



**INSTITUTO DE
TECNOLOGIA**

PROF. JORGE A. SABATO

**UNIVERSIDAD NACIONAL
DE GENERAL SAN MARTIN
COMISION NACIONAL
DE ENERGIA ATOMICA**

**MAESTRIA EN
CIENCIA Y
TECNOLOGIA
DE MATERIALES**

**COMPORTAMIENTO EN
TRANSFORMACIÓN Y CARACTERIZACIÓN
MICROESTRUCTURAL DE ACEROS
DE ALTA TEMPERATURA PARA
REACTORES NUCLEARES AVANZADOS**

Denise A. Carrizo

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

**Comportamiento en transformación y caracterización
microestructural de aceros de alta temperatura para
reactores nucleares avanzados (*)**

por Ing. Denise A. Carrizo

Director

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

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

República Argentina

2012



*“La mayor sabiduría que existe
es conocerse a uno mismo”*

-Galileo Galilei-
(1564-1642)

Resumen

El objetivo del presente trabajo es estudiar 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. El material bajo estudio es el acero ASTM A335 P91. El diagrama TEC (Transformación en Enfriamiento Continuo) de este material se ha establecido en la literatura previa [1], por lo que se conocen los campos de las fases principales. La estructura resultante de cada ciclo de enfriamiento dependerá del tamaño de grano austenítico y de la velocidad de enfriamiento.

Se prepararon y analizaron ocho muestras austenizadas a 1050 °C durante 30 minutos y luego enfriadas a distintas velocidades, entre 50 °C/h y 300 °C/h. Se agregaron además una muestra templada en agua y otra enfriada en aire luego de un austenizado en las mismas condiciones.

La determinación y caracterización de fases se llevó a cabo mediante técnicas de Microscopías Óptica y Electrónica de Barrido, Difracción de Rayos X y Espectroscopía Mössbauer.

Los principales resultados obtenidos se pueden resumir del siguiente modo:

- i) Se determinó la velocidad crítica para la formación de martensita en el valor aproximado de 150 °C/h, para las condiciones de austenizado ensayadas.
- ii) Se acotó un intervalo de velocidades, entre 50 y 100 °C/h, dentro del cual se encuentra la velocidad crítica para la formación de ferrita.
- iii) Se determinó la presencia de austenita retenida en las muestras enfriadas a velocidades altas (hasta 115 °C/h inclusive).
- iv) Se obtuvo la evolución de los parámetros de red de las fases presentes en cada muestra en función de las velocidades de enfriamiento.
- v) Se implementó un procedimiento de ajuste para estimar porcentajes de fases mediante el refinamiento por el método de Rietveld, para las muestras que presentan una estructura mixta (martensita y ferrita).
- vi) Se determinó un intervalo de valores para la temperatura M_s entre 365 °C y 415 °C aproximadamente.
- vii) Se determinó la presencia de distintos entornos de Fe (caracterizados por distintos valores de parámetros hiperfinos) debidos a la concentración de aleantes.
- viii) Se estableció el rol decisivo de la técnica de Espectroscopía Mössbauer a la hora de determinar la presencia de carburos de tipo cementita aleada en todas las muestras, lo cual ayudó luego a identificar este tipo de precipitados en las micrografías electrónicas.

Finalmente se propuso una modificación en el diagrama TEC del material, considerando la austenita retenida en el dominio martensítico y parte del dominio mixto ferrítico-martensítico.

Abstract

The aim of the present work is to study the influence of the cooling rate on phase transformations and the resulting microstructure in continuous cooling cycles for fixed austenization conditions. The material under study is the ASTM A335 P91 steel. The CCT (Continuous Cooling Transformation) diagram of this material has been established in previous literature [1], therefore the main phase fields are known.

Eight samples austenized at 1050 °C during 30 minutes and then cooled at different rates, between 50 °C/h and 300 °C/h, were prepared and analysed. Two more samples, water- and air-quenched respectively after being austenized under the same conditions described above, were added.

The identification and characterization of the phases were carried out by Optical and Scanning Electron Microscopy, X-Ray Diffraction and Mössbauer Spectroscopy.

The main results derived for this study can be summarized as follows:

- i) i) The critical velocity for martensite formation was determined at around 150 °C/h for the tested austenization conditions.
- ii) A range of velocities, between 50 °C/h and 100 °C/h was found, for the critical velocity of ferrite formation.
- iii) Retained austenite presence was determined in the samples obtained at higher cooling rates (up to 115 °C/h inclusive).
- iv) The lattice parameters evolution of the phases in each sample as a function of the cooling rate was shown.
- v) A fitting procedure was established for estimating the phase fraction by using the Rietveld refinement method, for those samples exhibiting a mixed structure (martensite and ferrite).
- vi) A range of values, between 365 °C and 415 °C, was suggested for M_s temperature.
- vii) The presence of different neighbourhoods of the Fe atom (characterized by different values of the hyperfine parameters) due to the alloying elements concentrations was determined.
- viii) Mössbauer Spectroscopy role was decisive to determine the presence of alloyed cementite carbides in all of the samples, this fact helping therefore to identify this type of precipitates in the electronic micrographies.

Finally, a modification to the material CCT diagram was proposed, considering the retained austenite in the martensitic domain and in part of the mixed ferritic-martensitic domain.

Introducción

Los aceros ferrítico-martensíticos 9 % Cr son utilizados para aplicaciones en equipos que trabajan a alta temperatura, como por ejemplo compresores de turbinas a gas, rotores de turbinas a vapor, componentes de calderas, cañerías, reactores químicos y nucleares, etc., ya que presentan una excelente combinación de propiedades relacionadas con la resistencia mecánica y la oxidación en esas condiciones. Dichas propiedades fueron mejorándose a lo largo del tiempo en las sucesivas familias de aceros desarrolladas. En particular, los aceros 9Cr1Mo modificados surgieron a partir de la adición de aleantes como Nb, V y N al acero 9Cr1Mo estándar, resultando un aumento sustancial de la resistencia al creep comparada con otros aceros tradicionales. Debido a estas mejoras, rápidamente comenzaron a aparecer aplicaciones en la industria de la generación de energía.

Desde el punto de vista de la industria nuclear, los materiales estructurales de alto rendimiento son cruciales para el éxito de la nueva generación de reactores de fisión (Generación IV). Los conceptos propuestos para estos reactores implican condiciones de funcionamiento sumamente exigentes que incluyen temperaturas de operación elevadas, enfriamiento por metal líquido y exposiciones prolongadas a la radiación neutrónica y gamma. Dentro de este escenario los aceros ferrítico-martensíticos de alta temperatura son muy estudiados y han sido propuestos como primeros candidatos para componentes estructurales dentro y fuera del núcleo de estos reactores.

De las consideraciones precedentes surge la elección del acero ASTM A335 grado P91 (9Cr1MoNbNV) como material de estudio en esta Tesis; a ello se agrega la existencia de antecedentes de estudios similares dentro de CNEA [2,3] y la mención explícita al interés en el desarrollo de líneas de trabajo vinculadas con la temática de Generación IV dentro del Plan Estratégico 2010-2019 de la Institución.

La labor de la presente Tesis estuvo orientada al estudio del comportamiento del material cuando es sometido a ciclos de enfriamiento continuo en condiciones fijas de austenizado; en especial, a la identificación y caracterización de las fases resultantes de dicho ciclo.

El diagrama TEC del material presenta tres campos de fases principales, a saber, austenítico, ferrítico y martensítico, con la presencia añadida de carburos o carbonitruros precipitados. Por ello, dependiendo de las condiciones de austenizado y de la velocidad de enfriamiento, la microestructura final de una muestra luego de un ciclo de enfriamiento continuo puede ser martensita, ferrita o una mezcla de ambas, con la mencionada presencia de carburos, nitruros o carbonitruros. Para estudiar la influencia de la velocidad de enfriamiento sobre las transformaciones de fase y la microestructura resultante se realizaron distintas experiencias fijando las condiciones de austenizado y enfriando las muestras a diferentes velocidades.

Para la observación de la microestructura se recurrió a las Microscopías Óptica y Electrónica de Barrido. Se caracterizaron además las estructuras cristalinas mediante Difracción de Rayos X, y se obtuvieron también los parámetros de red y los porcentajes estimados de las fases mayoritarias presentes en cada muestra. Por otra parte se realizaron mediciones mediante Espectroscopía Mössbauer a temperatura ambiente para estudiar la estructura hiperfina.

Se discutieron los resultados obtenidos y se compararon con información previa de la literatura. Es importante destacar que las técnicas experimentales mostraron una buena complementariedad entre sí para brindar una idea global del comportamiento del acero estudiado bajo las condiciones anteriormente mencionadas.

El trabajo se presenta dividido en los siguientes capítulos:

Capítulo 1: *Introducción Teórica*: Presenta los conceptos fundamentales de metalurgia física utilizados durante el desarrollo del presente trabajo.

Capítulo 2: *Motivación y Antecedentes* Se exponen las características básicas del proyecto Generación IV de reactores de fisión y los aspectos particulares de la metalurgia de los aceros 9 % Cr de interés para este trabajo.

Capítulo 3: *Técnicas Experimentales y de Caracterización. Fundamentos*: Desarrollo de los fundamentos teóricos correspondientes a las técnicas experimentales utilizadas durante este trabajo.

Capítulo 4: *Técnicas Experimentales y de Caracterización. Procedimiento Experimental*: Descripción de los procedimientos experimentales puestos en práctica para los ensayos realizados y las técnicas de caracterización empleadas.

Capítulo 5: *Resultados*: Se presentan los resultados obtenidos para cada muestra mediante las distintas técnicas de caracterización.

Capítulo 6: *Discusión*: Discusión de los resultados obtenidos.

Capítulo 7: *Conclusiones*: Principales conclusiones obtenidas en el presente trabajo.

Índice

1. Introducción Teórica..... 11

1.1 Algunas definiciones.....11

1.2 Diagramas de fase Fe-C. Fases estables y metaestables..... 11

1.3 Tratamientos térmicos usuales en aceros..... 13

1.4 Transformación martensítica..... 17

1.5 El sistema Fe-Cr-C. Diagramas de fase..... 18

1.6 Diagramas de estado TTT y TEC..... 20

2. Motivación y Antecedentes.....23

2.1 Estudios prospectivos sobre reactores nucleares de Generación IV.....23

2.2 Materiales estructurales para reactores de Generación IV.....25

2.3 Aceros 9 % Cr.....26

2.3.1 Microestructura en el estado estándar 26

2.3.2 Aceros 9% Cr: segundas fases precipitadas..... 27

2.4 Diagrama TEC de un acero ASTM A335 P91.....28

2.4.1 Transformación austenita → ferrita..... 30

2.4.2 Presencia de austenita retenida luego de un enfriamiento continuo..... 30

3. Técnicas experimentales y de caracterización. Fundamentos..... 31

3.1 Microscopía Óptica..... 31

3.2 Microscopía Electrónica de Barrido..... 33

3.3 Difracción de Rayos X.....35

3.3.1 Formación de un espectro de difracción.....35

3.3.2 El difractómetro convencional..... 36

3.3.3 Análisis del patrón de difracción.....38

3.3.4 El método de refinamiento de Rietveld..... 38

3.3.4.1 El modelo.....38

3.3.4.2 Parámetros a refinar.....39

3.3.4.3 El refinamiento de Rietveld en la práctica.....39

3.3.4.4 Calidad del refinamiento.....39

3.4 Espectroscopía Mössbauer.....40

3.4.1 El efecto Mössbauer.....41

3.4.2 Isótopos Mössbauer..... 42

3.4.3 Espectros Mössbauer..... 43

3.4.4 Interacciones Hiperfinas.....44

3.4.4.1 Corrimiento Isomérico.....45

3.4.4.2 Desdoblamiento Cuadrupolar..... 46

3.4.4.3 Campo Magnético Hiperfino..... 48

3.4.4.4 Interacciones combinadas.....49

3.4.5 Equipo experimental.....50

3.5 Dilatometría..... 51

3.5.1 Diagramas de calentamiento y enfriamiento continuo..... 51

3.5.2 Equipo experimental..... 54

3.5.2.1 Medición de dilatación.....54

3.5.2.2 Calentamiento y vacío.....55

3.5.2.3 Refrigeración.....55

3.5.2.4 Control.....56

4. Técnicas experimentales y de caracterización. Procedimiento experimental.57

4.1 Estado de recepción del material..... 57

4.2 Tratamientos térmicos.....57

 4.2.1 Geometría y preparación de probetas para tratamiento térmico..... 57

 4.2.2 Horno tubular..... 58

 4.2.2.1 Determinación del perfil de temperaturas del horno..... 58

 4.2.2.2 Realización de las experiencias..... 58

 4.2.3 Dilatómetro..... 58

 4.2.3.1 Calibración..... 59

 4.2.3.2 Determinación del perfil de temperaturas del horno..... 59

 4.2.3.3 Realización de las experiencias..... 60

4.3 Caracterización..... 61

 4.3.1 Microscopías Ópticas (MO) y Electrónica de Barrido (MEB)..... 61

 4.3.1.1 Preparación de muestras..... 61

 4.3.1.2 Observación mediante MO..... 61

 4.3.1.3 Observación mediante MEB..... 61

 4.3.2 Difracción de Rayos X (DRX)..... 62

 4.3.2.1 Preparación de muestras..... 62

 4.3.2.2 Realización de las experiencias..... 62

 4.3.2.3 Ajustes de los difractogramas..... 63

 4.3.3 Espectroscopía Mössbauer..... 63

 4.3.3.1 Preparación de muestras..... 63

 4.3.3.2 Calibración..... 64

 4.3.3.3 Realización de las experiencias..... 65

 4.3.3.4 Ajustes de los espectros..... 65

5. Resultados.....67

5.1 Microscopías Ópticas y Electrónica de Barrido.....67

 5.1.1 Microscopía Óptica..... 67

 5.1.2 Microscopía Electrónica de Barrido (FEG-SEM)..... 72

5.2 Difracción de Rayos X.....82

5.3 Espectroscopía Mössbauer.....102

5.4 Curvas dilatométricas. Temperaturas de transformación.....110

6. Discusión..... 115

6.1 Transformaciones de la fase matriz durante el enfriamiento continuo.....115

6.2 Evolución de los parámetros de red las fases martensita y austenita retenida....117

6.3 Estructura de la matriz en el dominio mixto y refinamiento Rietveld.....118

6.4 Valor de la temperatura M_s119

6.5 Estructura hiperfina de la matriz.....119

6.5 Fases precipitadas.....124

7. Conclusiones.....129

APENDICE.....131

Referencias.....175

Agradecimientos.....179

1. Introducción Teórica

En este Capítulo se presentan la introducción al material y las herramientas teóricas para el desarrollo del presente trabajo.

1.1 Algunas definiciones

A continuación se definen términos básicos de uso frecuente en el desarrollo de este trabajo.

Fase

Es una porción de un sistema material cuya composición y propiedades son homogéneas y que es físicamente distinguible de otras partes del sistema.

Componentes

Los componentes de un sistema son los elementos químicos o compuestos que lo conforman, y la composición química de la fase o del sistema puede describirse dando las cantidades relativas de cada componente.

Solución sólida

Una *solución sólida* se forma cuando, adicionando átomos de *solute* a un material *solvente*, la estructura cristalina se mantiene y el material continúa siendo monofásico. Las soluciones sólidas pueden ser *sustitucionales* (cuando los átomos de soluto reemplazan o sustituyen a los átomos de solvente) o *intersticiales* (cuando los átomos de soluto se ubican en los intersticios de la estructura cristalina del solvente).

Precipitación

Una *reacción de precipitación* es una transformación de fase cuya ecuación puede escribirse en la forma $\alpha' \rightarrow \alpha + \beta$, donde α' es una solución sólida metaestable sobresaturada, β es una fase precipitada estable o metaestable y α es una solución sólida más estable, con la misma estructura cristalina que α' pero con una composición más cercana al equilibrio.

1.2 Diagrama de fases Fe-C. Fases estables y metaestables

Uno de los sistemas de aleaciones binarias más importante en el ámbito de la metalurgia física es el hierro-carbono. Los aceros y fundiciones, esto es, los materiales estructurales primarios en la mayor parte de las aplicaciones tecnológicas, son esencialmente aleaciones hierro-carbono. La Figura 1.1 representa una parte del diagrama de fases hierro-carbono.

El hierro puro, al calentarse, experimenta dos cambios de estructura cristalina antes de fundir. A temperatura ambiente la fase estable es la *ferrita* o hierro α , que tiene estructura cristalina cúbica centrada en el cuerpo (bcc). La ferrita experimenta a 912 °C una transformación polimórfica a *austenita* o hierro γ , con estructura cristalina cúbica centrada en las caras (fcc). La austenita persiste hasta 1394 °C, temperatura a la que vuelve a convertirse en una fase bcc conocida como *ferrita* δ , que funde a 1538 °C. Todos estos cambios aparecen a lo largo del eje vertical izquierdo del diagrama de fases.

El eje de composiciones en la Figura 1.1 sólo llega hasta el 7.0 % en peso de C, la concentración de 6.70 % de C coincide con la del compuesto intermedio carburo de hierro o cementita (Fe_3C), representado por una línea vertical en el diagrama de fases. Así, el sistema hierro-carbono se puede dividir en dos partes: una rica en hierro, mostrada en la Figura 1.1 y otra parte no mostrada de composición comprendida entre 6.70 y 100 % C (grafito puro). Prácticamente todos los aceros y fundiciones tienen porcentajes de carbono inferiores al 6.70 % C. La Figura 1.1 muestra, propiamente, el diagrama Fe- F_3C , ya que el Fe_3C se toma como un componente. La convención y la conveniencia imponen expresar la concentración en % C en lugar de % Fe_3C ; 6.70 % en peso de C corresponde al 100 % en peso de F_3C .

Otros aspectos de interés, que podemos señalar en la Figura 1.1, son las temperaturas críticas. Primero la temperatura A_1 (727 °C), donde ocurre la transformación mediante la cual la solución sólida γ da origen a un constituyente de dos fases (ferrita y cementita) denominada *eutectoide*. Luego la temperatura A_3 , que corresponde al punto donde la ferrita α se transforma a austenita γ . Dicha transformación sucede a 912 °C para el Fe puro y al aumentar el contenido de C la temperatura de transformación va disminuyendo.

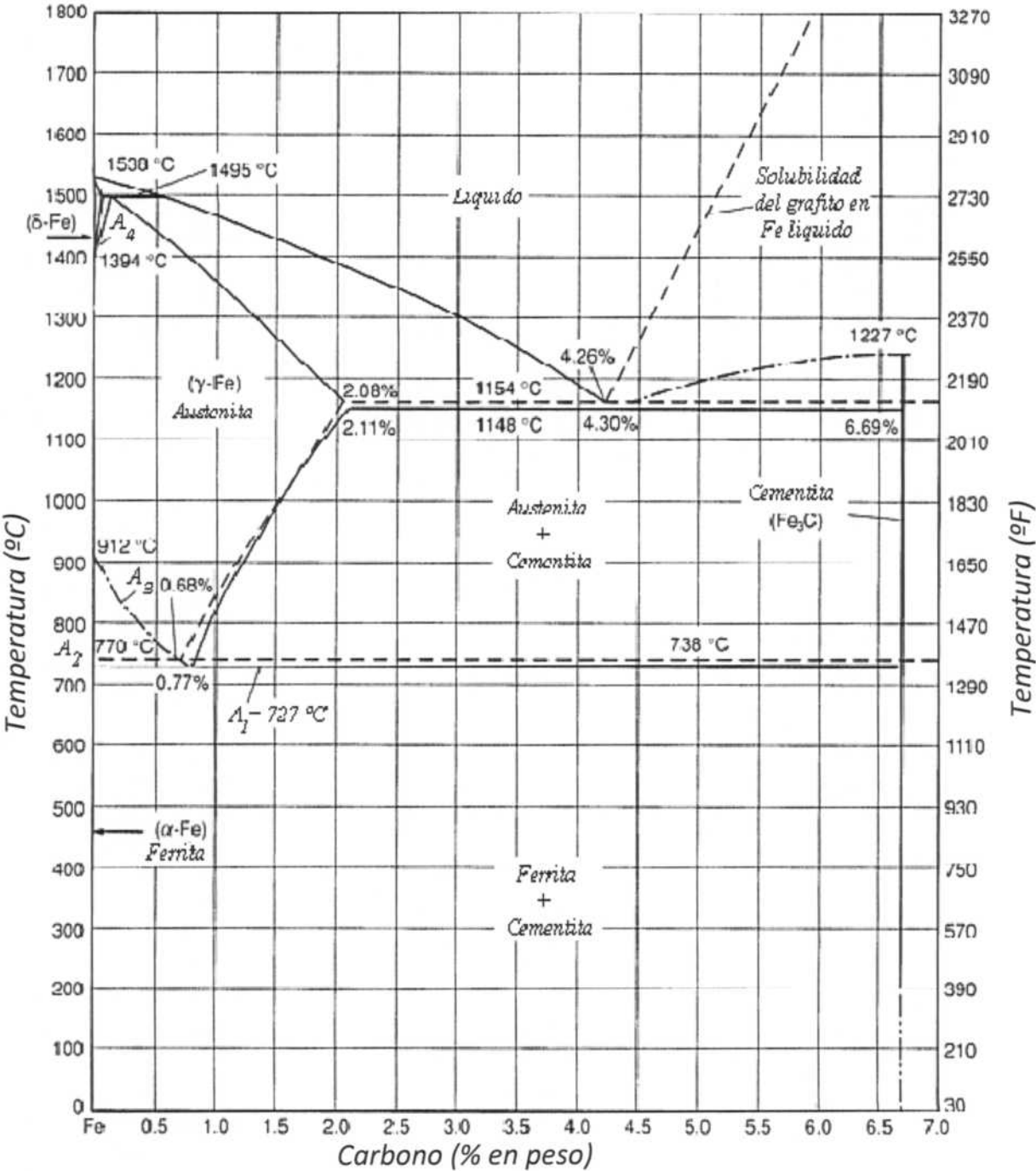


Figura 1.1. Diagrama de fases Fe-C [4].

La tercera temperatura crítica es la A_4 , donde la austenita se transforma en ferrita δ . La transformación comienza en 1394°C para el Fe puro y luego la temperatura de transformación sufre un incremento proporcional al aumento del contenido de C. La temperatura A_2 (769 °C) corresponde al punto en que la ferrita cambia de estado magnético (de ferro a paramagnética). Esta transformación no involucra cambios en la estructura

cristalina. Los puntos A_1 , A_3 y A_4 pueden determinarse fácilmente mediante análisis térmicos o dilatometría durante ciclos de enfriamiento o calentamiento, y así, para cada temperatura se obtiene un valor A_c para el calentamiento y un valor A_e para el enfriamiento.

El carbono es un soluto intersticial en hierro y forma soluciones sólidas con la ferrita α , la austenita γ y la ferrita δ .

En la ferrita α sólo son solubles muy pequeños tenores de C y la concentración máxima alcanza el 0.022 % en peso a 727 °C. Esta pequeña solubilidad se explica teniendo en cuenta la forma y el tamaño de los intersticios en la estructura bcc, que dificultan la acomodación de los átomos de C. Aunque presente en muy baja proporción, el carbono ejerce una gran influencia en las propiedades mecánicas de la ferrita; esta fase es relativamente blanda, ferromagnética por debajo de los 768 °C y posee una densidad de 7,88 g/cm³.

La austenita, o fase γ del hierro, no es estable por debajo de los 727 °C. La máxima solubilidad del carbono en austenita es 2.11 % en peso a 1148 °C. Esta solubilidad es aproximadamente 100 veces superior a la máxima para la ferrita bcc, ya que los intersticios en la estructura fcc tienen la forma y el tamaño adecuados como para que la deformación impuesta a los átomos de hierro vecinos, cuando se llenan de átomos de carbono, sea mucho menor. La austenita es paramagnética.

La cementita (Fe_3C) se forma cuando se excede el límite de solubilidad del carbono en ferrita α por debajo de 727 °C. El diagrama de la Figura 1.1 indica que la cementita también coexiste con la fase γ entre 727 y 1148 °C. Desde el punto de vista mecánico es una fase dura y frágil, y su presencia aumenta considerablemente la resistencia de algunos aceros. Desde el punto de vista magnético, esta fase es ferromagnética a una temperatura inferior a los 217 °C.

Estrictamente, la cementita es sólo metaestable, permanece como compuesto a temperatura ambiente indefinidamente; sin embargo, si se calienta entre 650 y 700 °C durante varios años, cambia gradualmente y se transforma en hierro α y carbono (en forma de grafito), que permanece al enfriar hasta temperatura ambiente. Sin embargo, teniendo en cuenta que la velocidad de descomposición de la cementita es extraordinariamente lenta, en la práctica todo el carbono ligado del acero aparece como Fe_3C en lugar de grafito y el diagrama de fases Fe- F_3C resulta válido.

Por otra parte, 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. La transformación martensítica involucra un movimiento cooperativo de átomos, impulsado por un esfuerzo de corte en la austenita debido a la saturación del carbono en la matriz. Este mecanismo produce una morfología particular que, para el caso de los aceros de bajo carbono, suele ser en “listones”. La estructura cristalográfica de la martensita es tetragonal centrada en el cuerpo (bct). Un incremento en el contenido de carbono intersticial aumenta la *tetragonalidad*, o razón c/a , de la matriz martensítica, de acuerdo con la siguiente ecuación [5]:

$$c/a = 1.000 + 0.045 [\text{C}]$$

Para un contenido de 0.1% de carbono, la estructura cristalográfica de cada listón puede equipararse a la estructura de la ferrita (de tipo bcc).

Otros constituyentes microestructurales metálicos que pueden presentarse en distintos tipos de aceros son la perlita y la bainita.

La perlita es el resultado de la reacción eutectoide y se caracteriza por una morfología de placas alternadas de ferrita y cementita, que crecen en forma cooperativa a partir de los sitios de nucleación en la austenita.

La bainita, por su parte, es un agregado fino de placas o listones de ferrita y partículas de cementita que se forma en rangos de temperatura intermedios entre aquéllos característicos de la perlita (alta temperatura) y la martensita (baja temperatura) a velocidades de enfriamiento suficientemente altas como para evitar la formación de perlita pero no suficientes como para formar martensita.

1.3 Tratamientos térmicos usuales en aceros

Los tratamientos térmicos son operaciones de calentamiento, mantenimiento en temperatura y enfriamiento que se realizan a los metales o aleaciones, a temperaturas y velocidades variables. Su principal objetivo es modificar las propiedades de esos metales o aleaciones mediante alteraciones en su estructura, manteniendo su composición química nominal sin cambios.

Un tratamiento térmico consiste en tres etapas, como se muestra en la Figura 1.2. Primero la muestra se calienta a una temperatura determinada, luego se mantiene a dicha temperatura durante un cierto tiempo (hasta que se forma la estructura deseada) y finalmente se enfría a una velocidad determinada.

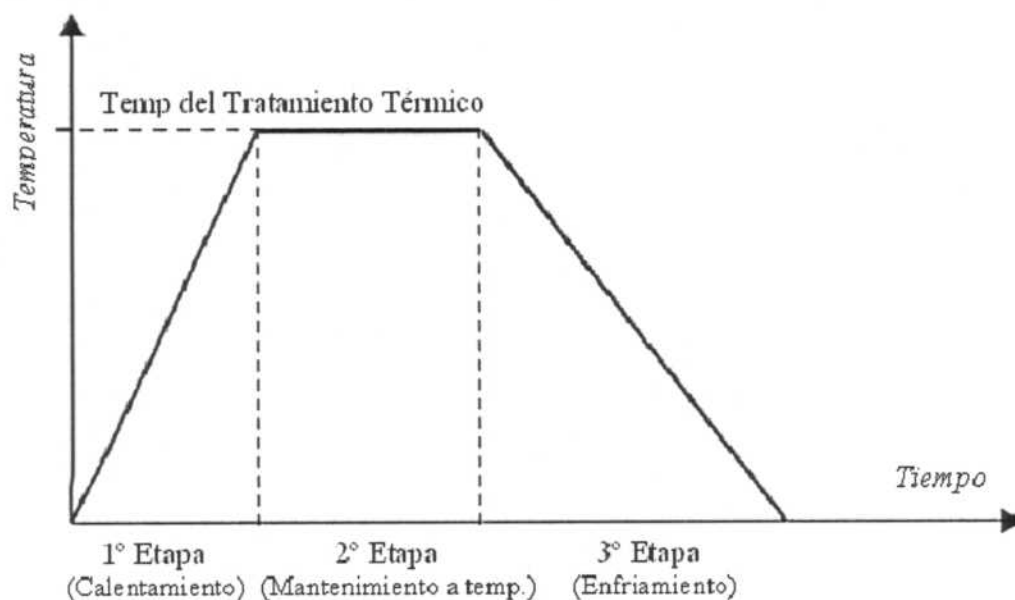


Figura 1.2. Etapas de un tratamiento térmico.

Los factores de temperatura y tiempo deben determinarse teniendo en cuenta el tipo de

material y el tamaño y forma de la pieza. Mediante un tratamiento térmico se pueden lograr los siguientes objetivos:

- Estructura con mayor dureza y mejor maquinabilidad.
- Eliminación de tensiones internas y deformaciones después del mecanizado.
- Estructura más homogénea.
- Máxima resistencia y dureza.
- Variación de alguna de las propiedades físicas.

Los tratamientos térmicos más comunes aplicados a los aceros se muestran en la Figura 1.3, y se explican brevemente a continuación.

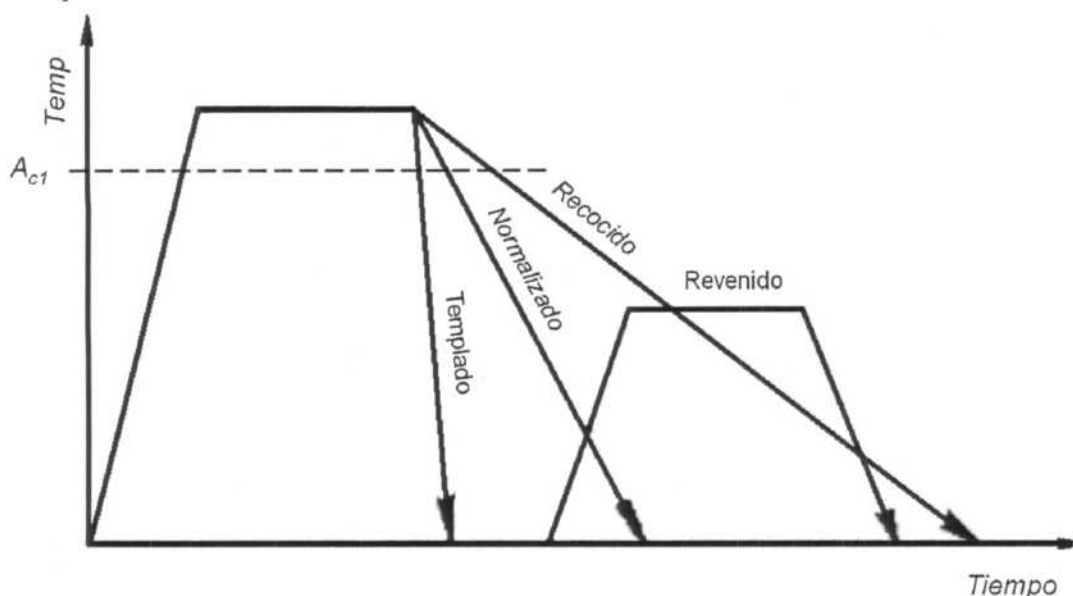


Figura 1.3. Diagrama de los tratamientos térmicos más comúnmente aplicados en los aceros.

Austenizado

Consiste en calentar una muestra hasta una temperatura superior a la temperatura de transformación a la austenita (A_{c1}) y luego mantenerla el tiempo necesario para que toda la estructura transforme a austenita.

Recocido

Consiste en calentar el material hasta una temperatura un poco mayor a la temperatura de austenizado y luego enfriar lentamente, con el propósito de generar las fases de equilibrio. Los aceros recocidos tienen menor resistencia y dureza, pero mayor ductilidad. Este tratamiento también facilita el mecanizado de las piezas al homogeneizar la estructura, afinar el grano y ablandar el material, eliminando además las tensiones internas.

Normalizado

El normalizado tiene por objetivo relevar las tensiones internas y lograr una distribución uniforme de carburos. Este tratamiento térmico consiste en calentar el material hasta lograr

una austenización completa y luego enfriarlo al aire. Suele realizarse como tratamiento previo al revenido.

Templado

Su objetivo es aumentar la dureza y resistencia del material. En este tratamiento térmico la muestra es calentada a una temperatura ligeramente mayor a la temperatura crítica superior y luego se enfría rápidamente (en un medio como agua, aceite, etc). Al elevar la temperatura el acero se transforma a la fase austenita y, como el enfriamiento es repentino, dicha fase se convierte completamente en martensita.

Revenido

Se aplica únicamente en materiales que fueron previamente templados o normalizados. La martensita es una fase demasiado 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 inferior, y luego enfriarlo, con el propósito de incrementar su tenacidad sin reducir significativamente su dureza. Este tratamiento térmico consigue además eliminar las tensiones creadas durante el templado.

1.4 Transformación martensítica

La estructura martensítica (que se obtiene en materiales templados) posee una dureza mucho mayor que la de la ferrítica pura, debido a la gran densidad de dislocaciones y de la fina estructura de los listones (cada grano γ resulta en numerosos “paquetes” de listones paralelos, creando una elevada densidad de interfases en su interior). Esta alta dureza en el estado templado es una característica buscada, por ejemplo, en los aceros para herramientas.

Sin embargo, otras aplicaciones pueden requerir buenas propiedades de ductilidad y tenacidad, que la estructura martensítica en el estado templado no posee. Por ello, la estructura debe ser ablandada por un tratamiento térmico apropiado, de manera tal que evolucione hacia una *martensita revenida*, con carburos y/o carbonitruros precipitados, pero manteniendo aún una alta densidad de dislocaciones. La optimización del tratamiento de revenido final permite obtener el compromiso buscado entre la resistencia mecánica y la ductilidad de la aleación.

La transformación martensítica comienza a partir de la temperatura llamada M_s . Al igual que para las temperaturas de equilibrio A_{c1} y A_{c3} , la composición del acero tiene una gran influencia en su valor. Existen relaciones empíricas que vinculan el valor de M_s con la composición química de la aleación, en las cuales se supone que la composición de los elementos de aleación en solución sólida de la fase madre (austenita) es idéntica a la composición nominal del acero. Esto se verifica si el tratamiento de austenización se efectuó a una temperatura suficientemente alta, a fin de disolver todas las fases que pudieran haber precipitado a bajas temperaturas. En el caso contrario (para una temperatura de austenización demasiado baja y/o en presencia de precipitados estables a alta temperatura estas ecuaciones empíricas deben tener en cuenta el valor real de la composición de la austenita [6]).

Una de esas tantas fórmulas empíricas es la ecuación lineal de Andrews [7], quien propone una expresión para determinar la temperatura M_s en base a valores obtenidos experimentalmente en aceros con un contenido de elementos de aleación $> 7\%$:

$$M_s (^{\circ}\text{C}) = 539 - 423 \text{ C} - 30.4 \text{ Mn} - 12.1 \text{ Cr} - 17.7 \text{ Ni} - 7.5 \text{ Si} + 10 \text{ Co}$$

A partir de esta expresión, se observa que todos los elementos de aleación producen una disminución de la M_s (excepto el Co), y que el C es el que produce el efecto más importante.

1.5 El sistema Fe-Cr-C. Diagramas de fase

En el hierro puro, las transformaciones ferrita $\alpha \rightarrow$ austenita en el punto A_3 (912°C) y austenita $\rightarrow$ ferrita δ en el A_4 (1394°C) ocurren a temperatura fija. Sin embargo, si un elemento entra en solución sólida en el hierro estas transformaciones ocurren en un rango de temperatura. El Cr, al formar una solución sólida sustitucional con el hierro, disminuye el valor A_4 y aumenta el A_3 , restringiendo el campo austenítico (lazo γ) como se observa en el diagrama de fases Fe-Cr (Figura 1.4). Aleaciones binarias Fe-Cr con contenidos de Cr mayores a 13.4% en peso son ferríticas (δ ó α) en un amplio rango de temperatura. Por otra parte, existe un intervalo angosto de composiciones y temperaturas en donde pueden coexistir la ferrita y la austenita ($\alpha + \gamma$).

La adición de carbono al sistema binario Fe-Cr amplía el campo bifásico $\alpha + \gamma$, y extiende el campo γ a contenidos mayores de Cr, como se observa en la Figura 1.5.

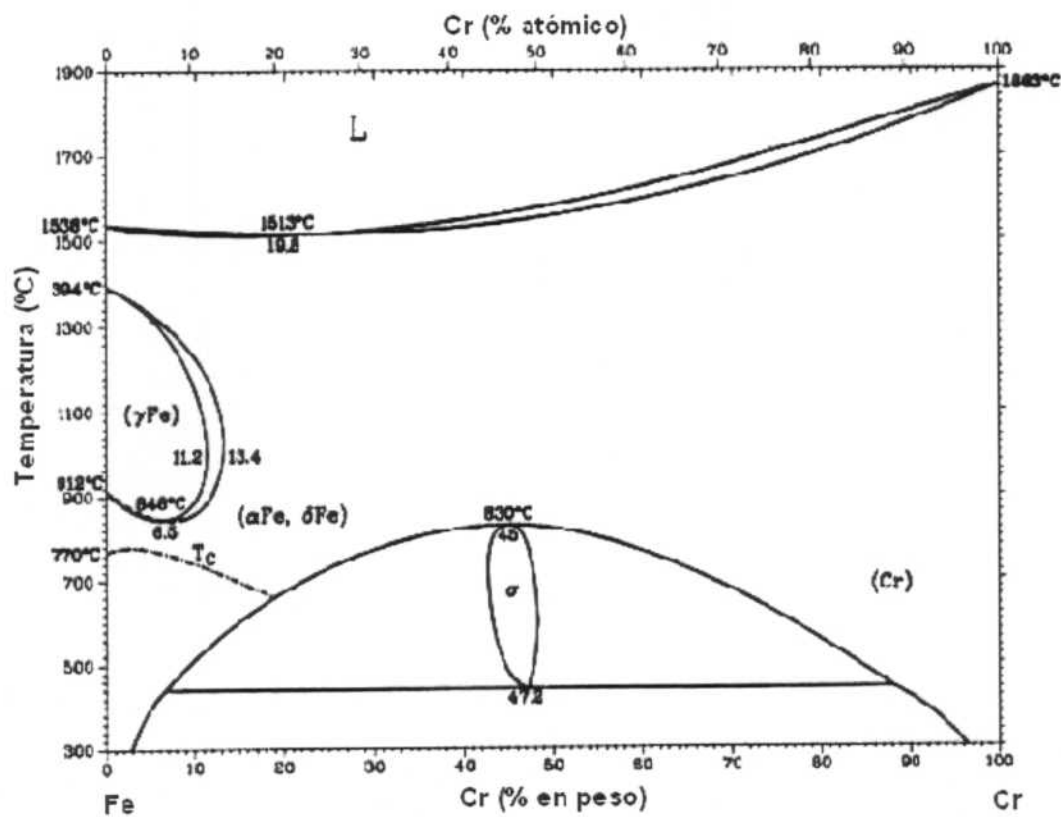


Figura 1.4. Diagrama de fases Fe-Cr [8].

El sistema ternario Fe-Cr-C es complejo, con la posibilidad de formar diferentes fases de equilibrio dependiendo de la composición y temperatura. Entre estas fases se encuentra un número de diferentes carburos de base Cr, algunos de los cuales admiten además una alta solubilidad de Fe. Los carburos presentes en el sistema Fe-Cr-C son los de tipo M_3C , M_7C_3 y $M_{23}C_6$, donde $M = (Fe,Cr)$. La Figura 1.5 (b) muestra, por ejemplo, que para composiciones en el rango de Fe-9%Cr-0.1%C a Fe-12Cr-0.1% C las fases de equilibrio a temperaturas menores a 800 °C son α y $M_{23}C_6$.

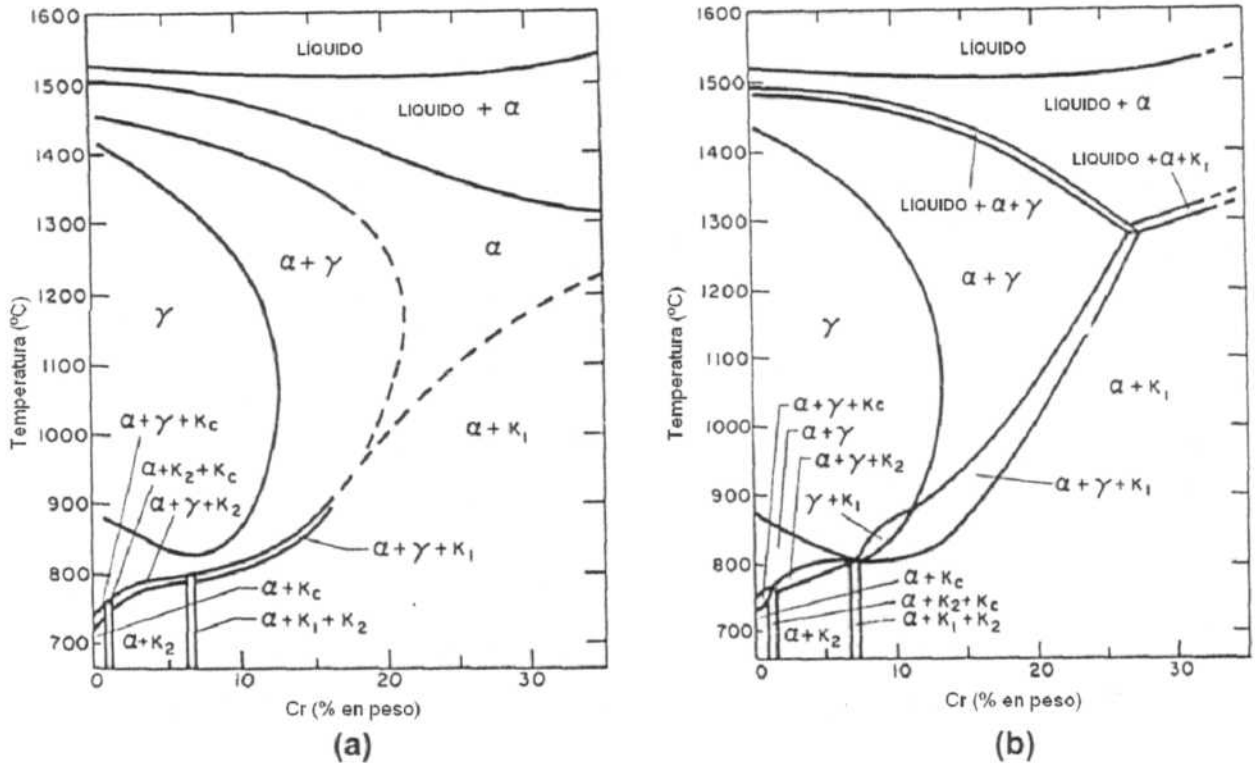


Figura 1.5. Secciones constantes 0.05% C (a) y 0.1% C (b) del diagrama de fases Fe-Cr-C, donde $K_c = Fe_3C$; $K_1 = (FeCr)_{23}C_6$; $K_2 = (Fe,Cr)_7C_3$ [9].

La adición de otros elementos aleantes al sistema Fe-Cr-C incrementa aún más su complejidad. Estos elementos aleantes se agregan por diferentes razones; algunos entran en solución sólida en la ferrita, mientras que otros forman carburos (y nitruros o carbonitruros si el nitrógeno está presente) proporcionando endurecimiento por solución sólida y endurecimiento por precipitación, respectivamente.

1.6 Diagramas de estado TTT y TEC

Las transformaciones de la austenita en aceros pueden ser estudiadas durante el enfriamiento continuo usando diferentes técnicas, a saber, dilatometría, análisis térmico, resistividad eléctrica, etc; sin embargo, los resultados obtenidos son muy sensibles a la velocidad de enfriamiento empleada. Davenport y Bain introdujeron por primera vez la aproximación de transformación isotérmica y mostraron que estudiando la reacción isotérmicamente a una serie de temperaturas, puede obtenerse una curva característica Tiempo-Temperatura-Transformación (TTT) para cada acero en particular. Los diagramas TTT representan la cinética de la transformación isotérmica después del temple interrumpido desde el dominio monofásico austenítico de alta temperatura. A partir de estos diagramas, es posible determinar el tiempo de inicio y finalización de la transformación en función de la temperatura isotérmica. Como las técnicas experimentales que se utilizan para el análisis de la cinética de las transformaciones en fase sólida en general no resultan suficientemente precisas para determinar con exactitud los tiempos de inicio y fin de la transformación, en general dichos tiempos se denotan respectivamente " $t_{1\%}$ " y " $t_{99\%}$ ".

En su forma más simple, las curvas TTT tienen una forma en “C” bien definida (Figura 1.6), donde la “nariz” de la curva representa la temperatura a la cual la reacción procede más rápidamente, desacelerándose a temperaturas mayores y menores.

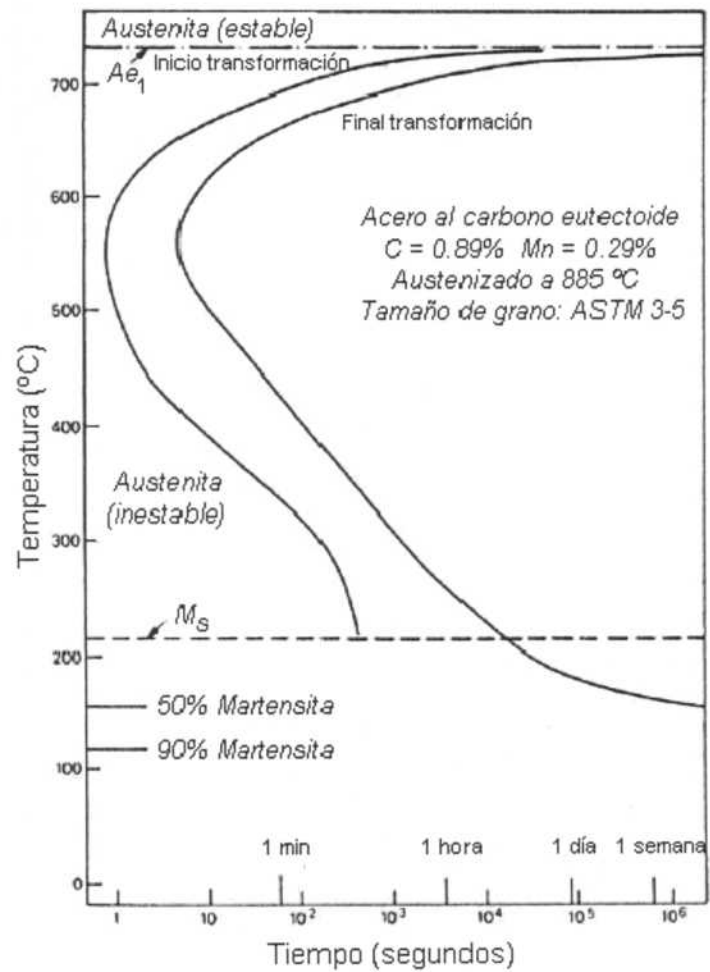


Figura 1.6. Diagrama TTT para un acero al carbono de composición 0.89 % C (US Steel Co., *Atlas of Isothermal Diagrams*).

A pesar de la utilidad del estudio de las transformaciones isotérmicas desde el punto de vista de la identificación de los mecanismos fundamentales actuantes en cada intervalo de temperatura, en la práctica industrial estas transformaciones no son comunes. Es más conveniente generar las propiedades requeridas durante el enfriamiento continuo desde la fase madre. Los diagramas de Transformación en Enfriamiento Continuo (TEC) se usan entonces para representar la evolución de la microestructura durante un cierto enfriamiento. En el caso de los aceros, las transformaciones más importantes son aquellas que ocurren a partir de la austenita como fase madre.

Los diagramas TEC pueden exhibir diferencias si la velocidad de enfriamiento sigue un régimen constante o uno newtoniano, por lo tanto es necesario dibujar las curvas reales de enfriamiento usadas en la derivación del diagrama TEC.

Cada curva de enfriamiento debe comenzar a la temperatura Ae_3 de equilibrio en el caso de los aceros. Un diagrama TEC requiere la especificación de la composición química del acero, las condiciones de austenización, el tamaño de grano austenítico y la condición de enfriamiento; como consecuencia de ello cada diagrama TEC es específico de procesos y materiales particulares y carece de la generalidad del diagrama TTT.

El diagrama TEC usualmente se particiona en dominios de microestructura. la Figura 1.7 muestra, en un diagrama hipotético, las condiciones bajo las cuales se forman la bainita y la ferrita como productos de transformación de la austenita. Las microestructuras mixtas se obtienen cuando una curva de enfriamiento interseca uno o más bordes de dominio.

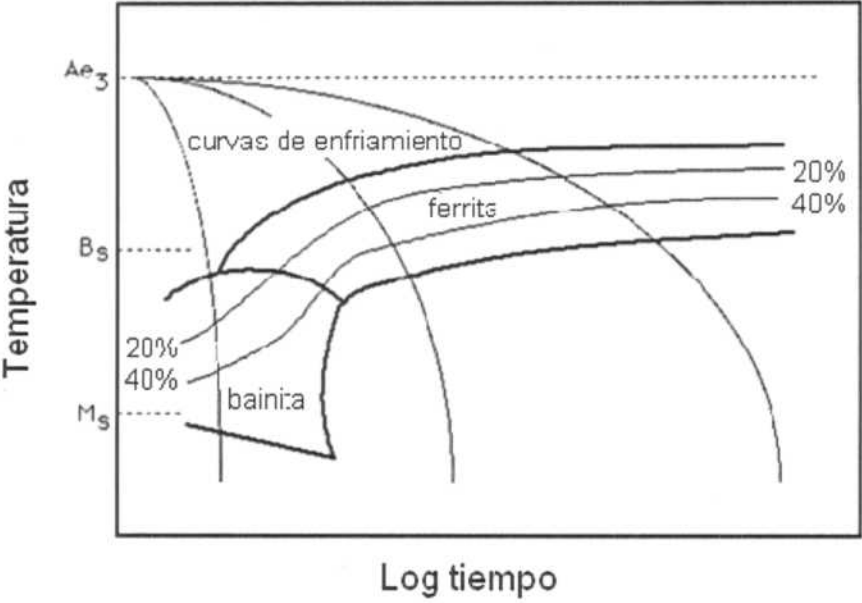


Figura 1.7. Diagrama TEC esquemático ilustrando las curvas de enfriamiento, los dominios microestructurales, los contornos de porcentaje en volumen constante y las temperaturas de transformación.

2. Motivación y Antecedentes

En este Capítulo se detallan las causas que motivan el presente estudio sobre la base de las posibles aplicaciones tecnológicas a futuro del material propuesto.

2.1 Estudios prospectivos sobre reactores nucleares de Generación IV

Las prospectivas sobre la demanda energética global para el siglo XXI muestran un aumento exponencial, impulsado por el crecimiento demográfico y la mejora de la calidad de vida. En ese marco, se espera que la participación de la energía nuclear también se incremente a partir de su 16 % actual.

Los análisis de utilización de uranio natural para alimentar la potencia nuclear instalada durante el siglo XXI, incluyendo sólo reactores nucleares térmicos con ciclos de combustible abiertos [10], mostraron que en el caso de una capacidad nuclear prevista de 2000 GWe en el 2050, y de 5000 GWe en el 2100, el consumo acumulado de uranio natural excedería los 10 millones de toneladas para el 2050 y los 40 millones para el 2100. Este dispendio superaría tanto las reservas convencionales (de 16 millones de toneladas estimadas para un precio menor a 130 USD/kg), como las reservas no convencionales (estimadas en 22 millones de toneladas) de uranio [11,12].

Teniendo en cuenta las perspectivas planteadas, la sustentabilidad en la producción de energía eléctrica de origen nuclear se transforma en un requisito fundamental, lo que redundará en una mayor importancia relativa del uso racional de los recursos naturales con la consecuente minimización de los residuos nucleares y la resistencia a la proliferación.

Para poder satisfacer esos requerimientos, adquieren vital importancia los esfuerzos por superar las limitaciones propias de los reactores nucleares de tipo Light Water Reactor (LWR), Pressurized Water Reactor (PWR), Boiling Water Reactor (BWR) y Pressurized Heavy Water Reactor (PHWR), a saber:

- i. Temperatura de operación menor a 350 °C, que limita la eficiencia del ciclo térmico,
- ii. Espectro neutrónico térmico que limita el coeficiente de reproducción de material fisible a una cifra menor que la unidad (*conversion ratio* – CR ~ 0.6).

Con el objeto de encarar de la mejor manera esta situación, en el año 2000 se lanzaron dos proyectos internacionales, que serán descriptos a continuación:

Proyecto INPRO del OIEA

Sus objetivos principales son [13]:

- Contribuir a asegurar que la energía nuclear esté disponible para satisfacer las necesidades energéticas en el siglo XXI de una manera sustentable.
- Reunir en un foro a los proveedores y usuarios de la tecnología nuclear para que consideren, en conjunto, las acciones nacionales e internacionales requeridas para obtener las innovaciones deseadas en los reactores nucleares y sus ciclos de combustible.

Proyecto GIF (Generation IV International Forum):

En el Proyecto GIF participan desde su inicio nueve países (Argentina, Brasil, Canadá, Corea del Sur, Estados Unidos, Francia, Japón, Reino Unido y Sudáfrica), a los que posteriormente se unieron tres más (China, Rusia, Suiza) y el consorcio Euratom. En la

actualidad, tres de los mencionados países son participantes no activos (Argentina, Brasil y Reino Unido) [14].

El objetivo principal del proyecto GIF es el de coordinar el desarrollo de reactores nucleares innovadores que satisfagan requerimientos de excelencia vinculados a la sustentabilidad, la seguridad nuclear, la economía y la resistencia a la proliferación. A partir de ese objetivo, se definió que los reactores nucleares de Generación IV deberían cumplir ocho metas en cuatro áreas principales [15]:

Sustentabilidad:

- Generar energía en forma sustentable, facilitando la disponibilidad de combustible nuclear a largo plazo.
- Minimizar los residuos nucleares y disminuir la carga de su almacenamiento.

Seguridad y Confiabilidad:

- Destacarse en seguridad y confiabilidad.
- Lograr una probabilidad muy baja de daño del núcleo.
- Eliminar la necesidad de una respuesta de emergencia fuera del sitio de la planta.

Economía:

- Tener un costo de ciclo menor que el de otras fuentes de energía.
- Tener un riesgo financiero asociado comparable al de otras fuentes de energía.

Resistencia a la Proliferación y Seguridad Física:

- Ser una ruta muy poco atractiva para el robo o la desviación de material utilizable para armas nucleares.

Luego de un minucioso proceso de selección, que incluyó la evaluación de la capacidad potencial para satisfacer las ocho metas definidas, el proyecto GIF eligió 6 diseños de reactor, para volcar en ellos los esfuerzos coordinados de investigación y desarrollo. Los reactores seleccionados, conocidos desde entonces como reactores nucleares de Generación IV, son:

- SFR – *Sodium Fast Reactor* (reactor rápido refrigerado por sodio líquido)
- GFR – *Gas Fast Reactor* (reactor rápido refrigerado por helio)
- LFR – *Lead Fast Reactor* (reactor rápido refrigerado por plomo líquido)
- SCWR – *Super Critical Water Reactor* (reactor refrigerado por agua supercrítica)
- VHTR – *Very High Temperature Reactor* (reactor térmico refrigerado por helio a muy alta temperatura)
- MSR – *Molten Salt Reactor* (reactor cuyo combustible de sales fundidas de uranio está disuelto en sales fundidas refrigerantes).

Entre las características principales de la mayoría de estos diseños, se pueden citar:

- Espectro neutrónico rápido que facilita la transmutación de actínidos, lo que redundaría en disminución del volumen y radiotoxicidad de los residuos.
- Factor de conversión cercano a uno, lo que los hace autosustentables en lo que se refiere a consumo de material fisible.
- Ciclo de combustible asociado cerrado, lo que permite hacer un uso más racional de los recursos naturales de material fisible y fértil.
- Sistemas de seguridad inherentemente pasivos.

- Temperaturas de operación mayores que las de los reactores actuales, lo que permite obtener mayor eficiencia en el ciclo térmico, y hace posible otras aplicaciones como la producción de hidrógeno o de calor para procesos.

Se prevé que el diseño conceptual de estos reactores estará terminado alrededor del 2020 y podrían entrar en operación sus prototipos a partir del 2030. Los países miembros de GIF adhirieron, en forma individual, al proyecto de desarrollo de cada reactor particular: VHTR: 9 países; SFR: 6 países; GFR: 4 países; SCWR: 3 países; LFR: 2 países y MSR: 2 países.

2.2 Materiales estructurales para reactores de Generación IV

Los desafíos planteados en el diseño de materiales estructurales para reactores nucleares de Generación IV son complejos y numerosos. Entre ellos pueden mencionarse las altas temperaturas de operación, la exposición a flujos intensos de radiación neutrónica, ambientes extremadamente corrosivos y la necesidad de extender la vida útil del material a 60 años o más. Teniendo en cuenta los requerimientos microestructurales del material en servicio, derivados de estas características de funcionamiento, los aceros ferrítico-martensíticos han sido postulados como la opción primaria de elección para diversos componentes estructurales en varios de los conceptos considerados hasta el momento para dicha generación de reactores [16,17,18]. La Tabla 2.1 muestra en forma general los materiales propuestos para componentes estructurales de los reactores con combustible sólido.

	<i>VHTR</i>	<i>GFR</i>	<i>LFR</i>	<i>SCWR</i>	<i>SFR</i>
Recipiente	- 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	Aleaciones: - Hastelloy X		- Acero inoxidable 321.		- Acero inoxidable 316

calor/Generadores de vapor	(Ni-22Cr-18Fe-9Mo) - Inconel 617 (Ni-22Cr-12Co-8Mo-0.1C) - Hayness 230 (Ni-22Cr-14W-2Mo-0.1C)		- Acero 9Cr-1Mo modificado aluminizado.		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 candidatos y condiciones de operación para los principales componentes estructurales de reactores de Generación IV.

2.3 Aceros 9 % Cr

De la observación de la Tabla 2.1 se desprende inmediatamente que los aceros de tipo 9Cr1Mo modificado son candidatos primarios para aplicaciones estructurales en varios de los conceptos propuestos dentro de los reactores de Generación IV; de allí el interés generado en la investigación sobre la metalurgia física de los mismos y su elección como material de estudio en esta Tesis. Estos aceros se desarrollaron cambiando la composición química de los aceros 9Cr1Mo estándar (T9 y P9 para ductos y cañerías respectivamente), es decir, agregando los aleantes Nb, V y N y fueron certificados en la década de 1980 como ASTM A213 grado T91 para las tuberías y ASTM ASA 335 grado P91 para los ductos y cañerías respectivamente.

2.3.1 Microestructura en el estado estándar

Un tratamiento termomecánico comercial típico aplicado a un acero para una planta de potencia involucra, como etapas finales, un normalizado y subsecuente revenido. La austenización propia del paso de normalizado 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 Nb(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 [19]. 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, aunque una pequeña fracción de ferrita δ ($< 1\%$) puede estar presente en algunos casos, especialmente en los aceros 12% Cr [20]. La banda de temperaturas apropiadas para la austenización de los aceros 9-12% Cr es característica de cada aleación y frecuentemente angosta. Por ejemplo, Pickering y Vassiliou [21] en estudios en un acero 9Cr1Mo han mostrado que 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 .

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 con una importante densidad de dislocaciones. El acero es posteriormente revenido a una temperatura entre 650 y 780 °C. Durante el revenido, la estructura de martensita en listones cambia a una estructura de subgranos. Las temperaturas de normalizado y revenido se eligen en función del tipo de acero y del

componente a ser fabricado 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 [22,23].

2.3.2 Aceros 9% Cr: segundas fases precipitadas

Junto con los cambios microestructurales que ocurren durante el normalizado y revenido en los aceros ferríticos de alto contenido de Cr, se produce la precipitación de partículas de segunda fase. 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. En la Figura 2.1 se muestra un corte, para la concentración 0.1 % de C, del diagrama de equilibrio Fe-Cr-C. El corte ha sido obtenido por cálculo termodinámico en la aproximación Calphad [24] y es una versión modelada del diagrama experimental presentado en la Figura 1.5 (b)), publicado en 1958.

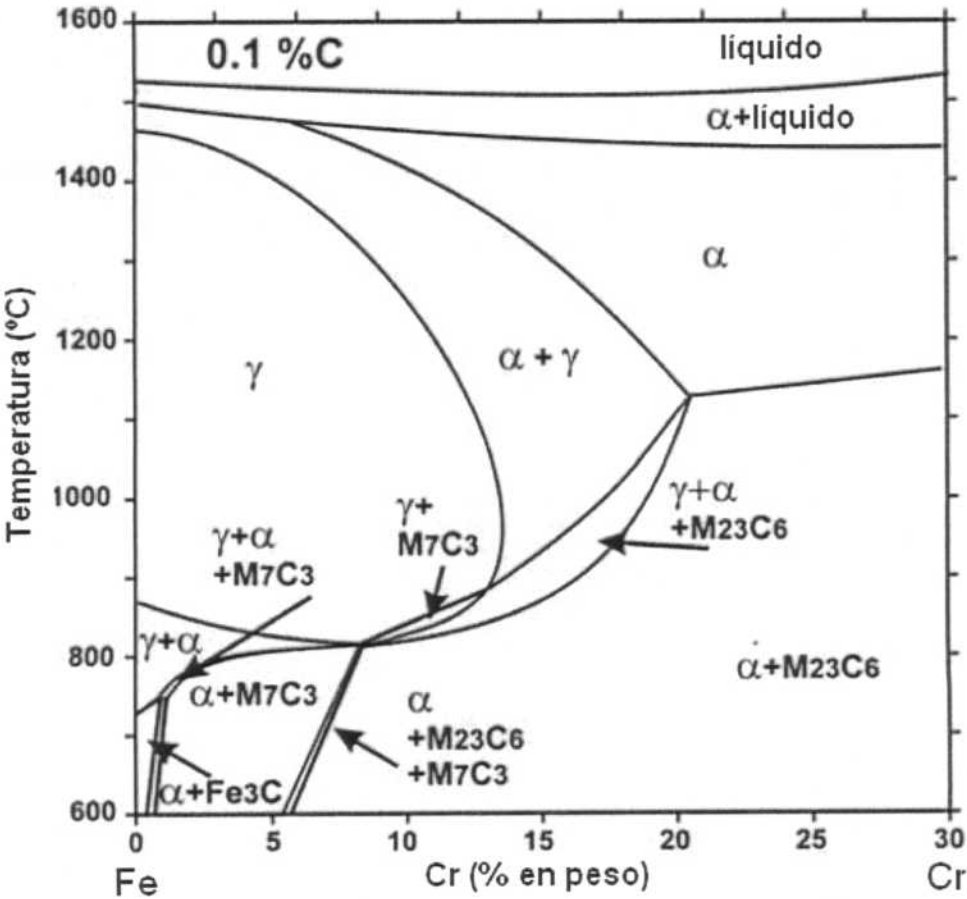


Figura 2.1. Corte calculado del diagrama Fe-Cr-C correspondiente a la composición 0.1 % C [25].

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. Algunas fases son metaestables y su formación no corresponde al estado de más baja energía posible; sin embargo, pueden precipitar debido a que nuclean fácilmente. Por lo tanto, las partículas de segunda fase pueden disolverse con el tiempo de revenido conforme el material se aproxima al equilibrio [26]. Asimismo, es también posible que pequeñas cantidades de fases termodinámicamente estables (por ejemplo Nb(CN)) permanezcan sin disolverse durante la austenización.

La fase precipitada mayoritaria del acero T91 después de un normalizado a 1050-1060 °C y un revenido posterior a 760-780 °C está constituida por carburos del tipo $M_{23}C_6$. El $M_{23}C_6$ es un carburo rico en Cr, que puede también contener W, Mo, y V [27]. 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 [28,29,30,31]. A estas partículas se les atribuye la resistencia básica al creep de los aceros de alto Cr debido a que inhiben el crecimiento de los subgranos, especialmente cuando dichos aceros son estabilizados con boro [32]. La estabilidad térmica del $M_{23}C_6$ es relativamente alta.

Otra familia de precipitados de crucial importancia en las propiedades mecánicas del acero T91 está dada por las fases MX (M = Nb, V, Ti, Cr; X = C, N), con estructura fcc de tipo NaCl. Estos precipitados han sido clasificados por distintos autores en función de su morfología y composición química de la siguiente manera [28,33,34,35]:

- Tipo I: precipitados esferoidales, ricos en Nb,
- Tipo II: precipitados en forma de placa o bastón, ricos en V, y
- Tipo III: precipitados complejos, denominados “wings”, formados por un precipitado Nb(C,N) esferoidal que actúa como sitio de nucleación para precipitados VN que crecen formando “alas”.

En el acero T9 normalizado a 1050 °C y revenido a 750 °C durante una hora se encontraron dos tipos de precipitados: $M_{23}C_6$ y M_2X [36,37]. La fase M_2X tiene una estructura hexagonal y precipita frecuentemente en forma de agujas o varillas finas [38]. En los aceros 9-12 % Cr, el M_2X se vuelve inestable a altas temperaturas de revenido. Jones y col. [39] refirieron que en el revenido a 760 °C del acero P91 los precipitados M_2C son desplazados por la formación de $M_{23}C_6$. Resultados similares, en este mismo acero, fueron obtenidos por Foldyna y col. [40].

2.4 Diagrama TEC de un acero ASTM A335 P91

Las características principales del diagrama TEC del acero ASTM A335 grado 91 han sido ya establecidas en la literatura previa [1] y se muestran en la Figura 2.2 para condiciones particulares de austenización. Dependiendo del tamaño de grano austenítico y la velocidad de enfriamiento, la microestructura final de una muestra en un ciclo de enfriamiento continuo puede ser martensítica pura, ferrítica pura o una mezcla martensítico-ferrítica. No se tienen evidencias de una transformación bainítica para este tipo de aceros, bajo ninguna condición experimental.

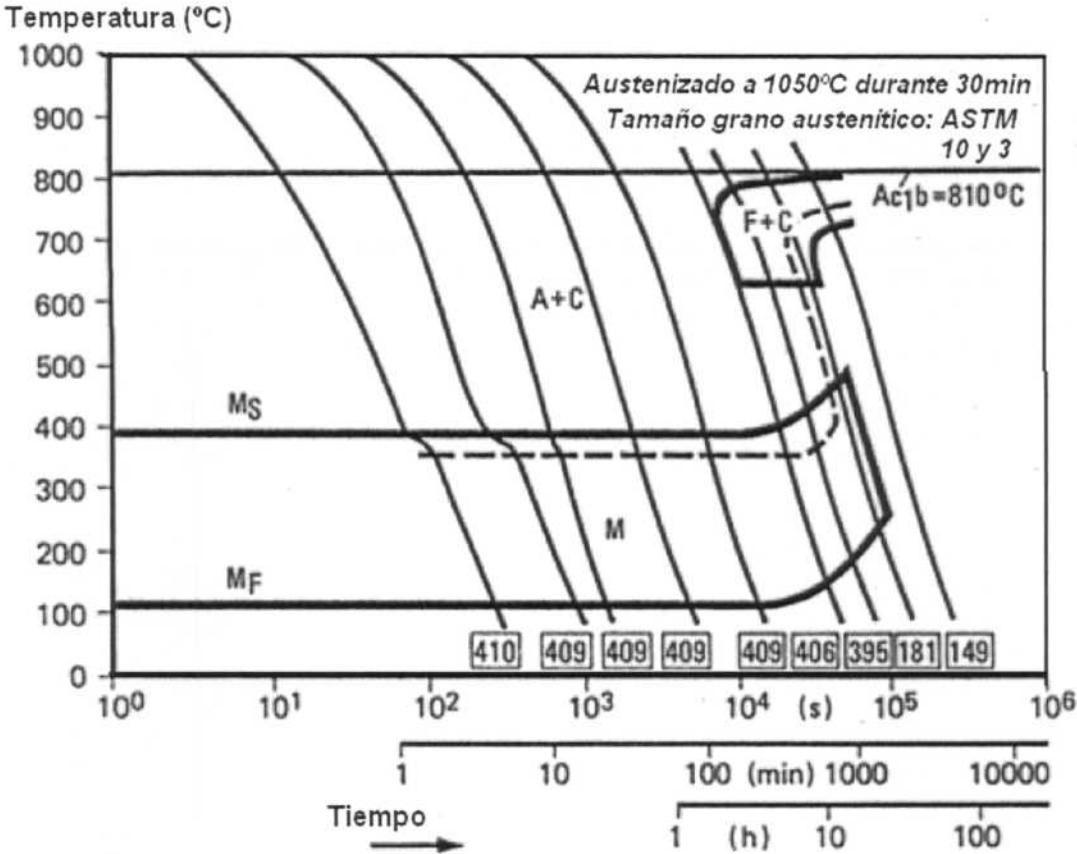


Figura 2.2. Diagrama TEC para un acero ASTM A213 T91, donde A: austenita, F: ferrita, C: carburos, M: martensita, M_s y M_f : temperaturas de inicio y finalización de la transformación martensítica. Los números recuadrados representan la microdureza Vickers para cada condición de enfriamiento.

A partir de los diagramas TEC pueden también determinarse los parámetros V_m (velocidad crítica para la formación de martensita) y V_α (velocidad crítica para la formación de ferrita). En condiciones fijas de austenización, dichos parámetros representan, respectivamente, la mínima velocidad de enfriamiento para la obtención de una microestructura completamente martensítica y la máxima velocidad de enfriamiento para la obtención de una estructura completamente ferrítica. En rangos intermedios de velocidad de enfriamiento se obtienen, en consecuencia, estructuras “duplex” martensita-ferrita. Las velocidades de enfriamiento críticas V_m y V_α dependen del tamaño de grano austenítico y de la composición química de la matriz [6]. El borde del dominio martensítico muestra un aumento de la temperatura de inicio de la transformación martensítica para velocidades de enfriamiento decrecientes, lo cual se corresponde con la precipitación de carburos en la austenita (o la ferrita) durante el enfriamiento.

Maynier y col. [41] compararon más de 63 curvas experimentales TEC a fin de determinar una relación empírica entre la velocidad crítica de temple martensítica (V_m) y la composición química de la aleación, obteniendo la siguiente expresión:

$$\text{Log}(V_m (\text{°C/h})) = 9.81 - (4.62 C + 1.05 Mn + 0.5 Ni + 0.5 Cr + 0.66 Mo + 0.00183P_A),$$

donde P_A es el parámetro de austenización en °C.h

2.4.1 Transformación austenita $\rightarrow$ ferrita

Cuando la velocidad de enfriamiento es lenta, de manera que la curva de enfriamiento cae dentro del dominio ferrítico, se produce la transformación ferrítica. La transformación ferrítica ocurre por difusión, y comienza a producirse a partir de la temperatura F_s , donde se inicia la nucleación de la ferrita (α) en la matriz austenítica (γ). Las “semillas” de ferrita nuclean en los bordes de grano austeníticos y comienzan a crecer a medida que continúa disminuyendo la temperatura.

La temperatura de austenización es un factor que influye en la estabilidad de la ferrita, ya que si es elevada se produce, por lo general, una redisolución completa de las inclusiones primarias, y aumenta el tamaño de grano austenítico. Estos dos factores aumentan la estabilidad de la austenita y producen un desplazamiento del dominio ferrítico de los diagramas TEC hacia tiempos de transformación más prolongados; es decir, las velocidades de enfriamiento para obtener similares fracciones de ferrita deberán ser más lentas.

Otro factor que influye en la cinética de la transformación ferrítica es la composición química del material. Según Constant [42], todos los elementos de aleación (menos el Co) empujan las curvas de los diagramas TEC hacia la derecha. Este autor los clasifica, según su influencia en la forma y posición de las curvas, en:

- Elementos carburígenos (Cr, Mo, W, Ti, Nb, V, etc), los cuales empujan las curvas hacia la derecha.
- Elementos que no tienen tendencia a formar carburos (Ni, Mn, Cu, N, etc), los cuales corren las curvas hacia la derecha, sin modificar significativamente su forma. Estos elementos se denominan gammágenos, ya que bajan considerablemente el límite superior del dominio de transformación austenita $\rightarrow$ ferrita.

Además del C y el N intersticiales, para el material que se estudia en este trabajo, es suficiente conocer la influencia de los aleantes sustitucionales mayoritarios (Cr y Mo) en la cinética de transformación de las fases y la evolución estructural asociada.

Estos dos elementos tienen el mismo efecto sobre los diagramas TEC, a saber, empujar el dominio ferrítico hacia la derecha, resultando en una descomposición más lenta de la austenita en ferrita.

2.4.2 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 [43], procedimientos de soldadura [44,45] o programas de mantenimiento isotérmico a temperaturas menores que A_{c1} (sin permitir la transformación a ferrita), con posterior enfriamiento [46]. En particular, existen resultados preliminares obtenidos en el ámbito del Departamento de Materiales 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 [47].

