

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

**Comportamiento en transformación y caracterización
microestructural de aceros para recipientes a presión de
reactores nucleares**

Por Ing. Vanina Gisela Dutto

Directores

Dra. María Inés Luppó

Dr. Claudio Ariel Danón

(*) Tesis para optar al título de *Magister en ciencia y tecnología de los materiales*

República Argentina

2021

Agradecimientos

Al Ingeniero Guillermo Anteri por facilitarnos el material de estudio y por su asesoría.

A mis directores, Dra. María Inés Luppó y Dr. Claudio Ariel Danon, por su gran generosidad a la hora de transmitir sus conocimientos, por la dedicación durante el transcurso de la tesis, y por brindarme la posibilidad de continuar con mi formación, gracias infinitas.

A todo el personal de la Gerencia de Materiales, a Ramón Castillo Guerra, Ricardo Montero y Guillermo Arnaldo de la División de Metalografía y ensayos termomecánicos, a Patricia Bozzano, Adriana Dominguez, Gonzalo Zbihlei y Ana Lucía Marzocca de la División de Microscopía Electrónica, a Claudio Di Grillo de la División Difracción de Rayos X, a la División Fractura, a Lucas Pascual, a José Mijares y, a todos mis compañeros por su profesionalismo, por su solidaridad y por tanta calidez, muchísimas gracias.

Al Dr. Daniel Vega de la Gerencia de Investigación y Aplicaciones, no me alcanzan las palabras para agradecerle, excelente profesional y persona.

Al Ing. Andrés Pastor y al Ing. Ismael Nuñez Pettinari por sus consejos y por transmitir su experiencia y conocimientos.

A la CNEA y al Instituto Sabato, al Dr. Ricardo Carranza por darme la posibilidad de realizar la maestría, a Diego Millone, Ana Kurcin, Fernando Necol y a Sebastián Torcisi siempre presentes, excelentes compañeros.

Por último, a mi familia, pareja y amigos, los más importantes, incondicionales.

Resumen

Con la realización de este trabajo se profundiza en la Gerencia Materiales de CNEA el estudio de aspectos seleccionados de la microestructura y el comportamiento en transformación de dos aceros de bajo carbono y baja aleación, a saber, el SA 533 Grado B Clase 1 y el SA 508 Grado 3 Clase 1, de amplio uso en la fabricación de recipientes a presión para reactores nucleares.

En el caso del acero SA 533 Grado B Clase 1 se diseñaron ciclos térmicos de enfriamiento continuo que condujeron, variando la velocidad de enfriamiento desde austenita, a estados microestructurales presentes habitualmente en la zona afectada por el calor (ZAC) de los cordones de soldadura del mismo. Estos ciclos se llevaron a cabo en un simulador termomecánico Gleeble provisto de un cabezal para dilatometría. Se estudiaron muestras con tiempos de enfriamiento entre 800 °C y 500 °C ($t_{8/5}$) de 6 s, 60 s, 108 s y 400 s. Las curvas dilatométricas obtenidas permitieron estimar temperaturas críticas para las diferentes transformaciones de la austenita. Luego de los ciclos térmicos, las muestras fueron caracterizadas utilizando microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido, mediciones de dureza y difracción de rayos X. Para la mayor velocidad de enfriamiento ($t_{8/5} = 6$ s) se obtuvo una muestra casi 100 % martensítica, a excepción de una pequeña fracción de austenita retenida, donde se pudieron apreciar zonas de martensita tipo listón y martensita coalescida con probable autorevenido. Para la menor velocidad de enfriamiento ($t_{8/5} = 400$ s), si bien la microestructura mayoritaria sugiere la presencia de bainita, se encontraron zonas aisladas con morfología en bloque, que podrían corresponder al constituyente metalográfico martensita-austenita (M-A). Para los enfriamientos intermedios ($t_{8/5} = 60$ s y 108 s) se obtuvo una microestructura mayoritariamente bainítica, sin poderse descartar la presencia de una pequeña fracción de martensita.

Mediante difracción de rayos X se determinó la presencia de austenita retenida y cementita en todas las muestras analizadas. Del mismo modo, se corroboró la disminución de los anchos de los picos de difracción con la disminución de la velocidad de enfriamiento, lo que indicaría que la microestructura resultante posee mayor tamaño de dominio de difracción y/o menores microdeformaciones.

En lo que respecta al acero SA 508 Grado 3 Clase 1, se estudió la variación microestructural a lo largo del espesor completo de un anillo forjado y tratado térmicamente, sobre una muestra extraída del mismo en el estado metalúrgico de recepción y usando las técnicas de caracterización ya mencionadas. Se identificaron dos tipos de zonas microestructuralmente diferenciadas, a saber, una matriz y zonas segregadas, cuyas diferencias composicionales fueron medidas con microsonda electrónica. Mediante ensayos de microdureza se determinó que la estructura más fina (esto es, la correspondiente a las zonas segregadas) exhibe valores más altos de dureza que los encontrados para la matriz. No se detectaron variaciones apreciables en cuanto a los aspectos morfológicos de la microestructura a lo largo del espesor del forjado. Por su parte, los análisis de anchos de pico y parámetros microestructurales calculados a partir de ellos -obtenidos por difracción de rayos X- tampoco arrojaron cambios apreciables en el espesor del material bajo estudio. En acuerdo con lo esperado para este material -dada la condición de revenido de alta temperatura en el estado de recepción- se obtuvieron tamaños de dominio de difracción mayores y microdeformaciones menores para el material SA 508 Grado 3 Clase 1 cuando se lo comparó con el SA 533 Grado B Clase 1. Finalmente, a partir de los diagramas de difracción se identificó de manera inequívoca la fase precipitada cementita.

Palabras clave: Aceros para recipientes a presión, Microestructura, Difracción de rayos X

Abstract

This work aims to deepen, at the Gerencia Materiales of CNEA, on the study of selected aspects of the microstructure and the transformation behavior of two low carbon, low alloy steels, namely SA 533 Grade B Class 1 and SA 508 Grade 3 Class 1, widely used in the manufacturing of pressure vessels for nuclear reactors.

In the case of SA 533 Grade B Class 1 steel, continuous cooling thermal cycles were designed that led, varying the cooling rate from austenite, to microstructural states usually present in the heat affected zone (HAZ) of welded seams. The cycles were carried out in a Gleeble thermomechanical simulator equipped with a measuring head for dilatometry. Samples with cooling times between 800 °C and 500 °C ($t_{8/5}$) of 6 s, 60 s, 108 s and 400 s were studied. The dilatometric curves obtained allowed to estimate critical temperatures for the different austenite transformations. After thermal cycles, the samples were characterized using optical microscopy, scanning electron microscopy, hardness measurements and X-ray diffraction.

An almost fully martensitic sample was obtained for the highest cooling rate ($t_{8/5} = 6$ s), except for a small fraction of retained austenite and areas with presence of coalesced martensite, without ruling out the presence of autotempered martensite. An almost completely bainitic sample containing isolated zones with block morphology, that could correspond to the metallographic martensite-austenite (M-A) constituent, was obtained for the lowest cooling rate ($t_{8/5} = 400$ s), and a major bainitic microstructure -in which a low fraction of martensite could not be discarded- was obtained for the intermediate cooling rates ($t_{8/5} = 60$ s and 108 s).

The presence of retained austenite and cementite in all of the analyzed samples was determined by X-ray diffraction. Likewise, the decrease in the width of the diffraction peaks was found following the decrease in the cooling rate, which would indicate that the resulting microstructure has larger diffraction domain size and/or smaller microdeformations.

The microstructural variation along the complete thickness of a forged and heat-treated ring of SA 508 Grade 3 Class 1 steel was studied on a sample extracted from it in the as-received metallurgical state using the already mentioned characterization techniques. Two types of microstructurally differentiated zones were identified, namely a matrix and segregated zones, whose compositional differences were measured with an electron microprobe. Microhardness tests determined that the finer structure (i.e., the one corresponding to the segregated zones) exhibits hardness values higher than the ones found for the matrix. On the other hand, no appreciable variations were detected in the morphological aspects of the microstructure along the thickness of the forged steel. In turn, the analyses of diffraction peak widths and microstructural parameters calculated from them did not show any appreciable change along the thickness of the material either. Larger diffraction domain sizes and smaller microdeformations were obtained for the SA 508 Grade 3 Class 1 material, as expected given the severe tempering condition of this material in the receiving state as compared to SA 533 Grade B Class 1. Finally, from the diffraction diagrams, the cementite precipitated phase was clearly identified.

Key Words: RPV steels, microstructure, X-ray diffraction

Presentación en Congreso emanada de los trabajos realizados para la Tesis.

- “Estudios de simulación de la zona afectada por el calor en la soldadura del acero SA 533 Grado B Clase 1”, V.G. Dutto, G.O. Anteri, D.R. Vega, M.I. Luppó, C.A. Danón, Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales, 18° SAM/CONAMET, 1 al 5 de Octubre de 2018, Bariloche.

Índice

Capítulo 1 : Introducción.....	1
1.1. Aspectos relevantes en la construcción de recipientes a presión para reactores nucleares. Motivación y objetivos del trabajo.....	1
Capítulo 2 : Revisión Bibliográfica.....	3
2.1. Reactores nucleares.....	3
2.2. Recipiente a presión del reactor (RPR).....	3
2.2.1. Selección de materiales para los RPR nucleares.....	4
2.2.1.1. Materiales de placa.....	4
2.2.1.2. Materiales forjados.....	5
2.2.2. Procesos de fabricación de los RPR.....	6
2.2.2.1. Componentes de los RPR: procesamiento y propiedades.....	6
2.2.2.2. Fabricación de los RPR a partir de forjados.....	7
2.2.2.2.1. Macrosegregación en lingotes de acero.....	9
2.2.2.2.3. Tratamientos térmicos de los materiales para RPR.....	12
2.3. Transformaciones de fases en aceros.....	13
2.3.1. Martensita.....	14
2.3.1.1. Revenido de la martensita.....	17
2.3.2. Bainita.....	17
2.3.2.1. Bainita superior (rango de temperatura $\approx 550 - 400$ °C).....	19
2.3.2.2. Bainita inferior (rango de temperatura $\approx 400 - 250$ °C).....	20
2.3.2.3. Revenido de la bainita.....	21
2.3.2.4. Morfologías de las estructuras bainíticas en enfriamiento continuo.....	22
2.4. Microestructuras presentes en el espesor de pared de los RPR fabricados a partir de forjados.....	27
2.4.1. Microestructura de la matriz en la pared de los RPR.....	27
2.4.2. Microestructura de la zona segregada en la pared de los RPR.....	30
2.5. Tenacidad a la fractura en la zona afectada por el calor de componentes soldados ...	33
Capítulo 3 : Procedimiento experimental y cálculos termodinámicos.....	35
3.1. Materiales y preparación de muestras.....	35
3.1.1. SA 533 Grado B Clase 1 (SA 533).....	35
3.1.2. SA 508 Grado 3 Clase 1 (SA 508).....	36
3.2. Microscopía óptica (MO) y electrónica de barrido (SEM).....	38
3.3. Microsonda electrónica.....	38
3.4. Ensayo de dureza.....	39

3.5.	Ensayo de microdureza	39
3.6.	Ensayos en la máquina de Gleeble	40
3.6.1.	Simulación física de la Zona Afectada por el Calor en ensayos Gleeble	40
3.6.2.	Dilatometría.....	41
3.6.3.	Ensayos realizados en el acero SA 533	42
3.6.4.	Determinación de las temperaturas de inicio y fin de transformación martensítica y bainítica.....	43
3.6.4.1.	Método de la recta.....	44
3.6.4.2.	Método de la tangente	44
3.7.	Estudios de difracción de rayos X.....	45
3.7.1.	Preparación de muestras.....	46
3.7.2.	Equipos utilizados	46
3.7.3.	Análisis de los difractogramas	47
3.8.	Cálculos termodinámicos en el acero SA 508.....	49
Capítulo 4 : Resultados y discusiones		50
4.1.	SA 533.....	50
4.1.1.	Caracterización del material en la condición de suministro.....	50
4.1.2.	Análisis de las curvas dilatométricas.....	51
4.1.3.	Caracterización microestructural del SA 533 luego de los ciclos térmicos	54
4.1.4.	Caracterización de las muestras mediante difracción de rayos X.	59
4.1.5.	Fracción en volumen de austenita retenida	64
4.1.6.	Análisis de la variación en los anchos integrales	65
4.1.7.	Análisis de los anchos integrales físicos, la microdeformación y el tamaño de dominio de difracción.....	68
4.2.	SA 508.....	77
4.2.1.	Cálculos termodinámicos	77
4.2.2.	Caracterización de la macroestructura del acero SA 508 en la condición de suministro.....	79
4.2.2.1.	Zonas de macrosegregación: ubicación y morfología.....	79
4.2.3.	Caracterización microestructural del acero SA 508 en la condición de suministro	80
4.2.3.1.	Matriz	81
4.2.3.2.	Zona segregada.....	82
4.2.3.2.1.	Zona segregada: composición química	85
4.2.4.	Inclusiones.....	87
4.2.5.	Ensayo de dureza.....	89
4.2.6.	Ensayo de microdureza	89

4.2.7.	Caracterización microestructural por difracción de rayos X.....	90
4.2.7.1.	Análisis general de la fase matriz.....	90
4.2.7.2.	Identificación preliminar de segundas fases precipitadas	92
4.2.7.3.	Análisis de anchos integrales aparentes de la fase matriz	98
4.2.7.4.	Análisis de los anchos físicos, la microdeformación y el tamaño de dominio de difracción.....	99
4.3.	Comparación de los resultados obtenidos para los aceros SA 533 y SA 508	102
4.4.	Difracción de Rayos X: discusión de los resultados	105
4.4.1.	Tamaño de paquete, tamaño de bloque y tamaño de listón en los constituyentes martensita y bainita	106
4.4.2.	Tamaños de grano efectivos y relaciones de tamaño entre los microconstituyentes bainita y martensita en aceros de bajo carbono y baja aleación.....	110
4.4.3.	Tamaño de dominio de difracción versus “tamaño morfológico” de listón en los constituyentes bainita y martensita	112
4.4.4.	Tamaño máximo de dominio determinado a partir de ensayos de DRX.....	114
4.4.5.	Análisis de los resultados obtenidos en la presente Tesis	115
4.4.5.1.	Coalescencia y autorevenido de listones martensíticos.....	115
4.4.5.2.	Comportamiento de las temperaturas B_s y B_f determinadas en esta Tesis	117
4.4.5.3.	Determinaciones microestructurales por difracción de Rayos X	118
Capítulo 5 :	Conclusiones	122
5.1	Acero SA 533.....	122
5.2	Acero SA 508.....	122
Capítulo 6 :	Trabajos a futuro	124
6.1	Acero SA 533.....	124
6.2	Acero SA 508.....	124
Apéndice:	Análisis de anchos de línea y parámetros microestructurales derivados	125
A.1.	Extracción del tamaño de dominio de difracción y las microdeformaciones a partir del análisis del perfil de línea.....	128
Referencias	139

Capítulo 1 : Introducción

1.1. Aspectos relevantes en la construcción de recipientes a presión para reactores nucleares. Motivación y objetivos del trabajo

Dentro del marco de una creciente demanda global de energía, la alternativa de la generación nuclear aparece como claramente viable dentro de los diversos escenarios planteados a futuro debido, entre otras razones, a su alta capacidad de suministro de energía y al bajo nivel de volumen de combustible requerido para la operación de centrales. La utilización de esta fuente de energía permite, al mismo tiempo, reducir la emisión de gases de efecto invernadero -disminuyendo así el calentamiento global- como también diversificar una matriz energética tensionada por la escasez mundial de combustibles fósiles [1]. En la actualidad, la cantidad de reactores nucleares operativos en el mundo es de 448 unidades, con una capacidad eléctrica neta total de 391744 MW que producen alrededor del 11,5 % de la electricidad mundial; 291 de estas unidades son reactores de tipo PWR [2].

Dentro de los criterios básicos para el diseño, construcción y operación de una planta de energía nuclear, los correspondientes a la seguridad ocupan un rol de suma importancia; desde esta perspectiva, el componente estructural más crítico en estas plantas es el recipiente a presión del reactor (RPR) [3]. Así, los materiales empleados en la fabricación de estos recipientes deben tener:

- Alta estabilidad dimensional frente a la temperatura y la radiación.
- Buenas propiedades mecánicas, como resistencia y fractoténacidad, ductilidad, resistencia a la fatiga, etc.
- Resistencia frente al daño (endurecimiento y fragilización) por radiación.

Por otra parte, no se debe perder de vista que, para la construcción y operación de estos reactores en forma masiva, los materiales seleccionados deben cumplir otros requisitos como propiedades tecnológicas (soldabilidad, conformabilidad, etc) y costo adecuado [4] [5]. Al mismo tiempo, deben ser aprobados y por tanto estar incluidos entre los aceros permitidos por los códigos de diseño y fabricación que gobiernan (en muchos casos con fuerza de ley) el diseño, fabricación, inspección y ensayos de las instalaciones nucleares y en particular de los componentes de mayor importancia (circuito primario). Tal es el caso del código nuclear ASME Sec. III [6].

Es sabido que el control de la tenacidad en RPR's para la industria convencional y nuclear es fundamental para asegurar la integridad estructural de los mismos. En el área nuclear el problema es aún más relevante debido al deterioro paulatino que sufre esta propiedad a causa del flujo neutrónico al que se ve sometido el material durante toda su vida útil. Desde el punto de vista metalúrgico, una de las zonas más sensibles al deterioro progresivo de la tenacidad en servicio es la zona afectada por el calor (ZAC) de grano grueso en los cordones de soldadura del RPR.

Los primeros recipientes PWR, puestos en servicio en los años 60 en los EEUU, se fabricaron con aceros al C-Mn. Sin embargo, a medida que se intentaba producir reactores de alto rendimiento, este tipo de aceros ya no podía garantizar una adecuada tenacidad para los espesores del recipiente requeridos. Los desarrollos posteriores condujeron a placas o forjados de aceros al

Mn-Mo (ASME SA 302-B), luego a aceros al Mn-Ni-Mo (placas de SA 533 Gr. B Cl.1) y forjados de SA 508 [7]. Las placas de acero SA 533 Gr.B Cl.1 se emplearon entre 1970 y 2000 en la fabricación de reactores de la llamada segunda generación, aún en funcionamiento [8]. Por su parte, el acero de baja aleación SA 508 Grado 3 se emplea desde el año 2000 en la fabricación de RPR's de los reactores de Generación II y III [3] debido a que presenta propiedades mecánicas superiores comparadas con las aleaciones anteriores.

En la Argentina, el material base del RPR de la Central Nuclear Atucha I es un acero ferrítico de baja aleación equivalente al DIN 22NiMoCr37 y similar al SA 508 Grado 2 Clase 1 forjado [9]. Por su parte, el RPR de la Central Nuclear Atucha II incluye un conjunto de anillos forjados y una pieza inferior semiesférica soldados entre sí mediante soldaduras circunferenciales. El material base es un acero alemán DIN 20MnMoNi55, que tiene una composición similar al ASME SA 533 Grado B Clase 1 [10]. A su vez, el acero ASME SA 533 Grado B Clase 1 fue utilizado como material de referencia en el programa de vigilancia de RPR's, bajo la denominación IAEA JRQ [11]. Por otra parte, el acero SA 508 Grado 3 Clase 1 está siendo usado para la construcción del RPR del futuro reactor CAREM [12] [13] [14].

Por lo mencionado anteriormente, un RPR se puede fabricar a partir de placas laminadas o anillos forjados; en el primer caso, el RPR presenta tanto soldaduras longitudinales como circunferenciales. La fabricación de un RPR a partir de un forjado conduce, en cambio, a una mayor confiabilidad del componente debido a la ausencia de soldaduras longitudinales (normales a la tensión circunferencial); a su vez, los cordones de soldadura pueden ubicarse fuera de la zona que rodea al núcleo - denominada "beltline", que es la que recibe la mayor dosis de radiación- usando anillos forjados altos en esta región.

Este trabajo de Tesis se inscribe dentro de una línea de actividad en desarrollo en el seno de la Gerencia Materiales de CNEA, cuya finalidad es el estudio del comportamiento en transformación de aceros para recipientes a presión de reactores nucleares durante operaciones de fabricación o servicio, así como la caracterización microestructural detallada de los estados metalúrgicos resultantes.

Como primer objetivo específico se propuso el estudio, por simulación física, de aspectos del comportamiento en ciclos de enfriamiento continuo -y la caracterización de las microestructuras resultantes- en la Zona Afectada por el Calor (ZAC) de soldaduras de un acero SA 533 Grado B Clase 1 en forma de placa. Para ello se diseñaron y llevaron a cabo, en un simulador termomecánico Gleeble, ciclos térmicos que condujeron a estados microestructurales (martensita y bainita) presentes habitualmente en la ZAC. Dichos estados fueron posteriormente objeto de una primera caracterización utilizando técnicas tales como la microscopía óptica y electrónica de barrido y la difracción de rayos X.

En segundo lugar, se inició el estudio y caracterización microestructural de un acero SA 508 Grado 3 Clase 1 en el estado de recepción esto es, forjado y tratado térmicamente. Dentro de este objetivo, se analizó la presencia de macrosegregación y se apuntó luego al análisis de la homogeneidad microestructural en todo el espesor de una muestra primaria (espesor que se asumió correspondiente al de la pared de un RPR en la zona del "beltline") utilizando las mismas técnicas ya mencionadas.

Capítulo 2 : Revisión Bibliográfica

2.1. Reactores nucleares

La gran mayoría de los reactores nucleares actualmente en operación en el mundo se incluyen dentro de la llamada Generación II, y comenzaron a funcionar en los años 60. El 66% de las unidades instaladas son *reactores de agua a presión* (PWR, Pressurized Water Reactor), el 21% *reactores de agua en ebullición* (BWR, Boiling Water Reactor) y el 14% *reactores de agua pesada* (PHWR, Pressurized Heavy Water Reactor) [15].

La República Argentina posee tres centrales nucleares en funcionamiento (Atucha I, Embalse y Atucha II) que fueron concebidas para funcionar con uranio natural. En la actualidad se aplica, en el combustible nuclear de estos reactores, un leve enriquecimiento de U que ha permitido aumentar la eficiencia; por ejemplo, en Atucha I el cambio desde 0,7% a 0,85% del valor de enriquecimiento incrementó la producción de 6000 MW día/Tn (de uranio) a 11000 MW día/Tn [16].

Todas las centrales argentinas funcionan utilizando agua pesada como moderador y refrigerante [16]. Además, actualmente se está construyendo el reactor modular CAREM 25, prototipo planteado desde sus orígenes como un diseño de reactor de avanzada y precursor en materia de seguridad. El CAREM 25 es un reactor integrado de agua liviana y utiliza como combustible uranio enriquecido al 3,1%; es de ciclo indirecto y singularmente simple en su concepción, lo cual contribuye a un alto nivel de seguridad [17].

2.2. Recipiente a presión del reactor (RPR)

Entre todas las partes constitutivas de un reactor tipo PWR, el *recipiente a presión del reactor* (RPR) -que debe soportar la presión de trabajo del agua del circuito primario y actúa como primera barrera de contención para el núcleo del reactor, o segunda barrera para los productos de fisión liberados durante la operación- es el componente estructural que más limita la vida útil de una central nuclear, ya que su reemplazo no es una opción considerada como viable [15]. Los RPR se diseñan para resistir las presiones y temperaturas máximas experimentadas durante el funcionamiento normal o en condiciones de accidente de la planta [18].

Es sabido que las propiedades mecánicas del material de un RPR se degradan con el tiempo debido al daño por radiación. Al irradiar con neutrones un componente de acero ferrítico se incrementa la tensión de fluencia y se reducen la ductilidad y la tenacidad; además, durante la vida de la central nuclear se produce un aumento de la temperatura de transición dúctil-frágil del material (DBTT) en valores iguales o mayores a 100 °C [16]. Si bien este posible mecanismo de falla se considera en el diseño y en la selección de los materiales del RPR, una falla del RPR por rotura o fractura frágil está más allá de la base de diseño de una planta nuclear. Por lo tanto, debe asegurarse la protección del recipiente frente a la fractura frágil reduciendo el nivel de fragilización o, en su defecto, considerando medidas aún más drásticas tales como el recocido térmico del RPR o el retiro anticipado de la planta [18].

2.2.1. Selección de materiales para los RPR nucleares

2.2.1.1. Materiales de placa

La Tabla 2.1 enumera los principales materiales de placa de acero utilizados en la construcción de componentes de RPR nucleares [18]; todos ellos se eligen por su tenacidad a la fractura.

Grado	Tratamiento térmico	Componentes	Período de Uso	Tipo
A 212B	NR, TR	Todos	Med-1950-1960s	C – Si
SA 302 B	TR	Todos	Med-1950-1960s	Mn – Mo
SA 302 B (modificado)	TR	Todos	Med-fin 1960s	Mn – Mo - Ni
SA 533 B1	TR	RPR, presurizador	1970s al presente	Mn – Mo - Ni
SA 533 B1 (bajo Cu, P)	TR	Línea del núcleo del RPR	1973 al presente	Mn – Mo - Ni
SA 533 A	TR	Generador de vapor	1970s al presente	Mn – Mo

NR: Normalizado y revenido; TR: Templado y revenido; RPR: recipiente a presión.

Tabla 2.1. Materiales de placa usados en la construcción de RPR en EEUU [18].

Todos los materiales de placa utilizados pertenecen a la categoría de aceros ferríticos de baja aleación. La designación “A” indica la especificación del material en la norma ASTM. El prefijo “S” indica que el material es aceptable por el Código ASME de Calderas y Recipientes a Presión para la construcción de componentes de una central eléctrica [18].

El incremento paulatino del tamaño de los RPR, que se produjo a medida que evolucionaba la demanda de energía nuclear comercial, condujo necesariamente a la necesidad de utilizar materiales con mayor templabilidad. Los requerimientos de tensión de fluencia media y alta tenacidad a la fractura a lo largo de toda la sección transversal en componentes pesados de paredes gruesas se aseguraron mediante los tratamientos térmicos de austenización y temple, seguidos de un revenido [18]. De esta manera, dos de las principales metas al diseñar el ciclo de manufactura de un acero quedaron definidas como la provisión de un templado a través de todo el espesor del producto y la precipitación de una fase de carburo termodinámicamente estable después del revenido. En esta línea de desarrollo, la adición de Ni (uno de los elementos de aleación que aumentan la resistencia de la ferrita y mejora la tenacidad a la fractura) al acero SA 302 Grado B proporcionó el incremento necesario de la templabilidad para lograr las propiedades mecánicas deseadas. Este acero fue conocido como SA 302 Grado B modificado. Más tarde, se lo designó SA 533 Grado B Clase 1, que fue el material de placa más utilizado para la construcción de RPR’s en los Estados Unidos [18].

2.2.1.2. Materiales forjados

La Tabla 2.2 muestra las principales aplicaciones de los materiales forjados para RPR y su evolución desde mediados de la década de 1950 [18].

Grado	Tratamiento térmico	Componentes	Período de Uso	Tipo
A 105 H	NR	Bridas, boquillas	1950s (limitado)	C-Mn
SA 182 F1 (modificado)	TR	Bridas, boquillas	1950s-1960s	Mn-Mo-Ni
SA 336	NR, TR	Bridas, boquillas	1950s-1960s	C-Mn-Ni
Code 1236	TR	Bridas, boquillas	1957-1960s	Bajo Ni-Cr-Mo
SA 508 – 2	TR	Bridas, boquillas, anillos	Actual	Mismo que Code 1236
SA 508 2 ^a	TR	Láminas de tubo, bridas	Actual	
SA 508 - 3	TR	Bridas, boquillas, anillos	Actual	Mismo que SA 182 F1 (modificado)

Tabla 2.2. Materiales forjados usados en la construcción de RPR en EEUU [18].

El acero Ni-Cr-Mo se convirtió, con el tiempo, en el material para forja SA 508 Grado 2 Clase 1 utilizado ampliamente en anillos forjados, bridas y boquillas de los RPR. A medida que se extendió la fabricación de RPR con este material, se encontraron problemas de producción tales como la aparición de pequeñas fisuras debajo del plaquedo (recubrimiento por soldadura para protección de la superficie interna del recipiente). Debido a que se observó que la presencia de Cr era la causa principal de fisuración se formuló una nueva composición química, que dio lugar a la aparición del acero SA 508 Grado 3 Clase 1; en este último se limitó el contenido de Cr a valores menores a 0,25 %, tal como se muestra en la Tabla 2.3 [18].

La actual nomenclatura, de acuerdo con el Código ASME, divide a estos aceros en grados según su composición química; cada grado se subdivide adicionalmente en clases según las propiedades mecánicas mínimas garantizadas [15]. En la Tabla 2.3 se muestra la composición química de los aceros SA 533 Grado B Clase 1 y SA 508 Grados 2 y 3 Clase 1.

Especificación	(% en peso)											Propiedades mecánicas (TA)			
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Cu	Mo	V	Al	Rp0.2 (MPa)	Rm (MPa)	A en 50 mm (%)	Z (%)
Placa SA 533B-1 (SA 533 Gr.3 Cl.1)	≤0,25	0,15/ 0,40	1,15/ 1,50	≤0,035	≤0,040	0,40/ 0,70	-	-	0,45/ 0,60	-	-	≥345	550/ 690	≥18	-
Forjado SA 508-2 (SA 508 Gr.2 Cl.1)	≤0,27	≤0,40	0,50/ 0,90	≤0,025 ^a	≤0,025 ^b	0,50/ 1,00	0,25/ 0,45	^a	0,55/ 0,70	≤0,05	-	≥345	550/ 725	≥18	≥38
SA 508-3 (SA 508 Gr.3 Cl.1)	≤0,25	≤0,40	1,20/ 1,50	≤0,025 ^a	≤0,025 ^b	0,40/ 1,00	≤0,25	^a	0,45/ 0,60	≤0,05	-	≥345	550/ 725	≥18	≥38
^a P ≤ 0,015, Cu ≤ 0,10		Rp0.2: tensión de fluencia; Rm.: resistencia a la tracción; A: alargamiento porcentual; Z: estricción porcentual;													
^b S ≤ 0,018		TA: temperatura ambiente													

Tabla 2.3. Composición química de los aceros usados comúnmente en RPR [18].

Tanto el acero SA 508 Grado 3 Clase 1 como el SA 533 Grado B Clase 1 son empleados en recipientes a presión de reactores nucleares, generadores de vapor y presurizadores [18].

2.2.2. Procesos de fabricación de los RPR

Como se anticipó en la Sección 1.1, la práctica industrial ha desarrollado dos métodos básicos de fabricación de RPR. El primer método consiste en utilizar placas laminadas y soldadas para formar filas de carcasas separadas. Un RPR fabricado de esta manera tiene, por lo tanto, costuras de soldaduras longitudinales (axiales) y circunferenciales [18].

El segundo método de fabricación emplea grandes anillos forjados. Este método es más costoso pero proporciona una mejor confiabilidad del componente debido a la ausencia de soldaduras longitudinales [18].

2.2.2.1. Componentes de los RPR: procesamiento y propiedades

La principal razón para la evolución en el tamaño de los componentes forjados fue la gran demanda para incrementar la capacidad de las plantas de potencia. Otra razón crítica se constituyó a partir de la necesidad de incrementar la seguridad y la confiabilidad de las plantas mediante la *integración de los componentes* [15]. Las grandes piezas forjadas permiten usar diseños avanzados integrados en los RPR con una cantidad reducida de componentes. Esto conduce, a su vez, a una disminución en la cantidad de cordones de soldadura a utilizar, lo que mejora la confiabilidad y reduce tanto el tiempo de construcción como el período de inspección en servicio. La Figura 2.1 muestra una comparación entre el diseño de RPR de construcción tipo placa y el diseño avanzado con componentes forjados de tipo integrado [19]. En este último caso, los cordones de soldadura pueden situarse fuera de la región del núcleo usando un anillo forjado alto en dicha región [19].

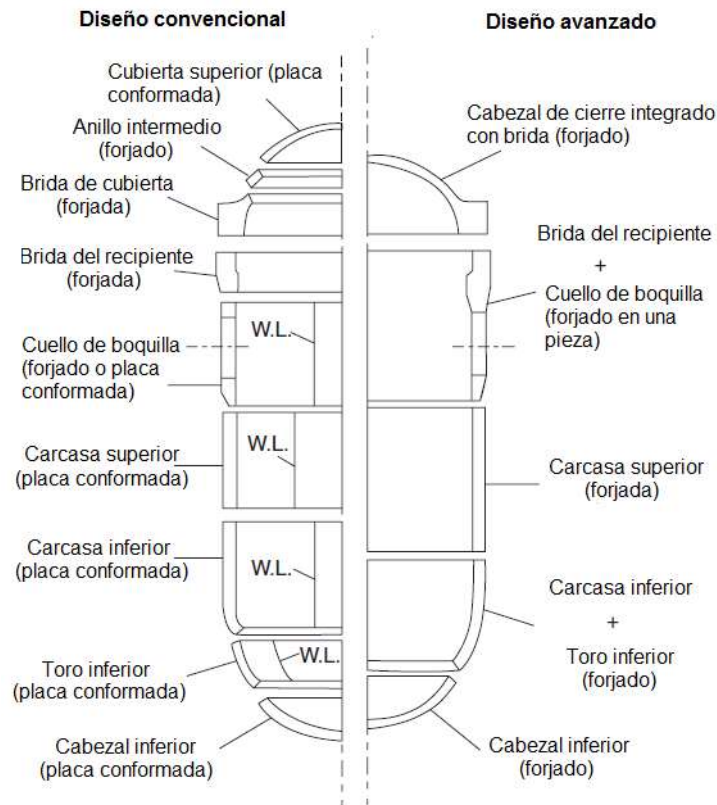


Figura 2.1. Diseños convencional y avanzado de un RPR [19]. W.L.: línea de soldadura.

Un material para RPR de alta calidad debe ser homogéneo, con ausencia de defectos internos nocivos, buena capacidad de inspección, baja susceptibilidad a la fragilización por envejecimiento -incluyendo la fragilización por irradiación neutrónica-, buena tenacidad a la fractura, soldabilidad, etc. Para lograr un material con estas propiedades, es necesario desarrollar tecnologías de producción tales como afino, metalurgia secundaria, fundición, forja, tratamiento térmico y tecnologías de mecanizado, además del diseño de la aleación [19].

2.2.2.2. Fabricación de los RPR a partir de forjados

El forjado de un lingote, además de generar la geometría requerida, ayuda a modificar la microestructura de fundición mediante la recristalización del material, mejorando así las propiedades mecánicas en relación con el producto de fundición. Además, el forjado debe ofrecer un trabajado suficiente para subdividir los agrupamientos de inclusiones y reducir la porosidad presente en el lingote. Los pasos básicos de forja para producir el componente cilíndrico (envuelta o carcasa) del RPR se presentan gráficamente en la Figura 2.2, y son [15]:

- a. **Estado inicial del lingote.**
- b. **Forja incremental, forja de desbaste o desbastado por forja (cogging):** El lingote es trabajado a lo largo de su eje con el propósito de consolidar la región central, la cual puede contener poros causados por la presencia de gases durante la solidificación.
- c. **Forja de recalado o recalado (upsetting):** Consiste en comprimir la dirección axial del forjado. Esta operación reduce la longitud del lingote e incrementa la sección transversal. De esta manera, se introduce el trabajado suficiente para inducir la recristalización y romper cualquier estructura de fundición remanente. El forjado, luego de este paso, presenta la forma de un disco grueso.
- d. **Trepanado o perforado (trepanning):** El forjado es ahuecado en la dirección paralela a su eje.
- e. **Escariado por forja (becking):** Esta operación consiste en incrementar el diámetro del orificio interno mientras se reduce el espesor de pared del forjado con la ayuda de una barra de mandril pequeña. Esta operación se repite hasta que el tamaño del ahuecamiento cilíndrico sea tal que pueda usarse un mandril grande en las siguientes operaciones.
- f. **Forja de estirado o estirado (drawing):** En este paso el forjado se lleva a la longitud final. Es similar al paso anterior, ya que utiliza un mandril para forjar el lingote e incrementar la longitud del forjado mientras se reduce el espesor de pared, aunque en esta operación la dimensión del ahuecamiento cilíndrico permanece constante. Es común que después de este paso se utilice una operación de escariado por forja complementaria para alcanzar el espesor de pared y el tamaño de ahuecamiento del componente requeridos.

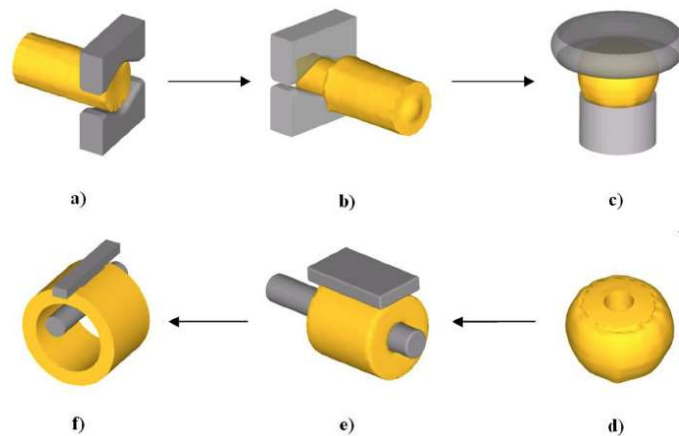


Figura 2.2. Proceso de forjado para un componente de un RPR. (a) Estado inicial del lingote. (b) Forja incremental. (c) Forja de recalado. (d) Trepanado. (e) Escariado por forja. (f) Forja de estirado [15].

Esta tecnología de forja permite diseñar un RPR de gran diámetro sin la necesidad de un cordón de soldadura en la región denominada “beltline”. Sin embargo, debe tenerse presente que no es posible fundir un gran lingote (de más de 50 toneladas) destinado a la producción de un forjado o de una chapa laminada de gran espesor sin segregación química macroscópica. Los tipos esperados y las ubicaciones de la segregación en un gran lingote se muestran en la Figura 2.3.

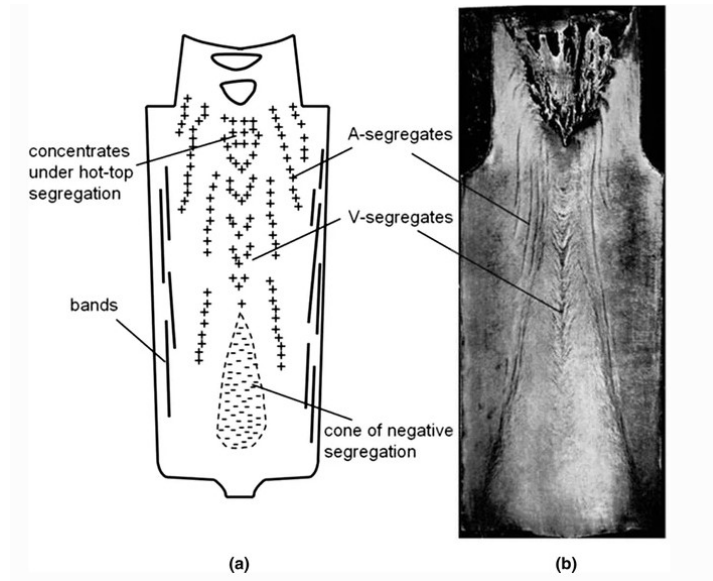


Figura 2.3. Patrones típicos de macrosegregación que pueden formarse en lingotes de acero. (a) Representación esquemática y (b) Impresión de azufre en un lingote de 10 toneladas [20].

2.2.2.2.1. Macrosegación en lingotes de acero

En la solidificación de las aleaciones, el soluto se reparte entre el sólido y el líquido enriqueciendo o empobreciendo las regiones interdendríticas. Esto conduce naturalmente a variaciones en la composición en una escala de micrones, es decir, a una *microsegación*. Sin embargo, cuando las variaciones químicas se producen en escalas de longitud que se aproximan a las dimensiones de la pieza fundida -para lingotes grandes pueden ser del orden de los centímetros o metros- se tiene una *macrosegación* en el acero. La microsegación se reduce notablemente durante el trabajado por forja en caliente debido a que este proceso acerca las zonas segregadas por deformación plástica y favorece la difusión; también se puede eliminar mediante tratamientos térmicos de homogeneización. En cambio, la macrosegación es prácticamente imposible de remover debido a las distancias sobre las cuales los solutos involucrados tendrían que difundir. *Cualquier inhomogeneidad química introducida por la macrosegación conducirá a diferentes microestructuras y, por lo tanto, a propiedades mecánicas diferentes* [21].

Los primeros exámenes de los fenómenos de macrosegación en lingotes de acero se realizaron hace muchas décadas [22] [23] y, aunque la comprensión de los procesos que conducen a la segregación ha mejorado considerablemente, todavía se pueden observar los mismos patrones de segregación en los lingotes fabricados en la actualidad. Los patrones de segregación, como se muestra en la Figura 2.3 (a) arriba, incluyen segregaciones en A, segregaciones en V y la zona de máxima segregación negativa. En la Figura 2.3 (b) se muestra un lingote en el cual se hizo un ataque para revelar la macroestructura.

Todos los tipos de macrosegación derivan del mismo mecanismo básico: el de la transferencia de masa durante la solidificación. Al mismo tiempo, la mayoría de los solutos son reyectados lateralmente desde una dendrita en crecimiento, enriqueciendo la zona pastosa. El movimiento de

líquido enriquecido y sólido empobrecido puede ocurrir a través de varios procesos, tal como se muestra en la Figura 2.4 [21].

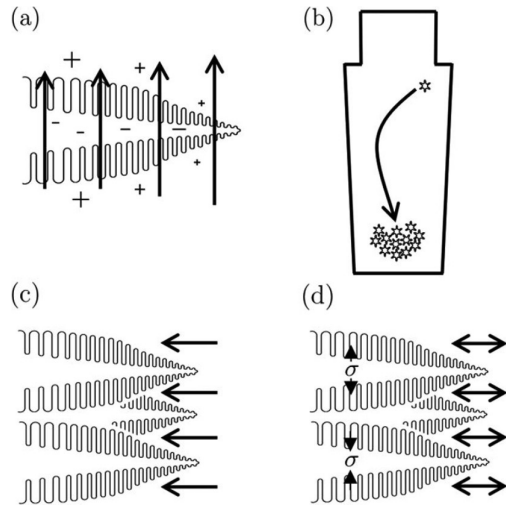


Figura 2.4. Esquema de los procesos que conducen al transporte de masa durante la solidificación de lingotes. (a) Flujos convectivos en el líquido interdendrítico (los símbolos + denotan enriquecimiento en soluto, mientras que los símbolos - denotan empobrecimiento), (b) sedimentación de granos (más generalmente, movimiento de sólido), (c) flujo de líquido para alimentar el rechazo de la solidificación y (d) deformación de la zona pastosa. Notar que el sólido columnar en (a), (c) y (d) ha crecido desde la pared del lingote [21].

Se ha demostrado que el material segregado transforma a microestructuras más duras, con una tenacidad reducida, en comparación con una muestra homogénea. En efecto, se ha encontrado que en el material que ha sido sometido a revenido luego de la forja y del templado, la energía de impacto de Charpy en las regiones segregadas puede disminuir a la mitad que la medida en la aleación no segregada. En la Figura 2.5 se muestra, en particular, el efecto de las segregaciones en A en los resultados de los ensayos de Charpy [24].

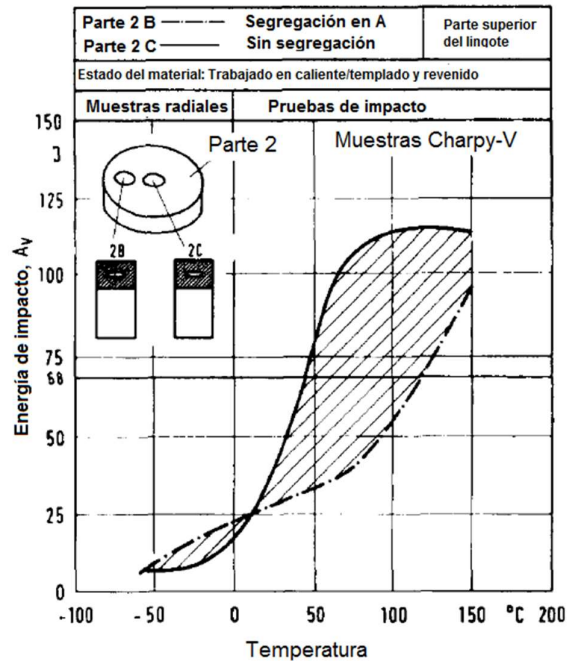


Figura 2.5. Influencia de las segregaciones en A sobre las propiedades de impacto [24].

El efecto de las segregaciones en A sobre la tenacidad se vuelve aún más evidente si las muestras para el ensayo de impacto poseen bandas de segregación en A sobre la entalla (Figura 2.6): la energía de impacto se reduce a aproximadamente 40 J [24].

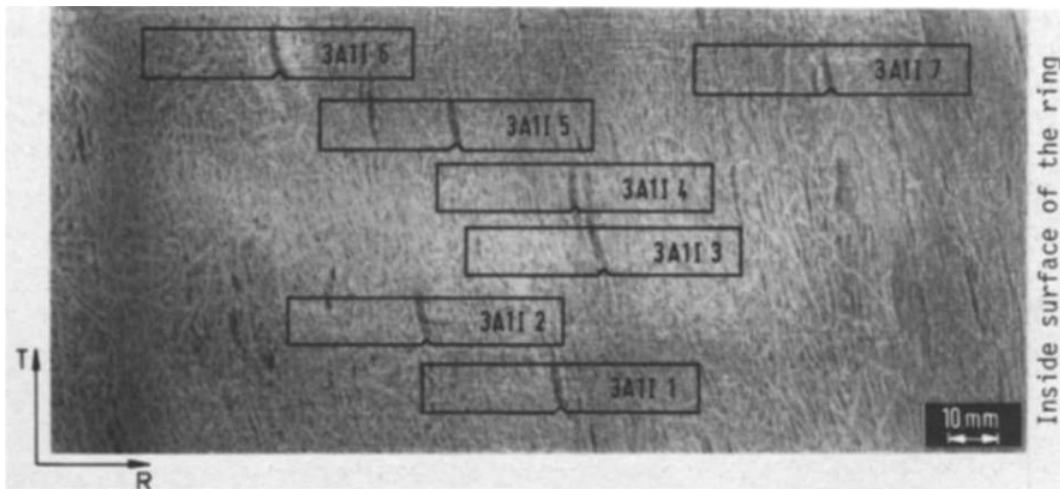


Figura 2.6. Muestras para ensayos de Charpy con segregaciones en A en la entalla [24].

Una consecuencia del hecho de que el material enriquecido dentro de las segregaciones en A presente mayor dureza y menor tenacidad que la matriz es que podría ponerse en riesgo la integridad de las soldaduras realizadas para unir boquillas o secciones [21].

La segregación es inevitable en la forja de lingotes, pero es tolerable si la matriz circundante es resistente y los procesos de fabricación (por ejemplo, la soldadura) se llevan a cabo correctamente [24].

2.2.2.3. Tratamientos térmicos de los materiales para RPR

El tratamiento térmico de los forjados se lleva a cabo en dos etapas, conocidas comúnmente en la industria como “tratamiento térmico primario” y “tratamiento térmico de calidad” [25].

El tratamiento térmico primario se realiza después de la forja con el objetivo de relajar la deformación introducida por el trabajado en caliente, refinar el grano grueso formado durante el proceso de forja y mejorar la maquinabilidad, esto es, producir un relevamiento de tensiones que evite posibles distorsiones durante el posterior mecanizado. El normalizado y el revenido son los tratamientos térmicos primarios típicos para los aceros de un RPR [25] tal como se muestra en la Figura 2.7 [26].

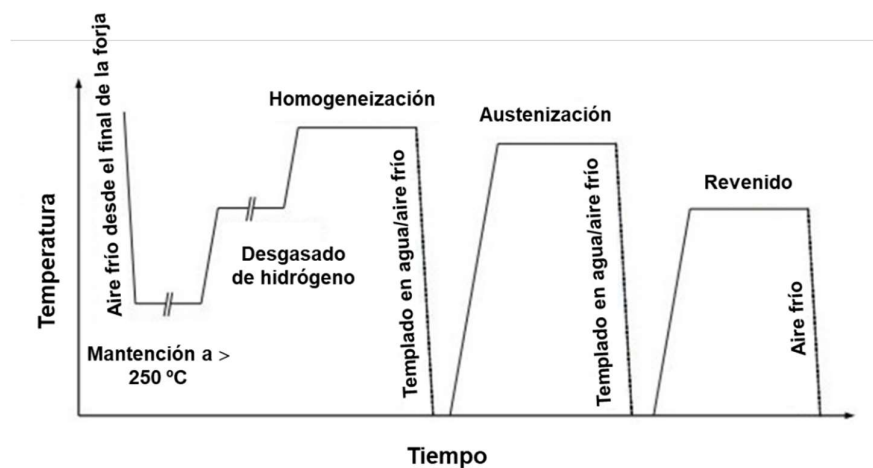


Figura 2.7. Tratamiento térmico primario [26].

El tratamiento térmico de calidad se realiza -después de un mecanizado de desbaste- para desarrollar la microestructura y las propiedades deseadas [25]. Este tratamiento consiste en un austenizado, seguido de un templado por rociado o por inmersión en un medio líquido. El templado provee un enfriamiento rápido desde una temperatura de austenización -que comúnmente se selecciona como la temperatura a la que se disuelven los carburos- con el fin de obtener las propiedades deseadas del material y procurando al mismo tiempo evitar un aumento excesivo del tamaño de grano a alta temperatura. Después del templado, los componentes son revenidos [15]; el revenido se realiza para impartir la resistencia y la tenacidad deseadas al material [25]. En la Figura 2.8 se muestra un esquema del tratamiento térmico de calidad con valores típicos para las temperaturas y los tiempos de mantenimiento [15].

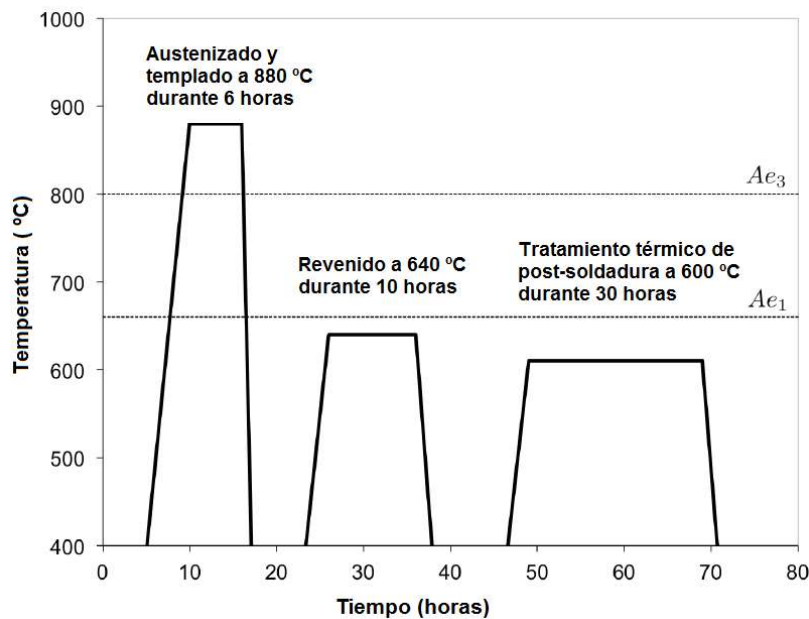


Figura 2.8. Tratamiento térmico de calidad [15].

Los tiempos de mantenimiento para los tratamientos térmicos están determinados por el espesor de pared del RPR. Los tiempos de mantenimiento para el austenizado no están especificados; esos períodos se basan en el conocimiento y la experiencia del fabricante [15].

Los forjados se templen después del austenizado en agua agitada fuertemente, y las velocidades de enfriamiento logradas tienen una profunda influencia en las propiedades de los aceros para los RPR [15]. Las regiones enfriadas más rápidamente transforman a microestructuras mucho más finas que aquellas enfriadas lentamente. Las microestructuras deseadas son, precisamente, las finas, ya que el acero será luego revenido a alta temperatura. Las regiones martensíticas o bainíticas permanecen relativamente finas durante este proceso y, por lo tanto, aseguran el nivel requerido de tenacidad. La precipitación de carburos ricos en molibdeno durante el revenido también tiende a ser más uniforme en regiones en donde la microestructura inicial obtenida en el enfriamiento es más fina, es decir, está constituida por productos de transformaciones displacivas [15].

2.3. Transformaciones de fases en aceros

La Figura 2.9 muestra todas las reacciones de descomposición de la austenita [27], en procesos tanto isotérmicos como de enfriamiento continuo.



Figura 2.9. Características de las transformaciones en aceros [27].

A continuación se describirán las fases y estructuras presentes en las muestras estudiadas en la presente Tesis.

2.3.1. Martensita

El templeado a temperatura ambiente de la austenita en un acero puede conducir a la formación de martensita, una fase muy dura en la cual el carbono, previamente en solución sólida en la austenita, permanece en solución en la nueva fase.

A diferencia de la ferrita o perlita, la martensita nuclea y crece a partir de una deformación de la red de la austenita, sin difusión de átomos. La deformación ocurre asistida por un mecanismo de corte y expansión en volumen. Cuando la formación de la martensita se ve limitada por su entorno, el producto de transformación adquiere una morfología de placas delgadas o listones, que minimiza la energía de deformación acumulada debido a los esfuerzos de corte [28]. La austenita que no transforma y persiste metaestablemente a temperatura ambiente se conoce como austenita retenida.

La reacción martensítica en aceros es normalmente atérmica, esto es, la fracción transformada depende del subenfriamiento por debajo de la temperatura de inicio de martensita, M_s [28]. No hay una temperatura de finalización de martensita M_f pero por conveniencia, esta última es frecuentemente definida en el punto en donde se completó en un 95% la transformación

martensítica [28]. Para obtener martensita, generalmente es necesario que el acero se enfríe desde el campo austenítico a una velocidad lo suficientemente rápida como para evitar todas las transformaciones de estado sólido que pueden precederla, como la ferrita y la perlita. Esta velocidad de enfriamiento puede ser muy alta para aceros al carbono, pero muy lenta para aceros altamente aleados que contengan concentraciones importantes de solutos estabilizadores de la austenita [28]. Del mismo modo, cuando hay aleantes que estabilizan termodinámicamente la ferrita (tales como el Cr y Mo que poseen los aceros estudiados en esta Tesis), también se retrasan las transformaciones y disminuye, en consecuencia, la velocidad crítica para el temple.

Las placas de martensita pueden crecer a velocidades que son fracciones significativas de la velocidad del sonido en el acero, aproximadamente 1100 m/s. Una alta velocidad de crecimiento es inconsistente con la difusión durante la transformación; por ello, la composición química de la martensita es idéntica a la de la austenita madre [28].

La formación de martensita implica el movimiento coordinado de los átomos a partir de la red cristalina de la austenita. De lo antedicho se deduce que las redes de austenita y martensita estarán íntimamente relacionadas: todas las transformaciones martensíticas conducen a relaciones de orientación reproducibles entre la red cristalina de la fase madre y la del producto [28].

Para las aleaciones que tienen una baja temperatura de inicio de la martensita o una concentración de carbono superior al 0,2 % en peso aproximadamente, los átomos de carbono tienden a ordenarse de manera tal que la estructura cristalina cambia de cúbica centrada en el cuerpo (bcc) a tetragonal centrada en el cuerpo (bct). La tetragonalidad de la martensita ordenada, medida por el cociente entre los ejes c/a (Ecuación 1), aumenta con el contenido de carbono [28].

$$\frac{c}{a} = 1 + 0,045 \%C$$

Ecuación 1

En aceros al carbono y aceros de baja aleación hasta aproximadamente 0,5% en peso de carbono la martensita presenta una morfología de tipo listón o placa, donde los listones son muy largos y de aproximadamente 0,1-0,5 μm de ancho. Los listones se agrupan en *paquetes* con límites de bajo ángulo entre listones, aunque una minoría de listones estará separada por límites de alto ángulo [29]. Algunos autores [30] han señalado que hay circunstancias en donde las placas de martensita adyacentes de orientación similar pueden coalescer -a medida que la austenita transforma- para producir estructuras mucho más gruesas que, se cree, son perjudiciales para la tenacidad. A estas estructuras más gruesas se las conoce con el nombre de *martensita coalescida*, y lo que se observa en estos casos es una distribución marcadamente bimodal de tamaños de placa, donde las estructuras más gruesas (de varios micrones de espesor) están rodeadas por placas mucho más finas, como se ve en la Figura 2.10.

