

TRABAJO FINAL
CARRERA DE ESPECIALIZACIÓN EN APLICACIONES
TECNOLÓGICAS DE LA ENERGÍA NUCLEAR

"Caracterización hiperfina y microestructural de aceros de alta temperatura para reactores nucleares avanzados"

Ing. María del Pilar Bravo Garay

Director: Dra. Cinthia Paula Ramos
Co-Director: Dr. Claudio Ariel Danón

Diciembre de 2014

Comisión Nacional de Energía Atómica
Universidad Nacional de Cuyo (Instituto Balseiro)
Universidad de Buenos Aires (Facultad de Ingeniería)

Dedicado a Ana Garay Masclef y Oscar Alfredo Bravo

Índice

Resumen	1
1. Introducción.....	3
1.1 Antecedentes.....	3
1.2 Objetivo del Trabajo.....	4
2. Contexto Teórico.....	5
2.1 Reactores para generación de energía.....	5
2.2 Reactores de Cuarta Generación (GIV).....	6
2.2.1 Proyecto GIF (Generation IV International Forum).....	6
2.2.2 Materiales estructurales para Reactores de IV Generación.....	7
2.3 Aceros 9% Cr – 1 % Mo.....	9
2.4 Diagrama de fase Fe-C.....	9
2.5 Microestructura del estado estándar.....	10
2.5.1 Tratamientos Termomecánicos.....	10
2.5.2 Segundas Fases Precipitadas.....	11
2.5.3 Diagrama TEC para un acero ASTM A335 P91.....	12
2.5.4 Presencia de austenita retenida luego de un enfriamiento continuo.....	12
3. Fundamentos Teóricos de Técnicas Experimentales y de Caracterización.....	14
3.1 Corte por electroerosión.....	14
3.2 Preparación Metalográfica.....	15
3.2.1 Preparación.....	15
3.2.1.1 Desbaste grueso.....	15
3.2.1.2 Desbaste final.....	15
3.2.1.3 Pulido.....	16
3.2.2 Ataque Químico.....	16
3.3 Microscopía Óptica.....	16
3.4 Microscopía Electrónica de Barrido.....	18
3.5 Difracción de Rayos X.....	20
3.5.1 Equipo de DRX.....	21
3.6 Espectroscopia Mössbauer.....	22
3.6.1 Efecto Mössbauer.....	22
3.6.2 Isótopos Mössbauer.....	23
3.6.3 Interacciones Hiperfinas.....	24
3.6.3.1 Interacción Eléctrica.....	25
3.6.3.1.1 Corrimiento Isomérico.....	25
3.6.3.1.2 Desdoblamiento Cuadrupolar.....	26
3.6.3.2 Interacción Magnética.....	28
3.6.3.2.1 Campo Magnético Hiperfino.....	28
3.6.3.3 Interacciones Combinadas.....	29
3.6.4 Equipo experimental.....	29
3.6.5 Espesor del absorbente Mössbauer.....	31
4. Desarrollo Experimental.....	32
4.1 Material de Estudio.....	32
4.2 Obtención de Probetas.....	32
4.3 Tratamientos Térmicos.....	32
4.4 Caracterización de las probetas tratadas.....	33
4.4.1 Microscopias Óptica (MO) y Electrónica de Barrido (MEB).....	33
4.4.1.1 Preparación de las muestras.....	33
4.4.1.2 Observación mediante MO.....	34
4.4.1.3 Observación mediante MEB.....	34
4.4.2 Difracción de Rayos X.....	34
4.4.2.1 Preparación de las Muestras.....	34
4.4.2.2 Experiencia Realizada en el difractometro de rayos x.....	35
4.4.2.3 Ajustes de difractogramas de rayos x.....	35
4.4.3 Espectroscopia Mössbauer.....	35
4.4.3.1 Preparación de Muestra.....	35
4.4.3.2 Calibración del equipo.....	36
4.4.3.3 Experiencias realizadas.....	36
4.4.3.4 Ajuste de los espectros.....	36
5. Resultados.....	38

5.1 Microscopia Óptica y Electrónica de Barrido.....	38
5.1.1 Microscopia Óptica.....	38
5.1.2 Microscopia Electrónica de Barrido (FEG SEM).....	39
5.2 Difracción de Rayos X.....	41
5.3 Espectroscopia Mössbauer.....	45
5.4 Resumen de los resultados.....	48
6. Discusión y Conclusiones.....	49
Referencias.....	52

Resumen

El objetivo principal del presente trabajo fue la puesta a punto de una metodología experimental destinada a mejorar la caracterización hiperfina de aceros identificados como candidatos para aplicaciones estructurales en reactores nucleares avanzados. Se trabajó con un acero ASTM 335 P91, el cual presenta excelentes propiedades ante las condiciones de operación previstas para los futuros reactores nucleares de IV generación.

El objetivo específico que se planteó fue encontrar el espesor óptimo necesario para obtener un espectro Mössbauer con una buena relación señal-fondo en el caso de una muestra en configuración de lámina delgada. En forma experimental (en conjunción con bases teóricas) se logró determinar un valor de $\sim 100 \mu\text{m}$ para dicho espesor; y para poder obtenerlo fue necesario el uso de técnicas metalográficas de desbaste.

A pesar de que el foco del trabajo se orientó a la Espectroscopia Mössbauer (EM), la información aportada por dicha técnica se cotejó con la arrojada por otras técnicas de caracterización tales como Microscopia Óptica (MO), Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) y Difracción de Rayos X (DRX), lo que permitió formular la caracterización hiperfina en el contexto de un panorama general del proceso metalúrgico estudiado. Para poder ser observadas en el MO y con el MEB las muestras recibieron tratamientos de preparación superficial apropiados.

Asimismo, a través del examen por medio de las técnicas de EM y DRX se pudo determinar la presencia de la fase austenítica, la cual se encuentra retenida en la fase martensítica luego de someter a la muestra a un ciclo térmico determinado.

Finalmente, se planteó la medición de un espectro Mössbauer usando la muestra en estado de reducción a polvo. De esta manera se pudo observar que al cambiar la configuración de la misma se altera significativamente la información sobre las fases presentes (la fase austenítica en este caso particular).

1. Introducción

El presente capítulo está dedicado a los antecedentes que motivaron a la realización del trabajo y a los objetivos propuestos para el mismo.

1.1 Antecedentes

En trabajos previos realizados en las Gerencias Materiales e Investigación y Aplicaciones de la Comisión Nacional de Energía Atómica [1-2] se estudió la influencia de la velocidad de enfriamiento sobre las transformaciones de fase y la microestructura resultante en ciclos de enfriamiento continuo, para condiciones fijas de austenizado, en aceros ASTM 335 P91 y P92. El estudio de las transformaciones de fase de estos aceros es importante debido a que permite determinar rangos de velocidades de enfriamiento requeridos industrialmente para asegurar la obtención de determinada microestructura final. Asimismo, este análisis aporta información sobre la estabilidad termodinámica de las fases que presenta el material.

En esos trabajos se realizó una minuciosa caracterización recurriendo a diversas técnicas como Microscopía Óptica (MO), Microscopía Electrónica de Barrido por Emisión de Campo (FEG-SEM) y Difracción de Rayos X (DRX). Los análisis permitieron una inequívoca identificación de las fases componentes de la matriz (martensita y ferrita); sin embargo la identificación de segundas fases precipitadas y de austenita retenida en las muestras luego del enfriamiento no fue tan sencilla. De hecho, mediante el análisis de los resultados obtenidos con DRX se concluyó que los carburos precipitados de tipo cementita aleada tenían orientaciones preferenciales, motivo por el cual no siempre se observaban en los difractogramas los picos pertenecientes a esa fase. Haciendo ensayos en dos configuraciones distintas (muestra paralela o perpendicular al haz de rayos X incidente) se comprobó el efecto de textura cristalográfica. También se corroboró luego mediante las observaciones en el FEG-SEM. En el caso de la austenita retenida los resultados fueron claros, su presencia era evidente en cualquiera de las dos configuraciones de medición adoptadas.

Con el objetivo de obtener más información sobre los precipitados se recurrió entonces a otra técnica de caracterización no tan usual en ese tipo de trabajos, la Espectroscopia Mössbauer. Para evitar el efecto de textura que había sido observado mediante DRX, el análisis se realizó en muestras en polvo. Si bien esta técnica es muy apropiada para distinguir las fases correspondientes a la matriz de la fase austenítica, ya que las primeras poseen un patrón ferromagnético a temperatura ambiente mientras que para la última es paramagnético, no se obtuvo el resultado esperado. Aunque se pudieron identificar los precipitados (lo que constituía el objetivo principal de ese ensayo), no se observaba la presencia de austenita retenida que evidenciaban los análisis de DRX.

Se manejó entonces la hipótesis de que una muestra en polvo podría ser inadecuada y buscando datos bibliográficos se encontró que el mecanismo de hacer polvo de la muestra podría estimular la

transformación martensítica, por lo tanto en esas muestras con baja fracción de austenita retenida se perdería la información. Ese fenómeno había sido observado por ejemplo en un acero dúplex UR45N, para el cual se registró una diferencia de casi un 25% en la abundancia relativa de austenita entre las muestras masiva y en polvo. [3]. Una transformación similar debida a esfuerzos mecánicos fue reportada también por Skrzypek *et al.* [4] en otro tipo de aceros.

1.2 Objetivo del Trabajo

Teniendo en cuenta los antecedentes mencionados en 1.1, se plantea como objetivo para este trabajo, obtener láminas delgadas del acero ASTM 335 P91 sometido a algún ciclo térmico particular, para ser utilizadas como probetas para la técnica de Espectroscopia Mössbauer. Para ello se deberán analizar distintas posibilidades para dar con el método más adecuado, considerando los tiempos asignados a este trabajo final. Una vez definido el método se procederá a determinar el espesor apropiado para la lámina dentro de la aproximación de absorbente delgado [5], que es la condición más importante para obtener un espectro Mössbauer con una buena relación señal-fondo y en el menor tiempo posible. Conociendo el espesor apto para el análisis se realizará el estudio hiperfino y se complementará con información obtenida mediante otras técnicas, como MO, FEG-SEM y DRX. Se preparará además una muestra en polvo y se medirá para corroborar, o no, la hipótesis de partida.

2. Contexto teórico

En este capítulo se fundamenta el motivo del estudio realizado sobre la base de las posibles aplicaciones tecnológicas del acero ASTM 335 P91. Además se realiza una breve introducción teórica al material bajo estudio para facilitar la comprensión del trabajo desarrollado.

2.1 Reactores para generación de energía

Las prospectivas sobre la demanda energética global para el siglo XXI muestran un aumento exponencial, el cual se encuentra impulsado por el crecimiento demográfico y la mejora de la calidad de vida. La preocupación por la disponibilidad de recursos energéticos, el cambio climático, la calidad del aire y la seguridad en materia energética, sugieren un papel importante para la energía nuclear en el suministro futuro de energía. En ese marco, se espera que la participación de este tipo de energía a nivel mundial se incremente a partir del 16 % que muestra actualmente.

Hasta ahora, el uso de energía nuclear para la producción de electricidad ha evolucionado a través de tres generaciones de reactores y todavía avanza hacia una nueva generación que está siendo estudiada extensivamente.

Primera generación: La primera generación de reactores de potencia se introdujo durante el período 1950-1970 e incluyó los primeros prototipos de reactores como Shippingport, Dresde, Fermi I en los EE.UU y los reactores Magnox en el Reino Unido.

Segunda generación: La segunda generación incluye reactores comerciales construidos durante el período 1970-1990, tales como LWR's (Light Water Reactor), PWR's (Pressurized Water Reactor) y BWR's (Boiling Water Reactor). Canadá y algunos países como Argentina incorporan también a los reactores de tipo CANDU, los cuales usan agua pesada como moderador y uranio natural como combustible.

Tercera generación: La tercera generación comenzó a ser implementada en la década de 1990 y comprende los ALWRs (Advanced Light Water Reactors), incluyendo el ABWR (Advanced Boiling Water Reactor), y el System 80+. Estos reactores fueron construidos principalmente en los países de Asia Oriental. Los nuevos diseños, que se espera estén disponibles entre esta década y la siguiente, incluyen los Advanced Passive AP600 y AP1000, considerados como diseños evolutivos que ofrecen una mayor seguridad y economía.

Cuarta Generación: Los reactores de cuarta generación, que se están desarrollando y cuyo diseño conceptual se prevé que esté terminando para el año 2020, podrían entrar en funcionamiento a partir del año 2030.

Entre sus características principales se pueden citar:

- Espectro neutrónico rápido que facilita la transmutación de actínidos, lo que redundaría en la disminución del volumen y la radiotoxicidad de los residuos.
- Factor de conversión cercano a uno, lo que los hace autosustentables en lo referente al consumo de material fisible.
- Ciclo de combustible cerrado, lo que permite hacer un uso más racional de los recursos naturales de materia fisible y fértil.
- Sistema de seguridad inherentemente pasivo.
- Temperaturas de operación mayores que las de los reactores actuales, lo que permite obtener mayor eficiencia en el ciclo térmico, y hace posibles otras aplicaciones como la producción de hidrógeno o de calor para procesos.

Si bien sus ventajas son considerables, su desarrollo presenta serios desafíos. Grandes esfuerzos se están llevando a cabo, sobre todo en las áreas de materiales y combustibles.

2.2 Reactores de Cuarta Generación (GIV)

2.2.1 Proyecto GIF (Generation IV International Forum)

El proyecto GIF fue lanzado a principios del año 2000 con la participación de 9 estados (Argentina, Brasil, Canadá, Corea del Sur, Estados Unidos, Francia, Japón, Reino Unido y Sudáfrica), a los que posteriormente se unieron cuatro más (China, Rusia, Suiza, y Euratom). En la actualidad tres de ellos no son participantes activos (Argentina, Brasil y Reino Unido).

El objetivo de GIF es cooperar en la investigación sobre sistemas de energía nuclear de Generación IV, coordinando el desarrollo de estos reactores nucleares innovadores para que satisfagan requerimientos de excelencia vinculados con la sustentabilidad, mínima generación de residuos radiactivos, mejora en la seguridad nuclear, economías competitivas y resistencia a la proliferación.

Luego de un riguroso proceso, GIF seleccionó 6 diseños para volcar en ellos los esfuerzos de investigación y desarrollo:

- VHTR: Very High Temperature Reactor (Reactor refrigerado por He a muy alta temperatura, que también puede producir, además de energía, hidrógeno)
- GFR: Gas Cooled Fast Reactor (Reactor rápido refrigerado por Helio)
- SFR: Sodium Cooled Fast Reactor (Reactor rápido refrigerado por Sodio líquido)
- LFR: Lead Cooled Fast Reactor (Reactor rápido refrigerado por Plomo líquido)
- SCWR: Supercritical Water Cooled Reactor (Reactor rápido refrigerado por agua supercrítica)
- MSR: Molten Salt Reactor (Reactor cuyo combustible de sales fundidas de uranio está disuelto en sales fundidas refrigerantes)

2.2.2 Materiales estructurales para Reactores de IV Generación

Para poder realizar el diseño de materiales estructurales apropiados para reactores de IV generación se deben contemplar las condiciones de operación, las cuales son sumamente exigentes e incluyen temperaturas elevadas, metales líquidos como refrigerantes y exposiciones prolongadas a los diferentes tipos de radiaciones, ambientes extremadamente corrosivos y la necesidad de extender la vida útil de los materiales a 60 años o más.

En vista de este conjunto de requerimientos, los materiales de referencia propuestos como candidatos para los principales componentes estructurales de este tipo de reactores son los aceros ferrítico/martensíticos con contenido en cromo entre 9 y 12%. Estos aceros presentan un conjunto de propiedades atractivas tales como bajo valor de coeficiente de expansión térmica y buenas propiedades mecánicas a elevadas temperaturas, siendo la resistencia a la fatiga térmica y a la oxidación a alta temperatura las más importantes. Esta combinación de prestaciones pone a estos aceros en ventaja frente a otros, también aptos para aplicaciones a elevadas temperaturas [6-8].

La Tabla 2.1 muestra en forma general los materiales propuestos para componentes estructurales de los reactores con combustible sólido.

Componente estructural	VHTR	GFR	LFR	SCWR	SFR
Recipiente de presión	- Acero SA 508/533 refrigerado. - Acero 9Cr-1Mo modificado	- Acero SA 508/533 refrigerado. - Aceros 9Cr	- Acero inoxidable 316LN	- Acero SA 508	- Acero inoxidable 316LN
Condiciones de operación	T: 400-500 °C P: 5-8 Mpa	T: 400-500 °C P: 5-8 Mpa	T: 400 °C	T: 280 °C P: 25 Mpa	T: 400 °C
Núcleo	- Grafito, moderador y materiales estructurales	- Fibras compuestas SiC/SiC - ODS (Oxide Dispersion Strengthened)	- Envainado de combustibles 15-15Ti acero inoxidable aluminizado - Acero 9Cr-1Mo modificado aluminizado	- Aceros ferrítico-martensíticos incluyendo la versión ODS - Aceros austeníticos de alta temperatura Aleaciones en base Ni	- Envainado: ODS, 15-15Ti o aceros austeníticos avanzados - Canales combustibles: Acero 9Cr-1Mo modificado
Condiciones de operación	T: 500-1200 °C	T: 400-1000 °C	T: 400-600 °C 100 dpa	T _{max} : 630 °C 60 dpa	T: 400-650 °C 150 dpa
Intercambiador de calor/ Generadores de vapor	Aleaciones: - Hastelloy X (Ni-22Cr-18Fe-9Mo) - Inconel 617 (Ni-22Cr-12Co-8Mo-0.1C) - Hayness 230 (Ni-22Cr-14W-2Mo-0.1C)	-	- Acero inoxidable 321. - Acero 9Cr-1 Mo modificado aluminizado	-	- Acero inoxidable 316 LN. - Acero 9Cr-1Mo modificado
Condiciones de operación	T _{max} : 800-1000 °C P: 5-8 Mpa	T _{max} : 850 °C P: 5-8 Mpa	T _{max} : 480-550 °C P: 19 Mpa	-	I. C.: T _{max} : 550 °C G.V.: T _{max} : 520 °C P: 19 Mpa

Tabla 2.1: Materiales propuestos para componentes estructurales de reactores de IV Generación.

