

UNIVERSIDAD NACIONAL DE GENERAL SAN MARTÍN
COMISIÓN NACIONAL DE ENERGÍA ATÓMICA
INSTITUTO DE TECNOLOGÍA
“Prof. Jorge A. Sabato”

**“Segregación de la fase rica en Cr en un acero
inoxidable ferrítico. Estudio mediante
Espectroscopía Mössbauer y Microscopía
Electrónica de Transmisión” (*)**

Por Ing. José Miguel Bruque Almeida

Directora

Dra. Cinthia Paula Ramos

Co-directora

Dra. Carolina Hurtado Noreña

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

República Argentina

2023

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, agradezco a Dios por ser el pilar fundamental de mi vida, darme salud, inteligencia y perseverancia para lograr los objetivos propuestos con la misma ilusión del primer día.

A la Dra. Cinthia Ramos, la Dra. Carolina Hurtado Noreña y el Dr. Clotario Tapia, por ser directores comprometidos con este trabajo, siendo fuente de conocimiento y experiencia para guiarme en todo momento en el transcurso de cada uno de los desafíos que se presentaron en el camino. Gracias a ellos pude lograr un conocimiento analítico del tema estudiado. Además, la colaboración especial de María Inés Luppo, Ana Lucía Marzocca, Gonzalo Zbihlei y Alfredo Tolley, por su aporte técnico para llevar a cabo la observación y obtención de micrografías mediante microscopía electrónica de transmisión en el material de estudio.

A la Comisión Nacional de Energía Atómica, el Instituto de Tecnología “Prof. Jorge A. Sabato”, la Universidad Nacional de General San Martín y la Escuela Superior Politécnica del Litoral, academias de gran capacidad educativa y tecnológica. Fueron el sostén en el desarrollo educativo y práctico durante toda la maestría poniendo a disposición su plantel docente con su extensa formación y experiencia educativa.

A José Bruque y Anita Almeida, mis padres, que han sido incondicionales en mi vida, mis primeros educadores y formadores, inculcaron en mí valores no negociables que me han llevado a tomar las mejores decisiones de la vida para lograr siempre ser un mejor profesional, hombre y ser humano.

Al Laboratorio de Evaluación de Materiales que ha sido el lugar de trabajo que confía en mis capacidades y desarrollo profesional y en general a mis amigos de estudio y trabajo en los últimos años por brindarme su tiempo y paciencia cuando fue necesario dirigir todos mis esfuerzos para culminar esta meta.

RESUMEN

El uso de los aceros inoxidables ferríticos es de gran importancia para diversas aplicaciones, que abarcan desde accesorios en la manufactura automotriz hasta equipos industriales. En este tipo de aceros se destaca el cromo (Cr) como aleante principal en su composición química, el cual le otorga buena resistencia a la corrosión y gran ductilidad.

Sin embargo, los aceros con contenidos de Cr mayores al 13.6 % atóm. presentan una desventaja cuando trabajan a altas temperaturas (300 °C - 550 °C), dado que se produce la denominada "**fragilización a 475 °C**", la cual provoca cambios en sus propiedades mecánicas, disminuyendo su ductilidad y aumentando su dureza. Esto se produce principalmente debido a la descomposición de la fase ferrítica en una fase α rica en hierro (Fe) y una fase α' rica en Cr.

En esta tesis se trabajó con un acero inoxidable ferrítico AISI 430, el cual fue sometido a tratamientos térmicos de recocido a 900 °C durante 2 h y a posteriores tratamientos de envejecimiento durante 2 h, 10 h, 100 h, 1000 h y 4000 h a 475 °C, con la finalidad de estudiar la precipitación de la fase α' rica en Cr.

Una vez realizados los tratamientos respectivos, las muestras fueron caracterizadas en primera instancia mediante microscopía óptica y electrónica de barrido. Además, se recurrió a técnicas más específicas, como la microscopía electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés) y la espectroscopía Mössbauer (EM), para identificar la presencia de las fases α y α' e inferir el posible mecanismo de descomposición de la solución en estado sólido.

De este modo se logró identificar por TEM la presencia de la fase α' rica en Cr luego de 4000 h de envejecimiento, y se realizó un análisis pormenorizado mediante EM, que permitió seguir la evolución de la fase α' y sugerir que el mecanismo de descomposición sería por nucleación y crecimiento.

Palabras clave: *Aceros inoxidables ferríticos, fragilización a 475 °C, microscopía electrónica de transmisión, espectroscopía Mössbauer.*

ABSTRACT

The use of ferritic stainless steel is of great importance for various industrial applications, from accessories in automotive manufacturing to machinery. In this type of steel, chromium (Cr) is the main alloying component, giving it good resistance to corrosion and great ductility. However, one of the disadvantages this steel with more than 13.6 % at. Cr faces is while working at high temperatures, since in the range (300 °C–550 °C) the so-called "**embrittlement at 475 °C**" causes changes in its mechanical properties, decreasing its ductility and increasing its hardness. This is primarily due to the ferritic phase decomposition into an iron-rich phase (α) and a chromium-rich phase (α').

In this thesis, ferritic AISI 430 stainless steel sheets have been heat treated at 900 °C for 2 h and subsequently aged for 2 h, 10 h, 100 h, 1000 h, and 4000 h at 475 °C with the aim of studying the precipitation of the Cr-rich phase (α').

Once the respective treatments were carried out, the samples were primarily characterized by optical and scanning electron microscopy. Furthermore, transmission electron microscopy (TEM) and Mössbauer spectroscopy (ME), as more specific techniques, were used to identify the presence of the α and α' phases and infer the possible solid-state decomposition mechanism of the solid solution.

In this way, the presence of the Cr-rich phase was identified by TEM in the sample with 4000 h of exposure and a detailed analysis by ME was performed, which allowed following the evolution of the α' phase and suggesting that the decomposition mechanism is likely due to nucleation and growth.

Keywords: *Ferritic stainless steels, embrittlement at 475 °C, transmission electron microscopy, Mössbauer spectroscopy.*

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN	1
1. MARCO TEÓRICO.	3
1.1 Aceros inoxidables.	3
1.1.1 Aceros inoxidables ferríticos.	4
1.2 Fragilización de aceros inoxidables ferríticos.	7
1.2.1 Consideraciones previas.	7
1.2.2 Mecanismos de precipitación de α' : Nucleación y crecimiento, y descomposición espinodal.	8
1.2.3 Gap de miscibilidad y región espinodal.	9
1.2.4 Antecedentes del estudio del gap de miscibilidad en el sistema Fe – Cr.	12
1.3 Fundamentos del efecto Mössbauer.	13
1.3.1 Descripción general de la técnica espectroscopía Mössbauer (EM).	13
1.3.2 Parámetros Mössbauer.	15
1.3.2.1 Corrimiento Isomérico.	15
1.3.2.2 Desdoblamiento cuadrupolar.	16
1.3.2.3 Campo magnético hiperfino.	16
1.3.2.4. Interacciones combinadas.	17
1.3.3 La espectroscopía Mössbauer y la descomposición del sistema Fe-Cr.	17
1.3.3.1 Consecuencias de la presencia de elementos aleantes sobre el campo magnético hiperfino en el sistema Fe-Cr.	17
1.3.3.2 Estudios del mecanismo de descomposición del sistema Fe-Cr mediante la aplicación de espectroscopía Mössbauer.	19
1.3.3.3 Avances en el estudio del desarrollo del gap de miscibilidad del sistema Fe-Cr mediante espectroscopía Mössbauer y otras técnicas.	21
1.4 Técnicas de microscopía para caracterización de materiales.	28

1.4.1 Microscopía óptica (MO).	29
1.4.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM).	29
1.4.3 Microscopía electrónica de transmisión (TEM).	30
1.4.3.1 Descripción general de funcionamiento.	30
1.4.3.2 Microscopía electrónica en la descomposición del sistema Fe – Cr.	34
2. MARCO METODOLÓGICO.	35
2.1 Descripción general.	35
2.2 Material.	36
2.2.1 Composición química y microestructura.	36
2.2.2 Tratamientos térmicos de envejecimiento.	37
2.3 Técnicas de caracterización.	40
2.3.1 Microscopía óptica (MO) y microscopía electrónica de barrido (SEM).	40
2.3.2 Microscopía electrónica de transmisión (TEM).	41
2.3.3 Espectroscopia Mössbauer (EM).	41
2.3.3.1 Métodos de ajuste de los espectros Mössbauer.	42
2.3.3.2 Espectro de calibración.	43
2.4 Preparación de muestras.	45
2.4.1 Microscopía óptica (MO) y microscopía electrónica de barrido (SEM).	45
2.4.2 Microscopía electrónica de transmisión (TEM).	45
2.4.3 Espectroscopia Mössbauer (EM).	47
3. RESULTADOS.	49
3.1 Observaciones microestructurales.	49
3.1.1 Microscopía óptica (MO).	49
3.1.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM).	50
3.2. Microscopía electrónica de transmisión (TEM).	55
3.3 Resultados de caracterización mediante espectroscopia Mössbauer (EM).	59
3.3.1 Ajuste por sitios.	59

3.3.2 Ajuste por distribución.	63
4. DISCUSIÓN.	68
4.1. Análisis microestructural por técnicas de microscopía.	68
4.2 Análisis de resultados de microscopía electrónica de transmisión (TEM).	70
4.2.1 Resultados de análisis por TEM para la muestra R4000.	70
4.3 Análisis y caracterización de las fases rica en hierro (α) y rica en cromo (α') mediante espectroscopía Mössbauer (EM).	72
4.3.1 Análisis de los espectros Mössbauer ajustados por sitios para la fase matriz.	72
4.3.2 Análisis de los espectros Mössbauer ajustados con distribuciones de campo magnético hiperfino.	73
4.3.2.1 Análisis del ancho de probabilidad.	73
4.3.2.2 Ajuste de la contribución paramagnética para el espectro correspondiente a la muestra R4000.	73
4.3.3 Análisis de la descomposición de fases Fe-Cr según los espectros Mössbauer.	74
4.3.3.1. Ubicación de la muestra estudiada en el diagrama de fase Fe-Cr.	74
4.3.3.2. Mecanismo de precipitación de la fase rica en Cr (α').	75
4.3.3.3. Límite para la línea espinodal.	77
5. CONCLUSIONES.	78
6. TRABAJO A FUTURO.	79
7. BIBLIOGRAFÍA.	80

INTRODUCCIÓN

Los aceros inoxidable son ampliamente utilizados en diversas áreas de la industria. Gracias a su buena resistencia a la corrosión y propiedades mecánicas, este tipo de aceros logra un buen desempeño en los diseños ingenieriles sometidos a ambientes altamente corrosivos. Dentro de la familia de estos aceros están los inoxidable ferríticos, que deben su nombre al tipo de estructura que presentan; fase (α), cúbica centrada en el cuerpo (BCC). Se trata básicamente de aleaciones ferromagnéticas (de Fe, Cr y C, con otros aleantes según las propiedades que se les quieran conferir), que no pueden ser endurecidas por tratamiento térmico debido a la falta de estabilidad de la fase austenita (γ), que es la fase de alta temperatura con estructura cúbica centrada en las caras (FCC). La principal ventaja radica en su resistencia a la corrosión bajo tensiones. Un ejemplo representativo de esta clase lo constituye el inoxidable ferrítico AISI 430, que contiene entre un 16 % y un 18 % en peso de Cr (\approx 17 % y 19 % atm. Cr) y no contiene Ni.

Una consideración para tener en cuenta es que una aleación Fe-Cr dentro del rango de composición mencionado, si se mantiene durante un tiempo suficientemente prolongado a temperaturas alrededor de los 300 °C a 500 °C, presentará un proceso lento de segregación debido a una descomposición de la fase sólida Fe – Cr, que producirá la precipitación de una segunda fase (α') rica en Cr, formada a partir de la matriz ferrítica [1]. Este fenómeno denominado “Fragilización a 475 °C” afecta el comportamiento mecánico notablemente, incrementando la dureza y reduciendo la ductilidad y tenacidad a la fractura [2].

El sistema Fe–Cr ha cobrado renovado interés en los últimos tiempos, debido a su uso potencial en aleaciones para aplicaciones en tecnología nuclear. En ese contexto, el acero es sometido a carga y debe ser capaz de sobrellevar el envejecimiento térmico durante décadas sin sufrir fragilización. Así pues, resulta importante conocer los mecanismos de descomposición a través de los cuales se da la fragilización, así como los límites de la brecha de miscibilidad - denominada comúnmente como gap de miscibilidad- en el sistema Fe-Cr, dentro de los cuales ocurre este fenómeno [1] [3] [4].

En la literatura hay claros testimonios de visualización de la fase α' por microscopía electrónica de transmisión (TEM) [5] [6], ya que se trata de un precipitado nanométrico difícil de distinguir por otros medios; sin embargo, esta técnica no permite resolver las fases rica en Fe y rica en Cr en las primeras etapas de la descomposición. La fase α' posee además un parámetro de red muy similar al de la fase matriz (α), lo que complica aún más su caracterización.

Por otro lado, la espectroscopía Mössbauer (EM) es sumamente útil para su detección [7] gracias a su capacidad de resolver cambios sutiles en los entornos atómicos del Fe. La migración del Cr de la matriz para formar α' , produce cambios en esos entornos que modificarán los parámetros hiperfinos derivados de los ajustes de los espectros Mössbauer, pudiéndose de este modo obtener información valiosa sobre la descomposición de la solución sólida y sobre el mecanismo a través del cual se produjo.

En un trabajo previo de nuestro grupo, realizado por Martínez Román [8], se investigó la formación de α' en un acero inoxidable AISI 430 recocido a 900 °C durante 2 h y posteriormente sometido a distintos tiempos de envejecimiento a 475 °C: 0 h, 20 h, 200 h y 2000 h. El análisis se llevó a cabo mediante EM, para luego analizar la influencia del precipitado rico en Cr en el comportamiento frente al hidrógeno de este tipo de microestructura.

En ese sentido esta tesis pretende continuar con la investigación sobre la misma matriz de estudio (AISI 430), por lo cual se ha planteado cumplir con los siguientes objetivos:

- I. Realizar tratamientos térmicos a 475° C sobre un acero AISI 430 aplicando diferentes tiempos de envejecimiento: 2 h, 10 h, 100 h, 1000 h y 4000 h.
- II. Caracterizar en primera instancia las microestructuras obtenidas mediante microscopía óptica (MO) y microscopía electrónica de barrido (SEM).
- III. Realizar observaciones por microscopía electrónica de transmisión (TEM) en pos de visualizar eventualmente la fase α' , rica en Cr, determinando su morfología y dimensiones y seguir su aparición y evolución desde las etapas iniciales de la descomposición, estudiando además el mecanismo a partir del cual precipita, a través de EM.

Este trabajo se ha desarrollado en los Laboratorios de Espectroscopía Mössbauer y de Microscopía Electrónica y Microanálisis del Centro Atómico Constituyentes (Buenos Aires – Argentina), y en el Laboratorio de Microscopía Electrónica de Transmisión del Centro Atómico Bariloche (Río Negro - Argentina), pertenecientes a la Comisión Nacional de Energía Atómica, en conjunto con el Laboratorio de Evaluación de Materiales de la Escuela Superior Politécnica del Litoral - ESPOL (Guayaquil – Ecuador).

1. MARCO TEÓRICO.

Este capítulo tiene como objetivo desarrollar los antecedentes teóricos de cada uno de los conceptos y fenómenos que se presentan en este trabajo. Inicialmente se conceptualiza la información previa para la matriz de estudio, en este caso un acero inoxidable ferrítico del tipo AISI 430, describiéndose el fenómeno de fragilización que puede exhibir cuando es expuesto a una temperatura de 475 °C durante largos periodos de tiempo.

Una vez ilustradas las nociones sobre el tipo de muestra con el que se ha trabajado se expone la fundamentación teórica de las técnicas de espectroscopía Mössbauer, microscopía óptica, electrónica de barrido y electrónica de transmisión, metodologías a través de las cuales se realizaron estudios para poder realizar la caracterización del acero y describir el proceso de descomposición del sistema Fe-Cr, responsable de la fragilización a 475 °C.

1.1 Aceros inoxidables [9].

Los aceros inoxidables son aleaciones a base de hierro que contienen aproximadamente un mínimo de 10.5 % átóm. Cr; siendo la presencia de este elemento responsable de la formación de una película protectora de óxido autorreparable. Por esta razón, este grupo de aceros es conocido como "inoxidable" o resistente a la corrosión. La capacidad de autorreparación (en términos técnicos *pasivación*) los hace resistentes a la corrosión, sin importar cuantas veces se elimine la película protectora de la superficie. Distinto es el caso de los aceros al carbono o de baja aleación que, para obtener protección contra la corrosión, requieren revestimientos metálicos (por ejemplo, Zn), o revestimientos orgánicos (pintura).

Aunque todos los aceros inoxidables necesitan la presencia mayoritaria de Cr, a menudo se añaden otros elementos de aleación (N, Ni, Mo, Si, Al, Ti, Nb, entre otros), en pequeña proporción, para mejorar otro tipo de propiedades.

La clasificación de los aceros inoxidables se basa en la naturaleza de su estructura metalúrgica. Los términos utilizados en su denominación aluden a la disposición de los átomos que componen los granos del acero, los cuales se pueden observar en una sección pulida de una pieza del material a través de un microscopio óptico o electrónico. Dependiendo de la composición química exacta del acero, la microestructura puede estar formada por fases estables como austenita o ferrita, una combinación de ambas fases llamada "dúplex", una fase metaestable martensítica que se origina cuando algunos aceros se enfrían rápidamente desde una temperatura alta, o una estructura

endurecida por microconstituyentes precipitados. En la Figura 1.1 es posible diferenciar las familias de los aceros inoxidable según el contenido de Cr y de Ni en su composición.

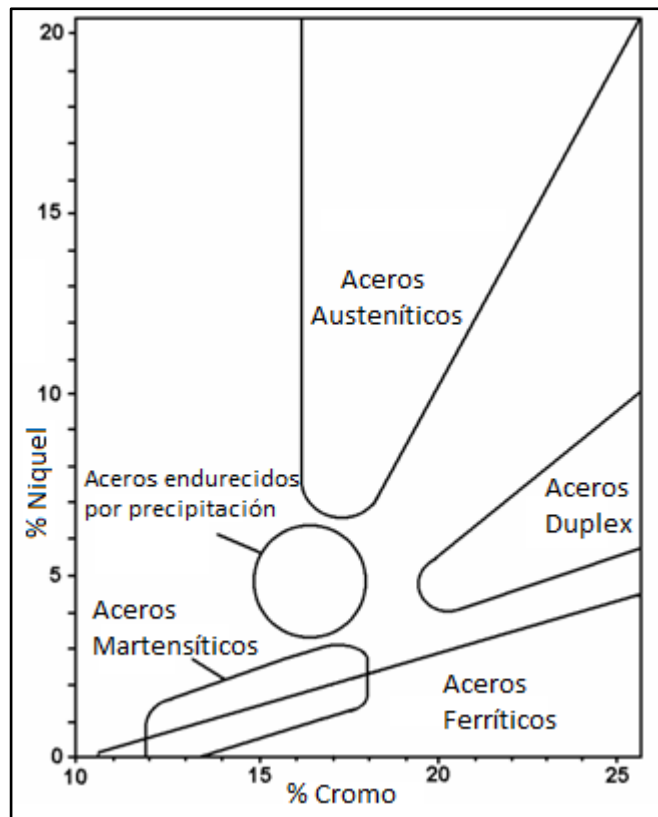


Figura 1.1. Relación esquemática de las familias de aceros inoxidables según el contenido de cromo y de níquel.

1.1.1 Aceros inoxidables ferríticos.

Este tipo de aceros, de la serie 400 AISI (American Iron & Steel Institute), posee una estructura cúbica centrada en el cuerpo (BCC) que se mantiene estable desde temperatura ambiente hasta el punto de fusión. Se trata de aleaciones ferromagnéticas que no pueden ser endurecidas por tratamiento térmico. En general, los aceros ferríticos no tienen alta resistencia mecánica, su límite de fluencia en la condición de recocido se encuentra en el rango entre 210 MPa y 350 MPa. La baja tenacidad y susceptibilidad a la sensibilización constituyen una limitación para su fabricación y para el tamaño de sección elegido para su utilización. Sus principales ventajas consisten en una buena resistencia a la corrosión bajo tensiones en presencia de cloruros y a la corrosión atmosférica.

Los aceros ferríticos contienen entre (10 y 31) % atóm. Cr aproximadamente, con pequeñas cantidades de otros elementos aleantes como N, y Ni. Su uso en general depende del contenido de Cr.

- Los de bajo cromo (10 % atóm. Cr, como los tipos AISI 405 y AISI 409) son los aceros ferríticos más ampliamente utilizados en la actualidad. Son fácilmente trabajables, de bajo costo y han

ganado una muy buena aceptación en la industria de fabricación de sistemas de escapes de automóviles [10].

- Los de contenido de cromo intermedio (15 % atóm. Cr - 18 % atóm. Cr, como los tipos AISI 430 y AISI 434), son usados para la fabricación de accesorios en la industria automotriz y utensilios de cocina. Estos aceros exhiben menor trabajabilidad que los de bajo cromo.
- Los de alto cromo (18 % atóm. Cr - 31 % atóm. Cr, como los tipos AISI 442 y AISI 446), denominados superferríticos, son usados para aplicaciones que requieren alta resistencia a la oxidación y a la corrosión. Se les suele agregar elementos estabilizadores como Ti y Nb para prevenir la sensibilización y proveer tenacidad y buenas propiedades en la soldadura.

La Figura 1.2 muestra el diagrama de fases Fe – Cr. La composición de los aceros ferríticos se ubica a la derecha de la fase austenita (γ). Para lograr obtener aceros con microestructura ferrítica (α), por lo general es necesario la adición de elementos formadores de ferrita; sin embargo, se debe considerar que la adición de Cr o Ni produce una ampliación del campo austenítico, lo cual complica la fabricación de estos aceros.

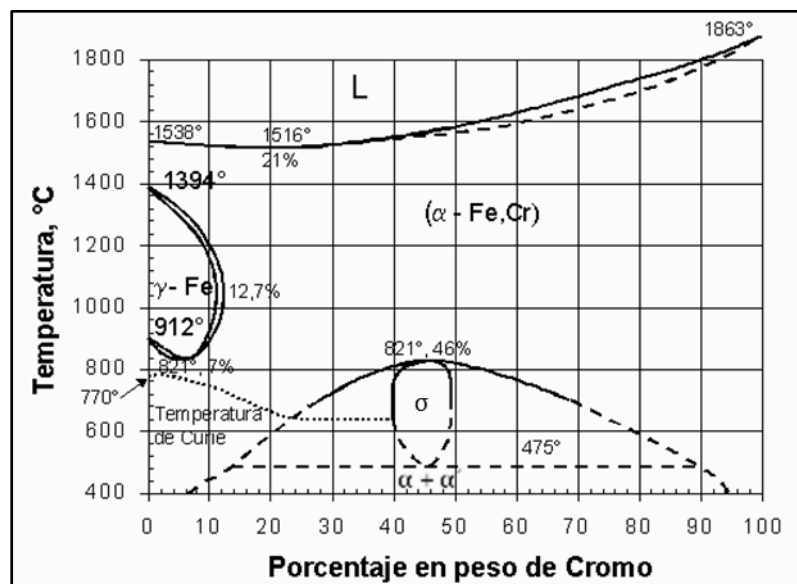


Figura 1.2. Diagrama de fases binario Fe-Cr. α : ferrita, γ : austenita.

Dentro de los aceros inoxidables ferríticos se pueden encontrar aleaciones que fueron desarrollándose en el tiempo ante diferentes necesidades industriales. En general pueden agruparse en 3 generaciones.

En la *primera generación* (surgida aproximadamente hacia 1920), el contenido de carbono no era muy bajo, ya que los procesos de descarburación aún eran ineficientes. La aleación representativa de esta

generación es el acero AISI 430 con 0.55 % átóm. C y 17.8 % átóm. Cr. La Figura 1.3 muestra que esta aleación es completamente ferrítica (ferrita tipo δ) por encima de 1250 °C, hasta 1450 °C aproximadamente. A temperaturas más bajas, hasta 1030 °C aproximadamente, el mismo tipo de ferrita coexiste con austenita, y por debajo de esa temperatura aparecen los carburos. A temperatura ambiente las fases que se mantienen en condiciones de equilibrio son la ferrita tipo α y los carburos. Cabe aclarar que tanto la ferrita α como la δ son soluciones sólidas intersticiales de carbono en hierro, con estructura BCC; la diferencia entre ellas radica en que la δ tiene una constante de red mayor.

Asimismo, la aleación AISI 446 (con 0.18 % átóm. C como máximo y 24 % átóm. Cr), también de la primera generación, tiene un comportamiento similar.

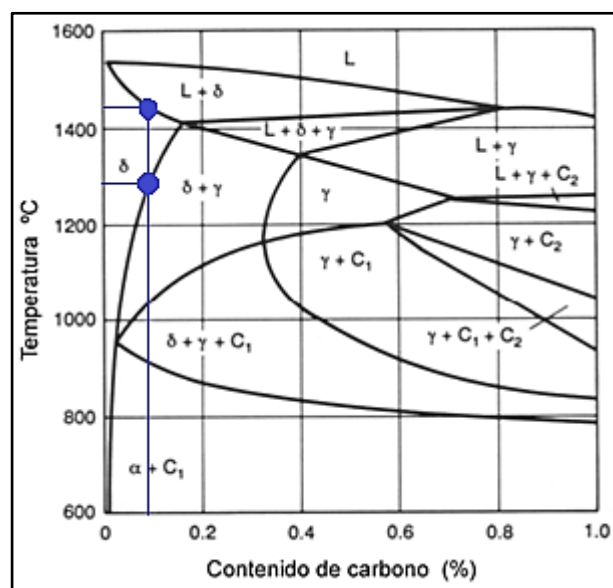


Figura 1.3. Diagrama de fases Fe-C con 17 % peso Cr. L: líquido, δ : ferrita de alta temperatura, α : ferrita de baja temperatura, γ : austenita, C_1 y C_2 : carburos. Adaptado al español de [2].

En algunos casos las aleaciones de la primera generación son mal llamadas ferríticas, ya que pueden contener un mínimo de austenita. La presencia de austenita retarda el crecimiento de grano, fenómeno que tiene un efecto importante en la fragilización de los aceros ferríticos. Sin embargo, la austenita tiende a transformarse en martensita, por lo que deben tenerse en cuenta ciertas consideraciones según la aplicación.

Por otro lado, los aceros inoxidable ferríticos de *segunda generación* tienen contenidos de carbono y nitrógeno más bajos, motivo por el cual se les agrega un elemento estabilizador encargado de

atrapar el carbono o nitrógeno que esté presente. Los aceros representativos de esta generación son el AISI 409 (0.18 C, 11.5 Cr, 0.5 Ti) % atóm. y el AISI 405 (0.36 C, 12-15 Cr, 0.2-0.6 Al) % atóm.

En tanto, la *tercera generación* de aceros ferríticos surgió alrededor de los años 70, con el desarrollo de técnicas de descarburación más eficientes en la fabricación. Sus niveles de carbono y nitrógeno son típicamente de 0.1 % atóm. o incluso menores y utilizan estabilizadores tales como titanio y niobio, los cuales son agregados para combinar cualquier elemento intersticial libre. La aleación representativa de esta generación es la AISI 444 (19 Cr, 1.2 Mo) % atóm.

1.2 Fragilización de aceros inoxidables ferríticos.

1.2.1 Consideraciones previas.

Muchos de los aceros inoxidables ferríticos con ~ 10 % atóm. $< Cr < 31$ % atóm. pueden presentar problemas tales como fragilización por la formación de fases intermetálicas. En efecto, la permanencia prolongada a temperaturas intermedias, por debajo de 550 °C, induce la llamada **fragilización a 475 °C**. Esta se debe a la presencia de una brecha de miscibilidad, denominada **gap de miscibilidad*** que provoca la descomposición de la matriz en dos fases de estructura BCC, denominadas α y α' . La fase α' es ferrítica, rica en Cr, y precipita a partir de la fase α , también ferrítica pero rica en Fe. Esta descomposición es tanto más notable cuanto mayor es el contenido en Cr.

Este tipo de aceros también puede presentar fragilización debido a la formación de otras fases a altas temperaturas. Por ejemplo, la fase σ (Figura 1.2), frágil a bajas temperaturas y formada con aproximadamente 49 % atóm. Cr; o la fase χ , un complejo intermetálico que puede aparecer solamente en aceros que contienen molibdeno.

En el caso de la fase α' , la fragilización puede revertirse por disolución a temperaturas superiores a 575 °C. Las fases restantes (σ , χ , etc.) requieren temperaturas muy elevadas para disolverse totalmente, causando un severo crecimiento de grano de la ferrita que se traduce en un incremento en la fragilidad, haciendo que este tipo de tratamientos sean inviables en la práctica [3]. En general, es necesario un trabajado en caliente para reducir un tamaño de grano grueso y restaurar completamente la ductilidad y tenacidad de las aleaciones fragilizadas con σ , χ y otros compuestos intermetálicos de alta temperatura.

* **Gap de miscibilidad:** zona de coexistencia de dos fases con la misma estructura y simetría, pero con diferentes composiciones, en un diagrama de fase.

La temperatura de operación para tiempos de servicio prolongados de la mayoría de los aceros inoxidable ferríticos suele ser de 250 °C como máximo, ya que la fragilización a 475 °C y la formación de fase σ constituyen factores limitantes. Sin embargo, la fragilización a 475 °C no representa un problema grave en el caso de los aceros de bajo cromo; por ejemplo, en los tipos 405 y 409, muy utilizados en sistemas de escape para automóviles [10].

1.2.2 Mecanismos de precipitación de α' : Nucleación y crecimiento, y descomposición espinodal [11] [12].

Los llamados tratamientos térmicos de envejecimiento (exposición prolongada a temperaturas por debajo de 550 °C), que producen la precipitación de la fase rica en Cr (α') en aleaciones Fe-Cr, puede darse por dos mecanismos diferentes, dependiendo de la temperatura de envejecimiento y de la composición de la aleación: por **nucleación y crecimiento** o por **descomposición espinodal**.