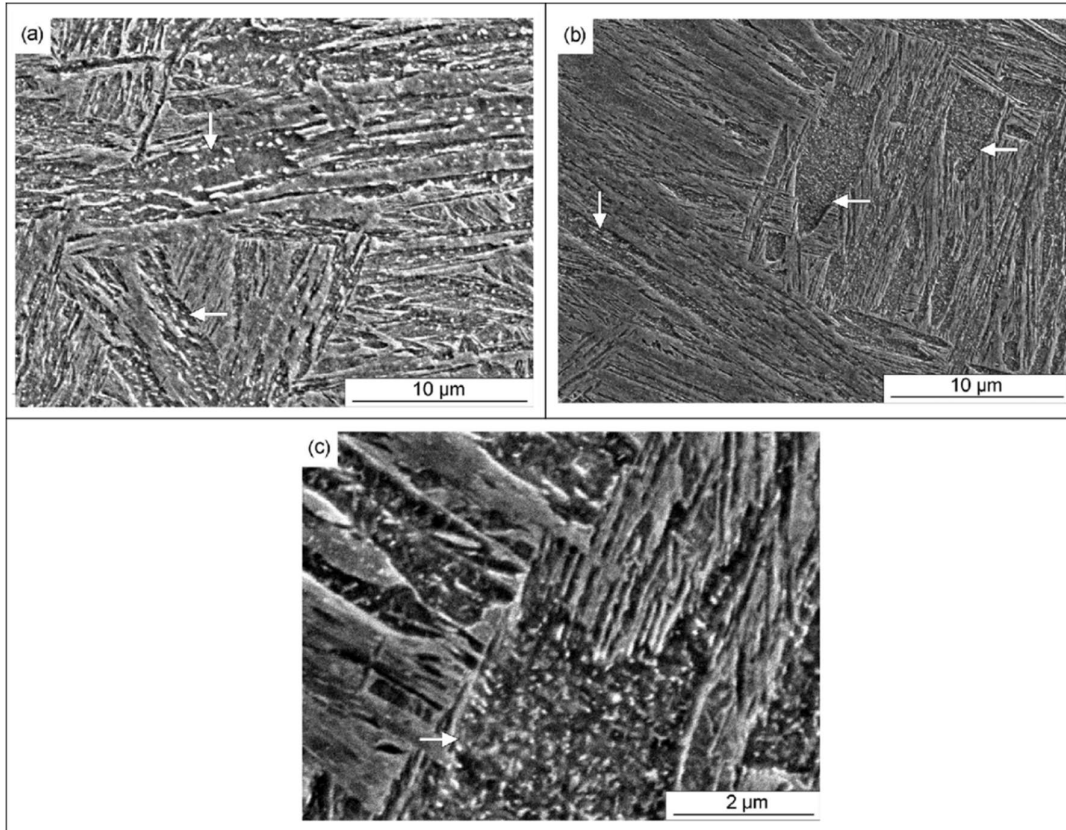


Figura 2.10. Micrografías SEM de un acero SA 508 Gr. 3 austenizado a 1150 °C durante 10 minutos que muestran martensita coalescida (señalada con flechas). (a) Muestra enfriada a 10 °C/s. (b) Muestra enfriada a 30 °C/s. (c) Imagen a alta magnificación de la Fig. (b) indicando bordes dentados [30].

La transformación martensítica, y en particular, el valor de la temperatura M_s en los aceros está gobernada por muchos factores tales como el tamaño de grano austenítico o la velocidad a la que se realiza el temple; uno de los más importantes es la composición química del acero. Todos los aleantes presentes en la matriz (excepto el cobalto) hacen descender el valor de la temperatura M_s en mayor o menor medida [31]; sin embargo, dentro de los aleantes presentes en un acero no todos afectan la M_s de la misma forma. Los que ejercen mayor influencia son el carbono y el nitrógeno, seguidos por el manganeso, el níquel y el cromo; otros aleantes también poseen influencia sobre la temperatura M_s , pero es poco significativa comparada con el efecto de los aquí mencionados.

Existen ecuaciones empíricas que relacionan M_s con la composición de la aleación, y que han sido desarrolladas sobre la base de mediciones de esta temperatura para un gran número de aceros. La más difundida es la expresión de Andrews (*Ecuación 2*) [31]:

$$M_s (^{\circ}\text{C}) = 539 - 423 (\% \text{C}) - 30,4 (\% \text{Mn}) - 17,7 (\% \text{Ni}) - 12,1 (\% \text{Cr}) - 7,5 (\% \text{Mo})$$

Ecuación 2

Otras ecuaciones toman en cuenta aleantes (como por ejemplo el nitrógeno) que la fórmula de Andrews no contempla (*Ecuación 3*) [32]:

$$M_s (\text{°C}) = 502 - 810 (\%C) - 1230 (\%N) - 13 (\%Mn) - 30 (\%Ni) - 12 (\%Cr) - 54 (\%Cu)$$

Ecuación 3

2.3.1.1. Revenido de la martensita

El revenido de la martensita en aceros al carbono presenta las siguientes etapas [33]:

- Autorevenido: ocurre durante el temple e incluye la migración de átomos de C hacia zonas de alta densidad de defectos, la formación de conglomerados de átomos de C y/o la precipitación de carburos. Este fenómeno es tanto más completo cuanto mayor es la temperatura M_s del acero.
- Etapa 1 (100 a 150 °C): precipitación de carburos ϵ ($Fe_{2,5}C$) de algunos nanómetros que causan endurecimiento por precipitación; solo para aceros con contenidos de C > 0,2%.
- Etapa 2 (> 200 °C): transformación de la austenita retenida a una estructura de ferrita y carburos.
- Etapa 3 (a partir de 250 °C): disolución de los carburos ϵ y precipitación de cementita. Desaparece la sobresaturación en C, la martensita deja de existir como fase bct y pasa a ser ferrita bcc cuando el proceso se completa.
- Etapa 4 (a partir de los 300 °C): coalescencia (engrosamiento) progresiva de las partículas de cementita.

Si bien no se consideran etapas, hay otros dos fenómenos que pueden ocurrir a mayor temperatura de revenido. A partir de los 400 °C se produce la recuperación de las dislocaciones de la martensita, con formación de subgranos dentro de los listones, y a partir de los 600 °C puede ocurrir la recristalización, esto es, los listones son reemplazados por granos equiaxiales.

La estructura final luego de un revenido de alta temperatura en un acero al carbono está compuesta por granos de ferrita pequeños, aproximadamente equiaxiales y carburos finos (del orden de 0,1 μm) distribuidos uniformemente. Este tipo de microestructura combina una buena resistencia mecánica con una muy alta tenacidad. Los carburos finos endurecen el material, pero su tamaño pequeño, su forma esferoidal y su distribución uniforme evitan que se produzca un descenso muy marcado en la tenacidad.

2.3.2. Bainita

El análisis del diagrama TTT (temperatura-tiempo-transformación) para un acero al carbono eutectoide, revela que hay un amplio rango de temperaturas (250-550 °C) dentro del cual se forman agregados finos de placas (o listones) de ferrita y partículas de cementita. El término genérico para estas estructuras intermedias es *bainita*, luego de que Edgar Bain y Davenport encontraron estas estructuras por primera vez durante sus estudios sistemáticos -pioneros- de la descomposición isotérmica de la austenita. La bainita también se produce durante los procesos de enfriamiento continuo a velocidades de enfriamiento demasiado rápidas para formar perlita, pero no lo suficientemente rápidas para producir martensita [28].

Existe una temperatura bien definida B_s por encima de la cual no se formará bainita, la cual ha sido confirmada para una amplia gama de aceros aleados. La cantidad de bainita que se forma aumenta a medida que la temperatura de transformación se reduce por debajo de la temperatura B_s [28]; en ocasiones se define también una temperatura de finalización de bainita B_f [28].

La naturaleza de la bainita cambia a medida que se disminuye la temperatura de transformación. Se pueden identificar dos formas principales: bainita superior e inferior (Figura 2.11) [28]. A temperaturas elevadas la difusión de C hacia la austenita es tan rápida que no hay oportunidad para que los carburos precipiten en la ferrita, dando lugar a una microestructura bainítica superior. La cementita eventualmente precipita en la austenita residual enriquecida en carbono [28]. A medida que se reduce la temperatura de transformación y aumenta el tiempo necesario para empobrecer en C la ferrita por difusión hacia la austenita, parte del carbono tiene la oportunidad de precipitar como carburos finos en la ferrita, mientras que el resto difunde a la austenita, precipitando eventualmente como carburos entre listones. Esta es la microestructura de la bainita inferior. Debido a que solo una fracción de carbono va a la austenita, los carburos entre listones son mucho más pequeños que los asociados con la bainita superior [28].

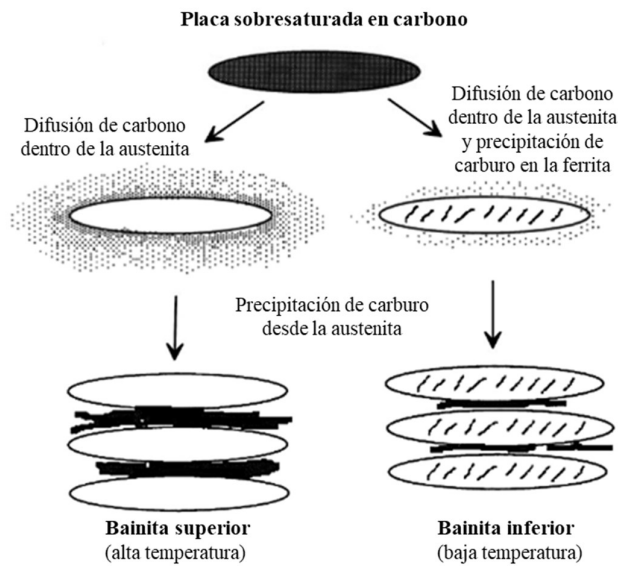


Figura 2.11. Representación esquemática de la transición desde la bainita superior a la inferior [28].

También es posible obtener mezclas de bainita superior e inferior por transformación isotérmica. Como la bainita superior se forma primero, la austenita residual se hace más rica en carbono y la tendencia a formar bainita inferior aumenta a medida que progresa la transformación [28].

El valor de la temperatura B_s depende de la composición química de la austenita. En particular, el carbono tiene un gran efecto en el rango de temperaturas por debajo del cual aparece bainita inferior y superior. Este aleante tiene una solubilidad mucho mayor en la austenita que en la

ferrita, y es un poderoso estabilizador de la austenita, lo cual conduce a un retardo general de la cinética de la reacción.

Para estimar la temperatura B_s existen ecuaciones empíricas del tipo de las ya mencionadas para la M_s donde la adición de todos los elementos aleantes hace disminuir la B_s ; del mismo modo que en el caso de M_s , el carbono es el que tiene el mayor efecto, como se indica en la *Ecuación 4* [28].

$$B_s (^{\circ}\text{C}) = 830 - 270 (\% \text{C}) - 90 (\% \text{Mn}) - 37 (\% \text{Ni}) - 70 (\% \text{Cr}) - 83 (\% \text{Mo})$$

Ecuación 4

2.3.2.1. Bainita superior (rango de temperatura $\approx 550 - 400$ $^{\circ}\text{C}$)

La microestructura de la bainita superior consiste en listones finos de ferrita, cada uno de los cuales tiene aproximadamente $0,2 \mu\text{m}$ de espesor y $10 \mu\text{m}$ de longitud [28].

Los listones crecen en conjunto formando paquetes. Dentro de cada paquete los listones son paralelos y de orientación cristalográfica idéntica, cada uno con un plano de hábito cristalográfico bien definido. Los listones individuales en un paquete se llaman a menudo las "subunidades" de bainita [28]. Generalmente los listones están separados por límites de baja desorientación, en donde pueden localizarse además partículas de cementita o austenita (Figura 2.12).

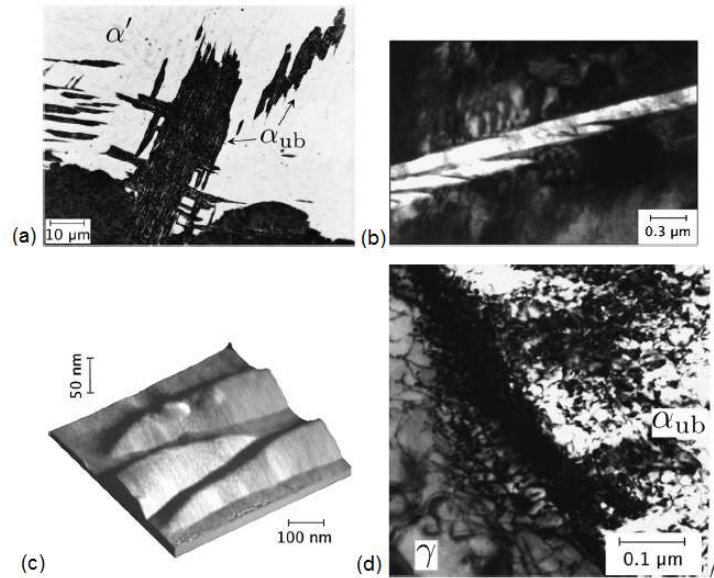


Figura 2.12. Microestructura de la bainita superior. (a) Micrografía óptica de bainita superior (α_{ub}) generada en un acero Fe-0,8C %, por transformación isotérmica a 400 $^{\circ}\text{C}$ durante 20 s, seguido de templado para que la austenita remanente transforme en martensita (α'). (b) Micrografía TEM que muestra la estructura en subunidades de un paquete de bainita. (c) Micrografía de fuerza atómica que muestra la deformación causada por la formación de α_{ub} cuando transforma una muestra de austenita pre-pulida. (d) Alta densidad de dislocaciones en la interfase α_{ub}/γ y en sus proximidades [28].

La bainita superior evoluciona en etapas distintas, comenzando con la nucleación de listones de ferrita en los bordes de grano de la austenita [28]. Como para la martensita, el cambio de forma que se produce durante la transformación implica que el mecanismo de crecimiento de la ferrita bainítica es displacivo; por otra parte, el crecimiento de la bainita en forma de listones delgados asegura el requerimiento de minimización de la energía de deformación asociada con los desplazamientos atómicos. Como la estructura cristalina de la bainita es el resultado de un movimiento coordinado de átomos, se deduce que debe existir una relación de orientación entre la austenita y la bainita. Se encontró experimentalmente que esta relación de orientación es del tipo en la que un par de los planos más densamente compactos de las dos redes son aproximadamente paralelos, al igual que un par de direcciones compactas pertenecientes a dichos planos (relación de orientación tipo Kurdjumov-Sachs) [28].

Como se mencionó anteriormente, la bainita superior se forma en dos etapas distintas; la primera implica la formación de ferrita bainítica, que tiene una muy baja solubilidad de carbono (<0,02% en peso). Por lo tanto, la austenita restante se enriquece en carbono. Luego, la cementita precipita en las capas de austenita enriquecida entre las subunidades de ferrita. La cantidad de cementita presente depende de la concentración de carbono en la aleación. Altas concentraciones conducen a microestructuras en las que los listones de ferrita están separados por capas continuas de cementita. Cuando la concentración de carbono en la aleación es baja se forman partículas pequeñas y discretas de cementita [28].

Si se añaden cantidades suficientes de aleantes (tales como Si o Al) que retardan la formación de cementita en el acero, entonces es posible suprimir completamente la formación de este carburo. En su lugar se obtiene una microestructura de bainita superior constituida solo por ferrita bainítica y austenita retenida enriquecida en carbono. La microestructura también puede contener martensita si la austenita residual se descompone al enfriarse a temperatura ambiente [28].

2.3.2.2. Bainita inferior (rango de temperatura $\approx 400 - 250$ °C)

La bainita inferior tiene una microestructura y características cristalográficas muy similares a las de la bainita superior. La principal diferencia es que las partículas de cementita también precipitan dentro de los listones de ferrita. Hay, entonces, dos tipos de precipitados de cementita: los que crecen a partir de la austenita enriquecida en carbono que separa los listones de ferrita bainítica y otros que parecen precipitar a partir de la ferrita sobresaturada. Estas últimas partículas exhiben la relación de orientación de revenido que se encuentra cuando los carburos precipitan durante el tratamiento térmico de la martensita (relación de orientación de Bagaryatski) [28].

En contraste con la martensita revenida, las partículas de cementita en la bainita inferior frecuentemente precipitan en solo una variante de la relación de orientación (Figura 2.13(a)) de manera que forman arreglos paralelos, con ángulos de aproximadamente 60° con respecto al eje de la placa de bainita. En la martensita revenida, los carburos tienden a precipitar en arreglos con múltiples variantes [28].

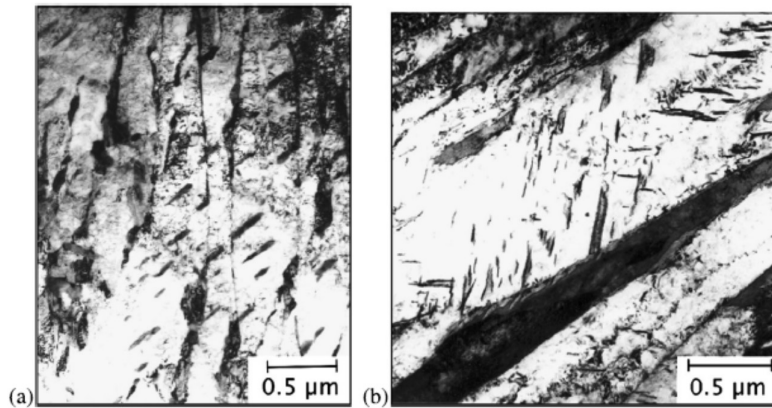


Figura 2.13. (a) Variante única de cementita en la bainita inferior, de un acero Fe-0,3C-4Cr%, transformado isotérmicamente a 435 °C. (b) Variantes múltiples de cementita en la bainita inferior, de un acero Fe-0,4C-2Si-3Mn%, transformado isotérmicamente a 300 °C [28].

Sin embargo, estas observaciones generales no son siempre verdaderas. Los arreglos de cementita con múltiples variantes también se encuentran en la bainita inferior cuando esta última se forma en aceros de alto contenido de carbono o cuando la transformación se produce a bajas temperaturas (Figura 2.13(b)). Esto se debe a que la precipitación del carburo está influenciada por las tensiones asociadas con el crecimiento displacivo de la bainita inferior o de la martensita; son dominantes aquellas variantes de cementita que mejor se adaptan a dichas tensiones. Si la fuerza impulsora para la precipitación es grande (es decir, la concentración de carbono heredada por la bainita es grande) entonces pueden precipitar múltiples variantes incluyendo aquellas que no se adaptan a la tensión [28]. De manera similar, la martensita en aceros de bajo contenido de carbono puede eventualmente exhibir una única variante de orientación de carburos al revenir.

Los carburos en la bainita inferior son extremadamente finos, solo unos pocos nanómetros de espesor y unos 500 nm de largo. Debido a que precipitan dentro de la ferrita, en la austenita residual queda una menor cantidad de carbono y por ende los carburos que eventualmente pueden precipitar entre los listones son más pequeños; su cantidad es mucho menor que la observada en la bainita superior.

2.3.2.3. Revenido de la bainita

La extensión y la velocidad de cambio de la microestructura y de las propiedades durante el revenido dependen de hasta qué punto el estado metalúrgico inicial del material se aparta del equilibrio. Por lo tanto, se espera que el comportamiento de la bainita durante el revenido sea diferente al de la martensita [28].

A diferencia de la martensita, la ferrita bainítica normalmente solo contiene un ligero exceso de carbono en solución. Así, pequeñas variaciones en la concentración de carbono (0,06 - 0,14% en peso) tienen poco efecto sobre el revenido de la bainita. El carbono tiene un muy potente efecto de endurecimiento por solución sólida; en el caso de la martensita, la resistencia cae fuertemente a medida que el carbono precipita durante el revenido. En la bainita superior, el carbono está ligado en precipitados gruesos -de mayor tamaño que los observados en la martensita revenida-

que contribuyen poco a la resistencia. En la bainita inferior los carburos son más finos, pero su velocidad de crecimiento es menor que la correspondiente a los carburos finos formados en la martensita. De este modo, no sorprende que la respuesta al revenido de la bainita sea bastante insensible a la concentración de carbono en la matriz [28], o, dicho de otro modo, los efectos de los tratamientos térmicos de revenido sobre una bainita son siempre más moderados que los que ocurren sobre una martensita del mismo acero [28].

Por otra parte, la bainita se forma a temperaturas relativamente altas, donde se produce cierta recuperación durante la transformación. Por consiguiente, cuando los aceros bainíticos de bajo carbono se tratan a temperaturas tan altas como 700 °C (1 h), solo hay cambios menores en la recuperación, la morfología o en las partículas de carburo. El ablandamiento rápido del material ocurre únicamente cuando la estructura tipo listón de la ferrita cambia a ferrita equiaxial. A este cambio se asocia también la esferoidización y el engrosamiento de la cementita; un revenido adicional solo tiene efectos mínimos [28].

Finalmente, muchas microestructuras bainíticas contienen cantidades apreciables de austenita retenida. El revenido, generalmente a temperaturas superiores a 400 °C, promueve la descomposición de esta austenita en una mezcla de ferrita y carburos [28].

En resumen, existen diferencias significativas en el comportamiento durante el revenido de la bainita y la martensita, siendo la más destacada el bajo tenor de carbono que existe inicialmente en solución sólida en la bainita. Esto tiene como consecuencia que las microestructuras bainíticas son mucho menos sensibles al revenido, ya que casi no hay pérdida de resistencia debido a la eliminación de la pequeña cantidad de carbono disuelto. Los cambios principales de resistencia se producen solo cuando la microestructura en listones de la bainita se engrosa o recristaliza en granos de ferrita equiaxial. Los cambios menores de resistencia se deben al engrosamiento de las partículas de cementita y a una recuperación general de la subestructura de dislocaciones [28].

2.3.2.4. Morfologías de las estructuras bainíticas en enfriamiento continuo

Se han publicado cientos de artículos sobre la morfología, cristalografía y cinética de la transformación de la austenita a la bainita superior e inferior en condiciones isotérmicas. Sin embargo, desde una perspectiva industrial, los aceros rara vez son procesados bajo dichas condiciones.

Bramfitt y Speer [34] publicaron una revisión de la morfología de la bainita obtenida en enfriamientos continuos y la compararon con la obtenida en transformaciones isotérmicas. En la Figura 2.14 se muestra un diagrama CCT típico de un acero bainítico convencional para ilustrar algunas de las características importantes de la transformación bainítica en aceros enfriados de manera continua. Se observa que la transformación bainítica se extiende en un rango de velocidades de enfriamiento desde alrededor de 0,07 °C/s (4 °C/min) hasta 10 °C/s (600 °C/min), medidas entre 800 °C y 500 °C. Este rango de velocidades es típico de los procesos termomecánicos o tratamientos térmicos empleados en la producción comercial de componentes de acero que varían su espesor entre 100 y 1000 mm.

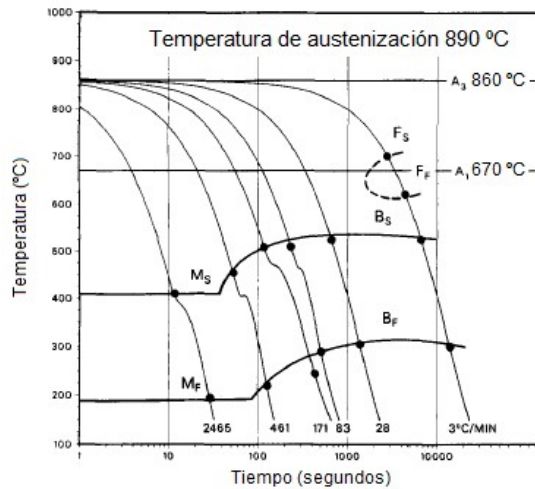


Figura 2.14. Diagrama CCT para un acero Ni-Cr-Mo [34].

Si bien el diagrama CCT de la Figura 2.14 muestra que las bainitas son generadas en un amplio rango de velocidades de enfriamiento, la caracterización de las mismas es complicada debido a la gran variedad de microestructuras que se observan realmente; en lo que sigue se transcribe la terminología adoptada por los autores citados. Por ejemplo, la microestructura en la micrografía óptica de la Figura 2.15(a) tiene el aspecto de una bainita “acicular” (con algo de martensita) luego de un enfriamiento a $7,7\text{ °C/s}$ (461 °C/min). A una velocidad de enfriamiento mucho menor, de $0,05\text{ °C/s}$ (3 °C/min), se produce una microestructura de bainita “granular” como se muestra en la Figura 2.15(b). Las microestructuras producidas en esta región del diagrama CCT son complejas y resultan del crecimiento de una fase de ferrita acicular asociada con un segundo constituyente, que puede consistir en carburos, martensita y/o austenita (quizá también perlita), dependiendo de factores tales como la sobresaturación de C en la austenita, la cinética de la difusión del C, la composición del acero, etc. En vista de ello, Bramfitt y Speer [34] afirman que este “espectro continuo” de microestructuras no se puede clasificar fácilmente.

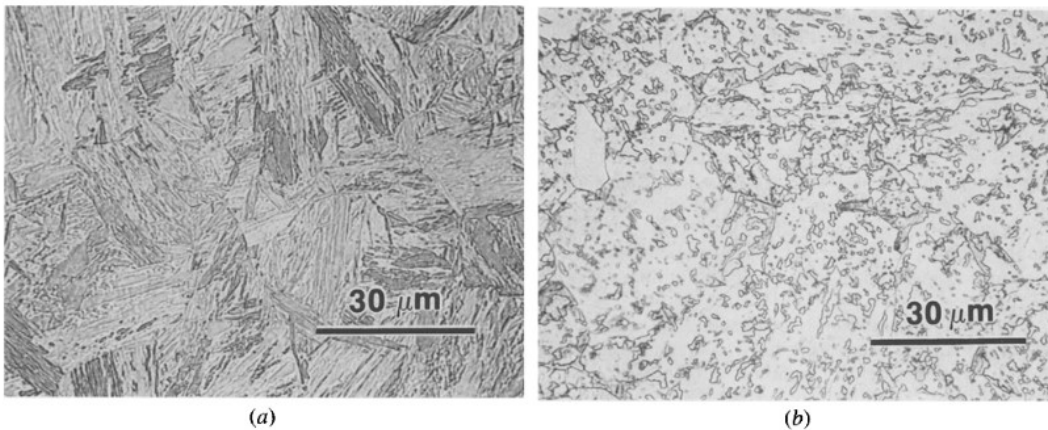


Figura 2.15. Micrografías ópticas del acero Ni-Cr-Mo de la Figura 2.14 después de un enfriamiento a (a) $7,7\text{ °C/s}$ y (b) $0,05\text{ °C/s}$. (Ataque con Picral + HCl) [34].

Habraken y Economopoulos [35] representaron esquemáticamente el diagrama CCT que se muestra en la Figura 2.16. A velocidades relativamente bajas de enfriamiento (I), se forma bainita granular. A velocidades intermedias (II) aparece bainita superior. Para formar bainita inferior, estos autores sugirieron que se requiere un mantenimiento isotérmico justo por encima de la temperatura M_s como se indica en III.

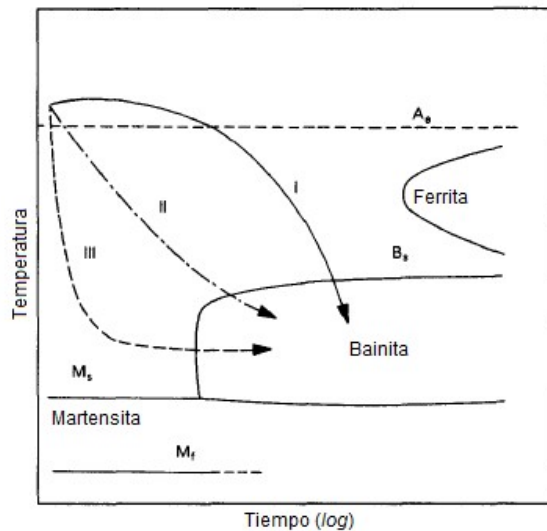


Figura 2.16. Representación esquemática de un diagrama CCT en el que se muestra la formación de bainita granular (I), bainita superior (II) y bainita inferior (III) [35].

Otro de los estudios más completos de la naturaleza de la bainita obtenida por enfriamiento continuo fue realizado por Ohmori y colaboradores usando la técnica de microscopía electrónica de transmisión [36]. Mediante el examen de réplicas y láminas delgadas, estos autores develaron detalles del comportamiento de una aleación de Ni-Cr-Mo y clasificaron las microestructuras observadas en 3 tipos diferentes de bainita:

- Bainita I: consiste en ferrita acicular libre de carburos con películas bien definidas de austenita retenida (y/o martensita) en los bordes de listón.
- Bainita II: similar a la bainita superior, con partículas de cementita entre los listones de ferrita libre de carbono.
- Bainita III: similar a la bainita inferior, con placas de cementita dentro de los listones aunque en lugar de la morfología acicular típica de la bainita inferior, la ferrita presentó una morfología en listón.

Los rangos de velocidades de enfriamiento donde se formaron los 3 tipos de bainita se muestran en el diagrama CCT de la Figura 2.17.

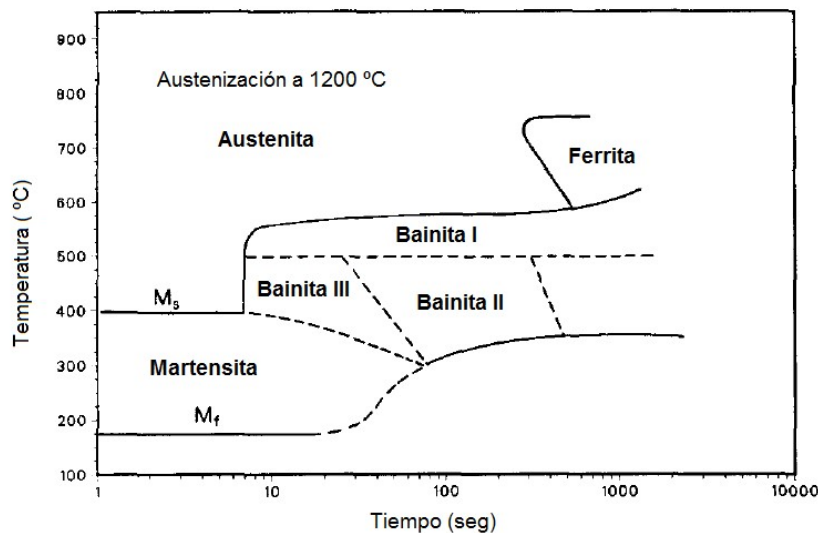


Figura 2.17. Representación esquemática del diagrama CCT del acero Ni-Cr-Mo que muestra las 3 formas de la bainita: Bainita I, la forma libre de carburo; Bainita II, la forma similar a la bainita superior; Bainita III, la forma similar a la bainita inferior [36].

Según la interpretación de estos autores, durante el enfriamiento continuo se forma inicialmente una ferrita acicular libre de cementita, seguida de una bainita superior o inferior a menor o mayor velocidad de enfriamiento, respectivamente. Para sugerir que la ferrita libre de carburos se forma “primero”, estos autores se basaron en que esta morfología apareció durante la descomposición isotérmica a altas temperaturas dentro del régimen bainítico; por el contrario, Bramfitt y Speer [34] sugieren que se necesitarían más estudios para definir de manera precisa el progreso de la transformación durante el enfriamiento continuo y que, hasta que no se tenga esa información, es difícil construir un diagrama CCT que muestre la transición de una morfología a otra. Es interesante notar que Ohmori y colaboradores no informaron la presencia de la bainita granular encontrada por Habracken y Economopoulos [35] o Buchi y colaboradores [37], autores que observaron, en cambio, austenita retenida y/o martensita en forma de regiones discretas tipo bloque.

En una revisión posterior [38], Ohmori y colaboradores proponen que si las bainitas en los aceros al carbono se clasifican por la morfología de su matriz ferrítica -es decir, tipo listón o tipo placa- la temperatura que separa la bainita superior de la inferior será del orden de los 350 °C, de acuerdo con la tipificación clásica de la bainita. Sin embargo, hay una clasificación diferente que tiene en cuenta la morfología de precipitación de la cementita. En este último caso, las bainitas superior e inferior están definidas como listones de ferrita que contienen capas de cementita entre ellos y ferrita conteniendo finas partículas de cementita con una orientación específica, respectivamente; la mencionada temperatura de separación entre ambos tipos de bainita se incrementa con el contenido de carbono. Empleando este criterio -es decir, considerando la morfología de precipitación de la cementita- la bainita *superior* en los aceros *de bajo carbono* puede ser clasificada en 3 tipos, como se muestra en la Figura 2.18.

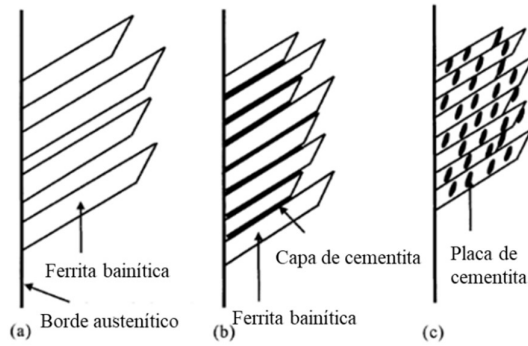


Figura 2.18. Los 3 tipos de bainita *superior* en los aceros *de bajo carbono y baja aleación*. (a) listones de ferrita bainítica tipo BI, (b) listones de ferrita bainítica tipo BII con capas de cementita entre ellos y (c) bainita tipo BIII que involucra plaquetas de cementita (con una variante de orientación específica) en el interior de los listones [38].

El tipo de bainita B-I se forma a temperaturas por encima de los 500 °C como una ferrita bainítica libre de carburos (Figura 2.18(a)). La bainita tipo B-II se forma en un rango de temperaturas intermedio o durante el enfriamiento a velocidades intermedias y está compuesta principalmente por listones de ferrita con capas de cementita entre ellos (Figura 2.18(b)). La bainita tipo B-III se forma a temperaturas cercanas a M_s o durante el enfriamiento a velocidades tan rápidas como la velocidad de enfriamiento crítica superior (definida como la mínima velocidad de enfriamiento necesaria para formar una estructura completamente martensítica); la morfología de las partículas de cementita tiene una apariencia similar a la encontrada en las bainitas *inferiores* de *alto carbono* (Figura 2.18(c)). Los procesos de formación de estas tres bainitas se esquematizan en la Figura 2.19.

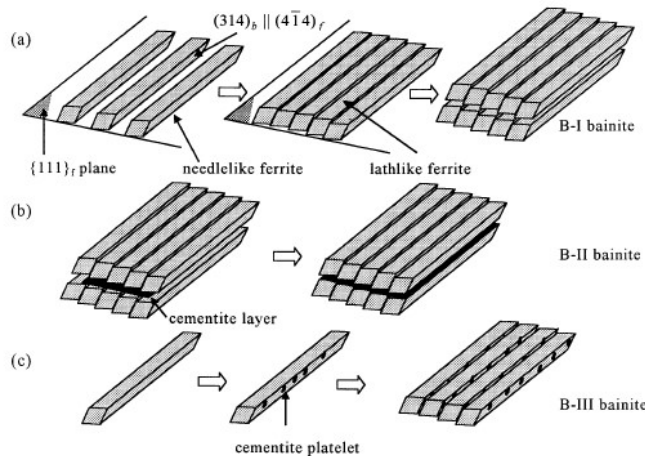


Figura 2.19. Ilustraciones esquemáticas de los procesos de formación de bainita superior. (a) Formación de subunidades de ferrita en forma de aguja en un plano $\{1\ 1\ 1\}$ de austenita; los listones de ferrita bainítica del tipo B-I se forman por coalescencia de las agujas, (b) formación de bainita B-II por la precipitación de capas de cementita entre listones de ferrita, y (c) la precipitación de plaquetas de cementita en las superficies de las agujas y la fusión de ellas conduce a bainita de tipo B-III [38].

La bainita inferior crece en forma de placas y contiene, en la mayoría de los casos, plaquetas de cementita de la misma orientación, inclinadas $60 - 70^\circ$ con respecto al plano de hábito (Figura 2.20) [38].

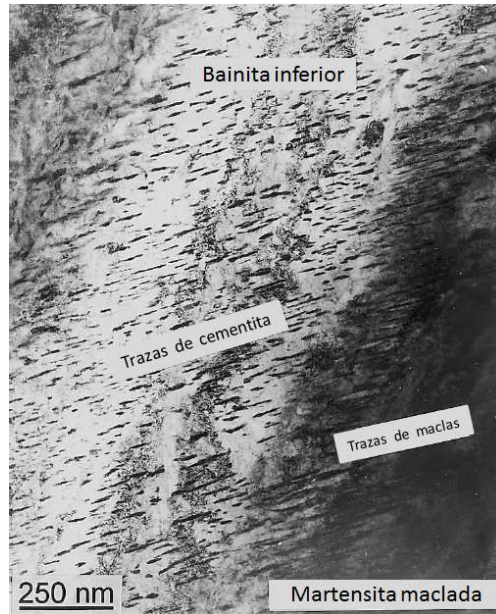


Figura 2.20. Micrografía TEM de bainita inferior [38].

En conclusión, *la práctica común de tratar de categorizar las microestructuras producidas en enfriamiento continuo en términos de bainita superior o inferior puede conducir a interpretaciones erróneas; por ejemplo, la similitud morfológica entre la bainita superior tipo III y la bainita inferior da cuenta, precisamente, de la dificultad en establecer dicha categorización.*

2.4. Microestructuras presentes en el espesor de pared de los RPR fabricados a partir de forjados

Tal como se indicó en el párrafo 2.2.2.2.1, durante la solidificación de aleaciones puede producirse tanto *microsegregación* (variación de la composición en una escala de algunos micrones) como *macrosegregación* (variación de la composición en escalas mucho mayores, que incluso pueden aproximarse a las dimensiones de la pieza fundida). De aquí en adelante, las regiones con *macrosegregación* serán denominadas con el apelativo genérico de *zona segregada (ZS)*, la cual tendrá una microestructura distinta a la de la matriz circundante.

2.4.1. Microestructura de la matriz en la pared de los RPR

Dado que el espesor de la pared de un RPR puede variar entre 200 mm y 700 mm, la velocidad de enfriamiento desde la temperatura de austenización durante el tratamiento térmico de calidad

variará significativamente -aun a pesar del templado en agua- como función de la profundidad relativa a la superficie. Tales variaciones conducen a una microestructura dependiente de la ubicación y, consecuentemente, a variaciones de las propiedades mecánicas a través del espesor [15]. Así, para RPR forjados con espesores de pared de 340 mm, las velocidades de enfriamiento en las posiciones $\frac{1}{4}$ T y $\frac{1}{2}$ T son aproximadamente 0,3 y 0,2 °C/s respectivamente durante el templado en agua; esas variaciones en la velocidad producen, a su vez, gradientes en la microestructura. Por otra parte, para dichos espesores de pared velocidades de enfriamiento de hasta 0,2 °C/s produjeron estructuras completamente bainíticas.

La mayor parte de los estudios de caracterización microestructural realizados en el material para recipientes construidos a partir de forjados -esto es, en el acero SA 508 Gr.3 Cl.1- concluyeron que el tratamiento térmico de calidad conduce a una estructura de bainita superior revenida [15] [39] [40] [41] [42] [43] [44] [45] [46] [47] [48] [49] [50] [51] [52] [53]. A modo de ejemplo, en la Figura 2.21 se observa una micrografía SEM de una muestra de un acero SA 508 Grado 3 extraída de un lingote fundido que recibió el siguiente tratamiento termomecánico: forjado en caliente, homogeneizado a 1200 °C por 12 horas, austenizado a 880 °C por 1 hora seguido de un templado en agua, nuevamente austenizado a 880 °C por 1 hora, enfriado a una velocidad de 20 °C/min, y finalmente revenido a 660 °C por 10 horas [45] [51]. De acuerdo con los autores, la probeta presenta una microestructura general de bainita superior y un número de carburos gruesos que se formaron en la matriz de ferrita bainítica principalmente a lo largo de los antiguos bordes de grano austenítico [45] [51].

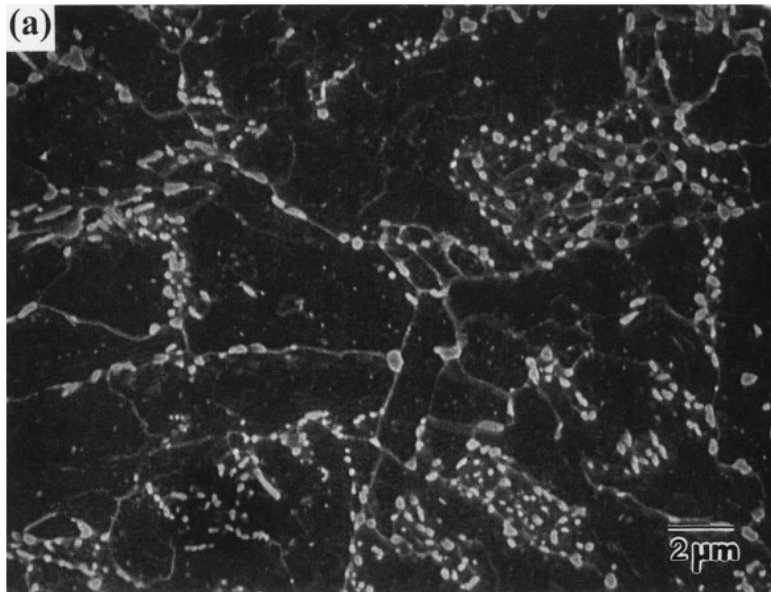


Figura 2.21. Micrografía SEM de una muestra de acero SA 508 [45] [51].

Por su parte, la Figura 2.22 exhibe una micrografía TEM de una réplica extractiva de carbono correspondiente a la probeta presentada en la Figura 2.21; se observa la presencia de carburos gruesos junto con pocos carburos finos. Los espectros EDS y los diagramas de difracción de los carburos gruesos de la probeta se muestran en la Figura 2.22 y los de los carburos finos tipo aguja en la Figura 2.23 [45] [51].

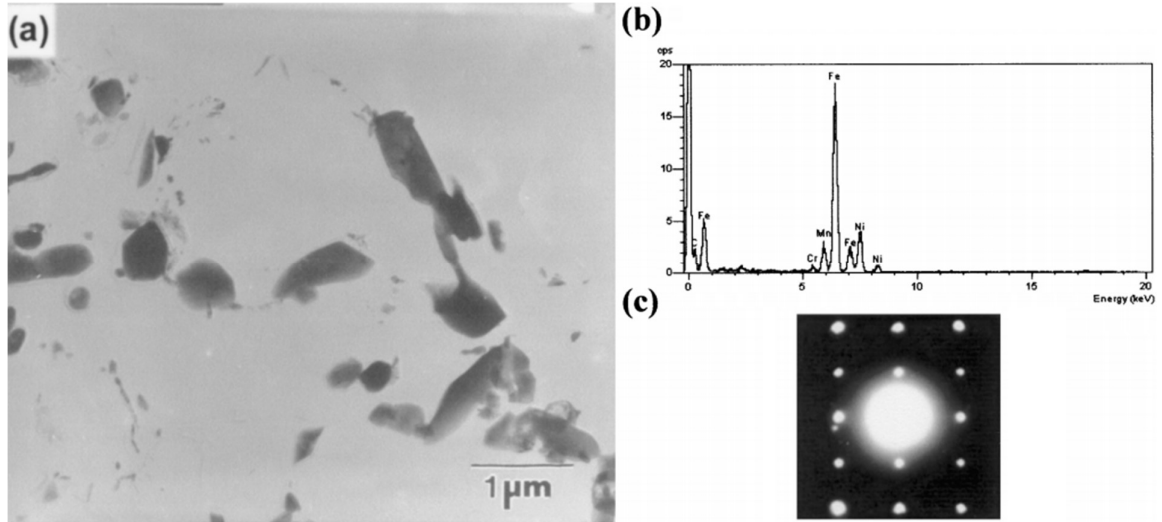


Figura 2.22. (a) Micrografía TEM de campo claro, (b) espectro EDS y (c) diagrama de difracción (eje de zona, $z = [1\ 0\ 1]$) de los carburos gruesos M_3C de la muestra exhibida en la Figura 2.21 [45] [51].

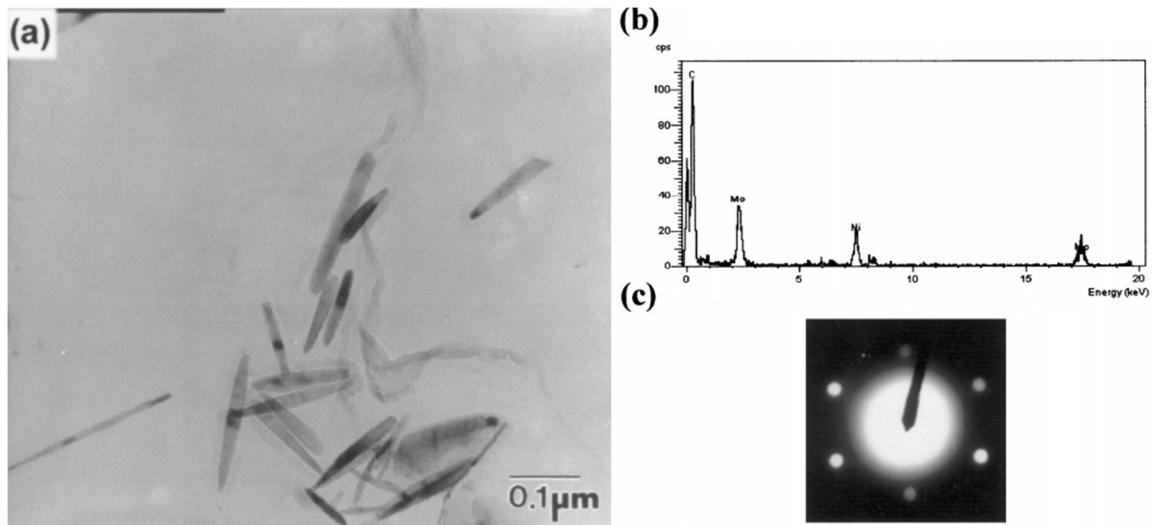


Figura 2.23. (a) Micrografía TEM de campo claro, (b) espectro EDS y (c) diagrama de difracción ($z = [1\ 0\ \bar{1}\ 1]$) de los carburos finos M_2C tipo aguja de la probeta mostrada en la Figura 2.21 [45] [51]. El pico observado de Ni corresponde a la grilla de la muestra.

Ahora bien, dado que los nuevos diseños de RPR pueden contemplar espesores de pared de hasta 700 mm, en un estudio posterior Pous-Romero y Bhadeshia [54] investigaron si la microestructura bainítica se mantiene cuando se disminuyen las velocidades de enfriamiento. La conclusión obtenida fue que a velocidades de enfriamiento por debajo de los $0,4\ ^\circ\text{C/s}$ se formaba ferrita aliotromórfica (fase que conduce al deterioro de la tenacidad) mientras que a velocidades de enfriamiento de $1\ ^\circ\text{C/s}$ las microestructuras eran principalmente bainíticas. Adicionalmente, la

formación de ferrita aliotromórfica en el acero SA 508 Gr 3 dependía también del tamaño de grano austenítico; de este modo, recomendaron un tamaño de grano austenítico mínimo de 25 μm a fin de evitar la formación de cantidades significativas de ferrita aliotromórfica a velocidades de enfriamiento tan bajas como 0,1 $^{\circ}\text{C}/\text{s}$.

Hong y colaboradores [55] estudiaron la variación de la microestructura en el espesor de un recipiente a presión comercial de acero SA 508 Gr.3 Cl.1 cuyo tratamiento térmico había sido el siguiente: normalizado a 900 $^{\circ}\text{C}$ por 10 horas, revenido a 650 $^{\circ}\text{C}$ por 8 horas, austenizado a 880 $^{\circ}\text{C}$ por 7 horas, templado en agua y revenido a 650 $^{\circ}\text{C}$ por 9 horas. La microestructura del acero del recipiente a presión consistió principalmente en bainita revenida con una pequeña cantidad de martensita revenida en la superficie interior.

Por su parte, Suzuki y colaboradores [50] analizaron la microestructura a lo largo del espesor (270 mm) de una capa cónica de acero SA 508 Gr.3 Cl.2 para un generador de vapor, que recibió el siguiente tratamiento térmico: calentado a 890 $^{\circ}\text{C}$ por 8h 30 min y luego templado, revenido a 635 $^{\circ}\text{C}$ por 6 h 40 min y finalmente un tratamiento térmico simulando un tratamiento de post-soldadura a 600 $^{\circ}\text{C}$ por 45 h 50 min. El material presentó una estructura bainítica en todo su espesor.

2.4.2. Microestructura de la zona segregada en la pared de los RPR

Pickering y Bhadeshia [56] estudiaron las consecuencias de la macrosegregación sobre la evolución microestructural durante el enfriamiento continuo utilizando muestras de un acero SA 508 Gr 3 obtenidas a partir de un lingote forjado, templado y revenido. En la Figura 2.24 se observa la sección radial-tangencial de una probeta de 20 x 10 x 2 cm, con la normal a la superficie a lo largo de la dirección longitudinal. Las zonas de segregación en A son las áreas más oscuras.

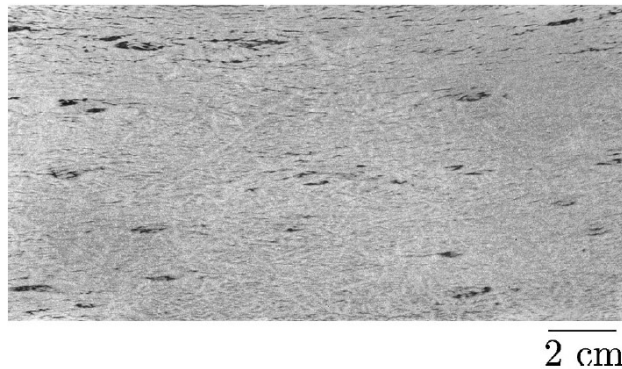


Figura 2.24. Sección del acero SA 508 Grado 3 forjado y preparado metalográficamente por ataque con una solución acuosa de ácido nítrico al 5%. Las regiones oscuras son las zonas de segregación en A. En esta vista, la dirección hacia arriba apunta hacia el centro del lingote. El forjado alargó las segregaciones en la sección radial-tangencial [56].

Examinando el material por encima y por debajo de esta placa, los autores encontraron que las zonas de segregación en A se extienden a través de una distancia vertical significativa; por otra parte, tomaron muestras de regiones con y sin zonas de segregación en A para evaluar su

comportamiento en transformación por dilatometría. Las muestras fueron sometidas a un tratamiento térmico de simulación de enfriamiento continuo, con una velocidad de enfriamiento típica de la parte media de una pieza forjada de espesor grueso durante el templeado (0,1 °C/s). Luego, las muestras fueron calentadas a 940 °C a 10 °C/s y mantenidas por 30 minutos antes de ser enfriadas a 0,1 °C/s hasta temperatura ambiente.

En la Figura 2.25 se comparan curvas dilatométricas típicas para las muestras con y sin zonas de segregación en A. En ambos casos, se observan 3 arrestos en la curva durante el enfriamiento, identificados por los autores del siguiente modo: transformación a ferrita aliotromórfica entre 650 y 750 °C; transformación a ferrita Widmanstätten (FW) alrededor de los 550 °C y una desviación en la deformación a baja temperatura probablemente asociada a la formación de martensita.

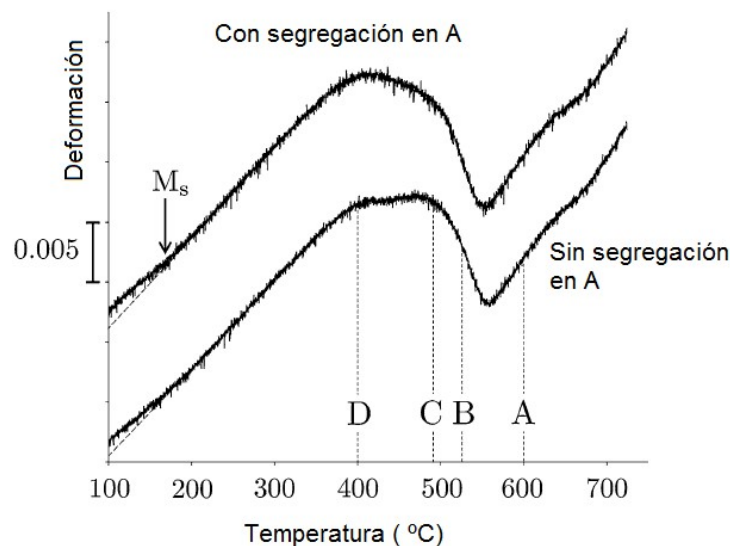


Figura 2.25. Comparación de curvas dilatométricas típicas para muestras con y sin zonas de segregación en A. Los puntos A, B, C y D se refieren a las temperaturas a las cuales el material fue templado durante experimentos de transformación parcial. También se indican las temperaturas de inicio de la transformación martensítica (M_s) [56].

En la Figura 2.26 se muestran las microfografías ópticas del material templado. Como se anticipó, los autores consideraron que la transformación observada a 550 °C corresponde a FW y asociaron la microestructura observada (Figura 2.26(a)) a dicha fase, aclarando sin embargo que en la literatura previa esa microestructura fue reconocida como bainita superior. En relación a la discusión en torno a las microestructuras que se describirán en el transcurso de esta Tesis, llama la atención que las temperaturas de inicio y finalización de la transformación atribuida a la FW por estos autores coincidan con las temperaturas típicas de la transformación bainítica; por otro lado, en trabajos posteriores en los que participó uno de ellos (H. K. D. H. Bhadeshia) no se asocia la transformación que se produce alrededor de los 550 °C a la FW.

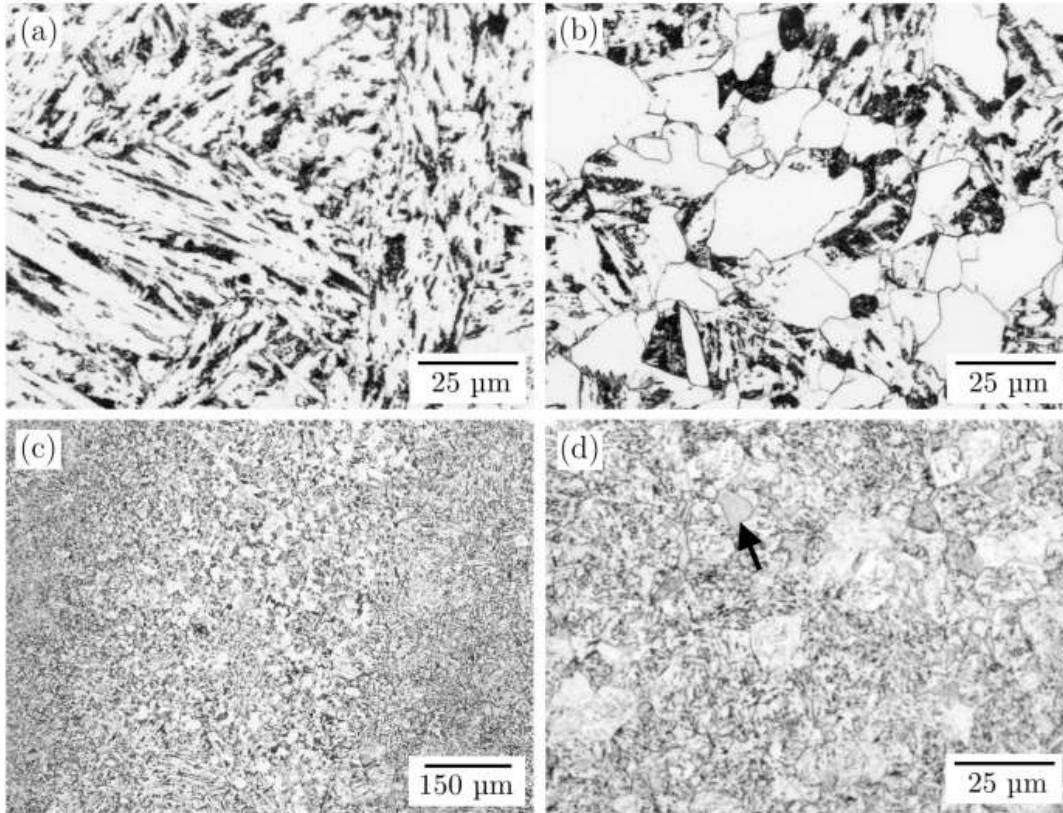


Figura 2.26. Micrografías ópticas del material templado. (a) matriz (microestructura FW según Pickering y Bhadeshia), (b) matriz: granos de ferrita aliotromórfica, (c) banda de ferrita aliotromórfica dentro del material enriquecido con segregación en A, (d) material con segregación en A en el que se señala con una flecha una isla de martensita-austenita [56].

Las regiones ricas en soluto por la segregación en A resultaron ser más oscuras y más finamente estructuradas que la matriz, tal como se observa en la micrografía óptica de la Figura 2.26(d). Las regiones del material con forma de bloque (un ejemplo de las cuales se señala con una flecha en la misma Figura), fueron identificadas mediante microscopía SEM con electrones secundarios y se distinguieron mejor mediante electrones retrodifundidos. Las observaciones mediante TEM revelaron que estas regiones o “islas” estaban formadas por austenita retenida; en algunos casos las islas estaban transformadas a martensita. Las islas de martensita-austenita fueron también encontradas ocasionalmente en la matriz indicada como FW y en la ferrita aliotromórfica.

Después del tratamiento térmico de simulación del templado, las muestras fueron revenidas a 645 °C por 6 horas con velocidades de calentamiento y enfriamiento controladas de 30 °C/h para simular las condiciones en la mitad del espesor de la sección gruesa. Esto condujo a un engrosamiento de la cementita, particularmente en la zona segregada, donde también precipitaron agujas finas de carburos tipo Mo_2C . Por su parte, las islas de martensita-austenita dieron lugar a una mezcla de ferrita-cementita.

En resumen, el estudio de Pickering y Bhadeshia propone que las zonas segregadas tienen mayor templabilidad; por ello, en lugar de formar las fases presentes en la matriz, dichas zonas

transforman predominantemente a bainita inferior con un residuo de islas de martensita-austenita. La estructura fina de la bainita inferior y de las islas de martensita-austenita del material segregado produce, en conjunto, valores mucho más altos de dureza que la matriz. El revenido conduce posteriormente a una reducción general de la dureza, particularmente en las regiones segregadas donde la descomposición de las islas de martensita-austenita contrapesa la contribución al endurecimiento dada por la precipitación de las partículas de Mo_2C .

2.5. Tenacidad a la fractura en la zona afectada por el calor de componentes soldados [57]

La Zona Afectada por el Calor (ZAC) en una soldadura es la región no fundida del metal que sufre cambios en las propiedades del material como resultado de la exposición a altas temperaturas. Esta región se localiza entre el metal fundido y el metal base, no afectado por el calor.

El conocimiento del comportamiento en transformación de la ZAC de componentes soldados es necesario para comprender la mayoría de los problemas metalúrgicos relacionados con la soldadura. La ZAC experimenta un espectro de temperaturas que va desde la temperatura de precalentamiento del material hasta la temperatura de fusión, y las transformaciones metalúrgicas que allí se producen dependen de la velocidad de enfriamiento y de la temperatura pico alcanzada durante la soldadura. La confección de diagramas CCT *específicos para la ZAC* ha sido generalmente descuidada; sin embargo, cuando se dispone de ellos, pueden ser utilizados para elegir las condiciones de soldadura que darán como resultado microestructuras deseadas para la ZAC y, dado que las estructuras resultantes tienen propiedades que dependen de los productos de transformación, un comportamiento en servicio adecuado.