P: presión, T: temperatura

2.3 Aceros 9% Cr – 1 % Mo

La observación de la Tabla 2.1 permite corroborar que los aceros 9% Cr- 1% Mo son los principales candidatos para el diseño de componentes estructurales de los reactores de IV Generación.

Los primeros grados comerciales estandarizados de estos aceros fueron conocidos con las denominaciones T9 y P9, y posteriormente se han ido modificando con el agregado de pequeñas cantidades de Nb, V y otros elementos aleantes en su composición, convirtiéndose en los aceros comerciales P91 y T91. La adición de estos microaleantes al acero convencional (9% Cr- 1 % Mo) favorece la formación de carbonitruros submicrónicos de Nb y V (de tamaño aproximado 0.1 μm o menor), durante tratamientos de revenido. Dichos carburos confieren un alto grado de estabilidad a la microestructura en los tratamientos térmicos de austenización y durante la vida en servicio del material. Estos aceros fueron certificados en la década de 1980 como ASTM A213 grado T91 para tuberías y ASTM A335 grado P91 para ductos y cañerías respectivamente.

2.4 Diagrama de fases Fe-C

Los aceros son esencialmente aleaciones Fe-C. A temperatura ambiente la fase estable es la *ferrita* ($\text{Fe}\alpha$), que tiene estructura cúbica centrada en el cuerpo (bcc). En el transcurso de un calentamiento, el hierro puro experimenta dos cambios de estructura cristalina antes de fundir. A 912 °C, la ferrita transforma a *austenita* ($\text{Fe}\gamma$), con estructura cúbica centrada en las caras (fcc); esta estructura se mantiene hasta los 1394 °C, momento en el cual vuelve a transformarse a una fase bcc denominada ferrita δ . En la Fig. 2.1 se observa una porción del diagrama Fe-C, la zona rica en Fe. La concentración 6.67 % C coincide con el carburo de hierro denominado cementita (Fe_3C), representado por una línea vertical en el diagrama.

Si el material es enfriado rápidamente desde el dominio austenítico hasta temperatura ambiente se produce una transformación fuera del equilibrio que se denomina martensítica. En ella no entra en juego el fenómeno de difusión, sino que involucra un movimiento cooperativo de átomos impulsado por un esfuerzo de corte en la austenita debido a la saturación del carbono en la matriz. La estructura cristalina de la martensita es bct (tetragonal centrada en el cuerpo); para el caso de los aceros de bajo carbono los dominios cristalinos de la martensita adquieren una morfología de tipo "listones".

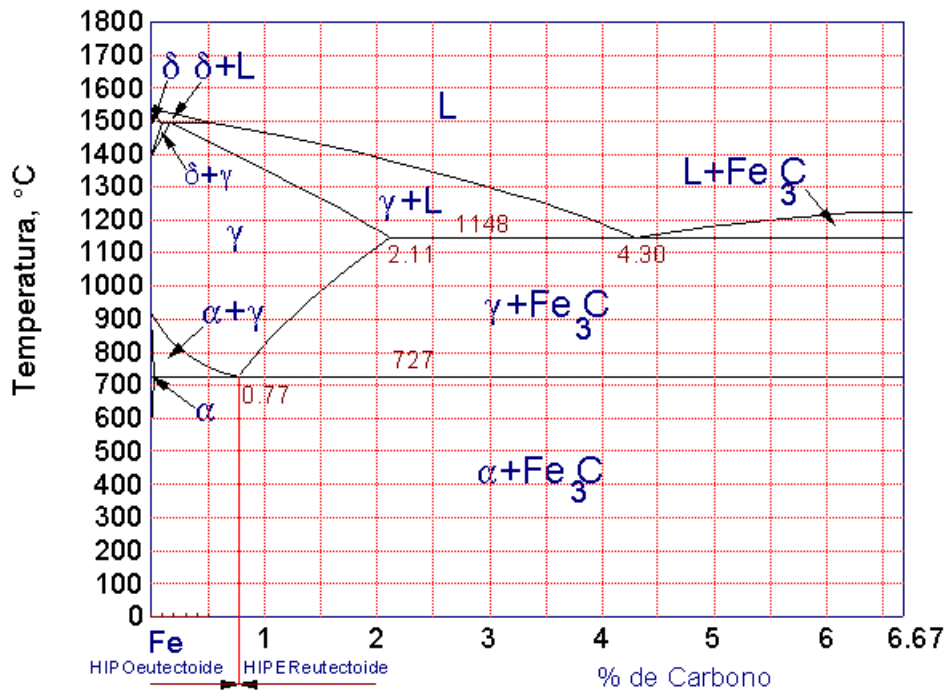


Fig. 2.1: Diagrama de fases Fe-C. L: líquido, α : ferrita, γ : austenita, δ : ferrita delta, Fe_3C : cementita.

2.5. Microestructura del estado estándar para el acero ASTM 335 P91

2.5.1 Tratamientos termomecánicos

Usualmente los aceros utilizados en las plantas de potencia reciben un tratamiento termomecánico que en las etapas finales de elaboración incluye un *normalizado* y un subsiguiente *revenido*.

El **normalizado** consiste en el calentamiento del material hasta lograr una austenización completa seguido por un enfriamiento al aire. Suele realizarse como tratamiento previo al *revenido* y tiene por finalidad disolver todos los precipitados dentro de la fase austenita, manteniendo un tamaño de grano fino y sin formar ferrita. Algunos precipitados tales como los carbonitruros de tipo $\text{Nb}(\text{CN})$ no se disuelven completamente durante la austenización; sin embargo, estas partículas no crecen rápidamente y permanecen como una dispersión fina en la matriz anclando los límites de grano de austenita. Generalmente los aceros 9-12% Cr se diseñan mediante un balance de estabilizadores de austenita y ferrita para producir un 100 % de austenita durante la austenización.

La banda de temperaturas apropiadas para la austenización de estos aceros es característica de cada aleación y frecuentemente angosta. Se ha demostrado en estudios previos [9] que en un acero 9Cr1Mo la disolución de los precipitados M_{23}C_6 sólo se logra con calentamiento hasta 1020 °C; entre 1020 °C y ~1200 °C se produce un progresivo y pronunciado crecimiento de grano, mientras que por sobre la temperatura de 1200 °C se forma la ferrita.

Por otra parte, la alta concentración de Cr de estos materiales posibilita una transformación total a martensita durante el enfriamiento al aire propio del normalizado, formándose una estructura de martensita en listones. La martensita es una fase frágil y su presencia en un acero lo convierte en un material quebradizo.

El **revenido** consiste en calentar el material hasta una temperatura menor a la temperatura crítica de comienzo de transformación a la austenita, y luego enfriarlo, con el propósito de incrementar la tenacidad de la martensita sin reducir significativamente su dureza. Este tratamiento térmico consigue además eliminar las tensiones creadas durante el templeado. El acero normalizado es entonces revenido a una temperatura entre 650°C y 780°C, intervalo en el cual la estructura de martensita en listones cambia a una estructura de subgranos. Las temperaturas de los tratamientos de normalizado y revenido varían en función del tipo de acero y del componente que se va a fabricar con el mismo. Por ejemplo, los rotores de turbina se tratan por revenido en el rango de 650 a 720 °C con la finalidad de conservar una resistencia alta, mientras que los componentes presurizados como los tubos de las calderas se tratan en el rango de 750 a 780 °C buscando una mayor estabilización de la martensita revenida y una mejor tenacidad [10-11].

2.5.2 Segundas Fases Precipitadas

Los aceros ferríticos con alto contenido de Cr presentan cambios estructurales durante el normalizado y el revenido junto con la precipitación de segundas fases. La nucleación ocurre principalmente de manera heterogénea, es decir, sobre la interfase de un precipitado preexistente, en las dislocaciones libres que se encuentran en el interior de los listones, en los límites de los listones o de los subgranos formados durante la recuperación de la estructura de dislocaciones o en los bordes de alto ángulo constituidos por los límites de bloques, de paquetes y de granos de austenita previa. Tales límites proporcionan caminos de difusión rápida, posibilitando que las partículas crezcan más rápidamente que en la matriz.

La precipitación de las partículas de segunda fase y el orden en el cual se forman dependen tanto de la temperatura de revenido como de la composición del acero. La fase precipitada mayoritaria en el acero T91, después de un normalizado a 1050-1060 °C y un revenido posterior a 760-780 °C, está constituida por carburos del tipo $M_{23}C_6$, donde M es una mezcla de átomos metálicos. El $M_{23}C_6$ es un carburo rico en Cr, que puede también contener W, Mo, V y Fe. Este precipitado tiene una estructura cristalina fcc y se forma durante el revenido después del M_2X o el M_7C_3 . En los aceros 9-12 % Cr constituye una fase de equilibrio y precipita principalmente en los límites de grano de austenita previa, en los límites de listones y en los subgranos de ferrita que se forman durante el revenido [12-15]. A estas partículas se les atribuye la resistencia básica al creep de los aceros de alto Cr grado T o

P9, debido a que inhiben el crecimiento de los subgranos. La estabilidad térmica del $M_{23}C_6$ es relativamente alta.

Otra familia de precipitados de crucial importancia en las propiedades mecánicas de estos aceros es la MX (M = Nb, V, Ti, Cr; X = C, N), con estructura fcc de tipo NaCl [16-18].

2.5.3 Diagrama TEC para un acero ASTM A335 P91

Los diagramas de Transformación en Enfriamiento Continuo (TEC) se usan para representar la evolución de la microestructura durante un cierto proceso de enfriamiento. En el caso de los aceros, las transformaciones más importantes son aquellas que ocurren a partir de la austenita como fase madre. En el caso particular de un acero grado 9 o 91, dependiendo del tamaño de grano austenítico y de la velocidad de enfriamiento, la microestructura final de una muestra luego de un ciclo puede ser martensítica pura, ferrítica pura o una mezcla martensítico-ferrítica. En la Fig. 2.2 se observa a título de ejemplo el diagrama TEC correspondiente a un acero ASTM A213 T91.

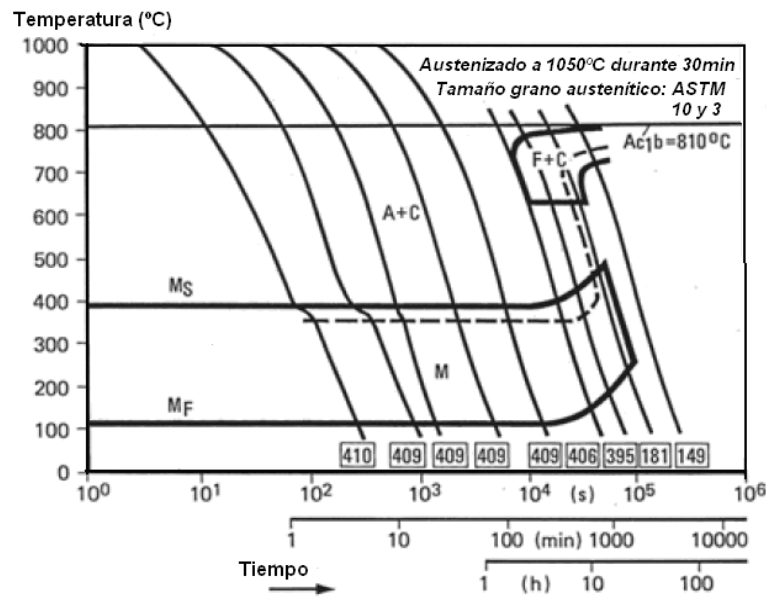


Fig. 2.2: Diagrama TEC para un acero ASTM A213 T91, donde A: austenita, F: ferrita, C: carburos, M: martensita, M_s y M_f : temperaturas de inicio y finalización de la transformación martensítica. Los números recuadrados representan la microdureza Vickers para cada condición de enfriamiento.

2.5.4 Presencia de austenita retenida luego de un enfriamiento continuo.

Se tienen numerosas evidencias de que la fase austenita puede retenerse hasta temperatura ambiente en aceros ASTM A213 o A335 grado 91, en un rango de condiciones que incluyen el simple normalizado [19], procedimientos de soldadura [20,21] o programas de mantenimiento isotérmico a temperaturas menores que A_{c1} (temperatura de transformación a la austenita), sin permitir la

transformación a ferrita, con posterior enfriamiento [22]. En particular, existen resultados preliminares obtenidos en investigaciones conjuntas de las Gerencias Materiales e Investigación y Aplicaciones de CNEA que dan cuenta de la presencia de austenita retenida luego de un enfriamiento al aire desde el campo austenítico seguido de revenido a temperaturas crecientes [23] o bien luego de procesos de enfriamiento continuo controlado [1, 2].

La presencia de austenita retenida luego de un ciclo de soldadura, en el estado normalizado o aún luego de revenidos a baja temperatura (hasta 500 °C) es, en este tipo de aceros, un resultado indeseado desde el punto de vista de las propiedades mecánicas de interés (resistencia al creep y tenacidad). En efecto, la fracción de austenita retenida puede descomponer a martensita durante el revenido a alta temperatura o durante la vida en servicio del material, originando la presencia de regiones aisladas con propiedades diferentes a las del resto de la matriz. Un ejemplo del rol de la austenita retenida y la cementita en el fenómeno de fragilización de la martensita revenida en aleaciones Fe-C-Mo ha sido tratado por Bhadeshia y Edmonds [24]; por su parte, el análisis microscópico de la influencia de ciclos térmicos múltiples sobre la tenacidad de la zona afectada por el calor en experiencias de simulación de soldaduras en un acero P91 (con particular referencia a la presencia de austenita retenida en la microestructura) ha sido informado por Lomozic y Zielińska-Lipiec [25].

3. Fundamentos Teóricos de las Técnicas Experimentales y de Caracterización

En el presente capítulo se detallan los conceptos fundamentales para la comprensión de las nociones físicas sobre las cuales se basan las técnicas de caracterización utilizadas y los principios de funcionamiento de los equipos empleados para el estudio de las muestras.

3.1 Corte por electroerosión

La electroerosión consiste en el desprendimiento de material por efecto de descargas eléctricas (capacitivas) de gran intensidad con frecuencia de 0,1 a 100 Kc/seg., entre dos elementos conductores (la herramienta y la pieza a trabajar) en un medio líquido (dieléctrico).

Los elementos básicos de cualquier sistema de electroerosión convencional o de corte por alambre son: dieléctrico, electrodo, fuente de suministro de potencia y sistema de control (normalmente servo-controlado). Éste último es el que determina cuándo debe avanzar y cuándo debe detenerse el electrodo de acuerdo a las condiciones de la zona de arco. El dispositivo cuenta además con un tanque de líquido dieléctrico, un filtro y una bomba para la recirculación y limpieza.

La pieza de trabajo se monta dentro del tanque, conectada a la fuente y se cubre con el líquido dieléctrico. El electrodo se aproxima en forma descendente hasta quedar a unas cuantas milésimas de pulgada de separación. Durante el proceso de corte el electrodo es manejado por el servomotor, que lo mantiene a una distancia constante de la pieza de trabajo. La fuente establece una diferencia de potencial entre el electrodo y la muestra; cuando esta distancia es la correcta, permite el paso del líquido dieléctrico, provocándose entonces un arco eléctrico y la producción de chispas. De esta forma se inicia el proceso de electroerosión.

El arco eléctrico tiene una duración de milésimas de segundo, y cada chispa que se produce provoca una pequeña erosión al fundir parte de la superficie de la pieza y formar pequeños cráteres. El metal fundido se solidifica en forma de pequeñas esferas que quedan suspendidas en el líquido y que es necesario eliminar, porque afectan el arco eléctrico.

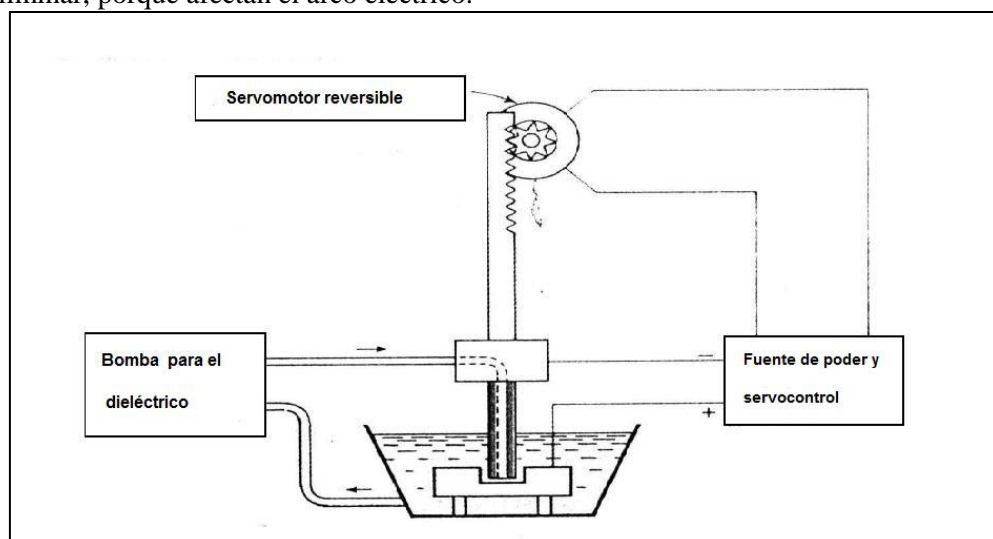


Fig. 3.1: Descripción del proceso del corte por electroerosión.