3. Técnicas Experimentales y de Caracterización: Fundamentos

En este capítulo se explicarán los fundamentos teóricos correspondientes a las técnicas experimentales utilizadas para la caracterización de las muestras estudiadas.

3.1 Microscopía Óptica

El ojo humano es capaz de discriminar dos objetos, si éstos están situados no más cerca 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 estos objetos [48]. El factor limitante tiene que ver con el fenómeno de difracción de la luz. La imagen de un objeto que se forma en la retina no es un punto definido claramente, sino una distribución de intensidades que se denomina disco de Airy. Cuando dos objetos están muy cerca, de manera tal que los centros de sus respectivos discos de Airy están separados por una distancia menor que sus radios, el ojo no podrá resolver los dos objetos.

El microscopio óptico es un instrumento que utiliza luz visible para crear una imagen aumentada del objeto. El más simple está compuesto por una lente convexa doble, que logra un aumento de hasta 15 veces. No obstante, por lo general se utilizan microscopios compuestos, que disponen de varias lentes con las que se consiguen aumentos de hasta 2000 veces.

El microscopio compuesto consiste en dos sistemas de lentes: el objetivo (sistema de lentes inferior) y el ocular (sistema de lentes superior), los cuales se encuentran montados en extremos opuestos de un tubo cerrado. El instrumento posee un soporte para fijar el espécimen y un mecanismo que permite acercar y alejar el tubo para enfocarlos. En general las muestras que se examinan con un microscopio óptico son transparentes y se observan con una luz que las atraviesa, como se muestra en la Figura 3.1 a. El soporte tiene un orificio por el que pasa la luz y debajo de él se ubica un espejo que la refleja para que atravesase el espécimen. En los microscopios modernos en lugar del espejo se utiliza una lámpara que provee una iluminación estable y que puede regularse mediante un reóstato.

La capacidad para aumentar la imagen de un objeto se expresa en términos de la *apertura numérica* (AN), que representa el producto entre el índice de refracción del medio en que se encuentra el sistema (n), y el seno de la mitad del ángulo del máximo cono de luz que sale o entra al objetivo (σ).

$$AN = n \cdot \sin \sigma$$

Luego, la distancia más estrecha entre dos puntos que puede observarse claramente, representará el *poder de resolución*,

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

donde R es la distancia entre dos puntos (en nm) y λ es la longitud de onda de la luz utilizada para la iluminación (en nm).

Teóricamente el máximo poder de resolución que se puede alcanzar con un microscopio óptico es de $0.2 \mu\text{m}$, correspondiente a una luz con longitud de onda de 540 nm que pasa por un filtro verde (muy sensible para el ojo humano) y considerando que la AN práctica máxima es de 0.95 (en aire) y de 1.5 (en aceite).

El microscopio descrito hasta aquí es del llamado tipo biológico (Figura 3.1 a). Sin embargo existen otros tipos de diseños que básicamente se diferencian entre ellos por la longitud de onda utilizada para la iluminación del espécimen, la alteración física de la luz que incide sobre la muestra y los procesos analíticos que se aplican a la imagen final. Un ejemplo lo constituye el microscopio metalográfico, el cual se caracteriza por la manera en que se iluminan las muestras, dado que éstas son opacas a la luz. Como consecuencia de ello es necesario iluminar la superficie a observar mediante una luz reflejada. En esta configuración, un haz de luz horizontal es reflejado por un reflector de vidrio plano hacia la superficie de la muestra, como se muestra en la Figura 3.1 b. 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 de la imagen será igual al producto de las ampliaciones del objetivo y del ocular.

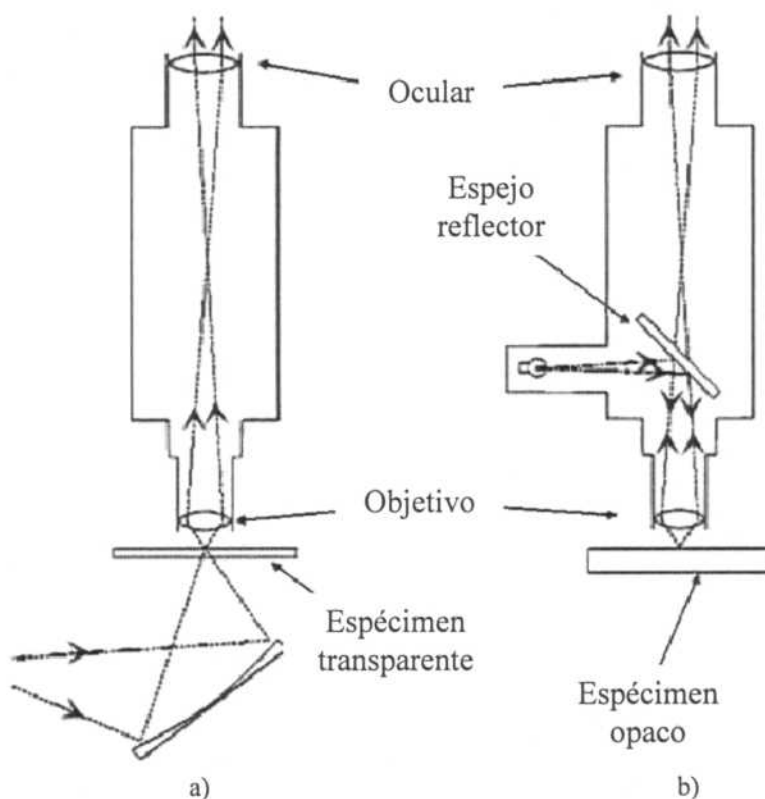


Figura 3.1. Diagrama esquemático de (a) un microscopio biológico, donde la luz se transmite a través del espécimen, y (b) un microscopio metalográfico en el cual la luz se refleja desde la superficie del espécimen.

3.2 Microscopía Electrónica de Barrido

Para aumentar el limitado poder de resolución que posee el microscopio óptico, se utilizan fuentes de iluminación con menores longitudes de onda que la luz blanca (como por ejemplo los rayos X, los electrones, etc).

Cuando un haz de electrones se acelera mediante una diferencia de potencial V , los electrones involucrados tienen una longitud de onda que viene dada por la ecuación:

$$\lambda = \frac{1.23}{V^{1/2}},$$

con λ expresada en nm y V en volts (V).

Utilizando esta expresión, un electrón acelerado por un potencial de 50 kV tendrá una longitud de onda $\lambda = 0.0055$ nm. A partir de este valor, se obtiene un poder de resolución 1000 veces mayor que el del microscopio óptico, que en la práctica puede alcanzar valores de hasta 0.2 nm.

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 distintas señales que salen de la superficie, como se observa en la Figura 3.2.

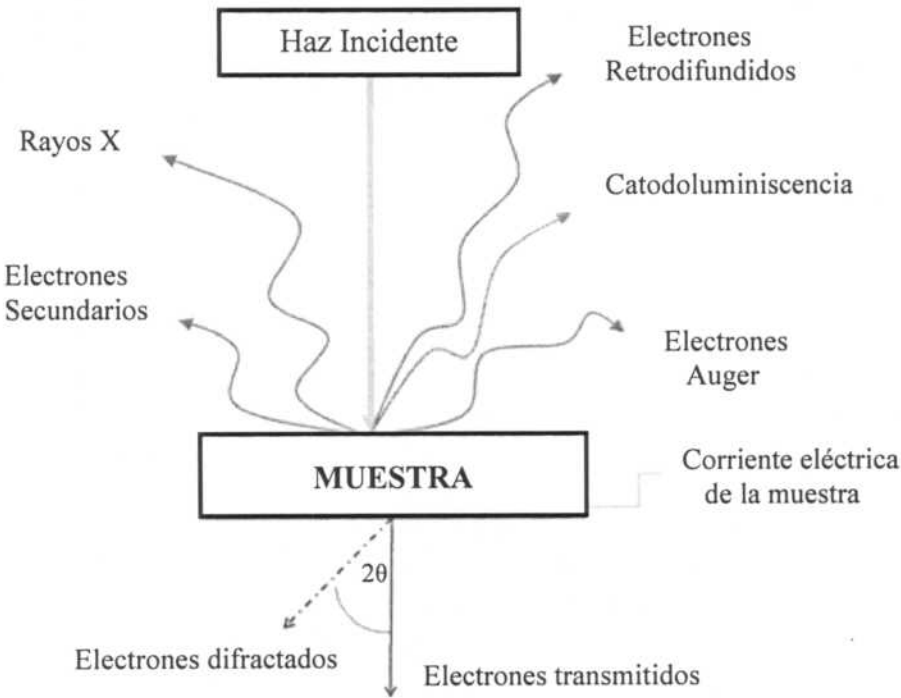


Figura 3.2. Señales que se originan en una muestra por la interacción con un haz de electrones de alta energía.

Estas señales son captadas por detectores adecuados que proporcionan información acerca de la naturaleza de la muestra. Mediante la detección de los electrones secundarios se obtiene muy buena resolución y se puede revelar información sobre la topografía de la muestra. Detectando los electrones retrodifundidos en cambio, se logra el contraste de zonas con distinto número atómico medio. La señal de rayos X

característicos, por su parte, brinda información cualitativa y cuantitativa acerca de la composición de la muestra.

Hay dos tipos básicos de microscopios electrónicos: el Microscopio Electrónico de Transmisión (MET) y el Microscopio Electrónico de Barrido (MEB). La diferencia entre ambos radica en que el MET utiliza un haz de electrones fijo para examinar la muestra, mientras que el MEB utiliza un haz móvil que recorre la muestra por regiones para crear una imagen ampliada de la superficie.

En general, un MEB posee un cañón de electrones en una columna de alto vacío ($\approx 10^{-5}$ torr), en la cual se genera un haz de alta energía (5-30 kV). Los electrones que forman el haz son emitidos por efecto termoiónico al producirse el calentamiento de un filamento de tungsteno o una punta de LaB₆ (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 deflecta 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 finalmente visualizada en un monitor, como se muestra en la Figura 3.3 [49].

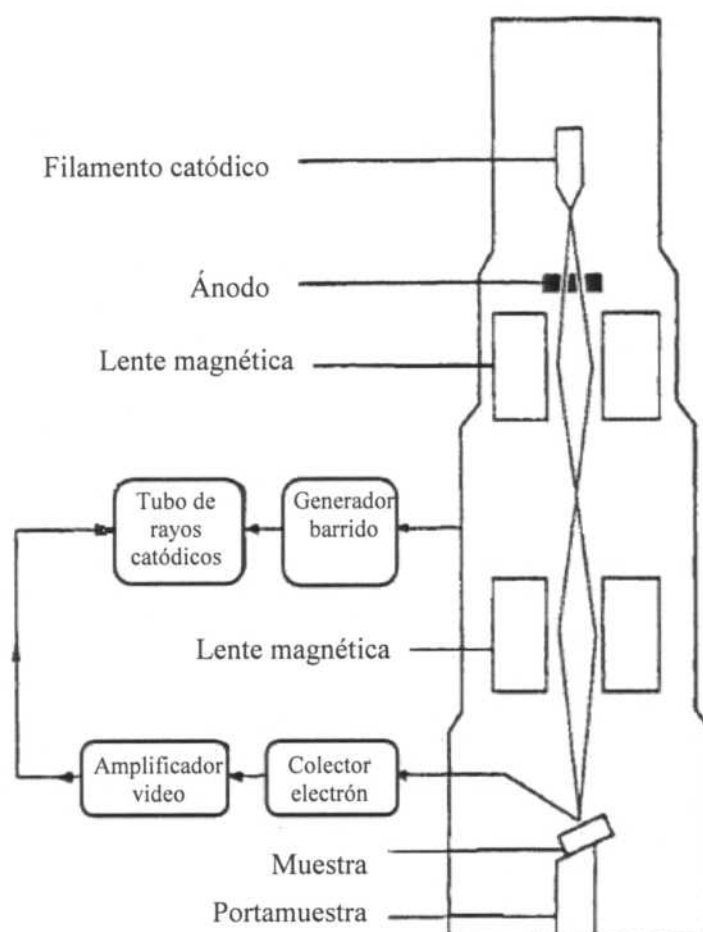


Figura 3.3. Componentes del Microscopio Electrónico de Barrido.

Los MEB tienen ciertas limitaciones en cuanto al tipo de muestras a analizar. Éstas deben tener buena conductividad eléctrica y además deben ser resistentes para conservarse en el entorno de alto vacío del microscopio, necesario para generar y

focalizar el haz de electrones y para detectar los electrones retrodifundidos y secundarios. Estas restricciones afectan a las muestras biológicas o húmedas, no así a las muestras metálicas.

Algunos MEB trabajan utilizando como fuente de electrones un cañón de emisión por efecto de campo (Field Emission Gun, FEG) que proporciona haces de 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 menores daños en muestras sensibles.

El principio de funcionamiento del cañón de emisión por efecto de campo consiste en aplicar una diferencia de potencial a una punta muy fina (por ejemplo 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.

3.3 Difracción de Rayos X

La difracción de rayos X es una herramienta muy utilizada para el estudio de la estructura de un sólido cristalino.

3.3.1 Formación de un espectro de difracción

Cuando la radiación X incide sobre un objeto, puede ser dispersada o absorbida. Si la dispersión se produce de manera elástica, no habrá pérdida de energía, y la longitud de onda de la radiación dispersada permanecerá sin cambios [50].

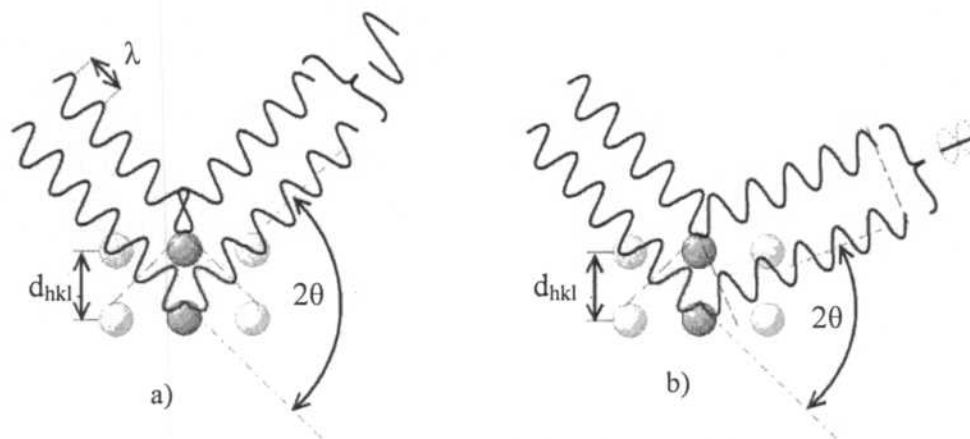


Figura 3.4. Interferencia de rayos X a) Constructiva y b) Destructiva.

La difracción se produce únicamente cuando las ondas asociadas a los rayos X son dispersadas por la estructura cristalina de manera que interfieren constructivamente (como se muestra en la Figura 3.4 a); ésto ocurre cuando se cumple la Ley de Bragg, que indica la relación entre el espaciado interplanar de una familia de planos de un cristal (d_{hkl}), la longitud de onda de la radiación (λ) y el ángulo de incidencia del haz de rayos X respecto de dichos planos de la red cristalina (θ):

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta,$$

donde n es un número entero.

Así, una experiencia de difracción de rayos X consiste en hacer incidir un haz de rayos X de longitud de onda λ sobre una muestra plana, variando el ángulo de incidencia θ . Cuando los haces dispersados interfieren constructivamente, un detector registra un pico de intensidad difractada en función del ángulo de incidencia (2θ). El conjunto de estos picos conforma un *patrón de difracción o difractograma*, como el que se muestra a modo de ejemplo en la Figura 3.5. Para cada una de las fases presentes en la muestra se tendrá un patrón característico. La intensidad de los picos de cada una de esas fases podrá relacionarse además con la fracción en volumen de dicha fase en la muestra. Esto es aplicable, por ejemplo, a las aleaciones ferrosas cuya microestructura está conformada por distintas fases como austenita, martensita o ferrita.

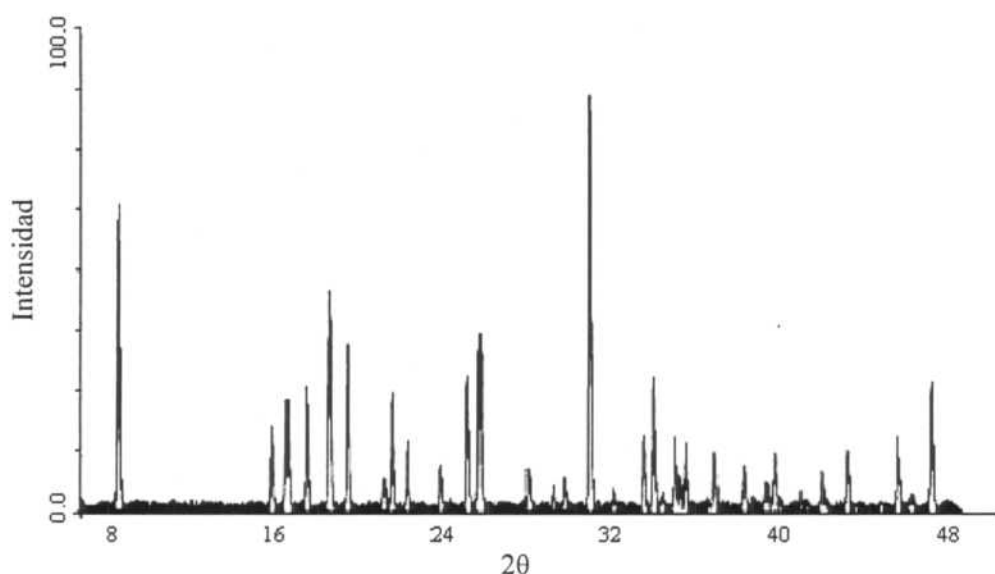


Figura 3.5. Ejemplo de patrón de difracción de rayos X.

La identificación de las fases se realiza mediante la comparación del patrón obtenido con los diferentes patrones de difracción contenidos en la base de datos del ICDD (International Center for Diffraction Data). En dicha base de datos figuran los ángulos de difracción, intensidades, espaciados reticulares e índices de Miller de los distintos planos cristalinos, así como otras características del material y las condiciones en que se realizó la experiencia de difracción.

3.3.2 El difractómetro convencional

Un equipo de difracción de rayos X está formado básicamente por una fuente de rayos X, un goniómetro, un controlador, un detector y un sistema para el análisis de la información capturada. El controlador sirve para modificar la alineación del haz, así como la posición y orientación de la muestra cristalina y del detector de rayos X.

La radiación se genera en un dispositivo llamado *tubo de rayos X*, cuyo esquema se muestra en la Figura 3.6. Un haz de electrones se acelera contra un blanco metálico o ánodo, con una energía de aproximadamente 30 keV, lo que produce que electrones que ocupan niveles de energía bajos en los átomos del ánodo sean promovidos a niveles superiores de energía o expulsados del mismo, creando 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 poseen entonces 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 denominado “radiación blanca”. Para lograr la emisión de rayos X, el haz de electrones incidente debe tener una energía de excitación mínima, en función del elemento químico que es bombardeado.

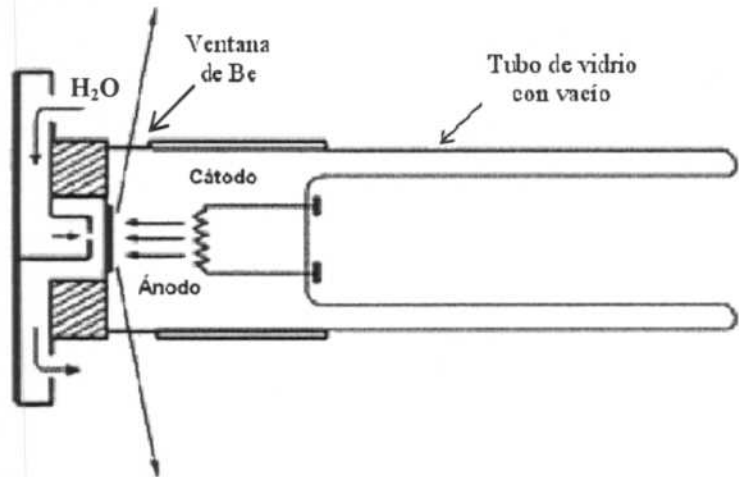


Figura 3.6. Esquema de un tubo de rayos X simple.

La muestra se rota sobre varios ejes respecto de la fuente para minimizar los efectos de la orientación preferencial y favorecer la orientación de los cristales al azar; para ello se utiliza el goniómetro.

La intensidad difractada se recoge con un detector que puede ser del tipo contador proporcional, Geiger, de centelleo o semiconductor. Todos ellos se basan en la capacidad de los rayos X para ionizar átomos de un gas (contador proporcional o Geiger) o de un sólido (de centelleo o semiconductor). Luego, la información se procesa mediante una computadora.

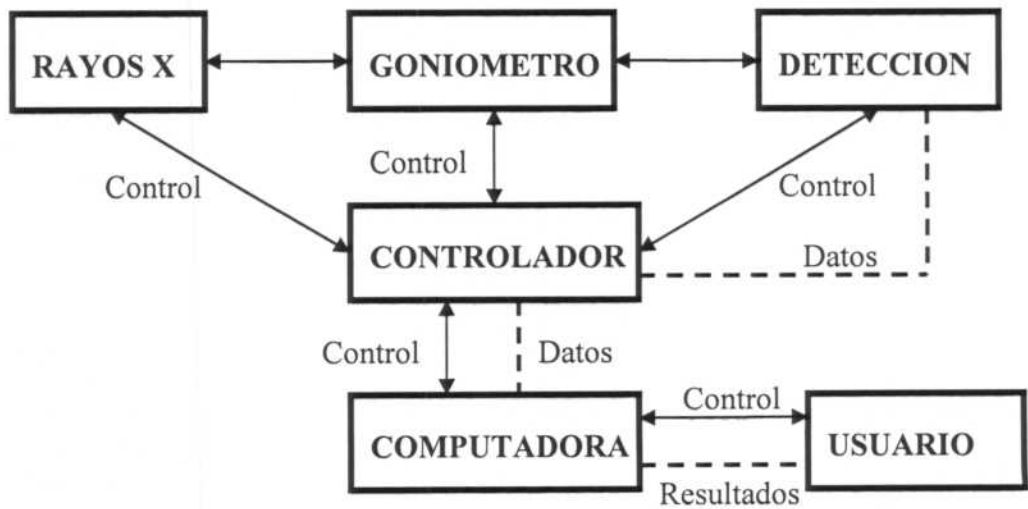


Figura 3.7. Diagrama del funcionamiento de un difractómetro.

Existen diferentes geometrías para realizar las medidas de difracción de rayos X en policristales, como se muestra en la Figura 3.8.

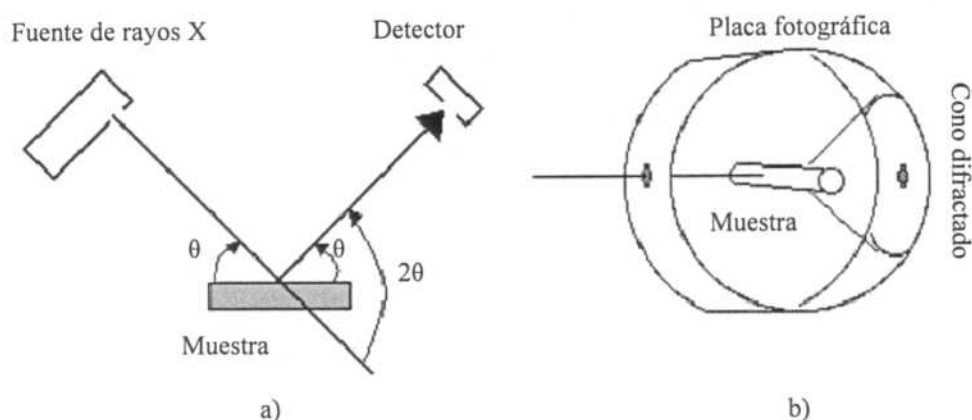


Figura 3.8. Diferentes geometrías utilizadas en la difracción de rayos X a) Geometría de Bragg-Brentano, y b) Geometría de Debye-Scherrer.

La primera configuración (Figura 3.8 a) es la de *reflexión*, también llamada de Bragg-Brentano, en la que tanto el generador del haz como el detector se posicionan simultáneamente formando un ángulo 2θ . La segunda (Figura 3.8 b) es la geometría de *transmisión*, o de Debye-Scherrer, en la que el haz incidente difracta en determinadas direcciones formando distintos conos de difracción, cuyos ejes coinciden con la dirección del haz incidente y que se recogen con un detector o una placa fotográfica.

La geometría de Debye-Scherrer es más adecuada para muestras en polvo, mientras que la de Bragg-Brentano permite realizar medidas en todo tipo de muestras, ya sea en forma de polvo o sobre placas, cintas o películas delgadas.

3.3.3 Análisis del patrón de difracción

Para caracterizar la estructura de una muestra cristalina se analizan los datos más importantes obtenidos para cada pico a partir de un difractograma:

- Posición.
- Intensidad.
- Perfil (ancho y forma, relacionados con el tamaño de los dominios de difracción o cristalitas y con las microtensiones internas de la estructura).

3.3.4 El método de refinamiento de Rietveld

El método de Rietveld es una técnica de refinamiento de estructuras cristalinas que consiste en ajustar un modelo teórico a un patrón experimental utilizando el método de cuadrados mínimos.

3.3.4.1 El modelo

El modelo que se compara con el espectro experimental posee tres componentes:

- Modelo cristalográfico: describe el tamaño y la simetría de la celda unitaria, las posiciones atómicas en ella, los parámetros térmicos y la ocupación.
- Modelo de configuración experimental: describe los factores ópticos, instrumentales, la geometría de la muestra, etc.
- Modelo de perfil: describe la forma de los picos.

3.3.4.2 Parámetros a refinar

Los parámetros que se refinan se dividen en dos grandes grupos, a saber:

a- Parámetros estructurales:

- Parámetros de red y ángulos de la celda unitaria: a , b , c , α , β , γ .
- Posiciones atómicas: x_i , y_i , z_i .
- Factores de temperatura: B_i .
- Factor de escala.

b- Parámetros instrumentales y globales:

- Desplazamiento de la muestra del cero en 2θ .
- Fondo (polinomio en 2θ).
- Parámetros relacionados con el ancho y la forma del pico.

3.3.4.3 El refinamiento de Rietveld en la práctica

Una vez puesto en práctica el procedimiento de iteración, generalmente se requieren varios ciclos de refinamiento antes de que la estructura alcance un punto en el que no existen variaciones estadísticamente importantes en los valores de los parámetros obtenidos en dos ciclos de refinamiento consecutivos. Los siguientes aspectos son importantes para tener en cuenta a la hora de decidir la estrategia de refinamiento:

1- Recolección de datos:

- Alta resolución, alta intensidad.
- Largo tiempo por paso.
- Rango de 2θ ancho.
- Volumen grande de la muestra.

2- Modelo inicial:

- Tan cercano como sea posible a la respuesta esperada.
- Parámetros de red precisos.
- Ajustes del perfil representativos del instrumento.
- Valores razonables para los coeficientes de la función de fondo.

3- Primeros ciclos:

- Factores de escala y desplazamiento de la muestra.
- Fondo y parámetros de red.

4- Ciclos sucesivos:

- Nuevamente fondo y parámetros de red.
- Posiciones atómicas y factores de temperatura.
- Otros parámetros de ancho y perfil del pico.

3.3.4.4 Calidad del refinamiento

La calidad del refinamiento está dada por el ajuste que se logra del modelo teórico con los datos experimentales y se mide a través de los factores de acuerdo. Entre los más utilizados se encuentran R_p , R_{wp} y la bondad de ajuste (S), cuyas expresiones matemáticas se indican a continuación:

$$R_p = \frac{\sum |y_i - y_{ci}|}{\sum y_i}$$

$$R_{wp} = \left\{ \frac{\sum w_i (y_i - y_{ci})^2}{\sum w_i (y_i)^2} \right\}^{1/2}$$

$$S = \left[\frac{\sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2}{(N - P)} \right]^{1/2}$$

Donde y_i es la intensidad observada para el i -ésimo paso.

y_{ci} es la intensidad calculada para el i -ésimo paso.

w_i es el factor de peso = $1/y_i$.

N es el número de datos observados.

P es el número de parámetros a refinar.

El más significativo desde el punto de vista matemático es el parámetro R_{wp} , ya que su numerador es la función que está siendo minimizada, con lo cual constituye un buen reflejo del proceso de refinamiento.

Se considera que una estructura está adecuadamente refinada cuando los valores R_p y R_{wp} están alrededor de 0.10, y el parámetro S vale entre 1 y 2.

3.4 Espectroscopía Mössbauer

La Espectroscopía Mössbauer es una técnica que brinda información sobre algunas de las propiedades químicas, estructurales y magnéticas del material. Está basada en el Efecto Mössbauer, que fue descubierto en 1957 por Rudolph Mössbauer [51,52,53,54]. Debido a su gran sensibilidad resulta muy útil a la hora de estudiar la estructura nuclear y atómica de los materiales a través de las interacciones eléctricas y magnéticas entre el núcleo activo Mössbauer y su entorno (comúnmente denominadas **interacciones hiperfinas**).

3.4.1 El efecto Mössbauer

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

El principio de incertidumbre de Heisemberg nos dice que la energía de los fotones emitidos o absorbidos por un núcleo en una transición entre un estado excitado con energía E_e y el fundamental con energía E_f , no posee un único valor, sino que en realidad es una distribución de energías de tipo lorentziana:

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

donde $E_0 = E_e - E_f$ representa la energía más probable del fotón

Γ_0 : ancho de la distribución a altura mitad (depende de la vida media del estado excitado de la manera siguiente: $\Gamma_0 \tau_0 = \hbar$).

Considerando el sistema átomo-fotón, y planteando la conservación de la energía y de la cantidad de movimiento, resulta que cuando un núcleo de un átomo aislado emite un fotón γ , el átomo retrocede con una energía R (energía de retroceso):

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

donde m es la masa del átomo
 c es la velocidad de la luz.

Luego, otro núcleo podrá absorber el fotón emitido, sólo si se compensa el retroceso. Por lo tanto la energía involucrada debe ser E_0+R . Como las líneas de emisión y absorción están separadas por una energía igual a $2R$, se producirá solapamiento entre ellas, o sea absorción resonante, cuando $2R < \Gamma_0$. Para el caso de las transiciones nucleares $R \approx 10^6 \Gamma_0$, lo que produce un gran desplazamiento de las bandas de emisión respecto de las de absorción (Figura 3.9). Esto elimina las posibilidades de resonancia.

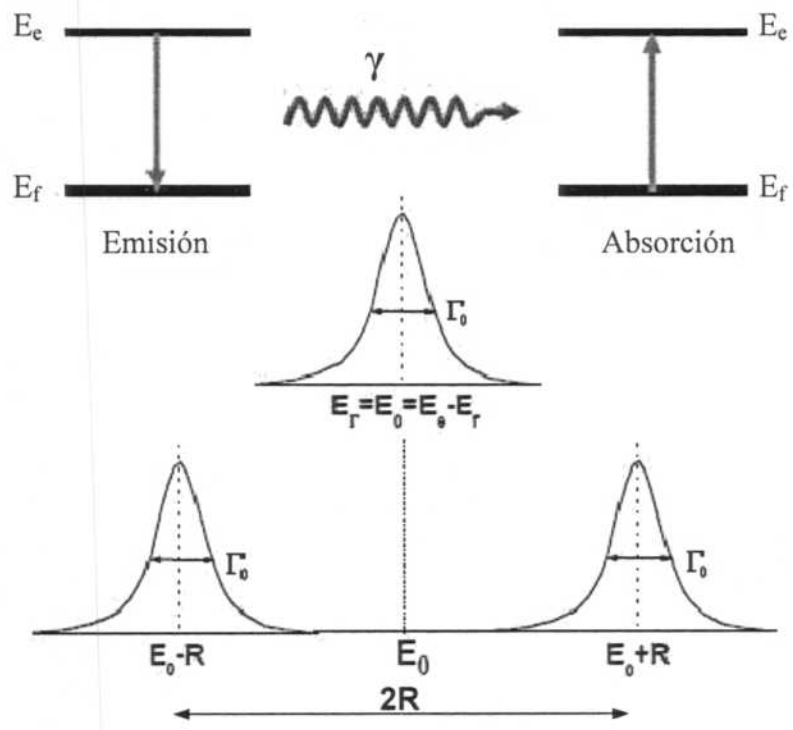


Figura 3.9. Esquema de la absorción resonante nuclear del átomo aislado.

Tomemos el caso en que los átomos del emisor y del absorbente no están aislados sino que están sujetos a la red cristalina de un sólido. En un sólido cristalino los átomos se encuentran en vibración (por efecto térmico) según niveles de energía cuantizada. Si la energía mínima para cambiar el estado vibracional de la red es $\hbar\omega$ (energía del fonón), R podrá cambiar la energía interna de la red si $R >> \hbar\omega$. Pero si $R < \hbar\omega$, la red no se excita y puede ocurrir emisión y absorción resonante sin retroceso con toda la energía de la transición. La fracción de eventos que ocurren sin excitación fonónica (tanto en la emisión como en la absorción resonante γ) se conoce como el factor de Lamb-Mössbauer, que viene dado por:

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

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

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

La expresión para $\langle x^2 \rangle$ depende de las propiedades vibracionales de la red cristalina y para los sólidos reales puede ser muy compleja, es por eso que se suele recurrir a los modelos de sólido de Einstein y Debye que permiten obtener expresiones analíticas del factor f . Para el caso del modelo de Debye, caracterizado por la temperatura θ_D o la frecuencia ω_D , las expresiones para el factor f (f_D o factor de Debye-Waller) son las siguientes:

$$f_D \approx e^{\left\{ \frac{-6RT}{k_B \Theta_D^2} \right\}} \text{ para } T \gg \Theta_D/2$$

$$f_D \approx e^{\left\{ \frac{-R}{k_B \Theta_D \left(\frac{3}{2} + \frac{\pi^2 T^2}{\Theta_D^2} \right)} \right\}} \text{ para } T \ll \Theta_D,$$

donde k_B es la constante de Boltzmann.

Estas relaciones indican que el factor f :

- Aumenta si la temperatura T disminuye.
- Es significativo cuando θ_D lo es, ya que la temperatura de Debye es una medida de la rigidez del sólido. Esta condición indica entonces que la probabilidad de observar el efecto Mössbauer aumenta con la rigidez del sólido.
- Disminuye rápidamente con el aumento de E_0 , lo que significa que las energías del γ aptas para el efecto Mössbauer no deben superar los 130 keV.

3.4.2 Isótopos Mössbauer

Las condiciones para observar el efecto Mössbauer son muy restringidas, por lo tanto hay factores que limitan el número de isótopos que pueden emplearse en Espectroscopia Mössbauer (Fig. 3.10), a saber:

- * La energía del rayo γ debe estar en el intervalo entre 10 y 150 keV, preferentemente menor que 50 keV, ya que la fracción Mössbauer f decrece cuando E_0 aumenta.
- * La vida media del primer estado excitado del núcleo, la cual determina el ancho de línea Γ_0 , debe estar entre 1 y 100 ns. Si es mayor, Γ_0 es muy estrecha y cualquier vibración mecánica puede destruir la resonancia. Si es menor, la línea es tan ancha que puede ocultar las interacciones hiperfinas.
- * Para que una fuente tenga utilidad práctica, debe existir un precursor con una vida media larga, de modo que pueble continuamente al estado excitado.

Los casos mas favorables son los del Sn^{119} ($E_0=23.9$ KeV) y el Fe^{57} ($E_0=14.4$ KeV), que permiten observar el efecto Mössbauer a temperatura ambiente. El Fe^{57} en particular es el más empleado, ya que además de tener una energía del gamma baja y un estado excitado de larga vida media, posee una abundancia isotópica natural del 2.17%.

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

Figura 3.10. Elementos de la tabla periódica que poseen isótopos Mössbauer conocidos (indicados con letra de color rojo). Los más utilizados son los indicados en color negro.

Para realizar Espectroscopía Mössbauer con Fe^{57} se utiliza una fuente de Co^{57} (Figura 3.11), que decae por captura electrónica al nivel de 136.4 keV del Fe^{57} en 270 días. Luego puebla el primer estado excitado ($I_e = 3/2$), que a su vez decae al estado fundamental ($I_f = 1/2$) emitiendo un fotón de 14.4 keV. El tiempo de vida de este estado es de 97.7 ns, de modo que el ancho de línea calculado a partir de las relaciones de incerteza de Heisenberg es del orden de 4.67×10^{-9} eV. Comparando este valor con la energía del rayo γ (de 14.4×10^3 eV) se obtiene una resolución del orden de 1 en 10^{12} , totalmente adecuada para resolver las interacciones eléctricas y magnéticas entre un núcleo atómico y su entorno (interacciones hiperfinas).

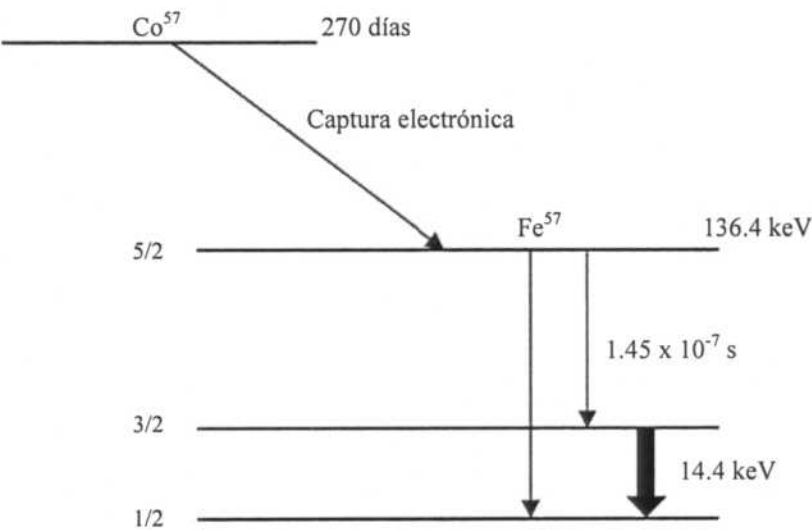


Figura 3.11. Esquema de desintegración del Co^{57} .

3.4.3 Espectros Mössbauer

Para la Espectroscopia Mössbauer existen dos modalidades de operación: por transmisión y por retrodispersión. En la geometría de transmisión se detectan los fotones γ transmitidos a través de un absorbente delgado (la muestra), es decir, los fotones que no han sido absorbidos por la muestra. En el caso de la geometría de retrodispersión, se detectan los fotones (rayos X ó γ) o electrones re-emitidos tras la relajación subsiguiente a la absorción resonante nuclear. La geometría de transmisión es

utilizada para estudiar fenómenos en volumen, mientras que la geometría de retrodispersión es más adecuada para analizar superficies.

En general, el entorno de los núcleos del sistema a estudiar y el entorno de la fuente son diferentes, por lo tanto la energía de la transición nuclear será distinta. Para detectar esto se deberá realizar un barrido en energías del γ , porque los cambios de energía causados por las interacciones hiperfinas son muy pequeños ($\approx 10^{-8}$ eV).

La energía efectiva del rayo γ puede modificarse si la fuente y el absorbente están en movimiento relativo con una velocidad v , de tal manera que la energía difiere de E_0 por un pequeño corrimiento Doppler;

$$\varepsilon = \left(\frac{|v|}{c} \right) E_0$$

La fuente γ se acerca o aleja del absorbente con velocidades muy pequeñas (fracciones de la velocidad de la luz), que dan los diminutos corrimientos de energía necesarios para poder observar las interacciones hiperfinas. Para obtener una escala de energía lineal tal que a iguales incrementos de tiempo correspondan iguales incrementos de velocidad, la fuente se mueve con aceleración constante.

Si los valores de energía modulada de la fuente coinciden con la energía de una transición nuclear en el absorbente, se producirá la absorción resonante de los rayos γ y se registrará un máximo en la absorción y un mínimo en el número de cuentas del detector. A velocidades mayores o menores, la resonancia disminuirá hasta hacerse nula. Por conveniencia la escala de energía de un espectro Mössbauer se da en términos de la velocidad de la fuente, como se muestra en la Figura 3.12 para el caso de un espectro de transmisión.

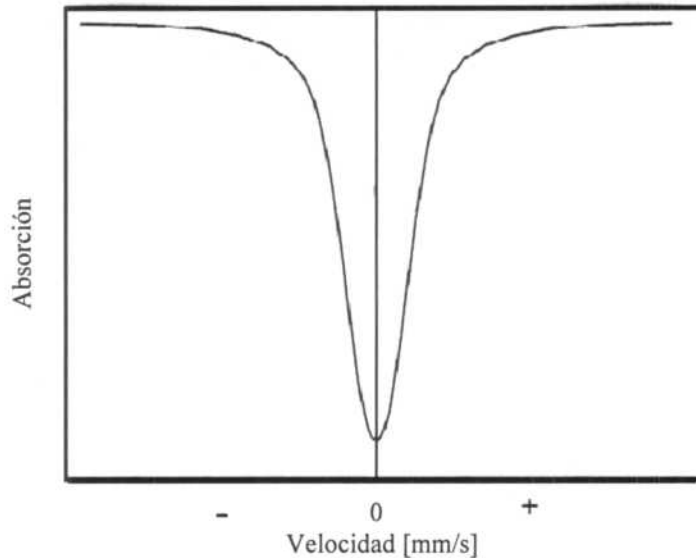


Figura 3.12. Ejemplo de espectro Mössbauer de transmisión en función de la velocidad Doppler.

3.4.4 Interacciones Hiperfinas

Las interacciones hiperfinas son las interacciones eléctricas y/o magnéticas entre el núcleo y su entorno. Dependiendo de la naturaleza de la interacción se pueden presentar principalmente tres tipos de cambios en los niveles de energía nuclear que dan lugar a

las tres interacciones hiperfinas principales. Éstas a su vez determinan los denominados parámetros hiperfinos o parámetros Mössbauer.

Interacción	Parámetro hiperfino
Monopolar eléctrica	Corrimiento Isomérico
Cuadrupolar eléctrica	Desdoblamiento Cuadrupolar
Dipolar magnética	Campo Magnético Hiperfino

3.4.4.1 Corrimiento Isomérico

Si se considera la interacción coulombiana entre los electrones y el núcleo con un modelo de cargas puntuales, éste predice que no hay cambio en la energía cuando un núcleo decae de su estado excitado a su estado fundamental. Sin embargo, como el núcleo tiene un tamaño finito, la función de estado de los electrones *s* es diferente de cero en el origen nuclear y por lo tanto puede existir un cambio de energía durante la transición.

La energía coulombiana para un electrón de carga *-e*, moviéndose en el campo de fuerza de un núcleo de carga *+Ze*, viene dada por:

$$E = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \int |\Psi(r)|^2 \frac{d\tau}{r},$$

donde ϵ_0 : permitividad del vacío
Z: número atómico
r: distancia radial
 $|\Psi(r)|^2$: densidad de carga en el volumen nuclear *dτ*.

Si el núcleo tiene forma esférica con radio *R*, la ecuación es válida sólo para *r* > *R*. Si *r* < *R*, hay que hacer una corrección a la energía suponiendo un modelo para la densidad de carga del protón dentro del núcleo. En el caso en que la densidad de carga se considere uniforme, se obtiene:

$$E = \frac{Ze^2R^2}{10\epsilon_0} |\Psi_s(0)|^2,$$

donde $|\Psi_s(0)|^2$ es la función de onda electrónica en el origen nuclear.

Si el radio nuclear sufre un pequeño cambio ΔR durante la transición del estado excitado al fundamental, habrá simultáneamente un cambio en la energía electrostática dado por:

$$\Delta E = \frac{Ze^2R^2}{5\epsilon_0} \frac{\Delta R}{R} |\Psi_s(0)|^2.$$

El valor $\Delta R/R$ es característico para cada transición y es del orden de 10^{-4} . Dado que la espectroscopía Mössbauer compara la diferencia energética de las transiciones nucleares entre la fuente y el absorbente, el corrimiento observado viene dado por:

$$\delta = \Delta E_A - \Delta E_f = \frac{Ze^2R^2}{5\epsilon_0} \frac{\Delta R}{R} \left(|\Psi_s(0)_A|^2 - |\Psi_s(0)_f|^2 \right)$$

donde $|\Psi_s(0)_f|^2$ y $|\Psi_s(0)_A|^2$ son las densidades electrónicas de los electrones *s* en el origen nuclear de la fuente y del absorbente, respectivamente.

Así se define entonces el corrimiento isomérico δ que hace que el centroide del espectro Mössbauer se desplace de la velocidad relativa cero entre emisor y absorbente. El desplazamiento será positivo o negativo dependiendo de la relación entre los radios de los estados excitado y fundamental. Por lo general, el corrimiento isomérico se refiere a un cero determinado arbitrariamente (que corresponde al desplazamiento isomérico de un absorbente conocido). Para el caso del Fe^{57} , se toma como referencia el centro de simetría del espectro de una lámina de $\text{Fe } \alpha$ a temperatura ambiente. En la Figura 3.13 se muestran el desplazamiento de energías y la forma en que se visualiza el corrimiento isomérico para el Fe^{57} en un espectro Mössbauer.

Este parámetro es útil para determinar estados de valencia, estados ligados, apantallamientos electrónicos y atracción electrónica de grupos electronegativos.

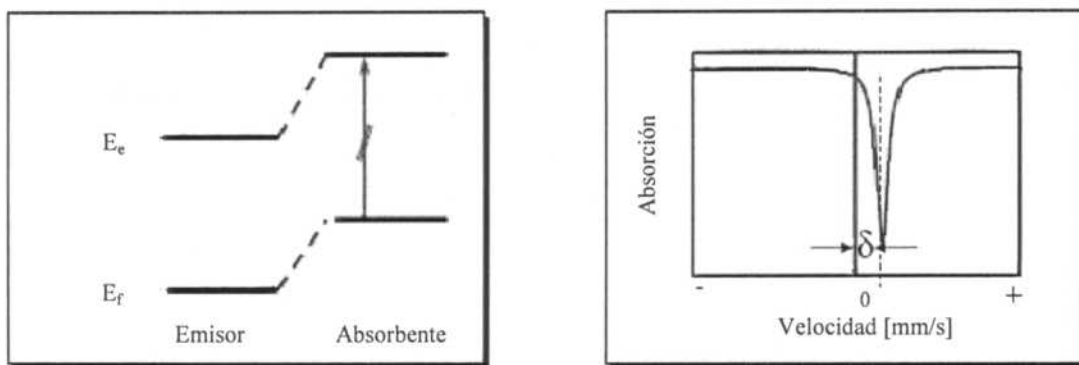


Figura 3.13. Corrimiento Isomérico para el caso de Fe^{57} .

3.4.4.2 Desdoblamiento Cuadrupolar

Cualquier núcleo que posee un espín mayor que $\frac{1}{2}$ tiene una distribución de carga asimétrica y la magnitud de la deformación de esta distribución de carga se conoce como el momento cuadrupolar nuclear Q , que viene dado por:

$$eQ = \int \rho r^2 (3 \cos^2 \theta - 1) d\tau,$$

donde e : carga del protón

ρ : densidad de carga nuclear en el elemento de volumen $d\tau$, localizada a una distancia r desde el centro del núcleo

θ : ángulo respecto del eje de cuantización del espín nuclear.

El potencial electrostático (V) debido a una carga q localizada a una distancia r del núcleo viene dado por:

$$V = \frac{q}{4\pi\epsilon_0 r}.$$

El hamiltoniano que describe la interacción del momento cuadrupolar nuclear con la distribución de carga electrónica puede escribirse como:

$$H_Q = -\frac{1}{6} eQ \nabla E,$$

donde ∇E : gradiente de campo eléctrico.

$$\nabla E = -\frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} = -V_{i,j}$$

$$\{x_i, x_j\} = \{x, y, z\}$$

Si se elige un sistema de ejes principales (V_{xx} , V_{yy} y V_{zz}), tal que el eje z esté en la dirección de la máxima componente del gradiente de campo eléctrico:

$$|V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}|.$$

Utilizando estos ejes, se puede definir un parámetro de asimetría η , tal que:

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}},$$

de manera que $1 \geq \eta \geq 0$.

Reescribiendo el Hamiltoniano, resulta:

$$H_Q = \frac{e^2 Q V_{zz}}{4I(2I-1)} \left[3I^2 - I(I+1) + \frac{\eta}{2} (I_+^2 + I_-^2) \right],$$

donde I_+ , e I_- : combinaciones lineales de los operadores de espín I_x e I_y .

A partir de esta relación se ve claramente que los núcleos con espín cero o $1/2$ son esféricamente simétricos y por lo tanto poseen momento cuadrupolar nulo.

Para el Fe^{57} el estado fundamental tiene un momento angular $I_f = 1/2$, por lo tanto no sufre desdoblamiento cuadrupolar. Para el estado excitado con $I_e = 3/2$, hay desdoblamiento cuadrupolar. En este caso hay 4 estados con números cuánticos $m_I = -3/2, -1/2, +1/2, +3/2$.

Para $I = 3/2$, los autovalores de energía tienen soluciones exactas que se pueden escribir como:

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

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

De la última ecuación se ve que los 4 estados excitados se desdoblan en dos subniveles con $m_{3/2} = \pm 3/2$ y $m_{1/2} = \pm 1/2$, cuyas energías de perturbación son:

$$E_Q\left(\pm \frac{3}{2}\right) = \frac{e^2 Q V_{zz}}{4} \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right)^{1/2}$$

$$E_Q\left(\pm \frac{1}{2}\right) = -\frac{e^2 Q V_{zz}}{4} \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right)^{1/2}$$

Estas energías se traducen en un espectro de dos líneas (doblete), como se muestra en la Figura 3.14. La relación entre las intensidades de las líneas en los desdoblamientos cuadrupolares es de 1:1 para muestras policristalinas, sin orientación preferencial. Efectos de textura pueden producir dobletes asimétricos.

La separación entre las líneas del espectro (Δ) se conoce como desdoblamiento cuadrupolar, y se expresa como:

$$\Delta = E_Q\left(\pm \frac{3}{2}\right) - E_Q\left(\pm \frac{1}{2}\right) = \frac{e^2 Q V_{zz}}{2} \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right)^{1/2}.$$

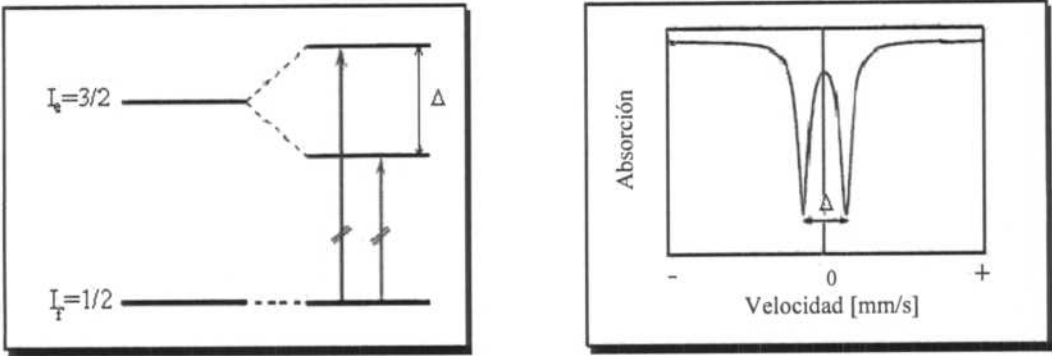


Figura 3.14. Desdoblamiento Cuadrupolar para la transición del estado $I_e = 3/2$ al estado $I_f = 1/2$ para el Fe^{57} .

El desdoblamiento cuadrupolar da información sobre el estado de oxidación, el número de coordinación y la distorsión de la red cristalina.

3.4.4.3 Campo Magnético Hiperfino

Por último describiremos el efecto Zeeman nuclear.

Cuando un sistema con momento dipolar magnético $\vec{\mu}$ se ubica en un campo magnético $\vec{B}$, se produce un torque que trata de alinear el momento $\vec{\mu}$ con el campo $\vec{B}$. El Hamiltoniano que describe esta interacción es:

$$H = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}$$

El momento magnético de un sistema atómico o nuclear se mide en unidades de magnetones. El valor del magnetón es:

$$\mu = \frac{e\hbar}{2m},$$

donde m es la masa del electrón y μ es el magnetón de Bohr (μ_B) para sistemas atómicos, o bien, m es la masa del protón y μ es el magnetón nuclear (μ_N) para sistemas nucleares. En un sistema real, los momentos magnéticos pueden diferir de la unidad de Bohr o del magnetón nuclear.

La proyección del momento angular a lo largo de alguna dirección externa, como por ejemplo la dirección del campo $\vec{B}$, tiene $(2I+1)$ valores posibles con un número cuántico m_I que especifica el estado del sistema. Cuando el sistema trata de alinearse con el campo magnético, sólo puede alcanzar este conjunto específico de estados, con un conjunto discreto de energías asociadas. Por lo tanto, la energía de interacción para un sistema nuclear cuantificado tiene la forma:

$$E_M(m_I) = -g_N \mu_N B m_I,$$

donde g_N : factor nuclear de Landé, que se calcula para cada situación en particular.

μ_N : magnetón de Bohr

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

Esta energía de interacción representa una perturbación en la energía del sistema debida a la presencia de un campo magnético.

Dado el estado m_I se puede calcular entonces el corrimiento E_M correspondiente. Las transiciones ocurrirán entre estos subniveles igualmente espaciados.

Por ejemplo, para un campo magnético presente en el núcleo Fe^{57} el estado fundamental $I_f = 1/2$ se desdobla en 2 niveles, mientras que el estado excitado $I_e = 3/2$ se desdobla en 4 niveles, con lo cual en el espectro Mössbauer se verán 6 líneas (sexteto) correspondientes a las 6 transiciones posibles, como se muestra en la Figura 3.15.

Para una muestra policristalina sin campo externo aplicado, la relación de intensidades de las líneas es 3:2:1; pero en muestras monocristalinas o muestras que poseen campos aplicados, la relación será:

$$3 : \frac{4\sin^2\theta}{1 + \cos^2\theta} : 1,$$

donde θ es el ángulo que forma el momento de espín nuclear con el rayo γ .

Las líneas externas e internas están siempre en la misma proporción, mientras que las líneas medias pueden variar entre 0 y 4 dependiendo del ángulo θ .

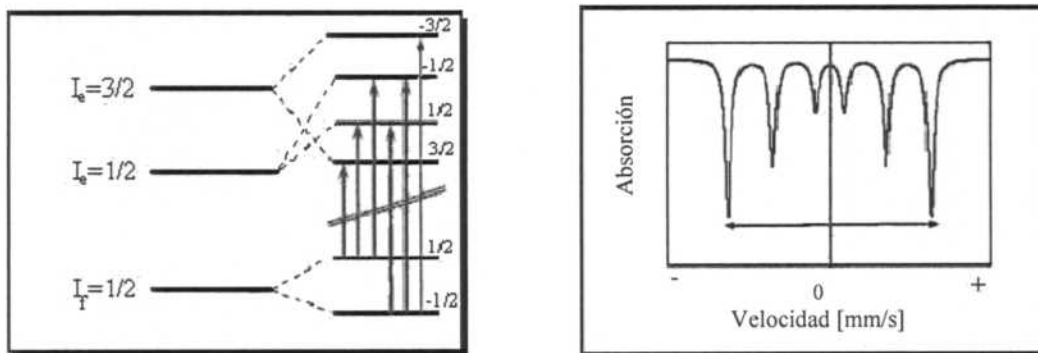


Figura 3.15. Desdoblamiento magnético para la transición de estado $I_e = 3/2$ al estado $I_f = 1/2$ para el Fe^{57} .

El campo magnético hiperfino permite conocer la estructura magnética de los átomos de Fe en el material. Si se estudia la variación con la temperatura de los espectros Mössbauer, se puede obtener información sobre la temperatura de ordenamiento magnético. Además se pueden aplicar campos magnéticos externos (en muestras que presentan campos internos) para obtener información sobre el tipo de orden magnético, ya que el campo aplicado y el campo interno se sumarán o restarán produciendo cambios en las intensidades de las líneas espectrales.

3.4.4.4 Interacciones combinadas

En la mayoría de las sustancias magnéticas, los átomos de Fe no ocupan un sitio con simetría cúbica ideal, por lo tanto surge un desdoblamiento cuadrupolar simultáneamente con el desdoblamiento magnético. En ese caso los espectros pueden tornarse muy complejos y por lo tanto no existe la posibilidad de obtener los parámetros hiperfinos directamente a partir de las posiciones de las líneas porque los valores de energía ya no pueden expresarse de una manera sencilla. Sin embargo, existen dos casos particulares para los cuales se pueden obtener valores de energía con expresiones cerradas. Esto sucede cuando el parámetro de asimetría η es nulo y el eje principal del gradiente de campo eléctrico es paralelo a la dirección del campo

magnético hiperfino o cuando el desdoblamiento cuadrupolar es mucho menor que el desdoblamiento del campo magnético hiperfino. En este último caso la interacción cuadrupolar puede tratarse como una perturbación de primer orden a la interacción magnética. Para esos dos casos particulares los espectros magnéticamente desdoblados aún consisten en seis líneas, pero las cuatro internas ahora están corridas respecto de las dos externas. Este corrimiento debido a la interacción cuadrupolar está dado por:

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

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

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

3.4.5 Equipo experimental

El diseño experimental de un espectrómetro Mössbauer en geometría de transmisión se muestra en la Figura 3.16 y consta de:

- Fuente Mössbauer de Co^{57}
- Transductor de velocidades
- Absorbente o muestra
- Detector
- Sistema de amplificación
- Analizador monocal
- Analizador multicanal
- Computadora.

La fuente contiene el precursor radioactivo del isótopo Mössbauer en una matriz adecuada. Para la observación de un espectro Mössbauer es necesario que exista un movimiento relativo entre la fuente y el absorbente. Para lograr esto se utiliza un transductor de velocidades, cuya función es comunicar una 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 analizador multicanal.

El absorbente (muestra) debe contener 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 a través del absorbente es recibida por un detector. Los más utilizados para Fe^{57} son los contadores proporcionales con Xe, Kr, Ar como gas de conteo y CH_4 o CO_2 como gas de extinción.

La señal que es detectada pasa por un sistema de amplificación, el cual se encarga de transformar los pulsos entregados por el detector en pulsos gaussianos.

Los pulsos amplificados pasan al analizador monocal, el cual discrimina los pulsos correspondientes a la energía de los fotones γ de la transición Mössbauer y los transforma en pulsos lógicos. Luego un analizador multicanal se encarga de registrar los pulsos lógicos en una serie de registros de memoria (canales), a intervalos de tiempo fijos. El analizador multicanal está sincronizado con el transductor de velocidades, para que a cada intervalo de tiempo (de cada canal) le corresponda un incremento de

velocidad Doppler. El barrido completo de todos los canales se repite tantas veces como sea necesario hasta alcanzar una estadística de conteo que permita realizar un análisis de los espectros obtenidos con una confianza razonable.

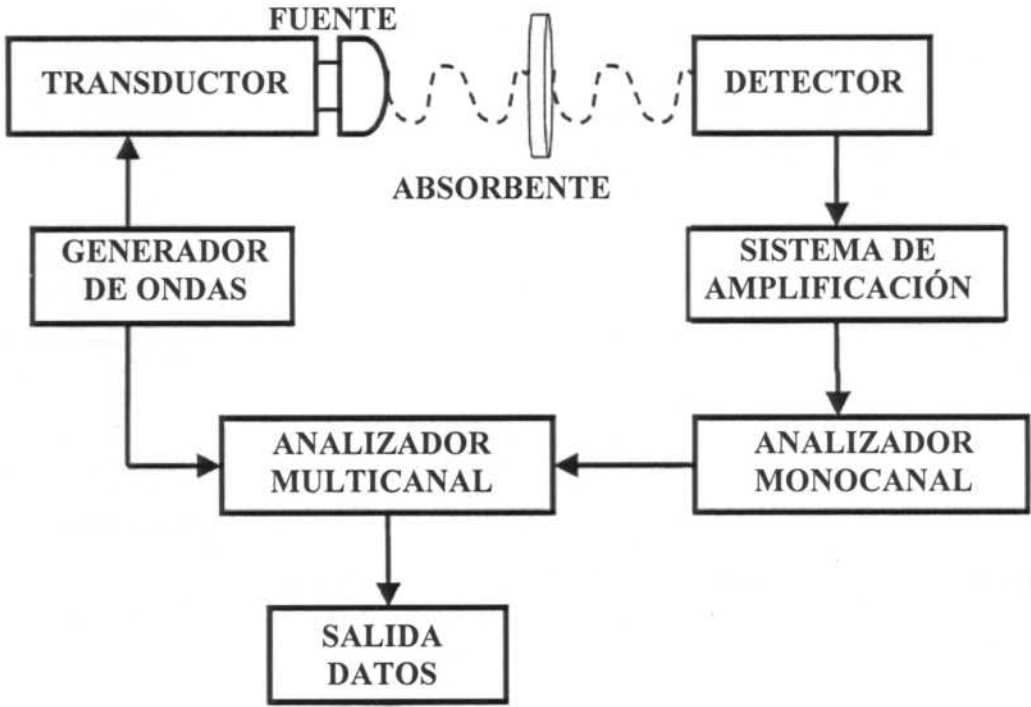


Figura 3.16. Esquema de un dispositivo experimental para Espectroscopía Mössbauer, en geometría de transmisión.

3.5 Dilatometría

Muchos materiales sólidos presentan cambios cuando se los somete a variaciones de temperatura. Estos cambios están relacionados con transformaciones de fase del material y producen variaciones en su volumen específico que pueden detectarse al monitorear las dimensiones de la muestra, por ejemplo su longitud. Este es el principio de operación de la dilatometría. Esta técnica es muy utilizada en la caracterización de los aceros, básicamente para estudiar las transformaciones de fases de esos materiales al efectuar procedimientos de calentamiento, enfriamiento o mantenimiento isotérmico a una temperatura determinada [55].

Durante una experiencia de dilatometría se registran la variación de longitud de la probeta y la temperatura en función del tiempo. Los resultados suelen presentarse en la forma de un gráfico que representa la variación de longitud de la probeta en función de la temperatura, y permite determinar parámetros como la temperatura de transformación y el porcentaje de fase transformada. Sobre la base de una serie de estos gráficos se construyen *diagramas de transformación*, que permiten caracterizar las aleaciones metálicas y son muy utilizados en aplicaciones como soldadura y tratamientos térmicos.

3.5.1 Diagramas de calentamiento y enfriamiento continuo

El fenómeno de expansión debido al calor en metales es el resultado del movimiento de la posición promedio de los átomos que forman las estructuras de sus cristales, lo que produce un cambio en sus dimensiones de acuerdo a la variación de temperatura del

material [56]. Si se tuvieran varillas de distintas aleaciones pero de las mismas dimensiones, y se les aplicara un mismo incremento de temperatura, se observaría que la expansión lineal es diferente para cada aleación.

Para un metal, el coeficiente de expansión lineal puede definirse como la fracción en longitud que se expande por efecto de la temperatura, al comparar la longitud final con la longitud inicial de una muestra. Para la mayoría de las aleaciones metálicas, el coeficiente de expansión lineal puede expresarse mediante la siguiente ecuación:

$$l_2=l_1(1+\alpha\theta)$$

donde l_2 : longitud final

l_1 : longitud inicial

α : coeficiente de expansión lineal

θ : incremento en temperatura expresado en °C.

En el caso de los aceros, conforme el material se calienta, presentará una expansión térmica o dilatación proporcional al incremento de temperatura que se aplique. Este comportamiento continuará hasta que el acero alcance la temperatura de transformación en la que la ferrita o fase de baja temperatura (α , que posee una estructura cúbica centrada en el cuerpo o bcc) se transforma en austenita (γ , que presenta una estructura cúbica centrada en las caras o fcc). Este reacomodamiento de los átomos en la red cristalina hace que ésta sea más compacta y por lo tanto se observará una contracción volumétrica del acero, que se registra en la curva de dilatación como una caída en la pendiente. Este fenómeno de contracción persiste a pesar de que la temperatura continúa aumentando, hasta el punto en que la transformación bcc $\rightarrow$ fcc concluye. Luego se produce una expansión térmica lineal, ahora en la fase de alta temperatura, como se muestra en la Figura 3.17.

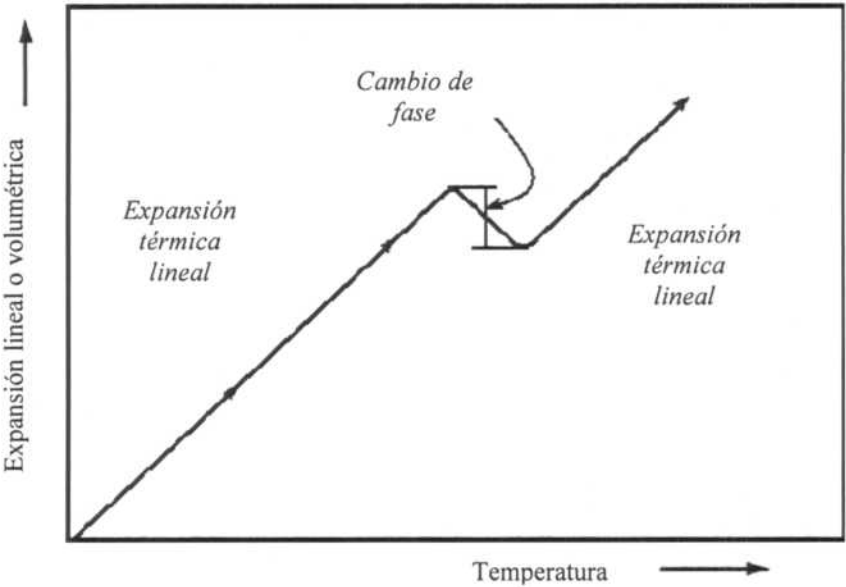


Figura 3.17. Diagrama de una contracción causada por un cambio de fase que modifica la expansión térmica del material durante su calentamiento.

El primer apartamiento de la línea de dilatación (durante el calentamiento) representa la temperatura de inicio de la transformación de fase, la cual se denomina A_{c1} . La temperatura que indica la finalización de la transformación se presenta cuando la contracción del material ha terminado, y se denomina A_{c3} . La localización de los puntos

A_{c1} y A_{c3} se facilita si se realiza la extrapolación de las porciones lineales de la curva de dilatación, como se muestra en la Figura 3.18.

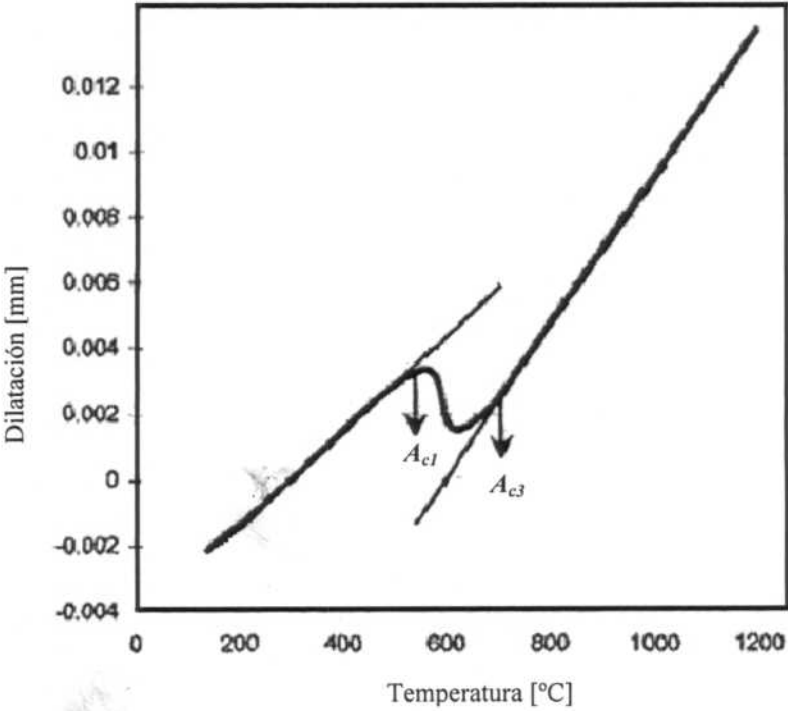


Figura 3.18. Curva de dilatación en función de la temperatura durante el enfriamiento, donde se muestra la extrapolación utilizada para determinar las temperaturas de inicio y de finalización de la transformación de fase en la muestra.

Cuando el material se enfría ocurrirá el fenómeno de manera inversa. Durante el enfriamiento se produce una contracción lineal hasta la temperatura en que la fase fcc comienza a transformarse en bcc. En este punto se producirá una expansión térmica ya que los átomos de la red cristalina se reacomodan, pasando a una estructura menos compacta. Esta expansión es suficiente para causar una distorsión en la curva de dilatación y se observa un nuevo cambio de pendiente, el cual continúa hasta que la transformación concluye. Luego, la curva de enfriamiento vuelve a presentar un comportamiento lineal, como se muestra en la Figura 3.19.

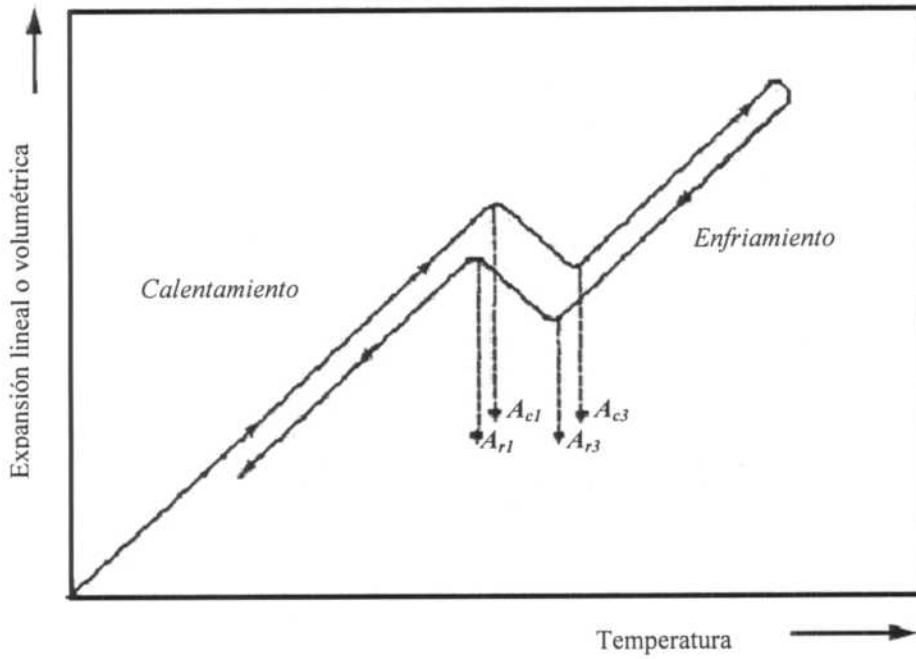


Figura 3.19. Curva típica de la dilatación en función de la temperatura para una aleación ferrosa, donde se muestran los efectos del calentamiento y del enfriamiento.

Durante el enfriamiento, para una aleación ferrosa, se pueden determinar las temperaturas de transformación de fase, que representan el inicio (A_{r1}) y el final (A_{r3}) de la transformación $\gamma \rightarrow \alpha$.

3.5.2 Equipo experimental

El principio de funcionamiento de los dilatómetros consiste en medir la expansión y contracción de una muestra en función de la temperatura para ciertos intervalos de tiempo. Los dilatómetros difieren en su geometría según la forma en que se posiciona la muestra (vertical u horizontal) y en la forma de tomar los datos.

3.5.2.1 Medición de dilatación

Las muestras utilizadas en dilatometría son relativamente pequeñas, con lo cual los instrumentos de medición y captura de datos del equipo deben ser muy sensibles. El sistema más utilizado consiste en una varilla de alúmina que transmite la dilatación que presenta una muestra a un transformador diferencial de variación lineal (LVDT). Éste es el encargado de medir los desplazamientos lineales en la muestra. Su esquema de funcionamiento se detalla en la Figura 3.20.

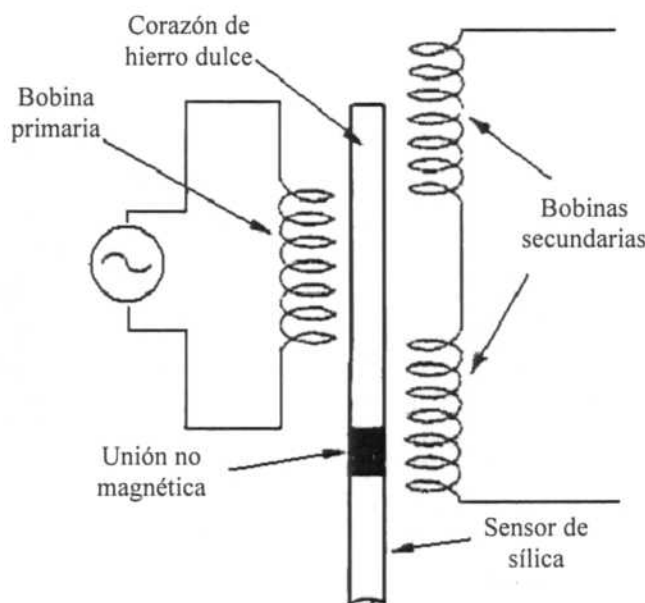


Figura 3.20. Esquema del circuito eléctrico de un transformador diferencial lineal variable LVDT.

