

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                       |                                                                                                             |                                                                                     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| <br>Comisión Nacional<br>de Energía Atómica                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | <b>GERENCIA DE ÁREA ENERGÍA NUCLEAR</b><br><b>GERENCIA MATERIALES</b> |                                                                                                             |  |
| <b>Fecha:</b><br>03/01/24                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | <b>Código IN:</b><br>ITE-EN_GMAT-DTF-001                              | <b>ANEXO/S :</b> 0                                                                                          | <b>Pág. N° 1 de 20</b><br>REV 0                                                     |
| <b>Redactado por:</b><br><b>Zaira Celiz</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | <b>Revisado por:</b><br><b>Sergio Aricó</b><br><b>Ariel Danón</b>     | <b>Intervino Calidad:</b><br><b>Rodrigo Ramelli</b>                                                         | <b>Aprobado por :</b><br><b>Sergio Ilarri</b>                                       |
| <b>INFORME TÉCNICO</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                       |                                                                                                             |                                                                                     |
| <b>Sector/es:</b><br>División Transformaciones de Fase                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                       | <b>Informe/s asociado/s:</b><br><b>IE-EN_GMAT-DTF-103 - IE-EN_GMAT-DTF-107</b><br><b>IE-EN_GMAT-DTF-109</b> |                                                                                     |
| <b>TÍTULO: Ensayos preliminares para la verificación de la calibración en temperatura del dilatómetro de temple DIL 805/A</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |                                                                       |                                                                                                             |                                                                                     |
| <b>SOLICITANTE: Ariel Danón - Zaira Celiz - DTF</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                                       |                                                                                                             |                                                                                     |
| <b>RESUMEN:</b><br><p>La dilatometría de alta resolución es una técnica dinámica que permite estudiar las transformaciones de fase y otros fenómenos que se producen en los materiales metálicos cuando son sometidos a ciclos térmicos controlados, mediante el seguimiento de una dimensión del material en función del tiempo o la temperatura.</p> <p>En ese contexto, la DTF adquirió en el año 2016 un dilatómetro de temple DIL 805 A con capacidad de efectuar mediciones en la modalidad de alta velocidad y alta resolución.</p> <p>Para realizar una adecuada medición por dilatometría es necesario realizar calibraciones periódicas de las señales de variación de longitud y de temperatura. Este trabajo se centrará en las calibraciones de la señal de temperatura (T), a través de la detección de la transición de fase ferro-paramagnética caracterizada por la temperatura de Curie (<math>T_c</math>), en probetas de los siguientes metales puros: Fe, Ni y Co. Se fijarán criterios para la determinación de la <math>T_c</math> en cada material y se evaluará el gradiente de T resultante a lo largo del eje longitudinal de la probeta, mediante la incorporación de 2 termocuplas adicionales a la termocupla de medición.</p> <p>Los resultados de este trabajo sentarán las bases que permitirán establecer un procedimiento adecuado para la verificación de la calibración de la señal de temperatura para el DIL 805 A de la DTF.</p> |                                                                       |                                                                                                             |                                                                                     |
| <b>DISTRIBUCIÓN:</b> Jefe de División Transformaciones de Fase                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |                                                                       |                                                                                                             |                                                                                     |

|                                                                                                                              |                                          |                                                    |                                                                                                                  |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------|----------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <br>Comisión Nacional<br>de Energía Atómica | <b>INFORME TÉCNICO</b>                   |                                                    | <br>Transformaciones de Fases |
|                                                                                                                              | <b>DIVISIÓN TRANSFORMACIONES DE FASE</b> | <b>IN-EN_GMAT-DTF-024</b><br><b>Página 2 de 20</b> |                                                                                                                  |

## 1. INTRODUCCIÓN

La mayor parte de los materiales sólidos presentan transformaciones de fase cuando son sometidos a un ciclo térmico. Estas transformaciones usualmente vienen acompañadas de cambios en el volumen específico del material, que se manifiestan macroscópicamente a través de cambios en las dimensiones de la muestra, por ejemplo, en la dirección longitudinal. Si durante un determinado ciclo térmico el material no experimenta una transformación de fase, la longitud del mismo cambia debido únicamente a la dilatación térmica, caracterizada por el *coeficiente de expansión térmica lineal* o cociente entre la variación de longitud relativa y el intervalo de temperatura en que se produce dicha variación.

Según la Norma ASTM E 473 [1] la termodilatometría es una técnica en la cual una dimensión de una sustancia bajo una carga despreciable es medida como una función de la temperatura o el tiempo, mientras la sustancia es sometida a un programa controlado de temperatura en una atmósfera específica. Esta técnica permite el estudio tanto de las transformaciones de fase como de los fenómenos que se producen en los materiales metálicos como consecuencia de la aplicación de ciclos térmicos, pudiéndose, a partir de ello, determinar parámetros de interés tecnológico.

El Laboratorio de Técnicas Dinámicas cuenta desde el año 2016 con el dilatómetro de temple DIL 805 A con capacidad para efectuar mediciones en la modalidad de alta velocidad y alta resolución. Durante un ensayo dilatométrico se mide la dilatación o contracción de una muestra sólida en función de la temperatura y/o el tiempo en una atmósfera controlada. Los ciclos térmicos pueden programarse con una variedad de condiciones y establecerse además un control muy ajustado de dichas condiciones. A través del análisis de la potencia eléctrica suministrada o removida para mantener el ciclo térmico impuesto, es posible detectar en forma cualitativa eventos singulares de intercambio de energía entre la muestra y el ambiente.

En un ensayo dilatométrico, los principales factores que afectan la exactitud de la medición son: (1) el comportamiento térmico del sistema de medición que está en contacto directo con, o sostiene a, la muestra y transmite la señal de dilatación, y (2) la determinación de la temperatura en la muestra, debido a eventuales gradientes térmicos existentes a lo largo de la dirección de medición seleccionada. De aquí la importancia de realizar calibraciones periódicas tanto de la señal de longitud como de temperatura para estimar el error del instrumento y por lo tanto corroborar la validez de los resultados.

Los trabajos relacionados con la calibración de dilatómetros diferenciales, como el equipo DIL 805 A de la DTF, no son numerosos. Liu y col. [2] y Mohapatra y col. [3] adoptaron la temperatura de Curie (que caracteriza a la transición ferro – paramagnética) en probetas de Fe puro como temperatura de calibración en ciclos de calentamiento y enfriamiento a diferentes velocidades, estimando las correcciones de escala en temperatura  $\Delta T_c$ , o diferencia existente entre el valor experimental obtenido y el valor de referencia reportado en bibliografía.

El objetivo de este trabajo fue realizar una serie de ensayos de dilatometría en probetas de Fe, Ni y Co puros para estudiar la transición ferro-paramagnética presente en estos metales. En ese sentido, se amplió el rango de temperaturas de estudio para la calibración desde los 358 °C hasta los 1100 °C, valores correspondientes a las temperaturas de Curie del Ni [4] y el Co [5], respectivamente. Se establecieron criterios para determinar la temperatura de Curie ( $T_c$ ) en cada caso y se estimó la variación con respecto a los valores de referencia. La selección de dos velocidades distintas para efectuar los ensayos permitió comparar los valores de  $T_c$  obtenidos en cada caso, tanto en ciclos de calentamiento como de enfriamiento.

|                                                                                                                              |                                          |                                                    |                                                                                                                  |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------|----------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <br>Comisión Nacional<br>de Energía Atómica | <b>INFORME TÉCNICO</b>                   |                                                    | <br>Transformaciones de Fases |
|                                                                                                                              | <b>DIVISIÓN TRANSFORMACIONES DE FASE</b> | <b>IN-EN_GMAT-DTF-024</b><br><b>Página 3 de 20</b> |                                                                                                                  |

Por otra parte, se evaluó el gradiente de temperatura desarrollado en el eje longitudinal de una probeta, soldando a la misma un total de tres termocuplas: una central, de alimentación del lazo de control del ciclo térmico y dos adicionales en los extremos para conformar un conjunto de tres sensores de la señal de temperatura vs. Tiempo  $T(t)$  en posiciones seleccionadas de la muestra.

## 2. METODOLOGÍA DE TRABAJO

### 2.1. Materiales y ciclos térmicos

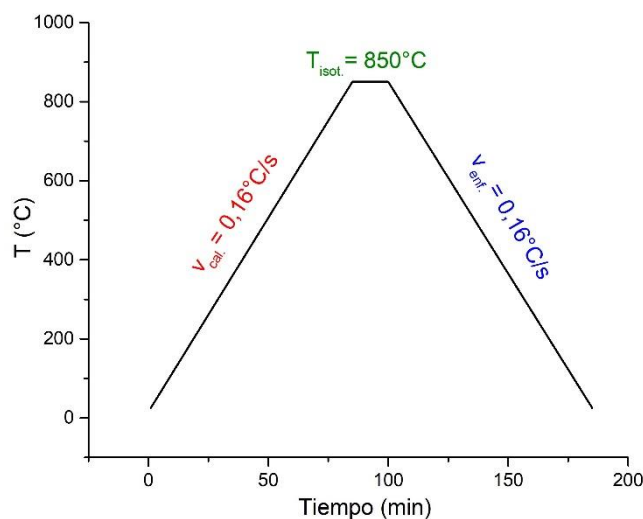
Las probetas utilizadas en este trabajo fueron maquinadas a partir de barras de metales puros almacenados en el depósito de la GMAT. En la *Tabla 1* se presentan la denominación y el nivel de pureza (% p/p) según catálogo de los materiales empleados.