3.2 Preparación metalográfica

La metalografía es la parte de la metalurgia física que estudia las características estructurales o de constitución de los metales y aleaciones, para relacionarlas con las propiedades físicas, mecánicas y químicas de los mismos. A través de este estudio se pueden determinar características como el tamaño de grano, la distribución de las fases que componen la aleación, la presencia de inclusiones no metálicas como sopladuras, microcavidades de contracción, escorias, etc., que pueden modificar las propiedades mecánicas del metal.

El procedimiento que se realiza en un ensayo metalográfico incluye la preparación y ataque de la muestra, para terminar en la observación microscópica.

3.2.1 Preparación

La preparación debe realizarse cuidadosamente, ya que es posible que se obtenga una superficie poco representativa del metal y sus características. La misma comprende tres etapas:

- Desbaste grueso
- Desbaste final
- Pulido

3.2.1.1 Desbaste grueso

El desbaste grueso se realiza con la finalidad de reducir las irregularidades, hasta obtener una cara lo más plana posible. Se efectúa con desbastadores de cintas de esmeril de acuerdo con la dureza del material, evitando presiones excesivas que calienten o distorsionen la superficie a observar.

3.2.1.2 Desbaste final

La operación de desbaste final se lleva a cabo con papel de carburo de silicio al agua, de diferentes granulometrías (generalmente entre 150 y 1000). El proceso se puede realizar manualmente o con desbastadoras mecánicas. Para el caso de desbaste manual el papel abrasivo se coloca sobre una placa plana y limpia y se mueve la probeta longitudinalmente de un lado a otro del papel aplicándole una presión suave. Se debe mantener la misma dirección para que todas las rayas sean paralelas. Además es conveniente dejar que una corriente de agua limpie los pequeños desprendimientos de material y a su vez lubrique y refrigere la zona desbastada.

Como el objetivo del desbaste final es la eliminación de las rayas producidas durante el desbaste grueso, durante el procedimiento se debe tener especial cuidado para que las rayas que produce un papel sean perpendiculares a las que produjo el papel precedente; es decir, se debe rotar 90° la dirección de movimiento de la probeta cada vez que se cambia de abrasivo. Asimismo, en cada cambio es necesario lavar la probeta y enjuagarse las manos para no transportar las partículas desprendidas en el abrasivo anterior, que podrían provocar la aparición de nuevas rayas.

3.2.1.3 Pulido

El pulido tiene por objeto eliminar las rayas finas producidas en el desbaste final y lograr una superficie con características especulares. Puede ser de dos tipos: mecánico y electrolítico.

- **Pulido Mecánico**

Esta operación por lo general se realiza con un paño impregnado con partículas de algún abrasivo, ya sea en solución acuosa o bien con algún agente orgánico como etilenglicol.

Se pueden utilizar dos tipos de paño: con pelo (pana, terciopelo, lanas) y sin pelo (seda natural). Los abrasivos pueden ser: pasta de diamante, alúmina, alundum, etc. Se debe cuidar que la humedad del paño sea la adecuada.

- **Pulido Electrolítico**

El pulido electrolítico disminuye notablemente las distorsiones superficiales producidas durante el pulido mecánico, evitándose la presencia de capas deformadas en la superficie pulida de la muestra.

El mecanismo general de este método de pulido está asociado a la disolución anódica de las aristas salientes y las protuberancias de la probeta desbastada, que se eliminan por disolución selectiva; por el contrario, los valles existentes entre las salientes quedan protegidos porque en ellos la velocidad de disolución es mucho menor.

Uno de los métodos de pulido electrolítico local más utilizados es el de “**tampón**”. Su nombre se debe a que utiliza como herramienta un tampón, que es una masa metálica troncocónica redondeada en su extremo y que se encuentra cubierta por una capa aislante. Esta capa no es atacada por el electrolito y presenta una superficie porosa, lo que permite retener una mayor cantidad de líquido. El tampón se conecta al cátodo de la fuente y la muestra representa el ánodo.

3.2.2 Ataque Químico

El ataque químico tiene por objeto poner en evidencia, mediante un ataque selectivo, las características estructurales de la muestra. Al aplicar el reactivo sobre la superficie a observar, las características de la estructura son reveladas como consecuencia de una disolución química selectiva (esta vez no asistida por la aplicación de una diferencia de potencial) de la superficie. Esto se debe a que las distintas fases, así como los planos cristalográficos con distinta orientación, poseen diferencias en la susceptibilidad al ataque.

3.3 Microscopía Óptica

El ojo humano es sensible a la radiación en la región visible del espectro electromagnético (longitudes de onda en el rango de 300 - 700 nm). Además es capaz de discriminar entre dos objetos, si la posición de éstos en un plano difiere en no más de 0.1 mm, mirando desde una distancia de 25

cm. Sin embargo, en estas condiciones no es capaz de distinguir la forma real ni de determinar la dimensión de tales objetos. El factor limitante tiene que ver con el fenómeno de difracción de la luz.

El microscopio óptico es un instrumento que utiliza la luz visible para crear una imagen aumentada del objeto. Existen microscopios simples y compuestos: el microscopio simple consta de una lente convexa doble que sólo logra un aumento de hasta 15 veces, mientras que los microscopios compuestos pueden ampliar imágenes hasta 2000 veces con respecto al tamaño original.

El microscopio compuesto es el más conveniente y tiene al menos dos sistemas de lentes: el objetivo (ubicado cerca del objeto a ser magnificado) y el ocular (colocado cerca del ojo). Al aumentar sus dimensiones o mediante el empleo de mayor número de lentes, la magnificación de un microscopio compuesto puede aumentar indefinidamente; sin embargo, un gran valor de la misma no garantiza que los objetos pequeños puedan ser visualizados.

En el microscopio, el ocular y el objetivo se encuentran montados en extremos opuestos de un tubo cerrado que posee un soporte para fijar el espécimen y un mecanismo que permite alejarlo y acercarlo para enfocar correctamente.

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

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

donde n = índice de refracción

$\operatorname{sen} \theta$ = seno de la mitad del ángulo del máximo cono de luz que sale o entra al objetivo.

La distancia más estrecha entre dos puntos que puede observarse claramente, representa el poder de resolución (R):

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

donde: λ : longitud de onda de la luz usada para la iluminación (nm).

El microscopio metalúrgico se utiliza para el examen de metales y otros materiales que no pueden ser fácilmente adelgazados como para ser ópticamente transparentes. La imagen está formada por la luz reflejada desde la superficie de la muestra. Debido a que las superficies perfectamente lisas proporcionan poco o ningún contraste, por lo general la muestra se somete a algunos de los procedimientos de ataque descritos más arriba, para dejar una superficie irregular cuya reflectividad varía de un lugar a otro. De esta manera, el microscopio revela la microestructura de los materiales cristalinos, tales como las diferentes fases presentes en una aleación.

Las muestras metálicas son opacas a la luz, por lo tanto es necesario iluminar la superficie a observar mediante luz reflejada. En esta configuración, un haz de luz horizontal es reflejado por un reflector de vidrio plano hacia la superficie de la muestra (Fig. 3.2); parte del haz incidente se refleja a su vez desde la superficie de la muestra y se forma una imagen ampliada al pasar por las lentes del objetivo. Seguidamente el haz pasa a través del reflector de vidrio plano, y la imagen se amplifica nuevamente luego de que el haz pasa a través del ocular. La ampliación final es el producto entre las ampliaciones del objetivo y el ocular.

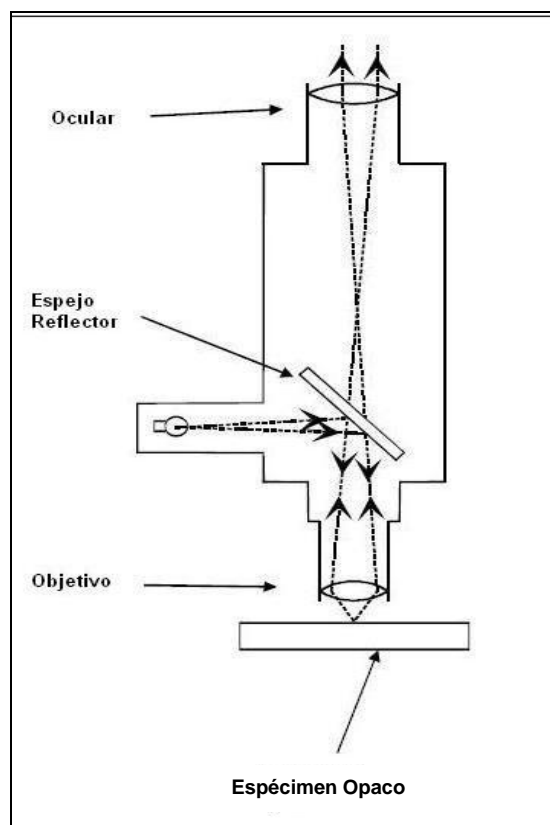


Fig. 3.2: Microscopio metalográfico en el cual la luz se refleja desde la superficie de la muestra.

3.4 Microscopia Electrónica de Barrido

El poder de resolución de un microscopio óptico es limitado, por ello para aumentarlo se utilizan fuentes de iluminación con menores longitudes de onda que la luz blanca (rayos X, electrones, etc.). Cuando un haz de electrones incide sobre la superficie de una muestra, penetra una cierta distancia e interactúa con los átomos de la misma durante la distancia recorrida. Como resultado de esta interacción se originan señales que emergen de la superficie (Fig. 3.3) y son captadas por detectores.

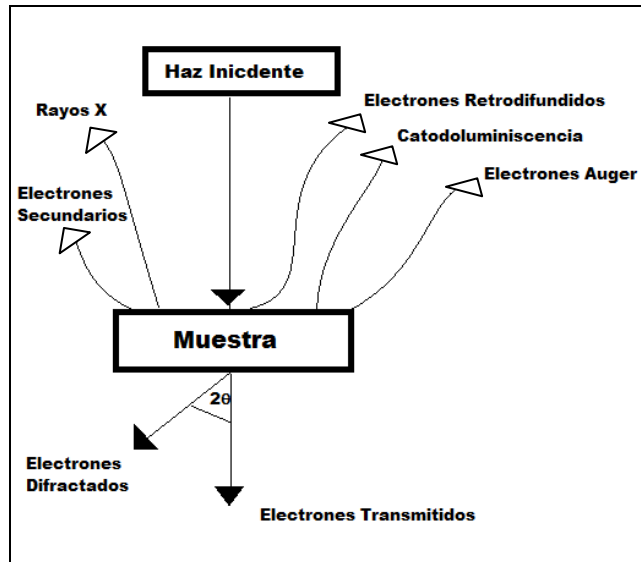


Fig. 3.3: Señales que se originan en una muestra por la interacción con un haz de electrones de alta energía.

Por ejemplo a través de los electrones secundarios detectados se puede obtener información acerca de la topografía de la muestra con muy buena resolución. Mediante la detección de los electrones retrodifundidos se logra el contraste de zonas con distinto número atómico medio, mientras que la señal de Rayos X característicos brinda información cualitativa y cuantitativa sobre la composición de la muestra.

Existen dos tipos básicos de microscopios electrónicos: el Microscopio Electrónico de Transmisión (MET), que utiliza un haz de electrones fijos para examinar la muestra y el Microscopio Electrónico de Barrido (MEB), el cual posee un haz móvil que recorre la muestra por regiones para crear una imagen ampliada de la superficie.

El MEB posee un cañón de electrones en una columna de alto vacío (aproximadamente 10^{-5} torr), en la cual se genera un haz de alta energía (5-30KeV). Los electrones que forman el haz son emitidos por efecto termoiónico al producirse el calentamiento de un filamento de tungsteno o una punta de LaB_6 (hexaboruro de lantano). Estos electrones se aceleran dentro del cañón conformando un haz que luego es colimado con una serie de lentes magnéticas y pequeñas aberturas hasta que se focaliza sobre la muestra a analizar. Un sistema de bobinas defleca el haz de electrones de manera de barrer una zona rectangular de la superficie de la muestra, recorriendo la región línea por línea.

La señal emitida por la muestra es detectada y amplificada para ser visualizada finalmente en un monitor.

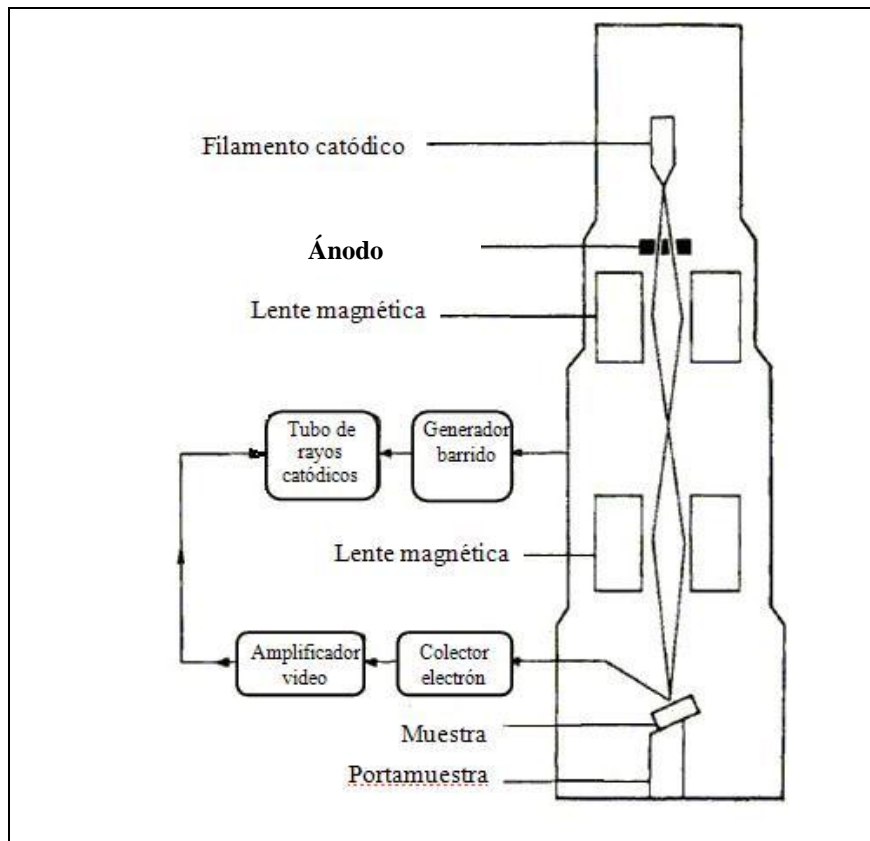


Fig. 3.4. Componentes del Microscopio Electrónico de Barrido.

Los MEB tienen restricciones en relación con las muestras a analizar. Éstas deben tener buena conductividad eléctrica y ser resistentes para conservarse en un entorno de vacío del microscopio. Esto limita a las muestras de tipo húmedas o biológicas, pero no a las metálicas.

Existen algunos microscopios que trabajan utilizando como fuente de electrones un cañón de emisión por efecto de campo (Field Emisión Gun, FEG) que proporciona electrones de alta y baja energía más focalizados, lo que permite mejorar la resolución de la imagen y minimizar la carga eléctrica sobre el espécimen a observar, causando entonces menor daño en muestras sensibles.

El principio de funcionamiento del FEG consiste en aplicar una diferencia de potencial a una punta muy fina (un cristal de tungsteno, cátodo de tipo frío), de tal manera que aparezca un campo eléctrico suficientemente alto que permita la tunelización de los electrones, los cuales serán luego acelerados para formar el haz.

3.5 Difracción de Rayos X

La difracción de rayos X (DRX) es una técnica analítica muy utilizada para el estudio de la estructura de los sólidos cristalinos.

Un experimento de DRX consiste en hacer incidir un haz de rayos X de longitud de onda λ sobre una muestra plana, variando el ángulo de incidencia θ . Si los haces dispersados por la muestra interfieren constructivamente, un detector registra un pico de intensidad difractada en función del ángulo de incidencia (2θ). El conjunto de estos picos se denomina “difractograma” o “patrón de difracción”. La Ley de Bragg determina los ángulos en los que los rayos X son difractados por un material cristalino (con estructura atómica periódica).

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen}\theta ,$$

donde n es un número entero y d es la distancia entre los planos de la red cristalina.

Para cada una de las fases presentes en una muestra se tendrá un patrón característico; al mismo tiempo, se puede relacionar la intensidad de los picos con la fracción en volumen de una fase en la muestra. La identificación de las fases se realiza a través de la comparación del difractograma experimental con patrones de difracción, los cuales se pueden encontrar en la base de datos del ICDD (Internacional Center for Diffraction Data) [26]. Estos patrones contienen datos tales como ángulos de difracción, índices de Miller, así como otras características de interés del material.

3.5.1 Equipo de DRX

Un difractómetro convencional de rayos X está compuesto por una fuente de rayos X, un goniómetro, un controlador, un detector y un sistema para el análisis de la información obtenida.

La radiación se genera en un tubo de rayos X. Un haz de electrones se acelera contra un blanco metálico (ánodo) con una energía de aproximadamente 30 keV, lo que produce que electrones con niveles energéticos más bajos en los átomos del ánodo sean promovidos a niveles superiores de energía o bien expulsados del mismo, creando de esta manera huecos electrónicos. Cuando los electrones que se encuentran en estados excitados de mayor energía decaen a dichos huecos, pierden energía que se emite asociada a los fotones X. Estos fotones llevan asociada una energía (o bien, una longitud de onda) característica de la transición. Las líneas de radiación X característica se encuentran, a su vez, “montadas” sobre un espectro continuo de radiación (radiación blanca). Para lograr la emisión de rayos X, el haz de electrones incidente debe tener una energía mínima, en función del elemento químico que es bombardeado.

El controlador modifica la alineación del haz, la posición y la orientación de la muestra cristalina. La muestra se hace rotar sobre varios ejes respecto de la fuente para minimizar efectos de orientación preferencial y favorecer la orientación de cristales al azar; esto se realiza con el goniómetro.