El LVDT es un instrumento electromecánico que consiste en un bobinado primario y dos bobinados secundarios (que se encuentran simétricamente espaciados). Una varilla magnética se mueve libremente a lo largo de ellos, y provee un patrón de flujo magnético que une ambos bobinados.

El bobinado primario se energiza mediante una fuente de corriente alterna, la cual induce una corriente en las bobinas del secundario. Como las bobinas del secundario se conectan de forma opuesta y en serie, el voltaje tiene una polaridad inversa. La salida del transductor es una diferencia entre estos voltajes, que vale cero cuando la varilla de Fe está en la posición central. Cuando la varilla de Fe es desplazada por la varilla de alúmina (la cual transmite la dilatación de la muestra), se incrementa el voltaje inducido en una de las bobinas del secundario, mientras que en la otra se reduce. Así se produce una señal de salida en el transformador que varía linealmente con respecto a los cambios de posición de la varilla. La fase de la salida del voltaje cambia hasta 180° conforme la varilla se desplaza a cualquier lado de su posición cero. Estos instrumentos pueden detectar cambios en longitud de hasta $0.1 \mu\text{m}$.

3.5.2.2 Calentamiento y vacío

Las fuentes de calor utilizadas por los distintos tipos de dilatómetros pueden variar. Las que trabajan por efecto Joule, se utilizan en caso de velocidades bajas de calentamiento, mientras que las que trabajan por inducción o infrarrojo son las adecuadas para los casos en que se requieren velocidades más altas.

Cuando se trabaja con muestras sensibles a la oxidación o a la decarburación (como por ejemplo los aceros) es imprescindible dotar al equipo de un sistema de vacío. En una primera etapa una bomba rotatoria genera vacío de hasta $1.33 \times 10^{-1} \text{ Pa}$; luego se recurre a una bomba difusora o una bomba turbomolecular, capaces de generar vacío de hasta $1.33 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ o menos.

3.5.2.3 Refrigeración

La velocidad de enfriamiento puede mantenerse en distintos valores, incluso por debajo de la velocidad de enfriamiento natural. Una velocidad de enfriamiento más rápida se

puede lograr mediante un enfriamiento forzado, utilizando chorros de agua o algún gas inerte como He, Ar o una mezcla de H_2 y N_2 . En el caso de la refrigeración con gas, la velocidad de enfriamiento se puede controlar mediante el uso de medidores de flujo y válvulas, de forma que se pueda obtener una alta repetitividad de los experimentos.

3.5.2.4 Control

El dilatómetro se controla mediante un sistema computarizado. Se utiliza una termocupla (en lo posible soldada a la muestra) que permite controlar las velocidades de calentamiento, el mantenimiento a una temperatura determinada y las velocidades de enfriamiento. Las termocuplas más utilizadas son las de tipo K (Ni-Cr, Ni-Al) o R (Pt-13% Rh, Pt), dependiendo del intervalo de temperaturas en que se quiera trabajar. La computadora permite controlar el experimento, el sistema de enfriamiento y la captura de información de las variables involucradas, es decir, la temperatura, la longitud de la muestra y el tiempo.

4. Técnicas Experimentales y de Caracterización: Procedimiento Experimental

En este capítulo se explicarán los procedimientos experimentales realizados y las técnicas de caracterización empleadas para el estudio de las muestras.

4.1 Estado de recepción del material

El material de recepción es un acero ASTM A335 P91, cuya composición se detalla en la Tabla 4.1. El estado metalúrgico inicial del material incluyó un normalizado a 1060 °C durante 20 minutos y luego un revenido a 780 °C durante 40 minutos.

Elemento	Porcentaje	Elemento	Porcentaje
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 del acero ASTM A335 P91 (en porcentaje en peso).

4.2 Tratamientos térmicos

Se trataron en total diez muestras, manteniendo las condiciones de austenizado constantes. El procedimiento consistió en un calentamiento a 300 °C/h hasta una temperatura de 1050 °C y luego un mantenimiento de 30 minutos a dicha temperatura. Finalmente se varió la velocidad de enfriamiento continuo para cada una de las muestras.

Para la realización de los tratamientos térmicos se utilizaron dos tipos de horno, uno tubular y otro de alto vacío correspondiente al dilatómetro.

4.2.1 Geometría y preparación de probetas para tratamientos térmicos

A partir de un tramo de tubería sin costura de acero P91, con un espesor de pared de aproximadamente 32 mm y un diámetro externo de 219 mm, se obtuvieron probetas de 25 x 5 x 5 mm, siguiendo la dirección axial del tubo.

Las probetas utilizadas fueron las mismas en ambos casos (horno tubular y dilatómetro) y fueron previamente lavadas con acetona y luego con alcohol en un equipo de ultrasonido. En particular, las probetas tratadas en el horno tubular fueron encapsuladas en tubos de cuarzo bajo atmósfera de Ar de alta pureza.

4.2.2 Horno tubular

El equipo utilizado es un Adamel con un bobinado de alambre de Khantal, sin enfriamiento forzado y con un módulo de programación de temperatura y regulación de potencia.

4.2.2.1 Determinación del perfil de temperaturas del horno

Antes de realizar los tratamientos térmicos, se determinó la zona de temperatura uniforme dentro del horno. Para ello se introdujo en el interior del tubo una termocupla calibrada tipo K, luego se elevó la temperatura hasta 1050 °C (temperatura de austenizado adoptada en todas las experiencias de este trabajo) y se mantuvo hasta que el horno se estabilizó. A partir de allí se realizó un registro de temperatura cada centímetro a lo largo del tubo, retirando la termocupla y manteniéndola en cada posición durante 10 minutos para estabilizar la medición. De esta manera se ubicó la zona en la cual la variación de temperatura es menor que 2 °C. A partir de esta información se colocaron los tubos de cuarzo dentro del horno, de modo tal de ubicar la probeta dentro de esta zona de temperatura uniforme.

4.2.2.2 Realización de las experiencias

Se realizaron cuatro experiencias de enfriamiento continuo cuyas velocidades de enfriamiento se indican en la Tabla 4.2.

Muestra	Velocidad de enfriamiento
1	Templada en agua.
2	Enfriada en aire.
9	Enfriada a 100°C/h.
10	Enfriada a 50°C/h.

Tabla 4.2. Velocidades de enfriamiento correspondientes a las muestras ensayadas en horno tubular.

Como el horno tubular no posee sistema de enfriamiento forzado, el enfriamiento se realiza por convección natural y durante el mismo sólo puede controlarse el suministro de potencia al equipo. Por esta razón, a partir de cierta temperatura durante el enfriamiento, tanto en el caso de la Muestra 9 como en el de la Muestra 10, el horno no puede responder a la señal del controlador de temperatura y por lo tanto no puede seguir el programa de enfriamiento continuo. La temperatura a la cual el horno se aparta del programa de enfriamiento lineal es menor que cualquier temperatura de transformación del acero bajo estudio, por lo cual no hay razón para pensar que se produzca una alteración significativa en la estructura de la muestra por este motivo.

4.2.3 Dilatómetro

El equipo utilizado es un dilatómetro Adamel DHT 60, para temperaturas de hasta 1400 °C, el cual fue modificado sustituyendo un sistema mecánico-óptico de detección de desplazamiento por un LVDT (ver sección 3.5.2.1).

El sistema de vacío consta de una bomba mecánica y una bomba difusora conectadas en serie de manera convencional.

El elemento calefactor está constituido por una cinta helicoidal de SiC que se calienta por efecto Joule. A su vez el equipo posee un sistema de enfriamiento forzado por circulación de agua, que permite alcanzar velocidades de enfriamiento de hasta 400 °C/h y disminuir la temperatura a la cual el régimen de enfriamiento comienza a ser natural. Al mismo tiempo, el sistema permite la refrigeración de dos camisas metálicas que

rodean las juntas tóricas situadas en ambos extremos del tubo del horno, las cuales dan la estanqueidad al mismo y aseguran el mantenimiento del vacío.

4.2.3.1 Calibración

Se realizaron experiencias con probetas de Fe puro para corroborar la temperatura de transformación $Fe_{\alpha} \rightarrow Fe_{\gamma}$ (911 °C) (que es conocida a partir de la bibliografía [57]). Las temperaturas obtenidas a partir de las curvas dilatométricas registraron valores más bajos que las temperaturas aceptadas, por lo que se decidió realizar mediciones de eventuales contenidos de carbono que hubieran podido afectar dichos valores.

El contenido de carbono de las probetas de Fe puro fue analizado en un analizador de carbono, marca ELTRA CS-800, y el resultado fue un contenido de $29 \pm 3 \mu\text{g/g}$. Este valor no alcanza a justificar el descenso registrado en la temperatura de transformación, por lo que se supone que la muestra podría haber contenido también tenores de N. Por problemas técnicos en el equipamiento, solo pudo realizarse una medición de dicho contenido de N; el valor encontrado ($\approx 150 \text{ ppm}$) debe ser corroborado con mayor estadística.

Las curvas dilatométricas obtenidas en las experiencias preliminares (tanto para las probetas de P91, como para las de Fe puro) presentaron anomalías aleatorias debidas a ruido o deriva de la señal proveniente del LVDT, especialmente a bajas temperaturas (Figura 4.1 a). Para eliminar estas anomalías de la señal, las partes metálicas del horno fueron conectadas a tierra. Si bien el ruido continuó a baja temperatura, la intensidad disminuyó significativamente con esa modificación (Figura 4.1 b). La existencia de otras posibles fuentes de ruido o deriva de la señal están aún bajo estudio.

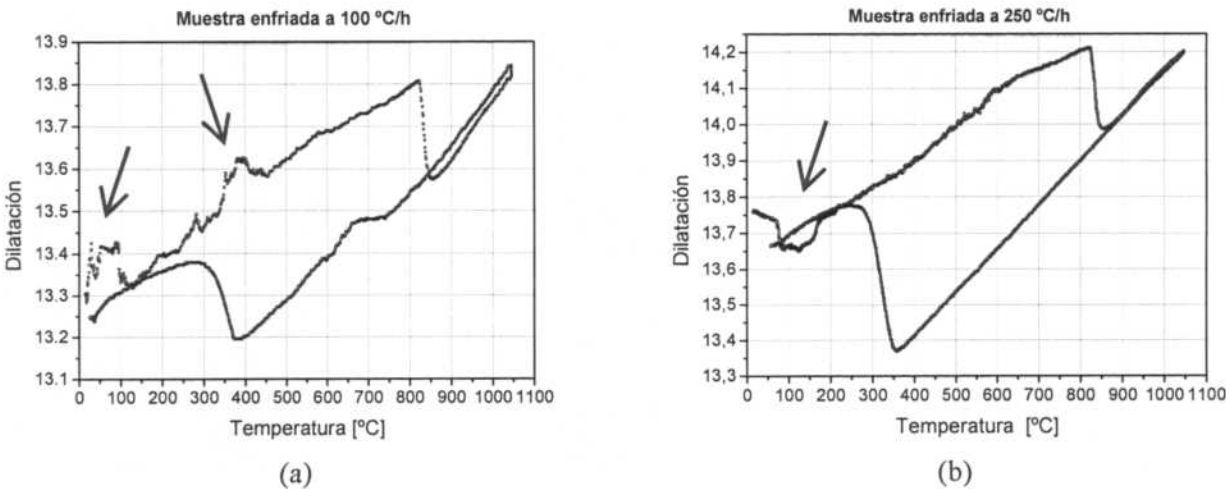


Figura 4.1. Ejemplos de curvas dilatométricas con presencia de anomalías aleatorias (señaladas por las flechas) antes (a) y después (b) de conectar las partes metálicas del horno a tierra.

4.2.3.2 Determinación del perfil de temperaturas del horno

En este dilatómetro la muestra se coloca sobre un soporte de alúmina (Figura 4.2) de tal manera de posicionarla en forma centrada en el tubo del horno. El soporte contiene en su parte inferior un alojamiento en donde se ubica la termocupla de medición y en su extremo posee una ventana calada para asegurar un mejor contacto térmico entre la termocupla y la muestra.

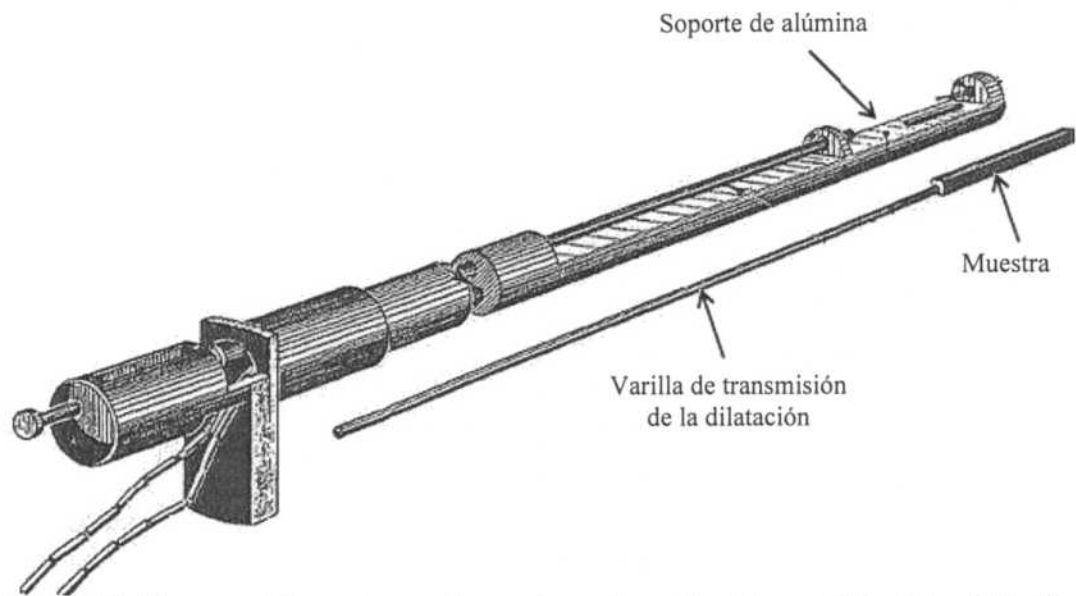


Figura 4.2. Esquema del soporte, con la muestra y la varilla de transmisión de la dilatación.

Para determinar la zona de temperatura uniforme del dilatómetro, el procedimiento fue similar al utilizado para el horno tubular, pero en este caso se registró la temperatura (utilizando la misma termocupla tipo K) en la zona donde se coloca la muestra (ver Figura 4.2).

4.2.3.3 Realización de las experiencias

Inmediatamente luego de posicionar las muestras en el soporte de alúmina se comenzó a hacer vacío. El vacío primario se realizó con una bomba mecánica, hasta 10^{-3} torr, y el vacío secundario se logró con una bomba difusora hasta 10^{-5} - 10^{-6} torr.

Las muestras fueron enfriadas a distintas velocidades, como se muestra en la Tabla 4.3.

Muestra	Velocidad de enfriamiento
3	Enfriada a 300°C/h.
4	Enfriada a 250°C/h.
5	Enfriada a 200°C/h.
6	Enfriada a 150°C/h.
7	Enfriada a 125°C/h.
8	Enfriada a 115°C/h.

Tabla 4.3. Velocidades de enfriamiento correspondientes a las muestras ensayadas en dilatómetro.

Una vez caracterizadas metalográficamente las Muestras 9 (enfriada a 100 °C/h) y 10 (enfriada a 50 °C/h) tratadas térmicamente en horno tubular, se consideró de interés repetir ambas experiencias en el dilatómetro para contar con las curvas dilatométricas correspondientes en ambos casos.

En todas las experiencias se registró la temperatura y la dilatación o contracción en función del tiempo. Con esta información se obtuvieron los gráficos de dilatación en función de la temperatura, los cuales permitieron determinar las temperaturas de transformación, que se manifiestan como un cambio de pendiente en dicho gráfico (ver sección 3.5.1).

4.3 Caracterización

4.3.1 Microscopías Óptica (MO) y Electrónica de Barrido (MEB)

4.3.1.1 Preparación de muestras

La preparación de las muestras para la observación, tanto para MO como para MEB, es la misma. Las muestras fueron incluidas dentro de un anillo de PVC de 1” de diámetro, utilizando una resina epoxy para permitir su manipulación. Luego fueron desbastadas en forma manual con papeles de carburo de silicio al agua de diferentes granulometrías, desde 220 hasta 600. El criterio adoptado para el pulido con papel fue seguir una dirección fija y al pasar al siguiente papel más fino rotar la muestra 90°, puliendo en la nueva dirección hasta que las rayas del papel anterior dejaran de observarse.

A continuación se realizó un pulido con paños embebidos en pasta de diamante de 6 y 1 µm. Este pulido se realizó en pulidoras rotatorias, moviendo las muestras en sentido contrario al giro del paño, para evitar las marcas de tipo “cola de cometa”. A través de este procedimiento se obtuvo una superficie plana y especular libre de deformación. El siguiente paso consistió en un ataque químico para revelar la microestructura de la superficie, atacando preferencialmente zonas de la muestra de acuerdo a la orientación de sus granos. Los bordes de grano, las interfases de la microestructura y las zonas de concentración de defectos también fueron atacados preferencialmente.

Los reactivos que se utilizaron, teniendo en cuenta la microestructura que se obtuvo mediante el tratamiento térmico, se muestran en la Tabla 4.4.

Tipo de reactivo	Composición	Tipo de microestructura a revelar	Tiempo	Agitación
Vilella	- Alcohol etílico 100 ml - Acido clorhídrico 20 ml - Ácido pícrico 10 mg	Martensíticas	30 seg.	Manual
Nital 4 ó 2%	- Acido nítrico 4 ó 2 ml - Alcohol 96 ó 98 ml	Ferríticas	90 seg.	Manual

Tabla 4.4. Reactivos utilizados y condiciones del ataque para las microestructuras a revelar.

Una vez que la microestructura fue revelada, las muestras fueron lavadas con alcohol en ultrasonido.

4.3.1.2 Observación mediante MO

Se observó la microestructura, el tamaño y la distribución de las fases en la muestras con un microscopio óptico marca Olympus BX 60 M, con el cual se pueden obtener magnificaciones según formato ASTM de 50X, 100X, 200X y 500X de la imagen real. Para obtener las fotografías, el equipo cuenta con una cámara fotográfica tipo CCD marca Nova D3-01.

4.3.1.3 Observación mediante MEB

El equipo que se utilizó fue un microscopio electrónico de barrido con cañón de emisión por campo (FEG-SEM) marca Carl Zeiss NTS, modelo SUPRA 40. Este equipo, perteneciente al Centro de Microscopías Avanzadas de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales (UBA), permite obtener imágenes con excelente resolución, revelando las distintas morfologías y tamaños de los precipitados de segunda fase presentes.

4.3.2 Difracción de Rayos X (DRX)

4.3.2.1 Preparación de muestras

Las mismas muestras utilizadas para el análisis metalográfico fueron reutilizadas para esta técnica. Las superficies de medición fueron pulidas nuevamente (hasta paño embebido con pasta de diamante de 1 μm) para suprimir los efectos del revelado de la microestructura. Con el propósito de eliminar posibles deformaciones remanentes sobre la superficie de las muestras se realizó un pulido electrolítico utilizando el método del tampón.

En el pulido electrolítico, la muestra constituye el ánodo de una celda electrolítica y durante la operación ocurre una disolución de la misma, de manera que las superficies salientes y las protuberancias se eliminan de manera selectiva a medida que progresa la operación. Los valles entre las salientes quedan protegidos porque en ellos la velocidad de disolución es mucho menor. Al mismo tiempo que la superficie se va nivelando, cobra brillo.

El método del tampón permite el pulido local de la mayoría de los metales y aleaciones. El dispositivo consiste en 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. El electrolito utilizado consistió en una solución 90-10 (butil cellosolve - ácido perclórico). La tensión de trabajo se fijó en 35 V y el tiempo de pulido adoptado fue de 30 segundos. Finalmente las muestras fueron lavadas en un equipo de ultrasonido.

Cabe aclarar que para la realización de las experiencias de DRX se emplearon las muestras en forma masiva, a pesar de las dificultades que pueden encontrarse respecto de las experiencias en polvos. Para la modalidad de muestra masiva se presentan problemas de textura y el análisis de cantidad de fase no es tan exacto; sin embargo, al utilizarse una masa de muestra mayor, los difractogramas presentan mayor intensidad en sus picos.

4.3.2.2 Realización de las experiencias¹

La caracterización de las distintas estructuras cristalinas presentes en las muestras se realizó en un difractómetro Philips modelo Panalytical Empyrean perteneciente a la Gerencia de Investigación y Aplicaciones No Nucleares de CNEA (GAIyANN), que utiliza radiación de CuK_α . Los barridos en 2θ se realizaron entre 30° y 120° con paso de 0.02° . El equipo, de reciente adquisición, cuenta con un detector ultra-rápido (Pixel) que permite reducir significativamente el tiempo total de medida. Dado que al momento de realizar las mediciones aún no se encontraba instalado el monocromador, fue necesario realizar una puesta a punto del tiempo total de toma de un espectro. Este procedimiento fue indispensable para hallar una solución de compromiso que permitiera la observación de la mayor cantidad posible de picos de baja intensidad (correspondientes a fases con muy baja fracción en volumen) por sobre la radiación de fondo. Así, se estableció un tiempo total de 20 minutos para la toma de cada uno de los espectros.

¹ Addendum: Los resultados de Difracción de Rayos X presentados en el Capítulo 5 de esta Tesis fueron realizados bajo las especificaciones descriptas en este inciso; sin embargo se puede acceder a información adicional teniendo en cuenta los resultados expuestos en el Apéndice-A.2, que fueron obtenidos luego de la entrega de la Tesis a los Jurados. De todos modos el agregado fue juzgado y aprobado por los mismos.

Se tomaron dos difractogramas para cada muestra, cambiando la orientación de las mismas de tal manera que la dirección principal de la muestra fuera paralela y perpendicular, respectivamente, al haz incidente (ver Apéndice-A.1). Asimismo, se tomó un espectro de una muestra patrón de Si puro en las mismas condiciones, a fin de ajustar los parámetros de la función instrumental del difractómetro.

4.3.2.3 Ajustes de los difractogramas

Los difractogramas obtenidos fueron ajustados utilizando el programa MAUD (Materials Analysis Using Diffraction) [58], basado en el método de refinamiento de Rietveld (explicado en la sección 3.3.5). En primer lugar, se procedió a refinar los parámetros de la función instrumental del difractómetro usando el espectro obtenido de la muestra de Si puro y asumiendo que dicha muestra se encuentra libre de deformación y posee un tamaño de cristalito óptimo. Una vez encontrada una solución satisfactoria para la función instrumental, se refinaron los espectros de cada una de las muestras de acero P91.

Como la mayor parte de los paquetes de software utilizados actualmente parra refinamiento Rietveld, MAUD permite la descripción de la influencia de la microestructura de la muestra en el ancho de los picos de difracción. Para ello, se cuenta con un módulo que incluye distintos modelos físicos convenientemente parametrizados. Entre todos ellos, se seleccionó el modelo de Popa [59] para la descripción de la estructura de la matriz.

Por otra parte, se encontró que algunos picos de difracción de fases minoritarias (no asignables a la matriz) presentaron un refuerzo significativo de la intensidad medida; esto se interpretó sobre la base de una orientación preferencial y favorable de dichas fases con respecto al haz incidente, que se discute en los siguientes capítulos. Para dar cuenta de dicha intensidad reforzada, se trabajó con un factor de textura arbitrario, que ajusta automáticamente la intensidad en el espectro refinado. La utilización de factores de textura arbitrarios (no basados en modelos físicos) no influye sobre los parámetros de red determinados pero sí lo hace sobre la determinación cuantitativa de las fracciones de las fases presentes. Este punto se desarrolla con más detalle en el Capítulo 5.

Los parámetros refinados fueron: parámetros de red, fondo, factor de escala, factor de temperatura, posición de la muestra y corrimiento de cero, microdeformaciones y tamaño de cristalito. Los parámetros cristalográficos de partida para cada una de las fases fueron extraídos de la literatura [60]. También se calcularon, para cada pico, el ancho a altura mitad (FWHM) y el ancho integral (β) utilizando el programa WinPLOTR [61].

4.3.3 Espectroscopía Mössbauer

4.3.3.1 Preparación de muestras

Para esta técnica las muestras se prepararon en forma de polvo. A partir de la composición química del acero P91 se determinó la cantidad de muestra óptima, basándose en la aproximación de absorbente delgado [62]. Los datos que se consideraron a tal efecto fueron las masas atómicas y los coeficientes de absorción electrónica μ_a para los elementos involucrados (ver Tabla 4.5). Para este material, la cantidad necesaria calculada fue de 37 mg.

Elemento	Masa atómica	μ_a	Elemento	Masa atómica	μ_a
C	12.01	0.87	Nb	92.91	29.50

Cu	63.54	82.00	Ca	40.08	32.50
Al	26.98	9.00	P	30.97	14.20
N	14.01	1.40	Cr	52.00	48.00
Sb	121.75	56.00	V	50.94	43.00
Mn	54.94	53.00	O	15.99	2.20
Sn	118.69	54.00	S	32.06	17.00
Ti	47.90	42.00	Mo	95.94	34.00
B	10.81	0.51	Co	58.93	66.00
Pb	207.19	120.00	As	74.92	126.00
Si	28.09	12.40	Fe	55.85	64.00
Ni	58.71	75.00	-	-	-

Tabla 4.5. Datos para el cálculo de la cantidad de polvo necesaria para confeccionar los absorbentes Mössbauer.

El polvo de la muestra se obtuvo utilizando una lima diamantada para evitar la contaminación con Fe y luego fue compactado en un portamuestras de acrílico con forma circular de 14 mm de diámetro y 0.7 mm de alto. Como el volumen del portamuestras debe estar totalmente ocupado, para evitar que el polvo se distribuya de forma inhomogénea, se completa el volumen libre con una sustancia transparente a los gamma de la fuente utilizada (en este caso se utilizó azúcar impalpable). El portamuestras fue sellado inmediatamente después de compactar el polvo y se dejó secar durante 24 horas.

4.3.3.2 Calibración

Para encontrar la correspondencia entre un canal y un intervalo de energía ΔE , que a su vez corresponde a una velocidad en mm/s, se utiliza una sustancia con parámetros hiperfinos conocidos. Esta sustancia de calibración se elegirá en base a la escala de velocidades a la cual se toma el espectro. En nuestro caso, como las mediciones fueron hechas con $V_{max} = 11$ mm/s, se utilizó una lámina de Fe metálico cuyo campo magnético es conocido y está determinado por la diferencia entre los picos 1 y 6 del espectro, como se muestra en la Figura 4.3. El valor que debe deducirse de la separación es de 33 T, equivalente a 10.6 mm/s. El centro del espectro de Fe metálico se toma como velocidad cero, por lo tanto los valores de corrimiento isomérico se indicarán respecto de ese valor.

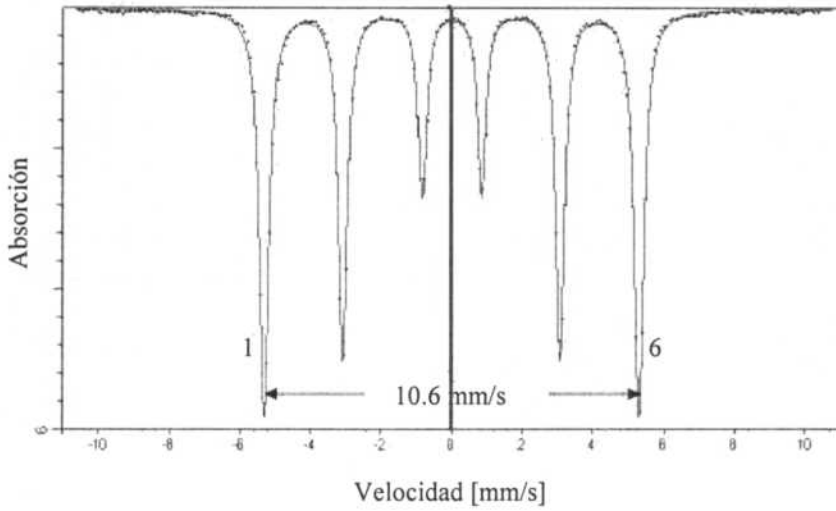


Figura 4.3. Espectro Mössbauer de calibración, tomado a temperatura ambiente, para una lámina de Fe metálico.

4.3.3.3 Realización de las experiencias

Los espectros Mossbauer fueron adquiridos en geometría de transmisión con aceleración constante y utilizando una fuente de Co^{57} en matriz de Rh. Las mediciones fueron realizadas en un rango de velocidades entre -11 y 11 mm/s a temperatura ambiente.

4.3.3.4 Ajustes de los espectros

Todos los espectros fueron ajustados utilizando el programa Normos, basado en el metodo de Brand [63], en su versión para sitios cristalinos.

En el programa de ajuste se utiliza una rutina donde se especifica cuántos subespectros se desea ajustar y se dan los valores iniciales de los parámetros hiperfinos fijando algunos de ellos y permitiendo que el programa ajuste los restantes (como máximo se permiten 10 parámetros de ajuste). El espectro observado es la envolvente de la superposición de los subespectros.

El ajuste consiste en minimizar la diferencia entre el espectro observado y el modelo calculado, mediante el método de cuadrados mínimos. La bondad del ajuste es la variación cuadrática media pesada entre los datos experimentales Y_i^{exp} y los valores teóricos Y_i^{teo} .

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

El ajuste es ideal cuando su valor reducido $\chi_{\text{red}}^2 = \frac{\chi^2}{N - n}$ tiende a 1.

N : número de canales del espectro

n : número de parámetros a ajustar

Para realizar un buen ajuste es necesario además tener un mínimo conocimiento previo de la muestra, ya que un sistema se puede ajustar correctamente desde el punto de vista matemático, pero sin embargo no tener ningún sentido físico. Al momento de realizar

un ajuste se debe tener un criterio para poder justificar la elección de los valores asignados. Esto es especialmente importante en nuestro caso ya que los espectros son muy complejos y para ajustarlos se utilizaron 6 subespectros.

5. Resultados

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos a partir de la caracterización de las muestras estudiadas. Para analizar la evolución de la estructura, las muestras fueron ordenadas en función de velocidades de enfriamiento decrecientes.

5.1 Microscopías Óptica y Electrónica de Barrido

5.1.1 Microscopía Óptica

En las Figuras 5.1 a 5.10 se observa la microestructura para cada una de las muestras.

Muestra 1: Austenizada a 1050 °C + templado en agua (horno tubular)

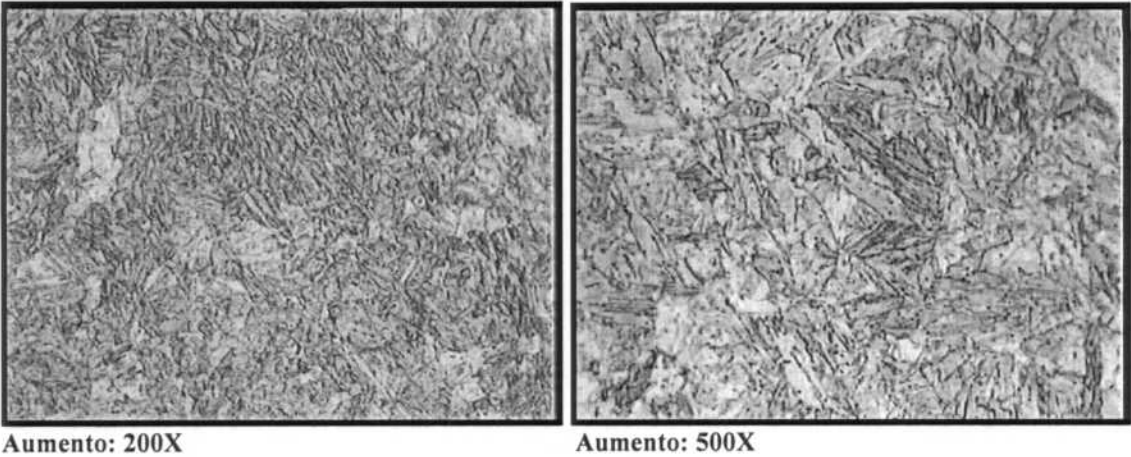


Figura 5.1. Micrografías ópticas correspondientes a la Muestra 1.

La muestra presenta una estructura completamente martensítica en listones.

Muestra 2: Austenizada a 1050 °C + enfriamiento en aire (horno tubular)

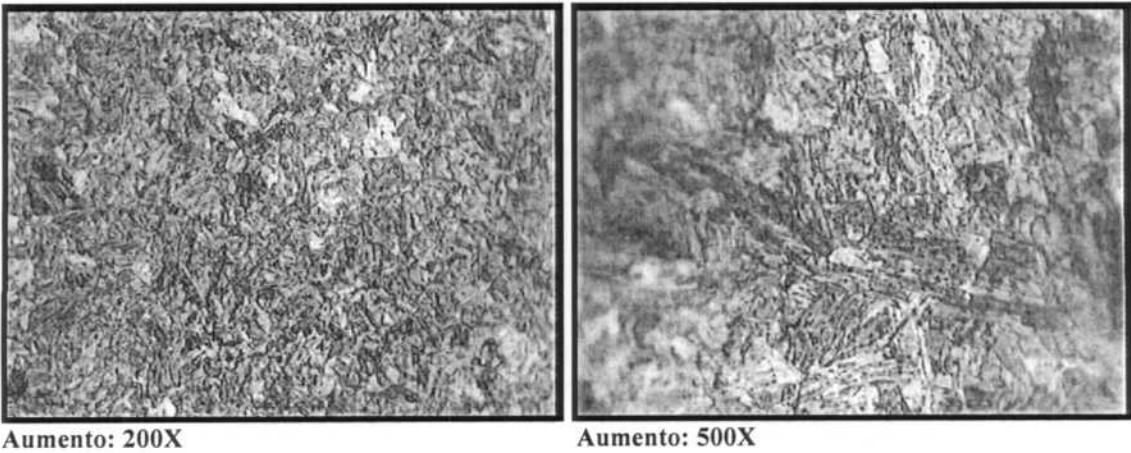


Figura 5.2. Micrografías ópticas correspondientes a la Muestra 2.

Al igual que la muestra templada en agua, la muestra enfriada en aire también presenta una estructura martensítica en listones.

Muestra 3: Austenizada a 1050 °C + enfriamiento a 300 °C/h (dilatómetro)

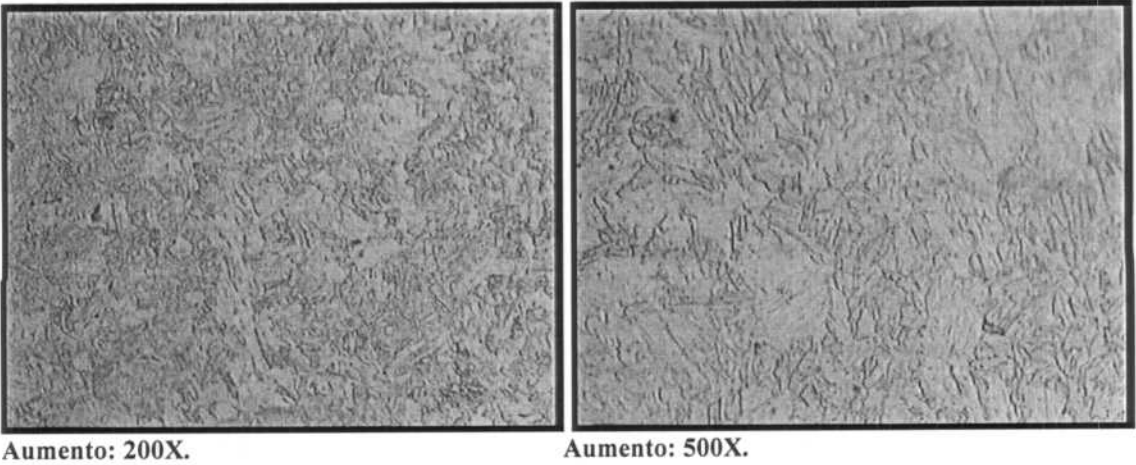


Figura 5.3. Micrografías ópticas correspondientes a la Muestra 3.

Se observa que la muestra presenta una estructura martensítica en listones.

Muestra 4: Austenizada a 1050 °C + enfriamiento a 250 °C/h (dilatómetro)

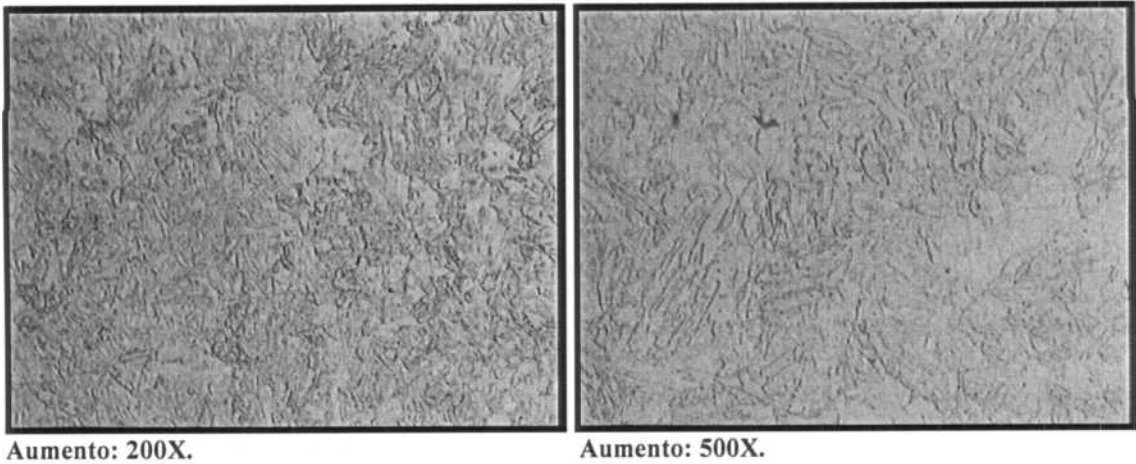


Figura 5.4. Micrografías ópticas correspondientes a la Muestra 4.

La muestra presenta una estructura completamente martensítica en listones.

Muestra 5: Austenizada a 1050 °C + enfriamiento a 200 °C/h (dilatómetro)

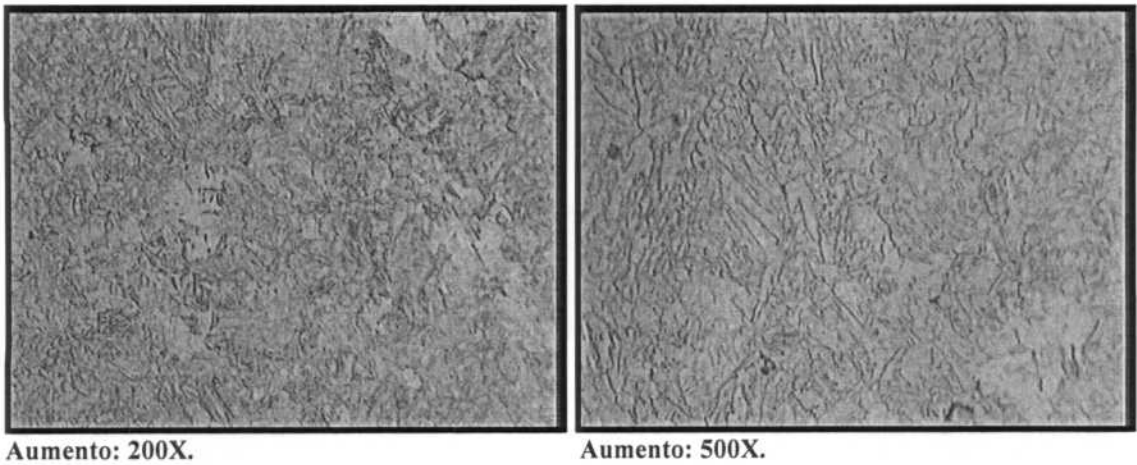


Figura 5.5. Micrografías ópticas correspondientes a la Muestra 5.

La muestra presenta una estructura completamente martensítica en listones.

Muestra 6: Austenizada a 1050 °C + enfriamiento a 150 °C/h (dilatómetro)

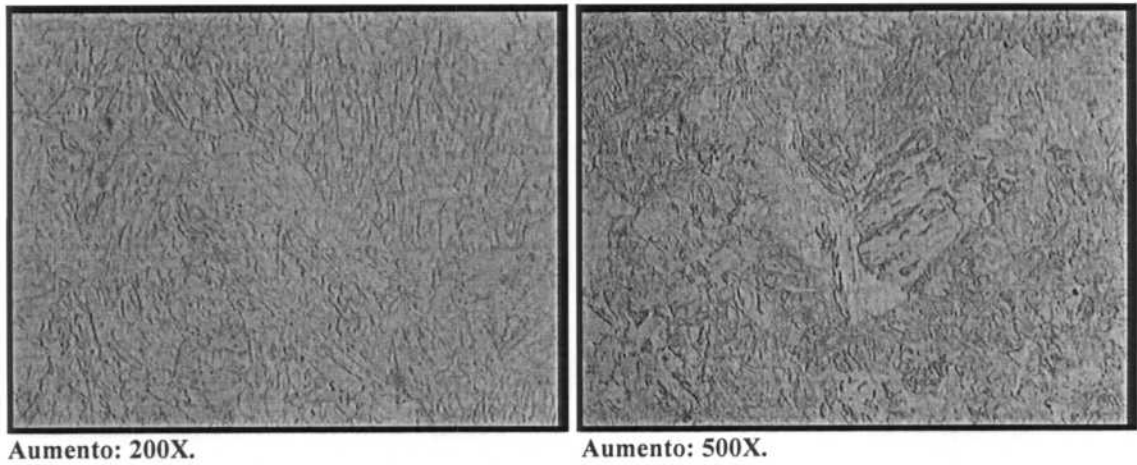


Figura 5.6. Micrografías ópticas correspondientes a la Muestra 6.

Al igual que en las muestras anteriores, la estructura es totalmente martensítica en listones.

Muestra 7: Austenizada a 1050 °C + enfriamiento a 125 °C/h (dilatómetro)

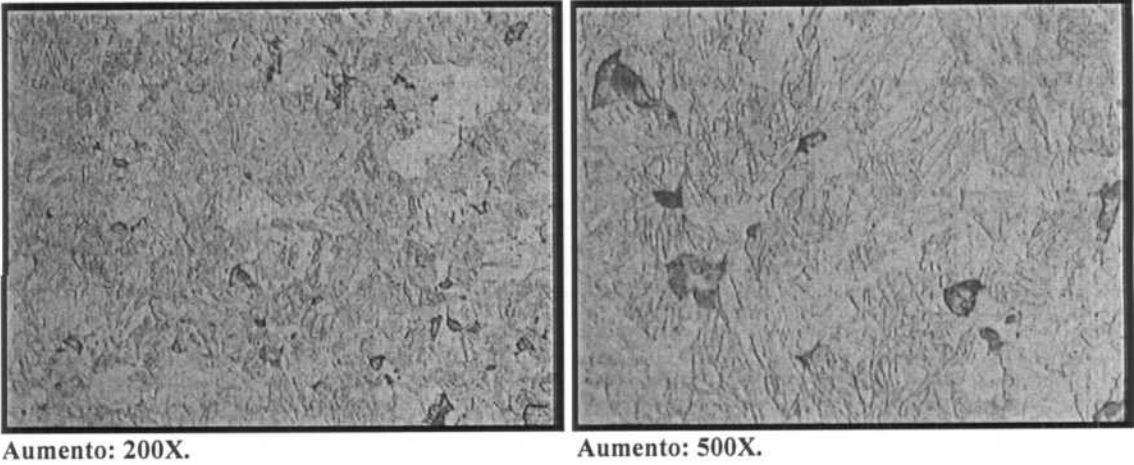


Figura 5.7. Micrografías ópticas correspondientes a la Muestra 7.

Se observa una estructura mayoritariamente martensítica en listones y la precipitación de un segundo constituyente, correspondiente a ferrita + carburos, que da cuenta de las zonas más oscuras. Dado que no se evidencia la precipitación de ferrita en la muestra anterior (correspondiente a una velocidad de enfriamiento de 150 °C/h), las observaciones por medio de esta técnica llevarían a estimar que la velocidad de enfriamiento crítica para la formación de martensita se encuentra entre la velocidad de enfriamiento de la Muestra 6 (150 °C/h) y la velocidad de enfriamiento de esta muestra (125 °C/h).

Muestra 8: Austenizada a 1050 °C + enfriamiento a 115 °C/h (dilatómetro)

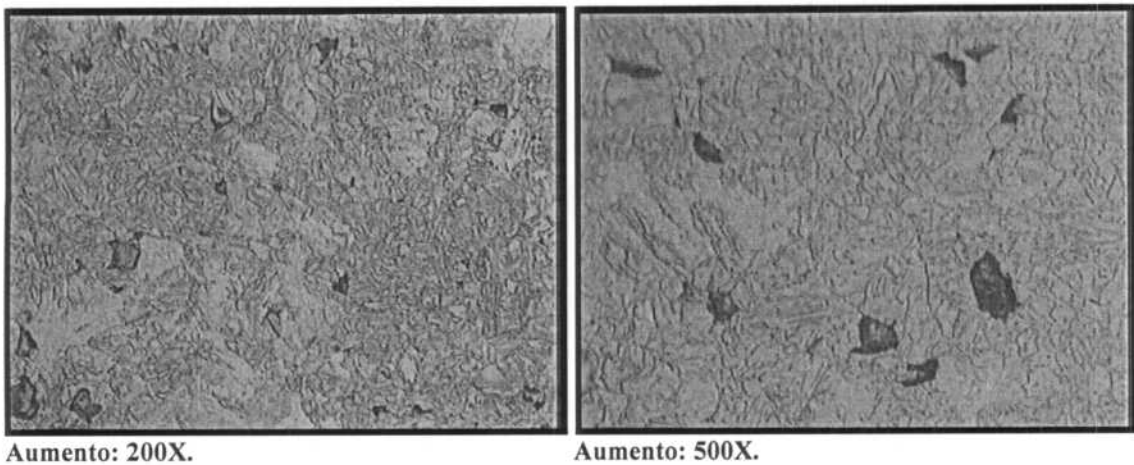


Figura 5.8. Micrografías ópticas correspondientes a la Muestra 8.

Al igual que en la muestra enfriada a 125 °C/h, en esta muestra se observa la precipitación de ferrita + carburos, aunque en mayor cantidad que en las muestras anteriores.

Muestra 9: Austenizada a 1050 °C + enfriamiento a 100 °C/h (horno tubular)

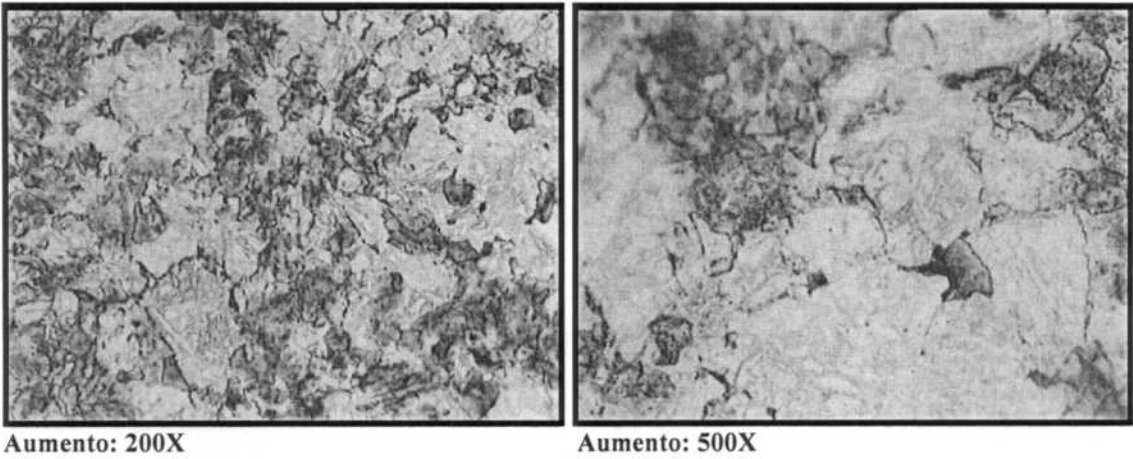


Figura 5.9. Micrografías ópticas correspondientes a la Muestra 9.

La muestra presenta una estructura mixta de martensita y ferrita. La ferrita corresponde a las zonas más oscuras debido a la presencia de carburos, mientras que los bloques o paquetes de martensita aparecen más claros. En la micrografía a 500X se distinguen los conjuntos de dominios de mayor tamaño (bloques o paquetes de martensita). Es de destacar que la cantidad de ferrita observada es mayor que en las muestras anteriores.

Muestra 10: Austenizada a 1050 °C + enfriamiento a 50 °C/h (horno tubular)

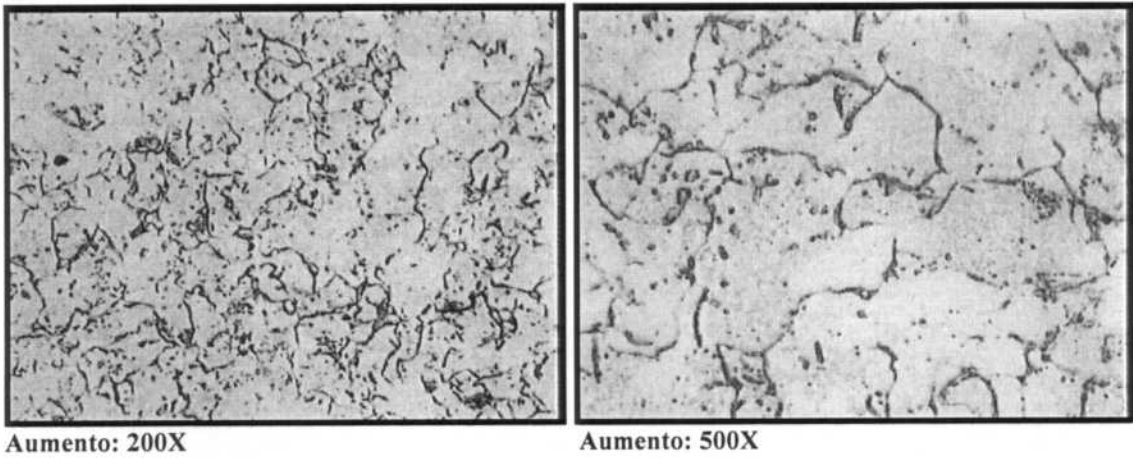


Figura 5.10. Micrografías ópticas correspondientes a la Muestra 10.

La muestra presenta una estructura completamente ferrítica. Las zonas más oscuras corresponden a colonias de carburos.

5.1.2 Microscopía Electrónica de Barrido (FEG-SEM)

En las Figuras 5.11 a 5.20 se observa la microestructura para cada una de las muestras.

Muestra 1: Austenizada a 1050 °C + templado en agua (horno tubular)

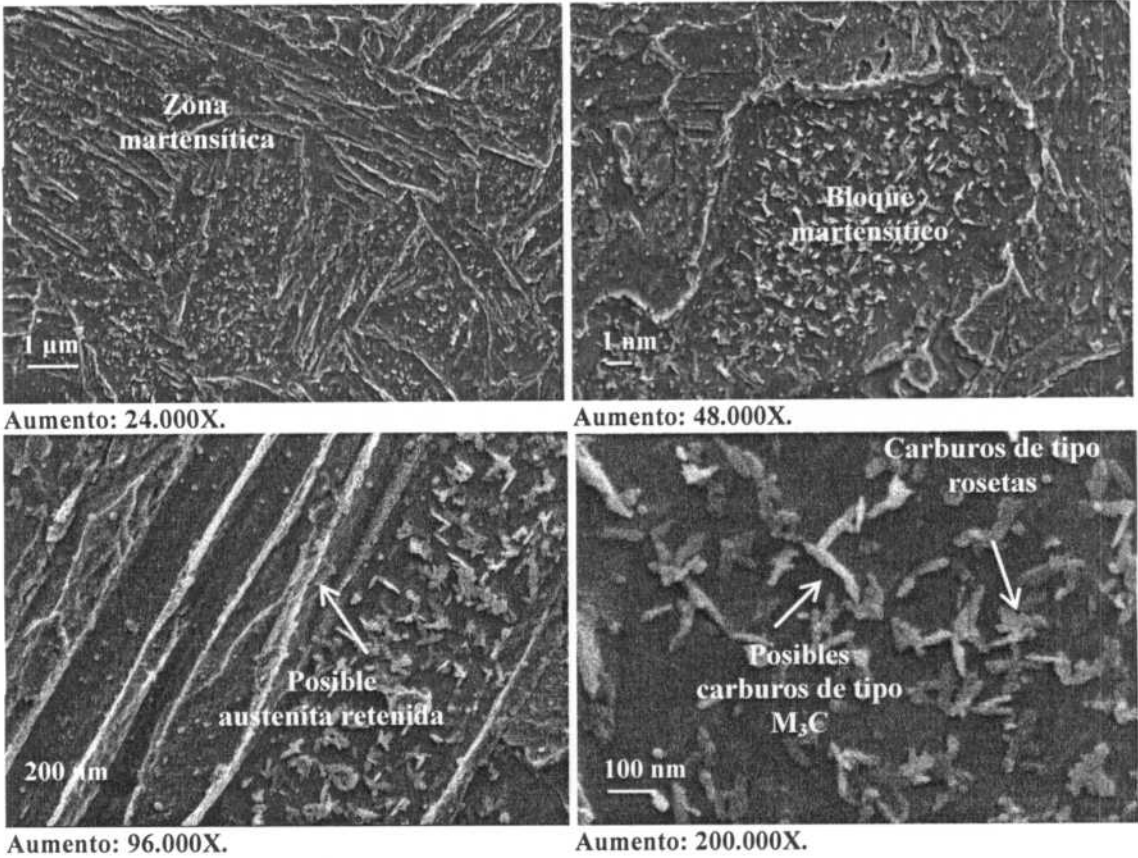


Figura 5.11. Micrografías electrónicas de barrido correspondientes a la Muestra 1.

En esta muestra se observan bloques de martensita en listones. Hay ciertos sectores que sugieren la presencia de láminas de austenita retenida entre los listones de martensita [44]. Se distinguen precipitados de distintos tamaños y morfologías. Los precipitados de morfología alargada de tipo bastoncillos, que presentan orientaciones preferenciales, corresponderían a carburos de tipo M_3C (ver Discusión en el Capítulo 6). Estos carburos podrían haberse formado por auto-revenido [39] o bien a alta temperatura [64], mientras que los de forma más redondeada corresponderían a carburos que no fueron completamente disueltos durante el austenizado. Se visualiza además otra clase de precipitados con morfología de tipo “roseta”.

Muestra 2: Austenizada a 1050 °C + enfriamiento en aire (horno tubular)

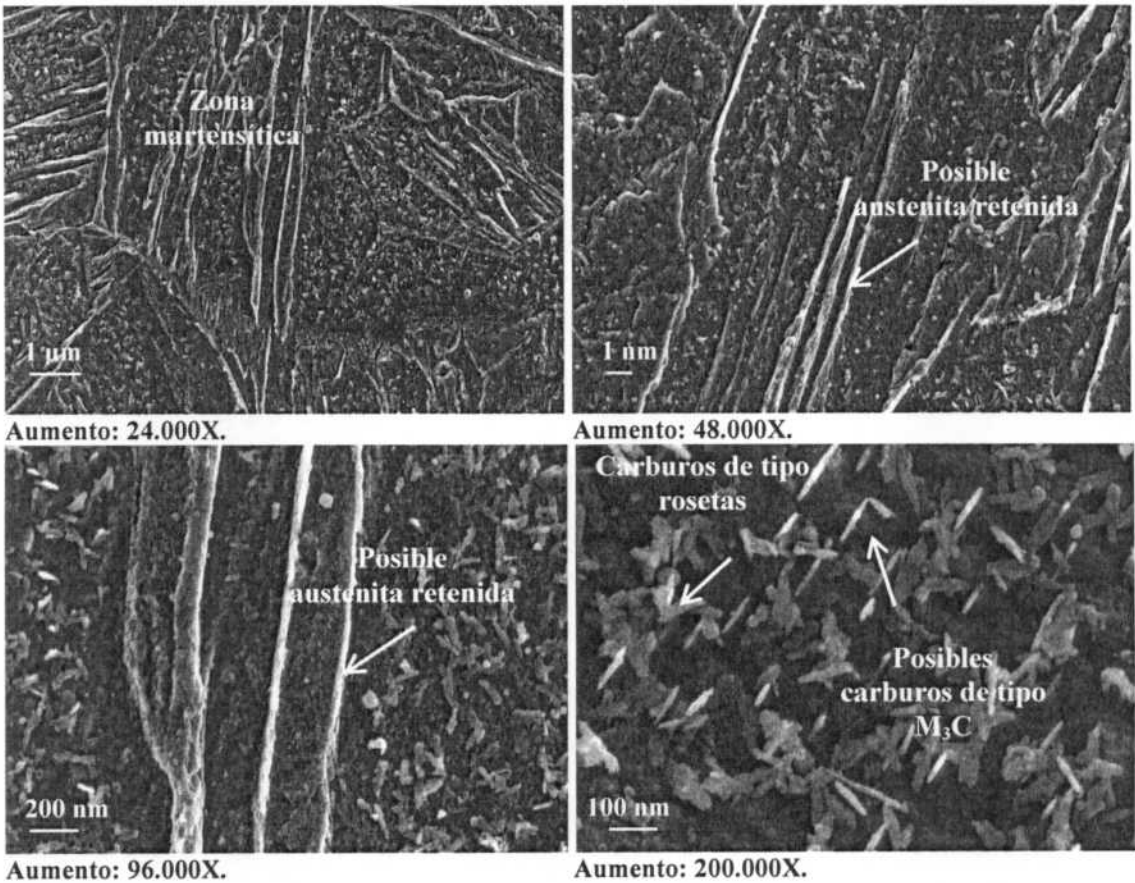
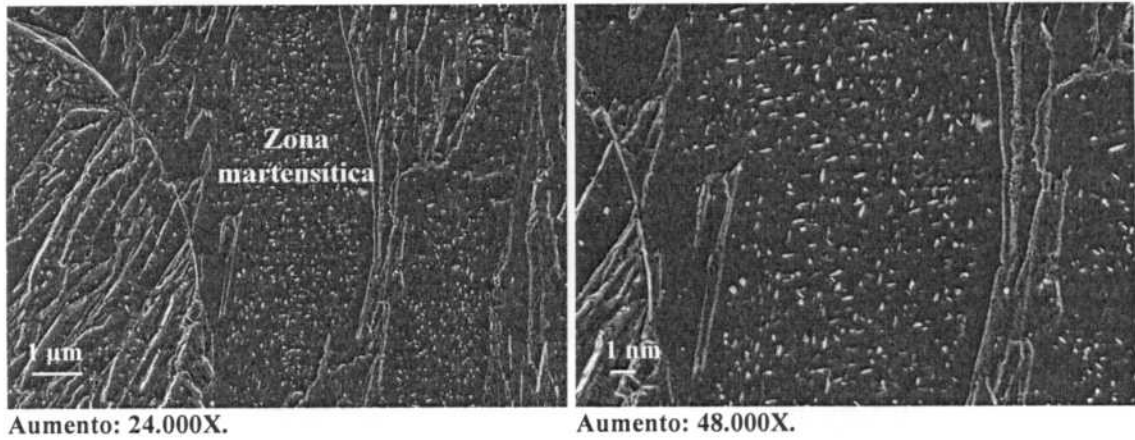


Figura 5.12. Micrografías electrónicas de barrido correspondientes a la Muestra 2.

Se observa una estructura martensítica en listones, similar a la muestra anterior. En algunos sectores se podría sugerir la presencia de láminas de austenita retenida entre los listones de martensita. Se evidencian también precipitados de diferentes morfologías y tamaños, algunos de los cuales presentan orientaciones preferenciales (posibles carburos de tipo M₃C), en coincidencia con los tipos observados en la muestra anterior.

Muestra 3: Austenizada a 1050 °C + enfriamiento a 300 °C/h (dilatómetro)



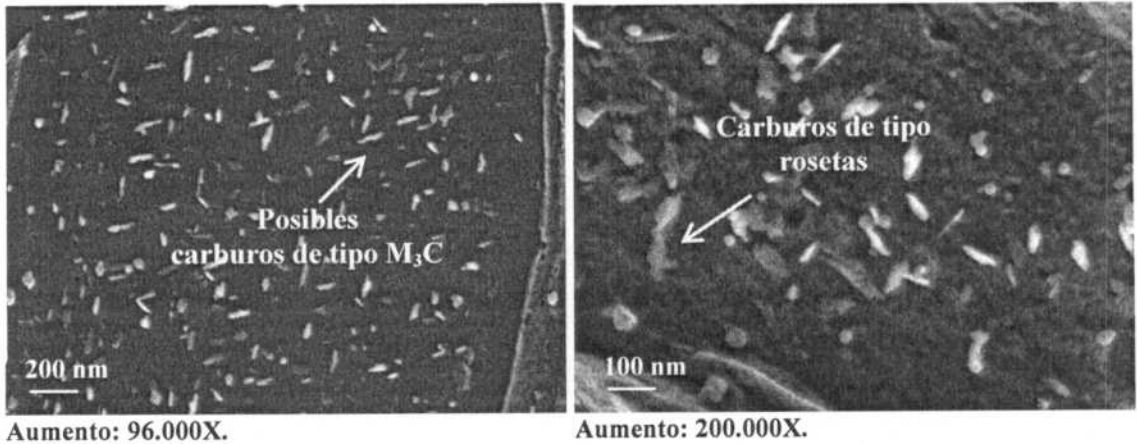


Figura 5.13. Micrografías electrónicas de barrido correspondientes a la Muestra 3.

Se observa una estructura martensítica en listones, con la presencia de precipitados de distintos tamaños y morfologías. Algunos de ellos, de tipo bastoncillos, presentan orientaciones preferenciales (posibles carburos de tipo M_3C). En la micrografía a mayor aumento se observan además los precipitados de tipo rosetas.

Muestra 4: Austenizada a 1050 °C + enfriamiento a 250 °C/h (dilatómetro)

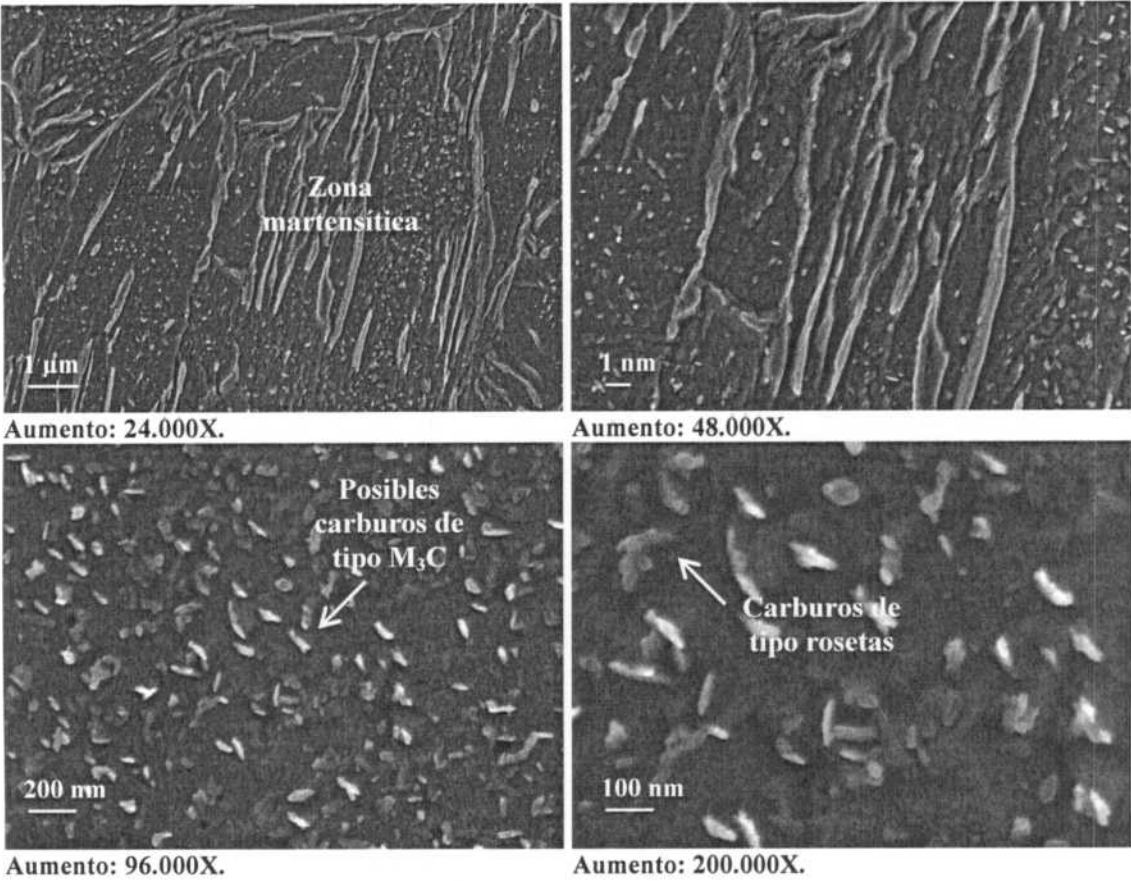


Figura 5.14. Micrografías electrónicas de barrido correspondientes a la Muestra 4.

Se observa una estructura similar a la muestra anterior (enfriada a 300 °C/h), formada por listones de martensita y carburos de distinto tamaño y morfología. Se evidencian también los precipitados de tipo bastoncillos, de morfología alargada y orientados en ciertas direcciones preferenciales (posibles carburos de tipo M_3C). Además se vislumbran los precipitados de tipo roseta.

Muestra 5: Austenizada a 1050 °C + enfriamiento a 200 °C/h (dilatómetro)

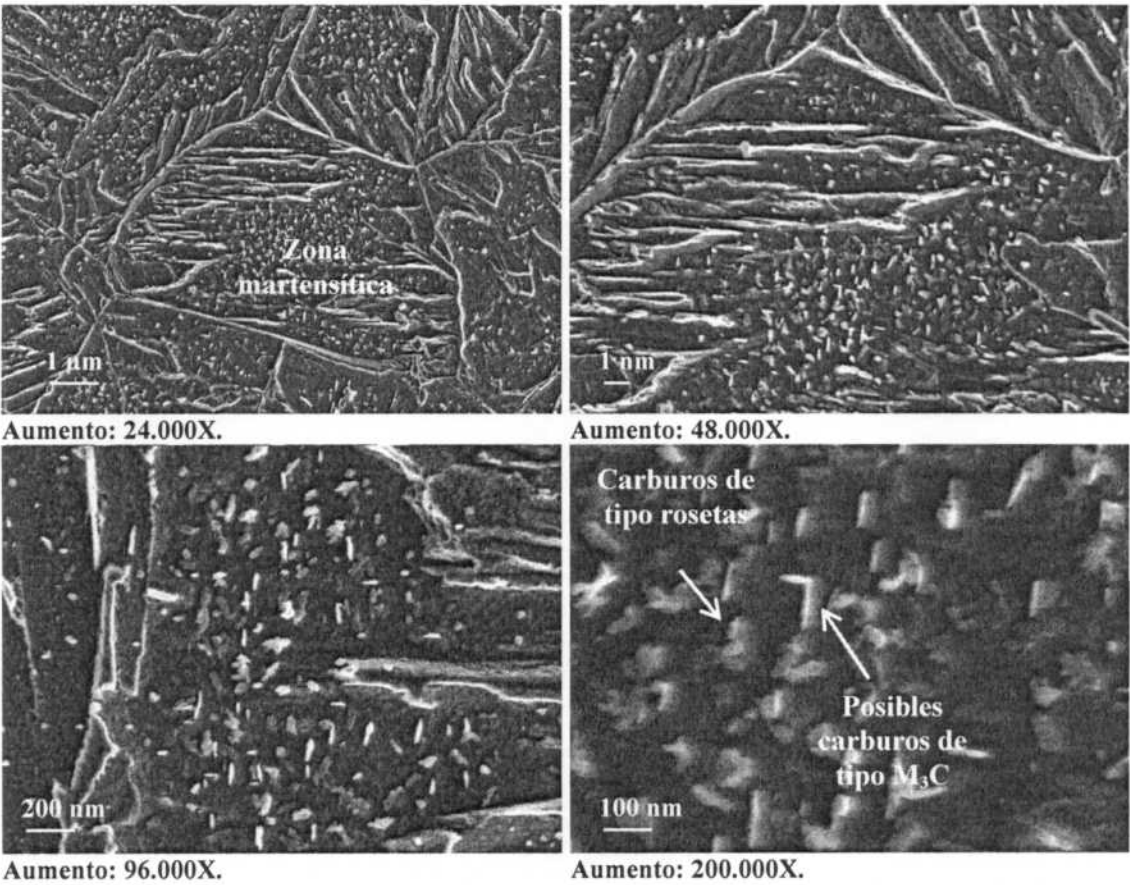


Figura 5.15. Micrografías electrónicas de barrido correspondientes a la Muestra 5.

Se observa una microestructura similar a la de las muestras anteriores (enfriadas a 300 y a 250 °C/h), formada por listones de martensita y carburos de distinto tamaño y morfología. Los listones o paquetes de listones de martensita parecen estar más engrosados con respecto a aquéllos de las muestras anteriores, lo cual es de esperar debido a que la velocidad de enfriamiento es más lenta en este caso. También se observan carburos de tipo bastoncillo y de tipo roseta.