*Tabla 1: Denominación según catálogo y pureza de los materiales empleados.*

| Material  | Denominación | Forma física               | Pureza  |
|-----------|--------------|----------------------------|---------|
| <i>Fe</i> | D-030        | Barra $\phi = 5\text{mm}$  | 99,999% |
| <i>Ni</i> | D-049        | Barra $\phi = 5\text{ mm}$ | 99,995% |
| <i>Co</i> | D-019        | Barra $\phi = 8\text{ mm}$ | 99,999% |

La información referida a las condiciones experimentales, denominación y dimensiones de las probetas ensayadas puede encontrarse en los informes internos IE-EN\_GMAT-DTF-103/107/109.

Un esquema tipo de los ciclos térmicos efectuados se presenta en la *Figura 1*. El mismo corresponde al ensayo N° 775 realizado en la muestra N° 1 de Ni y presenta un segmento de calentamiento a una velocidad de  $0,16\text{ }^{\circ}\text{C/s}$  ( $V_{\text{cal}}$ ) desde  $T_{\text{ambiente}}$  seguido de un intervalo isotérmico a  $850\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $T_{\text{isot}}$ ) de 15 minutos de duración ( $t_{\text{isot}}$ ) y un segmento final de enfriamiento a la misma velocidad ( $V_{\text{enf}}$ ).



*Figura 1: Esquema tipo de un ciclo térmico ensayado sobre una probeta de Ni.*

|                                                                                                                              |                                          |                                                    |                                                                                                                  |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------|----------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <br>Comisión Nacional<br>de Energía Atómica | <b>INFORME TÉCNICO</b>                   |                                                    | <br>Transformaciones de Fases |
|                                                                                                                              | <b>DIVISIÓN TRANSFORMACIONES DE FASE</b> | <b>IN-EN_GMAT-DTF-024</b><br><b>Página 4 de 20</b> |                                                                                                                  |

En la *Tabla 2* se presentan las condiciones de los ciclos térmicos efectuados, con información de la denominación de las probetas analizadas y el número de ensayo registrado en el equipo. Es importante aclarar que la temperatura en la etapa isotérmica para cada material ensayado se fijó en un valor por encima de la  $T_c$  reportada en bibliografía, con una duración tal que no comprometiera la integridad de los palpadores de sílice empleados.

Todos los ensayos iniciaron y finalizaron a  $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ , manteniéndose iguales las velocidades de calentamiento y enfriamiento en cada ciclo.

*Tabla 2: Condiciones de los ciclos térmicos programados en cada ensayo.*

| Nº Ciclo Térmico | Condiciones                                                                                                                                                                                                                                    | Nº Probeta | Nº Ensayo |
|------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|-----------|
| 1                | $V_{cal} = 0,16\text{ }^{\circ}\text{C/s}$ (desde 25 a 1050 $^{\circ}\text{C}$ )<br>$T_{isot} = 1050\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; $t_{isot} = 15\text{ min}$<br>$V_{enf} = 0,16\text{ }^{\circ}\text{C/s}$ (desde 1050 a 25 $^{\circ}\text{C}$ ) | Fe 1       | 773       |
|                  |                                                                                                                                                                                                                                                | Fe 2       | 770       |
|                  |                                                                                                                                                                                                                                                | Fe 2       | 771       |
| 2                | $V_{cal} = 0,33\text{ }^{\circ}\text{C/s}$ (desde 25 a 1050 $^{\circ}\text{C}$ )<br>$T_{isot} = 1050\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; $t_{isot} = 15\text{ min}$<br>$V_{enf} = 0,33\text{ }^{\circ}\text{C/s}$ (desde 1050 a 25 $^{\circ}\text{C}$ ) | Fe 1       | 840       |
|                  |                                                                                                                                                                                                                                                | Fe 1       | 841       |
|                  |                                                                                                                                                                                                                                                | Fe 1       | 842       |
|                  |                                                                                                                                                                                                                                                | Fe 1       | 847       |
| 3                | $V_{cal} = 0,16\text{ }^{\circ}\text{C/s}$ (desde 25 a 850 $^{\circ}\text{C}$ )<br>$T_{isot} = 850\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; $t_{isot} = 15\text{ min}$<br>$V_{enf} = 0,16\text{ }^{\circ}\text{C/s}$ (desde 850 a 25 $^{\circ}\text{C}$ )    | Ni 1       | 775       |
| 4                | $V_{cal} = 0,16\text{ }^{\circ}\text{C/s}$ (desde 25 a 500 $^{\circ}\text{C}$ )<br>$T_{isot} = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; $t_{isot} = 5\text{ min}$<br>$V_{enf} = 0,16\text{ }^{\circ}\text{C/s}$ (desde 500 a 25 $^{\circ}\text{C}$ )     | Ni 1       | 866       |
|                  |                                                                                                                                                                                                                                                | Ni 1       | 867       |
|                  |                                                                                                                                                                                                                                                | Ni 1       | 868       |
| 5                | $V_{cal} = 0,33\text{ }^{\circ}\text{C/s}$ (desde 25 a 850 $^{\circ}\text{C}$ )<br>$T_{isot} = 850\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; $t_{isot} = 15\text{ min}$<br>$V_{enf} = 0,33\text{ }^{\circ}\text{C/s}$ (desde 850 a 25 $^{\circ}\text{C}$ )    | Ni 1       | 776       |
|                  |                                                                                                                                                                                                                                                | Ni 2       | 777       |
|                  |                                                                                                                                                                                                                                                | Ni 2       | 782       |
| 6                | $V_{cal} = 0,33\text{ }^{\circ}\text{C/s}$ (desde 25 a 500 $^{\circ}\text{C}$ )<br>$T_{isot} = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; $t_{isot} = 15\text{ min}$<br>$V_{enf} = 0,33\text{ }^{\circ}\text{C/s}$ (desde 500 a 25 $^{\circ}\text{C}$ )    | Ni 1       | 869       |
| 7                | $V_{cal} = 0,16\text{ }^{\circ}\text{C/s}$ (desde 25 a 1150 $^{\circ}\text{C}$ )<br>$T_{isot} = 1150\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; $t_{isot} = 5\text{ min}$<br>$V_{enf} = 0,16\text{ }^{\circ}\text{C/s}$ (desde 1150 a 25 $^{\circ}\text{C}$ )  | Co 1       | 806       |
|                  |                                                                                                                                                                                                                                                | Co 1       | 807       |
|                  |                                                                                                                                                                                                                                                | Co 1       | 808       |
| 8                | $V_{cal} = 0,33\text{ }^{\circ}\text{C/s}$ (desde 25 a 1150 $^{\circ}\text{C}$ )<br>$T_{isot} = 1150\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; $t_{isot} = 5\text{ min}$<br>$V_{enf} = 0,33\text{ }^{\circ}\text{C/s}$ (desde 1150 a 25 $^{\circ}\text{C}$ )  | Co 1       | 809       |
|                  |                                                                                                                                                                                                                                                | Co 1       | 810       |
|                  |                                                                                                                                                                                                                                                | Co 1       | 811       |

|                                                                                                                              |                                          |                                             |                                                                                     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------|---------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| <br>Comisión Nacional<br>de Energía Atómica | <b>INFORME TÉCNICO</b>                   |                                             |  |
|                                                                                                                              | <b>DIVISIÓN TRANSFORMACIONES DE FASE</b> | IN-EN_GMAT-DTF-024<br><b>Página 5 de 20</b> |                                                                                     |

## 2.2. Temperaturas de Curie y criterios adoptados para su determinación

La calibración de la señal de temperatura se realizó a partir de la detección de la temperatura de Curie que caracteriza la transición ferro-paramagnética presente en algunos metales como el Fe, Ni y Co. El uso de la temperatura de Curie del Fe puro como parámetro para la calibración ya fue implementado exitosamente en el análisis térmico diferencial (DTA) para determinar la capacidad calorífica en experiencias de calentamiento y enfriamiento [6].

La transición ferro-paramagnética no presentaría histéresis de temperatura puesto que no implicaría un transporte de materia [7,8], en contraste con las transformaciones estructurales. El proceso que gobierna la transformación, esto es, el cambio de orientación relativa de los espines electrónicos, es extremadamente rápido a temperaturas por encima del cero absoluto y por lo tanto no existiría una dependencia entre la  $T_c$  y la velocidad de calentamiento y/o enfriamiento, tal como lo demuestran experiencias previas [9].

Los resultados de un ensayo dilatométrico se presentan generalmente como curvas que reflejan el *cambio de longitud* que experimenta una probeta en función de la *temperatura* o del *tiempo*. El software del equipo permite además registrar la evolución de otras variables como la *derivada primera del cambio de longitud* y la *potencia eléctrica* entregada por el generador de alta frecuencia para mantener el programa térmico establecido. En este trabajo el criterio empleado para la estimación de la  $T_c$  dependerá del material analizado, teniendo en cuenta las variables para las que la transformación se detecte más claramente. A continuación, se presentan los antecedentes bibliográficos relacionados tanto con el comportamiento dilatométrico como con las transformaciones/transiciones que presenta cada material analizado y una descripción de los criterios adoptados para determinar las temperaturas a las que suceden.