En el caso de la separación de fases por **nucleación y crecimiento**, nuclean los primeros embriones de la fase estable, con una composición completamente diferente a la de la matriz, y luego crecen por difusión de átomos de soluto hasta alcanzar el equilibrio. En dicho proceso, la diferencia en la energía libre de Gibbs entre la fase nueva y la fase de origen es la fuerza impulsora y, la energía interfacial actúa como una barrera contra la nucleación; por lo tanto, es posible hablar de una fuerza retardadora. Debido a esto último, los embriones de la nueva fase nuclean en sitios preferenciales, tales como límites de grano o inclusiones, dando lugar a una reducción de la fuerza retardadora. Los embriones de la nueva fase deben superar cierto tamaño crítico para ser termodinámicamente estables.

A diferencia del proceso anterior, la separación de fases por **descomposición espinodal** es uniforme en toda la microestructura, ya que dentro de la región donde ocurre no existe una barrera termodinámica, sino más bien una difusiva, que se opone a la formación de embriones de segunda fase.

Como se mencionó anteriormente, la descomposición de la ferrita -independientemente del mecanismo por el que suceda-, es una de las principales causas de la fragilización de los aceros inoxidable ferríticos, fenómeno que afecta en gran medida sus propiedades y tiene consecuencias tanto positivas como negativas. La microestructura se vuelve frágil, pero la dureza y la tensión de fluencia podrían aumentar notablemente. La resistividad eléctrica, la resistencia a la corrosión, la ductilidad y la resistencia al impacto disminuyen, mientras que la temperatura de Curie aumenta con el tiempo de envejecimiento a 475 °C, debido a la influencia del Cr en la temperatura de transición

magnética de la ferrita, ya que el contenido de Cr se reduce progresivamente en la fase rica en Fe durante el proceso de envejecimiento.

La descomposición de la ferrita puede ayudar a mejorar las propiedades mecánicas y magnéticas; por ejemplo, en el caso de recubrimientos de carburo cementado, la separación de fases es favorable porque da como resultado un incremento en la resistencia al desgaste por abrasión.

1.2.3 Gap de miscibilidad y región espinodal.

Para entender mejor el gap de miscibilidad, es necesario hacerlo a partir del análisis en un diagrama de fases hipotético, correspondiente a un sistema binario (A-B) (Figura 1.4 (a)). Si una aleación con composición X_0 se trata a una temperatura alta T_1 y luego se enfría a una temperatura T_2 , la composición será inicialmente la misma en todas partes y su energía libre irá por la curva de energía libre de Gibbs (G_0), como se aprecia en la Figura 1.4 (b). Sin embargo, la aleación se tornará inmediatamente inestable porque pequeñas fluctuaciones en la composición producirán regiones ricas en una solución A y otras ricas en una solución B, que harán que la energía libre total disminuya. Por lo tanto, ocurre un proceso denominado de difusión "cuesta arriba", hasta que se alcanzan las composiciones de equilibrio X_1 y X_2 [13]. Este proceso puede darse para cualquier composición de una aleación para la cual la línea de energía libre tenga una curvatura negativa, es decir, siempre que se cumpla que $\frac{d^2G}{dX^2} < 0$.

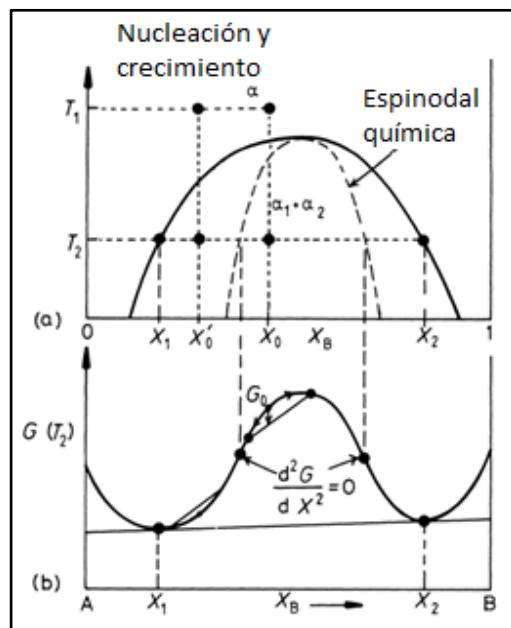


Figura 1.4. Diagrama de fases hipotético de un sistema binario A-B. (a) la línea en negrita representa el gap de miscibilidad (incoherente) y la línea discontinua la región espinodal (química). (b) Curva de energía libre de Gibbs en T_2 .

Eso quiere decir que la composición de la aleación debe caer entre los dos puntos de inflexión de la curva de energía libre. El lugar geométrico de los puntos correspondientes en el diagrama de fases de la Figura 1.4 (a) se conoce como *línea espinodal química*. Si la aleación se encuentra fuera de la región espinodal, pequeñas variaciones en la composición provocan un aumento de la energía libre y, por lo tanto, la aleación es metaestable. La energía libre del sistema podría disminuir en este caso sólo si se forman núcleos con una composición muy diferente a la de la matriz. Por lo tanto, fuera de la región espinodal, la transformación se lleva a cabo mediante un proceso de nucleación y crecimiento, denominado de difusión “cuesta abajo” (Figura 1.5 (b)).

La tasa de transformación espinodal es controlada por un coeficiente de interdifusión (D). Dentro de la región espinodal $D < 0$ y las fluctuaciones de composición aumentarán exponencialmente con el tiempo como se muestra en la Figura 1.5 (a), con una constante de tiempo característica $t = -\frac{\lambda^2}{4\pi^2 D}$, donde λ es la longitud de onda de las variaciones de composición (considerando un caso unidimensional). Por lo tanto, la tasa de transformación puede llegar a ser muy alta, haciendo que λ sea lo más pequeña posible. Sin embargo, existe un valor mínimo de λ por debajo del cual no puede ocurrir la descomposición espinodal [13].

Para calcular la longitud de onda de las fluctuaciones de composición, es necesario considerar dos factores preponderantes que ocurren durante la transformación: (1) efectos de energía interfacial y (2) efectos de energía de deformación asociados con la coherencia.

Si una aleación homogénea de composición X_0 se descompone en dos partes, una con composición $X_0 + \Delta X$ y la otra con composición $X_0 - \Delta X$, se puede demostrar que la energía química libre total cambiará en una cantidad dada por $\Delta G_c = \frac{1}{2} \frac{d^2 G}{dX^2} (\Delta X)^2$.

Sin embargo, si las dos regiones están finamente dispersas y son coherentes entre sí, habrá un cambio de energía adicional debido a los efectos de la energía interfacial. Si bien durante las primeras etapas de la descomposición espinodal, la interfaz entre las regiones ricas en A y ricas en B es muy difusa, existe una contribución de energía interfacial efectiva. La magnitud de esta energía dependerá del gradiente de composición a través de la interfaz. En soluciones sólidas que tienden a agruparse, la energía de pares de átomos iguales es menor que la de pares distintos; por lo tanto, esa energía proviene del aumento del número de vecinos diferentes más cercanos en una solución que presenta gradientes de composición en comparación con una solución homogénea. Para una variación de composición sinusoidal de longitud de onda λ y amplitud ΔX , el gradiente de composición máximo es

proporcional a $\Delta X/\lambda$ y el término del gradiente de energía ΔG_γ está dado por $\Delta G_\gamma = K \left(\frac{\Delta x}{\lambda}\right)^2$, donde K es una constante de proporcionalidad que depende de la diferencia entre las energías de enlace de pares de átomos similares y diferentes.

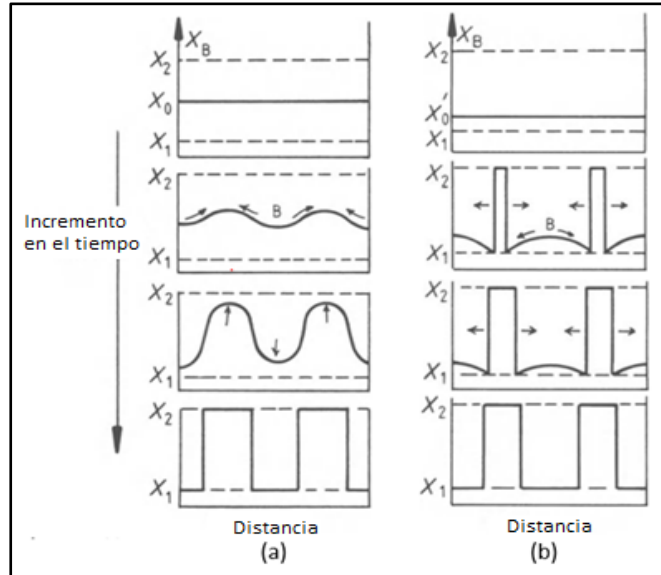


Figura 1.5. Esquema de composición vs distancia en diferentes momentos para una aleación **(a)** dentro de la región espinodal (descomposición espinodal) **(b)** fuera de la región espinodal (nucleación y crecimiento).

Si los tamaños de los átomos que componen la solución sólida son diferentes, la generación de diferencias de composición incluirá un término de energía de deformación asociada a la coherencia ΔG_s . Si denominamos δ al desajuste entre las regiones ricas en A y ricas en B, entonces $\Delta G_s \propto E\delta^2$, donde E es el módulo de Young. Para una diferencia de composición total ΔX , δ vendrá dado por $(da/dX) \Delta X/a$, donde a es el parámetro de red. Un tratamiento exacto de la energía de deformación elástica da como resultado, $\Delta G_s = \eta^2 (\Delta X)^2 E' V_m$, con $\eta = \frac{1}{a} \left(\frac{da}{dX}\right)$ (variación fraccionaria del parámetro de red por unidad de cambio de composición) y $E' = E/(1 - \nu)$, donde ν es la relación de Poisson y V_m el volumen molar.

Finalmente, si se considera una aleación inicialmente homogénea de composición X_0 , la creación de una fluctuación de composición sinusoidal de amplitud ΔX y longitud de onda λ dará un cambio en la energía de Gibbs total del sistema de la forma:

$$\Delta G = \Delta G_c + \Delta G_\gamma + \Delta G_s$$

$$\Delta G = \frac{1}{2} \frac{d^2 G}{dX^2} (\Delta X)^2 + K \left(\frac{\Delta X}{\lambda} \right)^2 + \eta^2 (\Delta X)^2 E' V_m$$

donde, ΔG_c corresponde a la contribución de la “energía química”, ΔG_v considera el gradiente de composición química de la interfaz y ΔG_s toma en cuenta el parámetro de red (que generalmente es diferente entre las fases).

1.2.4 Antecedentes del estudio del gap de miscibilidad en el sistema Fe – Cr.

Como se expuso en la sección 1.2.1, existe un gap de miscibilidad (en estado sólido) dentro del cual coexisten la fase rica en Fe (α) y la fase rica en Cr (α'). La forma y los límites de este gap de miscibilidad han sido objeto de investigaciones desde hace muchos años. A continuación, se citan en orden cronológico los trabajos más relevantes en esta área del conocimiento.

Algunas publicaciones sobre el tema datan de 1953, cuando Fisher, Dulis y Carroll [1] usando microscopía electrónica advirtieron que la fragilización de un acero ferrítico con 27 % atóm. Cr luego de ser envejecido durante 10000 h a 482 °C iba acompañada de la precipitación de una fase paramagnética de estructura BCC, rica en Cr, y con un parámetro de red similar al de la matriz; ellos reportaron que los precipitados de esta fase, que como mencionamos se denomina α' , tenían un diámetro de alrededor de 20 nm y una composición de hasta 80 % atóm. Cr.

Con la intención de explicar la presencia de la fase encontrada por Fisher y sus colaboradores, la cual era predecible a partir de la información brindada por los diagramas Fe-Cr presentados hasta ese entonces, Williams y Paxton (1957) realizaron un estudio sobre la existencia de un posible gap de miscibilidad en el sistema Fe-Cr [14] que pudiese sustentar la precipitación de α' . Mediante mediciones de dureza, resistividad eléctrica y magnetización lograron demostrar tanto la existencia de ese gap de miscibilidad, como su extensión y simetría, determinando una temperatura crítica de 560 °C alrededor del (\approx 50 - 60) % atóm. Cr, y extendiéndose hasta (\approx 5 - 10) % atóm. Cr en la zona rica en Fe y (\approx 90 - 95) % atóm. Cr en la zona rica en Cr a 300 °C

A partir de los trabajos realizados por Fisher y Williams, varios investigadores como Chandra y Schwartz [3], Kuwano [15], Andersson y Sundman [16], Danoix y Auger [17], Cieslak y Dubiel [18], Bonny [4] y Xiong [19] abordaron sus investigaciones para definir con mayor precisión los límites del gap de miscibilidad, así como los mecanismos mediante los cuales se lleva a cabo la precipitación de la fase α' , realizando de esta manera distintas propuestas para el diagrama Fe-Cr. Para ello utilizaron diferentes técnicas experimentales, como espectroscopía Mössbauer, microscopía electrónica de transmisión de alta resolución y simulaciones computacionales, entre otras.

Para lograr un entendimiento elemental de los trabajos que han sido propuestos por estos investigadores, se plantean primero los conceptos fundamentales de la espectroscopía Mössbauer, técnica sumamente útil para el estudio del gap de miscibilidad. Luego se retomará en detalle la información aportada por los investigadores citados, que contribuirá a enriquecer la discusión de los resultados obtenidos a lo largo de esta tesis.

1.3 Fundamentos del efecto Mössbauer.

1.3.1 Descripción general de la técnica Espectroscopía Mössbauer (EM) [20]- [21]- [22].

El efecto Mössbauer está basado en la emisión y absorción resonante nuclear sin retroceso de rayos gamma. La técnica derivada del mismo, denominada Espectroscopía Mössbauer, es capaz de brindar información sobre el estado electrónico, la densidad de carga electrónica, el gradiente de campo eléctrico y el campo magnético de un determinado sistema de estudio. A través de esos datos se puede inferir sobre las fases presentes, defectos, desorden, impurezas, efectos superficiales, entre otros.

La técnica permite estudiar las *interacciones hiperfinas*, que son interacciones eléctricas y magnéticas entre un núcleo sonda y su entorno. Como se expuso en la sección anterior (1.2.4), esta técnica ha sido un recurso importante para el estudio del sistema Fe-Cr, y para determinar los límites del gap de miscibilidad y sus mecanismos de descomposición; por ello, es relevante realizar una breve descripción de sus principales características, comenzando por explicar cuáles son los fundamentos físicos que la sustentan.

Un núcleo radiactivo de cierta especie isotópica (núcleo 1) en el estado excitado (con energía E_e), experimentará una transición al estado fundamental (E_f) emitiendo rayos gamma (γ) que pueden ser absorbidos resonantemente por otro núcleo de la misma especie (núcleo 2), como se observa en la Figura 1.6. Para ello, las energías de transición de los núcleos que emiten y absorben deben coincidir. Como el retroceso propio de los núcleos cuando emiten o absorben rayos γ puede perjudicar esta condición, los átomos deben estar ligados a la estructura cristalina de un sólido, para que la masa efectiva del núcleo sea mayor, y así sea comparable con la masa de todo el sólido. De esta forma la energía de retroceso y su rango de dispersión serán muy pequeños en relación con el ancho natural de línea de la transición nuclear. Si la energía del γ es tal que el retroceso del átomo es muy pequeño como para excitar un fonón (estado cuantizado de vibración de la red cristalina), se produce la absorción nuclear resonante libre de retroceso. Dado que la probabilidad de un evento libre de retroceso depende de la energía del rayo γ que interactúa con el núcleo, el efecto Mössbauer se limita a ciertos isótopos con estados excitados de bajas energías. Esta probabilidad depende también de la

temperatura y de las propiedades vibracionales de la matriz sólida en la que está situado el núcleo Mössbauer. Como el ^{57}Fe tiene la combinación más ventajosa de propiedades para espectroscopia Mössbauer, la gran mayoría de los estudios que figuran en la literatura involucran este isótopo y, por lo tanto, esta técnica ha sido ampliamente utilizada para la investigación de sistemas que contienen hierro, como en nuestro caso. A partir de ahora, en esta tesis, nos referiremos siempre al isótopo Mössbauer Fe^{57} .

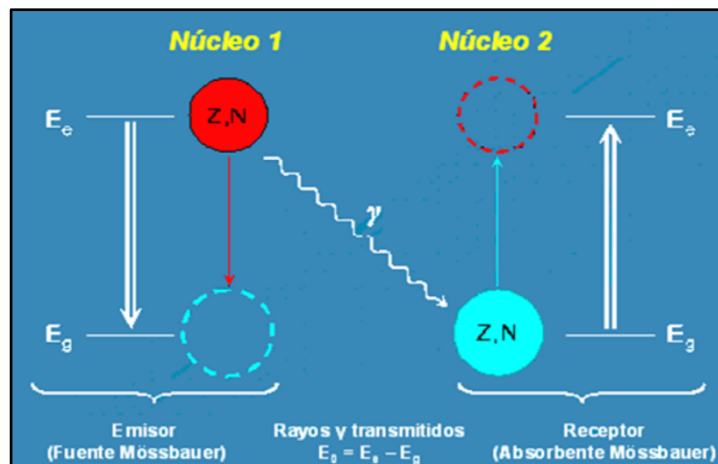


Figura 1.6. Esquema de absorción resonante nuclear

En la Figura 1.7 se muestra esquemáticamente el mecanismo básico de un espectrómetro Mössbauer, que consta de una fuente radiactiva montada en un transductor electromecánico configurado con un movimiento vibratorio perpendicular a la muestra. La razón de este montaje radica en que si los núcleos en la fuente y en el absorbente (muestra) están en entornos idénticos (es decir, la energía de la transición nuclear es igual en ambos núcleos), los rayos γ serán absorbidos resonantemente y se observará un pico de absorción. Sin embargo, para examinar los niveles de energía en núcleos en diferentes entornos, cuando los niveles nucleares en el absorbente se encuentran ligeramente modificados debido a las interacciones hiperfinas del núcleo con el entorno cristalino en el que se encuentra situado, debemos hacer un barrido en la energía del rayo γ . Esto se logra barriendo en velocidad con la fuente, desde un valor máximo a uno mínimo. El efecto Doppler, produce entonces un corrimiento en la energía del rayo γ que permite la coincidencia de los niveles de energía resonante en el absorbente.

Hay distintas configuraciones experimentales para realizar Espectroscopía Mössbauer, según el tipo de información que se quiera obtener. En el caso de la modalidad de transmisión, para análisis en volumen, parte de la radiación es absorbida resonantemente por la muestra, y la restante llega a un detector; la intensidad de los fotones transmitidos a través del absorbente en los sucesivos períodos

del barrido se almacena en los diferentes canales de un analizador multicanal, y así se va construyendo un espectro. La escala de energía de un espectro Mössbauer se registra convencionalmente en términos de la velocidad relativa entre la fuente y el absorbente.

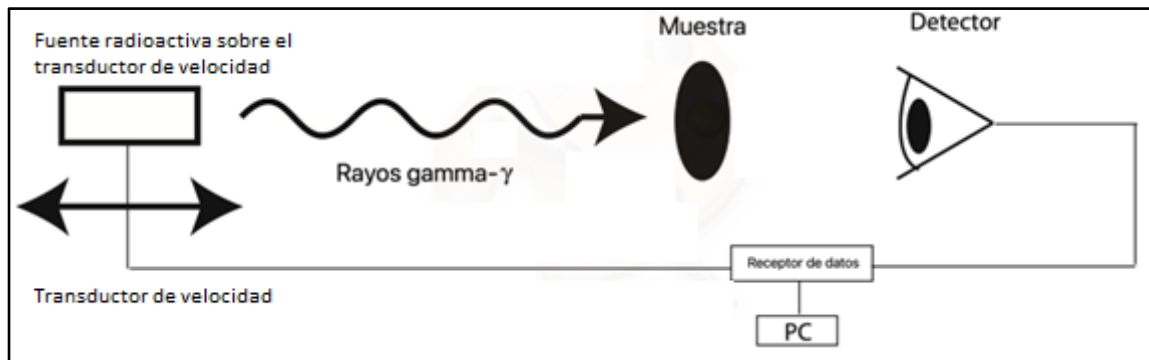


Figura 1.7. Esquema básico de mecanismo de espectroscopía Mössbauer.

1.3.2 Parámetros Mössbauer.

Como se mencionó anteriormente, la espectroscopía Mössbauer permite determinar las interacciones hiperfinas, que son aquellas de tipo eléctrico y/o magnético entre el núcleo y su entorno. Estas pueden ser cuantificadas mediante 3 parámetros hiperfinos, también conocidos como parámetros Mössbauer: corrimiento isomérico (CI), desdoblamiento cuadrupolar (DC) y campo magnético hiperfino (Bhf).

La observación de estos fenómenos es posible debido a que el ancho de línea ($\Gamma \sim 10^{-9}$ eV) de la técnica es menor que la magnitud de dichas interacciones (10^{-6} a 10^{-8} eV).

Para el caso del ^{57}Fe basta con aplicar una velocidad máxima del orden de unos mm/s para evitar el desfase en energías que suponen los diferentes entornos del núcleo emisor y absorbente.

1.3.2.1 Corrimiento Isomérico.

El corrimiento isomérico (CI) se debe a la interacción monopolar eléctrica, consecuencia de las diferencias de densidad de carga electrónica en el volumen nuclear entre la fuente y el absorbente, que provocan un desplazamiento de los niveles de energía. El CI siempre se refiere a un valor estándar conocido a una dada temperatura y se manifiesta en un espectro como un desplazamiento a partir del cero de velocidad (Figura 1.8 (a)). Este parámetro brinda

información, entre otras, sobre las propiedades de enlace, la electronegatividad, el estado de espín y el estado de oxidación del Fe presente en la muestra.

1.3.2.2 Desdoblamiento cuadrupolar.

El desdoblamiento cuadrupolar (DC) describe la interacción entre el momento cuadrupolar nuclear y el gradiente de campo eléctrico producido por una distribución asimétrica de cargas alrededor del núcleo. La interacción cuadrupolar rompe parcialmente la degeneración de los niveles nucleares, por lo que produce un desdoblamiento del espectro, obteniéndose un doblete (dos picos). En el espectro se mide el DC como la distancia entre los dos picos del doblete (Figura 1.8 (b)). Este parámetro da información sobre estados de oxidación, número de coordinación, simetría de la distribución de cargas y distorsión de la red cristalina.

1.3.2.3 Campo magnético hiperfino.

Se debe a la interacción entre el momento dipolar magnético del núcleo y un campo magnético en la posición del núcleo, que puede deberse a una fuente externa o interna. En este caso se desdoblan tanto el estado fundamental como el excitado, resultando en general un espectro con seis líneas (sexteto). El parámetro medible es el campo magnético hiperfino (B_{hf}), que es proporcional a la distancia que existe entre las dos líneas más externas del espectro y brinda información sobre las propiedades magnéticas del material analizado.

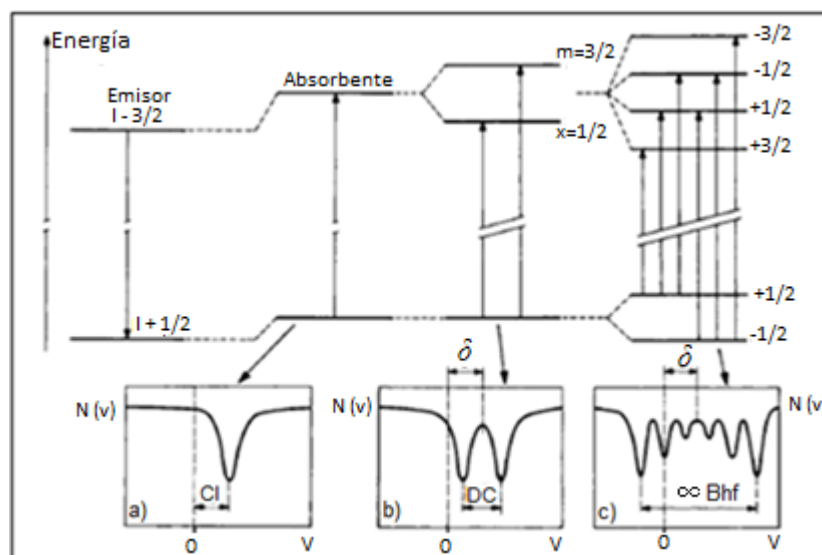


Figura 1.8. Parámetros Mössbauer para Fe^{57} : a) corrimiento isomérico (CI), b) desdoblamiento cuadrupolar (DC) y c) campo magnético hiperfino (B_{hf}).

1.3.2.4. Interacciones combinadas.

Ya vimos que cuando se trata con desdoblamientos cuadrupolares o magnéticos por separado, el espectro presenta corrimientos uniformes de las líneas de resonancia. En cambio, cuando las interacciones cuadrupolar y magnética están presentes simultáneamente, tornan al espectro mucho más complicado, y surgen cambios en las separaciones relativas entre líneas. Para dar cuenta de ello surge otro parámetro en estos casos, denominado corrimiento cuadrupolar (ligado con el desdoblamiento cuadrupolar DC), que se define como $2\varepsilon = DC\left(\frac{3\cos^2(\theta)-1}{2}\right)$, donde θ es el ángulo entre la dirección de B_{hf} y el gradiente de campo eléctrico.

1.3.3 La espectroscopía Mössbauer y la descomposición del sistema Fe-Cr.

En esta sección se describen los antecedentes del uso de la técnica de espectroscopía Mössbauer en el estudio del sistema binario Fe-Cr y de aleaciones de base Fe-Cr, que sirven como fuente de consulta para la interpretación y discusión de los espectros analizados en este trabajo.

1.3.3.1 Consecuencias de la presencia de elementos aleantes sobre el campo magnético hiperfino en el sistema Fe-Cr.

Un antecedente importante de este trabajo y de otros que utilizaron la técnica de espectroscopía Mössbauer para el estudio tanto del gap de miscibilidad como de los mecanismos de precipitación de la fase α' fue el aporte realizado por Wertheim, Jaccarino, Wernick y Buchanan en 1964 [23]. En su trabajo experimental plantearon una relación matemática que describe la variación del campo magnético hiperfino en función de la concentración de diferentes elementos aleantes considerados como impurezas, para una serie de aleaciones ricas en hierro de tipo Fe-X (donde X = Mn, Ti, V, Co, Cr, Ru, Sn, Al, Ga o Ru es el elemento aleante). Para ello realizaron algunas suposiciones con el fin de simplificar el modelo, entre ellas que el efecto de cualquier número de átomos de impureza vecinos en las dos primeras esferas de coordinación es aditivo y que la ubicación relativa entre vecinos no es relevante. Consideraron además una distribución atómica al azar para aleaciones templadas (as-quenched). De esta manera señalaron que el campo magnético hiperfino para un determinado sitio de Fe se reduce en una cantidad proporcional al número de átomos de impureza que se encuentran como primeros o segundos vecinos. En este caso usando la fórmula experimental para altas concentraciones de soluto, obtuvieron la siguiente expresión:

$$B_{hf}(m, n) = B_{hf_{Fe}}(1 + an + bm)(1 + kc).$$

“ Bhf_{Fe} ” es el campo magnético hiperfino del hierro metálico puro, cuyo valor en la práctica es de 330000 Gauss [G] o 33 Tesla [T], “ n ” y “ m ” representan el número de átomos primeros y segundos vecinos del Fe, respectivamente, “ c ” representa la concentración porcentual del elemento aleante y los parámetros “ a ”, “ b ” y “ k ” fueron determinados empíricamente por Wertheim para los distintos aleantes estudiados.

Para el caso específico de este trabajo se considera la expresión planteada por Wertheim para el Cr, que es el principal aleante; por lo tanto, $a = -0.083$, $b = -0.07$ y $k = 0.4$.

Además, dado que el modelo no considera la ubicación que puede tener en este caso el átomo de Cr (elemento sustitucional en la red BCC del Fe, ya que ambos poseen radios atómicos similares), sino más bien la probabilidad de encontrarlo como primer o segundo vecino, es posible plantear una distribución de tipo aleatoria:

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

La probabilidad planteada dependerá de la concentración de Cr (c) y de la cantidad de vecinos disponibles, que para el Fe metálico son 8 primeros vecinos y 6 segundos vecinos. De acuerdo con lo mencionado y considerando las variables planteadas, se presenta en la Figura 1.9 la distribución de probabilidades normalizada para una concentración de 17.9 % átóm. Cr, que es la que posee el acero en estudio en esta tesis. Es evidente, que la mayor probabilidad se encuentra para altos valores de campo magnético hiperfino, con un máximo relativo alrededor de 30 T; además es preciso indicar que para campos por debajo de 10 T las probabilidades son muy bajas o casi nulas, por eso no son presentadas en el gráfico.

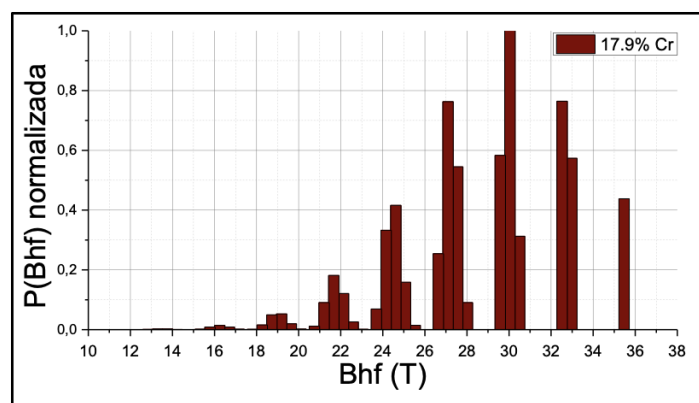


Figura 1.9. Distribución de probabilidad del campo magnético hiperfino para una aleación Fe-Cr, con una concentración del 17.9 % átóm. Cr, según el modelo planteado por Wertheim [23].

1.3.3.2 Estudios del mecanismo de descomposición del sistema Fe-Cr mediante la aplicación de espectroscopía Mössbauer.

T. De Nys y P.M. Gielen, en 1971, utilizaron la técnica de espectroscopía Mössbauer en su investigación sobre el gap de miscibilidad en aleaciones binarias Fe-Cr con contenidos de Cr que oscilaban entre el 21.3 % y 52.4 % atóm, recocidas a temperaturas de 470 °C y 540 °C durante 410 h (con excepción de las muestras Fe - 31 % atóm. Cr que fueron recocidas a 540 °C durante 160 h, y a 470 °C durante 250 h y 1050 h) [24].