Muestra 6: Austenizada a 1050 °C + enfriamiento a 150 °C/h (dilatómetro)

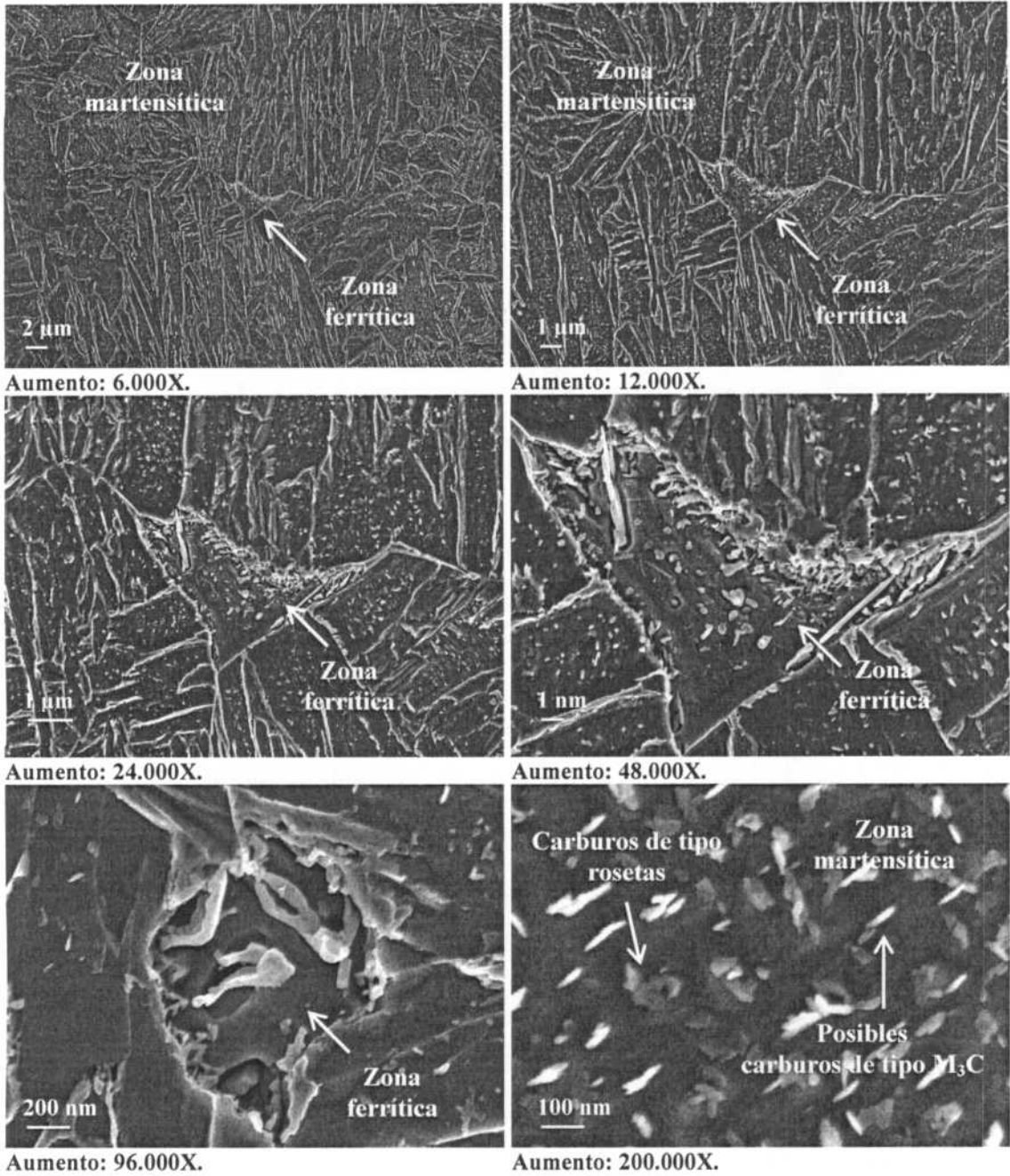
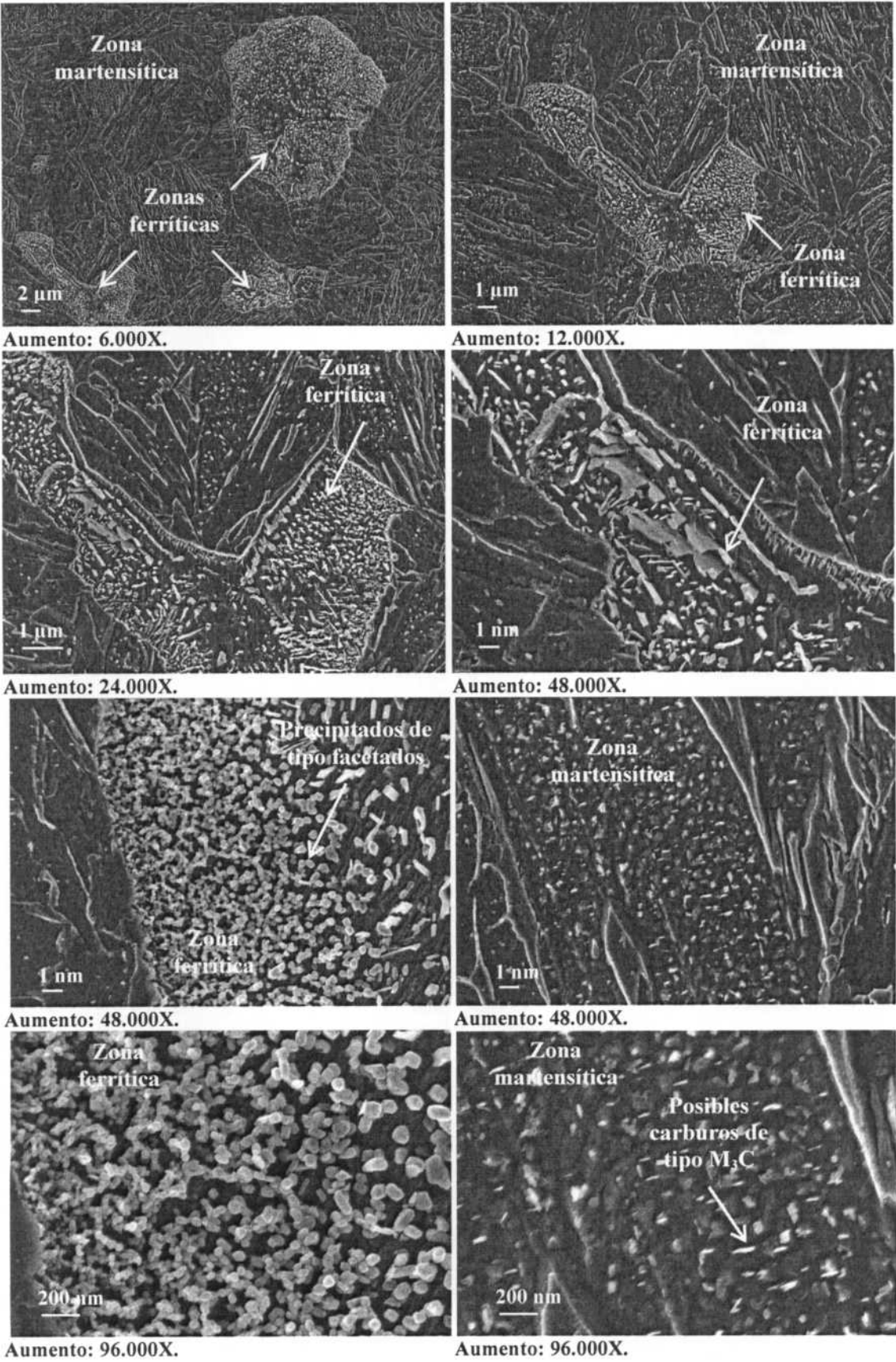


Figura 5.16. Micrografías electrónicas de barrido correspondientes a la Muestra 6.

Se observa una estructura mayoritariamente martensítica, y en ciertas regiones se distingue la precipitación de un segundo constituyente (ferrita + carburos). Nódulos de ferrita precipitaron en los bordes de listones, paquetes y bloques de martensita, y también en ex-bordes de grano austeníticos. La fracción transformada a ferrita es muy pequeña (no se observó esta fase en las micrografías ópticas); podemos suponer entonces que la velocidad crítica para la formación de martensita es muy próxima a la velocidad de enfriamiento de esta muestra (150 °C/h). Dentro del dominio martensítico se observan los precipitados mayoritarios de tipo bastoncillo (posibles carburos de tipo M₃C) y de tipo roseta.

Muestra 7: Austenizada a 1050 °C + enfriamiento a 125 °C/h (dilatómetro)



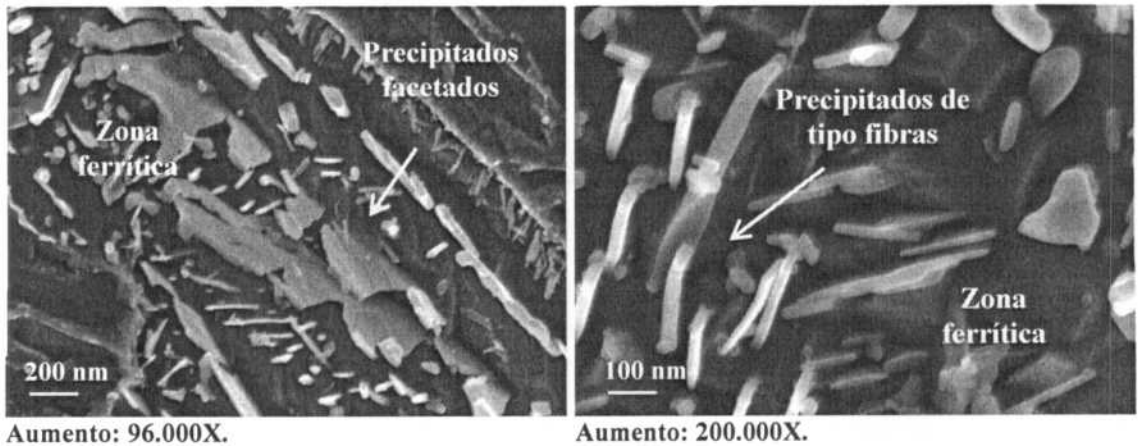
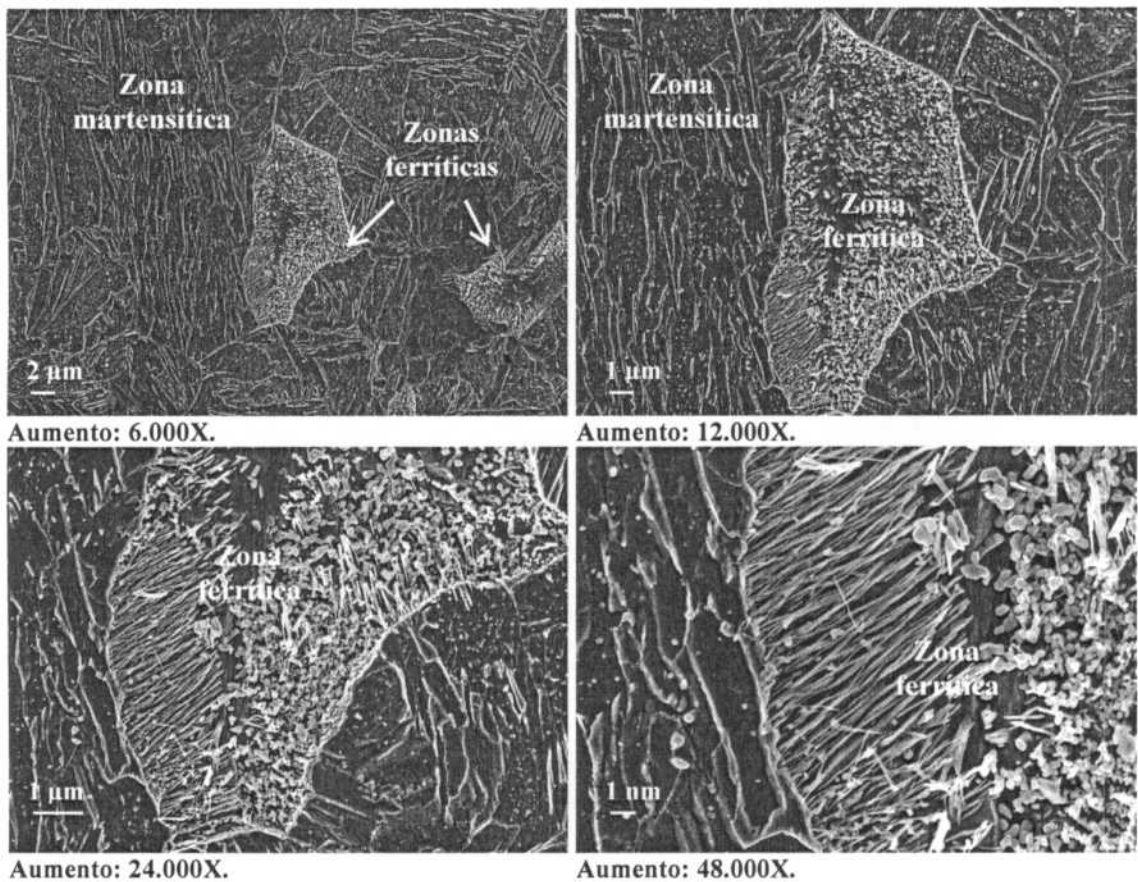


Figura 5.17. Micrografías electrónicas de barrido correspondientes a la Muestra 7.

Esta muestra presenta una estructura similar a la muestra enfriada a 150 °C/h, pero con una mayor fracción transformada a la ferrita. Dentro de la fase ferrítica se observa una gran cantidad de precipitados cuyas morfologías y tamaños son muy variados. Se distinguen principalmente dos morfologías: de tipo fibras y facetados. En el dominio martensítico se observan los precipitados de tipo bastoncillo (posibles carburos de tipo M_3C) y de tipo roseta.

Muestra 8: Austenizada a 1050 °C + enfriamiento a 115 °C/h (dilatómetro)



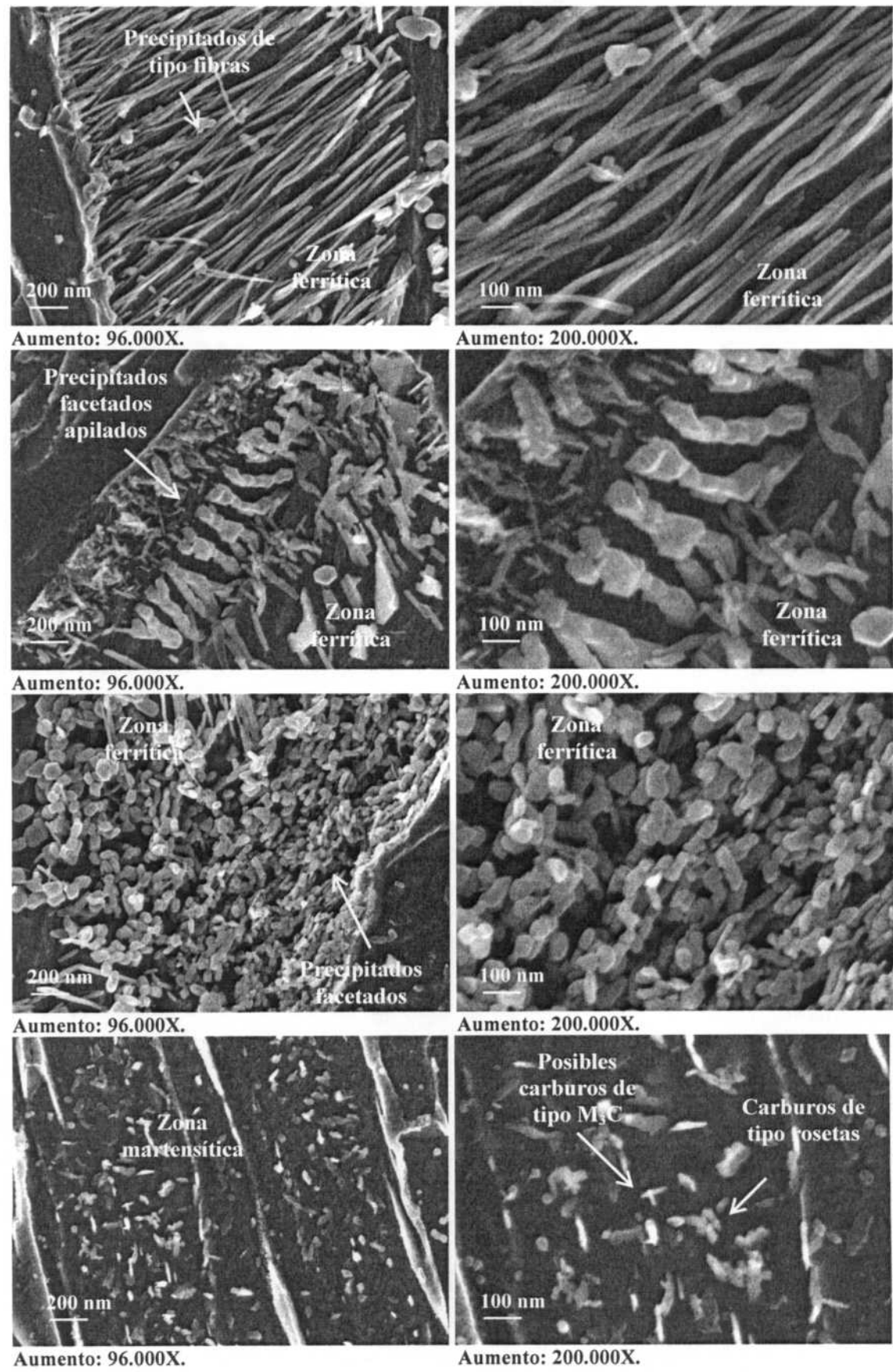


Figura 5.18. Micrografías electrónicas de barrido correspondientes a la Muestra 8.

En esta muestra también se observa la presencia de ferrita pero en mayor cantidad que en las muestras anteriores. La estructura ferrítica presenta nuevamente una gran cantidad de precipitados de diferentes morfologías y tamaños, en especial los de tipo fibras, facetados y facetados apilados. Los diferentes tamaños de precipitados podrían deberse a la nucleación en distintos intervalos de temperatura y por medio de diversos mecanismos. Los precipitados de mayor tamaño nuclearían a más altas temperaturas, teniendo mayor cantidad de tiempo para crecer. En las regiones martensíticas se observan precipitados de tipo bastoncillos (posibles carburos de tipo M_3C) y rosetas.

Muestra 9: Austenizada a 1050 °C + enfriamiento a 100 °C/h (horno tubular)

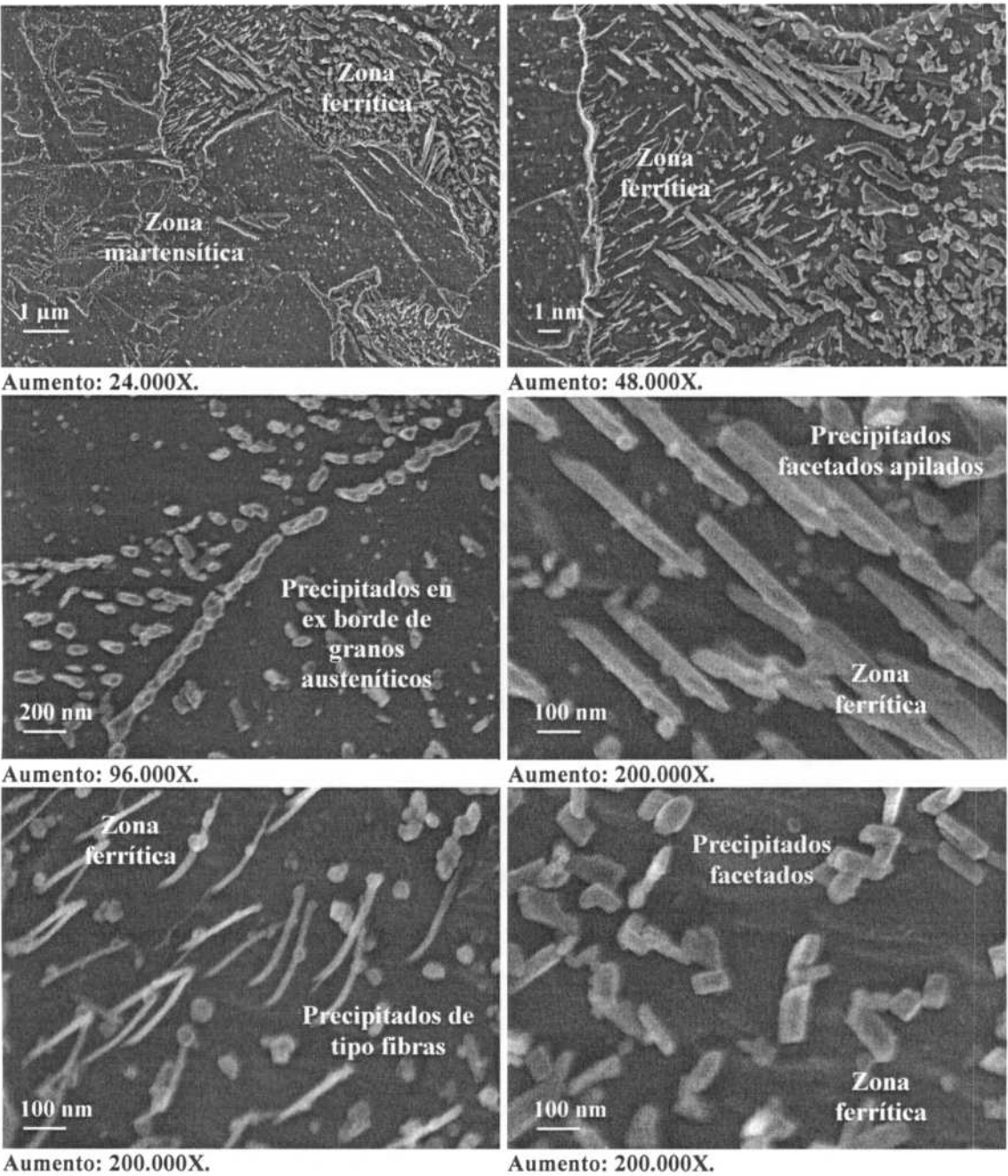
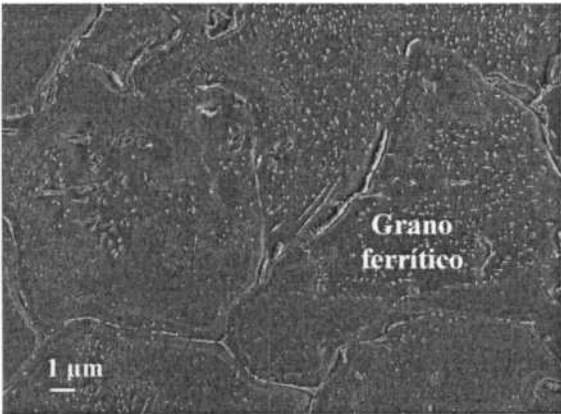


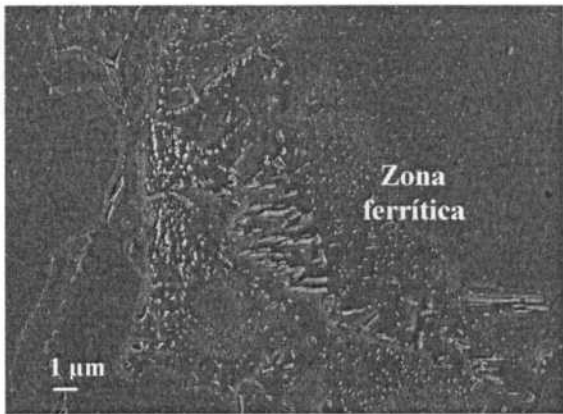
Figura 5.19. Micrografías electrónicas de barrido correspondientes a la Muestra 9.

En esta muestra se pueden diferenciar dos tipos de estructuras, martensítica y ferrítica. En la estructura martensítica los listones o paquetes de listones están más engrosados con respecto a aquéllos de las muestras anteriores, lo cual es de esperar ya que la velocidad de enfriamiento en este caso fue más lenta. Dentro de la estructura ferrítica se observa gran variedad de morfologías y tamaños de precipitados, hecho que sugiere que los mismos se formaron en distintos intervalos de temperatura durante el enfriamiento. Los precipitados de mayor tamaño habrían nucleado a más altas temperaturas, teniendo en consecuencia un mayor lapso de tiempo para crecer. Se pueden diferenciar morfologías mayoritarias de carburos de tipo fibras y otros con tendencia equiaxiada irregular (facetados). También se observa precipitación en los ex-bordes de grano austeníticos.

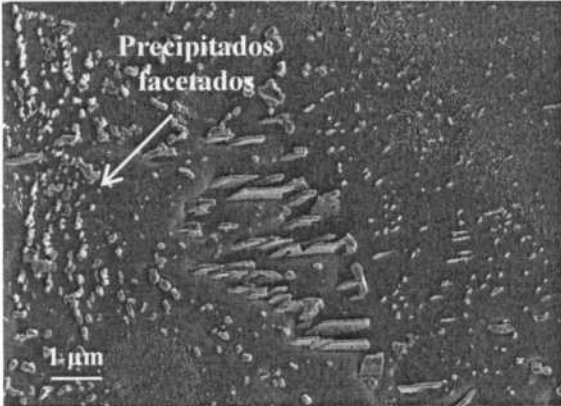
Muestra 10: Austenizada a 1050 °C + enfriamiento a 50 °C/h (horno tubular)



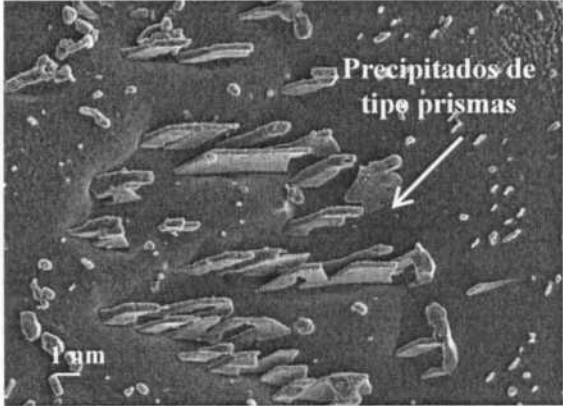
Aumento: 12.000X.



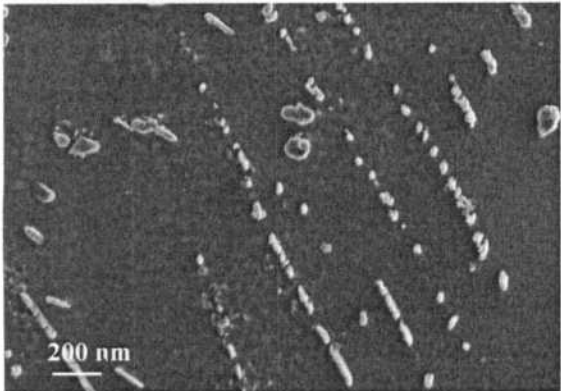
Aumento: 12.000X.



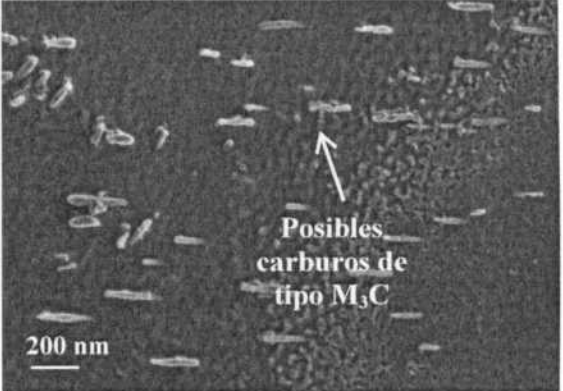
Aumento: 24.000X.



Aumento: 48.000X.



Aumento: 96.000X.



Aumento: 96.000X.

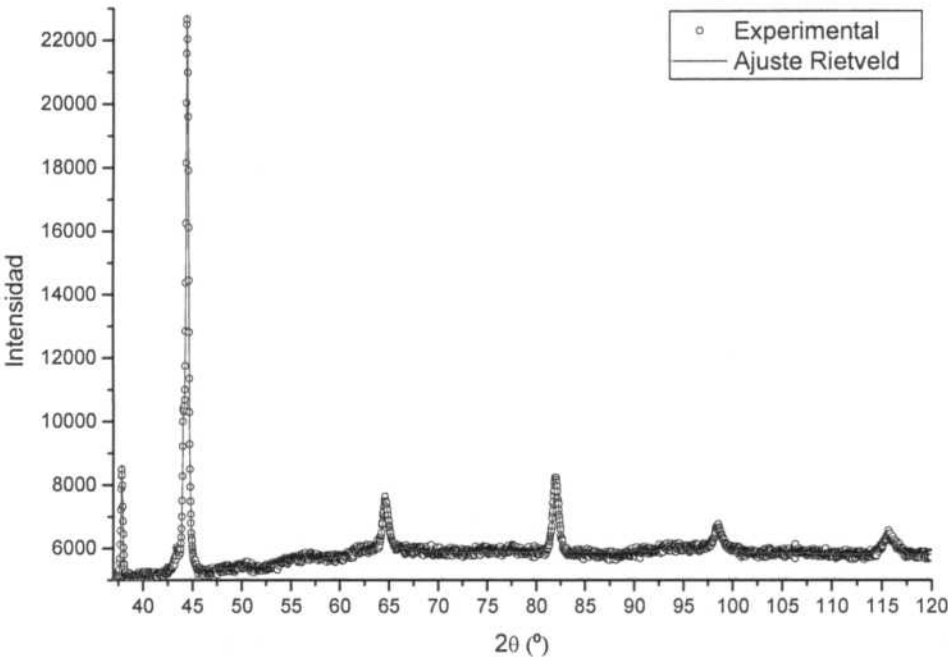
Figura 5.20. Micrografías electrónicas de barrido correspondientes a la Muestra 10.

Esta muestra presenta una estructura completamente ferrítica, la cual se caracteriza por sus bordes de grano más redondeados y la ausencia de la topografía superficial característica de la martensita, debida a las interfases propias de esa estructura (bordes de listón, paquete y bloque y ex-bordes de grano austeníticos). Se observa gran cantidad de precipitados con diferentes morfologías (tipo facetados y de tipo prismas) y tamaños, distribuidos tanto en el centro como en el borde de grano. También se encontraron los precipitados de tipo bastoncillos, de morfología alargada y orientados en ciertas direcciones preferenciales (posibles carburos de tipo M_3C). Algunos precipitados de tipo prismas han crecido en forma de terrazas.

5.2 Difracción de Rayos X

En las Figuras 5.21 a 5.30 se muestran los difractogramas obtenidos para cada muestra, con sus correspondientes ajustes mediante refinamiento de Rietveld, realizados bajo las condiciones mencionadas en la sección 4.3.2.3. Además se amplían ciertas zonas de los mismos para observar en detalle.

Muestra 1: Austenizada a 1050 °C + templado en agua (horno tubular)



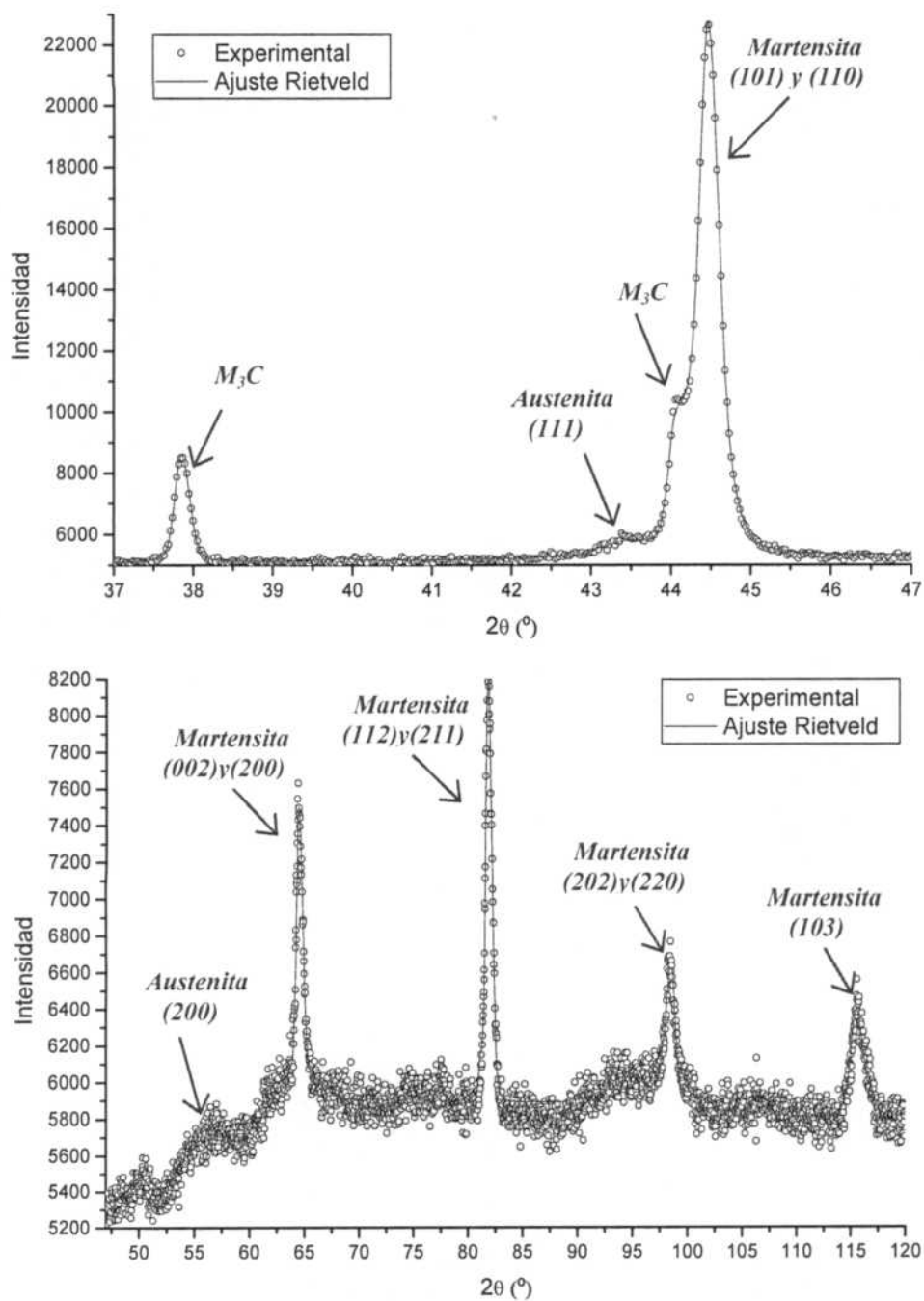
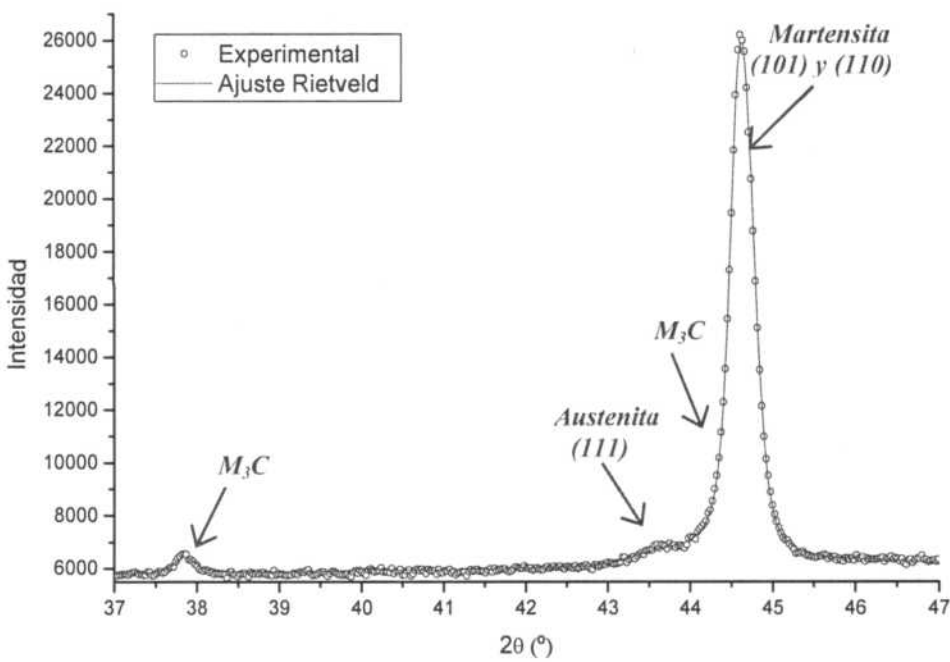
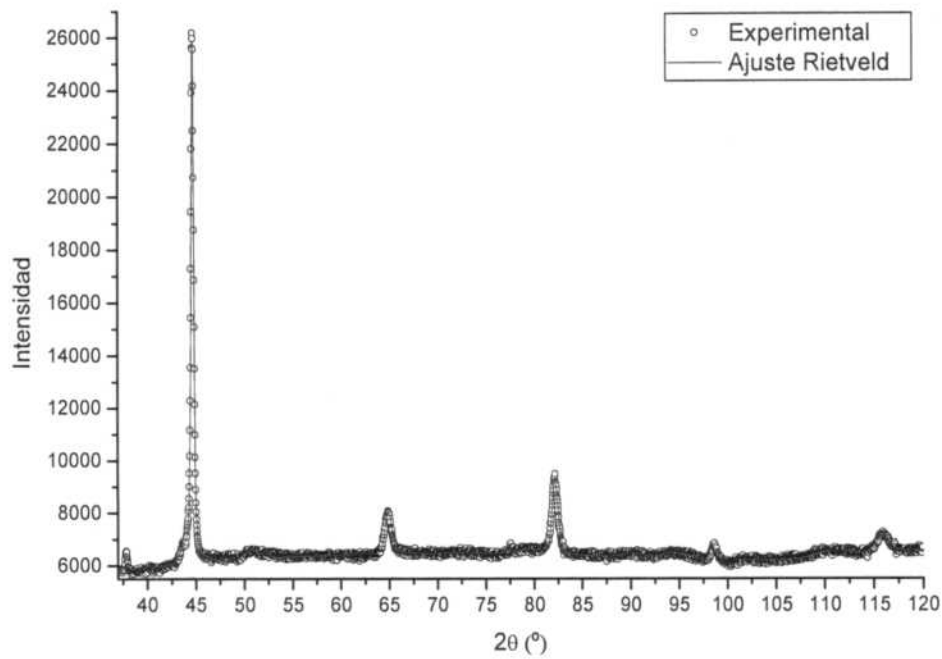


Figura 5.21. Difractograma ajustado mediante el método de Rietveld para la Muestra 1.

La muestra presenta una estructura martensítica, con presencia de picos de austenita retenida, lo cual es consistente con lo sugerido durante el análisis metalográfico. También se observó la presencia de picos de la estructura M_3C (en particular, un pico de significativa intensidad a bajo ángulo), correspondientes a cementita o cementita aleada.

Muestra 2: Austenizada a 1050 °C + enfriamiento en aire (horno tubular)



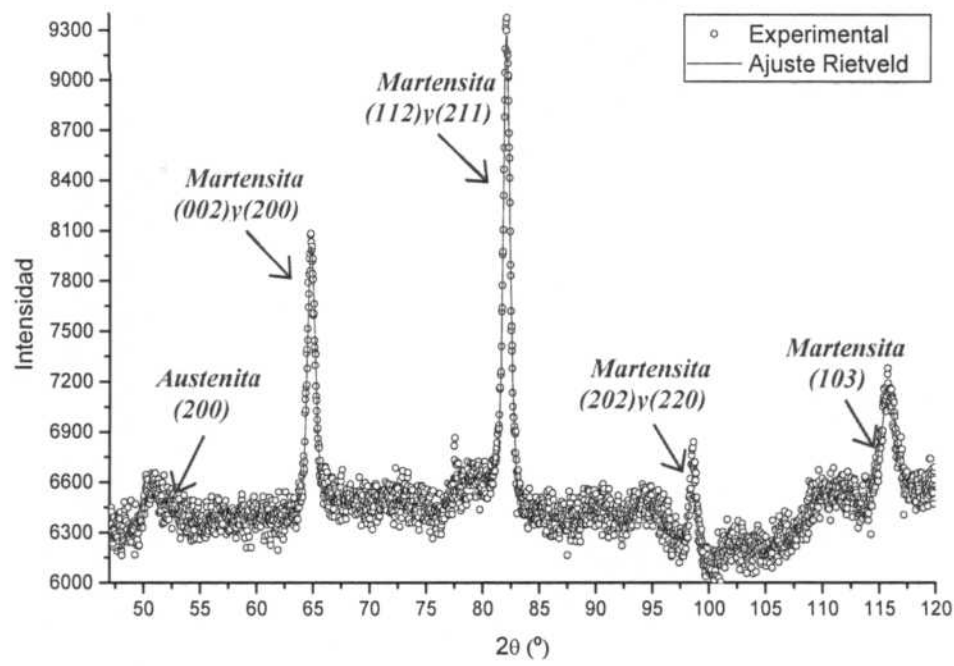
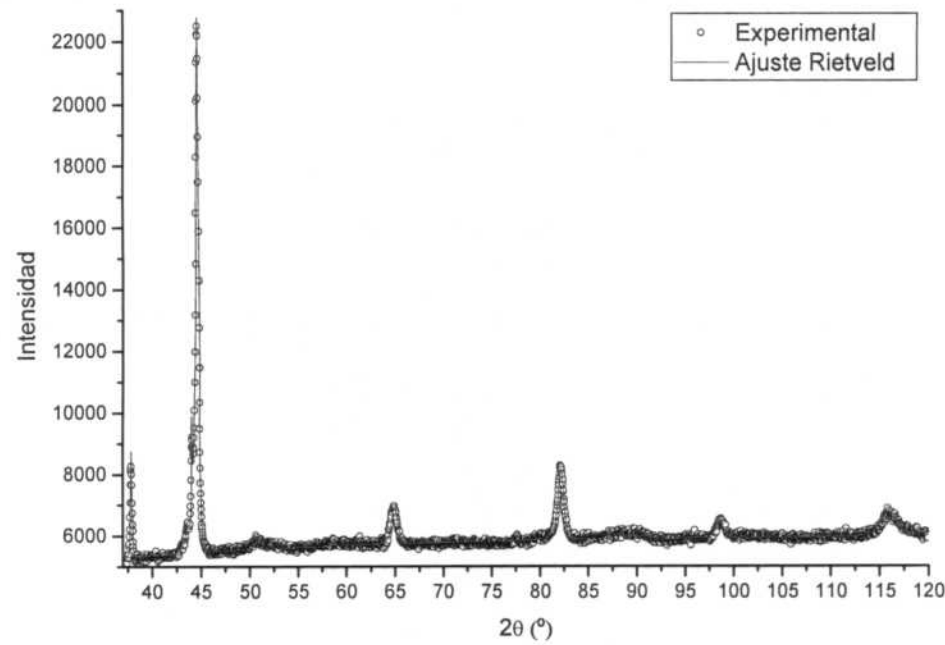


Figura 5.22. Difractograma ajustado mediante el método de Rietveld para la Muestra 2.

En esta muestra, al igual que en la muestra templada en agua, se observan los picos correspondientes a una estructura martensítica. Se distingue además el primer pico de la austenita, lo cual es consistente con lo sugerido durante el análisis metalográfico. También se observa la presencia de un pico de intensidad significativa de la estructura M_3C a bajo ángulo.

Muestra 3: Austenizada a 1050 °C + enfriamiento a 300 °C/h (dilatómetro)



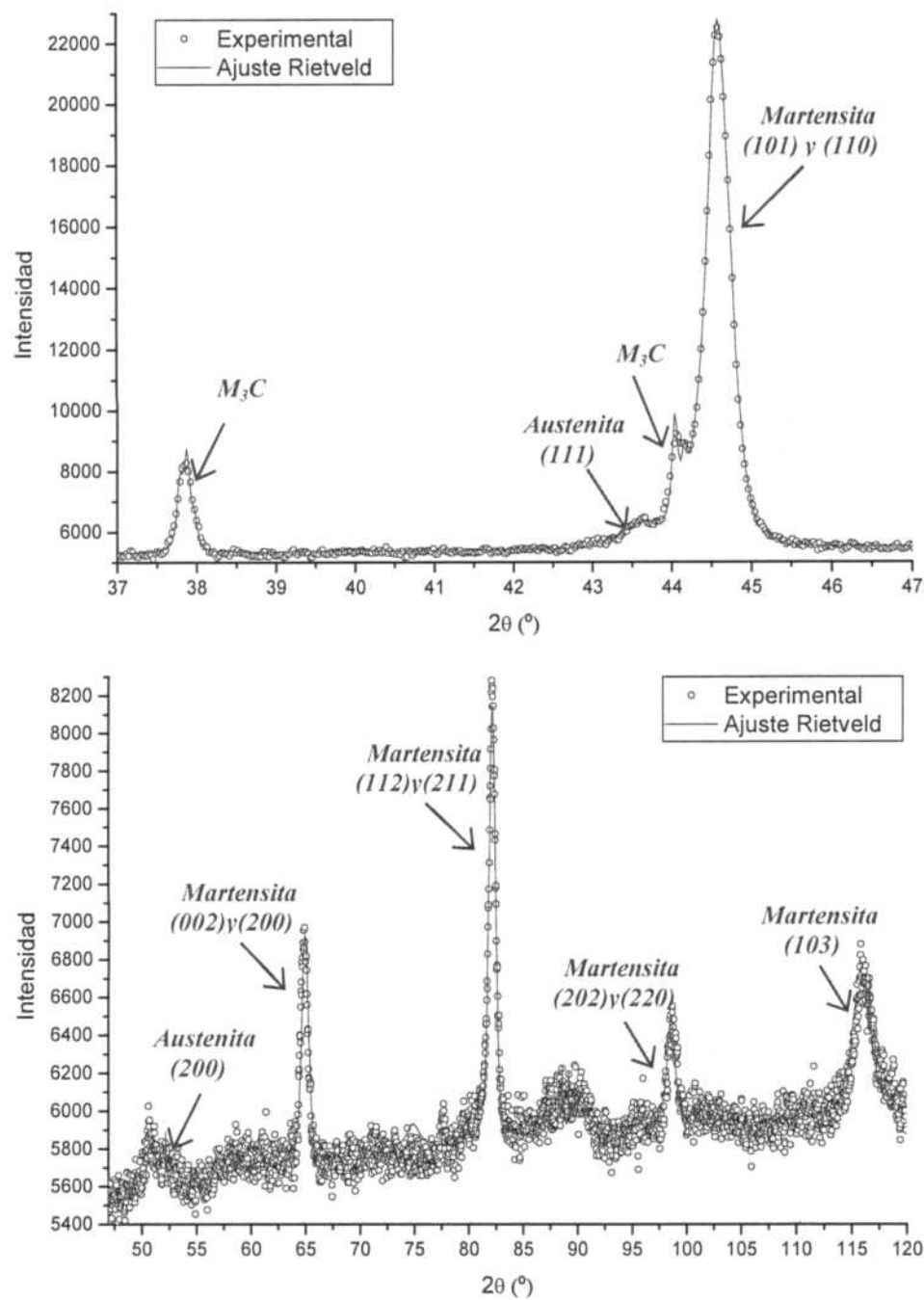
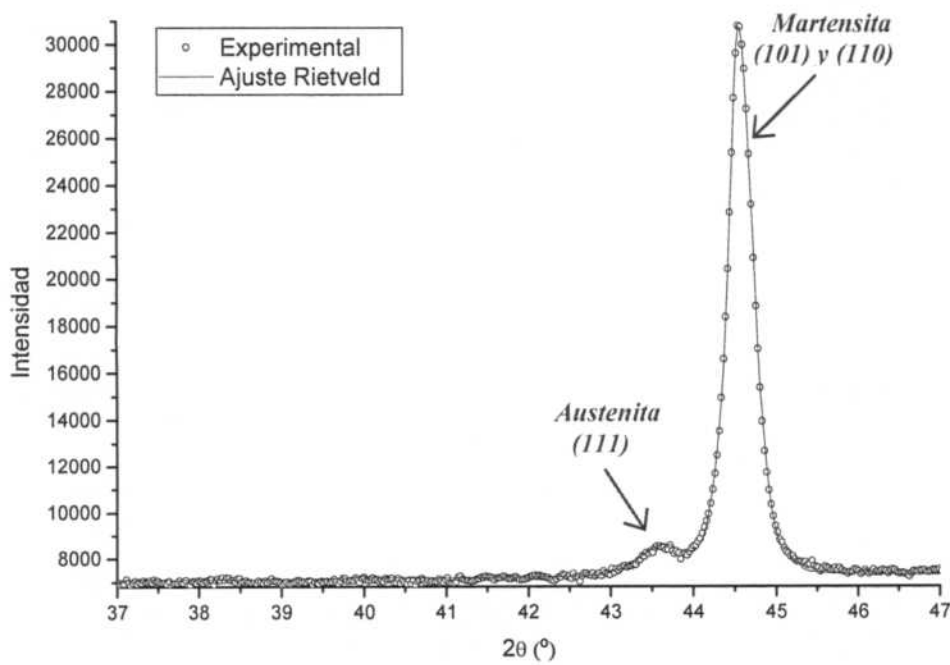
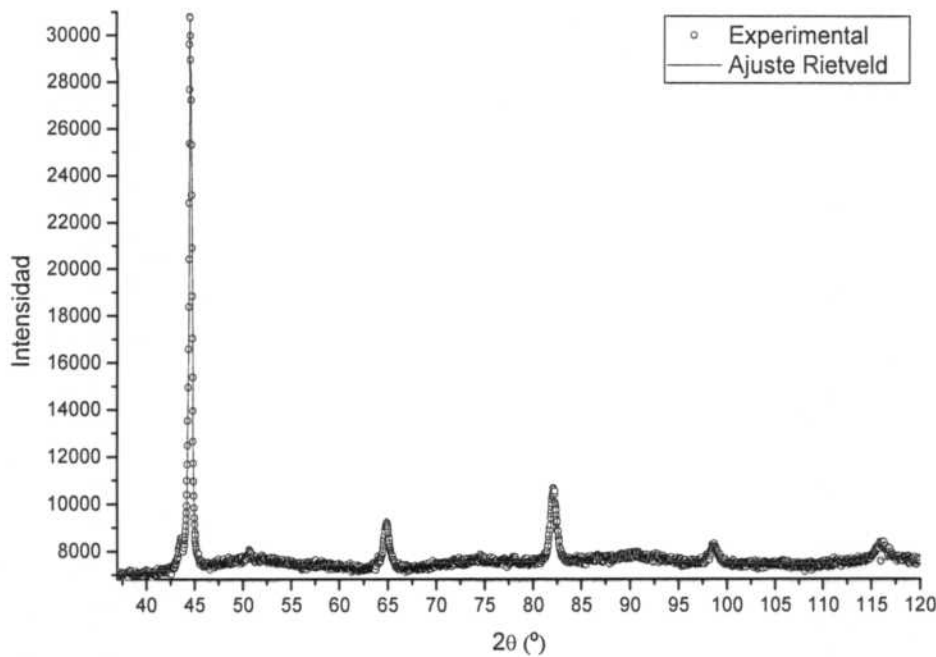


Figura 5.23. Difractograma ajustado mediante el método de Rietveld para la Muestra 3.

La muestra presenta una estructura martensítica. Se observa la presencia de picos de austenita y de la estructura M_3C .

Muestra 4: Austenizada a 1050 °C + enfriamiento a 250 °C/h (dilatómetro)



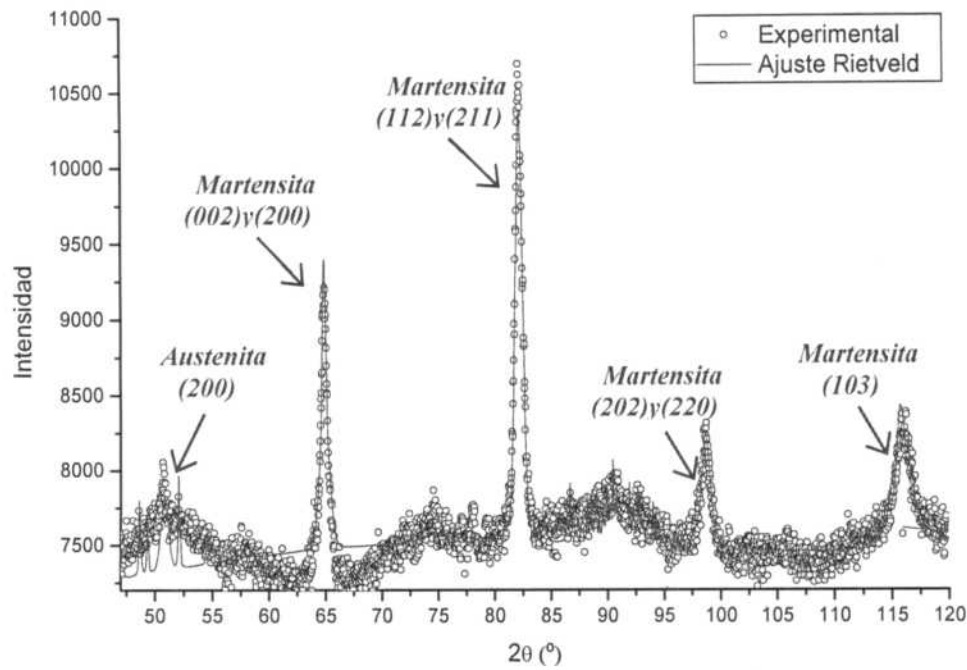
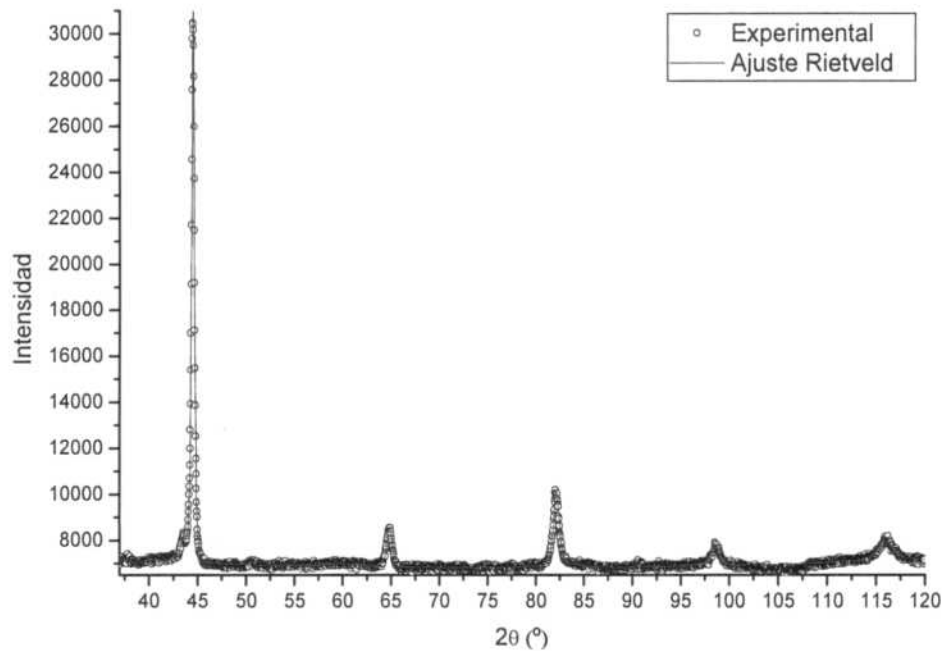


Figura 5.24. Difractograma ajustado mediante el método de Rietveld para la Muestra 4.

La muestra presenta una estructura martensítica. Aquí también se observa la presencia de picos de austenita.

Muestra 5: Austenizada a 1050 °C + enfriamiento a 200 °C/h (dilatómetro)



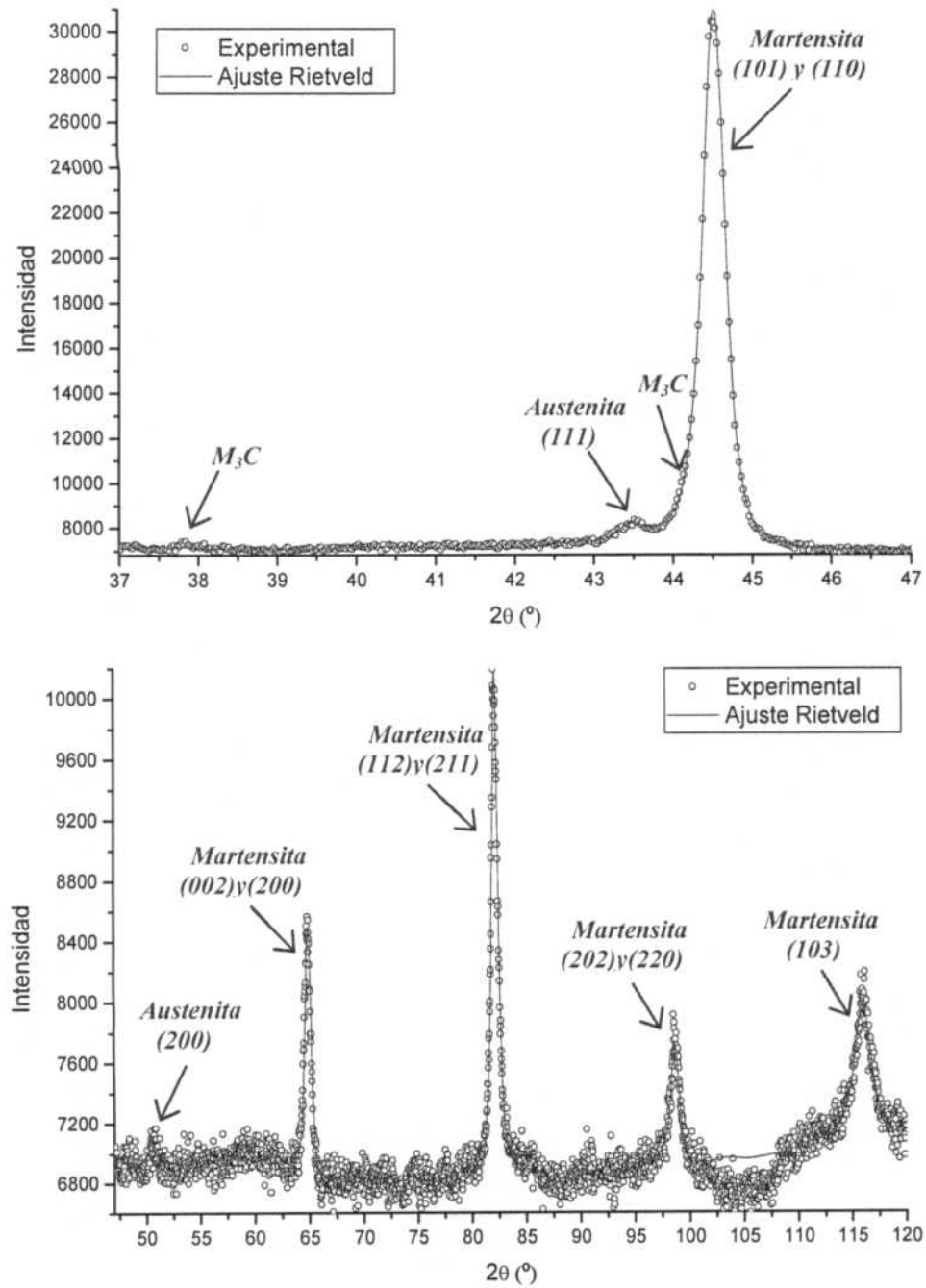
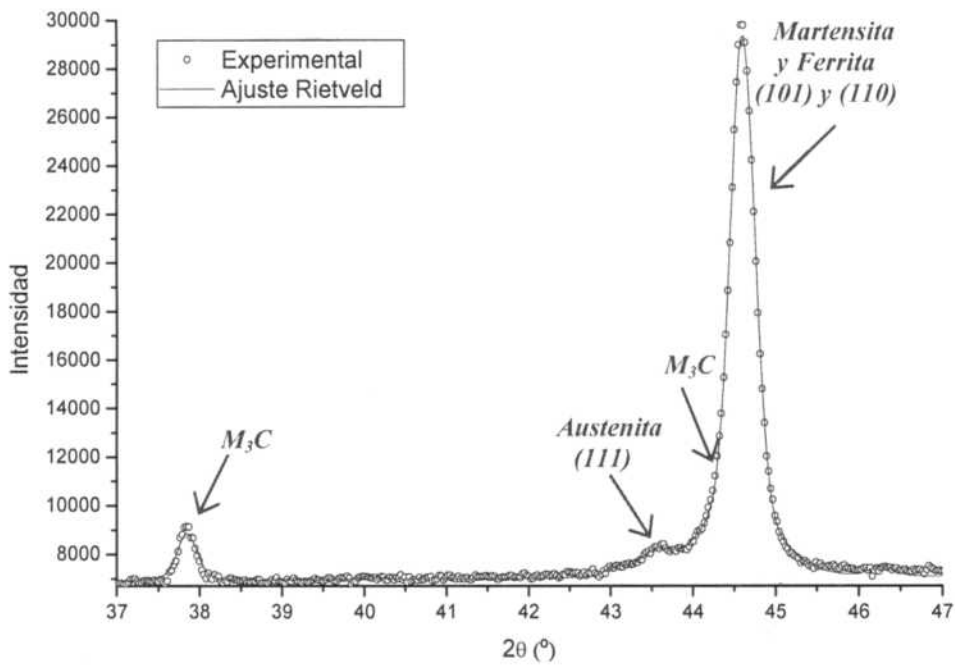
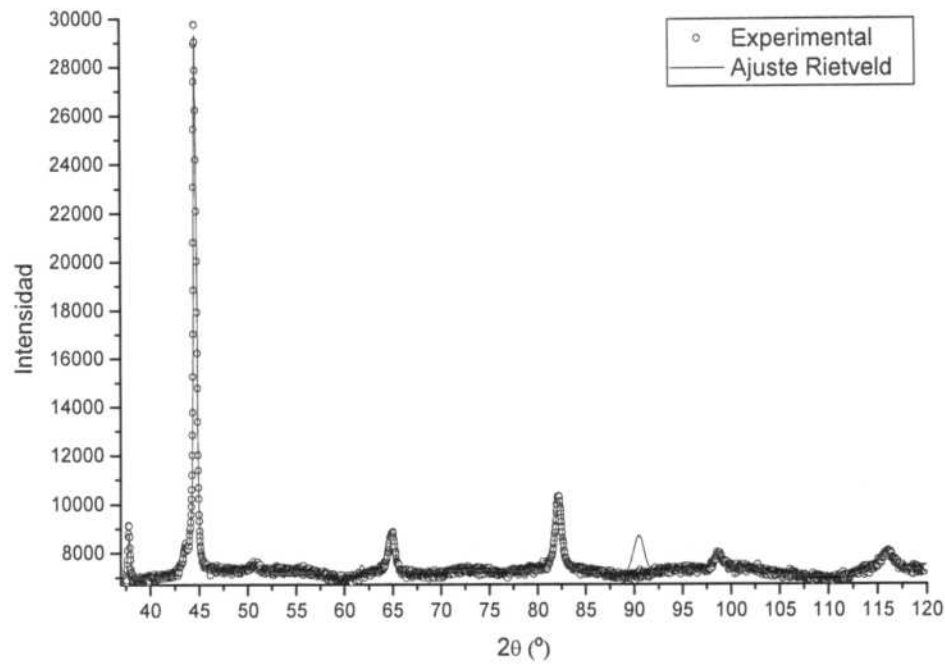


Figura 5.25. Difractograma ajustado mediante el método de Rietveld para la Muestra 5.

La muestra presenta una estructura martensítica. Podemos observar además picos correspondientes a las estructuras austenita y M_3C . Debido a que el difractograma posee un fondo irregular, el programa tiene dificultad para modelarlo, y no se logra un buen ajuste. Por esta razón se excluyó una región donde el fondo no pudo modelarse correctamente (entre 102° y 109°).

Muestra 6: Austenizada a 1050 °C + enfriamiento a 150 °C/h (dilatómetro)



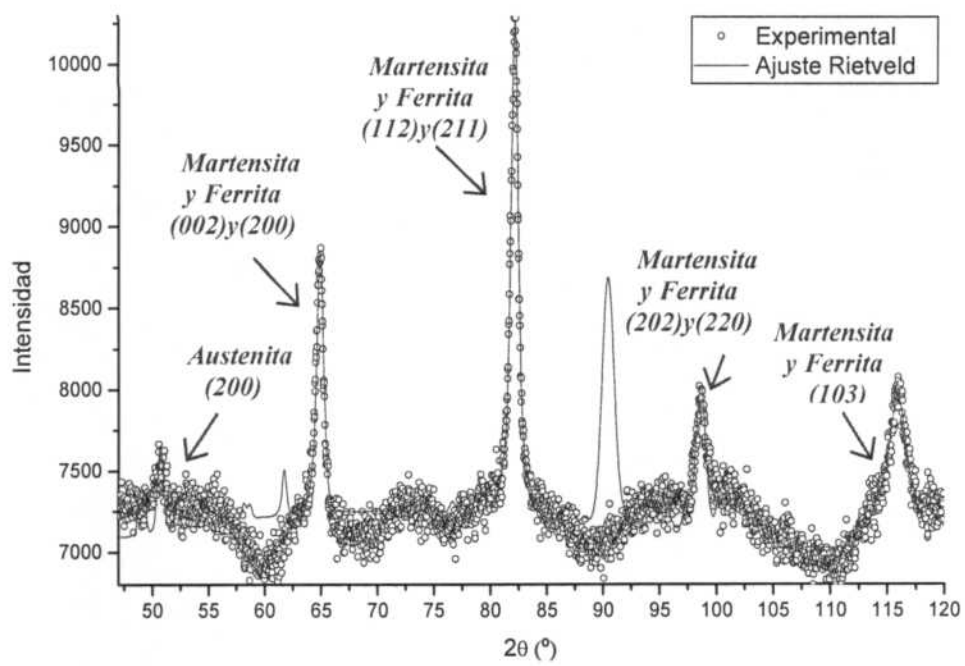
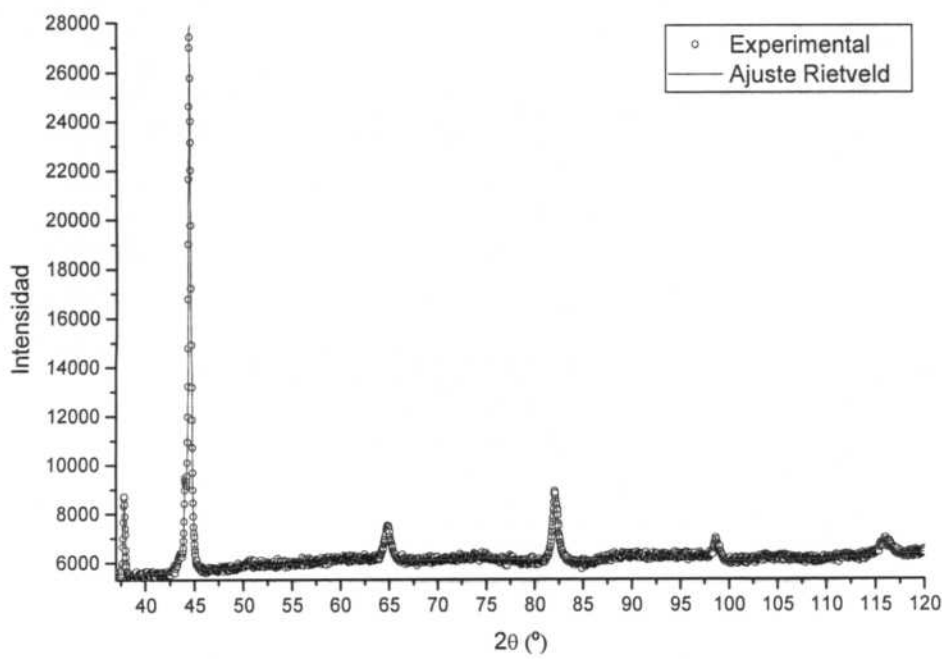


Figura 5.26. Difractograma ajustado mediante el método de Rietveld para la Muestra 6.

La muestra presenta una estructura mayoritariamente martensítica, con la presencia de ferrita en baja proporción. Además se observan picos de las estructuras austenita y M_3C . Para esta muestra también se excluyeron regiones del difractograma donde el fondo presenta un comportamiento irregular, entre 58° y 62° y entre 86° y 92° . Estas regiones no son tomadas en cuenta, por lo que el ajuste presenta picos que no se corresponden con los datos experimentales en dichos intervalos.

Muestra 7: Austenizada a 1050°C + enfriamiento a 125°C/h (dilatómetro)



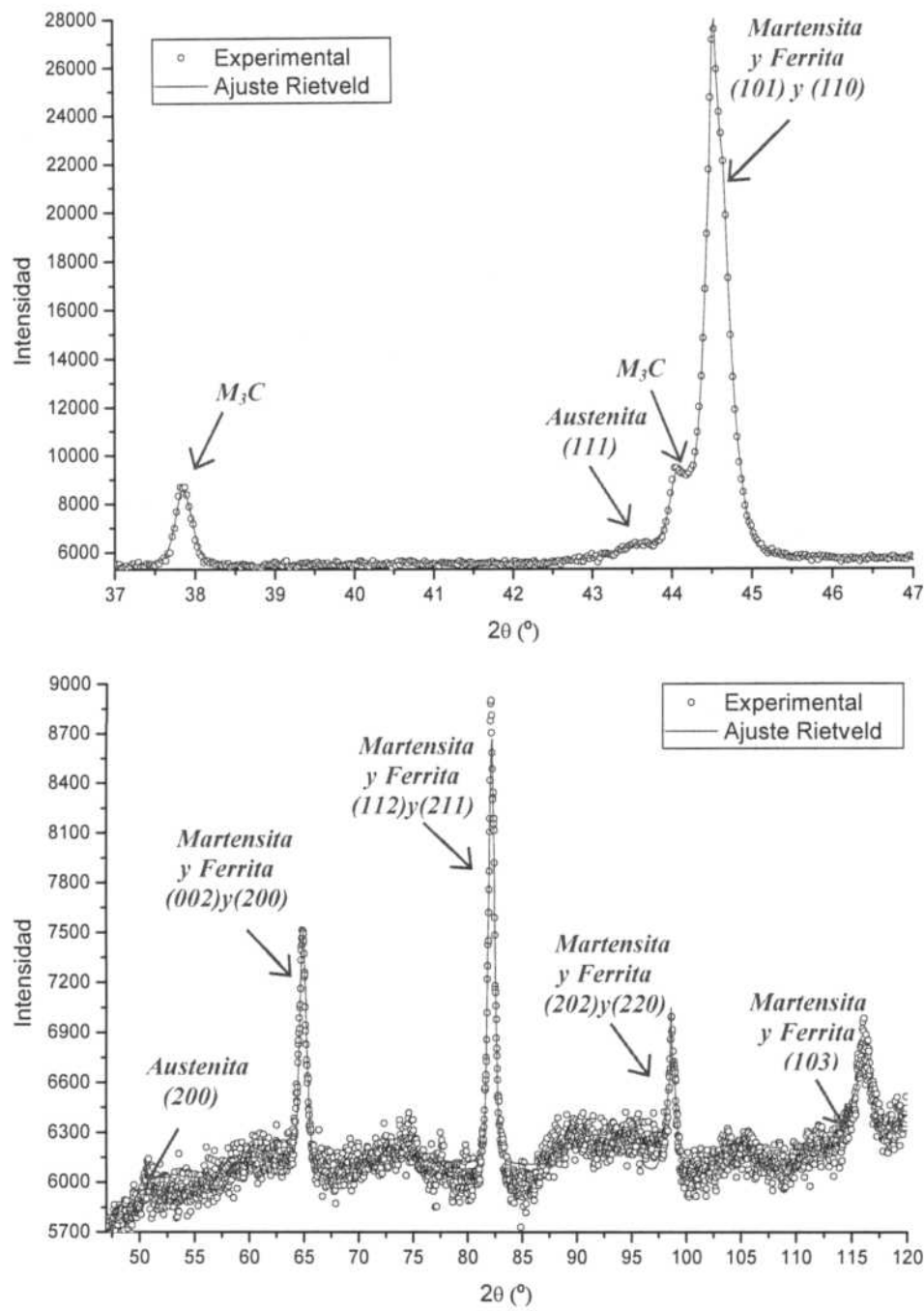
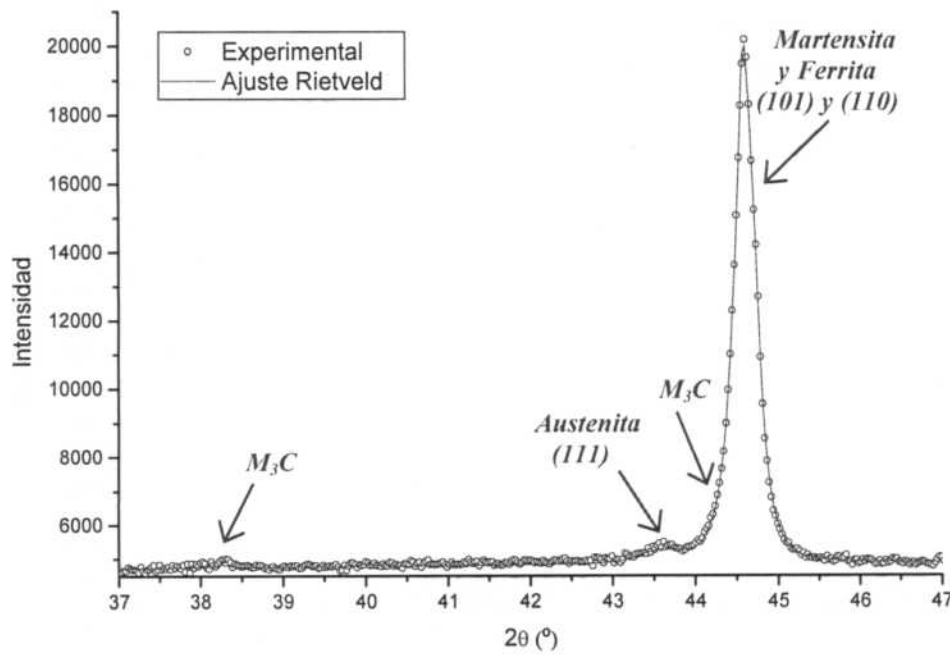
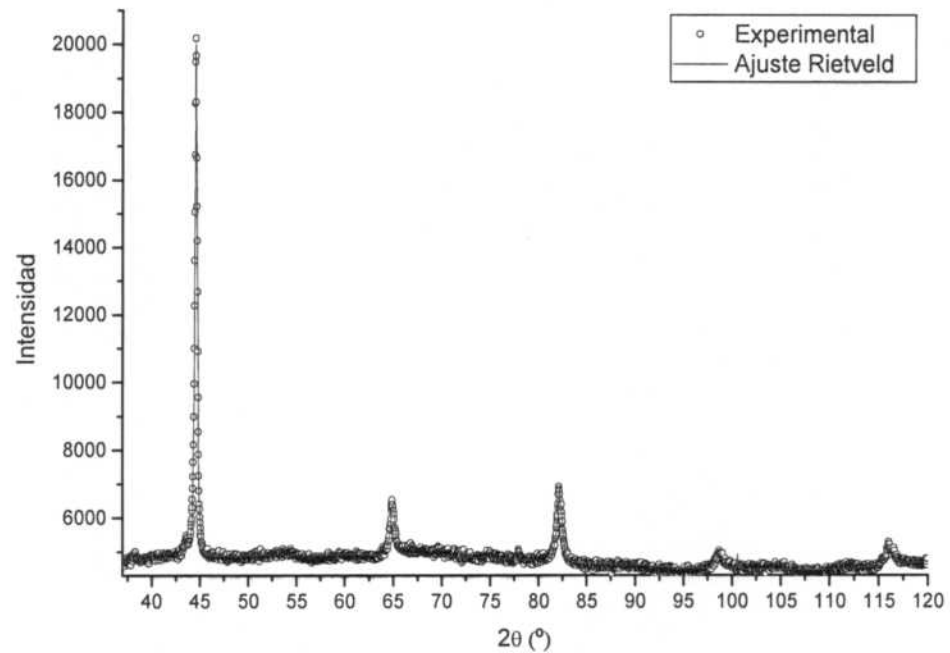


Figura 5.27. Difractograma ajustado mediante el método de Rietveld para la Muestra 7.