La ZAC de componentes soldados ha sido considerada como el lugar potencial para la iniciación de una fisura -con posterior falla- del componente, debido a que las fallas tempranas del mismo fueron asociadas con fisuras en la ZAC. Las ZAC's de aceros de baja aleación exhiben una dureza alta y, a medida que su valor se incrementa, generalmente disminuye la tenacidad. El valor máximo de la dureza se produce en la microestructura martensítica-bainítica de la región de grano grueso, en las proximidades de la línea de fusión. Sin embargo, desde el punto de vista estructural no es la dureza *per se* la propiedad importante, sino la tenacidad de la ZAC con respecto a la tenacidad del material base adyacente.

La microestructura que presenta la mejor tenacidad es la martensita revenida a alta temperatura; las microestructuras combinadas de martensita y bainita son menos tenaces, pero los valores obtenidos son aún aceptables. La mayor velocidad de enfriamiento durante la soldadura se produce en la ZAC de grano grueso; así, esta región presenta el producto de transformación que se forma a más baja temperatura posible para los aceros SA 508 Grado 2 Clase 1 y SA 533 Grado B Clase 1. Por lo tanto, si es revenida correctamente, la región de grano grueso de la ZAC puede tener una tenacidad comparable al resto de la estructura; pero en caso contrario, esta zona puede exhibir los valores más desfavorables para esta propiedad. La temperatura correcta de revenido para estos aceros está entre 621 y 677 °C.

Por otra parte, la ZAC de las soldaduras puede presentar propiedades de resistencia a la tracción y tenacidad superiores a las de un metal base químicamente equivalente. Esto es particularmente cierto para aceros de alta resistencia y baja aleación que recibieron un correcto tratamiento térmico de post-soldadura. La Figura 2.27 muestra un ejemplo de la influencia de la microestructura sobre la tenacidad -obtenida mediante un ensayo de Charpy- de un acero de alta resistencia y baja aleación.

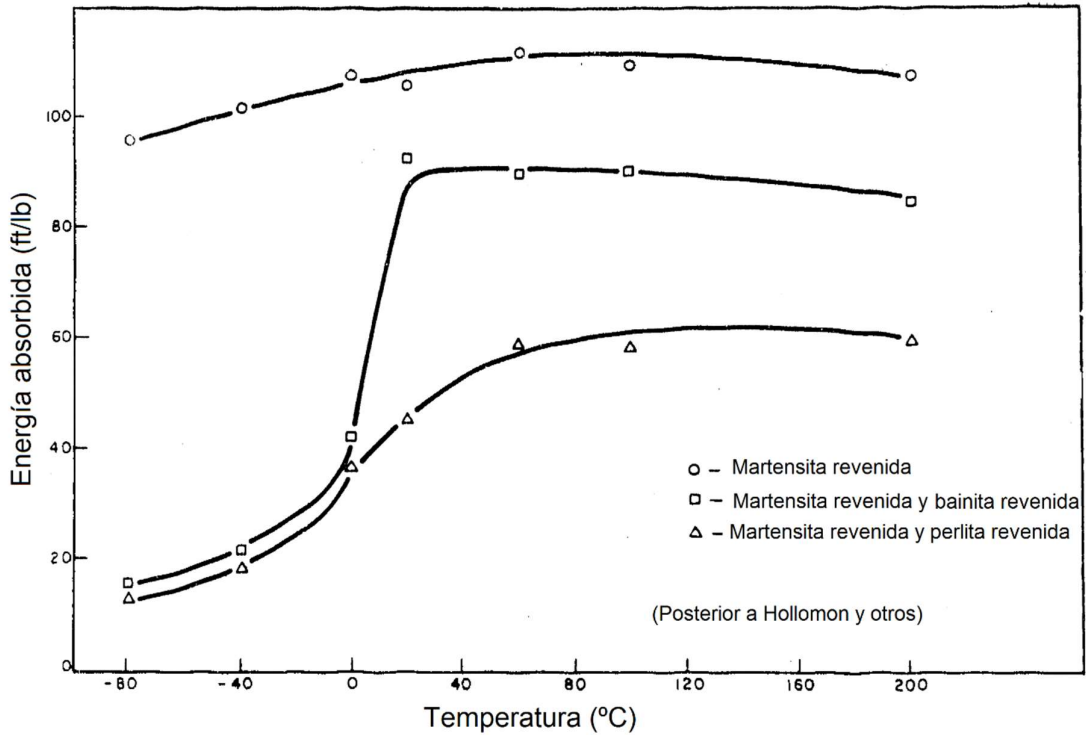


Figura 2.27. Propiedades al impacto Charpy de un acero aleado con diferentes microestructuras. (Resistencia a la tracción: 862 MPa) [57].

Capítulo 3 : Procedimiento experimental y cálculos termodinámicos

3.1. Materiales y preparación de muestras

Los materiales estudiados fueron los aceros SA 533 Grado B Clase 1 y SA 508 Grado 3 Clase 1.

3.1.1. SA 533 Grado B Clase 1 (SA 533)

El estudio se llevó a cabo en un acero SA 533 Grado B Clase 1 en forma de placa, cuya composición química se muestra en la Tabla 3.1.

C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	V	Al _{sol}
0,19	0,25	1,41	0,019	0,004	0,14	0,84	0,12	0,5	0,003	0,012

Tabla 3.1. Composición química certificada del análisis del producto en el acero SA 533 (% en peso).

El material, correspondiente a la parte interna de una placa de 225 mm de espesor, fue suministrado con un tratamiento térmico de austenizado a 880 °C y templado, seguido de un revenido a 665 °C durante 12 horas; por último, recibió un tratamiento de relevamiento de tensiones a 620 °C por 40 horas.

Se mecanizaron probetas cilíndricas de 75 mm de longitud total, con una zona calibrada de 30 mm de largo y 7 mm de diámetro para ser ensayadas en un simulador termomecánico Gleeble. Luego de los ensayos, las muestras fueron cortadas, incluidas en una resina conductora -de modo tal de presentar la superficie cilíndrica en forma longitudinal- y desbastadas con papeles abrasivos de granulometría gruesa hasta exponer el plano medio de la probeta, Figura 3.1.

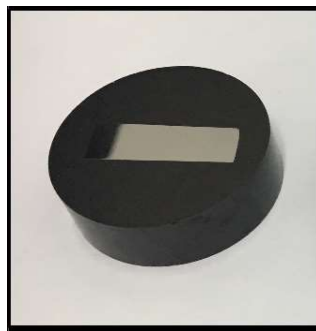


Figura 3.1. Muestras del acero SA 533 utilizadas para microscopía óptica y SEM.

Para revelar la microestructura obtenida, las muestras fueron desbastadas con papeles de carburo de silicio de granulometrías menores y pulidas con pasta de diamante de hasta 1 μm , para ser luego atacadas con Nital 2% (2 ml de HNO_3 en 98 ml de alcohol etílico) durante 10 segundos.

3.1.2. SA 508 Grado 3 Clase 1 (SA 508)

El estudio se llevó a cabo en un acero SA 508 Grado 3 Clase 1 (SA 508) forjado cuya composición química se muestra en la Tabla 3.2.

C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Mo
0,17	1,46	0,06	0,007	0,002	0,15	0,81	0,51
Al	Sn	As	Ti	Sb	B	Ta	Co
0,017	0,006	0,005	0,001	0,0023	0,0002	0,0004	0,011
V	Nb	O	N	H	Ca	Cu	Alsol
0,008	0,003	0,002	0,0068	0,00014	0,001	0,08	0,014

Tabla 3.2. Composición química certificada del análisis de la colada del acero SA 508 Gr.3 Cl.1 (% en peso).

El material fue suministrado con un tratamiento térmico de austenizado a 920 °C por 8 horas y templado en agua, seguido de un revenido a 655 °C durante 12 horas y enfriado al aire. Se recibió una muestra consistente en un sector circular del anillo forjado con un espesor de pared de 135 mm. Cabe destacar que, en la fabricación del forjado del cual se extrajo el corte que se muestra en la Figura 3.2, el paso de trepanado descrito en 2.2.2.2 -necesario para obtener el hueco central en la pieza- fue reemplazado por la operación denominada piercing. Mediante este paso se logra el hueco central de la pieza por deformación, comprimiendo el material contra la pared interior que se va formando. Una vez terminado el forjado de la pieza de la cual se extrajo el cupón con el que se trabajó, hubo dos instancias de mecanizado, a saber, una primera donde se removieron aproximadamente 50 mm de cada una de las caras (interior y exterior) y una segunda luego del tratamiento térmico final donde se mecanizó hasta las dimensiones de plano de la pieza.

Con el objetivo de estudiar la microestructura representativa en todo el mencionado espesor de pared se hizo un corte de la muestra recibida de modo que la dimensión mayor del mismo resultara paralela a la dirección radial y la dimensión menor siguiera la dirección circunferencial (dirección esta última que coincide, a su vez, con la dirección principal de trabajado, PWD). De este modo se obtuvo una probeta primaria cuyas dimensiones fueron 135 mm (dirección radial) x 15 mm (dirección circunferencial) x 12 mm (dirección longitudinal) tal como se muestra en la Figura 3.2.

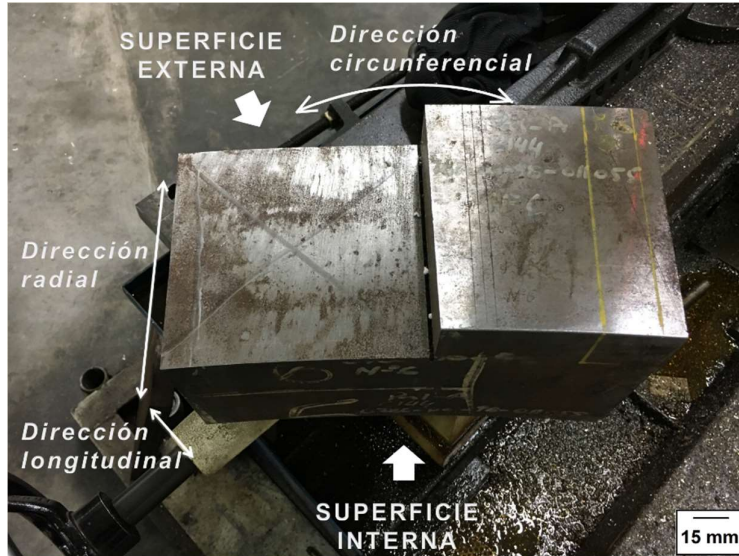


Figura 3.2. Acero SA 508 donde se indican las direcciones de referencia para el corte efectuado.

Por último, se realizó el seccionamiento de la probeta primaria correspondiente a un forjado en tres partes iguales (~ 45 mm) con el fin de caracterizar preliminarmente la microestructura de cada una de estas zonas (zona interna, zona central y zona externa de la pared) en función de posibles variaciones en la velocidad de enfriamiento durante la obtención del lingote y/o el procesado termomecánico del forjado. La zona más cercana a la cara interior de la pared se identificó como corte A, la zona central como corte B y la zona más cercana a la cara externa de la pared como corte C, tal como se muestra en la Figura 3.3:

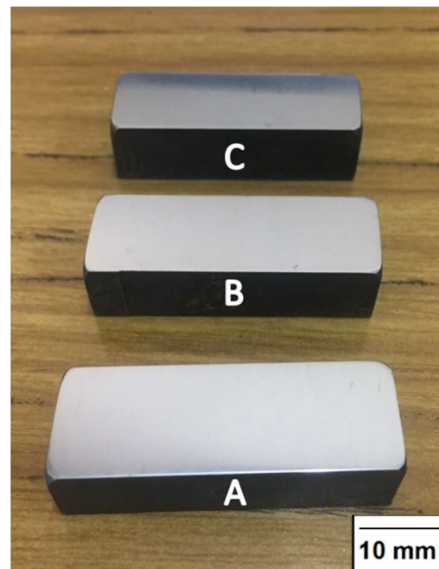


Figura 3.3. Seccionamiento de la probeta del acero SA 508. Corte A: zona más cercana a la cara interna del forjado, corte B: zona central, corte C: zona más cercana a la cara externa del forjado.

Para observar la macrosegregación, las 3 muestras provenientes del seccionamiento fueron desbastadas con papeles abrasivos de carburo de silicio utilizando métodos convencionales y luego pulidas con pasta de diamante de hasta 1 μm , para ser finalmente atacadas con 2 reactivos diferentes:

- Ácido sulfúrico (2 ml de H_2SO_4 , concentración 95-97%, en 98 ml de agua destilada) durante 10 minutos.
- Persulfato de amonio (30 g de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, concentración 10-12%, en 300 ml de agua destilada) durante 3 minutos.

En cambio, para observar la microestructura mediante microscopía óptica y electrónica de barrido, las muestras fueron atacadas con Nital 2% (2 ml ácido nítrico HNO_3 en 98 ml de alcohol etílico) durante 10 segundos luego del pulido con pasta de diamante de 1 μm .

3.2. Microscopía óptica (MO) y electrónica de barrido (SEM)

La microestructura de ambos materiales fue observada utilizando los siguientes microscopios y condiciones de trabajo:

- **MO:** Olympus X51 perteneciente a la División Metalografía y Tratamientos Termomecánicos de la Gerencia Materiales, CAC-CNEA. Los aumentos utilizados fueron 50, 100, 200, 500 y 1000 X.
- **FEG-SEM:** Carl Zeiss NTS modelo SUPRA 40 perteneciente al Centro de Microscopías Avanzadas de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la Universidad de Buenos Aires, operado a 5 kV. Las observaciones se realizaron con aumentos de 250 X hasta 400.000 X y una distancia de trabajo comprendida entre 2,9 y 7,2 mm.
- **SEM:** FEI Quanta 200, del Laboratorio de Microscopía Electrónica de la Gerencia Materiales, CAC-CNEA operado entre 12,5 y 25 kV. Las observaciones se realizaron con aumentos de 15 X hasta 120.000 X y una distancia de trabajo comprendida entre 4,9 y 56,1 mm.

3.3. Microsonda electrónica

Las mediciones de composición química en el acero SA 508 se realizaron en la microsonda electrónica CAMECA SXFive perteneciente a la Gerencia Materiales, y tuvieron por objeto investigar la correspondencia entre la heterogeneidad microestructural observada por técnicas de microscopía y la existencia de segregación química. Las mediciones se hicieron con un paso de 1 μm y un tamaño de haz de 1 μm , a partir de imágenes de electrones secundarios, trabajando en modo puntual con una tensión de aceleración de 15 kV y una intensidad de corriente de sonda de 20 nA.

3.4. Ensayo de dureza

Antes de realizar los cortes que dieron origen a las muestras A, B y C mostradas en la Figura 3.3, se midió la dureza Rockwell A con una carga de 60 kg durante 10 segundos a lo largo del espesor del forjado. Se tomaron 26 mediciones, distanciadas entre sí aproximadamente 5 mm, como se muestra en la Figura 3.4.

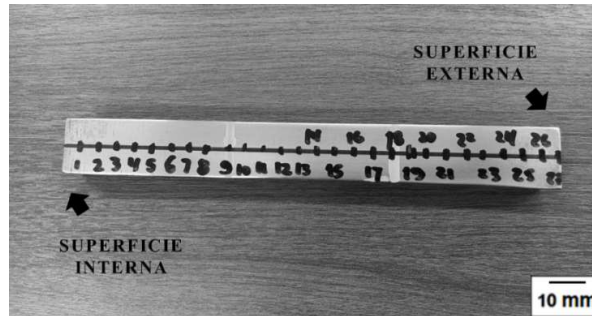


Figura 3.4. Puntos tomados para el ensayo de medición de dureza en la muestra de acero SA 508.

3.5. Ensayo de microdureza

Para realizar los ensayos de microdureza en el acero SA 508 se utilizó un microdurómetro Vickers Leitz Wetzlar perteneciente a la División Metalografía y Tratamientos Termomecánicos de la Gerencia Materiales, utilizando una carga de 100 gramos. Debido a que -como se verá más adelante- se identificaron dos tipos de zona claramente diferenciados en la microestructura de este acero, a saber, matriz (M) y zona segregada (ZS), se realizaron mediciones distinguiendo las mismas por zona (M y ZS) (Tabla 3.3) en cada una de las regiones seleccionadas que se muestran en la Figura 3.5, realizándose un total de 113 ensayos:

PROBETA	UBICACIÓN	NÚMERO DE MEDICIONES POR ZONA	
		ZS	M
A	Borde correspondiente a la zona interior del forjado	20	22
B	Zona central	15	22
C	Borde correspondiente a la zona exterior del forjado	17	17

Tabla 3.3. Mediciones de microdureza para cada tipo de microestructura en el acero SA 508.

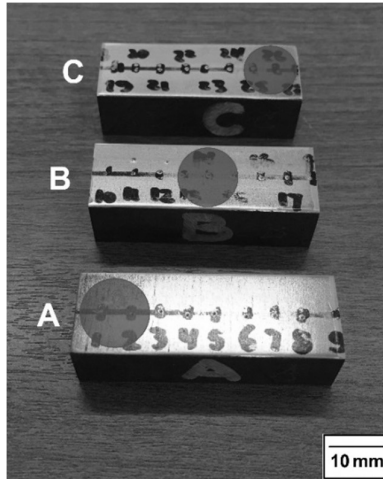


Figura 3.5. Zonas seleccionadas para realizar las improntas de microdureza en cada probeta del acero SA 508.

3.6. Ensayos en la máquina de Gleeble

Los ciclos térmicos realizados en el acero SA 533 se llevaron a cabo en un simulador termomecánico Gleeble-1500 perteneciente a la Universidad de Oulu, Finlandia. Esta máquina puede simular una amplia variedad de procesos metalúrgicos térmicos/mecánicos y cuenta además con un cabezal para mediciones dilatométricas, mediante el cual puede monitorearse la variación del volumen específico de un material en función de la temperatura o el tiempo durante un ciclo especificado.

3.6.1. Simulación física de la Zona Afectada por el Calor en ensayos Gleeble

En un proceso de soldadura real, el tamaño de la ZAC está influido por el nivel de difusividad térmica del material -que depende a su vez de la conductividad térmica, la densidad y el calor específico del mismo- y por la cantidad de calor depositada en el proceso, que está gobernada por la cantidad de calor aplicada y el tiempo de exposición a la fuente calórica. Así, materiales con alta difusividad térmica producirán ZAC's menos anchas; por otra parte, cuando el material se expone a cantidades mayores de energía por períodos más largos, la ZAC es más ancha. En consecuencia, procesos con bajo aporte de calor producirán enfriamientos más rápidos, llevando a ZAC's más estrechas, mientras que un aporte de calor alto poseerá una velocidad de enfriamiento más lenta, llevando a una ZAC más ancha [58].

Para una simulación física de un proceso de soldadura, tal como la que se realiza en un ensayo Gleeble, puede demostrarse que los parámetros de control del ciclo térmico impuesto poseen una equivalencia con respecto a los parámetros usuales de control del proceso "real" [59,60]; sin embargo, la obtención de dicha equivalencia no es trivial y quedó excluida del alcance de esta Tesis. A pesar de ello, es posible asumir que el tiempo de enfriamiento $t_{8/5}$ (uno de los parámetros programables en el ensayo Gleeble) cumplirá un rol indicador en cuanto a la estimación del ancho de la ZAC simulada. En efecto, en una soldadura real mayores aportes de calor implicarán -manteniendo fijas las propiedades del material- enfriamientos más lentos, mayores $t_{8/5}$ y ZAC's

más anchas. En las experiencias de ensayo Gleeble la variación del aporte de calor puede simularse o bien manteniendo fija la temperatura máxima de ensayo (monitoreada con la termocupla de control) y variando el parámetro $t_{8/5}$, o bien con el procedimiento inverso (fijando $t_{8/5}$ y variando $T_{\text{máx}}$) [61]; a su vez, la geometría de la soldadura “real” puede tenerse en cuenta a través de las condiciones experimentales de calentamiento y extracción de calor, que generarán gradientes en la probeta de ensayo en las direcciones radial [62] y axial [63]. Para condiciones con temperatura máxima de ensayo fija se espera, entonces, el mantenimiento de la misma relación entre el $t_{8/5}$ y el ancho de la ZAC, esto es, a mayores $t_{8/5}$, mayores anchos para la ZAC; ello independientemente del tipo de gradiente de temperatura impuesto en una probeta particular por una geometría de ensayo particular.

3.6.2. Dilatometría

La dilatometría es una de las técnicas empleadas en el estudio de las transformaciones de fase en aceros. La magnitud física que se observa es el cambio en el volumen específico asociado al calentamiento, enfriamiento y/o transformación del material, para casi todas las transformaciones de fase en estado sólido. El cambio en el volumen específico queda representado, bajo hipótesis adecuadas, por el cambio en la longitud o el diámetro de una muestra; en el caso isotérmico, dicho cambio se registra como una función del tiempo a temperatura constante, mientras que en el caso anisotérmico se monitorea a medida que la muestra se calienta o se enfría a una velocidad controlada. Se miden entonces, simultáneamente, las curvas de longitud o diámetro de probeta vs. tiempo y temperatura vs. tiempo, para trazar, a partir de ellas, la curva longitud o diámetro en función de la temperatura. De esta manera, es posible extraer de la curva dilatométrica, entre otras informaciones, temperaturas críticas de transformación de fase.

El aumento de la temperatura en un material genera una mayor amplitud en la vibración térmica de los átomos, lo que a su vez provoca un aumento de la distancia promedio entre ellos y por consiguiente un incremento del parámetro de red. Estos fenómenos microscópicos tienen, a su vez, un correlato macroscópico que se manifiesta en el mencionado cambio de longitud o diámetro de una probeta representativa. La relación entre el incremento de temperatura y la expansión del material puede ser muy diferente para distintos tipos de materiales; en el caso de los metales la relación corresponde casi siempre a un incremento lineal con el incremento de la temperatura y está dada por el coeficiente de dilatación α . El coeficiente de dilatación es propio del material estudiado y varía tanto con la composición como con la naturaleza de las fases presentes en el mismo. Si se produce un cambio de fase en el transcurso de un determinado ciclo térmico, se modificará el coeficiente de dilatación y por lo tanto cambiará la pendiente de la curva dilatación (o contracción) vs. temperatura.

En la Figura 3.6 se presenta de manera esquemática el gráfico que se obtiene al someter una muestra del acero SA 533 a un ciclo térmico de calentamiento y enfriamiento, a una velocidad de enfriamiento para la cual la austenita formada en el material a alta temperatura transforma únicamente a martensita. En la etapa de calentamiento (línea punteada) se puede observar un aumento uniforme en el volumen de la muestra – registrado como aumento relativo en la longitud o el diámetro - debido a la dilatación térmica del material. Cuando se alcanza la temperatura en la que la estructura inicial -martensita revenida, bainita revenida o una mezcla de ambas- transforma a austenita se produce una contracción, ya que esta última fase tiene un volumen específico significativamente menor que cualquiera de las fases presentes en la microestructura inicial. En el intervalo intercrítico, la contribución en contracción debida a la transformación está

siempre por encima de la contribución en expansión debida al aumento de la temperatura. Finalizada la transformación, la dilatación relativa sigue aumentando linealmente debido a la expansión de la austenita con la temperatura. Durante el enfriamiento (línea llena) se observa el proceso inverso; la contracción térmica hace que la longitud o el diámetro disminuyan linealmente durante la primera etapa (tramo AB) hasta llegar a la temperatura de inicio de transformación – en este caso a la martensita-, en donde se observa un aumento brusco de la misma (tramo BC). Finalizada la transformación, se reanuda la contracción del material con la temperatura (tramo CD), aunque en este caso en particular no se observa exactamente un cambio lineal de la longitud con la temperatura, sino un comportamiento más cercano a una relación cuadrática.

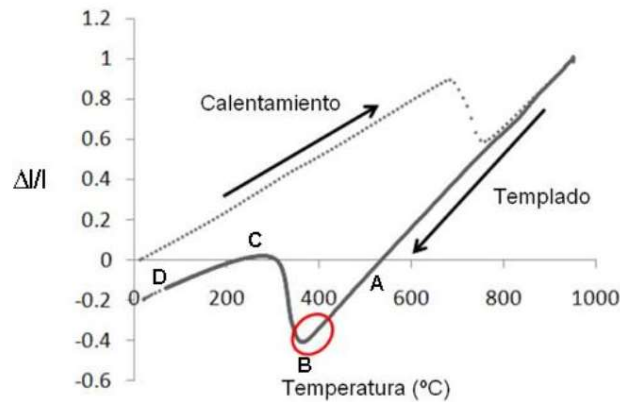


Figura 3.6. Esquema de curva dilatométrica para una muestra que presenta únicamente una transformación martensítica durante el enfriamiento. En rojo está marcada la región que contiene a la temperatura M_s [64].

3.6.3. Ensayos realizados en el acero SA 533

En la Figura 3.7 se muestran los ciclos térmicos realizados en el simulador termomecánico Gleeble-1500. En este caso particular, la magnitud medida para registrar el cambio de volumen específico es el diámetro. Las muestras fueron calentadas a 250 °C/s hasta una temperatura de aproximadamente 1320 °C, mantenidas a dicha temperatura durante 1 minuto y luego enfriadas con un régimen no lineal que proporcionó tiempos de enfriamiento entre 800 y 500 °C ($t_{8/5}$) variables. El mencionado conjunto de parámetros se seleccionó sobre la base de la información aportada por la Referencia [57] con el objetivo de obtener, variando la velocidad de enfriamiento desde austenita, tres estados microestructurales (martensita, bainita, martensita-bainita) presentes habitualmente en la ZAC de los cordones de soldadura del acero SA 533. En la Tabla 3.4 se resumen los ciclos térmicos –con sus correspondientes $t_{8/5}$ - estudiados; como se indica en ella, mayores $t_{8/5}$ resultan en menores velocidades promedio de enfriamiento.

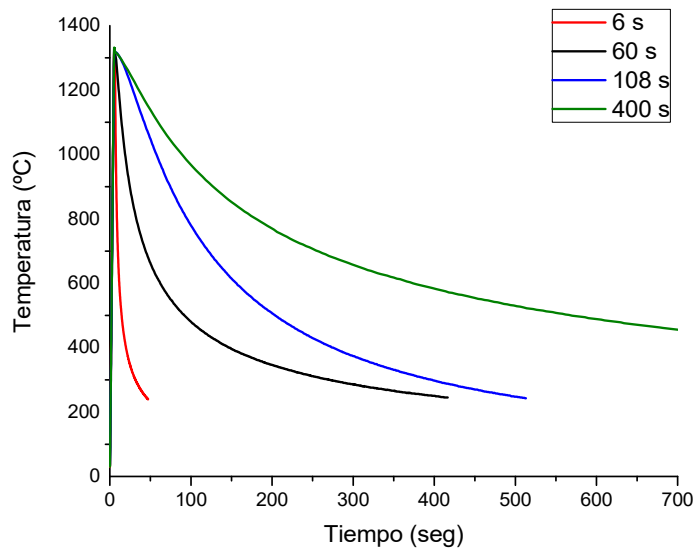


Figura 3.7. Ciclos térmicos y $t_{8/5}$ aplicados para el acero SA 533 en la máquina de Gleeble.

Muestra	$t_{8/5}$ (s)	Velocidad de enfriamiento promedio (°C/s)
M6	6	50
M60	60	5
M108	108	2,8
M400	400	0,75

Tabla 3.4. Muestras del acero SA 533 ensayadas en la máquina de Gleeble.

Midiendo la variación relativa del diámetro de las probetas registrada por el cabezal dilatométrico durante estos ciclos térmicos se obtuvieron las curvas dilatométricas que permitieron estimar las temperaturas críticas de inicio y finalización de las transformaciones involucradas.

3.6.4. Determinación de las temperaturas de inicio y fin de transformación martensítica y bainítica

Las determinaciones de las temperaturas críticas para todas las muestras se realizaron utilizando dos métodos empíricos diferentes: el método de la recta y el método de la tangente. Las mediciones presentan una incertidumbre de aproximadamente ± 10 °C.

3.6.4.1. Método de la recta

Este método se implementó ajustando por una recta aquellas regiones de la curva dilatométrica ($\Delta L/L$ vs. T) cercanas al inicio y final de un cambio de fase donde la curva se mantiene aproximadamente lineal durante el enfriamiento. Los valores de las temperaturas críticas corresponden a los puntos donde las rectas aproximadas se apartan de la curva dilatométrica experimental, tal como se muestra en la Figura 3.8 para la determinación de las temperaturas críticas de transformación a la bainita. En dicha figura puede observarse que la anomalía dilatométrica posee una primera instancia en la que se registra un cambio de pendiente de la porción lineal de la curva, para luego iniciarse un evento de dilatación mucho más pronunciado, con una reversión del signo de la pendiente y que da cuenta de la parte sustantiva de la transformación. En todos los casos, se asumió como temperatura de inicio de la transformación la correspondiente al primer cambio de pendiente mencionado.

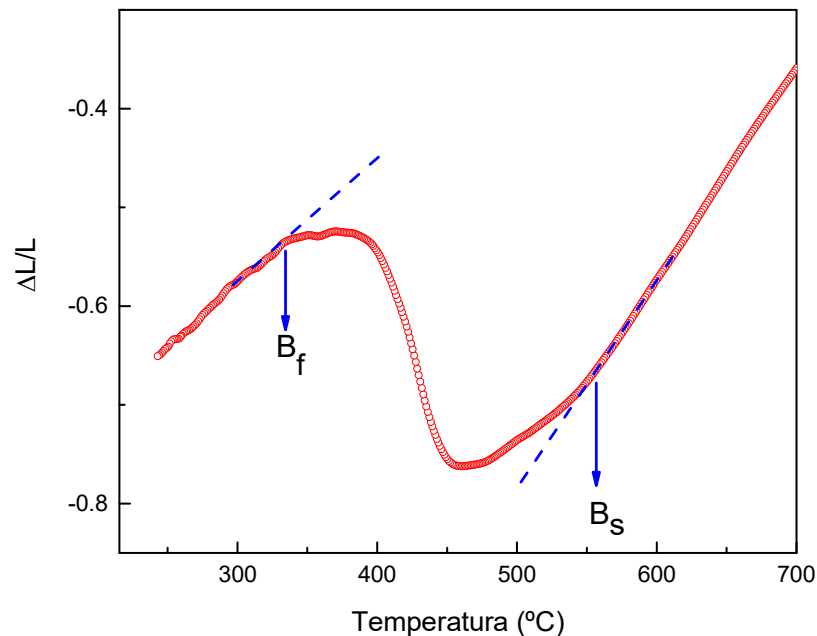


Figura 3.8. Esquema del método de la recta para la determinación de las temperaturas críticas B_s y B_f .

3.6.4.2. Método de la tangente

La determinación de las temperaturas de transformación también puede realizarse mediante la aplicación del método de la tangente, que puede considerarse una variante del anterior [65]. El procedimiento consiste en trazar rectas tangentes a la curva de enfriamiento antes y después de cada punto singular que se asume asociado a una transformación. Dichas tangentes se seleccionan también siguiendo porciones lineales de la curva experimental; en caso de no encontrarse una porción lineal significativa para un sector de la curva la recta tangente puede definirse considerando un ángulo de deflexión prefijado a partir del sector adyacente que sí la presente. En

el punto en que ambas rectas se intersecan queda determinada la temperatura de transformación de fase correspondiente, tal como se muestra en la Figura 3.9. Ambos métodos tienen asociada una cierta dependencia del criterio del operador, y por ello se optó por asignar un margen de error que dé cuenta de este hecho.

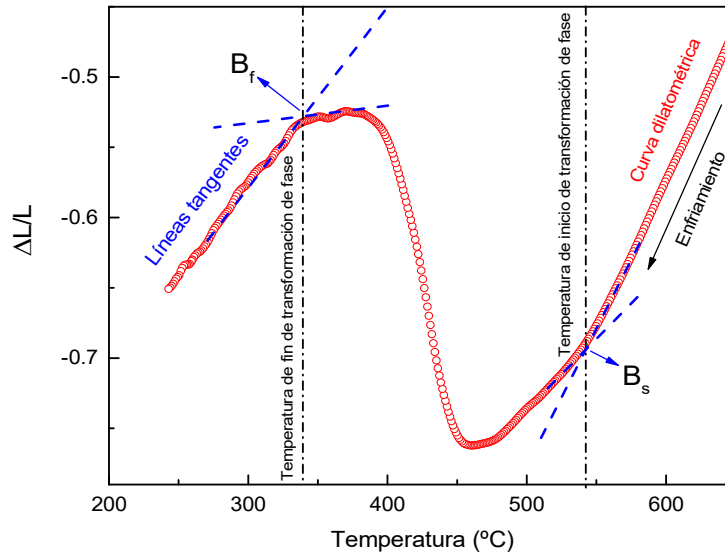


Figura 3.9. Representación esquemática del método de la tangente para la estimación de las temperaturas de inicio y fin de la transformación bainítica [65].

3.7. Estudios de difracción de rayos X

La difracción de rayos X es una técnica de caracterización que proporciona información relevante sobre la estructura de un sólido cristalino. El fenómeno de difracción se produce cuando un haz de longitud de onda λ es dispersado al incidir sobre la estructura cristalina de un material. Si los haces dispersados por átomos vecinos interfieren constructivamente, la intensidad dispersada tendrá un máximo, que se transformará en un mínimo para el caso de interferencia destructiva. Así, un detector convenientemente elegido y orientado puede registrar picos de intensidad en función del ángulo de incidencia. Este fenómeno puede representarse con la ley de Bragg, que relaciona el espaciado interplanar de una familia de planos difractantes (d), el ángulo de incidencia del haz (θ) y la longitud de onda de la radiación (λ):

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

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

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

A partir de un difractograma se puede obtener una cantidad de información considerable, teniendo en cuenta la forma, la posición, el ancho y la intensidad de los picos. Así, la *posición* está asociada a la identificación de compuestos cristalinos, la medición de macrotensiones residuales y la medición de parámetros de red; el *ancho* se utiliza en la caracterización de la microestructura de la muestra y la *intensidad* permite la determinación cuantitativa de la fracción de fases cristalinas y la medición de la textura cristalográfica.

3.7.1. Preparación de muestras

Para la obtención de información microestructural por medio de la técnica de difracción de rayos X se requieren muestras que presenten una superficie plana, especular y libre de deformaciones. Por este motivo, luego del pulido hasta paño de 1 μm se realizó un pulido electrolítico utilizando el método del tampón. El electrolito empleado fue una solución de butil cellosolve-perclórico 90:10 (Butil cellosolve 90% y ácido perclórico 10%). La tensión aplicada fue de 35 V, procurando que el valor de la corriente no sobrepasara los 0,5 A. El tiempo estimado de pulido fue de alrededor de 3 minutos. Durante el pulido se mantuvo la solución refrigerada sumergiendo el recipiente que la contenía en agua con hielo. Teniendo en cuenta el área aproximada iluminada por el haz de rayos X (1 cm x 1,5 cm), las zonas pulidas fueron:

- Acero SA 508:
 - Probeta A: zona cercana a la cara interna del forjado (posiciones 1-2 en la Figura 3.4).
 - Probeta B: parte central (alrededor de la posición 14 en la Figura 3.4).
 - Probeta C: zona cercana a la cara externa del forjado (posiciones 26-27 en la Figura 3.4).
- Acero SA 533:
 - Parte central de las muestras.

3.7.2. Equipos utilizados

La caracterización de las diferentes estructuras cristalinas presentes en ambos materiales se efectuó usando los siguientes equipos:

- Difractómetro Philips modelo PW-3710 perteneciente a la Gerencia Materiales, CAC, CNEA. El equipo utiliza radiación Co K_α ($K_{\alpha 1}=1,788965 \text{ \AA}$ y $K_{\alpha 2}=1,792850 \text{ \AA}$) y cuenta con un detector de tipo proporcional. Esta radiación permite obtener más separación entre los picos del difractograma, motivo por el cual los datos obtenidos con ella son más favorables para el análisis de picos que presenten superposición. Los barridos se realizaron para las muestras A, B y C del acero SA 508 en el intervalo angular de 2θ desde 35° a 130° a una velocidad de barrido de alrededor de 0,264 $^\circ/\text{min}$. Los ensayos se realizaron a temperatura ambiente.
- Difractómetro Panalytical modelo Empyrean perteneciente a la Gerencia de Investigación y Aplicaciones, CAC-CNEA. Este equipo utiliza radiación Cu K_α ($K_{\alpha 1}=1,5406 \text{ \AA}$ y $K_{\alpha 2}=1,5443 \text{ \AA}$), cuenta con un monocromador plano de grafito para eliminar la fluorescencia (inevitable por tratarse del análisis de una matriz base Fe) y un detector ultrarrápido Pixel que permite una estadística de conteo significativamente mayor y, por lo tanto, mejores posibilidades para

la identificación de picos de fases que presentan baja fracción en volumen. Los barridos en 2θ se realizaron entre 30° y 130° con paso de $0,026^\circ$ y un tiempo equivalente por paso de 75 segundos, para las tres muestras del acero SA 508 y las muestras del acero SA 533 ensayadas por enfriamiento continuo. En todos los casos, se tomaron 20 difractogramas -en un tiempo total de 20 minutos- para cada probeta, que fueron luego superpuestos con el fin de obtener una mejor estadística de conteo. Se realizó también un barrido con un patrón de Si conservando las mismas condiciones experimentales, con el fin de obtener los parámetros de la función instrumental de este equipo.

3.7.3. Análisis de los difractogramas

En primer lugar, los difractogramas obtenidos fueron analizados para determinar, sobre la base de la posición de los picos de difracción obtenidos y la información preexistente en la literatura sobre el tipo de material estudiado, las posibles fases presentes. La identificación de fases se realizó, tal como se mencionó más arriba, comparando las posiciones angulares de los picos experimentales con patrones de la base de datos del ICDD (International Center for Diffraction Data) [66]. El programa utilizado para realizar la comparación fue PowderCell 2.4 [67].

En segundo lugar, se realizó un análisis detallado de los anchos de línea y se calcularon, a partir de ellos, los parámetros microestructurales derivados. Como se explica en el Apéndice, las componentes que contribuyen a un perfil de difracción pueden dividirse en 3 categorías:

1. Perfil intrínseco f , cuyo ensanchamiento está ligado al tamaño dominio de difracción y a las microdeformaciones en la muestra.
2. Contribución espectral w , relacionada con el ancho inherente de las líneas espectrales.
3. Contribución instrumental g , que depende de la imagen de la fuente de rayos X, las condiciones de planitud y transparencia de la muestra, la divergencia axial del haz incidente y la rendija de recepción.

Para llevar a cabo en la práctica el tratamiento de estas tres componentes en el ajuste de los picos de difracción se utilizaron los paquetes de software Origin y Winplotr [68]; debido a la extensión de este tópico y con el objeto de no perjudicar la fluidez en la lectura la fundamentación teórica y la implementación de estos procedimientos se describen detalladamente en el Apéndice.

En tercer lugar, para estimar el porcentaje de austenita retenida presente en cada una de las muestras del acero SA 533 se utilizaron los difractogramas obtenidos con el equipo Panalytical Empyrean y radiación de Cu. En la literatura previa han sido informados una variedad de casos de identificación y cuantificación de austenita retenida para diferentes aceros [69] [70]; en el presente trabajo la estimación se realizó utilizando el programa XRDALC [71], que implementa las expresiones establecidas en la norma ASTM E975-13 [72]:

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

Ecuación 5

donde

R : factor de escala

I_j : intensidades integradas

V : fracción en volumen

γ : austenita

α : ferrita

q : número de picos de la austenita

p : número de picos de la ferrita

Los valores de entrada que toma este programa son las intensidades integradas, las alturas, las posiciones angulares y los índices de Miller de un conjunto de picos de austenita y ferrita. En el presente trabajo, se ajustaron los picos (1 1 0) de la ferrita y (1 1 1) de la austenita con el programa Origin [73], que permite modelar con mayor precisión un fondo no horizontal (ver sección A.1 del Apéndice). En este punto, es necesario señalar que la presencia de dobletes en cada uno de los picos dificulta el análisis de datos de los mismos. Para separar el doblete y obtener el ancho aparente (a altura mitad e integral) de la contribución $K_{\alpha 1}$, se modelaron las contribuciones $K_{\alpha 1}$ y $K_{\alpha 2}$, introduciendo los vínculos sobre las posiciones angulares y las intensidades de cada una que se describen el Apéndice. En este caso, los picos se ajustaron con una función de tipo Voigt.

La Tabla 3.5 indica las radiaciones utilizadas para los experimentos realizados sobre los dos materiales estudiados, y la metodología de análisis de datos utilizada en cada caso.

Material	Radiación	Software	Finalidad
SA 508	Co	WINPLOTR	Ancho integral aparente
	Cu	WINPLOTR	Ancho integral aparente, ancho físico, tamaño de dominio de difracción y microdeformación
SA 533	Cu	WINPLOTR	Ancho integral aparente, ancho físico, tamaño de dominio de difracción y microdeformación
		ORIGIN con corrección de fondo no horizontal XRDCALC	Fracción de fase austenita

Tabla 3.5. Esquema descriptivo de las experiencias de DRX realizadas para los aceros SA 533 y SA 508.

3.8. Cálculos termodinámicos en el acero SA 508

Las propiedades mecánicas de los aceros dependen fuertemente de la evolución de las fases estables y metaestables presentes. Los datos experimentales sobre equilibrios de fases en los sistemas de aceros a temperatura de servicio, es decir, a temperaturas menores a los 750 °C aproximadamente, son difíciles de obtener en condiciones de laboratorio. Además, las condiciones de equilibrio termodinámico generalmente no se pueden alcanzar en tiempos de tratamiento térmico razonables. De esta manera, los modelos predictivos o empíricos acerca del comportamiento de carburos y fases intermetálicas pueden ser una herramienta útil para estimar, por ejemplo, la vida remanente de componentes en condiciones de servicio.

En el método CALPHAD (CALculation of PHase Diagrams, por su abreviación en inglés), las propiedades de un sistema en equilibrio termodinámico se evalúan modelando la dependencia con la temperatura y la composición de la energía libre de Gibbs de las fases individuales. Los estados de equilibrio del sistema se calculan a través de la minimización de su energía libre total con un algoritmo apropiado, implementado en un software. La existencia de información experimental sobre propiedades termoquímicas y/o diagramas de fase de un sistema en un rango amplio de temperaturas y composiciones es la condición necesaria para obtener un conjunto de parámetros termodinámicos optimizados que permitirán calcular el equilibrio de fases. En el caso de los aceros, los datos experimentales sobre los equilibrios de fases a temperaturas de servicio provienen habitualmente de la práctica industrial [74].

Thermo-calc® [75] es un software que permite obtener información termodinámica sobre sistemas multicomponentes complejos a partir de información experimental relacionada con sistemas de menor orden, es decir binarios, ternarios, cuaternarios y quaternarios. Sin embargo, cabe destacar que la técnica CALPHAD no permite predecir la aparición de una nueva fase; por ello, se desarrollan bases de datos con modelos termodinámicos de las fases que han sido caracterizadas experimentalmente y cálculos termodinámicos preestablecidos de complejidad creciente, útiles para diferentes aplicaciones, tales como el caso de los aceros.

Para la realización de los cálculos termodinámicos debe aportarse información de entrada al software, habitualmente incluida en las siguientes condiciones:

- Composición química del sistema multicomponente.
- Temperatura de equilibrio inicial, aquella a la cual se espera la presencia de ciertas fases, tales como soluciones sólidas, precipitados y/o compuestos intermetálicos.
- Presión del sistema, considerando como valor fijo 1 atm.
- Número de moles del sistema (1 por convención).

Luego, mediante una operación de mapeo (cálculo punto a punto del equilibrio de fases en un diagrama bidimensional composición-temperatura o composición-composición), o bien de barrido (ídem en un diagrama unidimensional, composición o temperatura), se llega a un diagrama de fases estimado, que dará una idea de las fases estables o metaestables posibles de encontrar en condiciones experimentales seleccionadas [74].

Se empleó Thermocalc versión R con la base de datos TCFE5 para estimar el diagrama de equilibrio de fases a partir de la composición química del acero SA 508 [75].

Capítulo 4 : Resultados y discusiones

4.1. SA 533

4.1.1. Caracterización del material en la condición de suministro.

La inspección metalográfica del material SA 533 (esto es, un material proveniente de un proceso de elaboración en placas) en la condición de suministro permitió advertir -del mismo modo que lo anticipado para el caso de materiales forjados- la presencia de dos tipos de zona diferenciados, a saber, matriz y zonas segregadas. En la micrografía óptica a bajo aumento de la Figura 4.1(a) es posible observar el fibrado mecánico producto de la orientación de las zonas segregadas (ZS) en la dirección de deformación principal. En la Figura 4.1(b) se muestra una micrografía óptica a mayor aumento, a partir de la cual podría sugerirse que la microestructura de la ZS es más fina que la correspondiente a la matriz.

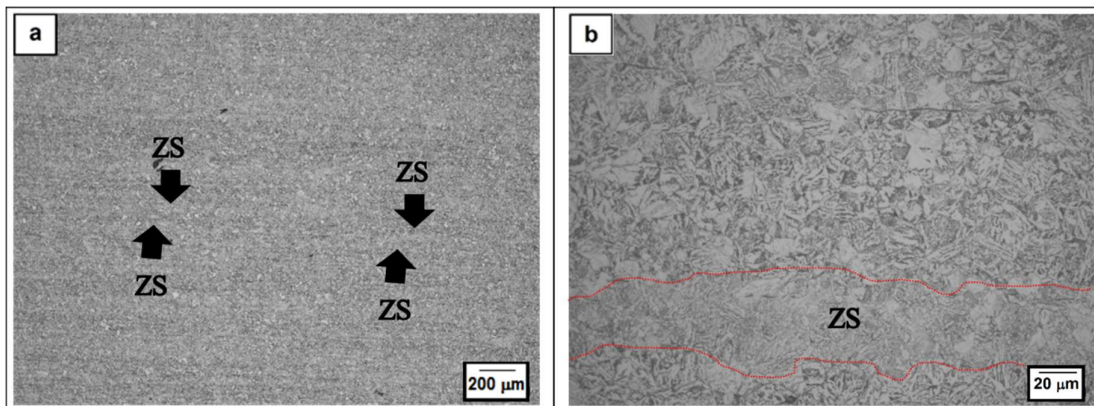


Figura 4.1. Micrografías ópticas del acero SA 533 en la condición de suministro. Sección longitudinal y perpendicular al plano de laminación.

En las micrografías SEM de la Figura 4.2 se corrobora y evidencia con más detalle la diferencia entre la microestructura de la ZS (más fina) y la de la matriz. En esta última aparecen regiones aproximadamente equiaxiales, sin relieve y con tamaños entre 10 y 20 μm cuyo aspecto podría sugerir la presencia de ferrita alotriomórfica o ferrita bainítica, dependiendo de la velocidad de enfriamiento de la chapa. Estas regiones no se encuentran presentes en la ZS, probablemente por la formación directa de bainita.

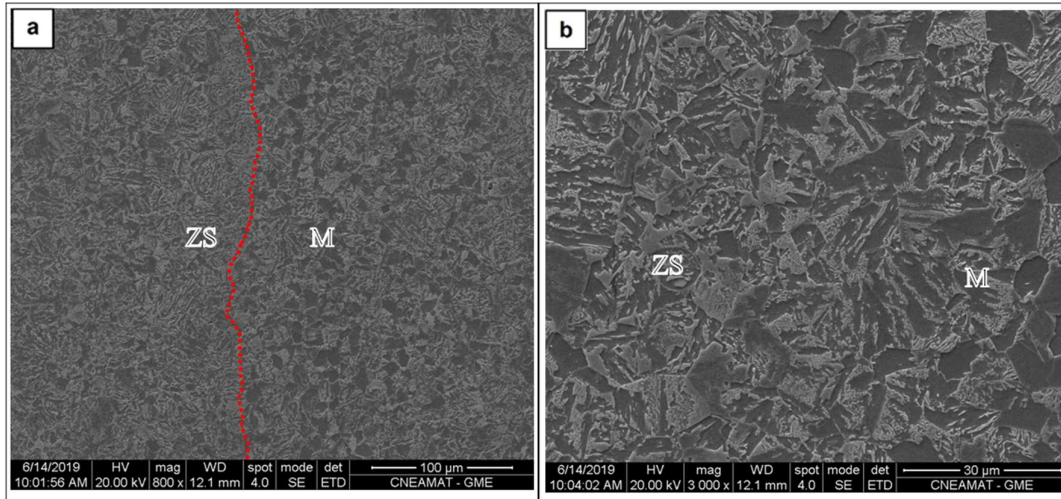


Figura 4.2. Micrografías SEM del acero SA 533 en la condición de suministro donde se indican la matriz (M) y la zona segregada (ZS).

4.1.2. Análisis de las curvas dilatométricas

Como se mencionó en el Capítulo 3, sección 3.6.3, se diseñaron ciclos térmicos en los que, variando la velocidad de enfriamiento desde la austenita, se produjeron diferentes estados microestructurales (martensita, bainita y posible mezcla martensita-bainita) presentes habitualmente en la ZAC asociada a los cordones de soldadura de un acero SA 533 Grado B Clase 1. En la Figura 4.3 se presentan las curvas dilatométricas correspondientes a los ciclos térmicos mostrados en la Figura 3.7.

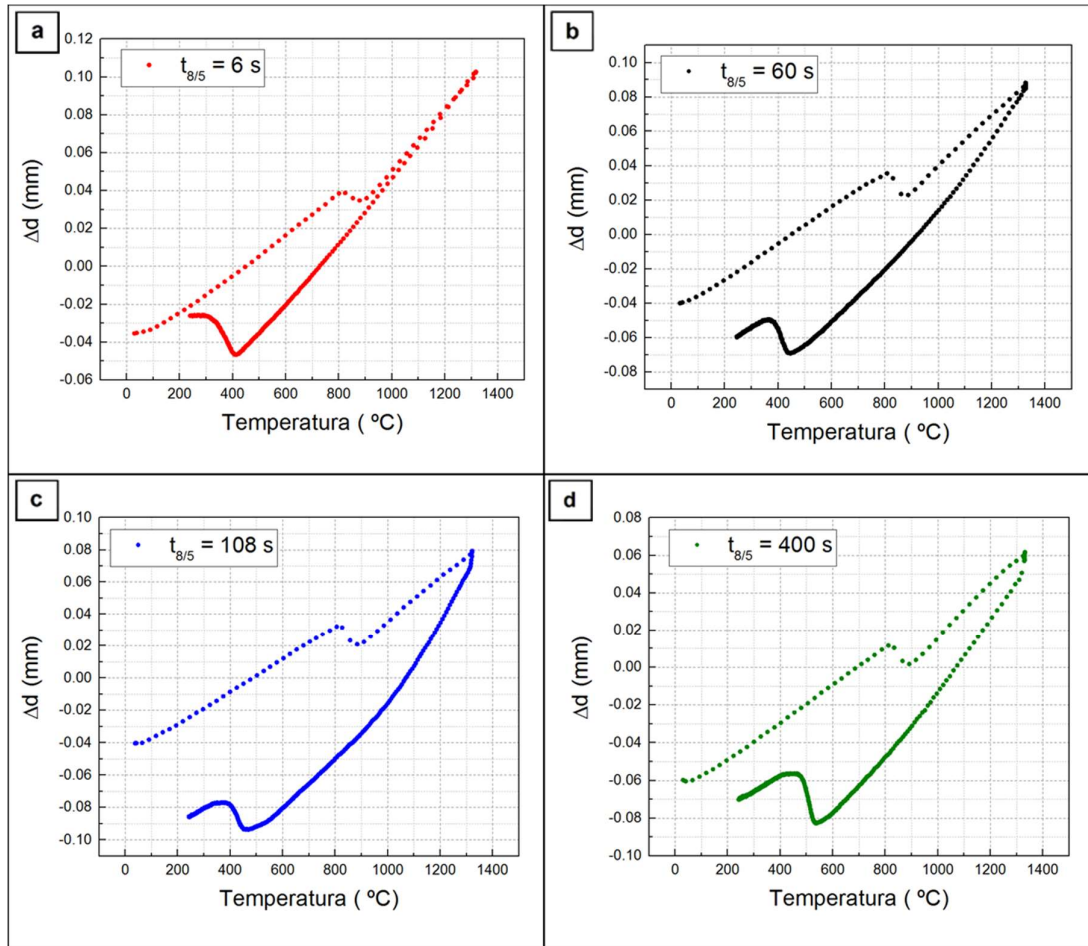


Figura 4.3. Curvas dilatométricas correspondientes a los ciclos térmicos llevados a cabo en una máquina de Gleeble a distintas velocidades de enfriamiento.

En la Figura 4.4 se superponen las curvas dilatométricas correspondientes al enfriamiento para los cuatro ciclos térmicos analizados; a partir de la observación del conjunto de curvas se advierte el cambio en la forma de las mismas, producto de las diferentes transformaciones de fase. En las curvas se señalan además las temperaturas críticas de inicio y finalización de las distintas transformaciones ocurridas durante el enfriamiento en cada caso; dichas temperaturas se obtuvieron haciendo uso de los métodos descritos en el Capítulo 3, sección 3.6.4.

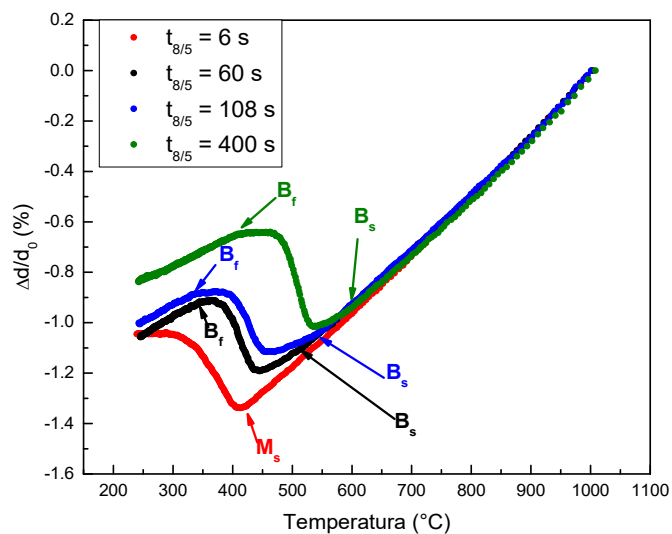


Figura 4.4. Curvas dilatométricas y temperaturas críticas correspondientes al enfriamiento de todas las muestras.

En la Tabla 4.1 se resumen los resultados obtenidos para las temperaturas críticas estimadas, con un error experimental aproximado de +/- 10 °C. Se aprecia una tendencia al aumento de la temperatura crítica B_s a medida que aumenta el $t_{8/5}$. Por otra parte, se asumió que, con excepción de la muestra enfriada con $t_{8/5} = 6$ s, las temperaturas de finalización de la anomalía dilatométrica corresponden a la temperatura de fin de la transformación bainítica, es decir, no se consideró la posibilidad de que la curva dilatométrica contenga una contribución que dé cuenta de la formación de una pequeña fracción de martensita dado que las observaciones microestructurales (ver 4.1.3) mostraron que la bainita es el microconstituyente mayoritario. Por último, no se observan cambios en las curvas dilatométricas para temperaturas menores a B_f .

$t_{8/5}$ (s)	Velocidad de enfriamiento promedio (°C/seg)	Temperaturas críticas (°C)
6	50	$M_s \approx 427$ °C
60	5	$B_s \approx 516$ °C $B_f \approx 347$ °C
108	2,8	$B_s \approx 540$ °C $B_f \approx 340$ °C
400	0,75	$B_s \approx 596$ °C $B_f \approx 410$ °C

Tabla 4.1. Temperaturas críticas a partir del análisis de las curvas dilatométricas para todas las muestras.

4.1.3. Caracterización microestructural del SA 533 luego de los ciclos térmicos

En la Figura 4.5 se muestra una micrografía óptica (a) y una micrografía SEM (b) de la muestra con $t_{8/5} = 6$ s. Sobre la base de lo observado mediante microscopía electrónica de barrido y de acuerdo con la información proporcionada por las curvas dilatométricas, se asume una microestructura martensítica, en donde se indican zonas cuya apariencia sugiere martensita coalescida (MC) y zonas de martensita tipo listón (M).

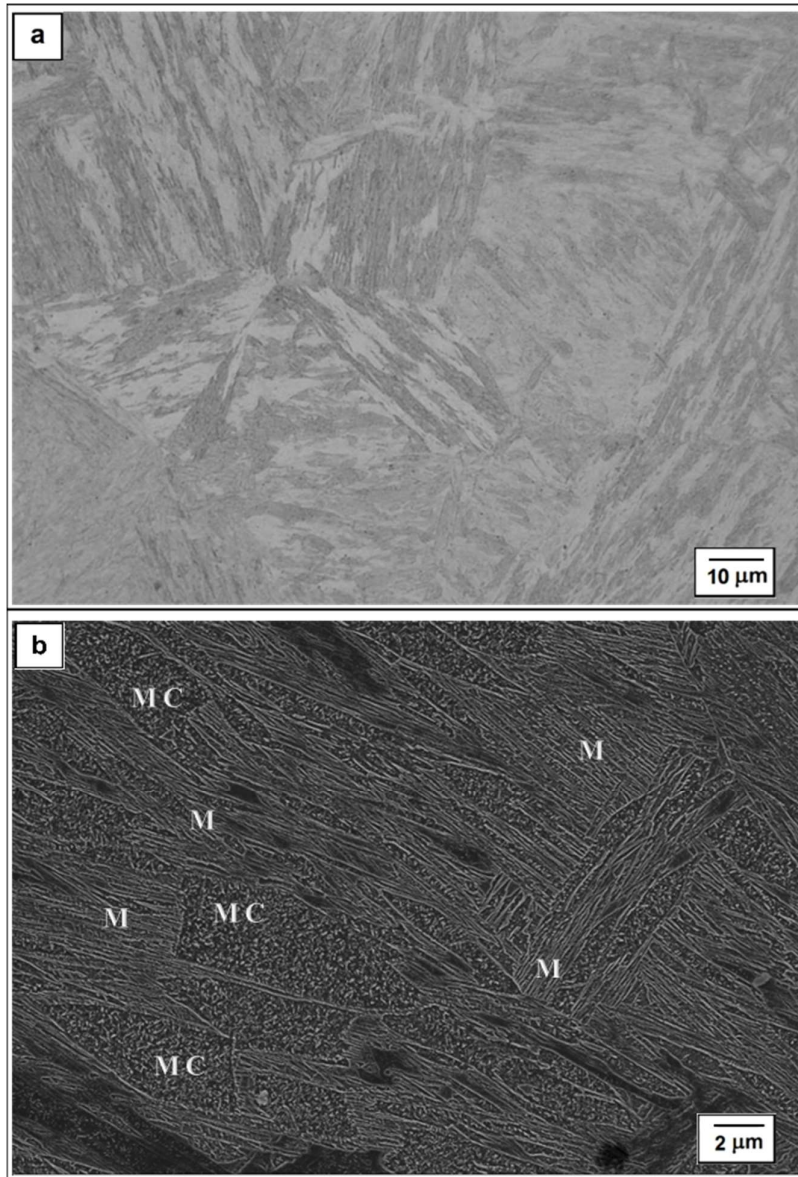


Figura 4.5. Muestra $t_{8/5} = 6$ s. (a) Micrografía óptica, (b) Micrografía SEM. MC: martensita coalescida.