Tuvieron en cuenta las consideraciones estudiadas hasta el momento para los mecanismos de descomposición, que ya hemos descrito en el inciso 1.2.3, que indican que para el proceso de nucleación y crecimiento el precipitado rico en Cr -que tiene la composición final ya desde el inicio del proceso-es paramagnético; por lo tanto, en un espectro Mössbauer se ve como un singulete y/o un doblete cercanos al centro del mismo (cerca del cero de velocidad), distinguiéndose del espectro de seis líneas (sexteto) que corresponde a la matriz rica en Fe. Para la descomposición espinodal, en cambio, las regiones ricas en Cr se forman lentamente y la concentración de Cr en esas regiones aumenta lentamente con el tiempo; entonces se necesitará un tiempo suficientemente largo para que el incremento de la concentración de Cr produzca una contribución paramagnética en el espectro. Para que se observe paramagnetismo a temperatura ambiente el contenido de Cr en la aleación Fe -- Cr debe ser de al menos 68 % atóm. [25].

En la Figura 1.10 se presenta de forma esquemática la evolución de los perfiles de concentración para ambos tipos de mecanismo de descomposición.

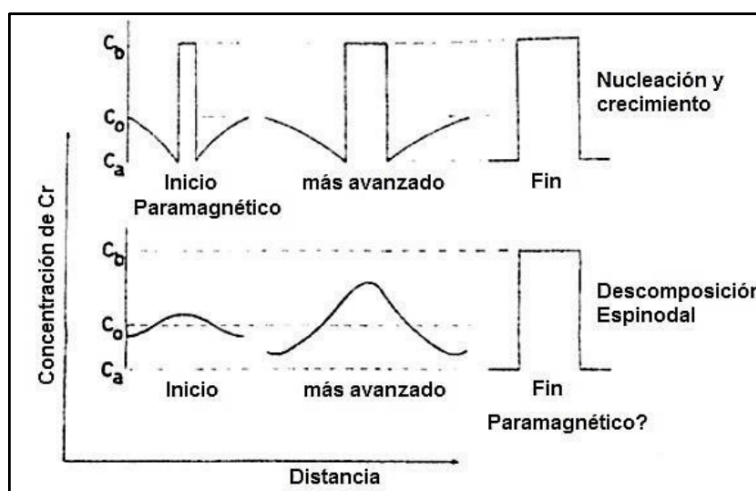


Figura 1.10. Evolución esquemática de los perfiles de concentración para los dos tipos de mecanismo de descomposición. Adaptado al castellano de [24]

De esta manera, De Nys y Gielen pudieron hacer una clara distinción entre el mecanismo de nucleación y crecimiento y el proceso de descomposición espinodal, durante el tratamiento de envejecimiento. Para las aleaciones que se encontraban dentro del gap de miscibilidad, pero fuera de la línea espinodal (desde 31.5 % atóm. Cr hasta 52.4 % atóm. Cr envejecidas a 540 °C y para aquella con 21.3 % atóm. Cr envejecidas a 470°C), aparecía un subespectro paramagnético alrededor de la velocidad cero cuya intensidad crecía con la concentración de Cr, el campo magnético hiperfino (Bhf) aumentaba con el tiempo de envejecimiento, mejoraba la resolución y se afinaban las líneas respecto a las de la muestra templada. Este subespectro paramagnético estaba presente desde el comienzo del proceso de envejecimiento, por eso dedujeron que esas muestras correspondían a una descomposición por el mecanismo de nucleación y crecimiento; mientras que para las aleaciones que se encontraban dentro de la línea espinodal (desde 31.5 % atóm. Cr hasta 52.4 % atóm. Cr envejecidas a 470 °C) no aparecía ninguna fase paramagnética, incluso después de 1050 horas de envejecimiento, el Bhf aumentaba con el tiempo de envejecimiento, pero las líneas se ensanchaban respecto a las de la muestra templada. Esto ciertamente corroboró que la descomposición espinodal es muy lenta. Además, el espectro correspondiente a la aleación con 21.3 % atóm. Cr envejecida a 540 °C, tampoco mostraba el subespectro paramagnético alrededor de velocidad cero y el Bhf aumentaba considerablemente respecto al de la muestra templada, producto de la precipitación de carburos ricos en Cr que lleva aparejado el empobrecimiento en Cr de la matriz. Las líneas resultaban más anchas que aquellas de la muestra templada y además aparecían desdoblamientos secundarios en las zonas de altas velocidades, debido a un reordenamiento de los átomos respecto de la muestra templada. De esta forma dedujo que la aleación se encontraba fuera del gap de miscibilidad.

Solomon y Levinson [25] también realizaron contribuciones estudiando la fase ferrítica en un acero inoxidable dúplex. Variando el porcentaje de Cr y de aleantes en general, analizaron los espectros Mössbauer en función del tiempo de envejecimiento y de acuerdo con el mecanismo de descomposición, nucleación y crecimiento o descomposición espinodal. En base a su trabajo experimental pudieron puntualizar las principales características de un espectro Mössbauer para ambos mecanismos. Estas pueden resumirse de la siguiente manera:

- Para la **nucleación y crecimiento**, la fase rica en Cr (α') se puede evidenciar por un aporte de tipo paramagnético cercano a la velocidad nula y es apreciable desde el inicio de la descomposición. Además, se produce un incremento del Bhf de la fase rica en Fe (α), debido a la migración del Cr, lo que conlleva a un aumento del número de primeros y segundos vecinos de Fe. Esto se observa en el espectro con una reducción del ancho de línea y una separación entre ellas, ya que debido a la

distribución de entornos del Fe, cada uno con un valor de Bhf característico, las líneas son más anchas al principio.

- Si el mecanismo es la **descomposición espinodal**, habrá contribuciones al espectro Mössbauer correspondientes a las zonas ricas en Fe y a las ricas en Cr; estas últimas serán menos intensas debido a la menor cantidad de Fe⁵⁷ presente. Esto provoca un incremento aparente del Bhf de la fase α . Como la fase paramagnética no se forma desde el inicio, no aparece el subespectro paramagnético junto con el incremento en el Bhf. Este mecanismo se caracteriza entonces por un corrimiento del Bhf sin la formación inicial de algún subespectro paramagnético. Una vez formada la fase α' (equilibrio) se observará un afinamiento de las líneas correspondientes al subespectro de la matriz.

Es importante destacar que estos autores manifiestan que, si el porcentaje de átomos de Fe en la fase α' es bajo, no se observará el subespectro paramagnético, aún en el caso de nucleación y crecimiento.

1.3.3.3 Avances en el estudio del desarrollo del gap de miscibilidad del sistema Fe-Cr mediante espectroscopía Mössbauer y otras técnicas.

Hacia 1971 Chandra y Schwartz [3] también hicieron sus aportes al estudiar aleaciones binarias Fe-Cr con 24 % atóm. Cr y 60 % atóm. Cr en estado templado y envejecidas a 475 °C. La aleación con 24 % atóm. Cr fue envejecida durante 2 h, 16 h, 64 h y 1738 h (Figura 1.12), mientras que la aleación con 60 % atóm. Cr fue envejecida durante 2 h, 13 h, 30 h, 80 h, 267 h, 1300 h y 2476 h (Figura 1.11). Pudieron constatar que la aleación con 60 % atóm. Cr se encontraba en la región de descomposición espinodal, en tanto que la aleación con 24 % atóm. Cr estaba en la región de nucleación y crecimiento. En esa muestra no vieron el pico paramagnético desde cortos tiempos de envejecimiento, como se esperaría en el caso de nucleación y crecimiento, y atribuyeron este hecho al bajo contenido de Fe de α' en las condiciones dadas. Por otra parte, no obtuvieron información sobre la morfología y las fluctuaciones en la composición de las fases, especialmente durante las primeras etapas de la separación. También hicieron aportes sobre los límites de la línea espinodal en base a los trabajos previos realizados por Williams y Paxton (Figura 1.13).

Es interesante destacar a partir de las Figuras 1.11 y 1.12 que los espectros se expanden lateralmente con el tiempo de envejecimiento y se descomponen en una fase ferromagnética (espectro de 6 líneas) y otra paramagnética (espectro de una línea, señalado con la flecha en las respectivas figuras). Este pico se ve claramente en la muestra Fe - 60 % atóm. Cr después de 1300 h de envejecimiento y sólo de forma incipiente en la Fe - 24 % atóm. Cr luego de 1738 h.

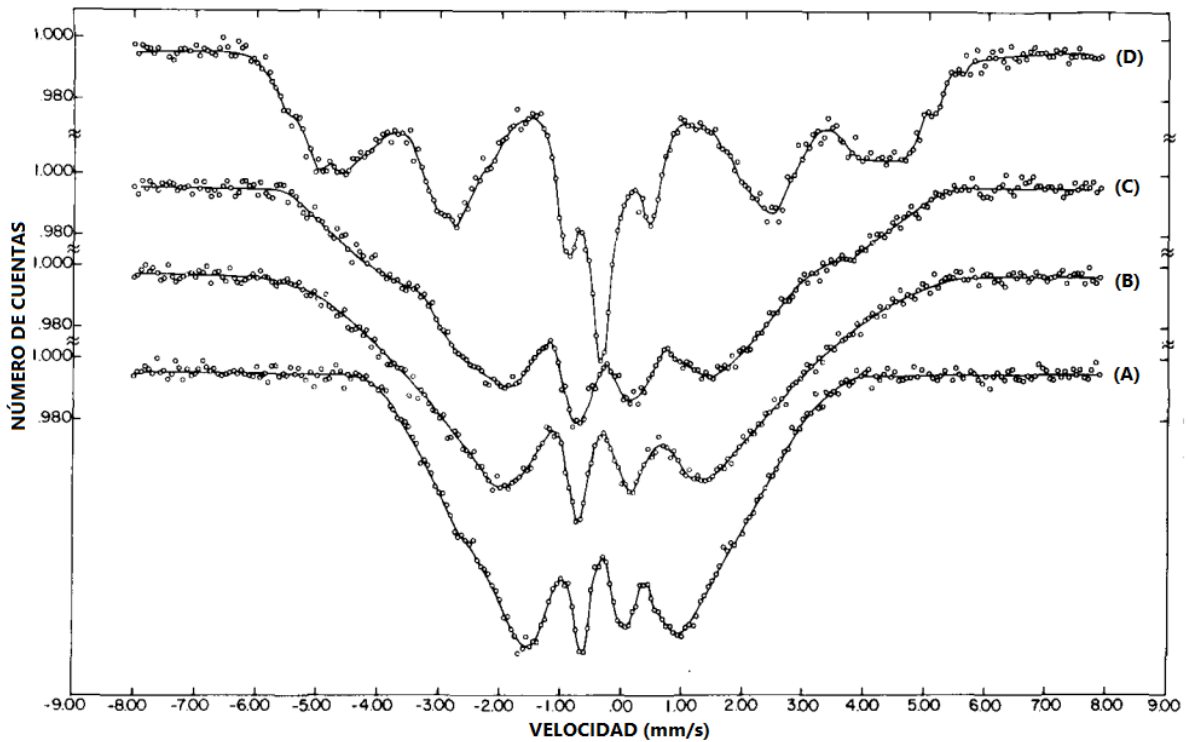


Figura 1.11. Espectros Mössbauer de Fe-60 % atôm. Cr medidos a temperatura ambiente, adaptado al castellano de [3]: A representa la aleación templada; B, C y D luego de 30, 80 y 1300 h a 475°C. La flecha señala la presencia del pico paramagnético.

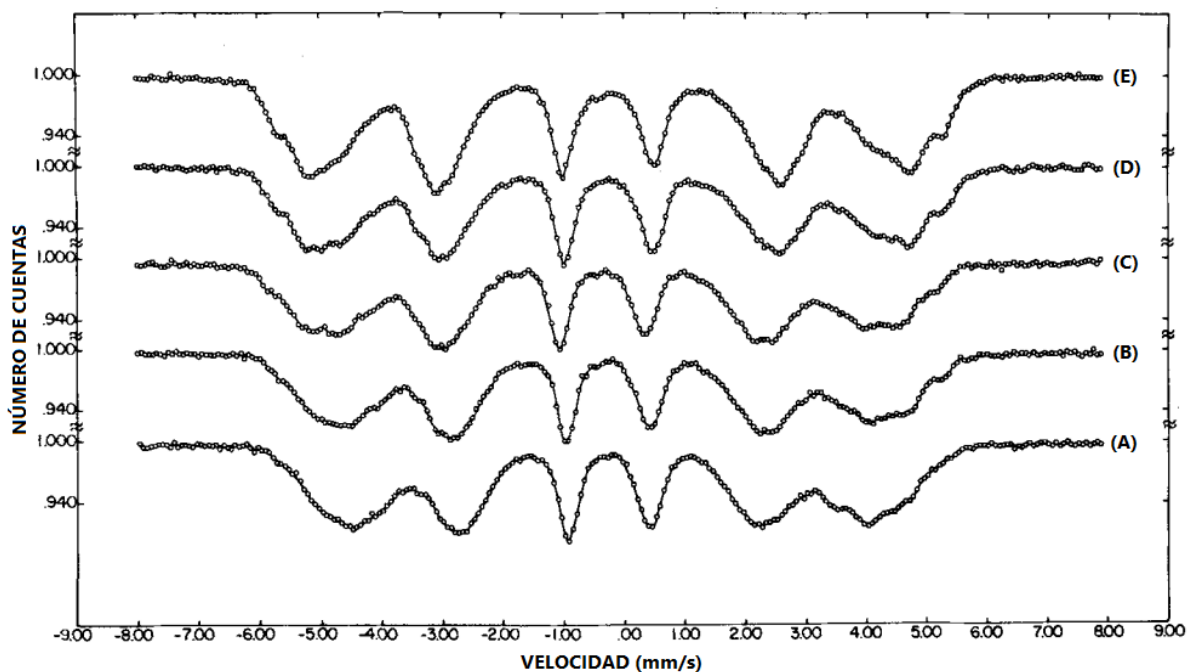


Figura 1.12. Espectros Mössbauer de Fe-24 % atôm. Cr medidos a temperatura ambiente, adaptado al castellano de [3]: A representa la aleación templada; B, C, D y E luego de 3, 16, 64 y 1738 h a 475°C. La flecha señala la presencia de un pico paramagnético incipiente.

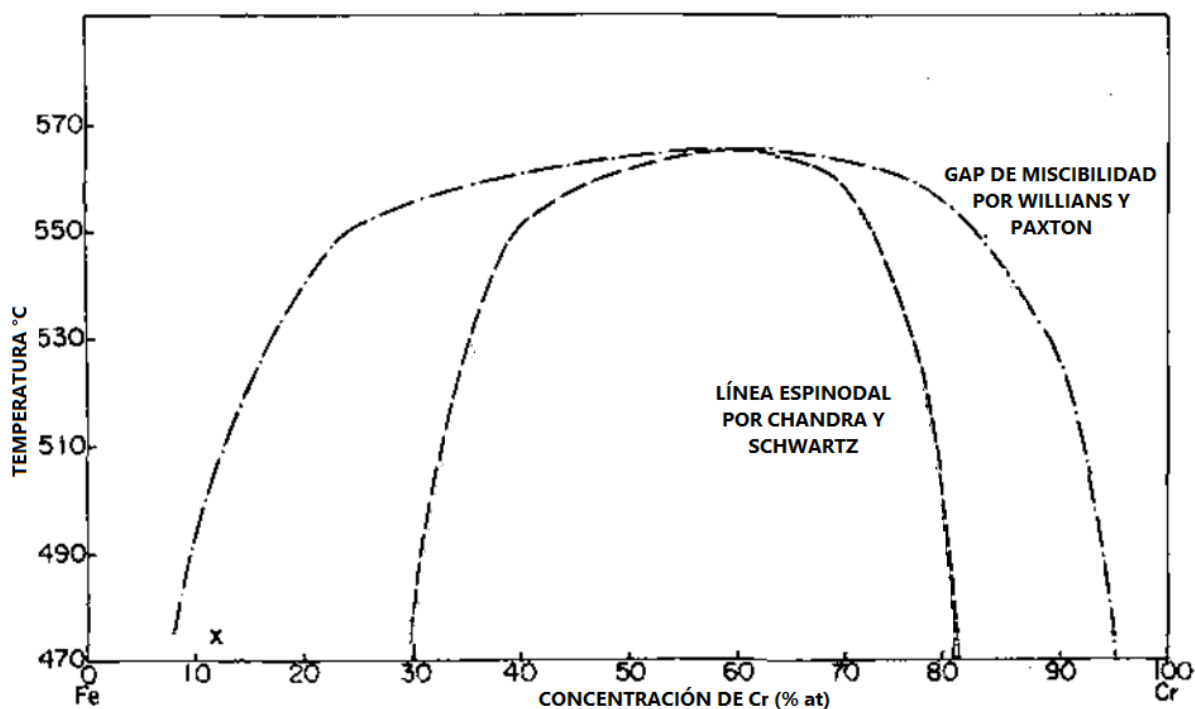


Figura 1.13. Gap de miscibilidad y línea espinodal del sistema Fe-Cr propuestos por Williams & Paxton y Chandra & Schwartz. Modificado y adaptado al castellano de [3].

Para 1985 Kuwano [15] dirigió sus esfuerzos al estudio de los límites del gap de miscibilidad del sistema Fe-Cr mediante espectroscopía Mössbauer y mediciones de resistividad. Realizó tratamientos térmicos en aleaciones que contenían desde 21 % atóm. Cr hasta 36 % atóm. Cr, variando la temperatura entre 475 °C y 535 °C, y el tiempo de envejecimiento hasta 5000 h. De esta manera demostró la efectividad de la espectroscopía Mössbauer como técnica para estudiar el gap de miscibilidad obteniendo una temperatura crítica de 677 °C, superior a la publicada por Williams [14]; y a partir del análisis del corrimiento isomérico (CI) y el campo magnético hiperfino (Bhf), estimó el contenido de Cr de los precipitados (86 % atóm. Cr) y de la fase rica en hierro (10 % atóm. Cr), valores cercanos a la composición obtenida por Williams mediante análisis químico (Figura 1.14.).

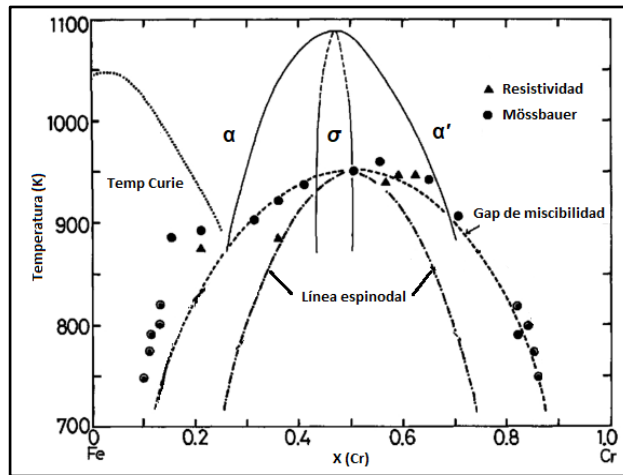
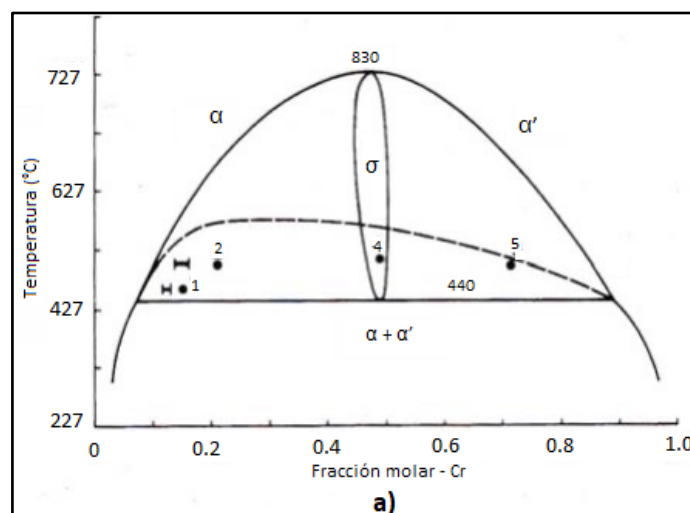


Figura 1.14. Gap de miscibilidad y línea espinodal del sistema Fe-Cr propuestos por Kuwano. Modificado y adaptado al castellano de [15]

Andersson y Sundman [16], por su lado, estudiaron las propiedades termodinámicas del sistema Fe - Cr optimizando el diagrama publicado por Kubaschewski [26] (Figura. 1.15 a), y presentando así una nueva versión (Figura. 1.15 b). Este estudio tomó en cuenta los aportes de Dubiel e Inden [7] quienes caracterizaron el gap de miscibilidad y determinaron la temperatura de transformación eutectoide ($\sigma \rightarrow \alpha + \alpha'$). Para llevar a cabo su investigación, realizaron tratamientos térmicos de recocido muy largos (desde 4 hasta 11 años) a temperaturas de 460 °C, 500 °C y 510 °C en aleaciones con contenidos de Cr desde 15 % atóm. hasta 70 % atóm; esto les permitió determinar la composición química de las fases α y α' aplicando espectroscopía Mössbauer y establecer la temperatura de transformación en un rango de entre 500 °C y 532 °C.



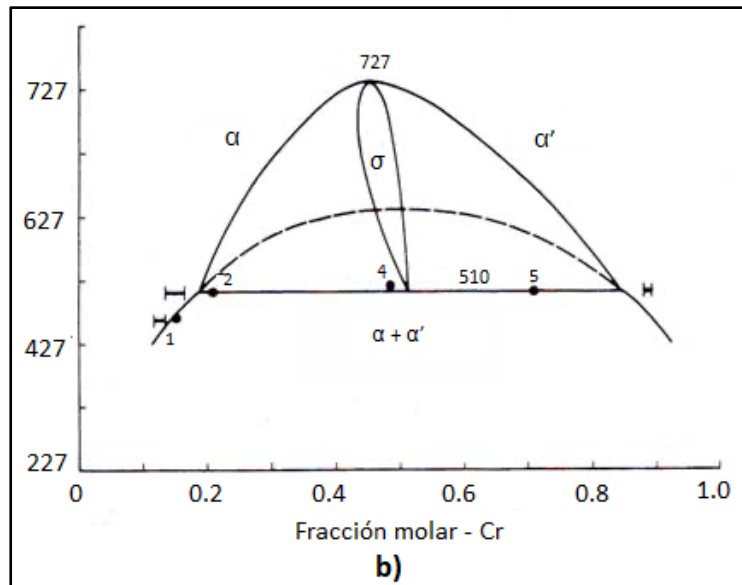


Figura 1.15. Diagrama de fases Fe-Cr (a) Kubaschewski, (b) Andersson y Sundman.

Por otro lado, Cieslak y Dubiel [18], trabajaron con muestras de Fe-Cr con distintas concentraciones de Cr, y analizándolas por espectroscopia Mössbauer, pudieron concluir que a 415 °C el límite de la espinodal se encontraba entre 16 % atm. Cr y 19.2 % atm. Cr para las muestras estudiadas.

Además, hicieron aportes sobre el mecanismo de transformación (nucleación y crecimiento o descomposición espinodal) basándose en el análisis de los espectros ajustados. También, realizaron tratamientos térmicos a 415 °C y 440 °C y mediante el análisis de la variación de B_{hf} demostraron que la cinética de transformación depende en gran medida de la temperatura de envejecimiento.

A partir del año 2008, Bonny y colaboradores [4] realizaron una revisión del diagrama planteado por Andersson y Sundman (Figura 1.16), teniendo en cuenta además trabajos de otros autores, optimizando los datos experimentales mediante cálculos computacionales.

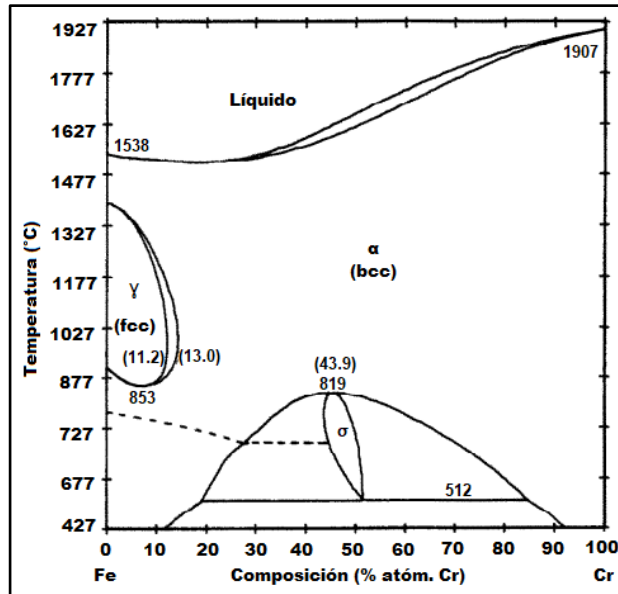


Figura 1.16. Diagrama de fases completo del sistema Fe-Cr propuesto por Andersson & Sundman. Modificado y adaptado al castellano de [16].

En 2010 Bonny y colaboradores [27] realizan un estudio de la termodinámica de aleaciones Fe-Cr en los aceros inoxidables ferríticos. Ellos plantean una nueva parametrización de la energía libre de Gibbs, distinta de la propuesta por Andersson y Sundman, y encuentran un límite de solubilidad de Cr en la región rica en Fe del diagrama, de aproximadamente 7 % atóm. Cr por debajo de 427 °C. Este valor es sustancialmente más alto que el reportado en el diagrama de Andersson y Sundman en 1987, en el que el límite del gap del lado rico en Fe tiende a 0 % atóm. Cr a medida que disminuye la temperatura (Figura 1.17).

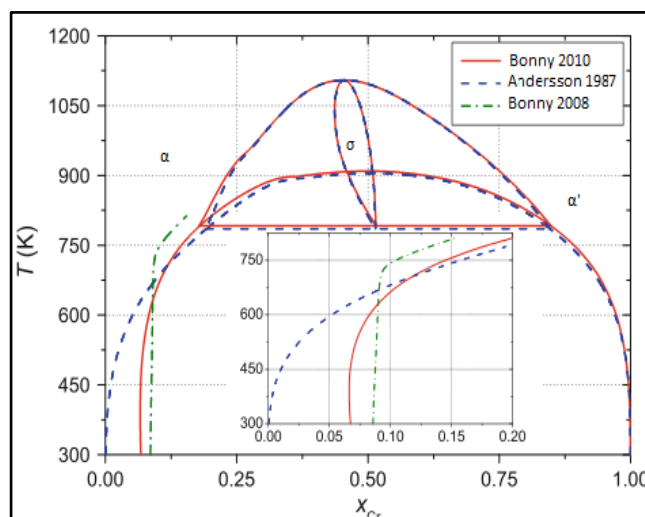


Figura 1.17. Diagrama de fases del sistema Fe-Cr propuesto por Bonny y colaboradores (2010). Modificado y adaptado al castellano de [27].

También en el año 2010, Xiong y colaboradores [19] hicieron una recopilación de 18 versiones del diagrama de fases del sistema Fe-Cr, evaluando principalmente el diagrama publicado en el Handbook de la American Society of Materials (ASM) propuesto por Okamoto (Figura 1.18). Ellos, mediante cálculos ab initio, proponen una zona dentro de la cual debería encontrarse el límite de solubilidad del Cr. Sus conclusiones difieren con los resultados determinados previamente por Andersson, Sundman y Bonny (ver Figura 1.19).

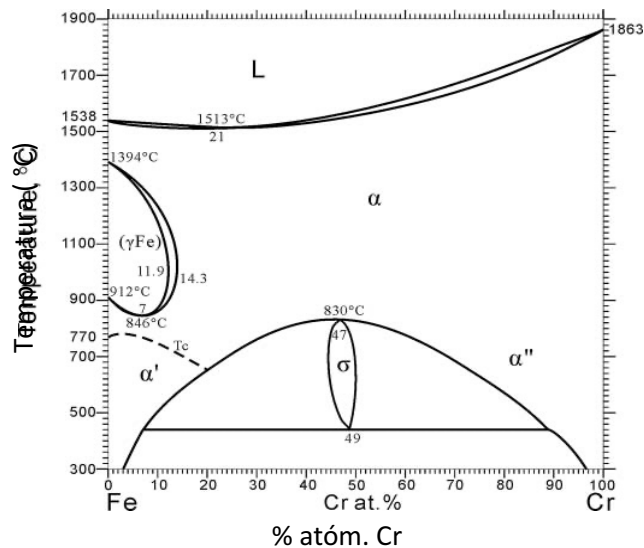


Figura 1.18. Diagrama de fases del sistema Fe-Cr reportado por Okamoto. [28]

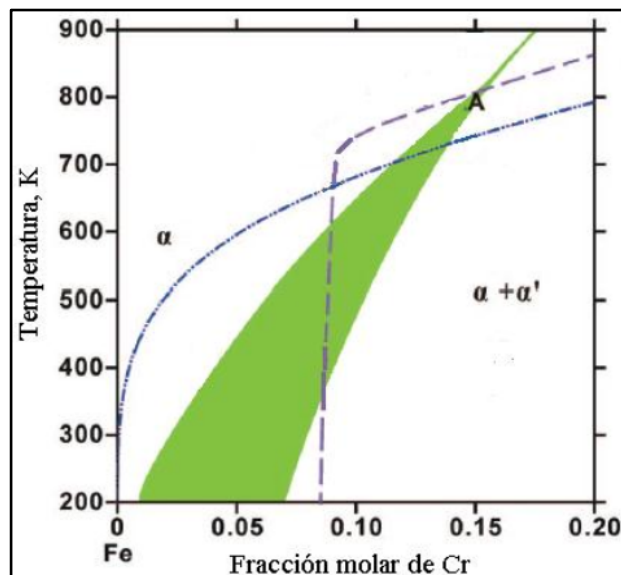


Figura 1.19. Sección rica en Fe del diagrama de fases Fe-Cr. Línea azul propuesta por Andersson y Sundman, línea morada propuesta por Bonny y colaboradores, zona sombreada propuesta por Xiong y colaboradores. Modificado y adaptado al castellano. [19]

En 2018 Jacob y colaboradores [29] publicaron una revisión del sistema Fe-Cr, basada en un modelo de subredes, aplicando teoría del funcional de la densidad (DFT, del inglés Density Functional Theory). Tomaron como referencia el diagrama de Andersson y Sundman y algunos de los aportes realizados por Xiong en 2010 y 2011. Los resultados obtenidos mostraron concordancia con los datos experimentales, aunque en el rango de altas temperaturas se observaron desviaciones del gap de miscibilidad (alrededor de 50 K de diferencia máxima con el modelo de Kuwano). Los datos obtenidos mostraron cierta similitud con aquellos reportados por Xiong mediante cálculos ab initio.