El detector que recoge la intensidad difractada puede ser de tipo contador proporcional, Geiger, o de centelleo. Finalmente la información obtenida se procesa a través de una computadora.

A partir de un difractograma se puede caracterizar la estructura de una muestra cristalina analizando los datos más importantes de cada pico, como por ejemplo la posición, la intensidad, y el perfil (ancho y forma) del mismo.

3.6 Espectroscopia Mössbauer

La espectroscopia Mössbauer es una técnica que se basa en el efecto Mössbauer y que brinda información acerca de algunas de las propiedades químicas, estructurales, y magnéticas de un material. Se trata de una técnica muy sensible, por ello es muy útil a la hora de obtener información de la estructura nuclear y atómica de los materiales a través de las interacciones del tipo eléctrico y/o magnético entre el núcleo y su entorno.

3.6.1 Efecto Mössbauer

El efecto Mössbauer es la emisión y absorción resonante de **fotones γ** por los núcleos atómicos, sin la pérdida de energía por retroceso.

El principio de indeterminación de Heisenberg enuncia que la energía de los fotones emitidos o absorbidos por un núcleo en una transición energética entre un estado excitado y el fundamental ($E_e - E_f$) no posee un único valor, sino que se trata de una distribución de energías que son descritas por una Lorentziana:

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

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

Γ_0 : Ancho de la distribución a altura media. Este valor depende de la vida media del estado excitado τ_0 , sabiendo que $\Gamma_0 \cdot \tau_0 = \hbar$

Considerando el sistema átomo- fotón y además planteando la conservación de energía y de la cantidad de movimiento, cuando un núcleo perteneciente a un átomo aislado emite un fotón γ , el átomo retrocede con una energía dada por:

$$R = \frac{E_0^2}{2mc^2},$$

donde m : masa del átomo
 c : velocidad de la luz

Para que otro núcleo pueda absorber el fotón emitido, la energía involucrada debe ser igual a $R+E_0$, para compensar el retroceso. Como las líneas de emisión y absorción están separadas por una energía igual a $2R$, se producirá solapamiento entre ellas, es decir absorción resonante, cuando $2R \ll \Gamma_0$.

En el caso de las transiciones extranucleares, esta condición se cumple fácilmente ya que la energía de retroceso es despreciable. Sin embargo, para las transiciones nucleares, el valor de la misma es 10^6 veces más grande. Ésto produce un gran desplazamiento de la banda de emisión respecto de la de absorción, que elimina la posibilidad de resonancia.

Consideremos el caso en que los átomos del emisor y del absorbente no están aislados, sino que forman parte de una red cristalina de un sólido. Sus cambios energéticos (energía de retroceso y transferencia energética a la red) estarán gobernados entonces por la teoría del sólido, la cual explica que en un sólido cristalino los átomos vibran (por efecto térmico) según niveles de energía cuantizada. La energía de un fonón (energía mínima para cambiar el estado vibracional de la red) $\hbar\omega$, sólo puede ser modificada si $R > \hbar\omega$. Por el contrario, si $R < \hbar\omega$, la red no se excita, y como consecuencia puede ocurrir la absorción resonante de fotones γ y la emisión de los mismos sin retroceso.

El factor Mössbauer (f) es un parámetro que mide la probabilidad de que se produzca la emisión o absorción resonante sin la excitación fonónica del sólido:

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

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

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

De esta expresión se deduce que f disminuye rápidamente con el aumento de E_0 , lo que significa que la E_0 de las transiciones γ en la técnica Mössbauer no debe superar los 130 keV.

3.6.2 Isótopos Mossbauer

Como se comentó en el párrafo anterior, las condiciones para observar el efecto Mössbauer son restrictivas, por lo tanto hay un número limitado de isótopos que pueden emplearse en la espectroscopia Mössbauer. Los casos más favorables son el ^{119}Sn ($E_0 = 23,9$ keV) y, sobre todo el ^{57}Fe ($E_0 = 14,4$ keV) que permiten observar el efecto a temperatura ambiente.

Para realizar espectroscopia Mössbauer con ^{57}Fe se utiliza una fuente de ^{57}Co (Fig. 3.5), el cual decae por captura electrónica a un estado excitado del Fe^{57} . Al pasar al estado fundamental, emite un rayo γ de 14,4 keV, que es ideal para trabajar con la técnica ya que posee un factor f relativamente alto a temperatura ambiente (≈ 0.70) y una vida media del estado excitado que conlleva a un valor de $\Gamma_0 = 5,9 \cdot 10^{-9}$ eV. En consecuencia, el ancho de línea es lo suficientemente estrecho como para resolver las interacciones hiperfinas.

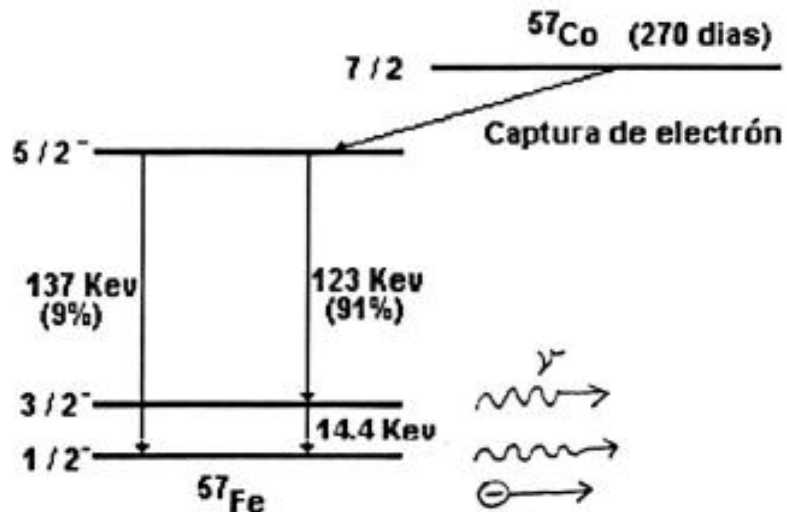


Fig. 3.5: Esquema de desintegración del ^{57}Co .

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

3.6.3 Interacciones Hiperfinas

Se denominan interacciones hiperfinas a las interacciones eléctricas y/o magnéticas entre un núcleo y su entorno. A través de la espectroscopia Mössbauer se pueden cuantificar estas interacciones a través de la medida de tres parámetros hiperfinos, que también son denominados parámetros Mössbauer:

Interacción	Parámetro Hiperfino	Notación
Monopolar eléctrica	Corrimiento Isomérico	CI
Cuadrupolar eléctrica	Desdoblamiento Cuadrupolar	DC
Dipolar magnética	Campo Magnético hiperfino	B _{hf}

Tabla 3.1: Parámetros hiperfinos ó parámetros Mössbauer.

3.6.3.1 Interacción Eléctrica

La interacción entre la carga nuclear y las cargas que rodean al núcleo se puede describir como:

$$E_{electrica} = \int_{vol,nuc} \rho_{nuc}(r) V_{elec}(r) dv,$$

donde V_{elec} = potencial eléctrico producido por las cargas externas al núcleo,

dv = diferencial de volumen nuclear,

ρ_{nuc} = densidad de carga nuclear.

Haciendo una expansión de Taylor del potencial se obtiene un desarrollo multipolar de las energías. Dentro de este desarrollo, los términos más significativos corresponden a los del tipo monopolar y cuadrupolar, los que darán lugar a dos de los parámetros hiperfinos (corrimiento isomérico y desdoblamiento cuadrupolar, respectivamente).

3.6.3.1.1 Corrimiento Isomérico (CI)

El CI corresponde a la interacción de tipo Coulombiana entre la carga nuclear (no considerada como carga puntual sino como distribuida sobre un volumen finito) y la distribución de cargas electrónicas (sobre todo electrones de tipo s) que penetran en el núcleo.

$$\delta = \left(\frac{2\pi}{3} \right) Ze^2 \langle R^2 \rangle |\psi(0)|^2,$$

donde Ze : carga nuclear,

$\langle R^2 \rangle$: promedio del cuadrado del radio nuclear,

$|\psi(0)|^2$: densidad electrónica en el núcleo.

Al no depender del momento angular del núcleo, la interacción monopolar no produce desdoblamiento alguno en los niveles nucleares, sino sólo un desplazamiento de los mismos (Fig. 3.6). Se denomina CI a la velocidad Doppler que hay que comunicar a la fuente para compensar

dicho desplazamiento. Es por ello que este corrimiento caracteriza la diferencia de densidades electrónicas s entre el núcleo emisor y el absorbente.

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

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

donde Z = número atómico,

e = carga del electrón,

$\langle R^2 \rangle_e$ y $\langle R^2 \rangle_f$ = promedio del cuadrado del radio del núcleo en el estado excitado y fundamental respectivamente,

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

El CI proporciona información acerca de estados de oxidación, estados de espín, propiedades de ligadura, covalencia y electronegatividad.

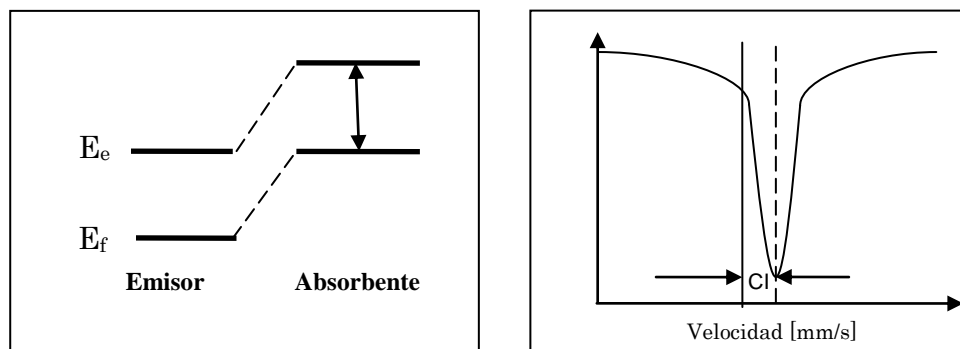


Fig. 3.6: Corrimiento Isomérico.

3.6.3.1.2 Desdoblamiento Cuadrupolar (DC)

El DC proviene de la interacción del momento cuadrupolar nuclear (Q) con el gradiente de campo eléctrico (GCE) producido por una distribución de cargas asimétricas alrededor del núcleo. El Hamiltoniano que expresa esta interacción es:

$$H_Q = \frac{eQ}{2I(2I-1)} \left[V_{zz} I_z^2 + V_{xx} I_x^2 + V_{yy} I_y^2 \right],$$

donde I : espín nuclear,

$I_z, I_x,$ e I_y : operadores de espín convencionales.

En un sistema de ejes adecuado para que $V_{zz} = eq$ (valor máximo del GCE) y definiendo un parámetro de asimetría $\eta = (V_{xx} - V_{yy})/V_{zz}$, se puede expresar como:

$$H_Q = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} \left[3I_z^2 - I(I+1) + \eta \left(I_x^2 - I_y^2 \right) \right].$$

Los núcleos con espín nuclear $I > 1/2$ poseen una densidad de carga no uniforme que puede ser alargada (núcleo prolado) o aplanada (oblado). Q, es una medida de la desviación de esa densidad de carga de la simetría esférica:

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

Luego, sólo los estados nucleares con $Q \neq 0$ pueden interactuar con el GCE. Como Q es constante para un núcleo Mössbauer, las variaciones de la energía cuadrupolar eléctrica se pueden originar únicamente por variaciones del GCE en el núcleo.

Por ejemplo, el ^{57}Fe en el estado fundamental tiene momento angular $I = 1/2$, por lo tanto no sufre desdoblamiento cuadrupolar. En el estado excitado $I = 3/2$, y en consecuencia se desdobra en dos subniveles, con $m_{3/2} = \pm 3/2$ y $m_{1/2} = \pm 1/2$, que producen energías de perturbación que se traducen en un espectro de dos líneas (doblete). La separación entre líneas del espectro Δ se conoce como DC (Fig. 3.7).

$$\Delta = \frac{e^2 Q q}{2} \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right)^{1/2}.$$

Existen dos contribuciones al GCE, la primera debido a las cargas exteriores al átomo y la segunda que depende de la distribución asimétrica de los electrones de valencia.

De lo mencionado anteriormente se deduce que el DC da información sobre el estado de oxidación, el número de coordinación y la distorsión de la red cristalina.

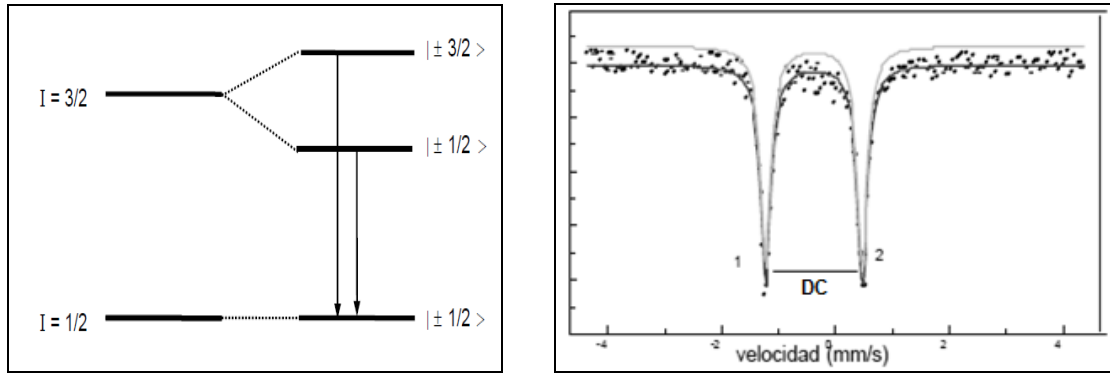


Fig. 3.7: Desdoblamiento Cuadrupolar.

3.6.3.2 Interacción Magnética

3.6.3.2.1 Campo Magnético Hiperfino

La interacción magnética más intensa se debe a la interacción dipolar. Los núcleos con $I \neq 0$ poseen momento magnético y pueden interactuar con un campo magnético. El hamiltoniano que describe esta interacción es:

$$H_M = -\mu \cdot \mathbf{B},$$

Donde, μ : momento magnético y \mathbf{B} : campo magnético.

Tomando la dirección del campo magnético en la dirección del eje z, esta ecuación se puede escribir en otros términos, resultando:

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

donde: g_N es el factor nuclear de Landé y β_N el magnetón de Böhr.

Las energías vienen dadas entonces por:

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

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

Por lo tanto la interacción magnética rompe completamente la degeneración de los niveles nucleares con $I \neq 0$ y desdobra cada nivel en $2I + 1$ subniveles igualmente espaciados.

Por ejemplo, el ^{57}Fe , en el estado fundamental ($I = 1/2$) se desdobra en dos subniveles, y en el estado excitado ($I = 3/2$) en cuatro subniveles, de modo que existen seis transiciones permitidas (seis líneas en el espectro Mössbauer). Las líneas del sexteto presentan intensidades con una relación

3:x:1:1:x:3, donde $x = \frac{4\text{sen}^2\theta}{(1 + \text{cos}^2\theta)}$, y θ es el ángulo entre la dirección de los fotones γ y el eje z de

cuantización. Para una muestra policristalina sin campo externo aplicado, la relación de intensidades de las líneas es 3:2:1.

En el espectro, el campo magnético hiperfino (B_{hf}) queda determinado por la distancia entre los picos 1 y 6 (Fig. 3.8).

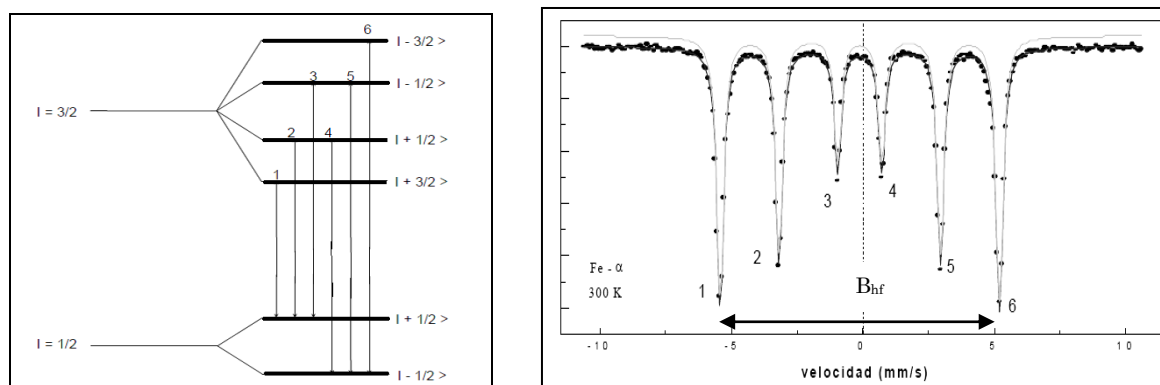


Fig. 3.8: Desdoblamiento Magnético.

3.6.3.3 Interacciones Combinadas

En la mayoría de las sustancias magnéticas el Fe no ocupa un sitio con simetría cúbica ideal, por ello surgen simultáneamente un desdoblamiento cuadrupolar con un desdoblamiento magnético. Esto se traduce en espectros muy complejos, y es por esta razón que la posibilidad de obtener los parámetros hiperfinos directamente desde de las posiciones de línea es nula, debido a que los valores de energía ya no pueden expresarse de manera sencilla.

Esta situación puede simplificarse haciendo dos suposiciones: que el parámetro de simetría (η) es nulo y que el eje principal del GCE se toma paralelo a la dirección del B_{hf} (desdoblamiento cuadrupolar \ll desdoblamiento del campo magnético hiperfino).