### 2.2.1. Dilatometría del Fe

El cambio de longitud relativo medido en las probetas de Fe puro durante un ciclo térmico se ejemplifica en la *Figura 2*. El segmento AB de la curva corresponde a la expansión térmica normal de una muestra durante el calentamiento continuo en ausencia de transformaciones de fase; la parte BC representa la transformación estructural  $\alpha$  (ferrita)  $\rightarrow \gamma$  (austenita), durante la cual ocurre una contracción en la longitud de la muestra debido a la formación de austenita. La contracción es el resultado del cambio de volumen específico que implica la formación de austenita, fase de mayor densidad que la ferrita; la disminución del volumen específico compensa y supera la dilatación global por el aumento de la temperatura. CD y EF representan la expansión y contracción de la austenita, respectivamente, durante el calentamiento y el posterior enfriamiento en el campo austenítico, luego del fin de la transformación. El segmento FG corresponde a la transición  $\gamma \rightarrow \alpha$ , asociada a un incremento de la longitud por razones simétricas a las explicadas. Luego de que la transformación se completa, la longitud de la muestra decrece continuamente hasta temperatura ambiente, debido a la contracción térmica (segmento GH).

Las temperaturas de inicio y fin de la transformación estructural presente en el Fe puro se determinaron teniendo en cuenta las recomendaciones planteadas en la norma ASTM A1033 [10]. La misma define el inicio de la transformación  $\alpha \rightarrow \alpha + \gamma$  (punto B) como la temperatura a la cual la expansión se desvía del comportamiento lineal durante el calentamiento y la muestra comienza a contraerse debido a la formación de la austenita, mientras que el final de la transformación (punto C) corresponde a la temperatura a la cual la expansión comienza nuevamente a depender linealmente de la temperatura, esto es una vez que la muestra es completamente austenítica. Un razonamiento similar

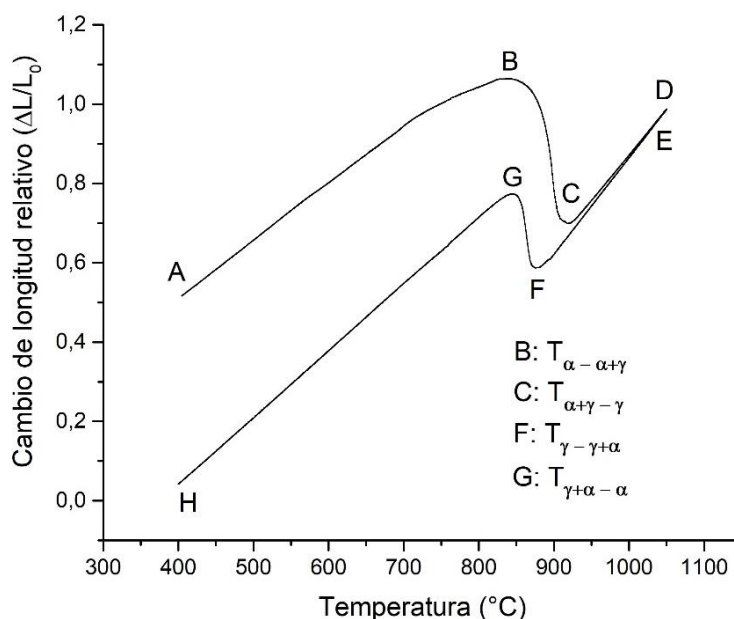
|                                                                                                                              |                                          |                                             |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------|---------------------------------------------|
| <br>Comisión Nacional<br>de Energía Atómica | <b>INFORME TÉCNICO</b>                   |                                             |
|                                                                                                                              | <b>DIVISIÓN TRANSFORMACIONES DE FASE</b> | IN-EN_GMAT-DTF-024<br><b>Página 6 de 20</b> |



se aplica para la transformación que ocurre durante el enfriamiento, el inicio corresponde a la temperatura a la cual la muestra comienza a expandirse debido a la formación de ferrita (punto F) y el final (punto G) coincide con la temperatura a la cual la contracción recupera la linealidad (punto G) una vez que la muestra es completamente ferrítica.

En la *Figura 3* se presenta la comparación de la curva dilatométrica y su derivada para el ensayo N° 770 (Fe), durante un intervalo de calentamiento en el que puede apreciarse la transición ferro-paramagnética. Este fenómeno se reconoce fácilmente en la curva  $\Delta L/L_0$  como una leve caída y la consecuente pérdida de linealidad en ese segmento de la curva.

Para la determinación de la temperatura de Curie ( $T_c$ ) se consideraron los valores de temperatura correspondientes a los máximos, en calentamiento y en enfriamiento, de la derivada primera con respecto a la T de la curva de deformación relativa, ver *Figura 3*.



*Figura 2: Cambio de longitud relativo en función de la temperatura, correspondiente al ensayo N°771 (Fe). Los puntos B y C como F y G indican las temperaturas de inicio y fin de las transformaciones  $\alpha \rightarrow \gamma$  y  $\gamma \rightarrow \alpha$ , respectivamente.*

|                                                                                                                              |                                          |                                      |                                                                                                                  |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------|--------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <br>Comisión Nacional<br>de Energía Atómica | <b>INFORME TÉCNICO</b>                   |                                      | <br>Transformaciones de Fases |
|                                                                                                                              | <b>DIVISIÓN TRANSFORMACIONES DE FASE</b> | IN-EN_GMAT-DTF-024<br>Página 7 de 20 |                                                                                                                  |

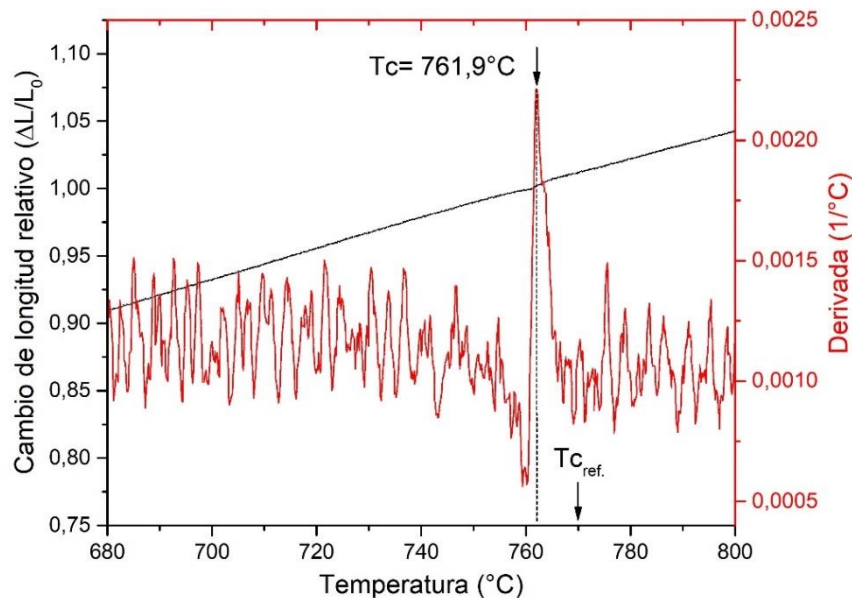


Figura 3: Curva de deformación relativa y su derivada en función de la  $T$  correspondientes al ensayo N° 770 (Fe) en el intervalo de calentamiento. La  $T_c$  corresponde al pico máximo de la función derivada.

### 2.2.2. Dilatometría del Ni

El Ni puro no experimenta transformaciones estructurales durante el ciclado térmico, pero sí presenta una transición ferro-paramagnética a 358 °C [4] caracterizada por el punto de Curie.

La estimación de la temperatura de Curie se efectuó teniendo en cuenta la curva de potencia eléctrica entregada vs temperatura. Durante la transición magnética, no se visualizan cambios notorios en la curva dilatométrica, pero sí los que ocurren en la curva de potencia eléctrica, manifestados como un salto o una caída abruptos, según la muestra se esté calentando o enfriando, respectivamente. En la *Figura 4* se presentan, a modo de ejemplo, las curvas dilatométrica y de potencia eléctrica suministrada correspondientes al ensayo N° 775 (Ni) durante el calentamiento. Puede observarse claramente el cambio en la potencia que ocurre a una temperatura cercana a los 350 °C.