La muestra presenta una estructura mixta, con mayor fracción de fase martensítica con respecto a la fase ferrítica. Se observa además la presencia de picos de las estructuras austenita y M_3C .

Muestra 8: Austenizada a 1050 °C + enfriamiento a 115 °C/h (dilatómetro)



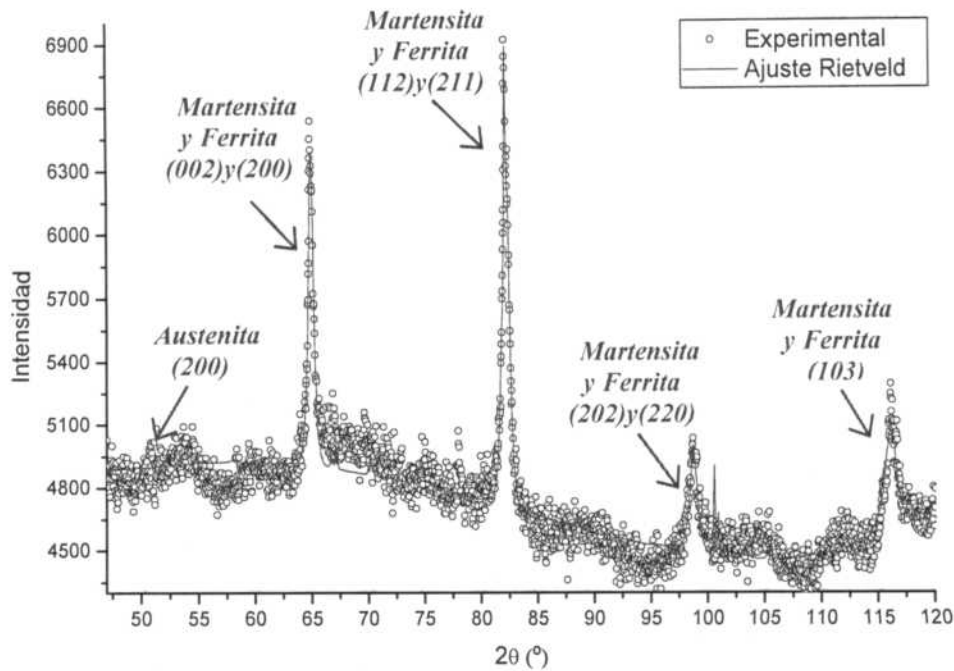
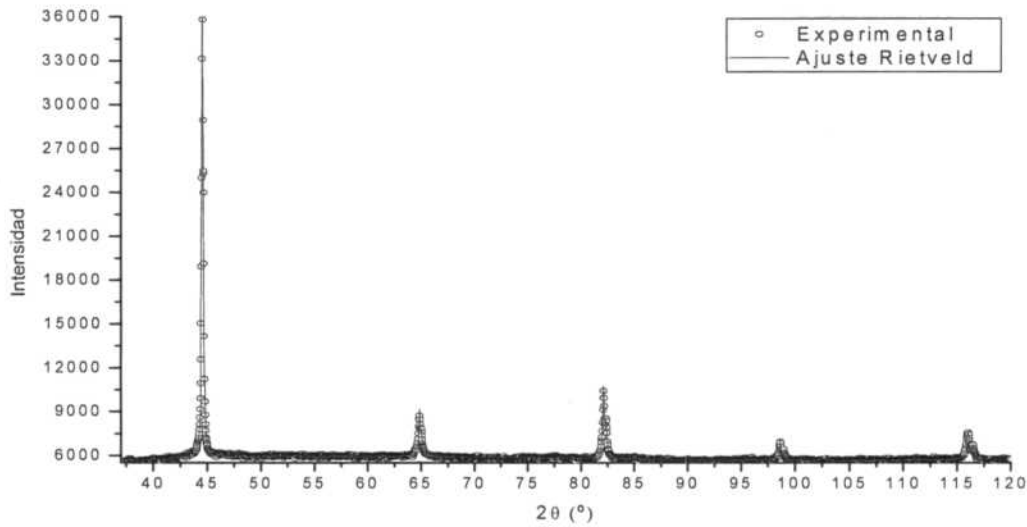


Figura 5.28. Difractograma ajustado mediante el método de Rietveld para la Muestra 8.

Esta muestra también presenta una estructura mixta, con mayor cantidad de ferrita que la muestra enfriada a 125 °C/hora. Se observa además la presencia de austenita retenida y de la estructura M_3C . En este análisis se excluyó una región entre 106° y 110°.

Muestra 9: Austenizada a 1050 °C + enfriamiento a 100 °C/h (horno tubular)



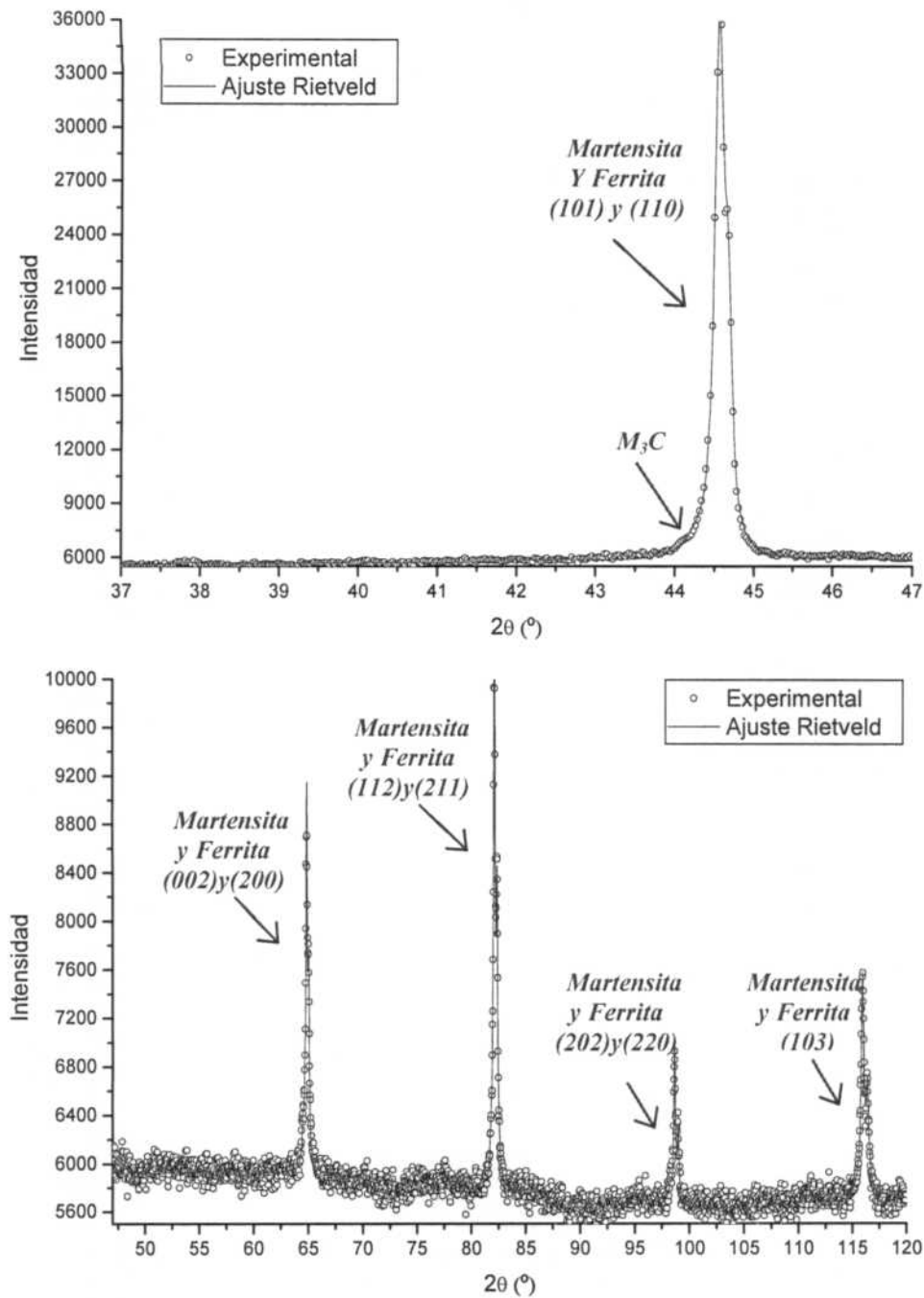
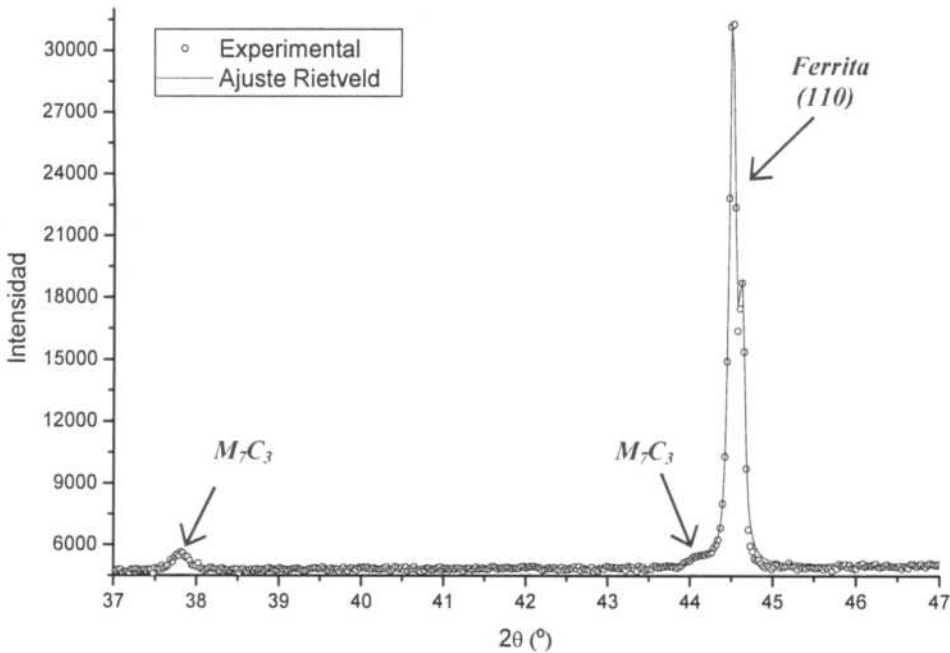
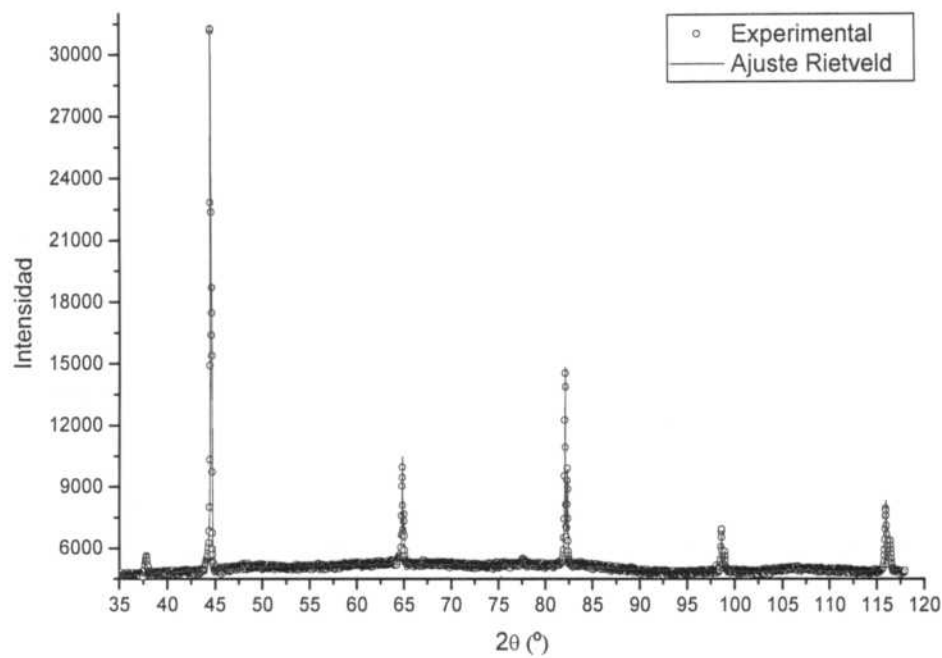


Figura 5.29. Difractograma ajustado mediante el método de Rietveld para la Muestra 9.

El difractograma de esta muestra queda correctamente ajustado asumiendo la presencia de las estructuras martensita y ferrita. También se observa la posible presencia de picos de la estructura M_3C .

Muestra 10: Austenizada a 1050 °C + enfriamiento a 50 °C/h (horno tubular)



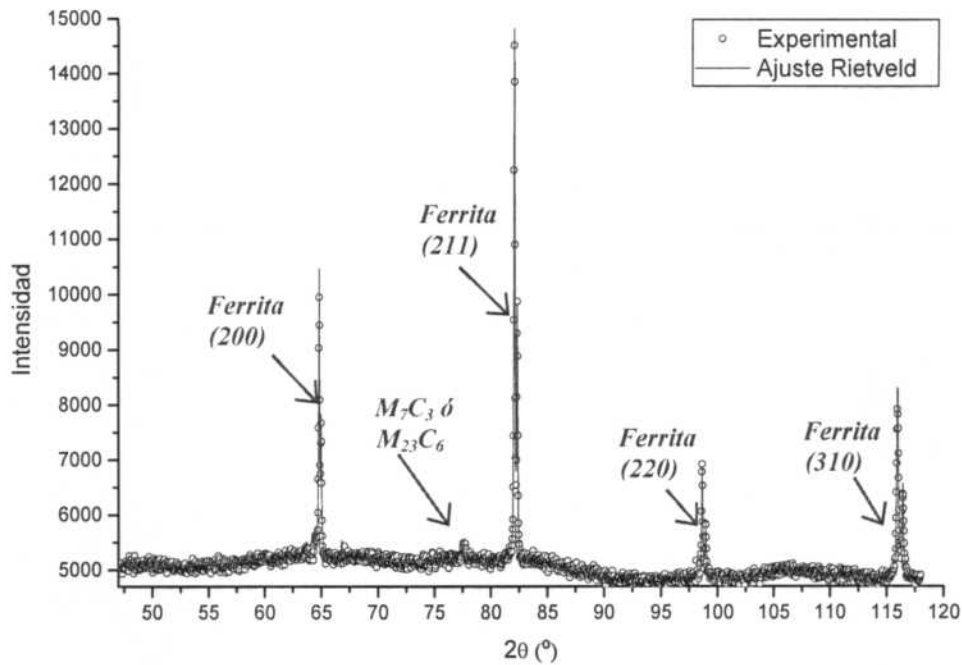


Figura 5.30. Difractograma ajustado mediante el método de Rietveld para la Muestra 10.

La muestra presenta una estructura mayoritariamente ferrítica, con la presencia añadida de picos de la estructura M_7C_3 . También se observa un pico de baja intensidad, a ángulos medios, que podría corresponder a las estructuras M_7C_3 o $M_{23}C_6$.

En la Tabla 5.1 se detallan los parámetros de red de las fases cristalinas asumidas en cada una de las muestras.

Muestra	TT y enfriamiento	Fases presentes	Parámetro de red [Å]
1	- Horno tubular. - Templada en agua.	Martensita	$a = 2.88845 \pm 0.0004$
			$c = 2.8909 \pm 0.0007$
		Austenita	$a = 3.6134 \pm 0.0009$
		M_3C	$a = 5.099 \pm 0.0036$
			$b = 6.7012 \pm 0.0038$
			$c = 4.498944 \pm 0.0033$
2	- Horno tubular. - Enfriada en aire.	Martensita	$a = 2.8824 \pm 0.0004$
			$c = 2.9038 \pm 0.0006$
		Austenita	$a = 3.6219 \pm 0.00023$
		M_3C	$a = 5.0968 \pm 0.0054$

			$b = 6.7337 \pm 0.0055$
			$c = 4.5147 \pm 0.0050$
3	- Dilatómetro. - Enfriada a 300 °C/h.	Martensita	$a = 2.8863 \pm 0.0002$
			$c = 2.8885 \pm 0.0005$
		Austenita	$a = 3.6057 \pm 0.0019$
		M ₃ C	$a = 5.0922 \pm 0.0009$
			$b = 6.7478 \pm 0.0011$
			$c = 4.5146 \pm 0.0008$
4	- Dilatómetro. - Enfriada a 250 °C/h.	Martensita	$a = 2.8847 \pm 0.0004$
			$c = 2.8854 \pm 0.0002$
		Austenita	$a = 3.6060 \pm 0.0007$
5	- Dilatómetro. - Enfriada a 200 °C/h.	Martensita	$a = 2.8748 \pm 0.0003$
			$c = 2.8755 \pm 0.0004$
		Austenita	$a = 3.6025 \pm 0.0012$
		M ₃ C	$a = 5.12 \pm 0.0020$
			$b = 6.7066 \pm 0.0024$
			$c = 4.5126 \pm 0.0016$
6	- Dilatómetro. - Enfriada a 150 °C/h.	Martensita	$a = 2.8879 \pm 0.0005$
			$c = 2.8982 \pm 0.0005$
		Ferrita	$a = 2.8843 \pm 0.0026$
		Austenita	$a = 3.6155 \pm 0.0016$
		M ₃ C	$a = 5.1078 \pm 0.0019$
			$b = 6.7439 \pm 0.0020$
			$c = 4.5045 \pm 0.0026$

7	- Dilatómetro. - Enfriada a 125 °C/h.	Martensita	a = 2.8889 ± 0.0009
			c = 2.8963 ± 0.0017
		Ferrita	a = 2.8908 ± 0.0002
		Austenita	a = 3.6168 ± 0.0017
		M ₃ C	a = 5.1058 ± 0.0009
			b = 6.7330 ± 0.0024
			c = 4.5163 ± 0.0021
8	- Dilatómetro. - Enfriada a 115 °C/h.	Martensita	a = 2.8778 ± 0.0002
			c = 2.8828 ± 0.0004
		Ferrita	a = 2.8804 ± 0.0086
		Austenita	a = 3.6035 ± 0.0020
		M ₃ C	a = 5.0305 ± 0.0008
			b = 6.7282 ± 0.0036
			c = 4.5003 ± 0.0086
9	- Horno tubular. - Enfriada a 100 °C/h.	Martensita	a = 2.8809 ± 0.0007
			c = 2.8640 ± 0.0009
		Ferrita	a = 2.8729 ± 0.0003
		M ₃ C	a = 5.0978 ± 0.0060
			b = 6.7407± 0.0062
			c = 4.5155 ± 0.0044
10	- Horno tubular. - Enfriada a 50 °C/h.	Ferrita	a = 2.8759 ± 0.0001
		M ₇ C ₃	a = 4.5109 ± 0.0068
			b = 7.0532 ± 0.0071
			c = 12.1970 ± 0.0055

Tabla 5.1. Valores de parámetros de red para cada una de las fases en las muestras estudiadas.

En la Tabla 5.2 se muestran los porcentajes de fase estimados mediante un nuevo ajuste Rietveld suplementario para las muestras que presentaron una estructura mixta de ferrita y martensita, sin considerar las fases precipitadas. El procedimiento de análisis de los espectros de difracción se orientó, en este caso, a lograr una estrategia sistemática que arrojara resultados reproducibles, con el objeto de estimar la competencia entre las fracciones de fase martensita y ferrita en la matriz y la posibilidad de existencia de austenita retenida. Para ello,

- i) Se asumieron valores iniciales para los parámetros de red de ambas fases superpuestas (porque de lo contrario los resultados tienden a tener una dispersión inaceptable).
- ii) No se utilizaron los factores de textura arbitrarios mencionados en la sección 4.3.2.3 del Capítulo 4.
- iii) Se utilizaron modelos microestructurales (provistos en el software) para ambas fases consistentes con la hipótesis fundamental, esto es, que el ancho observado de los picos disminuirá con el aumento de la fracción de ferrita.

Así, se asumieron las siguientes relaciones para los parámetros de red de las fases martensita y ferrita:

$$\begin{aligned} a_m &= a_f - 0.001 \text{ [Å]} \\ c_m &= a_f + 0.001 \text{ [Å]} \end{aligned}$$

donde: a_f es el parámetro de red de la ferrita (que se eligió como refinable),
 a_m es el parámetro de red a de la martensita y c_m es el parámetro de red c de la martensita.

Por otra parte, para la descripción de la influencia de la microestructura de la ferrita en el ancho observado de los picos se adoptó el modelo de ensanchamiento de picos de Popa en su variante isotrópica (con un valor fijo para el tamaño de cristalito igual a 1000 Å y un valor fijo para la raíz cuadrática media de las microdeformaciones igual a 4×10^{-4}), mientras que para la microestructura de la martensita se optó por el mismo modelo pero aplicando las reglas de ensanchamiento anisotrópico de Popa [59], cuyos parámetros se refinaron.

Mediante estas consideraciones se logró un procedimiento repetitivo en todas las muestras, salvo en la Muestra 9, donde se debió refinar uno de los parámetros de red de la martensita para lograr un buen ajuste.

Los resultados obtenidos mediante este procedimiento se muestran a continuación.

Muestra	TT y enfriamiento	Fases presentes	Porcentajes de fases [%]
6	- Dilatómetro. - Enfriada a 150 °C/h.	Martensita	95.6 ± 1
		Ferrita	1.1 ± 0.7
		Austenita	3.3 ± 0.2
7	- Dilatómetro. - Enfriada a 125 °C/h.	Martensita	90.8 ± 1
		Ferrita	7.0 ± 0.1
		Austenita	2.2 ± 0.2
8	- Dilatómetro. - Enfriada a 115 °C/h.	Martensita	76.3 ± 1
		Ferrita	22.7 ± 0.4
		Austenita	1.0 ± 0.2

9	- Horno tubular. - Enfriada a 100 °C/h.	Martensita	73.3 ± 1
		Ferrita	26.7 ± 1

Tabla 5.2. Porcentajes estimados de fases.

Por otra parte, en la Tabla 5.3 se muestran los valores del ancho a altura mitad (FWHM) y del ancho integral (β) de cada pico. Dichos valores corresponden a los anchos observados o aparentes, esto es, no se considera la contribución dada por el ancho instrumental.

En algunos casos no se obtuvo una solución satisfactoria para el cálculo del ancho integral usando el software WinPLOTR, mencionado en la sección 4.3.2.3. Por ejemplo para el segundo pico de las Muestras 6 y 9, el programa no puede modelar correctamente su forma. Para determinar el ancho, el programa utiliza dos modos de cálculo: ajuste con un pico solo o con un doblete. Para una estructura martensítica el ajuste es satisfactorio con la opción de un solo pico, mientras que para una estructura ferrítica es más apropiado ajustar con un doblete. En el caso de las muestras que presentan una estructura mixta, se utilizan ambos perfiles y el programa no logra ajustar correctamente el patrón. En la Figura 5.31 se muestra el ajuste para el caso del segundo pico de la Muestra 9 utilizando la opción de un pico solo (Figura 5.31 a) y la de un doblete (Figura 5.31 b).

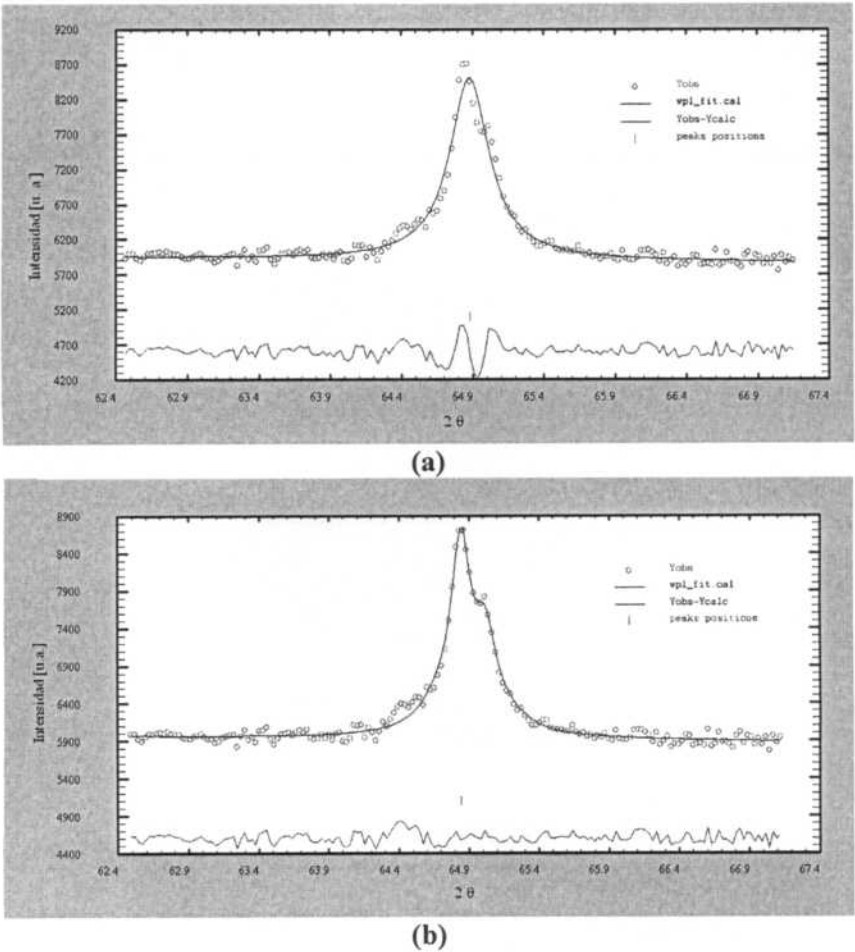


Figura 5.31. Ajuste obtenido para el segundo pico de la Muestra 9, utilizando la opción de cálculo de un solo pico (a) y de un doblete (b).

Muestra	TT y enfriamiento	Pico 110		Pico 200		Pico 211	
		<i>FWHM</i>	β	<i>FWHM</i>	β	<i>FWHM</i>	β
1	-Horno tubular - Templada en agua.	0.326	0.388	0.701	0.956	0.699	0.824
2	-Horno tubular - Enfriada en aire.	0.333	0.453	0.805	1.057	0.705	0.921
3	- Dilatómetro. - Enfriada a 300 °C/h.	0.349	0.540	0.796	0.910	0.724	0.979
4	- Dilatómetro. - Enfriada a 250 °C/h.	0.352	0.477	0.680	0.971	0.987	0.861
5	- Dilatómetro. - Enfriada a 200 °C/h.	0.345	0.468	0.711	0.762	0.701	1.030
6	- Dilatómetro. - Enfriada a 150 °C/h.	0.358	0.493	0.787	-	0.781	1.197
7	- Dilatómetro. - Enfriada a 125 °C/h.	0.300	0.461	0.717	0.935	0.666	0.916
8	- Dilatómetro. - Enfriada a 115 °C/h.	0.310	0.423	0.501	0.758	0.643	0.956
9	-Horno tubular - Enfriada a 100 °C/h.	0.207	0.277	0.337	-	0.416	0.532
10	-Horno tubular - Enfriada a 50 °C/h.	0.090	0.125	0.105	0.149	0.107	0.141

Tabla 5.3. Valores de ancho aparente de pico a altura mitad (*FWHM*) y el ancho integral (β) de cada pico de las muestras estudiadas.

5.3 Espectroscopía Mössbauer

Los espectros Mössbauer con sus respectivos ajustes se muestran en las Figuras 5.32 a 5.41.

Muestra 1: Austenizada a 1050 °C + templado en agua (horno tubular)

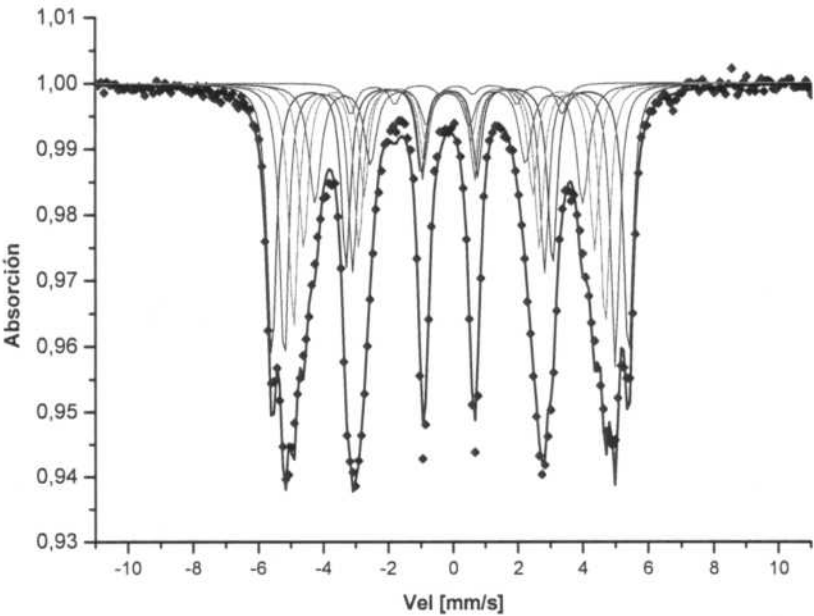


Figura 5.32. Espectro Mössbauer con su ajuste para la Muestra 1.

Muestra 2: Austenizada a 1050 °C + enfriamiento en aire (horno tubular)

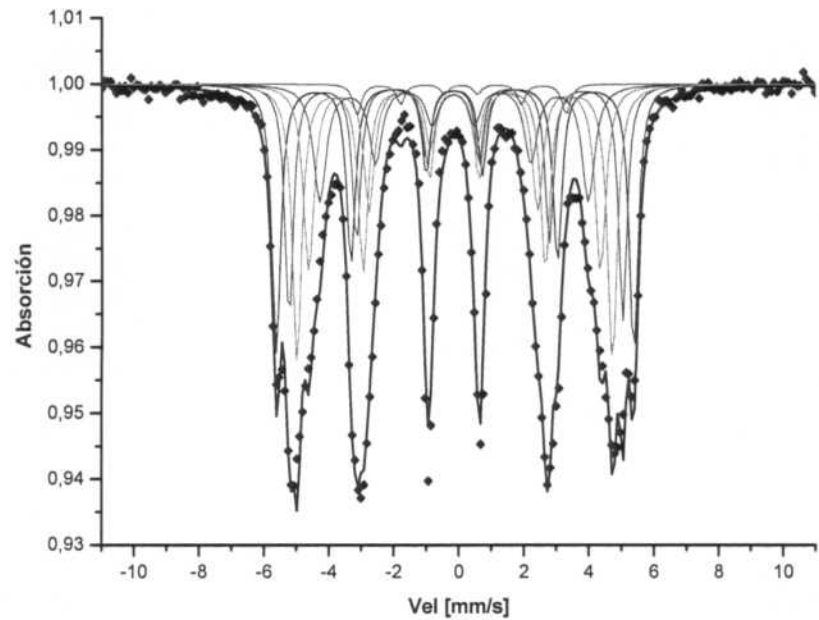


Figura 5.33. Espectro Mössbauer con su ajuste para la Muestra 2.

Muestra 3: Austenizada a 1050 °C + enfriamiento a 300 °C/h (dilatómetro)

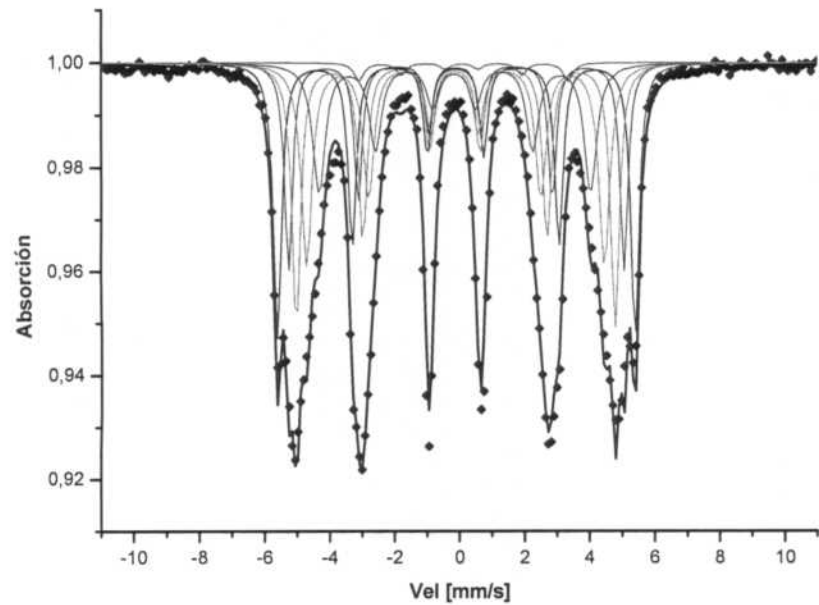


Figura 5.34. Espectro Mössbauer con su ajuste para la Muestra 3.

Muestra 4: Austenizada a 1050 °C + enfriamiento a 250 °C/h (dilatómetro)

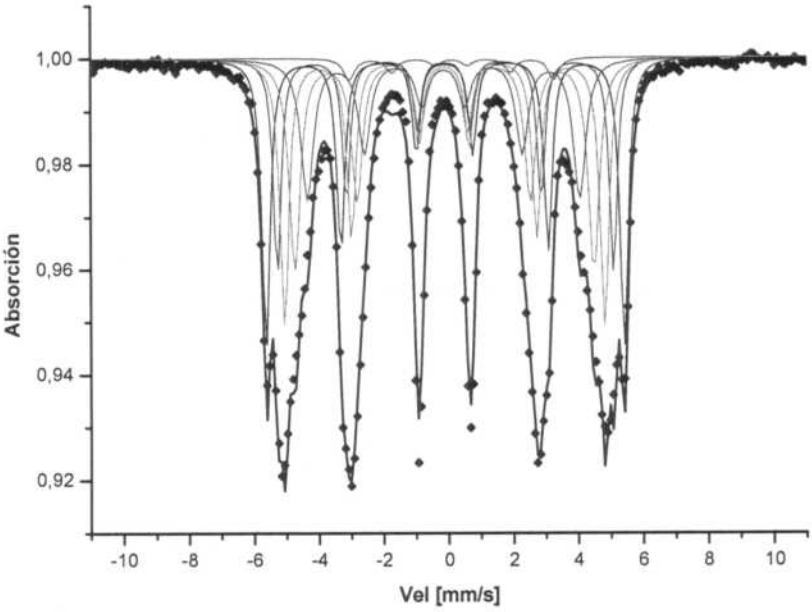


Figura 5.35. Espectro Mössbauer con su ajuste para la Muestra 4.

Muestra 5: Austenizada a 1050 °C + enfriamiento a 200 °C/h (dilatómetro)

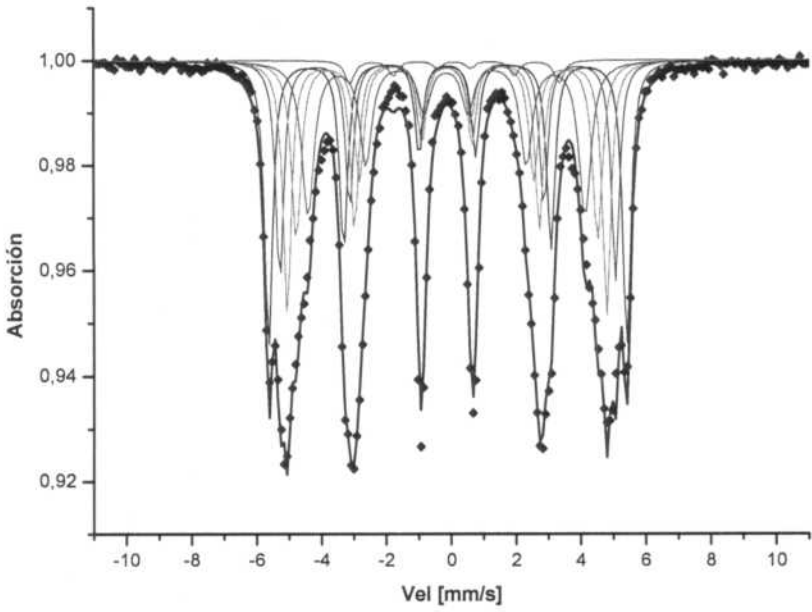


Figura 5.36. Espectro Mössbauer con su ajuste para la Muestra 5.

Muestra 6: Austenizada a 1050 °C + enfriamiento a 150 °C/h (dilatómetro)

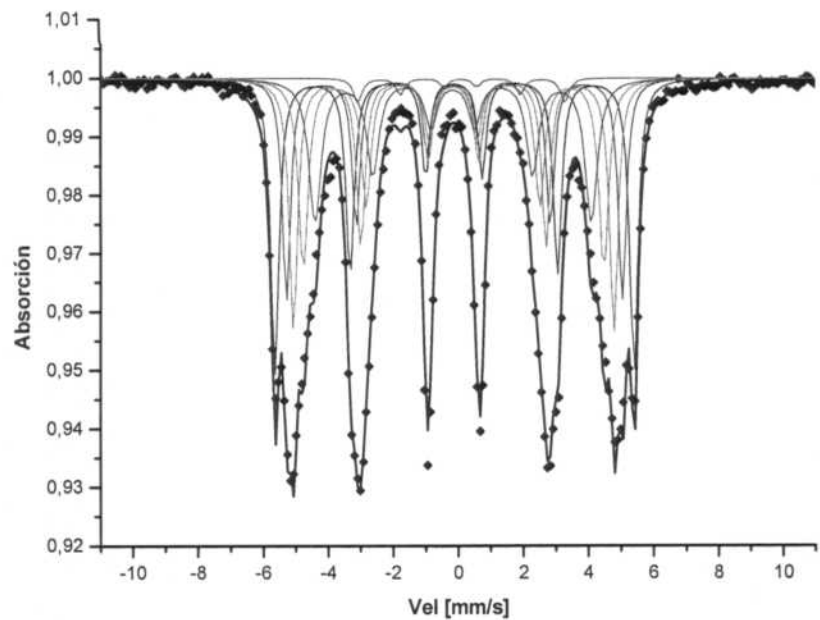


Figura 5.37. Espectro Mössbauer con su ajuste para la Muestra 6.

Muestra 7: Austenizada a 1050 °C + enfriamiento a 125 °C/h (dilatómetro)

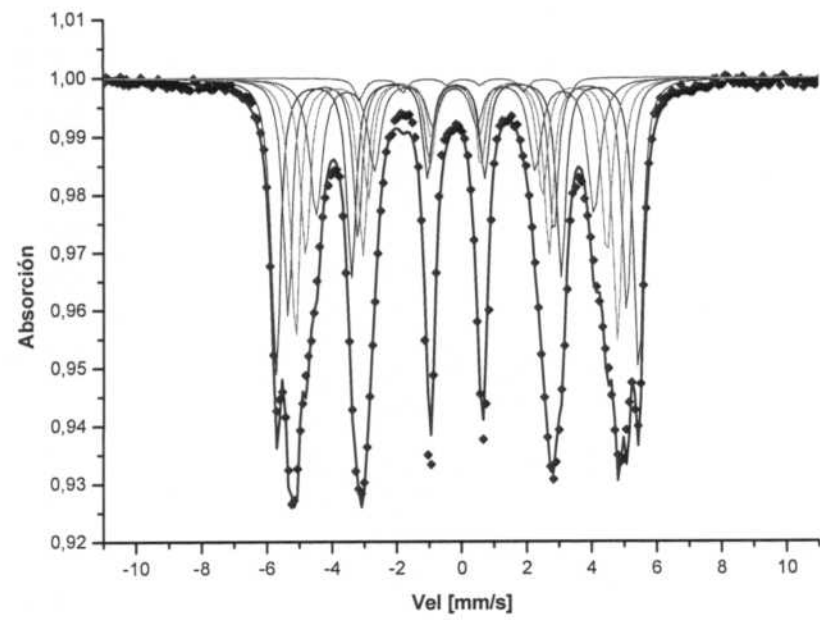


Figura 5.38. Espectro Mössbauer con su ajuste para la Muestra 7.

Muestra 8: Austenizada a 1050 °C + enfriamiento a 115 °C/h (dilatómetro)

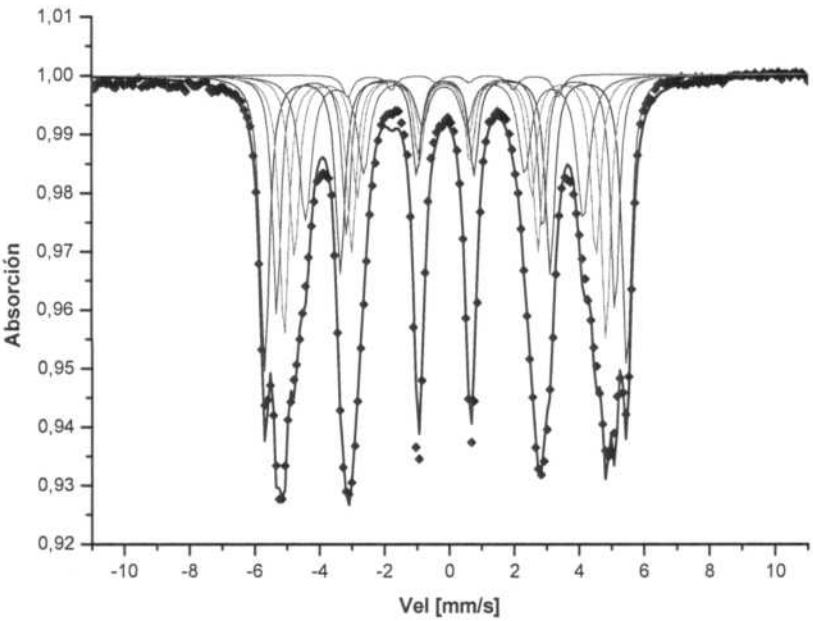


Figura 5.39. Espectro Mössbauer con su ajuste para la Muestra 8.

Muestra 9: Austenizada a 1050 °C + enfriamiento a 100 °C/h (horno tubular)

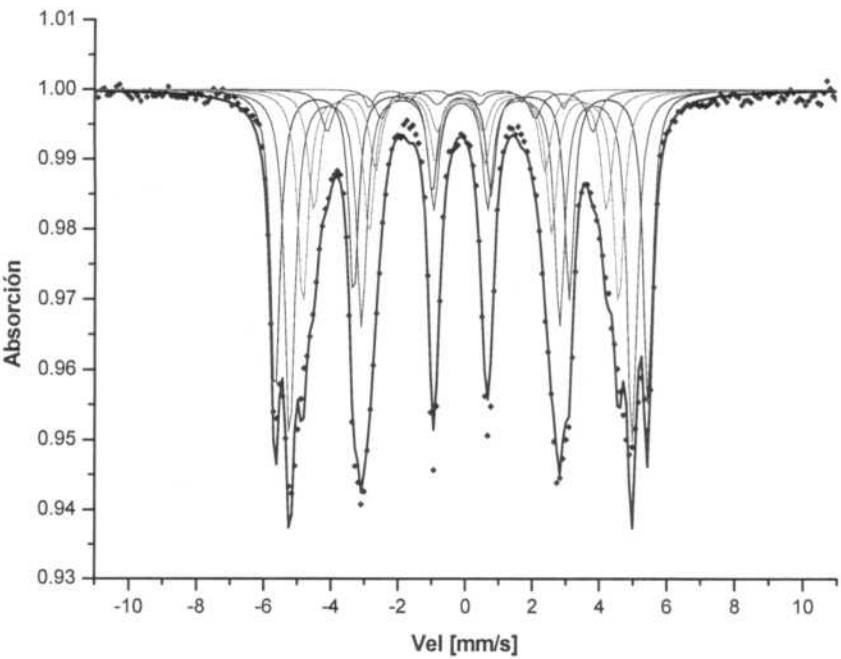
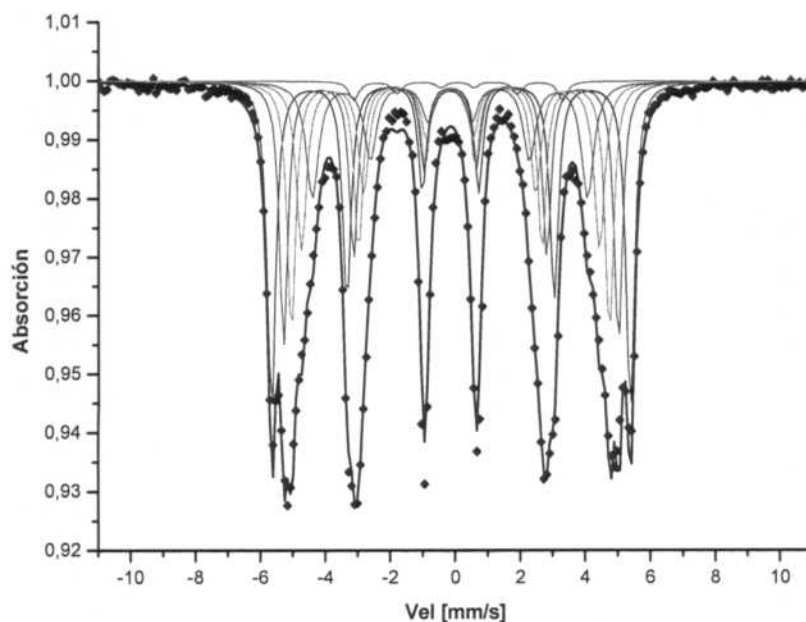


Figura 5.40. Espectro Mössbauer con su ajuste para la Muestra 9.

Muestra 10: Austenizada a 1050 °C + enfriamiento a 50 °C/h (horno tubular)**Figura 5.41.** Espectro Mössbauer con su ajuste para la Muestra 10.

Todos los espectros Mössbauer fueron ajustados con 6 subespectros. Se utilizaron 5 sextetos para caracterizar la matriz martensítico-ferrítica y 1 sexteto para precipitados de carácter magnético.

En la Tabla 5.4 se registran los valores de parámetros hiperfinos y las abundancias relativas para cada uno de los subespectros en las muestras estudiadas.

Los sextetos utilizados para ajustar la matriz poseen valores de corrimientos isomérico y cuadrupolar cercanos a cero y distintos valores de campo magnético hiperfino (B_{hf}) dependiendo del número de vecinos Fe del átomo resonante. Así, los sextetos cuyo B_{hf} es el mayor representan átomos de Fe en una matriz pura de Fe, o sea que no están rodeados por átomos de aleantes. Los sucesivos sextetos que presentan valores de B_{hf} menores, representan la influencia del principal aleante (Cr), que posee una alta probabilidad de sustituir al Fe en la red. De acuerdo con lo esperado para átomos sustitucionales no magnéticos como el Cr, el campo magnético hiperfino decrece con el aumento del número de átomos de Cr vecinos (ver discusión en el Capítulo 6).

Por otro lado, el ultimo sexteto posee valores de parámetros hiperfinos que apuntan a la presencia de carburos del tipo $(Fe_{1-x}Cr_x)_3C$, por lo tanto se asocia a la presencia de este tipo de precipitados de carácter magnético [65]. Su abundancia relativa (ver Tabla 5.4) es realmente escasa en relación a la matriz.

Se observa también la presencia de al menos un doblete en la parte central de todos los espectros, lo cual se podría adjudicar a la formación de otros tipos de precipitados y/o a la presencia de austenita retenida. A título de ejemplo se muestra una ampliación de los espectros correspondientes a las Muestras 6 y 10, enfriadas a 150°C/h y 50°C/h respectivamente, donde se vislumbra (círculo rojo) la presencia de otra contribución en

muy escasa proporción frente a la matriz, que representaría menos del 1% de los compuestos de Fe presentes en las muestras. En estas instancias no es posible realizar un ajuste certero de esta parte central del espectro (ver discusión en el Capítulo 6).

Muestra 1	1	2	3	4	5	6
CI	0,005	-0,006	-0,006	-0,021	-0,021	0,144
CC	0,030	0,020	0,030	0,025	0,030	0,030
BHF	34,15	31,35	28,85	26,40	24,20	18,50
%	22	33	25	13	5	2

Muestra 2	1	2	3	4	5	6
CI	0,006	-0,008	-0,012	-0,036	-0,056	0,164
CC	0,010	0,028	0,017	0,030	0,070	0,300
BHF	34,15	31,60	29,00	26,60	23,70	16,00
%	22	34	22	17	4	1

Muestra 3	1	2	3	4	5	6
CI	0,004	-0,006	-0,014	-0,028	-0,138	0,162
CC	0,016	0,020	0,020	0,006	0,300	0,030
BHF	34,10	31,40	29,40	26,90	24,30	16,00
%	23	29	24	20	3	1

Muestra 4	1	2	3	4	5	6
CI	0,001	-0,010	-0,017	-0,034	-0,048	0,172
CC	0,012	0,022	0,010	0,003	0,030	0,030
BHF	34,20	31,50	29,35	26,70	24,00	15,00
%	24	30	25	17	3	1

Muestra 5	1	2	3	4	5	6
CI	0,001	-0,011	-0,018	-0,032	-0,068	0,152
CC	0,010	0,011	0,013	0,020	0,056	0,020
BHF	34,15	31,35	29,40	27,10	24,70	16,00
%	26	30	22	16	5	1

Muestra 6	1	2	3	4	5	6
CI	0,002	-0,011	-0,020	-0,028	-0,053	0,142
CC	0,014	0,013	0,015	0,006	0,054	0,030
BHF	34,17	31,40	29,20	26,80	24,10	16,00
%	25	32	23	15	4	1

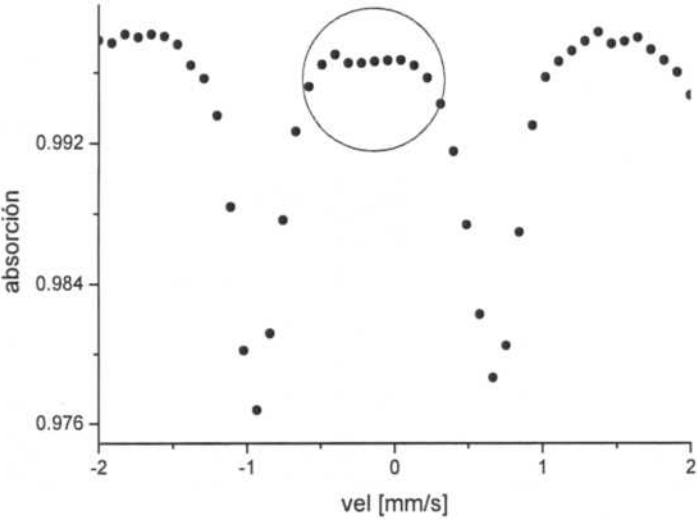
Muestra 7	1	2	3	4	5	6
CI	-0,014	-0,029	-0,039	-0,054	-0,184	0,116
CC	0,017	0,012	0,010	0,000	0,090	0,040
BHF	34,50	31,65	29,50	27,10	24,30	16,50
%	27	33	21	16	2	1

Muestra 8	1	2	3	4	5	6
CI	-0,009	-0,025	-0,034	-0,052	-0,109	0,166
CC	0,008	0,015	0,010	0,005	0,002	0,040
BHF	34,55	31,85	29,60	27,10	24,50	17,50
%	26	29	25	16	3	1

Muestra 9	1	2	3	4	5	6
CI	0,010	-0,009	-0,019	-0,033	-0,066	0,132
CC	0,005	0,014	0,012	0,001	0,060	0,035
BHF	34,45	31,65	29,20	27,05	24,60	18,00
%	27	33	21	13	5	1

Muestra 10	1	2	3	4	5	6
CI	-0,002	-0,016	-0,024	-0,034	-0,129	0,171
CC	0,006	0,100	0,024	0,006	0,200	0,030
BHF	34,16	31,35	29,00	26,55	23,90	15,50
%	29	33	22	13	2	1

Tabla 5.4. Valores de los parámetros hiperfinos (CI: corrimiento isomérico, CC: corrimiento cuadrupolar, BHF: campo magnético hiperfino) y abundancias relativas (%) para cada uno de los subespectros empleados en los ajustes Mössbauer.



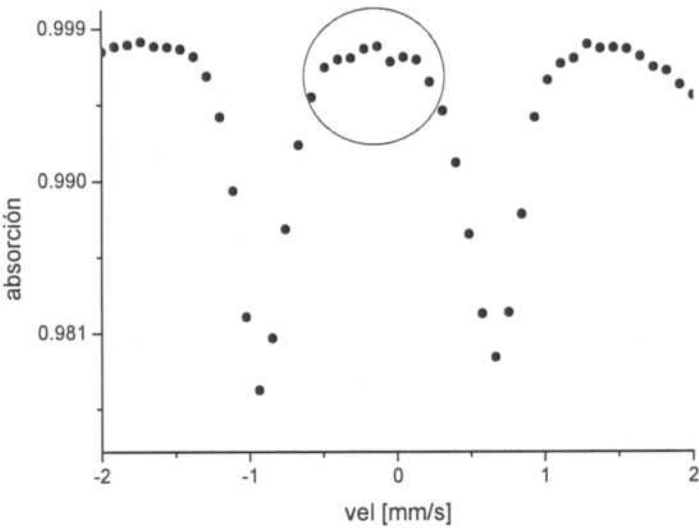


Figura 5.42. Ampliación de la zona central del espectro Mössbauer para las Muestras 6 y 10 (enfriadas a 150°C/h y 50°C/h respectivamente).

5.4 Curvas dilatométricas. Temperaturas de transformación

En las Figuras 5.43 a 5.50 se presentan las curvas de contracción longitudinal vs. temperatura durante el enfriamiento, obtenidas a partir de las experiencias realizadas en el dilatómetro, y la curva “suavizada” para cada caso. El suavizado se realizó utilizando una rutina estándar de interpolación segmentaria (“spline”) dentro del paquete de software MATLAB. A partir de la curva suavizada se determinaron las temperaturas de inicio de las transformaciones martensítica (M_s) y ferrítica (F_s) según el caso.

Muestra 3: Austenizada a 1050 °C + enfriamiento a 300 °C/h

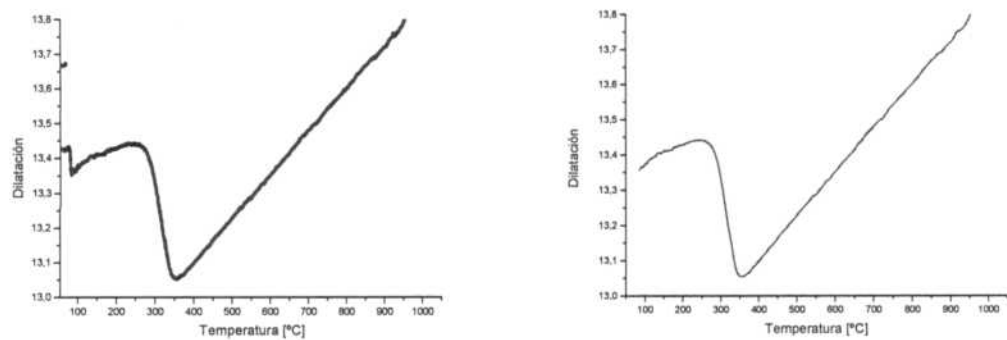


Figura 5.43. Curva experimental y curva suavizada para la Muestra 3.

Muestra 4: Austenizada a 1050 °C + enfriamiento a 250 °C/h

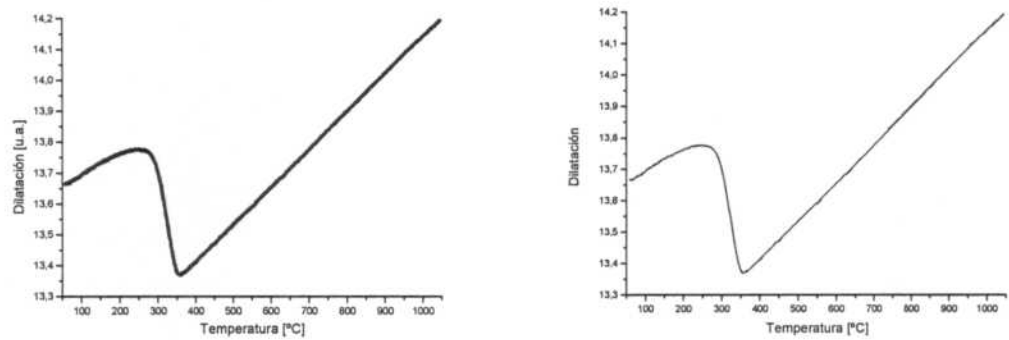


Figura 5.44. Curva experimental y curva suavizada para la Muestra 4.

Muestra 5: Austenizada a 1050 °C + enfriamiento a 200 °C/h

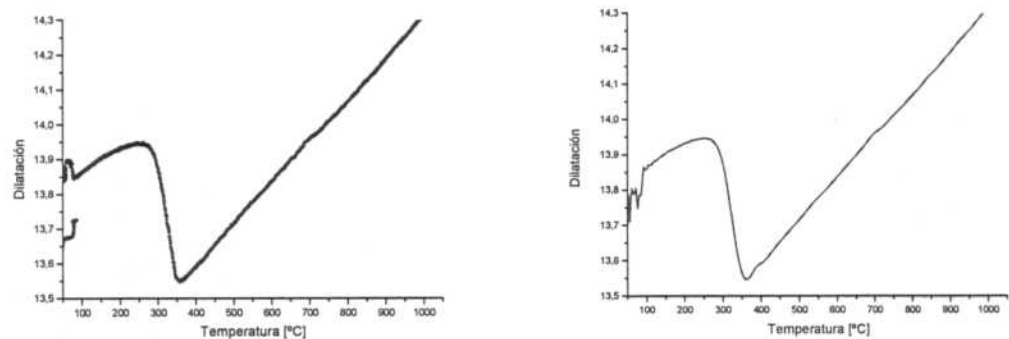


Figura 5.45. Curva experimental y curva suavizada para la Muestra 5.

Muestra 6: Austenizada a 1050 °C + enfriamiento a 150 °C/h

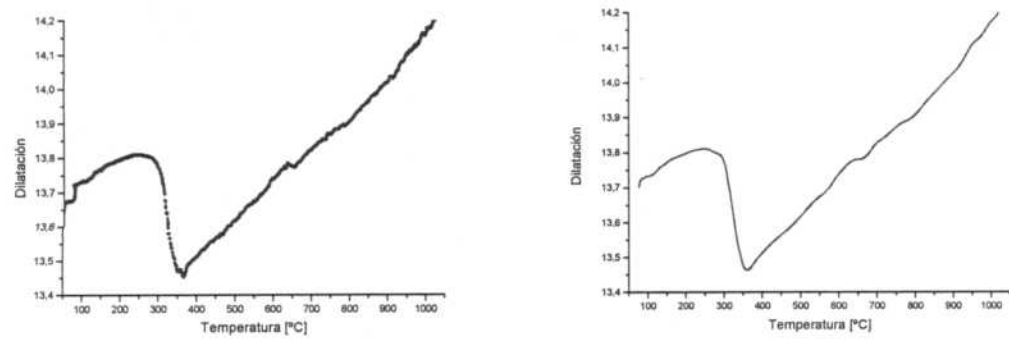


Figura 5.46. Curva experimental y curva suavizada para la Muestra 6.

Muestra 7: Austenizada a 1050 °C + enfriamiento a 125 °C/h

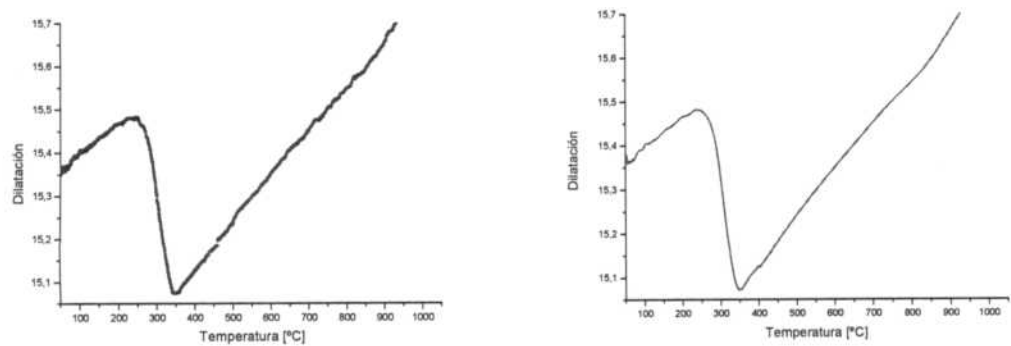


Figura 5.47. Curva experimental y curva suavizada para la Muestra 7.

Muestra 8: Austenizada a 1050 °C + enfriamiento a 115 °C/h

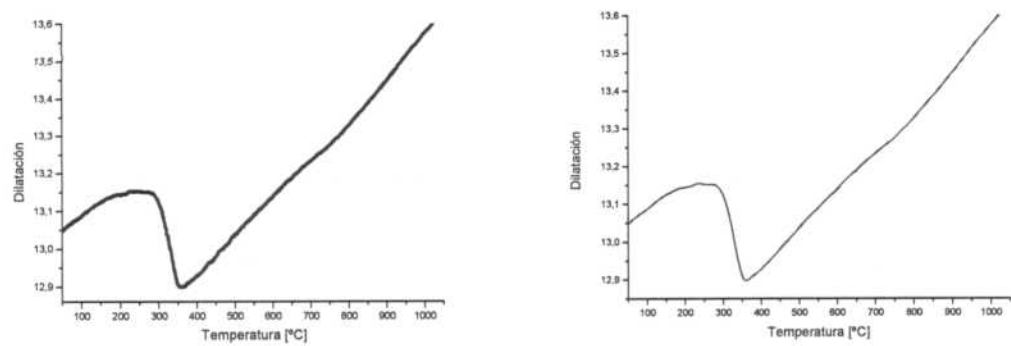


Figura 5.48. Curva experimental y curva suavizada para la Muestra 8.

Muestra 9: Austenizada a 1050 °C + enfriamiento a 100 °C/h

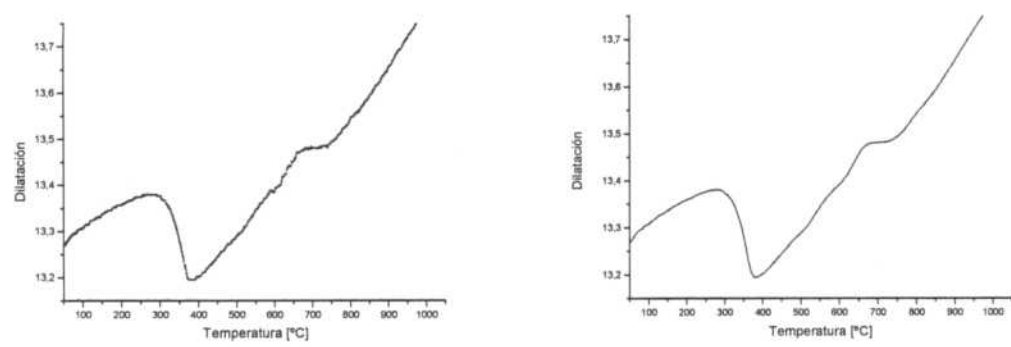


Figura 5.49. Curva experimental y curva suavizada para la Muestra 9.

Muestra 10: Austenizada a 1050 °C + enfriamiento a 50 °C/h

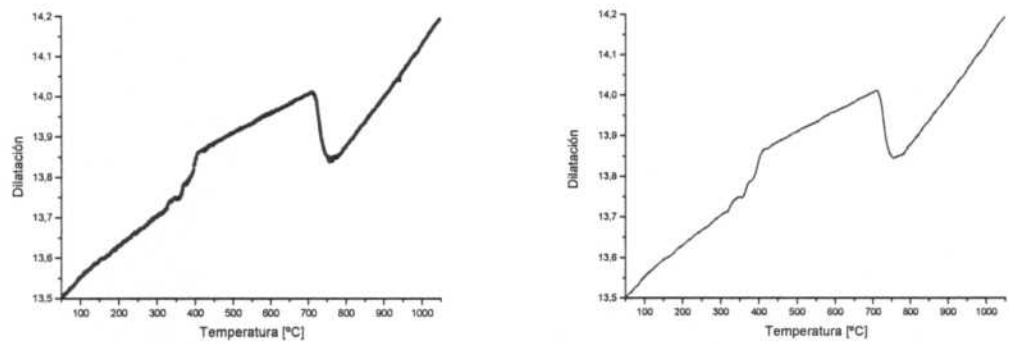


Figura 5.50. Curva experimental y curva suavizada para la Muestra 10.

Las temperaturas M_s y F_s se obtuvieron asumiendo una contracción lineal de la austenita durante el enfriamiento, y seleccionando manualmente el punto en que la curva dilatométrica comienza a apartarse de dicho comportamiento lineal. Para ello se graficó una recta que copia el comportamiento lineal de la curva de dilatación, como se muestra en la Figura 5.51.

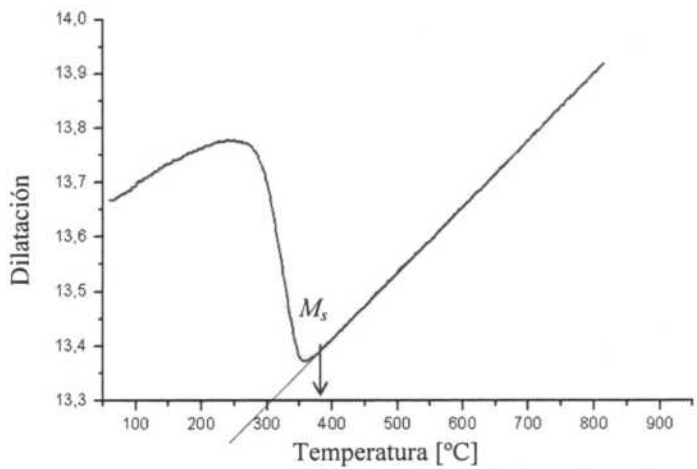


Figura 5.51. Ejemplo del método para determinar la temperatura de inicio de la transformación a partir de la curva dilatométrica.

Los resultados obtenidos para M_s y F_s se han volcado en las Tablas 5.5 y 5.6 respectivamente.

Muestra	Enfriamiento	M_s [°C]
3	300 °C/h	375
4	250 °C/h	378
5	200 °C/h	370
6	150 °C/h	372
7	125 °C/h	367
8	115 °C/h	368
9	100 °C/h	414

Tabla 5.5. Valores de M_s obtenidos a partir de los gráficos de dilatación para las Muestras 3 a 9.

Muestra	Enfriamiento	F _s [°C]
10	50 °C/h	782

Tabla 5.6. Valor de F_s obtenido a partir de los gráficos de dilatación para la Muestra 10.

Para todas las temperaturas mostradas en las dos tablas anteriores debe considerarse un error experimental de ± 5 °C. A su vez en las curvas correspondientes a las Muestras enfriadas a 200 °C/h, 125 °C/h y 115 °C/h se insinúa una anomalía dilatométrica que podría corresponder a una transformación martensítica a más alta temperatura, a saber, 418 °C, 412 °C y 407 °C respectivamente.

6. Discusión

En este Capítulo se discutirán los resultados obtenidos.

6.1 Transformaciones de la fase matriz durante el enfriamiento continuo

Tal como fue presentado en el Capítulo 2, el diagrama TEC del acero grado 91 exhibe sólo dos dominios microestructurales resultantes de las transformaciones de la austenita, esto es, ferrita (con el agregado de carburos) y martensita (también con eventual agregado de carburos, dependiendo de las condiciones de enfriamiento). En otras palabras, en aceros 9 % Cr nunca se ha observado la formación de bainita para ninguna condición experimental; para obtener bainita luego del enfriamiento el tenor nominal de Cr del acero debe disminuir hasta menos del 5 % en peso [66]. Estos hechos fueron corroborados en el presente trabajo.

Ambos dominios, ferrítico y martensítico, están delimitados por las llamadas velocidades críticas, que han sido definidas en la sección 2.4 del Capítulo 2. Dichas velocidades dependerán de la composición química exacta de la matriz y del tamaño de grano austenítico, vía la temperatura de austenizado. La serie experimental presentada en el Capítulo 5 mostró que en las condiciones ensayadas en esta Tesis la velocidad crítica para la formación de martensita en el material estudiado se encuentra próxima al valor $V_m = 150$ °C/h. Este valor surge claramente a partir de las observaciones por FEG-SEM, que muestran la presencia de muy pequeños nódulos del constituyente ferrita+carburos en el seno de la matriz martensítica. La curva dilatométrica obtenida para esta experiencia no presentó anomalías significativas en el enfriamiento, es decir, la fracción en volumen de ferrita formada en este caso sería inferior al límite de detección de la técnica.

A medida que la velocidad de enfriamiento disminuye, desde 150 °C/h, comienza a aumentar la fracción de ferrita presente en la microestructura final. La velocidad crítica de enfriamiento para la formación de ferrita debe encontrarse entre 100 °C/h y 50 °C/h, ya que para una velocidad de enfriamiento de 100 °C/h (correspondiente a la Muestra 9) la estructura de la muestra es mixta (~ 26 % de ferrita), mientras que para la muestra enfriada a 50 °C/h la estructura resultante es completamente ferrítica.

Además, debe destacarse que los diagramas de difracción de Rayos X de las muestras enfriadas a velocidades superiores a 100 °C/h (Figuras 5.21 a 5.28) mostraron sistemáticamente la presencia de austenita retenida, en porcentajes volumétricos que se estimaron menores al 5 %. Este hecho pone de relieve la existencia de un rango amplio de condiciones de enfriamiento que no permiten la supresión completa de la austenita. La observación de la microestructura por FEG-SEM arrojó también indicios de la presencia de esta fase, aunque la identificación inequívoca de los sitios en que queda retenida, su morfología, etc., sólo podrá realizarse mediante Microscopía Electrónica de Transmisión. Esta tarea queda entonces planteada como trabajo a futuro.

Por otra parte, si bien la Espectroscopía Mössbauer puede distinguir fácilmente martensita de austenita, debido a sus patrones hiperfinos característicos marcadamente diferentes (magnético y paramagnético respectivamente), en este trabajo no fue una técnica conclusiva a la hora de determinar la presencia de austenita retenida. Esto se debe a que la fracción en volumen de austenita retenida en las muestras estudiadas es tan baja, que su presencia en el espectro (doblete central) queda "enmascarada" por los 6 subespectros con desdoblamiento magnético (sextetos) correspondientes a la mayoritaria matriz (> al 90 % en todos los casos). Para hacer un análisis detallado y

conclusivo deberán llevarse a cabo mediciones a baja velocidad para ampliar la zona central del espectro; ésta es otra de las tareas que quedan programadas para un futuro trabajo.

La identificación por DRX de austenita retenida, presentada en esta Tesis, representa un aporte al diagrama TEC del material, ya que son muy escasas las referencias en la bibliografía que incluyen estos datos en dicho diagrama. La importancia de esta información radica en la identificación de una fuente potencial de degradación de las propiedades del material en determinados procesos de manufactura. Desde ese punto de vista, la presencia de una pequeña fracción de austenita retenida en un material normalizado (enfriado al aire) o sometido a un ciclo de soldadura, podría implicar eventualmente la introducción de heterogeneidades microestructurales en la siguiente etapa de fabricación, es decir, el revenido. En efecto, dependiendo de la temperatura de revenido, la austenita retenida podría descomponer a martensita no revenida durante el mismo (si el revenido se hace por debajo de 680 °C), o directamente a ferrita (si el revenido procede por sobre dicha temperatura). Esto significa que la martensita revenida (proveniente de la transformación mayoritaria desde la austenita de alta temperatura) podría eventualmente contener “islas” o regiones de martensita “secundaria” no revenida (que proviene de la descomposición de la austenita retenida) [44]. Esta heterogeneidad podría alterar las propiedades de tenacidad del material.

Resumiremos la información obtenida durante el desarrollo de esta Tesis agregándola en cursiva en la Figura 6.1, que presenta el diagrama TEC del acero P91 informado en [1].

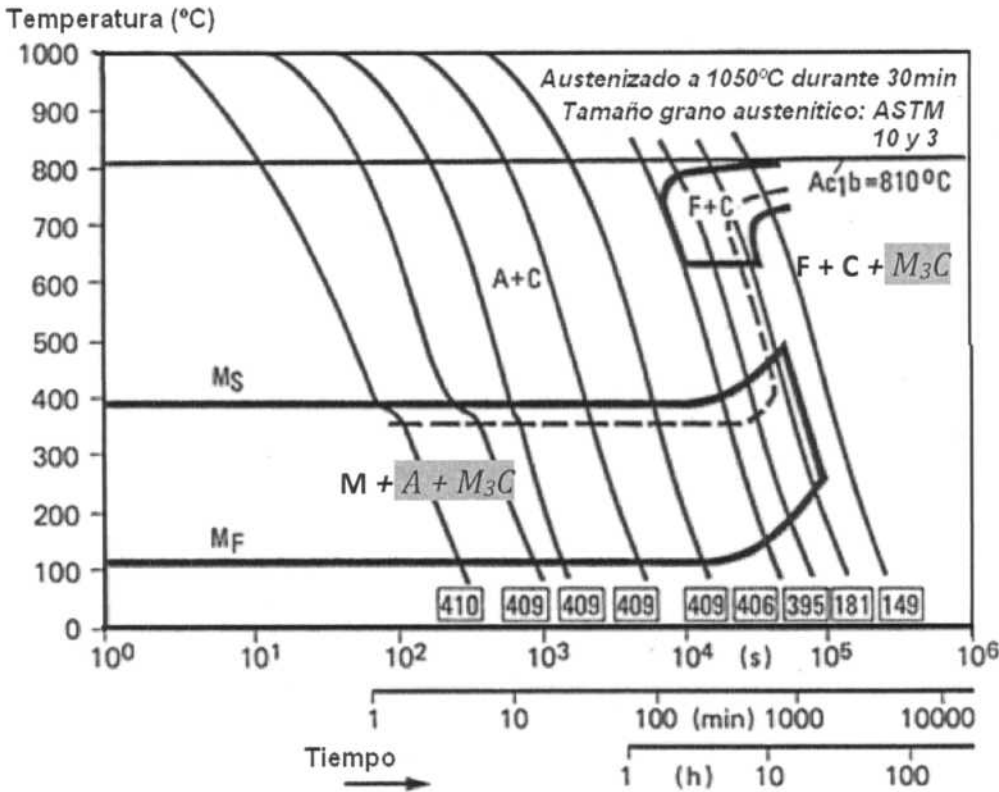


Figura 6.1. Diagrama TEC para un acero T91 [1] con las modificaciones sugeridas en este trabajo. Los números recuadrados representan la microdureza Vickers para cada condición de enfriamiento.

