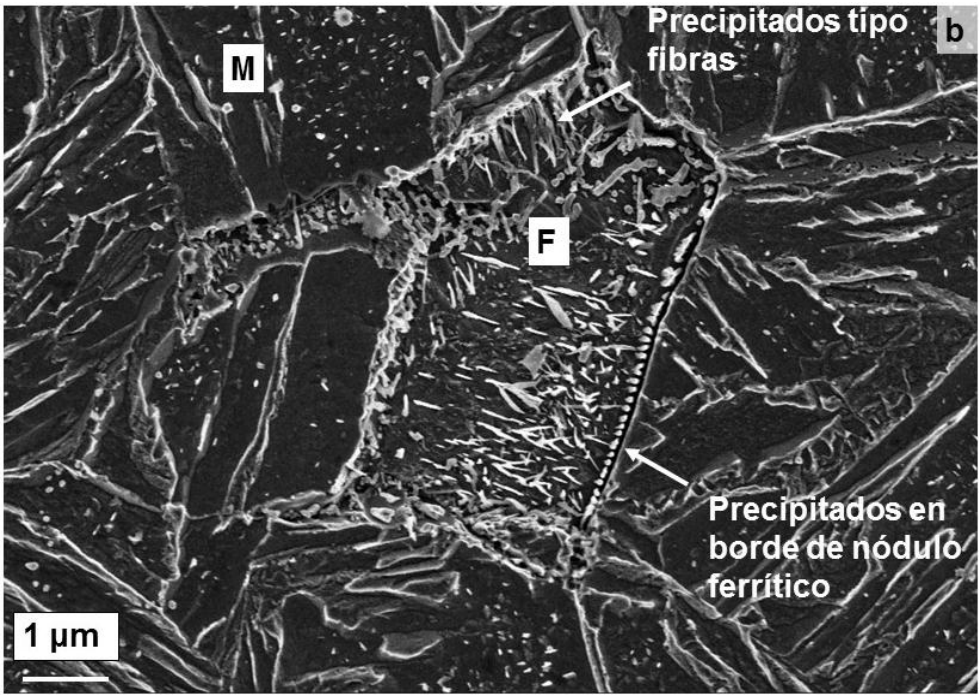
Para la muestra enfriada a 190 °C/h, en la Figura 34 (a) se evidencia una estructura mayoritariamente martensítica en listones con presencia de precipitados de diversos tamaños y morfologías, denominados de tipo roseta, orientados, etc. (ver 5.3). Se observa además una fracción muy pequeña de nódulos de ferrita con precipitados, lo cual sugiere que la velocidad crítica para la formación de martensita está muy próxima a la velocidad de enfriamiento de esta muestra.

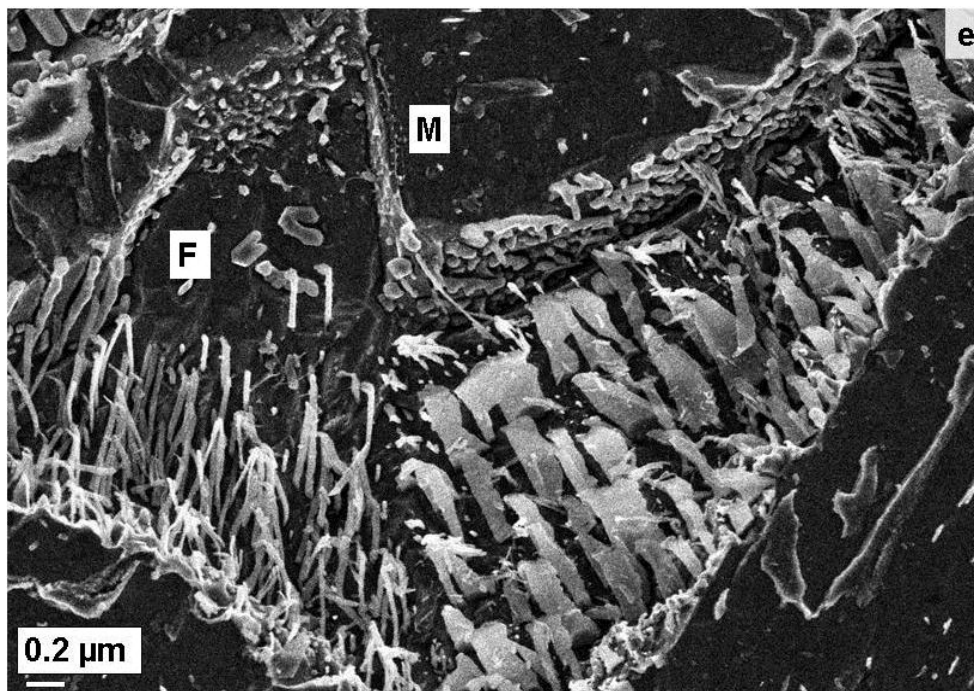
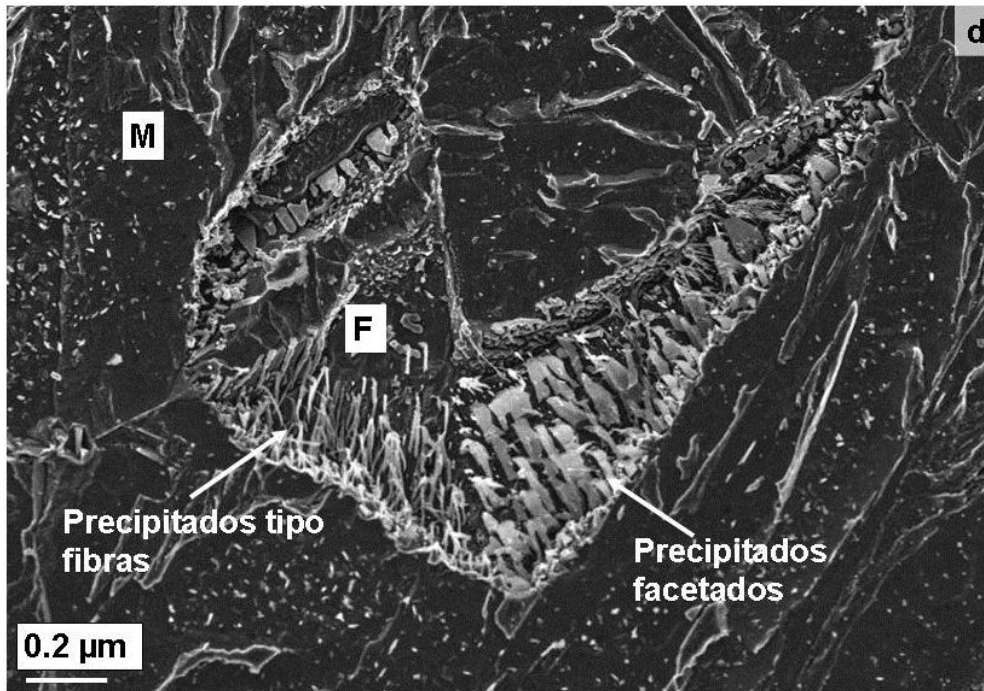
Dentro de la estructura ferrítica (Figura 34 (b-c)) se puede observar una gran variedad de tamaños y morfologías de precipitados, denominados de tipo fibra, posibles carburos de tipo  $M_3C$ , etc. (ver 5.3). Los diversos tamaños y formas de precipitados podrían deberse a la nucleación en distintos intervalos de temperatura y por medio de diferentes mecanismos.

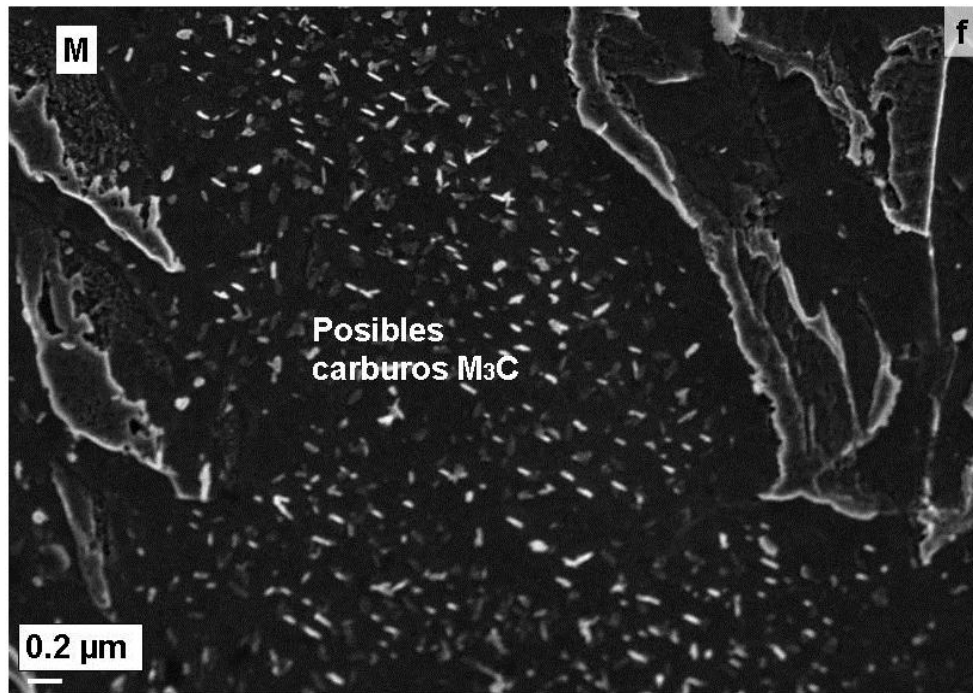
Además se puede apreciar la posible presencia de austenita retenida (Figura 34 (f)), entre listones martensíticos (ver 5.3).

#### **Muestra 2: Enfriada a 170 °C/h**







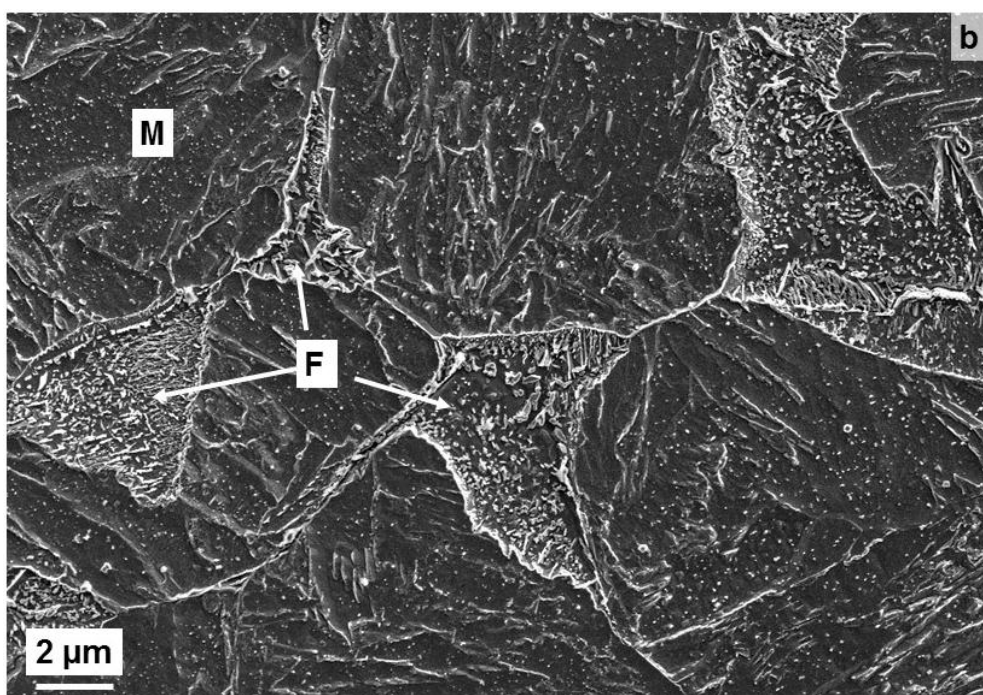
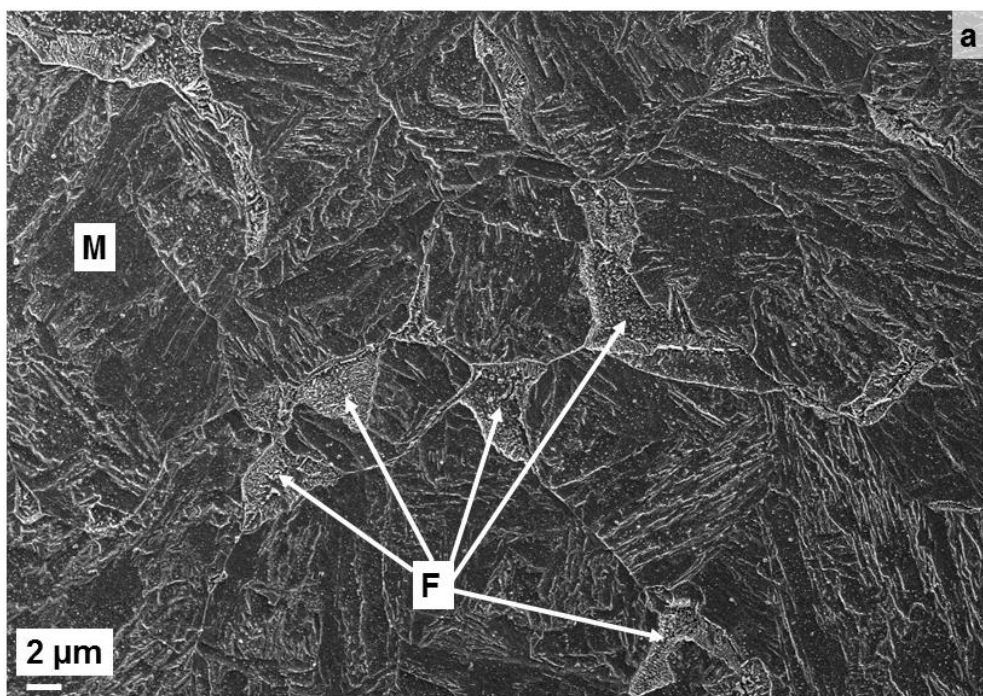


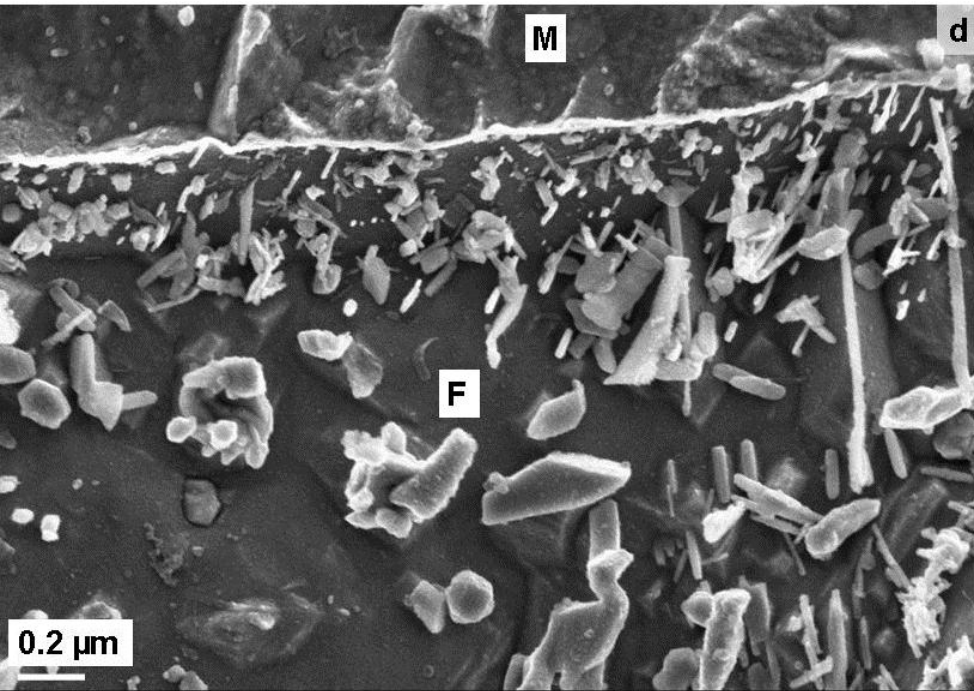
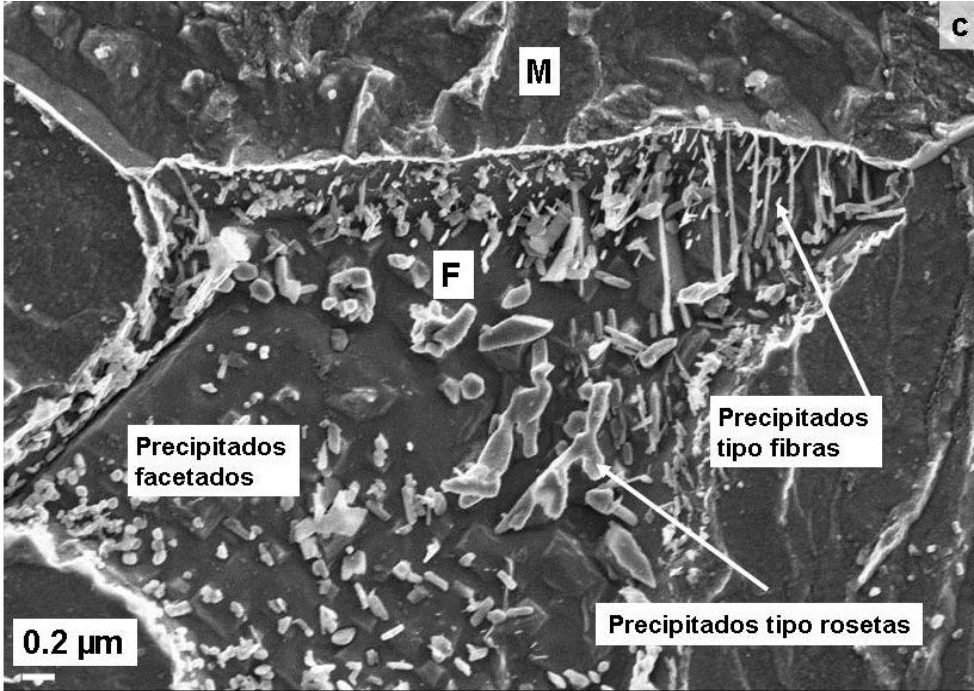
**Figura 35. Micrografías electrónicas de barrido correspondientes a la muestra enfriada a 170° C/h (a) 5000X (b) 25000X (c) 200000X (d) 25000X (e) 50000X (f) 5000X.**