El criterio adoptado para la determinación de la  $T_c$  a partir de la curva de potencia eléctrica suavizada consistió en identificar los valores de temperatura al inicio ( $T_{c\min}$ ) y al final ( $T_{c\max}$ ) del cambio abrupto de potencia eléctrica para luego obtener la  $T_c$  como el valor promedio, ver *Figura 5*. Para el análisis únicamente fueron tenidas en cuenta las curvas de potencia eléctrica durante el calentamiento porque en el enfriamiento las señales de la transición magnética presentaron excesivo ruido.

|                                                                                                                              |                                          |                                      |                                                                                                                  |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------|--------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <br>Comisión Nacional<br>de Energía Atómica | <b>INFORME TÉCNICO</b>                   |                                      | <br>Transformaciones de Fases |
|                                                                                                                              | <b>DIVISIÓN TRANSFORMACIONES DE FASE</b> | IN-EN_GMAT-DTF-024<br>Página 8 de 20 |                                                                                                                  |

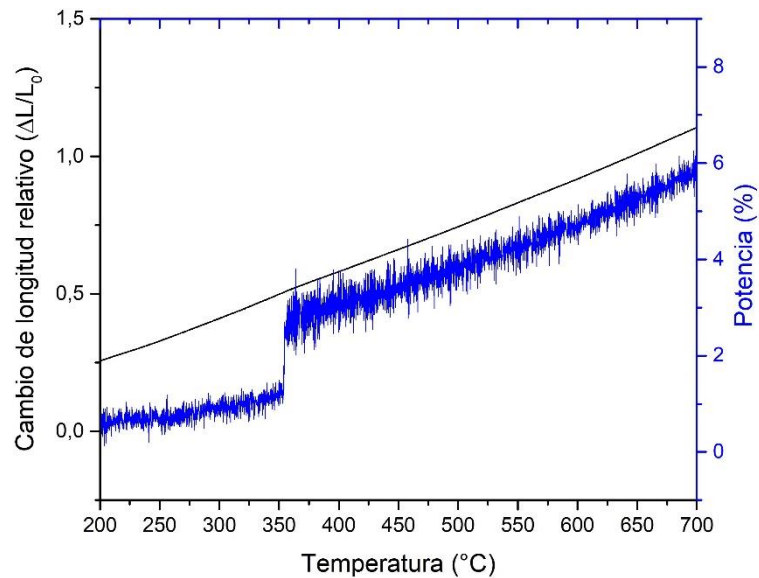


Figura 4: Curvas dilatométrica y de potencia eléctrica entregada obtenidas durante el calentamiento de una muestra de Ni en el ensayo N° 775.

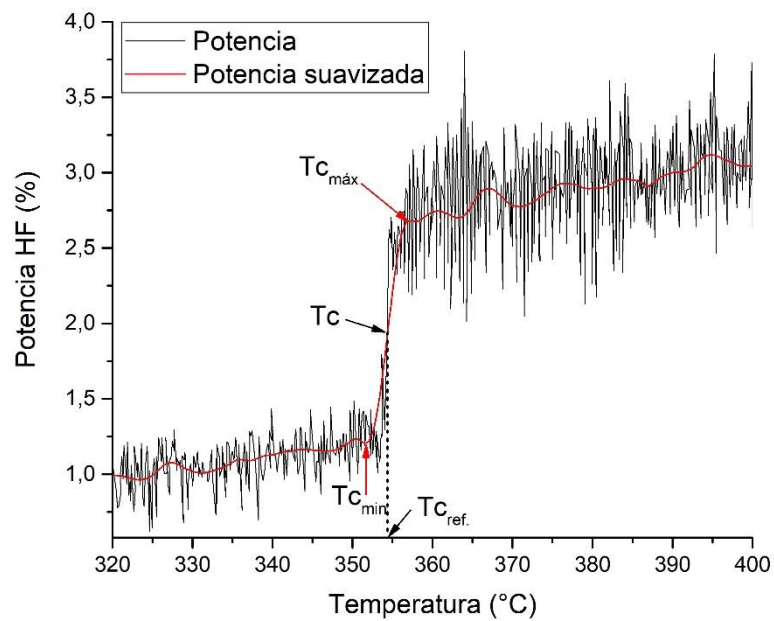


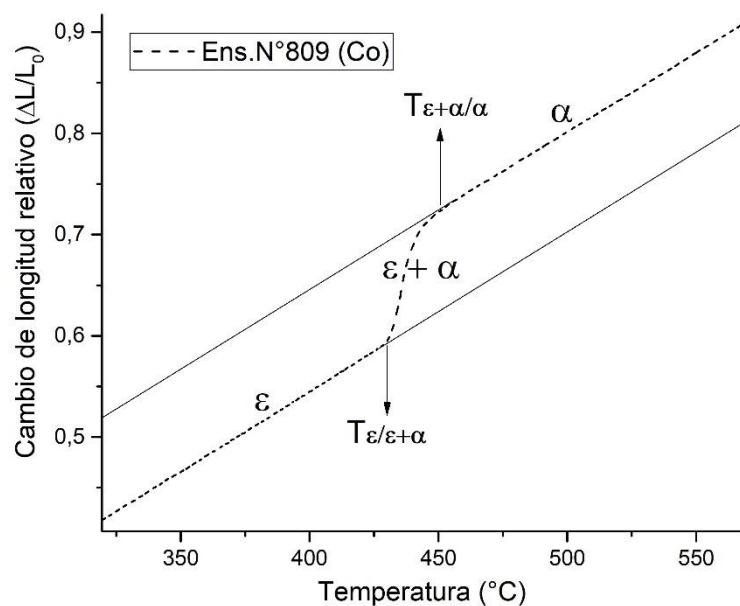
Figura 5: Curva de potencia eléctrica suavizada en el ensayo N° 775 (Ni). La temperatura de Curie ( $T_c$ ) se obtuvo como el promedio entre  $T_{c_{\min}}$  y  $T_{c_{\max}}$ .

|                                                                                                                              |                                          |                                             |                                                                                                                  |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------|---------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <br>Comisión Nacional<br>de Energía Atómica | <b>INFORME TÉCNICO</b>                   |                                             | <br>Transformaciones de Fases |
|                                                                                                                              | <b>DIVISIÓN TRANSFORMACIONES DE FASE</b> | IN-EN_GMAT-DTF-024<br><b>Página 9 de 20</b> |                                                                                                                  |

### 2.2.3. Dilatometría del Co

En el intervalo de temperaturas explorado, el Co de alta pureza policristalino presenta una transformación alotrópica y una transición magnética. En la primera, que ocurre a temperaturas cercanas a los 400 °C [11], la fase  $\epsilon$  de estructura hexagonal compacta (hcp) se convierte en la fase  $\alpha$  de estructura cúbica centrada en las caras (fcc). En el enfriamiento, la reacción inversa  $\alpha \rightarrow \epsilon$ , denominada transformación martensítica [12], implica una histéresis en temperatura que depende del número de ciclos térmicos aplicados, el contenido de impurezas, tamaño de grano, entre otros factores [11,13].

Para determinar las temperaturas de transformación se prolongaron las rectas sobre los segmentos de fase única y los puntos en donde se producía el apartamiento de la linealidad, se identificaron como inicio y final de la transformación, ver esquema en la *Figura 6*.



*Figura 6: Curva dilatométrica esquemática correspondiente a un ensayo de Co. El apartamiento del comportamiento lineal en la curva señala el inicio y final de la transformación ( $\epsilon \rightarrow \alpha$ ).*

En cuanto a la transición magnética, la misma es experimentada por el material a temperaturas del orden de los 1100 °C. Para su determinación se efectuó el análisis de los picos máximos presentes en la curva derivada  $\Delta L/L_0$  vs. T, tanto para los segmentos de calentamiento como de enfriamiento. A modo de ejemplo, en la *Figura 7* se presenta la curva del cambio de longitud relativo y su correspondiente función derivada, para el ensayo N° 808 (Co) durante el calentamiento. La transición magnética del Co se aprecia como una caída suave en la curva de deformación, y el punto máximo en la derivada señala la T<sub>c</sub> del Co -igual a 1098,4 °C- para ese ensayo.

|                                                                                                                              |                                          |                                              |                                                                                                                  |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------|----------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <br>Comisión Nacional<br>de Energía Atómica | <b>INFORME TÉCNICO</b>                   |                                              | <br>Transformaciones de Fases |
|                                                                                                                              | <b>DIVISIÓN TRANSFORMACIONES DE FASE</b> | IN-EN_GMAT-DTF-024<br><b>Página 10 de 20</b> |                                                                                                                  |

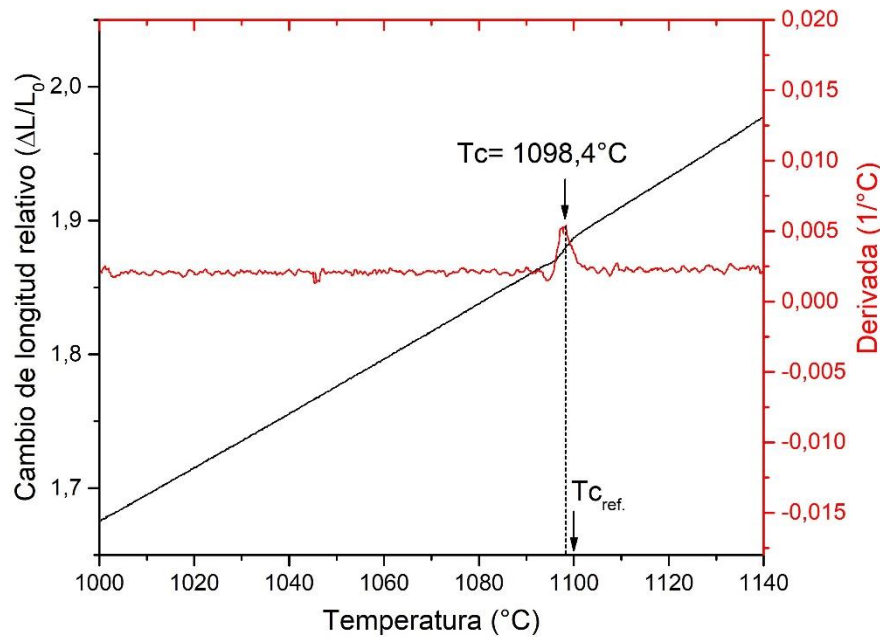


Figura 7: Curva de deformación relativa y su derivada en función de la  $T$  correspondientes al ensayo N° 808 (Co) en el intervalo de calentamiento. La temperatura de Curie ( $T_c$ ) corresponde al pico máximo de la función derivada.