6.2 Evolución de los parámetros de red de las fases martensita y austenita retenida

Tal como se aprecia en la Figura 6.2, construida sobre la base de los valores presentados en la Tabla 5.1, los parámetros de red de las fases martensita y austenita varían (en algunos casos apreciablemente) en función de la velocidad de enfriamiento, aunque es difícil señalar una tendencia clara en dicha evolución. Debe recordarse que la fracción volumétrica detectada de austenita retenida es baja, lo que implica una menor fiabilidad para los parámetros de red determinados.

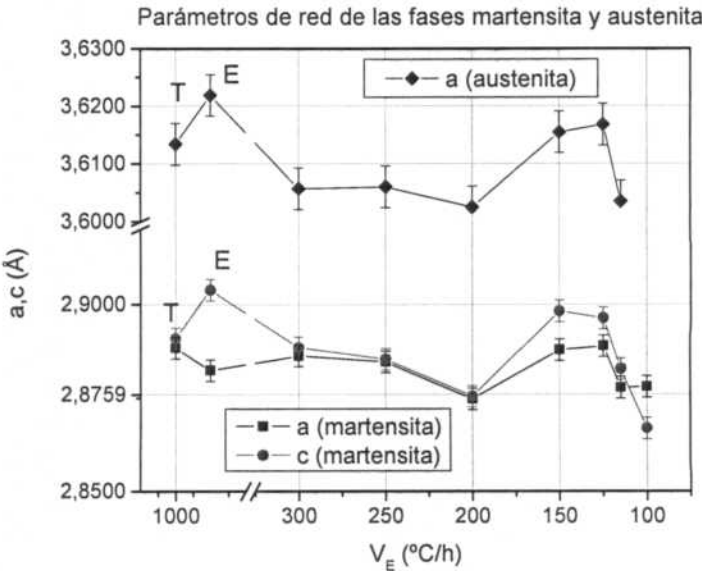


Figura 6.2. Evolución de los parámetros de red con la velocidad de enfriamiento. T y E corresponden a las muestras templada y enfriada al aire respectivamente; los valores sobre el eje de abscisas en estos dos casos no guardan relación con las velocidades reales de enfriamiento.

De acuerdo con lo esperado, los valores determinados para los parámetros de red de la martensita son mayores o iguales que el valor correspondiente a la ferrita, con la sola excepción del parámetro c en la muestra enfriada a 100 °C/h, que exhibe un comportamiento inusual dado por una razón $c/a < 1$. Algunas posibles razones para este valor anómalo han sido discutidas en la literatura previa para otros tipos de aceros [67]; la tetragonalidad anormalmente baja en aceros de bajo carbono podría estar relacionada con la presencia significativa de elementos aleantes con fuerte tendencia a la formación de carburos.

El valor $a = 2.8759 \text{ \AA}$ corresponde al parámetro de red determinado para la muestra enfriada a 50 °C/h, con estructura completamente ferrítica.

La Figura 6.2 sugiere además una posible tendencia decreciente para los parámetros de red correspondientes a las fases martensita (parámetro c) y austenita desde la muestra enfriada al aire hasta la enfriada a 200 °C/h, que se interrumpe para la velocidad 150 °C/h. Esta tendencia decreciente —especialmente notable para el parámetro c de la martensita— podría corresponderse con una mayor probabilidad de precipitación de carburos durante el enfriamiento (ya sea en la fase austenita o luego de la transformación martensítica) a medida que disminuye la velocidad. Esto sería consistente con las observaciones hechas por FEG-SEM, en las cuales se estima una mayor fracción precipitada conforme se reduce la velocidad. La precipitación afectará la composición nominal de la matriz y con ello, eventualmente, los parámetros de red de

ambas fases (austenita y martensita). Por otra parte, el valor 150 °C/h es precisamente el asumido, en buena aproximación, como cercano a la velocidad crítica de formación de martensita. Este hecho podría afectar nuevamente los valores de los parámetros de red de las dos fases mencionadas vía, ahora, el intercambio de soluto entre *tres* fases, es decir, la matriz austenítica (o martensítica, dependiendo de la temperatura), la ferrita y los carburos precipitados. Además, la composición nominal de la matriz austenítica cambiará al disminuir su fracción en volumen, conforme aumenta la de la ferrita. En este punto debe señalarse que es dificultoso atribuir el aumento del valor de los parámetros de red a la posible segregación de C desde la ferrita hacia la austenita, debido a que un enriquecimiento de la austenita en C implicaría una disminución de la temperatura M_s en el dominio mixto martensítico-ferrítico, es decir, el efecto contrario al observado experimentalmente y mostrado en la Figura 6.1.

6.3 Estructura de la matriz en el dominio mixto y refinamiento Rietveld

Para los casos de muestras que presentaban una estructura mixta martensita-ferrita se planteó la posibilidad de estimar la fracción en volumen de cada una de ellas sobre la base de los ajustes realizados por el método de refinamiento de Rietveld. Esto constituye un objetivo no trivial, ya que los picos de difracción de ambas fases aparecen completamente superpuestos y su estructura cristalina es muy similar, dado el bajo contenido de C del acero. Sin embargo, el cálculo debería ser posible -en principio- si se aprovecha la diferencia en la morfología de los picos que presentan ambas estructuras, claramente visible al comparar las muestras con estructura puramente martensítica (por ejemplo, Figura 5.21) y puramente ferrítica (Figura 5.30). La martensita posee una alta densidad de dislocaciones y por lo tanto presenta picos de difracción más anchos, mientras que la estructura ferrítica es menos deformada y en consecuencia sus picos son más angostos. Esta idea ha sido ya explorada en la literatura previa, aunque con el concurso de técnicas experimentales más sofisticadas. Así, en experiencias de difracción de rayos X de alta energía basada en luz sincrotrón (HEXRD), se ha informado que los picos superpuestos de ferrita y martensita pueden ser separados procesando la información con el software de ajuste Rietveld GSAS y planteando un ajuste de la reflexión (200) con dos funciones gaussianas (una para cada fase, cada una de ellas, respectivamente, con su posición del máximo y su ancho de pico fijos), debido a la mayor resolución angular de la técnica [68]. Utilizando un procedimiento similar al propuesto en [68], Morooka y *col.* lograron también separar los picos superpuestos de las fases martensítica y ferrítica en un acero “dual phase” estimando el contenido de C de ambas estructuras y postulando luego una razón c/a fija para la martensita [69].

Se considera que el resultado obtenido mediante el procedimiento delineado en el Capítulo 5 (aumento de la fracción de ferrita con la disminución de la velocidad de enfriamiento, Tabla 5.2) es aceptable desde el punto de vista cualitativo, es decir, arroja una tendencia consistente con las observaciones metalográficas. Sin embargo, una aproximación más rigurosa desde el punto de vista cuantitativo exigiría la introducción de modelos físicos de textura que diesen cuenta adecuadamente de la dificultad debida a las fases minoritarias de tipo carburo, que presentaron refuerzos significativos de intensidad de picos a causa de orientaciones preferenciales y que en muchos casos se superponen con la/s fase/s que conforman la matriz. La superposición de los picos reforzados de las fases carbúricas con los picos de la matriz da por resultado la “deformación” de la base de los picos de la matriz y en consecuencia, un modelado defectuoso si no se tienen en cuenta dichas fases minoritarias.

6.4 Valor de la temperatura M_s

Los resultados presentados en la Tabla 5.5 dan cuenta de un rango de valores para la temperatura M_s situado aproximadamente entre 370 y 380 °C, sin evidenciar una tendencia clara con respecto a la velocidad de enfriamiento para las velocidades que van desde 300 °C/h hasta 115 °C/h inclusive. Este intervalo de velocidades incluye dos valores (125 °C/h y 115 °C/h) en donde se observa la nucleación y crecimiento de la ferrita durante el enfriamiento. Sin embargo, para el enfriamiento a 100 °C/h (también dentro del dominio mixto martensítico-ferrítico) el valor de M_s aumenta significativamente hasta cerca de 410 °C, en acuerdo con todas las observaciones experimentales informadas en la literatura previa y resumidas en el diagrama TEC de la Figura 6.1. El aumento de la temperatura M_s en el dominio mixto se interpreta generalmente sobre la base de un empobrecimiento de la matriz austenítica en C, debido principalmente a la precipitación de carburos (puesto que la solubilidad del C en la fase ferrita es muy baja). En nuestro caso, el aumento significativo de M_s no se observa en *todo* el dominio mixto, sino sólo entre 115 °C/h y 100 °C/h, y podría sugerir

- i. un cambio en el mecanismo de precipitación de carburos (y de la fracción en volumen resultante) en ese rango de velocidades de enfriamiento.
- ii. un cambio en la estabilidad relativa de la austenita con respecto a la martensita, es decir, una desestabilización de la austenita no transformada a ferrita. Esta desestabilización sería producto del mayor tiempo transcurrido en el enfriamiento a medida que disminuye la velocidad. Esta hipótesis ha sido postulada por Ning *y col.* para el caso de enfriamientos efectuados completamente dentro del dominio martensítico de velocidades de enfriamiento, con una etapa intermedia de tratamiento isotérmico a temperaturas superiores a M_s antes de transformar la matriz a martensita, en un acero T91 [70].

6.5 Estructura hiperfina de la matriz

En cuanto al estudio de la estructura hiperfina, se debe aclarar que para aceros de bajo contenido de C -como es el caso del P91- la Espectroscopía Mössbauer no puede diferenciar la fase ferrítica de la fase martensítica. Por esta razón, durante el análisis se considera una matriz martensítico-ferrítica y se realizan dos aproximaciones:

- La matriz martensítico-ferrítica se supondrá con estructura bcc en su totalidad, ya que a medida que el contenido de C del material disminuye, la relación de tetragonalidad c/a se aproxima a 1 para la martensita.
- La estructura hiperfina es causada únicamente por el Cr, que es el aleante mayoritario y que además tiene alta probabilidad de sustituir al Fe en la red.

En un trabajo de Wertheim *y col.* [71] se estudia la estructura hiperfina de aleaciones del tipo FeX, ricas en Fe, en función de la concentración del aleante X (donde X = Cr, Mn, V, Si, Al, Ti, Co, Ru, Ga ó Sn). A partir de un análisis de la estructura observada de los desdoblamientos magnéticos como función de la concentración de soluto, Wertheim llega a la conclusión de que el campo hiperfino en un dado sitio de Fe se reduce en una cantidad proporcional al número de impurezas vecinas cercanas y próximas vecinas, siendo la constante de proporcionalidad distinta para ocupaciones cercanas y próximas vecinas, pero independiente de la concentración. Los cálculos suponen que los efectos de cualquier número de impurezas vecinas en las 2 primeras capas de coordinación son

aditivos y que la localización relativa de un vecino respecto de otro no es importante. Propone entonces una expresión matemática que permite calcular el campo magnético hiperfino para un átomo de Fe con n átomos del aleante como vecinos cercanos y m como próximos vecinos, en un material donde la concentración del aleante es c :

$$B(m,n) = H_{Fe}(1 + an + bm)(1 + kc), \tag{1}$$

donde a y b expresan el cambio fraccionario del campo hiperfino debido a cada impureza de tipo n ó m . El factor k , dependiente de la concentración, puede contener efectos no resueltos de vecinos más distantes.

En una estructura bcc, cada átomo de Fe tiene 8 sitios vecinos cercanos y 6 próximos vecinos. Supondremos que las abundancias relativas de los 5 sextetos están de acuerdo con una distribución de Cr al azar en la primera y segunda esferas de coordinación de un dado átomo de Fe en la red bcc. Como la diferencia de la distancia entre la primera y la segunda esfera de coordinación es pequeña, la probabilidad de cada configuración de átomos vecinos $P(c, n)$ podría expresarse mediante la siguiente fórmula,

$$P(c,n) = \binom{14}{n} c^n (1 - c)^{14-n}, \tag{2}$$

donde c : concentración de Cr y n : número de átomos de Cr que sustituyen a los vecinos del Fe.

Las proporciones de cada una de las componentes ferromagnéticas obtenidas experimentalmente mediante los ajustes Mössbauer presentados en la sección 5.3 del Capítulo 5, fueron en promedio de aproximadamente 26, 32, 23, 16 y 3% para todas las muestras. Comparando estos datos con los de la Tabla 6.1, donde se listan los valores de $P(c, n)$ calculados mediante la fórmula anterior para $c = 0.0837$, se ve que el modelo concuerda con una distribución de Cr al azar. Como resultado se asignó entonces un valor de n a cada uno de los valores de campo hiperfino obtenidos.

n	0	1	2	3	4
$P(c,n)$	0.2941	0.3761	0.2233	0.0816	0.0205
%	29.4	37.6	22.3	8.2	2.0

Tabla 6.1. Probabilidad de los átomos de Cr para reemplazar a los vecinos cercanos del Fe, calculada mediante la ecuación (2).

Por lo tanto, los 5 sextetos utilizados para el ajuste de la matriz son los subespectros correspondientes a átomos de Fe en la fase alfa (bcc) que tienen distintas cantidades de átomos sustitucionales como vecinos cercanos. Podemos interpretar entonces a las 5 componentes como las originadas a partir de átomos de Fe que no tienen átomos de Cr en las dos primeras esferas de coordinación y los que tienen 1, 2, 3 y 4 átomos de Cr, respectivamente.

Graficando para todas las muestras los valores del campo magnético hiperfino B_{hf} en función de n , se deduce un comportamiento lineal que se puede aproximar con una recta (en todos los casos la concordancia es de 0.999). En todas las muestras el valor del campo decrece con el aumento de átomos de Cr vecinos, como se muestra en las Figuras 6.3 a 6.12. Este resultado es consistente con los de Wertheim y col., cuyo modelo se indica con una recta (línea llena) en cada una de las Figuras. Las diferencias entre

ambas rectas probablemente provengan de la presencia de otras especies de impurezas, además del Cr, que no fueron consideradas en nuestra aproximación y de elementos aleantes en las subsiguientes esferas de coordinación.

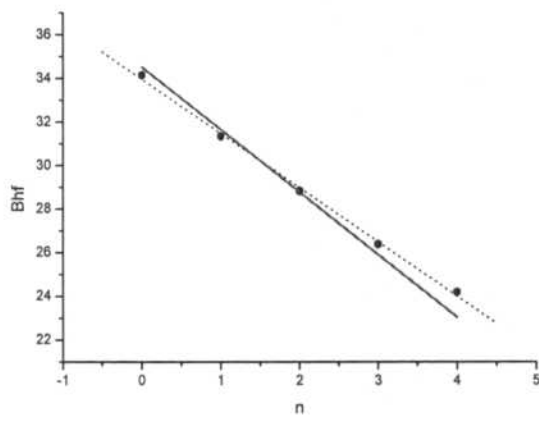


Figura 6.3. Valores de campo magnético hiperfino de la Muestra 1 en función del número de Cr vecinos próximos. La línea llena corresponde al modelo de Wertheim y *col.*

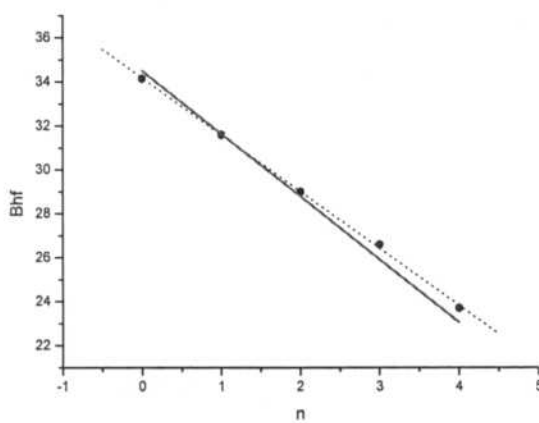


Figura 6.4. Valores de campo magnético hiperfino de la Muestra 2 en función del número de Cr vecinos próximos. La línea llena corresponde al modelo de Wertheim y *col.*

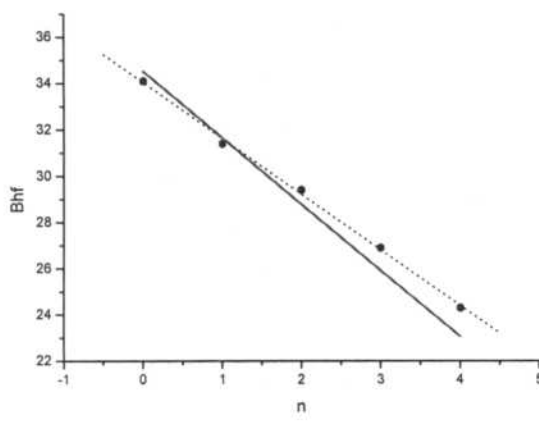


Figura 6.5. Valores de campo magnético hiperfino de la Muestra 3 en función del número de Cr vecinos próximos. La línea llena corresponde al modelo de Wertheim y *col.*

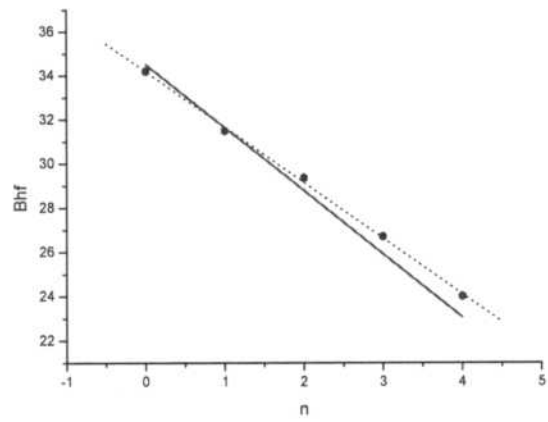


Figura 6.6. Valores de campo magnético hiperfino de la Muestra 4 en función del número de Cr vecinos próximos. La línea llena corresponde al modelo de Wertheim y *col.*

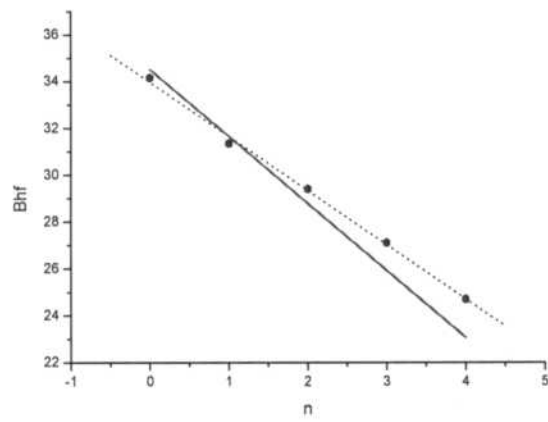


Figura 6.7. Valores de campo magnético hiperfino de la Muestra 5 en función del número de Cr vecinos próximos. La línea llena corresponde al modelo de Wertheim y *col.*

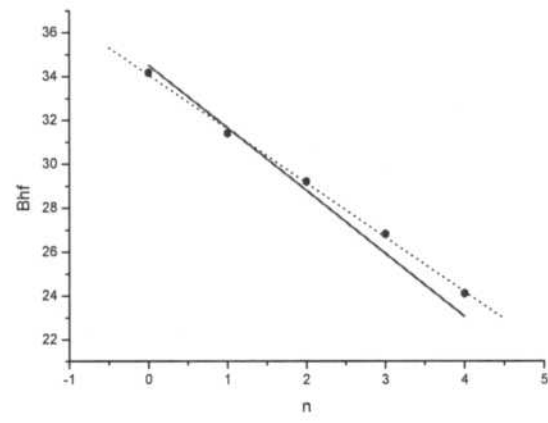


Figura 6.8. Valores de campo magnético hiperfino de la Muestra 6 en función del número de Cr vecinos próximos. La línea llena corresponde al modelo de Wertheim y *col.*

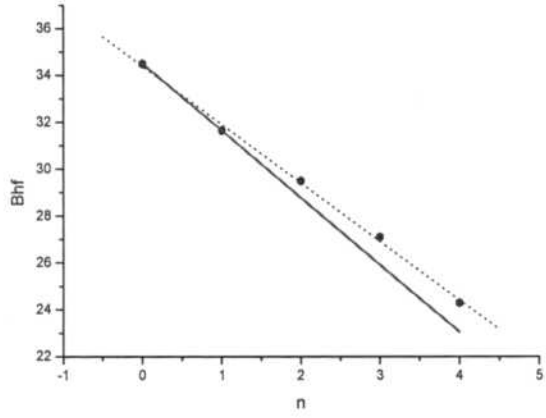


Figura 6.9. Valores de campo magnético hiperfino de la Muestra 7 en función del número de Cr vecinos próximos. La línea llena corresponde al modelo de Wertheim y col.

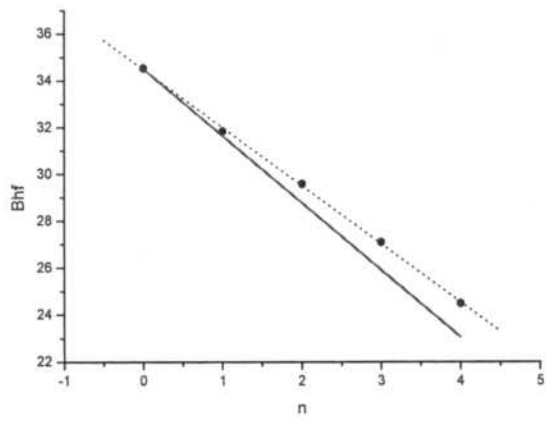


Figura 6.10. Valores de campo magnético hiperfino de la Muestra 8 en función del número de Cr vecinos próximos. La línea llena corresponde al modelo de Wertheim y col.

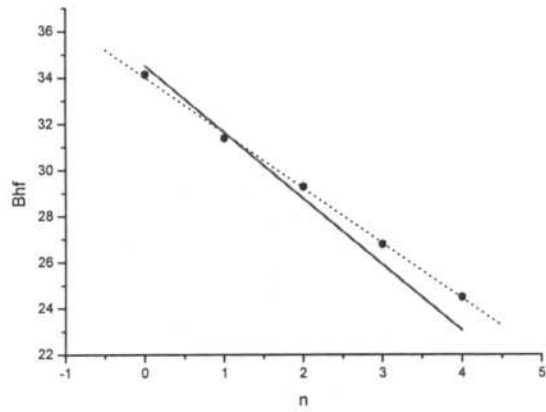


Figura 6.11. Valores de campo magnético hiperfino de la Muestra 9 en función del número de Cr vecinos próximos. La línea llena corresponde al modelo de Wertheim y col.

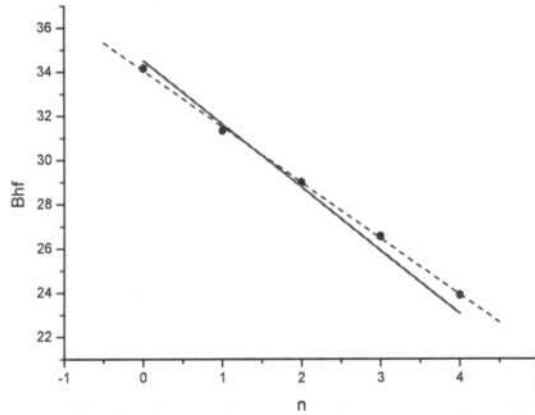
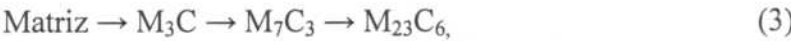


Figura 6.12. Valores de campo magnético hiperfino de la Muestra 10 en función del número de Cr vecinos próximos. La línea llena corresponde al modelo de Wertheim *y col.*

6.6 Fases precipitadas

La secuencia de precipitación esperable en aceros templados 9Cr1Mo durante el tratamiento isotérmico a alta temperatura es [72,73]:



donde M simboliza una mezcla de metales de transición como Cr, Fe, Mn, Mo. En el caso de los aceros grado 91 (es decir, los 9Cr1Mo modificados) debe agregarse la presencia de carburos, nitruros o carbonitruros de la forma MX (M=Cr,Nb,V; X=C,N); por otra parte, en ambas variantes de aceros también se han observado carbonitruros hexagonales de la forma M₂X (M = Cr,Fe) [39,74]. En nuestro trabajo el Cr es el aleante mayoritario, por lo cual simplificaremos tomando una fórmula general del tipo (Cr_{1-x}Fe_x). La secuencia de precipitación (3) surge a partir de un “camino isotérmico al equilibrio”; sin embargo, en esta Tesis se trabajó en condiciones de enfriamiento continuo, motivo por el cual es esperable la formación de una variedad de precipitados de distinto tipo en cuanto a estructuras, morfologías y tamaños.

Las observaciones microscópicas han sido de vital ayuda en la descripción de la morfología y tamaño de los precipitados. Dentro de la estructura martensítica se observaron mayoritariamente dos tipos de precipitados, que fueron denominados respectivamente “bastoncillos” y “rosetas”.

- Los de tipo bastoncillo, de aproximadamente 100 nm de longitud, están orientados según ciertas direcciones preferenciales, formando ángulos de 90° o 120° entre sí. Su morfología, orientación y tamaño concuerdan con los observados por Jones *y col.* en una fase precipitada en muestras de acero 9Cr-1Mo modificado, austenizadas y enfriadas en aire [39]. Sobre la base de la caracterización por difracción de electrones y EDS, Jones identifica esta fase como de tipo M₃C (M = Fe, Cr), con un tamaño aproximado de los precipitados de 10 x 250 nm. En su trabajo se observó una distribución muy fina de dichos precipitados, lo cual fue interpretado como evidencia de un proceso de auto-revenido; la hipótesis del auto-revenido para explicar la formación de

precipitados tipo M_3C en aleaciones grado 91 o similares ($\sim 8-9$ wt. % Cr) y la morfología tipo bastoncillo de los mismos han sido postuladas repetidas veces en la literatura previa [6,75,76]. Sin embargo Jones y col. no observan precipitación de $(Fe,Cr)_3C$ en muestras que fueron templadas en agua.

Por otra parte los precipitados $(Fe,Cr)_3C$ también fueron identificados por Liu y col. [64] en muestras de acero T91 enfriadas en aire luego del austenizado. Estos autores coinciden con Jones y col. en observar que la precipitación no se detecta en muestras templadas en agua pero, a diferencia de Jones y sobre la base de mediciones con un calorímetro diferencial de barrido, afirman que la precipitación de $(Fe,Cr)_3C$ en el enfriamiento comienza por sobre los $750^\circ C$. En otras palabras, no se trataría de un proceso de auto-revenido sino que al comenzar la transformación de austenita a martensita los carburos ya estarían completamente formados.

- Los de tipo roseta podrían corresponder a clusters de precipitados de distinto tipo y morfología con posterior coalescencia de los mismos. En este caso, para poder realizar una identificación conclusiva será necesario apelar a otras técnicas de caracterización (Microscopía Electrónica de Transmisión, extracción por disolución selectiva de la matriz y luego análisis por Difracción de Rayos X o Espectroscopía Mössbauer, etc.)

Para el ajuste Rietveld de varios de los difractogramas presentados en el Capítulo 5 se asumió la presencia de distintas fases precipitadas de tipo carburo. En todos los casos, la fracción volumétrica presente es extremadamente baja, debido al bajo contenido de C del acero. Ello redundo en la presencia de muy pocos picos de difracción y de baja intensidad. A estas dificultades se suman:

- la presencia de radiación de fondo de intensidad significativa, debido a que hasta el momento no se cuenta con el monocromador para acoplar al detector ultrarápido.
- la superposición de varios picos de difracción, correspondientes a distintas fases carbídicas entre sí y con la matriz, como se muestra en el espectro de la Figura 6.13. El espectro fue simulado con el software Powder Cell; los parámetros de red utilizados son los aceptados en las fichas correspondientes del ICDD (International Center for Diffraction Data).

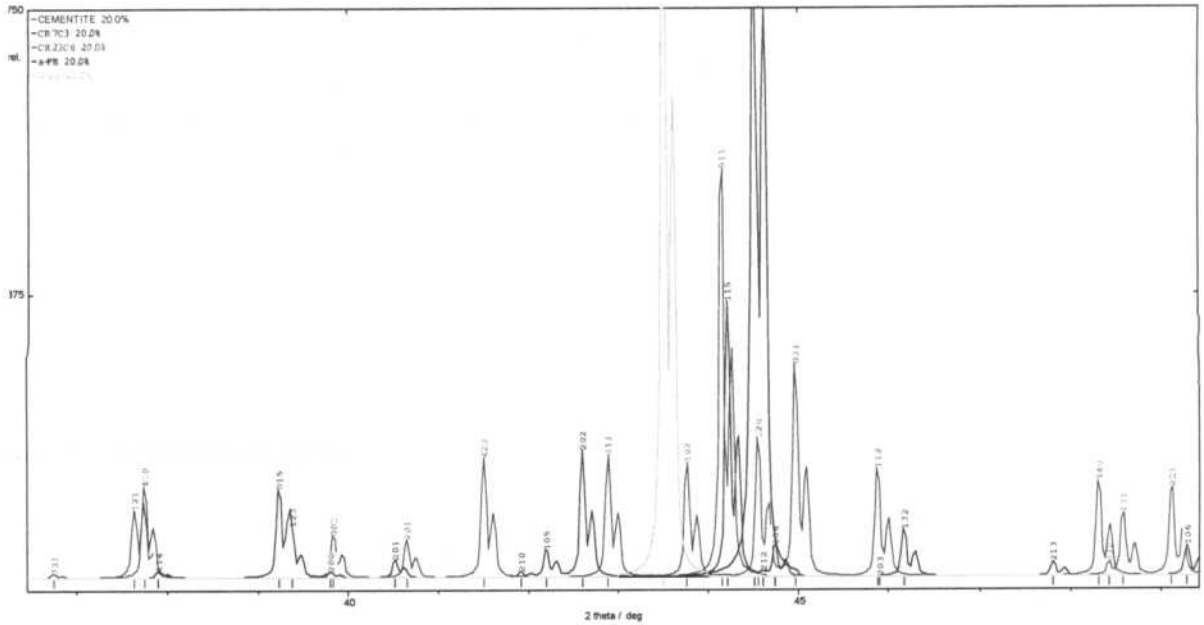


Figura 6.13. Espectro DRX para la región angular $2\theta = \sim 37^\circ$ hasta $2\theta = \sim 49^\circ$ simulado con el software Powder Cell y conteniendo las fases ferrita (azul oscuro), austenita (verde claro) y las fases carbídicas cementita (rojo), Cr_{23}C_6 (verde oliva) y Cr_7C_3 (azul).

A pesar de los problemas mencionados, en varios espectros se observó un refuerzo significativo de la intensidad de algunos picos no asignables a la fase matriz ni a la austenita retenida; ello ocurrió debido a la orientación relativa favorable entre el haz y los precipitados involucrados. Así, apelando a la consistencia con los resultados obtenidos por Microscopía Electrónica de Barrido y Espectroscopía Mössbauer, se asignaron dichos picos de intensidad reforzada a la fase M_3C , aunque esta identificación no fue sistemática en todo el conjunto de muestras (como se desprende del conjunto de espectros de difracción mostrados en el Capítulo 5 y en el Apéndice). En este contexto, fueron decisivas las mediciones mediante Espectroscopía Mössbauer, que permitieron corroborar la presencia de precipitados de ese tipo en todas las muestras (inclusive en la que fue templada en agua).

Al mismo tiempo, se asumió que la morfología de tipo “bastoncillo” mencionada anteriormente corresponde a dicha fase. Para el resto de las fases carbídicas (M_7C_3 , M_{23}C_6) la identificación es sólo tentativa y debe ser corroborada con experiencias de DRX sobre el residuo proveniente de la disolución selectiva de la matriz y posterior extracción de los precipitados. Una vez más, esta tarea queda incluida en el trabajo a futuro. Sin embargo, es interesante señalar que en la muestra enfriada a 50°C/h (Figura 5.30) la inclusión de la fase M_7C_3 produjo un ajuste aceptable de los picos de baja intensidad del difractograma; la presencia de esta fase sería consistente con la situación de un enfriamiento lento que, por ello mismo, se encuentra más próximo a la situación de enfriamiento en equilibrio.

Por otro lado, en el campo ferrítico de las muestras que presentan una estructura mixta martensita - ferrita, se observan principalmente tres tipos de morfología de precipitados: fibras, facetados y facetados y apilados. Sin embargo, en la muestra que posee una estructura completamente ferrítica no se evidencia la formación de precipitados de tipo fibras, ya que al parecer, éstos coalescerían presentando un crecimiento de tipo terraza.

Al igual que lo explicado más arriba para la austenita retenida, el análisis Mössbauer no fue concluyente en la detección de los precipitados en la zona ferrítica, debido a similares causas. Los carburos de Fe esperados en estas circunstancias suelen presentar espectros paramagnéticos (dobletes) [65] que, al tener baja intensidad (baja abundancia relativa), quedan enmascarados por la abundante matriz ferromagnética. Se prevé entonces, en una primera etapa de trabajo a futuro, llevar a cabo mediciones a baja velocidad para ampliar la zona central del espectro (donde se registran los subespectros correspondientes a los precipitados). Esta tarea requerirá de tiempos prolongados de medición ya que, al ser muy baja la concentración de precipitados, se necesita optimizar la relación señal-ruido en el espectro Mössbauer y para ello es imprescindible una buena estadística en el conteo. En una segunda etapa sería sumamente interesante aislar los precipitados para poder caracterizarlos completamente en forma independiente de la matriz.

7. Conclusión

En este Capítulo se presentan las principales conclusiones obtenidas para el presente trabajo.

- Se determinó la velocidad crítica para la formación de martensita en el valor aproximado de 150 °C/h, para las condiciones de austenizado ensayadas.
- Se corroboró que a medida que la velocidad de enfriamiento disminuye (desde 150 °C/h) comienza a aumentar la fracción de ferrita presente en la microestructura final.
- Se acotó un intervalo de velocidades, entre 50 y 100 °C/h, dentro del cual se encuentra la velocidad crítica para la formación de ferrita.
- Se determinó la presencia de austenita retenida en las muestras enfriadas a velocidades altas (hasta 115 °C/h inclusive).
- Se obtuvo la evolución de los parámetros de red de las fases presentes en cada muestra en función de las velocidades de enfriamiento.
- Se implementó un procedimiento de ajuste para estimar porcentajes de fases mediante el refinamiento por el método de Rietveld, para las muestras que presentan una estructura mixta (martensita y ferrita).
- Se determinó un intervalo de valores para la temperatura M_s entre 365 °C y 415 °C, y un valor aproximado para la temperatura $F_s \approx 782$ °C.
- Se determinó la presencia de distintos entornos de Fe (caracterizados por distintos valores de parámetros hiperfinos) debidos a la concentración de aleantes.
- Se mostró que la distribución de Cr en la matriz es al azar, consistente con el modelo de Wertheim *y col.*
- Se estableció el rol decisivo de la técnica de Espectroscopía Mössbauer a la hora de determinar la presencia de carburos de tipo cementita aleada en todas las muestras, lo cual ayudó luego a identificar este tipo de precipitados en las micrografías electrónicas.
- Se obtuvieron evidencias de otras fases precipitadas además de la $(Fe,Cr)_3C$.
- Se agregó información al diagrama TEC del material, considerando la austenita retenida en el dominio martensítico y parte del dominio mixto ferrítico-martensítico y la presencia de precipitados tipo M_3C .

APÉNDICE

Difracción de Rayos X

A.1. Posiciones de la muestra respecto del haz incidente:

En las Figuras A.1.1 a A.1.20 se muestran los difractogramas y una ampliación desde 35° hasta 55° (incluyendo hasta el segundo pico de la austenita retenida), tomados en distintas posiciones de la muestra con respecto al haz. Los mismos fueron realizados bajo las condiciones mencionadas en la sección 3.3.2.3.

Muestra 1: Austenizada a 1050 °C + templado en agua (horno tubular)

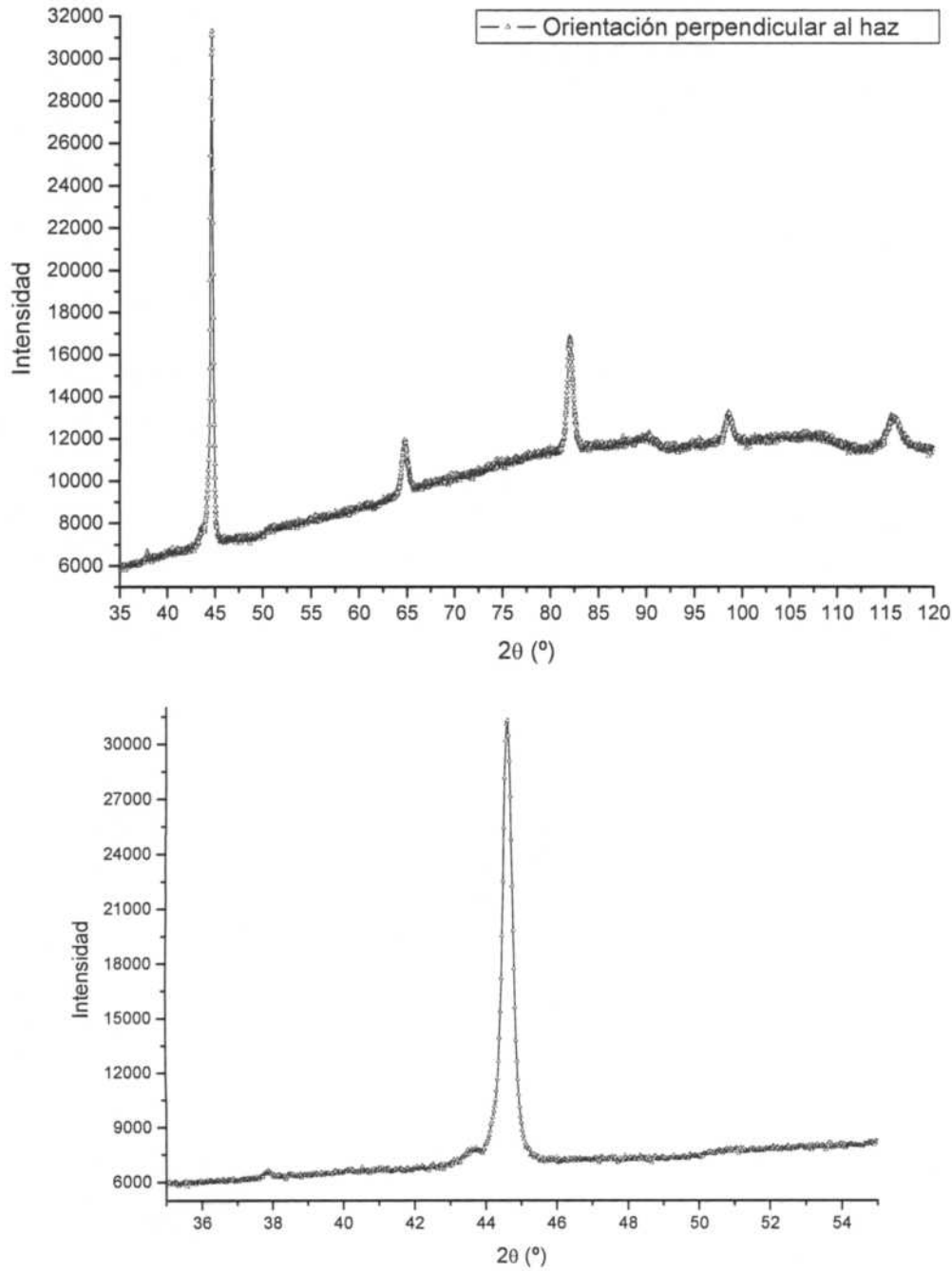


Figura A.1.1. Difractograma tomado para la Muestra 1 (tratada térmicamente en horno tubular y templada en agua) en dirección perpendicular al haz.

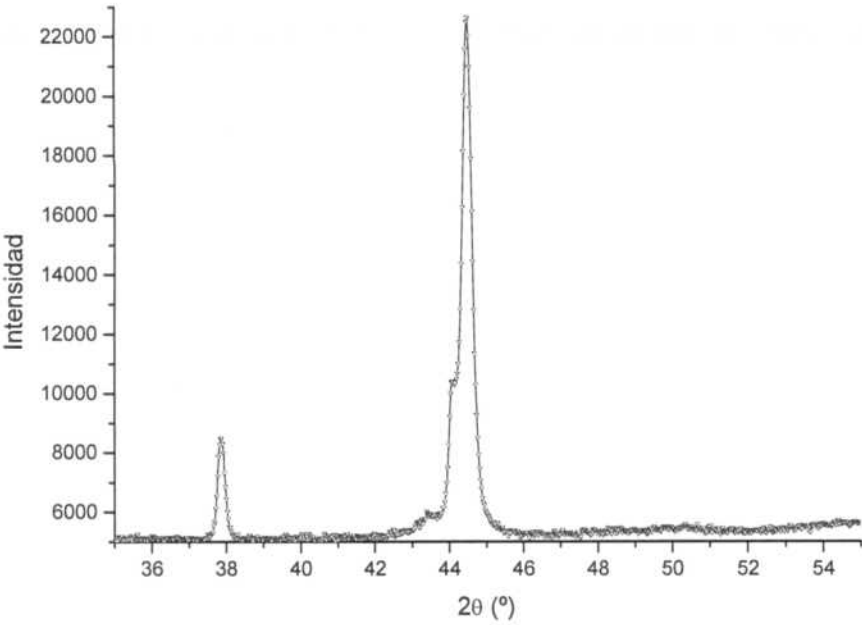
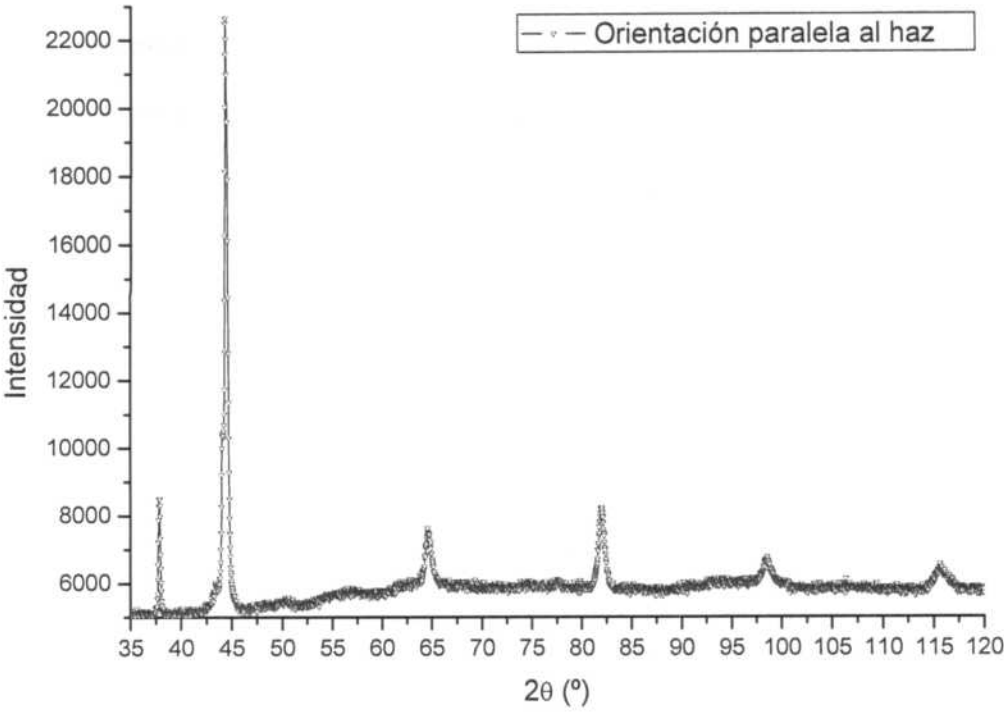


Figura A.1.2. Difractograma tomado para la Muestra 1 (tratada térmicamente en horno tubular y templada en agua) en dirección paralela al haz.

El pico correspondiente a la estructura M_3C se observa con mayor intensidad cuando la muestra se encuentra orientada en dirección paralela al haz.

Muestra 2: Austenizada a 1050 °C + enfriamiento en aire (horno tubular)

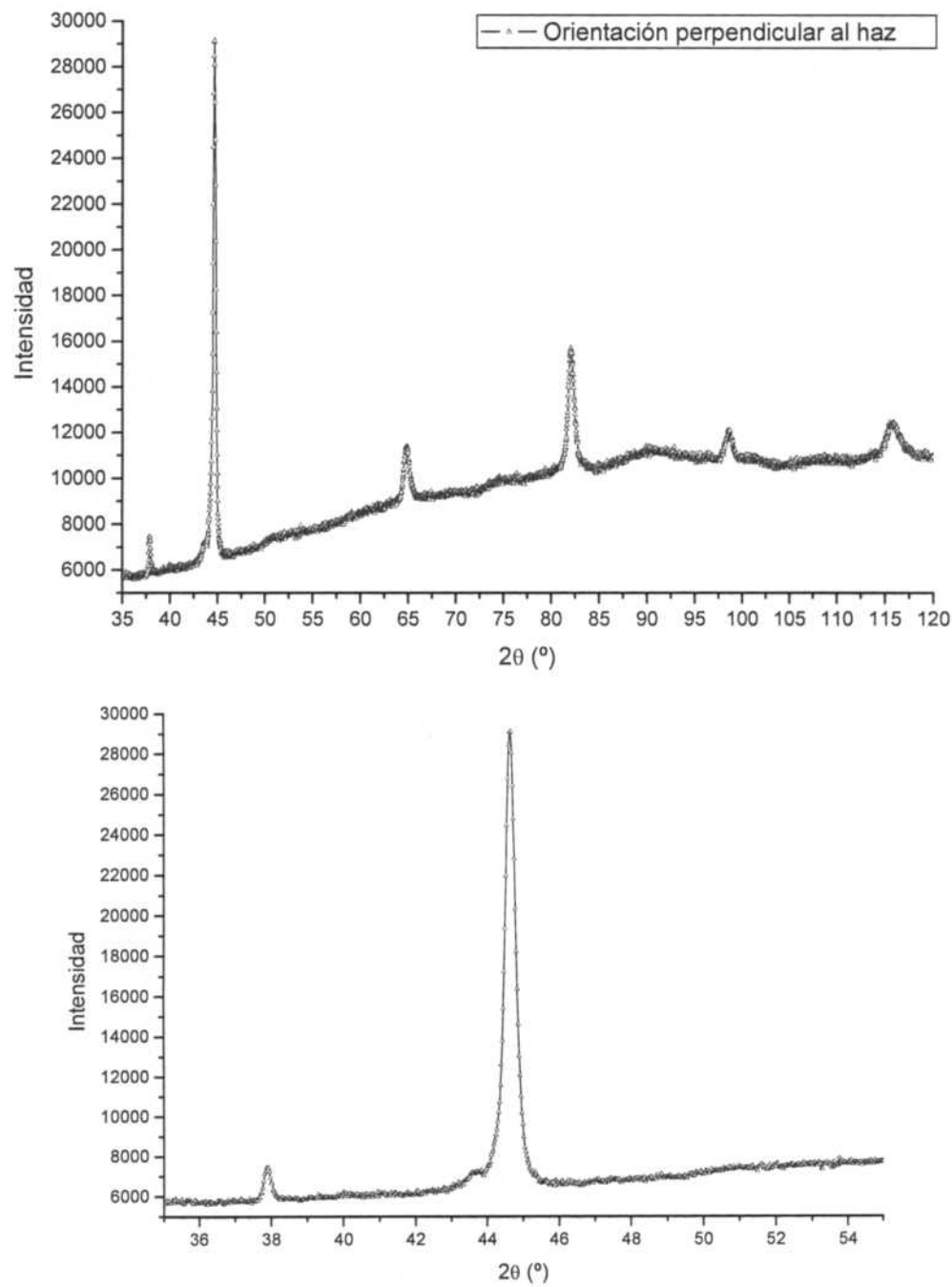


Figura A.1.3. Difractograma tomado para la Muestra 2 (tratada térmicamente en horno tubular y enfriada en aire) en dirección perpendicular al haz.

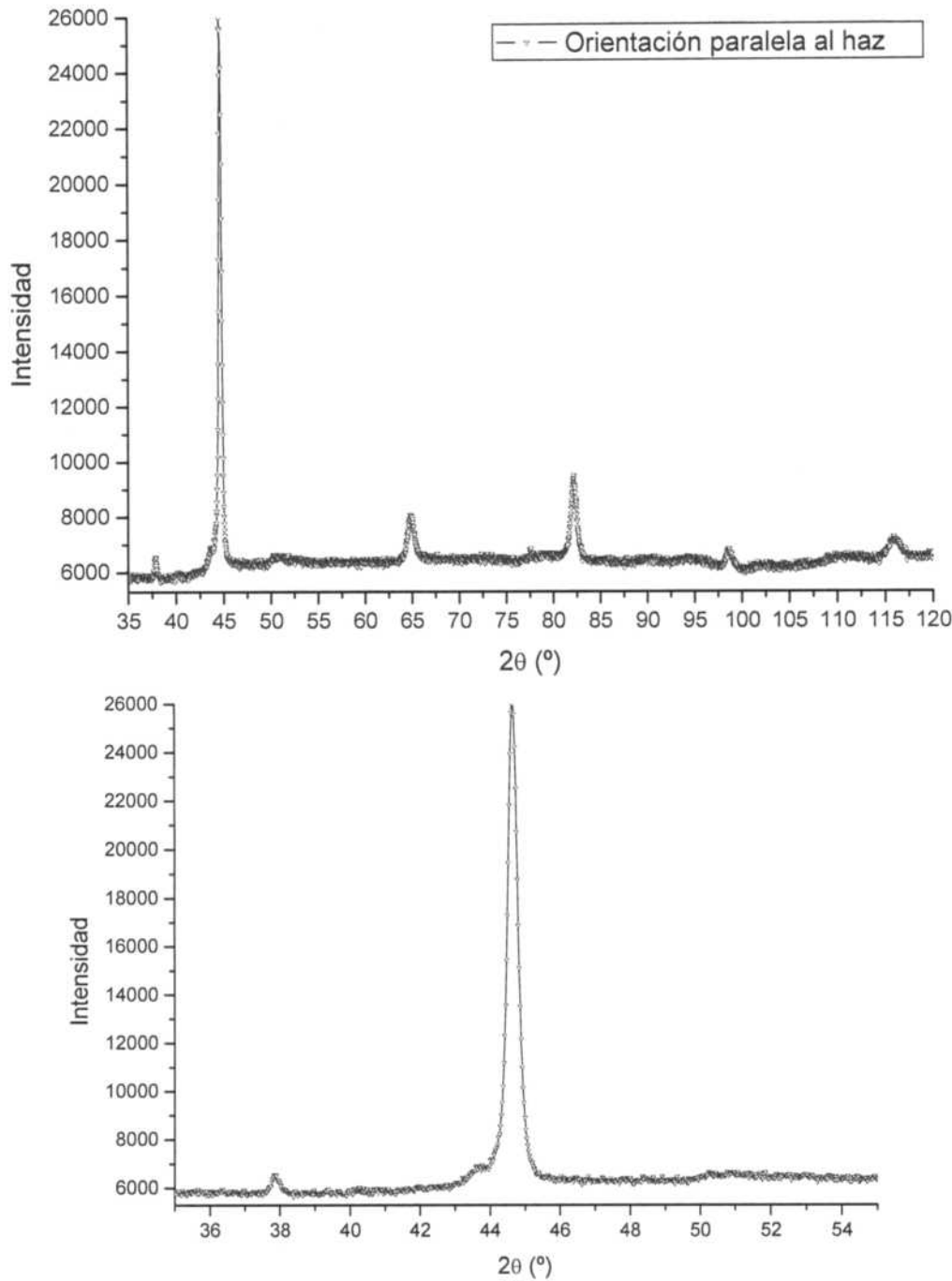


Figura A.1.4. Difractograma tomado para la Muestra 2 (tratada térmicamente en horno tubular y enfriada en aire) en dirección paralela al haz.

Como en la muestra anterior, el pico correspondiente a la estructura M_3C presenta una intensidad superior cuando la muestra se encuentra orientada en dirección paralela al haz.

Muestra 3: Austenizada a 1050 °C + enfriamiento a 300 °C/h (dilatómetro)

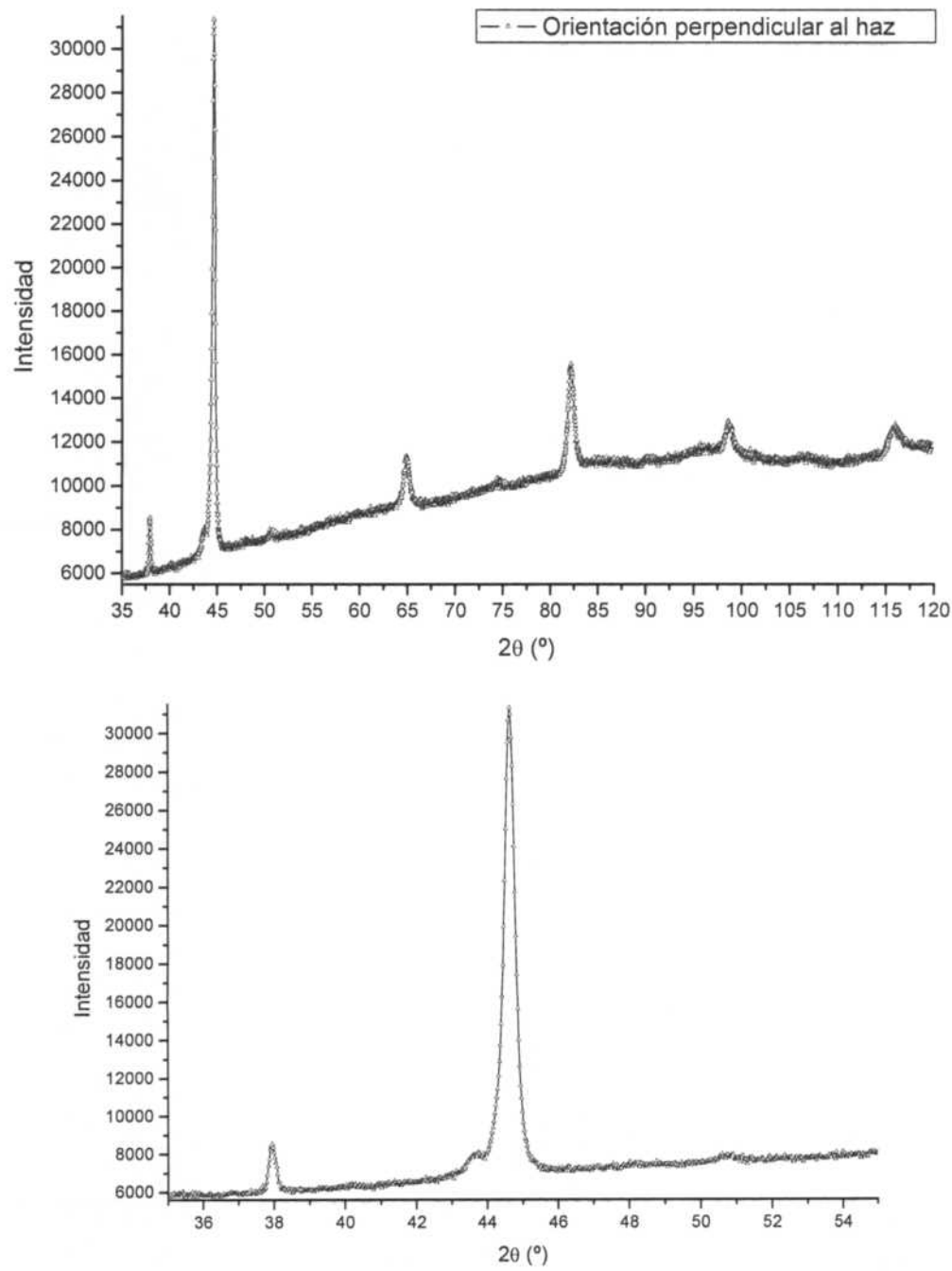


Figura A.1.5. Difractograma tomado para la Muestra 3 (tratada térmicamente en dilatómetro y enfriada a 300 °C/hora) en dirección perpendicular al haz.

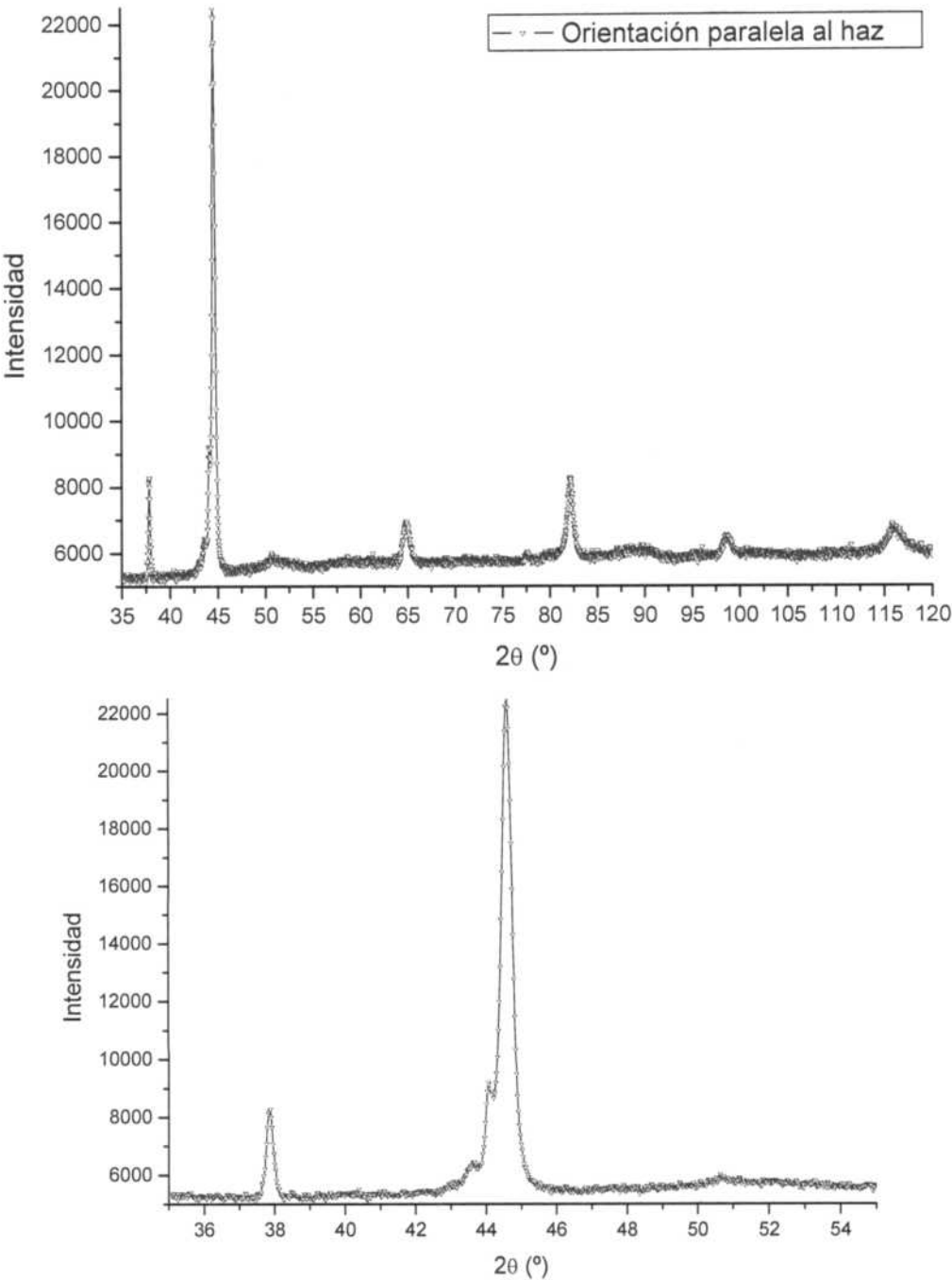


Figura A.1.6. Difractograma tomado para la Muestra 3 (tratada térmicamente en dilatómetro y enfriada a 300 °C/hora) en dirección paralela al haz.

En esta muestra se observa una pequeña diferencia en la intensidad del pico de la fase M_3C , la cual es mayor cuando la muestra se encuentra orientada en dirección paralela al haz.

Muestra 4: Austenizada a 1050 °C + enfriamiento a 250 °C/h (dilatómetro)

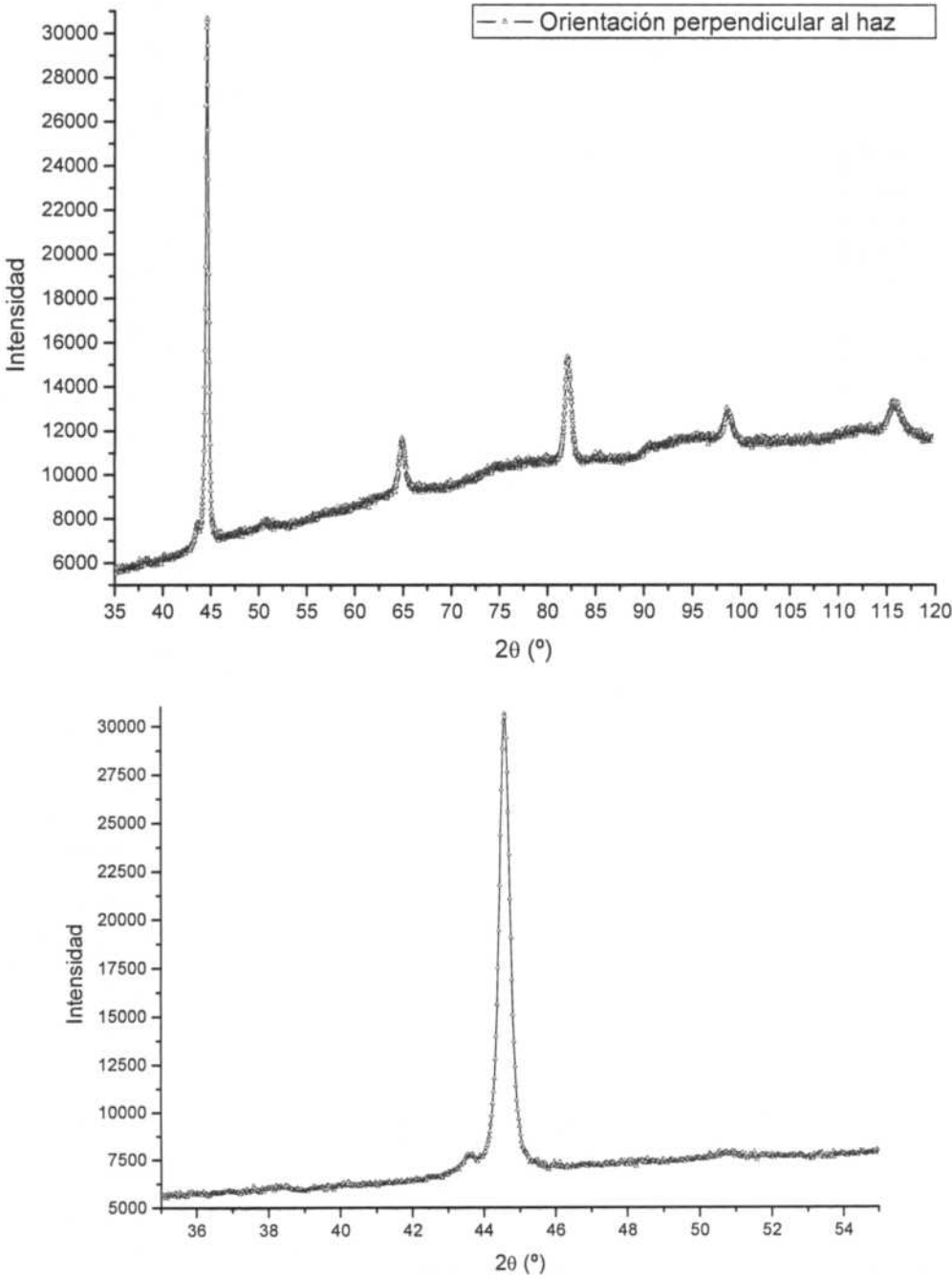


Figura A.1.7. Difractograma tomado para la Muestra 4 (tratada térmicamente en dilatómetro y enfriada a 250 °C/hora) en dirección perpendicular al haz.

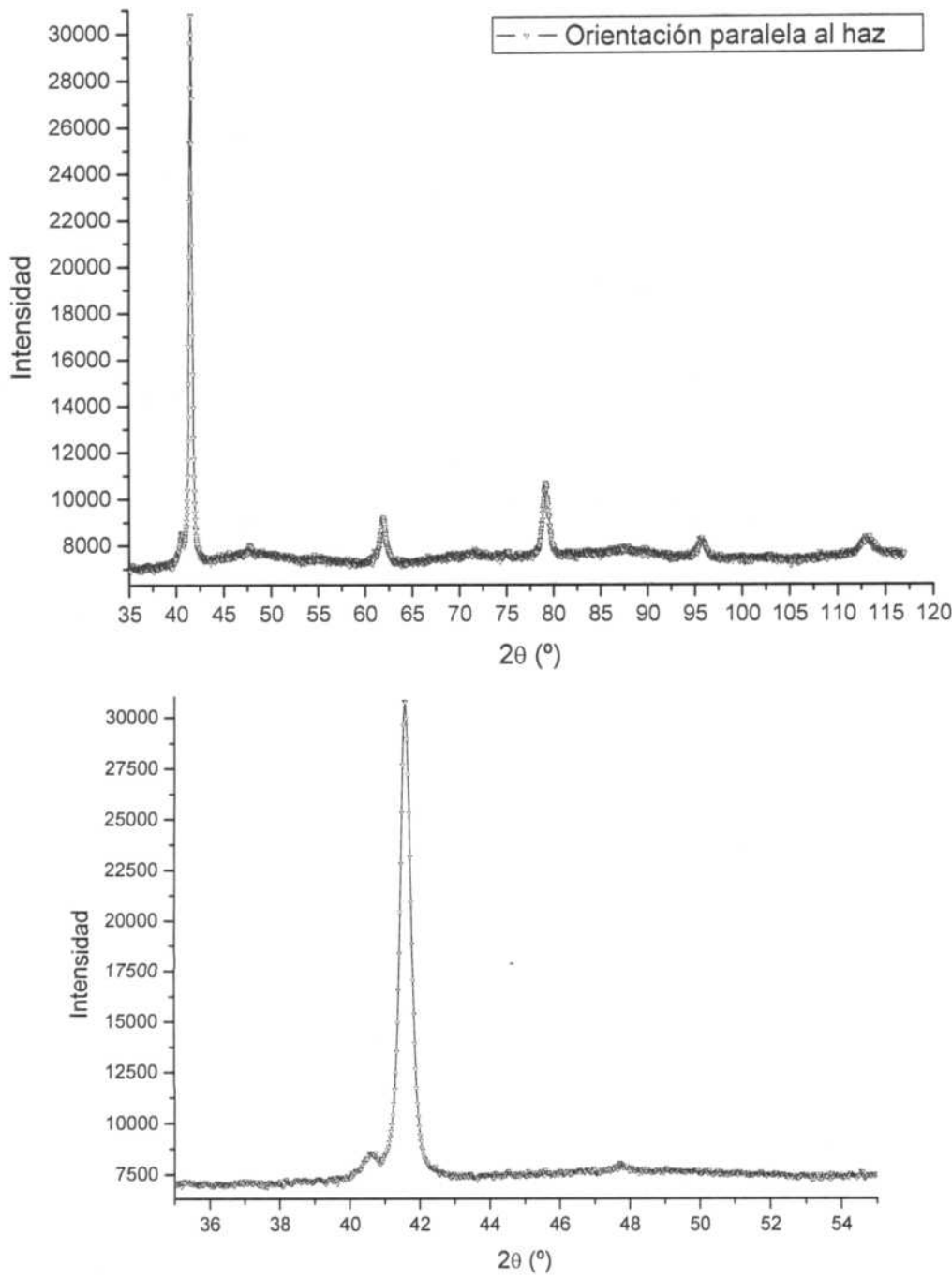


Figura A.1.8. Difractograma tomado para la Muestra 4 (tratada térmicamente en dilatómetro y enfriada a 250 °C/hora) en dirección paralela al haz.

En esta muestra no se distingue el pico de la estructura M_3C en ninguna de las direcciones en las que se ubica la muestra.

Muestra 5: Austenizada a 1050 °C + enfriamiento a 200 °C/h (dilatómetro)

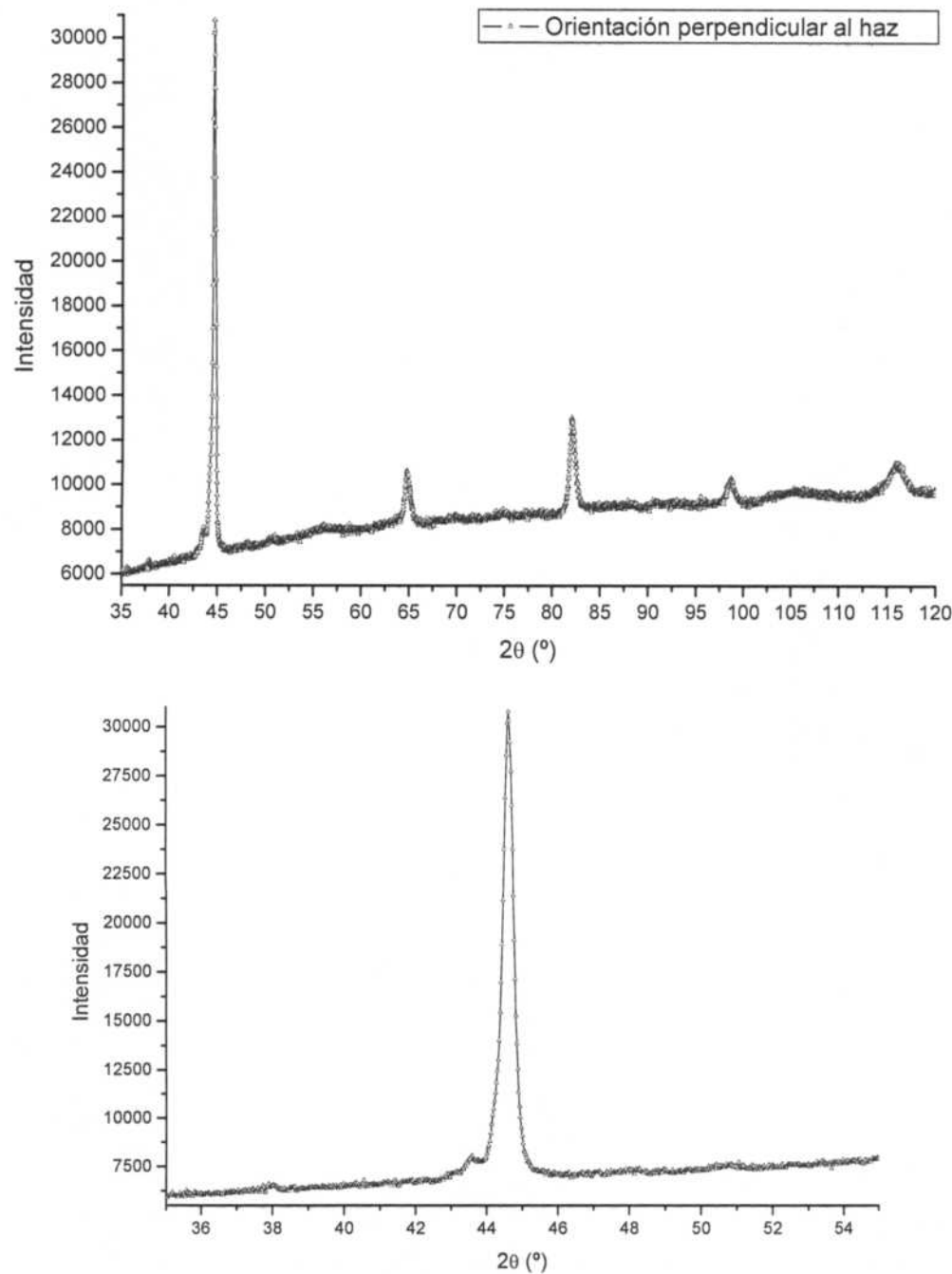


Figura A.1.9. Difractograma tomado para la Muestra 5 (tratada térmicamente en dilatómetro y enfriada a 200 °C/hora) en dirección perpendicular al haz.