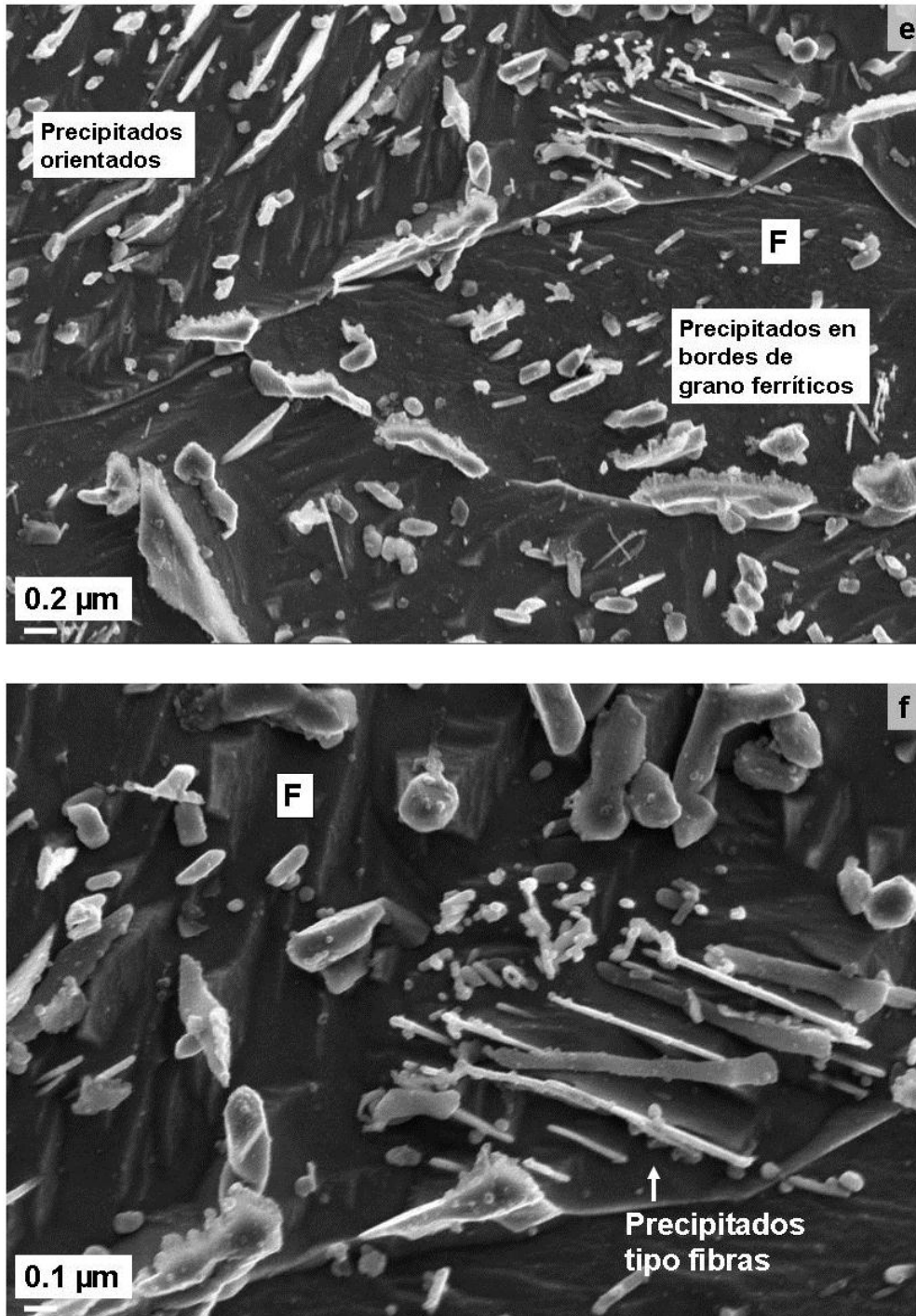
La muestra enfriada a 170 °C/h presenta una estructura similar a la enfriada a 190 °C/h, pero con una cantidad de nódulos de ferrita con precipitados ligeramente mayor en apariencia (Figura 35 (a)). La estructura ferrítica presenta una gran cantidad de precipitados de diferentes morfologías y tamaños; en especial se destacan los denominados de tipo fibra y facetados (Figura 35 (b-e)). Además se puede apreciar un gran número de precipitados decorando los bordes de nódulos ferríticos (Figura 35 (b-c)).

En la zona martensítica se aprecian precipitados de distintas morfologías y tamaños (Figura 35 (f)). Algunos de ellos presentan orientaciones preferenciales, motivo por el cual se postula que podrían ser carburos de tipo  $M_3C$  (ver 5.3).

Muestra 3: Enfriada a 70 °C/h







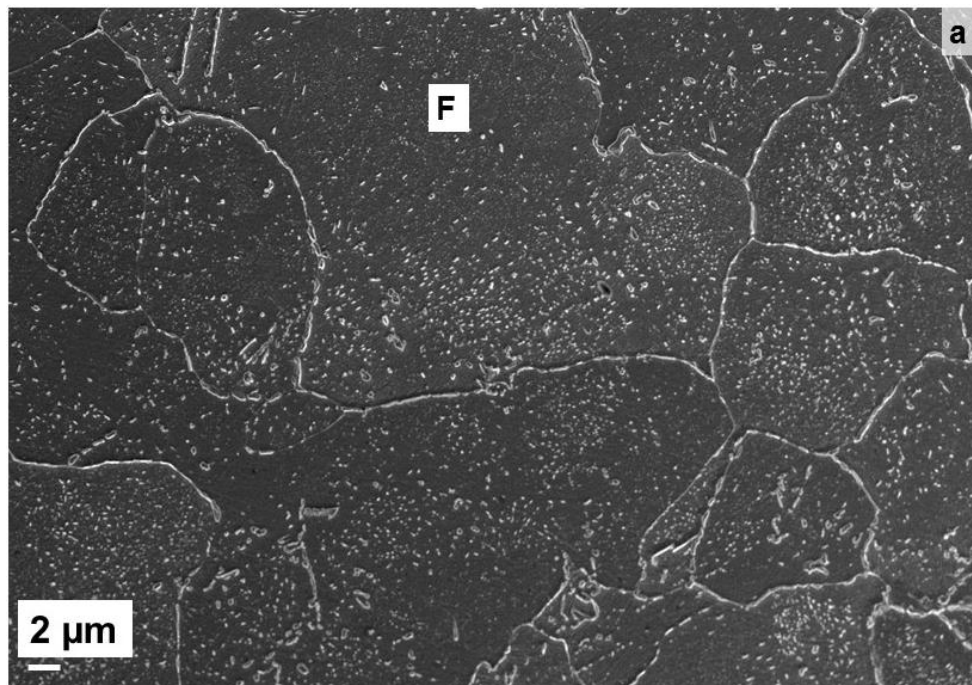
**Figura 36. Micrografías electrónicas de barrido correspondientes a la muestra enfriada a 70° C/h (a) 5000X (b) 25000X (c) 50000X (d) 100000X (e) 50000X (f) 100000X.**

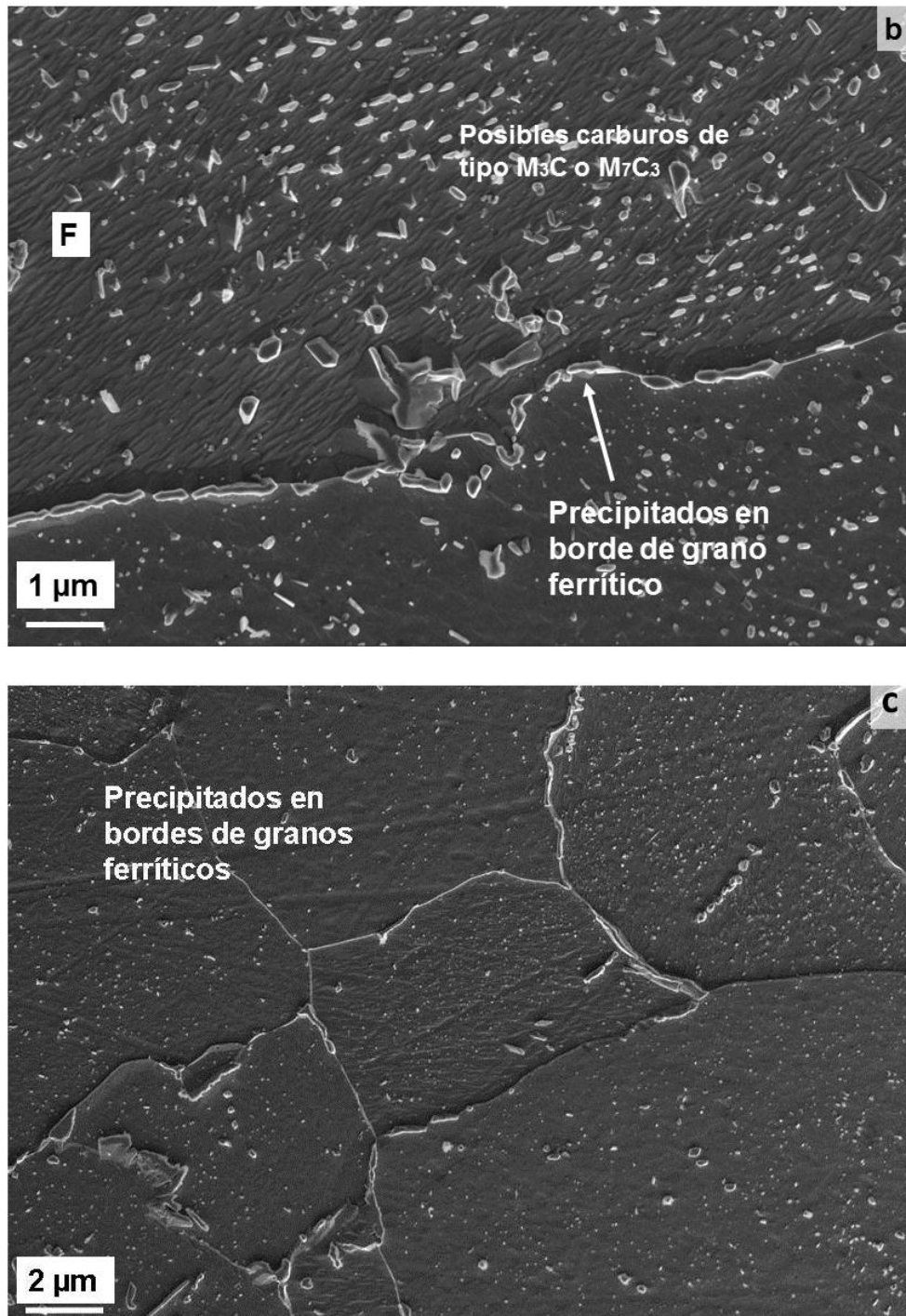
La muestra enfriada a 70 °C/h evidencia dos estructuras claramente diferenciables, martensita y ferrita (Figura 36 (a-b)).

La fracción de ferrita con precipitados se ha incrementado significativamente con respecto a la muestra anterior. Dentro de la estructura martensítica, los listones o paquetes de listones se ven más engrosados en relación a los observados en la muestra anterior, ya que para dicha muestra la velocidad de enfriamiento es más rápida.

En la estructura ferrítica, al igual que en las muestras anteriores, se observan precipitados con una gran variedad de morfologías y tamaños, distribuidos tanto en el centro como en el borde de grano. Se pueden diferenciar precipitados de tipo fibra, facetados, rosetas y orientados (Figura 36 (c-f)).

#### **Muestra 4: Enfriada a 60 °C/h**





**Figura 37. Micrografías electrónicas de barrido correspondientes a la muestra enfriada a 60° C/h (a) 5000X (b) 25000X (c) 12500X.**

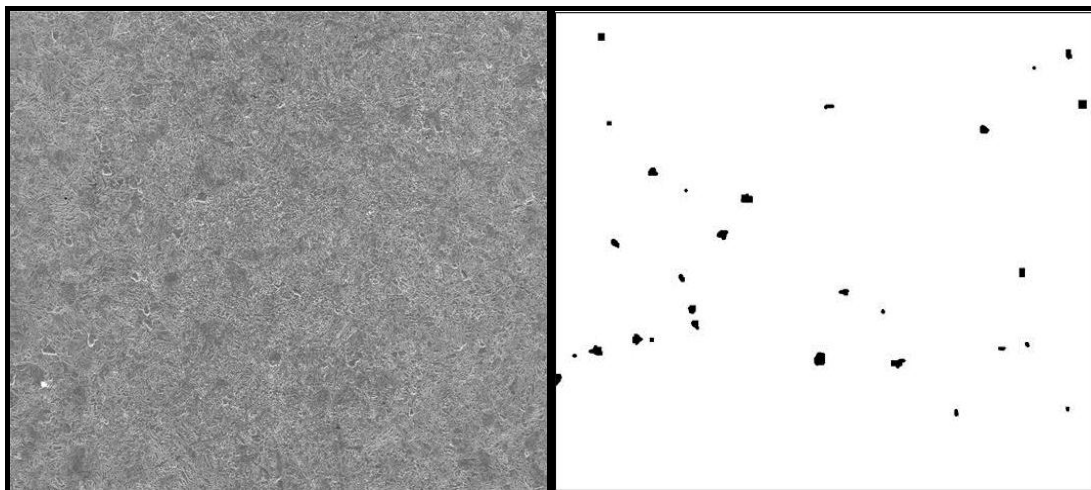
Finalmente, la muestra enfriada a 60 °C/h revela una estructura completamente ferrítica, caracterizada por granos equiaxiales con bordes redondeados y tamaños estimados del orden de decenas de micrones (Figura 37 (a)). Se distinguen gran cantidad de

precipitados de diferentes morfologías y tamaños (Figura 37 (b-c)), distribuidos tanto en el interior como en los bordes de grano (ver 5.3).

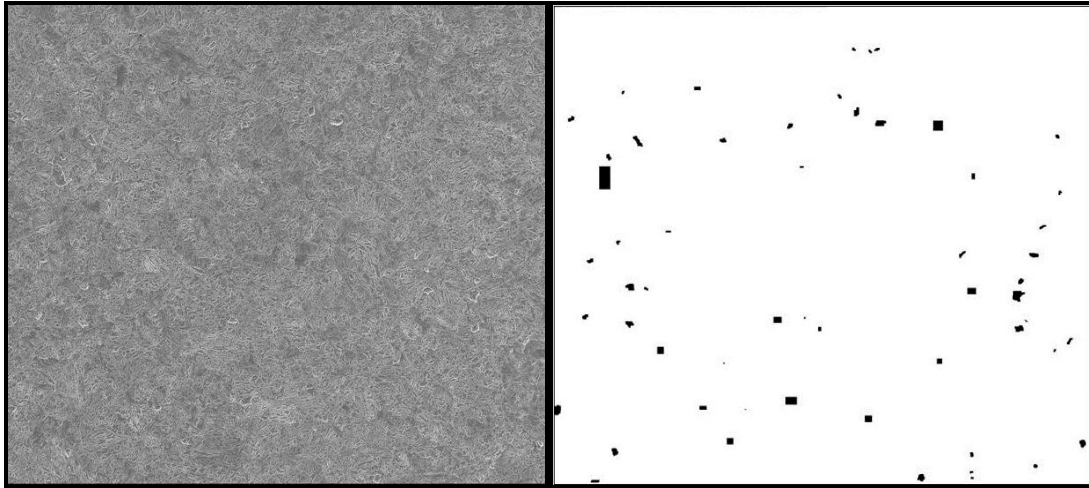
#### 4.2.2. Análisis de imagen: estimación de fracción en volumen de fases

Para estimar los porcentajes de martensita y ferrita presentes en las muestras mixtas se estableció un criterio visual, considerando que la morfología de listón es propia de la fase martensítica, y que la presencia de granos equiaxiales con bordes redondeados es propia de la fase ferrítica.

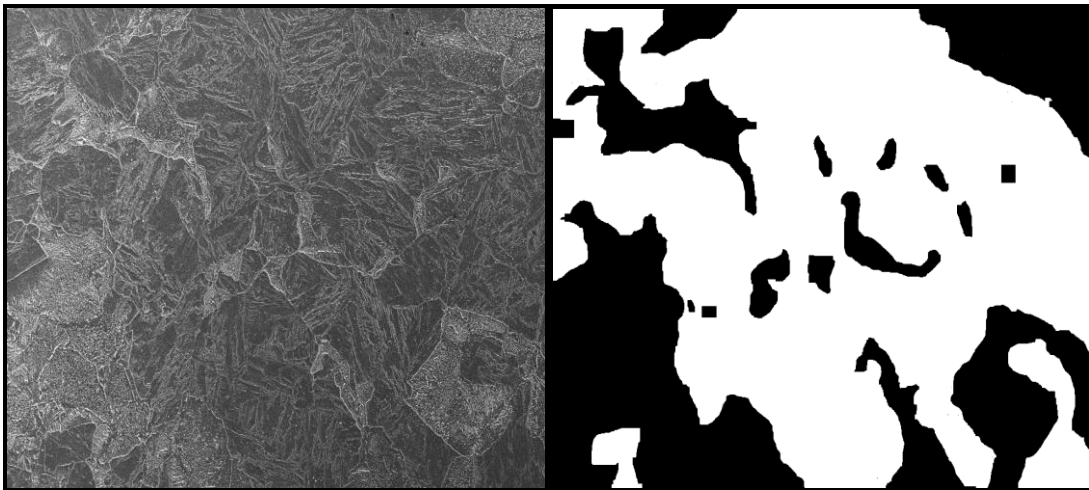
El análisis de las imágenes se realizó utilizando el programa ImageProPlus [38], que diferencia - si el contraste es el adecuado - las regiones martensíticas y ferríticas, permitiendo obtener el área correspondiente a cada una de ellas. Previamente a este análisis y para evitar imprecisiones en la detección de ambos tipos de regiones, se pintó cada uno de ellos con un color diferente, como se muestra en las Figura 38, 39 y 40. Dada la condición de muy alta resolución de las micrografías, este coloreado pudo realizarse aplicando una magnificación importante a cada imagen por medio de un software de imagen convencional, sin entrar por ello en la zona de pixelado de la misma y ganando de este modo precisión en la determinación de los contornos.



**Figura 38. Estimación de la fracción en volumen de fases para la muestra enfriada a 190 °C/h.**



**Figura 39. Estimación de la fracción en volumen de fases para la muestra enfriada a 170 °C/h.**



**Figura 40. Estimación de la fracción en volumen de fases para la muestra enfriada a 70 °C/h.**

En la Tabla 3 se pueden apreciar los resultados de la estimación de fracción en volumen de fases en las muestras con estructura mixta. Notar que estos valores seguramente acarrearán el error propio de la determinación visual y además el error de la metodología empleada, que incluye a los precipitados dentro del porcentaje de ferrita estimado.