Nuevos trabajos de investigación han sido desarrollados a partir de los ya mencionados, empleando técnicas experimentales y simulaciones computacionales, todos con la finalidad de llegar a una concordancia y/o validación de los límites del gap de miscibilidad del sistema Fe-Cr. La Figura 1.20 muestra las diferencias entre los resultados para el gap de miscibilidad del sistema Fe-Cr obtenidos por diversos autores.

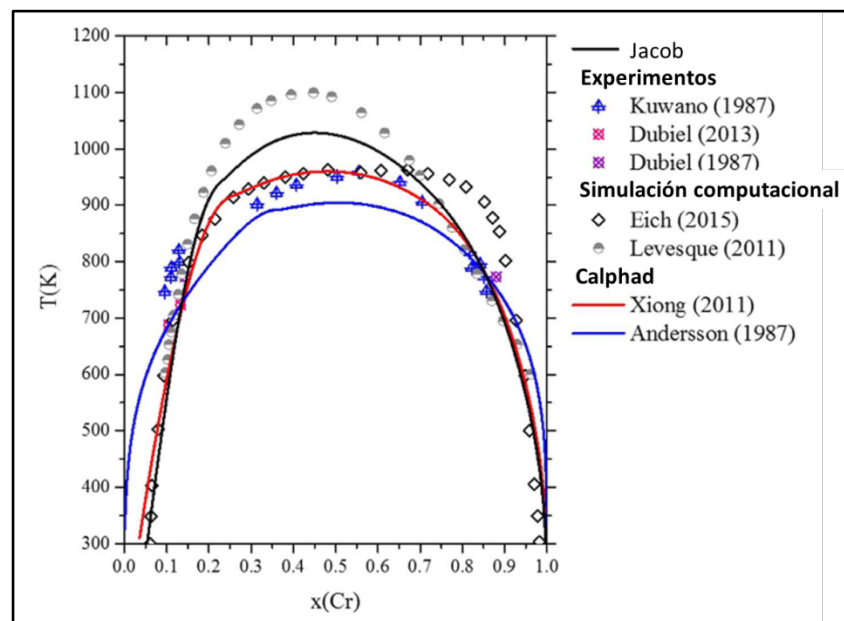


Figura 1.20. Propuestas de gap de miscibilidad del sistema Fe-Cr a partir de los resultados de diferentes autores. Modificado y adaptado al castellano [29].

1.4 Técnicas de microscopía para caracterización de materiales.

A continuación, se describen las técnicas de microscopía utilizadas para la caracterización microestructural de las muestras estudiadas en el presente trabajo; cada técnica descrita tiene su respectivo alcance y campo de aplicación dependiendo de las necesidades de estudio.

1.4.1 Microscopía óptica (MO).

La microscopía óptica permite observar la microestructura de las muestras metálicas mediante la interacción con un haz de luz (fotones).

El microscopio óptico común está conformado por tres sistemas:

- El *sistema mecánico* está constituido por una serie de piezas en las que están instaladas las lentes, que permiten el movimiento para el enfoque, y una platina donde se coloca la muestra.
- El *sistema óptico* comprende un conjunto de lentes (oculares y objetivos), dispuestas de tal manera que producen el aumento de las imágenes que se observan a través de ellos. Los aumentos vienen dados por el producto de la magnificación de los oculares con el de las lentes objetivo. El poder de resolución, en el caso de la luz visible, es de aproximadamente 200 nm y el aumento máximo que alcanza es de unos 2000 X.
- El *sistema de iluminación* refleja, transmite y regula la cantidad de luz necesaria para efectuar la observación a través del microscopio. Cuando hacemos uso de la luz incidente o reflejada de forma directa se trabaja en "campo claro", modalidad empleada en nuestro caso de estudio.

1.4.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM) [30] [31].

La microscopía electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés) es una técnica de obtención de imágenes ampliamente utilizada en investigación de materiales debido a su alta resolución y capacidad de analizar características morfológicas, estructurales y químicas de las muestras en estudio.

Cuando el haz de electrones impacta la muestra, se generan dos tipos de señales: como se esquematiza en la Figura 1.21 a. En SEM, se emplean dos de esas señales: la proveniente de los electrones secundarios (SE del inglés secondary electrons) y aquella que generan los electrones retrodispersados (BSE del inglés backscattered electrons). Cada una de esas señales brinda información diferente acerca de la muestra, dado que surgen de procesos distintos. Como se esquematiza en la Figura. 1.21 (a y b), los SE que se originan en la colisión de los electrones incidentes (EI) con los átomos superficiales de la muestra, son electrones de baja energía que provienen de la superficie; por consiguiente, dan información sobre la morfología de la muestra. Por otro lado, los BSE son aquellos que alcanzan a viajar en el interior de la muestra; se producen cuando un electrón del haz choca frontalmente con el núcleo de un átomo siendo repelido en sentido contrario hacia fuera de la muestra. La intensidad de este efecto varía proporcionalmente con el número atómico de los elementos que la constituyen. Por esta razón, este tipo de señal se utiliza para hacer mapeos y obtener

información sobre la composición superficial de la muestra. Dada la alta resolución que se puede lograr con este tipo de microscopía, es posible conocer características más detalladas de un material: estructura cristalina, porosidad, morfología superficial y hasta su composición química.

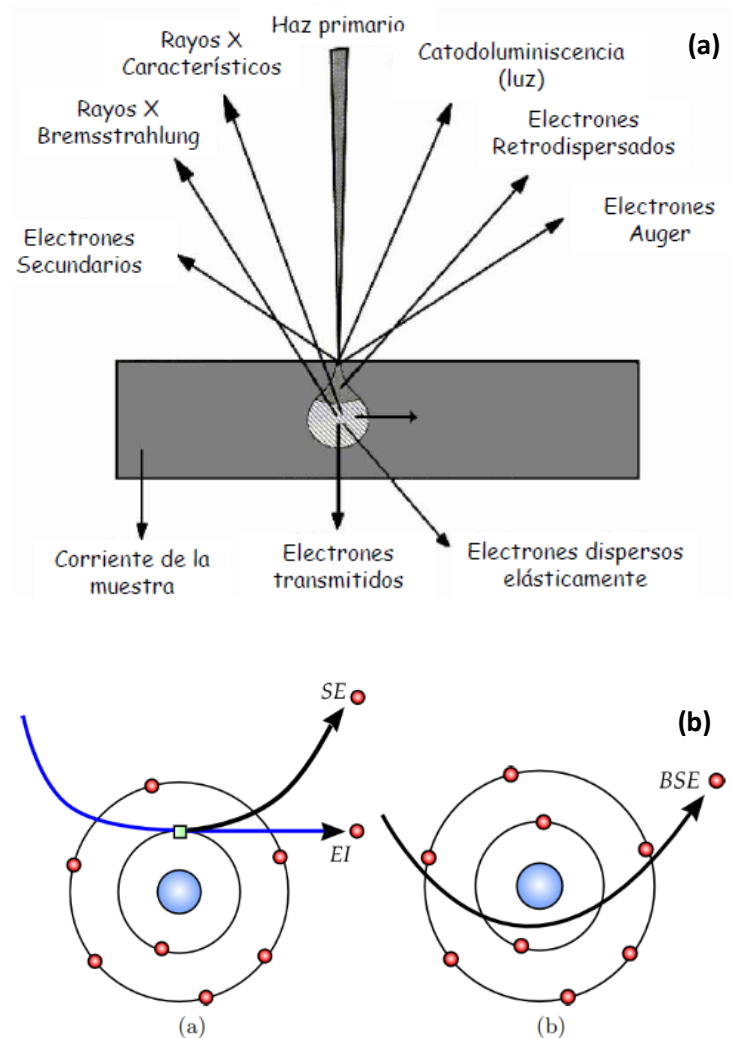


Figura 1.21. a) Mapa de interacciones: señales generadas al incidir un haz de electrones sobre la muestra metálica. B) Esquema de generación de electrones SE (secundarios), EI (incidentes) y BSE (retrodispersados).

1.4.3 Microscopía electrónica de transmisión (TEM) [32] [33].

1.4.3.1 Descripción general de funcionamiento.

La Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM, por sus siglas en inglés) es una técnica de análisis con la cual se puede caracterizar la estructura interna de un material al hacer incidir un haz de electrones sobre una muestra ultradelgada. La interacción de los electrones con la muestra da como

resultado ciertos fenómenos que se traducen en distintos tipos de información sobre el material en cuestión:

- La detección de los electrones que son transmitidos a través de la muestra genera la formación de una imagen que es magnificada y enfocada en un dispositivo de formación de imágenes, dando información sobre la morfología del material de estudio.
- Los electrones difractados dan información acerca de la estructura cristalina.
- La emisión de rayos X característicos es empleada para conocer la composición elemental de la muestra.

Para que se produzca la transmisión de electrones a través de la muestra es necesario que ésta sea delgada, es decir, transparente a los electrones. Es recomendable no utilizar muestras de más de 100 nm de espesor ya que cuanto menor sea el espesor, mejor calidad tendrán las imágenes obtenidas.

Un esquema de un microscopio electrónico de transmisión es presentado en la Figura 1.22. El equipo está compuesto por cuatro elementos principales:

1. *Cañón electrónico*: es la fuente emisora del haz de electrones (monocromático y semicoherente) y está ubicado generalmente en la parte superior de la columna.
2. *Sistema óptico-electrónico*: está formado por diferentes lentes electromagnéticas, denominadas por su función como:
 - *Lentes condensadoras*: convergen paralelamente el haz de electrones en la zona de la muestra que se requiere analizar
 - *Lente objetivo*: es la responsable de formar la primera imagen. La resolución de la imagen final depende fundamentalmente de la calidad de esta lente y de la corrección de sus aberraciones.
 - *Lentes intermedia y proyectora*: son las encargadas de amplificar la imagen dada por la lente objetivo (segunda imagen) y proyectarla sobre la pantalla de observación.
3. *Sistema de vacío*: es fundamental porque las partículas en el aire pueden desviar la trayectoria de los electrones en el haz. Esto afecta la calidad de la imagen final, disminuyendo la resolución.
4. *Sistema de detección*: detectores de electrones.

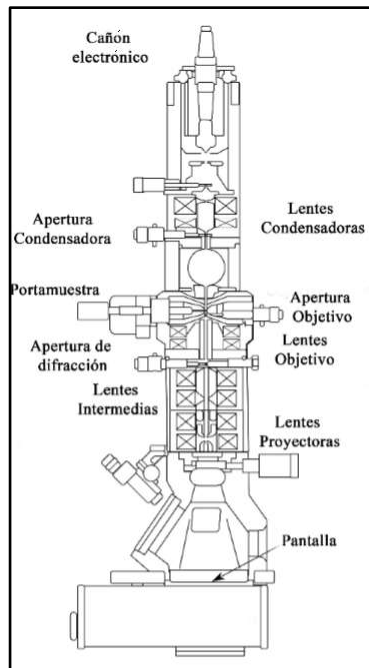


Figura 1.22. Esquema de partes de un microscopio electrónico de transmisión [34].

El TEM permite dos modos de operación, el *modo imagen* y el *modo de difracción*.

En el *modo imagen* produce una imagen del área iluminada de la muestra. La lente objetivo recibe los electrones procedentes de la superficie de la muestra, los focaliza para crear un diagrama de difracción de electrones en el plano focal y los recombina para formar una imagen en el plano imagen [35].

En el *modo difracción*, se obtiene en la pantalla un diagrama de difracción de electrones del área de la muestra iluminada con el haz. Para observar ese diagrama se debe ajustar el sistema de lentes de manera que el plano focal de la lente objetivo (donde se forma el diagrama de difracción) actúe como plano objeto para las lentes intermedias y se proyecte de esta manera el diagrama de difracción magnificado en un cierto factor sobre la pantalla. Un esquema simplificado de la trayectoria de los electrones en ambos modos de operación se presenta en la Figura 1.23.

En un TEM se puede obtener el diagrama de difracción de electrones de una zona determinada de la muestra, haciendo uso de la denominada difracción por un área selecta (SAED por sus siglas en inglés). Para llevar a cabo esta técnica se introduce una apertura con un diámetro determinado en el plano imagen de la lente objetivo; de esta forma sólo los electrones que pasan a través de la apertura contribuirán a formar la imagen y su correspondiente diagrama de difracción. Esta apertura se denomina apertura de difracción o de área selecta. De esta manera es posible obtener un patrón de difracción de una partícula o fase aislada en una muestra heterogénea, y si se desplaza la apertura hacia una zona adyacente es posible determinar la relación cristalográfica entre un precipitado y la

matriz que lo contiene. Una vez obtenido el diagrama de difracción de la zona de interés es necesario realizar una indexación para conocer la estructura cristalina.

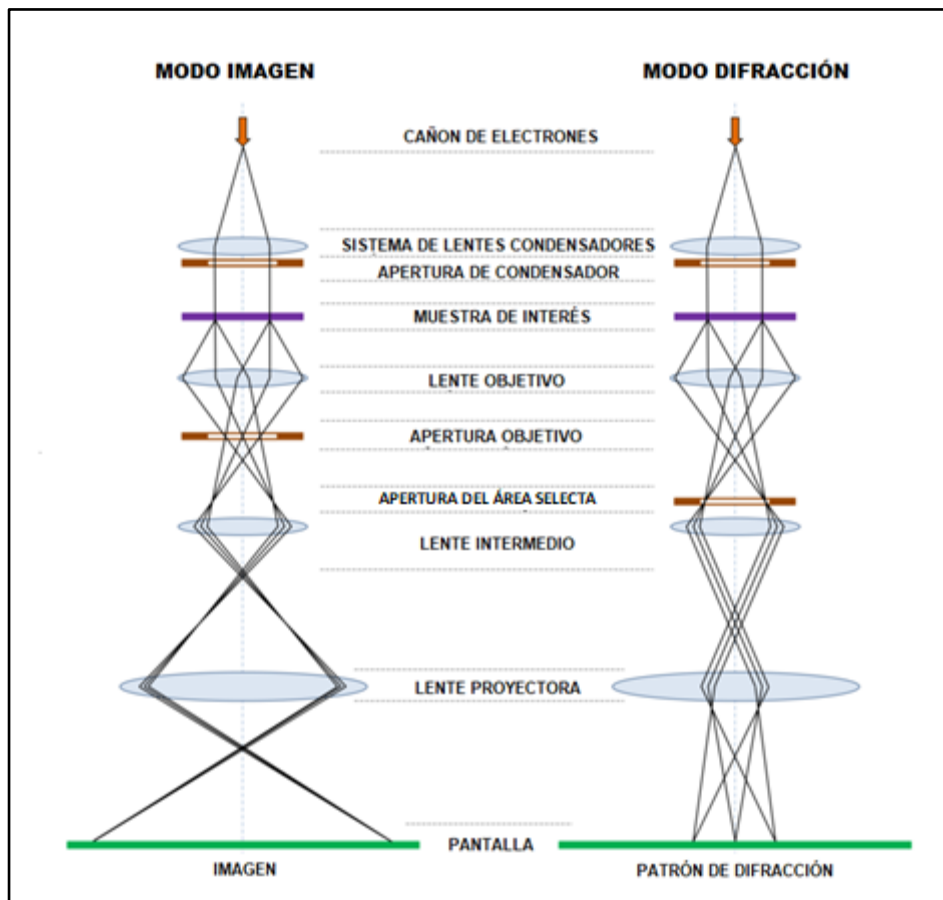


Figura 1.23. Esquema de los rayos en un microscopio electrónico de transmisión.

Los diagramas de difracción de electrones de una zona puntual de la muestra son analizados mediante la obtención de imágenes de dos tipos: de *campo claro* y de *campo oscuro*; de esta forma es posible determinar visualmente a qué fase pertenecen determinados puntos del diagrama. Cuando se trabaja en modo imagen, todos los haces transmitidos y difractados que dejan la muestra se combinan para formar una imagen en la pantalla. No todos los rayos en el plano focal imagen de la lente objetivo son necesarios para crear la imagen, esta puede ser formada solo con aquellos que pasan a través de un punto en el plano focal. Lo que distingue a los puntos ubicados en el plano focal es que todos los rayos que entran en un punto dado son dispersados por la muestra en el mismo ángulo. Si se coloca una apertura objetivo en una posición determinada en el plano focal imagen, permitiendo solo el paso de los electrones transmitidos, se formará en la pantalla una imagen de *campo claro*; asimismo, si la apertura de objetivo deja pasar solo los electrones difractados en un ángulo específico, se obtendrá una imagen de *campo oscuro*.

1.4.3.2 Microscopía electrónica en la descomposición del sistema Fe – Cr.

La microscopía electrónica de transmisión (TEM) es una técnica ampliamente usada en el estudio e identificación de fases cristalinas. La alta resolución que puede alcanzar, la convierte en una herramienta útil para el estudio de la descomposición de la fase α del sistema Fe – Cr. Por este motivo varios investigadores han incluido en sus trabajos observaciones por TEM para el estudio de la fase rica en Cr que precipita luego de un tratamiento térmico de envejecimiento. Algunos de los estudios más relevantes se presentan a continuación:

Hedström, Baghsheikhi, Liu y Odqvist [5], estudiaron la separación de fases del sistema Fe – Cr mediante la evaluación microestructural y el análisis de dureza en aleaciones desde 10.62 % atóm. Cr hasta 59.0 % atóm. Cr, tratadas térmicamente a 400 °C, 500 °C y 550 °C con tiempos de envejecimiento hasta 4000 h. Las observaciones mediante TEM revelaron que la precipitación de la fase α' presentaba una morfología parecida a una partícula esférica de aproximadamente 30 nm de diámetro para la muestra con 26.72 % atóm. Cr y un envejecimiento de 1000 h a 500 °C. Además, notaron que la descomposición de las fases aumentaba con el incremento del contenido de Cr en la aleación.

Por su parte, J.E. Westraadt y colaboradores [36] estudiaron la descomposición de la ferrita en una aleación Fe - 37.6 % atóm. Cr envejecida a 500 °C durante 1 h, 10 h y 100 h. Con su trabajo lograron demostrar que el mecanismo de transformación en esas muestras se daba mediante descomposición espinodal, evidenciándose fluctuaciones elementales y engrosamiento del tamaño de los dominios desde los primeros estadios de la descomposición. Esos resultados corroboraron sus estudios previos utilizando Tomografía de Sonda Atómica (ATP, por sus siglas en inglés).

Chen y colaboradores [6] también hicieron aportes al estudio del sistema Fe-Cr. En el desarrollo de su investigación realizaron tratamientos térmicos de envejecimiento de hasta 5000 h, variando el porcentaje en peso en aleaciones Fe - 15Cr, Fe - 15Cr - C y Fe - 15Cr - X, con X: Si, Mn y Ni. Mediante mediciones de dureza y resistencia a la tracción pudieron verificar el incremento de estos parámetros con el tiempo de envejecimiento además de una disminución del alargamiento luego de la rotura; resultados esperables cuando se produce fragilización en este tipo de aleaciones. También, mediante observaciones por TEM identificaron la presencia de la fase α' , describiéndola como “puntos negros”, identificables con mayor claridad al aumentar el tiempo de envejecimiento.

Se han citado algunos trabajos en los que la descomposición del sistema Fe – Cr ha sido objeto de estudio mediante TEM, el análisis de las concordancias y/o discrepancias de los resultados obtenidos en este trabajo, con los de estos y otros autores será tratado con más detalle en la sección 4.1.

2. MARCO METODOLÓGICO.

El presente capítulo tiene el propósito de detallar el proceso experimental del proyecto de investigación, la descripción general de la metodología empleada, la identificación de las muestras, los tratamientos térmicos realizados, la preparación de muestras y los ensayos de caracterización, para el posterior análisis e interpretación de los resultados obtenidos.

2.1 Descripción general.

La metodología experimental de trabajo comenzó a partir de una lámina de acero inoxidable ferrítico AISI 430 de 3 mm de espesor, que fue caracterizada en cuanto a composición química y posteriormente sometida a un tratamiento térmico de recocido a 900 °C durante 2 h (muestra R0). A partir de la muestra R0 se obtuvieron 5 conjuntos de 3 muestras cada uno, con dimensiones de 15 mm x 20 mm, que fueron sometidos luego a un tratamiento térmico de envejecimiento a 475 °C durante distintos períodos de tiempo. Cada uno de estos conjuntos fue nombrado según esos tiempos: R2 (2 h), R10 (10 h), R100 (100 h), R1000 (1000 h) y R4000 (4000 h).

A continuación, se presenta un diagrama con los detalles generales de las actividades realizadas experimentalmente.

Figura 2.1. Diagrama del trabajo experimental.

2.2 Material.

2.2.1 Composición química y microestructura.

En la Tabla 2.1 se presenta la composición química del material obtenida mediante espectrometría de emisión atómica por descarga luminiscente; la determinación fue realizada en la lámina de acero tal como fue adquirida. Se destaca el Cr como aleante principal, con una concentración de 17.9 % atóm. Por otra parte, en la Figura 2.2, se presenta la micrografía óptica correspondiente a la muestra identificada como **R0**, la cual fue recocida a 900 °C durante 2 h con la intención de renovar su memoria metalúrgica. Se visualiza una microestructura ferrítica de granos equiaxiales con carburos distribuidos aleatoriamente en toda la matriz, típica de los aceros inoxidable ferríticos.

Tabla 2.1. Composición química elemental AISI 430.

Elemento	% peso	% atómico
Fe	82.00	80.38
C	0.04	0.16
Cr	17.00	17.90
Mn	0.38	0.38
Si	0.38	0.74
Ni	0.19	0.18
Mo	0.02	0.01
Cu	0.02	0.01
Al	0.03	0.06
P	0.02	0.03
S	0.01	0.01
V	0.06	0.07
Se	0.04	0.06
Co	0.02	0.02

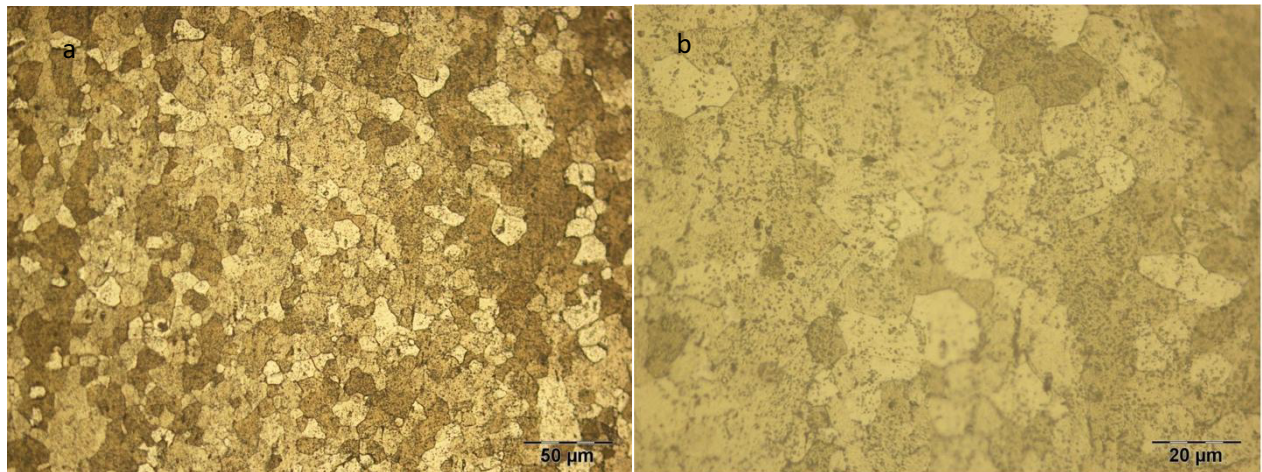


Figura 2.2. Micrografía de la muestra **R0**, recocida a 900 °C durante 2 h, sin tratamiento térmico de envejecimiento posterior. (a) 200 X y (b) 500 X. Ataque químico $HCl+HNO_3+H_2O$.

2.2.2 Tratamientos térmicos de envejecimiento

Para la ejecución de los tratamientos térmicos de envejecimiento se utilizó un horno de tipo tubular, marca Carbolite Gero-GHA 12/450. La selección de este tipo de horno se debe a su buena estabilidad térmica (± 1 °C en 100 mm) y a su capacidad para trabajar con atmósfera de flujo controlado o bajo vacío, según se lo requiera (Figura. 2.3).

Los parámetros aplicados para el recocido de las muestras se resumen en la Figura. 2.4. Luego de 2 h a 900 °C se disminuyó la temperatura del horno hasta los 600 °C, y finalmente las muestras se enfriaron en el horno apagado hasta temperatura ambiente (23 °C \pm 5 °C).



Figura 2.3. Horno Carbolite Gero GHA 12/450 utilizado para tratamientos de recocido y envejecimiento.



Figura 2.4. Esquema de tratamiento térmico de recocido.

Posteriormente se llevaron a cabo los tratamientos térmicos de envejecimiento a 475 °C. Para los conjuntos de muestras R2 y R10 (Figura 2.5) se hicieron bajo una atmósfera controlada de argón, con un flujo a presión constante de 25 Psi (Figura 2.6). Este tipo de metodología fue seleccionada debido al corto tiempo de los tratamientos, con la intención de evitar la oxidación de las muestras a esa temperatura. Una vez finalizados los tiempos de tratamiento respectivos, se realizó un enfriamiento lento apagando el horno hasta que la muestra alcanzó la temperatura ambiente (entre 2.5 h y 3.5 h), evitando así introducir alguna fracción de la fase martensítica por enfriamiento rápido, o de la fase α' por enfriamiento demasiado prolongado en el tiempo por debajo de los 500 °C.

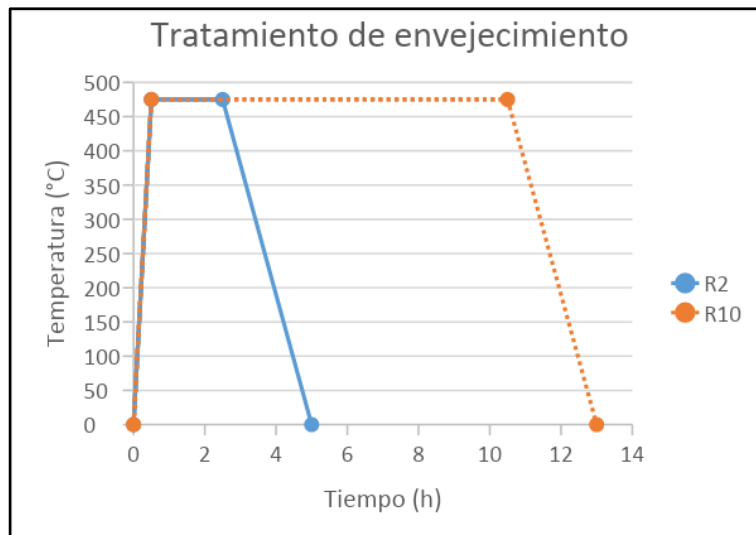


Figura 2.5. Esquema del tratamiento de envejecimiento en los conjuntos de muestras R2 y R10.

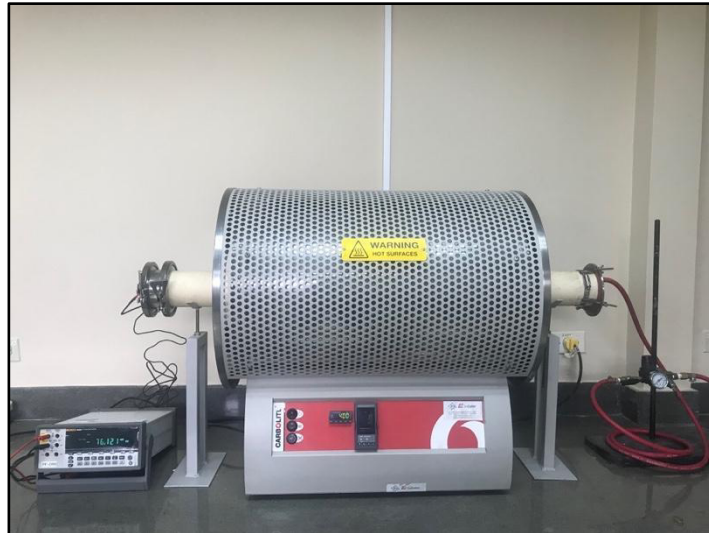


Figura 2.6. Horno Carbolite Gero GHA 12/450 con instalación para flujo de argón.

Por otro lado, los tratamientos térmicos de envejecimiento en los conjuntos R100 y R1000 se realizaron encapsulando al vacío las muestras en tubos de vidrio de borosilicato. En el caso de las **muestras R4000***, las mismas fueron envueltas previamente con papel de Tántalo (Ta), para protegerlas del oxígeno residual que podría permanecer durante el encapsulado, y el tratamiento de envejecimiento se realizó también encapsulando las muestras bajo atmósfera de argón en un tubo de pyrex (Figuras 2.7 y 2.8). El control de la temperatura se realizó con una termocupla de tipo K y un datalogger, que registra los valores de temperatura cada 5 min.