Por ello los espectros magnéticamente desdoblados aún siguen consistiendo en seis líneas, pero las cuatro internas están corridas respecto de las externas. Este corrimiento debido a la interacción cuadrupolar está dado por:

$$2\varepsilon_Q = \frac{\Delta(3\cos^2\theta - 1)}{2},$$

donde θ : ángulo entre B_{hf} y el eje principal del GCE.

Debido a la relación angular, el corrimiento $2\varepsilon_Q$ observado difiere del desdoblamiento cuadrupolar Δ , por lo tanto se lo denomina *corrimiento cuadrupolar* (CC) en vez de desdoblamiento cuadrupolar (DC).

3.6.4 Equipo experimental

Un espectrómetro Mössbauer para medir en geometría de transmisión (Fig. 3.9) consta de:

- Fuente Mössbauer
- Transductor de velocidades
- Detector del tipo contador proporcional
- Sistema de amplificación
- Analizador monocanal
- Analizador multicanal
- Computadora

La fuente contiene el precursor radioactivo del isótopo Mössbauer en una matriz adecuada. Para la observación del espectro debe haber un movimiento relativo entre la fuente y el absorbente, por ello se utiliza el transductor de velocidades, cuya función es comunicar la velocidad Doppler a la fuente para modificar la energía de la radiación emitida por la misma. El transductor es un dispositivo electromecánico capaz de realizar movimientos repetitivos impuestos por un generador de ondas que, además, sincroniza el movimiento de la fuente con la adquisición de datos del multicanal.

El absorbente debe tener el mismo isótopo en estado fundamental que el que produce la fuente en estado excitado y en concentración suficiente para la obtención del espectro.

La radiación transmitida por el absorbente es recibida por el detector, que puede ser de tipo contador proporcional. La señal detectada pasa a un sistema de amplificación, el cual se encarga de transformar los pulsos entregados en pulsos gaussianos. Éstos pasan al analizador monocanal, que discrimina aquellos correspondientes a las energías de los gamma de la transición Mössbauer, y los transforma en pulsos lógicos. Luego el multicanal se encarga de registrar los pulsos lógicos en canales, a intervalos de tiempo fijos. El multicanal está sincronizado con el transductor de velocidades, para que a cada intervalo de tiempo le corresponda un incremento de velocidad Doppler.

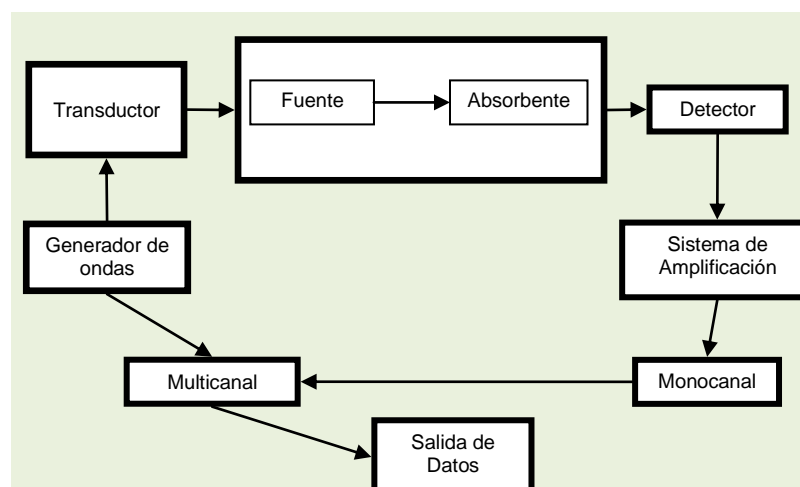


Fig.3.9.: Esquema de un dispositivo experimental usado para Espectroscopia Mössbauer en geometría de transmisión.

3.6.5 Espesor del absorbente Mössbauer

Dar con el espesor adecuado para el absorbente Mössbauer es una tarea compleja. Tanto una muestra demasiado delgada como una demasiado gruesa serán poco eficientes a la hora de medir. Existe un compromiso entre ambos extremos para calcular el espesor óptimo, que será aquel que asegure obtener un espectro bien definido en el menor tiempo posible.

Si la muestra es muy delgada, disminuye la probabilidad de absorción resonante y por lo tanto el efecto; por el contrario, si la muestra es muy gruesa, aumenta la probabilidad de que los fotones de cualquier energía colisionen con la red y no lleguen al detector, con lo cual el espectro tendrá baja estadística.

Se han desarrollado análisis teóricos para optimizar la relación señal-fondo de modo de asegurar una forma de línea Lorentziana; sin embargo existe un límite hasta el cual es aceptable esta aproximación, el cual generalmente se denomina "límite de absorbente delgado". Más allá de ese límite las líneas se deforman aproximándose a gaussianas. En general, el espesor óptimo suele estar por encima del límite de absorbente delgado. Esto implica que si se desea obtener un buen espectro en poco tiempo (espesor óptimo) debe aceptarse una ligera deformación de las líneas. Esta deformación puede ser tenida en cuenta a la hora de ajustar el espectro.

En el desarrollo publicado por G. Long et al. [5] se presentan dos casos extremos para la estimación del espesor óptimo:

- Absorbente compuesto por elementos livianos

En este caso la relación que maximiza el cociente señal-fondo es:

$$\bar{t} = \frac{2}{\mu_e},$$

donde \bar{t} es el espesor másico (g/cm^2) que puede transformarse en espesor t (cm) teniendo en cuenta la densidad del absorbente y μ_e es el coeficiente másico de absorción electrónica del material.

- Absorbente compuesto por elementos pesados

En este caso se genera un aumento de nivel de ruido de fondo debido a la interacción Compton entre el material y los rayos gamma de mayor energía producidos durante el decaimiento de la fuente de radiación utilizada (Co^{57}). Por lo tanto la relación óptima resulta:

$$\bar{t} = \frac{1}{\mu_e}.$$

Considerando los coeficientes de absorción tabulados en [5] y la composición del acero estudiado detallada en la Tabla 4.1 del próximo capítulo, el coeficiente másico de absorción electrónica del acero es de aproximadamente $62 \text{ cm}^2/\text{g}$. Dado que la densidad del acero es de $7,76 \text{ g}/\text{cm}^3$ [27], el espesor óptimo estaría entre 20 y 40 μm .

4. Desarrollo Experimental

4.1 Material de Estudio

El material estudiado mediante diferentes técnicas experimentales fue un acero ASTM A335 P91.

La composición del mismo se detalla en la Tabla 4.1:

Elemento	% Peso	Elemento	% Peso
C	0.10	Nb	0.075
Cu	0.16	Ca	0.0008
Al	0.009	P	0.014
N	0.0605	Cr	8.37
Sb	0.001	V	0.211
Mn	0.36	O	0.0017
Sn	0.008	S	0.001
Ti	0.004	Mo	0.88
B	0.0001	Co	0.01
Pb	0.001	As	0.005
Si	0.24	Fe	88.3379
Ni	0.15		

Tabla 4.1.: Composición química del acero ASTM A335 P91.

Con respecto al estado metalúrgico inicial del material, el mismo se encontró normalizado a 1060°C durante 20 minutos y revenido a 780°C durante 40 minutos. De aquí en adelante, a este estado se lo denomina **estado de recepción**.

4.2 Obtención de Probetas

Las probetas utilizadas fueron discos de 14 mm de diámetro que se obtuvieron en dos etapas a partir de cortes transversales de una pieza cilíndrica de 35 mm de diámetro.

En la primera etapa se utilizó una máquina cortadora Microdisc DH-6P-D, DS Ingeniería con una velocidad de rotación de disco de entre 150 y 200 rpm para obtener láminas circulares de 35 mm de diámetro con espesores diferentes (~200 - 500 μm). En la segunda etapa se cortaron por electroerosión (ver 3.1), a partir de cada uno de los discos anteriores, probetas de 14 mm de diámetro. Para ello se hizo uso de una máquina Marca CT Electromecánica /Modelo C-202, la cual utiliza un electrodo de cobre con la forma y geometría adecuadas para realizar los cortes.

4.3 Tratamientos Térmicos

Con el objeto de producir muestras en el estado metalúrgico normalizado que contuvieran una fracción apreciable de austenita retenida, se aplicó a las mismas un programa térmico que involucró tres etapas:

1. Austenizado a 1050°C durante 30 minutos y enfriamiento al aire.

2. Revenido a 300°C durante 60 minutos y enfriamiento al aire.
3. Normalizado a 1058°C

Para la última etapa se usó un horno tubular marca ORL operado con un programador-regulador de temperatura Novus de tipo PID (Proporcional, Integrativo y Derivativo). Las muestras fueron colocadas en un tubo de cuarzo que se evacuó a una presión mejor que 1×10^{-5} mm Hg, utilizando un sistema de vacío convencional de dos etapas (bomba primaria mecánica y bomba secundaria difusora), con el fin de evitar el fenómeno de la decarburación durante el tratamiento térmico. El horno se deslizó sobre un sistema de rieles ad hoc de tal manera de introducir el tubo de vacío en el interior del tubo del horno, haciendo coincidir la zona de temperatura uniforme del mismo con la posición de las muestras dentro del tubo de vacío. Se calentó el horno a 300 °C/h durante 208 minutos, para llevarlo desde temperatura ambiente (18 °C) hasta la temperatura de austenización (1058°C). Luego se mantuvo isotérmicamente 30 minutos y finalmente se enfrió a temperatura ambiente, deslizando esta vez el horno en sentido contrario y retirando de este modo el tubo de vacío de la zona caliente. El tiempo de enfriamiento se estimó en aproximadamente 10'.

De aquí en adelante a la muestra con este tratamiento se la denomina **tratada térmicamente**.

4.4 Caracterización de las probetas

4.4.1 Microscopias Óptica (MO) y Electrónica de Barrido (MEB)

A continuación se detalla la preparación superficial de las muestras en forma previa al examen metalográfico mediante técnicas de microscopía.

4.4.1.1 Preparación de las muestras

Según la descripción realizada en 3.2, se procedió a la preparación de las muestras. Para su mejor manipulación se adhirieron a un tornillo de desbaste (o *tornillón*) utilizando pegamento, que fue removido al finalizar la preparación por medio de un solvente adecuado.

Se realizó en primer lugar un desbaste manual de las muestras, usando papeles de carburo de silicio al agua de diferentes granulometrías (240, 320, 400 y 600). Luego de cada etapa de desbaste se observó la superficie de la probeta en el microscopio óptico para asegurar que la acción de abrasión se realizaba en un mismo sentido. Con cada cambio de papel se cambió la dirección del pulido a una perpendicular a la precedente para comprobar visualmente la eliminación de las líneas de la granulometría anterior. Luego del desbaste, se procedió a realizar un pulido fino con paños embebidos en pasta de diamante de 6 y 1 μm y lubricados con etilenglicol. Para llevar a cabo este procedimiento se usaron pulidoras rotatorias, moviendo las muestras en sentido contrario al movimiento de la máquina. A través de esta técnica se logró que las probetas obtuvieran una superficie plana y especular. Una vez terminada esta etapa se procedió a un lavado en ultrasonido.

Finalmente se realizó un ataque químico, sumergiendo las probetas en el reactivo de Vilella (cuya composición química se detalla en la Tabla 4.2) durante 30 segundos (tiempo que se estima a través de la experiencia previa). La finalidad de este ataque químico es revelar la microestructura de la superficie.

Reactivo	Composición	Tipo de microestructura a revelar	Tiempo (s)
Vilella	-Alcohol Etílico 100 ml -Ácido Clorhídrico 20 ml -Ácido Pírico 10 mg	Martensítica	30

Tabla 4.2: Composición química y condiciones de uso del reactivo de Vilella.

Una vez que la microestructura fue revelada, se lavaron las muestras con alcohol en un baño de ultrasonido y se llevaron al microscopio óptico para su observación.

4.4.1.2 Observación mediante MO

A través de un microscopio óptico, marca Olympus BX 60M, se logró observar la microestructura, el tamaño y la distribución de fases de las muestras. Se utilizaron objetivos con magnificaciones de 5x, 10x, 20x y 50 x de la imagen real.

Una cámara de tipo CCD marca Nova D3-01, montada sobre el microscopio en forma vertical, permitió obtener micrografías de las muestras estudiadas con distintos aumentos.

4.4.1.3 Observación mediante MEB

Las muestras se prepararon siguiendo los procedimientos descritos en 4.4.1.1 (hasta pulido fino con paño de 1 μm).

Mediante MEB se pueden observar la microestructura y las distintas morfologías y tamaños de los precipitados de segunda fase presentes; además, se pueden obtener imágenes con excelente resolución.

El MEB que se utilizó - marca Carl Zeiss NTS, modelo SUPRA 40- pertenece al Centro de Microscopías Avanzadas de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales (UBA) y cuenta con un cañón de emisión por campo (FEG-SEM).

4.4.2 Difracción de Rayos X

Para poder caracterizar estructuras cristalinas, se tomaron difractogramas de las diferentes muestras.

4.4.2.1 Preparación de las Muestras

Para esta técnica las muestras recibieron el mismo tratamiento de desbaste que se realizó para el examen por MO. La superficie de las mismas fue pulida hasta paño de 1 μm pero a diferencia del procedimiento anteriormente citado, el revelado de la microestructura se obtuvo por un pulido

electrolítico. El pulido electrolítico realizado fue local y por medio del método del tampón (descrito en el capítulo 3.2.1.3), que es el más usado en metales.

4.4.2.2 Experiencias realizadas en el difractómetro de rayos X

Se utilizó un difractómetro marca Panalytical Empyrean, el cual pertenece a la Gerencia de Investigación y Aplicaciones de CNEA. El equipo utiliza radiación de CuK_α y cuenta con un monocromador plano de grafito y un detector ultrarrápido (Pixcel) que permite reducir significativamente el tiempo total de medida. El rango angular explorado se extendió desde 35 hasta 120° (2θ), con un paso de 0.026° .

4.4.2.3 Ajuste de los difractogramas de rayos X

El ajuste de los resultados experimentales se realizó con el software PCW. Para la identificación de fases se compararon las posiciones de los picos experimentales con fichas de la base de datos del ICDD [26]. En cada caso se ajustaron los parámetros de red y el factor de escala.

4.4.3 Espectroscopia Mössbauer

4.4.3.1 Preparación de las muestras

Considerando el objetivo de este trabajo, las muestras fueron preparadas con dos procedimientos diferentes:

1. Se obtuvieron láminas delgadas, de la muestra tratada térmicamente y de la muestra en estado de recepción. Teniendo en cuenta el cálculo realizado en 3.6.5, lo ideal sería obtener láminas entre 20 y $40\ \mu\text{m}$ de espesor. Por la dificultad que conlleva confeccionar láminas tan delgadas sin producir grandes deformaciones en el material, se decidió probar con láminas de $100\ \mu\text{m}$ de espesor. Para ello se llevaron hasta $100\ \mu\text{m}$ las muestras con espesores iniciales de 200 – $500\ \mu\text{m}$, utilizando papel de carburo de silicio. Las muestras adheridas a un tornillón se desbastaron progresivamente en forma manual, utilizando papeles de diferente granulometría (400 y 320). El espesor se controló a través de un reloj comparador (instrumento que se encuentra fijo a un soporte y sirve para comparar alturas mediante una medición indirecta del desplazamiento de una punta de contacto esférica). Una vez que las muestras se despegaron del tornillón, se corroboró la medición del espesor con un calibre.
2. Después de haber obtenido el espectro Mössbauer de las láminas delgadas, se preparó polvo a partir de una lámina de la muestra tratada térmicamente. Para ello se utilizó una lima diamantada (lo que evita que la muestra se contamine con Fe proveniente de la herramienta) y luego se compactó el polvo en un portamuestras de polimetilmetacrilato (lucite) con forma circular de 14 mm de diámetro. El volumen del portamuestras se completó en forma

total con azúcar impalpable (sustancia invisible a los rayos γ emitidos por la fuente), para evitar que la muestra se distribuyera de forma inhomogénea. El portamuestra se selló y se dejó secar. La cantidad adecuada de polvo para confeccionar la muestra se determinó realizando el cálculo en la aproximación de absorbente delgado (ver 3.6.5) [5]. Para el acero estudiado se utilizaron 37 mg.

4.4.3.2 Calibración del equipo

Para calibrar la velocidad de la fuente se utiliza una sustancia con parámetros hiperfinos conocidos. En el presente caso se utilizó Fe metálico (DC; 0 mm/s, B_{hf} : 33.2 T). A partir del ajuste se obtiene la velocidad máxima alcanzada y se determina el intervalo de velocidades correspondientes a cada canal. Los valores de CI en el presente trabajo fueron entonces referidos respecto del valor para el Fe metálico (cuyo centro se adoptó como cero de velocidad).

4.4.3.3 Experiencias realizadas

Los espectros Mössbauer fueron adquiridos en geometría de transmisión, usando una fuente de ^{57}Co en matriz de Rh. Las mediciones fueron tomadas dentro de un rango de velocidades comprendido entre -11 mm/s y 11 mm/s y a temperatura ambiente.

4.4.3.4 Ajuste de los espectros

Los espectros se ajustaron utilizando el software Normos, el cual se basa en el Método de Brand [28]. Este programa utiliza una rutina en donde se especifica la cantidad de subespectros que se quieren ajustar, dando para ello valores iniciales de los parámetros hiperfinos y luego fijando algunos de ellos y dejando que el programa ajuste los restantes. Finalmente, el espectro observado será la superposición de todos los subespectros.

El programa de ajuste utiliza el método de los cuadrados mínimos para minimizar la diferencia entre el espectro observado y el modelo calculado:

$$\chi^2 = \sum_i \frac{(Y_i^{teo} - Y_i^{exp})^2}{Y_i^{exp}}$$

donde Y_i^{teo} son los datos teóricos e Y_i^{exp} son los valores experimentales.

El ajuste es ideal cuando su valor reducido (χ_{red}^2) tiende a la unidad, es decir:

$$\chi_{red}^2 = \frac{\chi^2}{N - n} \rightarrow 1,$$

donde N= número de canales del subespectro y n= número de parámetros a ajustar.