Muestra	% Ferrita	% Martensita
Enfriada a 190 °C/h	0.56	99.44
Enfriada a 170 °C/h	0.69	99.31
Enfriada a 70 °C/h	35.10	64.90

**Tabla 3. Estimación de fracción en volumen de fases.**

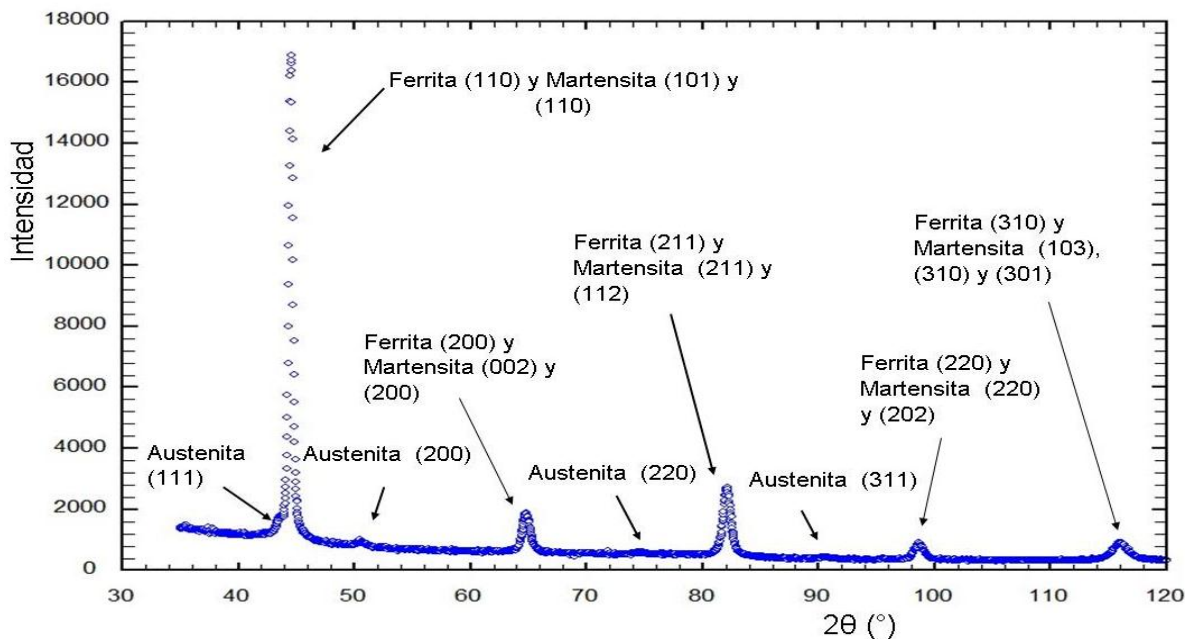
### 4.3. Difracción de Rayos X

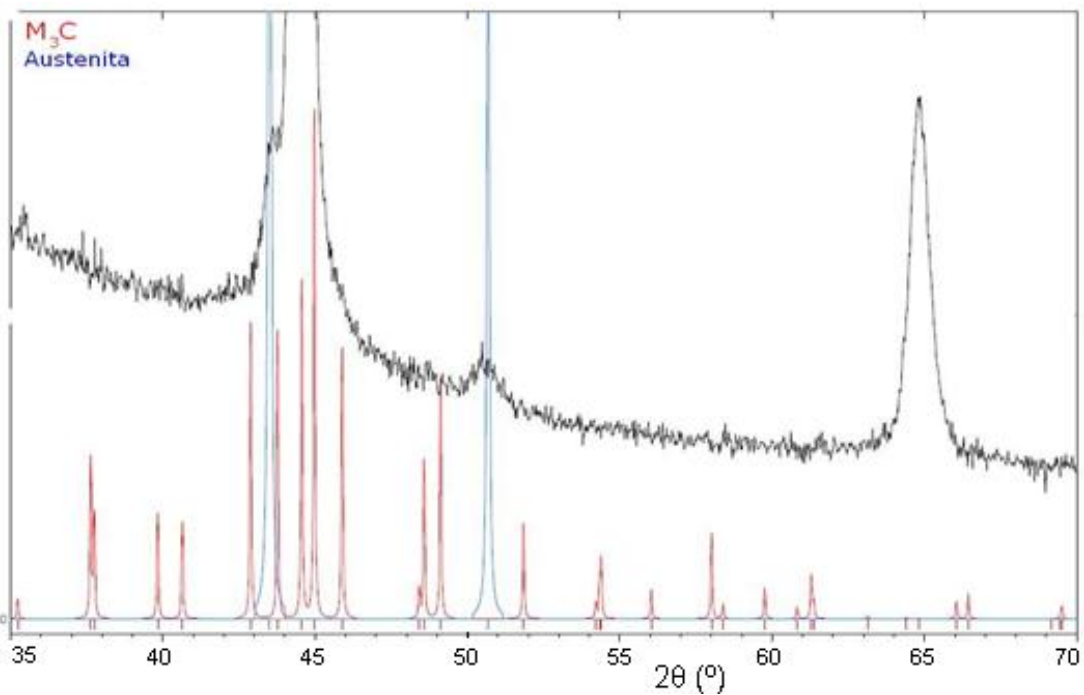
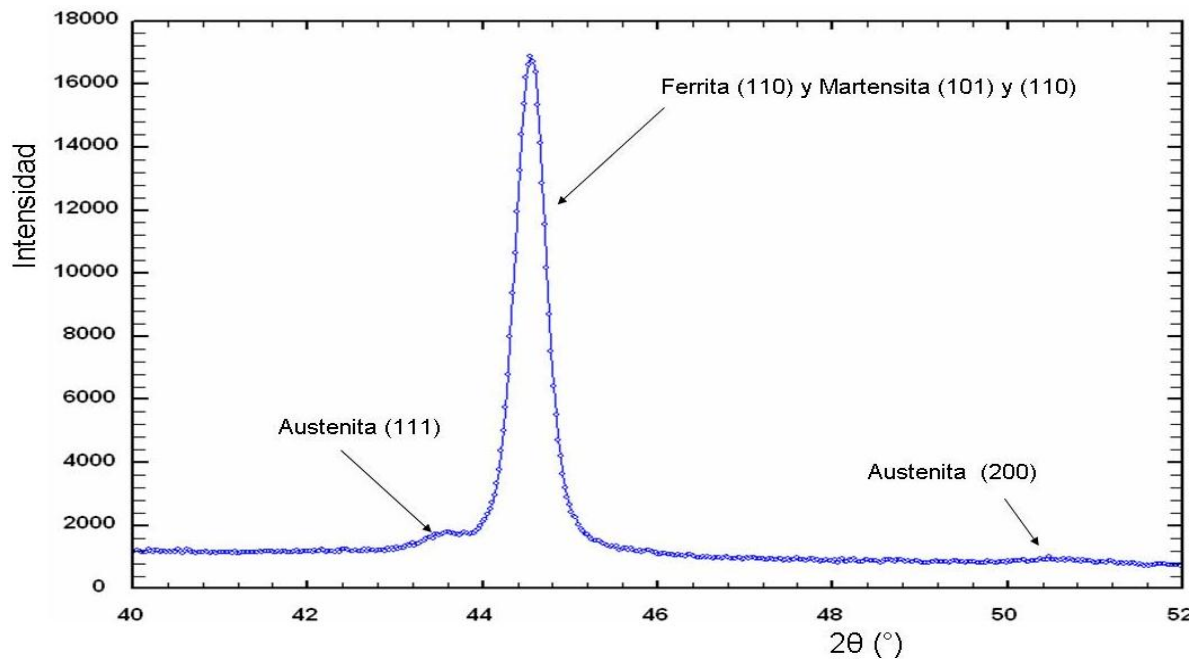
#### 4.3.1. Caracterización de las estructuras cristalinas.

En las Figuras 41-44 se pueden apreciar los diferentes difractogramas obtenidos utilizando radiación  $\text{CuK}\alpha$ , en el rango angular  $30^\circ < 2\theta < 120^\circ$ , con las correspondientes asignaciones de fase para cada pico identificado. Además, se amplían ciertas regiones angulares con el fin de poder observar con mayor detalle la presencia de austenita retenida y de los precipitados.

Como se mencionó en la introducción, la tetragonalidad de la matriz martensítica es dependiente del contenido de carbono (a mayor porcentaje de C, mayor diferencia de estructura cristalina entre una matriz martensítica y una ferrítica). En los aceros P91 el contenido de C es bajo, hecho que produce una superposición casi completa entre los picos de martensita y de ferrita y dificulta su separación en el caso del análisis del perfil de línea individual. Por la misma razón, debe notarse la imposibilidad de observar el desdoblamiento de los picos de difracción que se manifiesta para la estructura bct en el caso de contenidos mayores de C. Sin embargo, como las muestras han sido previamente observadas en los microscopios óptico y electrónico de barrido, se tiene certeza en cuanto a la presencia o ausencia de estas fases.

#### Muestra 1: Enfriada a $190^\circ\text{C/h}$

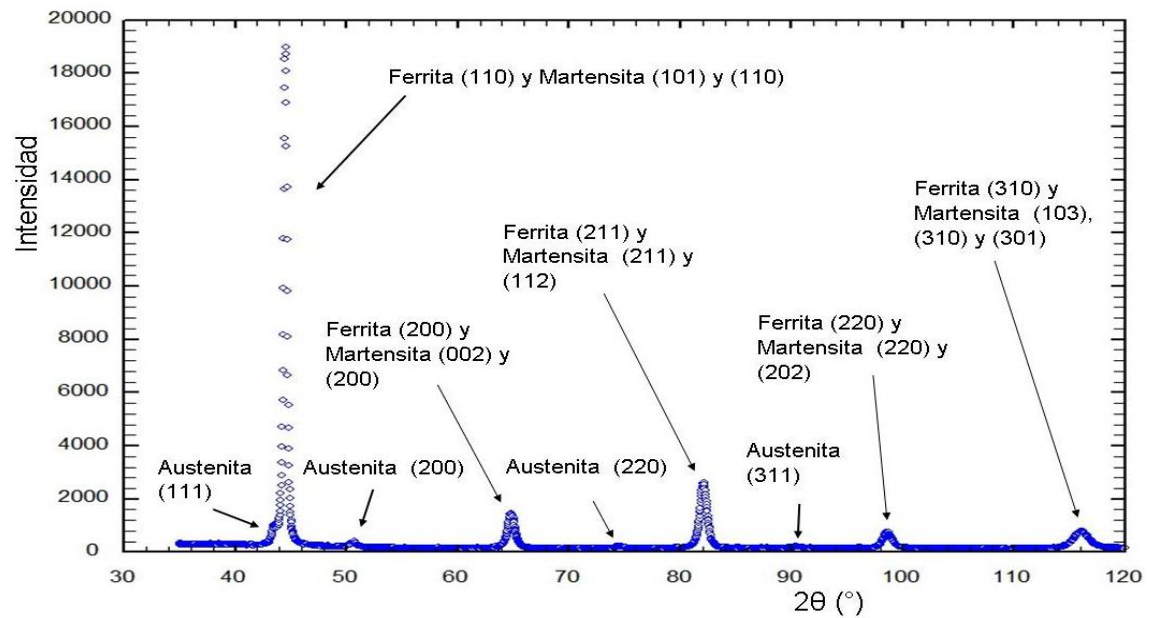
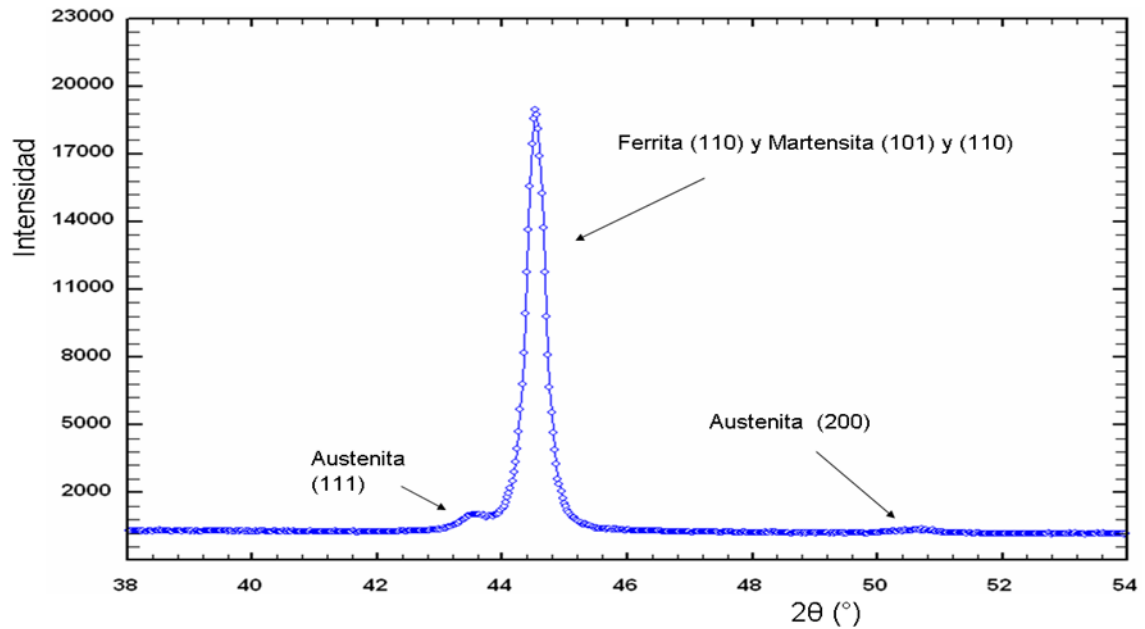


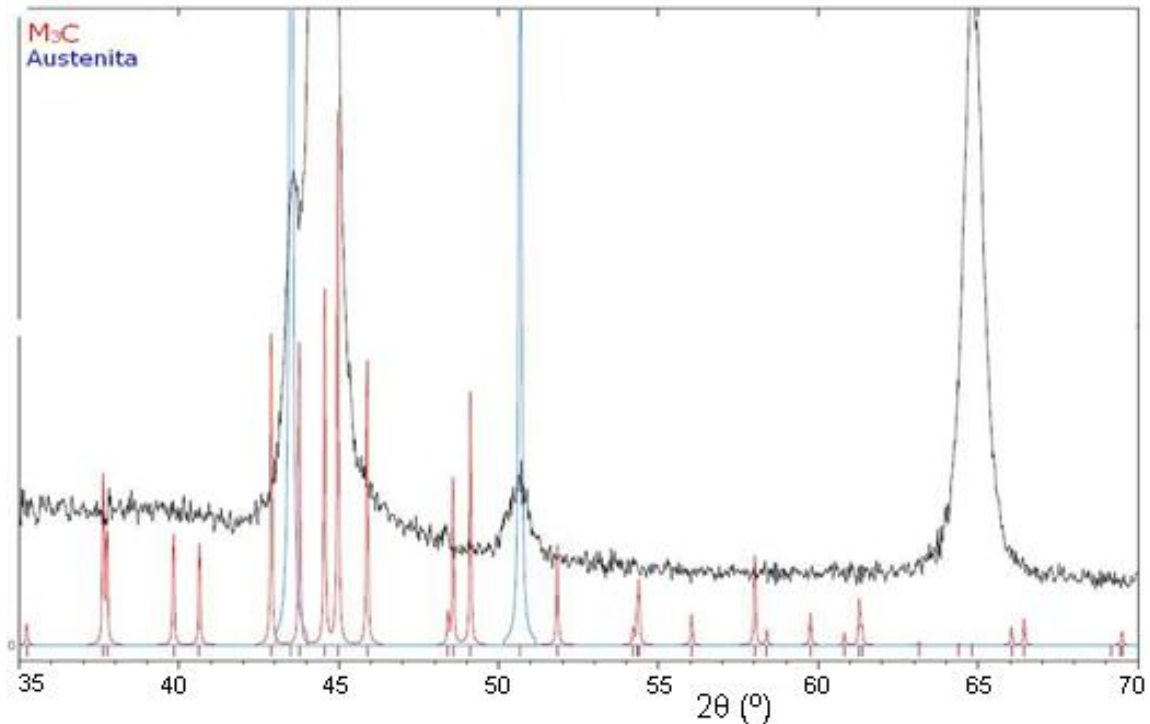


**Figura 41. Difractograma correspondiente a la muestra enfriada a 190 °C/h.**

Esta muestra presenta una estructura mayoritariamente martensítica, con presencia de una pequeña fracción de ferrita + carburos. Se puede observar también la presencia de picos anchos y de baja intensidad correspondientes a la fase austenita retenida.