Finalmente, las temperaturas de Curie experimentales de cada material ( $T_{c_{exp}}$ ) y estimadas según los criterios descritos, se compararon con los valores de referencia reportados en bibliografía ( $T_{c_{ref}}$ ) a través de la siguiente ecuación:

$$\Delta T_c = T_{c_{ref}} - T_{c_{exp}} \quad (1)$$

definiéndose de este modo  $\Delta T_c$  como la variación de temperatura de Curie o *corrección por calibración*.

### 2.3. Perfil térmico desarrollado en una muestra

Durante los ciclos de calentamiento inductivo y enfriamiento, las muestras para dilatometría presentan una distribución de la temperatura inhomogénea. La causa de este comportamiento puede atribuirse principalmente a la pérdida de calor por conducción que sucede a través de los palpadores que sostienen la muestra. El gradiente de temperatura resultante depende de la posición de la muestra dentro de la bobina de inducción (durante el tratamiento térmico la muestra debe estar posicionada en el centro de la bobina), de la calidad del punto de soldadura de la termocupla y de las velocidades de calentamiento/enfriamiento aplicadas [14].

La temperatura de la muestra durante un ciclo térmico es controlada y medida con una termocupla tipo S (Pt<sub>90</sub>Rh<sub>10</sub>-Pt) provista por el fabricante del equipo, que se suelda en la zona central de la probeta. Esta es la termocupla 1, que registra la temperatura T1 según la denominación del software del equipo.

|                                                                                                                              |                                          |                                                     |                                                                                     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------|-----------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| <br>Comisión Nacional<br>de Energía Atómica | <b>INFORME TÉCNICO</b>                   |                                                     |  |
|                                                                                                                              | <b>DIVISIÓN TRANSFORMACIONES DE FASE</b> | <b>IN-EN_GMAT-DTF-024</b><br><b>Página 11 de 20</b> |                                                                                     |

Para poder explorar el gradiente térmico desarrollado a lo largo de una probeta, se efectuaron dos ensayos complementarios con Ni, modificando la configuración estándar de medición de la temperatura de la muestra. En el ensayo N° 777 se agregó una termocupla adicional para la medición de la temperatura T2 (termocupla 2) mientras que en el ensayo N° 782 se agregaron dos termocuplas (2 y 3) que registraron las temperaturas T2 y T3 respectivamente. Las termocuplas adicionales fueron soldadas en los extremos de la probeta siguiendo la dirección axial, en puntos equidistantes respecto al centro de la probeta, para poder de esta forma medir el gradiente térmico en esa dirección.

### 3. RESULTADOS

#### 3.1. Temperaturas de transformación ferrita $\leftrightarrow$ austenita y de Curie del Fe puro

En la Figura 8 se presenta una curva dilatométrica típica de los ensayos realizados sobre las probetas de Fe con una ampliación de la zona donde ocurre la transición ferro-paramagnética en calentamiento.

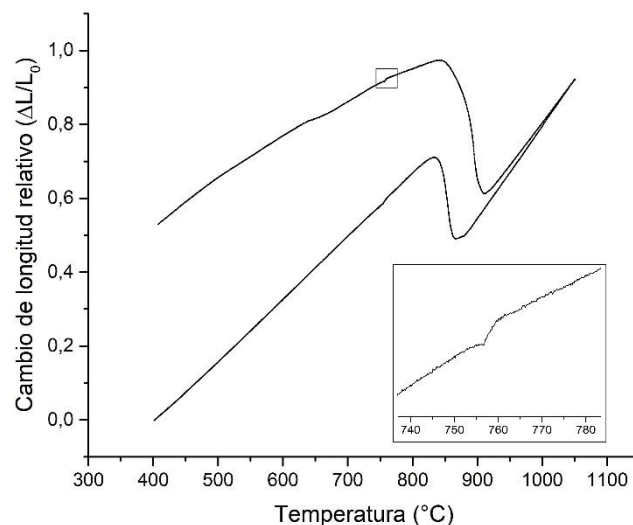


Figura 8: Curva de deformación relativa obtenida en el ensayo N° 773 (0,16 °C/s). Se observa la transformación  $\alpha \rightarrow \gamma$  durante el calentamiento y  $\gamma \rightarrow \alpha$  en el enfriamiento. A mayor magnificación se aprecia la transición ferro-paramagnética que ocurre durante el calentamiento a una temperatura cercana a los 760 °C.

Las temperaturas críticas de la transformación de fase ferrita  $\rightarrow$  austenita y de su transformación inversa, obtenidas para las velocidades de calentamiento/enfriamiento de 0,16 y 0,33 °C/s, se presentan en la Tabla 3.

|                                                                                                                              |                                          |                                              |                                                                                                                  |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------|----------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <br>Comisión Nacional<br>de Energía Atómica | <b>INFORME TÉCNICO</b>                   |                                              | <br>Transformaciones de Fases |
|                                                                                                                              | <b>DIVISIÓN TRANSFORMACIONES DE FASE</b> | IN-EN_GMAT-DTF-024<br><b>Página 12 de 20</b> |                                                                                                                  |

Tabla 3: Temperaturas de las transformaciones de fase  $\alpha \rightarrow \gamma$  y  $\gamma \rightarrow \alpha$  presentes en el Fe puro.

| Velocidad | Temperaturas de transformación (°C)    |                                        |                                        |                                        |
|-----------|----------------------------------------|----------------------------------------|----------------------------------------|----------------------------------------|
|           | Calentamiento                          |                                        | Enfriamiento                           |                                        |
|           | $T_{\alpha \rightarrow \alpha+\gamma}$ | $T_{\alpha+\gamma \rightarrow \gamma}$ | $T_{\gamma \rightarrow \gamma+\alpha}$ | $T_{\gamma+\alpha \rightarrow \alpha}$ |
| 0,16      | 831,4 ± 2,6                            | 928,1 ± 2,0                            | 892,4 ± 6,5                            | 815,8 ± 2,2                            |
| 0,33      | 867,4 ± 7,4                            | 923,1 ± 5,2                            | 898,4 ± 2,7                            | 832,3 ± 5,4                            |

En la *Tabla 4* se muestra una comparación de los resultados aquí obtenidos con los publicados por Mohapatra y col. [3] para sus ensayos de calibración sobre probetas de Fe puro, empleando un dilatómetro de las mismas características que el de la DTF y a una velocidad de 0,33 °C/s

Tabla 4: Comparación de las  $T$  de transformación del Fe puro respecto a [3].

| Autores        | Temperaturas de transformación (°C) a $v = 0,33$ °C/s |                                        |                                        |                                        |
|----------------|-------------------------------------------------------|----------------------------------------|----------------------------------------|----------------------------------------|
|                | $T_{\alpha \rightarrow \alpha+\gamma}$                | $T_{\alpha+\gamma \rightarrow \gamma}$ | $T_{\gamma \rightarrow \gamma+\alpha}$ | $T_{\gamma+\alpha \rightarrow \alpha}$ |
| Este trabajo   | 867,4                                                 | 923,1                                  | 898,4                                  | 832,3                                  |
| Mohapatra [3]  | 905,3                                                 | 933,2                                  | 917,8                                  | 888,4                                  |
| Diferencia (%) | 4,2                                                   | 1,1                                    | 2,1                                    | 6,3                                    |

La diferencia en los valores obtenidos podría ser adjudicada principalmente a diferencias en las concentraciones de carbono y nitrógeno presentes en las muestras en uno y otro caso. Mohapatra ensayó probetas con una concentración en C de 11 ppm en masa, mientras que las probetas de este trabajo presentaron una concentración de 52 ppm [15]. En ese sentido, el análisis del diagrama de equilibrio Fe-C [16] evidencia que un aumento de la concentración de C produce una disminución en las temperaturas de transformación  $T_{\alpha \rightarrow \alpha+\gamma}$  y  $T_{\alpha+\gamma \rightarrow \gamma}$ . Esta tendencia fue corroborada analizando el diagrama experimental de solubilidad de carbono en Fe  $\alpha$  reportado por Stanley [17]. En el mismo, para una concentración de C de 52 ppm se obtiene una  $T_{\alpha \rightarrow \alpha+\gamma}$  de 863°C, valor que se encuentra más cercano al obtenido en este trabajo. Asimismo, el efecto del nitrógeno sobre las temperaturas de transformación sería similar al del carbono, según pudo analizarse a partir del diagrama de equilibrio Fe-N [18].