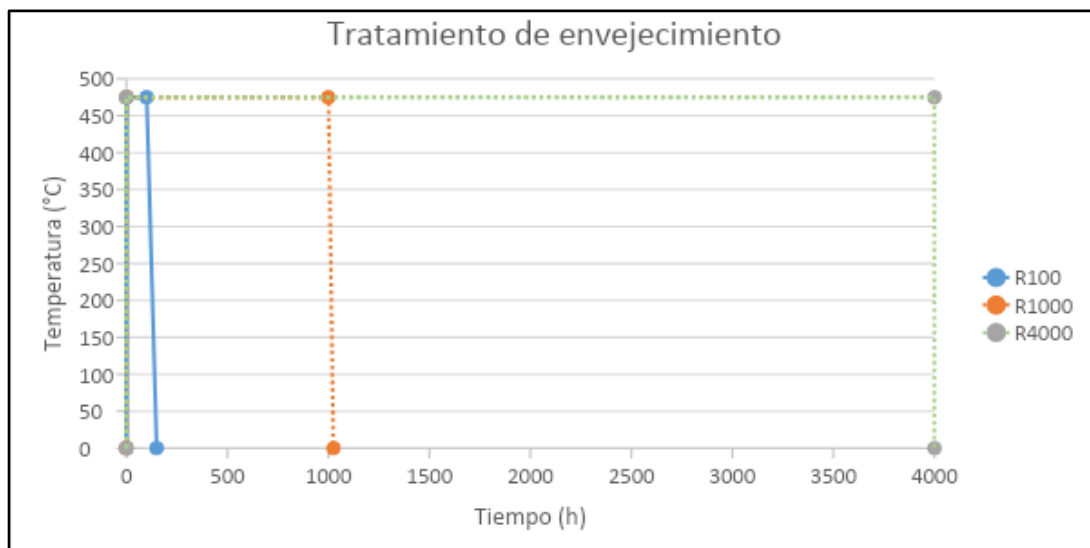


Figura 2.7. Esquema de tratamiento de envejecimiento para los conjuntos R100, R1000 y R4000.

* **Muestra R4000:** El tratamiento térmico de envejecimiento fue realizado en la sala de hornos de la Gerencia de Materiales del Centro Atómico Constituyentes, CNEA.

a

b

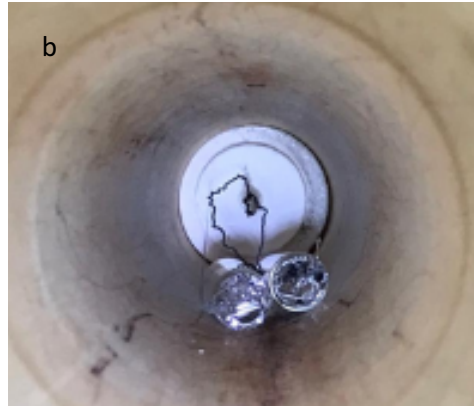


Figura 2.8. (a) Cápsula de borosilicato al vacío para tratamiento de envejecimiento en muestras R100 y R1000. (b) Cápsulas montadas en el horno.

2.3 Técnicas de caracterización.

Para la caracterización de las muestras se emplearon diferentes técnicas de análisis; un breve detalle de la aplicación y el equipamiento de cada una de ellas de acuerdo con los objetivos de este trabajo es mencionado a continuación:

2.3.1 Microscopía óptica (MO) y microscopía electrónica de barrido (SEM).

Con la intención de realizar un análisis microestructural de cada una de las condiciones metalúrgicas, se llevaron a cabo observaciones de MO con distintas magnificaciones y se obtuvieron micrografías que revelaron el tipo de microestructura obtenida, la cual corresponde bien a lo esperado, teniendo en cuenta el diagrama de fases Fe-Cr. Para la aplicación de esta técnica se utilizó un microscopio Olympus GX41 con una magnificación máxima de 1000 aumentos.

Continuando con la caracterización y debido a la necesidad de realizar un análisis microestructural más detallado en cuanto a la morfología de los precipitados y su composición química, se llevó a cabo un análisis por SEM. Esta técnica permite realizar un registro dimensional de los precipitados, determinar la composición química elemental de los mismos y/o detectar otro tipo de precipitados que no son apreciables por MO. Para este tipo de análisis se utilizó un SEM FEI Quanta 450 con una magnificación máxima de 20000 aumentos y una resolución máxima de 1 μm .

2.3.2 Microscopía electrónica de transmisión (TEM).

La microscopía electrónica de transmisión (TEM) es una de las técnicas más ampliamente utilizadas para caracterizar materiales a nivel microestructural. Con una base de aplicación similar a la microscopía electrónica de barrido, en esta técnica se utilizan energías del haz de electrones en el rango de 100 a 400 keV.

La técnica de TEM proporciona más ventajas que la de SEM, ya que posee una excelente resolución espacial en medidas analíticas brindando detalles sobre las fases presentes, su cristalografía y morfología, y al igual que mediante SEM, se puede incluir un detector de EDS para la cuantificación química elemental de las zonas de interés.

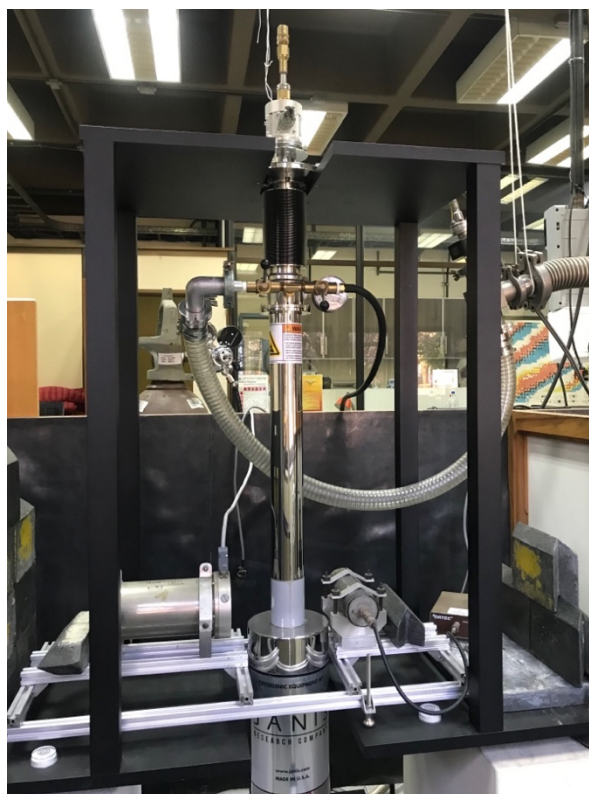
Como se vio en la sección 1.4.3.1, mediante difracción de electrones se obtienen patrones de difracción que, analizados adecuadamente, sirven para determinar la estructura cristalina de las fases presentes en una muestra.

En nuestro caso de estudio se empleó esta técnica para discriminar la fase α de la α' en la muestra con tratamiento térmico de envejecimiento más largo (R4000).

2.3.3 Espectroscopia Mössbauer (EM).

Los espectros se tomaron en geometría de transmisión, empleando una fuente de ^{57}Co , la cual decae por captura electrónica a un estado excitado del ^{57}Fe que, cuando pasa finalmente a su estado fundamental, emite un γ con una energía de 14.4 keV, ideal para obtener espectros Mössbauer a temperatura ambiente. El equipamiento utilizado se visualiza en la Figura 2.9.

velocidades



proporcional)

Figura 2.9. Montaje para la medición de muestras mediante Espectroscopía Mössbauer en geometría de transmisión.

2.3.3.1 Métodos de ajuste de los espectros Mössbauer.

Los espectros deben ser ajustados matemáticamente para analizar y comparar los parámetros hiperfinos obtenidos, teniendo en cuenta que deben ser sustentados por conceptos físicos. Todos los espectros presentados en esta tesis fueron ajustados utilizando el software Normos, el cual se basa en el Método de Brand [37].

Un espectro Mössbauer generalmente resulta de la sumatoria de varios subespectros que definen las distintas interacciones en la vecindad de un átomo de Fe. Cabe señalar que, en el caso de muestras delgadas, la intensidad de cada subespectro será proporcional a la concentración de cada uno de esos entornos en la muestra.

La estadística mediante la optimización no lineal por cuadrados mínimos es la que gobierna el ajuste matemático del espectro, mediante la ponderación del ' χ^2 ', para el cual el valor óptimo será la unidad, en el caso de un ajuste ideal.

Como fue mencionado en el capítulo anterior, Wertheim (1964) realizó un aporte fundamental con un modelo matemático que permite determinar la probabilidad de los campos magnéticos hiperfinos

esperados en un espectro Mössbauer para una serie de aleaciones binarias ricas en hierro, de tipo Fe-X (X = Mn, Ti, V, Co, Cr, Ru, Sn, Al, Ga o Ru), en función de la concentración del aleante.

Una vez determinada la composición elemental de la muestra, este modelo se convierte en una herramienta muy útil para obtener valores de parámetros iniciales para los ajustes, con la finalidad de lograr la convergencia, luego de sucesivas iteraciones.

Es importante distinguir 2 tipos de ajuste aplicables a los espectros obtenidos, según sus características: el ajuste por sitios y el ajuste por distribuciones.

- **Ajuste por sitios-** Está diseñado para evaluar una serie, generalmente corta, de diferentes subspectros, cada uno de los cuales representa un entorno diferente que puede estar asociado con distintas fases metalúrgicas o con distintas configuraciones en las que pueden ubicarse átomos sustitucionales dentro de la red de una determinada fase. Cada uno de esos sitios diferentes presentará determinados valores de corrimiento isomérico (CI), desdoblamiento cuadrupolar (DC), ancho de línea (Γ) y campo magnético hiperfino propios (Bhf).
- **Ajuste por distribuciones-** En los casos en los que se tiene una distribución continua en alguno de los parámetros hiperfinos, en todo el espectro o en una parte de él, se presenta la opción de este tipo de ajuste, para el cual deben definirse los rangos y el paso de dichas distribuciones. En el presente trabajo utilizamos histogramas para simularlas.

2.3.3.2 Espectro de calibración.

Es necesario poder contar con un patrón de análisis que permita realizar la calibración del equipo; es decir, encontrar la correspondencia entre un canal de velocidad y un intervalo de energía, que por su parte corresponde a una velocidad en mm/s. Para ello se recurre a un material del cual se conozcan sus parámetros hiperfinos; por ejemplo, el Fe metálico (Bhf: 33:1 T y 2ε : 0 mm/s a temperatura ambiente). Se define entonces como cero de velocidad al centro de ese espectro (Figura 2.10). Luego, los valores de corrimiento isomérico (CI) obtenidos a partir de las mediciones de las muestras estudiadas se indicarán respecto de ese valor.

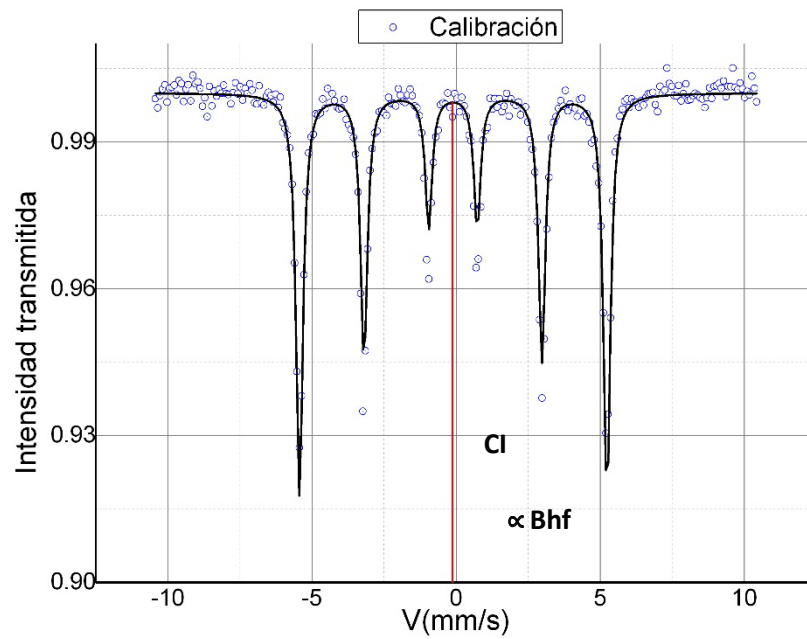


Figura 2.10. Espectro de calibración utilizando una lámina de Fe metálico puro.

En la Tabla 2.2 se detallan los parámetros de la calibración con Fe metálico puro realizada para el desarrollo de la presente tesis.

Tabla 2.2. Parámetros de calibración del Fe metálico puro.

Parámetros	(Hierro) Fe de calibración
Γ (mm/s)	0.29
Cl (mm/s)	-0.105
2ϵ (mm/s)	0.01
Bhf (T)	33.11
V_{\max} (mm/s)	10.43

Los valores de velocidad máxima obtenidos de la calibración serán los utilizados para los espectros posteriormente analizados.

2.4 Preparación de muestras.

2.4.1 Microscopía óptica (MO) y microscopía electrónica de barrido (SEM).

Para llevar a cabo observaciones microscópicas, las muestras fueron incluidas en resina termoplástica, con la intención de lograr una buena manipulación. Se prepararon siguiendo la técnica metalográfica convencional (Figura 2.11). En primer lugar, se realizó un pulido grueso con papel de SiC con granulometrías desde 320 hasta 1200, seguido de un pulido fino en paños de 6 μm y 1 μm , usando como abrasivos alúmina y pasta de diamante respectivamente. Para revelar la microestructura de cada una de las muestras, se empleó una mezcla consistente en partes iguales de ácido nítrico (HNO_3), ácido clorhídrico (HCl) y agua destilada (H_2O). El ataque químico se realizó en repetidos intervalos de 5 s a 10 s hasta obtener el mejor revelado del borde de grano [38].

Las observaciones en el microscopio óptico se realizaron con aumentos de 200 X y 500 X y las de SEM con aumentos de 1000 X, 2500 X, 5000 X y 7500 X.

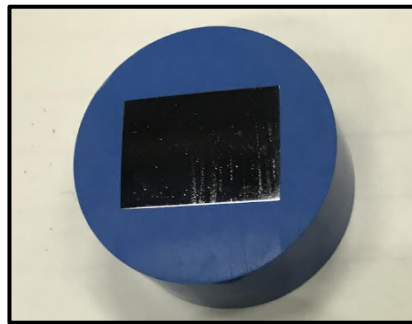


Figura 2.11. Montaje de una muestra en resina termoplástica.

2.4.2 Microscopía electrónica de transmisión (TEM).

Las muestras para TEM fueron preparadas en tres etapas, partiendo de muestras de 15 mm x 20 mm. La primera etapa corresponde a la reducción preliminar del espesor, la cual se llevó a cabo mediante un pulido mecánico con disco abrasivo y lubricación permanente en una pulidora de disco marca Geoform modelo Metkom (Figura 2.12). Para ello fue necesario realizar un montaje permanente en un portaobjeto con pegamento de tipo cianocrilato. El desbaste mecánico fue realizado hasta reducir el espesor de la muestra a 100 μm ; para este tipo de matriz, 100 μm es un espesor ideal previo a la preparación final por electropulido.



Figura 2.12. Pulidora y cortadora micrométrica Geoforn-Metkon para reducción de espesor en láminas. a) Equipo en operación y b) Detalle del montaje de la muestra.

La segunda etapa de preparación corresponde a la obtención de una sección de muestra circular con un diámetro de 3 mm. Este proceso se realizó con ayuda de un punzón que actuó como sacabocado; para este punto, una correcta y uniforme reducción del espesor es de vital importancia para no generar deformaciones permanentes ni esfuerzos residuales en la muestra que puedan afectar el análisis posterior.

Debido a la naturaleza del análisis por TEM, donde el principio físico es la transmisión de electrones, es primordial tener una muestra de espesor nanométrico; por lo tanto, es necesario realizar una tercera etapa que consiste en un electropulido. El mismo se realizó en un equipo Struers TenuPol 5, (Figura 2.13) en el cual se exponen ambas caras de la muestra a un chorro de electrolito, con parámetros de voltaje y temperatura prefijados inicialmente. El aumento de corriente a través de la pared de la muestra determina el momento exacto en el cual se produce el picado (perforación de la muestra); en dicho momento, se tienen las condiciones ideales de espesor para realizar un análisis por TEM. En la Figura 2.14 se muestra un esquema detallado del funcionamiento de la técnica por electropulido. Al final del proceso, se obtiene una superficie de tipo cuña, donde el espesor disminuye desde el borde hasta el centro de la muestra (Figura 2.15) [35] [38].

Una vez que el sensor láser detecta el picado o transparencia de la muestra, debe detenerse el flujo de electrolito para evitar la pérdida de área delgada. Finalmente, para evitar la introducción de deformaciones, la muestra debe lavarse en sentido vertical con agua destilada y etanol, para eliminar cualquier película residual de electrolito que pudiese haber quedado sobre la superficie.

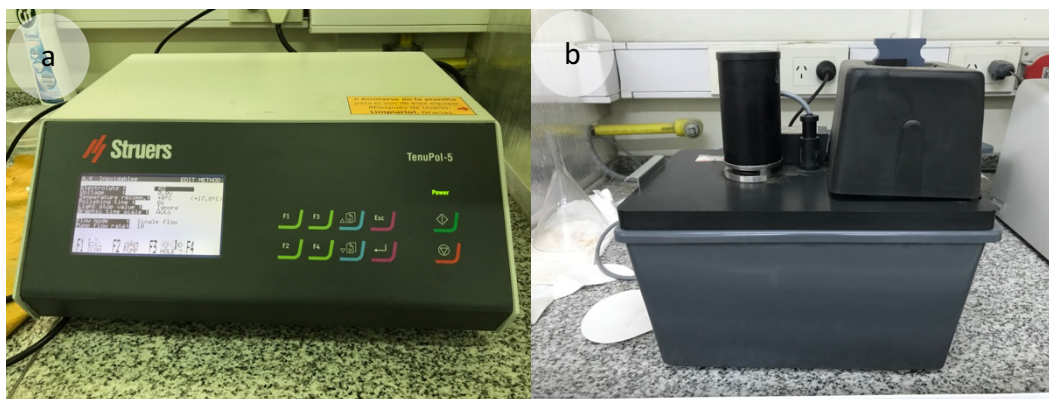


Figura 2.13. Equipo Struers TenuPol-5 para preparación de muestras para TEM. a) Dispositivo de configuración y b) cámara de electropulido.

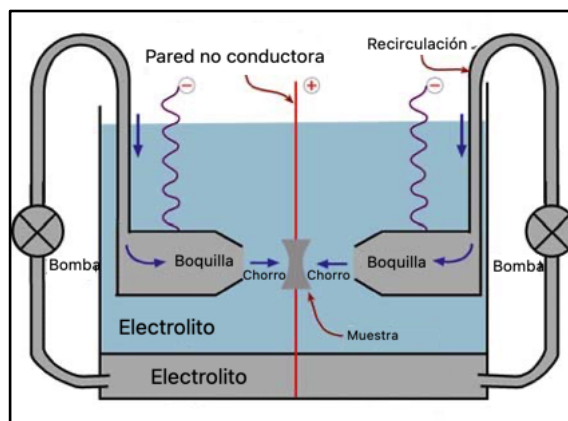


Figura 2.14. Esquema de funcionamiento de la etapa de electropulido.

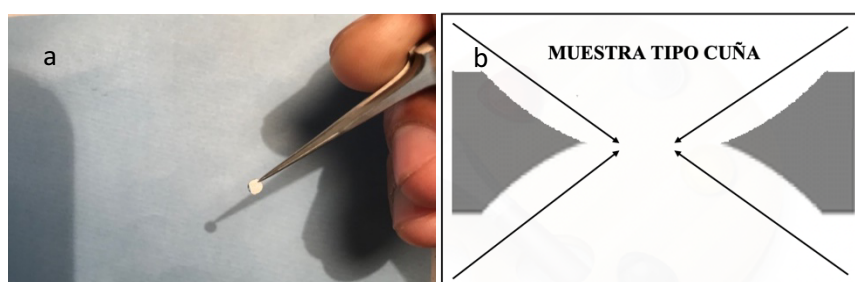


Figura 2.15. a) Muestra para TEM. b) Esquema en sección transversal del acabado de la muestra.

2.4.3 Espectroscopía Mössbauer (EM).

La preparación de las muestras para EM se realizó mediante un pulido mecánico como fue indicado en el apartado anterior (sección 2.4.2), pero alcanzando rangos de espesores menores, entre 70 μm y

80 μm (Figura 2.16 a). Estas condiciones son esenciales para obtener una adecuada relación señal -- fondo de los espectros Mössbauer. Si el espesor de la muestra es muy alto se produce una dispersión no resonante, que genera ruido en el detector; por lo tanto, se torna difícil lograr la convergencia en el ajuste matemático a la hora de analizar los datos.

Las muestras adelgazadas fueron cortadas en secciones de 10 mm x 10 mm y montadas en el portamuestra con cinta adhesiva de kapton, la cual no tiene interacción con los rayos γ (Figura 2.16 b).

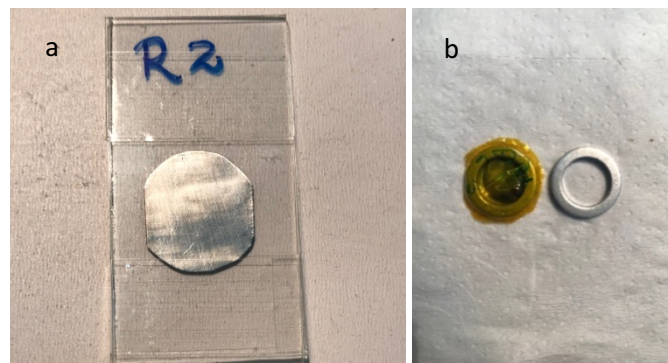


Figura 2.16. Muestra para ensayo de Espectroscopía Mössbauer.
a) Muestra adelgazada a 70 μm . b) Montaje en el portamuestra.

3. RESULTADOS.

3.1 Observaciones microestructurales.

En esta sección se presentan las micrografías obtenidas por microscopía óptica (MO) y microscopía electrónica de barrido (SEM) en el material de estudio luego de haber sido sometido a tratamientos térmicos de envejecimiento durante diferentes periodos de tiempos.

3.1.1 Microscopía óptica (MO).

En la Figura 3.1 se observan las micrografías de las muestras envejecidas durante los diferentes tiempos establecidos para este trabajo, en relación con R0, que ya ha sido descrita en 2.2.1. Se evidencia una microestructura similar en todas las muestras, independientemente del tiempo de envejecimiento, que consiste en una matriz ferrítica con partículas precipitadas de segunda fase que podrían corresponder a carburos del tipo $M_{23}C_6$, de acuerdo al diagrama de fases.

En cuanto al tamaño de grano, se advierten granos heterogéneos en el rango entre ASTM G8.5 y ASTM G9.0 que corresponden a 16 -19 μm respectivamente, según el método planimétrico descrito en la Norma ASTM E112 [39]. No se registraron cambios significativos en cuanto al tamaño de grano con el aumento de los tiempos de envejecimiento.

Con respecto a los precipitados, se encuentran distribuidos aleatoriamente en la matriz, algunos con un sentido de alineación preferencial tal como se puede apreciar en la Figura 3.1 (d).

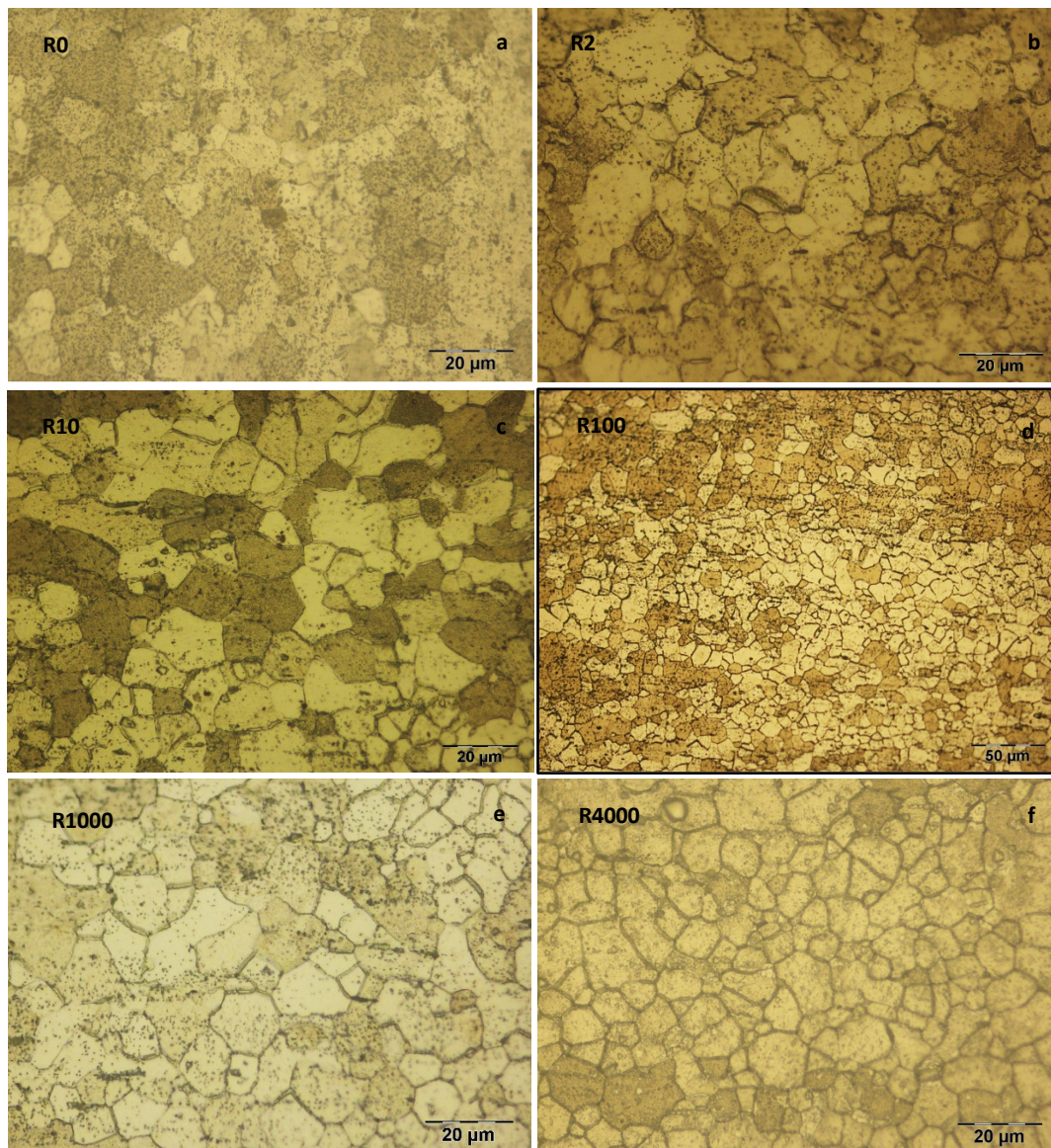


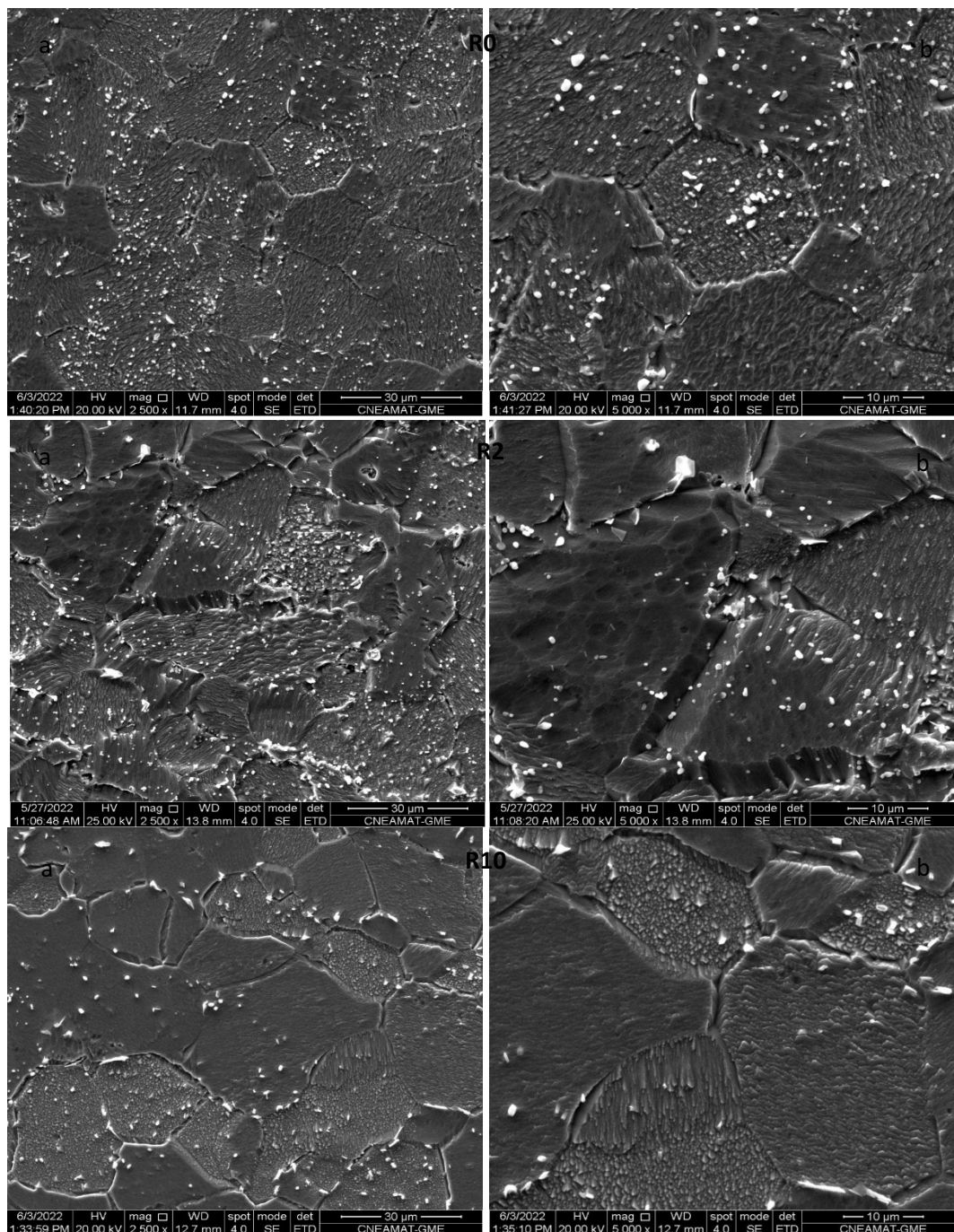
Figura 3.1. Micrografía óptica. Muestras R0, R2, R10, R100, R1000 y R4000 a 500 X. Ataque químico $HCl+HNO_3+H_2O$.