**Muestra 2: Enfriada a 170 °C/h**



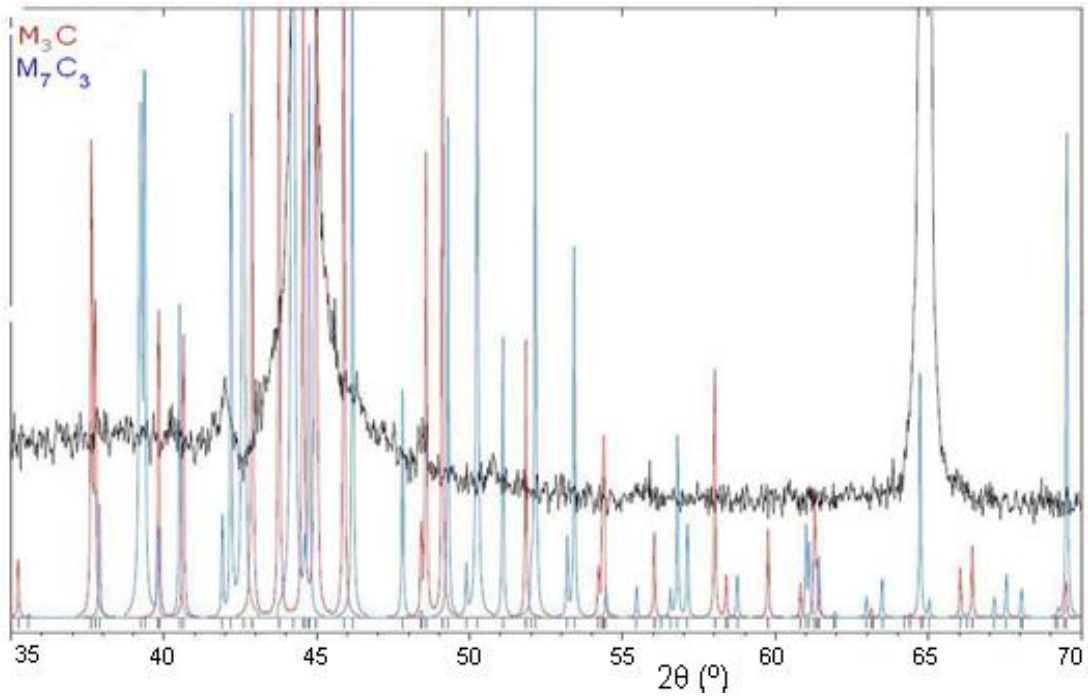
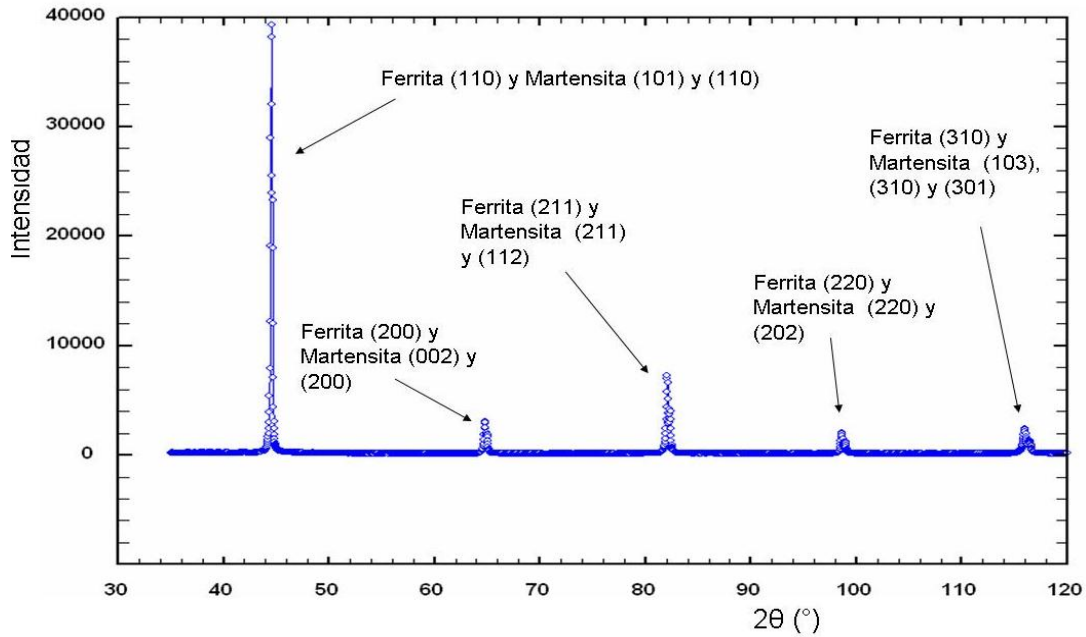


**Figura 42. Difractograma correspondiente a la muestra enfriada a 170° C/h.**

En este caso, al igual que en la muestra anterior, se pueden apreciar los picos correspondientes a una estructura mixta martensítico – ferrítica, con la martensita como fase mayoritaria.

También en esta muestra se observa la presencia de picos de austenita retenida, presumiblemente en una cantidad mayor a la observada para la muestra enfriada a 190°C/h. Al mismo tiempo, algunos picos de muy baja intensidad ( $2\theta \approx 46^\circ$  y  $48^\circ$ ) podrían corresponderse con la presencia de cementita o cementita aleada.

### Muestra 3: Enfriada a 70°C/h



**Figura 43. Difractograma correspondiente a la muestra enfriada a 70° C/h.**

Esta muestra también presenta picos correspondientes a una estructura mixta martensítico - ferrítica, pero en este caso ya no se observa la presencia de los picos de austenita retenida como en las muestras enfriadas a 190 °C/h y 170 °C/h. El rasgo distintivo para el conjunto de picos de difracción de la matriz es la disminución significativa de sus anchos aparentes. Por otra parte, se hacen más evidentes picos

asignables a fases precipitadas ( $2\theta \approx 42^\circ, 46^\circ, 48^\circ$  y  $51^\circ$ ) entre las cuales se seleccionó como posibles –sobre la base de la comparación mencionada en el capítulo anterior– a los carburos de tipo  $M_3C$  (cementita o cementita aleada) y  $M_7C_3$  con  $M = Cr, Fe$ .

#### Muestra 4: Enfriada a $60^\circ C/h$

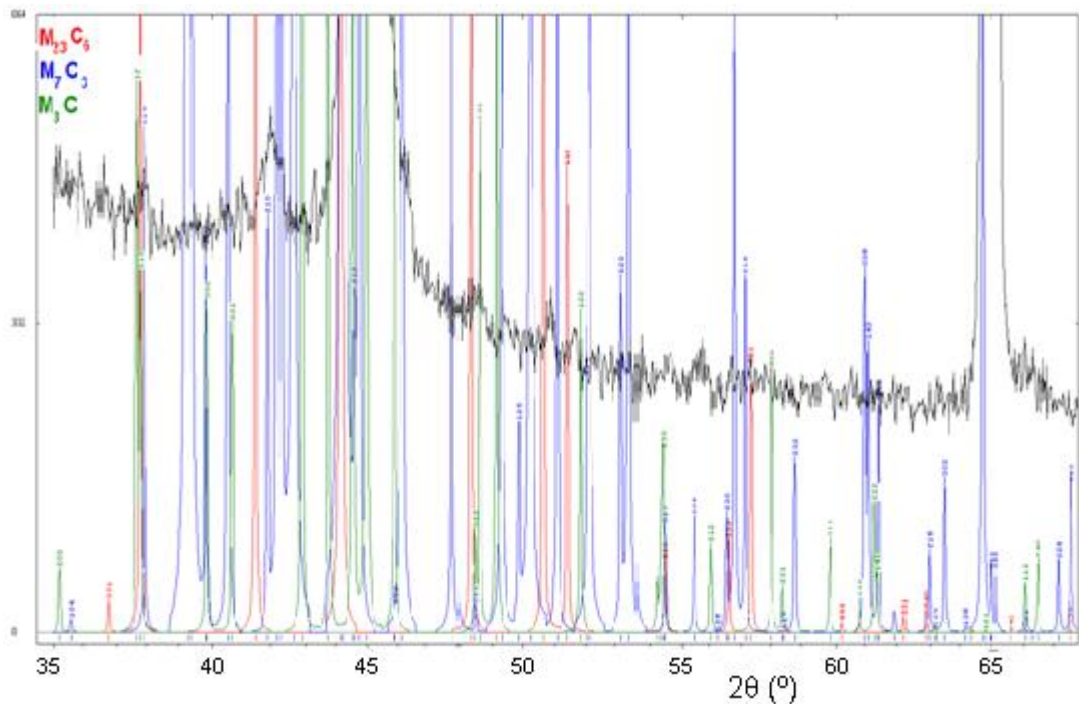
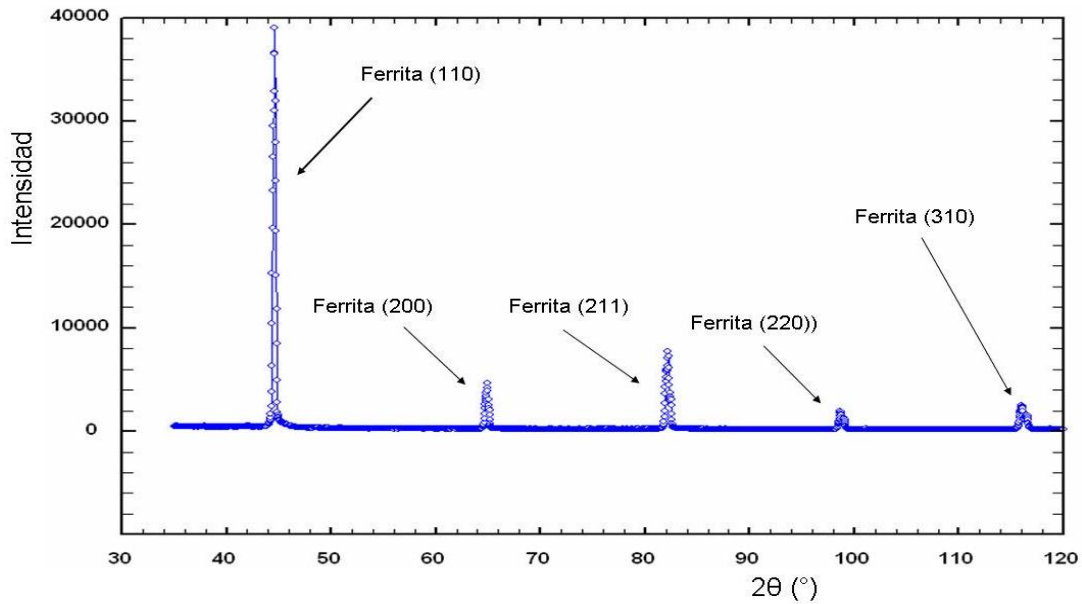


Figura 44. Difractograma correspondiente a la muestra enfriada a  $60^\circ C/h$ .

Esta muestra presenta una estructura completamente ferrítica y, al igual que en la muestra enfriada a 70 °C/h, no se observan picos de austenita retenida. Entre las posibles fases precipitadas presentes puede agregarse a las anteriormente propuestas - siempre en forma tentativa- el carburo de tipo  $M_{23}C_6$ .

#### **4.3.2. Fracción en volumen de austenita retenida**

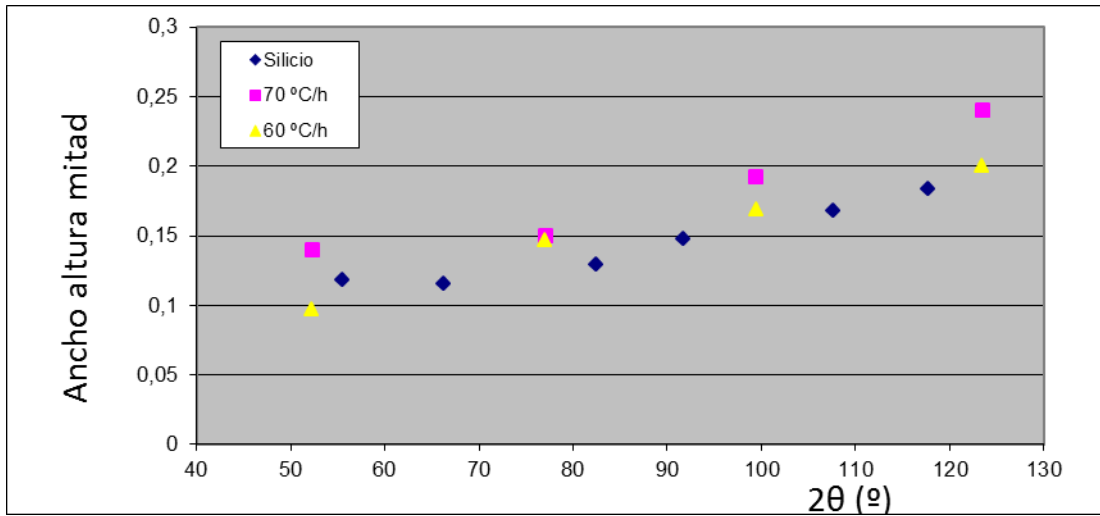
La estimación, que fue realizada sobre la base del procedimiento mencionado en el inciso 3.4.2.2 –usando tres picos de la fase ferrita y dos picos de la fase austenita-, se puede apreciar en la Tabla 4.

<b>Muestra</b>	<b>Austenita retenida (%)</b>
<b>Enfriada a 190 °C/h</b>	3.4
<b>Enfriada a 170 °C/h</b>	5.0

**Tabla 4. Porcentaje de austenita retenida estimado a partir de resultados obtenidos mediante difracción de rayos X.**

#### **4.3.3. Análisis de la microdeformación y el tamaño de dominio de difracción**

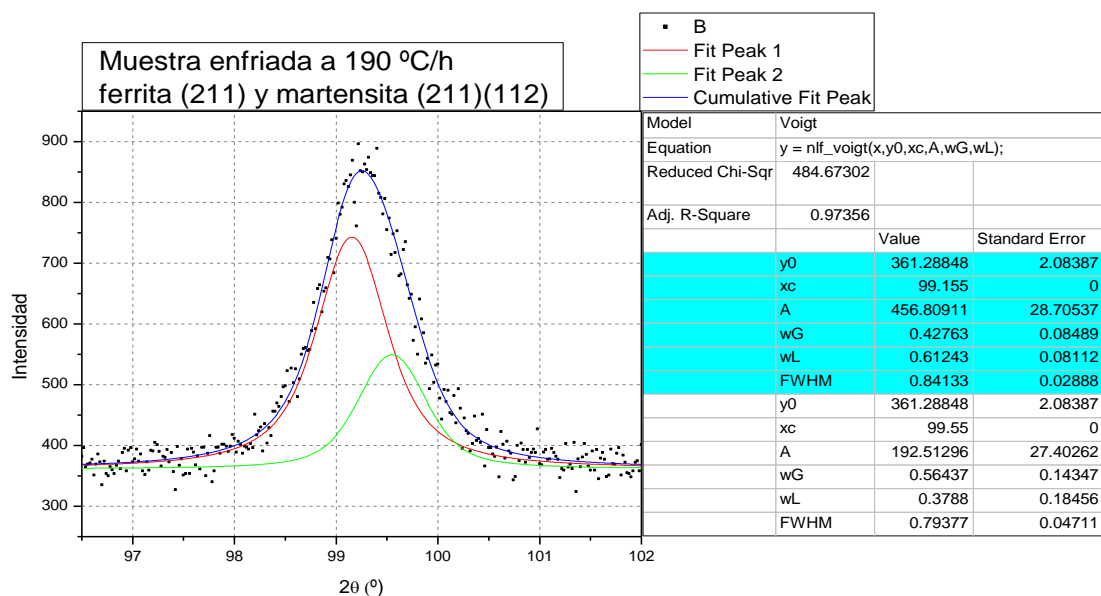
Como se anticipó en la sección 3.4.2.2, para las determinaciones de ancho de pico correspondientes a las muestras enfriadas a 190 y 170 °C/h (en las cuales predomina la fase martensítica), se restó al ancho observado el ancho instrumental, que se obtuvo calibrando con un patrón de silicio puro (Figura 45). Esto permitió obtener valores “puros” de deformación y tamaño de dominio de difracción. En cambio, para las otras dos muestras no se apeló a dicho procedimiento, dado que la muestra enfriada a 70 °C/h presenta gran cantidad de ferrita y la muestra enfriada a 60 °C/h es completamente ferrítica. La ferrita se caracteriza por ser libre de deformación y poseer cantidades pequeñas de dislocaciones, lo cual lleva a que los anchos aparentes (a altura mitad e integral) de estas muestras se asemejen a los de la muestra utilizada como referencia (silicio). La comparación de anchos que sustenta este criterio se exhibe en la Figura 45.



**Figura 45. Ancho aparente (a altura mitad) para los picos de difracción en las muestras enfriadas a 70 y 60 °C/h y para la muestra de Si utilizada como patrón.**

En la Figura 46 se muestran dos ejemplos, correspondientes a las muestras enfriadas a 190 y 70 °C/h, de los ajustes realizados para cada pico de difracción ((211) de ferrita y (211) y (112) de martensita), utilizando una función de Voigt y separando convenientemente la contribución  $K\alpha_2$ . Asimismo, en la Tabla 5 se pueden apreciar los anchos aparentes (a altura mitad e integral) de los picos de difracción.

En las Figuras 47 y 48 se muestran los resultados obtenidos a partir del análisis del perfil de línea de los picos de difracción de rayos X.



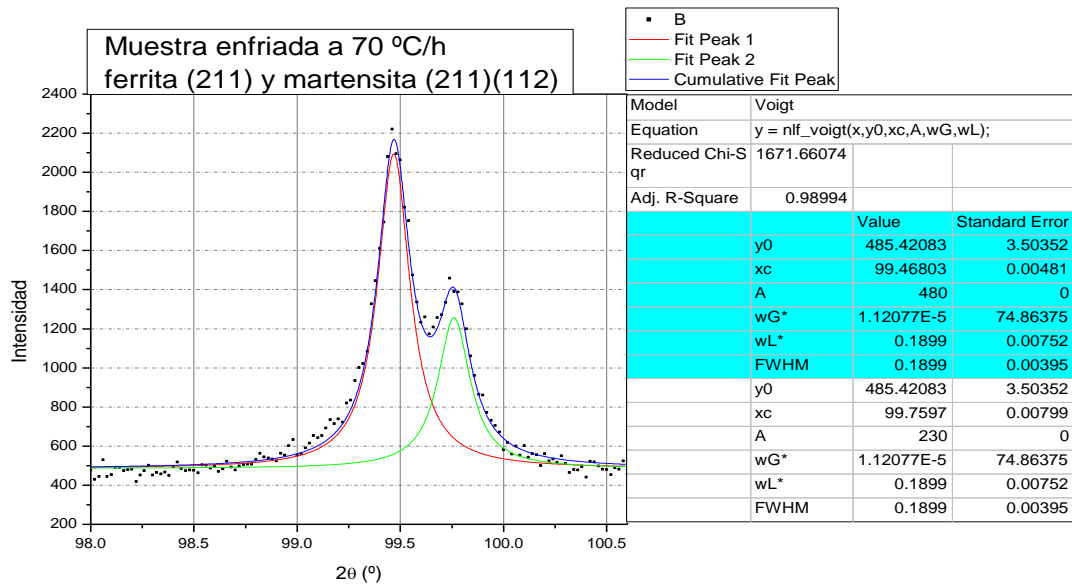


Figura 46. Ajustes realizados utilizando una función de Voigt.

Finalmente, cabe aclarar que para las muestras enfriadas a 190, 170 y 70 °C/h no se separaron las contribuciones correspondientes a las fases ferrita y martensita, que aparecen casi completamente superpuestas en los difractogramas. En consecuencia, los valores determinados para la microdeformación y el tamaño de dominio de difracción deben interpretarse como “valores medios” que conllevan información tomada de *ambas* fases.