Hay que tener en cuenta que para realizar un buen ajuste es necesario tener un conocimiento previo de la muestra, ya que el ajuste puede ser matemáticamente correcto pero sin embargo no tener significado físico.

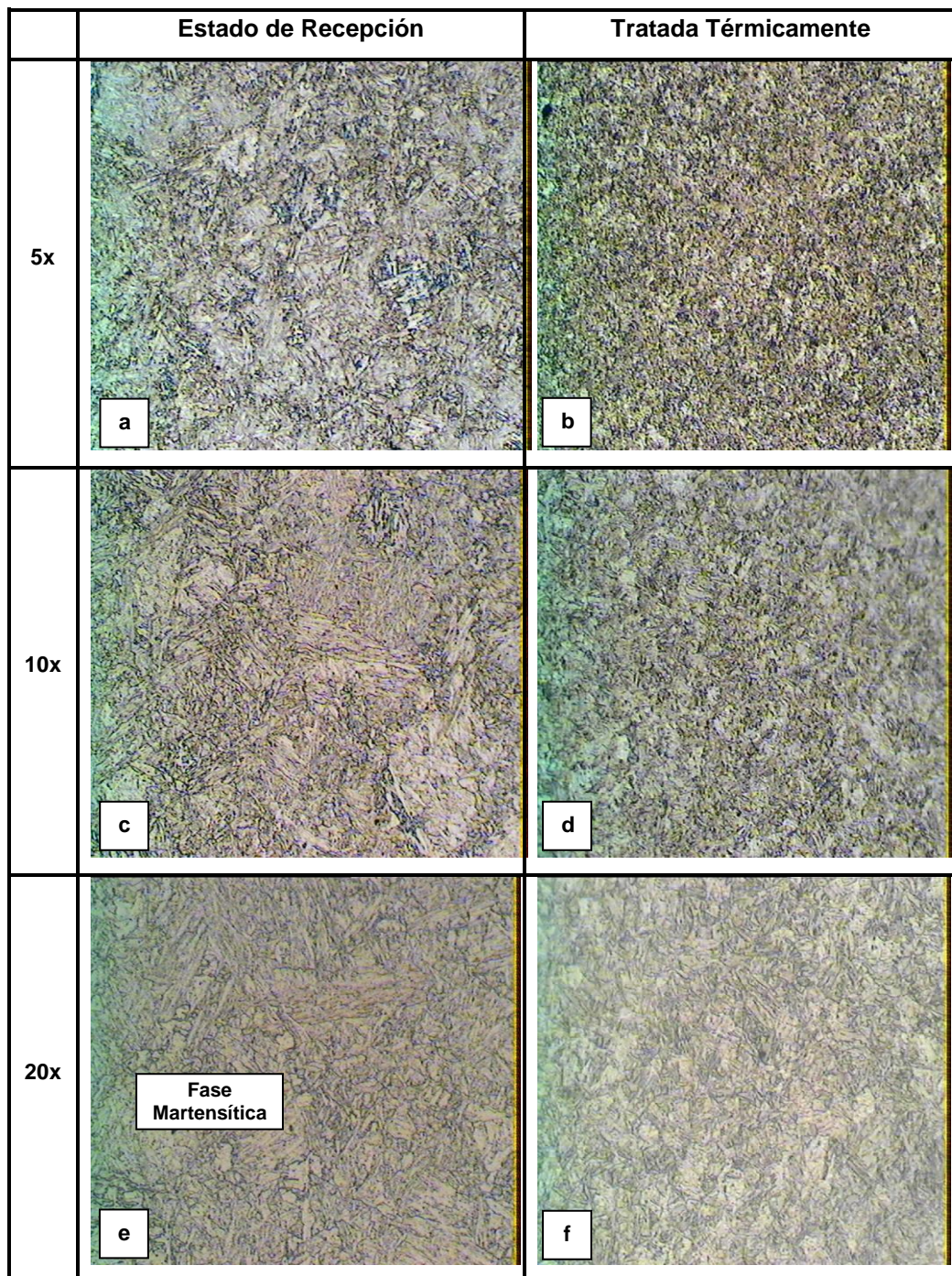
5. Resultados

En este capítulo, se presentan los resultados obtenidos a partir de las técnicas de caracterización.

5.1 Microscopia Óptica y Electrónica de Barrido

5.1.1 Microscopia Óptica

A través del microscopio óptico se obtuvieron imágenes, en las que se puede apreciar la microestructura de las muestras, tanto en el estado de recepción como luego del tratamiento térmico (Fig. 5.1).



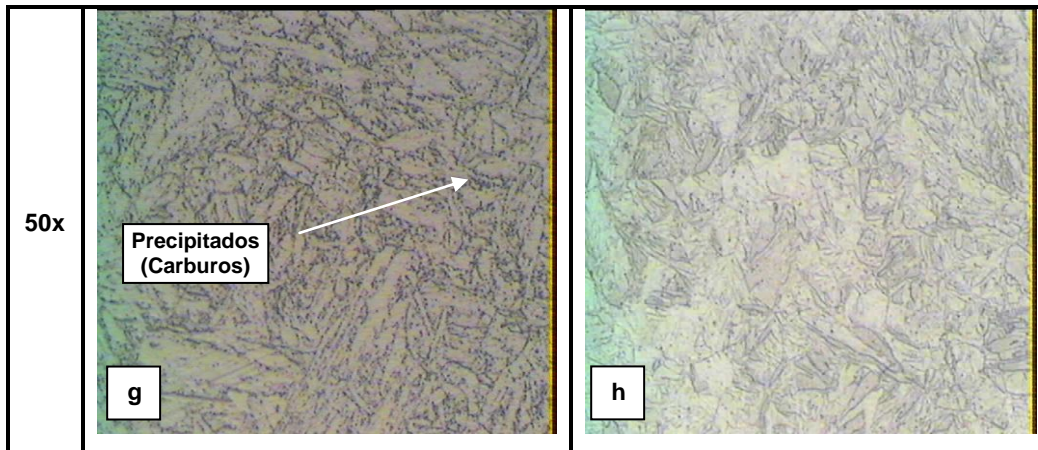


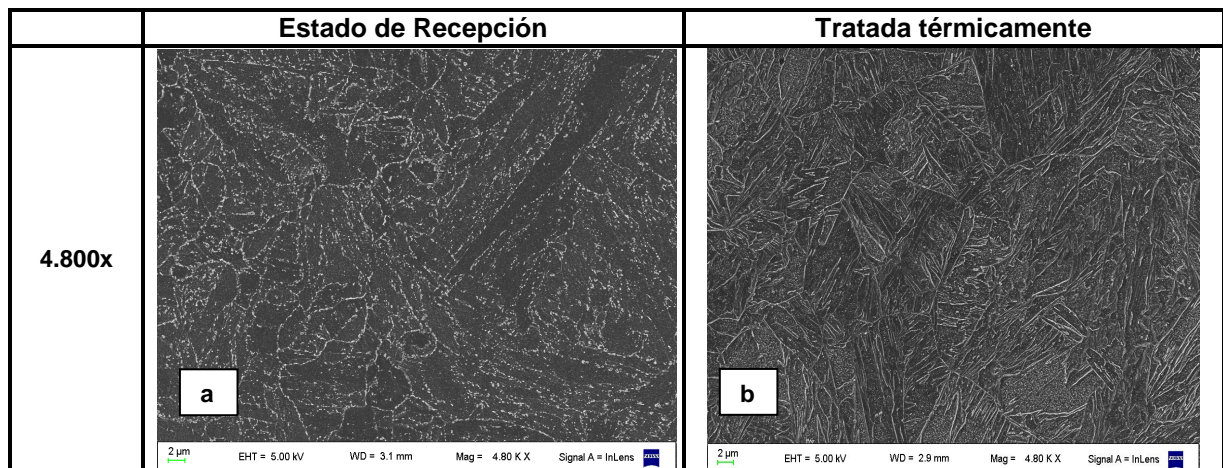
Fig. 5.1.: Micrográficas ópticas correspondientes a la muestra en estado de recepción (columna izquierda) y a la muestra tratada térmicamente (columna derecha) tomadas con diferentes aumentos.

En las micrográficas ópticas correspondientes a la muestra en estado de recepción (Figs. 5.1 a, c, e, y g), se puede observar la presencia de la fase martensítica en forma de listones y también de precipitados (muy probablemente carburos, que se aprecian como puntos negros).

Por su parte, en las micrográficas ópticas correspondientes a la muestra tratada térmicamente (Figs. 5.1 b, d, f, y h), se observa la presencia de fase martensítica en listones, con una gran densidad de ex - bordes de grano austenítico, y también se puede distinguir la presencia de precipitados.

5.1.2 Microscopia Electrónica de Barrido (FEG-SEM)

Para observar con mayor detalle la microestructura de las muestras se tomaron micrográficas electrónicas con FEG-SEM (Fig. 5.2).



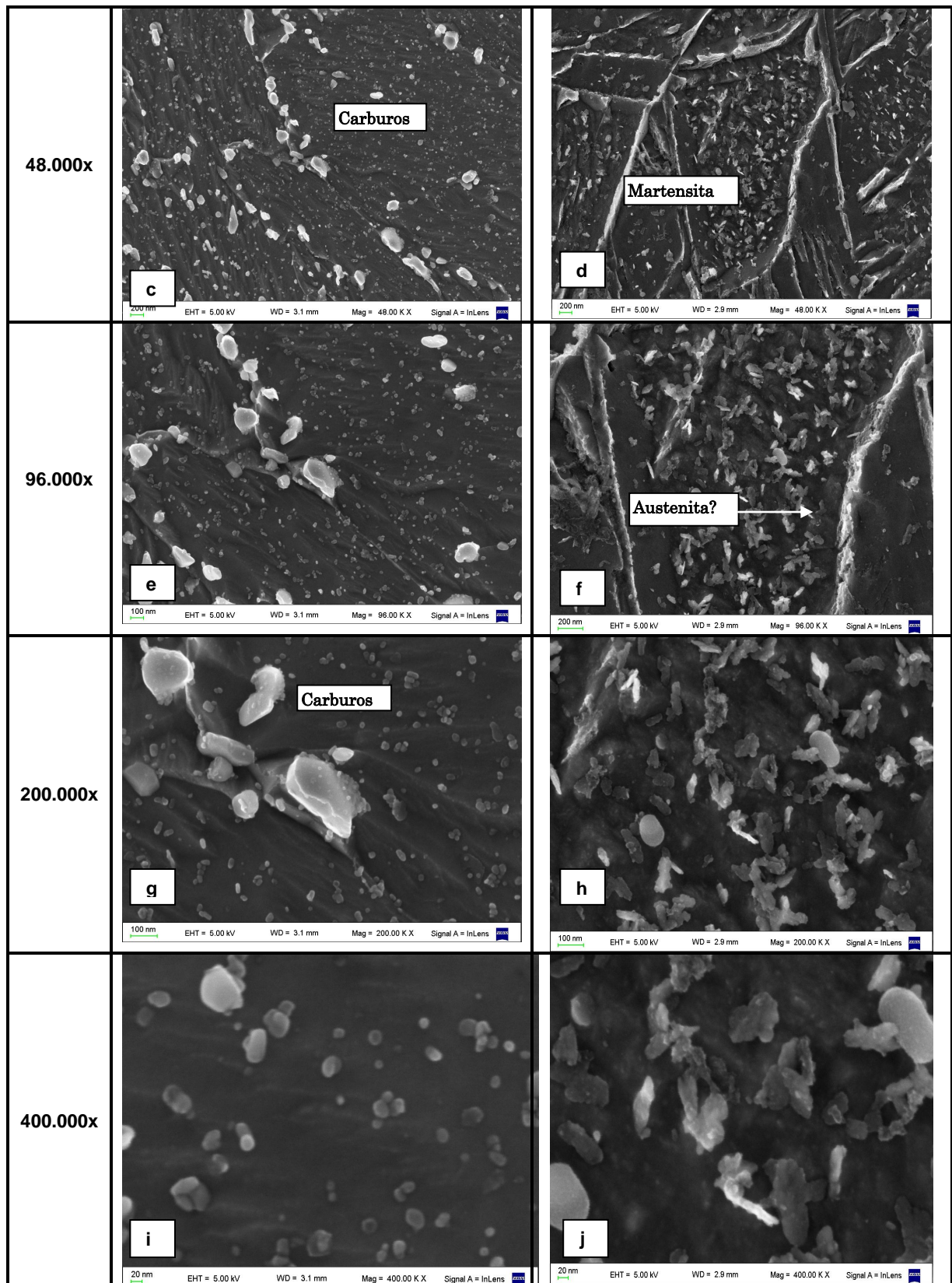


Fig. 5.2: Micrográficas electrónicas correspondientes a la muestra en estado de recepción (columna izquierda) y a la muestra tratada térmicamente (columna derecha) tomadas con diferentes aumentos.

En las micrográficas electrónicas correspondientes a la muestra en estado de recepción (Figs. 5.2 a, c, e, g, i) se pueden apreciar la fase martensítica y los precipitados (muy probablemente carburos) de

diferentes tamaños y morfología esferoidal. Estos precipitados podrían ser de tipo $M_{23}C_6$, ya que su morfología y tamaño concuerdan con los observados en la literatura para ese tipo de carburos [29-30].

En las micrografías correspondientes a la muestra tratada térmicamente (Figs. 5.2 b, d, f, h y j) se distinguen los ex - bordes de grano austeníticos, como así también los paquetes y bloques de listones correspondientes a la fase martensítica. Sobre ellos se advierte además la presencia de láminas que podrían corresponder a la fase austenita retenida [25]. Para los precipitados se observaron dos tipos de morfologías (bastoncillo y roseta). Los de tipo bastoncillo muestran orientaciones según direcciones preferenciales y fueron identificados en trabajos previos de las Gerencias Materiales e Investigación y Aplicaciones de CNEA como de tipo cementita aleada $(Cr_{1-x}Fe_x)_3C$. Por su parte los de tipo roseta podrían corresponder a agrupamientos de precipitados de distinto tipo y morfología con posterior coalescencia de los mismos.

5.2 Difracción de Rayos X

En las Figs. 5.3 -5.5 se muestran los difractogramas obtenidos para la muestra de recepción y la tratada térmicamente con la correspondiente comparación entre posiciones angulares de picos experimentales y posiciones angulares informadas para las fases involucradas; el cotejo se obtuvo por ajuste manual simple de la posición de los picos de los patrones sobre la base de pequeñas variaciones en los parámetros de red de los mismos y tomando como valores iniciales para dichos parámetros los informados por el ICDD (International Center for Diffraction Data) [26].

La Fig. 5.3, correspondiente a la muestra en estado de recepción, posee picos adjudicables a la fase martensítica y otros, de menor intensidad, muy probablemente correspondientes a precipitados de carburos del tipo $M_{23}C_6$. Además de la Fig. 5.4 (correspondiente a una ampliación del difractograma en la región angular $2\theta = 35-60^\circ$), podría inferirse la probable presencia de cementita.

En la Fig. 5.5, se observa que la muestra con tratamiento térmico posee picos correspondientes a las fases martensítica y austenítica. Los picos asignados a las fases $M_{23}C_6$ y M_3C en el difractograma para la muestra en estado de recepción no se aprecian en este caso. Particularmente para los precipitados de tipo M_3C los picos correspondientes podrían estar enmascarados por aquellos de la austenita o tal vez la dirección del haz incidente respecto de la muestra durante la medición, no permitió la observación de esos picos debido a la orientación preferencial que presentan este tipo de carburos [1].

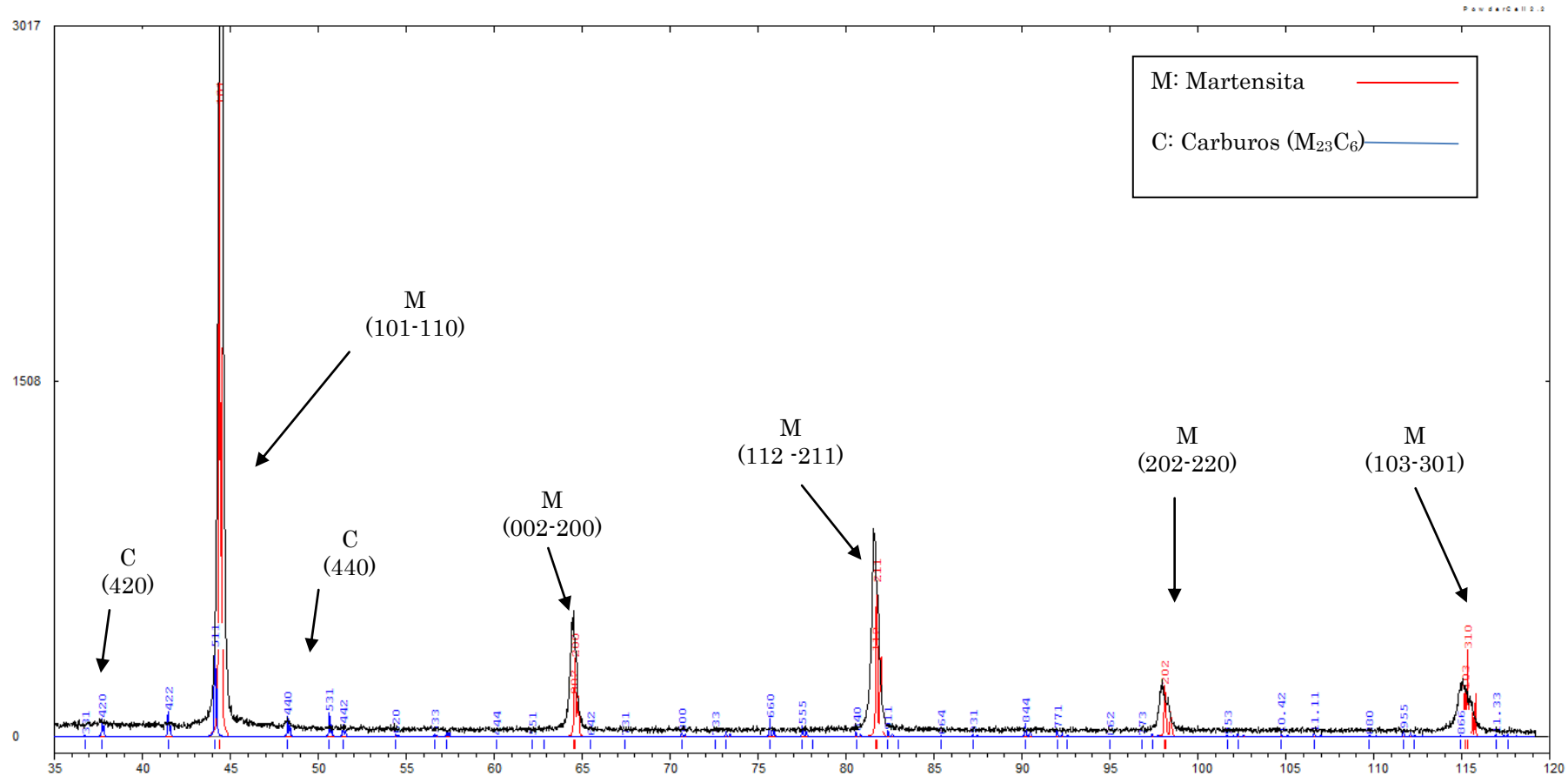


Fig. 5.3 Difractograma correspondiente a la muestra en estado de recepción.