3.1.2 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).

A continuación, se presentan las micrografías obtenidas para las muestras mediante SEM (Figura 3.2). Las observaciones realizadas a mayor magnificación permitieron apreciar la morfología y el tamaño de los diferentes precipitados.

La microestructura del material consiste en una matriz ferrítica con partículas precipitadas, principalmente de morfología globular, especialmente en el interior de los granos. Los precipitados se encuentran distribuidos de manera heterogénea, observándose algunas zonas del material con granos muy limpios.

También es posible notar en todas las muestras una proporción reducida de precipitados con morfología alargada alojados en los bordes de grano. Es importante destacar que en la micrografía correspondiente a la muestra R4000 se evidencia una disminución considerable en la cantidad de precipitados en la matriz comparando con las demás muestras.



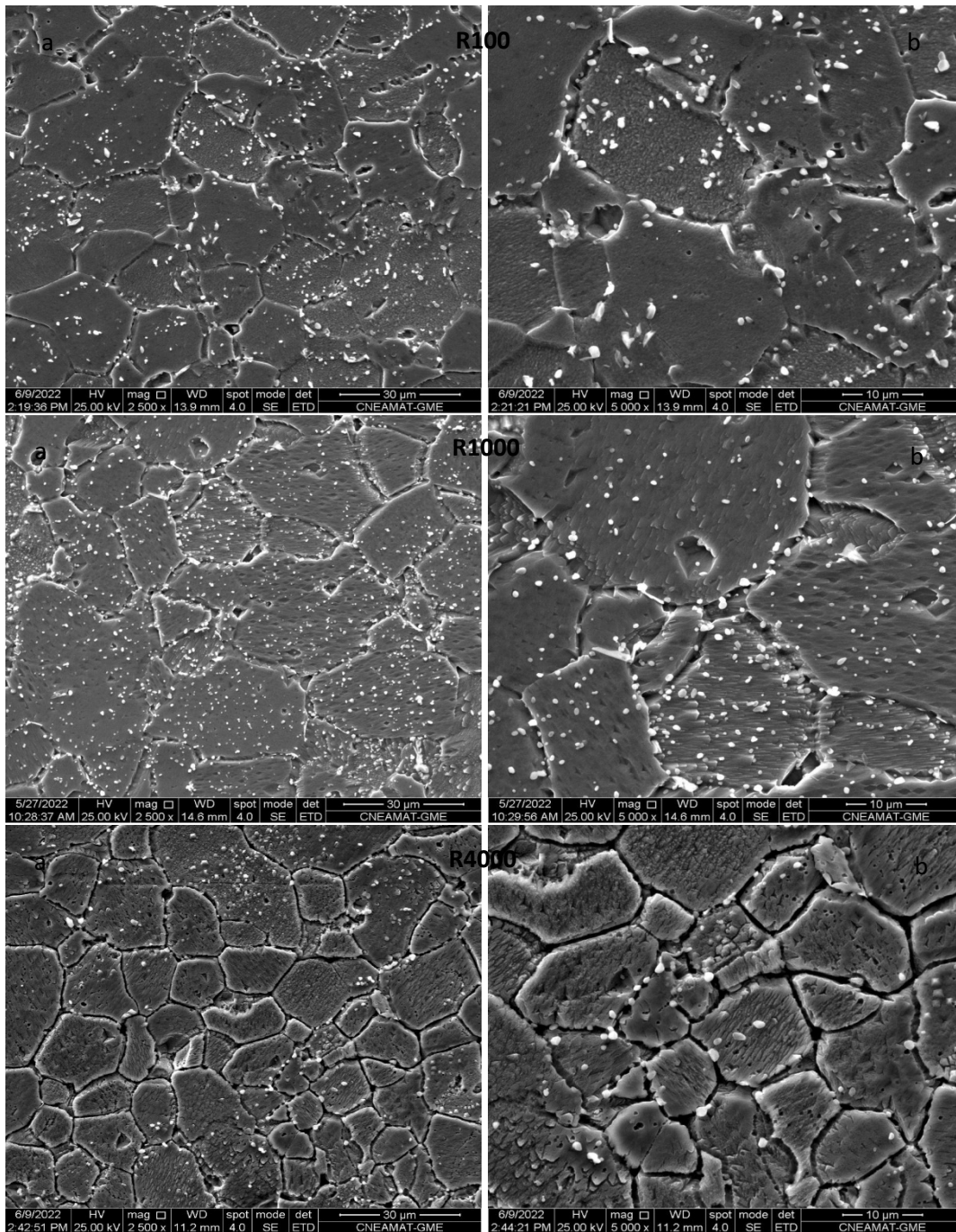


Figura 3.2. Micrografías SEM para las muestras estudiadas. a) 2500 X y b) 5000 X.

Adicionalmente, en la Figura 3.3 se presentan a modo de ejemplo, mediciones realizadas para estimar el tamaño de los precipitados con morfología globular en las muestras R0 y R4000. Este trabajo fue realizado para cada una de las muestras y sus resultados serán discutidos en el siguiente capítulo.

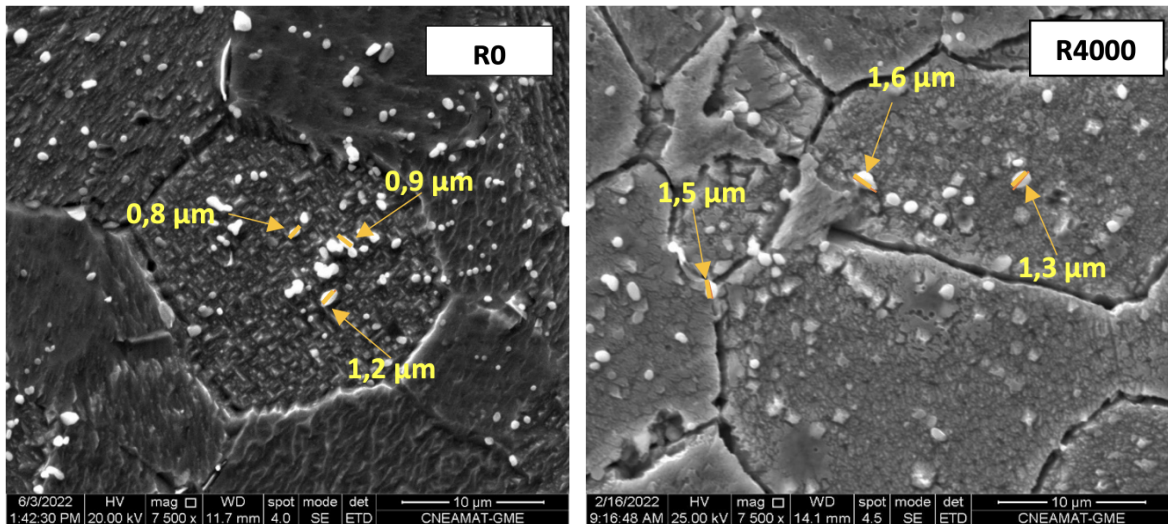
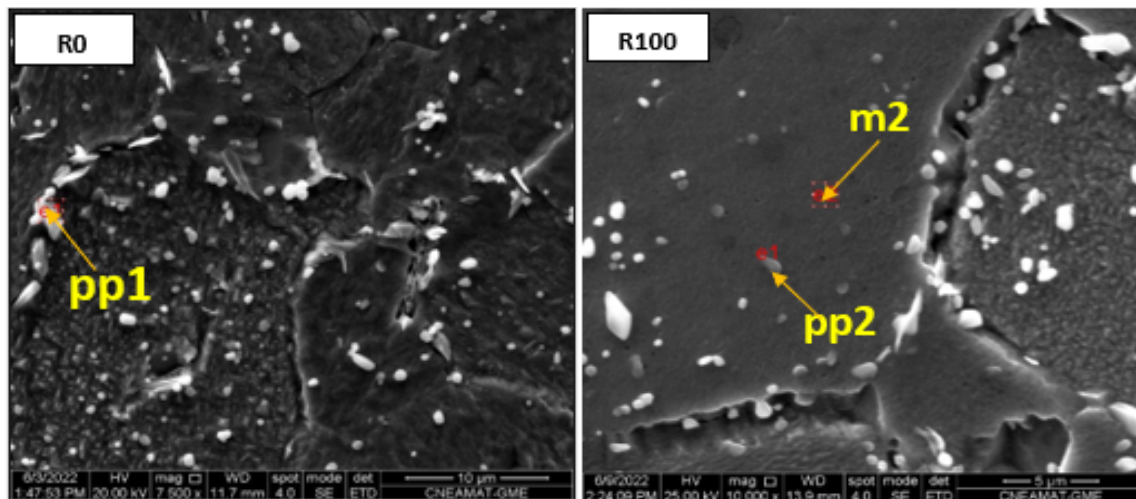


Figura 3.3. Micrografía SEM a 7500 X de las muestras R0 y R4000. Se muestran en detalle las dimensiones de los precipitados.

Por medio de la técnica de Espectroscopia de Rayos X Dispersiva en Energía (EDS por sus siglas en inglés), se obtuvo además la composición elemental de algunos precipitados globulares en las muestras R0, R100 y R4000 (Figura 3.4, Tabla 3.1a). Los resultados revelaron la presencia dominante de carbono, cromo y hierro. Las lecturas de composición fueron realizadas puntualmente sobre las partículas precipitadas (pp1, pp2 y pp3). También se realizaron algunas medidas sobre la matriz (Tabla 3.1b) (zonas m2 y m3) para apreciar la diferencia de composición con los precipitados globulares.



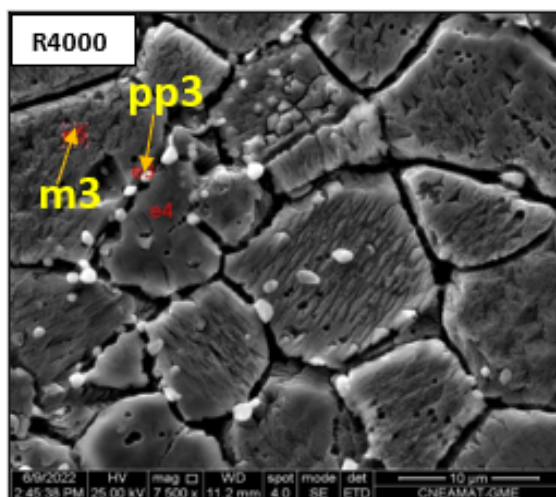


Figura 3.4. Micrografías SEM a 7500 X. Se indican los precipitados analizados en las muestras R0, R100 y R4000.

Tabla 3.1. Composición elemental de algunos precipitados globulares y de zonas de la matriz en la muestra R1000, (a) pp: partículas precipitadas, (b) m: matriz

Tabla 3.1a

Elemento (% atóm.)	R0	R100	R4000
	pp1	pp2	pp3
C	10.78	11.80	20.53
Fe	67.04	57.66	47.48
Cr	22.19	29.94	31.53

Tabla 3.1b

Elemento (% atóm.)	R100	R4000
	m2	m3
C	5.43	5.94
Fe	75.86	76.07
Cr	17.38	16.80

En la Figura 3.5 se observan precipitados con morfología alargada (ppa4, ppa5 y ppa6), alojados preferentemente en los bordes de grano. El análisis de composición realizado por EDS en esos precipitados (Tabla 3.2) denota la presencia de nitrógeno, aleantes como Ni, Mo y Nb, además de C, Fe y Cr. Este tipo de precipitados fue observado en todos los grupos de muestras.

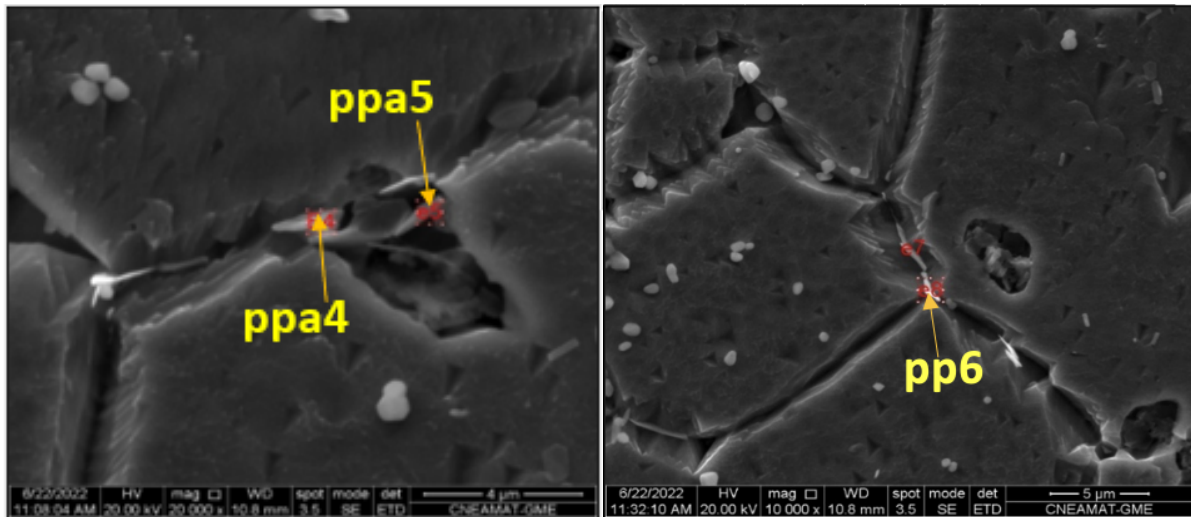


Figura 3.5. SEM-EDS a 10000 X realizado en precipitados alargados de la muestra R1000.

Tabla 3.2. Composición elemental de algunos precipitados alargados en la muestra R1000), ppa: partículas precipitadas alargadas

Elemento (% atóm.)	ppa 4	ppa 5	ppa 6
C	11.69	3.87	10.09
N	19.18	17.28	18.31
Cr	25.84	13.07	22.04
Ni	0.47	-	0.59
Mo	0.18	0.27	0.35
Nb	0.23	0.37	0.49
Fe	38.28	46.72	46.46

3.2. Microscopía electrónica de transmisión (TEM).

En la Figura 3.6 se muestran las micrografías TEM correspondientes al envejecimiento de 2000 h realizado por Martínez Román en el grupo donde se desarrolla el presente trabajo. Estos resultados fueron obtenidos posteriormente a la entrega de su Tesis de Maestría en Ciencia y Tecnología de los Materiales [8]. La micrografía de campo claro (a) corresponde a la matriz ferrítica (α), en la que pueden apreciarse múltiples partículas precipitadas y alineadas sobre el borde de grano, y pequeñas manchas oscuras en el interior del mismo. En la micrografía (b) se presenta el detalle de bordes de grano, donde se evidencia la presencia de precipitados alojados sobre dicho borde, estos típicamente podrían corresponder a carburos. La micrografía (c) fue tomada en el borde de la sección delgada de la muestra; allí se observan algunas pequeñas manchas oscuras que podrían corresponder a la primera

etapa de la formación de la fase rica en cromo (α'), además de algunos precipitados (posiblemente carburos).

En el caso de la muestra con mayor tiempo de envejecimiento, desarrollada en la presente tesis (R4000), se llevó a cabo una caracterización más detallada por TEM, con la finalidad de diferenciar las fases α y α' , dado que es evidente la presencia de una segunda fase precipitada. Las imágenes (d) y (e) de la Figura 3.6 corresponden a micrografías TEM en campo claro, donde se observan pequeñas partículas precipitadas bien definidas (puntos negros), sobre la matriz ferrítica (zona clara). Estas partículas tienen una morfología esférica, un diámetro de aproximadamente 5 nm y son distinguibles solamente cerca del borde de la muestra, debido a la reducción del espesor en dicha zona. A modo de ejemplo, en la Figura 3.6 (f) se muestra al diagrama de difracción de electrones de área selecta (SAED) obtenido para una de las partículas observadas. No fue posible obtener diagramas de difracción limpios para esta fase, debido a que el tamaño de la apertura de difracción es mayor que el de las partículas analizadas. El área de diámetro más pequeño que puede analizarse por SAED suele ser típicamente de 0.1 μm ; por lo tanto, siempre se tiene un aporte de la matriz circundante (fase α) en la medición. Además, los patrones de difracción de electrones de las fases α y α' no son fácilmente diferenciables, dada la similitud de sus parámetros de red.

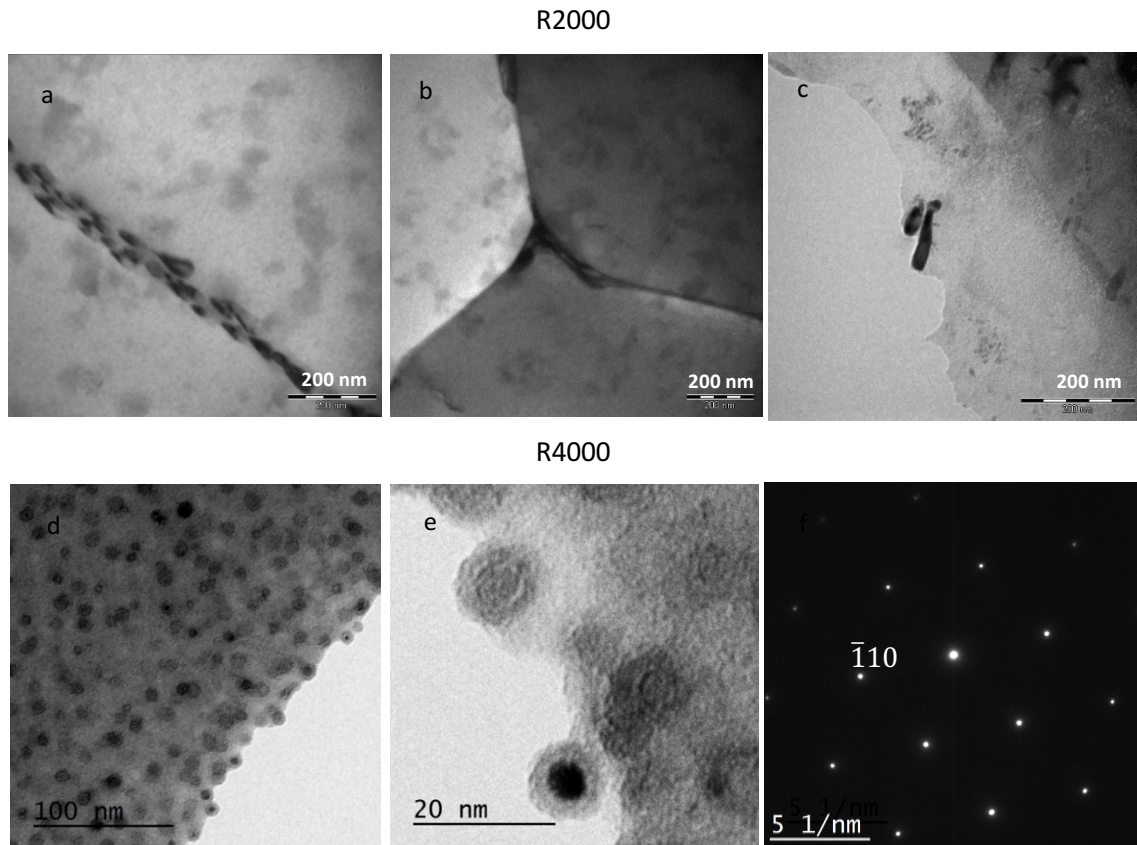


Figura 3.6. Micrografías TEM de las muestras R2000 (a, b y c) y R4000 (d, e y f). a) Campo claro de la matriz α en R2000, b) Detalle de precipitados en borde de grano en R2000 c) Detalle de borde de muestra en R2000 d) Campo claro, con la intención de distinguir las fases α y α' en R4000. e) Detalle de la morfología de precipitación de la supuesta fase α' en R4000. f) Diagrama SAED en EZ [111] para R4000, EZ: eje de zona.

Utilizando la técnica de EDS se realizó una determinación cualitativa de la composición química. En la Figura 3.7 se presenta la composición global de la micrografía, encontrándose Fe y Cr como elementos predominantes, dichos resultados mantienen coherencia con la composición química obtenida por espectrometría de emisión atómica por descarga luminiscente (Tabla 2.1). Por otro lado, en la Figura 3.8 se muestra la composición química determinada sobre dos precipitados (que podrían corresponder a la fase α'), que señalan un incremento porcentual de la concentración de Cr comparado con los resultados globales de la Figura 3.7. Es importante mencionar que debido al límite en el volumen de interacción ($10^{-8} \mu\text{m}^3$) utilizado para la determinación de composición con la sonda “EDS” en el TEM, siempre se obtuvo un aporte de la matriz en los precipitados analizados, motivo por el cual se usó el calificativo “cualitativa” para la determinación por EDS

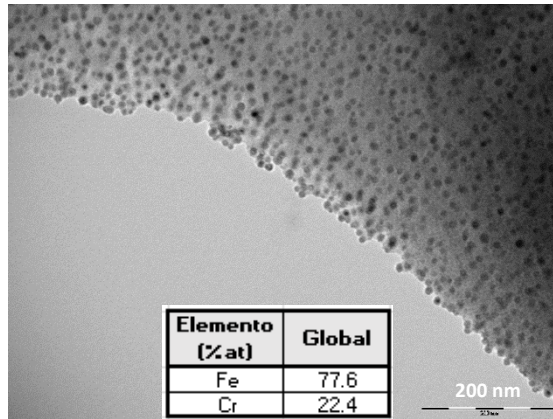


Figura 3.7. TEM-EDS. Composición química global para una zona de R4000.

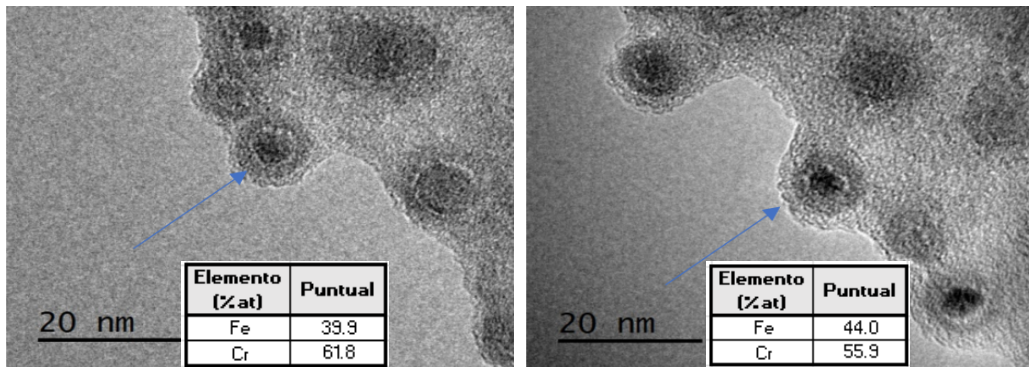


Figura 3.8. TEM-EDS. Composición química en dos precipitados de la supuesta fase α' para R4000.

Finalmente, en la Figura 3.9 (a) se presenta una micrografía de campo claro de la muestra R4000, en la que se puede observar una partícula de otro tipo precipitada en la matriz, que se caracteriza por otra morfología y tamaño totalmente diferentes a los observados en las Figuras 3.6 (d, e y f) y 3.8. En la Figura 3.9 (b) se muestra en detalle la morfología romboidal de ese precipitado, con una longitud de 735 nm. La Figura 3.9 (c) corresponde al diagrama de difracción de electrones del precipitado, el cual fue indexado como un carburo de cromo de tipo $M_{23}C_6$, donde $M = Cr, Fe$.

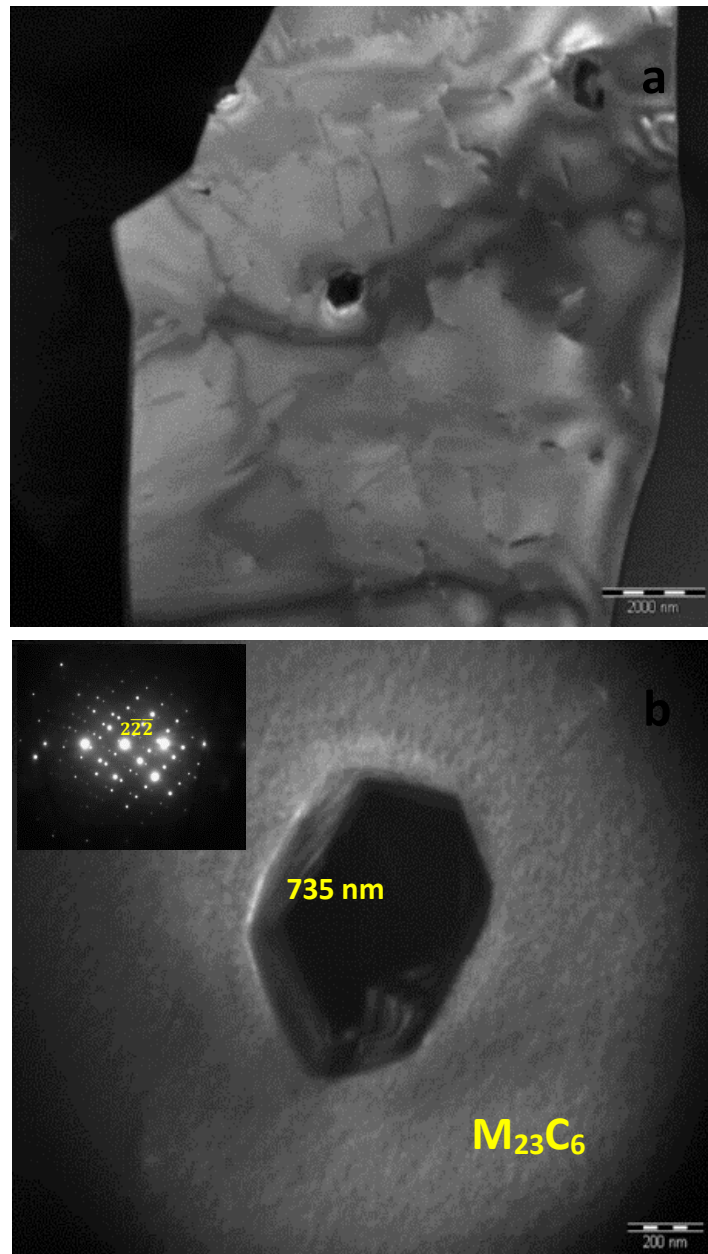


Figura 3.9. Micrografía TEM en campo claro para la muestra R4000. a) Observación de un precipitado. b) Detalle de la morfología romboidal del precipitado y diagrama SAED analizado en EZ $[2\bar{1}\bar{1}]$, EZ: eje de zona.

3.3 Resultados de caracterización mediante espectroscopía Mössbauer (EM).

3.3.1 Ajuste por sitios.

En la Tabla 3.3 se presentan los parámetros hiperfinos de los ajustes realizados por sitios y en la Figura 3.10 se muestran los ajustes correspondientes a cada espectro (R2, R10, R100, R1000 y R4000). La línea negra representa la envolvente que está constituida por la sumatoria de los subespectros que caracterizan a cada uno de los entornos distintos del átomo de Fe en la fase matriz. Como se mencionó

en la sección 2.3.4.1, se utiliza como base la ecuación propuesta por Wertheim [23], que considera los primeros y segundos vecinos del Fe en una aleación Fe-Cr (en nuestro caso con un contenido de Cr de 17.9% atóm.); de esta manera se pueden estimar los campos magnéticos hiperfinos más probables para asignar de forma más racional los valores iniciales a los parámetros de ajuste. Se tomaron valores de $N \leq 6$, donde $N = n + m$ (cantidad de vecinos Cr en la primera y segunda esferas de coordinación), teniendo en cuenta que representan más del 99% de las contribuciones al espectro Mössbauer; por lo tanto, la matriz quedó modelada con 7 subspectros (uno para cada valor de N: 0, 1, 2, 3, 4, 5 y 6).

Tabla 3.3. Parámetros hiperfinos obtenidos a partir del ajuste por sitios. Γ : ancho de línea,

Cl : corrimiento isomérico, 2ϵ : corrimiento cuadrupolar, B_{hf} : campo magnético hiperfino.