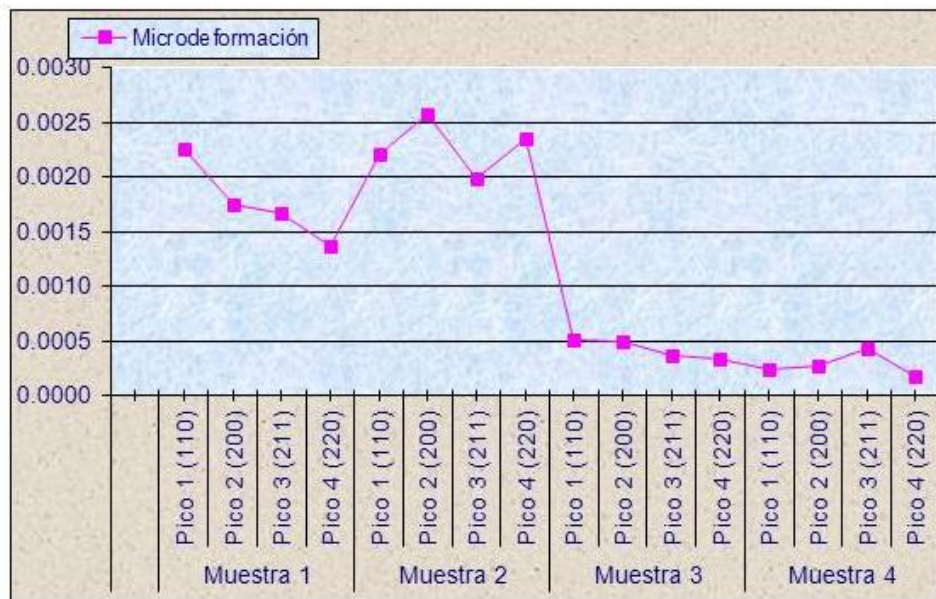


Figura 47. Microdeformación obtenida a partir del análisis del perfil de línea de los picos de difracción de rayos X.

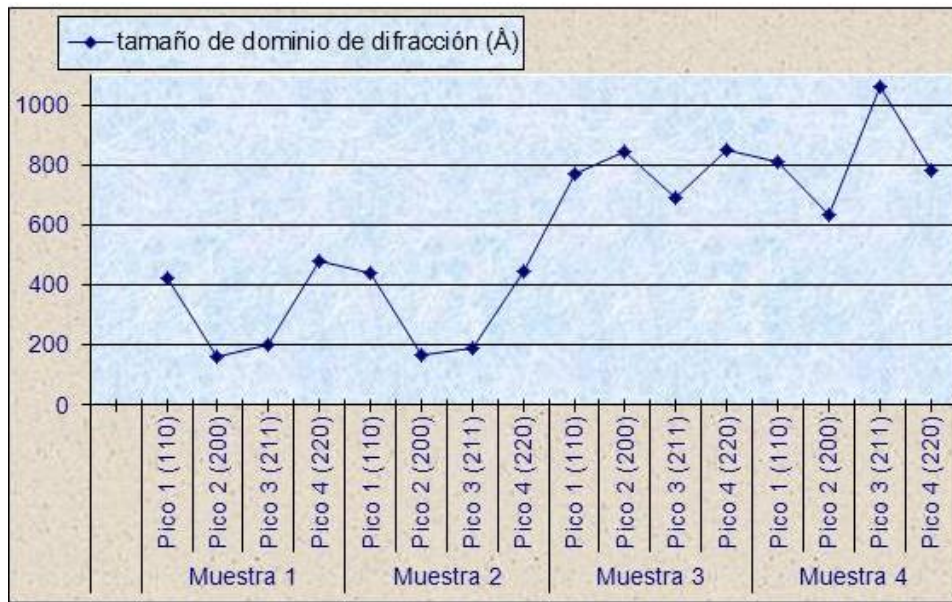


Figura 48. Tamaño de dominio de difracción obtenido a partir del análisis del perfil de línea de los picos de difracción de rayos X.

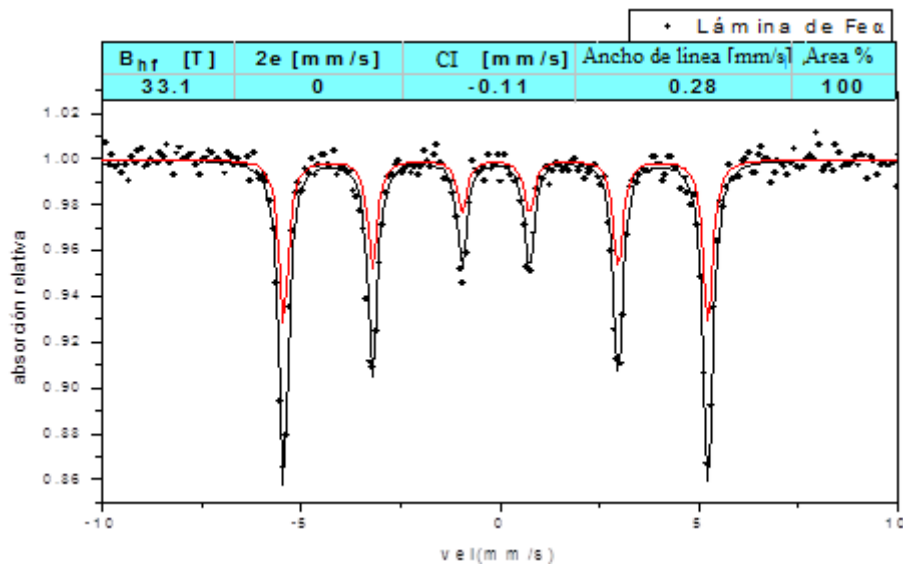
Muestra	2 θ	Ancho altura mitad (°)	Ancho integral (°)
190 °C/h	51.99	0.41	0.56
	76.74	0.72	1.06
	99.16	0.84	1.20
	123.30	0.84	1.12
170 °C/h	52.25	0.39	0.52
	76.98	0.82	1.15
	99.37	0.93	1.31
	123.32	1.23	1.54
70 °C/h	52.32	0.12	0.17
	77.18	0.15	0.21
	99.47	0.19	0.28
	123.59	0.24	0.33
60 °C/h	52.27	0.10	0.15
	77.03	0.15	0.22
	99.42	0.17	0.23
	123.48	0.20	0.31
Estado de recepción	52.15	0.16	0.22
	76.94	0.23	0.33
	99.36	0.25	0.35
	123.46	0.32	0.45

Tabla 5. Anchos aparentes (a altura mitad e integral) para los picos de difracción.

## 4.4. Espectroscopia Mössbauer

### Calibración

A modo de ejemplo se muestra un espectro de calibración, medido en una lámina de Fe metálico (Figura 49):

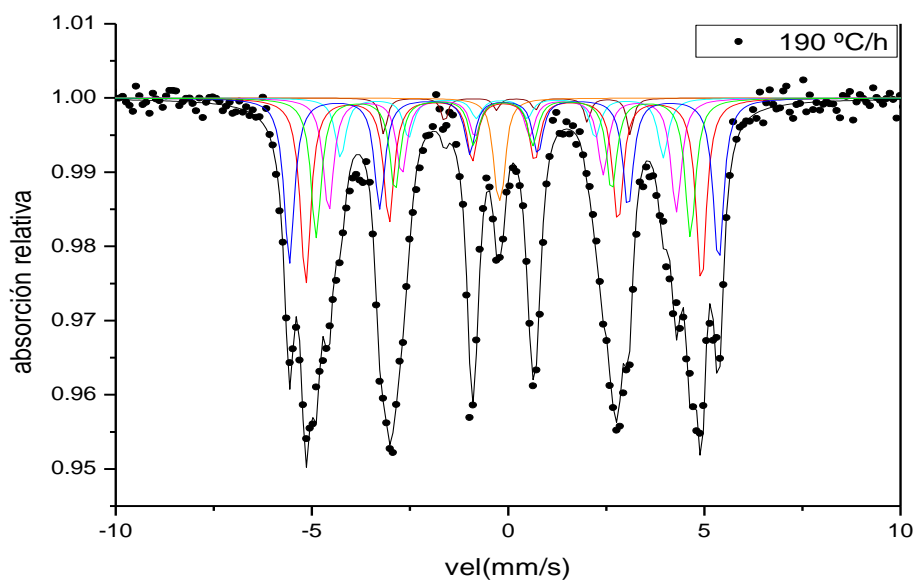


**Figura 49. Espectro Mössbauer con su ajuste correspondiente para la lámina de Fe  $\alpha$  utilizada como patrón de calibración.**

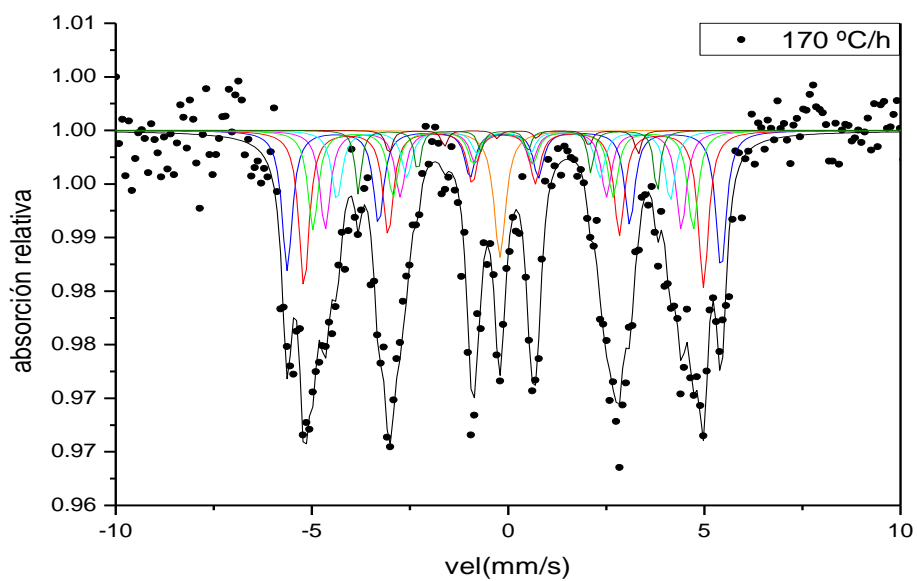
### Espectros Mössbauer con sus ajustes correspondientes para las muestras estudiadas

Los espectros (Figuras 50-53) fueron ajustados con 6 sextetos, de los cuales 5 fueron utilizados para caracterizar la matriz y el de menor valor de campo magnético hiperfino (cerca de 20 T) para caracterizar cierto tipo de precipitados.

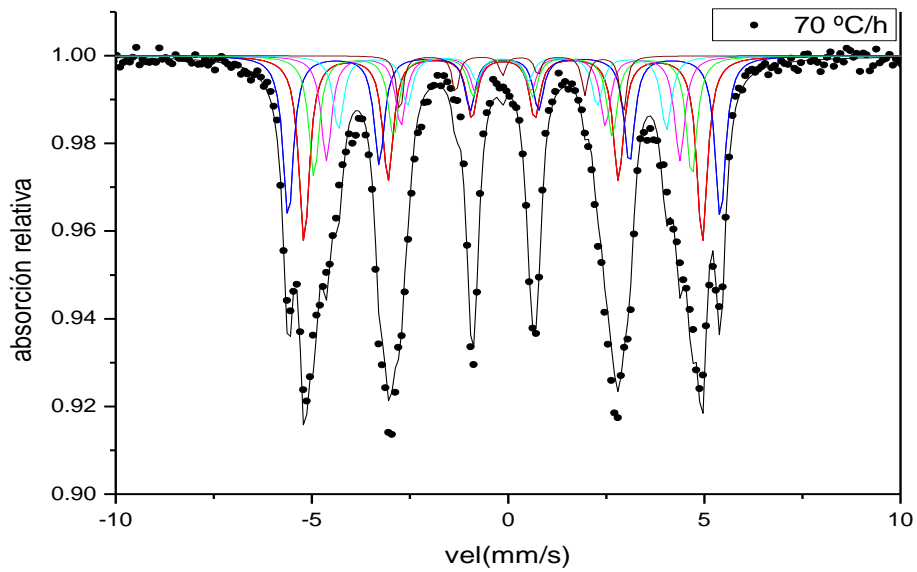
Además, para la muestra enfriada a 170 °C/h, se adicionó un sexteto extra para precipitados y un doblete que correspondería a la austenita retenida. También en la muestra enfriada a 190 °C/h apareció ese doblete. Para detalles sobre la asignación de fases, ver el Capítulo 5. Los parámetros hiperfinos que surgieron de los ajustes se detallan en la Tabla 6.



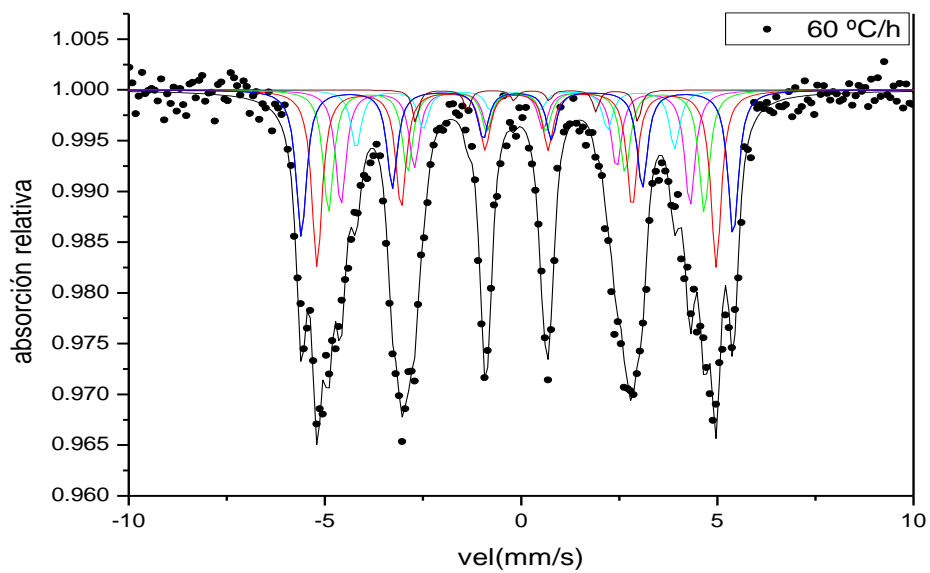
**Figura 50. Espectro Mössbauer con su ajuste correspondiente para la muestra enfriada a 190 °C/h.**



**Figura 51. Espectro Mössbauer con su ajuste correspondiente para la muestra enfriada a 170 °C/h, adelgazada luego del tratamiento térmico (ver 3.3.1).**



**Figura 52. Espectro Mössbauer con su ajuste correspondiente para la muestra enfriada a 70 °C/h.**



**Figura 53. Espectro Mössbauer con su ajuste correspondiente para la muestra enfriada a 60 °C/h.**

Muestra	Subespectro	$B_{HF}$ [T]	$2\varepsilon_Q$ [mm/s]	DC [mm/s]	CI [mm/s]	WID [mm/s]	Area [%]
Enfriada a 190 °C/h	1	33.91	0	0	0.00	0.32	23
	2	31.27	0	0	-0.01	0.32	27
	3	29.58	0	0	-0.02	0.32	20
	4	27.48	0	0	-0.04	0.32	16
	5	25.49	0	0	-0.06	0.32	9
	6	0	0	0.13	-0.12	0.27	3
	7	19.63	-0.22	0	0.19	0.19	2
Enfriada a 170 °C/h	1	34.28	0	0	0.01	0.32	22
	2	31.55	0	0	0	0.32	25
	3	30.02	0	0	-0.01	0.32	16
	4	28.15	0	0	-0.01	0.32	15
	5	26.35	0	0	-0.01	0.32	11
	6	0	0	0	-0.09	0.36	6
	7	23.62	0.09	0	0.05	0.19	4
	8	19.69	-0.08	0	0.29	0.19	1
Enfriada a 70°C/h	1	34.14	0	0	0.01	0.32	24
	2	31.45	0	0	-0.02	0.32	29
	3	29.85	0	0	-0.03	0.32	18
	4	27.93	0	0	-0.03	0.32	15
	5	25.91	0	0	-0.04	0.32	11
	6	17.65	-0.22	0	0.30	0.19	3
Enfriada a 60 °C/h	1	34.13	0	0	0.01	0.32	23
	2	31.54	0	0	0.00	0.32	28
	3	29.56	0	0	-0.01	0.32	20
	4	27.58	0	0	-0.03	0.32	18
	5	25.16	0	0	-0.03	0.32	9
	6	17.54	-0.13	0	0.31	0.19	2

**Tabla 6. Valores de parámetros hiperfinos para cada una de las muestras (CI: corrimiento isomérico –  $2\varepsilon_Q$ : corrimiento cuadrupolar –  $B_{hf}$ : campo magnético hiperfino – DC: desdoblamiento cuadrupolar – WID: ancho de línea).**

**Nota:** los colores para los números de subespectro coinciden con los colores de los subespectros utilizados en las Figuras 49-53 para los ajustes correspondientes.

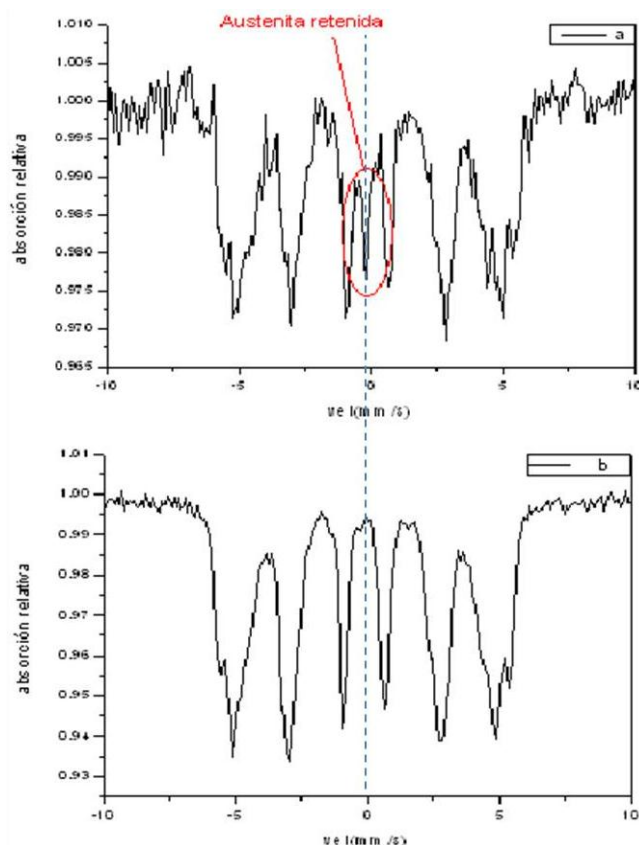
#### 4.5. Caso especial de disposición experimental durante el tratamiento térmico

Como se mencionó en 3.3.1, se realizó una prueba con una configuración experimental diferente durante el tratamiento térmico para el caso de la muestra enfriada a 170 °C/h.

En lugar de colocar la muestra de 0.5 mm (serie A) sobre la muestra de 0.1 mm (serie B), como en el caso de los tratamientos térmicos con enfriamiento a 190, 70 y 60 °C/h, se eligió la configuración opuesta (muestra de 0.1 mm sobre muestra de 0.5 mm). Las caracterizaciones realizadas en este caso específico se presentan a continuación.