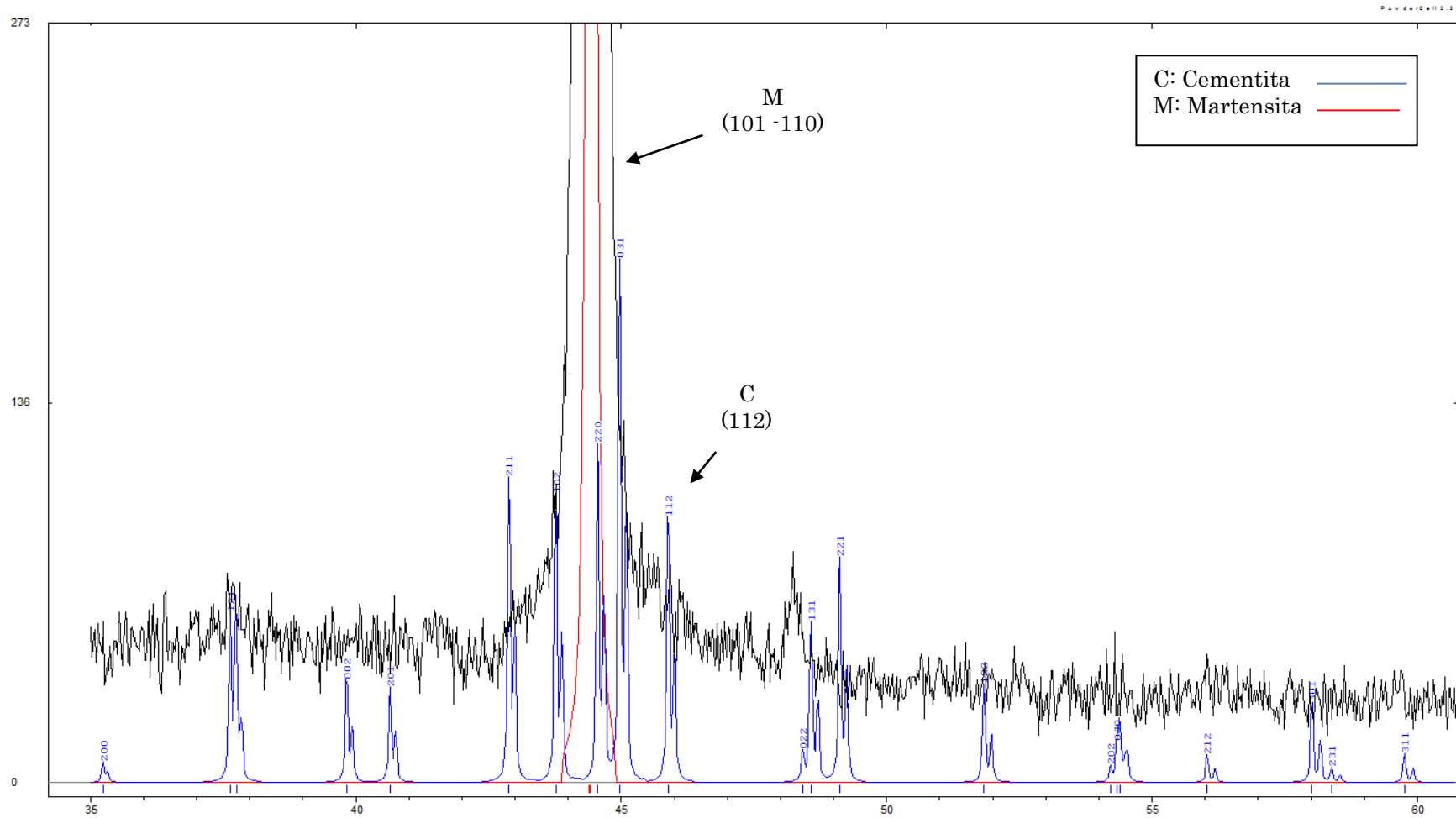


Fig. 5.4. Ampliación del difractograma correspondiente a la muestra en estado de recepción en donde se puede apreciar la posible presencia de cementita.

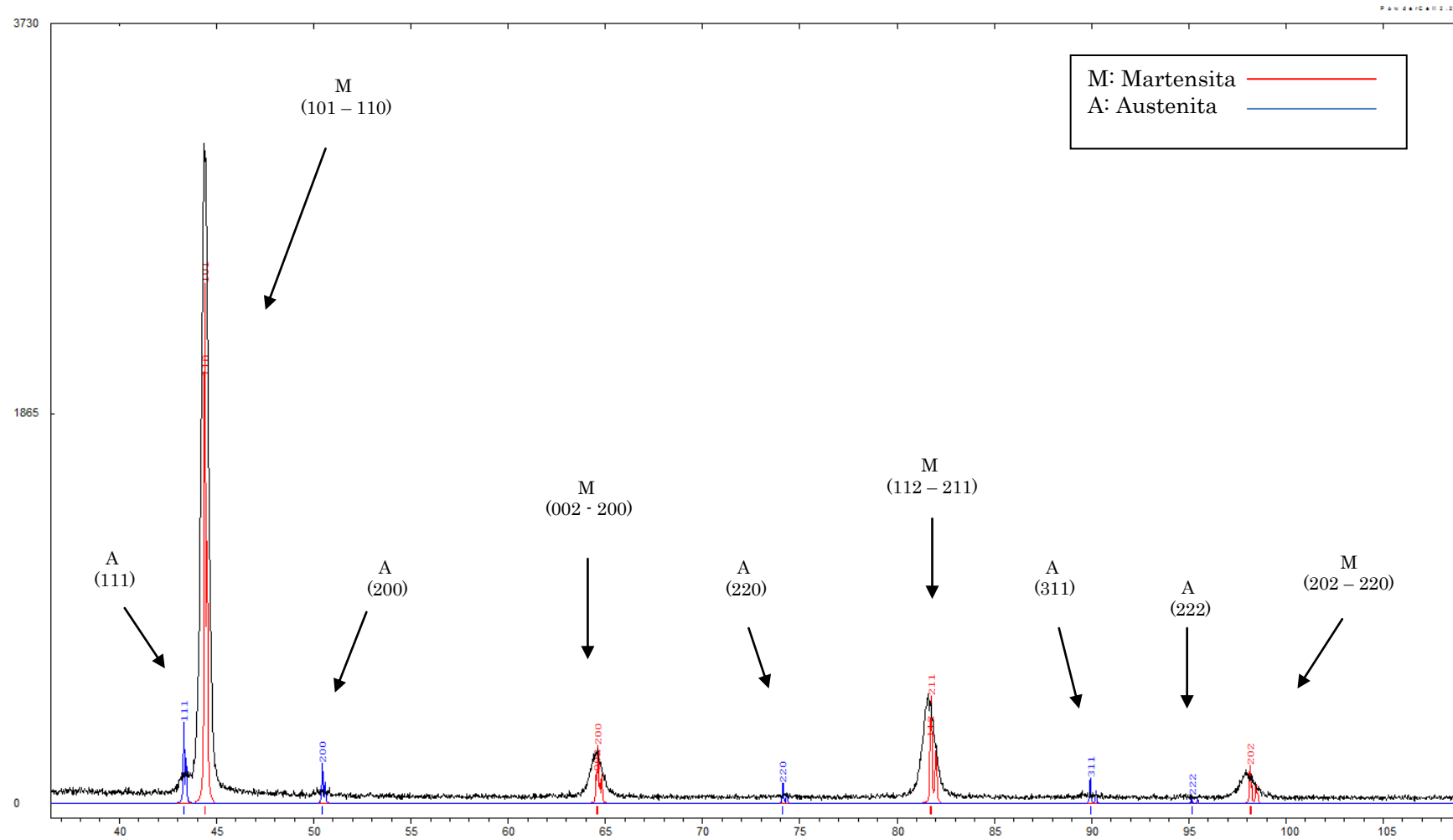


Fig. 5.5 - Difractograma correspondiente a la muestra tratada térmicamente.

5.3 Espectroscopia Mössbauer

Con el fin de hallar un espesor de lámina que arrojase un espectro con buena relación señal – fondo, en un tiempo razonable y sin producir severas deformaciones al adelgazar la lámina (ver 4.4.3.1), se realizaron mediciones para la muestra tratada térmicamente con dos espesores diferentes (100 y 200 μm).

El espectro correspondiente a la lámina de 200 μm no arrojó señal (Fig. 5.6). Por el contrario para la muestra de 100 μm se obtuvo un espectro muy bien definido (Fig. 5.7).

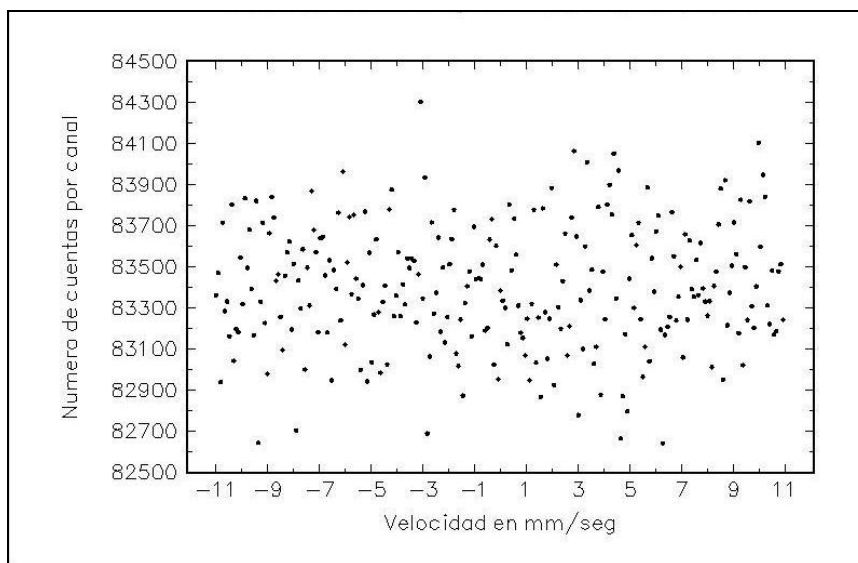


Fig.5.6: Espectro Mössbauer para una lámina de 200 μm de espesor de la muestra tratada térmicamente.

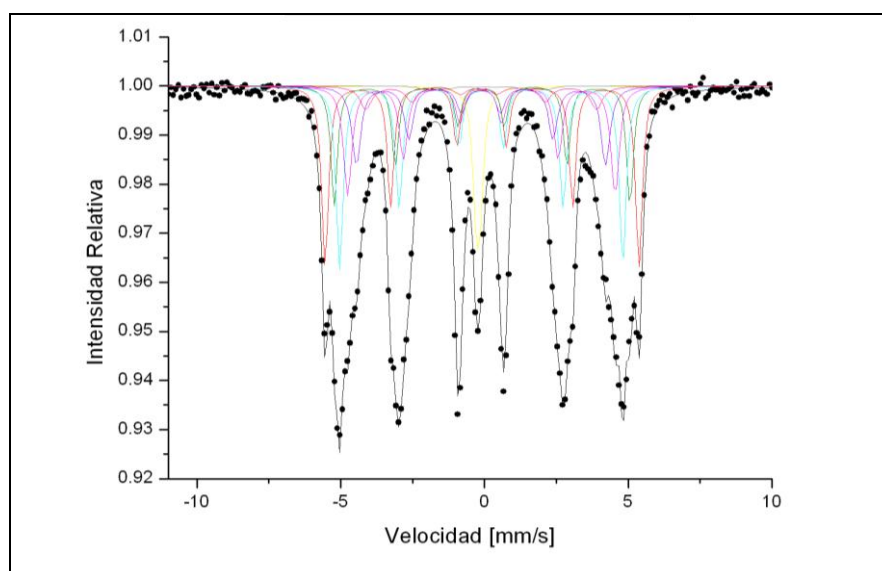


Fig. 5.7. Espectro Mössbauer para una lámina de 100 μm de espesor de la muestra tratada térmicamente.

Para ajustar este espectro se utilizaron ocho subspectros en total. Tomando como referencia el trabajo previo realizado en el Laboratorio de Espectroscopia Mossbauer de la GIyA (CNEA) en este

tipo de aceros [1], se utilizaron seis sextetos para caracterizar la matriz martensítica. Los valores de parámetros hiperfinos surgidos del ajuste (Tabla 5.1) revelaron corrimientos isoméricos y cuadrupolares cercanos a cero y campos magnéticos hiperfinos (B_{hf}) diferentes. La variación de B_{hf} proviene de la influencia de los aleantes en los distintos entornos del átomo resonante (Fe). En el acero estudiado el Cr es el aleante principal y posee además una alta probabilidad de sustituir al Fe en la red (poseen radios atómicos similares). Por lo tanto se observa la tendencia decreciente de B_{hf} asociada al aumento del contenido de átomos de Cr sustitucionales vecinos al Fe, como se reportó en [1].

Por otra parte, el séptimo sexteto posee parámetros hiperfinos que denotan la presencia de carburos de tipo cementita aleada $(Fe_{1-x}Cr_x)_3C$, siendo su abundancia relativa escasa respecto de la matriz.

Finalmente, el doblete observado en el centro del espectro posee parámetros hiperfinos asociados con la posible presencia de austenita retenida [31].

Luego, para corroborar la hipótesis planteada en el capítulo de antecedentes (5.1) acerca de la transformación de austenita a martensita al pulverizar la muestra, a esta misma lámina se la convirtió en polvo y se obtuvo el espectro que se puede apreciar en la Fig. 5.9. Claramente se observa que el pico correspondiente a la austenita ya no es visible. Los parámetros hiperfinos que surgieron del ajuste se detallan en la Tabla 5.1.

Por último, sabiendo que el espesor adecuado es de 100 μm , se levantó un espectro para una lámina de la muestra en estado de recepción (Fig. 5.10). Los parámetros hiperfinos obtenidos a partir del ajuste se presentan en la Tabla 5.1. Es importante notar un doblete central que puede atribuirse a carburos de tipo $(Fe_{1-x}Cr_x)_{23}C_6$ en virtud de los valores de sus parámetros [32-33].

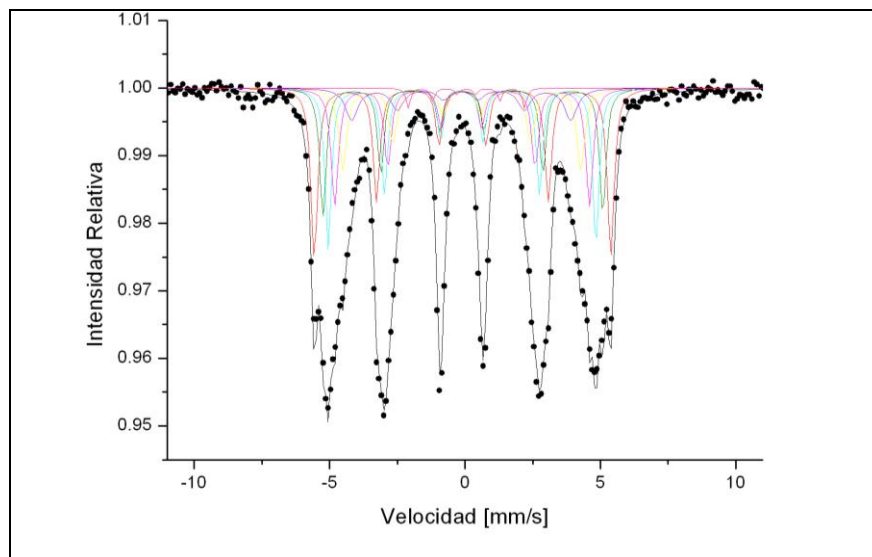


Fig.5.9. Espectro Mössbauer para la muestra tratada térmicamente, en polvo.