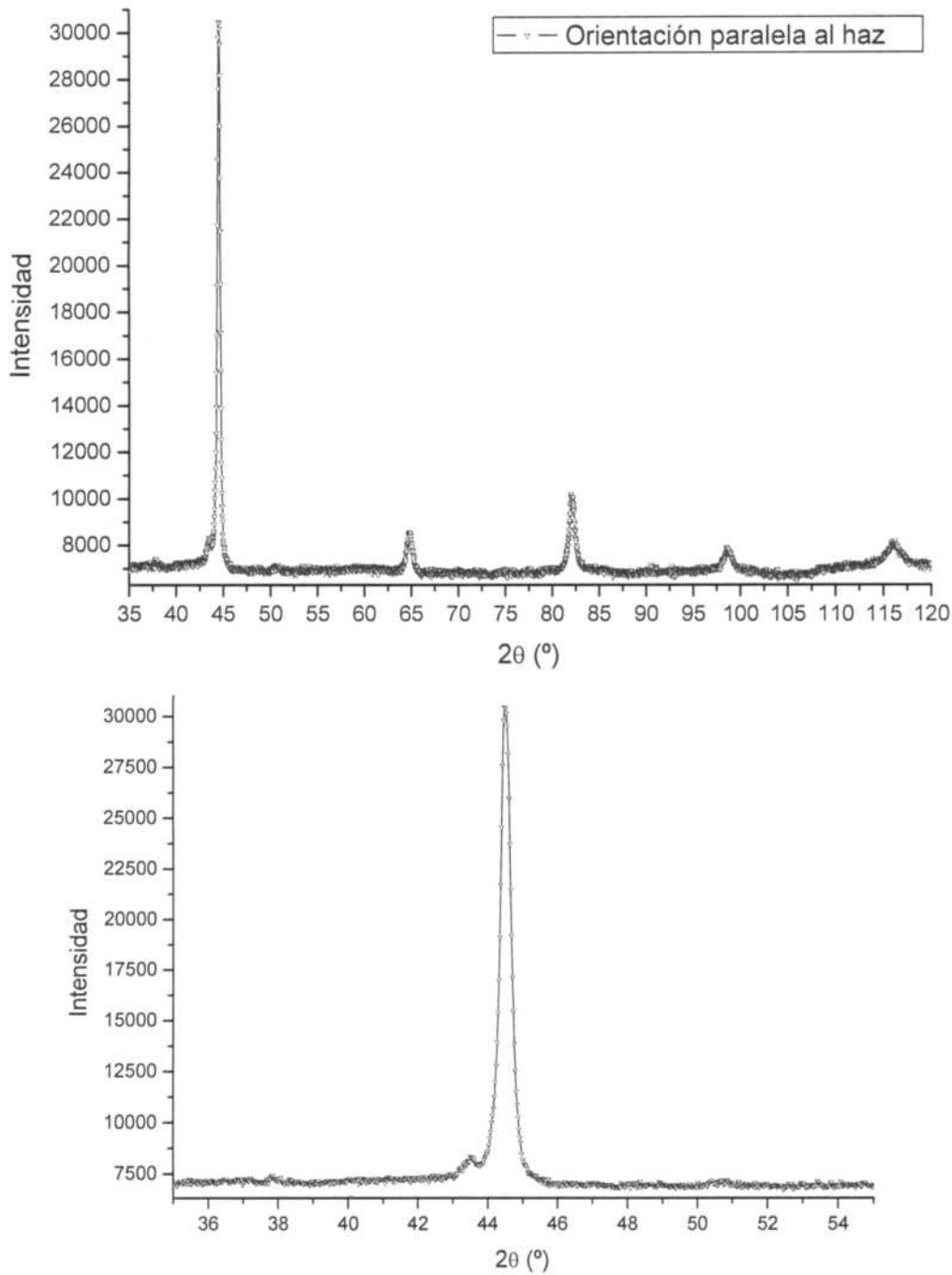


Figura A.1.10. Difractograma tomado para la Muestra 5 (tratada térmicamente en dilatómetro y enfriada a 200 °C/hora) en dirección paralela al haz.

Se observa en ambas direcciones el pico de la fase M_3C con muy poca intensidad.

Muestra 6: Austenizada a 1050 °C + enfriamiento a 150 °C/h (dilatómetro)

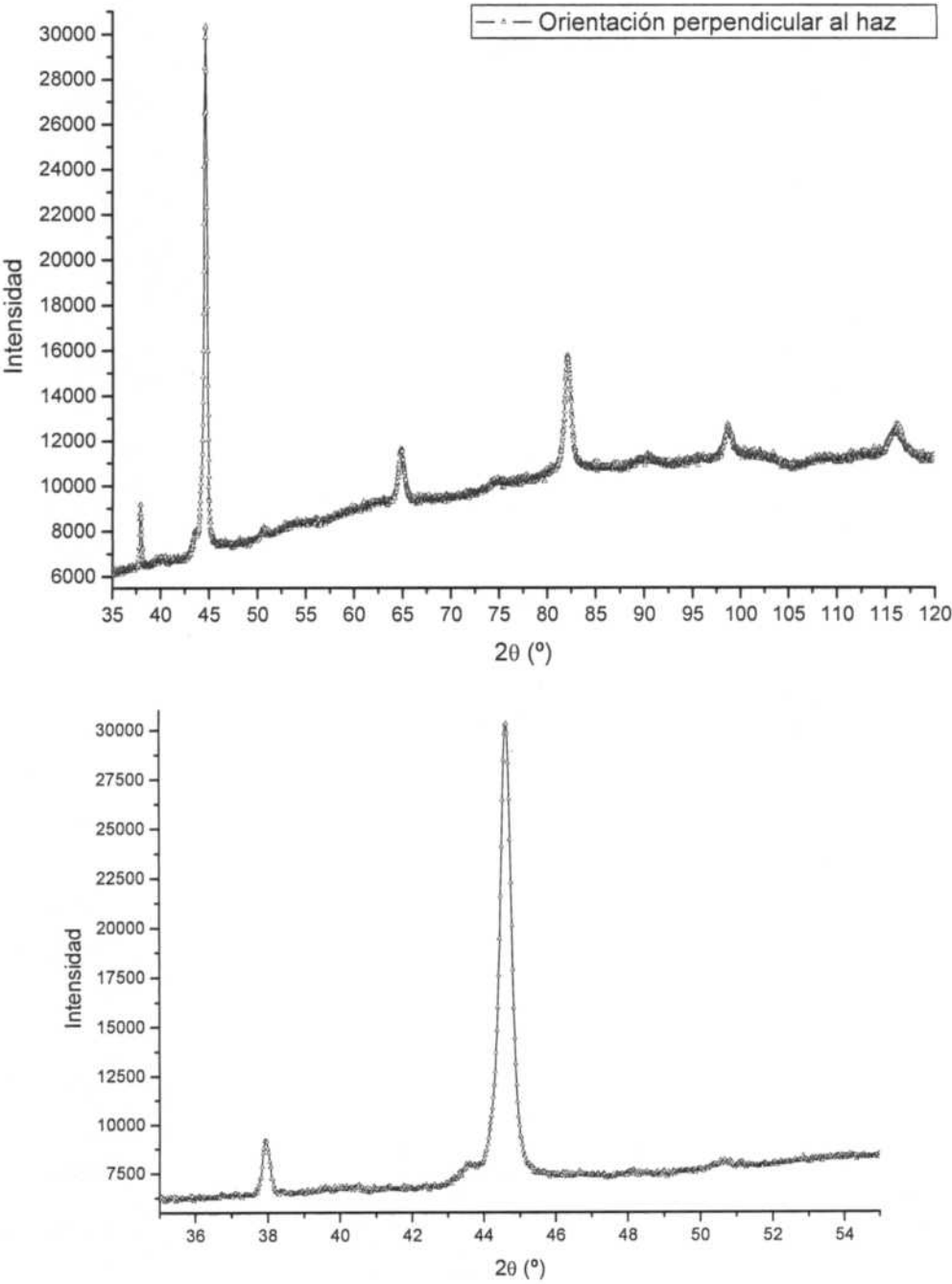


Figura A.1.11. Difractograma tomado para la Muestra 6 (tratada térmicamente en dilatómetro y enfriada a 150 °C/hora) en dirección perpendicular al haz.

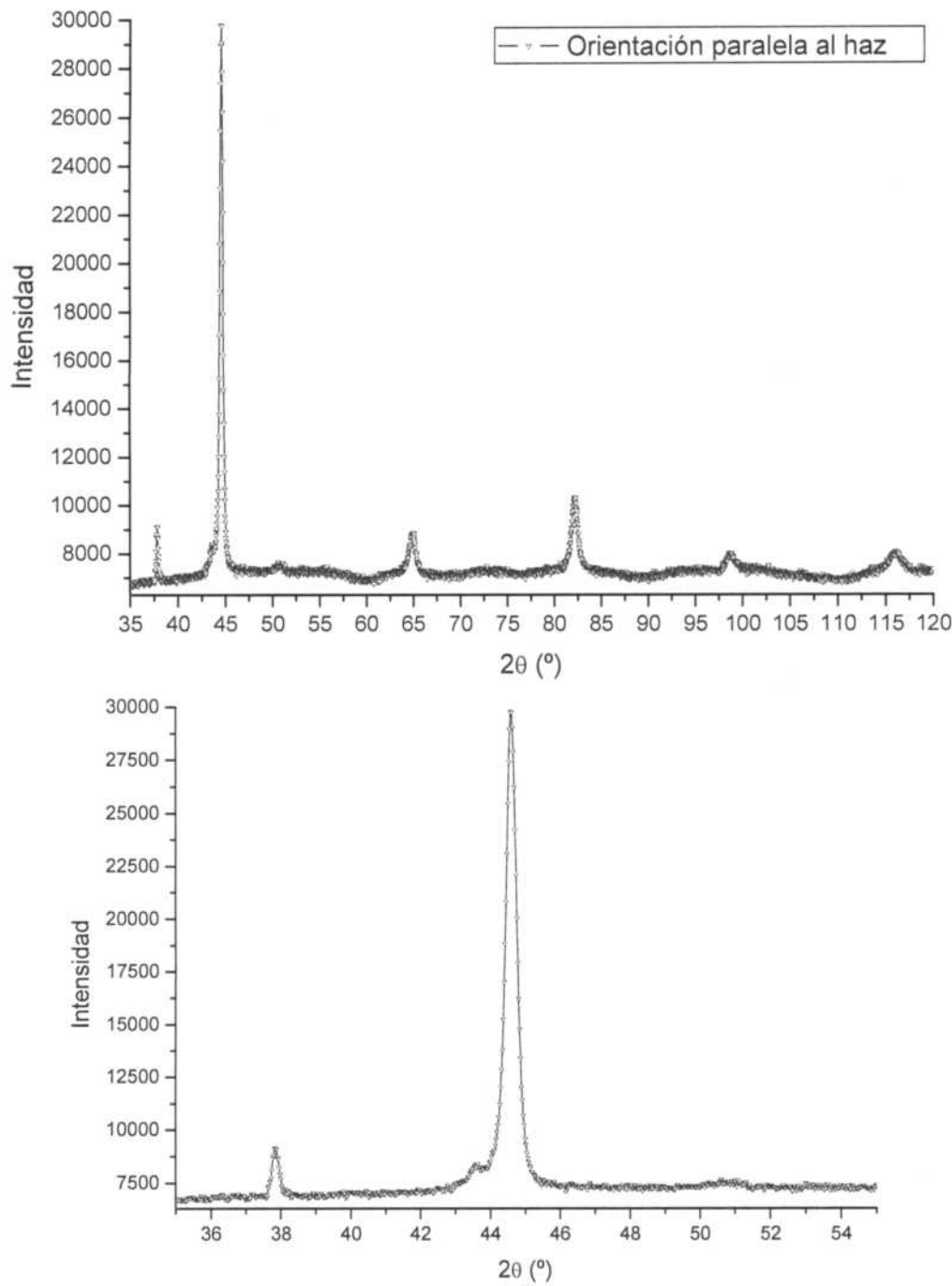


Figura A.1.12. Difractograma tomado para la Muestra 6 (tratada térmicamente en dilatómetro y enfriada a 150 °C/hora) en dirección paralela al haz.

En esta muestra se advierte en ambas direcciones y con la misma intensidad el pico de la estructura M_3C .

Muestra 7: Austenizada a 1050 °C + enfriamiento a 125 °C/h (dilatómetro)

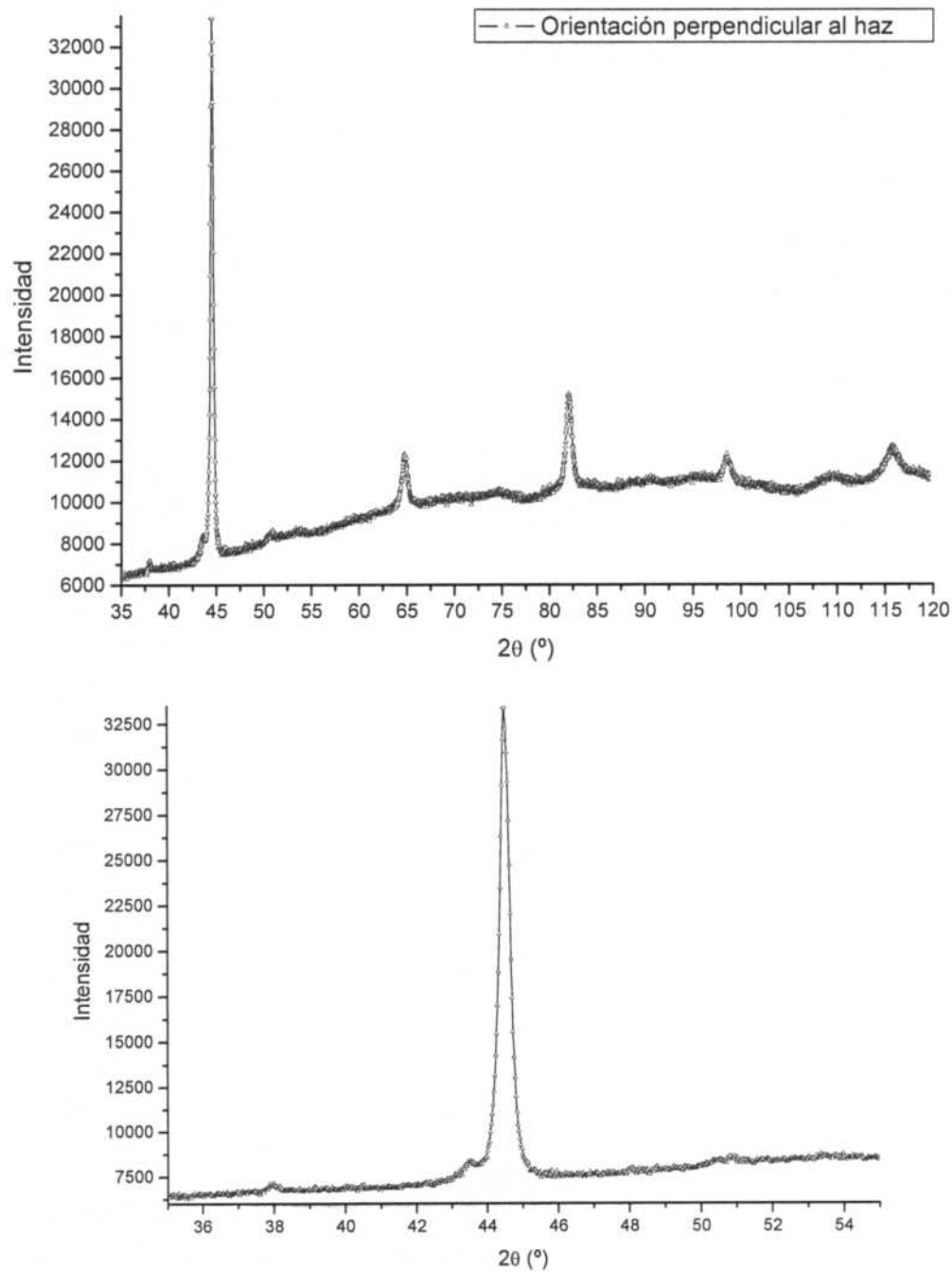


Figura A.1.13. Difractograma tomado para la Muestra 7 (tratada térmicamente en dilatómetro y enfriada a 125 °C/hora) en dirección perpendicular al haz.

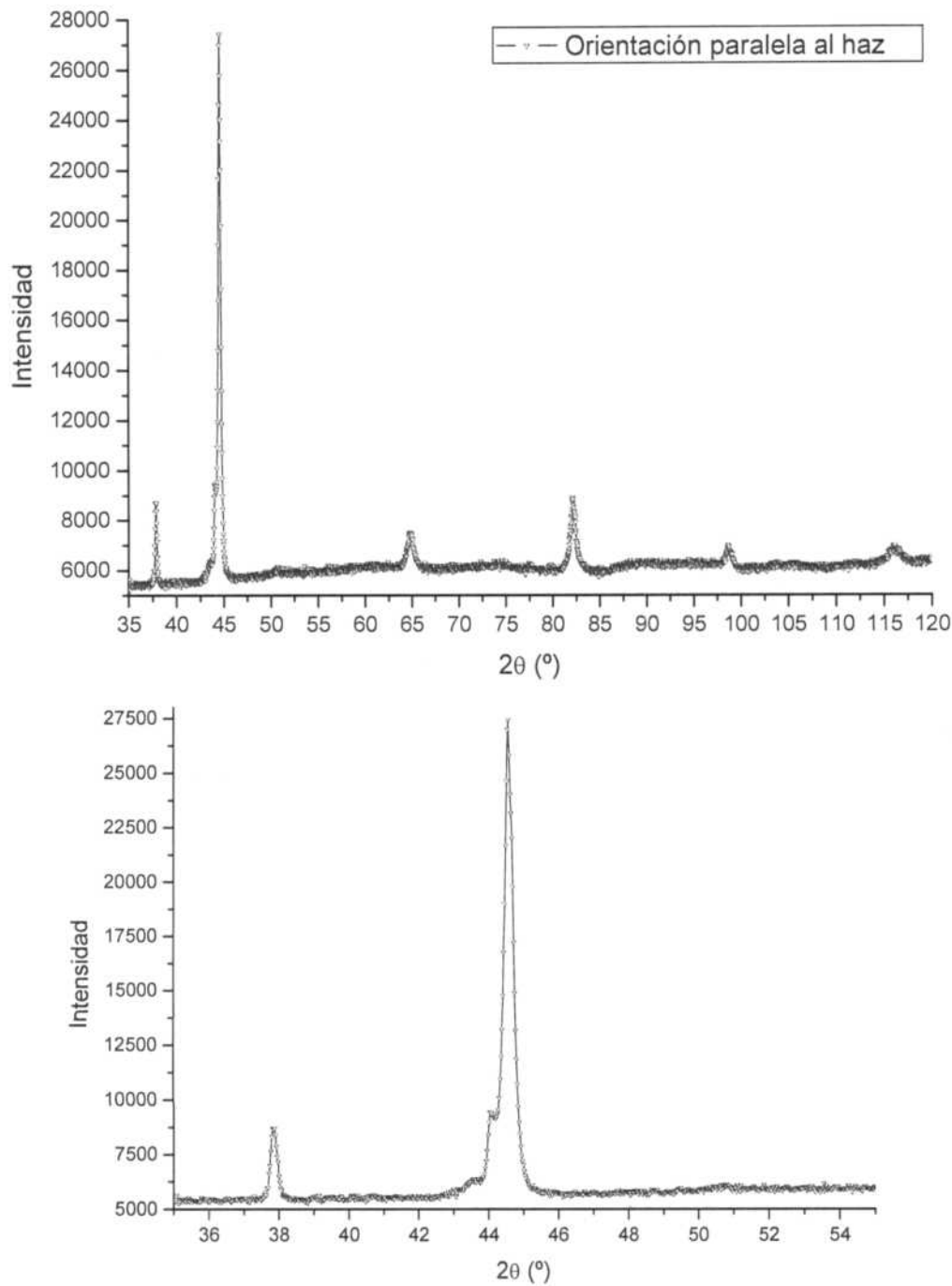


Figura A.1.14. Difractograma tomado para la Muestra 7 (tratada térmicamente en dilatómetro y enfriada a 125 °C/hora) en dirección paralela al haz.

En la muestra orientada en dirección paralela al haz el pico correspondiente a la estructura M_3C se observa con mayor intensidad que cuando la muestra se orienta en dirección perpendicular.

Muestra 8: Austenizada a 1050 °C + enfriamiento a 115 °C/h (dilatómetro)

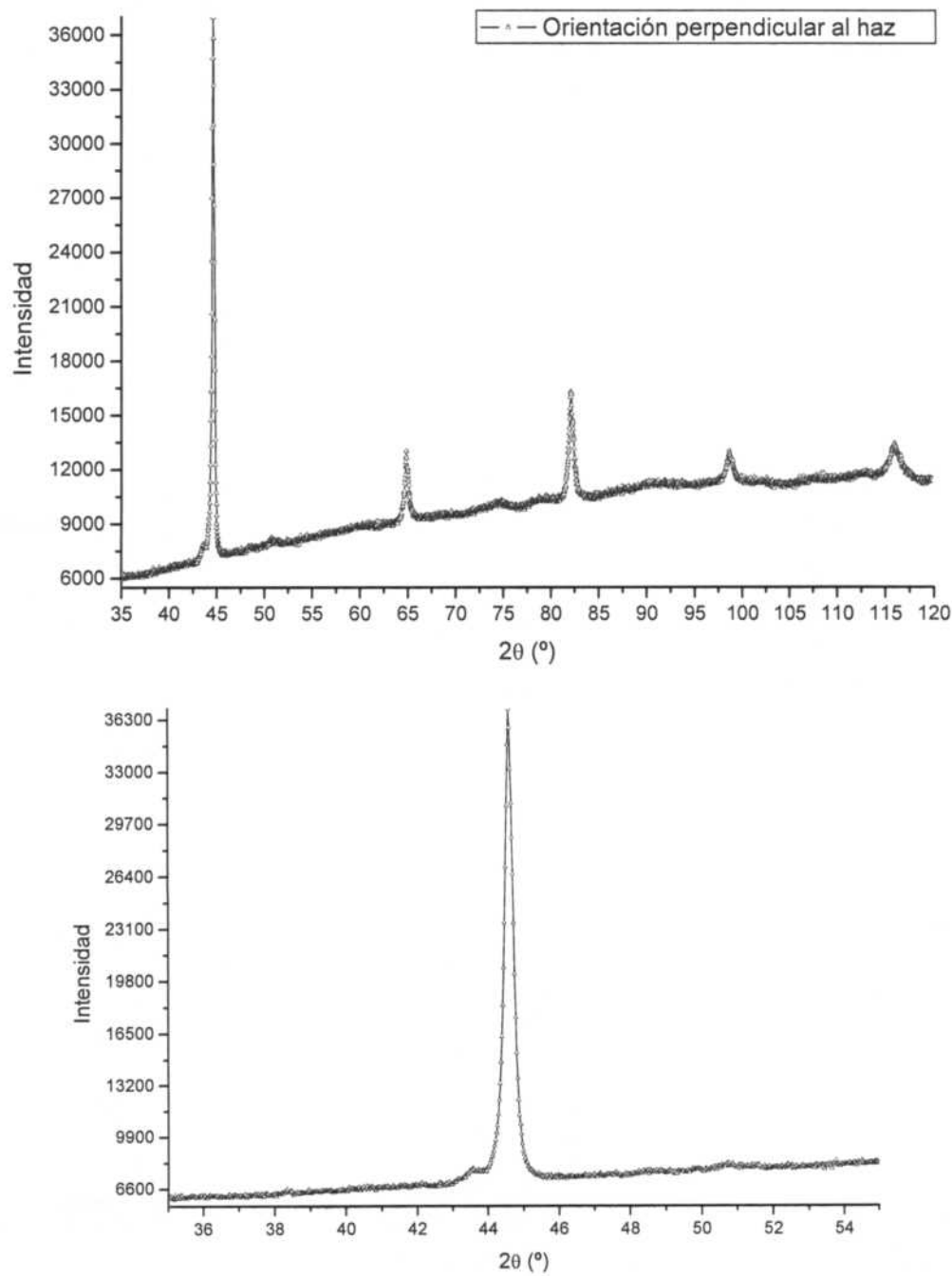


Figura A.1.15. Difractograma tomado para la Muestra 8 (tratada térmicamente en dilatómetro y enfriada a 115 °C/hora) en dirección perpendicular al haz.

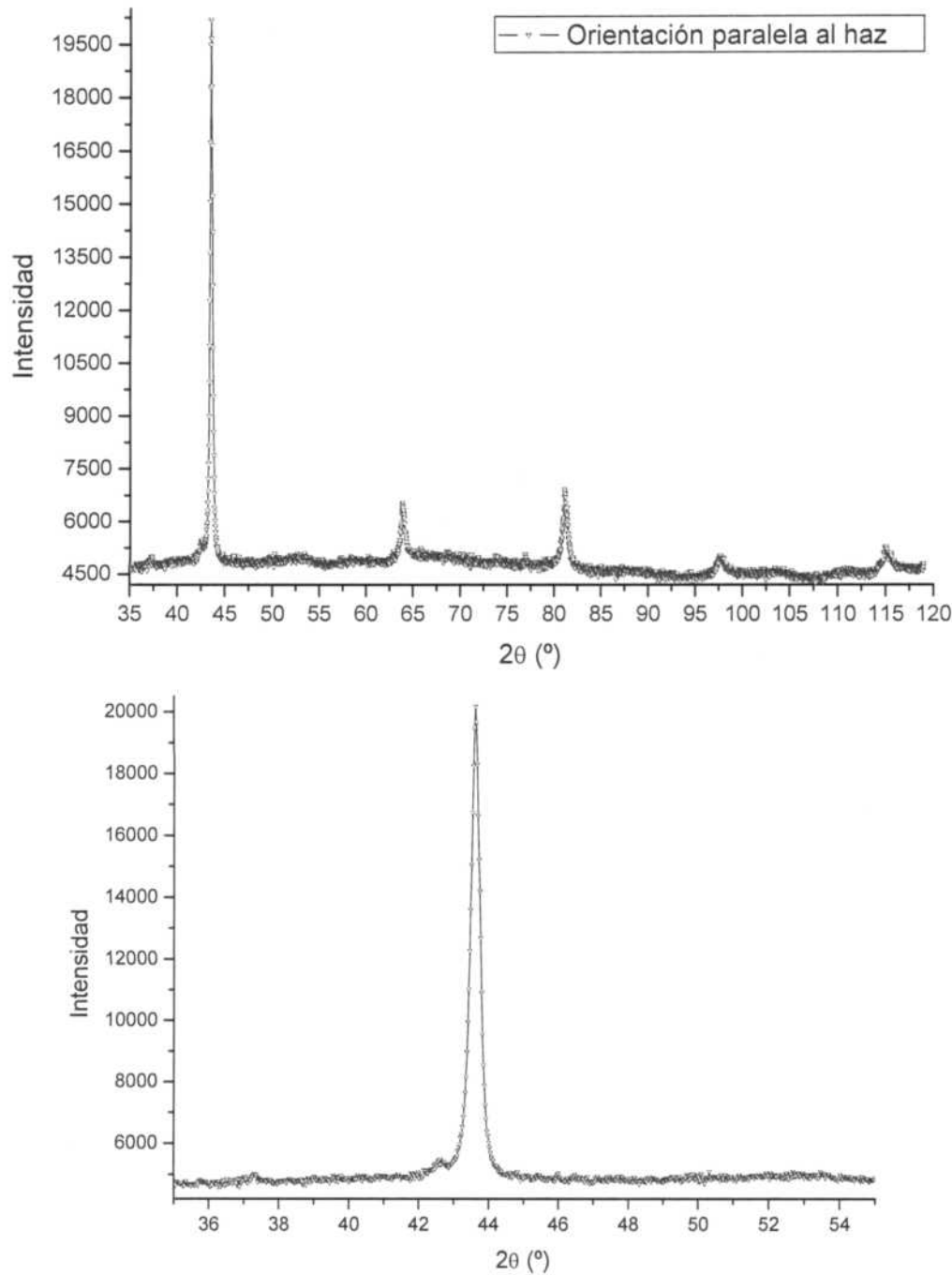


Figura A.1.16. Difractograma tomado para la Muestra 8 (tratada térmicamente en dilatómetro y enfriada a 115 °C/hora) en dirección paralela al haz.

En ambas direcciones de esta muestra se observa el pico de la fase M₃C, pero su intensidad es baja.

Muestra 9: Austenizada a 1050 °C + enfriamiento a 100 °C/h (horno tubular)

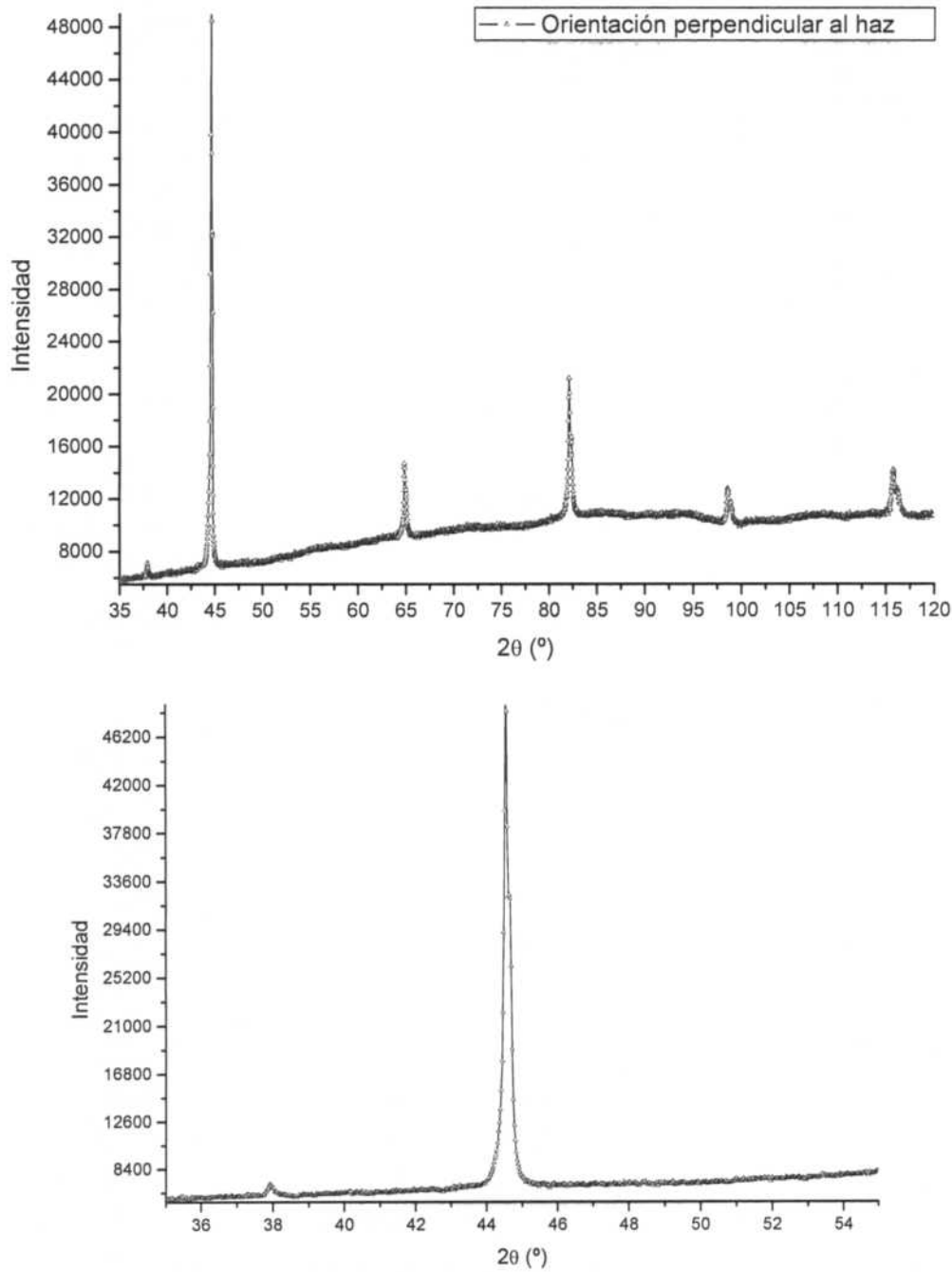


Figura A.1.17. Difractograma tomado para la Muestra 9 (tratada térmicamente en horno tubular y enfriada a 100 °C/hora) en dirección perpendicular al haz.

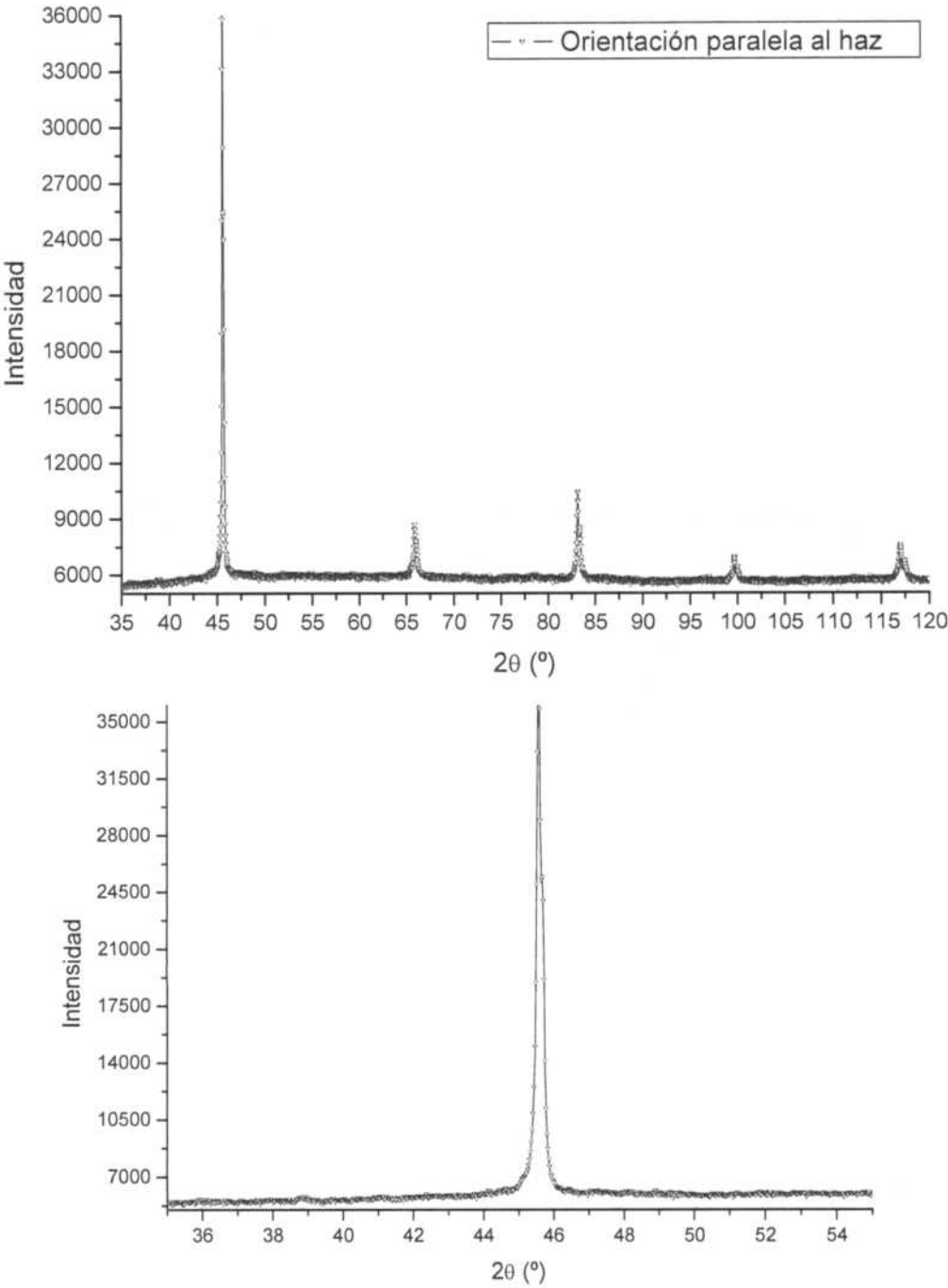


Figura A.1.18. Difractograma tomado para la Muestra 9 (tratada térmicamente en horno tubular y enfriada a 100 °C/hora) en dirección paralela al haz.

En esta muestra no se observa el pico correspondiente a M_3C cuando la muestra se encuentra orientada en dirección paralela al haz.

Muestra 10: Austenizada a 1050 °C + enfriamiento a 50 °C/h (horno tubular)

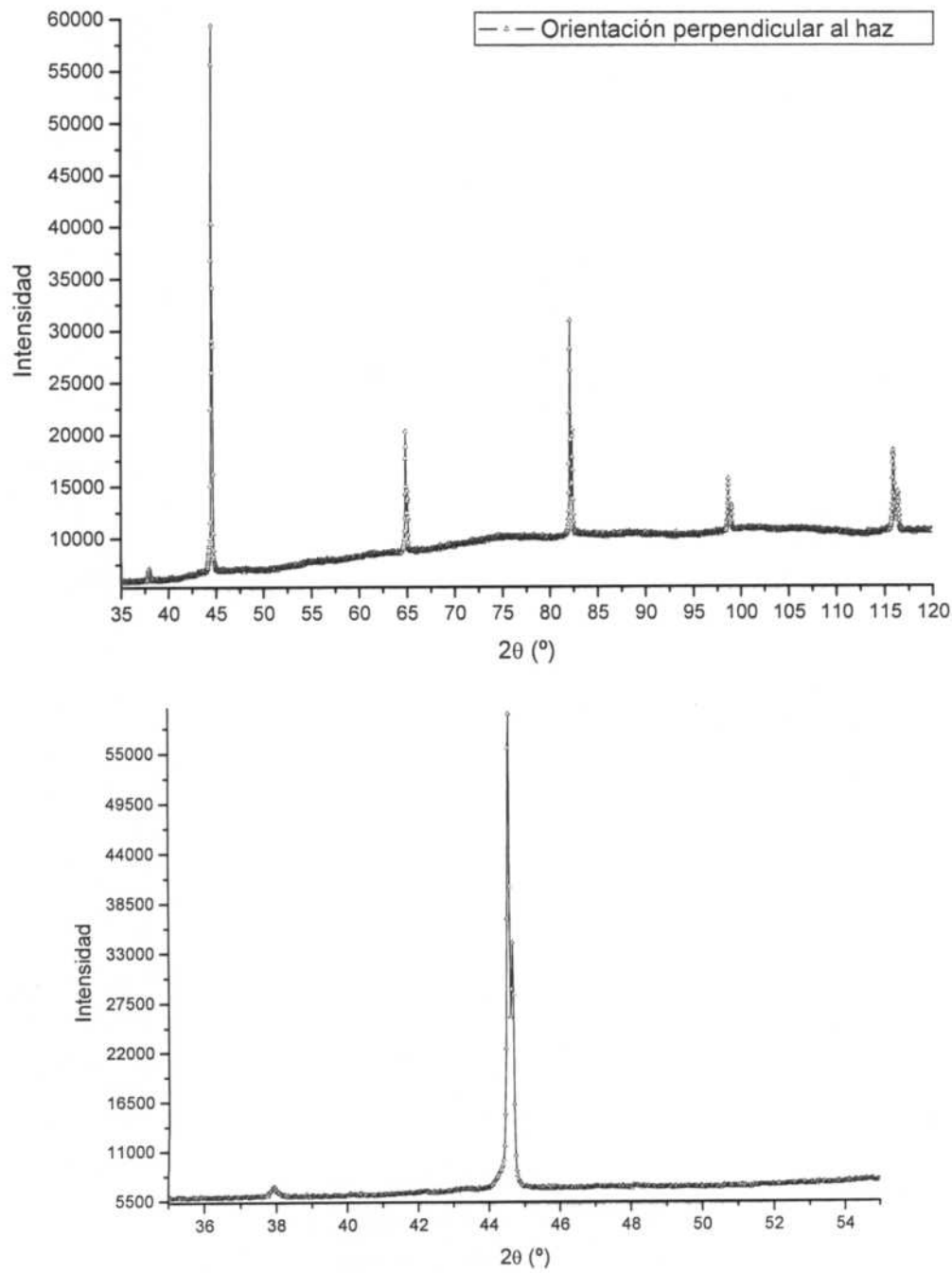


Figura A.1.19. Difractograma tomado para la Muestra 10 (tratada térmicamente en horno tubular y enfriada a 50 °C/hora) en dirección perpendicular al haz.

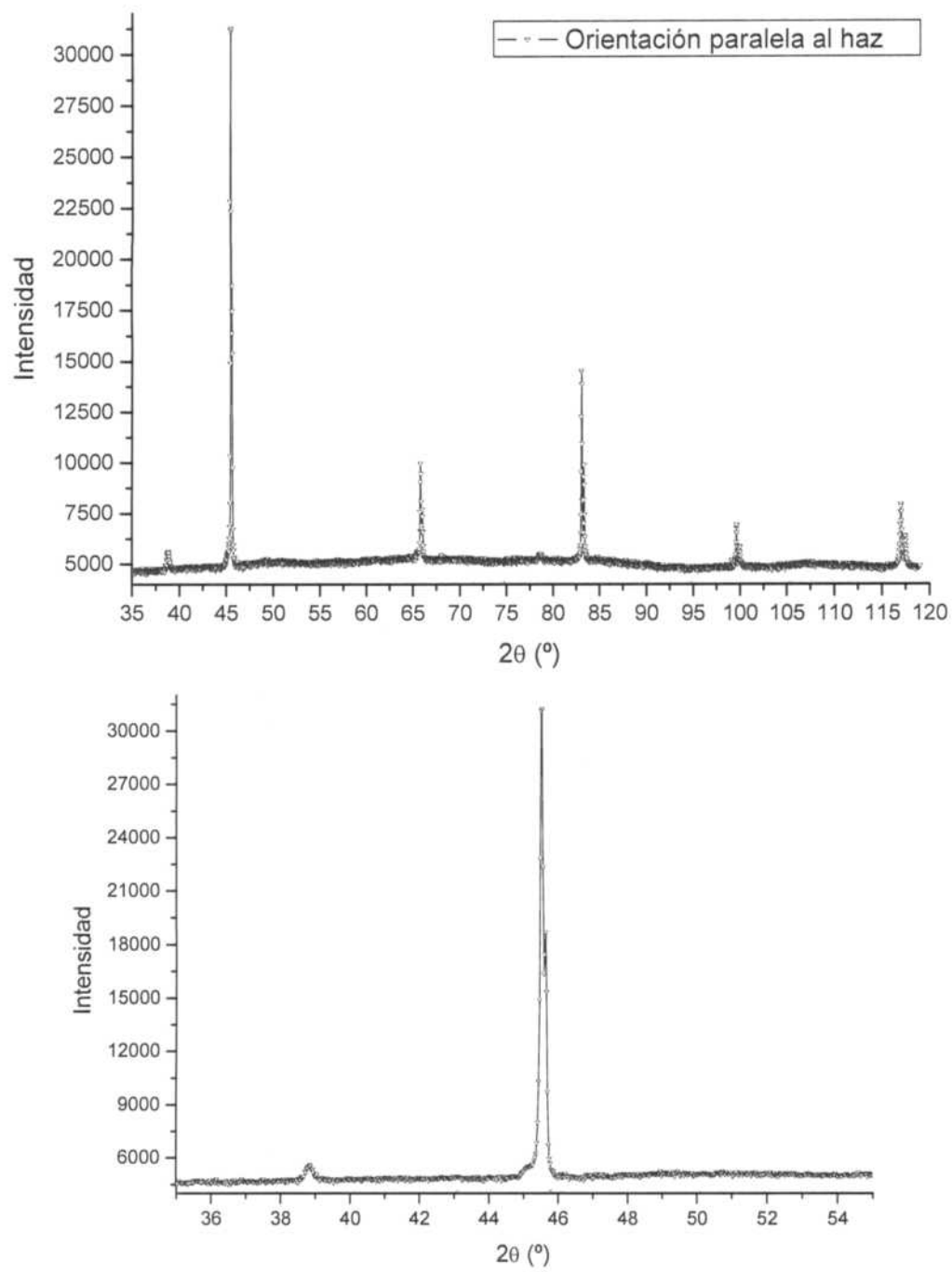


Figura A.1.20. Difractograma tomado para la Muestra 10 (tratada térmicamente en horno tubular y enfriada a 50 °C/hora) en dirección paralela al haz.

Para ambas orientaciones de la muestra se advierte con la misma intensidad el pico de la estructura M_3C .

A.2. Mediciones con monocromador:

Luego de haber sido entregada esta tesis para su evaluación por el Jurado, se instaló un monocromador plano de grafito en el difractómetro Phillips Panalytical Empyrean de la GIyA, y surgió entonces la posibilidad de realizar nuevas mediciones con la finalidad de corroborar los resultados obtenidos -mostrados en la sección 5.2 del cuerpo principal de este trabajo-. Las mediciones se realizaron bajo las condiciones mencionadas en la sección 4.3.2.3, pero esta vez utilizando el citado monocromador y al igual que para las mediciones realizadas sin monocromador, se utilizó un filtro de Ni.

En las Figuras A.2.1 a A.2.10 se muestran los difractogramas obtenidos para cada una de las muestras, con sus correspondientes ajustes mediante refinamiento de Rietveld, incluyendo ampliaciones de ciertas zonas de los mismos para observar en detalle las regiones de bajos y de altos ángulos. Los parámetros de red de las fases obtenidos a partir de esos ajustes se muestran a continuación en la Tabla A.2.1.

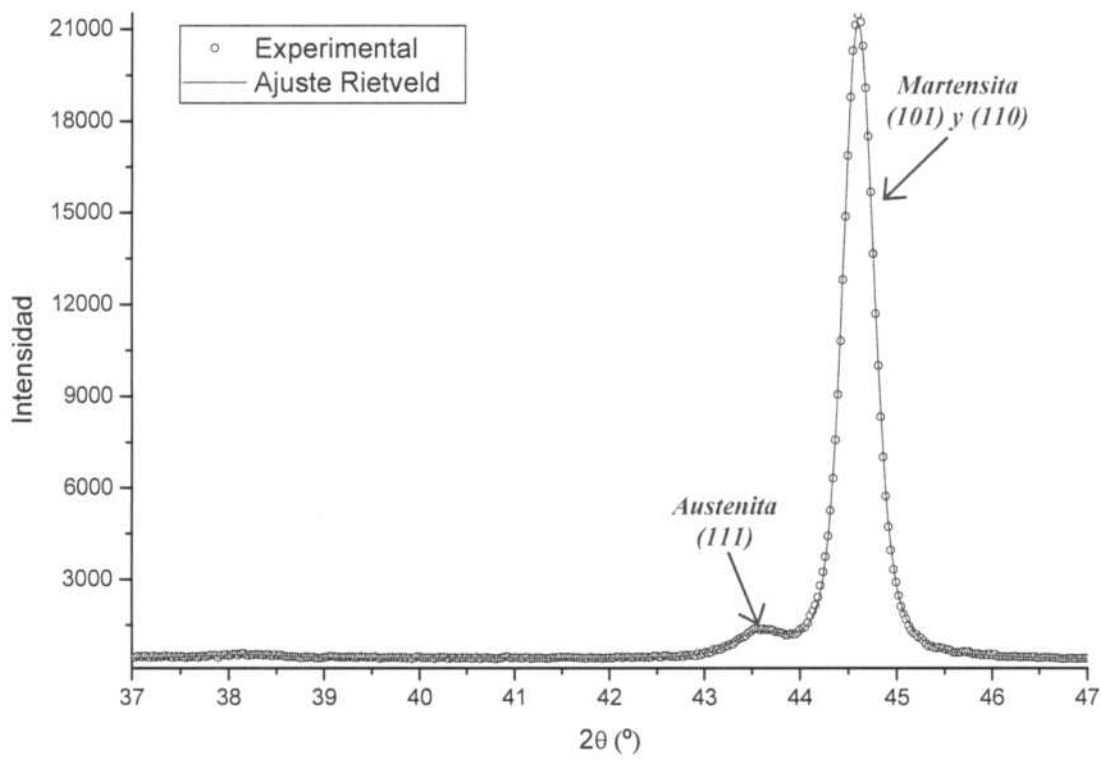
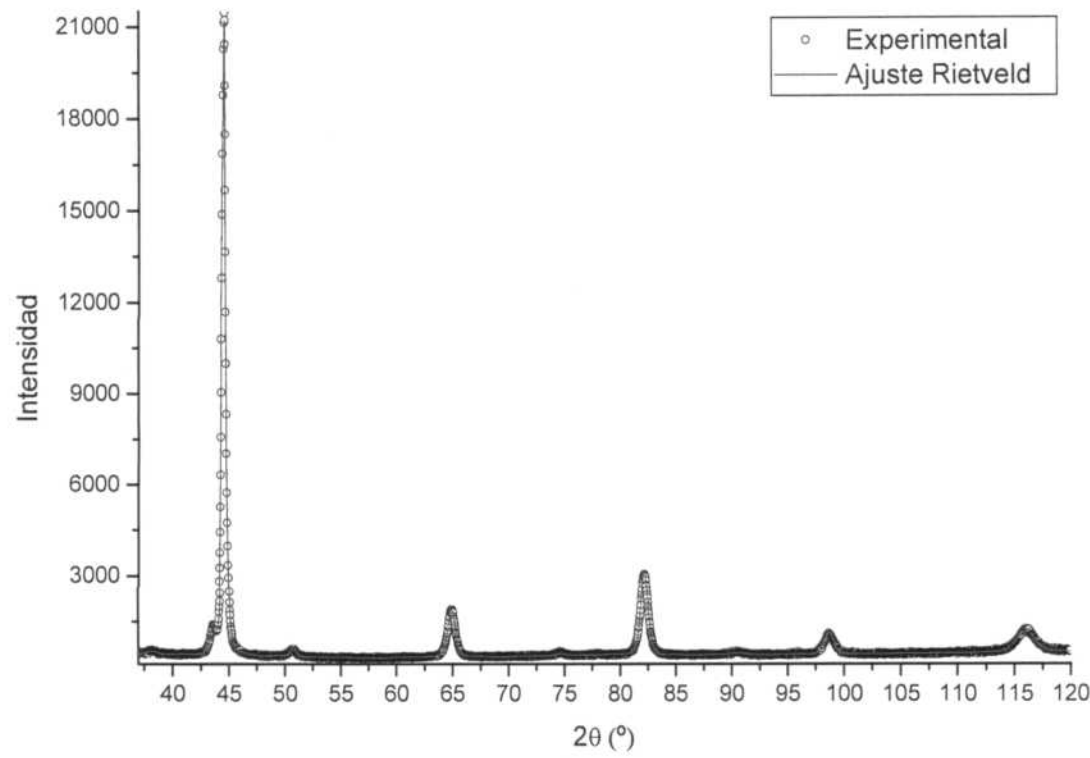
Muestra	TT y enfriamiento	Fases presentes	Parámetros de red [Å]
1	- Horno tubular. - Templada en agua.	Martensita	a = 2.8884 ± 0.0003
			c = 2.8909 ± 0.0004
		Austenita	a = 3.61912 ± 0.0003
2	- Horno tubular. - Enfriada en aire.	Martensita	a = 2.8849 ± 0.0007
			c = 2.8941 ± 0.0009
		Austenita	a = 3.6172 ± 0.0003
3	- Dilatómetro. - Enfriada a 300 °C/h.	Martensita	a = 2.8798 ± 0.0007
			c = 2.885 ± 0.0009
		Austenita	a = 3.6008 ± 0.0003
		M ₂₃ C ₆	a= 10.5088 ± 0.0008
		M ₃ C	a = 5.1049 ± 0.0009
			b = 6.7561 ± 0.0005
			c = 4.5068 ± 0.0008
4	- Dilatómetro. - Enfriada a 250 °C/h.	Martensita	a = 2.8842 ± 0.0007
			c = 2.8879 ± 0.0009
		Austenita	a = 3.6117 ± 0.0003

5	- Dilatómetro. - Enfriada a 200 °C/h.	Martensita	$a = 2.8742 \pm 0.0003$
			$c = 2.8777 \pm 0.0004$
		Austenita	$a = 3.5998 \pm 0.0012$
		M ₃ C	$a = 5.0942 \pm 0.0020$
			$b = 6.6940 \pm 0.0024$
			$c = 4.5093 \pm 0.0016$
6	- Dilatómetro. - Enfriada a 150 °C/h.	Martensita	$a = 2.8801 \pm 0.00008$
			$c = 2.8889 \pm 0.0002$
		Ferrita	$a = 2.9095 \pm 0.00005$
		Austenita	$a = 3.6106 \pm 0.0005$
		M ₃ C	$a = 5.0773 \pm 0.0009$
			$b = 6.7953 \pm 0.0088$
			$c = 4.5220 \pm 0.0008$
7	- Dilatómetro. - Enfriada a 125 °C/h.	Martensita	$a = 2.8878 \pm 0.0003$
			$c = 2.8845 \pm 0.0004$
		Ferrita	$a = 2.8903 \pm 0.0002$
		Austenita	$a = 3.6156 \pm 0.0005$
		M ₃ C	$a = 5.0899 \pm 0.0005$
			$b = 6.7525 \pm 0.0022$
			$c = 4.5219 \pm 0.00014$
8	- Dilatómetro. - Enfriada a 115 °C/h.	Martensita	$a = 2.8727 \pm 0.0001$
			$c = 2.8848 \pm 0.0001$
		Ferrita	$a = 2.8760 \pm 0.0001$
		Austenita	$a = 3.6031 \pm 0.0005$
		M ₃ C	$a = 5.0231 \pm 0.0013$

			$b = 6.7336 \pm 0.0022$
			$c = 4.5471 \pm 0.0013$
9	- Horno tubular. - Enfriada a 100 °C/h.	Martensita	$a = 2.8747 \pm 0.0007$
			$c = 2.8731 \pm 0.0009$
		Ferrita	$a = 2.8726 \pm 0.0003$
		M_3C	$a = 5.3024 \pm 0.0004$
			$b = 6.6384 \pm 0.0004$
			$c = 4.4006 \pm 0.0004$
10	- Horno tubular. - Enfriada a 50 °C/h.	Ferrita	$a = 2.87326 \pm 0.00003$
		M_7C_3	$a = 4.5918 \pm 0.0009$
			$b = 6.9147 \pm 0.0025$
			$c = 12.1357 \pm 0.0009$

Tabla A.2.1. Parámetros de red de las fases encontradas para cada una de las muestras a partir de las mediciones utilizando monocromador.

Muestra 1: Austenizada a 1050 °C + templado en agua (horno tubular)



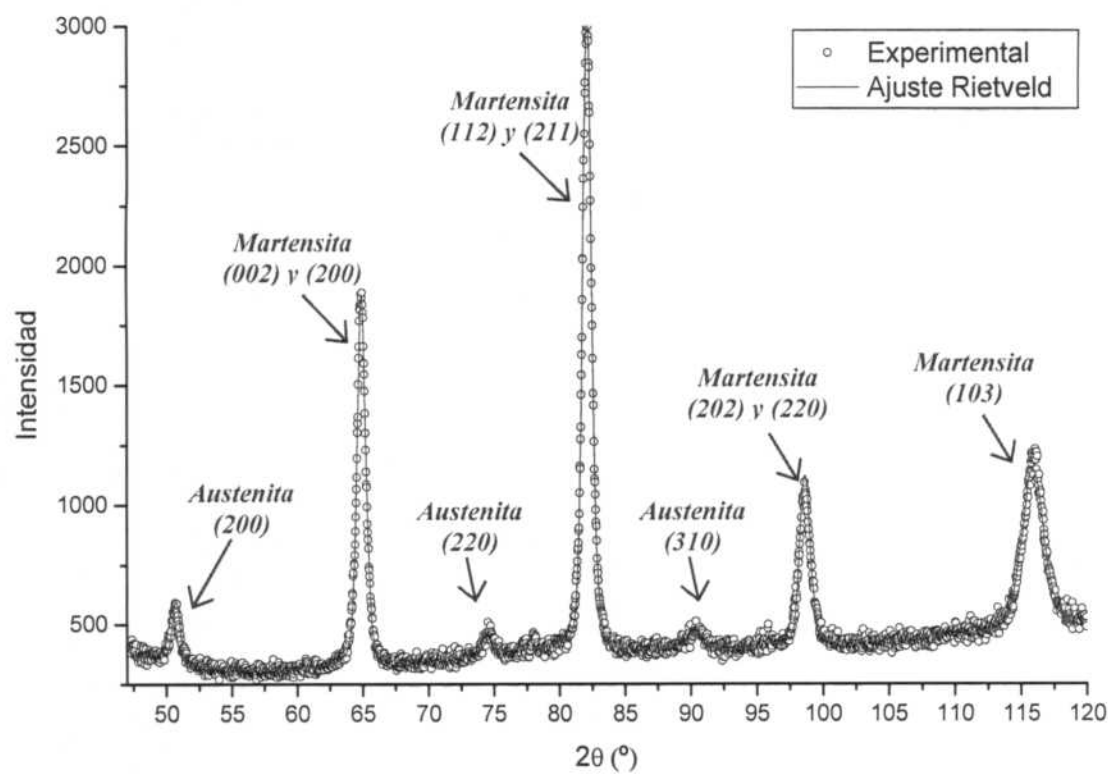
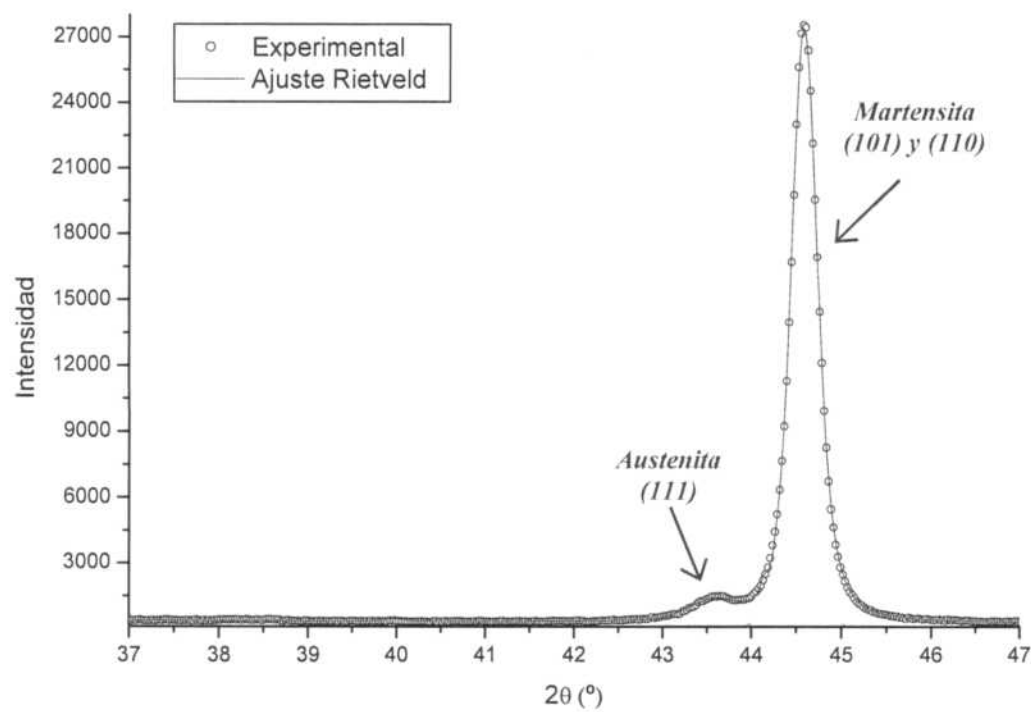
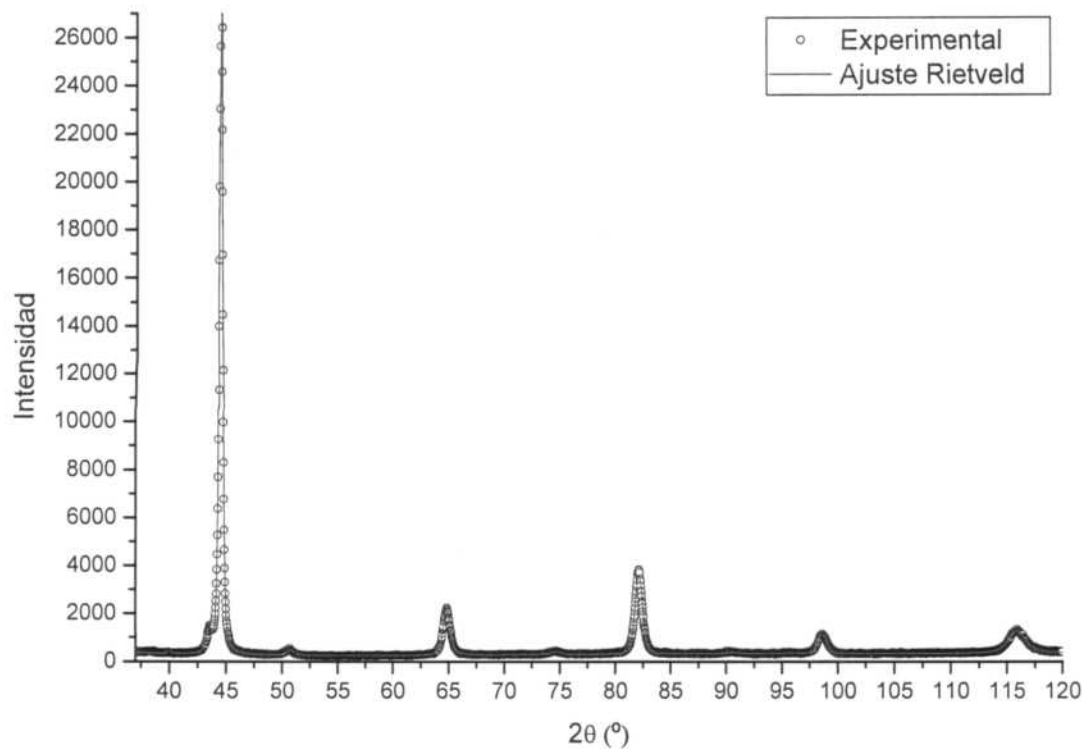


Figura A.2.1. Difractograma tomado para la Muestra 1 (tratada térmicamente en horno tubular y templada en agua) con monocromador.

Muestra 2: Austenizada a 1050 °C + enfriamiento en aire (horno tubular)



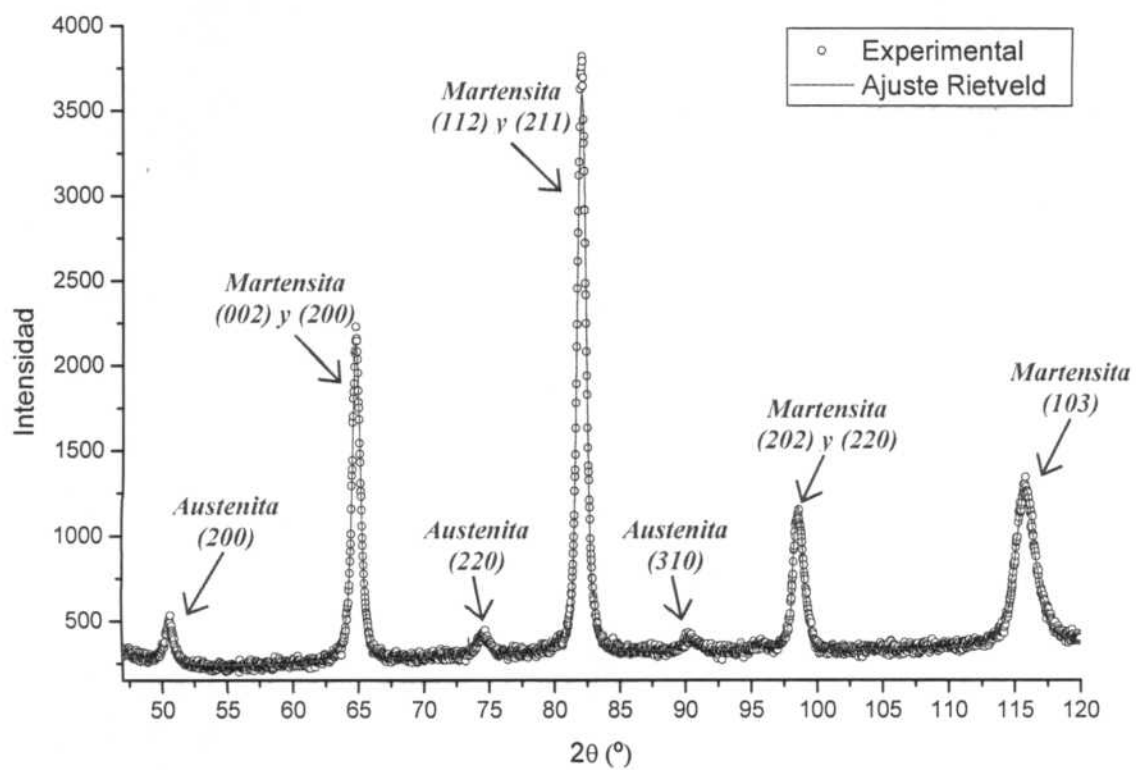
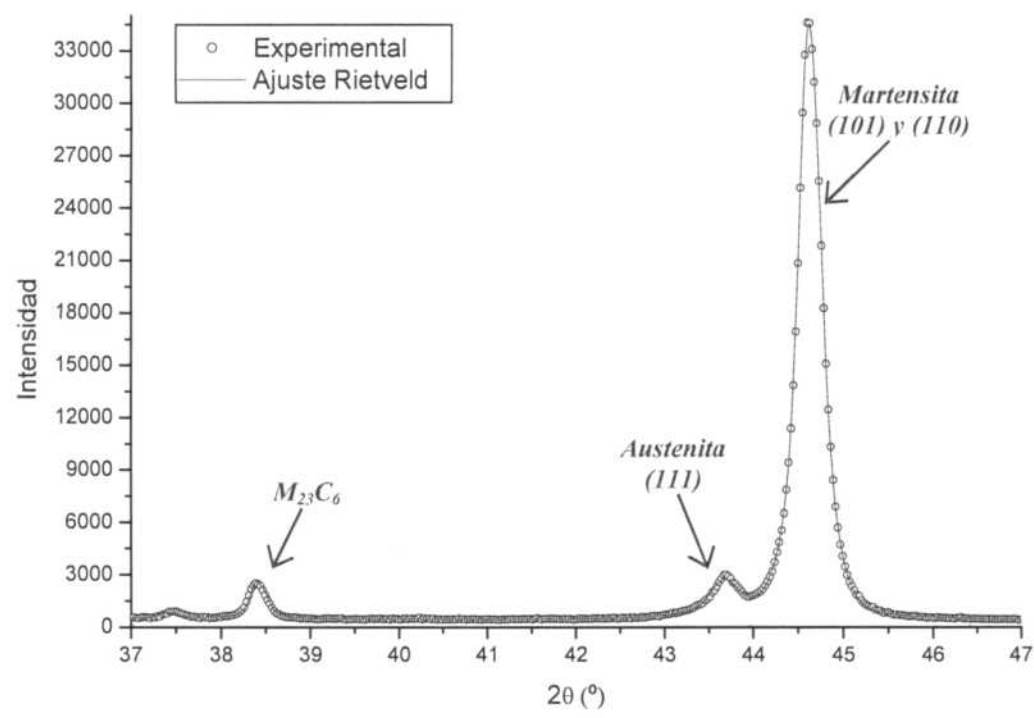
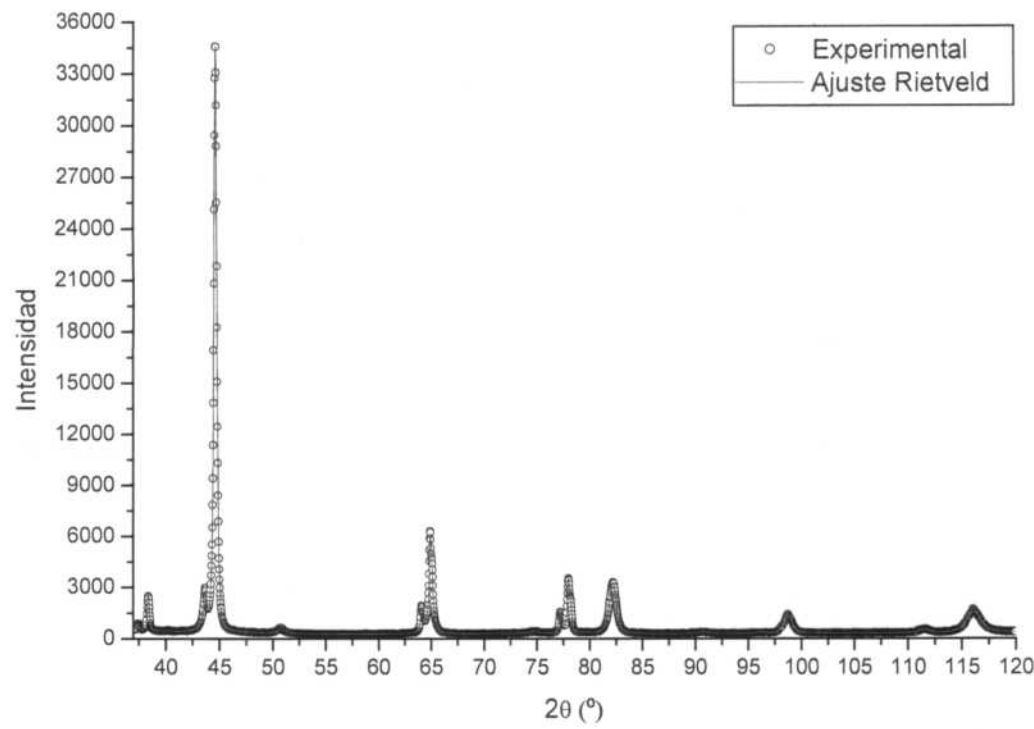


Figura A.2.2. Difractograma tomado para la Muestra 2 (tratada térmicamente en horno tubular y enfriada en agua) con monocromador.