### Espectroscopia Mössbauer

En la 54 (b) resulta notoria la ausencia del subespectro correspondiente a austenita (doblete prominente en la parte central del espectro) obtenido para la muestra de 0.10 mm de espesor, que sí aparece en el espectro medido para la muestra de 0.50 mm de espesor tratada térmicamente y luego adelgazada a 0.10 mm (Figura 54 (a), que reproduce la Figura 51 para una mejor visualización).

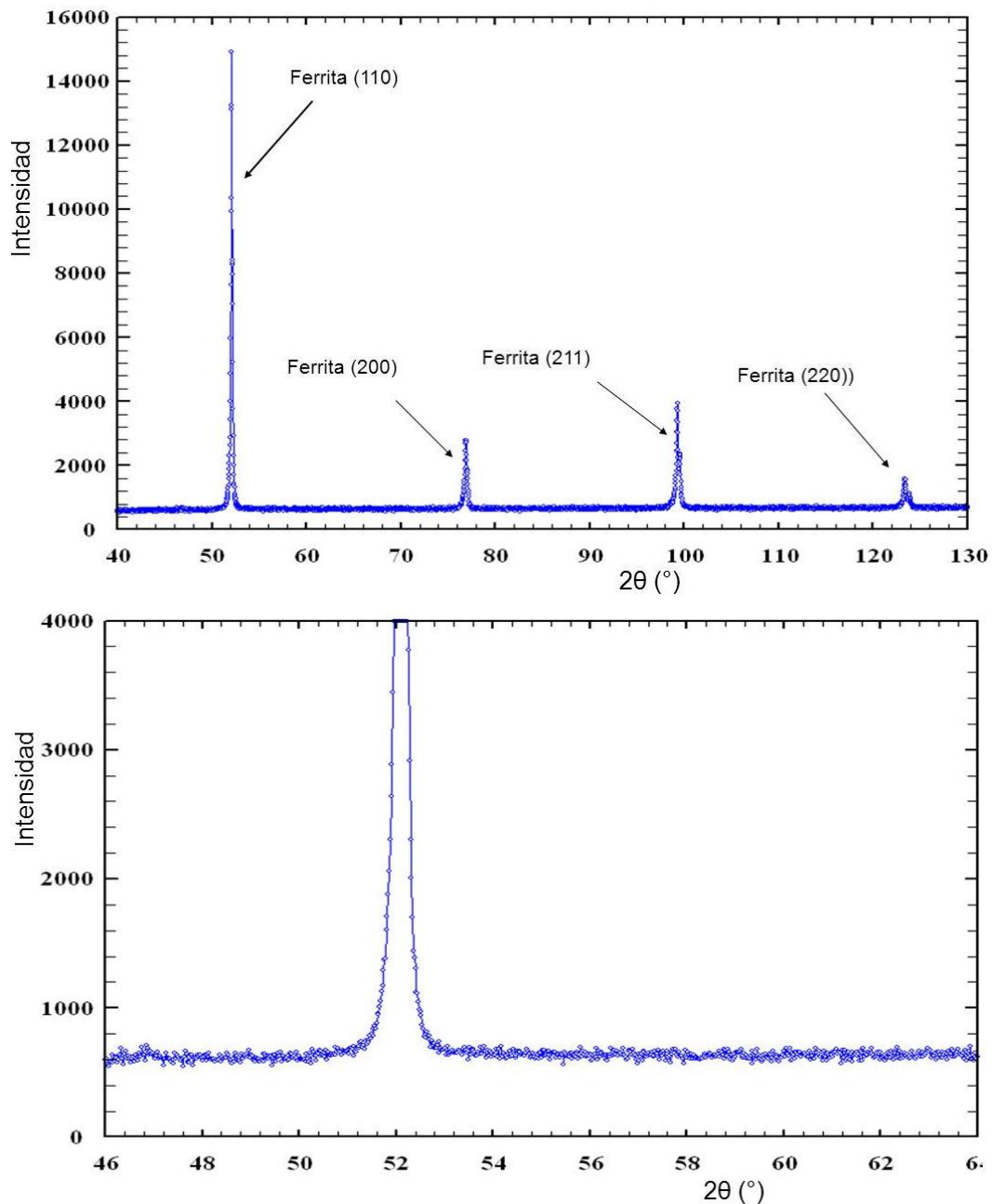


**Figura 54. Espectros de las muestras enfriadas a 170 °C/h, (a) adelgazada post-tratamiento térmico (b) adelgazada pre-tratamiento térmico.**

### Difracción de Rayos X

En la Figura 55 (muestra de 0.10 mm de espesor) se observa una disminución significativa de los anchos aparentes de los picos de difracción y la desaparición de los picos correspondientes a la austenita retenida en relación con el análisis del

difractograma de la Figura 42 (muestra de 0.50 mm de espesor tratada térmicamente y luego adelgazada a 0.10 mm).



**Figura 55. Difractograma correspondiente a la muestra delgada enfriada a 170 °C/h.**

## 4.6. Ensayo de dureza Vickers

En la Tabla 7 se exhiben las durezas medidas para cada una de las fases que componen la matriz en las muestras estudiadas.

En el caso de las mediciones efectuadas en la fase martensita de las muestras enfriadas a 190 y 170 °C/h se consideró un promedio de los valores obtenidos para cada punto medido, e idéntico criterio se aplicó para las efectuadas en la fase ferrita de la muestra enfriada a 60 °C/h. Por otra parte, en los dos primeros casos la dureza de la fase ferrita no pudo medirse dado que los nódulos de ferrita presentes no eran suficientemente grandes como para contener las improntas en forma completa.

Para la muestra enfriada a 70 °C/h se realizaron mediciones en las dos fases presentes (martensita y ferrita). En el caso de la fase martensítica se optó por informar un rango de durezas, en vista de la dispersión de los valores registrados en dicha fase y que se supone producto de la gran heterogeneidad microestructural de la muestra. En efecto, las proporciones similares de martensita y ferrita y los tamaños pequeños hacen difícil lograr una huella localizada únicamente en la fase martensítica, o, en otras palabras, la topología de las fases influye en los valores de dureza, ya que las regiones de ferrita rodeadas de ferrita presentan un comportamiento frente a la indentación diferente de aquéllas que se encuentran rodeadas de martensita, y viceversa.

<b>Muestra</b>	<b>Fase</b>	<b>Dureza Vickers (HV)</b>
<b>Enfriada a 190 °C/h</b>	<b>Martensita</b>	<b>435 ± 12.7</b>
<b>Enfriada a 170 °C/h</b>	<b>Martensita</b>	<b>440 ± 13.6</b>
<b>Enfriada a 70 °C/h</b>	<b>Martensita</b>	<b>356-432 ± 1.3</b>
	<b>Ferrita</b>	<b>170 ± 2.7</b>
<b>Enfriada a 60 °C/h</b>	<b>Ferrita</b>	<b>163 ± 3.4</b>
<b>Muestra de Recepción</b>	<b>Martensita revenida</b>	<b>253 ± 13.3</b>

**Tabla 7. Promedio de los resultados obtenidos en los ensayos de dureza Vickers.**

## 5. Discusión

### 5.1. Transformaciones de fase de la matriz y velocidad de enfriamiento

Como se mencionó en el Capítulo 1, el diagrama de transformación en enfriamiento continuo del acero ASTM A335 P91 exhibe dos dominios microestructurales básicos. Dependiendo de las condiciones de enfriamiento a partir de la austenita como fase madre, fase que es termodinámicamente estable a temperaturas altas, pueden obtenerse ferrita con el agregado de precipitados y/o martensita. A partir de la observación metalográfica y de los resultados obtenidos mediante las otras técnicas de caracterización empleadas en el presente trabajo, se pudieron apreciar estos dos dominios, delimitados por las denominadas velocidades críticas.

La determinación de los rangos de velocidades de enfriamiento requeridos industrialmente para asegurar la obtención de una dada microestructura final es de suma importancia. En un trabajo previo [23] sobre el acero ASTM P91, las velocidades críticas para la formación de ferrita y martensita se acotaron entre 100 y 50 °C/h y entre 200 y 150 °C/h respectivamente, para las mismas condiciones de austenizado. Los resultados surgidos de la serie experimental del presente trabajo (Capítulo 4), acotaron aún más la velocidad crítica para la formación de ferrita (entre 70 y 60 °C/h) y la velocidad crítica para la formación de martensita (entre 200 y 190 °C/h); si bien cabe recordar que existe una diferencia significativa en los espesores de las muestras utilizadas en nuestro caso con respecto a [23]. Este hecho se dedujo rápidamente a partir de las observaciones que se realizaron mediante microscopias óptica y electrónica de barrido, que mostraron claramente nódulos pequeños de ferrita ya en la muestra enfriada a 190 °C/h, listones de martensita en la muestra enfriada a 70 °C/h y una estructura completamente ferrítica, caracterizada por granos equiaxiales con bordes redondeados, en la muestra enfriada a 60 °C/h. Se desprende además que no es sino a partir del valor 60 °C/h que la velocidad de enfriamiento es lo suficientemente lenta como para completar el proceso de difusión y permitir la transformación completa a la ferrita.

El análisis de imagen, por su parte, brindó una estimación de la fracción en volumen de ferrita presente en las muestras con estructura mixta, notándose una diferencia significativa entre las muestras enfriadas a 190 y 170 °C/h (<1%) y la enfriada a 70 °C/h (~35%). Estos resultados son plenamente consistentes con la tendencia cinética

esperada. Cuando el enfriamiento es más lento, el porcentaje de ferrita aumenta, ya que la transformación de austenita en ferrita tiene más tiempo para llevarse a cabo.

Finalmente, la forma y tamaño de los granos ferríticos observados en las microscopías de la muestra enfriada a 60 °C/h sugieren un mecanismo de nucleación en los bordes de grano austeníticos y puntos triples, a alta temperatura. En particular, la nucleación en puntos triples da por resultado un crecimiento de los nódulos ferríticos que puede extenderse en varios granos austeníticos vecinos sin colisionar con otros nódulos en etapas tempranas de dicho crecimiento; alcanzándose, en promedio, un tamaño final mayor.

## **5.2. Caracterización de la matriz luego de los ciclos de enfriamiento continuo**

### **5.2.1. Análisis de microdeformación y tamaño de dominio de difracción**

Se pudo apreciar claramente cómo la microdeformación en las muestras enfriadas a 190 °C/h y 170 °C/h es mayor que la calculada para las muestras enfriadas a 70 °C/h y 60 °C/h. Este comportamiento es el esperado, ya que a altas velocidades de enfriamiento la fase martensítica es la dominante, distinguiéndose por poseer una estructura muy deformada, con una alta densidad de dislocaciones. A bajas velocidades de enfriamiento es la ferrita la que predomina, caracterizada por ser una fase libre de deformación y poseer cantidades pequeñas de dislocaciones (en este caso la muestra enfriada a 60 °C/h es completamente ferrítica).

Por otra parte, se observa cómo el tamaño de dominio de difracción resulta mayor en las muestras enfriadas a 70 °C/h y 60 °C/h. Esto también es un resultado esperado, ya que la martensita se caracteriza por poseer una gran cantidad de interfases (bordes de listones, bordes de paquetes de listones, bordes de bloques de paquetes y ex-bordes de grano austeníticos) que dan cuenta de una división fina de la microestructura, que redonda a su vez en un ensanchamiento de los picos de difracción.

Además, se observa que los anchos aparentes disminuyen considerablemente cuando se pasa de la muestra enfriada a 170 °C/h a la enfriada a 70 °C/h. Este comportamiento está en línea con los resultados anteriores dado que, como se indicó, en las muestras enfriadas a 190 °C/h y 170 °C/h predomina la fase martensítica.

### **5.2.2. Ensayo de dureza Vickers**

La dureza Vickers medida para la muestra de recepción concuerda con el certificado de propiedades de este acero (ver Apéndice, 7.1). Por otro lado, las durezas obtenidas para las muestras enfriadas a distintas velocidades, siguieron una tendencia consistente con la información previa disponible para este tipo de acero en estados metalúrgicos similares [9]. A medida que la velocidad de enfriamiento de las muestras disminuye, la proporción de ferrita en las mismas aumenta. Este hecho produce una disminución de la dureza, ya que esta fase es producto de una cinética de nucleación y crecimiento caracterizada por ser libre de deformación y poseer cantidades pequeñas de dislocaciones. A su vez, este comportamiento es consistente con lo discutido en el inciso 5.2.1.

### **5.2.3. Estructura hiperfina de la matriz**

La presencia de carbono intersticial en la red martensítica produce cambios en los valores del campo magnético hiperfino respecto del valor correspondiente a ferrita pura ( $B_{hf} : 33 \text{ T}$ ). En el caso particular de los aceros ASTM A335 P91, el contenido de carbono es bajo (0.10 %), y por lo tanto la diferenciación entre las fases martensítica y ferrítica mediante Espectroscopia Mössbauer se dificulta.

Conforme a un estudio realizado por Ron y col. [34] para la fase martensítica se pueden diferenciar tres subespectros correspondientes a tres celdas unitarias: una bcc y dos bct con distinto cociente  $c/a$  (siendo  $a$  y  $c$  los parámetros de red correspondientes). Las intensidades de estos subespectros dependen del contenido de átomos de carbono que ocupen sitios intersticiales en el material. Debido al bajo contenido de carbono en el acero estudiado, las contribuciones bct resultan despreciables. En consecuencia, para el análisis de los espectros se consideró una matriz de tipo bcc en su totalidad.

Entonces, para modelar la matriz se consideraron 5 subespectros con parámetros característicos de fases de tipo bcc, teniendo en cuenta un trabajo previo de Wertheim y col. [39]. Ellos estudiaron la estructura hiperfina de aleaciones ferromagnéticas binarias ricas en hierro de tipo  $\text{FeX}$  (donde  $X = \text{Mn, Ti, V, Co, Cr, Ru, Sn, Al, Ga}$  o  $\text{Ru}$  es el elemento aleante), llegando a la conclusión de que el campo magnético de un determinado sitio de Fe es proporcional al número de impurezas vecinas cercanas. Para

describir los diferentes campos magnéticos posibles para el hierro, dependiendo de la esfera de coordinación en la que se encuentre la impureza, estos autores formularon una expresión matemática semi-empírica:

$$B(m, n) = B_{hf\ Fea} (1 + an + bm) (1 + kc), \quad (1)$$

donde  $n$  y  $m$  son el número de aleantes sustitucionales ubicados como primeros y segundos vecinos respectivamente. Por otra parte  $a$ ,  $b$  y  $k$  son las constantes de proporcionalidad (distintas para primeros y segundos vecinos) y  $c$  es la concentración atómica del aleante.

Teniendo en cuenta que en nuestro acero el Cr es el aleante mayoritario y que al poseer un radio atómico similar al del Fe tiene una alta probabilidad de sustituirlo en la red, se considera una distribución aleatoria del mismo en la red bcc de Fe. En tal red el Fe tiene 8 sitios como primeros vecinos y 6 como segundos vecinos. La probabilidad de que cada campo magnético generado por estos sitios diferentes contribuya al espectro, se puede determinar mediante la siguiente ecuación:

$$P(n, m) = \binom{8}{n} \binom{6}{m} c^{n+m} (1 - c)^{14-n-m}. \quad (2)$$

En un estudio previo en el ámbito del grupo de trabajo en el cual se realiza el presente trabajo [23], se calcularon los valores de campo magnético hiperfino según la ecuación (1) y la probabilidad de ocurrencia de cada uno de ellos según la ecuación (2). Estos valores se detallan en la Tabla 8. Tomando valores de  $N \leq 4$ , donde  $N = n+m$  -ya que éstos representan el 99,5 % de las contribuciones al espectro Mössbauer-, se modeló entonces a la matriz con 5 subespectros (uno para cada valor de N: 0, 1, 2, 3 y 4).

Entre los valores experimentales obtenidos para los ajustes de los espectros de este trabajo (Tabla 6, 4 4), se observa que los campos magnéticos hiperfinos decrecen con el contenido de Cr sustituido (átomo no magnético), en concordancia con el modelo de Wertheim.

También se deduce que estos valores muestran mejor correspondencia con los calculados en la Tabla 8 para  $N = 0, 1$  y  $2$ , indicando que el Cr tiene una alta

probabilidad de sustituir al Fe como primer y segundo aleante sustitucional en las primeras esferas de coordinación. Para  $N = 3$  y  $4$ , en cambio, se observa un leve apartamiento de los valores medidos en relación a los calculados. Este hecho podría deberse también a la presencia de otros aleantes y/o a aleantes en esferas de coordinación más alejadas.

En cuanto a las proporciones (%) en la Tabla 8), el modelo permite corroborar el máximo de probabilidad que se advierte para  $N = 1$ .

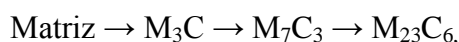
Por otro lado, se ve que a medida que el campo magnético hiperfino decrece para la fase matriz, el corrimiento isomérico también lo hace (ver Tabla 6, 4.4). Esto se debe al aumento en el contenido de cromo sustitucional, que provoca un aumento de la densidad electrónica en el núcleo de Fe. Este hecho es consecuencia de la menor electronegatividad que posee el cromo frente al Fe.

<b>N</b>	<b>(n, m)</b>	<b><math>B_{hf}</math> [T]</b>	<b>%</b>
<b>0</b>	(0,0)	34.2	29.4
<b>1</b>	(1,0); (0,1)	31.4	37.6
<b>2</b>	(2,0); (1,1); (0,2)	28.5	22.3
<b>3</b>	(3,0); (2,1); (1,2); (0,3)	25.7	8.2
<b>4</b>	(4,0); (3,1); (2,2); (1,3); (0,4)	22.9	2.0

**Tabla 8. Campos hiperfinos y porcentajes calculados según las ecuaciones (1) y (2) para cada valor de  $N = n+m$ ,  $N \leq 4$ .**

### 5.3. Fases precipitadas

En aceros que contienen elementos formadores de precipitados, la secuencia de formación de ellos está estrechamente asociada al diseño del ciclo térmico. Algunos precipitados serán estables para determinados estados metalúrgicos, y aparecerán cuando el ciclo térmico al que es sometido el acero se acerque a dichos estados en condiciones próximas al equilibrio. También existen otros tipos de precipitados, que podrán nuclear y crecer más rápidamente que las fases estables cuando el ciclo térmico se aparte de tales condiciones. En aceros al cromo, la secuencia normal de precipitación durante el revenido isotérmico es la siguiente [1]:



donde M: mezcla de átomos metálicos, principalmente Cr y Fe.