N	Parámetro	Muestra					
		R0	R2	R10	R100	R1000	R4000
1	Área relativa (%)	0.12	0.13	0.14	0.16	0.12	0.16
	Γ (mm/s)	0.34	0.35	0.38	0.38	0.30	0.36
	Cl (mm/s)	0.003	0.01	0.00	-0.01	0.02	0.01
	2ϵ (mm/s)	0.02	0.01	0.00	0.02	0.02	-0.01
	B_{hf} (T)	33.58	33.57	33.73	33.71	34.11	34.77
2	Área relativa (%)	0.19	0.24	0.24	0.24	0.19	0.18
	Γ (mm/s)	0.31	0.34	0.36	0.36	0.33	0.31
	Cl (mm/s)	0.02	-0.01	-0.01	-0.02	0.01	0.00
	2ϵ (mm/s)	0.01	0.01	0.02	0.00	-0.01	0.00
	B_{hf} (T)	31.11	30.97	31.00	31.09	31.82	32.29
3	Área relativa (%)	0.17	0.16	0.19	0.17	0.17	0.16
	Γ (mm/s)	0.30	0.30	0.33	0.31	0.29	0.28
	Cl (mm/s)	-0.01	-0.02	-0.01	-0.02	-0.01	-0.02
	2ϵ (mm/s)	0.01	0.00	0.02	0.00	0.02	0.02
	B_{hf} (T)	29.34	29.09	29.06	29.24	30.32	30.78
4	Área relativa (%)	0.17	0.18	0.14	0.14	0.20	0.15
	Γ (mm/s)	0.31	0.29	0.28	0.31	0.37	0.30
	Cl (mm/s)	-0.02	-0.03	-0.02	-0.03	-0.02	-0.03
	2ϵ (mm/s)	0.01	0.03	0.01	0.00	0.00	0.00
	B_{hf} (T)	27.56	27.20	27.15	27.53	28.48	29.07
5	Área relativa (%)	0.15	0.14	0.11	0.14	0.20	0.15
	Γ (mm/s)	0.32	0.35	0.30	0.35	0.39	0.32
	Cl (mm/s)	-0.03	-0.05	-0.03	-0.04	-0.04	-0.04
	2ϵ (mm/s)	0.04	0.04	0.02	0.01	0.02	0.01
	B_{hf} (T)	25.87	25.23	25.54	25.90	26.37	27.26
6	Área relativa (%)	0.13	0.09	0.11	0.10	0.09	0.10
	Γ (mm/s)	0.36	0.36	0.37	0.37	0.44	0.36
	Cl (mm/s)	-0.04	-0.07	-0.06	-0.06	0.00	-0.04
	2ϵ (mm/s)	0.03	0.04	0.01	0.01	0.06	0.01
	B_{hf} (T)	23.59	23.36	23.43	23.40	23.55	25.02
7	Área relativa (%)	0.07	0.06	0.07	0.05	0.03	0.10
	Γ (mm/s)	0.51	0.38	0.58	0.28	0.31	0.73
	Cl (mm/s)	-0.04	-0.08	0.02	-0.01	-0.11	0.00
	2ϵ (mm/s)	0.04	0.10	-0.04	0.12	0.30	-0.05
	B_{hf} (T)	20.60	20.22	20.24	20.30	20.65	20.19
	χ^2	3.0	1.7	2.2	1.6	1.1	2.9

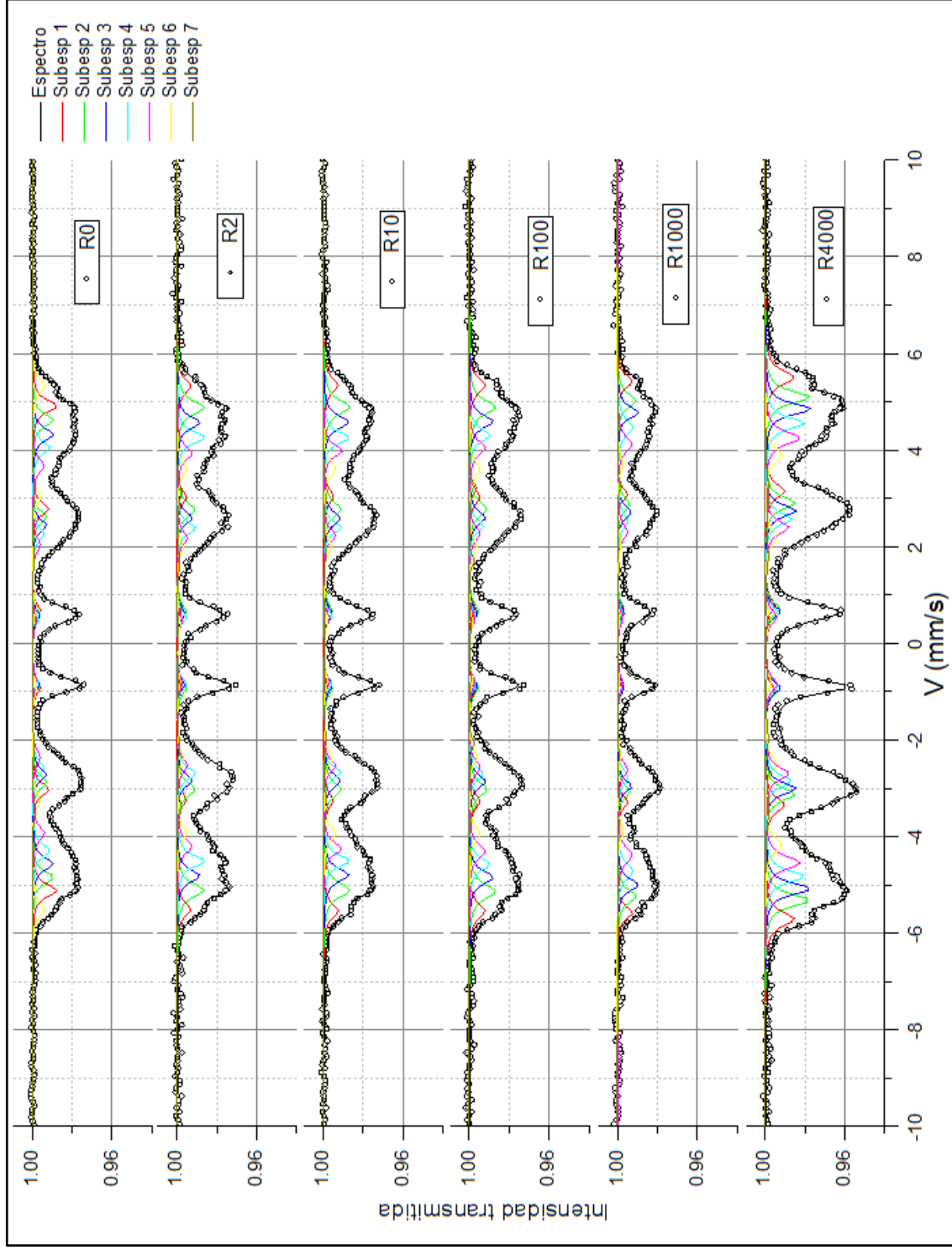


Figura 3.10. Espectros Mössbauer ajustados por sitios.

3.3.2 Ajuste por distribución.

A continuación, se presenta la Figura 3.11, que muestra los espectros Mössbauer ajustados en base a una distribución de campo magnético hiperfino para representar los distintos entornos del Fe en la matriz. En este tipo de ajustes se ha considerado un paso de 1 T (Tesla) en un rango de análisis de 10 T a 38 T. La Tabla 3.4 muestra los parámetros hiperfinos obtenidos a partir de los ajustes realizados. Es importante notar la variación en el campo magnético hiperfino promedio (Bhf) para las muestras sometidas a distintos tiempos de envejecimiento.

Tabla 3.4. Parámetros hiperfinos obtenidos a partir de ajustes por distribución.

Parámetro	Muestra					
	<u>R0</u>	<u>R2</u>	<u>R10</u>	<u>R100</u>	<u>R1000</u>	<u>R4000</u>
Área relativa (%)	100	100	100	100	100	99
CI (mm/s)	-0.11	-0.12	-0.11	-0.11	-0.12	-0.12
2ε (mm/s)	0.04	0.02	0.03	0.02	0.01	0.02
Bhf (T)	27.95	27.95	27.91	28.27	28.54	29.23
χ^2	3.6	2.1	2.6	1.9	1.6	2.9

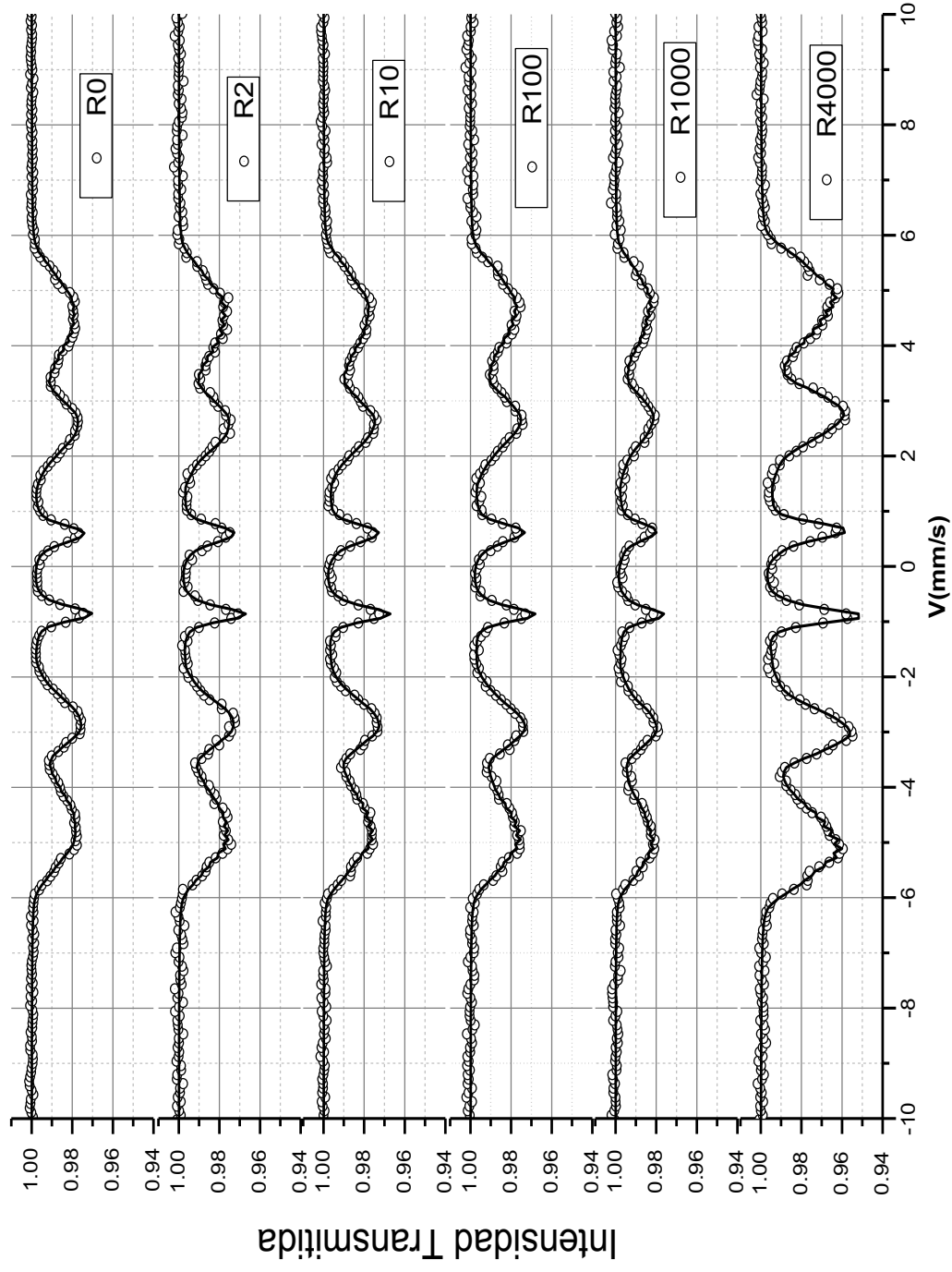


Figura 3.11. Espectros Mössbauer ajustados por distribución. En el espectro correspondiente a la muestra R4000 se vislumbra una mínima contribución paramagnética señalada dentro del círculo rojo.

En cuanto al análisis propio de los resultados para la muestra R4000, es preciso notar la presencia de una ligera señal que se vislumbra cerca del cero de velocidad; por este motivo, en la Figura 3.12 se presenta una ampliación de la zona central del espectro, donde se aprecia el aporte adicional de dos subspectros, un singulete y un doblete. Los parámetros hiperfinos correspondientes a este ajuste figuran en la Tabla 3.5. Cabe aclarar que se tomó además un espectro a baja velocidad para corroborar este aporte.

Tabla 3.5. Parámetros hiperfinos obtenidos a partir de los ajustes para los subspectros de tipo paramagnético en la muestra R4000.

Subespectros paramagnéticos	R4000	
	<u>D</u>	<u>S</u>
CI (mm/s)	0.00	-0.14
DC (mm/s)	0.25	-

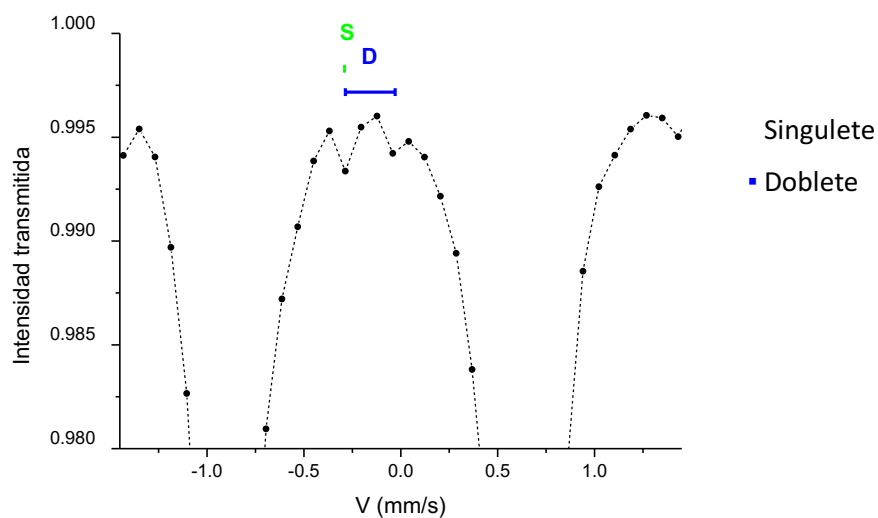


Figura 3.12. Zona central ampliada en el espectro correspondiente a la muestra R4000 donde se aprecian las contribuciones de índole paramagnética (S: singulete, D: doblete).

La Figura 3.13 muestra los campos hiperfinos promedio (B_{hf}) obtenidos a partir de los ajustes por distribución versus el logaritmo de los tiempos de envejecimiento en horas.

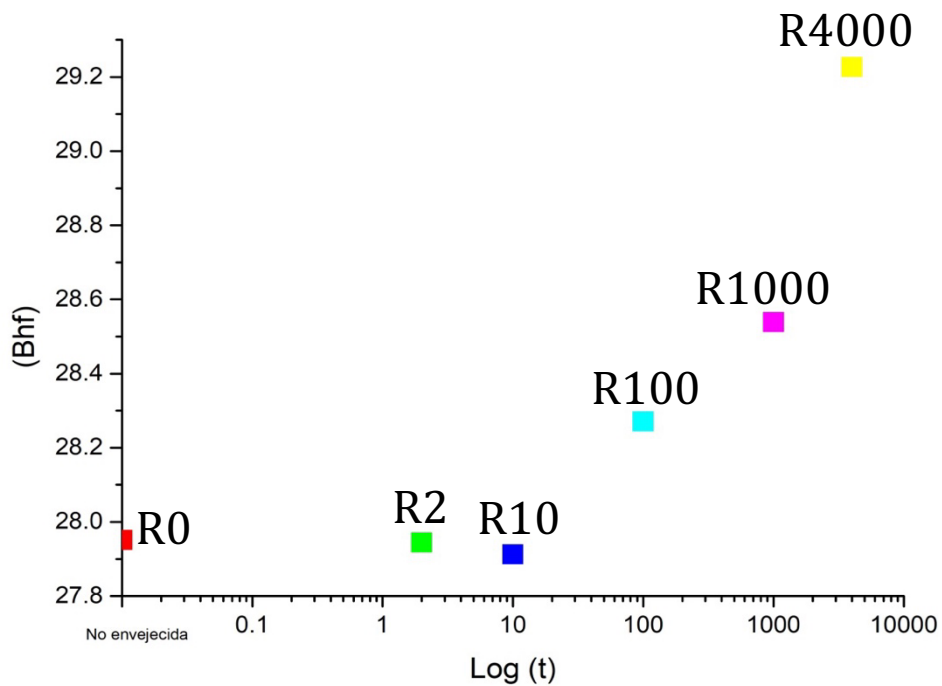


Figura 3.13. Variación de Bhf en función del Log (t), para los distintos tiempos de envejecimiento.

Por otra parte, en la Figura 3.14 se muestra la normalización de la distribución de probabilidad de Bhf correspondiente a cada uno de los espectros para las muestras con distintos tiempos de envejecimiento, y en la Figura 3.15 se presenta la variación de Bhf durante los primeros tiempos del envejecimiento (en min). Estas gráficas se muestran en virtud de realizar una comparación de los resultados obtenidos con los de otros autores citados en el Capítulo 1, y su discusión se lleva a cabo en el siguiente Capítulo.

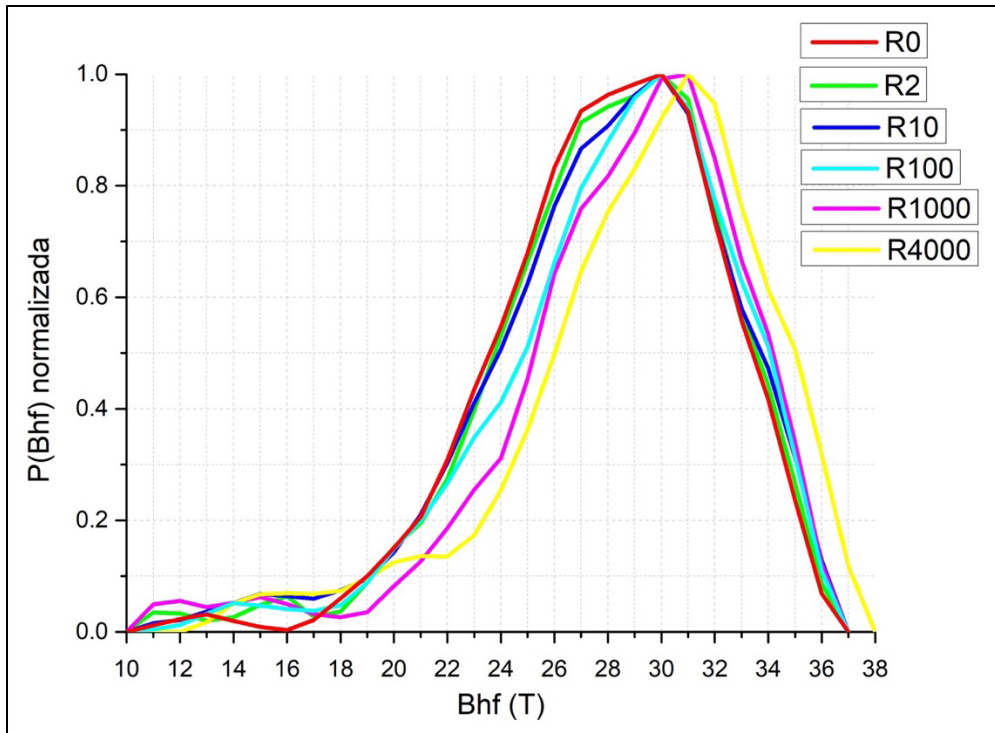


Figura 3.14. Normalización de la curva de probabilidad en la distribución de campo magnético hiperfino (B_{hf}) para las muestras estudiadas.

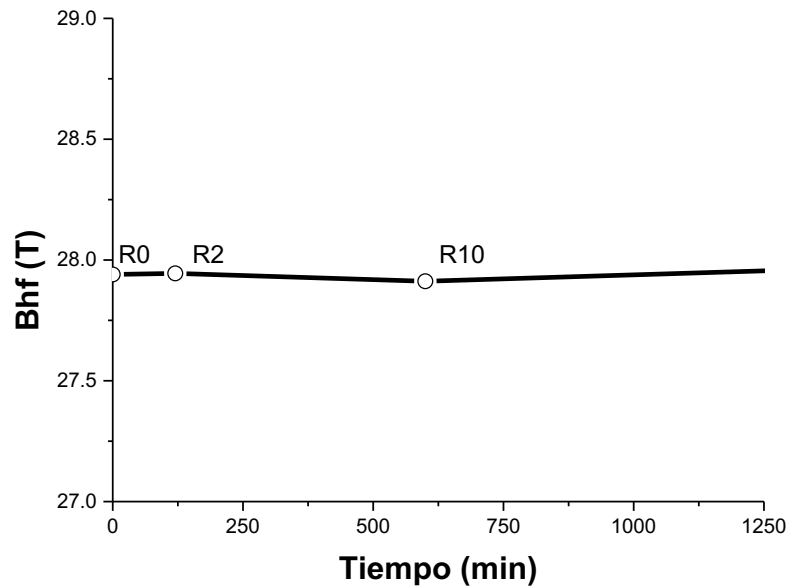


Figura 3.15. B_{hf} (T) vs tiempo de envejecimiento (min) para la muestra estudiada, aleación con 17,9 % atóm. Cr, en las primeras instancias del envejecimiento.

4. DISCUSIÓN.

4.1. Análisis microestructural por técnicas de microscopía.

En referencia a las observaciones realizadas mediante MO (Figura 3.1) se puede decir que las muestras estudiadas presentan una microestructura ferrítica con carburos dispersos en la matriz. Además, teniendo en cuenta el diagrama de fases Fe-C de un acero con 17.9% átóm. Cr (Figura 4.1), para un contenido de carbono de 0.16 % átóm. (composición del acero SS430 estudiado), resulta ser una afirmación muy coherente. Este resultado es compatible además con los análisis de las micrografías de SEM y TEM que dieron indicios certeros de que se trata de precipitados de tipo $M_{23}C_6$.

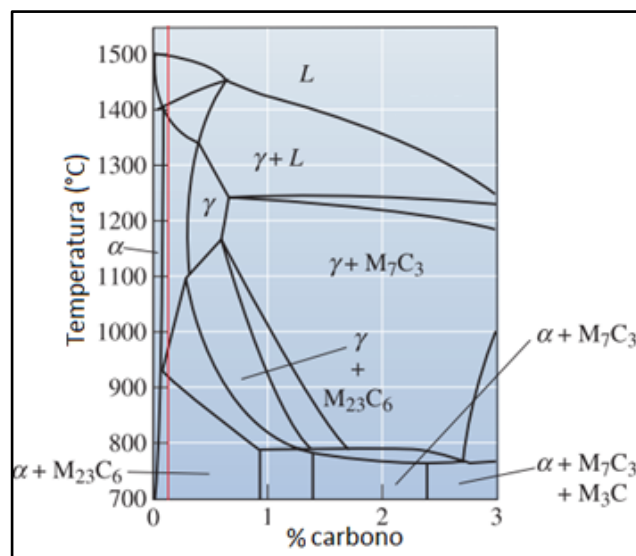


Figura 4.1. Diagrama de fases Fe-C con 17.9 % átóm. Cr. [40], donde 'M' representa (Fe, Cr).

Si bien un análisis pormenorizado de los precipitados está fuera del alcance del presente trabajo, como se mencionó en el capítulo anterior (Figura 3.3), se realizó la medición aleatoria del diámetro de al menos 10 precipitados globulares en algunas muestras envejecidas (se consideraron aquellas en las que este tipo de precipitado se visualizaba más claramente). Las dimensiones obtenidas para las diferentes muestras revelaron valores variables comprendidos en rangos similares, a saber: R0 = 0.2 μm - 1.2 μm ; R2 = 0.4 μm - 1.0 μm ; R10 = 0.6 μm - 1.3 μm ; R100 = 0.3 μm - 1.2 μm ; R1000 = 0.4 μm - 1.5 μm y R4000 = 0.3 μm - 1.2 μm (datos que fueron obtenidos con una variación de medida de $\pm 0.01 \mu\text{m}$). De estos resultados se desprende que no hay un cambio significativo en el tamaño de ese tipo de precipitados con el tiempo de envejecimiento.

Por otra parte, el análisis de composición química realizado por EDS en esos precipitados globulares (Figura 3.4 y Tabla 3.1 a), reveló que el Fe y el Cr son los elementos mayoritarios, en coincidencia con el diagrama de fases mostrado en la Figura 4.1, ya que se espera que estos precipitados correspondan a carburos de cromo, especialmente del tipo $M_{23}C_6$ ($M = (Cr, Fe)$). Los valores fueron obtenidos en zonas puntuales y en un conjunto reducido de lecturas, por lo tanto, no representan un patrón de comportamiento con el tiempo de envejecimiento. Sin embargo, sirven para constatar que los precipitados globulares corresponden a precipitados ricos en Fe del tipo $M_{23}C_6$. Además, se observa un incremento de Cr en la composición de la matriz para la muestra envejecida durante 4000 h (Tabla 3.1 b). Este hecho, sumado a la notoria disminución en la cantidad de carburos precipitados en la muestra R4000 respecto de las demás (Figura 3.2), resulta lógico, ya que la cantidad de Cr disponible para formar carburos disminuye debido a la migración de este para formar la fase α' . Xiang y colaboradores [41] observaron este mismo comportamiento en su estudio de estabilidad de carburos $M_{23}C_6$ en una aleación 617B de base níquel en largos tiempos de envejecimiento. En su trabajo demostraron que los carburos alojados en el borde de grano tienden a engrosarlo y a formar una interfaz entre él y la matriz. Por el contrario, los carburos en el interior del grano se disuelven localmente en la matriz, perdiendo la forma regular (globular) en sus bordes. Esto último apoya el supuesto que los $M_{23}C_6$, que se pueden apreciar en la Figura 3.2, son capaces de disolverse en el interior del mismo grano para largos tiempos de envejecimiento, provocando un cambio en la composición de la matriz del AISI 430, a diferencia de los $M_{23}C_6$ en borde de grano que tienden a engrosarlo. Será entonces relevante la ubicación o distribución que puedan tener los carburos en dicha matriz.

Respecto a los precipitados con morfología alargada (Figura 3.5), alojados preferencialmente en los bordes de grano, se detectó en ellos la presencia de carbono, cromo, hierro y nitrógeno; estos resultados sugieren que se trata de carbonitruros.

Los hallazgos aquí consignados acuerdan con aquellos reportados mediante tomografía de haz de iones enfocados y TEM por Maetz y colaboradores [42], quienes estudiaron la evolución del tamaño, fracción, morfología y distribución de precipitados de tipo $M_{23}C_6$ ($M = Cr, Fe$) y M_2X ($M = Cr, X = N$) en la fase ferrítica de un acero dúplex (UNS S32101, con 21.5 % peso de Cr), encontrando una variación en el tamaño de los mismos menor a 1 μm con envejecimientos desde 15 min hasta 1000 h a 690 °C, y mostrando una morfología y ubicación coincidentes con las halladas en este trabajo para los carbonitruros de tipo M_2X .

Otro ejemplo de carburos de tipo $M_{23}C_6$ identificados mediante TEM, se puede ver en el trabajo de Hedström y colaboradores [5], quienes estudiaron muestras con una composición equivalente a Fe – 31 Cr % átóm, envejecidas a 600 °C por 1000 h.

4.2 Análisis de resultados por microscopía electrónica de transmisión (TEM).

4.2.1 Resultados de análisis por TEM para la muestra R4000.

Las micrografías obtenidas por TEM para la muestra R4000 (Figura 3.6) son similares a las reportadas por Hedström, Baghsheikhi, Liu y Odqvist [5], quienes trabajaron en aleaciones binarias Fe – Cr envejecidas desde 400 °C hasta 550 °C durante un máximo de 4000 h. Ellos visualizaron la precipitación de α' como pequeñas esferas negras con un patrón de difracción similar al de la matriz. Nuestros resultados son coincidentes con estos y también con los de Chen, Kimura y Han [6], quienes evidenciaron la presencia de la fase α' rica en Cr mediante TEM, en aleaciones Fe -- Cr, Fe – Cr -- C y Fe – Cr -- X (X: Si, Mn, Ni) envejecidas hasta 5000 h. Estos últimos reportaron una morfología de tipo disco o esférica para α' , con un posible crecimiento radial, formando un precipitado que se puede apreciar a partir de las 500 h de envejecimiento en las aleaciones con Fe - 15 % peso Cr. Además, advirtieron un incremento en tamaño y densidad de partículas con el aumento del tiempo de envejecimiento, lo que hablaría de un proceso de descomposición subyacente debido a la nucleación y crecimiento de precipitados α' . El valor que midieron para el diámetro de las partículas con 2000 h de envejecimiento fue de alrededor de 5 nm y para aquellas con 5000 h de envejecimiento fue del orden de 8 nm.

Estos antecedentes concuerdan con las observaciones presentadas en esta tesis, en las que apreciamos en las muestras envejecidas durante 4000 h, la presencia de partículas precipitadas en la matriz, con una morfología similar a la reportada por Chen y colaboradores (puntos negros tipo disco) [6], luego de sospechar que la muestra R2000 -desarrollada por Martínez Román [8]- mostraba una incipiente formación (nucleación), deducida a través de las observaciones posteriores a su Tesis realizadas mediante TEM. Se esperaría un aumento de tamaño de los precipitados y entonces esa evidencia podría sugerir el mecanismo de nucleación y crecimiento. Este comentario se basa en la discusión de Chen y colaboradores quienes, encontraron un aumento de tamaño y un aumento en la densidad de precipitados (hasta cierto valor) con el aumento del tiempo de envejecimiento. En las Figuras 3.6, 3.7 y 3.8 del presente trabajo se observan precipitaciones, algunas con tonalidades más oscuras y marcadas que otras. A partir de estos resultados sería ideal analizar la variación del diámetro y densidad de precipitados con el tiempo de envejecimiento para inferir su mecanismo de descomposición. Para tal fin sería necesario realizar una caracterización en muestras sometidas a tiempos de envejecimiento aún más largos (superiores a 4000 h). Esto se plantea entonces como un trabajo a futuro que se desprende del presente estudio.

Con relación a la estructura de la fase α' , ya en 1991 Redjaimia, Metauer y Gantois [43] la habían estudiado por microscopía electrónica de alta resolución en un acero inoxidable dúplex Z3 CND 22-05 (Fe-38Cr-5Ni-1.7Mo-0.14C-0.31N) % atóm. En su trabajo reportaron una estructura BCC, perteneciente al grupo funcional $4/m\bar{3}2/m$, y coherente con la matriz. Observaron además su morfología y determinaron una formación de tipo disco o esférica, similar a la descrita por Chen y colaboradores [6]; sin embargo, también visualizaron una morfología en plaquetas finas para la misma α' . De su análisis concluyeron que la morfología podría estar relacionada con las condiciones de su formación, la composición química de la fase ferrítica (α) a partir de la cual se forma y su anisotropía y que el Mo sería un elemento determinante en ese sentido.

Chen [6] también reportó estructura BCC para la fase α' y parámetro de red concordante con el publicado por Ribis y Lozano [44], $a(\alpha') = 0.288$ nm. La similitud entre el parámetro de red de esta fase con el de la fase α ($a(\alpha) = 0.287$ nm) radica en la proximidad de los valores de los radios atómicos del Fe y del Cr, que hace que el Cr pueda sustituir al Fe en la red fácilmente.

En el diagrama de difracción de la Figura 3.6 puede apreciarse indirectamente la similitud del parámetro de red en la fase matriz y en la precipitada, debido a que se obtiene un solapamiento de los patrones de difracción. Al realizar las observaciones de campo oscuro se pudo ver que las partículas precipitadas y algunas zonas de la matriz se encontraban en condición de difracción (Figura 4.2), lo cual ocurre por dicho solapamiento de los patrones de difracción de electrones que no permite seleccionar un punto en un patrón aislándolo del otro.