En la Figura 4.6 se exhibe una micrografía óptica (a) y una micrografía SEM (b) de la muestra con $t_{8/5} = 60$ s. En este caso las observaciones sugieren principalmente la presencia de bainita. Sin

embargo, se observan zonas con apariencia de paquetes de listones (señaladas con una flecha) cuyo aspecto podría sugerir la presencia de martensita -aunque esta fase no haya sido detectada mediante dilatometría- o de una de las varias morfologías que presentan los productos de la transformación bainítica.

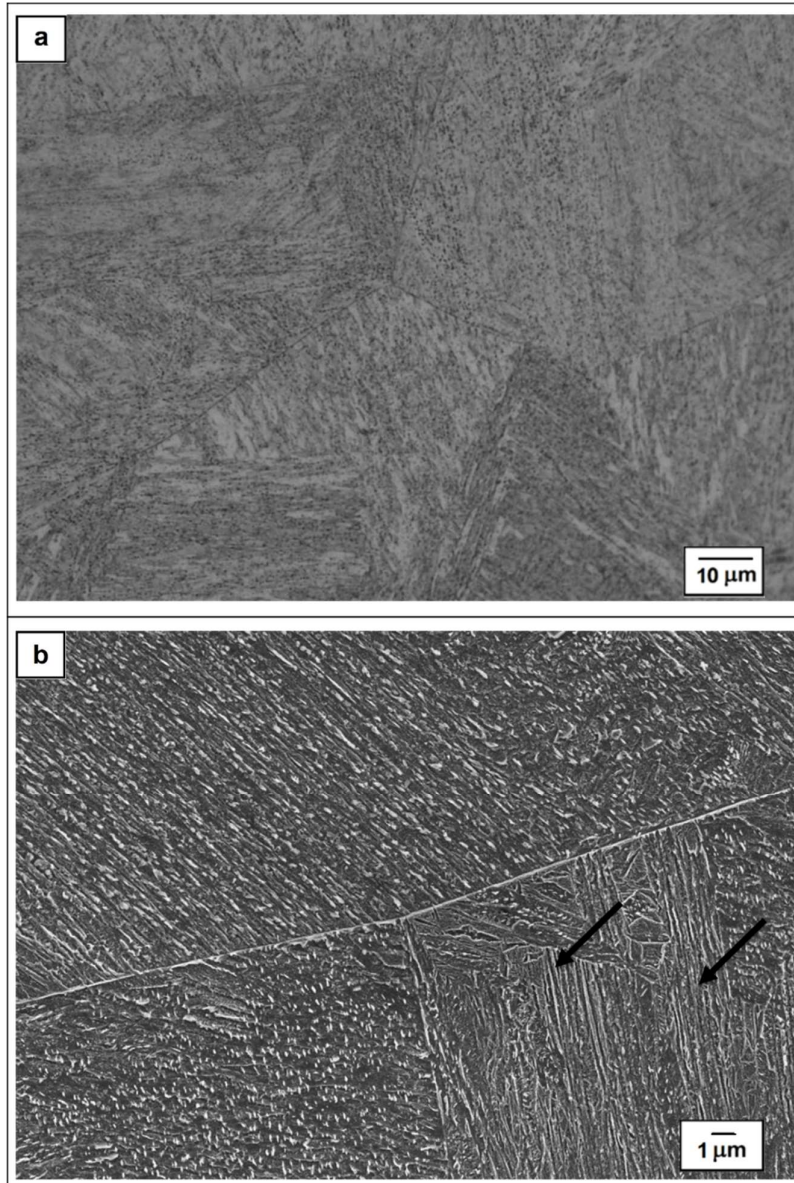


Figura 4.6. Muestra $t_{8/5} = 60$ s. (a) Micrografía óptica, (b) Micrografía SEM. Se señalan con flechas las zonas que podrían asociarse a martensita u otra morfología bainítica

En la Figura 4.7 se presenta una micrografía óptica (a) y una micrografía SEM (b) de la muestra con $t_{8/5} = 108$ s. Al igual que en la muestra anterior, se observa principalmente la presencia de bainita junto con una fracción minoritaria de zonas de morfología irregular, con estructura aparentemente fina y libres de precipitación de segundas fases. Tal como se señaló en el Capítulo 2, el “espectro continuo” de microestructuras que aparecen como producto de la transformación bainítica durante un enfriamiento continuo no es clasificable de manera inmediata por simple

inspección visual; una información mayor acerca de estas zonas podría ser obtenida mediante microscopía electrónica de transmisión.

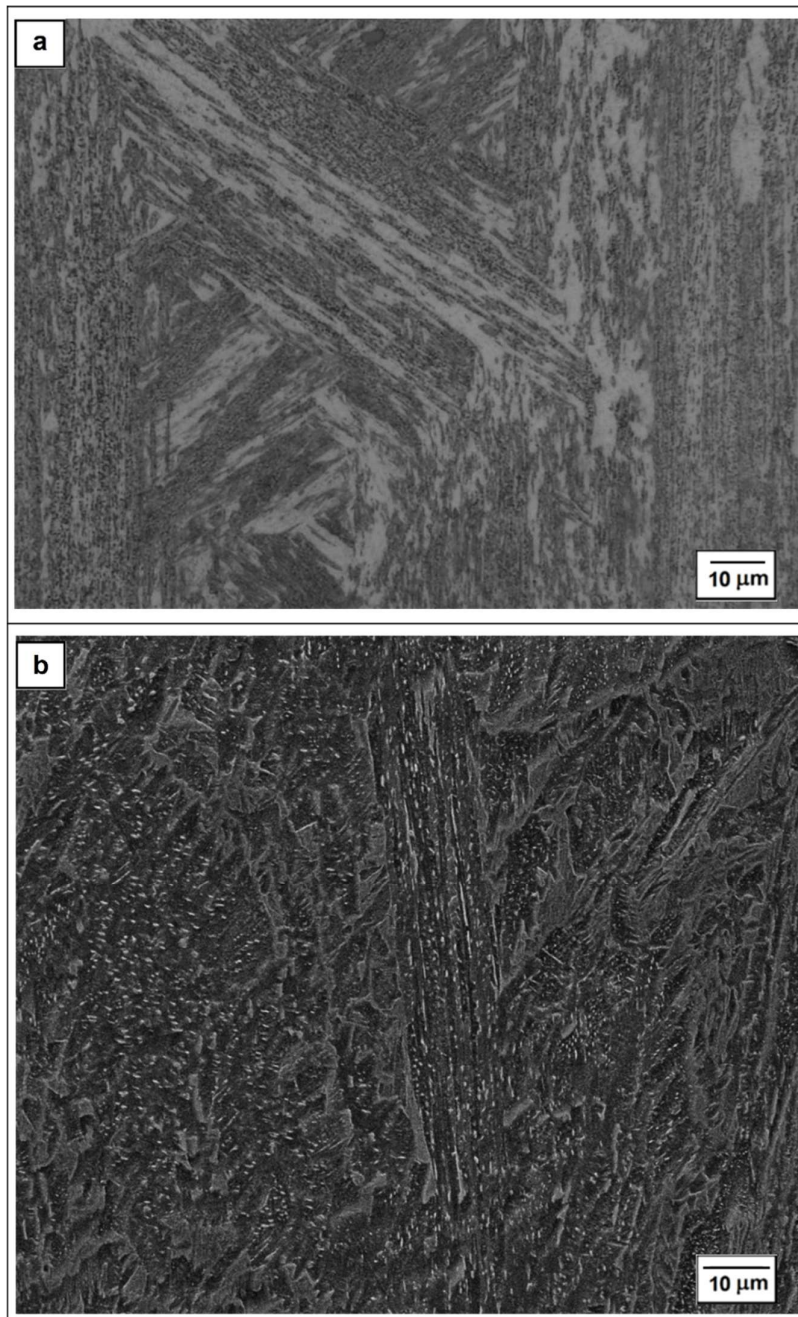


Figura 4.7. Muestra $t_{8/5} = 108$ s. (a) Micrografía óptica, (b) Micrografía SEM.

En la Figura 4.8 se muestra una micrografía óptica (a) y dos micrografías SEM (b) y (c) de la probeta con $t_{8/5} = 400$ s. Esta probeta presenta una microestructura que sugiere la presencia mayoritaria de bainita, lo que resulta, nuevamente, consistente con la información aportada por la

dilatometría. Sin embargo, aparecen zonas con aspecto tipo bloque que podrían corresponder al microconstituyente metalográfico denominado martensita-austenita (M-A) [76].

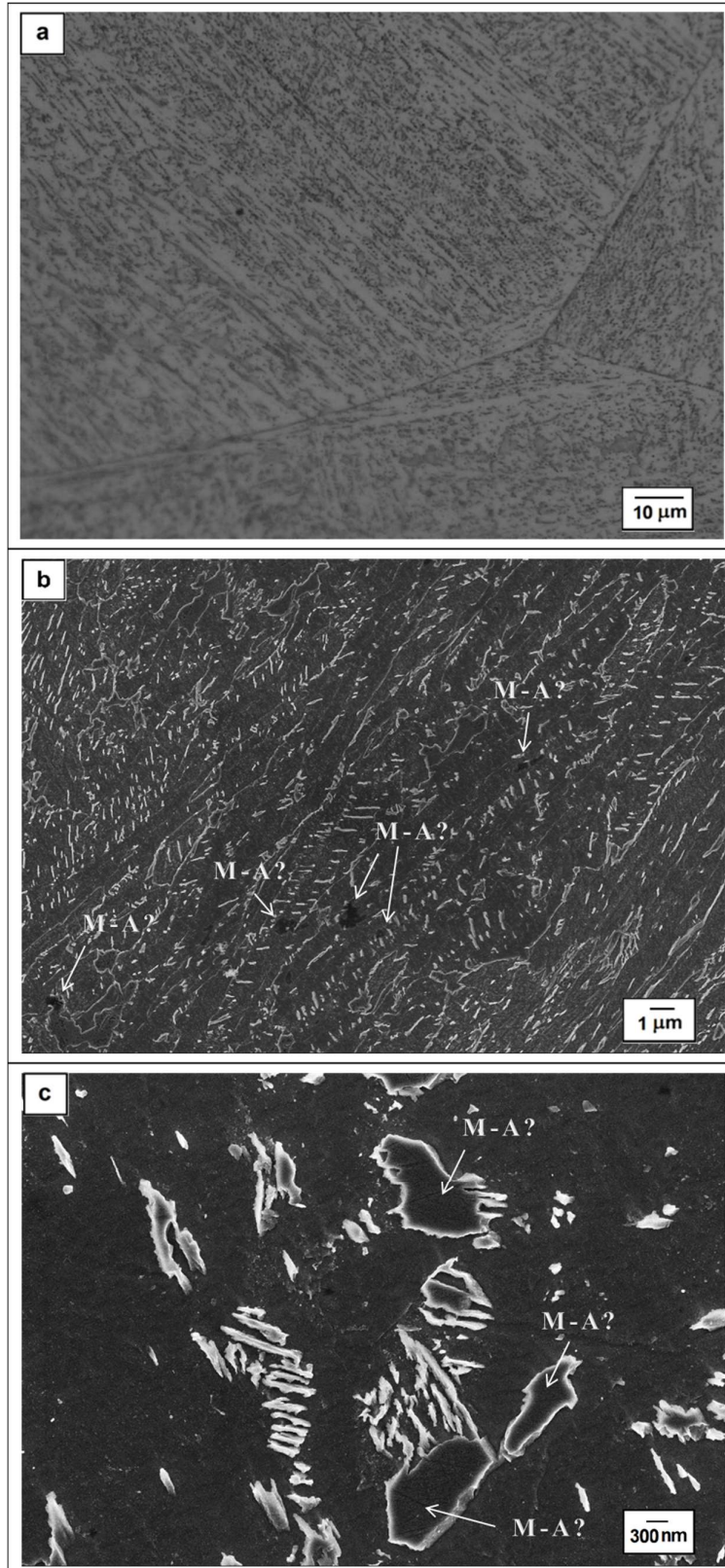


Figura 4.8. Muestra $t_{8/5} = 400$ s. (a) Micrografía óptica, (b) y (c) micrografías SEM. M-A: probable microconstituyente martensita-austenita.

4.1.4. Caracterización de las muestras mediante difracción de rayos X.

Desde el punto de vista de la difracción de rayos X, todas las muestras analizadas presentaron una estructura mayoritariamente martensítica o de ferrita bainítica, con una muy baja proporción de austenita retenida. Usando radiación $\text{Cu K}\alpha$ se observaron cinco picos experimentales pertenecientes a la ferrita bainítica y/o martensita en las posiciones aproximadas $44,7^\circ$; $65,06^\circ$; $82,38^\circ$; $99,01^\circ$ y $116,47^\circ$ en 2θ con índices de Miller (1 1 0), (2 0 0), (2 1 1), (2 2 0) y (3 1 0) respectivamente. En la Figura 4.9 se presentan, superpuestas en un único panel en cada caso, las regiones angulares que contienen los picos de difracción de la fase matriz (ferrita o martensita) obtenidos para las muestras enfriadas a diferentes $t_{8/5}$. Se observa un ligero corrimiento de los picos de la muestra $t_{8/5} 6$ s hacia valores de 2θ mayores con respecto a las muestras con $t_{8/5}$ mayores.

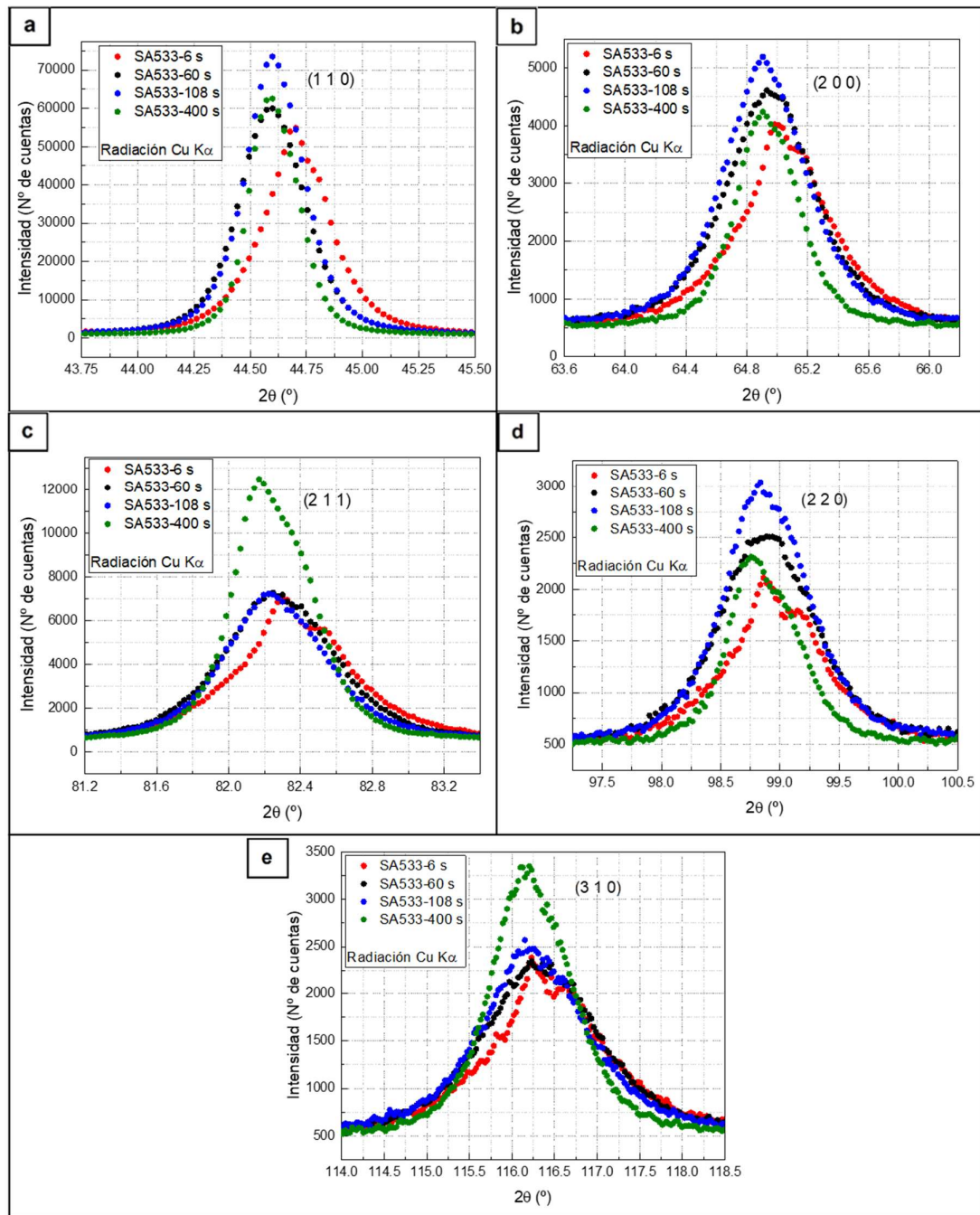


Figura 4.9. (a), (b), (c), (d) y (e). Picos de difracción con índices de Miller (1 1 0), (2 0 0), (2 1 1), (2 2 0) y (3 1 0) respectivamente, de la estructura de ferrita o martensita para las muestras con $t_{8/5}$ 6 s, 60 s, 108 s y 400 s del acero SA 533. Radiación $\text{Cu K}\alpha$.

En la Figura 4.10 se presenta una región ampliada del difractograma correspondiente a una muestra con posible mezcla martensita (minoritaria) - bainita (mayoritaria) (se seleccionó arbitrariamente la muestra $t_{8/5} = 108$ s) con la finalidad de ilustrar con detalle un ejemplo de los picos analizados y de la asignación de fases correspondiente. En este caso se señalan también los

posibles picos de austenita retenida en las posiciones $43,51^\circ$; $50,67^\circ$; $74,49^\circ$ y $90,41^\circ$ en 2θ con índices de Miller (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0) y (3 1 1), respectivamente.

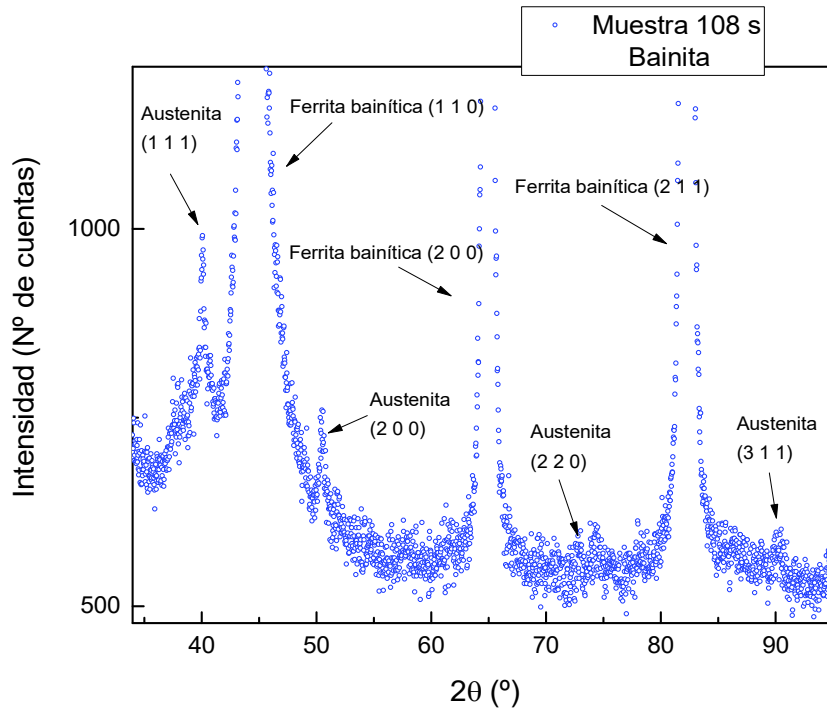


Figura 4.10. Identificación de los picos de difracción observados para la muestra ($t_{8/5} = 108$ s) en el acero SA 533. Radiación $\text{Cu K}\alpha$.

La Figura 4.11 y la Figura 4.12 corresponden a la muestra con $t_{8/5} = 400$ s; para presentarlas se divide en dos el rango angular con el fin de mostrar con mayor nivel de detalle la presencia de picos de austenita retenida y cementita. Los posibles picos de cementita se observaron en las posiciones aproximadas $37,77^\circ$; $40,99^\circ$; $43,92^\circ$; $45,1^\circ$; $45,98^\circ$ y $49,24^\circ$ en 2θ con índices de Miller (1 2 1), (2 0 1), (1 0 2), (0 3 1), (1 1 2) y (2 2 1), respectivamente.

El cotejo preliminar por simple inspección visual sugiere la existencia de picos adicionales de cementita a ambos lados del pico (1 1 0) de ferrita, pero debido al solapamiento con el mismo este resultado deberá corroborarse con el auxilio de métodos más precisos de análisis (método de Rietveld).

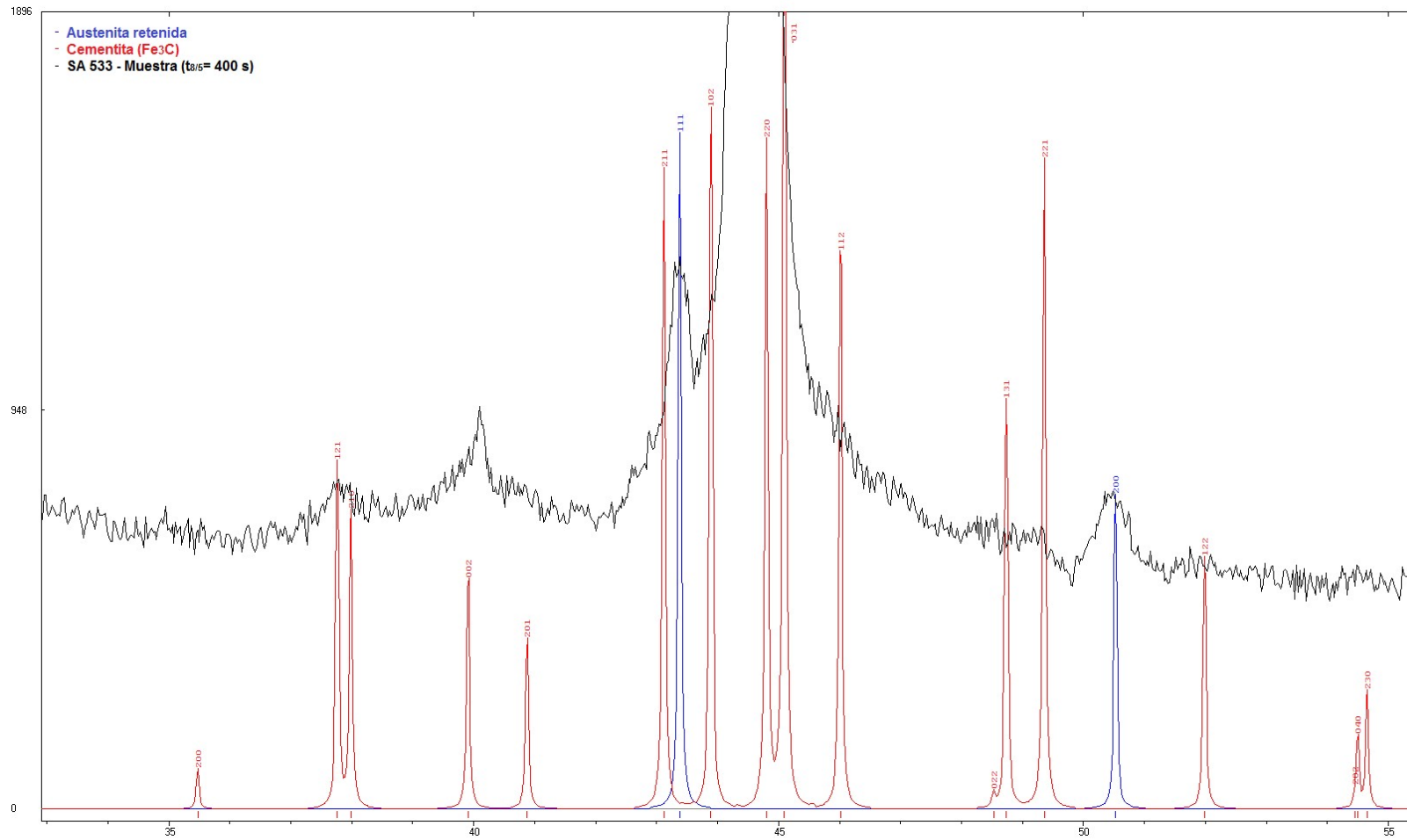


Figura 4.11. Difractograma de la muestra $t_{8/5} = 400$ s con indicación de los posibles picos de austenita retenida y cementita en el acero SA 533 (intervalo angular considerado $30\text{-}55^\circ$ en 2θ).

Figura 4.13, que reúne a las 4 muestras estudiadas, se acota aún más el intervalo angular con el fin de mostrar la variación, en intensidad máxima y ancho, de los picos de austenita retenida en función de las diferentes velocidades de enfriamiento. Se observa que a medida que disminuye la velocidad de enfriamiento los picos de austenita retenida resultan mejor definidos con respecto al pico vecino de ferrita y son más intensos. De este modo, el pico (1 1 1) de austenita se “separa” del pico (1 1 0) de la ferrita según aumenta el valor de $t_{8/5}$.

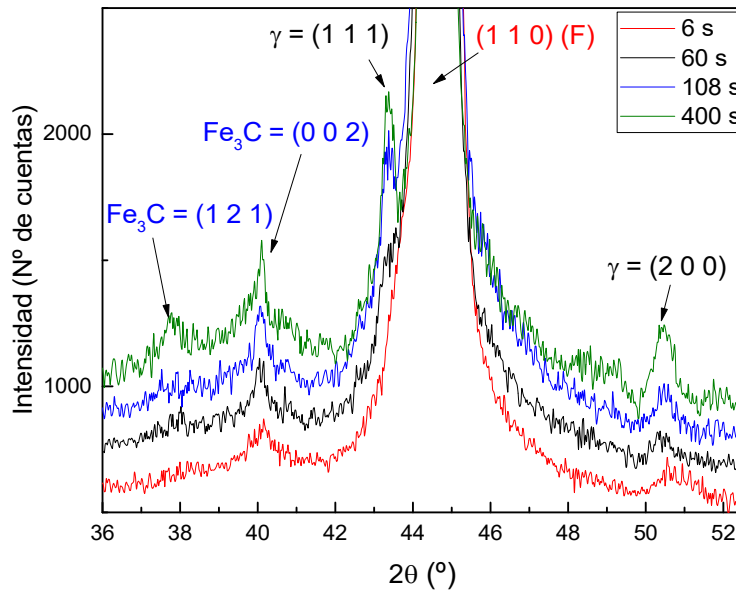


Figura 4.13. Comparación de los difractogramas obtenidos a partir de las distintas muestras estudiadas, en el intervalo angular 36-52,5° en 2θ .

4.1.5. Fracción en volumen de austenita retenida

Los resultados de los cálculos delineados en la sección 3.7.3 del Capítulo 3, Parte Experimental se presentan en la Tabla 4.2; estos resultados se obtuvieron mediante la rutina XRDCALC a partir de los datos ingresados teniendo en cuenta únicamente la contribución de la radiación $K_{\alpha 1}$.

$t_{8/5}$ (s)	Fracción en volumen de austenita retenida (%)
6	0,7
60	0,8
108	0,5
400	1,0

Tabla 4.2. Fracciones de austenita retenida obtenidas por análisis de los espectros de difracción de rayos X para las muestras enfriadas a distintos $t_{8/5}$.

Como se aprecia, las fracciones calculadas con esta metodología no difieren significativamente y no permiten, por lo tanto, justificar las tendencias cualitativas señaladas en la Figura 4.13. Posiblemente, el procedimiento de cálculo empleado requiera un ajuste más preciso de los picos experimentales mediante un refinamiento con el método de Rietveld, a fin de poder considerar posibles efectos de textura (orientación preferencial).

4.1.6. Análisis de la variación en los anchos integrales

Como se presentó en el Capítulo 3, Parte Experimental de esta Tesis, la metodología de análisis microestructural basada en la medición de los anchos de las líneas de difracción consta de una secuencia de pasos, que se describen con detalle en el Apéndice.

En la Figura 4.14 se presenta el ajuste obtenido para la función instrumental de la muestra standard de Si utilizando la expresión de Caglioti, determinación que permitió luego sustraer adecuadamente el ancho instrumental en el cálculo del ancho físico. El ajuste de cada uno de los picos experimentales, a partir del cual se obtuvo el valor del ancho integral en cada caso, se llevó a cabo mediante el software WinPLOTR.

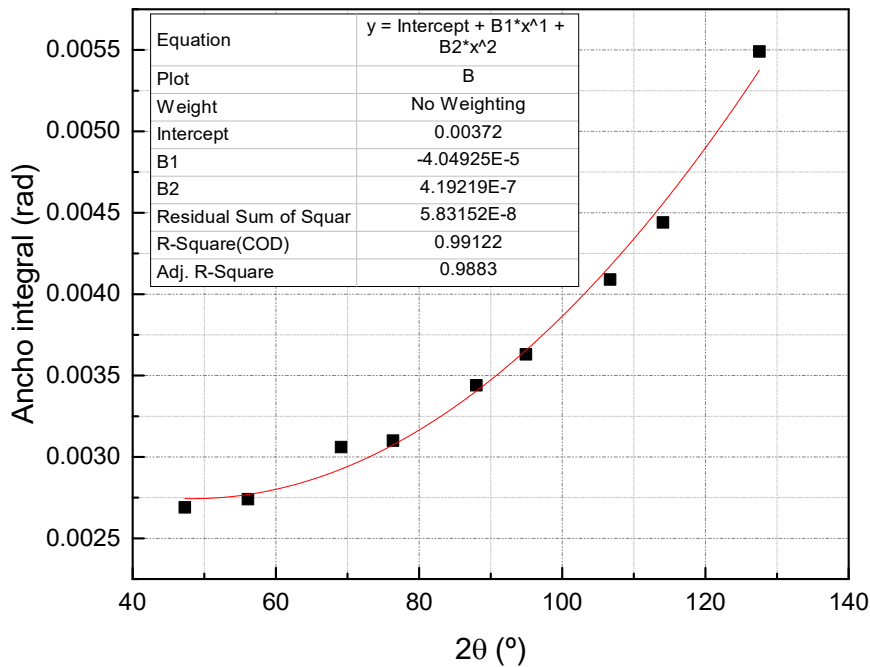


Figura 4.14. Anchos integrales obtenidos a partir del análisis de los picos de difracción de la muestra patrón de Si.

En la Figura 4.15 se muestran los anchos integrales aparentes de los picos de difracción, obtenidos a partir de los ajustes realizados para cada una de las muestras de acero ensayadas. La

comparación de los valores determinados con sus correspondientes en la curva mostrada en la Figura precedente para los ángulos de interés permite concluir de inmediato que el ancho aparente ajustado para las muestras de acero se encuentra siempre por encima del ancho obtenido para la muestra patrón de Si (ancho instrumental), en una proporción de, al menos, el doble. Los valores calculados del ancho instrumental para los ángulos aproximados de interés se muestran en la Tabla 4.3:

Reflexión	Angulo 2θ (°)	Ancho Instrumental (rad)
110	44,55	0,0027
200	64,86	0,00286
211	82	0,00323
220	98,6	0,0038
310	116	0,004655

Tabla 4.3. Anchos instrumentales para los ángulos aproximados de interés.

El comportamiento de la magnitud ancho aparente permite sugerir tendencias cualitativas para la microdeformación y el tamaño de dominio de difracción en función de la velocidad de enfriamiento, a saber, se observa una disminución del ancho integral aparente con el descenso de la velocidad de enfriamiento (aumento del $t_{8/5}$). Si bien las diferencias entre los valores correspondientes a las muestras con $t_{8/5} = 6, 60$ y 108 s son pequeñas y podrían caer dentro del error experimental, la tendencia se observa consistentemente para todos los picos. Esta disminución indicaría el incremento de la fracción en volumen de una fase con mayores tamaños de dominio de difracción y/o menores microdeformaciones. Dado que, en términos generales, el descenso de la velocidad de enfriamiento conduce a la formación mayoritaria de bainita y a disminuir significativamente o eliminar la fracción de martensita, podría inferirse que en nuestro caso la bainita presenta una estructura o bien menos deformada o bien menos fina que la martensita, o reúne ambas características. En la Figura 4.16 se muestran los anchos a altura mitad aparentes obtenidos para todos los picos de difracción; se advierte la misma tendencia con excepción de la muestra enfriada a $t_{8/5} = 6$ s. En otras palabras, dicha muestra no presenta un ancho a altura mitad aparente sistemáticamente mayor que el de la muestra con $t_{8/5} = 60$ s.

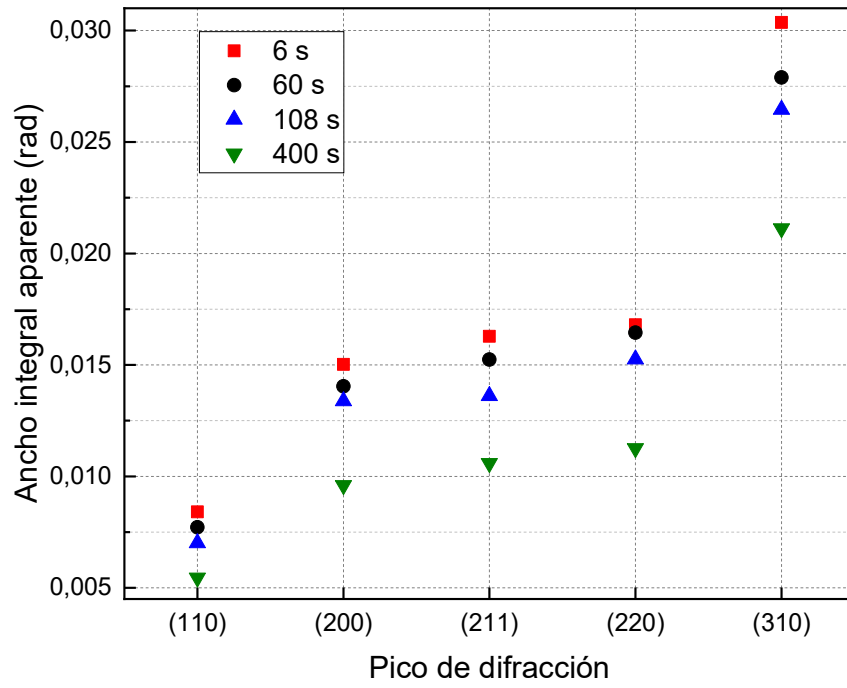


Figura 4.15. Anchos integrales aparentes vs. picos de difracción para las muestras del acero SA 533 enfriadas a distintos $t_{8/5}$.

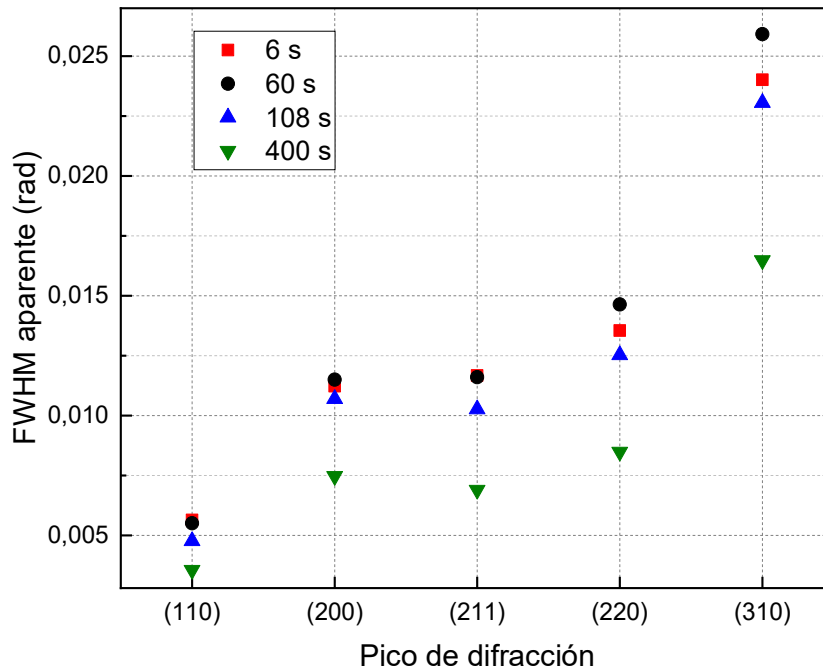


Figura 4.16. Anchos a altura mitad aparentes vs. picos de difracción para las muestras del acero SA 533 enfriadas a distintos $t_{8/5}$.

4.1.7. Análisis de los anchos integrales físicos, la microdeformación y el tamaño de dominio de difracción.

Una vez hallado el ancho integral aparente se estimó el ancho integral físico mediante la sustracción del ancho instrumental, que se obtuvo a partir de un experimento de difracción realizado con un patrón de silicio puro en las mismas condiciones que las fijadas para ensayar las muestras. Tal como se anticipó en la sección 3.7.3 Capítulo 3, Parte Experimental, -y se detalla exhaustivamente en el Apéndice- a partir del ancho integral físico pueden estimarse los valores de la microdeformación y del tamaño de dominio de difracción [77].

En la Figura 4.17 se muestra el ancho integral físico en radianes para los picos de difracción de las cuatro muestras ensayadas. Se observa que la muestra con $t_{8/5} = 6$ s no sigue la tendencia general, esto es, aumento del ancho integral físico con la disminución de $t_{8/5}$. Esta anomalía se manifiesta de manera aún más significativa cuando se compara la Figura 4.17 con los gráficos de la Figura 4.15 y la Figura 4.16, es decir, los anchos físicos exhiben una sensibilidad mucho mayor en cuanto al posible fenómeno subyacente. Una propuesta para explicar este resultado se presenta más abajo.

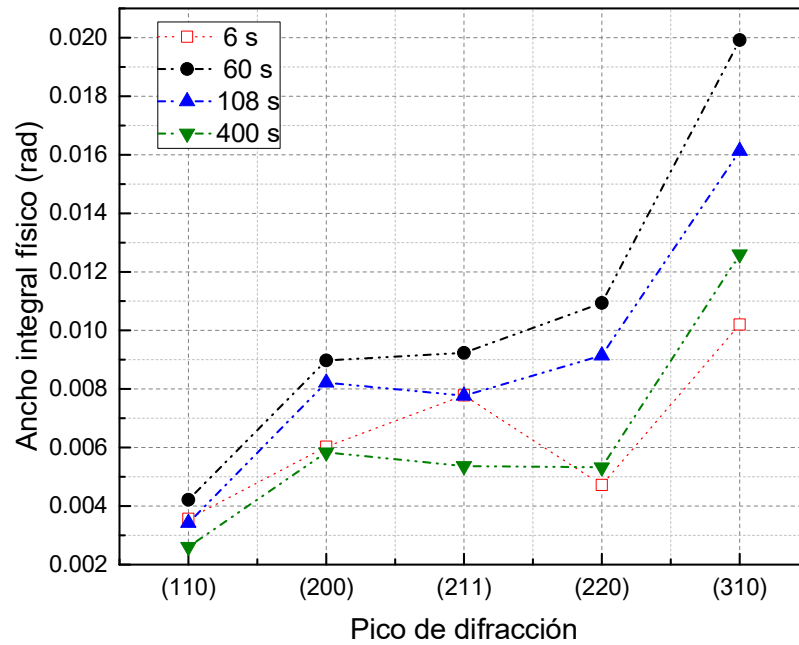


Figura 4.17. Anchos integrales físicos vs. picos de difracción para las muestras del acero SA 533 enfriadas a distintos $t_{8/5}$.

En la Figura 4.18 se muestran los resultados obtenidos en cuanto a la determinación de la microdeformación para cada pico de difracción. El comportamiento “anómalo” de la muestra con $t_{8/5} = 6$ s (es decir, el apartamiento de la tendencia esperada a la disminución de la microdeformación con el aumento de $t_{8/5}$) se expresa nuevamente con claridad.

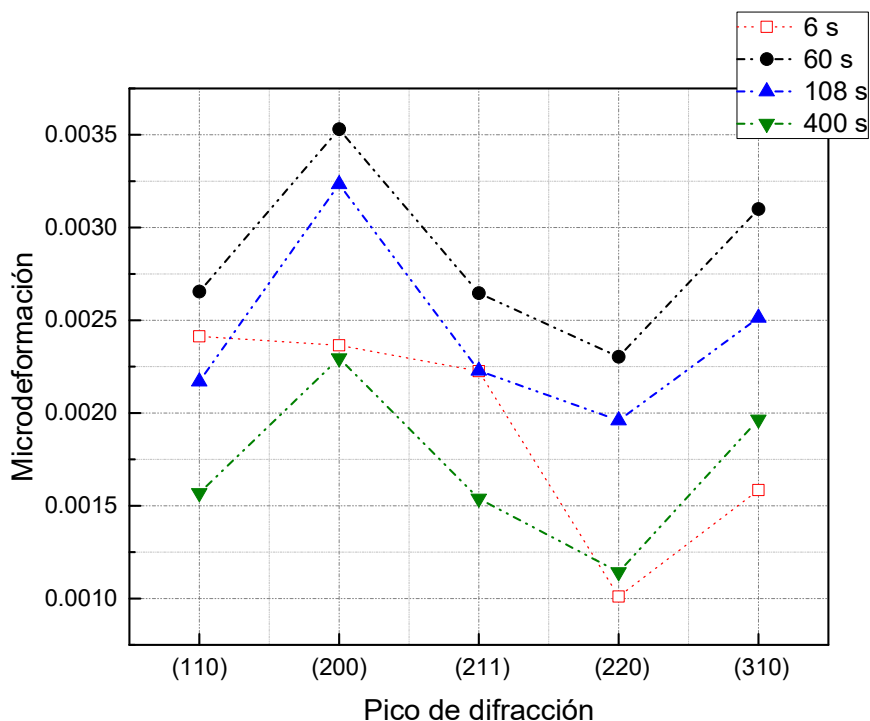


Figura 4.18. Microdeformación obtenida a partir del análisis de los picos de difracción de rayos X en las muestras del acero SA 533 tratadas con distintas velocidades de enfriamiento.

El comportamiento anómalo de los valores de ancho integral físico y microdeformación calculados para la muestra con $t_{8/5} = 6$ s (Tabla 4.4) podría estar asociado a la relación entre las dimensiones de la ZAC simulada, el gradiente microestructural que comprende y el tamaño de la sonda superficial con la que se realizaron los ensayos de difracción por rayos X.

Debido a que el ancho de la ZAC simulada se incrementa con el $t_{8/5}$, se seleccionaron las muestras con $t_{8/5} = 6$ s y 60 s para realizar un análisis dimensional utilizando SEM. En la Figura 4.19 y Figura 4.20 se muestran mediciones estimativas del ancho de la ZAC simulada para las muestras con $t_{8/5} = 6$ s y 60 s, que arrojaron valores del orden de 8,8 y 11,9 mm respectivamente. Además, en ambas micrografías se indican gráficamente las dimensiones que corresponderían al ancho de la sonda superficial de rayos X (~10 mm). La muestra con $t_{8/5} = 6$ s presenta una ZAC simulada de menor ancho que el tamaño de la sonda, lo que indica que en el ensayo por difracción de rayos X se ha irradiado un gradiente microestructural más amplio, que podría llegar a incluir el metal base.

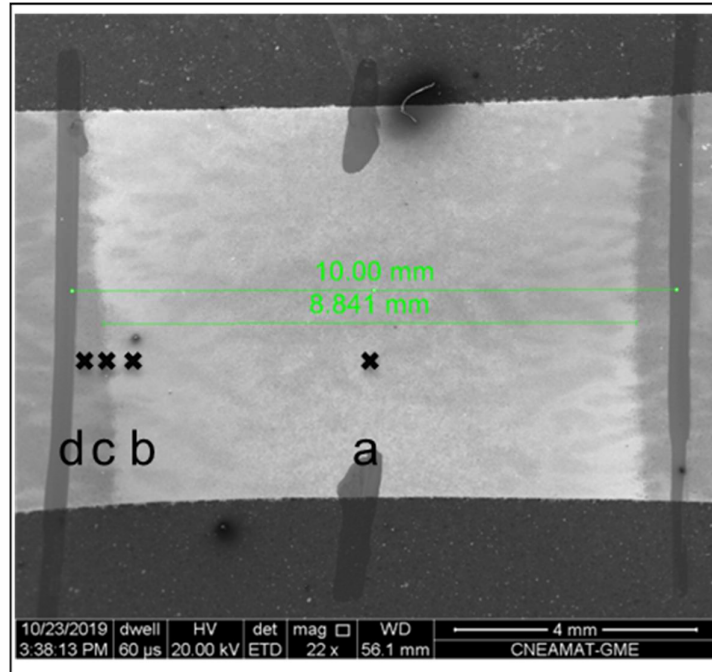


Figura 4.19. Micrografía SEM con medición representativa del ancho de la ZAC simulada en la muestra con $t_{8/5} = 6$ s. Se señalan las regiones a, b, c y d, que se muestran en la Figura 4.21 magnificadas a 600 X y 5000 X.

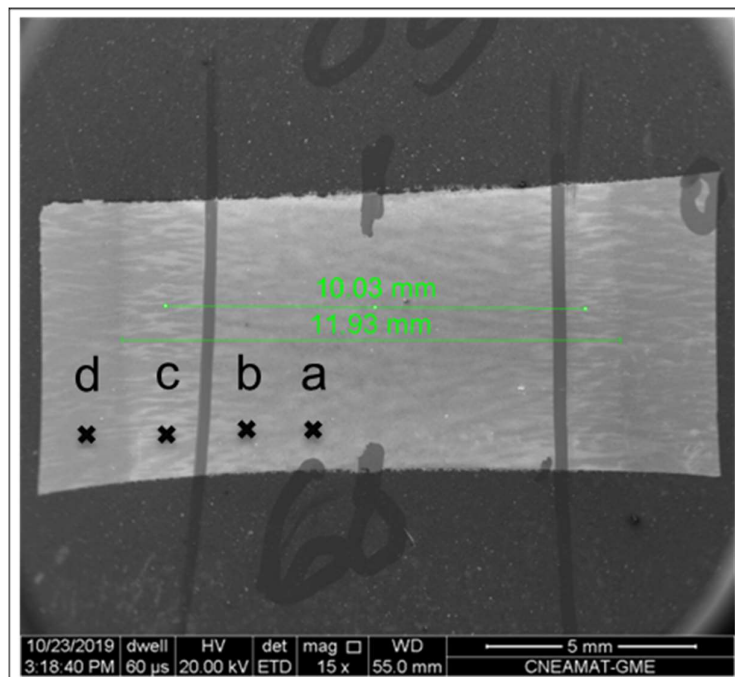


Figura 4.20. Micrografía SEM con medición representativa del ancho de la ZAC simulada en la muestra con $t_{8/5} = 60$ s. Se señalan las regiones a, b, c y d, que se muestran en la Figura 4.22 magnificadas a 600 X y 5000 X.

En la Figura 4.21 se muestra el cambio en la microestructura desde el centro de la probeta hacia el metal base para la muestra con $t_{8/5} = 6$ s. Los puntos a , b , c y d indicados en la Figura 4.19 se muestran en la fila superior con magnificación 600 X y se presentan en la fila inferior como e , f , g y h , respectivamente, con magnificación 5000 X. La región irradiada por el haz de rayos X, con un tamaño aproximado de 10 mm, incluye no solo a la ZAC sino que alcanza al material base. Así, la información obtenida corresponde no solo a la microestructura martensítica de la ZAC, sino también a la ferrita presente en aquél; este es el motivo por el cual esta muestra presenta un comportamiento diferente con respecto a las restantes.

En la Figura 4.22 se muestra el cambio de la microestructura desde el centro hacia el metal base en la ZAC simulada para $t_{8/5} = 60$ s. Se observa que dentro de los mencionados 10 mm prácticamente no se encuentra diferencia entre a y b (o bien e y f a mayor aumento). Los cambios microestructurales que aparecen en las posiciones c y d (e y f) quedan fuera de la zona iluminada por el haz de rayos X.

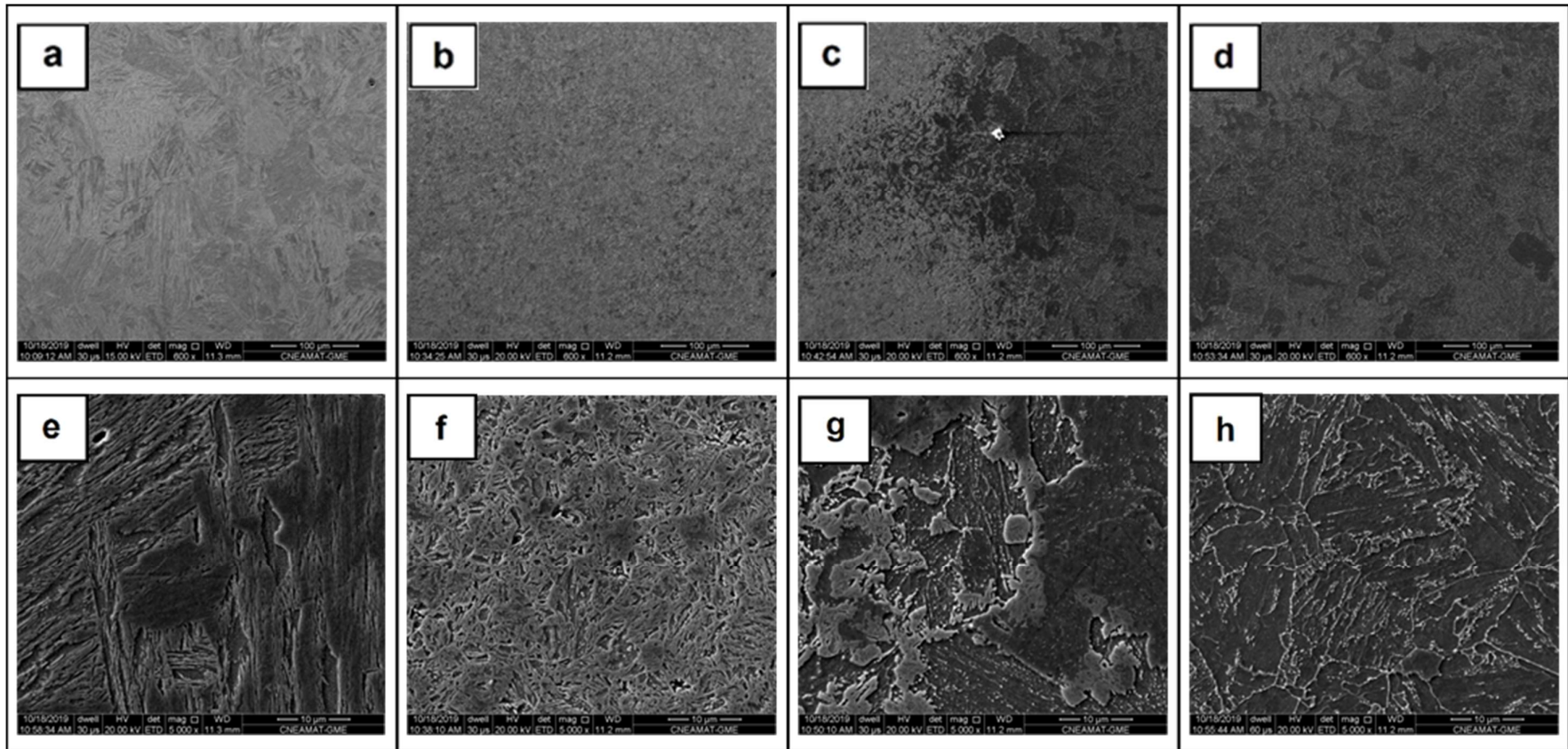


Figura 4.21. Micrografías SEM de la muestra con $t_{8/5} = 6$ s: (a) y (e); (b) y (f); (c) y (g); y (d) y (h) exhiben las microestructuras encontradas en las posiciones a; b; c; y d de la micrografía de la Figura 4.19, respectivamente.

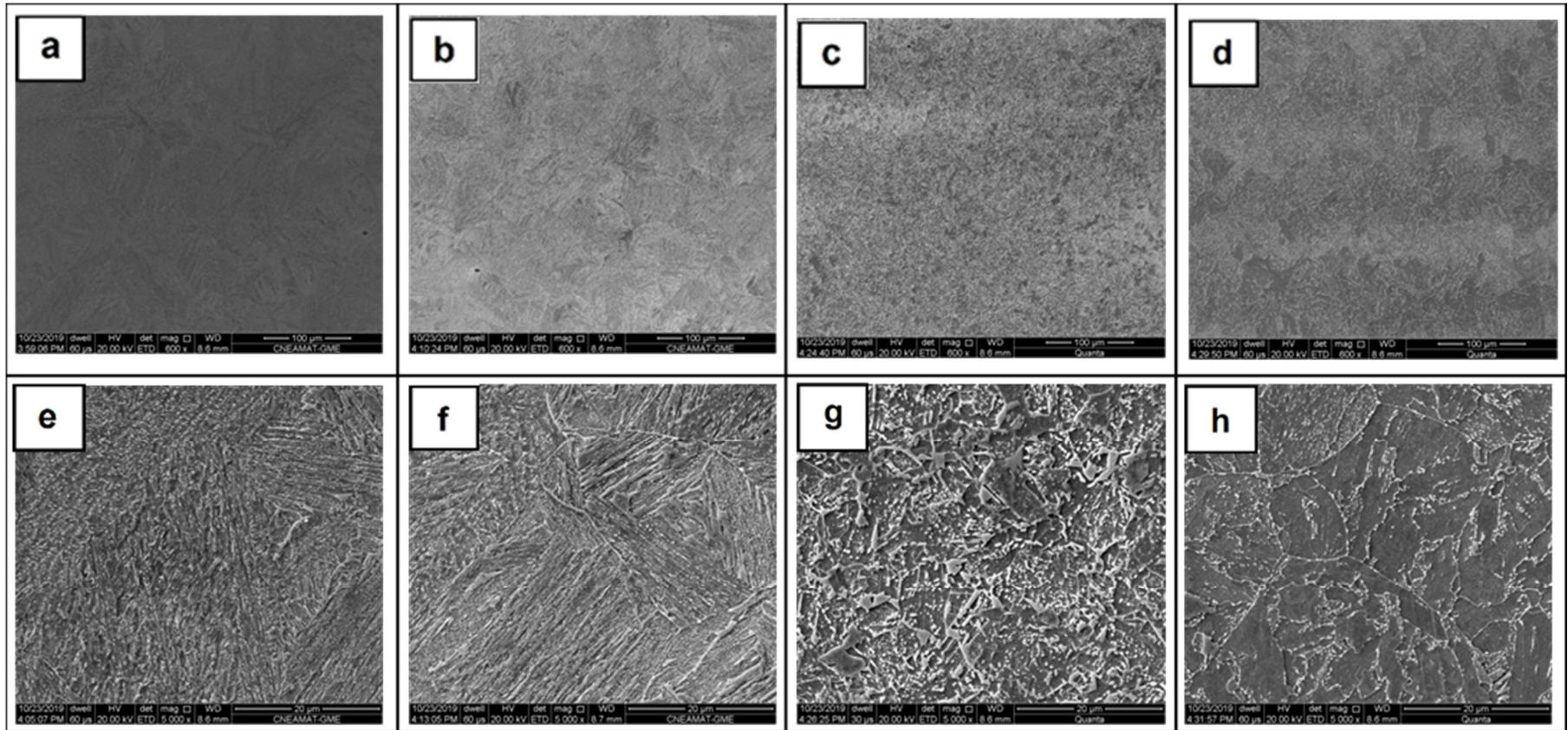


Figura 4.22. Micrografías SEM de la muestra con $t_{8/5} = 60$ s: (a) y (e); (b) y (f); (c) y (g); y (d) y (h) exhiben las microestructuras encontradas en las posiciones a; b; c; y d de la micrografía de la Figura 4.20, respectivamente.

En la Figura 4.23 se presentan los resultados obtenidos para los tamaños de dominio de difracción asociados a cada uno de los distintos picos. En este caso no hay un comportamiento anómalo, esto es, puede verse que a menores $t_{8/5}$, los tamaños de dominio de difracción resultan menores.