En la presente tesis se observó la formación de una gran variedad de precipitados de distinto tipo en cuanto a sitios de nucleación, morfologías y tamaños, lo que sugiere, a su vez, diferentes mecanismos de precipitación operantes. La observación de diferentes mecanismos de precipitación es consistente con el hecho de que el proceso de enfriamiento continuo es, dentro del ámbito de velocidades exploradas en este trabajo, una condición apartada del equilibrio.

Las observaciones mediante **microscopia electrónica de barrido** han sido útiles para diferenciar morfológicamente los precipitados presentes en las muestras. Dentro de la *fase martensítica*, para el caso de las muestras enfriadas a 190 y 170 °C/h, se observaron mayoritariamente precipitados que se han denominado “orientados” y “rosetas” y que fueron identificados como de tipo  $M_3C$ . Esta identificación se pudo realizar sobre la base de revisiones bibliográficas y a la experiencia previa del grupo en el cual se desarrolló este trabajo.

- Los precipitados orientados en direcciones preferenciales (de ~ 100 nm de largo y 15 nm de ancho), fueron identificados como de tipo  $M_3C$ , ya que concuerdan en morfología, orientación y tamaño con los observados por W. B. Jones y col. [40] en muestras de acero 9Cr-1Mo y por C. Liu y col.[41] en muestras de acero T91. W. B. Jones y col. interpretan que estos precipitados podrían corresponder a un proceso de auto-revenido. Liu y col., en cambio, sobre la base de mediciones con un calorímetro diferencial de barrido, sugieren que estos precipitados se formarían a alta temperatura (por encima de 750°).
- Los de tipo roseta podrían corresponder a clusters de precipitados de tipo  $M_3C$  de distinta morfología con posterior coalescencia de los mismos.

Por otro lado, dentro de la *fase ferrítica*, en las muestras enfriadas a 70 y 60 °C/h, se observaron mayoritariamente precipitados orientados, de tipo fibras, facetados y rosetas. Estos precipitados se advierten en tamaños y fracciones en volumen mayores que los

correspondientes a las muestras enfriadas más rápidamente, y se encuentran distribuidos tanto en el interior como en los bordes de grano.

- Los precipitados orientados en direcciones preferenciales y los denominados facetados podrían identificarse con precipitación de tipo  $M_3C$  y  $M_7C_3$  respectivamente. Esta asignación tentativa se realiza sobre la base de la comparación en tamaño, orientación y morfología con los precipitados observados por D. V. Shtansky y col. [42].
- Por otra parte, la precipitación de tipo fibras ha sido observada en experimentos de transformación isotérmica parcial a 700 °C de aleaciones experimentales Fe 10% Cr 0.2 % C y el carburo asociado fue identificado como de tipo  $M_{23}C_6$  [43]. Esto sugiere que en nuestro caso, a pesar de haberse trabajado en condiciones de enfriamiento continuo, los precipitados tipo fibras podrían corresponder a dicho carburo.

Por su parte, las determinaciones efectuadas por **difracción de rayos X** podrían ser consistentes con la presencia de precipitados tipo  $M_3C$  en las muestras enfriadas a 170, 70 y 60 °C/h, tipo  $M_7C_3$  en las muestras enfriadas a 70 y 60 °C/h y tipo  $M_{23}C_6$  en la muestra enfriada a 60 °C/h.

Además, la abundancia relativa de precipitados de tipo  $M_3C$ , observada mediante **espectroscopia Mössbauer** y exhibida en la Tabla 6, es similar en todas las muestras. Debido a su abundancia relativa pequeña frente a la de la matriz, la caracterización se torna dificultosa. Por esa razón no se tuvo en cuenta la posible presencia de otros precipitados (de tipo  $M_{23}C_6$  y/o  $M_7C_3$ ) que se verían como dobletes en el espectro y que quedarían enmascarados frente a la abundancia relativa de la matriz.

En la Tabla 6 se puede notar además una disminución del campo magnético hiperfino para los precipitados ( $M_3C$ ) en las muestras enfriadas a 60 y 70 °C/h con respecto a aquellos correspondientes a las muestras enfriadas a 190 y 170 °C/h. La revisión de trabajos previos en la literatura que incluyen datos sobre campos magnéticos hiperfinos para precipitados de tipo cementita y cementita aleada [36, 37], sugiere que esa disminución podría corresponder a que los precipitados de las muestras enfriadas a 60 y

70 °C/h poseen una mayor proporción de Cr sustituyendo al Fe. En efecto, el Cr sustitucional (no magnético), provoca una disminución del campo magnético hiperfino. El enriquecimiento en Cr de los precipitados presentes en las muestras enfriadas a 60 y 70 °C/h podría relacionarse con resultados previos obtenidos en el ámbito del mismo grupo de trabajo, que indican que la fase cementita está presente en muestras normalizadas y revenidas hasta temperaturas relativamente altas y que dan cuenta, además, de un enriquecimiento en Cr de dicha fase a medida que aumenta la temperatura de revenido [11].

Este conjunto de determinaciones sugiere una posible secuencia de precipitación asociada a las condiciones de enfriamiento, a saber, la disminución de la velocidad de enfriamiento llevaría a la formación de precipitados con un “orden de estabilidad” que reproduce el observado en el caso del revenido isotérmico (Matriz =>  $M_3C$  =>  $M_7C_3$  =>  $M_{23}C_6$ ). En otras palabras, a medida que la velocidad de enfriamiento disminuye el tiempo disponible para la transformación permitiría la precipitación de segundas fases termodinámicamente más estables ( $M_7C_3$  y/o  $M_{23}C_6$ ).

Finalmente, no se pudo brindar información en cuanto a la presencia de precipitados de tipo MX (M=Cr, Nb, V; X=C, N). De haberlos, su fracción en volumen sería demasiado baja como para ser detectada por difracción de rayos X y su determinación mediante espectroscopia Mössbauer no sería posible por no poseer hierro en su composición química. De este modo, la única posibilidad de acceso a su identificación es la utilización de la microscopía electrónica de transmisión, estudio que se recomienda como trabajo a futuro.

#### **5.4. Austenita retenida**

La presencia de austenita retenida se pudo apreciar en los diagramas de difracción de rayos X de las muestras enfriadas a 190 y 170 °C/h. A pesar de los posibles errores acarreados por las fracciones en volumen relativamente bajas y los anchos de línea considerables, se estimó un porcentaje de austenita retenida de ~ 3.4 % para la muestra enfriada a 190 °C/h y de ~ 5.0 % para la muestra enfriada a 170 °C/h. Esta observación fue enriquecida por los espectros Mössbauer, que revelaron inequívocamente la presencia de esta fase en dichas muestras en porcentajes similares (~3% y 6%

respectivamente). La observación de la muestra enfriada a 190 °C/h por medio del MEB produjo indicios adicionales de la presencia de austenita retenida, teniendo en cuenta trabajos informados en la literatura previa [44]. Sin embargo, para confirmar su presencia debería realizarse a futuro una observación mediante microscopía electrónica de transmisión.

La detección de austenita retenida es un resultado importante, dado que su presencia podría constituirse en una fuente potencial de degradación de las propiedades del material en determinados procesos de manufactura (ver inciso 1.8).

Una posible explicación para la presencia de austenita retenida radica en el hecho de que la formación de listones de martensita conduce a acomodar la deformación plástica en la matriz circundante, lo que puede dar lugar a altas concentraciones de dislocaciones en la austenita. La interacción de algunas de estas dislocaciones con las dislocaciones situadas en los bordes de listones martensíticos limitaría la movilidad de éstos últimos, deteniéndose su crecimiento [1].

En trabajos anteriores los espectros Mössbauer habían sido obtenidos a partir de muestras en estado pulverulento. En el presente trabajo, por el contrario, se utilizaron láminas delgadas para la obtención de dichos espectros. Esta elección se basó en los resultados de un estudio reciente [45] sobre el mismo acero (ASTM A335 P91), en el ámbito del grupo de trabajo en el cual se realizó esta tesis. En ese trabajo, la fase austenita retenida fue clara e inequívocamente detectada por Espectroscopía Mössbauer cuando la muestra estudiada se obtuvo como lámina delgada, mientras que sólo se vislumbró de manera incipiente cuando la muestra se obtuvo a partir de polvo.

La posible influencia del estado de agregación y del estado de deformación de la muestra en la estabilidad de la fase austenita –y por ende, en la posibilidad de detectar la austenita retenida por medio de espectroscopía Mössbauer- ha sido ya señalada en la literatura previa. Así, es sabido que la transformación martensítica puede ser disparada por sobre su temperatura de inicio ( $M_s$ ) por deformación de la austenita. Cuando la tensión aplicada está por debajo de la tensión de fluencia de la austenita, la transformación se denominada *asistida por tensión*, y la influencia de la tensión puede describirse en términos de una fuerza impulsora mecánica que se suma a cualquier cambio en la energía libre química del material debido a la transformación. Por otro lado, si la tensión aplicada es lo suficientemente grande, puede producir defectos en la

austenita, que contribuyen a la nucleación de la martensita, y en ese caso la transformación se denomina *asistida por deformación*.

En este orden de ideas, A. Błachowski y col., en un estudio hecho en aceros dúplex mediante espectroscopía Mössbauer, constataron una diferencia de aproximadamente 25% en promedio en la abundancia de la austenita entre muestras en volumen y muestras en polvo [46]. Por su parte, S. Skrzypek y col. [47] informaron una disminución evidente en la abundancia de austenita retenida *en las capas superficiales* de un acero de baja aleación cuando una muestra en volumen era sometida a un ensayo de fatiga por contacto. Del mismo modo, A. Das y col. [48] informaron que la mayor parte de la variación en la fracción de martensita durante una deformación en tracción en aceros inoxidables austeníticos puede, aparentemente, atribuirse al hecho de que la tensión aplicada se suma a la fuerza impulsora para la transformación martensítica. Por último, B. Ning y col. [49] publicaron un estudio hecho en aceros T91, a partir del cual concluyeron que cuando se aplica una sollicitación de compresión a alta temperatura, el mecanismo de transformación a la martensita es inducido por deformación; mientras que cuando la misma se aplica a baja temperatura, la transformación martensítica es inducida por tensión.

Los antecedentes expuestos sugieren que el estado de tensión y deformación que adquieren las muestras al reducir las a polvo produce una contribución a la fuerza impulsora para la transformación martensítica. En otras palabras, el proceso de reducción a polvo promovería la desestabilización de la austenita retenida (que transformaría entonces a martensita), siendo ésta la razón por la cual el subespectro correspondiente a la misma no se observa en esas condiciones.

## **5.5. Diferencias en la disposición de las muestras durante el tratamiento térmico correspondientes a la muestra enfriada a 170 °C/h**

Como se pudo apreciar, la lámina de espesor 0.10 mm que fue tratada térmicamente apoyada sobre la lámina de espesor 0,50 mm presentó una disminución significativa de los anchos aparentes de los picos de difracción y la ausencia de austenita retenida, ausencia corroborada tanto por espectroscopia Mössbauer como por DRX. Estas

observaciones llevan a pensar en una posible descarburación de la muestra. Es sabido que este fenómeno produce un adelantamiento en las curvas de inicio de la transformación a la ferrita, así como una disminución del tiempo que tarda dicha transformación en completarse; de esta manera, un proceso de descarburación -y por ende, de formación incrementada de ferrita- sería consistente con dichos resultados.

Por otra parte, la muestra de espesor 0.50 mm que quedó por debajo de la lámina de 0,10 mm y que fue adelgazada *luego* del tratamiento térmico exhibió claramente la presencia de austenita retenida cuando se la caracterizó mediante espectroscopia Mössbauer. Esto aporta un dato muy importante, que indicaría que la deformación impuesta cuando la muestra es adelgazada no es suficiente para promover una descomposición de la austenita retenida a la martensita en el modo en que se sugiere en el párrafo anterior.

## 6. Conclusiones

- Las microestructuras resultantes de los ciclos de enfriamiento continuo de un acero ASTM A335 P91 pertenecieron a los campos de fase mixto (enfriamiento a 190, 170 y 70 °C/h) y completamente ferrítico (enfriamiento a 60 °C/h) del diagrama TEC.
- Teniendo en cuenta los resultados previos del grupo en el cual se realizó el presente trabajo y los resultados surgidos de este último, se acotaron las velocidades críticas para la formación de martensita y ferrita a los intervalos entre 200 y 190 °C/h y entre 70 y 60 °C/h respectivamente.
- Se determinó la presencia de austenita retenida en las muestras enfriadas a 170 y 190 °C/h, esto es, en las muestras en donde la fase martensítica es mayoritaria. La determinación se realizó mediante espectroscopia Mössbauer y difracción de rayos X, obteniéndose proporciones relativas similares con ambas técnicas. Para la muestra enfriada más rápidamente (190 °C/h) el porcentaje de austenita retenida fue del orden de la mitad del estimado para la muestra enfriada más lentamente (170 °C/h).
- Se midió la dureza en cada una de las muestras, presentando valores razonables acordes a la literatura previa.
- Se estimaron los porcentajes de martensita y ferrita presentes en las muestras de estructura mixta, mostrando una correlación consistente con las velocidades de enfriamiento impuestas en cada caso. Se observó una diferencia notable entre las muestras enfriadas a 190 y 170 °C/h, que sólo exhibieron incipientes nódulos de ferrita, y la muestra enfriada a 70 °C/h, para la cual el porcentaje de ferrita se incrementó significativamente (~ 35 %). Por otra parte, disminuyendo la velocidad de enfriamiento en una decena de grados más (enfriando a 60 °C/h), la transformación a la ferrita fue completa.
- Se corroboró la disminución de los anchos aparentes (a altura mitad e integral) de los picos de difracción de rayos X correspondientes a las fases de la matriz, a medida que la velocidad de enfriamiento disminuye.
- Se determinó un valor medio para el tamaño de dominio de difracción y la microdeformación de la matriz en cada una de las muestras. Se constató una

tendencia consistente con las fracciones en volumen estimadas para las fases martensita y ferrita en cada caso; esto es, a mayor fracción de ferrita, menores valores de microdeformación y mayores valores de tamaño de dominio de difracción.

- A partir del análisis de los resultados obtenidos mediante difracción de rayos X en las diferentes muestras se obtuvieron indicios de la presencia de distintos tipos de precipitados ( $M_3C$ ,  $M_7C_3$ ). Por otro lado, la técnica de Espectroscopia Mössbauer fue decisiva en la determinación de carburos de tipo cementita aleada. Ambas informaciones complementaron la descripción morfológica de los precipitados mediante microscopía electrónica de barrido.
- Se corroboró la existencia de diferentes entornos para el Fe, ligados a variaciones locales en la concentración de cromo, analizando el efecto que genera este aleante sobre el campo magnético hiperfino y el corrimiento isomérico del Fe de la matriz y de los carburos.
- Se sugiere una posible descarburación para una muestra de 0.10 mm de espesor cuando se trata térmicamente si su superficie queda expuesta, aún bajo vacío secundario.
- Se sugiere que las muestras para espectroscopia Mössbauer podrían adelgazarse después del tratamiento térmico, sin perjuicio de perder información por deformaciones impuestas durante el adelgazamiento.

## 7. Apéndice

### 7.1. Certificado de composición química y propiedades mecánicas (en estado de recepción) del acero utilizado

En la Figura 56 se puede apreciar la composición química del acero ASTM 335 P91 utilizado para el presente trabajo, junto a las propiedades mecánicas del material de recepción, informadas por el fabricante:


```
scs40210                SISTEMA INFORMATIVO AZIENDALE                STEFANO 25
                        INQUIRY ANALISI DI COLATA                C O L

Colata 065720 0   Acciaio 2380   Fabbrica ...   Fornitore 21...   Vita 1
                                                OK-STP 1

                        A N A L I S I   C H I M I C A

El. Valore  F   El. Valore  F   El. Valore  F   El. Valore  F   El. Valore  F
C   ,10         Mn   ,36         Si   ,24         P    ,014        S    ,001
Cu  ,16         Sn  ,008        Ni   ,15         Cr  8,37        Mo  ,88
Al  ,009        Ti  ,004        Nb  ,075        V    ,211        Co  ,01
N   ,0605      B   ,0001       Ca  ,0008       O    ,0017      As  ,005
Sb  ,001        Pb  ,001       .. ..         .. ..         .. ..
.. ..         .. ..         .. ..         .. ..         .. ..
Altro: .....
      Analisi Solub./Metal.   Al .....   B .....   Al .....
      Carb.Equiv Formula PCM F.C.  ,16...   F.L. 2,07...   PCM ,64...
      Cod. Diversificazione   00           J.F. 132,0...
Note: DEGASATO SOTTOVUOTO.....
      .....

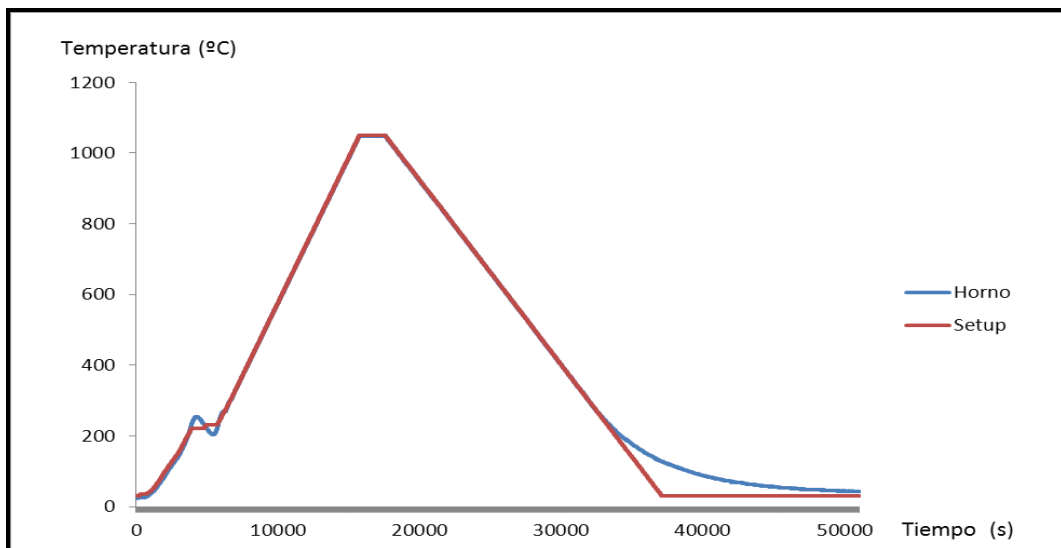
                        Consultazione F1                Aggiornamento F8
RQS40210: Colata succ. a quella rich.
```