Por otra parte, las temperaturas de Curie promedio obtenidas experimentalmente ( $T_{Cexp}$ ) a cada velocidad tanto en calentamiento como en enfriamiento se presentan en la *Tabla 5*. La variación encontrada ( $\Delta T_C$ ) respecto al valor de referencia ( $T_{Cref}$ ) de 770 °C [19] se determinó con la ecuación (1).

|                                                                                                                              |                                          |                                                     |                                                                                                                  |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------|-----------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <br>Comisión Nacional<br>de Energía Atómica | <b>INFORME TÉCNICO</b>                   |                                                     | <br>Transformaciones de Fases |
|                                                                                                                              | <b>DIVISIÓN TRANSFORMACIONES DE FASE</b> | <b>IN-EN_GMAT-DTF-024</b><br><b>Página 13 de 20</b> |                                                                                                                  |

Tabla 5: Temperaturas de Curie obtenidas experimentalmente en los ensayos dilatométricos de Fe.

| Velocidad (°C/s) | Calentamiento          |                      | Enfriamiento           |                      |
|------------------|------------------------|----------------------|------------------------|----------------------|
|                  | T <sub>Cexp</sub> (°C) | ΔT <sub>C</sub> (°C) | T <sub>Cexp</sub> (°C) | ΔT <sub>C</sub> (°C) |
| 0,16             | 760,4 ± 2,4            | 9,6                  | 758,9 ± 2,5            | 11,1                 |
| 0,33             | 766,5 ± 1,7            | 3,5                  | 763,5 ± 1,0            | 6,5                  |

De los resultados obtenidos resulta claro que la variación en la temperatura de Curie del Fe ΔT<sub>C</sub> disminuye tanto con la velocidad de calentamiento como con la de enfriamiento. El comportamiento observado en el calentamiento coincide con el reportado por Mohapatra y col. [3], mientras que estos autores observaron un aumento en ΔT<sub>C</sub> al aumentar la velocidad de enfriamiento. Las diferencias entre los valores de T<sub>C</sub> obtenidos en calentamiento y enfriamiento a la misma velocidad son mínimas variando entre 1,5 y 3 °C, lo cual confirmaría la ausencia de histéresis en la transición ferro-paramagnética reportada precedentemente [7,8].

La calibración en temperatura implica adicionar ΔT<sub>C</sub> a los valores de temperatura registrados por la termocupla. Para lograr la calibración en temperatura en un rango amplio de temperaturas, se requiere ensayar otros materiales con T<sub>C</sub> diferentes, tales como Ni y Co.

### 3.2. Temperatura de Curie del Ni puro

En la *Tabla 6* se muestran las temperaturas de Curie obtenidas en los ensayos con probetas de Ni, según el procedimiento descrito precedentemente, definiendo ΔT<sub>C</sub> como la diferencia entre el valor de referencia de 358°C [4] y el experimental, ecuación (1).

Tabla 6: Temperaturas de Curie obtenidas experimentalmente en los ensayos dilatométricos de Ni.

| Velocidad (°C/s) | Calentamiento          |                      |
|------------------|------------------------|----------------------|
|                  | T <sub>Cexp</sub> (°C) | ΔT <sub>C</sub> (°C) |
| 0,16             | 357,6 ± 2,3            | 0,4                  |
| 0,33             | 355,1 ± 3,5            | 2,9                  |

En este caso, se observa un aumento de ΔT<sub>C</sub> con la velocidad de calentamiento.

### 3.3. Temperaturas de transformación estructural y de Curie del Co puro

Los ensayos de dilatometría realizados en el Co puro evidenciaron la transformación estructural ε (hcp) ↔ α (fcc) además de la transición ferro-paramagnética, reportadas en bibliografía. En la *Figura 9* se presentan las curvas dilatométricas obtenidas en el segmento de la transformación ε ↔ α tanto en el calentamiento como en el enfriamiento. Puede apreciarse un cambio notorio en la pendiente de ambas curvas indicando el inicio y final de la transformación.

|                                                                                                                              |                                          |                                       |                                                                                                                  |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------|---------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <br>Comisión Nacional<br>de Energía Atómica | <b>INFORME TÉCNICO</b>                   |                                       | <br>Transformaciones de Fases |
|                                                                                                                              | <b>DIVISIÓN TRANSFORMACIONES DE FASE</b> | IN-EN_GMAT-DTF-024<br>Página 14 de 20 |                                                                                                                  |

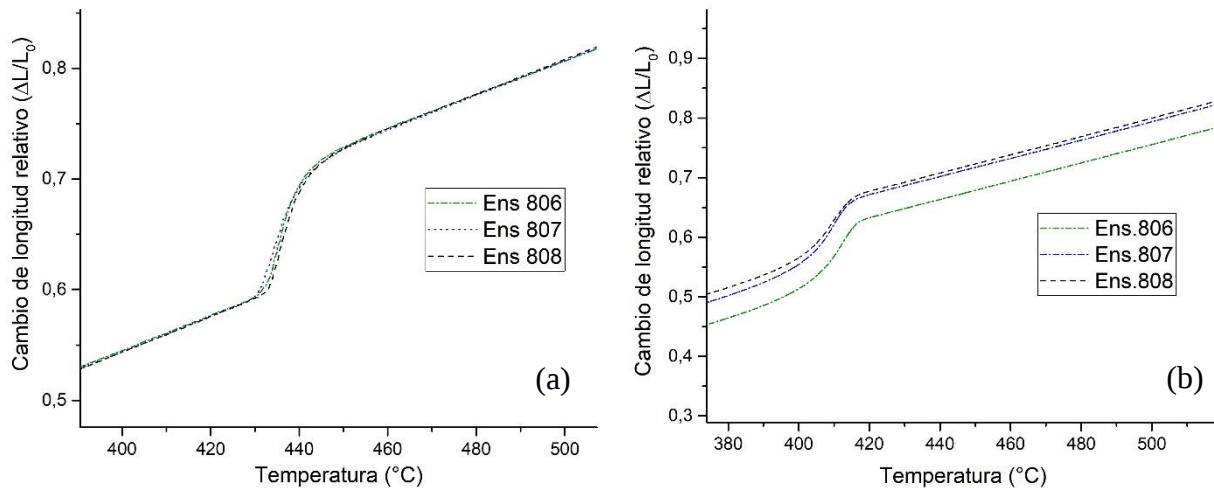


Figura 9: Curvas dilatométricas obtenidas en los ensayos de Co durante el calentamiento (a) y enfriamiento (b) a una velocidad de 0,16 °C/s.

En la *Tabla 7* se presentan las temperaturas de inicio y fin de la transformación  $\epsilon$  (hcp)  $\leftrightarrow$   $\alpha$  (fcc) obtenidas a las dos velocidades ensayadas.

Tabla 7: Temperaturas de la transformación  $\epsilon \leftrightarrow \alpha$  registradas en Co puro.

| Velocidad (°C/s) | Temperaturas de transformación $\epsilon \leftrightarrow \alpha$ (°C) |                                            |                                            |                                              |
|------------------|-----------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------|--------------------------------------------|----------------------------------------------|
|                  | Calentamiento                                                         |                                            | Enfriamiento                               |                                              |
|                  | $T_{\epsilon \rightarrow \epsilon + \alpha}$                          | $T_{\epsilon + \alpha \rightarrow \alpha}$ | $T_{\alpha \rightarrow \alpha + \epsilon}$ | $T_{\alpha + \epsilon \rightarrow \epsilon}$ |
| 0,16             | 429,1 ± 1,4                                                           | 452,9 ± 0,5                                | 416,1 ± 1,1                                | 379,8 ± 7,5                                  |
| 0,33             | 429,7 ± 1,6                                                           | 450,2 ± 0,3                                | 415,4 ± 0,9                                | 376,5 ± 7,5                                  |

Ray y Smith [12] estudiaron las transformaciones alotrópicas del Co mediante calorimetría diferencial de barrido y plantearon dos ecuaciones lineales dependientes de la velocidad de calentamiento/enfriamiento para estimar  $A_s$  y  $M_s$ , temperaturas de la transformación hcp  $\rightarrow$  fcc y fcc  $\rightarrow$  hcp, respectivamente.