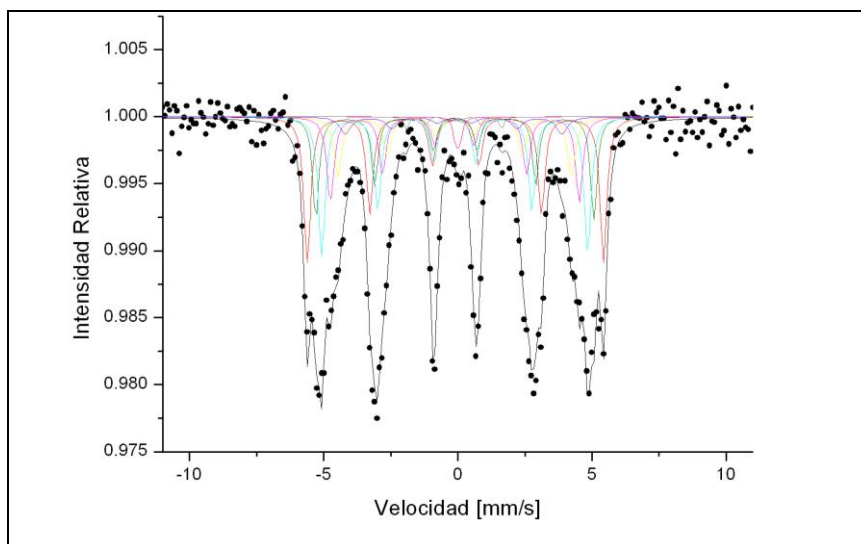


Fig 5.10 Espectro Mössbauer para una lámina de 100 μm de espesor de la muestra en estado de recepción.

MUESTRA TRATADA TÉRMICAMENTE

Lámina 100 μm	1	2	3	4	5	6	7	8
CI	0.02	0.01	-0.01	-0.01	-0.02	-0.05	0.16	-0.11
CC	0.02	0.03	0.01	0.02	0.00	0.09	0.00	
B_{hf}	33.84	31.76	30.52	28.83	26.87	24.87	13.3	
DC								0.12

Polvo	1	2	3	4	5	6	7
CI	0.01	0.01	0	-0.01	-0.01	-0.03	0.16
CC	0.01	0.04	0.00	0.02	0.00	0.014	0.00
B_{hf}	33.96	32.05	30.64	29.14	27.24	25.07	13.30

MUESTRA EN ESTADO DE RECEPCIÓN

Lámina 100 μm	1	2	3	4	5	6	7	8
CI	0.02	0.01	0	0	0	-0.03	-0.05	0.11
CC	-0.01	-0.012	-0.00	0.01	-0.01	-0.03	0.00	
B_{hf}	34.23	32.11	30.72	28.75	26.98	25.02	11.00	
DC								0.16

Tabla 5.1: Valores de parámetros hiperfinos (CI: corrimiento isomérico – CC: corrimiento cuadrupolar – B_{hf} : campo magnético hiperfino – DC: desdoblamiento cuadrupolar). Para la muestra tratada térmicamente (lámina y polvo) y para la muestra en estado de recepción (lámina).

5.4 Resumen de los resultados obtenidos

Muestra	Técnicas de caracterización	Fases asignadas
Estado de recepción	FEG- SEM	M y $M_{23}C_6$
	DRX	M, $M_{23}C_6$ y M_3C
	Mössbauer	M, $M_{23}C_6$ y M_3C
Tratada térmicamente	FEG- SEM	M, A y M_3C
	DRX	M y A
	Mössbauer	M, A y M_3C

Tabla 5.2: Resumen de los resultados obtenidos para las muestras en estado de recepción y tratada térmicamente mediante las distintas técnicas de caracterización.

De la Tabla 5.2 se infiere que en la muestra en estado de recepción se encuentran presentes, además de la matriz martensítica, precipitados de tipo $M_{23}C_6$ y M_3C . Si bien en el análisis mediante FEG – SEM no se observaron los precipitados de tipo M_3C , las técnicas de DRX y Mössbauer pudieron confirmar su presencia.

Para la muestra tratada térmicamente, además de la matriz martensítica, se determinó la presencia de austenita retenida y de precipitados de tipo M_3C , tanto en la observación por FEG – SEM, como mediante el análisis Mössbauer. Sin embargo, en este caso la DRX no fue determinante para su identificación.

6. Discusión y Conclusiones

En el presente capítulo se discuten los resultados enunciados en el Cap. 5 y se presentan las principales conclusiones que se desprenden de los mismos.

Los resultados mostrados en el capítulo precedente son consistentes con los expuestos en informes y contribuciones anteriores dentro de la misma línea de trabajo [1]. El enfriamiento al aire de las muestras austenizadas -o normalizado- produjo la microestructura esperada dentro del rango estimado de velocidades de enfriamiento, esto es, martensita más segundas fases precipitadas de tipo carburo, conjuntamente con una fracción detectable de austenita retenida. Conocer la fracción de austenita retenida es importante ya que su presencia es una fuente potencial de degradación de las propiedades del material en determinados procesos de manufactura (ver 2.5.4).

En línea con los objetivos planteados en la Introducción (1.2), en el presente trabajo se logró un resultado relevante, a saber, la puesta a punto del procedimiento de obtención de absorbentes adecuados para la detección sin ambigüedad de la fase austenita retenida mediante la técnica de Espectroscopia Mössbauer.

En efecto, hasta el presente las mediciones hechas en el Laboratorio de Espectroscopia Mössbauer (GIyA-CNEA) por medio de dicha técnica se habían realizado invariablemente sobre muestras en polvo, mientras que en este estudio se puso en práctica la alternativa de analizar láminas delgadas con un espesor apropiado.

El contraste entre los espectros obtenidos para la muestra tratada térmicamente en forma de lámina y en forma de polvo fue notorio. La fase austenita retenida fue clara e inequívocamente detectada por Espectroscopia Mössbauer cuando la muestra estudiada se obtuvo como lámina delgada, mientras que sólo se vislumbró de manera incipiente cuando la muestra se obtuvo a partir de polvo.

En aras de formular un argumento de plausibilidad para explicar este resultado, podría pensarse en la influencia de los estados de tensión y deformación de una muestra que sufre la transformación austenita-martensita. En efecto, es sabido que la transformación martensítica puede dispararse por sobre la temperatura de comienzo de transformación por deformación de la fase austenítica. Cuando la tensión aplicada está por debajo de la tensión de fluencia de la austenita, la transformación se denomina *asistida por tensión*, y la influencia de la tensión puede ser descrita en términos de una fuerza mecánica impulsora que se suma a cualquier cambio en la energía libre química del material debido a la transformación. Por otra parte, la tensión aplicada puede ser lo suficientemente grande como para introducir en la austenita defectos tales como dislocaciones y bandas de corte, que pueden contribuir a la nucleación de la martensita. En este caso se habla de una transformación *inducida por deformación*, y las teorías al respecto están en consecuencia basadas en la relación entre la densidad numérica de defectos que actúan como sitios de nucleación y la deformación plástica de la austenita.

La dificultad al analizar estos dos modos de influencia del estado mecánico de la muestra sobre la transformación martensítica es que dichos modos se encuentran acoplados y no es trivial separar las contribuciones correspondientes [34]. Como ejemplo de una transición inducida mecánicamente a la temperatura de 60 °C, Skrzypek y col. informan la disminución notoria de la señal de austenita retenida -medida por espectroscopia Mössbauer por electrones de conversión en capas *superficiales* de muestras masivas- en un acero de baja aleación sometido a un ensayo de fatiga por contacto [4]. Por otra parte, en un estudio de la transformación martensítica a temperatura ambiente en un acero “dúplex” (austenítico-martensítico) usando espectroscopia Mössbauer, Blachowski y col. encuentran un resultado similar al que se informa en el presente trabajo, esto es, una diferencia significativa entre la abundancia detectada para la fase austenita cuando la muestra se mide en los estados de polvo y lámina delgada respectivamente. Sus determinaciones incluyen también el caso de materiales con hasta un 80 % de deformación por laminado en frío; sin embargo, la abundancia detectada de la fase austenita retenida cambia sólo ligeramente en función de la deformación introducida cuando las muestras se toman como láminas delgadas, y se torna más evidente cuando las muestras se miden en polvo [3]. Nuevamente, en este último caso es difícil separar las eventuales contribuciones a la deformación correspondientes al laminado y al proceso de obtención de polvo por raspadura del material deformado. Los autores sugieren que en el caso de las láminas la transformación a la martensita se inhibiría por el vínculo mecánico entre las láminas de austenita retenida y la matriz que las rodea, que podría impedir la relajación de la deformación necesaria para la transformación.

También Ning y col. [35] dan cuenta del cambio de la estabilidad relativa entre la austenita y la martensita en el acero T91 como consecuencia de cambios en el estado mecánico de la muestra introducidos a alta temperatura.

El resultado del presente trabajo, por su parte, indicaría que dicha alteración en la estabilidad relativa de ambas fases podría producirse aún a temperatura ambiente por determinado tipo de sollicitación mecánica, esto es, la proveniente de la acción de reducción del material al estado de polvo. Esta hipótesis debería, sin embargo, tener en cuenta que el proceso de adelgazamiento de las láminas por desbaste simple con abrasivos convencionales no arrojó el mismo resultado, es decir, este tipo de deformación no produciría la desestabilización de la austenita retenida a temperatura ambiente con su consiguiente transformación. Esta nueva hipótesis plantea el rumbo del trabajo a futuro.

El presente estudio reafirma la necesidad de recurrir a variadas técnicas de caracterización para realizar un análisis certero del material. Debido a las diferentes resoluciones de las técnicas empleadas y a sus correspondientes limitaciones, algunas fases pueden ser detectadas por algunas técnicas y por otras no. En este trabajo final se mostró que la Espectroscopia Mössbauer en una

lámina de acero puede brindar información completa, que conviene complementar con los resultados obtenidos por otras técnicas de caracterización.

Referencias

- [1] D. A. Carrizo, Tesis de Maestría en Ciencia y Tecnología de Materiales, Instituto Sábato, UNSAM-CNEA (2012).
- [2] M. N. Xaubet, Tesis de Licenciatura en Ciencias Físicas, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, UBA (2014).
- [3] A. Błachowski, K. Ruebenbauer, J. Jura, J. T. Bonarski, T. Baudin, R. Penelle, "Mössbauer study of deformation induced martensitic phase transformation in duplex steel", NUKLEONIKA 48 (Supplement 1):S9–S12 (2003).
- [4] S. Skrzypek, E. Kolawa, J. A. Sawicki, T. Tyliczszak, "A Study of the Retained Austenite Phase Transformation in Low Alloy Steel Using Conversion Electron Mössbauer Spectroscopy and X-ray Diffraction", Materials Science and Engineering 66, p. 145-149 (1984).
- [5] G.J. Long, T.E. Cranshaw, G. Longworth, "The ideal Mössbauer effect absorber thickness", Mössbauer Effect Reference Data Journal 6, p. 42-49 (1983).
- [6] K. Natesan, S. Majumdar, P. S. Shankar and V. N. Sha, *Preliminary Materials Selection Issues for the next generation nuclear plant reactor pressure vessel*, ANL-Ext-06-45 Report, Argonne National Laboratory (2006).
- [7] D. E. Buckthorpe, *Material requirements for the Very High Temperature Reactor –results and progress within the RAPHAEL-IP*, Workshop -Structural Materials for Innovative Nuclear Systems (SMINS) Karlsruhe, ISBN 9789264048072 (4 -6 June 2007, July 2008).
- [8] F. Carré, P. Ivon, P. Chaix, *Innovative Reactor Systems and Requirements for Structural Materials*, Workshop Structural Materials for Innovative Nuclear Systems (SMINS) Karlsruhe, ISBN 9789264048072 (4 -6 June 2007, July 2008).
- [9] F. B. Pickering, A. D. Vassiliou, *Effect of austenitizing temperature on 9Cr-1Mo steel*, Metal Technology (1980) p. 409-413.
- [10] K. Maruyama, K. Sawada, J. Koike, *Strengthening mechanical of creep resistant tempered martensitic steel*, ISIJ International 41 (2001) p 641-653.
- [11] J. Hald, L. Korcakova, *Precipitate stability in creep resistant ferritic steels: experimental investigation and modeling*, ISIJ International 43 (2003) p 420-427.
- [12] A. Zielinska-Lipiec, A. Czyrska-Filemonowicz, P. J. Ennis and O. Wachter, *The influence of heat treatments on the microstructure of 9% chromium steels containing tungsten*, Journal of Materials Processing Technology 64 (1997) p 397-405.

- [13] M. Yoshino, Y. Mishima, Y. Toda, H. Kushima and K. Sawada, *Phase equilibrium between austenite and MX carbonitride in a 9Cr-1Mo-V-Nb steel*, ISIJ International 45 (2005) p 107-115.
- [14] H. D. Kim and I. S. Kim, *Effect of austenitizing temperature on microstructure and mechanical properties of 12%Cr steel*, ISIJ International 34 (1994) p 198-204.
- [15] K. Kaneko, S. Matsumura A. Sadakata, K. Fujita, W. J Moon, S. Ozaki, N. Nishimura and Y. Tomokiyo, *Characterization of carbides at different boundaries of 9Cr-steel*, Materials Science and Engineering A374 (2004) p 82-89.
- [16] H. Cerjak, P. Hofer and B. Schaeffernak, *The influence of microstructural aspects on the service behavior of advanced power plant steel*, ISIJ International 39 (1999) 874-888.
- [17] K. Yamada, M. Igarashi, S. Muneki and F. Abe, *Creep properties affected by morphology of MX in high-Cr ferritic steels*, ISIJ International 41 (2001) p 116-120.
- [18] N. Zavaleta Gutiérrez, Tesis doctoral en Ciencia y Tecnología de Materiales, Instituto Sábato, UNSAM-CNEA (2011).
- [19] Y. Tsuchida, K. Tokuno, K. Hashimoto, *Development and BOF Manufacture of Modified 9Cr-1Mo Steel Plates with Excellent Strength and Toughness*, Nippon Steel Technical Report No. 58 (1993) p. 27-35.
- [20] R. K. Shiue, K. C. Lan, C. Chen, *Toughness and austenite stability of modified 9Cr-1Mo welds after tempering*, Materials Science and Engineering A 287 (2000) p 10-16.
- [21] P. Mayr, T. A. Palmer, J. W. Elmer, E. D. Specht, *Direct observation of phase transformations in the simulated heat-affected zone of a 9Cr martensitic steel*, International Journal of Materials Research 99 (2008) p 1-6.
- [22] B. Ning, Y. Liu, Q. Shi, Z. Gao, L. Yang, *Effects of Austenite Stabilization on the onset of martensite transformation in T91 steel*, Journal of Materials Science and Technology 24 (2008) p 202-206.
- [23] C. Hurtado Noreña, C. A. Danón, M. I. Luppo, P. Bruzzoni, *Identificación de carbonitruros en aceros 9Cr por difracción de Rayos X usando luz sincrotrón*, XXXVII Reunión Anual de la AATN, Buenos Aires (2010).
- [24] H.K.D.H. Bhadeshia, D.V. Edmonds, *“Tempered martensite embrittlement: role of retained austenite and cementite”*, Metal Science June 1979 325-334.

- [25] M. Lomozic, A. Zielińska-Lipiec, “*Microscopic analysis of the influence of multiple thermal cycles on simulated HAZ toughness in P91 steel*”, Archives of Metallurgy and Materials 53, 4, 1025-1034 (2008).
- [26] ICDD, <http://www.icdd.com/products/pdf2.htm>.
- [27] Material Datasheet, ThyssenKrupp Materials International.
- [28] Brand R.A. (1987) Normos program, Internat. Rep. Angewandte Physik, University of Duisburg.
- [29] F. Abe, M. Taneike, K. Sawada, “*Alloy design of creep resistant 9Cr steel using a dispersion of nano-sized carbonitrides*”, International Journal Pressure Vessels Piping 84 (2007) 3–12.
- [30] C.S. Kim, T.S. Park, Ik-Keun Park, “*Experimental Investigation of Creep Behaviour in Ferritic 12Cr-3.45W Steel Using Ultrasonic NDE Technique*”, en *7th International Conference on NDE in Relation to Structural Integrity for Nuclear and Pressurized Components*, Yokohama, 2009.
- [31] A. Szymanska, D. Oleszak, A. Grabias, M. Rosinski, K. Sikorski, J. Kazior, A. Michalski, K. Kurzydowski, “*Phase transformations in ball milled AISI 316L stainless steel powder and the microstructure of the steel obtained by its sintering*”, Review of Advanced Materials Science 8, (2004) 143-146.
- [32] G. Principi, R Frattini, M Magrini, “*Mössbauer analysis of carbides extracted from heat-treated alloy steels*”, Società Chimica Italiana **113** (1983) 281-284.
- [33] M. Vardavoulis, G. Papadimitriou, “*Mossbauer Spectra and Hyperfine Parameters of Iron-Chromium Carbides in Ferritic Stainless Steels*”, Physics Status Solidi **134** (1992) 183-191.
- [34] A. Das, P. C. Chakraborti, S. Tarafder, H. K. D. H. Bhadeshia, “*Analysis of deformation induced martensitic transformation in stainless steel*”, Materials Science and Technology 27 (2011) p 366-370.
- [35] B. Ning, Q. Shi, Z. Yan, J. Fu, Y. Liu, L. Bie, “*Variation of martensite phase transformation mechanism in minor-stressed T91 ferritic steel*”, Journal of Nuclear Materials, 393 (2009) p 54-60.

Agradecimientos

Al Instituto Balseiro y a la Comisión Nacional de Energía Atómica por darme la oportunidad de pertenecer a esta hermosa familia.

A mi familia, que hicieron posible que pueda estar aquí.

A mis directores Cinthia y Ariel por su dedicación, cariño y por la confianza que me han brindado durante la realización de este trabajo.

A todos mis compañeros de carrera, por los momentos compartidos.

A Ramón Castillo, Ricardo Montero y Guillermo Arnaldo por permitirme el acceso al laboratorio de Metalografía.

A Pablo Bruzzoni por su colaboración con los tratamientos térmicos.

A Daniel Vega por su ayuda en Rayos X.

A Claudia Marchi por la operación en FEG SEM.