Certificato di Prove Meccaniche															Nr. Pagina: 1		 Tenaris Group	
Conferma/Pos		Cliente:			Norme di collaudo:													
<b>1013732 / 3</b>		Ordine Cliente:			Richiedente:					Diam.Est.:		Spessore: Acciaio:						
		PROVA SALDATURA			DATA 23/04/2004					219,10		31,75 238,00						
<b>Prodotto:</b> TUBI S.S. DI QUALITA' FINITI A CALDO PER CALDAIE NORMA ASTM A 335 ACCIAIO P 91 PROVA X TUBO NORMALIZZATI E RINVENUTI SABBATI ESTERNAMENTE E INTERNAMENTE LISCI ALLE ESTREMITA'																		
<b>Prova di Trazione</b> <i>Nr.Prelievo:</i>																		
Prova	Colata	N°Ap	C°	L/T	Provetta (mm)			Snervamento MPA			Rottura MPA			Allungamento (%)				
					Tipo	Dimensioni	Sez. mm2	%	Min.	Max.	Ott.	Min.	Max.	Ott.	Cal.	mm.	Min.	Ott.
P8264 00	65720	2	20	T	2	12,43	121,2	0,5	415		588	585		741	2"	50,8	14	20,1
P8265 00	65720	2	20	T	2	12,5	122,7	0,5	415		604	585		758	2"	50,8	14	20,1
Procedura N°: L34.10-060 <span style="float:right">Note:</span>																		
<b>Prova di Resilienza</b> <i>Nr.Prelievo:</i>																		
Nota ISOV TRAS + 000 C JOULE Provetta MM U.M.JOULE Min. Media: 27																		
Prova	Colata	N°Ap	T	P	C	L/T	Spess.	1°	2°	3°								
P8264 00	65720	0			T	10	10	156	136	91	127,7							
Nota ISOV TRAS + 000 C JOULE Provetta MM U.M.JOULE Min. Media: 27																		
Prova	Colata	N°Ap	T	P	C	L/T	Spess.	1°	2°	3°								
P8265 00	65720	12			T	10	10	114	115	131	120							
Procedura N°: L34.10-066 <span style="float:right">Note:</span>																		
<b>Prova di Durezza</b> <i>Nr.Prelievo:</i>																		
Prova	Colata	N°Ap	Tipo	T	Dist. mm		Z											
P8264 00	65720	0	HV				1											
					Min: 0	0		E										
					Max: 265	0		I	256,0									
Data		Il Collaudatore			Il Responsabile di Sezione					Il Responsabile di Laboratorio								
02/12/2004																		

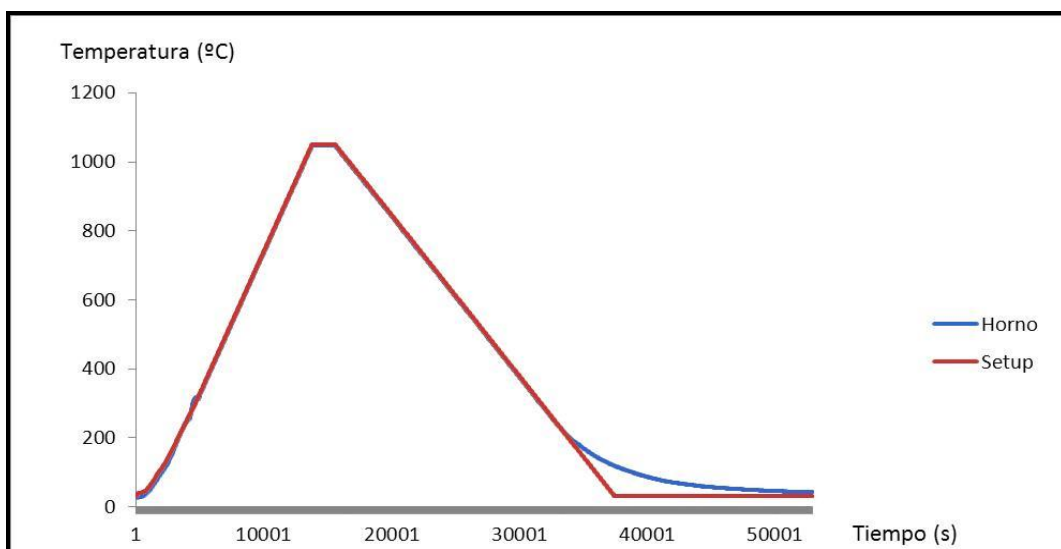
**Figura 56. Composición química y propiedades mecánicas (en estado de recepción) del acero utilizado.**

## 7.2. Tratamientos térmicos

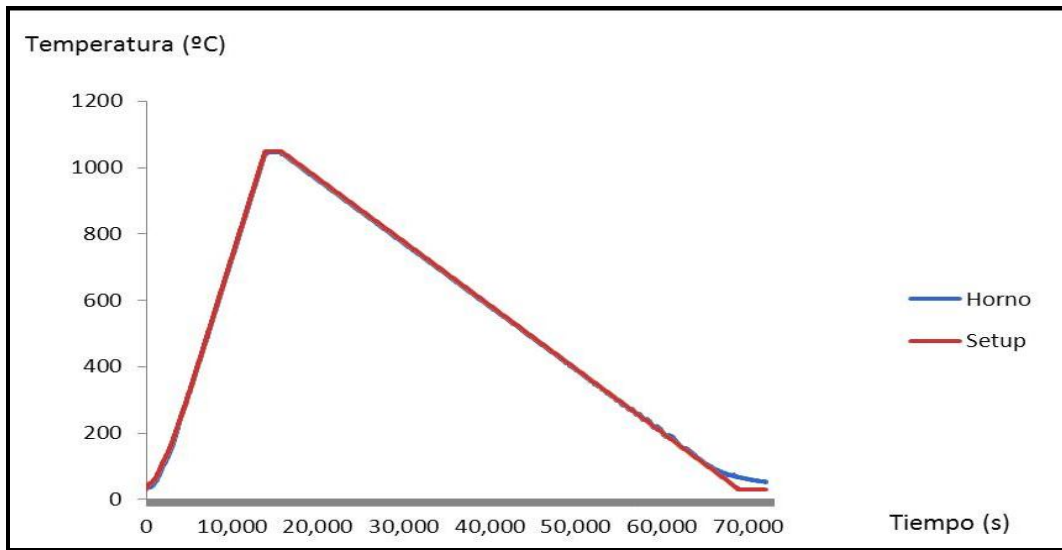
En las Figuras 57-60 se pueden apreciar los tratamientos térmicos (temperatura vs. tiempo) correspondientes a cada muestra. Las rampas de calentamiento y enfriamiento fueron razonablemente lineales, la anomalía en el calentamiento de la muestra enfriada a 190 °C/h no tiene impacto sobre el comportamiento durante el enfriamiento, que es el objetivo de la presente tesis.



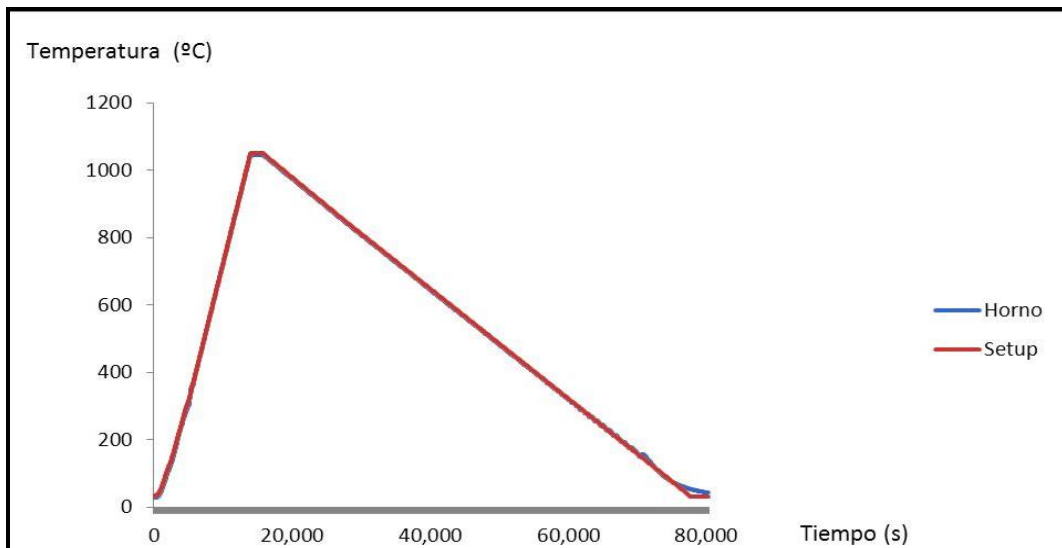
**Figura 57. Tratamiento térmico 1: Austenizado a 1050 °C + enfriamiento a 190°C/h.**



**Figura 58. Tratamiento térmico 2: Austenizado a 1050 °C + enfriamiento a 170°C/h.**



**Figura 59. Tratamiento térmico 3: Austenizado a 1050 °C + enfriamiento a 70°C/h.**



**Figura 60. Tratamiento térmico 4: Austenizado a 1050 °C + enfriamiento a 60°C/h.**



## 8. Referencias

- [1] R. Honeycombe, H. K. D. H. Bhadeshia, *Steels: Microstructure and properties*, Butterworth Heinemann 3<sup>rd</sup>. Edition (2006).
- [2] D.T. Llewelyn and R.C. Hudd, *Steels: Metallurgy & applications*, Butterworth Heinemann 3<sup>rd</sup>. Edition (1998).
- [3] ASM Metals Handbook, *Alloy Phase Diagrams*, ASM International Materials Park, Ohio, Vol. 3 (1985).
- [4] K. Bungardt, E. Kunze, E. Horne, *Untersuchungen uber den aufbau des systems eisen-chrom-kohlenstoff*, Archiv fur das eisenhüttenwesen 29 (1958) p. 193-203.
- [5] Gonzalo Mendoza G y Jaime L. Klapp E., *Contribución de los Reactores Rápidos de IV Generación al Desarrollo Sustentable*, Centro Nuclear “Dr. Nabor Carrillo Flores”, Mexico (2007).
- [6] D. Canonico, Proc. 2<sup>nd</sup>. Int. Conference on “*Interaction of steels with hydrogen in petroleum industry pressure vessel and pipeline service*”, Vienna, Austria, The Materials Properties Council2 (1994) p. 607-618.
- [7] J. Orr, D. Burton, Proc. “ECSC Information Day: *Manufacture and properties of steel P91 for the power plant and process industries*” (J. Orr Ed.) Düsseldorf, Germany , Verein Deutscher Eisenheittenleute (1992).
- [8] V. Foldyna, Z. Kubon, A. Jakovoba, V. Vodarek, Proc. 9<sup>th</sup>. Int. Symp. on “*Creep resistant metallic materials*” Hradecnad Moravicí, Czech Republic, Vitkovice (1996) p. 203-216.
- [9] K. Haarmann, J.C Vaillant, B. Vandenberghe, *The T91/P91 Book*, 2<sup>nd</sup>. Edition (2002).
- [10] Y. Tsuchida, K. Tokuno, K. Hashimoto, *Development and BOF Manufacture of Modified 9Cr-1Mo Steel Plates with Excellent Strength and Toughness*, Nippon Steel Technical Report N° 58 (1993) p. 27-35.
- [11] C. Hurtado-Noreña, C. A. Danón, M. I. Lупpo, P. Bruzzoni, *Evolution of Minor Phases in a 9PctCr Steel: Effect of Tempering Temperature and Relation with Hydrogen Trapping*, Metallurgical and Materials Transactions A 46A (2015) p. 3972-3988.

- [12] R. K. Shiue, K. C. Lan, C. Chen, *Toughness and austenite stability of modified 9Cr-1Mo welds after tempering*, Materials Science and Engineering A 287 (2000) p. 10-16.
- [13] P. Mayr, T. A. Palmer, J. W. Elmer, E. D. Specht, *Direct observation of phase transformations in the simulated heat-affected zone of a 9Cr martensitic steel*, International Journal of Materials Research 99 (2008) p 1-6.
- [14] B. Ning, Y. Liu, Q. Shi, Z. Gao, L. Yang, *Effects of Austenite Stabilization on the onset of martensite transformation in T91 steel*, Journal of Materials Science and Technology 24 (2008) p. 202-206.
- [15] M. Ipohorsky, *Microscopia Electrónica de Transmisión*, apuntes de la Maestría en Ciencia y Tecnología de Materiales, Instituto de Tecnología, UNSAM (2014).
- [16] J. D. Hermida, *Difracción de Rayos X*, apuntes de la Maestría en Ciencia y Tecnología de Materiales, Instituto de Tecnología, UNSAM (2014).
- [17] ICDD, <http://www.icdd.com/products/pdf2.htm>
- [18] <http://servicios.fis.puc.cl/rayosx/teoria.html>
- [19] Cinthia Ramos, *Fundamentos de la Espectroscopia Mössbauer*, laboratorio de Espectroscopia Mössbauer CAC – CNEA (2015).
- [20] G.J. Long, T.E. Cranshaw, G. Longworth, *The ideal Mössbauer effect absorber thickness*, Mössbauer Effect Reference Data Journal 6 (1983) p. 42-49.
- [21] Material Datasheet, Thyssenkrupp Materials International
- [22] José Apraiz Barreiro, *Tratamientos térmicos de los aceros*, Dossat-Plaza 7<sup>a</sup> Edición (1971).
- [23] D. A. Carrizo, Tesis de Maestría en Ciencia y Tecnología de Materiales, Instituto Sabato, UNSAM-CNEA (2012).
- [24] Werner Kraus, Gert Nolze, PowderCell for Windows Version 2.4, Federal Institute for Materials Research and Testing BAM, Berlin, Germany.
- [25] S. H. Magner, R. J. De Angelis, W. N. Weins, and J. D. Makinson, *A Historical review of retained austenite and its measurement by X-Ray diffraction*, International Centre for Diffraction, Advances in X-ray Analysis 45 (2002) p. 91-97.
- [26] H. C. Ferreira, F. J. M. Borattob, V. T. Lopes Buono, *Determination of low levels of retained austenite in low-carbon high-manganese steel using X-ray diffraction*, Materials Science & Engineering A 628 (2015) p. 110-115.

- [27] XRDCALC: Calculation of the retained austenite content in steels using X-ray diffracted intensities from austenite and ferrite, Materials Algorithm Project, Department of Materials Science and Metallurgy, University of Cambridge.
- [28] ASTM E975-13, Standard Practice for X-Ray Determination of Retained Austenite in Steel with Near Random Crystallographic Orientation.
- [29] T. Roisnel, J. Rodriguez-Carvajal, WinPLOTR: a Windows tool for powder diffraction patterns analysis, Materials Science Forum, Seventh European Powder Diffraction Conference (2000) p. 118-123.
- [30] R. A. Young, *The Rietveld Method*, Oxford University Press, 1993.
- [31] Origin 2015 (32-bit) Sr2, Copyright (c) 1991-2015 OriginLab Corporation.
- [32] Caglioti, G., Paoletti, A. & Ricci, F. P., Nuclear Instrumentation 3 (1958), p. 223–228.
- [33] R. A. Brand, WinNormos for Igor v.2010, <http://www.wissel-gmbh.de>.
- [34] M. Ron, A. Kidron, H. Schechter, S. Niedzwiedz, *Structure of Martensite*, Journal of Applied Physics 38 (1967) p. 590-594.
- [35] A. Szymanska, D. Oleszak, A. Grabias, M. Rosinski, K. Sikorski, J. Kazior, A. Michalski, K. Kurzydowski, *Phase transformations in ball milled AISI 316L stainless steel powder and the microstructure of the steel obtained by its sintering*, Review of Advanced Materials Science 8 (2004) p. 143-146.
- [36] G. Principi, R. Frattini and M. Magrini, *Mössbauer analysis of carbides extracted from heat treated alloy-steels*, Gazzetta Chimica Italiana, 113 (1993) p. 281-282.
- [37] P. Schaaf, S. Wiesen and U. Gonser, *Mössbauer study of iron carbides: Cementite (Fe, M)<sub>3</sub> (M = Cr, Mn) with various manganese and chromium contents*, Acta Metallurgica et Materialia 40 (1991) p. 373-379.
- [38] ImageProPlus: Version 6.0.0.260 for Windows 2000/XP Professional, Copyright (c) 1993-2006 Media Cybernetics.
- [39] G. K. Wertheim, V. Jaccarino, J. H. Wernick, D. N. E. Buchanan, *Range of the exchange interaction in iron Alloys*, Physical Review Letters 12 (1964) p. 24-27.
- [40] W. B. Jones, C. R. Hills, D. H. Polonis, *Microstructural evolution of modified 9Cr-1Mo steel*, Metallurgical Transactions A 22 (1991) p. 1049-1058.
- [41] C. Liu, D. Zhang, Y. Liu, Q. Wang, Z. Yan, *Investigation on the precipitation behavior of M<sub>3</sub>C phase in T91 ferritic steels*, Nuclear Engineering and Design 241 (2011) p. 2411-2415.

- [42] D. V. Shtansky, K. Nakai and Y. Ohmori, *Decomposition of martensite by discontinuous like precipitation reaction in Fe-17Cr-0.5C alloy*, Acta Materialia 48 (2000) p. 969-983.
- [43] R. W. Honeycombe, *Ferrite*, University of Sheffield (1979).
- [44] M. Lomozic, A. Zielińska-Lipiec, “*Microscopic analysis of the influence of multiple thermal cycles on simulated HAZ toughness in P91 steel*”, Archives of Metallurgy and Materials 53 (2008) p. 1025-1034.
- [45] M. P. Bravo Garay, *Trabajo Final carrera de Especialización en Aplicaciones Tecnológicas de la Energía Nuclear*, Universidad Nacional de Cuyo (Instituto Balseiro)(2014).
- [46] A. Błachowski, K. Ruebenbauer, J. Jura, J. T. Bonarski, T. Baudin, R. Penelle, *Mössbauer study of deformation induced martensitic phase transformation in duplex steel*, NUKLEONIKA 48(2003) p. 9–12
- [47] S. Skrzypek, E. Kolawa, J. A. Sawicki and T. Tyliczkar, *A Study of the Retained Austenite Phase Transformation in Low Alloy Steel Using Conversion Electron Mössbauer Spectroscopy and X-ray Diffraction*, Materials Science and Engineering 66 (1984) p. 145-149.
- [48] A. Das, P. C. Chakraborti, S. Tarafder, H. K. D. H. Bhadeshia, *Analysis of deformation induced martensitic transformation in stainless steel*, Materials Science and Technology 27 (2011) p. 366-370.
- [49] B. Ning, Q. Shi, Z. Yan, J. Fu. Y. Liu, L. Bie, *Variation of martensite phase transformation mechanism in minor-stressed T91 ferritic steel*, Journal of Nuclear Materials 393 (2009) p 54-60.