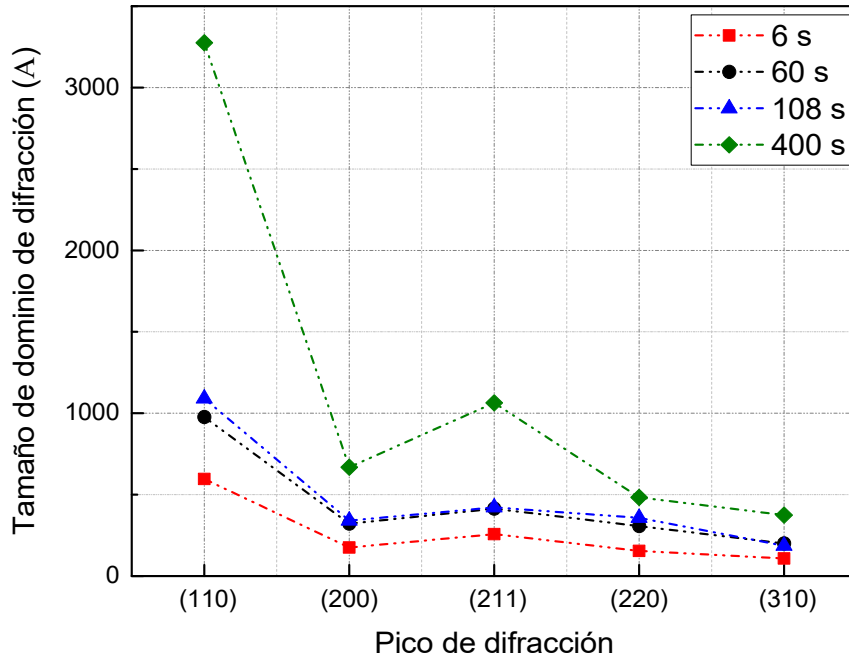


Figura 4.23. Tamaños de dominio de difracción determinados a partir del análisis de los picos de difracción de rayos X en las muestras del acero SA 533 tratadas con distintas velocidades de enfriamiento.

En la Tabla 4.4 se resumen los valores de los parámetros físicos obtenidos sobre la base del análisis del perfil de línea de los picos de difracción. La definición y cálculo de estos parámetros se presenta con detalle en el Apéndice.

Muestra SA 533 B1	Pico	β^*_s (rad)	$\langle D_v \rangle = 1/\beta^*_s$ (Å)	ϵ
6 s	(1 1 0)	$4,0 \times 10^{-3}$	596,4	$2,4 \times 10^{-3}$
	(2 0 0)	$6,0 \times 10^{-3}$	175,1	$2,4 \times 10^{-3}$
	(2 1 1)	$7,8 \times 10^{-3}$	257,0	$2,2 \times 10^{-3}$
	(2 2 0)	$4,7 \times 10^{-3}$	154,6	$1,0 \times 10^{-3}$
	(3 1 0)	$1,0 \times 10^{-2}$	108,3	$1,6 \times 10^{-3}$
60 s	(1 1 0)	$4,3 \times 10^{-3}$	976,7	$2,7 \times 10^{-3}$
	(2 0 0)	$9,0 \times 10^{-3}$	322,2	$3,5 \times 10^{-3}$
	(2 1 1)	$9,2 \times 10^{-3}$	414,1	$2,6 \times 10^{-3}$
	(2 2 0)	$1,1 \times 10^{-2}$	307,2	$2,3 \times 10^{-3}$
	(3 1 0)	$2,0 \times 10^{-2}$	199,9	$3,1 \times 10^{-3}$
108 s	(1 1 0)	$3,6 \times 10^{-3}$	1090,3	$2,2 \times 10^{-3}$
	(2 0 0)	$8,2 \times 10^{-3}$	340,5	$3,2 \times 10^{-3}$
	(2 1 1)	$7,8 \times 10^{-3}$	422,2	$2,2 \times 10^{-3}$
	(2 2 0)	$9,1 \times 10^{-3}$	357,7	$2,0 \times 10^{-3}$
	(3 1 0)	$1,6 \times 10^{-2}$	186,0	$2,5 \times 10^{-3}$
400 s	(1 1 0)	$2,6 \times 10^{-3}$	3275,5	$1,6 \times 10^{-3}$
	(2 0 0)	$5,8 \times 10^{-3}$	668,8	$2,3 \times 10^{-3}$
	(2 1 1)	$5,4 \times 10^{-3}$	1064,1	$1,5 \times 10^{-3}$
	(2 2 0)	$5,3 \times 10^{-3}$	482,8	$1,1 \times 10^{-3}$
	(3 1 0)	$1,3 \times 10^{-2}$	374,1	$2,0 \times 10^{-3}$

Tabla 4.4. Resumen de los valores de tamaño de dominio de difracción y microdeformación determinados a partir del análisis del perfil de línea de los picos de difracción de rayos X para el acero SA 533. ϵ : microdeformación, $\langle D \rangle_v$: tamaño de dominio de difracción [78].

4.2. SA 508

4.2.1. Cálculos termodinámicos

Con el objeto de obtener información preliminar sobre las fases de equilibrio y temperaturas críticas del sistema aleado en el que se desarrolla la composición química de este acero, se llevaron a cabo cálculos termodinámicos mediante el método CALPHAD implementado con el programa Thermo-Calc[®] (sección 3.8 del Capítulo 3). La composición utilizada como dato de entrada para el software fue la correspondiente a la condición de suministro del acero, en todos los casos.

En la Figura 4.24 se muestra el diagrama de fracción de fases de equilibrio vs. temperatura para el acero SA 508, que resultó similar al informado en la referencia [15]. Las fases estables obtenidas fueron austenita, ferrita, cementita (Fe_3C) y carburo de molibdeno (Mo_2C); del gráfico se observa que la cementita y el Mo_2C son estables a temperaturas inferiores a 686°C y 720°C respectivamente. Por otra parte, se obtuvieron las temperaturas de transformación en equilibrio A_1 (temperatura límite entre los campos α y $\alpha + \gamma$) y A_3 (temperatura límite entre los campos $\alpha + \gamma$ y γ). Las mismas fueron de 628°C y 792°C , respectivamente.

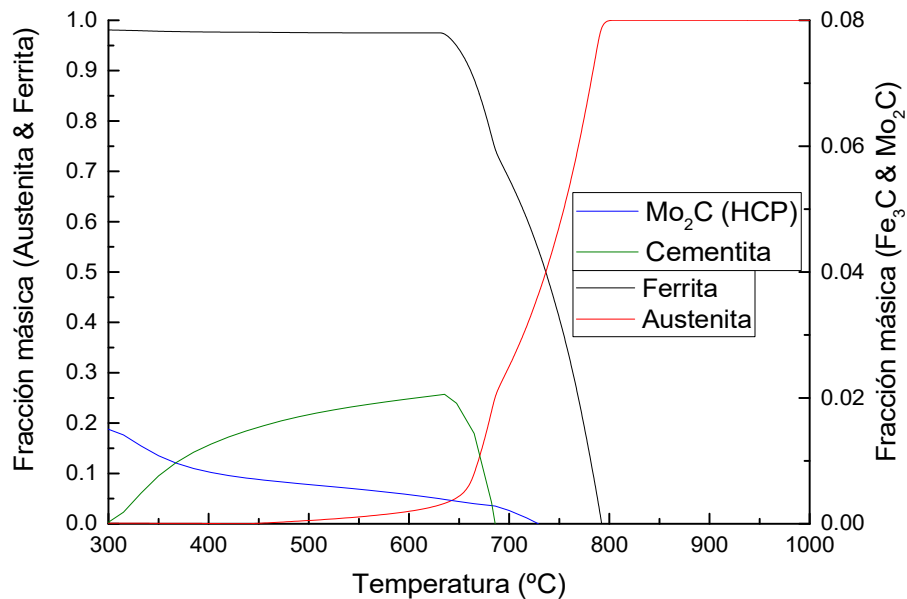


Figura 4.24. Diagrama de fracción de fases de equilibrio en función de la temperatura para el acero SA 508.

Para investigar con mayor detalle la estabilidad de partículas de segunda fase con posible efecto de anclaje de los bordes de grano austenítico (esto es, con posible efecto sobre la fijación del tamaño de grano austenítico) a las temperaturas de austenización con interés tecnológico, se

calculó el diagrama de fracción de fases de equilibrio vs. temperatura que se presenta en la Figura 4.25. Se encontraron tres tipos de partículas de segunda fase estables en el rango completo entre A_1 y A_3 , a saber, AlN, MnS y (NbTi)(CN); cabe mencionar que las mismas no se pudieron identificar experimentalmente con las técnicas de caracterización empleadas en este trabajo. De estos tres tipos, solo dos (AlN y (NbTi)(CN)) son eficaces en cuanto a la acción de anclaje.

El gráfico obtenido en nuestros cálculos con Thermo-Calc[®] resultó cualitativamente similar -en cuanto a la estabilidad de las fases en los intervalos de composición y temperatura considerados- al informado en la Referencia [79].

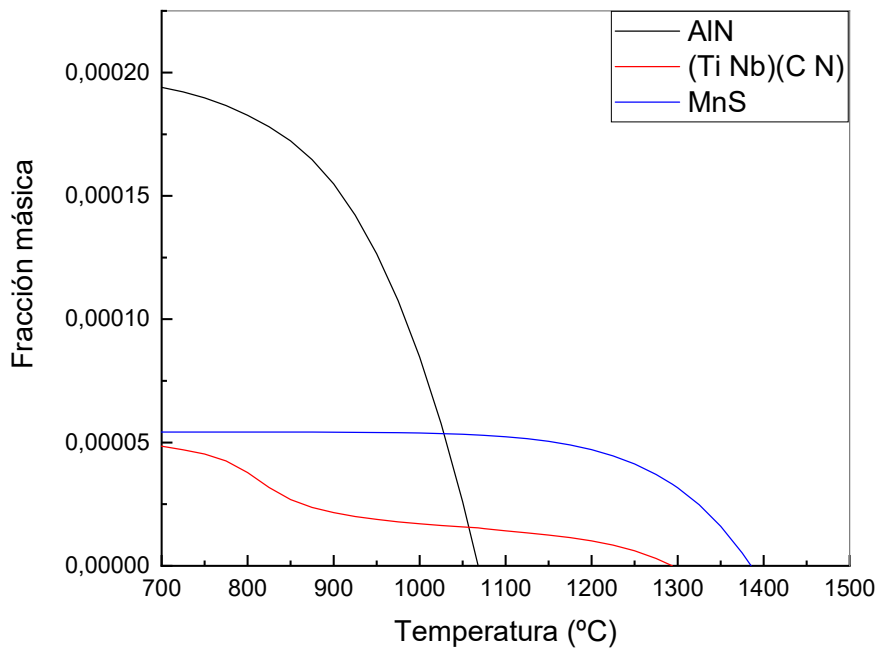


Figura 4.25. Diagrama de fracción de segundas fases precipitadas en equilibrio a temperaturas de austenización.

Otros carburos termodinámicamente estables en el rango de temperaturas menores que A_1 , o bien entre A_1 y A_3 son la cementita (M_3C), el carburo β - Mo_2C (HCP) y el carburo ξ (KSI-carbide), cuya composición aproximada es Fe_2MoC . En la Figura 4.26 se presentan los resultados obtenidos con respecto a estas tres últimas fases; dichos resultados son cualitativamente muy similares, dentro de los rangos de composición y temperatura considerados, a los que se presentan en la Referencia [80].

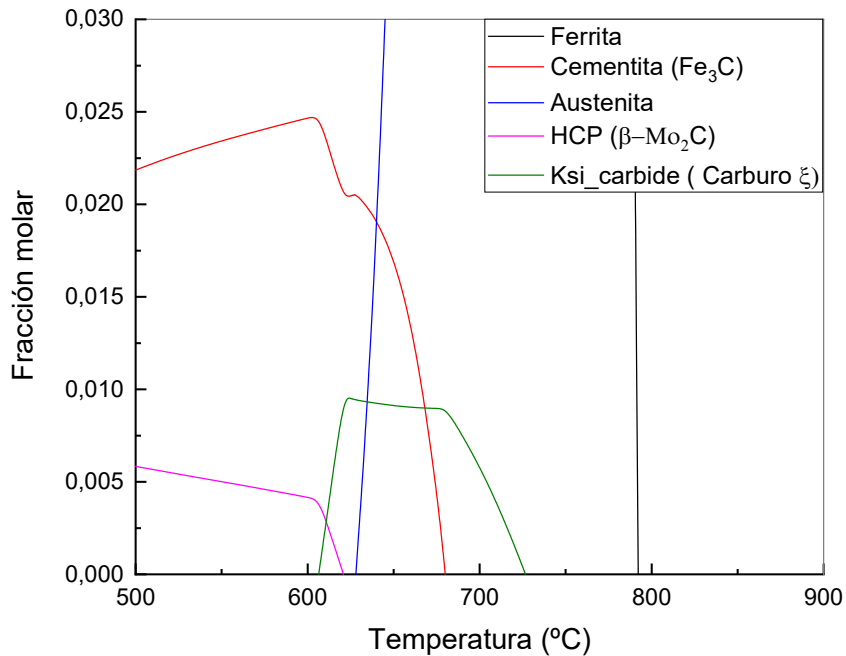


Figura 4.26. Diagrama de fracción de fases de equilibrio en función de la temperatura para el acero SA 508.

4.2.2. Caracterización de la macroestructura del acero SA 508 en la condición de suministro

En lo que sigue se exponen las observaciones experimentales, y discusiones subsiguientes, encaminadas a dilucidar el estado microestructural del material de recepción en todo el espesor de la pared del RPR. Dada la condición de revenido en la que fue recibido dicho material y la ausencia de información detallada sobre las condiciones de procesamiento del mismo, el análisis presenta una complejidad significativamente mayor que la encontrada en el capítulo precedente en cuanto a la identificación cierta de los estados microestructurales observados.

4.2.2.1. Zonas de macrosegregación: ubicación y morfología

En la Figura 4.27(a) y Figura 4.27(b) se pueden observar macrografías de la muestra de material analizada -esto es, correspondientes a la totalidad del espesor de la pared del RPR- atacada con las soluciones de ácido sulfúrico y persulfato de amonio respectivamente. Los dos reactivos revelan el fibrado (zonas oscuras en ambas macrografías) que corresponde al efecto del forjado sobre la segregación en A del lingote. El fibrado se encuentra en la dirección principal de trabajado (PWD) que corresponde a la dirección circunferencial del lingote.

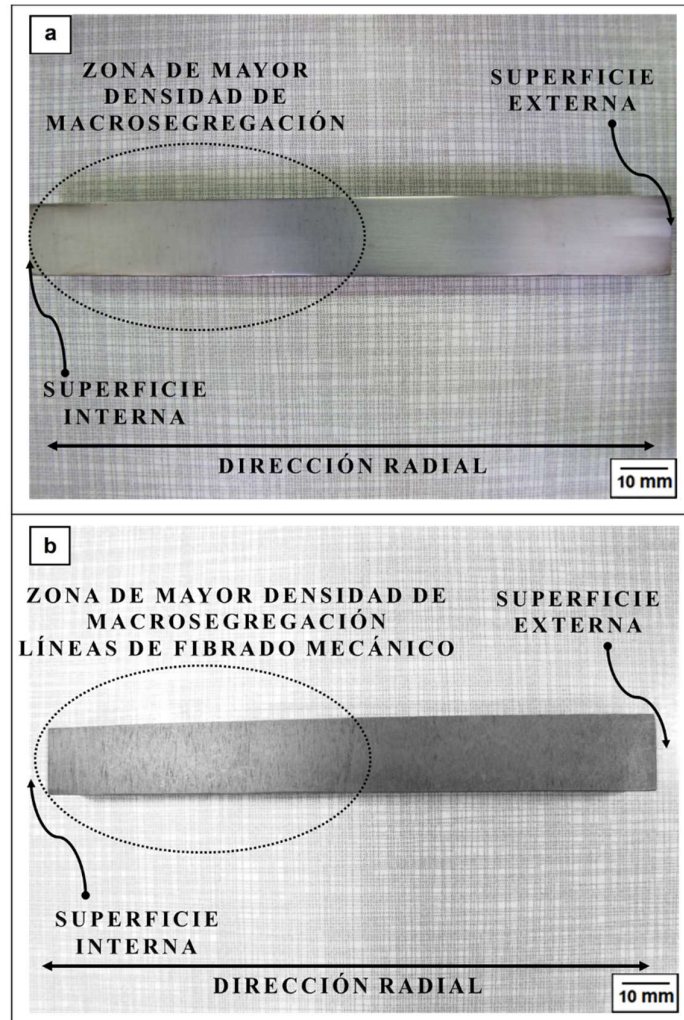


Figura 4.27. Segregación en A después del forjado del lingote. (a) Ataque con solución de ácido sulfúrico; (b) ataque con solución de persulfato de amonio.

En ambos casos, se encontró por simple inspección visual una mayor densidad de macrosegregación en la mitad más cercana a la cara interna de la pared del RPR, lo cual es consistente con el proceso termomecánico que recibió el lingote.

4.2.3. Caracterización microestructural del acero SA 508 en la condición de suministro

Las muestras A, B y C, que corresponden, respectivamente, a la zona más cercana a la cara interna del forjado, zona central y zona más cercana a la cara externa del forjado, (ver Figura 3.3) fueron analizadas por separado con la finalidad última de identificar los distintos constituyentes microestructurales presentes y estudiar su distribución espacial en el espesor de la pared del RPR.

En una primera aproximación metalográfica, y de manera similar a lo expuesto en el capítulo precedente para el acero SA 533 B1, se reconocieron dos tipos de regiones en el material: una que

se denominará “matriz” (M) y otra que se denominará “zona segregada” (ZS). Tal como se anticipó en el Capítulo 2, Revisión Bibliográfica, las diferencias composicionales originadas en la etapa de solidificación del lingote dan lugar a la aparición de distintos “caminos de transformación microestructural” durante las etapas de enfriamiento continuo en la fabricación del material. En la Figura 4.28 se presentan micrografías que dan cuenta del aspecto de las zonas M y ZS presentes en la muestra A, observadas por microscopía óptica.

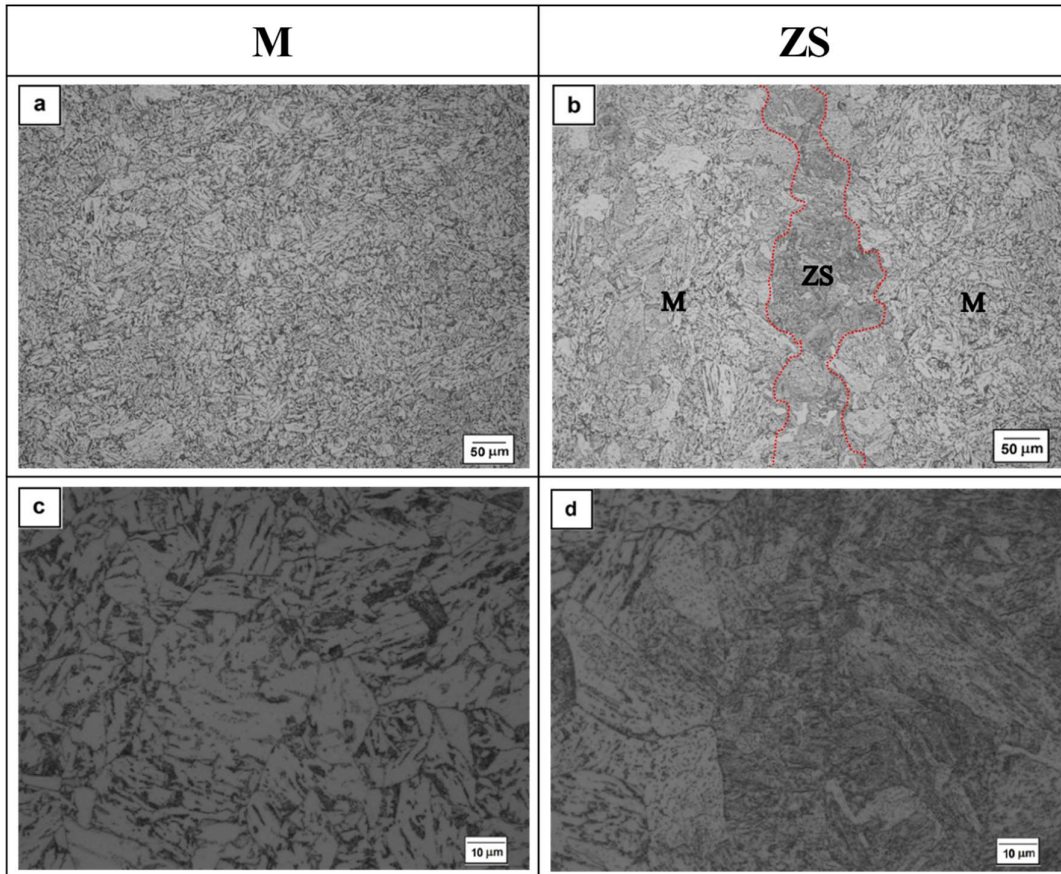


Figura 4.28. Micrografías ópticas del acero SA 508 en la condición de suministro: (a) M, (b) M y ZS, (c) ampliación de la zona M de la micrografía (a), (d) ampliación de la ZS indicada en (b).

A continuación se describirá con mayor detalle cada una de estas zonas.

4.2.3.1. Matriz

La microestructura predominante en cada una de las probetas A, B y C se muestra en la Figura 4.29, Figura 4.30 y Figura 4.31 respectivamente. En todos los casos, la morfología encontrada sugiere fuertemente la presencia de una mezcla no uniforme de ferrita y carburos, derivada del revenido de estructuras bainíticas. Sin embargo, aun existiendo una correlación entre las microestructuras pre y pos revenido, no resulta trivial la determinación del tipo de estructura bainítica original con las herramientas experimentales utilizadas en esta Tesis.

De este modo, en la matriz se encuentran arreglos similares a lo informado por diferentes autores -pese a las diferentes condiciones de suministro- como bainita superior (BS) revenida [42] [48]

[49] [51] [81]; por otro lado, en la zonas segregadas, se observa una estructura más fina que podría asociarse a la presencia de bainita inferior revenida, tal como mencionan otras investigaciones [56].

Se realizaron observaciones en aumentos crecientes de esta matriz, tal como se muestra en las Figuras mencionadas, para los casos que aparecen a la izquierda (a), (c) y (e). En la matriz se distinguen dos subclases de zonas que se diferencian claramente en cuanto a la distribución y tamaño de la precipitación. Así, se observan zonas con alta y baja densidad de precipitados respectivamente; al mismo tiempo los tamaños de los precipitados presentes en las zonas de alta densidad son significativamente mayores que los encontrados en las zonas de baja densidad. En la Figura 4.29, Figura 4.30 y Figura 4.31 (a) se muestran ambos tipos de zonas, que podrían corresponder a constituyentes microestructurales formados en distintos intervalos de temperatura durante el enfriamiento. En la Figura 4.29, Figura 4.30 y Figura 4.31 (c) se presentan las zonas con mayor densidad aparente de precipitados de gran tamaño. Entre las morfologías encontradas para éstos cabe mencionar la forma de barra en longitudes que van de los 200 nm hasta el micrón y con un espesor de alrededor de 100 nm, dimensiones éstas que sugieren que se trataría de partículas engrosadas de cementita tal como fueron caracterizadas por Kim y colaboradores [45] [51]. Estas partículas se muestran en la Figura 2.22 del Capítulo 2, Revisión Bibliográfica.

En la Figura 4.29, Figura 4.30 y Figura 4.31 (e) se muestran zonas con baja densidad de precipitación que contienen en su interior una distribución más espaciada y uniforme de partículas de segunda fase, con tamaños mucho menores (alrededor de 30 nm).

Por otra parte, y siempre en una instancia preliminar, no se apreció variación en el aspecto morfológico de la precipitación en cada tipo de zona entre las muestras A, B y C.

4.2.3.2. Zona segregada

Las zonas segregadas resultaron ser más oscuras al microscopio óptico, tal como se observa en la Figura 4.28(b) y Figura 4.28(d). En la Figura 4.29, Figura 4.30 y Figura 4.31 (casos (b), (d) y (f)) se muestra la estructura asociada a la ZS, que aparenta tener una mayor densidad de precipitados -con diferentes morfologías- distribuidos más uniformemente. Este incremento en la densidad de precipitados sería esperable para estas zonas, ya que las mismas tienen una mayor composición en C, y concuerda a su vez con la mayor microdureza encontrada para las ZS con respecto a la matriz. En algunas subregiones de la ZS la disposición de los precipitados sugiere una orientación preferencial.

Por otra parte, los antiguos bordes de grano austenítico resultaron, aparentemente, mejor revelados en la ZS que en la matriz; según la referencia [82] *los antiguos bordes de granos austeníticos no se revelarían en las zonas donde nucleó y creció la bainita superior, y sí en donde hizo lo propio la bainita inferior.*

A pesar de la mayor uniformidad espacial aparente en el estado de precipitación de la ZS con respecto a la matriz, la observación detallada con SEM a altos aumentos permitió advertir, nuevamente, zonas con diferente densidad de precipitados (Figura 4.29(b)), que se muestran con mayor detalle en la Figura 4.29(d) y Figura 4.29(f)). También se hallaron precipitados más pequeños, de tipo globular y tamaño promedio aproximado 20 nm, similares a los observados en la matriz (Figura 4.29, Figura 4.30 y Figura 4.31, casos (d) y (f)), y precipitados de tipo aguja

(Figura 4.29, Figura 4.30 y Figura 4.31 (f)) cuya morfología es plenamente consistente con la de partículas de la fase M_2X caracterizadas por Kim y colaboradores [45] [51] (Figura 2.23 de la Revisión Bibliográfica).

Probeta A:

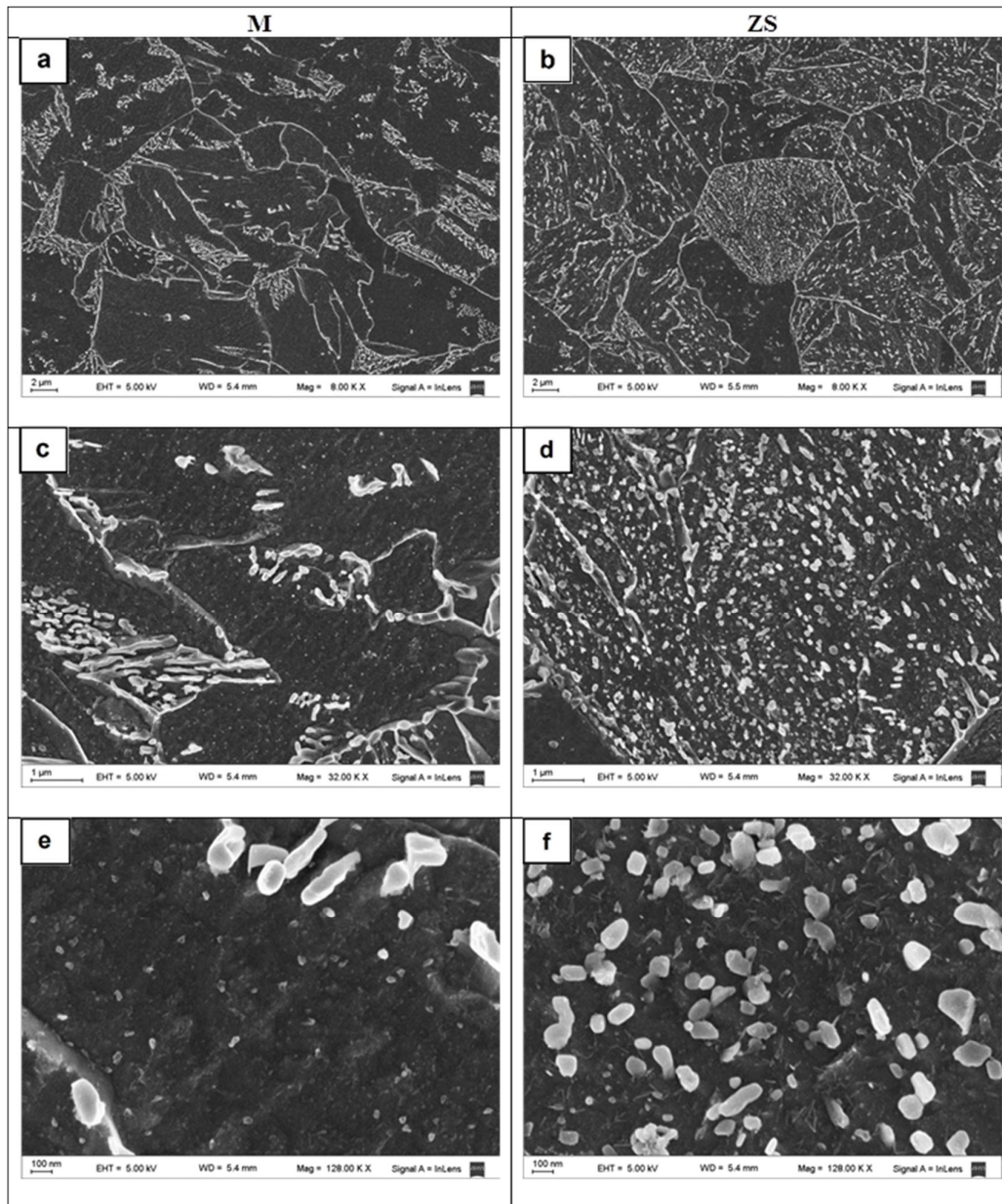


Figura 4.29. Micrografías SEM mostrando M y ZS de la probeta A.

Probeta B:

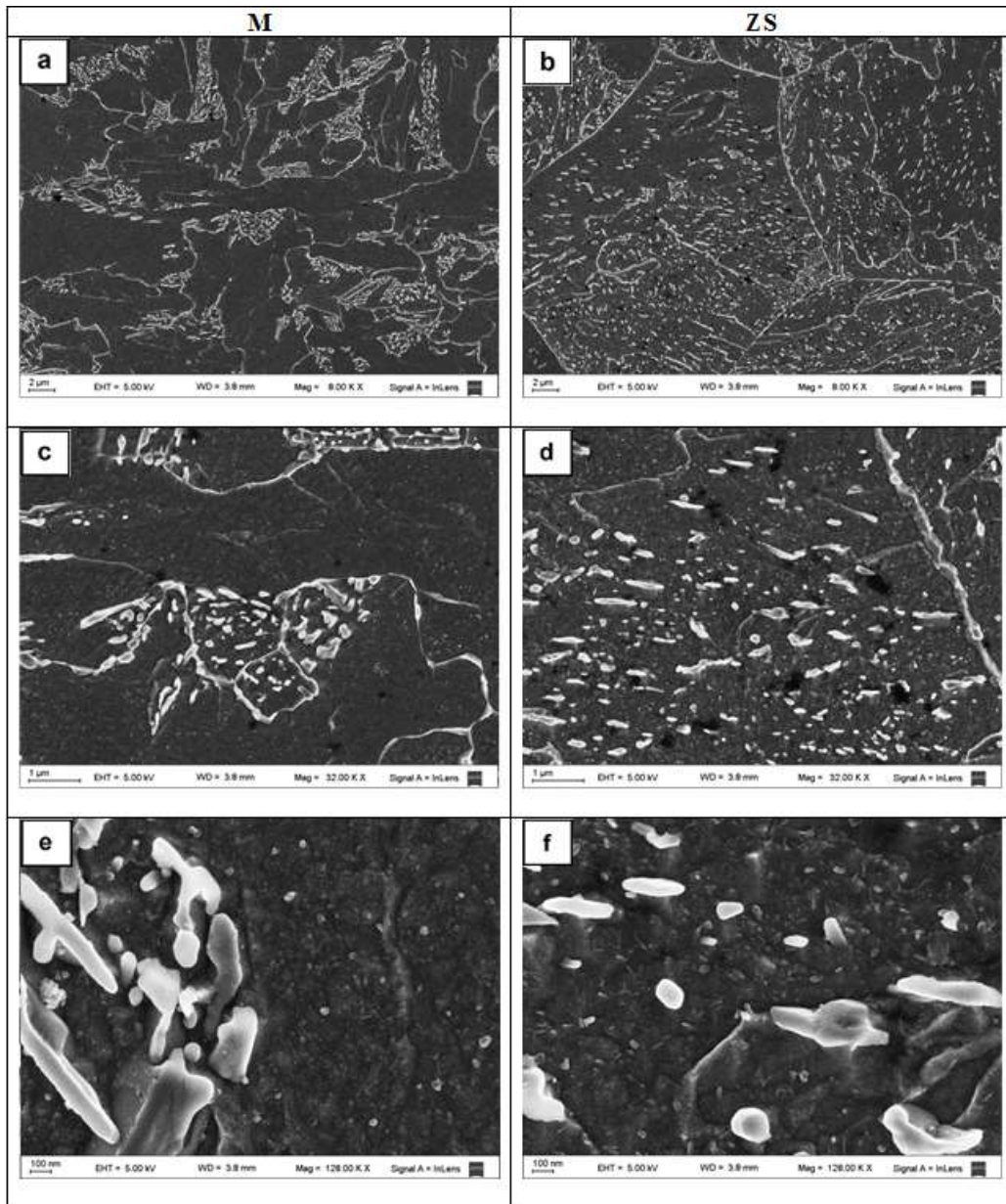


Figura 4.30. Micrografías SEM mostrando M y ZS de la probeta B.

Probeta C:

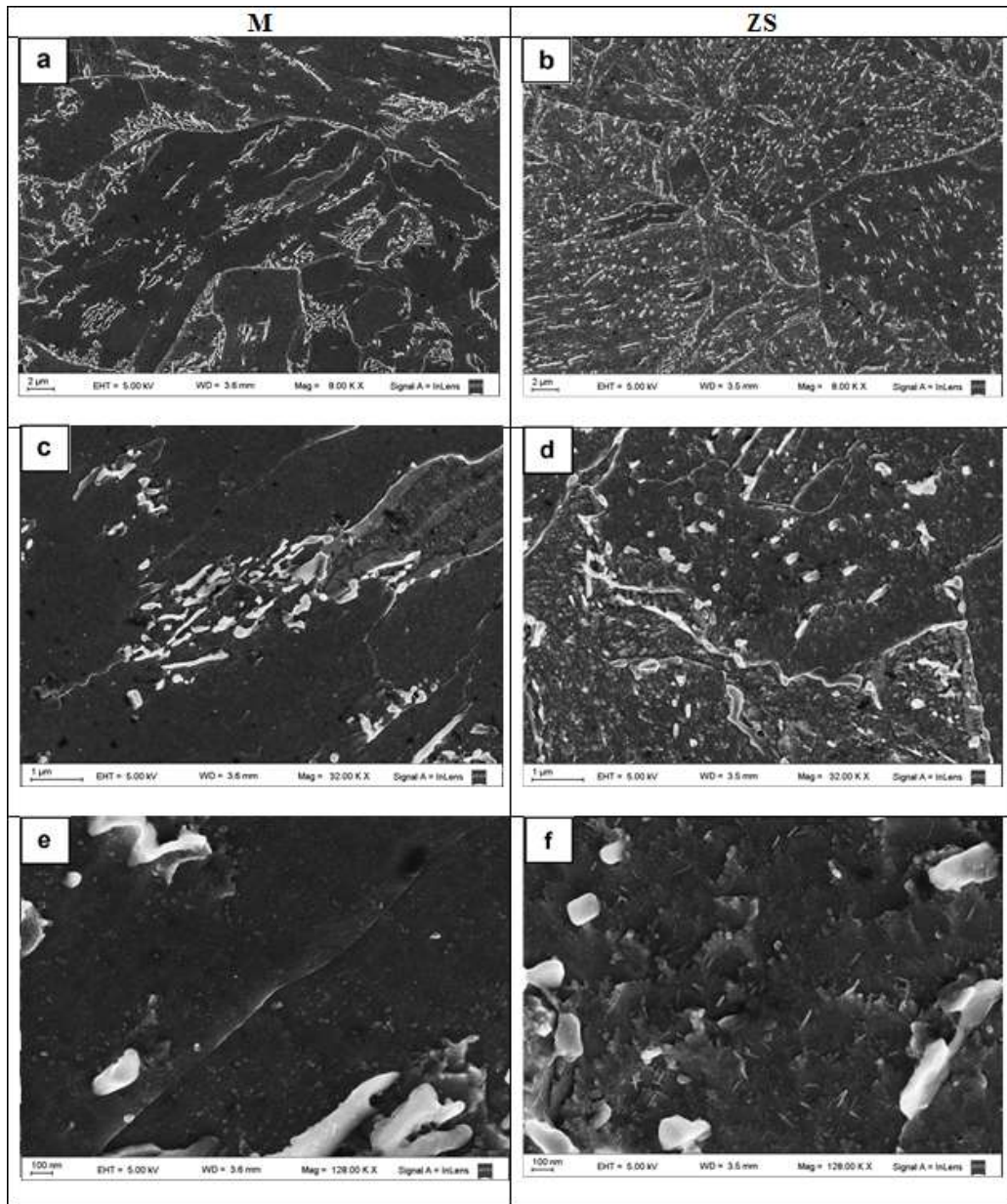


Figura 4.31. Micrografías SEM mostrando M y ZS de la probeta C.

4.2.3.2.1. Zona segregada: composición química

En la Figura 4.32 se muestra la traza de un conjunto de mediciones puntuales efectuadas con microsonda electrónica siguiendo una línea que abarca la distancia entre dos puntos de la matriz (A-B) atravesando una zona segregada.

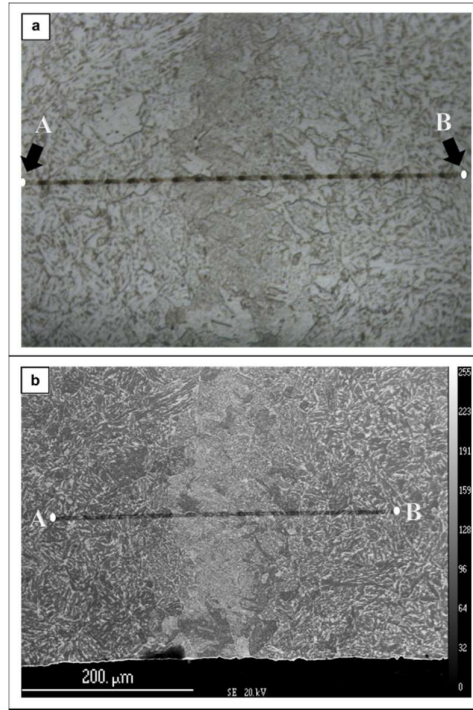


Figura 4.32. (a) Micrografía óptica y (b) micrografía electrónica (imagen de electrones secundarios) de la línea analizada en la microsonda electrónica desde el punto A al punto B, que abarca la distancia entre dos puntos de la matriz (A-B) atravesando una zona segregada.

Por su parte, la Figura 4.33 permite advertir un ligero incremento en la concentración de Mn, Ni y Mo al atravesar la zona segregada.

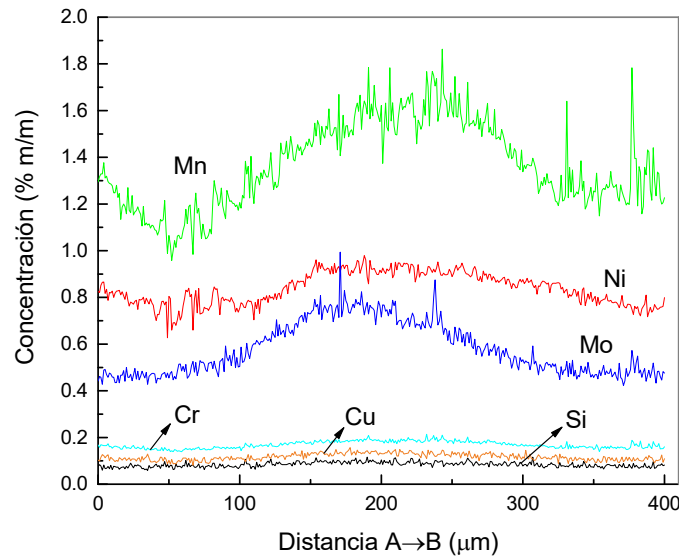


Figura 4.33. Variación de la concentración medida de las especies químicas en la zona segregada usando microsonda electrónica.

Este resultado sugiere que el acero SA 508 puede exhibir niveles considerables de segregación química, los cuales pueden, a su vez, influir significativamente en el comportamiento de las transformaciones de fase durante el tratamiento térmico. En el ejemplo mostrado, los elementos aleantes analizados (Mn, Mo y Ni) se concentraron preferencialmente en las zonas segregadas. Asimismo, cabe suponer que, con alta probabilidad, el C co-segrega hacia dichas zonas. La diferencia en la composición química entre las ZS y la M conduce a distintas microestructuras finales en cada una de las zonas y, previsiblemente, a diferentes propiedades mecánicas: las ZS tienen mayor dureza y, muy probablemente, menor tenacidad (ver sección 2.2.2.2.1). Estas variaciones podrían contribuir a la dispersión en las mediciones de tenacidad que a menudo se encuentran en esta y otras aleaciones ferríticas similares [83].

4.2.4. Inclusiones

Por medio de la microscopía óptica y electrónica de barrido con análisis EDS se analizaron las inclusiones presentes en el material.

En la Figura 4.34 se muestran micrografías de las inclusiones típicas encontradas en las distintas probetas del acero SA 508; éstas se presentan con forma y tamaño variables. Cabe mencionar que solo en la probeta A se hallaron inclusiones alineadas (“cadenas de inclusiones”) en la dirección circunferencial coincidente con la dirección principal de trabajado, Figura 4.35 (c).

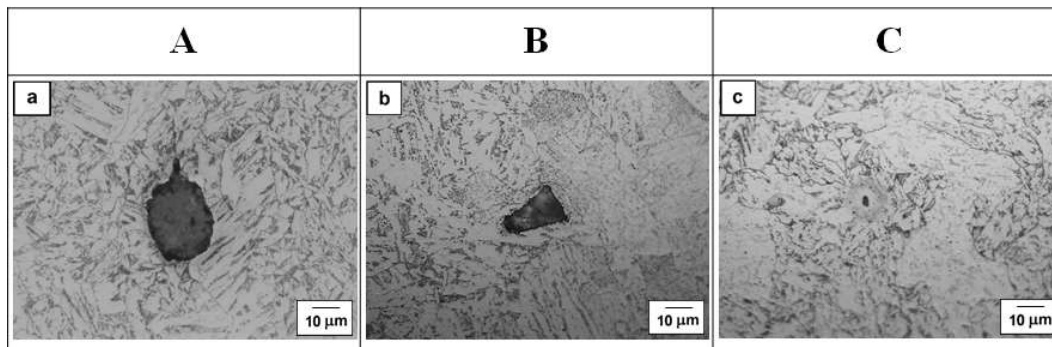


Figura 4.34. Micrografías ópticas de las inclusiones presentes en el acero SA 508: (a) Probeta A, (b) Probeta B y, (c) Probeta C.

En la Figura 4.35 se muestran micrografías SEM, y sus respectivos espectros EDS, de inclusiones observadas en la Muestra A. En la Figura 4.35(b) se observan picos de Al, O y Ca y en la Figura 4.35 (d), (e), (f) y (g) aparece además un pico de Mg. Esto señala que dentro del contenido inclusionario podrían identificarse óxidos complejos. Según lo informado en la bibliografía previa, podrían sugerirse óxidos de Al [47], Ca [84], y Mg o bien un óxido compuesto conteniendo Al, Ca y/o Mg [85] [86].

En este punto cabe señalar que el Mg, observado en el espectro EDS de algunas inclusiones, no está informado en la composición química de la Tabla 3.2. El hecho de que algunas de estas partículas contengan Mg puede atribuirse a reacciones entre el material fundido y la atmósfera, la escoria o el material refractario [85]. Por otra parte, elementos como el Ca, Mg, tierras raras o lantánidos suelen usarse para el control de forma de las inclusiones [6].

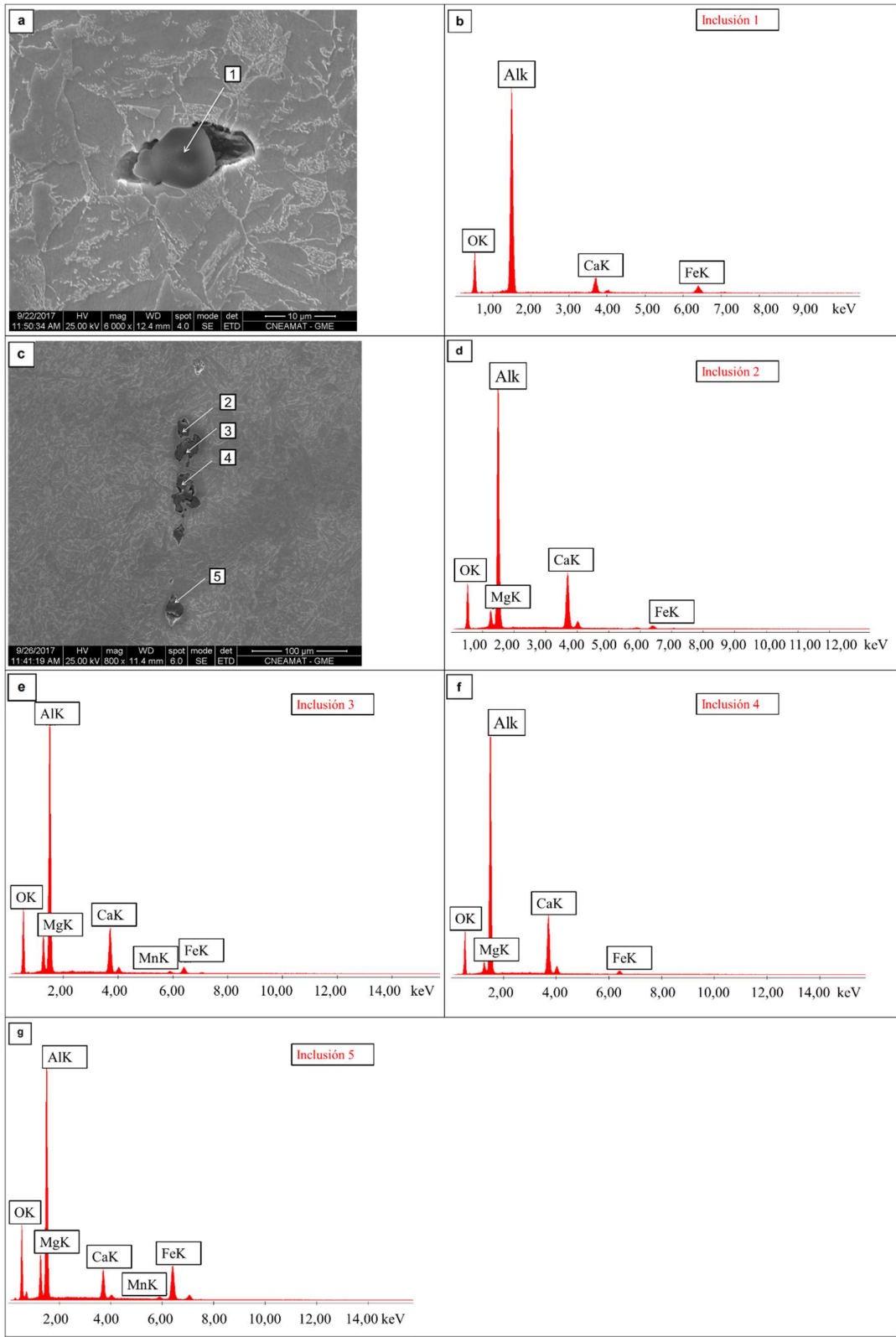


Figura 4.35. (a) Micrografía SEM de una inclusión encontrada en la Muestra A, con su correspondiente espectro EDS (b). (c) “Cadena de inclusiones” hallada en la Muestra A con los espectros EDS en diferentes posiciones (d), (e), (f) y (g).

4.2.5. Ensayo de dureza

En la Figura 4.36 se muestran los resultados obtenidos para el ensayo de dureza, en función de la distancia medida desde la pared interna del forjado. Se obtuvieron valores entre 58 y 60 HRA y se estimó un valor promedio de 59,3 HRA. A partir de dichos resultados, se puede afirmar que no se encontró variación apreciable de la dureza en el espesor del RPR.

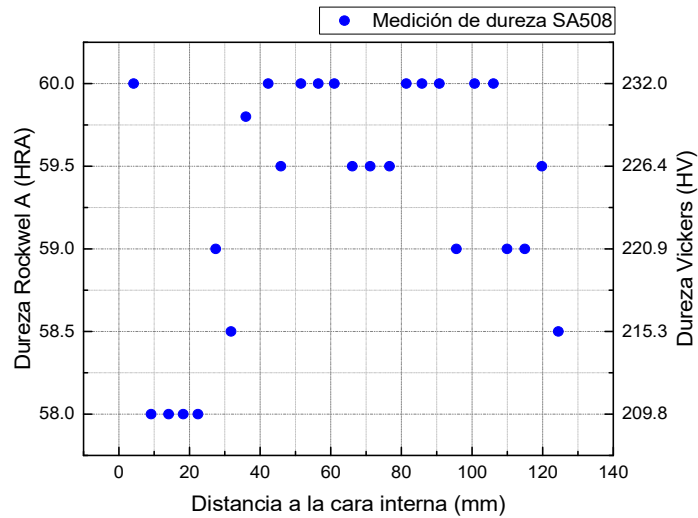


Figura 4.36. Ensayo de dureza Rockwell A en el acero SA 508.

4.2.6. Ensayo de microdureza

En la Figura 4.37 se graficaron los valores de microdureza Vickers obtenidos para la M y la ZS en cada muestra. La estructura más fina encontrada en las ZS conduce a valores de dureza más altos que los correspondientes a la M.

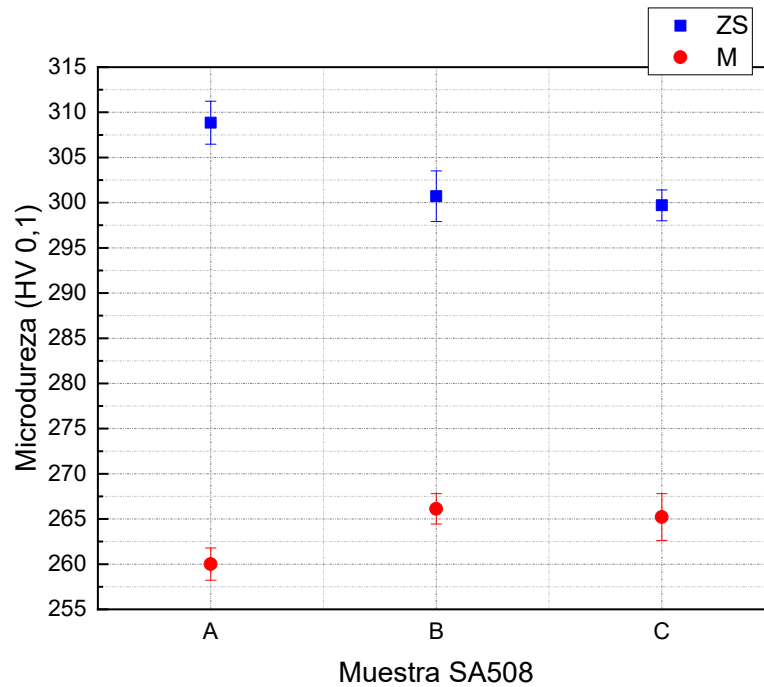


Figura 4.37. Promedio de los valores de microdureza Vickers medidos para la M y la ZS en la región más interna de la muestra A, el centro de la muestra B y la región más externa de la muestra C.

En la Tabla 4.5 se muestran los resultados de microdureza Vickers promedio obtenidos para la ZS y la matriz con sus respectivos errores:

	Zona Segregada	Matriz
Microdureza	303	264
Desviación Estándar (σ)	9,5	9
σ/\sqrt{n}	2,3	2

Tabla 4.5. Microdureza promedio en el acero SA 508 (ZS y M).

4.2.7. Caracterización microestructural por difracción de rayos X

4.2.7.1. Análisis general de la fase matriz

A partir del estudio por difracción de rayos X de las probetas A, B y C usando radiación $\text{Co K}\alpha$ se obtuvieron cuatro picos intensos correspondientes a la estructura ferrita, en el intervalo angular de 35° a 130° en 2θ . Los difractogramas correspondientes se exhiben en las Figura 4.38 (a), (b), (c) y (d), observándose que no hay variaciones significativas entre las tres muestras analizadas,

exceptuando el pico (1 1 0), para el que podría existir un ligero corrimiento en el caso de la muestra B.

Para la radiación $\text{Cu K}\alpha$ también se puede observar que no hay variación significativa entre los difractogramas obtenidos para las tres muestras mencionadas (Figura 4.39 (a), (b), (c), (d) y (e)). Empleando esta radiación, se pudieron observar cinco picos intensos correspondientes a la estructura ferrita en el intervalo de 30° a 130° en 2θ . Cabe mencionar que el tamaño del haz queda fijado por el arreglo experimental en el instrumento usado (rendijas, radio del goniómetro y ángulo de incidencia) mientras que el tamaño de la zona iluminada sobre la superficie de la muestra depende del ángulo de incidencia del haz, estimándose un valor de $\sim 1 - 1,5 \text{ cm}^2$ para dicha zona. En ningún caso se detectó la presencia de austenita retenida, hecho que es consistente con la descomposición de esta fase durante el tratamiento térmico de revenido del material.

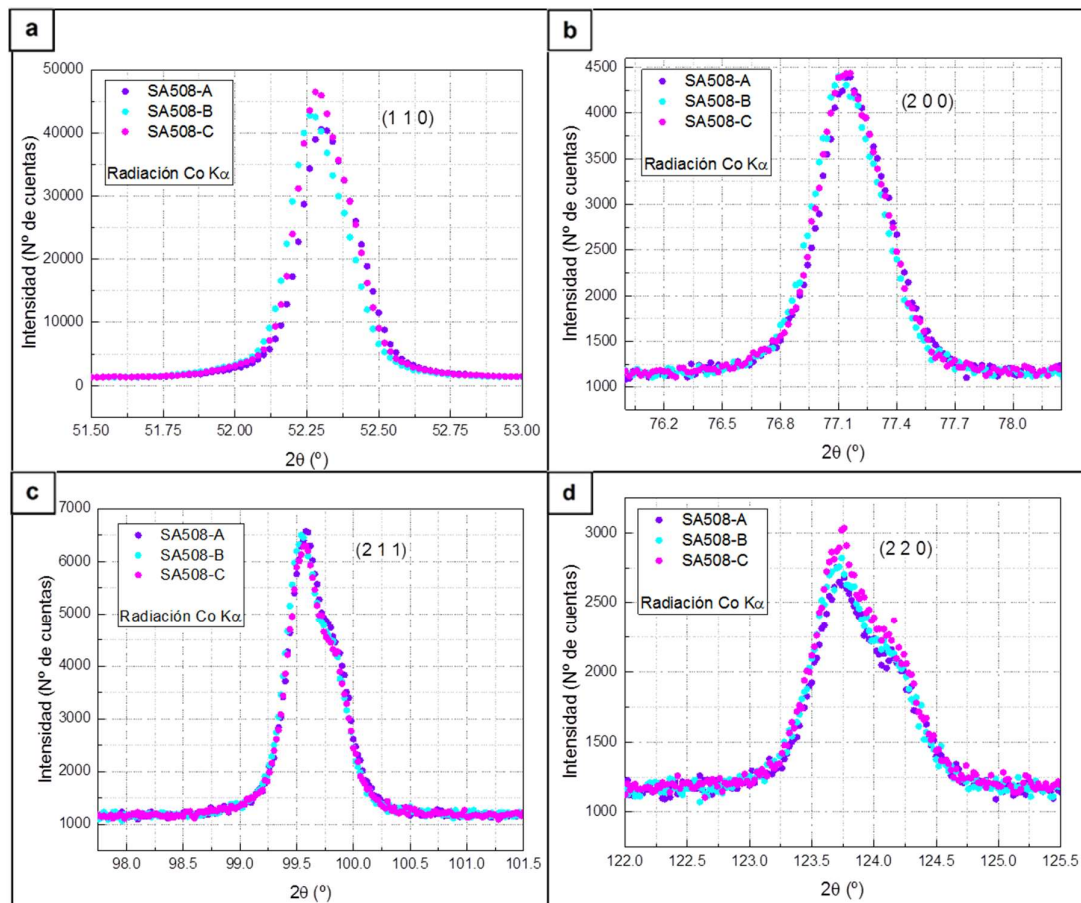


Figura 4.38. (a), (b), (c) y (d). Picos de difracción (1 1 0), (2 0 0), (2 1 1) y (2 2 0), respectivamente, de la estructura ferrita para las muestras A, B y C del acero SA 508 con radiación $\text{Co K}\alpha$.

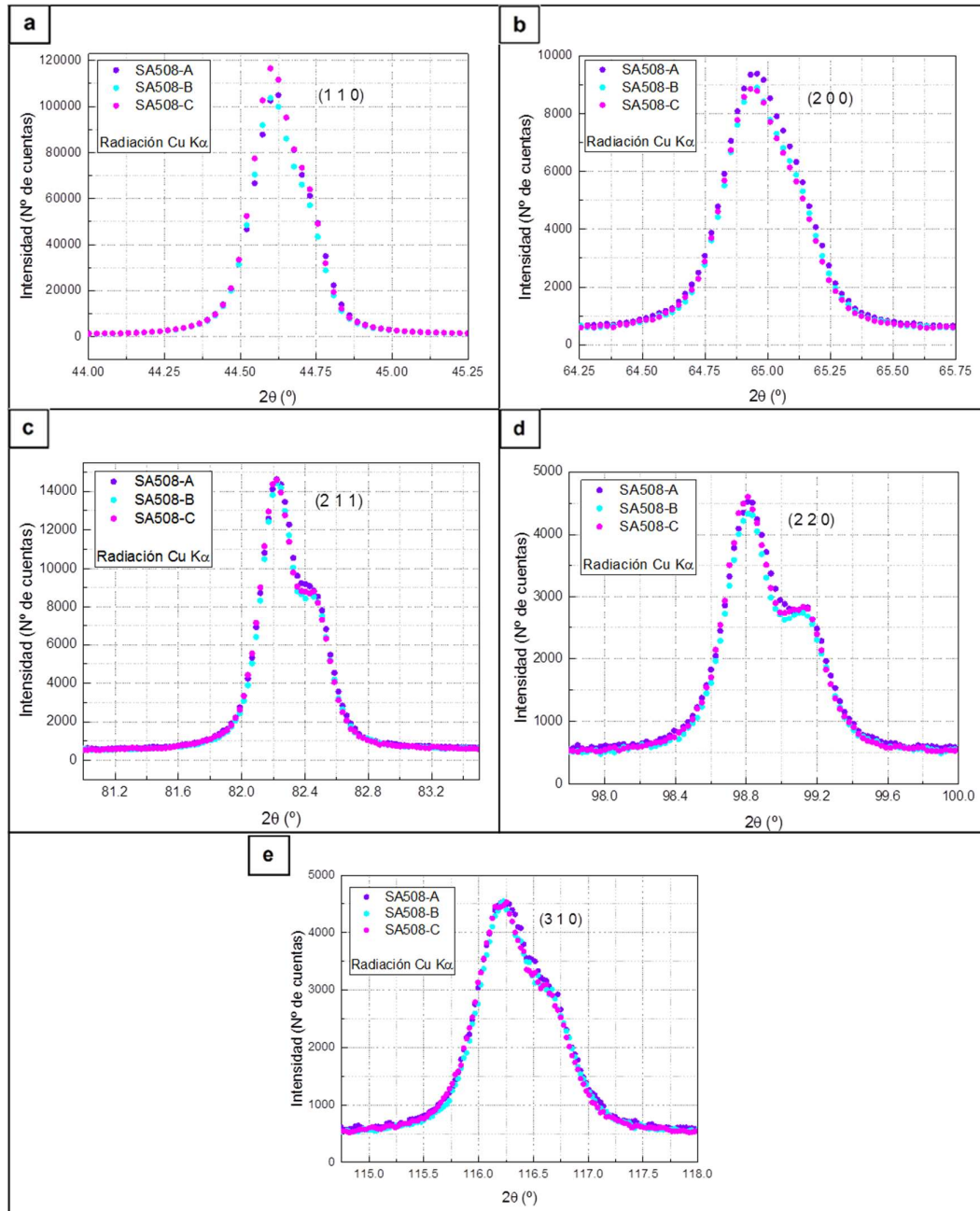


Figura 4.39. (a), (b), (c), (d) y (e). Picos de difracción (1 1 0), (2 0 0), (2 1 1), (2 2 0) y (3 1 0) respectivamente, de la estructura ferrita para las muestras A, B y C del acero SA 508 con radiación $\text{Cu K}\alpha$.