La comparación de los valores obtenidos respecto a las ecuaciones planteadas por Ray y Smith, estimada como diferencia porcentual, se muestra en la *Tabla 8*. Los valores de  $A_s$  y  $M_s$  consignados para este trabajo se estimaron como el valor medio entre las temperaturas de inicio y fin de transformación. Las diferencias encontradas son pequeñas y algo menores en los segmentos de enfriamiento; las mismas pueden explicarse considerando que los principios de medición de ambas técnicas (dilatometría y calorimetría diferencial de barrido) son diferentes, al igual que el estado metalúrgico inicial de las muestras utilizadas en cada caso.

|                                                                                                                              |                                          |                                              |                                                                                                                  |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------|----------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <br>Comisión Nacional<br>de Energía Atómica | <b>INFORME TÉCNICO</b>                   |                                              | <br>Transformaciones de Fases |
|                                                                                                                              | <b>DIVISIÓN TRANSFORMACIONES DE FASE</b> | IN-EN_GMAT-DTF-024<br><b>Página 15 de 20</b> |                                                                                                                  |

*Tabla 8: Comparación de las temperaturas de la transformación alotrópica  $\epsilon$  (hcp)  $\leftrightarrow$   $\alpha$  (fcc) del Co respecto a [12].*

| Autores        | <b>V = 0,16 °C/s</b> |                     | <b>V = 0,33 °C/s</b> |                     |
|----------------|----------------------|---------------------|----------------------|---------------------|
|                | <b>Calentamiento</b> | <b>Enfriamiento</b> | <b>Calentamiento</b> | <b>Enfriamiento</b> |
|                | $A_s$ (°C)           | $M_s$ (°C)          | $A_s$ (°C)           | $M_s$ (°C)          |
| Este trabajo   | 441                  | 398                 | 440                  | 396                 |
| Ray [12]       | 452,9                | 395,7               | 455,7                | 392,9               |
| Diferencia (%) | 2,6                  | -0,6                | 3,4                  | -0,8                |

En la *Tabla 9* se presentan las temperaturas de Curie y los  $\Delta T_c$  estimados con respecto a la  $T_c$  de referencia de 1100 °C [5], para las dos velocidades ensayadas:

*Tabla 9: Temperaturas de Curie obtenidas experimentalmente en los ensayos dilatométricos de Co.*

| <b>Velocidad (°C/s)</b> | <b>Calentamiento</b> |                   | <b>Enfriamiento</b> |                   |
|-------------------------|----------------------|-------------------|---------------------|-------------------|
|                         | $T_{c_{exp}}$ (°C)   | $\Delta T_c$ (°C) | $T_{c_{exp}}$ (°C)  | $\Delta T_c$ (°C) |
| 0,16                    | $1100,0 \pm 2,1$     | 0                 | $1097,4 \pm 1,6$    | 2,6               |
| 0,33                    | $1093,6 \pm 2,3$     | 6,4               | $1092,0 \pm 2,2$    | 8                 |

Las variaciones encontradas respecto a los valores de referencia son mayores en los enfriamientos y aumentan con la velocidad de ensayo. Las diferencias entre las temperaturas de Curie obtenidas en calentamiento y enfriamiento a la misma velocidad son mínimas y del orden de 2 °C.

A los efectos de realizar una comparación de los valores obtenidos en los tres materiales ensayados, en la *Figura 10* se presentan gráficamente las correcciones por calibración obtenidas ( $\Delta T_c$ ) en calentamiento (a) y en enfriamiento (b) para las dos velocidades evaluadas.

Analizando el comportamiento tanto en calentamiento como en enfriamiento, puede observarse que las menores desviaciones de los valores experimentales respecto a los de referencia de la  $T_c$  se presentan en el Ni mientras que las mayores se encuentran en el Fe para una velocidad de 0,16 °C/s y en el Co para 0,33 °C/s. Estas diferencias podrían explicarse considerando un elevado nivel de impurezas tanto en el Fe como en el Co de partida.

|                                                                                                                              |                                          |                                       |                                                                                                                  |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------|---------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <br>Comisión Nacional<br>de Energía Atómica | <b>INFORME TÉCNICO</b>                   |                                       | <br>Transformaciones de Fases |
|                                                                                                                              | <b>DIVISIÓN TRANSFORMACIONES DE FASE</b> | IN-EN_GMAT-DTF-024<br>Página 16 de 20 |                                                                                                                  |

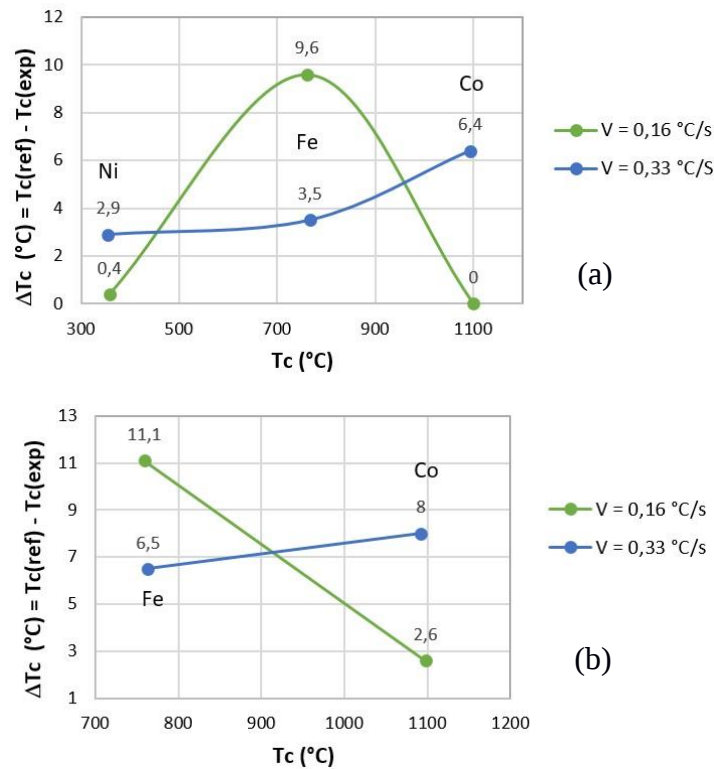


Figura 10: Correcciones por calibración de la temperatura de Curie ( $T_c$ ) obtenidas en calentamiento (a) y enfriamiento (b).

Del análisis conjunto de las temperaturas de Curie obtenidas queda clara la dependencia existente entre la velocidad de calentamiento/enfriamiento ( $V_{c/e}$ ) y el  $\Delta T_c$ . Por lo tanto, para cada velocidad ensayada debería efectuarse un procedimiento de calibración independiente o bien recurrir a una inter o extrapolación a partir de la curva  $\Delta T_c = f(V_{c/e})$ , lo que requeriría determinar la  $T_c$  en un rango amplio de velocidades.

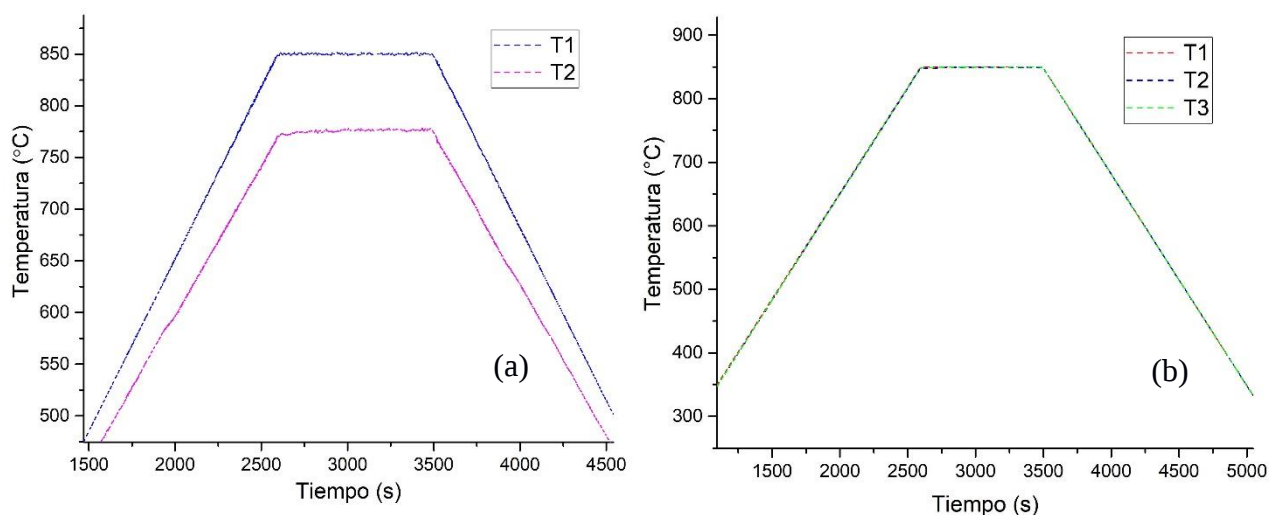
La selección de los materiales de calibración dependerá del rango de temperaturas que se desea estudiar. Tomando como referencia orientativa las indicaciones de la norma ASTM E 967 [20] para la calibración en temperatura de calorímetros diferenciales de barrido, las transiciones de los materiales de calibración deberían estar muy cercanas al rango de temperaturas de interés.

|                                                                                                                              |                                          |                                       |                                                                                                                  |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------|---------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <br>Comisión Nacional<br>de Energía Atómica | <b>INFORME TÉCNICO</b>                   |                                       | <br>Transformaciones de Fases |
|                                                                                                                              | <b>DIVISIÓN TRANSFORMACIONES DE FASE</b> | IN-EN_GMAT-DTF-024<br>Página 17 de 20 |                                                                                                                  |

### 3.4. Perfil térmico desarrollado en una muestra de Ni

En la *Figura 11* se presenta la evolución de la temperatura durante los ensayos N° 777 y 782 realizados sobre las probetas de Ni.

Se aprecia claramente que en el ensayo N° 777, la posición de las termocuplas no fue correcta generándose una falta de homogeneidad de temperatura muy notoria entre el centro (T1) y uno de los extremos (T2) de la probeta. La situación anómala luego fue corregida durante el ensayo N° 782, en el que prácticamente no se observan diferencias entre las temperaturas registradas entre los extremos (T2 y T3) y el centro (T1).



*Figura 11: Evolución de la temperatura en los ensayos N° 777 (a) y N° 782 (b).*

En la *Figura 12* se presenta con mayor magnificación una parte del segmento de calentamiento durante el ensayo N° 782.