Muestra 3: Austenizada a 1050 °C + enfriamiento a 300 °C/h (dilatómetro)



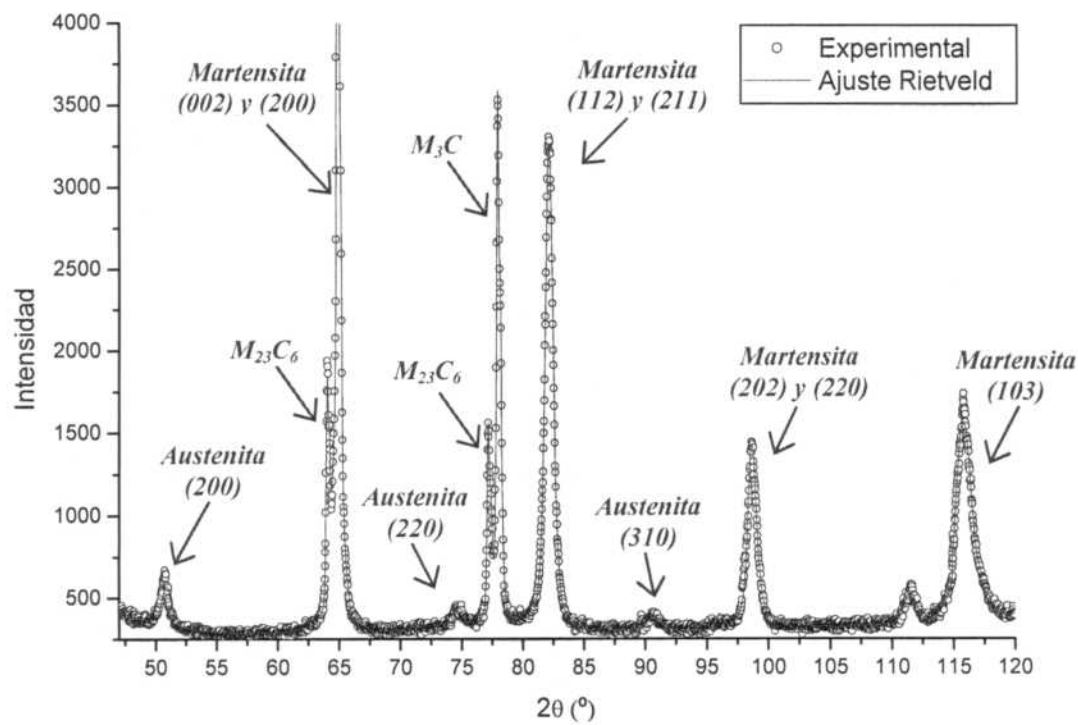
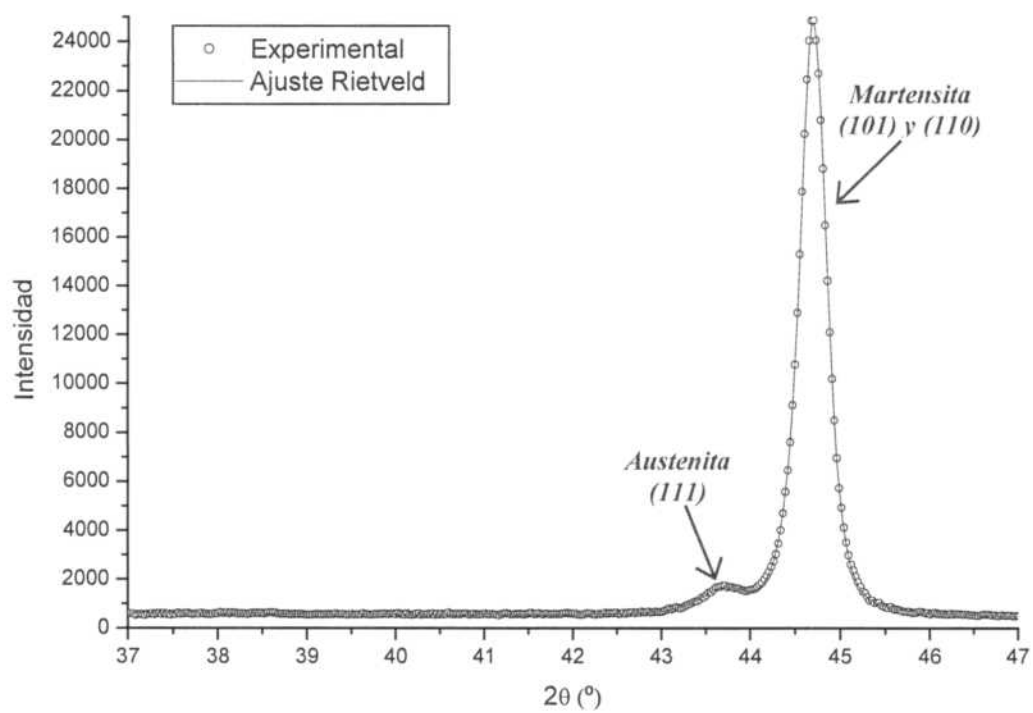
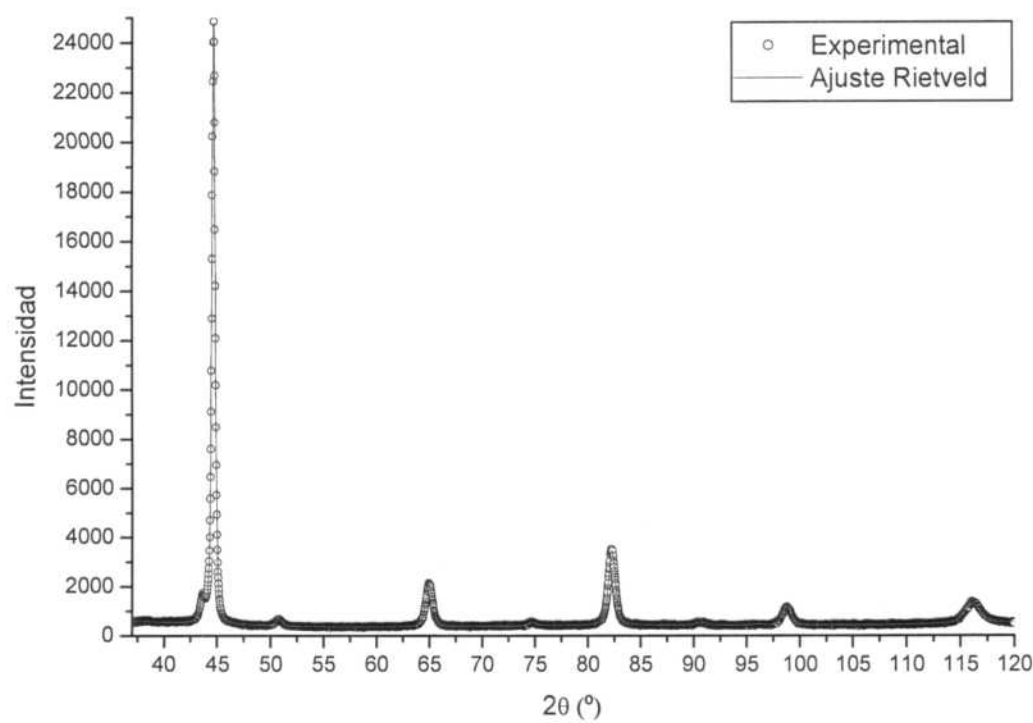


Figura A.2.3. Difractograma tomado para la Muestra 3 (tratada térmicamente en dilatómetro y enfriada a 300 °C/hora) con monocromador.

Muestra 4: Austenizada a 1050 °C + enfriamiento a 250 °C/h (dilatómetro)



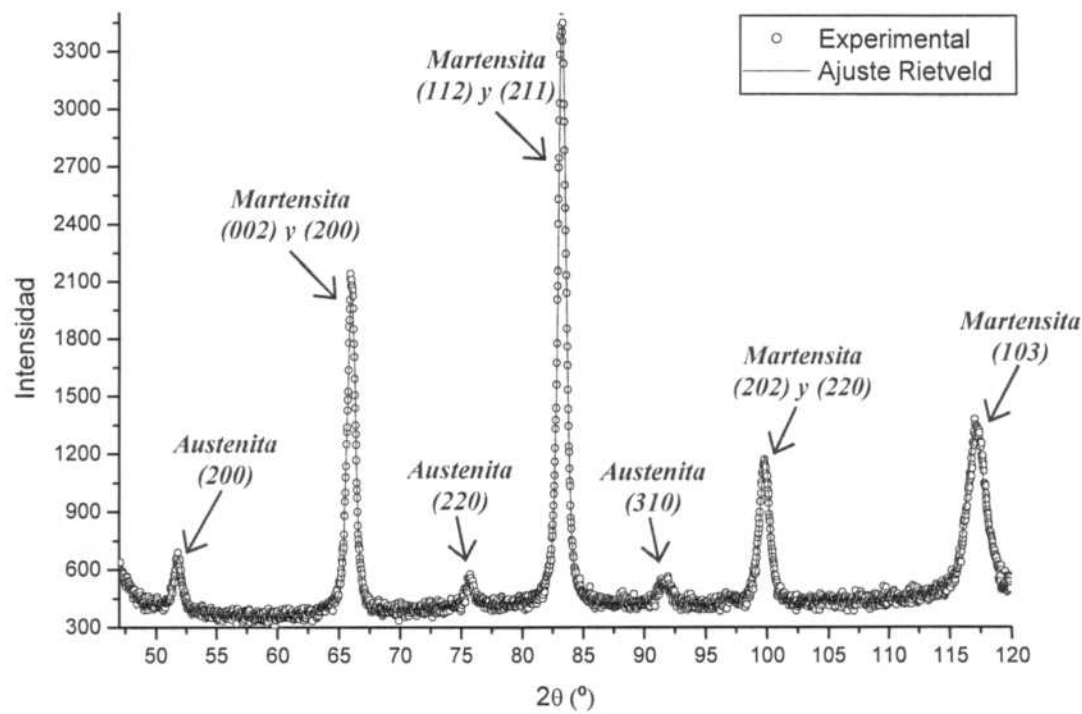
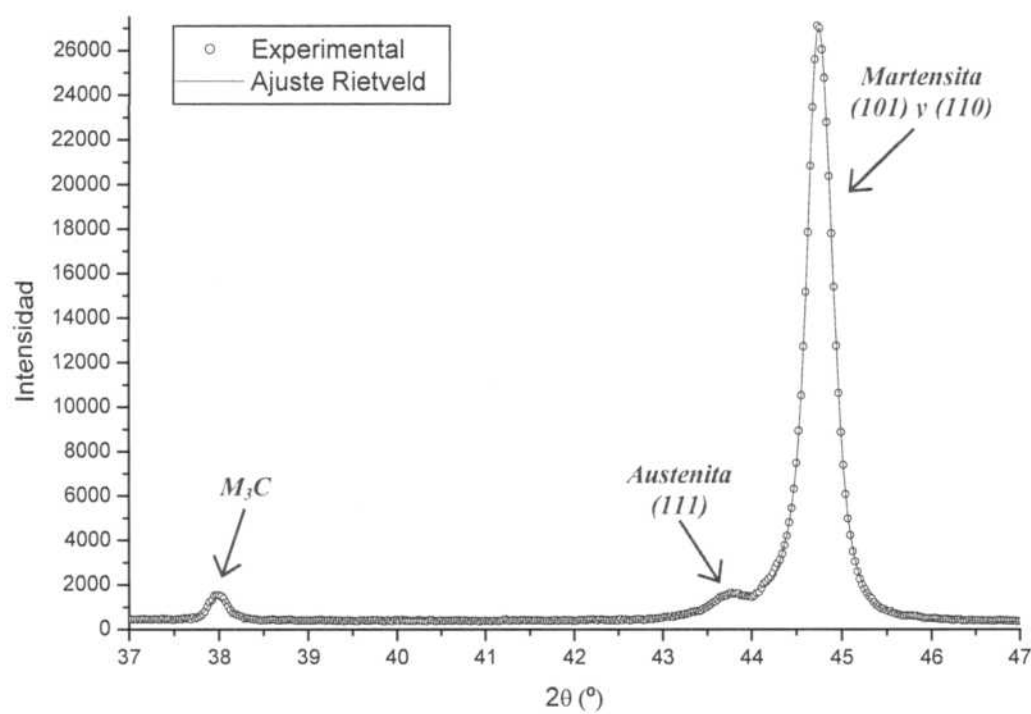
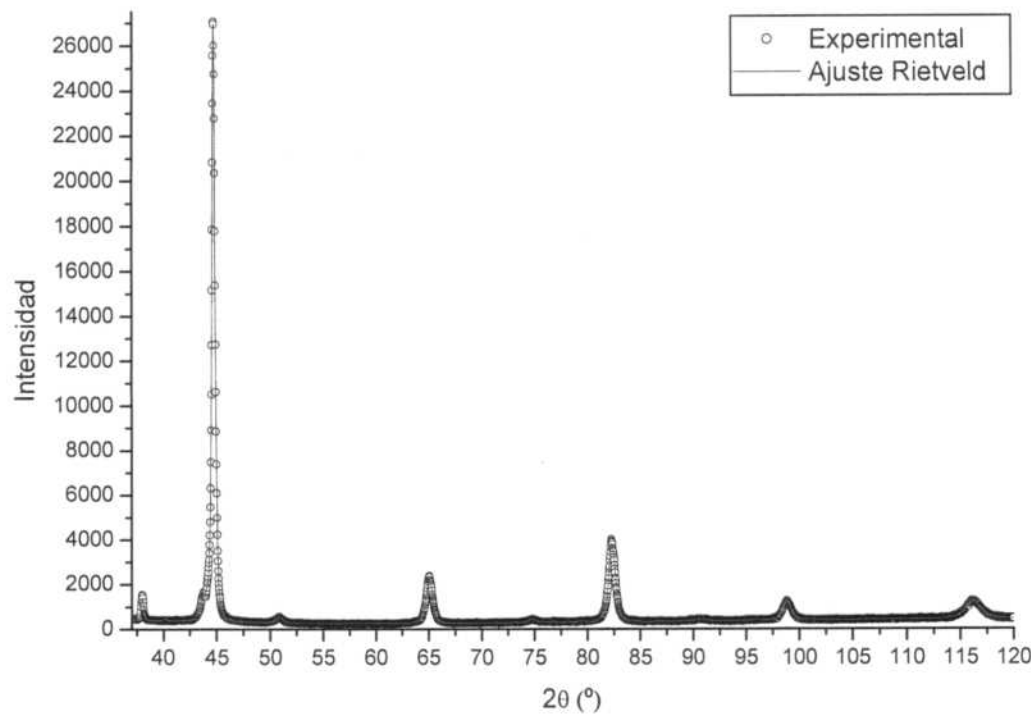


Figura A.2.4. Difractograma tomado para la Muestra 4 (tratada térmicamente en dilatómetro y enfriada a 250 °C/hora) con monocromador.

Muestra 5: Austenizada a 1050 °C + enfriamiento a 200 °C/h (dilatómetro)



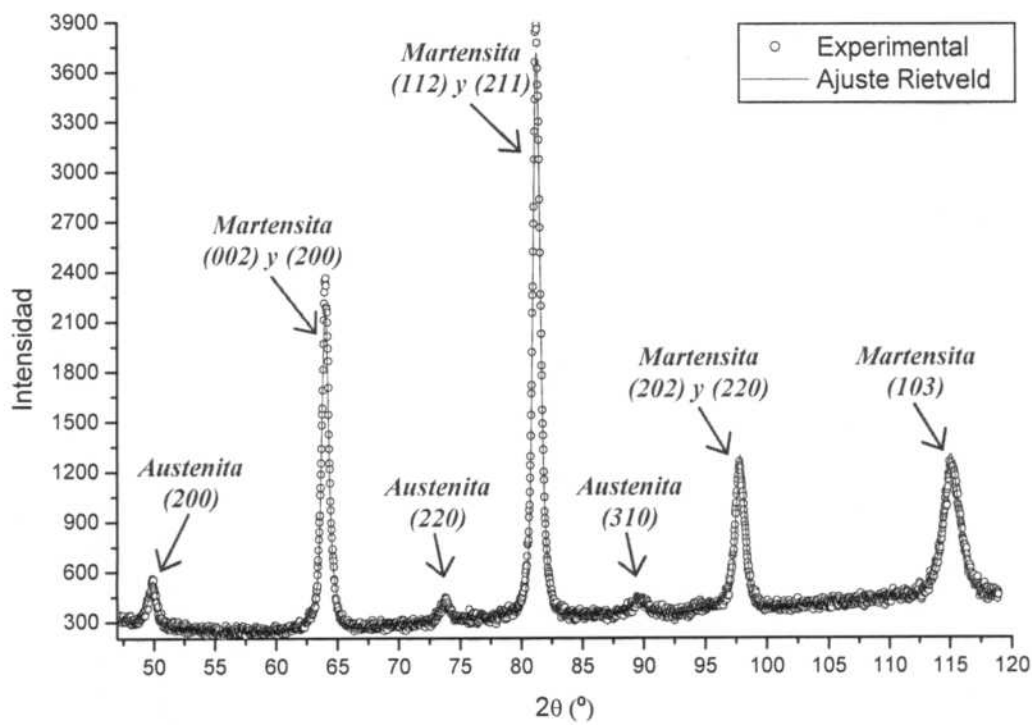
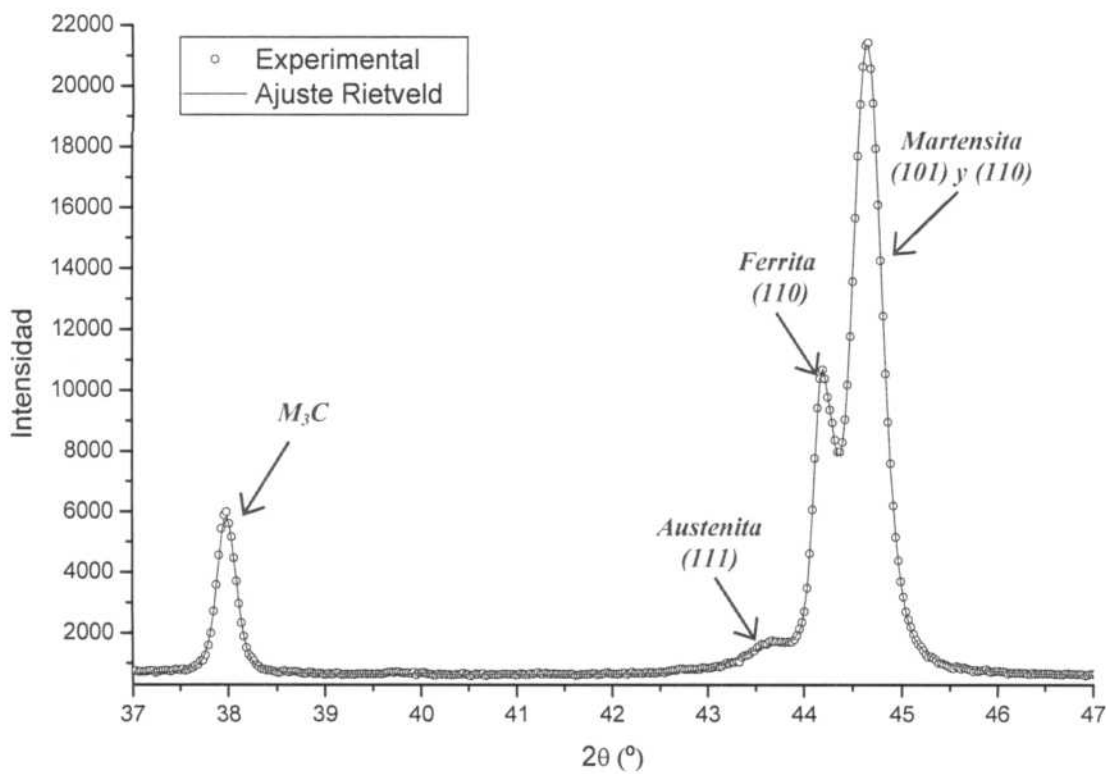
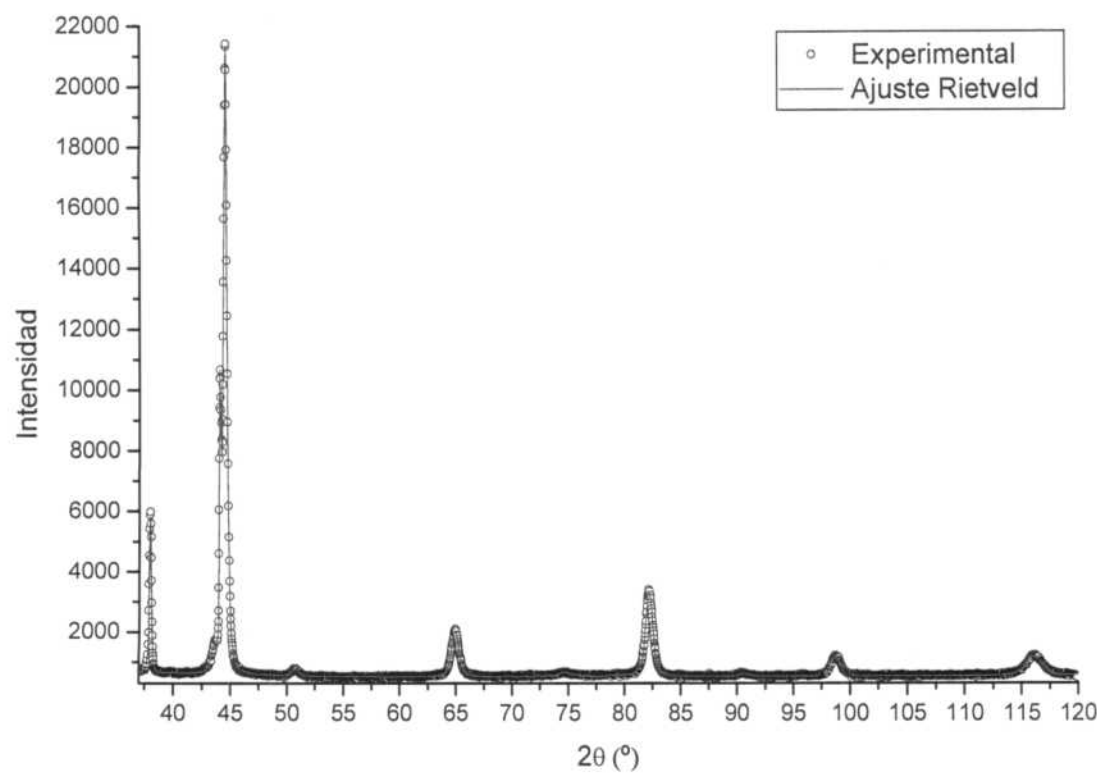


Figura A.2.5. Difractograma tomado para la Muestra 5 (tratada térmicamente en dilatómetro y enfriada a 200 °C/hora) con monocromador.

Muestra 6: Austenizada a 1050 °C + enfriamiento a 150 °C/h (dilatómetro)



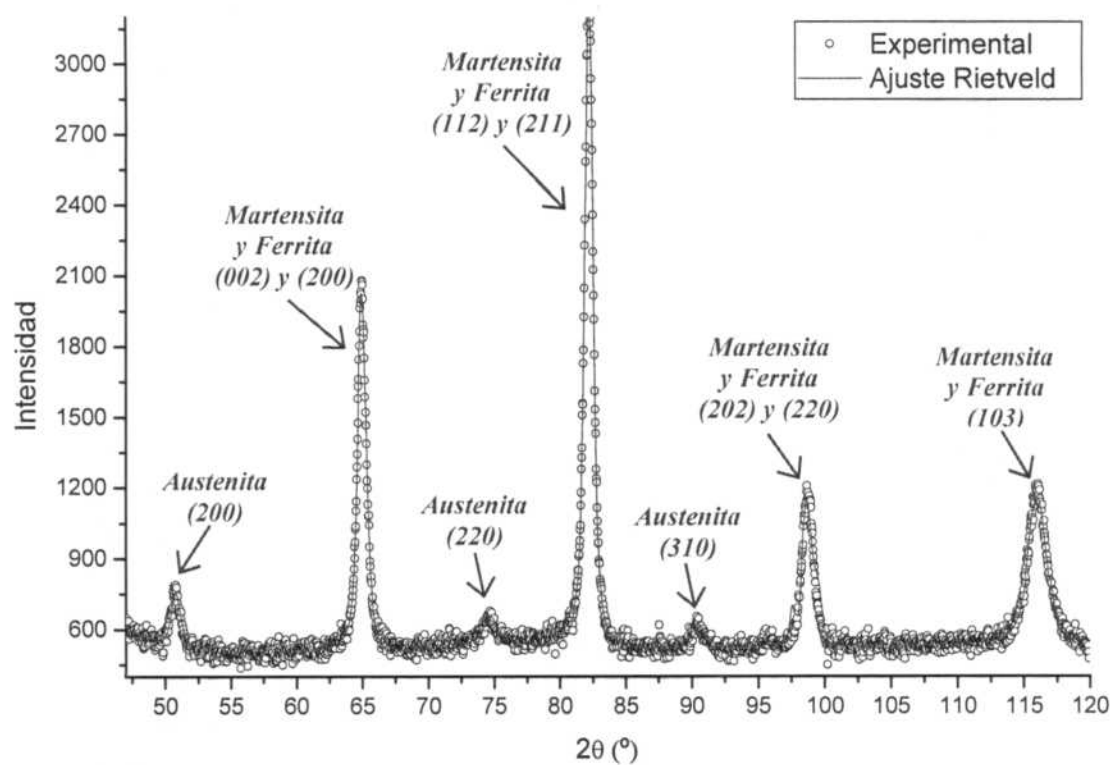
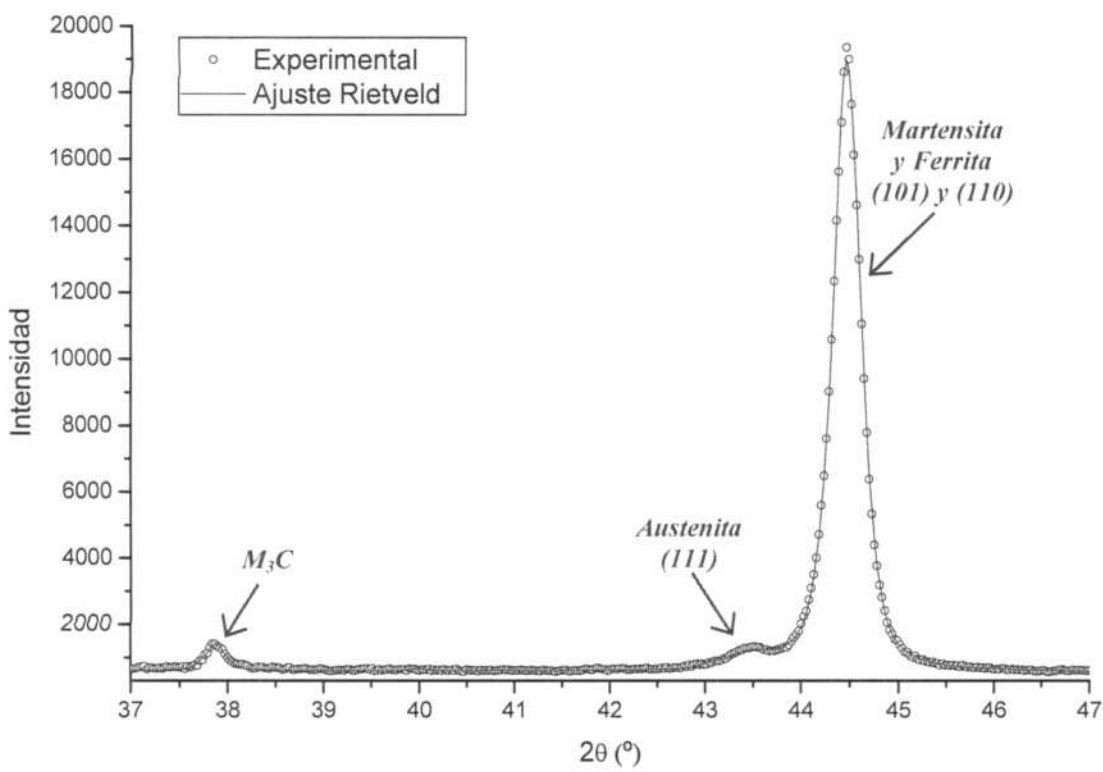
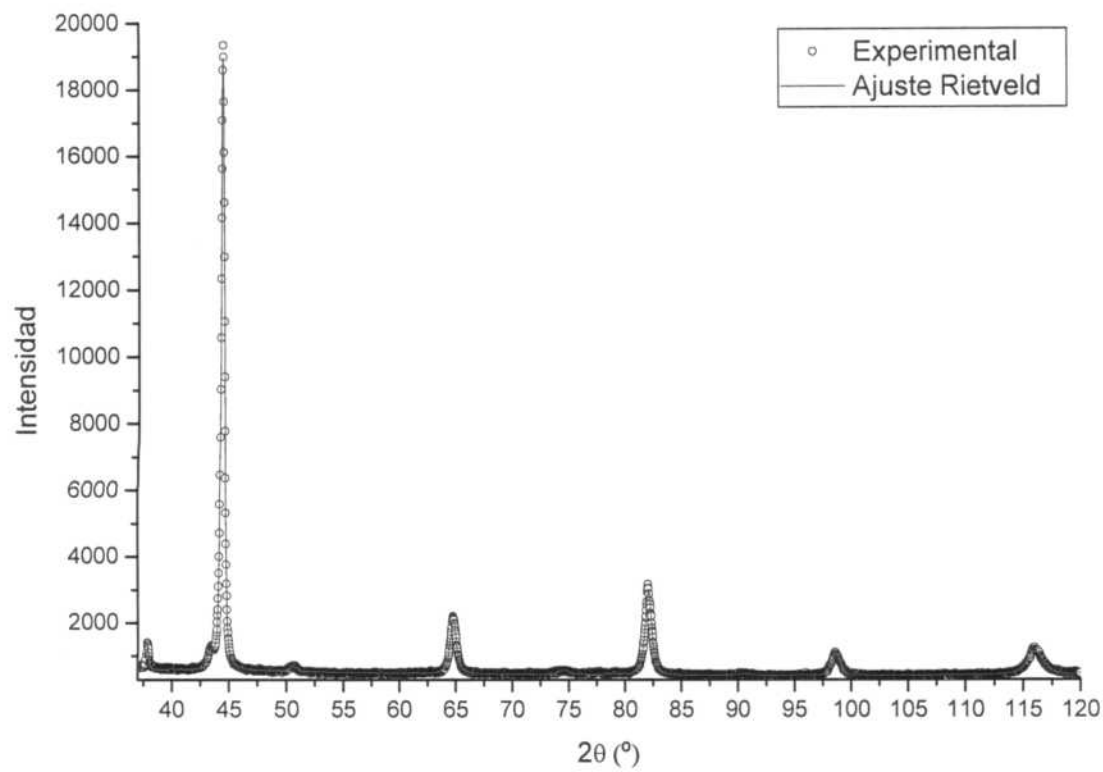


Figura A.2.6. Difractograma tomado para la Muestra 6 (tratada térmicamente en dilatómetro y enfriada a 150 °C/hora) con monocromador.

Muestra 7: Austenizada a 1050 °C + enfriamiento a 125 °C/h (dilatómetro)



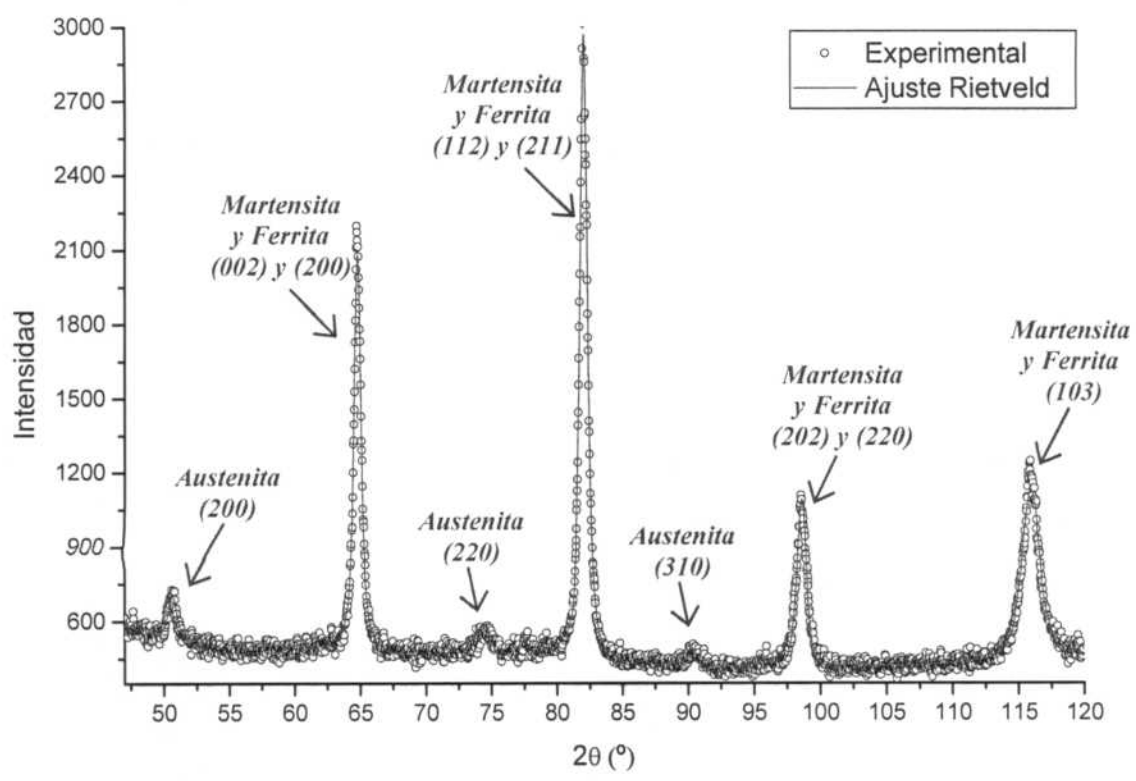
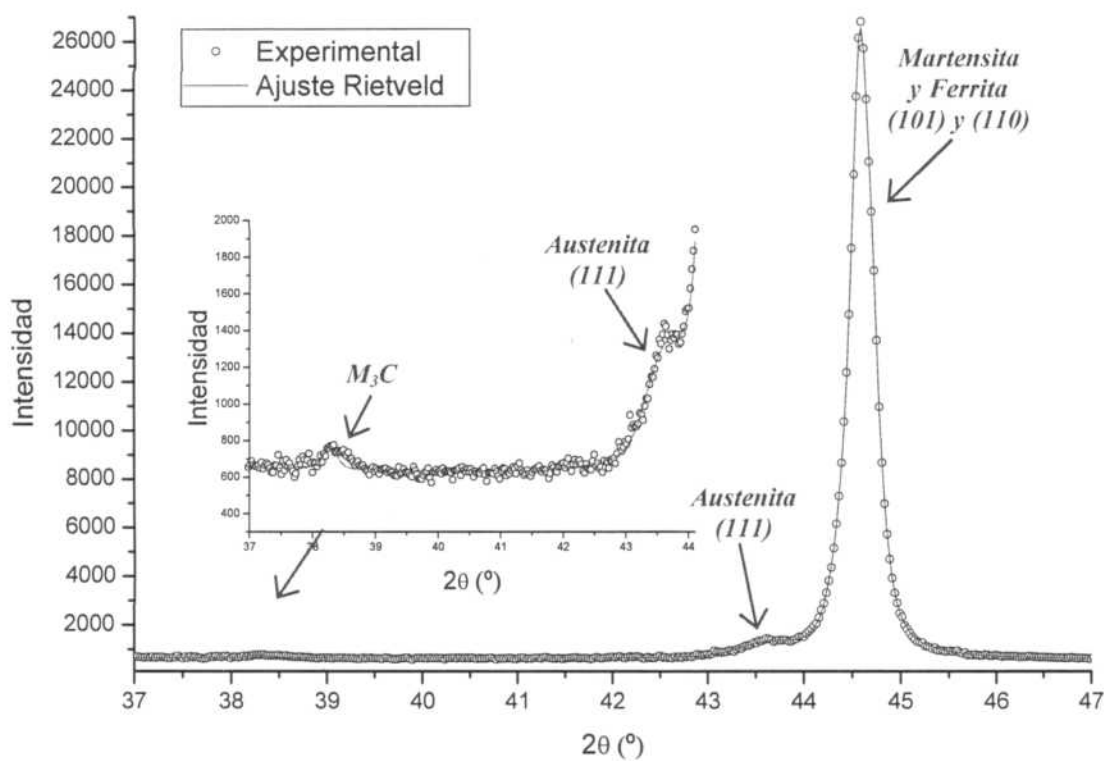
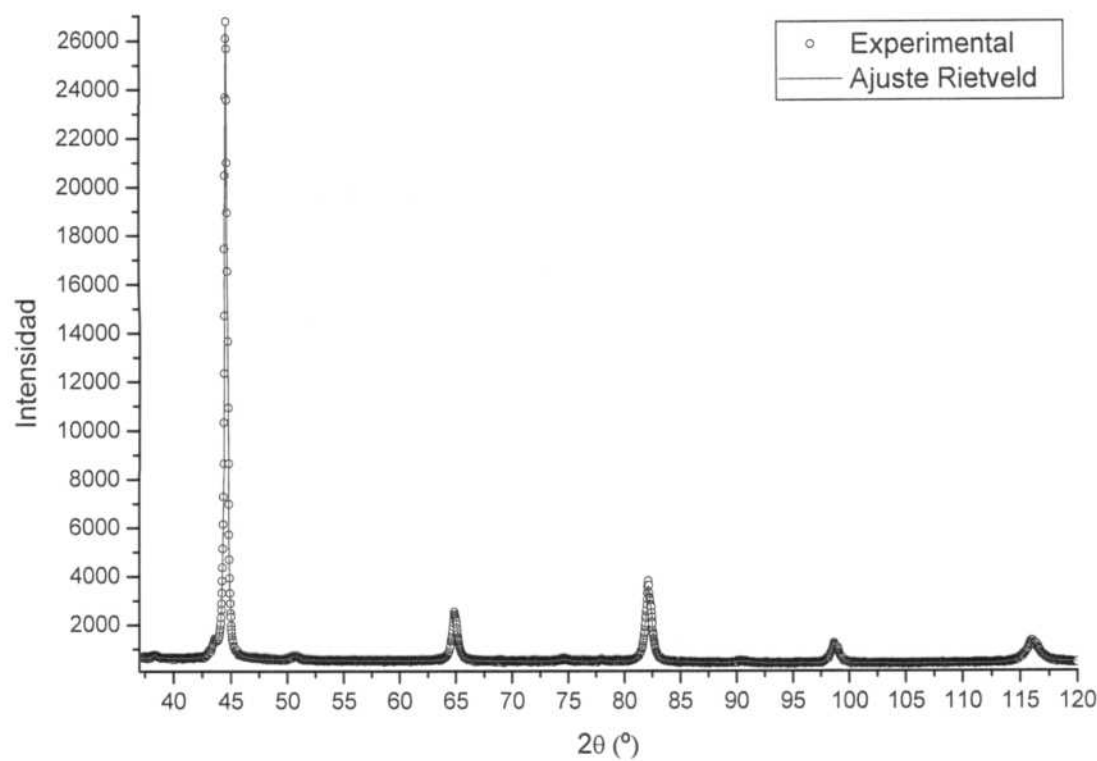


Figura A.2.7. Difractograma tomado para la Muestra 7 (tratada térmicamente en dilatómetro y enfriada a 125 °C/hora) con monocromador.

Muestra 8: Austenizada a 1050 °C + enfriamiento a 115 °C/h (dilatómetro)



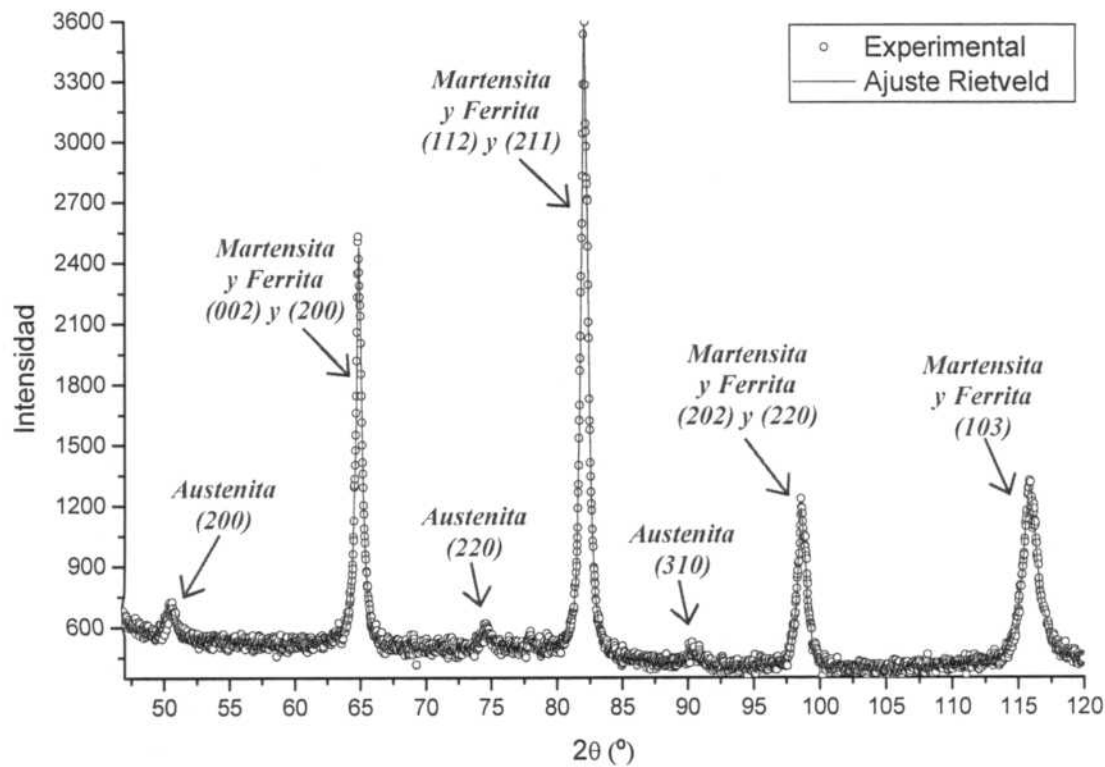
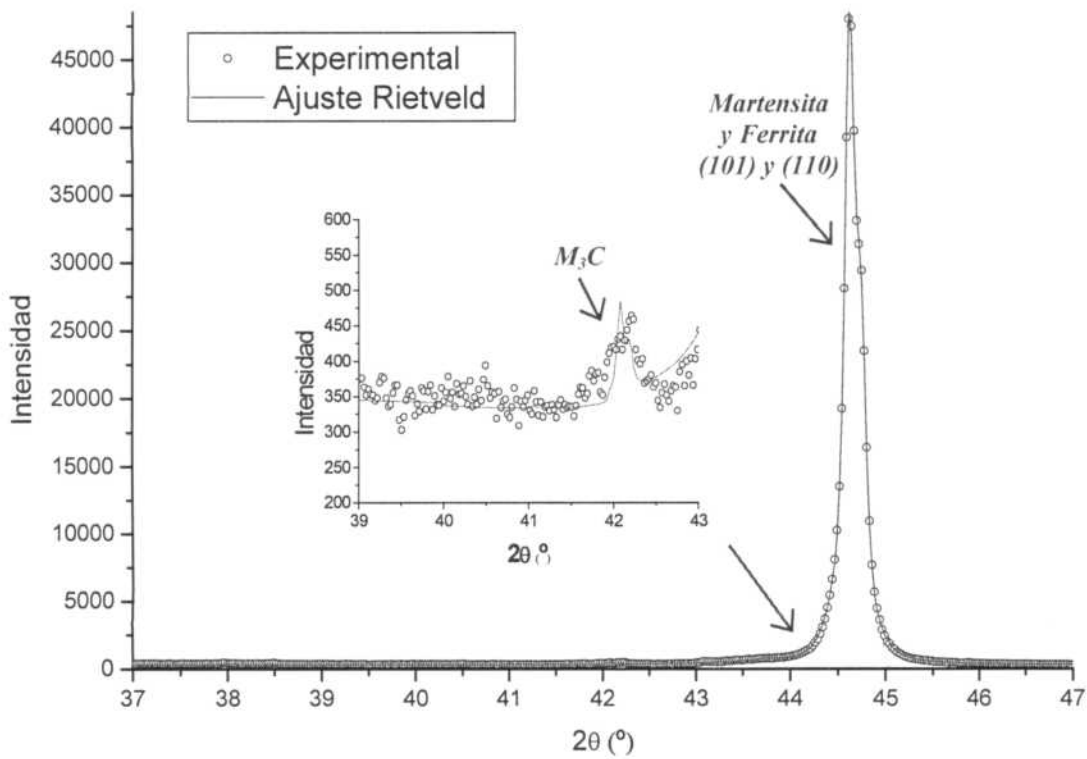
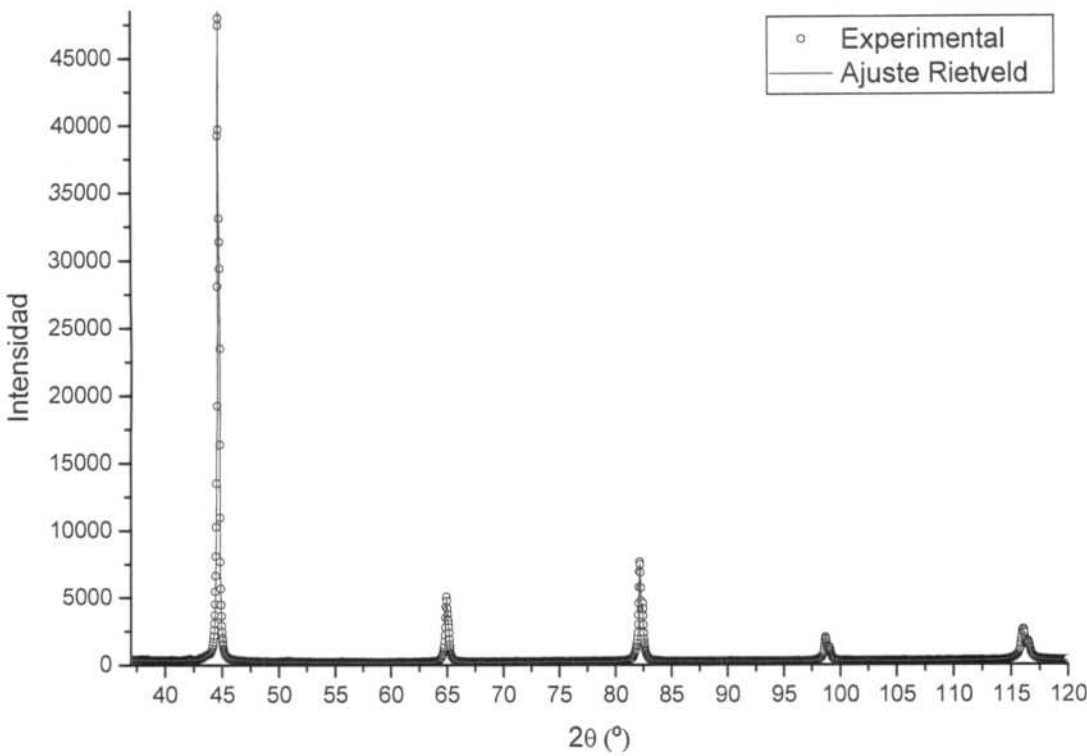


Figura A.2.8. Difractograma tomado para la Muestra 8 (tratada térmicamente en dilatómetro y enfriada a 115 °C/hora) con monocromador.

Muestra 9: Austenizada a 1050 °C + enfriamiento a 100 °C/h (horno tubular)



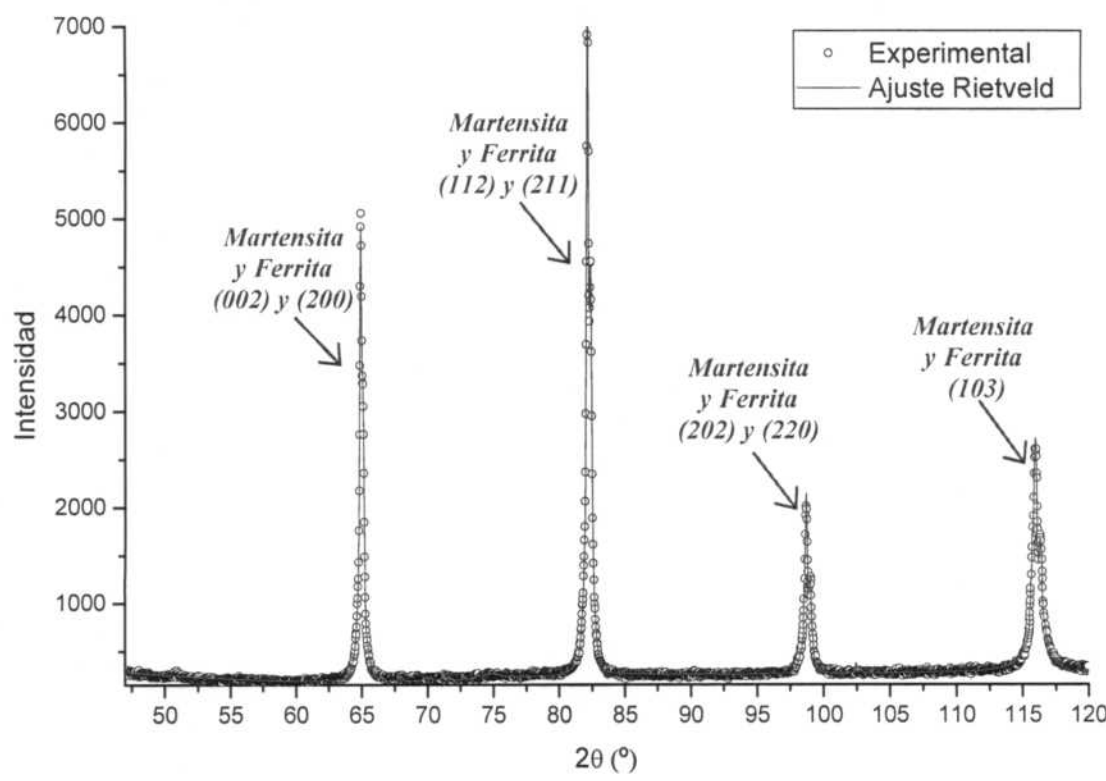
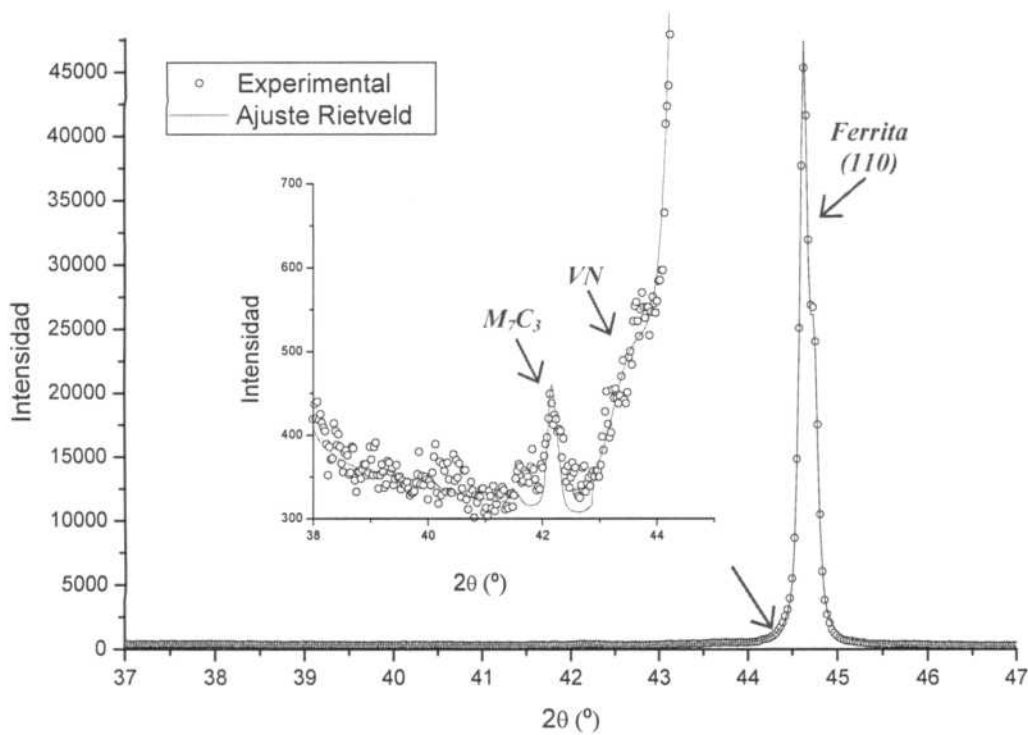
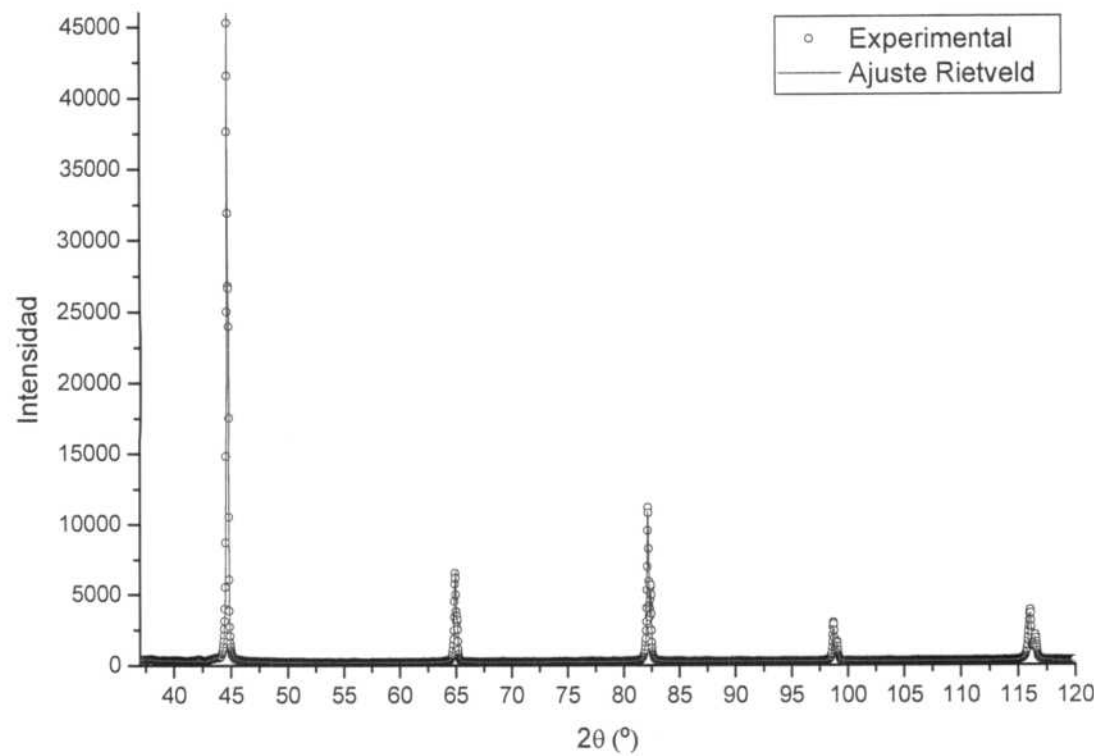


Figura A.2.9. Difractograma tomado para la Muestra 9 (tratada térmicamente en horno tubular y enfriada a 100 °C/hora) con monocromador.

Muestra 10: Austenizada a 1050 °C + enfriamiento a 50 °C/h (horno tubular)



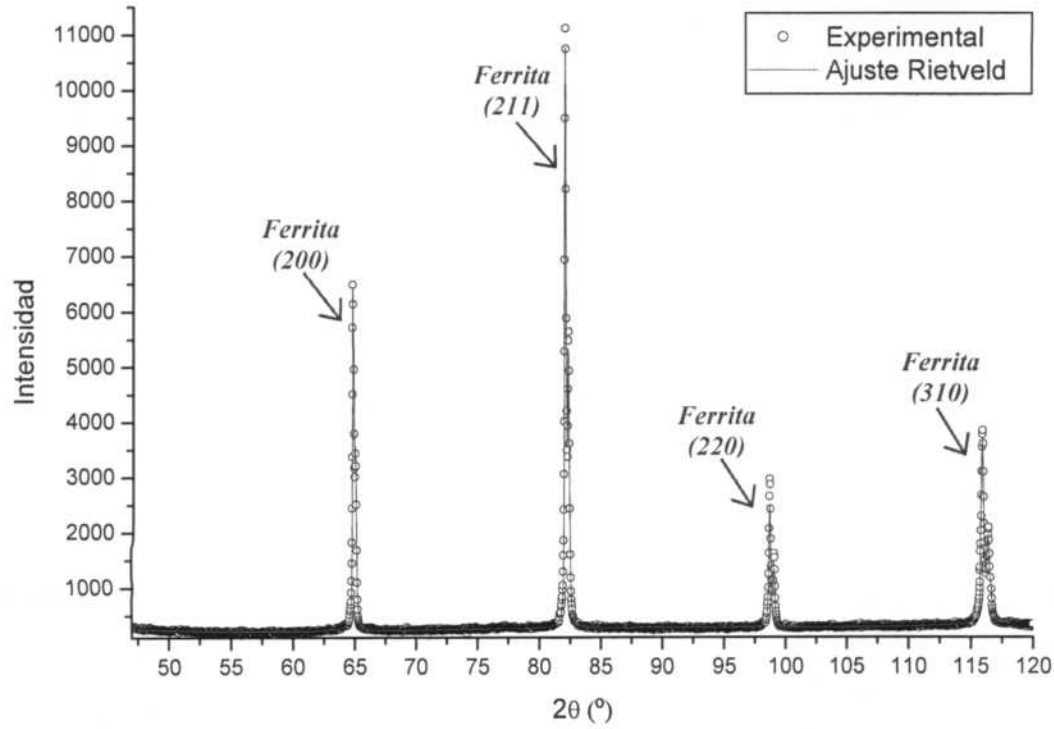


Figura A.2.10. Difractograma tomado para la Muestra 10 (tratada térmicamente en horno tubular y enfriada a 50 °C/hora) con monocromador.

Se podría sugerir la presencia de carburos de tipo M_7C_3 y de tipo $(V, Nb)N$, pero la intensidad de los picos correspondientes es muy baja.

De lo expuesto se desprende que la información obtenida sin monocromador y las conclusiones que se infieren de ella para las fases mayoritarias siguen siendo válidas, sirviendo estas nuevas mediciones como refuerzo a lo enunciado en el Capítulo 4. En el caso de fases minoritarias las mediciones con monocromador agregan datos en el sentido que permiten observar picos de baja intensidad por sobre la radiación de fondo. Esto condujo a distinguir la fase austenita retenida con mayor facilidad. Por otra parte se fortalece la hipótesis presentada en A.1 y discutida en la sección 6.6 sobre la orientación relativa favorable entre el haz difractado y los precipitados de tipo M_3C , ya que aparecen o no picos de intensidad reforzada pertenecientes a esta estructura dependiendo de la posición de las muestras con respecto al haz. Se concluye que la determinación de este tipo de precipitados mediante Difracción de Rayos X es extremadamente sensible a un mínimo cambio en la posición de la muestra. Esta misma hipótesis podría ser válida incluso para otros precipitados, como por ejemplo para los de tipo $M_{23}C_6$, según se desprende de la comparación de los difractogramas tomados con (Figura 5.2.3) y sin (Figura A2.3) monocromador para la Muestra 3 (enfriada a 300°C/h en dilatómetro).

Referencias

- [1] The T91/P91 Book, Vallourec & Mannesmann Tubes, France (1999).
- [2] C.P. Ramos, A. Sztrajman, R. Bianchi, C.A. Danón, C. Saragovi, *Mössbauer spectroscopy analysis on a tempered martensitic 9% Cr steel*, Hyperfine Interactions 195 (2010) p. 257–263.
- [3] N. Zavaleta Gutiérrez, J. Marrero, C. A. Danón, H. de Cicco, M. I. Luppo, *Evolution of precipitated phases during prolonged tempering in a 9%Cr1%MoVNb ferritic-martensitic steel: influence on creep performance*, Materials Science and Engineering A 528 (2011) p. 4019-4029.
- [4] ASM Metals Handbook, *Properties and Selection: Iron and Steels and High Performance Alloys*, ASM International Materials Park, Ohio, Vol. 1 (1990).
- [5] Z. Nishiyama, *Martensitic Transformation*, Academic press (1978).
- [6] J. C. Brachet, PhD. Thesis, Université de Paris-Sud, Orsay (1996).
- [7] C. Y. Kung, J. J. Rayment, *An examination of the validity of existing empirical formulae for the calculation of Ms Temperature*, Metallurgical Transactions 13A (1982) p. 328.
- [8] ASM Metals Handbook, *Alloy Phase Diagrams*, ASM International Materials Park, Ohio, Vol. 3 (1985).
- [9] K. Bungardt, E. Kunze, E. Horne, *Untersuchungen über den aufbau des systems eisen-chrom-kohlenstoff*, Archiv für das eisenhüttenwesen 29 (1958) p. 193-203.
- [10] V. Tsibulsky, S. Subbotin, M. Khoroshev, *Application of Integrated Computer Model DESAE (Dynamic Energy System – Atomic Energy) for Performing Global Analysis in INPRO Assessment Studies*, Proc. Int. Congress on Advances in Nuclear Power Plants (ICAPP), American Nuclear Society (ANS), Reno (2006).
- [11] Red Book, *Uranium 2005: Resources, Production and Demand*, OECD/IAEA (2005).
- [12] IAEA-TECDOC 1639, *Assessment of Nuclear Energy Systems Based on a Closed Nuclear Fuel Cycle with Fast Reactors*, International Atomic Energy Agency, Vienna (2010).
- [13] IAEA-TECDOC 1362, *Guidance for the evaluation of innovative Nuclear Reactors and Fuel Cycles (INPRO)*, International Atomic Energy Agency, Vienna (2003).
- [14] <http://www.gen-4.org/>, Introduction to Generation IV Nuclear Energy Systems and the International Forum.
- [15] http://www.ne.doe.gov/genIV/Roadmap_Executive_Summary_4-15-03.pdf.
- [16] K. Natesan, S. Majumdar, P. S. Shankar, V. N. Sha, *Preliminary Materials Selection Issues for the next generation nuclear plant reactor pressure vessel*, Argonne National Laboratory, ANL-Ext-06-45 Report (2006).
- [17] 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 (2007-2008).
- [18] 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 (2007-2008).
- [19] S. Morito, H. Yoshida, T. Maki, X. Huang, *Effect of block size on the strength of lath martensite in low carbon steels*, Materials Science and Engineering A 438-440 (2006) p. 237-240.

- [20] R. L. Klueh, *Elevated-temperature ferritic and martensitic steels and their application to future nuclear reactors*, Oak Ridge National Laboratory (2004).
- [21] F. B. Pickering, A. D. Vassiliou, *Effect of austenitizing temperature on 9Cr-1Mo steel*, Metal Technology (1980) p. 409-413.
- [22] K. Maruyama, K. Sawada, J. Koike, *Strengthening mechanical of creep resistant tempered martensitic steel*, ISIJ International 41 (2001) p. 641-653.
- [23] J. Hald, L. Korcakova, *Precipitate stability in creep resistant ferritic steels: experimental investigation and modeling*, ISIJ International 43 (2003) p. 420-427.
- [24] N. Saunders, A. P. Miodownik, *Calphad: a Comprehensive Guide*, Pergamon Materials Series ISBN 13 9780080528434 (1998).
- [25] Madeleine Durand-Charre, *Microstructure of steels and cast irons*, Springer (2004) p. 73.
- [26] H. K. D. H. Bhadeshia, *Design of ferritic creep-resistant steels*, ISIJ International 41 (2001) p. 626-640.
- [27] J. Hald, *Metallurgy and creep properties of new 9-12% Cr*, Steel Research 67 (1996) p. 369-374.
- [28] A. Zielinska-Lipiec, A. Czyrska-Filemonowicz, P. J. Ennis, 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.
- [29] M. Yoshino, Y. Mishima, Y. Toda, H. Kushima, K. Sawada, *Phase equilibrium between austenite and MX carbonitride in a 9Cr-1Mo-V-Nb steel*, ISIJ International 45 (2005) p. 107-115.
- [30] H. D. Kim, I. S. Kim, *Effect of austenitizing temperature on microstructure and mechanical properties of 12%Cr steel*, ISIJ International 34 (1994) p. 198-204.
- [31] K. Kaneko, S. Matsumura, A. Sadakata, K. Fujita, W. J. Moon, S. Ozaki, N. Nishimura, Y. Tomokiyo, *Characterization of carbides at different boundaries of 9Cr-steel*, Materials Science and Engineering A374 (2004) p. 82-89.
- [32] F. Abe, T. Horiuchi, M. Taneike, K. Sawada, *Stabilization of martensitic microstructure in advanced 9Cr steel during creep at high temperature*, Materials Science and Engineering A378 (2004) p. 299-303.
- [33] H. Cerjak, P. Hofer, B. Schaeffernak, *The influence of microstructural aspects on the service behavior of advanced power plant steel*, ISIJ International 39 (1999) p. 874-888.
- [34] K. Yamada, M. Igarashi, S. Muneki, F. Abe, *Creep properties affected by morphology of MX in high-Cr ferritic steels*, ISIJ International 41 (2001) p. 116-120.
- [35] N. Zavaleta Gutiérrez, Tesis doctoral, Instituto Sábato, UNSAM (2011).
- [36] S. Saroja, P. Parameswaran, M. Vijayalakshmi, V. S. Raghunathan, *Prediction of microstructural states in Cr-Mo steels using phase evolution diagrams*, Acta Metallurgica et Materialia 43 (1995) p. 2985-3000.
- [37] S. Saroja, M. Vijayalakshmi, V. S. Raghunathan, *Effect of prolonged exposures of 9Cr-1Mo-0.07C steel to elevated temperatures*, Materials Transactions JIM 34 (1993) p. 901-906.
- [38] R. Honeycombe, H. K. D. H. Bhadeshia, *Steel: Microstructure and properties*, Butterworth Heinemann (2000).
- [39] W. B. Jones, C. R. Hills, D. H. Polonis, *Microstructural evolution of modified 9Cr-1Mo steel*, Metallurgical Transactions 22A (1991) p. 1049-1058.

- [40] V. Foldyna, A. Jakobova, V. Vodarek, Z. Kubon, *Chromium modified steels: metallurgical understanding*, Materials for advanced power engineering, Kluwer Academic Publishers, Part 1 (1994) p. 453-464.
- [41] P. Maynier, J. Dollet, P. Bastien, *Revue de Métallurgie* 67 (1970) p. 343-351.
- [42] A. Constant, *Revue Traitement Thermique* (1963) p. 15-51.
- [43] 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.
- [44] 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.
- [45] 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.
- [46] 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.
- [47] C. Hurtado Noreña, C. A. Danón, M. I. Luppo, P. Bruzzoni, *Identificación de carbonitrúros en aceros 9Cr por difracción de Rayos X usando luz sincrotrón*, XXXVII Reunión Anual de la AATN, Buenos Aires (2010).
- [48] M. Ipohorsky, *Microscopia Electrónica de Transmisión*, apuntes de la Maestría en Ciencia y Tecnología de Materiales, Instituto de Tecnología, UNSAM.
- [49] M. Ipohorsky, *Microscopia Electrónica de Barrido*, apuntes de la Maestría en Ciencia y Tecnología de Materiales, Instituto de Tecnología, UNSAM.
- [50] J. D. Hermida, *Difracción de Rayos X*, apuntes de la Maestría en Ciencia y Tecnología de Materiales, Instituto de Tecnología, UNSAM.
- [51] H. Frauenfelder, *The Mössbauer Effect*, W. A. Benjamin Inc. (1962).
- [52] G. K. Wertheim, *Mössbauer Effect: Principles and Applications*, Academic Press (1964).
- [53] T. E. Cranshaw, B. W. Dale, G. O. Longworth, C. E. Johnson, *Mössbauer Spectroscopy and its Applications*, Cambridge University Press (1985).
- [54] N. N. Greenwood, T. C. Gibb, *Mössbauer Spectroscopy*, Chapman and Hall (1971).
- [55] G. K. Prior, *The Role of Dilatometry in the Characterization of Steels*, Materials Forum 18 (1994) p. 265-276.
- [56] R. A. Serway, *Física*, McGraw Hill (1992) p. 526-529.
- [57] H. Okamoto, *The C-Fe (Carbon-Iron) system*, Journal of Phase Equilibria 13, Vol. 5 (1992) p. 543.
- [58] L. Lutterotti, S. Matthies, H.R. Wenk, *MAUD: a friendly Java program for material analysis using diffraction*, IUCr: Newsletter of the CPD 21 (1999) p. 14-15.
- [59] N. C. Popa, *The (hkl) Dependence of Diffraction-Line Broadening Caused by Strain and Size for all Laue Groups in Rietveld Refinement*, Journal of Applied Crystallography 31 (1998) p. 176-180.
- [60] P. Villars, K. Cenzual, *Pearson's Crystal Data*, Crystal Structure Database for Inorganic Compounds, ASM International (2007).
- [61] T. Roisnel, J. Rodriguez-Carvajal, *WinPLOTR: a Windows tool for powder diffraction patterns analysis*, Materials Science Forum, Seventh European Powder Diffraction Conference (2000) p. 118-123.

- [62] G. Long, *The ideal Mössbauer Effect absorber thickness*, Mössbauer Effect Reference and Data Journal 6 (1983) p. 42-49.
- [63] R. Brand, *Programa Normos*, International Rep. Angewandte Physik, University Duisburg (1987).
- [64] C. Liu, D. Zhang, Y. Liu, Q. Wang, Z. Yan, *Investigation on the precipitation behaviour of M_3C phase in T91 ferritic steels*, Nuclear Engineering and Design 241 (2011) p. 2411-2415.
- [65] G. Principi, R. Frattini, M. Magrini, *Mössbauer analysis of carbides extracted from heat-treated alloy-steel*, Gazzeta Chimica Italiana 113 (1983) p. 281.
- [66] R. L. Klueh, *Reduced-activation bainitic and martensitic steels for nuclear fusion applications*, Current Opinion in Solid State and Materials Science 8 (2004) p. 239-250.
- [67] L. S. Kremnev, *Influence of Steel Alloying Components on Martensite Tetragonality*, <http://arxiv.org/abs/1108.3420>, Cornell University Library.
- [68] N. Jia, Z. H. Cong, X. Sun, S. Cheng, Z. H. Nie, Y. Ren, P. K. Liaw, Y. D. Wang, *An in situ high-energy X-ray diffraction study of micromechanical behavior of multiple phases in advanced high-strength steels*, Acta Materialia 57 (2009) p. 3965-3977.
- [69] S. Morooka, N. Sato, M. Ojima, S. Harjo, Y. Adachi, Y. Tomota, O. Umezawa, *In situ neutron diffraction study on work hardening behavior in a ferrite-martensite dual phase steel*, International Journal of Automotive Engineering 2 (2011) p. 131-136.
- [70] B. Ning, Y. Liu, Q. Shi, Z. Gao, L. Yang, *Effects of Austenite Stabilization on the onset of martensite transformation in T91 steel*, J. Mater. Sci. Technol. 24 (2008) p. 202-206.
- [71] G. K. Wertheim, V. Jaccarino, J. H. Wernick, D. N. E. Buchanan, *Range of the exchange interaction in iron Alloys*, Physical Review Letters 12 (1964) p. 24-27.
- [72] H.K.D.H. Bhadeshia, R.W.K. Honeycombe, *Steels, microstructure and properties*, Third Edition, Elsevier (2006) p. 200.
- [73] J. Nutting, J. W. Davis, D. J. Michel, *Proc. Topical Conf. on Ferritic Alloys for Use in Nuclear Energy Technologies*, TMS-AIME, Warrendale (1984) p. 3-16.
- [74] Y. Tsuchida, K. Okamoto, Y. Tokunaga, *Improvement of Creep Rupture Strength of High Cr Ferritic Steel by Addition of W*, ISIJ International 35 (1995) p. 317-323.
- [75] R. S. Fidler, *Laboratory Note No. RD/L/N 9/77*, Central Electricity Research Laboratories, Leatherhead, Surrey (1977).
- [76] M. Lomozic, A. Zielińska-Lipiec, *Microscopic analysis of the influence of multiple thermal cycles on simulated HAZ toughness in P91 steel*, Archives of Metallurgy and Materials 53 (2008) p. 1025-1034.

Trabajos presentados durante la realización de la Tesis de Maestría

Este trabajo de Tesis dio lugar a dos presentaciones a Congresos y un Seminario:

- 11° Congreso Binacional de Metalurgia y Materiales SAM/CONAMET 2011

Rosario, 18-21 de Octubre de 2011

"Caracterización de un acero ASTM A213 T91 en ciclos de enfriamiento continuo"

D. A. Carrizo, C. A. Danon, C. P. Ramos

Modalidad: póster

- XXXVIII Reunión Anual de la Asociación Argentina de Tecnología Nuclear

Buenos Aires, 14-18 de Noviembre de 2011

"Comportamiento en transformación de un acero ASTM A213 T91 durante el enfriamiento continuo"

D. A. Carrizo, C. A. Danon, C. P. Ramos

Modalidad: conferencia invitada

- Ciclo 2011 de Seminarios del Departamento de Física de la Materia Condensada de la GIIA - CAC - CNEA

Buenos Aires, 5 de Diciembre de 2011

"Comportamiento en transformación de un acero ASTM A335 P91 durante el enfriamiento continuo"

D. A. Carrizo, C. A. Danon, C. P. Ramos

Modalidad: conferencia invitada

- Trabajo para ser enviado a la revista "Journal of Nuclear Materials" en redacción.

Agradecimientos

Quisiera agradecer a las personas que han colaborado para la realización del presente trabajo:

- En primer lugar al Instituto de Tecnología “Jorge A. Sabato” por otorgarme la beca para realizar la Maestría en Ciencia y Tecnología de Materiales.
- A las autoridades de los Departamentos de Materiales y de Materia Condensada de la GIyA del Centro Atómico Constituyentes de la Comisión Nacional de Energía Atómica donde fue desarrollado este trabajo.
- A mis directores, la Dra. Cinthia Ramos y el Dr. Ariel Danón, dos personas a las que admiro, tanto en lo profesional como en lo personal. Gracias por brindarme la inspiración y la motivación que necesito para continuar creciendo.
- Al personal del Instituto de Tecnología “Jorge A. Sabato”, en particular al Dr. Ricardo Carranza porque siempre está dispuesto a brindar ayuda y a solucionar los problemas.
- A Graciela, Silvia y Fernanda, por su cordialidad.
- A Sergio Aricó y a Carolina Komar Varela, quienes fueron muy amables en prestarme el horno y la computadora.
- A Julio Papalia por los encapsulados de vidrio.
- A Ramón Castillo Guerra, Ricardo Montero y Guillermo Arnaldo por su gran ayuda en el área de metalografía.
- A Claudio Di Grillo por los diagramas de difracción de rayos X.
- A Adriana Domínguez, Gonzalo Zbihlei y Pablo Reynoso por la operación del microscopio electrónico de barrido del Departamento de Materiales.
- A Daniel Vega y Alicia Petragalli por los diagramas de rayos X, por su paciencia y por considerar prioritarias mis muestras una vez instalado el nuevo equipo.
- A María Claudia Marchi por la operación del FEG.SEM, cuyas imágenes tanto aportaron en este trabajo.
- A María Rosa Epis por las mediciones de carbono.
- A la Dra. Celia Saragovi por sus sugerencias.
- A mis amigos de la Maestría, en particular a Pamela por su amistad y compañía.
- A mi familia que me apoyó siempre en mis proyectos.
- A Martín, por recorrer a mi lado este camino y ayudarme a ser una mejor persona.