4.2.7.2. Identificación preliminar de segundas fases precipitadas

Se detectó claramente la presencia de la estructura cementita en las muestras A, B y C. En la Figura 4.40 y Figura 4.41 se exhibe la región angular que contiene a los picos asignados a la cementita, obtenida para la muestra (A) del acero SA 508 con radiación $\text{Co K}\alpha$ y $\text{Cu K}\alpha$

respectivamente; los picos detectados son los mismos para las tres muestras. En el caso de la radiación Co K_α la separación de picos (en particular, de los picos (1 0 2) y (1 1 2) de cementita y el pico (1 1 0) de ferrita) es mayor. Sin embargo, la presencia de un fondo significativo para esta radiación (Figura 4.40) y la mayor eficiencia del detector en el caso de la radiación Cu K_α , sumadas a la estrategia de colección de cuentas empleada en este último caso (que se describió en la sección 3.7.2 de la Parte Experimental), derivaron en una mejor definición de los picos eventualmente asignables a las segundas fases precipitadas al usar radiación Cu K_α (Figura 4.41).

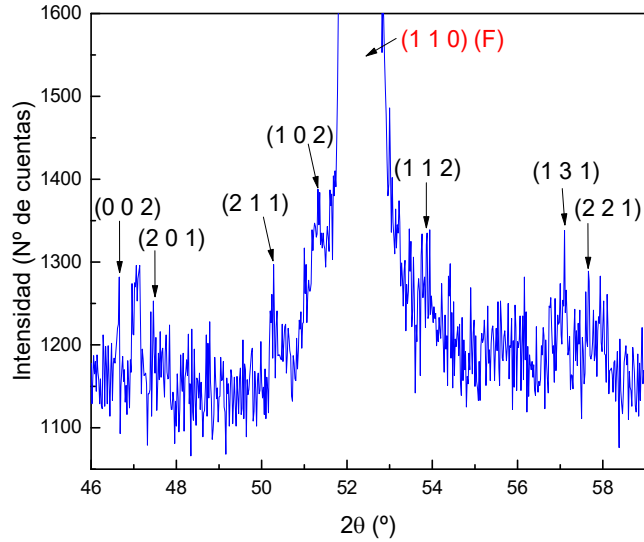


Figura 4.40. Picos de cementita con radiación Co K_α , muestra A. En rojo se señala el pico (110) correspondiente a la ferrita.

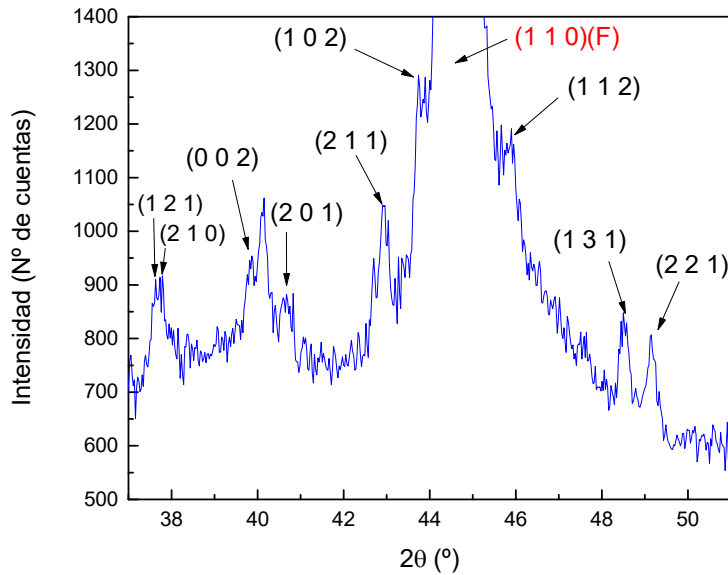


Figura 4.41. Picos de cementita con radiación Cu K_α , muestra A. En rojo se señala el pico (110) correspondiente a la ferrita.

En la Figura 4.42, Figura 4.43 y Figura 4.44 se muestra una ampliación de los difractogramas obtenidos para las muestras A, B y C utilizando radiación Cu K α , en donde se observan picos de baja intensidad en buena correspondencia con picos de la estructura cementita. Por otra parte, solo un pico de difracción ($2\theta \approx 42,65^\circ$) podría eventualmente ser asignable a la fase Mo $_2$ C; esta asignación no es suficiente para considerar identificada a dicha fase. Los picos de referencia de las fases propuestas se han tomado de la ya mencionada base de datos del ICCD.

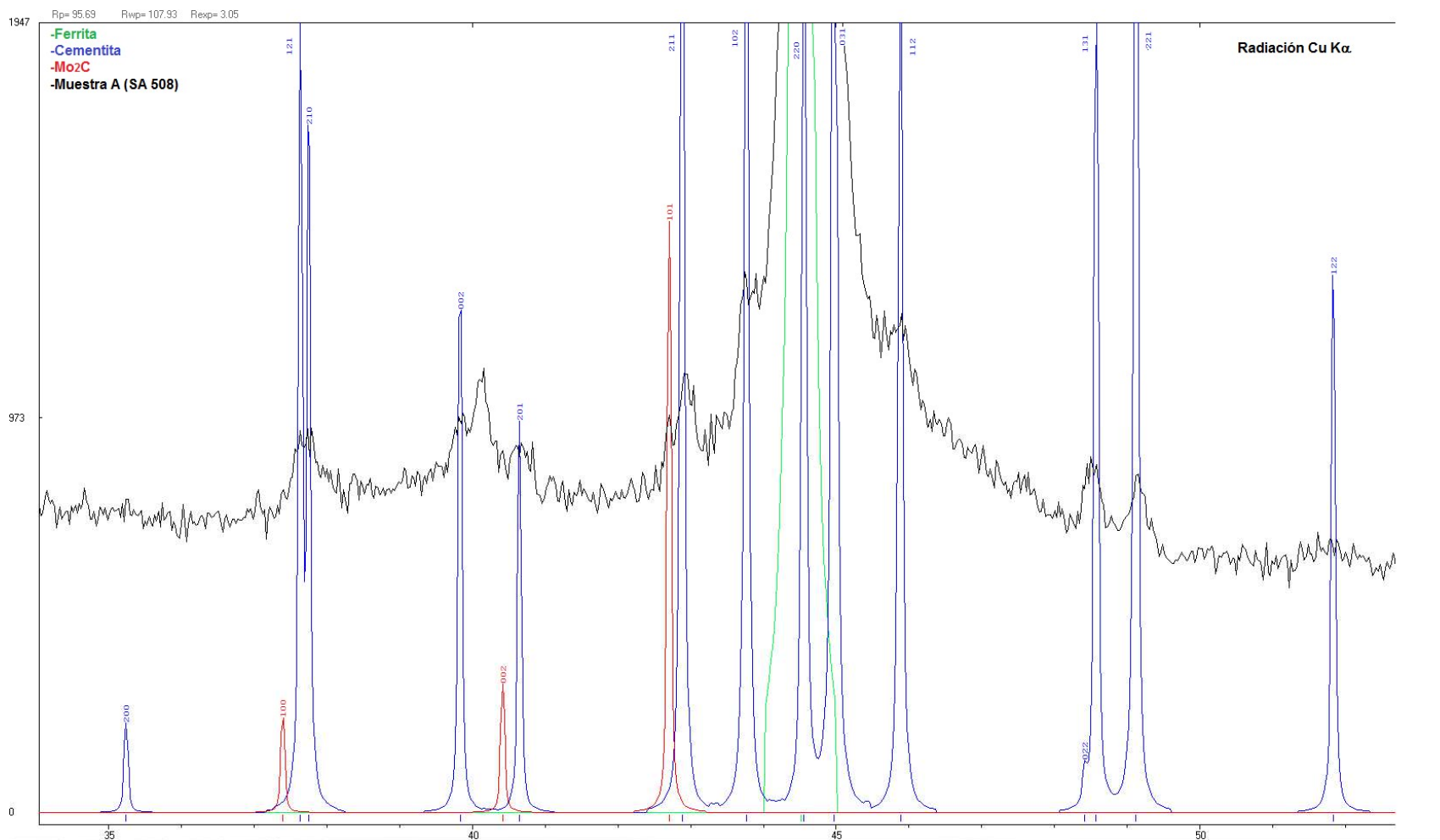


Figura 4.42. Ampliación del difractograma correspondiente a la muestra A - acero SA 508 (radiación: Cu K α).

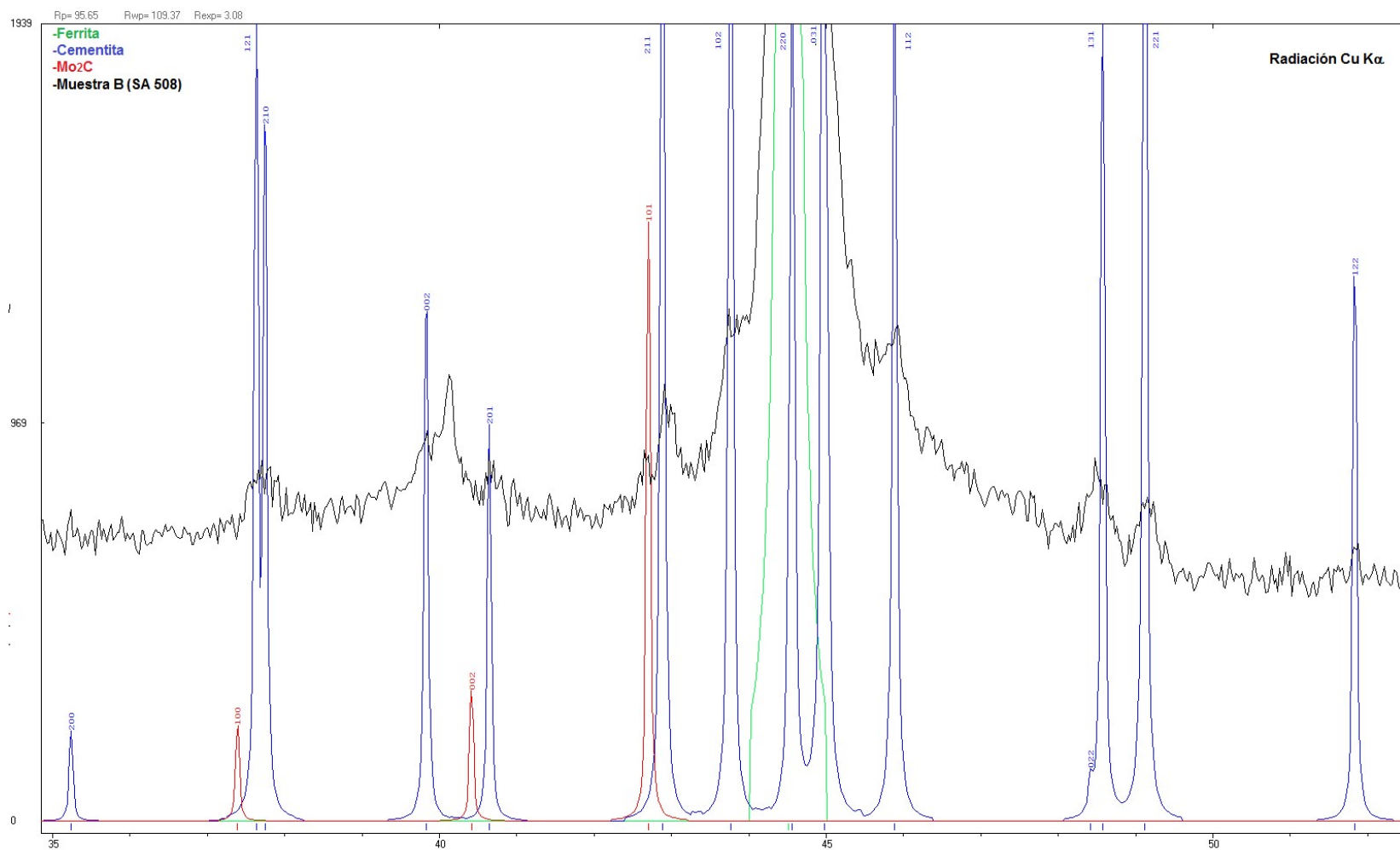


Figura 4.43. Ampliación del difractograma correspondiente a la muestra B - acero SA 508 (radiación: Cu K α).

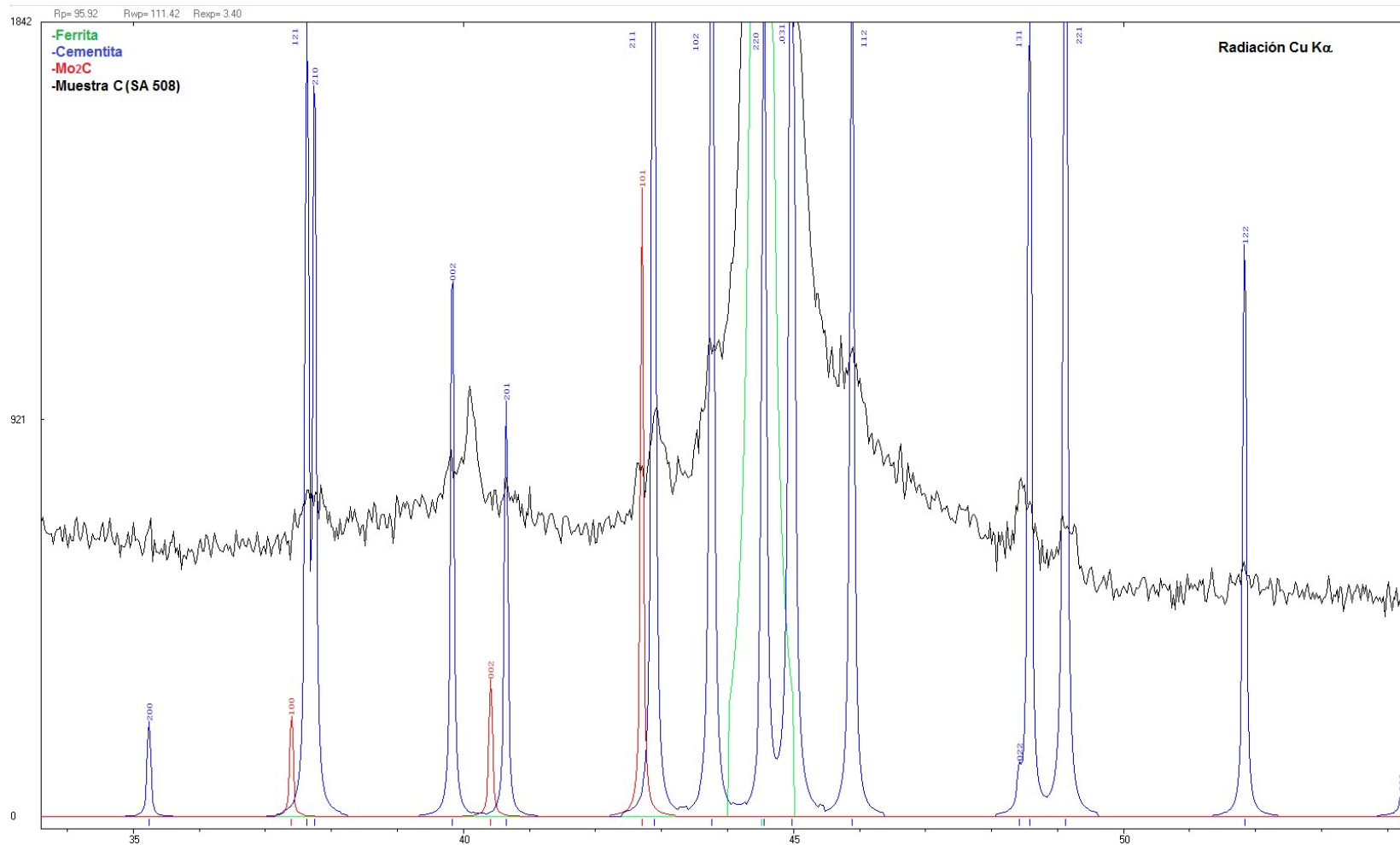


Figura 4.44. Ampliación del difractograma correspondiente a la muestra C - acero SA 508 (radiación: Cu K α).

4.2.7.3. Análisis de anchos integrales aparentes de la fase matriz

Como se indicó en la sección 3.7.3 de la Parte Experimental, se empleó el programa Winplotr para estimar los anchos aparentes (integrales y a altura mitad) de los picos de la matriz ferrítica a partir del ajuste de los picos de difracción experimentales obtenidos con radiación $\text{Cu K}\alpha$.

En la Figura 4.45 y Figura 4.46 se han graficado los resultados obtenidos mediante el procedimiento que se describe con detalle en el Apéndice. Cabe mencionar que, además de su naturaleza ferrítica, este material presenta un revenido a muy alta temperatura, lo que disminuye significativamente la cantidad de dislocaciones y la microdeformación en el estado de recepción. Esto podría explicar el grado de homogeneidad en los anchos aparentes integrales (Figura 4.45) y a altura mitad (Figura 4.46) que se observan en las muestras A, B y C. Asimismo, se puede observar un ligero aumento de los anchos aparentes integrales y a altura mitad desde las regiones C o B de la muestra primaria hacia la región A. Si bien el incremento es extremadamente pequeño y cae dentro del margen de error experimental, se detecta de manera consistente para todos los picos de difracción, lo cual podría sugerir que la región A posee, aún después del tratamiento de revenido prolongado, la “huella” de una estructura “promedio” más fina (consistente con una fracción mayor de zona segregada) o bien más deformada. Esta observación estaría en línea con la presencia de una mayor fracción de zona segregada en la zona de la muestra A iluminada por el haz.

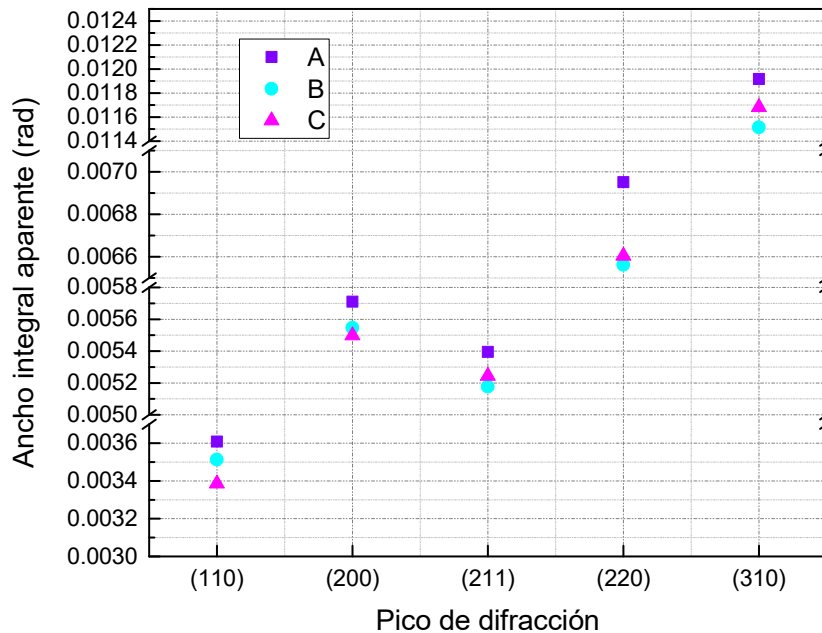


Figura 4.45. Anchos integrales aparentes correspondientes a los diferentes picos de la estructura ferrita para las muestras A, B y C del acero SA 508.

Por otra parte, debe señalarse que, a diferencia de lo observado para el acero SA 533 B1 y precisamente en virtud del carácter revenido de este material, la comparación entre los anchos integrales aparentes aquí presentados y aquéllos determinados para la muestra patrón de Si (ver

Figura 4.14) indica que ya no se observa rigurosamente la condición $\beta_{\text{acero}} \geq 2\beta_{\text{Si}}$ para cada ángulo considerado, por lo que las determinaciones cuantitativas que siguen deben ser consideradas con precaución.

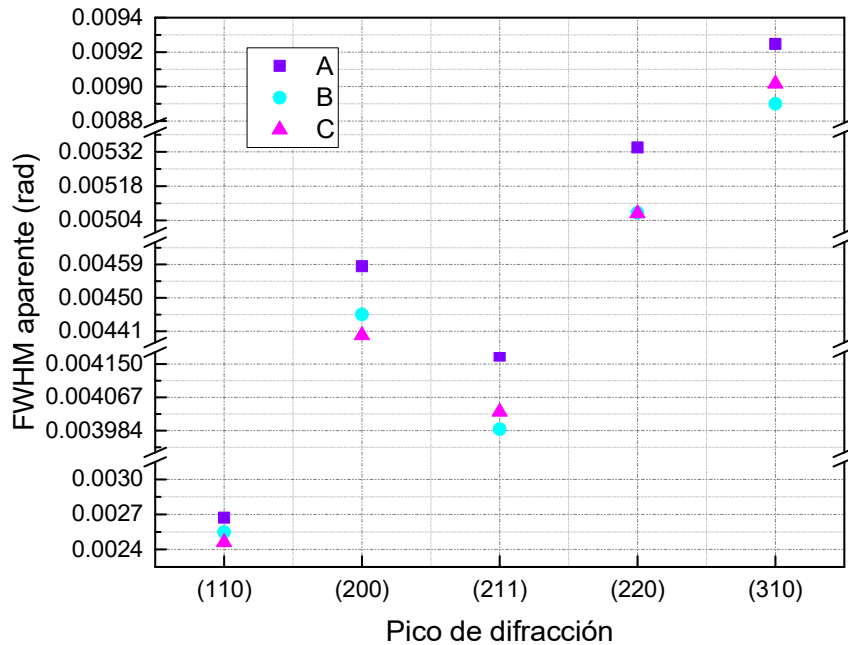


Figura 4.46. Anchos a altura mitad aparentes correspondientes a los diferentes picos de la estructura ferrita para las muestras A, B y C del acero SA 508.

4.2.7.4. Análisis de los anchos físicos, la microdeformación y el tamaño de dominio de difracción

Con el mismo procedimiento empleado para el material SA 533 (véase sección 4.1.7) se calcularon los anchos integrales físicos y se estimaron los valores de la microdeformación y el tamaño de dominio de difracción asociados a cada pico de difracción.

En la Figura 4.47 se muestra el ancho integral físico –medido en radianes- para cada uno de los picos de difracción de las tres probetas analizadas (esto es, los tres cortes de la muestra primaria) del acero SA 508. Se observa que los valores obtenidos para cada probeta son similares, consistentemente con la condición de revenido del material; sin embargo, existe una ligera tendencia que indicaría que el ancho aumenta en la región próxima a la cara interna de la muestra primaria. Esto podría estar asociado con el aumento de la presencia de zonas segregadas en dicha región.

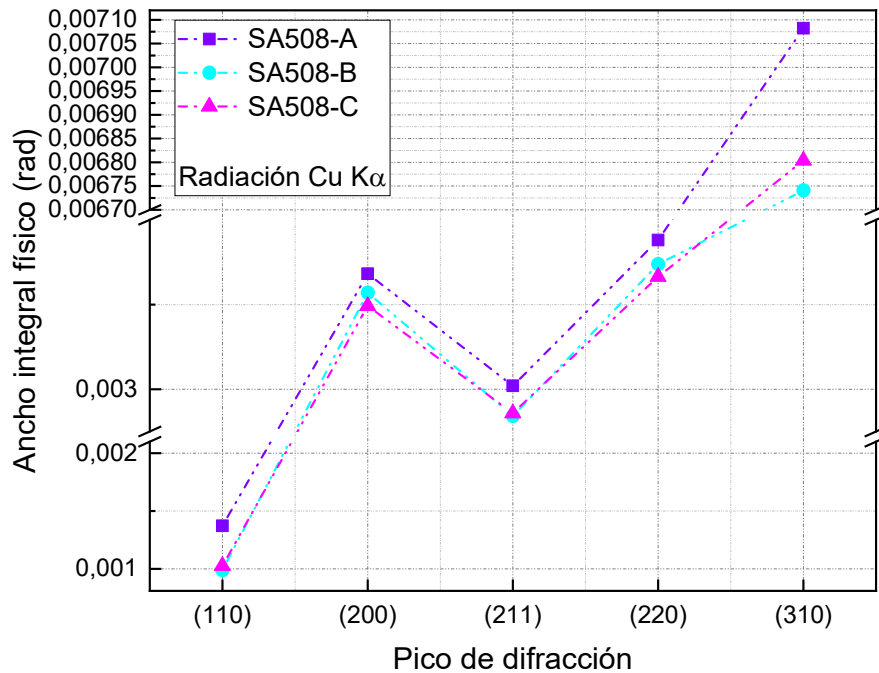


Figura 4.47. Anchos integrales físicos obtenidos a partir del análisis de los picos de difracción de rayos X en las muestras A, B y C del acero SA 508.

La Figura 4.48 y la Tabla 4.6 muestran los valores de microdeformación obtenidos para cada pico. Se observa que la microdeformación presenta un ligero incremento hacia la cara interna de la muestra primaria, es decir hacia la región con mayor presencia de zonas segregadas.

En lo que respecta a tamaños de dominio de difracción (Figura 4.49 y Tabla 4.6) se detectó una tendencia distinta, a saber, un incremento de los tamaños de dominio hacia la región central de la muestra primaria, asociado solamente a los picos (2 0 0), (2 1 1) y (2 2 0). Esto sería consistente con una velocidad de enfriamiento más lenta en dicha región, aunque debe reiterarse que en ese caso se estaría en presencia de una “huella” remanente luego del proceso de revenido de alta temperatura del material. Además, resulta clara la presencia de anisotropía, es decir, la existencia de una variación en el tamaño de dominio de difracción según la dirección cristalográfica considerada.

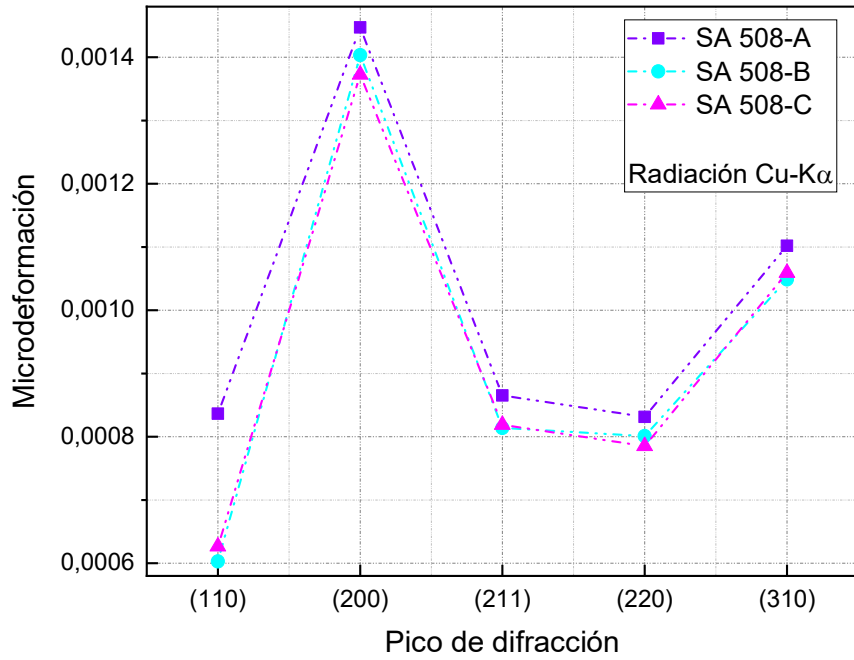


Figura 4.48. Microdeformación obtenida a partir del análisis del ancho de los picos de difracción de rayos X en las muestras A, B y C del acero SA 508.

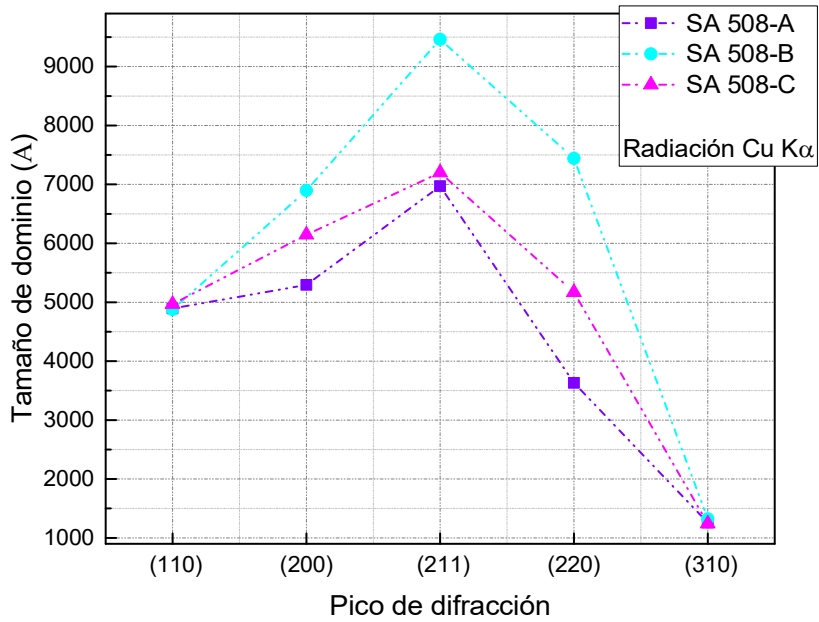


Figura 4.49. Tamaños de dominio de difracción obtenidos a partir del análisis del ancho de los picos de difracción de rayos X en las muestras A, B y C del acero SA 508.

En la Tabla 4.6 se muestra un resumen de los valores hallados a partir del análisis del perfil de línea de los picos de difracción de rayos X:

Muestras SA 508	Pico	β^* (rad)	$\langle D_v \rangle = 1/\beta^*$ (Å)	ϵ
A	1º pico: (1 1 0)	$1,4 \times 10^{-3}$	4895	$8,4 \times 10^{-4}$
	2º pico: (2 0 0)	$3,7 \times 10^{-3}$	5294	$1,4 \times 10^{-3}$
	3º pico: (2 1 1)	$3,0 \times 10^{-3}$	6970	$8,7 \times 10^{-4}$
	4º pico: (2 2 0)	$3,9 \times 10^{-3}$	3630	$8,3 \times 10^{-4}$
	5º pico: (3 1 0)	$7,1 \times 10^{-3}$	1259	$1,1 \times 10^{-3}$
B	1º pico: (1 1 0)	$9,9 \times 10^{-4}$	4877	$6,6 \times 10^{-4}$
	2º pico: (2 0 0)	$3,6 \times 10^{-3}$	6896	$1,4 \times 10^{-3}$
	3º pico: (2 1 1)	$2,8 \times 10^{-3}$	9461	$8,1 \times 10^{-4}$
	4º pico: (2 2 0)	$3,7 \times 10^{-3}$	7441	$8,0 \times 10^{-4}$
	5º pico: (3 1 0)	$6,7 \times 10^{-3}$	1322	$1,0 \times 10^{-3}$
C	1º pico: (1 1 0)	$1,0 \times 10^{-3}$	4967	$6,3 \times 10^{-4}$
	2º pico: (2 0 0)	$3,5 \times 10^{-3}$	6145	$1,4 \times 10^{-3}$
	3º pico: (2 1 1)	$2,9 \times 10^{-3}$	7199	$8,2 \times 10^{-4}$
	4º pico: (2 2 0)	$3,7 \times 10^{-3}$	5168	$7,9 \times 10^{-4}$
	5º pico: (3 1 0)	$6,8 \times 10^{-3}$	1241	$1,1 \times 10^{-3}$

Tabla 4.6. Resumen de los valores de microdeformación y tamaño de dominio de difracción determinados a partir del análisis del perfil de línea de los picos de difracción de rayos X. ϵ : microdeformaciones, $\langle D \rangle$: tamaño de dominio de difracción [78].

4.3. Comparación de los resultados obtenidos para los aceros SA 533 y SA 508

En la Figura 4.50 se realiza una comparación entre los anchos integrales de las muestras de los aceros SA 533 (luego de los ciclos térmicos de simulación de condiciones de soldadura) y SA 508 (en estado de recepción). Los anchos integrales aparentes son mayores, para todas las velocidades de enfriamiento, en el acero SA 533, lo que indicaría mayor microdeformación y/o menor tamaño de dominio de difracción con respecto a las muestras analizadas del acero SA 508. Este resultado es consistente con el estado revenido de este último material.

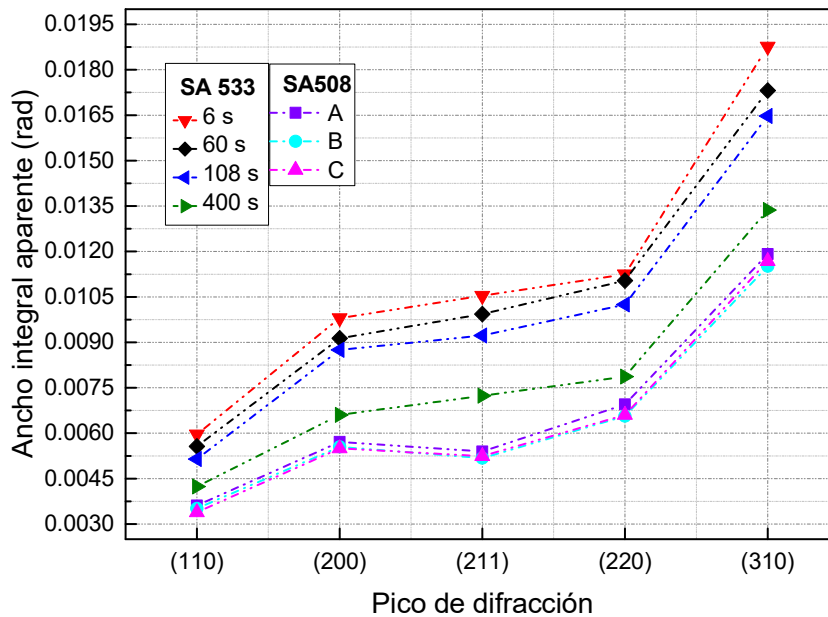


Figura 4.50. Comparación de los anchos integrales aparentes vs. picos de difracción para las muestras de los aceros SA 533 y SA 508.

En la Figura 4.51 se comparan los anchos integrales físicos obtenidos para todas las muestras de los aceros SA 533 y SA 508. En acuerdo con las tendencias esperadas, se observan anchos integrales similares para las muestras del SA 508 y, a su vez, inferiores a los determinados para las muestras del SA 533. Al mismo tiempo, estas últimas presentan anchos menores a $t_{8/5}$ mayores.

Por otra parte, la Figura 4.52 y Figura 4.53 muestran una comparación de los valores de microdeformación y tamaño de dominio de difracción, respectivamente, entre los dos aceros estudiados. En ambos casos se corrobora en general la tendencia cualitativa esperada, esto es, tamaños de dominio mayores y microdeformaciones menores para el material revenido (SA 508). La excepción, como ya se mencionó, viene dada por el comportamiento anómalo de los valores de microdeformación para la muestra de acero SA 533 enfriada con un $t_{8/5}$ igual a 6 segundos (Figura 4.18); una propuesta de explicación para estos resultados ya fue dada en la sección 4.1.7.

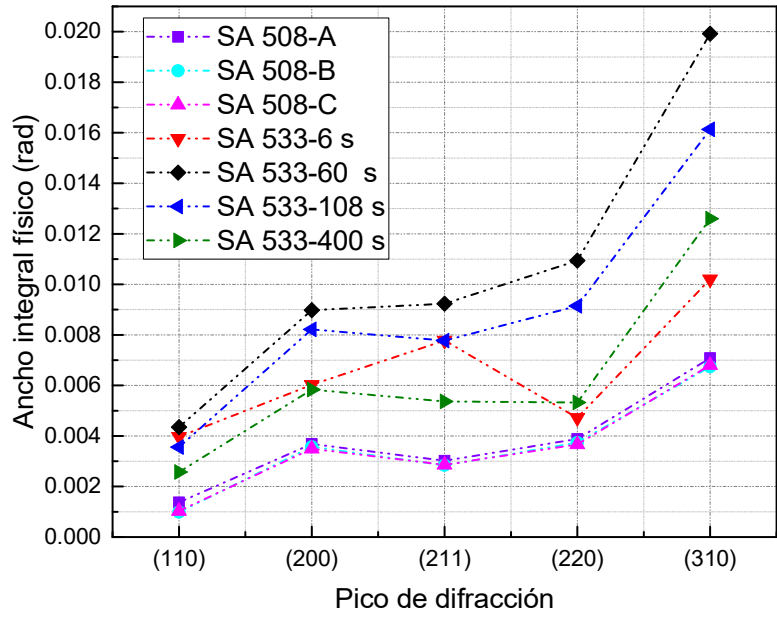


Figura 4.51. Anchos integrales físicos vs. picos de difracción para las muestras de los aceros SA 533 y SA 508.

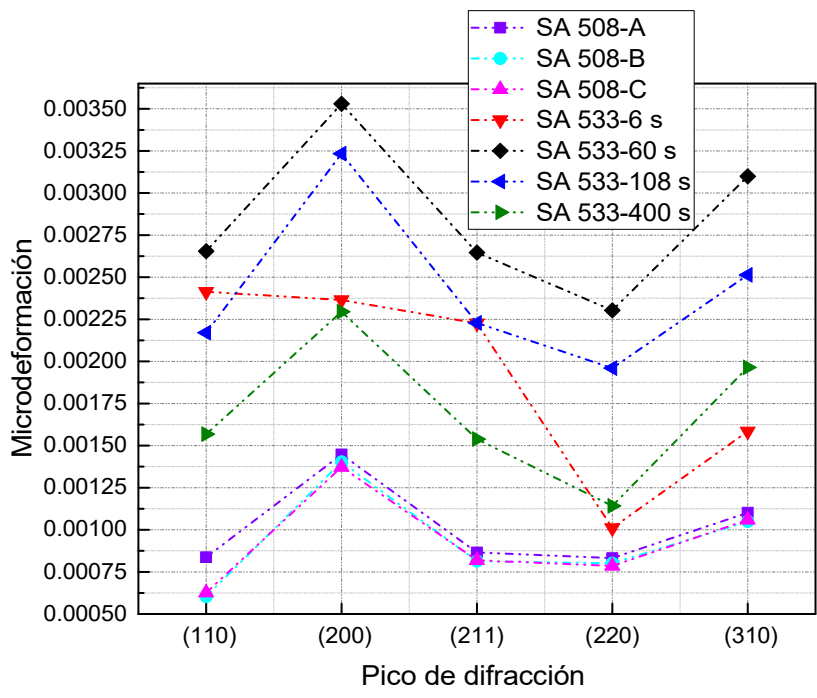


Figura 4.52. Microdeformación vs. pico de difracción para las muestras de los aceros SA 533 y SA 508.

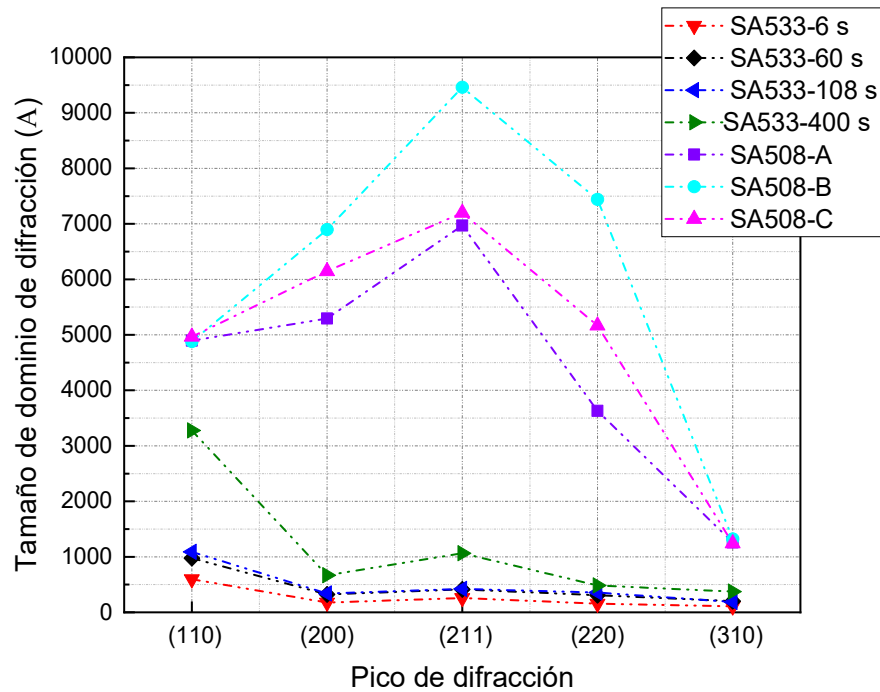


Figura 4.53. Tamaños de dominio de difracción vs. picos de difracción para las muestras de los aceros SA 533 y SA 508.

4.4. Difracción de Rayos X: discusión de los resultados

En esta Tesis se utilizó la técnica de difracción de rayos X con el objetivo último de evaluar su utilidad en el análisis microestructural de aceros de aplicación en reactores nucleares de tipo PWR. En este sentido, se estudiaron dos aceros de composición química similar que presentaban, sin embargo, marcadas diferencias en cuanto al tratamiento térmico recibido, y, por ende, en la microestructura desarrollada. En efecto, el acero SA 533 fue sometido a ciclos de enfriamiento continuo a partir de una temperatura de austenizado suficientemente alta como para simular la ZAC de un cordón de soldadura, mientras que el acero SA 508 se estudió en el estado microestructural de recepción, es decir, templado y revenido a alta temperatura luego de sufrir ciclos termomecánicos que involucraron etapas de austenizado a temperaturas sensiblemente inferiores a las utilizadas para el SA 533. Así, el tamaño de grano austenítico desarrollado en uno y otro caso, y la condición de revenido, son factores clave de influencia a la hora de controlar los tamaños característicos en la microestructura final. En lo que sigue, se discutirán aspectos de la aplicación de esta técnica usando como marco de contexto lineamientos teóricos desarrollados en la literatura previa.

4.4.1. Tamaño de paquete, tamaño de bloque y tamaño de listón en los constituyentes martensita y bainita

Las transformaciones bainítica y martensítica pueden conceptualizarse como divisiones de un grano austenítico en unidades y subunidades, que poseen una organización jerárquica en distintas clases de complejidad creciente de acuerdo con los *grados de desorientación entre unidades y subunidades adyacentes*. Para el tipo de acero estudiado en esta Tesis, la mínima subunidad de la estructura martensítica en cuanto a tamaño (definido éste en términos morfológicos, es decir, sobre la base de observaciones microscópicas que proveen límites identificables) suele denominarse *listón*; a su vez, dentro de un antiguo grano austenítico los listones de martensita se agrupan en *bloques* (separados por límites con desorientaciones de bajo ángulo) y éstos en *paquetes* (separados por límites con desorientaciones de ángulo mayor) (Figura 4.54) [87]. Esta clasificación refina la ya introducida en la Revisión Bibliográfica de esta Tesis. Para la bainita puede definirse una organización jerárquica similar.

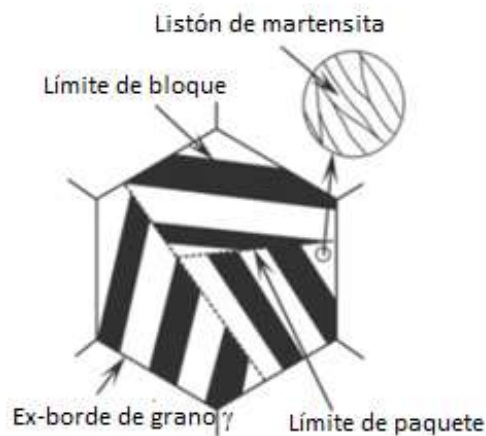


Figura 4.54. Diagrama esquemático que muestra la morfología característica de la martensita en listones en un antiguo grano austenítico [87]

Por otra parte, el desarrollo y aplicación de nuevas técnicas de caracterización y la consideración de las relaciones microestructura-propiedades ha conducido paulatinamente a distintas interpretaciones del concepto “tamaño”. Así, al “tamaño morfológico” de unidades y subunidades obtenido a partir de las técnicas de microscopía electrónica de barrido (con imágenes de electrones secundarios o retrodifundidos) y/o transmisión (con el registro añadido de las relaciones de orientación entre unidades o subunidades vecinas, aunque limitado a observaciones de carácter local), se ha agregado la consideración de un “tamaño de grano efectivo” en las distintas estructuras, entendido como aquel que presenta una correlación fuerte con la mejora o deterioro de una propiedad mecánica determinada (distintas propiedades mecánicas supondrán distintos tamaños efectivos). Por otra parte, el surgimiento de la técnica EBSD (Difracción de Electrones Retrodifundidos) ha permitido el “mapeo” de las orientaciones cristalinas y la clasificación detallada de los límites de dominios cristalinos en cuanto a su desorientación (bordes de alto y bajo ángulo, con ángulos de tolerancia seleccionables) en zonas de mayor tamaño de una probeta (es decir, de un modo no local) y, por consiguiente, caracterizar con una mayor precisión los tamaños involucrados para cada una de las clases arriba mencionadas. Finalmente, la difracción

de rayos X proporciona, como ya se señaló, una noción de “tamaño” relacionada con la mínima unidad cristalina que produce una dispersión coherente de la radiación, esto es, el cristalito. Este tamaño no posee, en general, una relación directa con las propiedades mecánicas, pero sí puede ser un indicador cualitativo del grado de refinamiento de una estructura en términos, por ejemplo, del tamaño morfológico.

La comparación entre las estructuras martensítica y bainítica en lo relativo a las morfologías y tamaños de las unidades y subunidades no permite determinar un patrón universal de comportamiento. En otras palabras, las morfologías y tamaños son, para cada una de ellas, fuertemente dependientes de la composición química del acero considerado, de las condiciones de procesamiento termomecánico e incluso de la ocurrencia de ambas transformaciones, ya sea en forma sucesiva o conjunta. De esta manera, aunque en términos generales la martensita poseerá una subestructura más fina que la bainita, no es inmediato predecir, en una matriz mixta o “duplex” martensita-bainita, una mayor o menor dimensión característica de las unidades y subunidades respectivas cuando se compara una estructura con la otra.

Así por ejemplo, el refinamiento del “tamaño efectivo” de la estructura general del acero (entendido ahora en términos de obstaculizar la propagación de una fisura) por la vía de subdivisiones sucesivas de la austenita durante el enfriamiento continuo -transformando la austenita primero a bainita y luego a martensita- ha sido utilizado para optimizar propiedades mecánicas tales como la tenacidad a la fractura. En este orden de ideas, Ohmori, Ohtani y Kunitake [88] examinaron la microestructura de un acero de bajo carbono, baja aleación y alta resistencia luego de ciclos térmicos específicamente diseñados para producir microestructuras finales que contuvieran una cierta fracción de bainita en una matriz mayoritariamente martensítica, a saber, austenizado a 1200 °C por 15 minutos, templado en diferentes medios refrigerantes y luego revenido. Utilizando mediciones por microscopía óptica, encontraron que el tamaño de los **paquetes** bainíticos en las estructuras “duplex” bainita-martensita (12.0 μm) era considerablemente menor que el de los **paquetes** martensíticos (37.8 μm) y que la estructura “duplex” era la que poseía la mejor combinación de resistencia mecánica y tenacidad a la fractura. Explicaron este hallazgo sobre la base de la reducción de la “unidad de camino de fisura” en esta última estructura, asociando dicha unidad de camino al tamaño de paquete martensítico. El siguiente esquema (Figura 4.55), tomado de la mencionada publicación, ilustra la reducción del tamaño de paquete martensítico en la estructura dúplex y sugiere, adicionalmente, un “tamaño morfológico” de los **listones** de bainita menor que el de los **bloques** (agrupaciones de listones) de martensita en la estructura “dúplex”:

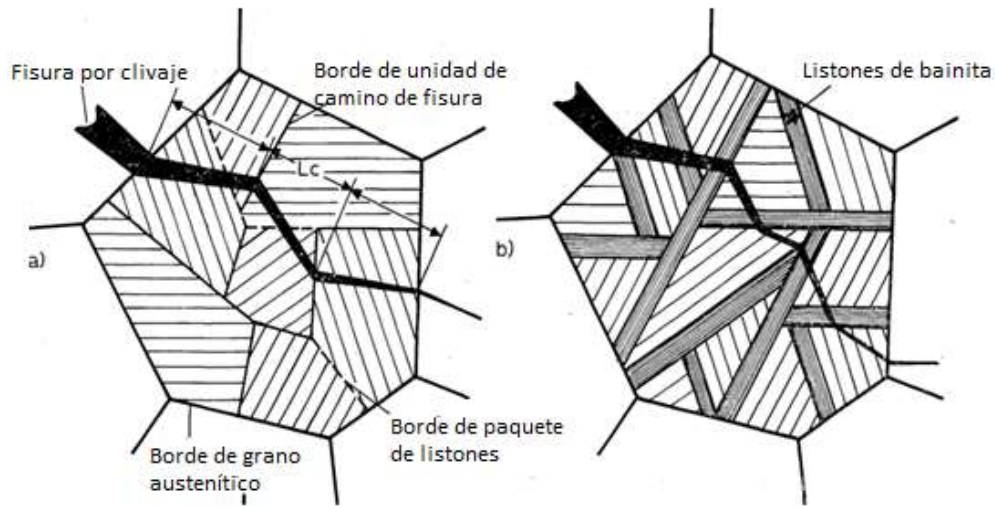


Figura 4.55. Propagación de una fisura en una estructura (a) martensítica (b) dúplex martensítico-bainítica e ilustración de las relaciones de tamaño entre los listones de ferrita bainítica y los bloques de martensita en la estructura dúplex formada luego de un enfriamiento continuo. L_c : unidad de camino de fisura [88].

Por su parte, Furuahara y col. [89] estudiaron detalladamente la cristalografía de la bainita superior en aleaciones Fe-9Ni-0.15, 0.3 y 0.5C (% p.) austenizadas a 1150 °C por 15 minutos y luego transformadas isotérmicamente a 450, 400 y 350 °C en períodos de tiempo variables, con un templado final. Con fines comparativos, realizaron también templados directos desde la temperatura de austenizado para obtener microestructuras martensíticas. Luego de cuidadosas mediciones de tamaños de **paquete** por técnicas de microscopía óptica y de tamaños de **bloque** usando EBSD, concluyeron que los bloques de bainita se refinaban con un descenso en la temperatura de transformación o una disminución en los contenidos de carbono; en contraste, los bloques y paquetes de la martensita en listones se refinaban con el incremento en el contenido de carbono. Las siguientes figuras (Figura 4.56 (a) y (b)), tomadas de la publicación correspondiente, ilustran con claridad las relaciones de tamaño entre las estructuras martensítica y bainítica en el caso analizado:

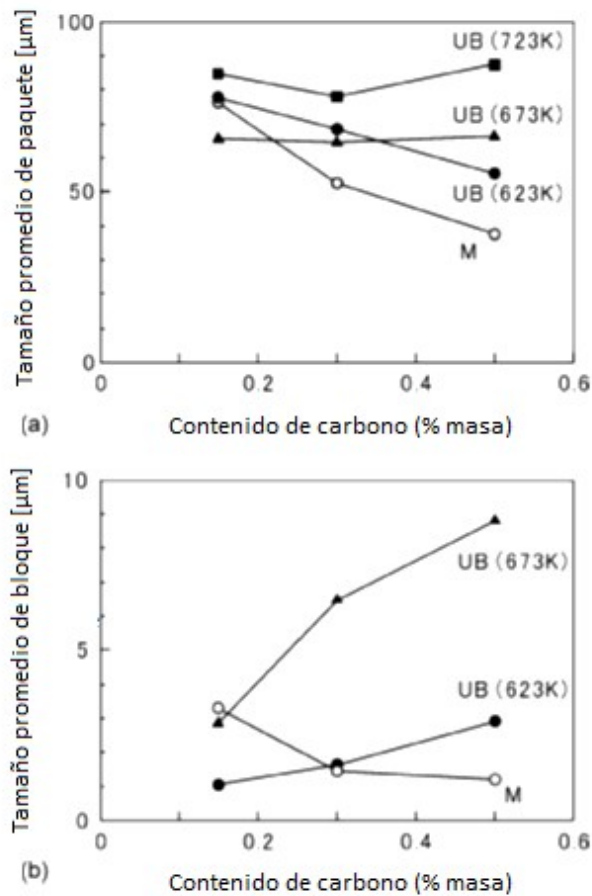


Figura 4.56. Relaciones de tamaño entre los paquetes y bloques de martensita y bainita en aleaciones Fe-9Ni-C con diferentes contenidos de C. UB: bainita superior (upper bainite), M: martensita [89].

Puede advertirse que los tamaños de paquete y bloque martensíticos no son, necesariamente, menores que sus correspondientes bainíticos.

En una línea de investigación similar, Luo y col. [90] estudiaron el efecto de la subestructura sobre la tenacidad de una estructura mixta martensita/bainita en un acero de bajo carbono de tipo Fe5Ni-CrMnMoVSi-0.1C austenizado a 1300 °C por una hora y luego revenido a 640 °C por dos horas, después de ser enfriado a 4 velocidades significativamente diferentes (temple en agua, temple en aceite, enfriamiento rápido en aire y cubierta con arena). Las técnicas de caracterización empleadas fueron, nuevamente, MO, SEM, TEM y EBSD. De acuerdo con la velocidad de enfriamiento, estos autores lograron muestras con diferentes fracciones de martensita y bainita; en particular, la muestra templada en agua exhibió una estructura completamente martensítica. Observaron, al mismo tiempo, un descenso en los tamaños de paquete y bloque a medida que se incrementaba dicha velocidad; sin embargo, el tamaño de **listón** registró una variación solo marginal, pasando de 385 a 371 nm entre las velocidades mínima y máxima respectivamente. Finalmente, a partir de ensayos de tracción e impacto postularon que el tamaño de bloque posee

una influencia mayor que el tamaño de paquete en lo que hace al control de la tenacidad, esto es, *el tamaño de bloque es el “tamaño de grano efectivo”* para esta aleación.

4.4.2. Tamaños de grano efectivos y relaciones de tamaño entre los microconstituyentes bainita y martensita en aceros de bajo carbono y baja aleación

Un resultado diferente al obtenido por Ohmori, Ohtani y Kunitake fue informado por Lee y col. [91] para aleaciones modelo del tipo SA 508 Gr. 4N (una variante del acero SA 508 Gr. 3 Cl. 1 estudiado en la presente Tesis) tratadas térmicamente por homogeneización a 1200 °C por 10 horas enfriando a 3~5 °C/min, austenizado a 880 °C por 2 horas enfriando a 100~200 °C/min (aire) y revenido a 660 °C por 10 horas enfriando a 3~5 °C/min. Estos autores informaron que la adición de Ni a dichas aleaciones resultó en un refinamiento de la estructura de la matriz, que identificaron, en un primer momento, como mayoritariamente martensítica revenida, aunque incluyeron la posibilidad de ocurrencia de bainita. Señalaron, del mismo modo, que el tamaño de paquete es un factor microestructural importante, estrechamente relacionado a la unidad de camino de fisura en una superficie de fractura. Indicaron también que la obtención de medidas precisas del tamaño de paquete en las aleaciones modelo *en el estado revenido* era dificultosa, debido a la compleja microestructura mezcla de martensita y bainita. Para definir el tamaño de objeto microestructural “efectivo” en cuanto a actuar como barrera para la deformación, utilizaron la herramienta EBSD y el criterio consistente en identificar los paquetes adyacentes que tuvieran ángulos de desorientación mayores que 20°. Los resultados arrojaron tamaños de **grano** efectivos de 10,7 µm, 10,2 µm y 9,1 µm para aleaciones modelo con contenidos de Ni 2,66, 3,59 y 4,82 % p. En un trabajo posterior [92] los mismos autores midieron precisamente las fracciones volumétricas de martensita y bainita (en muestras templadas, no revenidas), e indicaron que las mismas mostraban un aumento y una disminución significativos, respectivamente, con las adiciones de Ni. De este modo, relacionaron el refinamiento de la estructura de la matriz con el aumento de la fracción en volumen de martensita.