Puede apreciarse que las diferencias entre  $T_1$  y  $T_x$  ( $x=2,3$ ) son mínimas, siendo el valor medio de  $\Delta T = T_1 - T_2$  igual a  $1,86^\circ\text{C}$  y de  $\Delta T = T_1 - T_3$  igual a  $1,76^\circ\text{C}$ . Estos resultados permitieron corroborar que prácticamente se mantiene el mismo gradiente de temperatura para ambas mitades de la muestra, es decir que el perfil de temperatura es simétrico con respecto al plano central transversal de la muestra.

|                                                                                                                              |                                          |                                       |                                                                                                                  |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------|---------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <br>Comisión Nacional<br>de Energía Atómica | <b>INFORME TÉCNICO</b>                   |                                       | <br>Transformaciones de Fases |
|                                                                                                                              | <b>DIVISIÓN TRANSFORMACIONES DE FASE</b> | IN-EN_GMAT-DTF-024<br>Página 18 de 20 |                                                                                                                  |

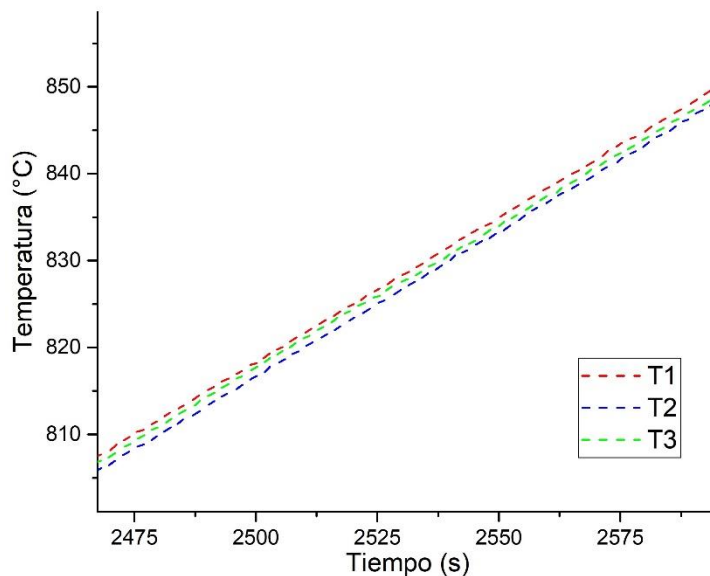


Figura 12: Evolución de las temperaturas registradas por las tres termocuplas en el ensayo N° 782.

#### 4. CONCLUSIONES

La determinación de las temperaturas de Curie de los metales puros Fe, Ni y Co empleando la técnica de dilatometría pudo realizarse exitosamente. En este trabajo se fijaron los criterios para su identificación ya sea en las curvas dilatómetricas, en la función derivada (que da el coeficiente de expansión térmica) o bien en la curva de potencia eléctrica entregada por el generador de alta frecuencia. A partir de los ensayos realizados se corroboró la factibilidad del empleo de la temperatura de Curie como parámetro para la calibración de la señal de temperatura tanto en calentamiento como en enfriamiento, dado que la transición ferro-paramagnética no presentaría histéresis entre esas dos condiciones. Dicho comportamiento pudo comprobarse experimentalmente, obteniéndose diferencias de muy pocos grados. Por otra parte, los resultados obtenidos pusieron de manifiesto la dependencia existente entre la velocidad de ensayo y el término de corrección por calibración  $\Delta T_c$ , lo que plantea la necesidad de efectuar un procedimiento de calibración en temperatura para cada velocidad ensayada.

Las calibraciones de las señales de temperatura y de cambio de longitud son un prerequisite muy importante para determinar con exactitud la dilatación o contracción térmica asociada a las transformaciones que experimenta un material. Por su parte, la medición de parámetros tales como el coeficiente de expansión térmica requiere de manera mandatoria la aplicación de un procedimiento de calibración de ambas señales. Este trabajo sienta las bases experimentales para poder implementarlo en el dilatómetro de temple DIL 805 A del Laboratorio de Técnicas Dinámicas de la DTF.

|                                                                                                                              |                                              |                                                    |                                                                                                                  |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------|----------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <br>Comisión Nacional<br>de Energía Atómica | <b>INFORME TÉCNICO</b>                       |                                                    | <br>Transformaciones de Fases |
|                                                                                                                              | <b>DIVISIÓN TRANSFORMACIONES DE<br/>FASE</b> | <b>IN-EN_GMAT-DTF-<br/>024<br/>Página 19 de 20</b> |                                                                                                                  |

## 5. REFERENCIAS

- [1] ASTM E 473-16 (2016). Standard Terminology Relating to Thermal Analysis. ASTM International, West Conshohocken, PA.
- [2] Liu, Y.C., Sommer, F., Mittemeijer, E.J. (2004). Calibration of the differential dilatometric measurement signal upon heating and cooling: thermal expansion of pure iron. *Thermochimica Acta*, 413, 215-225.
- [3] Mohapatra, G., Sommer, F., Mittemeijer, E.J. (2007). Calibration of a quenching and deformation differential dilatometer upon heating and cooling: Thermal expansion of Fe and Fe-Ni alloys, *Thermochimica Acta*, 453, 31-41.
- [4] Hummel, R.E. (2001). *Magnetic Phenomena and Their Interpretation - Classical Approach*. Electronic Properties of Materials. Springer, Berlin, Heidelberg.
- [5] Normanton, A.S. (1975). A Calorimetric Study of High-Purity Cobalt from 600 to 1600 K. *Metal Science*, 9, 455-458.
- [6] Kempen, A.T., Sommer, F. Mittemeijer, E.J., (2002). Calibration and desmearing of a differential thermal analysis measurement signal upon heating and cooling. *Thermochimica Acta*, 383, 21-30.
- [7] Kneller, E., Seeger, A., Kronmüller, H. (1962). *Ferromagnetismus 1<sup>st</sup> edition*, Springer, Berlin, Heidelberg.
- [8] Bozorth, R.M. (1951). *Ferromagnetism 2<sup>nd</sup> edition*, D. van Norstrand Co., Toronto.
- [9] Jeong, Y. H., Bae, D. J., Kwon, T. W., Moon, I. K. (1991). Dynamic Specific Heat Near the Curie Point of Gadolinium. *Journal of Applied Physics*, 70(10-II), 6166-6168.
- [10] ASTM A 1033-10 (2015) Standard Practice for Quantitative Measurement and Reporting of Hypoeutectoid Carbon and Low-Alloy Steel Phase Transformations. ASTM International, West Conshohocken, PA.
- [11] Nishizawa, T., Ishida, K. (1983). The Co (Cobalt) System. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 4, 387-390.
- [12] Ray, A.E., Smith, S.R. (1991). Study of the phase transformation of Cobalt. *Journal of Phase Equilibria*, 12(6), 644-647.
- [13] Matsumoto, H. (1995). Variation in transformation hysteresis in pure cobalt with transformation cycles. *Journal of Alloys and Compounds*, 223 (1), L1-L3.
- [14] Mohapatra, G., Sommer, F., Mittemeijer, E.J. (2007). A temperature correction procedure for temperature inhomogeneity in dilatometer specimens, *Thermochimica Acta*, 453, 57-66.
- [15] Informe de ensayo N° 57/23 Determinación de carbono, CNEA, Gerencia Combustibles Nucleares, Dpto. Combustibles MOX, Laboratorio Control Físico y Químico.
- [16] Massalski, T. B. (1990). *Fe-C phase diagram*. Binary Alloy Phase Diagrams, ASM International, Materials Park, Ohio.
- [17] Stanley, J. K. (1949). The Diffusion and Solubility of Carbon in Alpha Iron. *Metals Transactions*, 185, 752-761.
- [18] Wriedt, H.A., Gokcen, N.A., Nafziger, R.H. (1987). The Fe-N (Iron-Nitrogen) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* 8, 355-377.
- [19] Dinsdale, A.T. (1991). SGTE data for pure elements. *CALPHAD*, 15, 317-425.

|                                                                                                                              |                                          |                                       |                                                                                                                  |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------|---------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <br>Comisión Nacional<br>de Energía Atómica | <b>INFORME TÉCNICO</b>                   |                                       | <br>Transformaciones de Fases |
|                                                                                                                              | <b>DIVISIÓN TRANSFORMACIONES DE FASE</b> | IN-EN_GMAT-DTF-024<br>Página 20 de 20 |                                                                                                                  |

- [20] ASTM E 967-18 (2018). Standard Test Method for Temperature Calibration of Differential Scanning Calorimeters and Differential Thermal Analyzers. ASTM International, West Conshohocken, PA.

## 6. INTERVINIENTES

| <b>Listado de Intervinientes en el presente Informe Técnico</b> |                                                             |                                          |
|-----------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|------------------------------------------|
| <b>Nombre y Apellido</b>                                        | <b>Cargo</b>                                                | <b>Sector</b>                            |
| Daniel Acosta                                                   | Supervisor Taller de Fractomecánica (maquinado de probetas) | División Fractura – GMAT                 |
| Zaira Celiz                                                     | Analista de Materiales                                      | División Transformaciones de Fase – GMAT |