Asimismo, con el objetivo de diferenciar estas fases, se utilizó la sonda EDS, intentando obtener la composición química de la fase precipitada sin el aporte de la matriz circundante, o tratando de minimizarlo. Los resultados arrojaron un alto contenido de Cr en las partículas precipitadas, con valores comprendidos en un rango entre 55 % y 65 % atóm. (Figura 3.8); contenidos que difieren en gran medida con el 22 % atóm. Cr obtenido en la medición global de la Figura 3.7, que se encuentra más a tono con la cantidad de Cr nominal que tiene la aleación AISI 430 (17.9 % atóm. Cr). De igual modo, los resultados de SEM-EDS de Chen [6] mostraron una composición química entre 12 % y 22 % atóm. Cr en una matriz aleada Fe-Cr envejecida 5000 h.

De acuerdo con los resultados obtenidos en torno a la caracterización morfológica y microestructural y discutidos en comparación con la literatura previa [5], [6], [43], se puede inferir que los precipitados (puntos negros) observados en las Figuras 3.6 (d, e y f), 3.8 y 4.2, corresponden efectivamente a la fase rica en cromo α' .

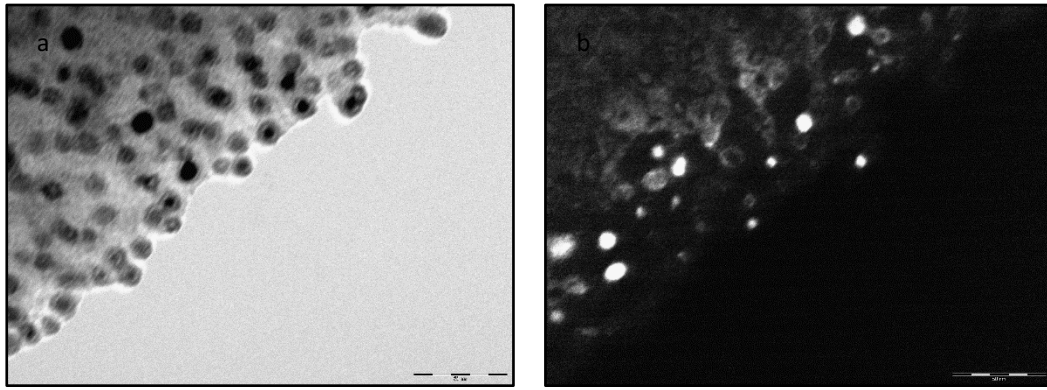


Figura 4.2. Micrografías obtenidas por TEM en precipitados observados en la muestra R4000. a) Campo claro, b) Campo oscuro.

4.3 Análisis y caracterización de las fases rica en hierro (α) y rica en cromo (α') mediante espectroscopía Mössbauer (EM).

4.3.1 Análisis de los espectros Mössbauer ajustados por sitios para la fase matriz.

Todos los espectros (Figuras 3.10 y 3.11) mostraron un patrón similar de seis líneas, más anchas que las observadas en el espectro de calibración para el Fe metálico puro (Figura 2.10). Esto se debe a los distintos entornos del Fe presentes en cada una de las muestras, como consecuencia de la presencia del aleante principal en este acero, el Cr. Por otra parte, no se advirtió ningún desdoblamiento extra en las líneas más externas del espectro.

Observando la Tabla 3.3, que presenta los valores de los parámetros hiperfinos correspondientes al ajuste por sitios de la fase matriz y de acuerdo con el modelo de Wertheim [23], se constata que los campos magnéticos hiperfinos para cada subespectro de una misma muestra decrecen con el contenido de Cr sustituido (átomo no magnético).

Analizando luego el cambio de los espectros en función del tiempo de envejecimiento, se advierte un incremento del campo magnético hiperfino que se manifiesta en la separación progresiva de las líneas más externas del espectro y el decrecimiento de los anchos medios de los picos de baja velocidad (Figuras 3.10 y 3.11). El aumento es coherente con el empobrecimiento de Cr en la matriz, ya que este aleante migra para formar la fase α' , que está asociada a la presencia de una pequeña contribución paramagnética incipiente cercana a la velocidad cero en el espectro correspondiente a la muestra R4000. El ajuste de la parte central de ese espectro fue considerado en la modalidad de ajuste por distribución.

4.3.2 Análisis de los espectros Mössbauer ajustados con distribuciones de campo magnético hiperfino.

4.3.2.1 Análisis del ancho de probabilidad.

En la Figura 3.14 se observa una variación en la distribución de probabilidad del campo magnético hiperfino (Bhf) para los diferentes tiempos de envejecimiento, pudiendo advertirse un corrimiento hacia valores mayores de campo, pero sin aumento en el ancho medio de la distribución. Estas características son consistentes con las señaladas por Solomon y Levinson [25], quienes encontraron un aumento en el valor medio de Bhf con el incremento en el tiempo de envejecimiento en varias aleaciones, o también con los resultados de Trindade y Vilar [45] quienes inclusive lo observaron para tiempos cortos de envejecimiento (0.5 h) en aleaciones Fe-Cr y Fe-Cr-Ni. La razón del incremento en el valor de campo magnético hiperfino radica en el aumento de vecinos Fe del núcleo absorbente debido a la migración de Cr para precipitar α' . Entonces, es posible afirmar que Bhf aumenta cuando el contenido de Cr en la matriz disminuye. Por lo tanto, el contenido de Cr es relevante en el mecanismo de descomposición.

4.3.2.2 Ajuste de la contribución paramagnética para el espectro correspondiente a la muestra R4000.

La contribución paramagnética incipiente que se vislumbra en el espectro correspondiente a R4000, se ajustó con un singulete y un doblete, como ya se especificó en 3.3.2.

El valor de corrimiento isomérico correspondiente al singulete (Figura 3.12), $CI = -0.14$ mm/s, es acorde a los valores hallados por Solomon y Levinson para aleaciones de Fe con 72.7 % atóm. Cr y 80.4 % atóm. Cr ($CI \approx -0.11$ mm/s) [25]. Estos autores argumentan que se debe observar un pico paramagnético atribuible a la fase α' , entonces se debe esperar que su CI se corresponda con el observado para esas aleaciones, ya que su contenido de Cr sería del orden del observado en esa fase. Por su lado, Martínez Román [8], quien desarrolló la primera parte de la investigación en la misma matriz de estudio que es objeto de este trabajo, obtuvo un valor similar ($CI = -0.13$ mm/s) para 2000 h de envejecimiento. Se puede concluir entonces que el singulete representa la presencia de α' en la muestra R4000.

Finalmente, se atribuye el doblete restante para completar el ajuste de la contribución paramagnética a la presencia de carburos distribuidos en la matriz. En 1983 Principi y colaboradores [46] presentaron un trabajo sobre la estructura de los precipitados de tipo M_3C , M_7C_3 y $M_{23}C_6$ mediante difracción de rayos X y espectroscopía Mössbauer en aleaciones de acero al cromo, y más tarde Schaaf [47], estudió

los de tipo M_7C_3 y $M_{23}C_6$, tanto en aleaciones como aislados. Ambos reportaron un doblete con CI nulo para carburos de tipo $M_{23}C_6$.

En base a estos precedentes y teniendo en cuenta los resultados obtenidos en la Tabla 3.3, podemos asignar el doblete a la presencia de carburos de tipo $(Cr_{1-x}Fe_x)_{23}C_6$, resultado esperado según el diagrama de equilibrio presentado al inicio de este capítulo, y concordante además con las observaciones microscópicas y el análisis del diagrama de difracción de electrones obtenido por TEM (Figuras 3.4 y 3.9 y Tabla 3.1 a).

Cabe aclarar que muy probablemente el doblete correspondiente a precipitados de tipo $(Cr_{1-x}Fe_x)_{23}C_6$ se encuentre presente en el resto de las muestras estudiadas; sin embargo, debido a su escasa intensidad, enmascarada además por la mayoritaria matriz, se torna muy difícil ajustarlo, y de hacerlo el resultado distaría de preciso. En la muestra R4000 se pudo llevar a cabo gracias a la mejor definición de los componentes de la matriz como consecuencia del crecimiento de la fase α' .

4.3.3 Análisis de la descomposición de fases Fe-Cr según los espectros Mössbauer.

4.3.3.1. Ubicación de la muestra estudiada en el diagrama de fase Fe-Cr.

Considerando el sistema binario Fe-Cr (Figura 4.3), un punto fuera del gap de miscibilidad no presenta separación de la solución sólida, por lo tanto, el contenido de Cr en la matriz se mantiene constante, aún ante el aumento del tiempo de envejecimiento. Es decir, no existe descomposición de la fase ferrítica (α).

La aleación estudiada en el presente trabajo, con 17.9 % atóm. Cr y envejecida a 475 °C caería cerca del límite del gap de miscibilidad, como se observa en la Figura 4.3, de ahí el interés en analizar esta composición en particular. Como hemos señalado anteriormente (4.3.1 y 4.3.2.1), en todos los espectros Mössbauer analizados se observó un incremento del campo magnético hiperfino (Bhf) con el tiempo de envejecimiento, más rápido hasta 100 h y luego más lento (Figura 3.13, notar la escala logarítmica para el tiempo de envejecimiento), similar a lo observado por Solomon [25] en aleaciones Fe -- 24 Cr (26 % atóm. Cr), Trindade en Fe -- 25 Cr (25 % atóm. Cr) [45] y Sephton en Fe -- 17 Cr (17.9 % atóm. Cr) [48]. Por otra parte, para la muestra R4000 las líneas del espectro se ven más definidas y se comienza a ver una incipiente contribución paramagnética cerca del cero de velocidad (Figura 3.12).

Si bien otros autores hablan de la posibilidad de un aumento de Bhf fuera del gap de miscibilidad, originado por un reordenamiento de los átomos de Cr, este se manifestaría con el desarrollo de líneas secundarias y un ensanchamiento en las zonas de alta velocidad del espectro, sin presencia de aporte paramagnético [24]. Sin embargo, en los espectros analizados en esta tesis, se vio un incremento de Bhf sin desarrollo de líneas secundarias. Estas características sumadas a la presencia del singulete, que

da cuenta de la contribución paramagnética para R4000, apuntan a una disminución de la concentración de Cr en la matriz debida a la precipitación de una fase rica en ese elemento [3]. Se puede asegurar entonces que la composición de la aleación y la temperatura de envejecimiento estudiadas en el presente trabajo determinan un punto dentro del gap de miscibilidad.

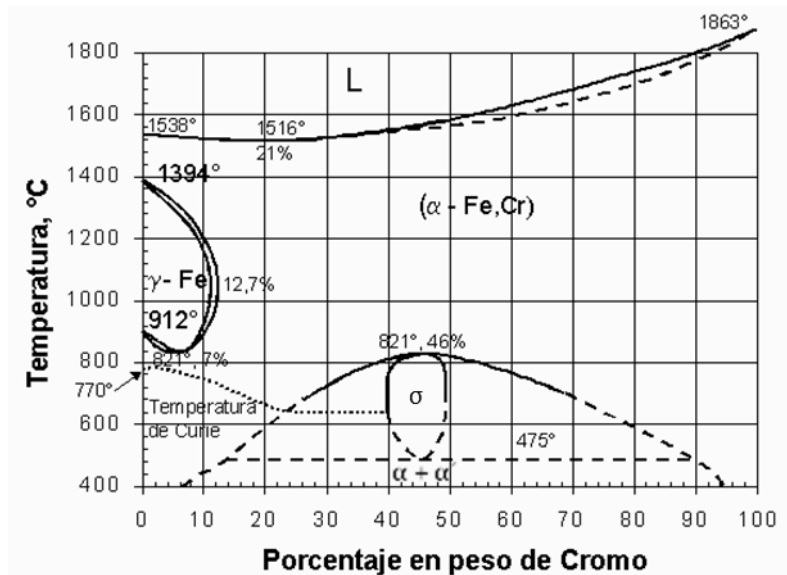


Figura 4.3. Diagrama de fases de equilibrio Fe-Cr. Adaptado al español de [49]. La línea roja marca aproximadamente la concentración de Cr en la aleación estudiada y la línea negra punteada la temperatura del envejecimiento.

4.3.3.2. Mecanismo de precipitación de la fase rica en Cr (α').

Como se detalló en el apartado 1.3.3.2, en el caso de nucleación y crecimiento el precipitado α' aparece con la composición de equilibrio, aún con tratamientos de pocas horas de envejecimiento; el espectro Mössbauer debería mostrar entonces una contribución paramagnética desde tiempos cortos de envejecimiento. Sin embargo, para el acero AISI 430 recién comienza a vislumbrarse a partir de 2000 h, según se observó en el caso del trabajo previo de Martínez Román [8] y se mantiene incipiente para la muestra con 4000 h de envejecimiento analizada en este trabajo (Figura 3.12). Este hecho no descarta la posibilidad de precipitación mediante este mecanismo, ya que si la fase rica en Cr posee una fracción de Fe baja, su detección va a ser compleja mediante espectroscopía Mössbauer con Fe^{57} , como han observado también otros autores [3]. En efecto, considerando que el contenido de Cr de la aleación analizada es del orden del 17.9 % atóm, y teniendo en cuenta la información brindada en el diagrama binario Fe-Cr (Figura 4.3), la fracción de Fe total en el equilibrio para la fase α' -calculada mediante la regla de la palanca- es de alrededor del 1.2 %.

De la Tabla 3.3 se desprende que cuando el tiempo de envejecimiento aumenta, también aumenta la concentración de Fe en la matriz. Eso se ve reflejado -como comentamos anteriormente- en el incremento del valor de Bhf, resultado lógico, ya que la matriz sufre un paulatino empobrecimiento de Cr en esa fase; pero también se advierte en la intensidad observada en los espectros, que crece notablemente como se puede apreciar en el correspondiente a la muestra R4000 (Figura 3.11).

Los resultados hasta aquí analizados nos inclinan a pensar en un mecanismo de tipo nucleación y crecimiento, con un período largo de incubación, para la precipitación de α' en la muestra estudiada en el presente trabajo (contenido de Cr \sim 17.9 % atóm.). Refuerza esta hipótesis el ajuste de los espectros mediante distribuciones de Bhf, para los cuales se advierte un desplazamiento, **sin** ensanchamiento de las curvas de distribución de probabilidad (Figura 3.14), como describen Trindade & Vilar [45].

Cieslak [18], para muestras con Fe - Cr con contenido de Cr \leq 19.2 % atóm, propuso un comportamiento similar al que hemos observado en la Figura 3.15 para la variación del Bhf con el tiempo de envejecimiento durante la primera etapa del proceso de envejecimiento. Este consiste en una dependencia plana, característica de un mecanismo de descomposición vía nucleación y crecimiento con un largo período de incubación.

Nuestros hallazgos no se contraponen con los de otros autores [24], [3], quienes determinaron la precipitación de la fase rica en Cr por nucleación y crecimiento para aleaciones envejecidas a alrededor de los 475 °C, con contenidos de Cr entre 12 % y 30 % atóm, observando la contribución paramagnética a partir de varias horas de envejecimiento y no desde tiempos cortos. Por el contrario, para aleaciones con contenidos de Cr $>$ 30 % atóm, determinaron un mecanismo de precipitación por descomposición espinodal. Sin embargo, otros autores pusieron en discusión el límite entre ambos mecanismos y lo situaron por debajo de 22 % atóm. Cr [25].

Además, Chandra y Schwartz [3], estimaron la solubilidad de Cr en la matriz a 475 °C y obtuvieron un valor de alrededor del 12 % atóm. en las aleaciones binarias estudiadas por ellos. En nuestro caso, para una aleación con un contenido de Cr de 17.9 % atóm. y considerando el valor de Bhf correspondiente al sitio más probable del espectro de la muestra R4000 (N=1, H=32.29 T), sería \approx 7 % atóm. Este valor, que es estimativo, ya que no se tuvo en cuenta la existencia de otros aleantes en nuestro modelo y se consideró un número limitado de sitios como aproximación, se obtuvo mediante la relación empírica entre Bhf (Fe) y el contenido de Cr como impureza, según el trabajo de Johnson y colaboradores [50].

4.3.3.3. Límite para la línea espinodal.

Como mencionamos anteriormente, en el trabajo previo de Martínez Román [8], se detectó la fase α' a partir de 2000 h de envejecimiento en la misma aleación estudiada en el presente trabajo. En esta tesis fueron ensayadas muestras con tiempos de envejecimiento complementarios a los estudiados en [8] y se vislumbró la presencia de α' en aquella con 4000 h de envejecimiento, cuando las fracciones en volumen de los clusters ricos en Cr crecieron lo suficiente como para ser detectados (cabe aclarar que no se testearon muestras con tiempos de envejecimiento intermedios entre 2000 h y 4000 h hasta el momento). Estos resultados van de la mano con aquellos presentados por Sephton [48] para una aleación con la misma composición y temperatura de envejecimiento. Este estudio no puede aportar entonces más información para apoyar la hipótesis que sitúa al límite para la línea espinodal por debajo de 22 % atóm. Cr; al menos corrobora que para 17.9 % atóm. Cr el mecanismo sigue siendo nucleación y crecimiento.

5. CONCLUSIONES.

En base a los resultados obtenidos y analizados por espectroscopía Mössbauer (EM), microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido (SEM) y transmisión (TEM) en un acero inoxidable AISI 430 es posible esbozar las siguientes conclusiones:

- La caracterización por MO y SEM mostró una microestructura ferrítica con carburos de cromo distribuidos aleatoriamente en la matriz y una baja porción de carbonitruros alojados preferencialmente en borde de grano.
- Mediante TEM fue posible identificar carburos de cromo en la matriz, determinando que se trata de precipitados de tipo $M_{23}C_6$ ($M = Fe, Cr$), lo cual es coherente con los resultados de composición química obtenidos por EDS. El tipo de precipitado se constató también por EM en la muestra R4000.
- El uso de la difracción de electrones mediante TEM reveló la presencia de la fase α' rica en cromo distribuida en toda la matriz luego de 4000 h de envejecimiento. Dicha estructura mostró ser coherente con la matriz, con un parámetro de red similar y una morfología tipo disco o esférica.
- Los resultados obtenidos mediante EM apoyaron las observaciones de TEM al evidenciar un pico paramagnético cerca del cero de velocidad, correspondiente a la fase α' rica en cromo, en la muestra R4000.
- La EM mostró que la composición de la aleación y la temperatura de envejecimiento seleccionadas en el presente trabajo corresponden a un punto dentro del gap de miscibilidad en el diagrama de fase correspondiente
- La evolución de los espectros Mössbauer en función del tiempo de envejecimiento permitió inferir un mecanismo de nucleación y crecimiento para la precipitación de α' .

Cada una de las técnicas de caracterización utilizadas contribuyó a brindar información de distinto tipo y en diferentes escalas, lo cual potencia y enriquece el estudio, otorgando complementariedad entre las mismas. De este modo por MO y SEM se visualizaron y caracterizaron, en cuanto a morfología y tamaño, precipitados del orden de los micrones; en tanto que por TEM se pudo llegar a detectar la presencia de los precipitados de α' , cuyo diámetro está en el orden de los nanómetros. Por otra parte, la EM resultó ser una herramienta poderosa para detectar los precipitados ricos en Cr, debido a su sensibilidad a pequeños cambios en la microestructura y en las propiedades magnéticas locales. La fase α' (paramagnética) se distingue fácilmente de la matriz ferrítica α (ferromagnética), por sus patrones marcadamente diferentes. Es sumamente útil en este caso en el que distinguir a α y α' por sus parámetros de red es extremadamente difícil, debido a su similaridad.

6. TRABAJO A FUTURO.

Con el propósito de ampliar los estudios acerca de la segregación de la fase α' rica en Cr en aceros inoxidables ferríticos del tipo 430 se sugieren las siguientes acciones:

- Realizar un envejecimiento con al menos el doble de tiempo de exposición, es decir 8000 h, con el propósito de corroborar el incremento en tamaño y en la densidad de partículas de α' precipitadas con el aumento del tiempo de envejecimiento, obteniendo eventualmente partículas mayores que permitan una caracterización más exhaustiva de esta fase por las técnicas descritas en este trabajo.
- Llevar a cabo un estudio más profundo mediante TEM de los precipitados de tipo $M_{23}C_6$ y M_2X con la finalidad de deducir su rol en el mecanismo de precipitación de α' .

7. BIBLIOGRAFÍA.

- [1] R. M. Fischer, E. J. Dulis and K. G. Carroll, "Identification of the precipitate accompanying 885°F embrittlement in chromium steels," *Trans. AIME*, vol. 197, pp. 690-695, 1953.
- [2] Michael McGuire, *Stainless Steels For Design Engineers*, ASM International, 2008.
- [3] D. Chandra and L. H. Schwartz, "Mössbauer effect study of the 475 °C decomposition of Fe-Cr," *Metallurgical Transactions*, vol. 2, pp. 511-519, 1971.
- [4] G. Bonny, D. Terentyev and L. Malerba, "On the α - α' Miscibility Gap of Fe-Cr Alloys," *Scripta Materialia*, vol. 59, pp. 1193-1196, 2008.
- [5] P. Hedström, S. Baghsheikhi, P. Liu and J. Odqvist, "A phase-field and electron microscopy study of phase separation in Fe-Cr alloys," *Materials Science and Engineering*, vol. 534, no. 1, pp. 552 - 556, 2012.
- [6] D. Chen, A. Kimura and W. Han, "Correlation of Fe/Cr phase decomposition process and age-hardening in Fe-15Cr ferritic alloys.," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 455, no. 1-3, pp. 436-439, 2014.
- [7] G. Inden and S. M. Dubiel, "On the Miscibility Gap in the Fe-Cr System: A Mössbauer Study on long Term Annealed Alloys," *Z. Metallkde*, no. 8, pp. 544-549, 1987.
- [8] G. J. Martínez Román, Tesis de Maestría en Ciencia y Tecnología de Materiales: Segregación de la fase rica en Cr en un acero inoxidable ferrítico y el efecto sobre el comportamiento frente al hidrógeno, Buenos Aires: Instituto de Tecnología "Prof. Jorge A. Sabato" , 2019, <https://www.isabato.edu.ar/tesis/martinez-mm-2019/>.
- [9] The Atlas Specialty Metals Technical Handbook of Stainless Steels; Atlas Specialty Metals: Melbourne, VIC, Australia, 2003.

- [10] Outokumpu Stainless AB, Handbook of Stainless Steel, Sandvikens Tryckeri, 2013.
- [11] J. W. Cahn, "On spinodal decomposition", *Acta Metallurgica*, vol. 9, pp. 795-801, 1961.
- [12] S. Baghsheikhi, "Spinodal decomposition in the binary Fe-Cr system", Master's degree project. Royal Institute of Technology, Sweden, 2009.
- [13] D. A. Porter, K. E. Easterling and M. Y. Sherif, Phase Transformations in Metals and Alloys, 4th edn, CRC Press, 2021.
- [14] R. O. Williams and H. W. Paxton, "The Nature of Aging of Binary Iron-Chromium Alloys Around 500 °C," *Journal of the Iron and Steel Institute*, pp. 358-374, 1957.
- [15] H. Kuwano, "Mössbauer Effect Study on the Misibility Gap of the Iron-Chromium Binary System," *Transactions of the Japan Institute of Metals*, vol. 26, no. 7, pp. 473- 481, 1985.
- [16] J. O. Andersson and B. Sundman, "Thermodynamic Properties of the Cr-Fe System," *CALPHAD*, vol. 11, no. 1, pp. 83-92, 1987.
- [17] F. Danoix and P. Auger, "Atom probe studies of the Fe-Cr system and stainless steels aged at intermediate temperature: A Review," *Materials Characterization*, vol. 44, no. 1-2, pp. 177-201, 2000.
- [18] J. Cieslak, S. M. Dubiel and B. Sepiol, "Mössbauer Effect Study of the Phase Separation in the Fe -- Cr System," *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 12, pp. 6709-6717, 2000.
- [19] W. Xiong, M. Selleby, Q. Chen, J. Odqvist and Y. Du, "Evaluation of Phase Equilibria and Thermodynamical Properties in the Fe-Cr System," *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, vol. 35, no. 2, pp. 125-152, 2010.
- [20] H. Frauenfelder, The Mössbauer Effect, W. A. Benjamin Inc. Publishers, 1963.

- [21] R. L. Cohen (editor), Applications of Mössbauer Spectroscopy, Vol. I, Academic Press, 1976
- [22] N. N. Greenwood and T. C. Gibb, Mössbauer Spectroscopy, Chapman and Hall Ltd., 1971.
- [23] G. K. Wertheim, V. Jaccarino, J. H. Wernick and D. N. E. Buchanan, "Range of the Exchange Interaction in Iron Alloys," *Physical Review Letters*, vol. 12, pp. 24-27, 1964.
- [24] T. De Nys and P. M. Gielen, "Spinodal Decomposition in the Fe-Cr System," *Metallurgical Transactions*, vol. 2, pp. 1423-1428, 1971.
- [25] H. D. Solomon and L. M. Levinson, "Mössbauer effect study of 475 °C embrittlement of duplex and ferritic stainless steels," *Acta Metallurgica*, vol. 26, pp. 429-442, 1978.
- [26] O. Kubaschewski, Iron Binary Phase Diagrams, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg. <http://link.springer.com/book/10.1007%2F978-3-662-08024-5>, 1982.
- [27] G. Bonny, D. Terentyev and L. Malerba, "New Contribution to the thermodynamics of Fe-Cr Alloys as Base for Ferritic Steels," *Journal of Phase Equilibria Diffusion*, vol. 31, no. 5, pp. 439-444, 2010.
- [28] H. Okamoto, ASM Handbook Vol. 3, Alloy Phase Diagrams, ASM International, Section 2/152, pp. 190, 1992.
- [29] A. Jacob, E. Povoden - Karadeniz and E. Kozeschnik, "Revised thermodynamic description of the Fe-Cr system based on an improved sublattice model of the σ phase," *Calphad*, vol. 60, pp. 16 -- 28, 2018.
- [30] M. Ipohorski and P. B. Bozzano, "Microscopía electrónica de barrido en la caracterización de materiales," *Ciencia e Investigación*, vol. 63, no. 3, pp. 43-53, 2013.
- [31] J. Clavijo, "Caracterización de materiales a través de medidas de microscopía electrónica de barrido (SEM)", *Revista Elementos* N° 3, pp. 133-146, 2013.

- [32] S. Amelinckx, D. van Dyck, J. van Landuyt and G. van Tendeloo, *Electron Microscopy - Principles and Fundamentals*, Wienheim: VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1997.
- [33] H. A. Calderón, "Microscopía electrónica de transmisión para observar átomos: principios y desarrollo", *Mundo nano*, vol. 13, Nº 25, pp. 133-156, 2020.
- [34] M. Ipohorski and P. B. Bozzano, *Microscopía electrónica de láminas delgadas*, UNSAM, CNEA, Instituto de Tecnología "Prof. J.A. Sabato"; apunte para Maestría en Ciencia y Tecnología de los Materiales, 1996.
- [35] D. B. Williams and C. B. Carter, "Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science," 2nd Edition, Springer, 2009.
- [36] J. E. Westraadt, E. J. Olivier, J. H. Neethling, P. Hedström, J. Odqvist, X. Xu and A. Steuwer, "A high-resolution analytical scanning transmission electron microscopy study of the early stages of spinodal decomposition in binary Fe–Cr," *Materials Characterization*, vol. 109, pp. 216-221, 2015.
- [37] R. A. Brand, "WinNormos-for-Igor Users Manual Version 3.0." Laboratorium für Angewandte Physik - Universität Duisburg - Germany, 2009.
- [38] ASTM E3, "Standard Guide For Preparation of Metallographic Specimens", ASTM International, 2011.
- [39] ASTM E112-13, "Standard Test Methods for Determining Average Grain Size", ASTM International, , 2021.
- [40] D. R. Askeland, P. P. Fulay and W. J. Wright, *The Science and Engineering of Materials*, 6th edition, Cengage Learning, 2010.

- [41] X. Xiang, Z. Yao, J. Dong y L. Sun, "Dissolution behavior of intragranular $M_{23}C_6$ carbide in 617B Ni -- base superalloy during long-term aging", *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 787, nº 1, pp. 216-228, 2019.
- [42] J. Maetz, T. Douillard, S. Cazottes, C. Verdu y X. Kléber, " $M_{23}C_6$ carbides and Cr_2N nitrides in aged duplex stainless steel: A SEM, TEM and FIB tomography investigation", *Micron*, vol. 84, pp. 43 -- 53, 2016.
- [43] A. Redjaïmia, G. Metauer and M. Gantois, "Morphologie et structure de la phase α' formée dans un acier duplex Z3 CND 22 -- 05," *Scripta Metallurgica et Materialia*, vol. 25, pp. 1879-1882, 1991.
- [44] J. Ribis and S. Lozano-Perez, "Orientation relationships and interface structure of α' -Cr nanoclusters embedded in α -Fe matrix after α - α' demixing in neutron irradiated. Oxide Dispersion Strengthened Material," *Materials Letters*, vol. 74, pp. 143-146, 2012.
- [45] B. Trindade and R. Vilar, "Influence of Nickel on 475 °C Embrittlement of Fe-Cr-Ni Alloys: Mössbauer Effect Study," *Hyperfine Interactions*, vol. 66, pp. 351-358, 1991.
- [46] G. Principi, R. Frattini and M. Magri, "Mössbauer Analysis of Carbides.," *Gazzetta Chimica Italiana*, vol. 113, pp. 281-284, 1983.
- [47] P. Schaaf, A. Krämer, S. Wiesen and U. Gonser, Mössbauer study of iron carbides: mixed carbides M_7C_3 and $M_{23}C_6$, *Acta Metallurgica et Materialia*, vol. 42, N°. 9, pp. 3077-3081, 1994.
- [48] M. Sephton, Strengthening of a cold worked 17% chromium ferritic stainless steel by heat treatment, Master in Engineering dissertation, University of Pretoria, 1997, <http://hdl.handle.net/2263/29989>.
- [49] J. R. Davis, *ASM Speciality Handbook Stainless Steels*, ASM International, 1994.

[50] C. E. Johnson, M. S. Ridout and T. E. Cranshaw, "The Mössbauer Effect in Iron Alloys,"
Proceedings of the Physical Society, vol. 81, pp. 1079-1090, 1963.