Por su parte, Das y col. [93] examinaron en un trabajo reciente la microestructura de un acero 20MnMoNi55 (grado alemán para recipientes de presión nucleares, de composición química similar al SA 533 B1 estudiado en esta Tesis) luego de ciclos de enfriamiento continuo en un ámbito amplio de velocidades de enfriamiento. Las técnicas de caracterización utilizadas por estos autores fueron la microscopía óptica y EBSD. En breve, a medida que la velocidad de enfriamiento se incrementó la microestructura cambió de bainita granular a una mezcla de bainita granular más ferrita bainítica (entre 0,15 y 0,3 °C/s), bainita completa (entre 1 y 2 °C/s), bainita y martensita (entre 5 y 15 °C/s), y martensita completa (entre 20 y 200 °C/s). Los resultados para los tamaños de **grano** (definidos por estos autores como *los espaciamientos entre bordes con ángulos de desorientación mayores a 2°*) arrojaron valores de la mediana de 20 µm para 2 °C/s, 8 µm para 15 °C/s, 5 µm para 20 °C/s y 6,5 µm para 200 °C/s. La anomalía en la tendencia al afinamiento del tamaño de grano con el incremento de la velocidad de enfriamiento registrada para la velocidad de 200 °C fue atribuida a la dispersión en los datos debida a un número limitado de registros EBSD. Al mismo tiempo, el ancho de los **listones** de bainita determinado para la velocidad de enfriamiento 15 °C/s osciló entre 0,2 y 1 µm.

En otra investigación contemporánea, Yang y col. [94] estudiaron el efecto de la microestructura en la tenacidad al impacto y la fragilización por revenido de un acero SA 508 Gr. 4N. Los ciclos térmicos que utilizaron constaron de un austenizado a 860 °C por 5 horas seguido de enfriamientos continuos a 60 y 4,4 °C/min respectivamente, con un revenido a 620 °C por 8 horas. Las técnicas de caracterización empleadas por estos autores fueron la microscopía óptica, la microscopía electrónica de barrido y transmisión y la difracción de electrones retrodifundidos. En el estado templado, la velocidad de enfriamiento de 60 °C/min condujo a una microestructura casi completamente martensítica en listones, con anchos de **listón** comprendidos entre 60 nm y 340 nm. Por su parte, la velocidad de enfriamiento de 4,4 °C/min produjo una estructura de bainita granular compuesta de listones de ferrita bainítica e islas del constituyente martensita-austenita. Después del revenido, los resultados de las mediciones EBSD arrojaron un tamaño promedio de **bloque** de 1,685 μm para la martensita en la muestra enfriada a 60 °C/min y de 2,887 μm para la bainita en la muestra enfriada a 4,4 °C/min. Por su parte, el ancho de los **listones** de martensita se incrementó hasta valores comprendidos entre 80 y 450 nm, mientras que el tamaño de los **bloques** individuales osciló entre 0,2 y 14,4 μm para la martensita y entre 0,2 y 31,4 μm para la bainita.

Del mismo modo, Lu y col. [95] examinaron la microestructura de un acero SA 508 Gr. 3 en el estado de recepción (austenizado a 880–890 °C por 10,5 h, templado en agua y luego revenido a 635–647 °C por 13,5 h, seguido de un enfriamiento al aire). Las técnicas de caracterización microscópica que usaron fueron EBSD y TEM, y la microestructura que encontraron fue mayoritariamente bainítica (87,2 %), con fracciones de ferrita (3,1 %) y austenita retenida (9,7 %). En este caso, los autores definieron **subgranos** como aquellos dominios limitados por bordes con desorientaciones menores a 10 °; el tamaño promedio determinado para estos dominios fue de 0,7 μm.

Finalmente, el acero 16 MND5 (grado francés equivalente al SA 508 Gr. 3 Cl 1) fue estudiado por Nohava y col. [96] desde el punto de vista del análisis de las fisuras por clivaje utilizando la técnica EBSD. El estado de recepción, luego del proceso termomecánico convencional, fue caracterizado como una mezcla de bainita superior y ferrita acicular. El criterio adoptado por estos autores para definir el “tamaño efectivo de grano” de la bainita fue el de considerar los paquetes limitados por bordes con desorientaciones superiores a los 15 °. De este modo, obtuvieron un tamaño promedio de “**grano cristalográfico** bainítico” de aproximadamente 10 μm, y un tamaño promedio de **listón** bainítico de aproximadamente 2 μm. Nuevamente, el tamaño de las facetas de clivaje en las superficies de fractura correspondió aproximadamente al tamaño de los paquetes bainíticos. La Tabla 4.7 resume los valores de los tamaños de los distintos tipos de dominio analizados en esta sección.

Aleación	Técnica utilizada	Unidad o subunidad	Tamaño determinado/Estructura	Ref.
20MnMoNi55	EBSD (des. > 2°)	Grano	20; 8; 5 y 6,5 μm (B, B/M, M y M)	[93]
	EBSD	Listón	200-1000 nm (B)	
SA 508 4N	EBSD (des. > 20°)	Grano	10,7; 10,2 y 9,1 μm (B/M)	[91]
SA 508 4N	TEM, EBSD	Listón	60-340 nm (M)	[94]
		Listón	80-450 nm (M _R)	
		Bloque	1,685 (0,2-14,4) μm (M _R) 2,887 (0,2-31,4) μm (B _R)	
SA 508 Gr. 3	TEM, EBSD (des. < 10°)	Subgrano	700 nm (B)	[95]
16MND5	EBSD (des. > 15°)	Grano	10 μm (B)	[96]
		Listón	2 μm (B)	

Tabla 4.7. Tamaños medidos de unidades o subunidades de martensita y bainita en aceros de bajo carbono y baja aleación. B: bainita, M: martensita, M_R: martensita revenida, B_R: bainita revenida, des. : desorientación.

4.4.3. Tamaño de dominio de difracción versus “tamaño morfológico” de listón en los constituyentes bainita y martensita

Es un hecho ampliamente conocido que cualquier desviación del comportamiento ideal de una red cristalina conduce al ensanchamiento de los picos de difracción de rayos X. El cristal ideal es infinitamente largo y contiene un arreglo de átomos perfectamente ordenado y periódico; desde el punto de vista de la difracción, “infinitamente” largo corresponde a una dimensión de algunos micrones. Tal como se detalla en el Apéndice, las desviaciones típicas de la red cristalina ideal que conducen al ensanchamiento aparecen por ordenamientos no perfectos del arreglo debidos a defectos o a espaciados interplanares no uniformes (conocidos como microdeformaciones) y/o por una limitación en el tamaño de cristalito o dominio, es decir, de la menor región no distorsionada de un cristal. Así, la microestructura de un material policristalino afecta los picos de difracción de rayos X, que se ensanchan con la disminución del tamaño de cristalito o con el aumento de la densidad de defectos en la red.

Para contextualizar adecuadamente los resultados que se presentaron en el capítulo anterior es necesario recordar las implicancias de la naturaleza displaciva del crecimiento de la bainita. La transformación bainítica provoca una deformación que mantiene un plano invariante, con un componente de corte y una tensión de dilatación normal al plano de hábito [97]. La magnitud de estas tensiones es tan grande que el producto de transformación está limitado a tener la forma de

una placa delgada, es decir, una forma que minimiza la tensión elástica. Si la tensión solo se acomoda elásticamente, entonces la energía de deformación de la ferrita bainítica asciende a aproximadamente 400 J / mol. Pero las observaciones directas han demostrado que existe una considerable relajación plástica en la austenita adyacente a las placas de bainita [88] [98] [99], involucrando múltiples sistemas de deslizamiento [100]. Ello implica que la gran tensión asociada con la transformación no puede ser sostenida elásticamente por la austenita, cuya resistencia disminuye a medida que aumenta la temperatura.

De este modo, las mencionadas deformaciones se relajan por deformación plástica de la austenita adyacente. Solo cuando se produce esta relajación plástica las dislocaciones asociadas con la deformación plástica son heredadas por la fase producto, es decir, la ferrita bainítica [101] [102]. En este sentido, resultados experimentales sobre la distribución de la densidad de dislocaciones en las placas de ferrita bainítica en función de la distancia a la interfase austenita / ferrita más cercana revelaron un aumento progresivo en la densidad de dislocaciones a medida que disminuye dicha distancia [103] [104].

Las dislocaciones en la región central de la placa de ferrita aparecen como resultado de la deformación de red invariante en la etapa inicial de crecimiento de bainita, mientras que la mayor densidad de dislocaciones en las proximidades de la interfase austenita / ferrita bainítica está relacionada con la “herencia” de dislocaciones por la expansión de la placa de ferrita bainítica que está creciendo. Una consecuencia directa de los mecanismos que se acaban de describir es el aumento de la densidad de dislocaciones tanto en la ferrita como en la austenita a medida que disminuye la temperatura de transformación [105] [106] [107]. La Figura 4.57 ilustra cómo una placa / listón puede ser subdividida por la presencia de dislocaciones que definen dominios separados por límites de bajo ángulo, o cristalitos, que de hecho son más pequeños que el tamaño real de la placa / listón.

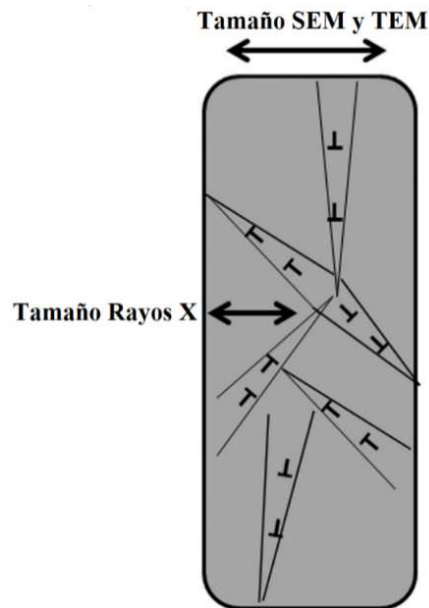


Figura 4.57. Ilustración de la diferencia entre el “tamaño morfológico” y el “tamaño cristalográfico” de una placa o listón.

Aunque estos dominios no inducen ningún contraste visible en condiciones normales durante las observaciones de microscopía electrónica, existe suficiente desorientación entre diferentes dominios dentro de una sola placa de ferrita bainítica, de manera tal que esos dominios dispersan la radiación X incoherentemente uno con respecto al otro. Como el perfil de línea es la suma de las contribuciones de dominios (o cristalitos) que dispersan de manera coherente, el análisis del perfil de las líneas de difracción mide el tamaño real de estos objetos. Por lo tanto, ambas magnitudes, el tamaño de cristalito y el espesor de placa de ferrita bainítica se refieren a conceptos significativamente diferentes cuando se examinan materiales que no han sido sometidos a procesos de revenido o relajación de tensiones.

Una generalización de la discusión precedente, en términos del significado del tamaño medido a través de picos ensanchados de difracción de rayos X, ha sido dada por Ungár [108]. Entre sus principales conclusiones, se destaca que una interpretación del tamaño obtenido por este método no puede construirse sin un minucioso análisis microestructural que la acompañe, preferentemente realizado a través de observaciones por Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM). En otras palabras, un valor obtenido a través de la recíproca del ancho integral o del ancho a altura mitad no arroja, en principio, ninguna conclusión sobre las unidades constitutivas de la microestructura analizada. Sin embargo, de acuerdo con Ungár y col., en un conjunto de casos, entre los que se destaca el de los metales deformados, el tamaño de cristalito *puede identificarse con el de un promedio de los tamaños de subgrano o de celdas de dislocaciones* [109]. En esos casos, el método de medición por difracción de rayos X puede considerarse más objetivo que el de la evaluación a partir de micrografías TEM, especialmente en lo que se refiere a detalles finos.

Finalmente, también se ha señalado que, aunque no es posible establecer una correspondencia uno a uno entre el tamaño de la unidad constitutiva de una estructura y el tamaño de cristalito medido por difracción de rayos X, puede afirmarse cualitativamente que un tamaño de cristalito de mayor valor sólo será posible para granos de mayor tamaño [110]. En otras palabras, el tamaño de cristalito podría operar como cota inferior para el tamaño de las subunidades en las estructuras martensita y bainita.

4.4.4. Tamaño máximo de dominio determinado a partir de ensayos de DRX

En el Apéndice se discute en detalle el fenómeno de ensanchamiento de los picos de difracción originado en la reducción del tamaño de dominio de difracción, y se plantea la ecuación básica que lo describe, a saber, la ecuación de Scherrer:

$$\beta = \frac{\lambda}{\tau \cos \theta}$$

Ecuación 8

donde τ es el “tamaño de cristalito con respecto a la difracción de rayos X”.

Ahora bien, el hecho de que el ancho de pico exhiba una relación inversa con respecto al tamaño de cristalito -y que además el instrumento de medición utilizado introduzca, en cada caso, una contribución propia al ancho experimental observado- determina la existencia de una cota superior para el tamaño determinable dentro de un margen de error aceptable.

En este sentido, Cullity [111], en un texto clásico de referencia, ha señalado que las dificultades experimentales involucradas en la medición del tamaño de cristalito se incrementan con el tamaño medido y que se necesita un arreglo experimental preciso para mediciones en el rango de 50-100 nm, mientras que el límite superior alcanzable con un difractor se aproxima a los 200 nm. Este autor localiza la dificultad, precisamente, en la resolución instrumental mencionada.

El problema ha sido revisado en contribuciones más recientes; así, Muniz y col. [112], sobre la base de un análisis fundamentado en la teoría dinámica de la difracción, concluyeron que la ecuación de Scherrer proporciona valores aceptables para tamaños de cristalito de hasta 600 nm si el coeficiente de absorción lineal del material considerado no excede el valor $2117,3 \text{ cm}^{-1}$. En el caso de los aceros, puede tomarse como una aproximación gruesa el coeficiente de absorción lineal del Fe puro, cuyo valor es $\approx 2400 \text{ cm}^{-1}$, por lo que los valores confiables para los tamaños de cristalito en nuestro caso se encontrarían por debajo de la cota indicada por ellos. En un trabajo posterior [113], el mismo grupo de autores refinó sus resultados y propuso un límite máximo para la aplicabilidad de la ecuación de Scherrer, que dependería únicamente del coeficiente de absorción y del ángulo de Bragg según la ecuación:

$$S_{max} = S_0 \left(\frac{\text{sen } \theta}{\mu_0} \right)^\xi$$

Ecuación 9

en donde S_{max} es el límite de Scherrer (en nm), μ_0 es el coeficiente de absorción lineal del material, $S_0 = 1,067 \times 10^7$ y $\xi = 0,98$. La aplicación de esta ecuación arroja valores límite para la determinación del tamaño de cristalito de 2010, 2820, 3440, 3960 y 4420 nm según las reflexiones (110), (200), (211), (220) y (310) respectivamente.

4.4.5. Análisis de los resultados obtenidos en la presente Tesis

4.4.5.1. Coalescencia y autorevenido de listones martensíticos

Las observaciones efectuadas por SEM y FEG SEM en el transcurso de la presente Tesis permitieron advertir, en el caso del acero SA 533 para la muestra enfriada con un $t_{8/5}$ de 6 s, regiones cuyo aspecto es significativamente similar al que presenta la denominada “martensita coalescida”, o “martensita gruesa”. Este arreglo aparece, en cada caso, como una región metalográficamente distinguible y con un ancho mayor que los típicamente encontrados para los paquetes de listones; de acuerdo con las explicaciones formuladas en la literatura previa, el mecanismo de formación de dichas regiones implica la ocurrencia de un proceso de coalescencia

de listones martensíticos adyacentes que, se asume, poseen orientaciones cristalinias muy próximas.

A su vez, las mencionadas regiones incluyen una fracción de precipitados de segunda fase, cuya morfología sugiere fuertemente la presencia de cementita formada a través de un proceso de autorevenido de la martensita. El autorevenido en aceros de bajo carbono ha sido observado para procesos de enfriamiento continuo con velocidades lineales tan altas como $100\text{ }^{\circ}\text{C/s}$, por ejemplo para un acero de composición $0,2\text{ C} - 1,5\text{ Mn} - 2\text{ Cr}$ [114]. La identidad del carburo formado en dicho proceso se confirmó como cementita en el caso de tres aceros experimentales con contenidos de C entre 0,153 y 0,252, austenizados a temperaturas comprendidas entre 800 y $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ y enfriados de manera continua a velocidades entre 5 y $100\text{ }^{\circ}\text{C/s}$ [115].

No puede determinarse, a partir de las técnicas experimentales abordadas en este trabajo, la secuencia de pasos que condujeron a este tipo de estructura (es decir, el orden en que se producen la coalescencia y la precipitación de cementita). Sin embargo, la información existente en la literatura previa permite formular algunas hipótesis sobre el proceso de formación de estas regiones.

Así, Kuo y col. [116] describieron la zona afectada por el calor para un acero SA 533-B en simulaciones Gleeble efectuadas con bajos aportes de calor ($10, 20$ y 30 kJcm^{-1}), tiempos $t_{8/5}$ de $5, 10$ y 20 s respectivamente, y una temperatura de pico aproximada de $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$. Para la condición de enfriamiento más rápido ($t_{8/5} = 5$ s) estos autores proponen, sobre la base de observaciones por TEM, la formación de una estructura compuesta por bainita inferior y martensita autorevenida, incluyendo esta última las regiones ensanchadas correspondientes a la coalescencia. La martensita coalescida exhibe carburos en diferentes orientaciones con respecto a la matriz, pero la bainita inferior incluye sólo una variante de orientación para los carburos, que se distribuyen en el interior de las subunidades (mucho más finas) de bainita. Investigaciones preliminares del mismo grupo, efectuadas una década antes, habían ya anticipado, utilizando las mismas técnicas de caracterización, la presencia de cementita en el estado templado del acero SA 533-B luego de ciclos Gleeble con enfriamiento rápido [117]. En dicha contribución el estado metalúrgico luego de un templado rápido fue caracterizado como completamente martensítico, sugiriéndose la ocurrencia del proceso de autorevenido en regiones localizadas de la probeta.

Por su parte, Obasi y col [118] realizaron ciclos térmicos de simulación de soldadura para un acero SA 508 Gr. 3 Cl. 1, utilizando un dilatómetro para enfriar muestras a velocidades entre $0,1$ y $100\text{ }^{\circ}\text{C/s}$, luego de permanencias breves en austenita a temperaturas comprendidas entre 900 y $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$. Estos autores mostraron, de igual modo, los fenómenos de coalescencia y autorevenido de la martensita -aunque no señalaron explícitamente la ocurrencia del primero- y puntualizaron la dificultad para distinguir la martensita autorevenida de la bainita. Asimismo, indicaron la presencia de las zonas “anchas” (coalescidas) de martensita en las regiones provenientes de austenita de grano grueso, pero no en las provenientes de austenita de grano fino.

El mecanismo de formación de regiones ensanchadas por coalescencia fue propuesto por primera vez por Chang y Bhadeshia [119], para explicar la observación de placas anchas de bainita (o, más precisamente, la observación de una distribución bimodal de anchos de placa) en aceros con tenores de C entre $0,095$ y $0,46\%$ y aleados con Mn, Si, Ni y Cr (~ 1 a 2% en cada caso). Dicho mecanismo supone en primer lugar la existencia de subenfriamientos significativos por debajo de la temperatura B_s , que proveen, a su vez, una fuerza impulsora alta para la formación de bainita.

En estas condiciones, la alta tasa de nucleación en el borde de grano austenítico promueve la formación de numerosas subunidades de bainita, que conforman un manojo y poseen la misma orientación cristalina. Si la fuerza impulsora de origen químico es suficiente para contrabalancear la energía de deformación asociada a la formación de la placa gruesa, y si no hay nada que impida el aumento de longitud de las subunidades, entonces la coalescencia puede tener lugar. En la misma contribución, estos autores estiman, a través de cálculos aproximados, la magnitud de las contribuciones química y de deformación al cambio en la energía libre, concluyendo que la coalescencia es un fenómeno posible desde el punto de vista de dicho cambio de energía.

En una contribución posterior, el mecanismo de coalescencia fue examinado con detalle aún mayor, estableciéndose la existencia de gradientes de orientación dentro de una placa de martensita coalescida [120], y proponiéndose una posible explicación para el desarrollo de esos gradientes.

4.4.5.2. Comportamiento de las temperaturas B_s y B_f determinadas en esta Tesis

En un estudio de referencia, Lundin y Mohammed [121] investigaron el efecto de los parámetros de soldadura sobre la transformación y las propiedades de la zona afectada por el calor en aceros destinados a la construcción de recipientes a presión. En particular, formularon diagramas de transformación en enfriamiento continuo específicos para las condiciones experimentales exploradas; uno de los diagramas correspondientes al acero SA 533 Grado B Clase 1 se muestra en la Figura 4.58. Sobre la base del mismo puede establecerse, a partir de la estimación gráfica, una comparación entre los resultados obtenidos por estos autores y los determinados en esta Tesis en cuanto a las temperaturas de inicio y fin de transformación a la bainita. Los valores estimados se han volcado en la Tabla 4.8, en la que se indican las velocidades medias (aproximadas) de enfriamiento en cada caso:

Curva	B_s	B_f
IV (8 °C/s)	477 °C	404 °C
M60 (5 °C/s)	516 °C	347 °C
V (3 °C/s)	527 °C	421 °C
M108 (2,8 °C/s)	540 °C	340 °C
Líneas de trazos	538 °C	477 °C
M400 (0,75 °C/s)	596 °C	410 °C

Tabla 4.8. Temperaturas de inicio y fin de transformación a la bainita medidas en este trabajo y en la referencia [121].

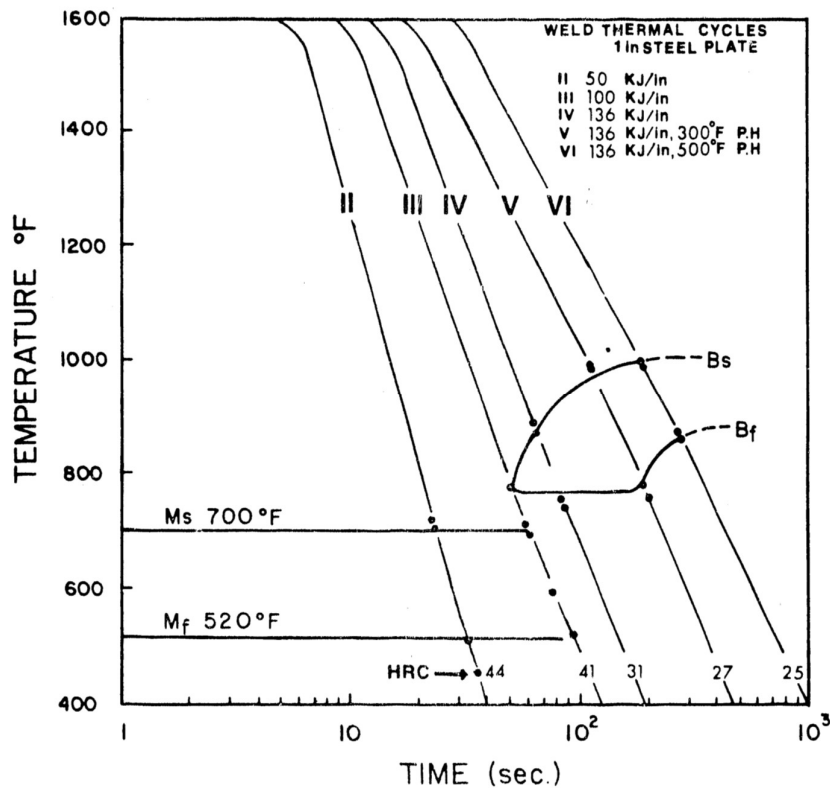


Figura 4.58. Diagrama CCT para condiciones de soldadura con una temperatura de pico de 1315 °C [121].

Puede advertirse que el conjunto de temperaturas de inicio de transformación a la bainita exhibe una tendencia clara de aumento con la disminución de la velocidad de enfriamiento, en línea con los resultados sobre diagramas CCT ya informados para este tipo de aceros. A su vez, ambos conjuntos de datos (Referencia [121] y este trabajo) presentan un buen acuerdo entre sí, con la posible excepción del valor obtenido para la muestra con $t_{8/5}$ 400 s, que parece ser algo superior al esperable de acuerdo con la tendencia general. Este acuerdo entre ambos conjuntos de valores sugiere que el criterio adoptado para determinar gráficamente la temperatura B_s produce un resultado consistente.

La misma tendencia creciente con la disminución de la velocidad de enfriamiento se aprecia para los valores de temperatura de fin de transformación, pero en este caso las temperaturas obtenidas en esta Tesis se encuentran por debajo de las informadas por Lundin y Mohammed. Más aún, para las muestras M60 y M108 los valores determinados para B_f son inferiores a la temperatura M_s de inicio de transformación a la martensita (371 °C) medida por dichos autores.

4.4.5.3. Determinaciones microestructurales por difracción de Rayos X

Las observaciones microestructurales presentadas en el presente Capítulo para el caso del acero SA 533 sometido a enfriamiento continuo permiten formular una hipótesis de partida sobre las relaciones de tamaño entre los constituyentes martensita y bainita en las muestras con $t_{8/5}$ de 6 s y 400 s, a saber, que la martensita presenta una estructura más “fina” que la correspondiente a la

bainita. Así, las subunidades metalográficamente aparentes en la martensita exhiben un ancho menor que las correspondientes en la bainita como se observa en la Figura 4.59 (a) y (b).

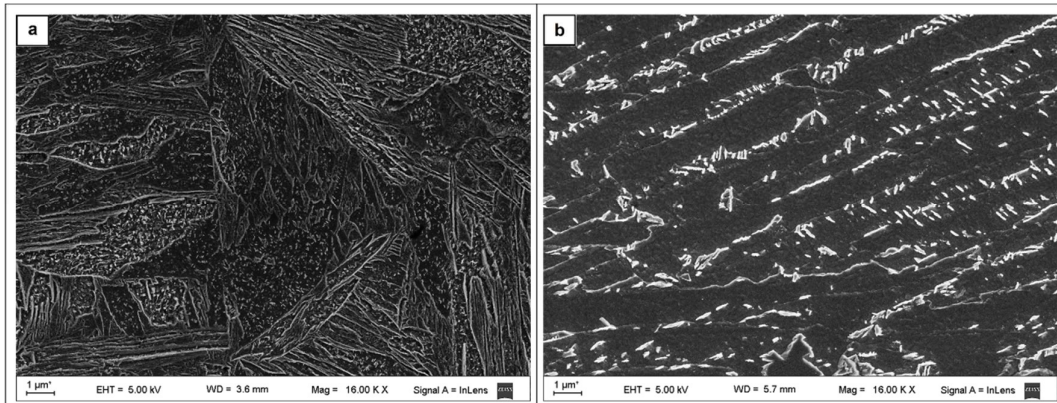


Figura 4.59. Estructuras de martensita (a) y bainita (b), correspondientes a las muestras con tiempos de enfriamiento $t_{8/5}$ 6 s y 400 s respectivamente. Acero SA 533.

Sin embargo, el conjunto de antecedentes citados en la sección 4.4.1 permite sugerir que las mismas relaciones de tamaño entre unidades y subunidades de las estructuras martensita y bainita podrían no ser predecibles a priori en el rango de velocidades de enfriamiento que conduce a microestructuras finales “mixtas”.

Por otra parte, los resultados presentados en la sección 4.3 sugieren que *los tamaños de dominio de difracción determinados en la presente Tesis (Figura 4.53) se encuentran dentro de márgenes de confiabilidad dados por los límites teóricos propuestos en la literatura para el caso del material sometido a enfriamiento continuo (acero SA 533 B1), con la posible excepción del obtenido para el pico (110) de la muestra enfriada con $t_{8/5} = 400$ s y deben, por el contrario, considerarse con precaución para el caso del material revenido (acero SA 508 Gr. 3 Cl. 1)*. En este punto cabe recordar que el resultado obtenido para la muestra con $t_{8/5} = 6$ s del acero SA 533 B1 debe ser corregido debido a las particularidades experimentales de la medición efectuada en ese caso.

Del mismo modo, puede señalarse que *los tamaños de dominio de difracción medidos en el segundo caso (SA 508) -para aquellos picos de difracción que observan un mejor acuerdo con los criterios expuestos en la misma sección, esto es, picos (2 2 0) y (3 1 0), muestras B y C- podrían encontrarse más próximos a dar cuenta de un tamaño característico de subunidad en la microestructura del material revenido que los registrados en el primer caso (material “templado” bajo enfriamiento de ciclo de soldadura simulado)*. De todos modos, cabe señalar que, aún en el caso de un material revenido, es probable la ocurrencia de un alto grado de heterogeneidad en cuanto al relevamiento de tensiones y la disminución de la densidad de dislocaciones durante ese tratamiento térmico; en otras palabras, luego del revenido podrá observarse tanto la formación de subgranos libres de dislocaciones como la permanencia de arreglos de dislocaciones en listones deformados. Así, el tamaño de cristalito probablemente refleje un “promedio” de ambas situaciones. En este sentido, la referencia [94] señala la formación de una fracción minoritaria de subgranos en la martensita revenida y de una fracción mayor en la

bainita revenida luego de una secuencia de enfriamiento por pasos y luego revenido. La misma observación (coexistencia de subgranos prácticamente libres de deformación y listones deformados) ha sido informada para un acero de alta temperatura grado P91 normalizado y revenido [122].

Por otra parte, la observación de la Figura 4.17 y Figura 4.47 sugiere la existencia de una anisotropía marcada en el comportamiento de los anchos integrales físicos, que se manifiesta en el incremento del ancho de la reflexión (2 0 0) por sobre el valor esperable a partir de la tendencia general (es decir, crecimiento monótono con el ángulo de difracción). Dicha anisotropía es aún más evidente en el caso del acero SA 508. El mismo fenómeno de anisotropía *-para la misma familia de reflexiones* y en muestras tanto templadas como revenidas- ha sido observado en el caso de aceros ferrítico-martensíticos 9%Cr (grado P91) y atribuido al ensanchamiento originado en los factores de orientación de la densidad de dislocaciones para los sistemas de deslizamiento más comunes en la estructura bcc (es decir, descartando la contribución al ensanchamiento dada por la reducción en el tamaño de cristalito) [122]. Por el contrario, si se desestima la contribución originada en la microdeformación -por ejemplo, en el caso de análisis microestructurales de polvos muy finamente divididos- puede postularse que la anisotropía en el ensanchamiento es el resultado de la *anisotropía en la forma* de los dominios difractantes. Así, las reflexiones ensanchadas corresponderían a aquellas direcciones cristalinicas según las cuales el cristalito exhibe una dimensión significativamente mayor [123].

Una de las metodologías tradicionales más extendidamente utilizadas para la determinación de los tamaños de cristalito y del estado de microtensiones a partir del ensanchamiento de picos de difracción de rayos X ha descansado en la construcción de los gráficos de Williamson-Hall [124], que se obtienen a partir de la expresión:

$$\beta \cos \theta = C\varepsilon \sin \theta + \frac{K\lambda}{D}$$

Ecuación 10

donde β es el ancho integral, D es el tamaño de cristalito, K es un factor de forma, λ es la longitud de onda, ε es el valor que toma la microdeformación y C es una constante cuyo valor oscila entre 4 y 5, dependiendo de la naturaleza de las deformaciones inhomogéneas. Esta expresión, sumamente conveniente desde el punto de vista práctico, permite en principio obtener las dos magnitudes buscadas a partir de la pendiente y la ordenada al origen de la relación lineal entre $\beta \cos \theta$ y $\sin \theta$. Sin embargo, esta metodología posee dos objeciones, a saber, que asume una forma funcional lorentziana para las dos contribuciones al ensanchamiento de interés (la originada en las microdeformaciones y la originada en la reducción del tamaño de cristalito) y que no tiene una utilidad relevante, precisamente, cuando se observa anisotropía en dicho ensanchamiento.

Una mejora posterior a esta representación gráfica fue propuesta por Halder y Wagner [125], que introdujeron la expresión:

$$\left(\frac{\beta}{\tan \theta}\right)^2 = \frac{K\lambda}{D} \frac{\beta}{\tan \theta \sin \theta} + 16\varepsilon^2$$

Ecuación 11

en cuyo caso se asume que las contribuciones al ensanchamiento por tamaño y deformación siguen formas funcionales lorentziana y gaussiana respectivamente (en línea con la hipótesis formulada en nuestro análisis). Un ejemplo de los gráficos de Wagner-Halder para el caso del acero SA 533 B1 estudiado en esta Tesis se muestra en la Figura 4.60.

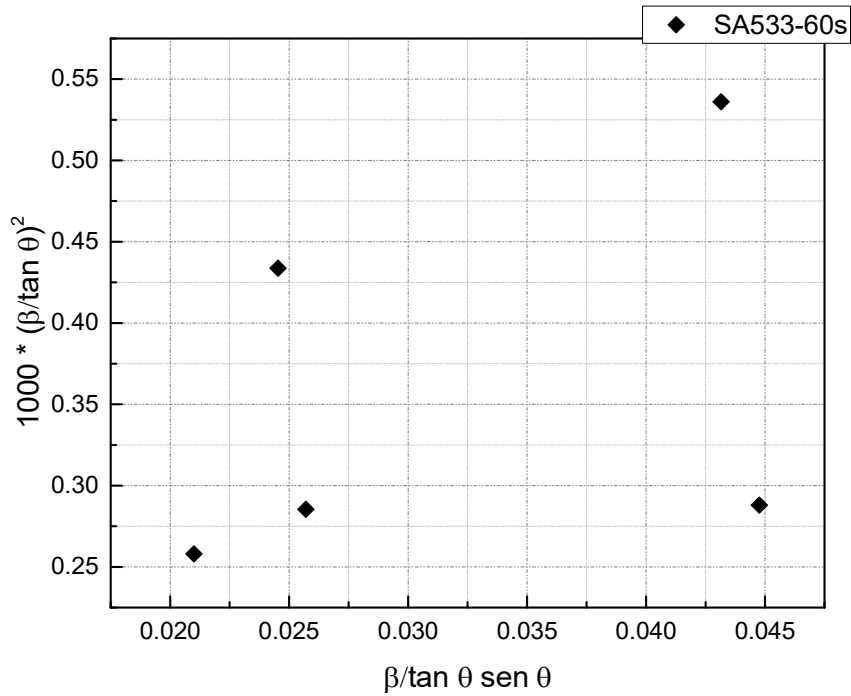


Figura 4.60. Gráfico de Halder-Wagner para el acero SA 533 B1, muestra enfriada con $t_{8/5} = 60$ s.

El hecho de no observarse una línea recta en esta representación da cuenta, nuevamente, del fenómeno de la anisotropía.

Capítulo 5 : Conclusiones

5.1 Acero SA 533

A partir de los resultados obtenidos en los ciclos térmicos Gleeble para simular estados microestructurales presentes habitualmente en la ZAC de un acero SA 533 Grado B Clase 1 se formularon las siguientes conclusiones:

- Para la mayor velocidad de enfriamiento ($t_{8/5} = 6$ s) se obtuvo una microestructura completamente martensítica. Para el resto de las velocidades de enfriamiento se obtuvo una microestructura principalmente bainítica. En la muestra enfriada más rápidamente se pudieron apreciar zonas con martensita coalescida con probable autorevenido, mientras que en la muestra enfriada más lentamente se encontró también una fracción minoritaria de zonas tipo bloque que podrían corresponder al constituyente metalográfico denominado martensita-austenita (M-A). Para los enfriamientos con velocidades intermedias ($t_{8/5} = 60$ s y 108 s) se observaron fracciones minoritarias de zonas cuya naturaleza no pudo ser fehacientemente determinada con microscopía óptica y SEM.
- Se observó un aumento de la temperatura crítica B_s con la disminución de la velocidad de enfriamiento.
- Se determinó la presencia de las fases austenita retenida y cementita mediante difracción de rayos X para todas las muestras ensayadas.
- Se corroboró la disminución de los anchos aparentes de los picos de difracción de rayos X de la fase matriz con la disminución de la velocidad de enfriamiento; ello ocurre consistentemente con la obtención de un contenido mayoritario de bainita en dicha matriz la cual tendría mayores tamaños de dominio de difracción y/o menores microdeformaciones con el incremento del $t_{8/5}$. El mismo resultado fue obtenido calculando los anchos integrales físicos, excepto para la muestra $t_{8/5} = 6$ s. El comportamiento anómalo de esta muestra fue explicado a través de la relación existente entre las dimensiones de la ZAC simulada, el gradiente microestructural que comprende y el tamaño de la sonda superficial con el que se realizaron los ensayos de difracción de rayos X.

5.2 Acero SA 508

El estudio de la microestructura en el espesor de un forjado del acero SA 508 Grado 3 Clase 1 permitió formular las siguientes conclusiones:

- Se llevaron a cabo cálculos termodinámicos usando el método CALPHAD con el programa Thermo-Calc ®. Se determinaron de este modo las temperaturas de transformación y las fases presentes en equilibrio a temperaturas de interés. Los resultados obtenidos reprodujeron cualitativamente los informados por diferentes autores para la composición en la condición de suministro.

- El análisis realizado mediante microscopía óptica y electrónica de barrido no mostró diferencias en la microestructura de la matriz a lo largo del espesor del forjado. La morfología encontrada sugiere la presencia de una mezcla no uniforme de ferrita y carburo, lo cual coincidiría con el tipo de microestructura mencionada en la literatura para este acero, es decir, bainita superior revenida.
- Usando técnicas metalográficas para examinar la muestra primaria del material recibido se encontraron zonas con macrosegregación, existiendo una mayor densidad de estas zonas en las proximidades de la cara interna del forjado. Las zonas segregadas, que presentan una estructura más fina que la matriz y una mayor densidad de precipitados, podrían tener una microestructura de bainita inferior revenida. El incremento en la densidad de precipitados se debe, muy probablemente, a una mayor composición de C, lo que concuerda con la mayor microdureza encontrada para las zonas segregadas con respecto a la matriz. Además, estas zonas se revelaron enriquecidas en Mn, Ni y Mo.
- Se encontraron y analizaron inclusiones en el material en estado de recepción; la mayor fracción se observó, nuevamente, cerca de la cara interna del forjado. A través del análisis de EDS se determinó que los elementos presentes en mayor proporción son Al, Ca, Mg y O.
- A partir del análisis del ancho de línea de los picos de difracción de rayos X en regiones seleccionadas a lo largo de todo el espesor del forjado se pudo observar un ligero aumento de los anchos integrales aparentes y físicos desde las regiones central y lateral externa de la muestra primaria (pared del RPR) hacia la región lateral interna. Este aumento podría estar asociado con el aumento de la presencia de zonas segregadas en esta última región.
- Usando el mismo análisis mencionado en el punto precedente, se estimaron los valores de tamaño de dominio de difracción y de microdeformación en regiones seleccionadas a lo largo de todo el espesor del forjado. Los tamaños de dominio de difracción presentaron un incremento hacia la región central de la muestra consistente con una velocidad de enfriamiento más lenta en dicha región. La microdeformación presentó un ligero incremento hacia la cara interna de la muestra primaria, es decir hacia la región con mayor presencia de zonas segregadas.

Capítulo 6 : Trabajos a futuro

Sobre la base de los resultados y discusiones desarrolladas en la presente Tesis, se consideran como posibles temas de investigación a futuro:

6.1 Acero SA 533

- Profundizar el estudio de la evolución microestructural en la ZAC durante el enfriamiento continuo por medio de ensayos Gleeble a velocidades intermedias con respecto a las ya utilizadas, sobre todo entre 50 y 5 °C/s, para poder obtener microestructuras mixtas de bainita y martensita.
- Estudiar la presencia y características estructurales de la fase austenita retenida, de las zonas minoritarias observadas en las muestras enfriadas con velocidades intermedias y de precipitados de segunda fase, utilizando las técnicas Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) y/o Espectroscopía Mössbauer. Utilizar un microscopio de doble haz FIB-SEM (haz de iones focalizados – microscopio electrónico de barrido) para obtener láminas delgadas de martensita coalescida.
- Emplear el análisis por refinamiento Rietveld de los espectros de difracción de rayos X con la finalidad de lograr un ajuste global de los picos experimentales que tenga en cuenta posibles efectos de textura (orientación preferencial); intentar obtener, usando dicho refinamiento, un método alternativo para la cuantificación de las fracciones de las distintas fases presentes.

6.2 Acero SA 508

- Realizar ensayos de simulación por dilatometría de las distintas etapas de procesamiento del material con el objeto de reproducir la microestructura resultante en cada una de ellas, esto es, cada una de las microestructuras previas a la observada en la condición de suministro del material. Estudiar las transformaciones de fase asociadas y obtener el diagrama de enfriamiento continuo (CCT) de este material.
- Estudiar detalladamente la microestructura en la condición de suministro mediante Microscopía Electrónica de Transmisión. Utilizar un microscopio de doble haz FIB-SEM (haz de iones focalizados – microscopio electrónico de barrido) para obtener láminas delgadas de la zona segregada y la matriz de manera separada.

Apéndice: Análisis de anchos de línea y parámetros microestructurales derivados

Un perfil de línea de difracción es el resultado de la convolución de un cierto número de contribuciones independientes, cada una de las cuales puede dar por resultado un aporte simétrico o no simétrico a la forma de la línea. La operación de convolución de dos funciones se expresa habitualmente en la forma de una integral en todo el espacio del producto de dichas funciones. Así, en el caso de un perfil de línea de difracción puede escribirse:

$$h_{2\theta} = g_{2\theta} * f_{2\theta} = \int_{-\infty}^{\infty} g_{2\theta'} f_{2\theta-2\theta'} d(2\theta') \quad (1)$$

donde $h_{2\theta}$ es el perfil final observado y $g_{2\theta'}$, $f_{2\theta}$ son las funciones que contribuyen a la forma del mismo. Cada punto en la convolución es el resultado de sumar el producto de g y f sobre todos los valores posibles para 2θ . Las componentes que contribuyen a un perfil de difracción pueden dividirse en tres categorías:

- Perfil intrínseco f :** en el contexto de la teoría dinámica de la difracción, la dispersión de un haz de rayos X en un cristal perfecto produce una reflexión con un ancho intrínseco, el *ancho de Darwin*, que resulta simplemente de considerar el principio de incerteza $\Delta p \Delta x = h$. En efecto, la absorción sufrida por los fotones en el material determina que la localización de éstos dentro del cristal ocurra en una región bastante restringida, lo que implica que Δp , y, en consecuencia, $\Delta \lambda$ (puesto que $\Delta p = h/\Delta \lambda$ por la relación de De Broglie) deberán ser finitos, lo cual produce un ancho finito para el pico de difracción.

Además del ancho inherente, hay dos efectos físicos provenientes de la muestra que contribuyen al ensanchamiento del perfil intrínseco f y, por lo tanto, del perfil observado. Scherrer fue el primero en observar que, cuando el tamaño de los cristalitas en la muestra disminuye por debajo del micrón, el ancho integral de línea β se incrementará de acuerdo con la relación:

$$\beta_{\tau} = \frac{\lambda}{\tau \cos \theta} \quad (2)$$

donde τ es el “tamaño de cristalito con respecto a la difracción de rayos X”. En este punto vale recordar que el ancho integral de línea se define como el ancho de una línea de perfil rectangular que tenga la intensidad máxima (altura máxima del pico) y la intensidad integral (área del pico) correspondiente a la línea observada.

En términos más rigurosos, el *tamaño aparente de dominio de difracción* $\langle D \rangle$, determinado a partir de líneas de difracción ensanchadas, es un promedio pesado de las longitudes D de columnas de celdas unitarias en la dirección paralela al vector de difracción (longitudes en las cuales la difracción se mantiene coherente), promediado dentro de los dominios de difracción y a través de la muestra. La Figura A.1 ilustra este concepto.

En particular, cuando el promedio es efectuado en volumen, $\langle D \rangle_v$, puede obtenerse directamente a partir del ancho integral medido en el espacio recíproco:

$$\langle D \rangle_v = (\beta^*)^{-1} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{1}{V_i} \iiint L_h(x, y) dx dy dz \quad (3)$$

donde V es el volumen del dominio, $L_h(x, y)$ es el espesor medido a través del punto x y z en la dirección paralela al vector de difracción, la integración se realiza en todo el volumen del dominio C y $\beta^* = \beta \cos\theta/\lambda$ es el ancho integral medido en unidades de d^* , es decir, medido en el espacio recíproco (β es el ancho integral en el espacio directo, medido en unidades de 2θ). La relación entre el tamaño aparente y las dimensiones físicas de los dominios coherentes no es directa, sino que debe asumirse una forma promedio particular para los cristalitos (por ejemplo, esferas) para poder relacionar los tamaños obtenidos para las diferentes reflexiones de Bragg con alguna dimensión característica (por ejemplo, el diámetro).

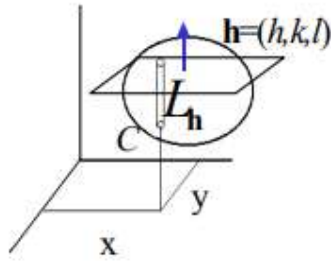


Figura A.1. Esquema ilustrativo sobre el significado del tamaño aparente del dominio de difracción.

Como se indicó arriba, el ensanchamiento debido puramente a efectos de tamaño es, en principio, simétrico, y tiende a tener una forma lorentziana. Esta afirmación es particularmente válida cuando la distribución de tamaños de dominio es “ancha”, pero puede no ser cierta en el caso contrario (distribuciones estrechas de tamaños de dominio).

Por su parte, el *ensanchamiento debido a las microdeformaciones* (más rigurosamente llamado ensanchamiento dependiente del orden de difracción) representa una variación en la distancia interplanar d en la dirección considerada, esto es, una distorsión de corto rango de la separación de planos de átomos. Este tipo de ensanchamiento suele presentar un perfil gaussiano, y puede no ser necesariamente simétrico. Las microdeformaciones ensanchan el perfil del espécimen f de acuerdo con la relación

$$\beta_\varepsilon = k \varepsilon \tan \theta \quad (4)$$

donde ε representa la microdeformación y k es una constante que depende de la definición que se dé de las microdeformaciones. En general el ancho no variará suavemente con 2θ o d^* , debido a las propiedades elásticas anisotrópicas o a la no estequiometría por ejemplo, pero dependerá de (hkl) .

En la práctica una o ambas categorías del ensanchamiento podrían ser significativas; esto puede establecerse considerando la dependencia de los anchos con 2θ o d^* para el espectro completo.

- b. **Contribución espectral w :** El perfil espectral inherente de la línea $K_{\alpha 1}$ de un tubo sellado de Cu tiene un ancho estimado de $0,518 \times 10^{-3} \text{ \AA}$, y se ha mostrado que posee una forma aproximadamente lorentziana no simétrica. Las componentes de la radiación ($K_{\alpha 1}$, $K_{\alpha 2}$ y $K_{\alpha 3,4}$) de un haz policromático se separan entre sí con el incremento del ángulo de difracción 2θ ; dicha separación domina el perfil de difracción para ángulos grandes y lo ensancha, haciéndolo al mismo tiempo simétrico si se exceptúan los efectos de divergencia axial. El uso de un monocromador para los haces incidente y difractado puede eliminar la contribución espectral al ensanchamiento, pero introduce en cambio efectos de ensanchamiento que dependen del ángulo de desplazamiento del perfil de difracción con respecto al punto de foco óptimo del haz.
- c. **Contribución instrumental g :** Dependiendo del arreglo instrumental, existen 5 contribuciones no espectrales al perfil instrumental, a saber,
 - i. la *imagen de la fuente de rayos X*
 - ii. la *condición de planitud* del espécimen (o condición de parafofocalización, particularmente notable a bajos ángulos y que produce una ligera asimetría en el perfil)
 - iii. la *divergencia axial del haz incidente*, que introduce una asimetría considerable en el perfil, también particularmente notable a bajos ángulos
 - iv. la *transparencia del espécimen*, que lleva la superficie efectivamente difractante a una profundidad lejos del círculo de focalización y se manifiesta particularmente para materiales con un bajo coeficiente de absorción y
 - v. la *rendija de recepción*, que introduce una contribución simétrica.

Teniendo en cuenta las tres contribuciones mencionadas, puede obtenerse el

- d. **Perfil observado h :** Las contribuciones espectral e instrumental suelen subsumirse en una única expresión, que se calcula por convolución de los términos w y g , obteniéndose finalmente:

$$h(x) = w * g * f(x) + fondo = g(x) * f(x) + fondo \quad (5)$$

donde h es el perfil observado.

A.1.Extracción del tamaño de dominio de difracción y las microdeformaciones a partir del análisis del perfil de línea.

Modelado del perfil de línea

Khattach y Cox [126] mostraron que existen problemas fundamentales para poder modelar un perfil de línea utilizando *una sola* forma funcional, sea esta gaussiana o lorentziana. Debido a ello, se han propuesto formas funcionales alternativas, tales como las expresiones de Voigt y pseudo-Voigt. La función de Voigt resulta de la convolución de una función gaussiana con una lorentziana; la función normalizada a 1 tiene la forma:

$$V(x, \Gamma_L, \Gamma_G) = L\left(\frac{x}{\Gamma_L}\right) * G\left(\frac{x}{\Gamma_G}\right) \quad (6)$$

donde L es la función lorentziana de ancho a altura mitad (FWHM) Γ_L y G es la función gaussiana de ancho a altura mitad Γ_G . Por su parte, la función de pseudo-Voigt resulta ser una combinación lineal de una función gaussiana y una lorentziana:

$$V_p(x, \Gamma) = \eta L(x, \Gamma) + (1 - \eta) G(x, \Gamma) \quad (7)$$

con Γ el ancho total a altura mitad y $0 < \eta < 1$. El parámetro η suele denominarse “parámetro de mezcla”.

*Junto con la elección de la forma funcional para el perfil, adquiere relevancia crítica el **modelado del fondo**. Ello es así porque cualquier función elegida para describir el fondo tendrá algún tipo de correlación con la función que describe el pico de difracción; en otras palabras, pequeñas fluctuaciones en el valor del fondo pueden introducir errores considerables en los parámetros asociados al pico de difracción y, por ende, en los parámetros microestructurales derivados.* El método utilizado en esta Tesis para el modelado del fondo fue la elección de puntos aislados que se estimaron representativos en cada caso y la interpolación (lineal o segmentaria polinomial) entre ellos.

Para implementar en la práctica el ajuste de los picos de difracción se utilizaron los paquetes de software Origin y Winplotr [68], cuya utilización se describe a continuación.

- i. En el primer caso se empleó una rutina de ajuste no lineal que puede ser monitoreada paso a paso, fijándose a voluntad el número de iteraciones deseadas e incluyendo la posibilidad de pasos de ajuste de solo una iteración. Para el ajuste de los picos de difracción mediante el software Origin se optó por la expresión de Voigt, cuya forma funcional explícita es

$$y = y_0 + A \frac{2 \ln 2}{\pi^{3/2}} \frac{\Gamma_L}{\Gamma_G^2} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-t^2}}{(\sqrt{\ln 2} \frac{\Gamma_L}{\Gamma_G})^2 + (\sqrt{4 \ln 2} \frac{(x - x_c)}{\Gamma_G} - t)^2} dt \quad (8)$$

donde y_0 es el offset vertical, A es el área (intensidad integral) del pico en cuestión y x_c es la posición del máximo del pico.

El ajuste con Origin permite un seguimiento del efecto de cada uno de los parámetros ajustados (y_0 , A , Γ_L , Γ_G y x_c) en el resultado global, ya que pueden establecerse cotas superiores e inferiores para los valores iniciales estimados y posteriormente refinados, elegir el carácter de fijo o refinable para cada uno de ellos y definir condiciones de vínculo entre los mismos que reproduzcan el comportamiento teórico esperado en cuanto a las distintas contribuciones espectrales. *Esta última posibilidad fue precisamente la utilizada para separar la contribución de la componente de radiación $K_{\alpha 2}$ al perfil observado y lograr aislar los parámetros de pico correspondientes a la componente $K_{\alpha 1}$, sobre la base de los cuales se efectuó el posterior análisis microestructural.* Así, los perfiles se ajustaron usando una expresión de Voigt compuesta por dos sumandos de la forma dada por el lado derecho de la ecuación (8) (con un valor común para el parámetro y_0), cada uno de los cuales dio cuenta de una de las componentes de la radiación ($K_{\alpha 1}$ y $K_{\alpha 2}$), y se formularon las condiciones de vínculo:

$$A_2 = \frac{A_1}{2} \quad (9)$$

En la Figura A.2 se muestra un ejemplo de los ajustes realizados con esta metodología.

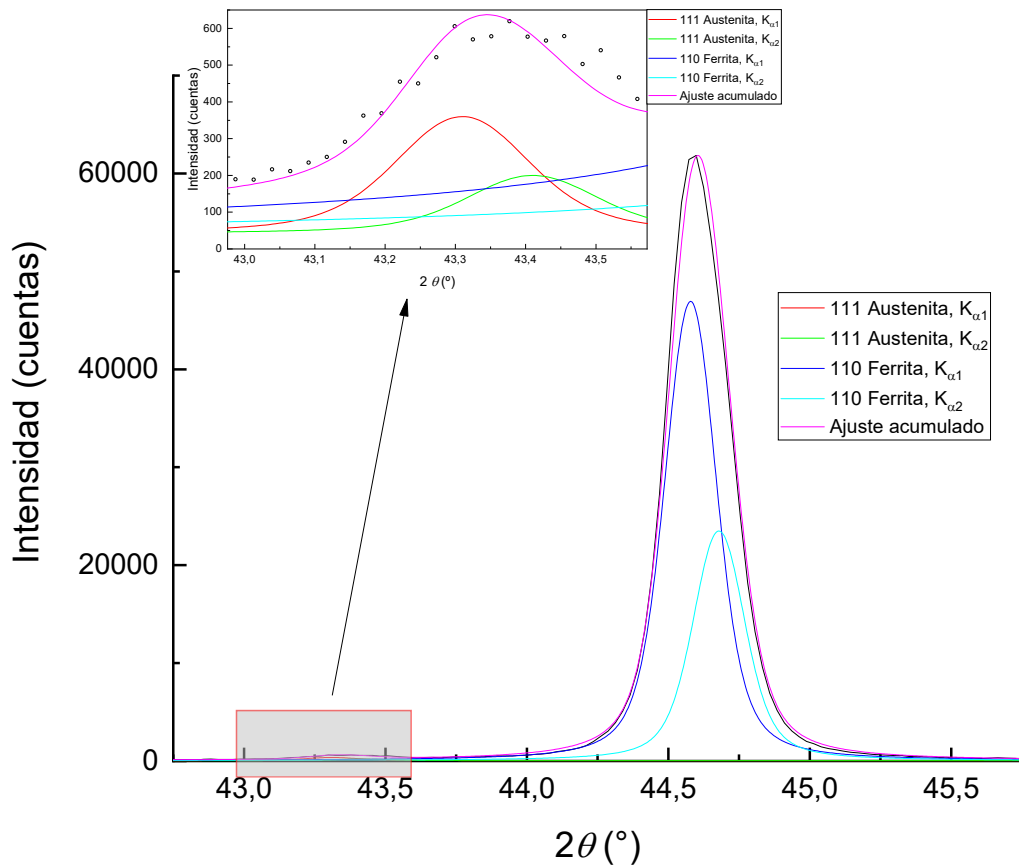


Figura A.2. Ajuste de los picos (110) de la ferrita y (111) de la austenita usando la función de Voigt para la muestra de acero SA 533 enfriada con $t_{8/5} = 400$ s.

En el detalle se aprecia el modelado del pico de baja intensidad de austenita.

- ii. En el caso del software Winplotr el procedimiento de ajuste utiliza la función de pseudo-Voigt, que se encuentra seleccionada por defecto (son también posibles otras formas funcionales para el perfil de línea, pero la función de Voigt no se encuentra incluida entre ellas); la expresión no normalizada de dicha función se escribe:

$$V_p(x, \Gamma) = \eta \frac{1}{1 + 4 \left(\frac{x}{\Gamma}\right)^2} + (1 - \eta) \exp\left(-\frac{\Gamma}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\ln 2}} x^2\right) \quad (10)$$

En este caso los parámetros ajustables son el fondo a izquierda y derecha, la altura máxima y el ancho a altura mitad, es decir, difieren conceptualmente de los parámetros ajustables que se indicaron en el caso *i*. El software permite igualmente operar con ellos y los valores iniciales se fijan con una aproximación gráfica en la consola interactiva del programa; éste ejecuta la rutina de ajuste hasta obtener un resultado satisfactorio. La deconvolución de la contribución $K_{\alpha 2}$ se logra por medio de una subrutina automática, que posee una versatilidad variable y dependiente del grado de eventual superposición entre las componentes $K_{\alpha 1}$ y $K_{\alpha 2}$ de la radiación. Así, los resultados son satisfactorios para picos de difracción que exhiben una dispersión espectral (separación de las componentes) suficientemente amplia, pero pueden estar sujetos a un grado mayor de incerteza para los casos de picos ensanchados, cuya separación es prácticamente indistinguible a bajo ángulo. En la Figura A.3 se muestra un ejemplo de los resultados de los ajustes obtenidos mediante Winplotr con una función de pseudo Voigt y en la Figura A.4, un ejemplo de la interfase de salida de resultados.

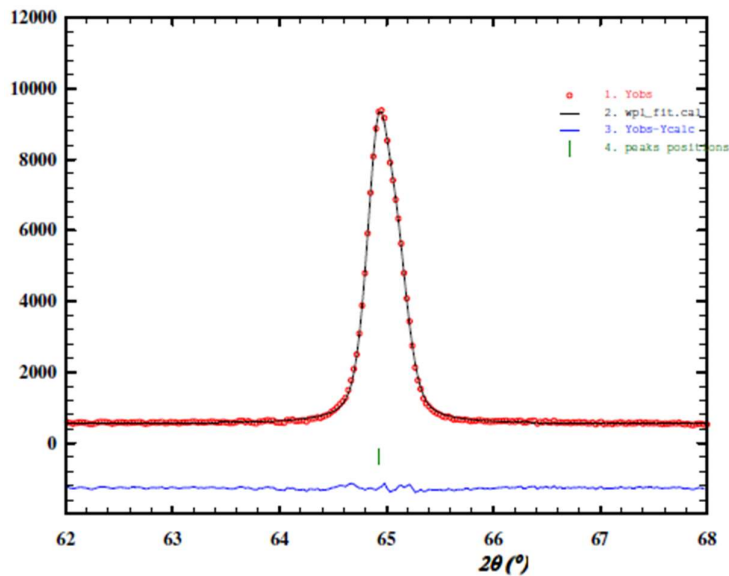


Figura A.3. Ejemplo de los ajustes obtenidos mediante Winplotr, pico (2 0 0) de la ferrita en la probeta A, empleando una función de pseudo-Voigt.

```

-----CALCULATION OF PHASE FRACTIONS USING XRD DATA
-----
--
Material Identification :      picol10 y 111
WAVELENGTH USED : 1.540600

-----THETA VALUES-----
2theta for AUSTENITE : 43.270000      sin(theta)_by_lambda : 0.239317
2theta for FERRITE : 44.560452      sin(theta)_by_lambda : 0.246097

-----INTENSITIES-----
You have opted for error calculation using Integrated Intensities
Integrated Intensity 1 AUSTENITE: 100.830193      Error : 0.099587
Integrated Intensity 1 FERRITE: 16998.646484      Error : 0.007670

----- d-spacing -----
d-spacing for AUSTENITE : 2.089275
Entered d-spacing for FERRITE : 2.031720

----- INDICES {hkl} -----
AUSTENITE 2-Theta : 43.270000 {hkl} : {111}
FERRITE 2-Theta : 44.560452 {hkl} : {011}

-----LATTICE PARAMETER RESULTS-----
AUSTENITE [ 2-Theta=43.270000 ]:      3.618731
FERRITE [ 2-Theta=44.560452 ] :      2.873286

----- LORENTZ POLARIZATION FACTOR -----
AUSTENITE 2-Theta : 43.270000 LPF [ 1 ] : 12.109869
FERRITE 2-Theta : 44.560452 LPF [ 1 ] : 11.334780

----- MULTIPLICITY FACTOR -----
Selected system : CUBIC
Multipilicity factor [ 2-Theta = 43.270000, {111} ] : 8
Multipilicity factor [ 2-Theta = 44.560452, {011} ] : 12

----- STRUCTURE FACTOR -----
Selected system Fe only
Fer [ sin(theta)_by_lambda=0.246097 ]      Atomic Scatterting
factor=15.953676      F2=1018.079163
Aus [ sin(theta)_by_lambda=0.239317 ]      Atomic Scatterting
factor=16.186054      F2=4191.813477

----- TEMPERATURE FACTOR -----
Austenite e^-2m [ sin(theta)_by_lambda=0.239317 ]: 0.959831
Ferrite e^-2m [ sin(theta)_by_lambda=0.246097 ]: 0.957747

----- R FACTOR -----
Ferrite R : 235.696503
Austenite R : 173.575638

----- RESULT -----
Fraction of Austenite : 0.007990 Ferrite : 0.992010
Percentage of austenite :      0.799 %      Error : 0.0763%
Percentage of ferrite      :      99.201 %      Error : 0.0763 %
----- END -----

```

Figura A.4. Interfase de salida. En este caso la salida gráfica no incluye la representación de las componentes $K_{\alpha 1}$ y $K_{\alpha 2}$.

Para llevar a cabo el análisis microestructural se decidió, luego de realizar un conjunto de cálculos preliminares con ambos softwares, seleccionar el paquete Winplotr. A partir del ajuste de cada pico experimental se extrajeron entonces los parámetros correspondientes a la componente $K_{\alpha 1}$:

- A. área A
- B. posición angular en 2θ ,
- C. ancho aparente a altura mitad total (H) (en la notación utilizada por la interfase de salida del software Winplotr, $H \equiv \Gamma$),
- D. ancho aparente integral total (β)
- E. anchos aparentes correspondientes a la componente lorentziana (H_L y β_L) y gaussiana (H_G y β_G) respectivamente.
- F. parámetro de mezcla η de la función de pseudo-Voigt

Debe notarse que en el caso de este software, las cantidades $A-F$ están directamente incluidas dentro de las arrojadas por la interfase de salida como resultados del ajuste, mientras que si se quisiera reproducir el análisis utilizando el software Origin la cantidad D debería calcularse manualmente a partir de la relación $\beta = \frac{A}{I_{\max}} = A/I(x_c)$, siendo ésta la única magnitud relevante para el análisis microestructural que no es directamente accesible desde la interfase de salida del software.

En el caso de los perfiles observados sobre las muestras de acero el parámetro de mezcla η se obtuvo, como ya se indicó, a partir del ajuste de cada pico de difracción con Winplotr. El software utiliza para ello la fórmula

$$\eta = 1.36603 \left(\frac{H_L}{H}\right) - 0.47719 \left(\frac{H_L}{H}\right)^2 + 0.11116 \left(\frac{H_L}{H}\right)^3 \quad (11)$$

En cambio, para los perfiles de la función instrumental (cuya obtención a partir de una muestra patrón de Si puro se explica en el siguiente párrafo), debe computarse el valor de η para los ángulos de difracción observados en las muestras de acero. Esto se logró utilizando el hecho de que el coeficiente η varía de manera lineal con el ángulo de difracción 2θ [127]; de este modo, los coeficientes η_i correspondientes a cada ángulo de interés en las muestras de acero se obtuvieron por interpolación lineal a partir del conjunto de valores η_j^* obtenidos para los picos de difracción de la muestra patrón de Si.

La función instrumental del equipo Panalytical Empyrean (introducida bajo la denominación g más arriba), se calculó a partir del difractograma de una muestra de referencia de silicio (ver Figura A.5), libre de deformación y con un tamaño de dominio de difracción que se asumió conveniente; el difractograma se tomó en las mismas condiciones experimentales que las muestras objeto de estudio.

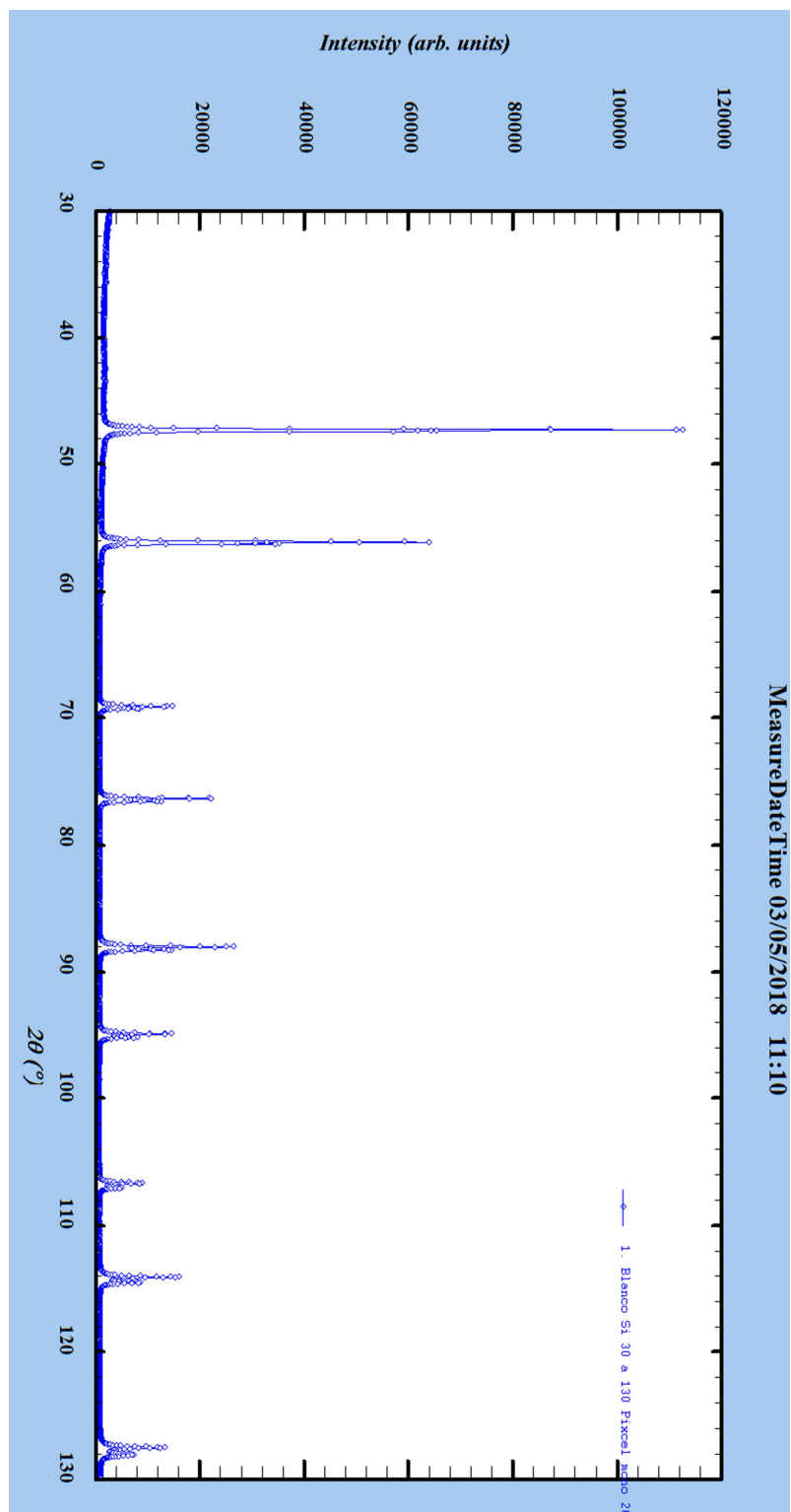


Figura A.5. Difractograma del patrón de referencia del Si.

Como los anchos de los picos varían de manera no lineal según el ángulo de difracción, se modelaron utilizando la ecuación de Caglioti [128]:

$$H^2, \beta^2 = U \tan^2(\theta) + V \tan(\theta) + W \quad (12)$$

donde U , V y W son coeficientes ajustables y H, β son los anchos aparentes del pico (a altura mitad e integral respectivamente). De esta manera, determinando los valores de los coeficientes ajustables fue posible obtener, para cada uno de los ángulos de difracción experimentales medidos *sobre las muestras de acero*, el valor correspondiente de la función instrumental (y, a partir de ello, del ancho instrumental) necesario para el cálculo del ancho físico.

Los datos extraídos de los ajustes de picos experimentales de las muestras, conjuntamente con los correspondientes al ajuste de picos de la muestra patrón de Si, fueron volcados en una planilla Excel que se programó con el conjunto conveniente de expresiones que permiten obtener, siguiendo la metodología propuesta en [78] y esquematizada en la Figura A.6, una estimación de los valores de los anchos integrales físicos, de la microdeformación y del tamaño de dominio de difracción en las muestras. En este algoritmo se consideran las tres funciones de perfil de pico presentadas más arriba: observado (h), físico (f) e instrumental (g), como se muestra en la Figura A.6. Los anchos aparentes se asocian a los perfiles observados, mientras que los anchos físicos (de los que se derivan los parámetros microestructurales) se obtienen después de sustraer la contribución instrumental.

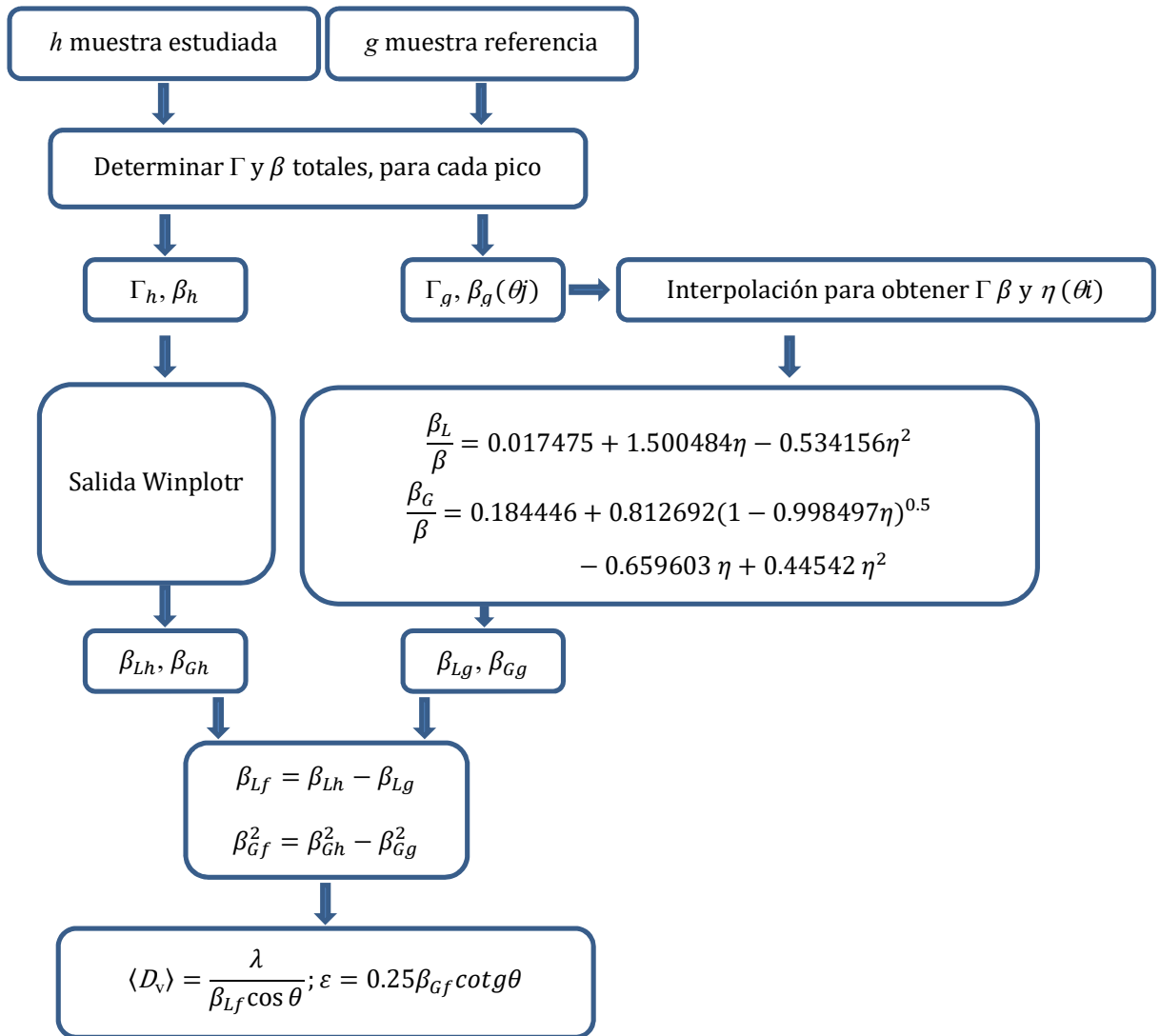


Figura A.6. Procedimiento general para el análisis del tamaño de dominio de difracción y las microdeformaciones. β_L y β_G : ancho integral lorentziano y gaussiano, respectivamente. Γ_L y Γ_G : ancho a altura mitad lorentziano y gaussiano, respectivamente. ε : microdeformaciones. $\langle D \rangle_v$: tamaño de dominio de difracción [78].

Es necesario advertir que el diagrama de flujo esquematizado en Figura A.6 supone asumir que las contribuciones al ancho originadas en las microdeformaciones (ε) y el tamaño de dominio de difracción ($\langle D \rangle_v$) pueden modelarse a través de un perfil puramente gaussiano y uno puramente lorentziano respectivamente.

En la Figura A.7 se muestra una de estas planillas a modo de ejemplo.

Si: patrón de referencia																			
Pico	θ	Area	2 θ	FWHM ($^{\circ}2\theta$)	Sq FWHM	height	β ($^{\circ}2\theta$)	sq β	β L ($^{\circ}2\theta$)	β G ($^{\circ}2\theta$)	η	HG ($^{\circ}2\theta$)	HL($^{\circ}2\theta$)	Caglioti Sq β	Caglioti β ($^{\circ}2\theta$)	Caglioti H ²	Caglioti H		
1	23.64	25540.2	47.28	0.11	0.01	113748.8	0.15	0.02	0.10	0.08	0.64	0.07	0.06	2.66E-02	1.57E-01	1.41E-02	1.16E-01		
2	28.05	14332.3	56.10	0.11	0.01	64260.2	0.16	0.02	0.11	0.07	0.71	0.07	0.07	2.49E-02	1.59E-01	1.34E-02	1.16E-01		
3	34.55	3706.6	69.11	0.12	0.02	15231.3	0.18	0.03	0.14	0.07	0.76	0.07	0.09	2.66E-02	1.68E-01	1.39E-02	1.20E-01		
4	38.18	5859.6	76.36	0.13	0.02	23254.7	0.18	0.03	0.13	0.08	0.73	0.07	0.08	2.96E-02	1.77E-01	1.50E-02	1.25E-01		
5	44.00	7680.9	88.01	0.14	0.02	27256.1	0.20	0.04	0.17	0.07	0.83	0.06	0.11	3.77E-02	1.96E-01	1.82E-02	1.35E-01		
6	47.47	4360.9	94.93	0.14	0.02	14899.8	0.21	0.04	0.18	0.07	0.83	0.06	0.11	4.44E-02	2.10E-01	2.08E-02	1.44E-01		
7	53.35	2879.0	106.69	0.16	0.03	8970.9	0.23	0.05	0.20	0.07	0.85	0.07	0.13	5.88E-02	2.40E-01	2.65E-02	1.61E-01		
8	57.04	5804.4	114.08	0.17	0.03	16140.9	0.25	0.06	0.23	0.06	0.91	0.06	0.15	7.00E-02	2.62E-01	3.10E-02	1.74E-01		
9	63.77	5917.4	127.53	0.21	0.04	13515.7	0.31	0.10	0.30	0.06	0.93	0.06	0.19	9.43E-02	3.09E-01	4.07E-02	2.02E-01		
Material: SA 533																			
Muestra 6s																			
Pico	θ	Area	2 θ	FWHM ($^{\circ}2\theta$)	Sq FWHM	height	β ($^{\circ}2\theta$)	sq β	β L ($^{\circ}2\theta$)	β G ($^{\circ}2\theta$)	η	β (d*)	HG ($^{\circ}2\theta$)	HL($^{\circ}2\theta$)	Caglioti Sq β	Caglioti β ($^{\circ}2\theta$)	Caglioti H ²	Caglioti H	
1	22.33	23737.0	44.67	0.33	0.11	49474.2	0.44	0.19	0.28	0.24	0.61	4.59	0.22	0.18	2.75E-02	1.58E-01	1.45E-02	1.17E-01	
2	32.50	3190.2	64.99	0.64	0.41	3709.0	0.92	0.84	0.73	0.35	0.72	8.75	0.33	0.47	2.55E-02	1.64E-01	1.35E-02	1.18E-01	
3	41.14	5732.3	82.28	0.67	0.45	6145.1	0.90	0.82	0.62	0.45	0.78	7.71	0.42	0.39	3.32E-02	1.85E-01	1.65E-02	1.30E-01	
4	49.43	1968.1	98.86	0.78	0.60	1963.4	1.17	1.37	1.08	0.28	0.84	8.61	0.26	0.68	4.87E-02	2.19E-01	2.26E-02	1.49E-01	
5	58.14	3680.3	116.28	1.38	1.89	2114.1	2.04	4.14	1.80	0.59	0.90	12.17	0.55	1.14	7.36E-02	2.69E-01	3.24E-02	1.78E-01	
Muestra 60s																			
Pico	θ	Area	2 θ	FWHM ($^{\circ}2\theta$)	Sq FWHM	height	β ($^{\circ}2\theta$)	sq β	β L ($^{\circ}2\theta$)	β G ($^{\circ}2\theta$)	η	β (d*)	HG ($^{\circ}2\theta$)	HL($^{\circ}2\theta$)	Caglioti Sq β	Caglioti β ($^{\circ}2\theta$)	Caglioti H ²	Caglioti H	
1	22.28	25306.8	44.56	0.32	0.10	57825.5	0.40	0.16	0.19	0.27	0.46	4.18	0.25	0.12	2.75E-02	1.58E-01	1.45E-02	1.17E-01	
2	32.45	3545.3	64.89	0.66	0.43	4461.4	0.84	0.71	0.46	0.52	0.72	8.06	0.49	0.29	2.55E-02	1.64E-01	1.35E-02	1.18E-01	
3	41.10	6055.8	82.20	0.66	0.44	6936.6	0.84	0.71	0.44	0.53	0.78	7.21	0.50	0.28	3.32E-02	1.85E-01	1.64E-02	1.30E-01	
4	49.89	2421.1	99.78	0.84	0.70	2465.8	1.09	1.19	0.65	0.63	0.84	7.97	0.59	0.41	4.98E-02	2.21E-01	2.30E-02	1.50E-01	
5	58.10	3591.8	116.19	1.48	2.20	2247.4	1.92	3.67	1.09	1.14	0.90	11.48	1.07	0.69	7.34E-02	2.69E-01	3.24E-02	1.78E-01	
Muestra 108s																			
Pico	θ	Area	2 θ	FWHM ($^{\circ}2\theta$)	Sq FWHM	height	β ($^{\circ}2\theta$)	sq β	β L ($^{\circ}2\theta$)	β G ($^{\circ}2\theta$)	η	β (d*)	HG ($^{\circ}2\theta$)	HL($^{\circ}2\theta$)	Caglioti Sq β	Caglioti β ($^{\circ}2\theta$)	Caglioti H ²	Caglioti H	
1	22.29	27818.2	44.57	0.28	0.08	69336.3	0.35	0.13	0.19	0.22	0.51	3.71	0.21	0.12	2.75E-02	1.58E-01	1.45E-02	1.17E-01	
2	32.43	3697.6	64.86	0.61	0.38	4882.8	0.79	0.62	0.44	0.47	0.72	7.54	0.45	0.28	2.55E-02	1.64E-01	1.35E-02	1.18E-01	
3	41.09	5476.2	82.18	0.59	0.35	6813.0	0.76	0.58	0.44	0.45	0.78	6.50	0.42	0.28	3.32E-02	1.85E-01	1.64E-02	1.30E-01	
4	49.39	2615.3	98.78	0.72	0.52	2891.4	0.94	0.89	0.58	0.53	0.84	6.95	0.50	0.37	4.87E-02	2.19E-01	2.25E-02	1.49E-01	
5	58.06	3608.8	116.12	1.32	1.75	2381.1	1.76	3.11	1.15	0.93	0.90	10.57	0.87	0.73	7.33E-02	2.68E-01	3.23E-02	1.78E-01	
Muestra 400s																			
Pico	θ	Area	2 θ	FWHM ($^{\circ}2\theta$)	Sq FWHM	height	β ($^{\circ}2\theta$)	sq β	β L ($^{\circ}2\theta$)	β G ($^{\circ}2\theta$)	η	β (d*)	HG ($^{\circ}2\theta$)	HL($^{\circ}2\theta$)	Caglioti Sq β	Caglioti β ($^{\circ}2\theta$)	Caglioti H ²	Caglioti H	
1	22.29	19071.8	44.57	0.21	0.04	61036.8	0.26	0.07	0.12	0.17	0.45	2.70	0.16	0.08	2.75E-02	1.58E-01	1.45E-02	1.17E-01	
2	32.44	2229.9	64.88	0.43	0.18	4081.2	0.55	0.30	0.29	0.34	0.72	5.22	0.32	0.19	2.55E-02	1.64E-01	1.35E-02	1.18E-01	
3	41.08	7250.9	82.17	0.40	0.16	11923.0	0.50	0.25	0.27	0.31	0.78	4.30	0.29	0.17	3.32E-02	1.85E-01	1.64E-02	1.30E-01	
4	49.38	1532.8	98.75	0.49	0.24	2286.8	0.67	0.45	0.48	0.31	0.84	4.92	0.29	0.30	4.86E-02	2.19E-01	2.25E-02	1.49E-01	
5	58.04	3822.0	116.08	0.94	0.89	3157.0	1.22	1.49	0.70	0.72	0.90	7.32	0.68	0.44	7.33E-02	2.68E-01	3.23E-02	1.78E-01	

Muestra 6s												
Pico	$\beta_L \text{ Cag}$	$\beta_G \text{ Cag}$	β_s	β^*_s	$\lambda/\beta_s \text{ Cos}\theta$	β^*	$\langle D \rangle_{\nu=1/\beta^*}$	$\langle D \rangle_{\nu=1/\beta^*_s}$	β_o	ε	k	β
1	2.01E-03	1.26E-03	2.79E-03	1.68E-03	596.4	4.59E-03	217.9	596.4	3.97E-03	2.41E-03	6.25E-06	3.97E-03
2	2.36E-03	1.06E-03	1.04E-02	5.71E-03	175.1	8.75E-03	114.3	175.1	6.03E-03	2.36E-03	3.55E-05	6.03E-03
3	2.80E-03	1.04E-03	7.96E-03	3.89E-03	257.0	7.71E-03	129.7	257.0	7.78E-03	2.23E-03	3.49E-05	7.78E-03
4	3.45E-03	1.03E-03	1.53E-02	6.47E-03	154.6	8.61E-03	116.1	154.6	4.72E-03	1.01E-03	4.08E-05	4.72E-03
5	4.39E-03	9.69E-04	2.70E-02	9.24E-03	108.3	1.22E-02	82.2	108.3	1.02E-02	1.58E-03	1.55E-04	1.02E-02

Muestra 60s												
Pico	$\beta_L \text{ Cag}$	$\beta_G \text{ Cag}$	β_s	β^*_s	$\lambda/\beta_s \text{ Cos}\theta$	β^*	$\langle D \rangle_{\nu=1/\beta^*}$	$\langle D \rangle_{\nu=1/\beta^*_s}$	β_o	ε	k	β
1	1.63E-03	1.58E-03	1.70E-03	1.02E-03	976.7	4.18E-03	239.4	976.7	4.35E-03	2.65E-03	4.18E-06	4.35E-03
2	2.35E-03	1.06E-03	5.67E-03	3.10E-03	322.2	8.06E-03	124.0	322.2	8.98E-03	3.53E-03	2.87E-05	8.98E-03
3	2.79E-03	1.04E-03	4.94E-03	2.41E-03	414.1	7.21E-03	138.7	414.1	9.23E-03	2.65E-03	2.57E-05	9.23E-03
4	3.49E-03	1.03E-03	7.78E-03	3.25E-03	307.2	7.97E-03	125.4	307.2	1.09E-02	2.30E-03	4.80E-05	1.09E-02
5	4.39E-03	9.69E-04	1.46E-02	5.00E-03	199.9	1.15E-02	87.1	199.9	1.99E-02	3.10E-03	1.64E-04	1.99E-02

Muestra 108s												
Pico	$\beta_L \text{ Cag}$	$\beta_G \text{ Cag}$	β_s	β^*_s	$\lambda/\beta_s \text{ Cos}\theta$	β^*	$\langle D \rangle_{\nu=1/\beta^*}$	$\langle D \rangle_{\nu=1/\beta^*_s}$	β_o	ε	k	β
1	1.78E-03	1.46E-03	1.53E-03	9.17E-04	1090.3	3.71E-03	269.4	1090.3	3.56E-03	2.17E-03	3.07E-06	3.56E-03
2	2.35E-03	1.06E-03	5.36E-03	2.94E-03	340.5	7.54E-03	132.5	340.5	8.22E-03	3.23E-03	2.49E-05	8.22E-03
3	2.79E-03	1.04E-03	4.84E-03	2.37E-03	422.2	6.50E-03	153.8	422.2	7.77E-03	2.23E-03	2.12E-05	7.77E-03
4	3.44E-03	1.03E-03	6.62E-03	2.80E-03	357.7	6.95E-03	143.8	357.7	9.14E-03	1.96E-03	3.41E-05	9.14E-03
5	4.38E-03	9.70E-04	1.57E-02	5.38E-03	186.0	1.06E-02	94.6	186.0	1.61E-02	2.51E-03	1.42E-04	1.61E-02

Muestra 400s												
Pico	$\beta_L \text{ Cag}$	$\beta_G \text{ Cag}$	β_s	β^*_s	$\lambda/\beta_s \text{ Cos}\theta$	β^*	$\langle D \rangle_{\nu=1/\beta^*}$	$\langle D \rangle_{\nu=1/\beta^*_s}$	β_o	ε	k	β
1	1.60E-03	1.61E-03	5.08E-04	3.05E-04	3275.5	2.70E-03	370.2	3275.5	2.57E-03	1.57E-03	7.37E-07	2.57E-03
2	2.35E-03	1.06E-03	2.73E-03	1.50E-03	668.8	5.22E-03	191.7	668.8	5.84E-03	2.30E-03	8.99E-06	5.84E-03
3	2.79E-03	1.04E-03	1.92E-03	9.40E-04	1064.1	4.30E-03	232.4	1064.1	5.37E-03	1.54E-03	5.81E-06	5.37E-03
4	3.44E-03	1.03E-03	4.90E-03	2.07E-03	482.8	4.92E-03	203.2	482.8	5.32E-03	1.14E-03	1.47E-05	5.32E-03
5	4.38E-03	9.70E-04	7.78E-03	2.67E-03	374.1	7.32E-03	136.6	374.1	1.26E-02	1.96E-03	5.53E-05	1.26E-02

Figura A.7: Planilla Excel empleada en el cálculo de microdeformaciones y tamaños de dominio de difracción en el acero SA 533.

Las expresiones vertidas en el diagrama de flujo dan la clave para sustraer, del ancho observado, el ancho instrumental, obteniéndose así el ancho físico. Dicha sustracción se efectúa componente a componente; en el caso de la componente lorentziana del pico, la resta es directa:

$$\beta_{Lf} = \beta_{Lh} - \beta_{Lg} \quad (13)$$

mientras que en el caso de la componente gaussiana, la resta involucra a los cuadrados de las cantidades de interés:

$$\beta_{Gf}^2 = \beta_{Gh}^2 - \beta_{Gg}^2 \quad (14)$$

Finalmente, haciendo uso de las ecuaciones para $\langle D_v \rangle$ y ε presentadas en la Figura A.6, se obtienen las cantidades microestructurales buscadas.

Referencias

- [1] K. Grandin, P. Jagers, S. Kullander, “Nuclear energy”, *Ambio*, vol. 39, pp. 26–30, 2010.
- [2] “Informe IAEA. Datos descargados el día 20/01/2020.” [Online]. Disponible en: <https://www.iaea.org/PRIS/WorldStatistics/OperationalReactorsByType.aspx>.
- [3] A. Rodríguez-Prieto, A. M. Camacho, M. A. Sebastián, “Materials selection criteria for nuclear power applications: A decision algorithm”, *JOM*, vol. 68, pp. 496–506, 2016.
- [4] A. Olender, J. Gorman, C. Marks, *Materials handbook for nuclear plant pressure boundary applications*, Technical Report EPRI, Palo Alto, CA, USA, 2015.
- [5] W. Hoffelner, *Materials for Nuclear Plants*. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, 2013.
- [6] G. Anteri, *División Hidrógeno de la Gerencia Materiales*. Comunicación personal, 2020.
- [7] F. Faure, L. Dunand-Roux, “Welding heavy components in the nuclear industry”, in *Metallurgy and mechanics of welding. Processes and industrial applications.*, R. Blondeau, Ed. John Wiley & Sons Inc., Hoboken, New Jersey, 2008.
- [8] J. Knott, “Nuclear power plants: types, components and material requirements”, in *Structural alloys for power plants operational challenges and high-temperature materials*, A. Shirzadi and S. Jackson, Eds. Elsevier, Amsterdam, 2014.
- [9] https://www.argentina.gob.ar/sites/default/files/cuarto_informe_nacional_seguridad_2007_ingles.pdf
- [10] E. Chomik, *División Fractura de la Gerencia Materiales*. Comunicación personal, 2019.
- [11] J. Balderrama, *División Fractura de la Gerencia Materiales*. Comunicación personal, 2019.
- [12] R. A. Kempf, J.G. Sacanell, J. Milano, N. Guerra Mendez, E.L. Winkler, A.R. Butera, H.E. Troiani, M.E. Saleta, A. M. Fortis, “Correlation between radiation damage and magnetic properties in reactor vessel steels”, *J. Nucl. Mater.*, vol. 445, pp. 57–62, 2014.
- [13] ASME, *ASME Boiler and Pressure Vessel Code*, vol. II A. 2017.
- [14] CNEA, “Comisión Nacional de Energía Atómica, Plan estratégico 2015-2025. Actualización del Plan estratégico 2010-2019.”
- [15] H. Pous-Romero, “Quantitative basis for the structure and properties of a critically-important pressure vessel steel”, PhD. Thesis, University of Cambridge, UK, 2014.
- [16] R. Kempf, “Fragilización por irradiación en aceros de recipientes a presión de centrales nucleares”, Tesis doctoral, UNSAM, CNEA, Instituto de Tecnología “Prof. J. A. Sabato”, Argentina, 2013.
- [17] D. Fernández-Moreno, F. Hermida, “Criterios y requerimientos generales del recipiente de presión e internos” CD-CAREM25 M-1-B0100.
- [18] W. L. Server, R. K. Nanstad, “Reactor pressure vessel (RPV) design and fabrication: the case of the USA”, en *Irradiation Embrittlement of Reactor Pressure Vessels (RPVs) in Nuclear Power Plants*, N. Soneda, Ed. Elsevier, Amsterdam, 2015, p. 437.
- [19] Y. Tanaka, “Reactor pressure vessel (RPV) components: processing and properties”, en *Irradiation Embrittlement of Reactor Pressure Vessels (RPVs) in Nuclear Power Plants*, N. Soneda, Ed. Elsevier, Amsterdam, 2015, p. 437.
- [20] A. Loucif, E. B. Fredj, N. Harris, D. Shahriari, M. Jahazi, L. P. Lapierre-Boire, “Evolution of A-Type macrosegregation in large size steel ingot after multistep forging and heat treatment”, *Metall. Mater. Trans. B*, vol. 49, pp. 1046–1055, 2018.
- [21] E. J. Pickering, “Macro-segregation in steel ingots: The applicability of modelling and characterisation techniques”, *ISIJ Int.*, vol. 53, pp. 935–949, 2013.
- [22] T. P. Colclough, W. J. Dawson, J. H. S. Dickenson, A. P. Hague, W. H. Hatfield, E. F. Law, S. A. Main, T. M. Service, J. H. Whiteley, “Report on the heterogeneity of steel ingots”, *J. Iron Steel Inst.*, vol. 113, pp. 39–176, 1926.
- [23] A. Hultgren, “Crystallization and segregation phenomena in 1.10 per cent carbon steel ingots of smaller sizes”, *J. Iron Steel Inst.*, vol. 120, pp. 69–125, 1929.
- [24] C. Maidorn, D. Blind, “Solidification and segregation in heavy forging ingots”, *Nucl. Eng. Des.*, vol. 84, pp. 285–296, 1985.
- [25] Y. Tanaka, I. Sato, “Development of high purity large forgings for nuclear power plants”, *J. Nucl. Mater.*, vol. 417, pp. 854–859, 2011.
- [26] A. A. Kiely, “Characterisation and interpretation of austenite grain growth kinetics in an advanced nuclear pressure vessel steel”, MSc. Thesis, Cambridge University, UK, 2016.
- [27] H. K. D. H. Badheshia, *Bainite in steels. Transformations, microstructure and properties*, 2nd. ed. The Institute of Materials, London, 2001.
- [28] H. Badheshia, R. Honeycombe, *Steels. Microstructure and properties*, 4th. ed. Elsevier, Amsterdam, 2017.

-
- [29] G. Krauss, *Principles of heat treatment of steel*. ASM, Ohio, 1980.
- [30] H. Pous-Romero, H. Bhadeshia, “Coalesced martensite in pressure vessel steels”, *J. Press. Vessel Technol.*, vol. 136 (3), Digital Collection 031402, 2014.
- [31] K. W. Andrews, “Empirical formulae for the calculation of some transformation temperatures”, *J. Iron Steel Inst.*, vol. 203, pp. 721–727, 1965.
- [32] V. V. Naumenko, A. P. Shlyamnev, G. A. Filippov, B. S. Ivanov, “Phase composition of nitrogen-containing low alloy stainless steels of the system Fe-Cr-Ni-N-Si”, *Metallurgist*, vol. 55, pp. 685–691, 2012.
- [33] G. Anteri, “Módulo aceros: Tratamientos térmicos en aceros.” UNSAM, CNEA, Instituto de Tecnología “Prof. J. A. Sabato”, apunte para Maestría en Ciencia y Tecnología de Materiales, 2016.
- [34] B. L. Bramfitt, J. G. Speer, “A perspective on the morphology of bainite”, *Metall. Trans. A*, vol. 21, pp. 817–829, 1990.
- [35] L. J. Habraken, M. Economopoulos, “Transformation and hardenability in steels”, *Climax Molybdenum Co.*, pp. 69–106, 1967.
- [36] Y. Ohmori, H. Ohtani, T. Kunitake, “The bainite in low carbon low alloy high strength steels”, *Trans. ISIJ*, vol. 11, pp. 250–259, 1971.
- [37] G. J. P. Buchi, J. H. R. Page, M. P. Sidey, “Creep properties and precipitation characteristics of 1%Cr-Mo-V steels”, *J. Iron Steel Inst.*, vol. 203, pp. 291–298, 1965.
- [38] Y. Ohmori, “Microstructural evolutions with precipitation of carbides in steels”, *ISIJ Int.*, vol. 41, pp. 554–565, 2001.
- [39] B. S. Lee, M. C. Kim, J. H. Yoon, J. H. Hong, “Characterization of high strength and high toughness Ni-Mo-Cr low alloy steels for nuclear application”, *Int. J. Press. Vessel. Pip.*, vol. 87, pp. 74–80, 2010.
- [40] S. H. Chi, G. E. Lucas, “Differences in mechanical properties and microstructure of SA 508 CL.3 reactor pressure vessel steels manufactured by different steel refining process”, in *Transactions of the 15th International Conference on Structural Mechanics in Reactor Technology*, Seoul, Korea, pp. 223–230, 1999.
- [41] X. Q. Wu, I. S. Kim, “Effects of strain rate and temperature on tensile behavior of hydrogen-charged SA 508 CL.3 pressure vessel steel”, *Mater. Sci. Eng.*, vol. A348, pp. 309–318, 2003.
- [42] Y. R. Im, B. J. Lee, Y. J. Oh, J. H. Hong, H. C. Lee, “Effect of microstructure on the cleavage fracture strength of low carbon Mn-Ni-Mo bainitic steels”, *J. Nucl. Mater.*, vol. 324, pp. 33–40, 2004.
- [43] B. S. Lee, J. H. Hong, W. J. Yang, M. Y. Huh, S. H. Chi, “Master curve characterization of the fracture toughness in unirradiated and irradiated RPV steels using full- and 1/3-size pre-cracked Charpy specimens”, *Int. J. Press. Vessel. Pip.*, vol. 77, pp. 599–604, 2000.
- [44] Y. S. Ahn, H. D. Kim, T. S. Byun, Y. J. Oh, “Application of intercritical heat treatment to improve toughness of SA 508 CL.3 reactor pressure vessel steel”, *Nucl. Eng. Des.*, vol. 194, pp. 161–177, 1999.
- [45] S. Kim, Y. R. Im, S. Lee, H. C. Lee, Y. J. Oh, J. H. Hong, “Effects of alloying elements on mechanical and fracture properties of base metals and simulated heat-affected zones of SA 508 steels”, *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 32A, pp. 903–911, 2001.
- [46] T. S. Byun, J. H. Hong, F. M. Haggag, K. Farrell, E. H. Lee, “Measurement of through-the-thickness variations of mechanical properties in SA 508 Gr.3 pressure vessel steels using ball indentation test technique”, *Int. J. Press. Vessel. Pip.*, vol. 74, pp. 231–238, 1997.
- [47] M. S. García Redondo, M. L. Castaño Marin, D. Gómez Briceño, “Comportamiento del acero de baja aleación SA-508 y del acero al carbono A-410b en las condiciones de operación y parada del circuito primario de los reactores de agua ligera tipo PWR”, *Rev. Metal. Madrid*, vol. 36, pp. 88–99, 2000.
- [48] S. Lee, S. Kim, B. Hwang, B. S. Lee, C. G. Lee, “Effect of carbide distribution on the fracture toughness in the transition temperature region of an SA 508 steel”, *Acta Mater.*, vol. 50, pp. 4755–4762, 2002.
- [49] Y. R. Im, Y. J. Oh, B. J. Lee, J. H. Hong, H. C. Lee, “Effects of carbide precipitation on the strength and Charpy impact properties of low carbon Mn-Ni-Mo bainitic steels”, *J. Nucl. Mater.*, vol. 297, pp. 138–148, 2001.
- [50] K. Suzuki, I. Kurihara, T. Sasaki, Y. Koyoma, Y. Tanaka, “Application of high strength MnMoNi steel to pressure vessels for nuclear power plant”, *Nucl. Eng. Des.*, vol. 206, pp. 261–278, 2001.
- [51] S. Kim, S. Lee, Y. R. Im, H. C. Lee, S. J. Kim, J. H. Hong, “Effects of alloying elements on fracture toughness in the transition temperature region of base metals and simulated heat-affected zones of Mn-Mo-Ni low-alloy steels”, *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 35A, pp. 2027–2037, 2004.
- [52] K. H. Lee, M. C. Kim, W. J. Yang, B. S. Lee, “Evaluation of microstructural parameters controlling cleavage fracture toughness in Mn-Mo-Ni low alloy steels”, *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 565, pp. 158–164, 2013.

- [53] K. D. Haverkamp, K. Forch, K. H. Pielhl, W. Witte, “Effect of heat treatment and precipitation state in toughness in Mn-Mo-Ni-steel for nuclear power plants components”, *Nucl. Eng. Des.*, vol. 81, pp. 207–217, 1984.
- [54] H. Pous-Romero, H. K. D. H. Bhadeshia, “Continuous cooling transformations in nuclear pressure vessel steels”, *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 45, pp. 4897–4906, 2014.
- [55] S. Hong, J. Song, M. C. Kim, K. J. Choi, B. S. Lee, “Effects of microstructural variation on Charpy impact properties in heavy-section Mn-Mo-Ni low alloy steel for reactor pressure vessel”, *Met. Mater. Int.*, vol. 22, pp. 196–203, 2016.
- [56] E. J. Pickering, H. K. D. H. Bhadeshia, “Macroseggregation and microstructural evolution in a pressure-vessel steel”, *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 45, pp. 2983–2997, 2014.
- [57] C. D. Lundin, S. Mohammed, *Effect of welding conditions on transformation and properties of heat-affected zones in LWR vessel steels*. The University of Tennessee, Knoxville, ORNL, TN 37831, 1990.
- [58] J. C. Lippold, “Welding metallurgy and weldability”, pp. 60, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey (2015).
- [59] S. Kumar, S. K. Natha, V. Kumar, “Continuous cooling transformation behavior in the weld coarse grained heat affected zone and mechanical properties of Nb-microalloyed and HY85 steels”, *Materials and Design*, vol. 90, pp. 177–184, 2016.
- [60] C. D. Lundin, G. Zhou, “A comparison of published HAZ thermal simulation methods used to derive weld HAZ thermal cycles”, *Acta Metall. Sin. English Lett.*, vol. 13, pp. 223–232, 2000.
- [61] R.P.S. Sisodia, M. Gáspár, “Physical simulation-based characterization of HAZ properties in steels. Part 1: High-strength steels and their hardness profiling”, *Strength of Materials*, vol.51, pp. 490–499, 2019.
- [62] S. L. Semiatin, D. W. Mahaffey, N. C. Levkulich, O. N. Senkov, “The radial temperature gradient in the Gleeble hot-torsion test and its effect on the interpretation of plastic-flow behavior”, *Met. Mater. Trans.* vol. 48A, pp. 5357–5367.
- [63] S. G. R. Brown, J. D. James, J. A. Spittle, “A 3D numerical model of the temperature–time characteristics of specimens tested on a Gleeble thermomechanical simulator”, *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* vol. 5, pp. 539–548, 1997.
- [64] H. S. Yang, “Low carbon, low temperature bainite”, MSc Thesis, Pohang University of Science and Technology, South Korea, 2008.
- [65] H. P. Li, R. Jiang, L. F. He, H. Yang, C. Wang, C. Z. Zhang, “Influence of deformation degree and cooling rate on microstructure and phase transformation temperature of B1500HS steel”, *Acta Metall. Sin. English Lett.*, vol. 31, pp. 33–47, 2018.
- [66] International Center for Diffraction Data [Online]. Available: <http://www.icdd.com/index.php/pdf-2/>.
- [67] W. Kraus, G. Nolze, “PowderCell for Windows. Version 2.4.” Federal Institute for Materials Research and Testing, Berlin, Germany, 2000
- [68] T. Roisnel, J. Rodriguez Carvajal, “WinPLOTR: a Windows tool for powder diffraction patterns analysis”, in *Materials Science Forum, Seventh European Powder Diffraction Conference*, pp. 118–123, 2000.
- [69] S. H. Magner, R. J. De Angelis, W. N. Weins, J. D. Makinson, “A historical review of retained austenite and its measurement by X-ray diffraction”, *Int. Cent. Diffr. Data, Adv. X-ray Anal.*, vol. 45, pp. 91–97, 2002.
- [70] H. Carvalho Ferreira, F. J. Martins Boratto, V. T. Lopes Buono, “Determination of low levels of retained austenite in low-carbon high-manganese steel using X-ray diffraction”, *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 628, pp. 110–115, 2015.
- [71] *XRDCALC. Calculation of the retained austenite content in steels using x-ray diffracted intensities from austenite and ferrite*, Materials Algorithm Project (MAP), Department of Materials Science and Metallurgy, University of Cambridge.
- [72] *ASTM E975-13. Standard practice for x-ray determination of retained austenite in steel with near random crystallographic orientation*. ASTM International, West Conshohocken, PA, USA, 2013.
- [73] *Origin(Pro), Version 2016-32Bit*. Origin Lab Corporation, Northampton, MA, USA.
- [74] C. A. Danon, C. Servant, “Thermodynamic modeling in reduced activation steels”, *ISIJ Int.*, vol. 45, pp. 903–912, 2005.
- [75] “Thermocalc versión R.” [Online]. Available: <http://www.thermocalc.com/products-services/software/thermo-calc/>.
- [76] A. Lambert, J. Drillet, A. F. Gourgues, T. Sturel, A. Pineau, “Microstructure of martensite- austenite constituents in heat affected zones of high strength low alloy steel welds in relation to toughness properties”, *Sci. Technol. Weld. Join.*, vol. 5, pp. 168–173, 2000.
- [77] E. J. Mittemeijer, P. Scardi, *Diffraction analysis of the microstructure of materials*. Springer-Verlag, Berlin, 2004.

-
- [78] R. A. Young, *The Rietveld Method*. International Union of Crystallography, Oxford University Press, Oxford, 1993.
- [79] H. Pous-Romero, I. Lonardelli, D. Cogswell, H. K. D. H. Bhadeshia, “Austenite grain growth in a nuclear pressure vessel steel”, *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 567, pp. 72–79, 2013.
- [80] H.-H. Jin, C. Shin, D. H. Kim, K. H. Oh, J. Kwon, “Evolution of a needle shaped carbide in SA 508 Gr3 steel”, *ISIJ Int.*, vol. 48, pp. 1810–1812, 2008.
- [81] W. Guo, S. Dong, W. Guo, J. A. Francis, L. Li, “Microstructure and mechanical characteristics of a laser welded joint in SA 508 nuclear pressure vessel steel”, *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 625, pp. 65–80, 2015.
- [82] G. F. Vander Voort, “Revealing prior-austenite grain boundaries”, *Microsc. Microanal.*, vol. 16, pp. 774–775, 2010.
- [83] E. J. Pickering, H. K. D. H. Bhadeshia, “The consequences of macroscopic segregation on the transformation behavior of a pressure-vessel steel”, *J. Press. Vessel Technol.*, vol. 136 (3), Digital Collection 031403, 2014
- [84] L. Hao, M. Sun, D. Li, “The influence of composition segregation to the microstructure and mechanical properties of SA 508-3 steel”, *Adv. Mater. Res.*, vol. 147, pp. 1017–1021, 2011.
- [85] S. Wang, H. Ming, J. Ding, Z. Zhang, J. Wang, E. Hang, A. Atrens, “Effect of H3BO3 on corrosion in 0.01 M NaCl solution of the interface between low alloy steel A508 and alloy 52 M”, *Corros. Sci.*, vol. 102, pp. 469–483, 2016.
- [86] E. G. Nisbett, *Steel Forgings. Design, production, selection, and application*. ASTM International, West Conshohocken, PA, USA, 2005.
- [87] T. Maki, “Morphology and substructure of martensite in steels”, en *Phase Transformations in Steels: Diffusionless Transformations High Strength Steels Modelling and Advanced Analytical Techniques*, 2012 (<https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/lath-martensite>).
- [88] Y. Ohmori, H. Ohtani, T. Kunitake, “Tempering of the bainite and the bainite/martensite duplex structure in a Low-Carbon, Low Alloy Steel”, *Met. Sci.*, vol 8, pp. 357-366, 1974.
- [89] T. Furuwara, H. Kawata, S. Morito, T. Maki, “Crystallography of upper bainite in Fe–Ni–C alloys”, *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 431, pp. 228-236, 2006.
- [90] Z.-J. Luo, J.-C. Shen, H. Su, Y.-H. Ding, C.-F. Yang, X. Zhu, “Effect of substructure on toughness of lath martensite/bainite mixed structure in low carbon steels”, *J. Iron Steel Res. Int.*, vol 17, pp. 40-48, 2010.
- [91] K.-H. Lee, S.-G. Park, M.-C. Kim, B.-S. Lee, D.-M. Wee, “Characterization of transition behavior in SA508 Gr.4N Ni–Cr–Mo low alloy steels with microstructural alteration by Ni and Cr contents”, *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 529, pp. 153-163, 2011.
- [92] S.-G. Park, K.-H. Lee, K.-D. Min, M.-C. Kim, B.-S. Lee, “Characterization of phase fractions and misorientations on tempered bainitic/martensitic Ni-Cr-Mo low alloy RPV steel with various Ni content”, *Met. Mater. Int.* Vol. 19, pp. 49-54, 2013.
- [93] A. Das, S. Sunil, R. Kapoor, “Effect of the cooling rate on the microstructure of a pressure vessel steel”, *Metallogr., Microstruct., and Anal.*, vol. 8, pp. 795-805, 2019.
- [94] Z. Yang, Z. Liu, X. He, S. Qiao, C. Xie, “Effect of microstructure on the impact toughness and temper embrittlement of SA508Gr.4N steel for advanced pressure vessel materials”, *Scientific Reports*, 2018, 8:207 | DOI:10.1038/s41598-017-18434-3.
- [95] C. Lu, Y. He, J. Yang, W. Zheng, Z. Xie, Z. Gao, “An investigation of phase transition on the microstructural characteristic and creep behavior for the SA508 Gr.3 steel used for nuclear reactor pressure vessels”, *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 711, pp. 659-669, 2018.
- [96] J. Nohava, P. Haušild, M. Karlík, P. Bompard, “Electron backscattering diffraction analysis of secondary cleavage cracks in a reactor pressure vessel steel”, *Mater. Charact.*, vol. 49, pp.211-217, 2002.
- [97] H.K.D.H. Bhadeshia, *Bainite in Steels: Theory and Practice*, 3rd ed. Maney Publishing, 2015.
- [98] E. Swallow, H.K.D.H. Bhadeshia, “High resolution observations of displacements caused by bainitic transformation”, *Mater. Sci. Technol.*, vol. 12, pp. 121-125, 1996.
- [99] M.J. Peet, H.K.D.H. Bhadeshia, “Surface relief due to bainite transformation at 473 K (200 °C)”, *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 42, pp. 3344-3348, 2011.
- [100] H.K.D.H. Bhadeshia, D.V. Edmonds, “The bainite transformation in a silicon steel”, *Metall. Trans. A*, vol. 10, pp- 895-907, 1979.
- [101] H.K.D.H. Bhadeshia, “Bainite: mobility of the transformation interface”, *J. Phys.*, vol. 43, pp. 437-441, 1982.
- [102] T. Moritani, N. Miyajima, T. Furuwara, T. Maki, “Comparison of interphase boundary structure between bainite and martensite in steel”, *Scr. Mater.*, vol. 47, pp. 193-199, 2002.
- [103] J. Cornide, G. Miyamoto, F.G. Caballero, T. Furuwara, M.K. Miller, C. Garcia-Mateo, “Distribution of dislocations in nanostructured bainite”, *Solid State Phenom.*, vol. 172-174, pp. 117-122, 2011.

- [104] F.G. Caballero, H.-W. Yen, M.K. Miller, J.-R. Yang, J. Cornide, C. Garcia-Mateo, “Complementary use of transmission electron microscopy and atom probe tomography for the examination of plastic accommodation in nanocrystalline bainitic steels”, *Acta Mater.*, vol. 59, pp. 6117-6123, 2011.
- [105] M. Takahashi, H.K.D.H. Bhadeshia, “Model for transition from upper to lower bainite”, *Mater. Sci. Technol.*, vol. 6, pp. 592-603, 1990.
- [106] C. Garcia-Mateo, F.G. Caballero, C. Capdevila, C. Garcia de Andres, “Estimation of dislocation density in bainitic microstructures using high-resolution dilatometry”, *Scr. Mater.*, vol. 61, pp. 855-858, 2009.
- [107] B. Timokhina, K.D. Liss, D. Raabe, K. Rakha, H. Beladi, X.Y. Xiong, P.D. Hodgson, “Growth of bainitic ferrite and carbon partitioning during the early stages of bainite transformation in a 2 mass% silicon steel studied by in situ neutron diffraction, TEM and APT”, *J. Appl. Cryst.*, vol. 49, pp.399-414, 2016.
- [108] T. Ungár, “The meaning of size obtained from broadened X-ray diffraction peaks”, *Adv. Eng. Mater.*, vol. 5, pp. 323-329, 2003.
- [109] T. Ungar, G. Tichy, J. Gubicza, R. J. Hellmig, “Correlation between subgrains and coherently scattering domains”, *Pow. Diff.*, vol. 20, pp. 366-375, 2005.
- [110] P. Sahu, R. Nath Gosh, A. S. Hamada, L.P. Karjalainen, “X-ray diffraction study of cooling rate induced fcc-hcp martensitic transformation in cast-homogenized Fe26Mn0.14C austenitic steel”, *Met. Mater Trans. A*, vol. 38, pp. 1991-2000, 2007.
- [111] B. D. Cullity, S. R. Stock, Elements of X-Ray Diffraction, 3rd Edition, Pearson Education Limited, 2014.
- [112] F. Muniz, M. Ribeiro Miranda, C. Morilla dos Santos, J. Sasaki, “The Scherrer equation and the dynamical theory of X-ray diffraction”, *Acta Cryst. A*, vol. 72, pp. 385-390, 2016.
- [113] M. Ribeiro Miranda, J. Sasaki, “The limit of application of the Scherrer equation”, *Acta Cryst. A*, vol. 74, pp. 54-65, 2018.
- [114] B. B. He, M. X. Huang, “Revealing the Intrinsic Nanohardness of Lath Martensite in Low Carbon Steel”, *Metallurgical Materials Transactions*, vol. 46A, pp. 688-694, 2015.
- [115] S. W. Ooi, Y. R. Cho, J. K. Oh, H. K. D. H. Bhadeshia, “Carbon enrichment in residual austenite during martensitic transformation”, *ICOMAT-08*, Edited by: GB. Olson, D. S. Lieberman, and A. Saxena, TMS (The Minerals, Metals & Materials Society), pp 179-185 (2009).
- [116] H. T. Kuo, R. C. Wei, W. F. Wu, J. R. Yang, “Simulated heat affected zone in ASTM A533-B steel plates under low heat inputs”, *Materials Chemistry and Physics*, vol. 117, pp. 471-477, 2009.
- [117] J. R. Yang, S. H. Liou, “Microstructural evolution of simulated heat affected zone in ASTM A533 type B steel plates”, *Science and Technology of Welding and Joining*, vol. 2, pp. 119-127, 1997.
- [118] G. Obasi, E. J. Pickering, A. N. Vasileiou, Y. L. Sun, D. Rathod, M. Preuss, J. A. Francis, M. C. Smith, “Measurement and Prediction of Phase Transformation Kinetics in a Nuclear Steel During Rapid Thermal Cycles”, *Metallurgical Materials Transactions*, vol. 50A, pp. 1715-1731, 2019.
- [119] L. C. Chang, H. K. D. H. Bhadeshia, “Microstructure of lower bainite formed at large undercoolings below bainite start temperature”, *Materials Science and Technology*, vol. 12, pp. 233-236, 1996.
- [120] J. H. Pak, H. K. D. H. Bhadeshia, L. Karlsson, “Mechanism of misorientation development within coalesced martensite”, *Materials Science and Technology*, vol. 28, pp. 918-923, 2012.
- [121] C. D. Lundin, S. Mohammed, “Effect of welding conditions on transformation and properties of heat-affected zones in LWR vessel steels”, Report NUREG/CR—3873, The University of Tennessee under contract to Oak Ridge National Laboratory (1990).
- [122] J. Pešička, R. Kužel, A. Dronhofer, G. Eggeler, “The evolution of dislocation density during heat treatment and creep of tempered martensite ferritic steels”, *Acta Mater.*, vol. 51, pp. 4847-4862, 2003.
- [123] D. Beckers, QPA Instrumentation, sample and validation aspects, Pharmaceutical Powder X-Ray Diffraction Symposium, Bad Herrenalb, Germany (2015).
- [124] G. K. Williamson, W. H. Hall, “X-ray line broadening from filed aluminum and wolfram”, *Acta Met.*, vol. 1, pp. 22-31, 1953.
- [125] N. C. Halder, C. N. J. Wagner, “Separation of particle size and lattice strain in integral breadth measurements”, *Acta Cryst.*, vol. 20, pp. 312-313, 1966.
- [126] C.P. Khattak, D.E. Cox, “Profile analysis of X-ray powder diffractometer data: structural refinement of $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{CrO}_3$ ”, *J. Appl. Cryst.*, vol. 10, pp. 405-411, 1977.
- [127] D. Louër, J. I. Langford, “Peak shape and resolution in conventional diffractometry with monochromatic X-rays”, *J. Appl. Cryst.*, vol. 21, pp. 430-437, 1988.
- [128] G. Caglioti, A. Paoletti, F. P. Ricci, “Choice of collimators for a crystal spectrometer for neutron diffraction”, *Nucl. Instruments*, vol. 3, pp. 223-228, 1958.